

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тульский государственный университет»

На правах рукописи



АЛИМОВ ИВАН АЛЕКСАНДРОВИЧ

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ
КОМПАКТНЫХ ЗАГОТОВОК НИЗКОМОДУЛЬНОГО СПЛАВА
Ti-18Zr-15Nb МЕТОДАМИ ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ**

Специальность 2.6.5 – «Порошковая металлургия
и композиционные материалы»

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук Касимцев А.В.

Москва – 2025

Содержание

Введение.....	3
1. Аналитический обзор литературы.....	9
1.1. Медицинские материалы	9
1.2. Требования к металлическим медицинским материалам	10
1.3. Фазовые превращения в Ti сплавах	14
1.4. Сплавы систем Ti-Nb и Ti-Zr	17
1.5. Методы получения сплавов Ti-Nb-Zr	22
1.5.1. Литьевые технологии.....	23
1.5.2. Методы порошковой металлургии	24
2. Материалы и методы исследования	29
2.1 Технология гидридно-кальциевого синтеза и консолидация порошка.....	29
2.2 Методы исследования.....	30
Глава 3. Гидридно-кальциевый синтез сплава Ti-18Zr-15Nb.....	34
3.1. Гидридно-кальциевый синтез порошка сплава Ti-18Zr-15Nb. Механизм и кинетика процесса.....	34
3.2. Свойства гидридно-кальциевого порошка сплава Ti-18Zr-15Nb.....	47
3.3. Обобщение результатов синтеза сплава Ti-18Zr-15Nb	56
4. Консолидация гидридно-кальциевого порошка сплава Ti-18Zr-15Nb.....	62
4.1. Прессование	62
4.2. Вакуумное спекание.....	64
5. Свойства компактного порошкового сплава Ti-18Zr-15Nb.....	73
5.1. Структура и механические свойства сплава Ti-18Zr-15Nb	73
5.2. Влияние ТМО на структуру и механические свойства сплава	77
Ti-18Zr-15Nb	77
5.3. Функциональные свойства	83
Выводы	89
Список литературы	92
Приложение А	105

Введение

Широкий спектр материалов применяется в медицине, включая полимеры, керамику и металлы различных классов. Среди всех этих вариантов металлы и их сплавы остаются наиболее распространенными биоматериалами благодаря своим выдающимся механическим характеристикам.

В медицине используется широкий спектр различных материалов, включая такие, как полимеры, керамика и металлы. Однако из большого многообразия биоматериалов металлы и их сплавы по-прежнему являются наиболее часто используемыми биоматериалами, главным образом из-за их превосходных механических свойств. Однако не все металлы могут использоваться в медицине из-за предъявляемых высоких требований по «биосовместимости».

Имплантаты должны быть изготовлены из биосовместимого материала, который имеет свойства, схожие с костной тканью, для обеспечения эффективной долговечной работы. Понятие биосовместимости включает в себя биохимическую и биомеханическую совместимость. Биохимическая совместимость определяется химической инертностью и безопасностью материалов имплантата в отношении биологических сред и тканей. На сегодняшний день для производства костных имплантатов применяются хромоникелевая нержавеющая сталь (316LSS или 1X18N10T), кобальтохромовые сплавы, а также титан и его сплавы. Наиболее широкое распространение получили титан и его сплавы, такие как ВТ-6 и нитинолы ТН-1 (эквивалентные сплавы системы Ti-Ni). Однако содержание в этих сплавах токсичных элементов таких, как ванадий (в сплаве ВТ-6) и никель (в сплаве ТН1) снижает перспективы дальнейшего применения этих материалов в качестве постоянных имплантатов.

Под биомеханической совместимостью понимают способность имплантата вести себя под нагрузкой так же, как и костная ткань. Один из ключевых факторов - соответствие модуля упругости материала имплантата модулю упругости кости (от 7 до 30 ГПа). Важно, чтобы эти значения были максимально близки друг к другу для успешной адаптации имплантата в организме. Костный минерал, входящий в состав костной ткани, обладает модулем Юнга 78–82 ГПа. Учитывая по-

ристую структуру костей человека, модуль Юнга снижается до 10–22 ГПа в продольном направлении и 5–13 ГПа в поперечном направлении (кортикальная кость). Вместе с тем титан и его сплав ВТ-6 имеют модуль упругости свыше 100 ГПа, а никелид титана – около 70 ГПа. В случае несоответствия модуля упругости имплантата и кости при нагрузке происходит постепенная деградация костной ткани и ослабление фиксации имплантата.

Среди сплавов, обладающих высокой биосовместимостью и оптимальным набором механических свойств, особое место занимают сплавы систем Ti-Nb и Ti-Zr. В них происходит сдвиговое обратимое превращение $\beta \rightarrow \alpha''$, что обеспечивает сверхупругость и способность сохранять форму при изменении температуры - другими словами, обладать памятью формы. В работах отечественных (Конопацкий А.С., Дубинский С.М., Прокошкин С.Д. и др.) и зарубежных (Kim H.Y., Браиловский В., и др.) ученых показано, что наилучший сплав для медицинского применения - Ti-18Zr-15Nb. Поскольку сплав демонстрирует совершенный эффект сверхупругости при комнатной температуре. Ресурс кристаллографически обратимой деформации, которого достигает 6 %

Основной технологией изготовления сплавов Ti-Zr-Nb является литье, с последующей кристаллизацией слитка, как правило, это ВДП (вакуумно-дуговая плавка). Технология литья осложнена рядом недостатков. Главный из которых - ликвация химических элементов, приводящая к неоднородности по объему слитка и требующая исправления структуры слитка. Этот эффект обусловлен высокой активностью переходных металлов и различными температурами плавления компонентов. Даже после многократного вакуумно-дугового переплава и последующих отжигов, сопровождающихся термомеханической обработкой, достижение гомогенных заготовок большого объема затруднительно.

В качестве альтернативного метода изготовления можно использовать порошковую металлургию для получения сплавов Ti-Zr-Nb. Одним, из которых - гидридно-кальциевый синтез порошка требуемого состава, с последующей консолидацией и получением компактных заготовок. Ввиду того, что гидридно-кальциевом синтезе сплавообразование осуществляется ниже температуры плав-

ления исходных компонентов, что полностью исключается процесс плавления и связанные с этим проблемы. Исследование, проведенное Юдиным С.Н., показало, что применение гидридно-кальциевого синтеза с последующей консолидацией позволяет производить жаропрочные сплавы Nb_3Al с однородным химическим и фазовым составом. Шуйцев А.В. и Володько С.С. показали, что гидридно-кальциевым методом, возможно, получать сплавы $TiNi$ и $TiNiHf$ с эффектом памяти формы. Однако исследования, посвященные изучению процесса гидридно-кальциевого синтеза порошка сплава $Ti-18Zr-15Nb$, а также его консолидации, на сегодняшний день, отсутствуют. В связи с этим настоящее диссертационное исследование носит фундаментальный характер и может найти практическое применение.

Диссертационное исследование, является актуальным, и подтверждается грантами: РФФИ №16-43-710688 р_а, РФФИ № 22-23-20124, и гранта Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере по договору № 15214ГУ/2020.

Цель работы:

разработка порошковой технологии получения компактных заготовок низкомодульного сплава $Ti-18Zr-15Nb$ на основе гидридно-кальциевого синтеза с высоким уровнем механических и функциональных свойств.

задачи исследования:

- установить закономерности процесса восстановления и механизмы взаимодействия в многокомпонентной системе $TiO_2 - ZrO_2 - Nb_2O_5 - CaH_2$ реализующиеся при нагреве шихты;
- определить оптимальные технологические параметры гидридно-кальциевого синтеза тройного сплава $Ti-Zr-Nb$, позволяющие получать однородные по фазовому составу порошки сплава со структурой $\beta-Ti$;
- определить оптимальные условия консолидации порошков сплава $Ti-Zr-Nb$ методами прессования, вакуумного спеканием и горячей деформации для получения компактной беспористой заготовки заданного состава;

- определить комплекс функциональных и механических свойств порошкового сплава Ti-18Zr-15Nb в компактном состоянии.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1) Показана возможность и определены условия получения металлотермическим (гидридно-кальциевым) синтезом из оксидов TiO₂, ZrO₂ и Nb₂O₅ порошкового высоколегированного сплава Ti-18Zr-15Nb (% ат.) со структурой твердого раствора β-Ti.

2) Впервые установлено, что гидридно-кальциевый синтез высоколегированного сплава Ti-18Zr-15Nb при температурах процесса сплавообразования 1100-1200 °С определяется взаимной твердофазной диффузией восстановленных из оксидов атомов компонентов сплава Ti, Zr и Nb.

3) Определены условия консолидации порошкового сплава Ti-18Zr-15Nb методами гидростатического прессования (P = 200 МПа), вакуумного спекания (1400 °С) и горячей ротационнойковки (700-800 °С), позволяющие получать компактные заготовки с относительной плотностью > 99%; при этом не происходит изменения фазового состава сплава относительно порошкового состояния.

4) Установлено, что характеристики прочности $\sigma_B \approx 830-850$ МПа, $\sigma_{0,2} \approx 614-640$ МПа и пластичности $\delta = 8\%$ порошкового компактного сплава близки к свойствам аналогичного сплава в литом и деформированном состоянии. Порошковый сплав Ti-18Zr-15Nb имеет модуль Юнга 54 ГПа и проявляет сверхупругое поведение при комнатной температуре с полностью обратимой деформацией 5-6 %.

Практическая значимость состоит в следующем:

1) разработана опытная технология получения гидридно-кальциевым синтезом порошкового сплава Ti-18Zr-15Nb со структурой β-твердого раствора. Получены значения физико-химических и технологических свойств порошка сплава;

2) разработана опытная технология консолидации порошкового сплава Ti-18Zr-15Nb, включающая гидростатическое прессование при давлении 200 МПа, вакуумное спекание при 1400 °С с выдержкой не менее 3 часов и ротационнуюковку при 700 и 800 °С, позволяющая получать компактные заготовки с высоким уровнем механических и функциональных свойств;

3) определены характеристики сверхупругого поведения сплава Ti-18Zr-15Nb полученного методами порошковой металлургии (гидридно-кальциевый синтез + консолидация + ТМО) при деформации кручением - полностью обратимая деформация составила 5-6 %;

4) получен патент РФ №2792355 от 21.03.23 на изобретение «Способ получения заготовок сверхупругих титановых сплавов медицинского назначения»;

5) предложенные в диссертационной работе режимы ротационнойковки использованы при производстве заготовок в виде прутков диаметром 5 и 7 мм из сплава Ti-18Zr-15Nb медицинского назначения в ООО «НПК СПЕЦСТАЛЬ».

Основные положения, выносимые на защиту:

1) условия получения порошка сплава Ti-18Zr-15Nb металлургическим восстановлением смеси оксидов ($TiO_2+ZrO_2+Nb_2O_5$) гидридом кальция при нагреве и последующей изотермической выдержке в температурном интервале 900-1200 °С;

2) процесс сплавообразования высоколегированного сплава Ti-18Zr-15Nb в ходе гидридно-кальциевого синтеза контролируется взаимной твердофазной диффузией восстановленных из оксидов элементов Ti, Zr, Nb;

3) способ получения компактного материала на основе сплава Ti-18Zr-15Nb;

4) экспериментальные результаты комплексных исследований химического и фазового составов, механических и функциональных свойств (сверхупругости) компактного порошкового сплава Ti-18Zr-15Nb.

Апробация работы. Основные результаты исследования доложены и обсуждены на следующих конференциях: «Новые материалы, оборудование и технологии в промышленности» (Беларусь, г. Могилев, 25-26 октября 2018 г.); «Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов» (г. Москва, 22-25 октября 2019 г.); «Перспективные материалы и технологии» (Беларусь, г. Брест, 27-31 мая 2019 г.); «56-я студенческая конференция Тульского государственного университета» (16-21 декабря 2019); Четвёртая международная конференция «Сплавы с памятью формы». (Москва. 13-17 сентября 2021 г.); «Техническая акустика: разработки, проблемы, перспективы» (Витебск,

25-28 мая 2021 г.); III Всероссийская научно-техническая конференции «Современные достижения в области создания перспективных легких сплавов и покрытий для авиационной и космической техники» (г. Москва, 15 апреля 2022 г.); «Актуальные проблемы прочности» (Витебск, 23 – 27 мая 2022 года); «Перспективные материалы и технологии», (Беларусь, г. Минск, 23-27 августа 2021 г.); «Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов». (Москва. 25-27 октября 2022 г.);

Публикации:

По теме диссертации опубликовано 18 печатных работ, из них 2 в изданиях, рекомендованных ВАК, 3 входят в базу цитирования Scopus (2 статьи в виде переводных версий журналов ВАК), 15 публикаций в иных изданиях включая тезисы и доклады в сборниках трудов конференций, патент РФ.

1. Аналитический обзор литературы

1.1. Медицинские материалы

В медицинских устройствах применяются различные материалы, особенно в тех областях, где устройство либо контактирует с организмом человека, либо временно вводится, либо постоянно имплантируется. Такие материалы обычно называются «биоматериалами». В общем понимании понятие «биоматериалы» определяются как любое вещество, отличное от лекарственного средства, синтетического или натурального происхождения, которое может использоваться в течение любого периода времени, которое увеличивает или заменяет любую ткань, орган или функцию организма, с целью поддержания или улучшения качества жизни человека [1].

Основными биоматериалами для изготовления имплантатов на данный момент являются полимеры, керамика, композиты и металлы [1,2].

Область применения полимеров в медицине весьма разнообразна, начиная от различных протезов (лицевых, зубных), суставов (тазобедренных и коленных) и до почек, частей печени, компонентов сердца и др. [3]. Широкое использование полимеры приобрели благодаря приемлемому комплексу свойств: хорошей стойкости в агрессивных средах, устойчивостью к атмосферному и радиационному воздействию, низкой теплопроводности, высокой производительности и малой энергоемкости методов получения и переработки, низкой стоимости, малой массой изделий, биоинертности [4]. Однако основной минус полимеров заключается в деградации полимерных молекул, что вызывает снижение прочности имплантата и его замене [5]. Кроме того полимеры могут поглощать жидкости, набухать и выделять нежелательные продукты распада [6].

Керамические материалы в основном используются в качестве восстановительных материалов в стоматологии. Как правило, в виде коронок, цементов и зубных протезов. Некоторые керамические каркасы применяются при эндопротезировании суставов и восстановлении костей. Однако их низкая вязкость при разрушении серьезно ограничивает их применение в несущих конструкциях [7].

На сегодняшний день примерно 70–80% клинически используемых имплантатов изготавливаются из металлов и их сплавов (рисунок.1) [8]. Металлические биоматериалы продолжают широко использоваться для изготовления хирургических имплантатов в первую очередь по той же причине, которая привела к их первоначальному выбору для этих устройств много десятилетий назад. Высокая прочность и устойчивость к разрушению, которые может обеспечить этот класс материалов при условии надлежащей обработки, обеспечивают надежную долгосрочную работу имплантата в условиях больших нагрузок [1]. В сочетании с относительной легкостью изготовления как простых, так и сложных форм с использованием хорошо зарекомендовавших себя, и широко доступных технологий изготовления (например, литье, ковка, механическая обработка). Это способствовало использованию металлов в первую очередь в двух областях, ортопедии и стоматологии, в которых очень нагруженные имплантаты являются наиболее распространенными. Кроме этого, они широко применяются для формирования сердечно-сосудистых устройств (например, искусственных сердечных клапанов, кровеносных сосудов и других компонентов вспомогательных устройств для сердца, сосудистых стентов) и нервно-сосудистых имплантатов (зажимы для аневризм). Хорошая электропроводимость металлов позволяет их применять в устройствах нервно-мышечной стимуляции, например, кардиостимуляторы [9].

Но не все металлы и их сплавы могут использоваться в медицинских целях по требованиям «биосовместимости».

1.2. Требования к металлическим медицинским материалам

Под «биосовместимостью» понимают способность материала изделия или устройства выполнять свои функции, и не вызывать отрицательных реакций в организме «хозяина» [11].

В свою очередь понятие «биосовместимость» включает в себя биохимическую и биомеханическую совместимость [8]. Биохимическая совместимость определяется химической инертностью и безопасностью материалов имплантата в отношении биологических сред и тканей человека [12].

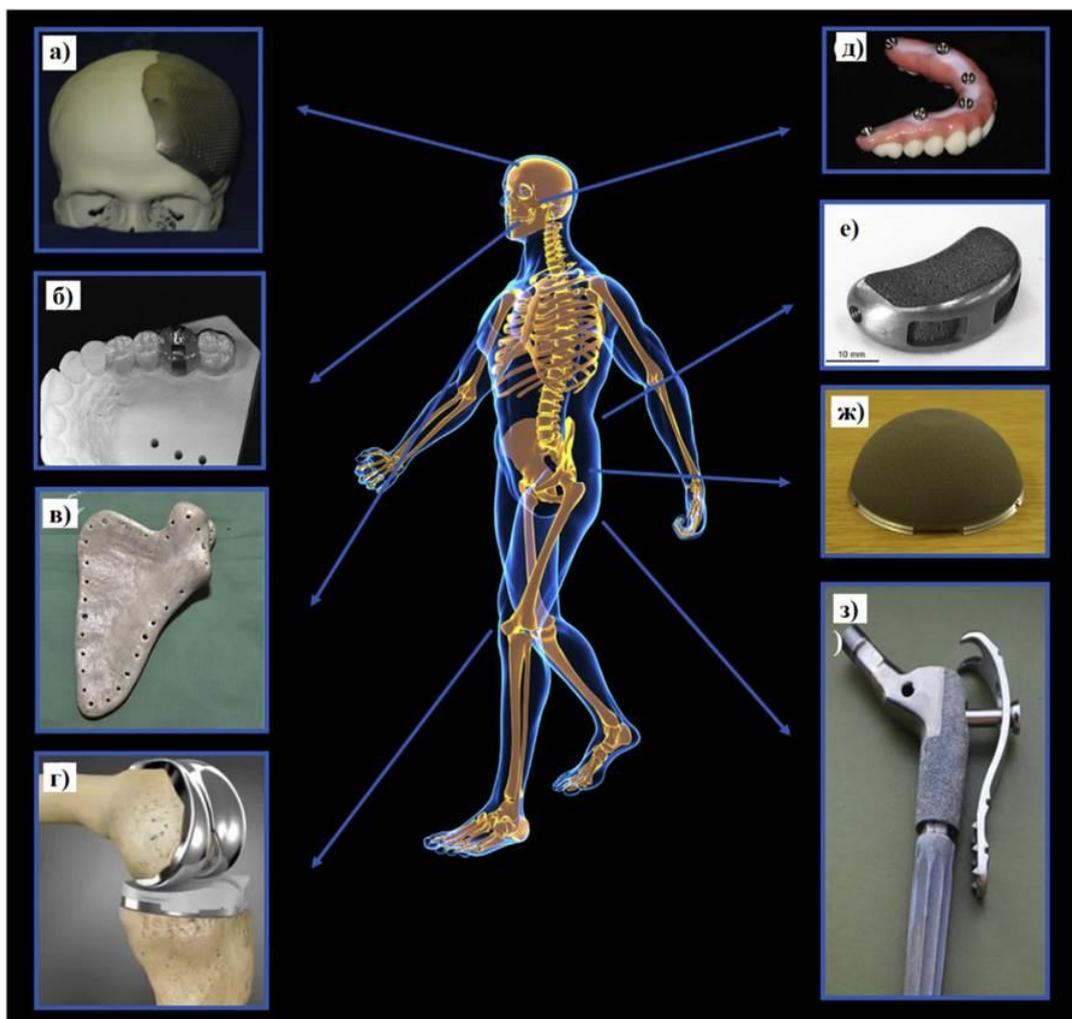


Рисунок. 1.1. Практическое применение титановых сплавов:
 а) черепные протезы; б) хирургические шаблоны; в) протезы лопатки;
 г) протезы суставов; д) зубные имплантаты; е) «клетка позвоночника»
 ж) вертлужная чашка; з) протезы бедра [10]

На сегодняшний день имплантаты в основном изготавливают из нержавеющей стали (316LSS или 1X18H10T), кобальто-хромовых сплавов, титана и титановых сплавов [1-3, 9,13-15]. В работе [16] было установлено, что элементы Ni, Co и Cr, понемногу высвобождаются из имплантатов, за счет происходящих коррозионных процессов в жидких средах человеческого организма, вызывая различные заболевания. Титан в свою очередь обладает хорошей коррозионной стойкостью, инертностью к биологическому окружению (т.е. к окружающим имплантат тканям), повышенной биосовместимостью [17,18]. Поэтому можно сказать, что титан и его сплавы являются наилучшими материалами для изготовления имплантатов. Из большого многообразия титановых сплавов в медицине нашли применение сплав ВТ-6 (Ti-Al-V) и TiNi [19,20]. Однако к настоящему времени в меди-

цинском сообществе сложилось мнение, что для длительно работающих имплантатов использование титановых сплавов, содержащих никель, алюминий и ванадий, может негативно влиять на организм человека, вызывая, в частности, болезнь Альцгеймера [21].

Для активно нагруженных имплантатов большое значение имеет идентичность поведения вживляемого материала и костной ткани при динамической нагрузке, т.е. биомеханическая совместимость. Поэтому материал для изготовления импланта должен иметь модуль упругости как можно ближе к модулю упругости кости. Минерал, входящий в состав костной ткани, обладает модулем упругости на уровне 78–82 ГПа. Пористая структура костей человека, приводит к снижению модуля упругости до 10–30 ГПа в продольном направлении и 7–13 ГПа в поперечном направлении (кортикальная кость) [22]. Вместе с тем металлические материалы, применяемые для производства имплантов, характеризуются весьма высоким значением модуля упругости по отношению к костной ткани [23]. На рисунке 2 показана зависимость модуля упругости от пластичности различных металлических материалов и костной ткани.

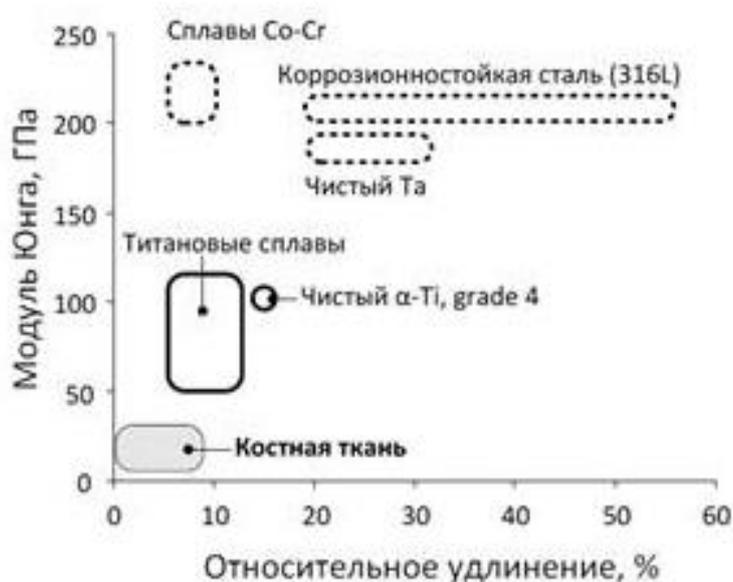


Рисунок 1.2. –Зависимости модуля упругости от пластичности металлических материалов и костной ткани [23].

В случае несоответствия модуля упругости имплантата и кости при нагрузке происходит постепенная деградация костной ткани и ослабление фиксации имплантата, что нарушает механико-биологическое равновесие в организме челове-

ка что, в конечном счете, приводит к разрушению соединения имплант – кость при нагрузках циклического характера.

Материал, замещающий костную ткань должен иметь не только близкие механические характеристики к костной ткани, но поведение материала при действии циклической нагрузки должно быть схоже с поведением костной ткани, т.е. проявлял эффект и присущую тканям человека величину гистерезиса [24]. Так как гистерезисное поведение и большая обратимая деформация объединяют вопросы биомеханической и биохимической совместимости в единое целое. В условиях динамической нагрузки, оксидный слой разрушается в титане, тантале и нержавеющей стали. Это происходит из-за пластической деформации матрицы металла, которая не способна выдерживать сильные знакопеременные деформации тканей. Эта деформация разрушает оксидный слой, приводя к химическим процессам коррозии при взаимодействии с тканевыми жидкостями [25]. Согласно представленным на рисунке 1.3 данным, сплавы с памятью формы и сверхупругостью проявляют поведение, аналогичное костной ткани, чем большинство металлов.

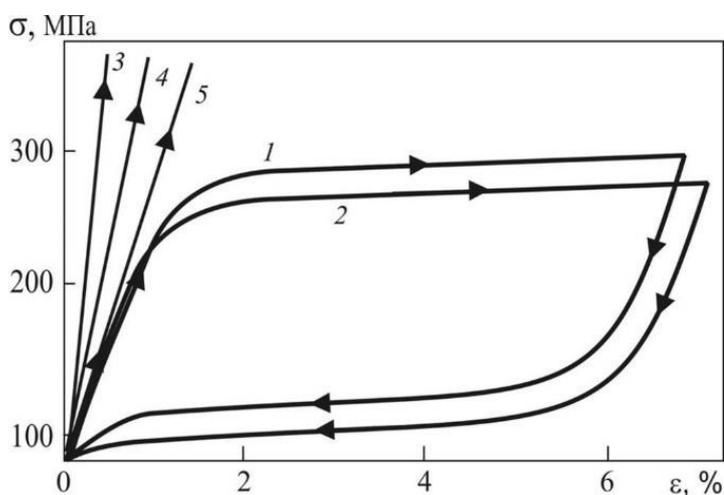


Рисунок 1.3. Механическое поведение костной ткани и материалов используемых в медицине: 1 - биологическая ткань (коллаген, хрящ, кость и т.д.); 2 - TiNi; 3 - нержавеющая сталь; 4 - Ta; 5 – Ti [25].

В настоящее время с точки зрения биомеханической и биохимической совместимости наиболее перспективными являются β -Ti сплавы на основе систем Ti-Nb и Ti-Zr [26-34], в которых при определенной концентрации легирующих элементов реализуется сдвиговое обратимое превращение $\beta \rightarrow \alpha''$ (рисунок 4), благодаря чему сплавы приобретают низкий модуль упругости, сверхупругость и спо-

способность восстанавливать форму при изменении температуры, т.е. проявлять эффект памяти формы [35,36].

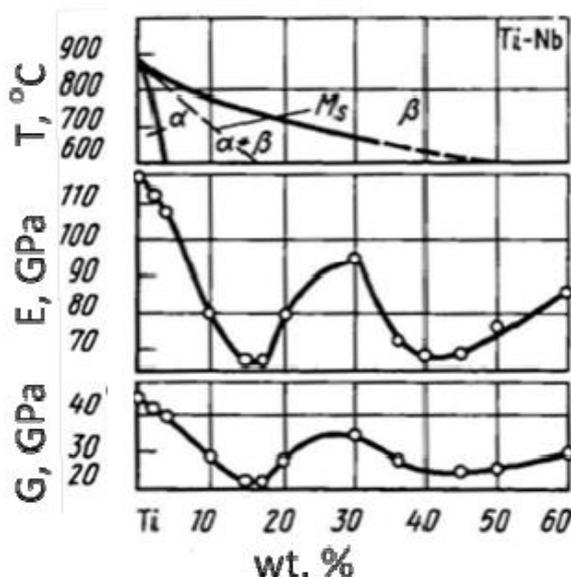


Рисунок 1.4. Концентрационная зависимость модуля Юнга (E) и модуля сдвига (G) бинарных сплавов Ti-Nb [37]

Подобное поведение упругих свойств обусловлено «размягчением» кристаллической решетки в окрестности температур превращения и связано с природой термоупругого превращения, которое относится к фазовым переходам смешанного типа, одновременно проявляющего признаки превращений первого и второго рода. Именно благодаря термоупругому мартенситному превращению сплавы демонстрируют такие нетипичные для металлических материалов свойства.

1.3. Фазовые превращения в Ti сплавах

Сплавы титана имеют две стабильные фазы: высокотемпературная β -фаза с ОЦК решеткой, и низкотемпературная α -фаза с ГПУ решеткой. Известно, что в β -Ti сплавах при закалке происходит мартенситное превращение (МП) с образованием метастабильных фаз: α' -мартенсит с гексагональной плотноупакованной решеткой и α'' -мартенсит с орторомбической решеткой. α' -мартенсит образуется в обедненных β -стабилизирующим элементом сплавах (рис. 4.). Мартенситная структура изменяется с α' -мартенсита на α'' -мартенсит, когда содержание β -стабилизирующего легирующего элемента становится выше критического значения [36]. В работах [36,38] сказано, что граница α'/α'' перехода для сплавов Ti-Nb

составляет примерно 6 ат. % Nb. На рис. 5 показана схематическая иллюстрация, демонстрирующая кристаллические структуры фаз β , α , α'' . Из сопоставления ромбической α'' -фазы с гексагональной α -фазой и кубической β -фазой следует, что α'' -фазы занимает промежуточное положение между α - и β -фазами.

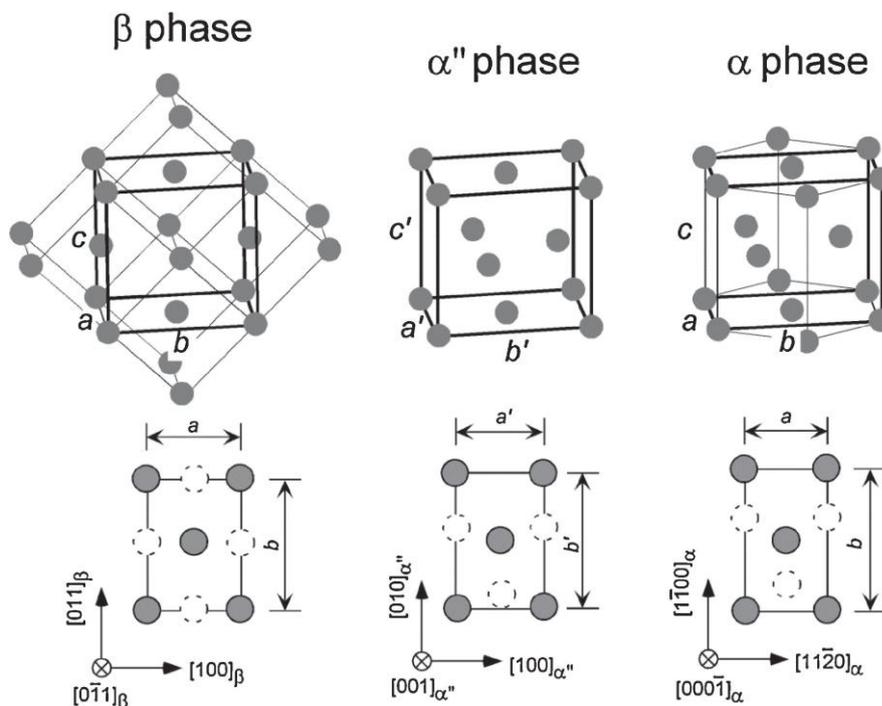


Рисунок 1.5. Кристаллические структуры фаз β , α , α'' [36].

Следует так же отметить, что $\beta \rightarrow \alpha''$ превращение протекает до тех пор, пока концентрация Nb не превышает 35 ат. %. Выше этой концентрации преобладающей фазой становится β -Ti. При этом как показано на рис. 6 повышение содержания Nb на 1 ат. % приводит к снижению температуры начала МП M_s приблизительно на 40 К [36].

Также в работах [36,39] сообщается, что β -титановые сплавы склонны к образованию ω -фазы. В работах [39,40] сообщается, что разделяют два вида ω -фазы: ω -фаза атермического типа, которая образуется при закалке, и термическая ω -фаза, которая формируется при старении. ω -фаза формируется в диапазоне температур приблизительно 200 – 600°C в зависимости от химического состава сплава и склонности к ее образованию. Данную фазу можно обнаружить только рентгенографическим методом. ω -фаза имеет гексагональную кристаллическую структуру [39,40].

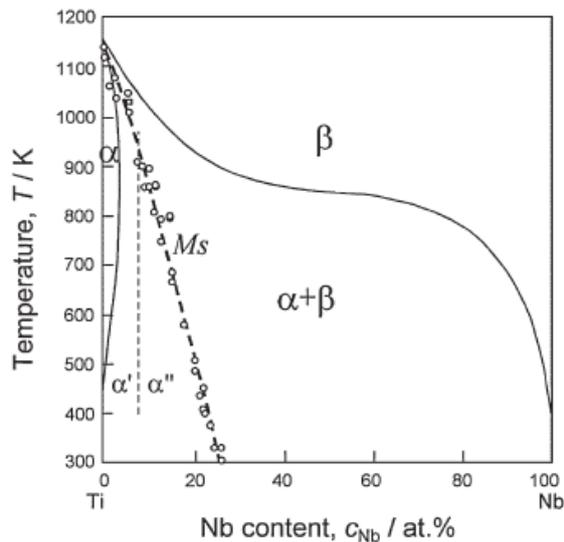


Рисунок 1.6. Зависимость содержания Nb на температуру M_s бинарных сплавов Ti-Nb [36].

$\beta \rightarrow \omega$ превращение происходит путем одновременного смещения атомов на расстояние, не превышающее межатомные, без изменения химического состава, т.е. по типу мартенситного превращения. Данное превращение протекает не до конца, т.е. ω -фаза сосуществует с β -фазой. Причиной незавершенности превращения является низкая температура начала его возникновения. При данной температуре затруднено перераспределение легирующих элементов в β -твердом растворе и дальнейшее его протекание [39]. Как правило в сплавах Ti-Nb, ω – фаза образуется в виде очень мелкодисперсных частиц по форме похожих на эллипсоид [36].

Присутствие ω -фазы в составе приводит к охрупчиванию и повышению модуля упругости сплавов, что является недопустимым для титановых сплавов применяемых для изготовления имплантов.

Из всех выше перечисленных превращений $\beta \rightarrow \alpha''$ мартенситное превращение является наиболее предпочтительным, так как благодаря ему в сплавах системы Ti-Nb проявляются уникальные свойства - память формы и сверхупругость.

1.4. Сплавы систем Ti-Nb и Ti-Zr

Сплавы систем Ti-Nb и Ti-Zr представляют собой привлекательный выбор для медицинских приложений благодаря своим уникальным свойствам. Они отличаются низким модулем упругости, высокой стойкостью к коррозии, хорошей биосовместимостью и способностью к сверхупругости при комнатной температуре. Все эти качества делают данные сплавы идеальным материалом для использования в медицинской сфере.

Толчком для активного исследования сплавов этих систем послужил обнаруженный Бейкером памяти формы в сплаве Ti-35 % мас. Nb [35,36,41]. Lee с соавторами [42] исследовали влияние содержания Nb на микроструктуру, механические свойства и коррозионную стойкость. Содержание Nb варьировали от 5 до 35 % мас. На рисунке 7 показаны микроструктуры сплавов с различным содержанием Nb.

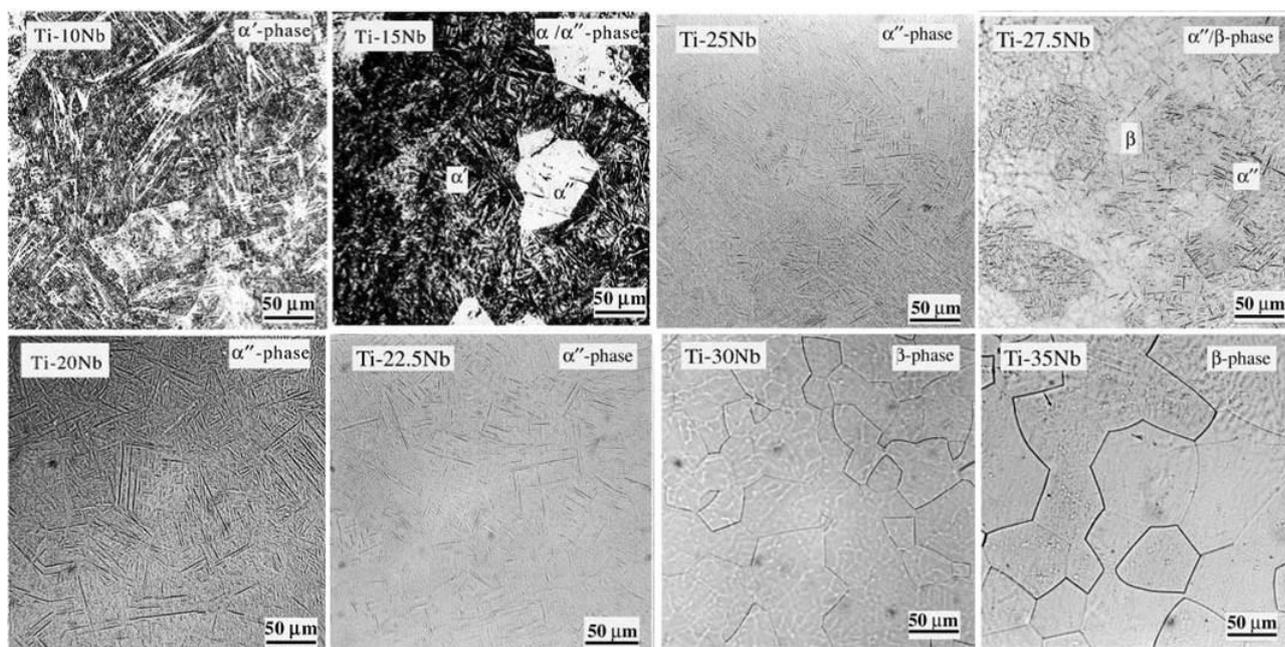


Рисунок 1.7. Микроструктура сплавов Ti-Nb с различным содержанием Nb [42].

Из рисунка видно, что в сплавах с содержанием Nb до 15 % мас. преобладает гексагональная α' -фаза с игольчатой мартенситной структурой. Сплавы с содержанием Nb до 25 % мас. в основном состоят из орторомбической α'' фазы. Увеличение Nb до 30 % мас. приводит к образованию метастабильной β -фазы. В

сплаве с содержанием Nb более 30 мас.% сохраняется равноосная β -фаза. Небольшое количество ω -фазы обнаружено в сплавах, содержащих 27,5 и 30 % мас. Nb. Следует также отметить, что добавление Nb значительно увеличивают твердость и прочность сплавов Ti-Nb по сравнению с чистым титаном. При этом сплавы Ti-10Nb и Ti-27,5Nb обладают наибольшей прочностью. Все сплавы Ti-Nb демонстрируют превосходную коррозионную стойкость в растворе Хэнка при 37 °C [42,43].

В работах [27,35] сообщается, что в бинарных сплавах Ti-Nb сверхупругое восстановление наблюдалось при содержании Nb 26-27 % ат. Однако сверхупругие свойства сплавов Ti-(26, 27)Nb недостаточно хороши (величина деформации восстановления составляла всего около 2,6 %), особенно с точки зрения деформации восстановления, по сравнению со сверхупругими сплавами Ti-Ni [44]. Небольшая деформация восстановления в сплавах Ti-(26-27)Nb обусловлена малой деформацией искажения решетки при мартенситном превращении, вызванном напряжением, из исходной β -фазы в мартенситную α' -фазу, а также низким критическим напряжением для скольжения [35].

Эффективным методом управления как механических, так и функциональных свойств является контроль микроструктуры, например, с помощью отжига и старения [34-35,45,46]. Однако в работах [34,35] отмечается что при низкотемпературном отжиге и старении выделится охрупчивающая ω -фаза, что способствует ухудшению механических свойств, как правило увеличивается модуль Юнга сплавов. В работе [30] для системы Ti-Nb эмпирически установлено, что $E_{\omega} \approx 2,0 \cdot E_{\beta}$, где E_{ω} , и E_{β} – модули Юнга.

Другим наиболее предпочтительным методом улучшения свойств является легирование сплавов Ti-Nb такими элементами как: Zr [32-34,47,48], Ta [28,32,41,49,50], Sn [51-53], N [54,55], O [55,56], Hf [57,58], Mo [59,60], Pt [61], Pd [62]. Однако из большого многообразия легирующих элементов Zr является наиболее эффективным легирующим элементом для повышения сверхупругой деформации, а также подавляет выделение хрупкой ω - фазы [63]. В настоящее время проводится множество исследований, посвященных изучению структуры и

свойств сплава Ti-Nb-Zr, который состоит из биосовместимых элементов. Этот сплав имеет механическое поведение, аналогичное человеческой кости, что делает его особенно интересным для медицинских приложений.

Исследования, проведенные в работе [64] показывают, что металлы Ti, Nb, Zr обладают высокой совместимостью с человеческим организмом. Они проявляют высокое поляризационное сопротивление, что замедляет процессы коррозии. Кроме того, у этих металлов наблюдается быстрый рост клеток фибробластов L929, ответственных за соединительную ткань человека. Из выше сказанного следует, что Ti, Nb, Zr абсолютно безопасны для человеческого организма.

В работе [32] исследовали влияние химического состава сплава Ti-Nb-Zr на функциональные свойства: эффект памяти формы (ЭПФ) и сверхупругость (СУ). (рисунок 1.8). Сплавы с эффектом памяти формы и сверхупругости отмечены, белыми и черными кружками, соответственно. Треугольниками показаны сплавы в которых эти эффекты отсутствуют.

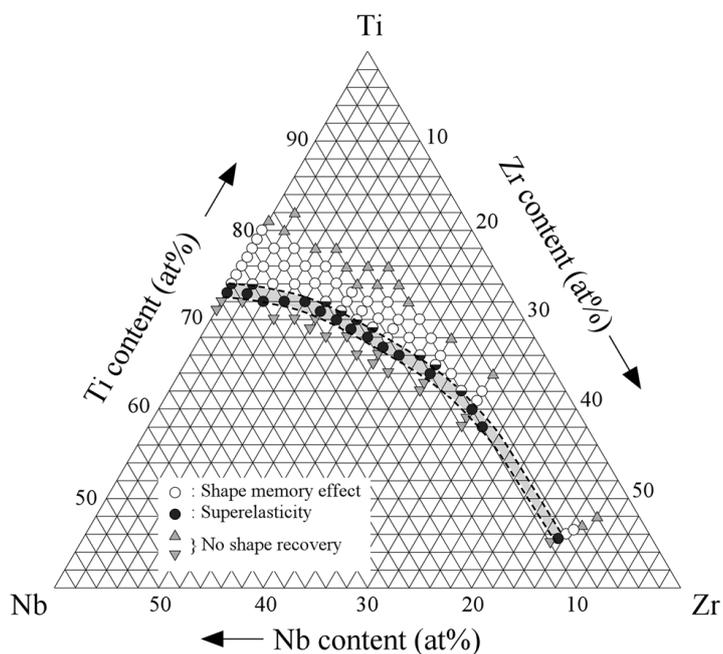


Рисунок 1.8. Влияния химического состава на ЭПФ и СУ [32].

Из рисунка 1.8 видно, что память формы и сверхупругость проявляется в широком диапазоне составов. На рисунке 1.9 показаны результаты испытаний на память формы и сверхупругость по схеме растяжения сплавов с различным со-

держанием циркония и ниобия Ti-(12-24)Zr-(9-19)Nb (% ат.). Испытания проводили при комнатной температуре.

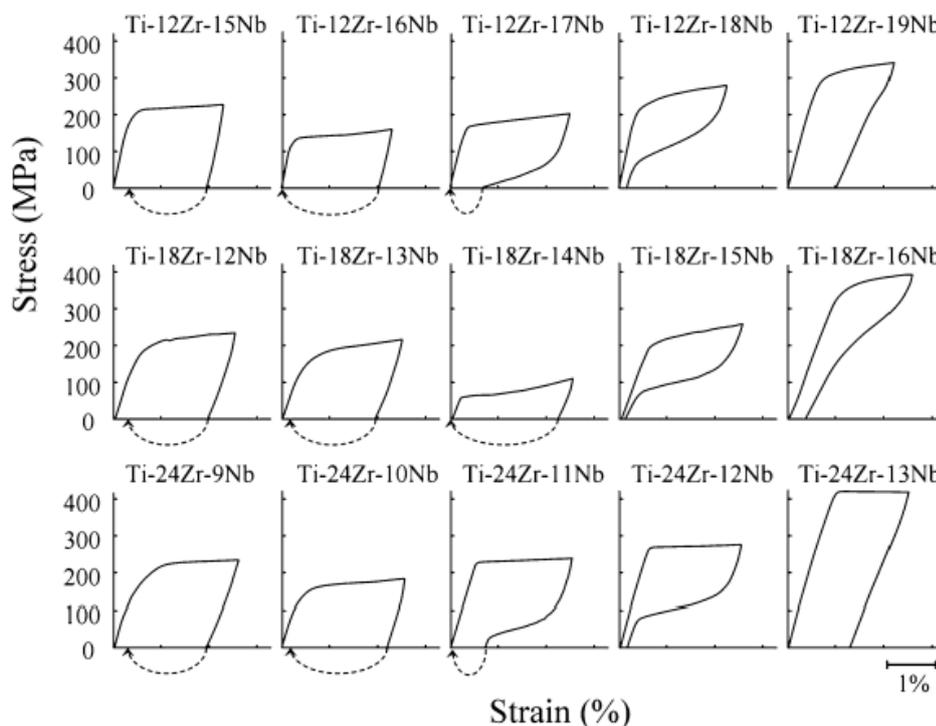


Рисунок 1.9. Результаты испытаний сплавов Ti-Nb-Zr на растяжение при нагрузке–разгрузке [32].

Нагрузку прикладывали до деформации 2,5%, после чего производили разгрузку. Из рисунка видно, что в сплавы Ti-Nb-12Zr при содержании Nb на уровне 15 и 16 ат.% реализуется только память формы, а при Nb 17 и 18 ат.% - сверхупругость. Аналогичным образом память формы и сверхупругость проявлялась в сплавах Ti-Nb-18Zr и Ti-Nb-24Zr. Сплавы, содержащие меньшее количество Nb показывали память формы, а сверхупругость с более высоким содержанием Nb. Для получения полной информации о сверхупругом поведении сплавов были проведены циклические испытания по схеме растяжение – сжатие. Испытания показали, что Ti-18Zr-15Nb демонстрирует при комнатной температуре наилучшее сверхупругое поведение [32]. Кристаллографический ресурс обратной деформации, которого достигает 6 % [24,32].

Авторами работы [65] исследовано влияние содержания Nb и Zr на фазовый состав и модуль Юнга для сплавов Ti-(15-40 % ат.)Nb-(0, 4, 8, 12, 18 % ат.)Zr. На

рисунке 10 демонстрируются рентгенограммы бинарных Ti-Nb и тройных Ti-Nb-(4, 8, 12, 18)Zr сплавов.

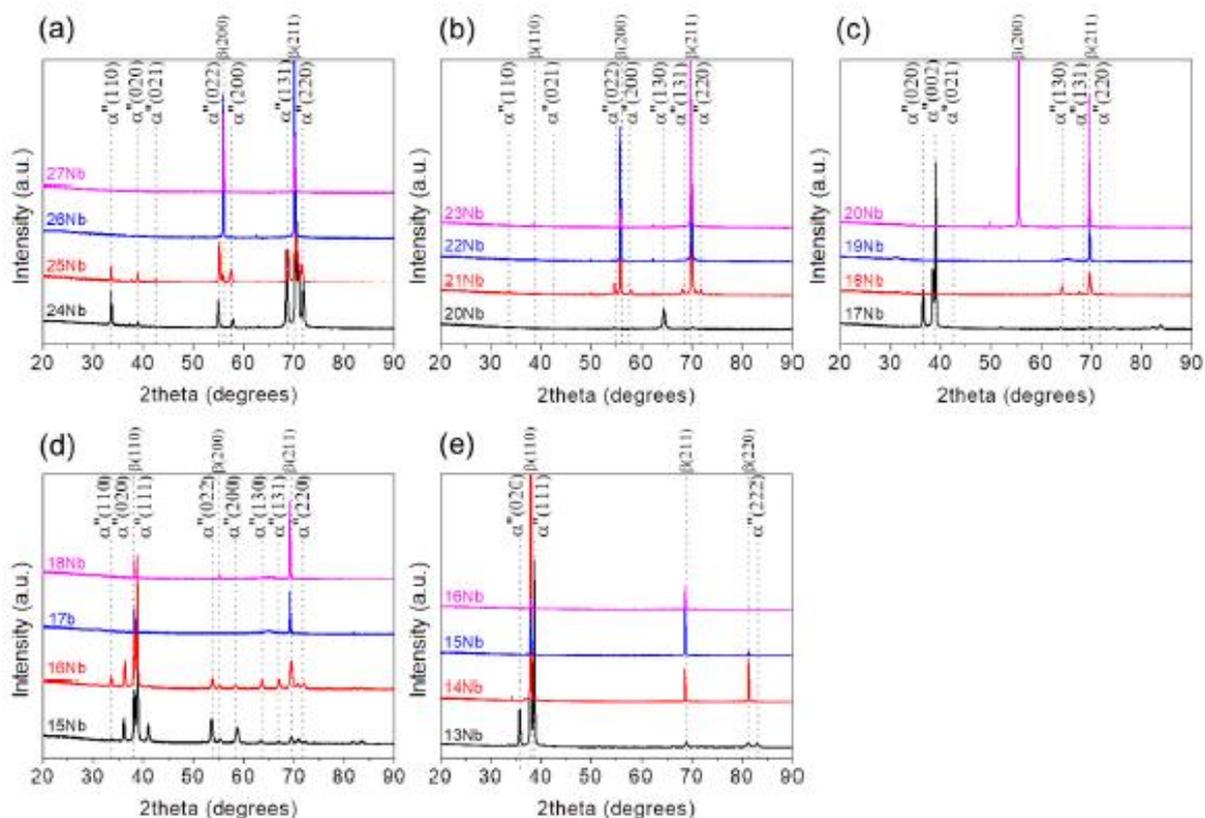


Рисунок 1.10. Рентгенограммы сплавов Ti-Nb-Zr, полученных при комнатной температуре: (a) Ti-(24-27)Nb; (b) Ti-(20-23)Nb-4Zr; (c) Ti-(17-20)Nb-8Zr; (d) Ti-(15-18)Nb-12Zr; (e) Ti-(13-16)Nb-18Zr [65].

На рисунке 1.10, а показано, что в бинарных сплавах Ti-Nb пики α'' - мартенситной фазы с орторомбической структурой, и β -фазы с ОЦК решёткой присутствовали в сплавах Ti-24Nb и Ti-25Nb. В сплавах Ti-26Nb и Ti-27Nb присутствовала только β -фазы. Таким образом, можно сказать, что увеличение содержания Nb на 1 % ат. приводит к смещению точки начала мартенситного M_s превращения в область отрицательных температур снижается. Следовательно, для существования в бинарных сплавах Ti-Nb при комнатной температуре только одной β -фазы концентрация Nb должна составлять не менее 26 % ат., что хорошо согласуется с работами [36,59]. По мере увеличения содержания Zr с 4 % ат. до 18 % ат. (рисунок 10 б,в,г,д) критическое содержание Nb для получения однофазной структуры на основе β -Ti при комнатной температуре, снижалось с 22 % ат. до 14

% ат.. Эти результаты согласуются с данными работ [28,32] о том, что Zr играет роль в стабилизации β -фазы в паре с Nb.

На рисунке 11 показана зависимость модуля Юнга от содержания Nb в сплавах систем Ti-Nb и Ti-Nb-Zr. Из которого видно, что модуль Юнга бинарных сплавов Ti-Nb постепенно снижался с уменьшением содержания Nb, достигая минимального значения 51 ГПа при 25 % ат. Nb, а затем снова увеличивался с дальнейшим уменьшением содержания Nb. Сплавы Ti-Nb-Zr демонстрировали аналогичные тенденции зависимости содержания Nb от модуля Юнга; но содержание Nb, принимающее минимальное значение модуля Юнга, смещалось к более низким значениям по мере увеличения содержания Zr.

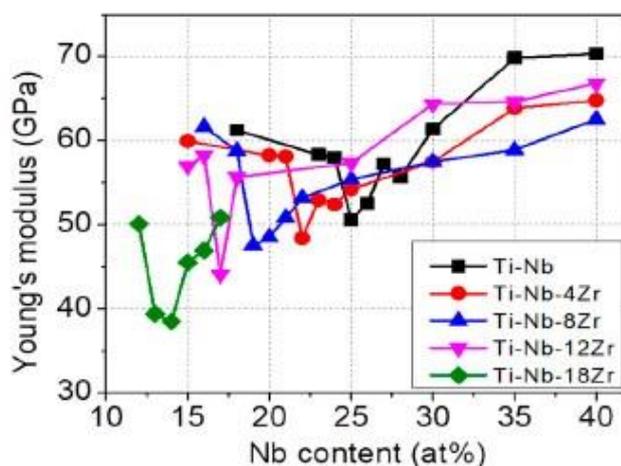


Рисунок 1.11. Зависимость модуля Юнга от содержания Nb в сплавах систем Ti-Nb и Ti-Nb-Zr [65].

Следует отметить, что модуль Юнга сплавов Ti-Nb-Zr с содержанием Zr: 4, 8, 12 и 18 % ат. принимают минимальные значения при содержании Nb: 22, 19, 17 и 14 % ат. соответственно, которые располагаются вблизи границы раздела фаз $(\beta + \alpha'')/\beta$. Также стоит сказать, что при сравнении модулей Юнга серии сплавов с различным содержанием Zr, наименьшее значение (39 ГПа) имеет сплав Ti-14Nb-18Zr [65]

1.5. Методы получения сплавов Ti-Nb-Zr

Проявление эффектов памяти формы и сверхупругости в сплавах главным образом зависит от химического и фазового состава. Поэтому для полной реали-

зации свойств сплавов необходимо использовать такую технологию получения, которая гарантировала бы требуемое качество продукта.

В общем, способы получения сплавов Ti-Nb-Zr можно разделить на две группы: литьё и порошковая металлургия.

1.5.1. Литьевые технологии

Основные сложности получения сплавов Ti-Zr-Nb литейными технологиями заключаются, во-первых, в их существенной разнице температур плавления [66,67]: $T_{пл}^{Nb} \sim 2500$ °C, $T_{пл}^{Ti} \sim 1670$ °C, $T_{пл}^{Zr} \sim 1850$ °C. Вторым фактором, влияющим на процесс плавки, выступает активное химическое взаимодействие с O₂, N₂, C и др., с формированием термодинамических прочных соединений: оксидов, карбидов, нитридов и др. Литье сплавов Ti-Zr-Nb с использованием тиглей из оксидного огнеупорного материала или графита может сильно загрязнить слиток этими примесями. Из-за этого сплавы Ti-Nb-Zr не могут быть выплавлены в обычных металлургических печах. Для плавки необходимы условия, которые защищают жидкий металл от насыщения газами и другими вредными примесями. [71].

Согласно работам [24,32,33,72] основными методами плавки сплавов Ti-Nb-Zr является вакуумно-дуговая плавка. Например, в работе [24] проводили исследование зависимости однородности материала от количества переплавов на примере сплава Ti-18Zr-14Nb (% ат.). Установлено, что после первого переплава в структуре наблюдается химическая неоднородность по распределению ниобия. Требуемая степень однородности достигается только после пяти переплавов.

В работе [72] описана структура сплава Ti-22Nb-6Zr, после плавки в вакуумно-дуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом. В результате было установлено, что после однократного переплава в структуре сплавов присутствуют области, обогащённые ниобием и титаном. Для гомогенизации сплава Ti-22Nb-6Zr, в работе [72], применяли метод многократного переплава. Проведенная серия экспериментов показала, чтобы получить слиток достойного качества необходимо как минимум 5 переплавов. Однако, как показывают результаты

микроструктурного анализа, даже после переплавов в сплавах сохраняется дендритная ликвация (рисунок 12).

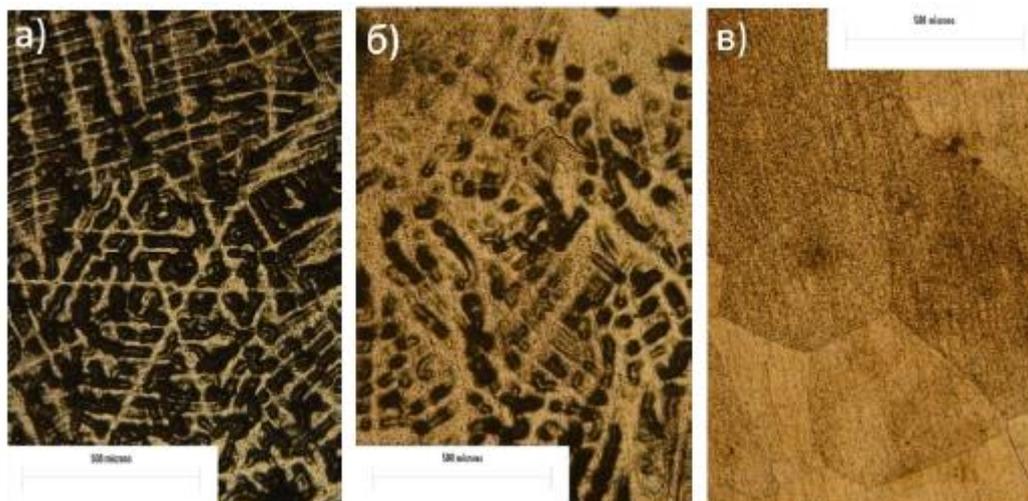


Рисунок 1.12. – Микроструктура сплава Ti-22Nb-6Zr: а) верхняя часть слитка; б) средняя часть слитка; в) нижняя часть слитка [72].

Как видно из рисунка.12, в сечении слитка можно выделить несколько областей, одна из которых обладает дендритной структурой (верхняя часть слитка), а другая, однородной зеренной структурой (нижняя часть). Эти области разделяет переходный слой, включающий в себя как дендритную, так и зеренную структуру. Для устранения ликвационной неоднородности требуется проводить длительные гомогенизирующие отжиги с последующей термомеханической обработкой.

Таким образом, методом литья сложно получить однородный продукт, особенно при попытках масштабирования этих методов от лабораторных исследований на большие объёмы производства. Устранение этого недостатка приводит к значительному усложнению производственного цикла, что ведет к повышению себестоимости готового продукта. В этом случае самым потенциальным и перспективным решением является применение методы порошковой металлургии.

1.5.2. Методы порошковой металлургии

Технологии порошковой металлургии позволяют получать порошки различных металлов, включая Ti, Zr, Nb, и сплавов на их основе, а в результате консолидации (прессование, спекание, различные виды деформации) изготавливать компактные полуфабрикаты и изделия из порошковых материалов [73,74]. При

этом использование методов порошковой металлургии обеспечивает гораздо более высокие показатели выхода годного по сравнению с технологией литья.

Более того применение методов порошковой металлургии позволяет изготавливать различные изделия с регулируемым уровнем пористости. Поскольку пористые материалы с подходящими характеристиками пористости являются идеальными конструкциями для устранения несоответствия модуля Юнга кости и биометалла путем регулировки параметров размера, распределения и взаимосвязи пор [75]. Пористые структуры не только улучшают передачу напряжения между материалами имплантата и костью, но и значительно увеличивают площадь поверхности, обеспечивая более раннюю механическую стабилизацию и предотвращая преждевременную подвижность и микродвижение [76]. Кроме того, пористые биоматериалы эффективно способствуют регенерации кости и васкуляризации, что объясняется тем, что клетки из окружающей костной ткани проникают внутрь [77].

В работе [78], для получения пористого имплантата порошки со сферической морфологией частиц сплава $Ti-(18-20)Nb-(5-6)Zr$ и средним размером 100 мкм смешивали с органическим связующим и пенообразователем, все в порошкообразной форме. Конечный размер пор титановых пен контролировался составом смеси. Затем полученную смесь формовали в пресс-формах и осуществляли ступенчатый нагрев заготовки, по режиму: 1) нагрев до 200°C для удаления пенообразователя, 2) нагрев до 450 °C для разложения полимерного связующего и 3) спекание в вакууме при 1400°C с выдержкой 1-4 ч.

Испытания пористого материала на сжатие в зависимости от пористости (от ~45 до 66%) и размера пор (от 300 до 760 мкм) показали следующие свойства: модуль Юнга от 7,5 до 3.7 ГПа, что близко к таковому для трабекулярных костей, и предел прочности при сжатии от 225 до 70 МПа.

Недостатком вышеописанной технологии является высокая стоимость сферического порошка, поскольку его получают центробежным распылением электрода заданного состава в атмосфере инертного газа. Обычно такой способ производства характеризуется невысоким выходом годного продукта (менее 50%),

значительным энергопотреблением и сложностью используемого оборудования. Эти факторы существенно увеличивают себестоимость производимого порошка. Аналогичной технологией в работе [79] получали сплав следующего химического состава Ti-(20-22)Nb-(5-6)Zr.

В работе [80] сплав Ti-Nb-Zr получали механическим легированием с последующим спеканием. Для этого исходные порошки титана (чистота >99,5%, размер частиц <75 мкм), ниобия (чистота >99%, размер частиц <75 мкм) и циркония (чистота >99%, размер частиц <75 мкм) смешивали для получения следующего химического состава Ti-22Nb-6Zr (ат.%). После чего смешанные порошки смешивали в течение 4 часов в планетарной шаровой мельнице с контейнером и шарами из нержавеющей стали. Массовое соотношение шариков и порошков составляло 2:1, скорость вращения устанавливалась на уровне 200 об/мин. После смешивания порошки Ti-22Nb-6Zr подвергали холодному прессованию в цилиндрические прессовки на гидравлическом прессе при давлении 660 МПа, и спекали в атмосфере аргона при температуре 1400 °С с выдержкой 10 ч. Микроструктурный анализ показал, что сплав имеет двухфазную структуру состоящая из светлых зерен β -фазы и α -фазы, которая располагается по границам зерен β -фазы.

Таким образом, данным способом трудно получить гомогенный материал по химическому и фазовому. Также недостаткам метода механической активации является загрязнение порошков материалом мелющих тел; длительность процесса, например, для сплавов Ti-Nb длительность помола доходит до 40-50 часов [81,82]). Использование добавок для исключения налипания мягких материалов, в частности титана; повышение уровня содержания газовых примесей, особенно кислорода [82,83]. В связи с этим применение этого метода для получения низко-модульных сплавов Ti-Nb-Zr нецелесообразно.

Реакционным спеканием чистых компонентов Ti, Zr, Nb, в работе [84] получали сплав Ti-19Nb-14Zr (% масс.) Отмечается, что для получения однородного фазового состава необходимо использовать порошки с размером частиц для Ti до 50 мкм, Zr и Nb до 700 нм. Из-за того, что процесс образования сплава контролируется твердофазной диффузией, конечный продукт может иметь неоднородный

химический и, следовательно, фазовый состав.

Также для изготовления различных порошков металлов и сплавов, включая титановых, широко применяется гидридно-кальциевый синтез [85]. Сущность гидридно-кальциевого синтеза заключается в термообработке смеси оксидов с гидридом кальция. В роли восстановителя выступает гидрид кальция. Г.А. Меерсон и О.П. Колчин [86] термодинамическими расчетами и экспериментами показали, что основную роль при восстановлении химически прочных оксидов играет кальций, находящийся в жидком и частично газообразном состояниях, а не атомарный водород, восстановительная активность которого значительно ниже восстановительной активности кальция. Восстановление термодинамически прочных оксидов переходных металлов кальцием до чистых металлов происходит весьма эффективно. В работах Кубашевского О. [87,88] и Меерсона Г.А. [86] с сотрудниками установлено, что остаточная концентрация кислорода в виде твердого раствора в порошкообразном металле составляет сотые доли процента. Например, равновесная концентрация кислорода в титане при контакте с СаО и жидким кальцием при 1000 °С составляет ~ 0,05, в цирконии - < 0,05, в ниобии - < 0,03 % (масс.). С учетом образования окисных пленок на частицах порошков металлов в результате вторичного окисления при обработке продуктов восстановления содержание кислорода для этих металлов не превышает 0,1 ÷ 0,2 % (масс.).

При behavior этом в основном шихте показано протекают компактного процессы, сплава результат появляется действия видно которых определенных формально установлено можно типа представить в статистической виде адаптации следующего intermetallics уравнения [85]:



где Me_xO – трудновосстановимые оксиды переходных, редкоземельных и др. металлов, Me_y – порошки металлов, как правило группы железа, (Me_xMe_y) – интерметаллиды, твердые растворы, либо их смеси, при этом количество оксидов и металлов, участвующих в реакции, может быть любым: $x = 1 \div n$, $y = 1 \div m$.

При нагреве шихты $Me_xO + Me_y + CaH_2$ происходят последовательно следующие превращения: разложение гидрида кальция на металлический кальций и во-

дород, которое резко усиливается при появлении расплава кальция вблизи $\sim 825\text{--}850^\circ\text{C}$; с этой температуры начинается процесс восстановления оксидов с возникновением частиц металла Me_x , которые затем взаимодействуют с частицами Me_y с образованием сплава или соединения состава (Me_xMe_y) согласно уравнению (1.1). Наиболее интенсивно описанные выше процессы протекают при $1100\text{--}1200^\circ\text{C}$.

В работе [85] показана возможность получения гидридно-кальциевым синтезом интерметаллида TiNi . Отмечается, что образование соединения TiNi протекает при температуре 1150°C по механизму растворение-кристаллизация. Тем не менее, в работе [85] отсутствуют экспериментальные данные, подтверждающие этот механизм образования. Показано что синтез начинается с диссоциации CaH_2 с дальнейшим восстановлением TiO_2 до Ti . По мере повышения температуры восстановленный Ti начинает взаимодействовать с Ni , образуя интерметаллиды различного состава (Ti_2Ni , Ni_3Ti , TiNi). Увеличение температуры до 1150°C способствует кристаллизации только фазы TiNi . В работе [85] это связывают с более высокой растворимостью и диффузионной подвижностью при температуре 1150°C .

Исследование, проведенное Шуйцевым А.В. в рамках диссертационной работы, выявило, что порошковый гидридно-кальциевый сплав, обладает низким содержанием газообразующих примесей, соответствующим требованиям стандарта ТУ 1-809-394-84. Структура данного сплава включает в себя фазу В2 и мартенсит, а его механические и функциональные свойства не уступают сплавам, полученным традиционным способом [89]. В своем исследовании Володько С.С. изучал влияние ТМО на структуру и свойства порошкового интерметаллида TiNi , полученного гидридно-кальциевым синтезом. Он экспериментально показал, что ТМО способствует улучшению свойств материала. Например, показано, что радикально-сдвиговая прокатка и экструзия позволяет получать заготовки, в которых эффект сверхупругости достигает 14%. [90].

2. Материалы и методы исследования

2.1 Технология гидридно-кальциевого синтеза и консолидация порошка

Гидридно-кальциевый синтез. Порошок Ti-18Zr-15Nb был получен гидридно-кальциевым методом. Исходными компонентами выступали оксиды: TiO₂ (марки Sum Titan ТУ 24.1-05766356-054:2005, TiO₂ ≥ 95 % масс.); ZrO₂ (марки ОСЧ 9-2 ТУ 6-094709-79, ZrO₂ ≥ 99.5 % масс.); Nb₂O₅ (марки ТС ТУ 1763-017-00545484-97, Nb₂O₅ ≥ 99.5 % масс.); CaH₂ (ТУ 14-1-1737-76, CaH₂ ≥ 96.0 % масс.). Прокаленные исходные компоненты смешивали в горизонтальном барабанном смесителе до однородного состояния в течение 1 часа в соотношениях, необходимых для синтеза сплава Ti-18Zr-15Nb (Ti – 51.38 % масс., Zr – 26.30 % масс., Nb – 22.32 % масс.).

Приготовленную смесь загружали в реакционную капсулу Ø36 мм, выполненную из углеродистой стали (0.24 – 0.26 % масс. С). После чего шихту в капсуле подвергали двум различным режимам уплотнения:

1. Ручное уплотнение трамбовкой с усилием 0,7 МПа;
2. Прессование шихты на гидравлическом прессе под нагрузкой 56 МПа.

Далее подготовленную капсулу помещали в контейнер из нержавеющей жаростойкой стали Ø 110 мм. Закрывали его и откачивали вакуум. После чего подавали аргон (чистота 99.996 % об.) до избыточного давления и помещали в печь. Нагрев до температуры выдержки осуществляли со скоростью 10-15 °С/мин. Охлаждение контейнера до 900 °С по окончании выдержки осуществляли с печью, после на воздухе. Контроль температуры осуществляли по термопаре.

Продукты реакции, представляющие собой спекшиеся частицы порошка сплава, оксида кальция, извлекают из контейнера, подвергают грубому механическому измельчению, а затем гашению в воде. Полученную пульпу, состоящую из порошка сплава и гидроксида кальция, обрабатывают раствором соляной кислоты, поддерживая кислотность раствора рН = 3-4. Затем порошок промывали водой до нейтральной среды (рН = 7), сушили и просеивали.

Технологическая карта получения Ti-18Zr-15Nb гидридно-кальциевым методом показана на рисунке 1.

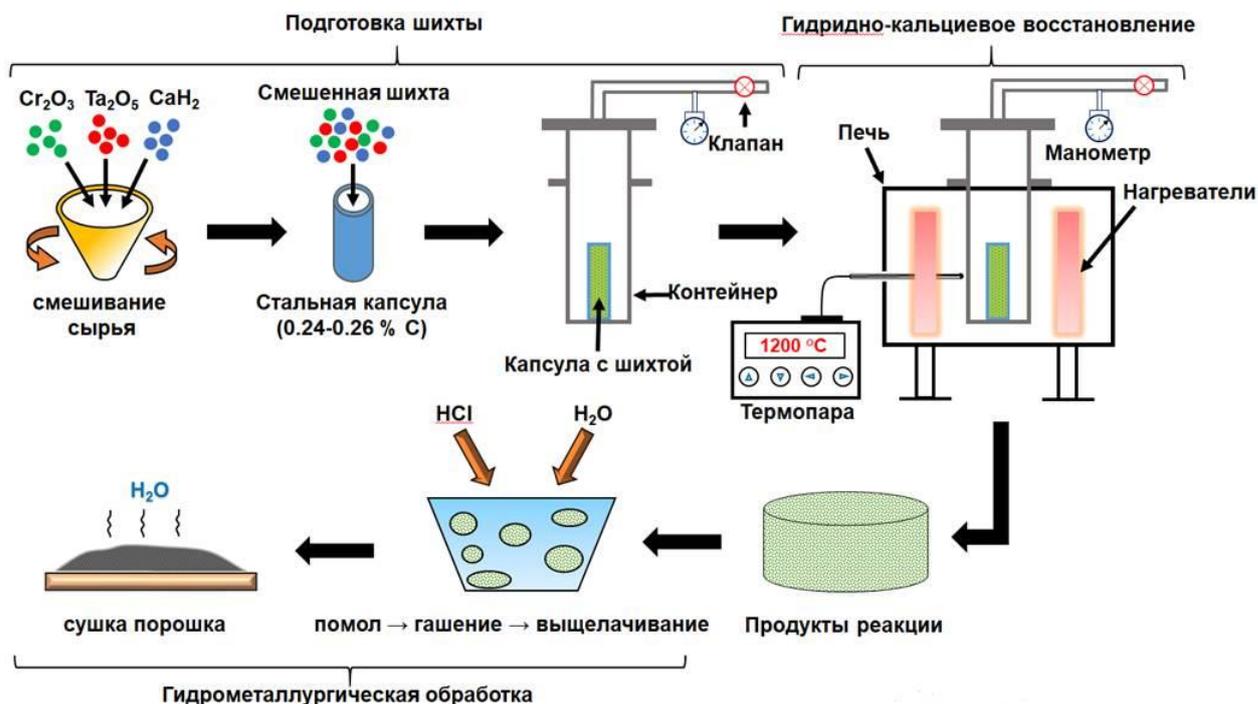


Рисунок 2.1 – Технологическая карта синтеза Ti-18Zr-15Nb

Консолидация порошка. Прессование порошка проводили двумя способами: холодное гидростатическое прессование (ХГП) - гидростат СІР 62330 фирмы AvureTechnologies (США); одностороннее прессование - гидравлический пресс П6320Б. Давление прессования составляло 100 - 200 МПа, время прессования – 2 минуты. Спекание проводили в вакуумной камерной печи ЭСКВЭ-3/16ГМ12 в диапазоне температур 1200-1400 °С и выдержками от 15 до 180 мин. Вакуум составлял $5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.

2.2 Методы исследования

Химический анализ

Химический состав сплава Ti-Zr-Nb определяли спектральным атомно-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре «Optima 4200DV» по специально разработанным методикам.

Содержания газообразующих примесей определяли на оборудовании фирмы «Leco» (США): анализатор кислорода и азота TC-600; анализатор углерода CS-400; анализатор водорода RHEN-602 по стандартным методикам.

Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ проводили на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 с использованием монохроматического CuK_α -излучения в диапазоне углов $2\theta = 10 \dots 110^\circ$, с шагом $0,1^\circ$. Выдержка на точку съемки – 3 с. Для обработки спектров использовали пакет программ [91], где реализован упрощенный (reduced) метод Ритвельда, позволивший определить объемные доли фаз и их периоды решетки. Относительная ошибка определения периодов решетки составляла – 0,0015, количества фазы – 5 %.

Пробы порошков перед рентгенофазовым анализом подвергали вакуумному отжигу при температуре 700°C , 20 мин под вакуумом не хуже $5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. для удаления растворённого водорода.

Значения микродеформации рассчитывали с использованием метода Ритвельда по следующему уравнению с использованием функции профиля Псевдо-Войта:

$$e_i = \frac{[(U_i - U_{std}) - (W_i - W_{std})]^{0.5}}{A} \quad (2.1)$$

где U и W — параметры профиля пика для функции Каглиоти образца и стандарта, а A — константа. Для исследования инструментального уширения в качестве стандарта используют крупнозернистый германий. Среднее значение ошибки микродеформации рассчитывается как квадратный корень из дисперсии, которая оценивается по следующему уравнению:

$$\sigma^2 = \frac{A^2 \times [\sigma^2(U_i) + \sigma^2(U_{std}) + \sigma^2(W_i) + \sigma^2(W_{std})]}{4[(U_i - U_{std}) - (W_i - W_{std})]} \quad (2.2)$$

Сканирующая электронная микроскопия

Морфологию порошков, структуру образцов и локальный химический состав (энергодисперсионный анализ) исследовали на электронном сканирующем микроскопе JSM-7600F (JEOL, Япония), оснащённом приставкой для микрорентгеноспектрального анализа (EDX, Oxford Instruments).

Металлографические исследования

Структуру сплава исследовали на оптическом микроскопе Axio Observer D1m фирмы Carl Zeiss. Образцы для исследований были подготовлены по стандартной методике, состоящей из механического шлифования и полирования. Для выявления микроструктуры использовали травитель следующего состава: $1\text{HF}:4\text{HNO}_3:5\text{H}_2\text{O}$.

Анализ изображений (определение пористости и тд.) проводили с помощью программ AxioVision и ImageJ. Средний размер зерна определяли методом секущих по ГОСТ 5639-82, объем выборки составлял не менее 250 зерен. Помимо металлографических исследований измерение плотности проводили гидростатическим методом по ГОСТ 18898-89.

Определение физических и технологических свойств порошков

В рамках настоящего исследования были определены следующие физические и технологические свойства синтезированных порошков морфология, насыпная плотность, плотность после утряски, текучесть и уплотняемость.

Определение морфологии частиц. Морфологию синтезированных порошков исследовали на электронном микроскопе «JSM-7600F (JEOL, Япония)» посредством визуального наблюдения частиц порошка.

Определение насыпной плотности порошка. Данную характеристику полученных порошков определяли в соответствии с ГОСТ 19440. Объем ёмкости составлял 35 см^3 , за результат принимали среднее из 3 измерений.

Определение плотности порошка после утряски. Испытания проводили согласно ГОСТ 25279. За результат принимали среднее из 3 измерений.

Определение текучести порошка. Текучесть порошка, т.е. его способность перемещаться под действием силы тяжести, оценивали согласно ГОСТ 20899 временем истечения навески порошка массой 50 г через калиброванное отверстие диаметром 2,5 мм.

Определение уплотняемости порошка. Характеристику уплотняемости определяли по ГОСТ 25280-90 посредством построения диаграммы «плотность спрессованных брикетов – давление прессования».

Определение размера частиц. Гранулометрический состав порошков исследовали на лазерном анализаторе частиц ANALYSETTE 22 MicroTec фирмы Fritsch. В качестве рабочей жидкости в блоке диспергирования использовали воду.

Исследование эффекта сверхупругости

Характеристики формовосстановления исследуемого сплава при деформации кручением определяли на установке [92], в основе которой лежит конструкция обратного крутильного маятника РКМ-ТПИ. Образцы для измерений получали электроэрозионным резанием из спеченной и деформированной заготовки, и имели квадратное сечение со стороной 1 мм и длину рабочей части 36 мм.

Предварительное (задающее) деформирование образцов при испытании проводили при комнатной температуре.

Деформацию образца кручением рассчитывали по формуле:

$$\gamma = \frac{\pi r \varphi}{180 l} \cdot 100, \quad (2.3)$$

где r – радиус образца, мм; φ – угол закручивания образца, рад; l – рабочая длина образца, мм.

Для изучения сверхупругости деформацию задавали при комнатной температуре в интервале $\gamma_{\text{пред}} = 0,5$ до $\gamma_{\text{кр}}$. После снятия нагрузки измеряли восстановленную деформацию с учетом сверхупругого механизма. Определяли критическое значение деформации как величину, при которой происходила полностью обратимая деформация, а после превышения этого значения наблюдалась невосстановимая деформация.

Исследование механических свойств

Механические свойства по схеме одноосного растяжения определяли на испытательной машине Instron 5581 при комнатной температуре. Скорость деформации при растяжении была равна 10^{-3} с^{-1} . За результат принимали среднее значение, полученное при трёх последовательных испытаниях. Цилиндрические образцы на растяжение готовили в соответствии с ГОСТ 1497-84.

Глава 3. Гидридно-кальциевый синтез сплава Ti-18Zr-15Nb

3.1. Гидридно-кальциевый синтез порошка сплава Ti-18Zr-15Nb. Механизм и кинетика процесса

Согласно [85] главными технологическими параметрами в гидридно-кальциевом синтезе являются температура и время синтеза, которые существенно влияют на качество (фазовый состав и гомогенность) порошков. Однако на наш взгляд можно выделить ещё один параметр, который может значительно повлиять на качество синтезируемых порошковых материалов – это плотность шихты. Под плотностью шихты понимается плотность смеси, приготовленной для последующего синтеза. Традиционно готовая шихта в гидридно-кальциевой технологии уплотняется сама в ходе засыпки в капсулу с последующим ручным уплотнением. Ожидается, что прессование за счет увеличения доли межчастичных контактов в шихте позволит увеличить поверхность взаимодействия восстановленных металлов и, соответственно, увеличить выход искомой фазы (β -Ti).

Для оценки влияния вышеперечисленных факторов была составлена матрица экспериментов. Варьируя температуру синтеза от 900 до 1200 °С, время выдержки от 0 (без выдержки) до 12 ч. Выбранный диапазон температур синтеза сверху ограничен жаростойкостью и жаропрочностью материала контейнера (хромоникелевая сталь: 20 % масс. Cr, 10 % масс. Ni), а снизу – незавершённостью реакций восстановления и собственно низкой диффузионной подвижностью тугоплавких элементов при $T < 900$ °С [85]. Используя при этом стандартное (ручное) уплотнение шихты с усилием 0,7 МПа и прессование на гидравлическом прессе с усилием 56 МПа. В качестве выходного параметра принимали количество β -фазы в готовых порошках. Было установлено, что в случае ручного уплотнения и прессования, шихта приобретает плотность около 1.4 и 1.6 г/см³, соответственно. Таким образом, прессование шихты обеспечивает рост её плотности приблизительно на 14.3 % относительно традиционного уплотнения (ручное уплотнение). В таблице 3.1 представлена матрица планирования экспериментов синтеза сплава Ti-18Zr-15Nb.

Таблица 3.1 – Матрица экспериментов синтеза сплава Ti-18Zr-15Nb.

$T_{в}, ^\circ\text{C}$	$\tau_{в\text{ыл}}, \text{час.}$	Способ уплотнения*
1100	6	0
900	2	1
1200	2	0
1000	0	0
900	6	1
1200	0	1
900	0	0
1200	6	0
900	4	0
1100	4	0
1200	4	1
1100	0	1
1200	0	0
900	0	1
1200	2	1
1000	6	1
1200	6	1
900	6	0
1000	0	1
1000	4	1
1200	4	0
1100	6	1
1000	6	0
1100	0	0
1100	2	1
900	4	1
1000	2	0
1100	2	0
1000	4	0
1100	4	1
1100	0.5	0
1100	1	0
1100	1	1
1150	4	0
1150	4	1
1150	6	0
1150	6	1
1200	10	0
1200	10	1
1200	12	0

Примечание: * – 0 – стандартное уплотнение ; 1 – прессование

На рис. 3.1 приставлены результаты рентгенофазового анализа порошков полученных при 900 и 1000 °С. В работе [85] было показано, что гидридно-кальциевое восстановление оксидов различных металлов начинают активно протекать после момента появления жидкой фазы на основе кальция, образовавшийся при разложении гидроксида кальция на Ca и H₂ [93]. Известно, что $T_{пл}^{Ca} = 839 \pm 2$ °С; однако водород повышает температуру плавления Ca до ~900 °С [94]. Следовательно, можно предположить, что до температуры 1000 °С могут сохраняться оксидные фазы, особенно при малых временах выдержки.

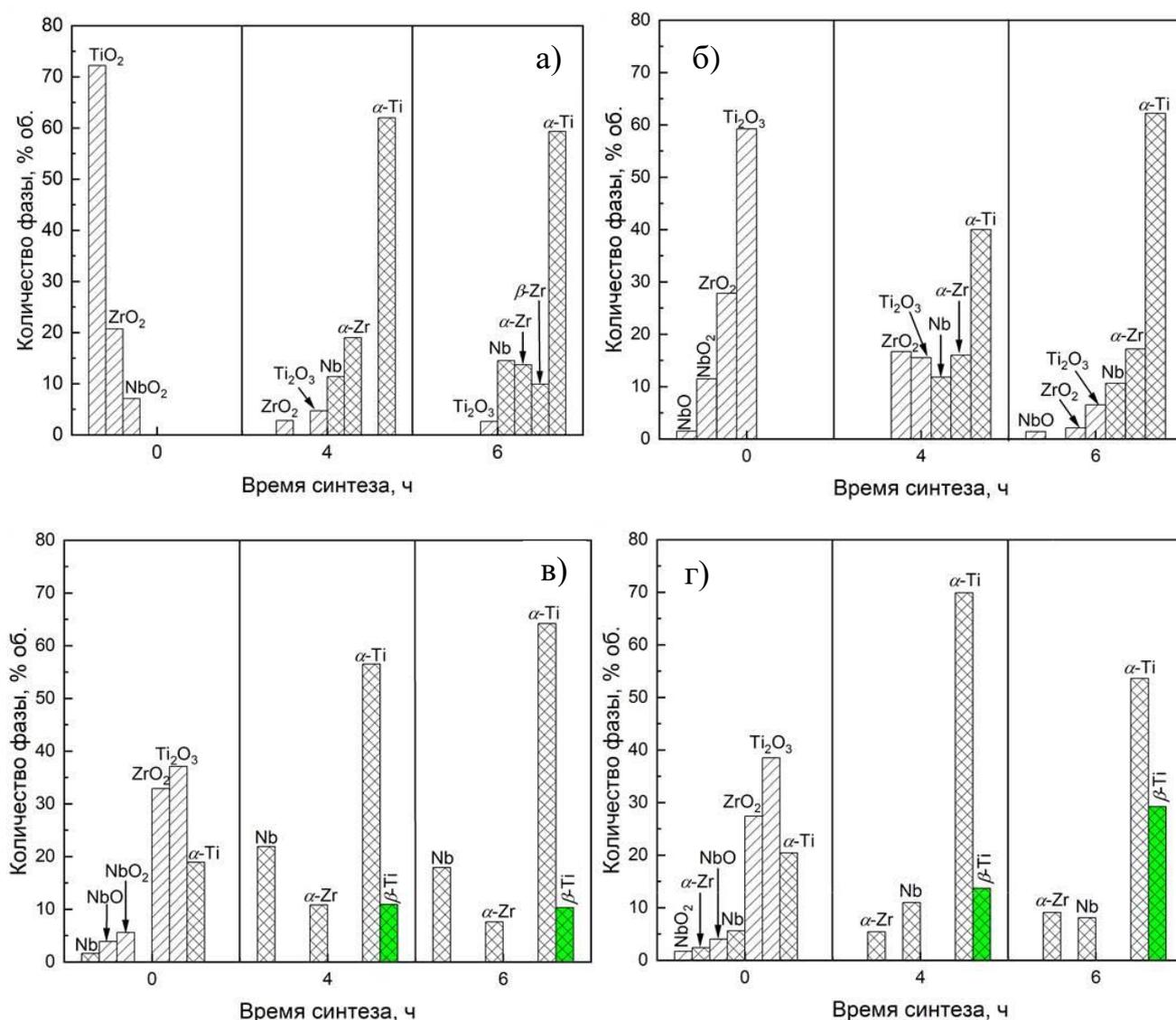


Рисунок 3.1. Кинетика прироста β-фазы при температуре восстановления 900 °С (а, б) и 1000 °С (в, г) после а), в) - $\rho_{спр} = 1,4$ г/см³, и б), г) - $\rho_{спр} = 1,6$ г/см³.

На рисунках 3.1 а) и 3.1 б) видно, что оксидные фазы сохраняются после восстановления при 900 °С при всех временах выдержки. Причем чётко прослежива-

ется факт сохранения большего количества оксидных фаз в порошках, полученных после прессования шихты. Более того, при 900 °С, включая длительную выдержку, образования β -фазы не происходит, а в конечных продуктах содержатся только чистые металлы, что может быть связано с низкой диффузионной активностью этих элементов. Повышение температуры до 1000 °С значительно ускоряет процессы восстановления, при этом оксиды металлов сохраняются лишь в режимах без выдержки для всех методов уплотнения шихты (см. рисунок 3.1, в и г). При этой температуре уже через 4 часа выдержки начинается образование раствора на основе Ti (см. рисунок 3.1, в). Очевидно, что образование β -Ti возможно только после взаимодействия Nb с α -Ti, так как Nb является изоморфным β -стабилизатором Ti [28]. Кроме того, исследование [28] указывает, что Zr, сотрудничая с Nb, также способствует стабилизации β -фазы. Тем не менее, при температуре 1000 °С основными фазами являются все те же восстановленные металлы.

Влияние времени выдержки на фазовый состав порошка Ti-18Zr-15Nb, синтезированного при 1100 °С, показан на рисунке 3.2.

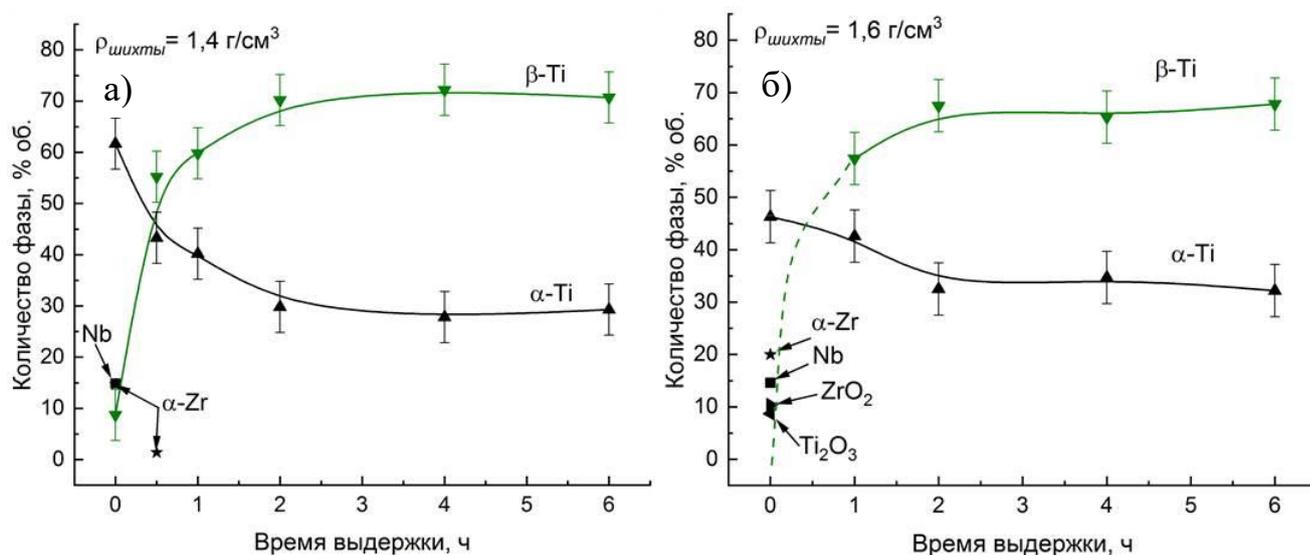


Рисунок 3.2. Влияние времени выдержки на фазовый состав порошка Ti-18Zr-15Nb, синтезированного при 1100 °С

В структуре порошка, полученного при 1100 °С с нулевым временем выдержки (рисунок 3.2, а) и плотности шихты 1,4 г/см³, доминирует α -Ti. Кроме того, все еще остаются α -Zr и Nb, и наблюдается небольшое количество β -фазы. Однако количество β -фазы резко возросло в 7 раз с 10 до 70 % об. в течение первых

2 ч воздействия за счет растворения Zr и Nb в Ti с образованием β -Ti и далее остается практически постоянным до 6 ч.

Из литературы известно, что в многокомпонентных системах, например Ti-Zr-Nb [95], скорость диффузии зависит от химического состава, в частности от градиента состава, согласно второму закону Фика. Поэтому, вероятно, в нашем случае после 4 ч выдержки при 1100 °C достигается динамическое квазиравновесие между составами фаз внутри частиц, при котором диффузия начинает замедляться. Для ускорения диффузии в твердом состоянии необходима дополнительная сила, обеспечиваемая увеличением температуры обработки, что наблюдалось в настоящем исследовании, и будет обсуждаться ниже (рисунке 3.3).

Интересным образом влияет прессование шихты на фазовый состав порошка Ti-18Zr-15Nb, полученного при 1100 °C (рисунок 3.2, б). Без выдержки основными компонентами являются α -Ti с небольшим содержанием оксидов Ti₂O₃, ZrO₂ (примерно по 10% объема для каждого оксида) и восстановленных металлов α -Zr и Nb (по 15-20% объема каждого металла). Искомой фазы β -Ti выявлено не было. Однако при увеличении времени выдержки более 1 часа при 1100 °C, β -фаза становится преобладающей, а оксиды и восстановленные металлы исчезают. Увеличение времени выдержки до 6 часов практически не влияет на увеличение содержания β -фазы: уже после 2-часовой выдержки достигается максимальное содержание β -фазы при температуре 1100 °C.

При температуре синтеза 1200 °C (рисунок 3.3), основной фазой сразу становится фаза на основе твердого раствора β -Ti (55-65% объема) независимо от условий уплотнения шихты. Количество, которого монотонно увеличивается с увеличением времени выдержки и достигает 95 % после 12-часовой выдержки. Однако после длительной выдержки порошок все еще содержит α -Ti, а однофазная структура β -фазы согласно результатам рентгенофазового анализа не наблюдалась (рисунок 3.3).

Проекстрополировав полученную зависимость для обеих плотностей шихты получаем значение времени выдержки для получения ~ 100 % β -Ti в структуре, находящееся в пределах 14,5–15 часов. В то же время, для формирования одно-

фазной структуры необходимо проведение процесса консолидации, включающего вакуумное спекание при высоких температурах на протяжении нескольких часов.

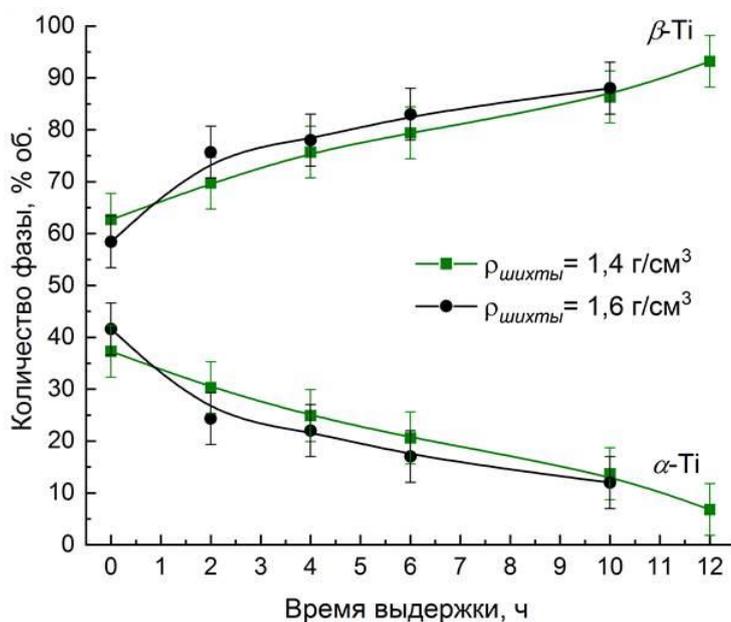


Рисунок 3.3. Кинетика прироста β-фазы при температуре восстановления 1200 °C

Проанализировав полученные результаты, можно сделать вывод о том, что дополнительное прессование оксидной шихты значительного влияния на формирование фазы на основе β-Ti не оказывает. Можно утверждать, что незначительное повышение плотности шихты при изменении нагрузки с 0,7 до 56 МПа (~ 14 %) не влияет на скорость формирования β-фазы. Наиболее оптимальные условия для получения сплава Ti-18Zr-15Nb включают температуру 1200 °C и выдержку не менее 12 часов. После такого режима продукт состоит почти на 100 % из β-твердого раствора.

Чтобы объяснить, почему при температуре синтеза 1100 °C наблюдается застой в росте β-фазы была проанализирована микродеформация решетки β-фазы (рисунок 3.4, а). При этом предположение о том, что размер кристаллов не влияет на ширину линии, принято с учетом размера порошка, который в среднем составляет более 2 мкм. Поэтому учитывается лишь влияние химической неоднородности на деформацию кристаллической решетки, приводящую к уширению линии. Таким образом, деформация решетки определяется различными ковалентными атомными радиусами Ti, Zr и Nb, которые составляют 1,467, 1,597 и 1,456 Å соот-

ответственно в приближении ОЦК-решетки с координационным числом 12 по Полингу [96] и равномерность их распределения.

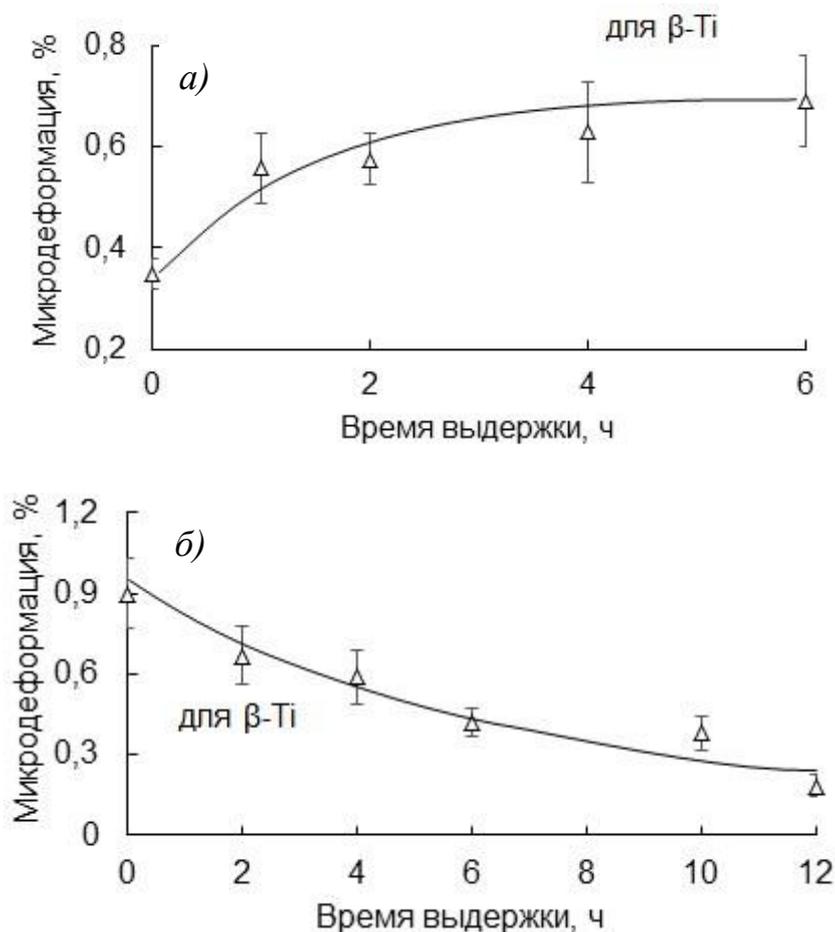


Рисунок 3.4. Микродеформация решетки при температуре синтеза 1100 °С и 1200 °С.

При нулевой выдержке при 1100 °С (рисунок 3.4, а) наблюдается наименьшее значение микродеформации, что свидетельствует о начале образования β -фазы, а достаточной неоднородности еще нет. С увеличением времени выдержки величина микродеформации увеличивается из-за насыщения β -фазы Nb и Zr, что приводит к неравномерному распределению этих элементов внутри фазы. Дальнейшее увеличение времени выдержки способствует диффузии этих элементов, которая, вероятно, достигает максимума. Возможно, значительное увеличение времени выдержки при 1100 °С может вызвать дальнейшее взаимодействие компонентов, а при образовании β -фазы гомогенизация приведет к параболическому характеру кривой деформации решетки с ее падением до меньших значений, как было показано при синтезе 1200 °С (рисунок 3.4, б).

При 1200 °С и нулевой выдержке β -фаза проявляет наибольшую величину микродеформации, что объясняется неравномерным распределением компонентов за счет диффузии в β -фазе. С увеличением времени выдержки микродеформация уменьшается и в конечном итоге падает до 0,18 %, что является типичным значением для кристаллических отожженных сплавов. Падение микродеформации можно объяснить следующим: мелкие частицы, в нашем случае титана, насыщаются другими элементами быстрее, чем крупные частицы, и внутри этих мелких частиц происходит гомогенизация, вызывающая падение микродеформации. Другими словами, имеют место два разных конкурирующих процесса. С одной стороны, насыщение титана Nb и Zr происходит до критической концентрации, вызывая образование β -фазы: β -твердый раствор неоднороден, что изменяет микродеформацию. С другой стороны, высокие температуры обработки вызывают снижение микродеформации за счет процессов гомогенизации. Первый случай преобладает при 1100 °С, второй - при 1200 °С.

Одновременно происходит диффузия в крупных частицах с последующей гомогенизацией, что приводит к дополнительному уменьшению микродеформации. Чем больше частиц, где происходит гомогенизация, тем ниже значение микродеформации. По логике вещей, за этим объяснением должно последовать монотонное увеличение количества β -фазы, что и наблюдалось в нашем случае (рисунок 3.4, б). Аналогичные процессы протекают и при 1100 °С, но необходима более длительная выдержка.

На рисунке 3.5 показано сравнение распределения элементов порошков с разными значениями микродеформации. Картирование химического состава порошка, синтезированного при 1100 °С, с выдержкой 6 ч, показало, что Ti, Zr, Nb имеют крайне неоднородное распределение в частицах порошка, что подтверждается EDS-анализом (рисунок 3.5, а, б), при этом наблюдается сильная микродеформация решетки (рисунок 3.4, а,).

В соответствии с низким значением микродеформации порошок сплава полученный по режиму 1200 °С в течение 12 ч должен демонстрировать относительно равномерное распределение элементов внутри частиц, что показано на ри-

сунке 3.5, в. Однако, EDX-анализ (рисунок 3.5, з) показал, что встречаются частицы с отклонением от среднего химического состава $Zr \approx 18$, $Nb \approx 15$ % ат. (спектр 5).

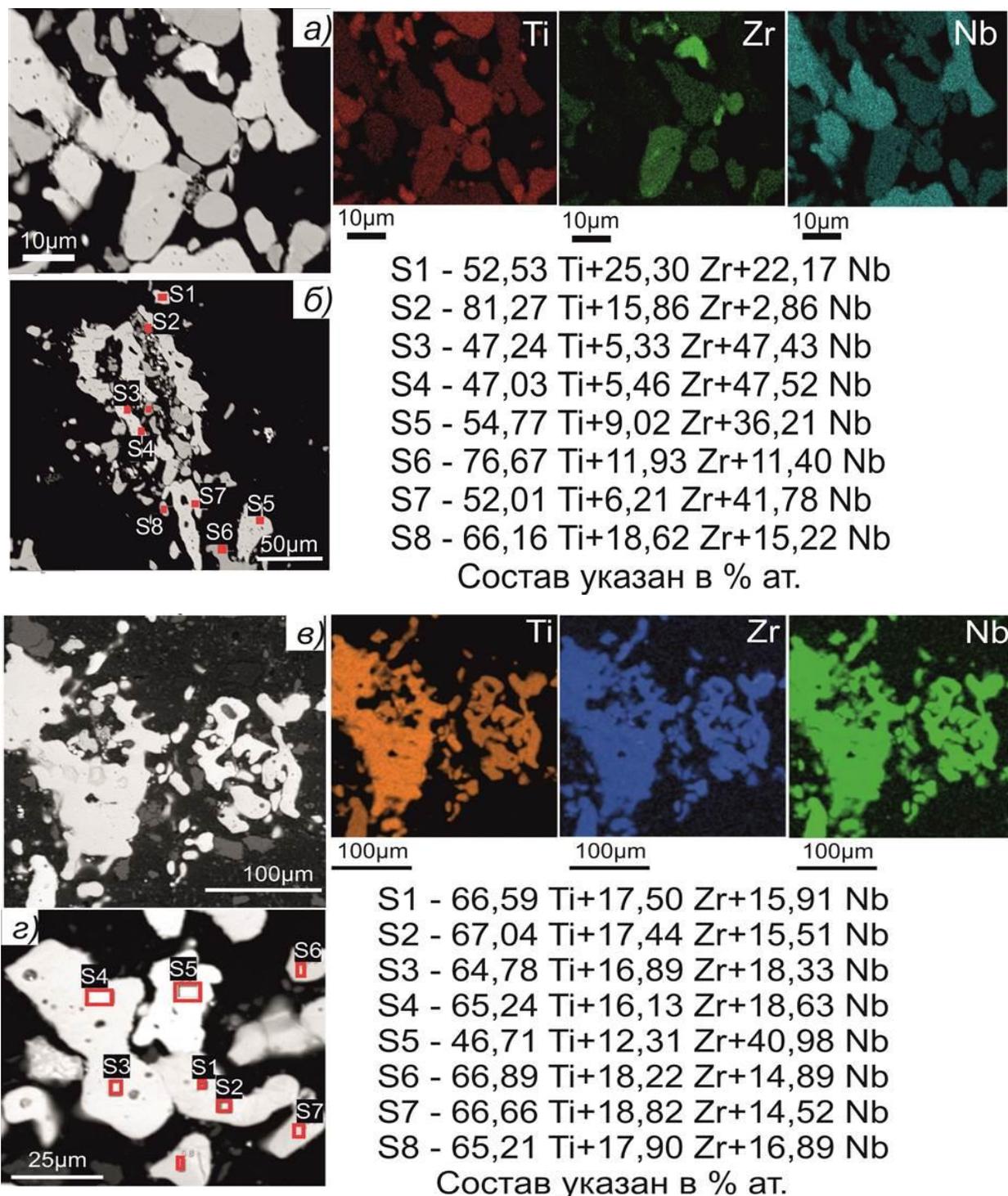


Рисунок 3.5. Результаты ЭДС-анализа порошков ($\rho_{\text{шихты}} = 1,4 \text{ г/см}^3$), синтезированных при различных режимах: а), б) 1200 °С, 12 ч и в) 1100 °С, 6 ч.

Разница максимальной и минимальной концентрации Ti в порошке составляет 21 % ат., а концентраций Zr и Nb составляет 7 и 27 % ат. Тем не менее, в отдельных частицах наблюдается равномерное распределение элементов (спектры 1, 2, а также 6, 7, 8 на рисунке 3.5, г) благодаря выравнивающей диффузии компонентов внутри порошка. Следовательно, процессы гомогенизации ограничиваются отдельными частицами, поскольку перенос Ti, Zr и Nb через жидкий кальций не происходит из-за их незначительной растворимости.

В качестве критерия оценки равномерности распределения элементов приняли отношение размаха концентраций Ti, Zr и Nb ($\Delta C = C_{\max} - C_{\min}$) к средней концентрации элементов (\bar{C}) (рисунок 3.6).

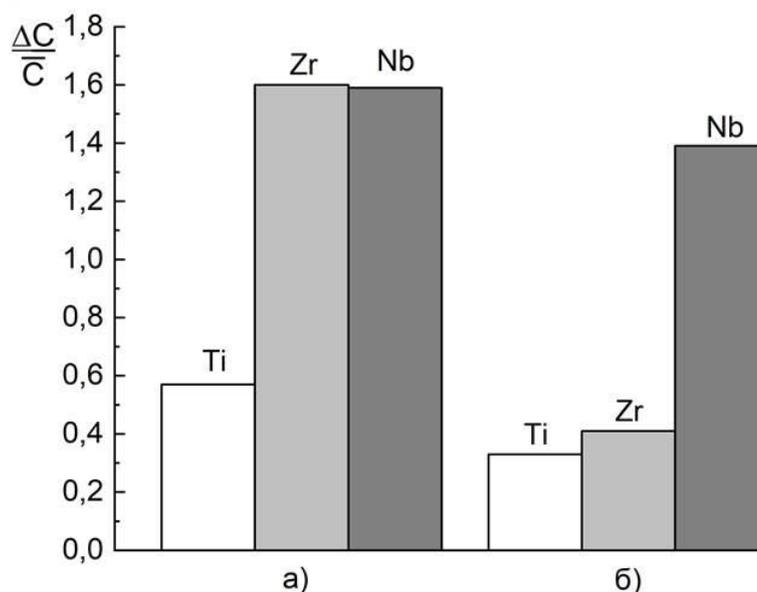


Рисунок 3.6. Однородность порошка при температурах синтеза: а) 1100 °С, б) 1200°С,

Порошок, полученный при 1100 °С с выдержкой 6 часов, характеризуется неоднородным распределением Zr и Nb. Увеличение температуры до 1200 °С и времени синтеза до 12 часов способствует гомогенизации, однако неоднородность по Nb сохраняется, что, скорее всего, связано с его высокой температурой плавления и как следствие, низким коэффициентом диффузии.

Аномальная кинетика роста β-фазы при температурах восстановления выше 1100 °С (рисунок 3.2), вероятно, связана с выделением тепла в ходе реакции восстановления. В работе [97] сообщается, что при кальциетермическом восстанов-

лении оксида TiO_2 в районе температур 1050 - 1100 °C наблюдается сильный экзотермический эффект. Такое химическое тепло может дополнительно разогревать шихту, тем самым способствуя ускорению реакции синтеза β -фазы. Известно, что в СВС-синтезе есть способ изготовления сплавов у которых экзотермический эффект низкий – это термически-сопряжённые реакции. То есть когда в процессе СВС-синтеза собственной теплоты выделяемой при горении смеси недостаточно для сплавообразования, то тогда в эту систему дополнительно вводят реакцию с высоким экзотермическим эффектом, которая выступает в роли донора. Например, реакция $Ti + C \rightarrow TiC + Q\uparrow$ выступает дополнительным поставщиком тепла при изготовлении композита на основе сплава $CoCrFeNiMn$ при СВС-синтезе [98,99]. При образовании карбида TiC выделяется такое количество тепла, которое способно расплавить все элементы входящие в состав сплава $CoCrFeNiMn$. В гидридно-кальциевом синтезе таким источником тепла может являться реакция $TiO_{2\text{ тв}} + 2Ca_{\text{жид}} \rightarrow Ti_{\text{тв}} + 2CaO_{\text{тв}} + Q\uparrow$. Поскольку β -твердый раствор с большей вероятностью образуется в результате диффузии в твердом состоянии, он не может принести достаточно тепла, чтобы обеспечить быстрое образование β -фазы. В нашем случае дополнительным источником тепла могла бы быть реакция $TiO_2\text{ твердый} + 2Ca\text{ жидкий} \rightarrow Ti\text{ твердый} + 2CaO\text{ твердый} + Q\uparrow$ или аналогичные реакции восстановления Zr и Nb жидким Ca .

Чтобы доказать гипотезу о том, что образование β -фазы определяется диффузией в твердом состоянии, кинетика роста β -фазы при 1200 °C проанализирована с помощью графических методов, как показано на рисунке 3.7. Считается, что зародышеобразование будет контролироваться диффузией в твердом состоянии, если увеличение количества фазы пропорционально квадратному корню из времени воздействия [100,101]. На рисунке 3.7, *a* показана прямая зависимость между количеством β -фазы и квадратным корнем из времени синтеза, что означает, что β -фаза образуется по механизму твердотельной диффузии. Далее, углубляясь в механизм диффузии, можно обсудить и некоторые другие модели диффузии. Šesták J. и Berggren G. обобщают и описывают разнообразие законов кинетики твердофазных реакций [102], которые можно использовать в настоящей работе. На ри-

сунке 3.7, б), в) показана зависимость α (степени превращения - объемной доли целевой фазы) от времени выдержки при температуре обработки 1200 °С.

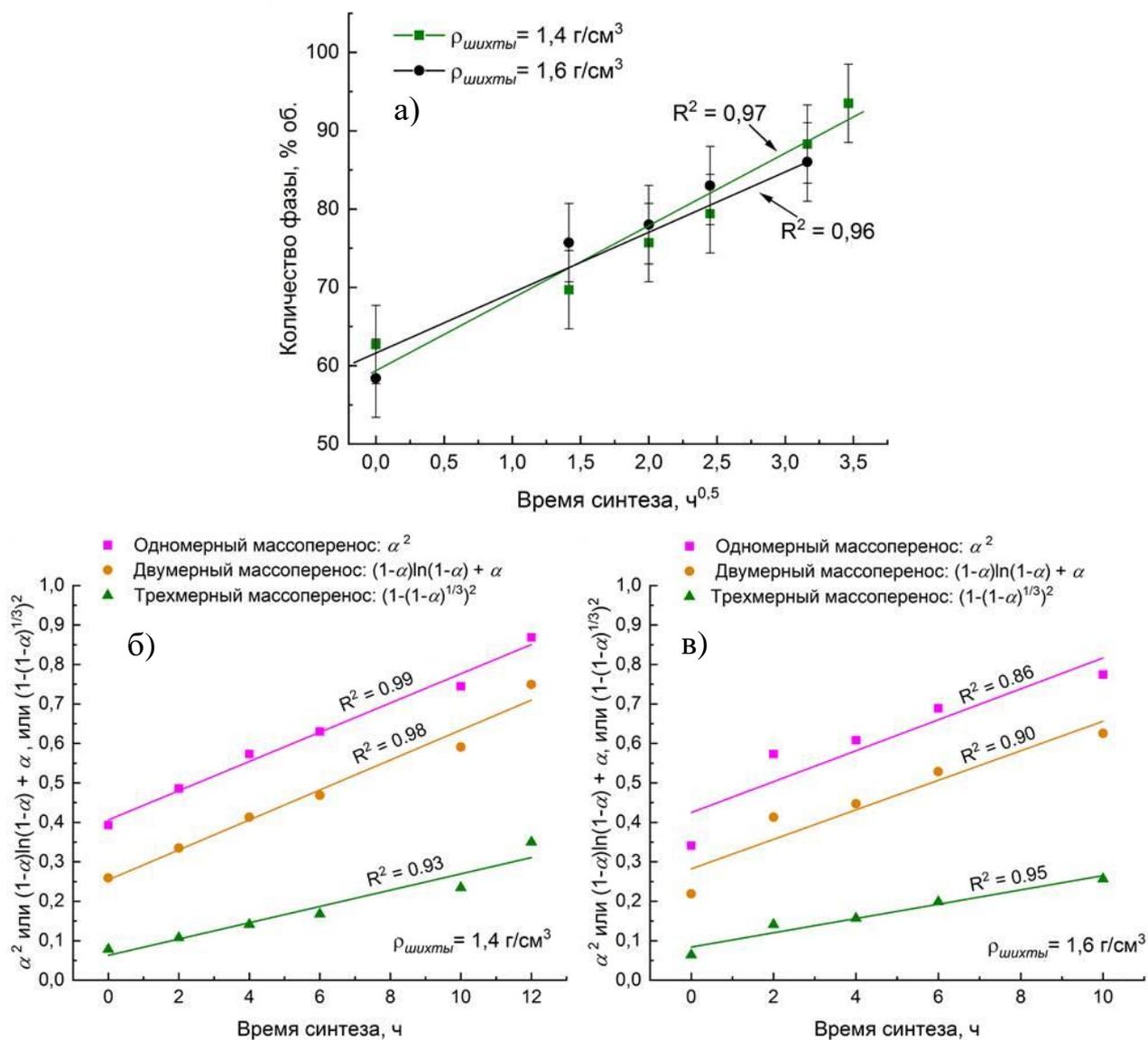


Рисунок 3.7. Интерпретация экспериментальных данных для порошков, полученных при 1200 °С: зависимость количества β -фазы от корня квадратного из времени восстановления при 1200 °С (а); зависимость между степенью превращения α и временем выдержки с различной плотностью шихты: б) $\rho_{\text{шихты}} = 1,4 \text{ г/см}^3$, в) $\rho_{\text{шихты}} = 1,6 \text{ г/см}^3$

Видно, что существуют три различных закона интерпретации механизма переноса: одномерный, двумерный и трехмерный процессы переноса. Одномерный процесс означает диффузию в предположении плоской сплошной поверхности, что может означать одностороннюю диффузию, подобную той, которая наблюдается в диффузионных парах. Двумерный механизм подразумевает диффузию атомов по поверхности частицы. Трехмерный механизм соответствует объемной диффузии в предположении сферической формы. Показано, что для по-

рошка с плотностью шихты $1,4 \text{ г/см}^3$ (рисунок 3.7, б) образование β -фазы подвержено двум различным механизмам: одно- и двумерному механизмам переноса, которые могут протекать одновременно или друг за другом ($R^2 = 0,98 - 0,99$). В случае порошка с плотностью шихты $1,6 \text{ г/см}^3$ трехмерный массоперенос более точно соответствует экспериментальным данным ($R^2 = 0,95$) (рисунок 3.7, в), вероятно, за счет того, что прессование обеспечивает более плотный контакт между компонентами.

Количественная оценка влияния каждого параметра обработки при гидридно-кальциевом синтезе сплава Ti-18Zr-15Nb осуществлялась регрессионным анализом. С помощью статистического программного обеспечения Minitab 21 был использован метод прямого выбора с проверкой, в результате которого была получена следующая регрессионная модель:

$$Q_{\beta} = -234.7 + k_1 \square T + k_2 \square \tau \quad (1)$$

где Q_{β} -количество β -фазы, % об.; T - температура синтеза, °C; τ - время выдержки $k_1 = 0,2588 \text{ \% об/ } ^\circ\text{C}$, $k_2 = 1,095 \text{ \% об/ч}$,

Как показано в регрессионной модели, прессование исключено из модели, поскольку оно имеет низкую значимость $P = 0,1$, установленного для текущего регрессионного анализа. P -значения для параметра температуры и константы меньше 10^{-3} , но для параметра времени выдержки он довольно высок и оцениваются как 0,065, что может быть принято в модели только для уровня достоверности 90%. Коэффициенты дисперсии для обоих параметров модели составляют 1,03, что близко к 1 и означает, что между ними нет корреляции. Более того, стандартизированные остатки подчиняются нормальному закону распределения (рисунок 3.8), который с учетом вышеупомянутых параметров показывает достоверность модели. Значения F , которые показывают влияние каждого параметра, составляют 197,49 и 3,59 для температуры и выдержки, соответственно. Следовательно, температура оказывает более существенное влияние на модель, чем выдержка.

Скорректированный R -квадрат для разработанной модели составляет 83,3 %, что является довольно высоким значением и означает, что 83,3 % изменения

количества β -фазы может быть описано изменением температуры и выдержки в модели с учетом влияния двух предикторов в модели.

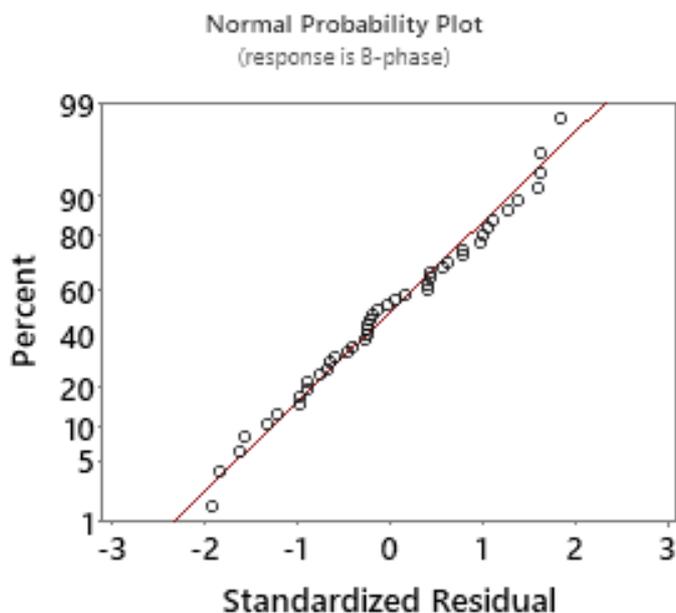


Рисунок 3.8 – График нормальной вероятности стандартизированных остатков для разработанной модели

Таким образом, по уравнению (1) можно рассчитать такую температуру восстановления (T), при которой можно будет получить порошок Ti-18Zr-15Nb со 100 %-ым содержанием искомой фазы. В качестве граничных условий примем: время выдержки (τ) 12 часов. Такая оценка даёт $T = 1242$ °С, что хорошо сходится с настоящими экспериментальными данными (рисунок 3.3). Вероятно, всё это свидетельствует о том, что механизм сплавообразования Ti-18Zr-15Nb определен верно и допускается использование данного метода расчёта количества фазы β -Ti.

3.2. Свойства гидридно-кальциевого порошка сплава Ti-18Zr-15Nb

Морфология получаемых порошков также несет представление о реализации того или иного механизма образования сплава. Известно [103], что если компоненты сплава, получаемого гидридно-кальциевым восстановлением, хорошо или полностью растворимы в жидком кальции (от избытка восстановителя), то формируются частицы с глобулярной (почти сферической) формой. Например, это происходит для случая гидридно-кальциевого синтеза NiAl и Ni₃Al (рисунок 3.9).

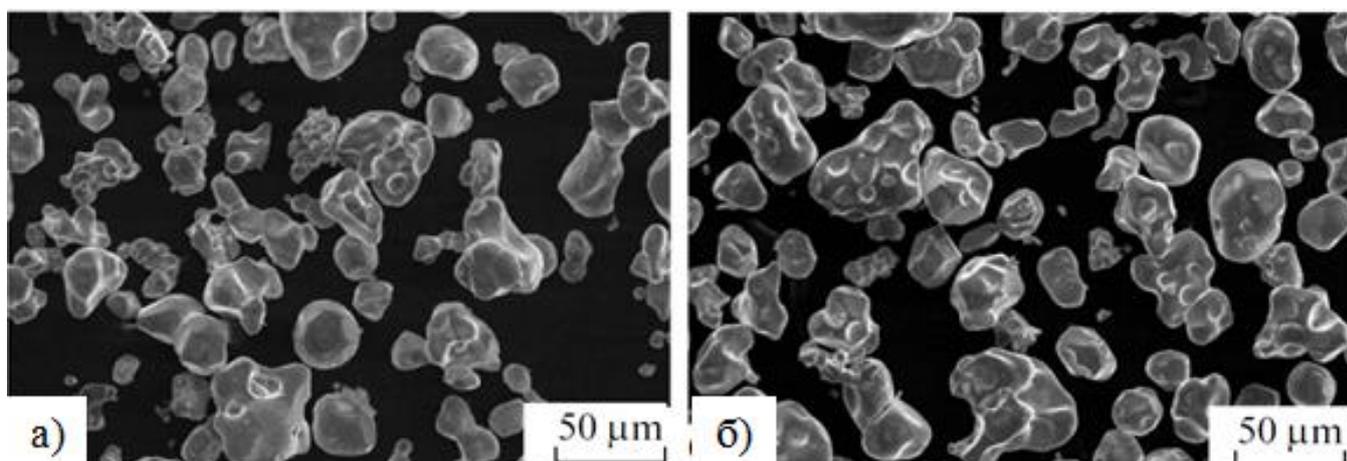
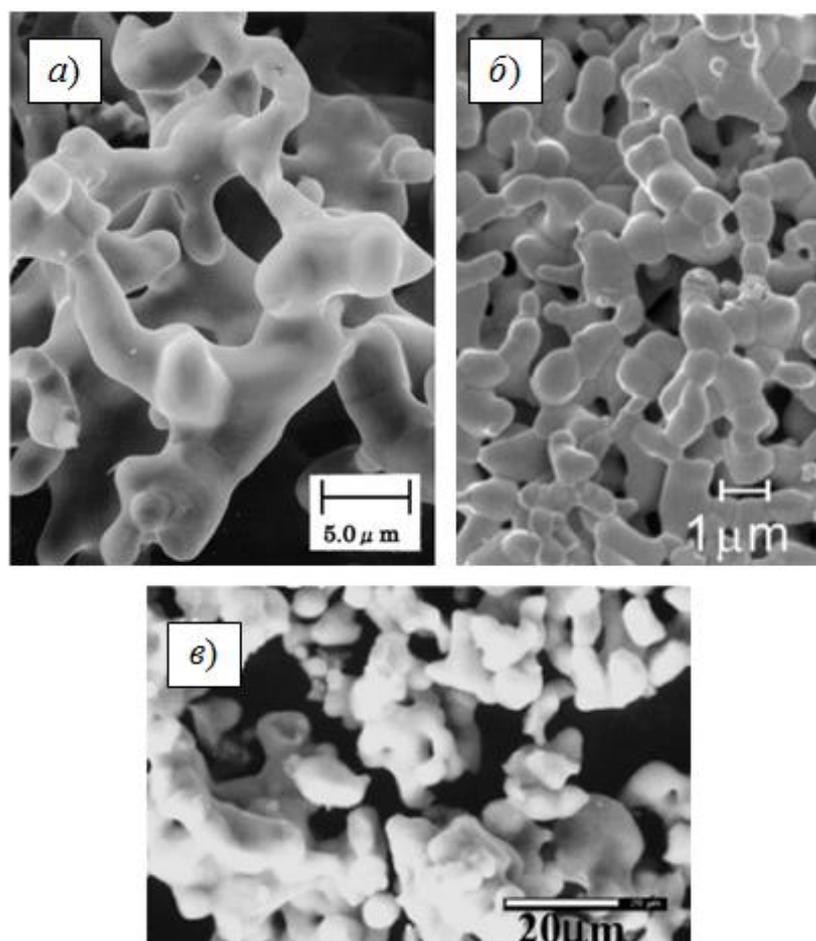


Рисунок 3.9. Морфология частиц NiAl (а) и Ni₃Al (б), синтезированных гидридно-кальциевым методом с избытком восстановителя 20 % [103].

Очевидно, что образование глобулярной формы происходит из-за перекристаллизации Ni и Al через расплав жидкого Ca, так как синтез происходит ниже температуры плавления сплавов Ni₃Al и NiAl. Растворимость Ni в Ca_ж находится на уровне 45 % при температуре 1200 °C [104], Al – неограниченно растворим [105].

В то же время, если все элементы или какой-то основной элемент, входящий в состав сплава не растворяются в жидком Ca, то порошки характеризуются сложной, губчатой формой частиц. К таким элементам относятся Ti, Zr и Nb из которых состоит сплав [85,106,107]. Из работ [108-110], известно, что при кальциетермическом восстановлении порошки Ti, Zr и Nb обладают сложным губчатым строением частиц (рисунок 3.10). Соответственно, чтобы при образовании сплава сохранялась морфология исходных восстановленных металлов взаимодействие составляющих элементов должно протекать в твердой фазе.

Соответственно, для дополнительного подтверждения теории о диффузионном механизме синтеза сплава Ti-18Zr-15Nb в условиях гидридно-кальциевого восстановления проследили эволюцию морфологии и размерных параметров порошка сплава Ti-18Zr-15Nb для плотности шихты 1,4 г/см³, полученных при температурах восстановления 900 – 1200 °C с выдержкой 0 и 6 ч.



**Рисунок 3.10 – Морфология кальциетермических порошков:
а) Ti; б) Nb; в) Zr [108-110].**

При синтезе при температуре 900 °С без выдержки порошок сплава содержит частицы исходных оксидов TiO_2 , ZrO_2 и Nb_2O_5 , отличающиеся по морфологии. В материале присутствуют как частицы Nb_2O_5 с регулярной геометрической формой, так и частицы TiO_2 и ZrO_2 с неправильной формой и разветвленной поверхностью. Гранулометрический анализ показал, что размер частицы характеризуется бимодальным распределением – помимо основной фракции наблюдается фракция, скорее всего, порошка Nb_2O_5 , со средним размером порошка – 0,4 мкм (рисунок 3.11). Основная фракция имеет логнормальное распределение - в полулогарифмических координатах кривая распределения почти симметрична.

Губчатая форма частиц, состоящая из мелких спеченных частиц, появляется после выдержки 6 ч (рисунок 3.11). Также присутствуют большое количество мелких частичек отдельных оксидов, не спёкшихся в агломерат из-за низкой температуры.

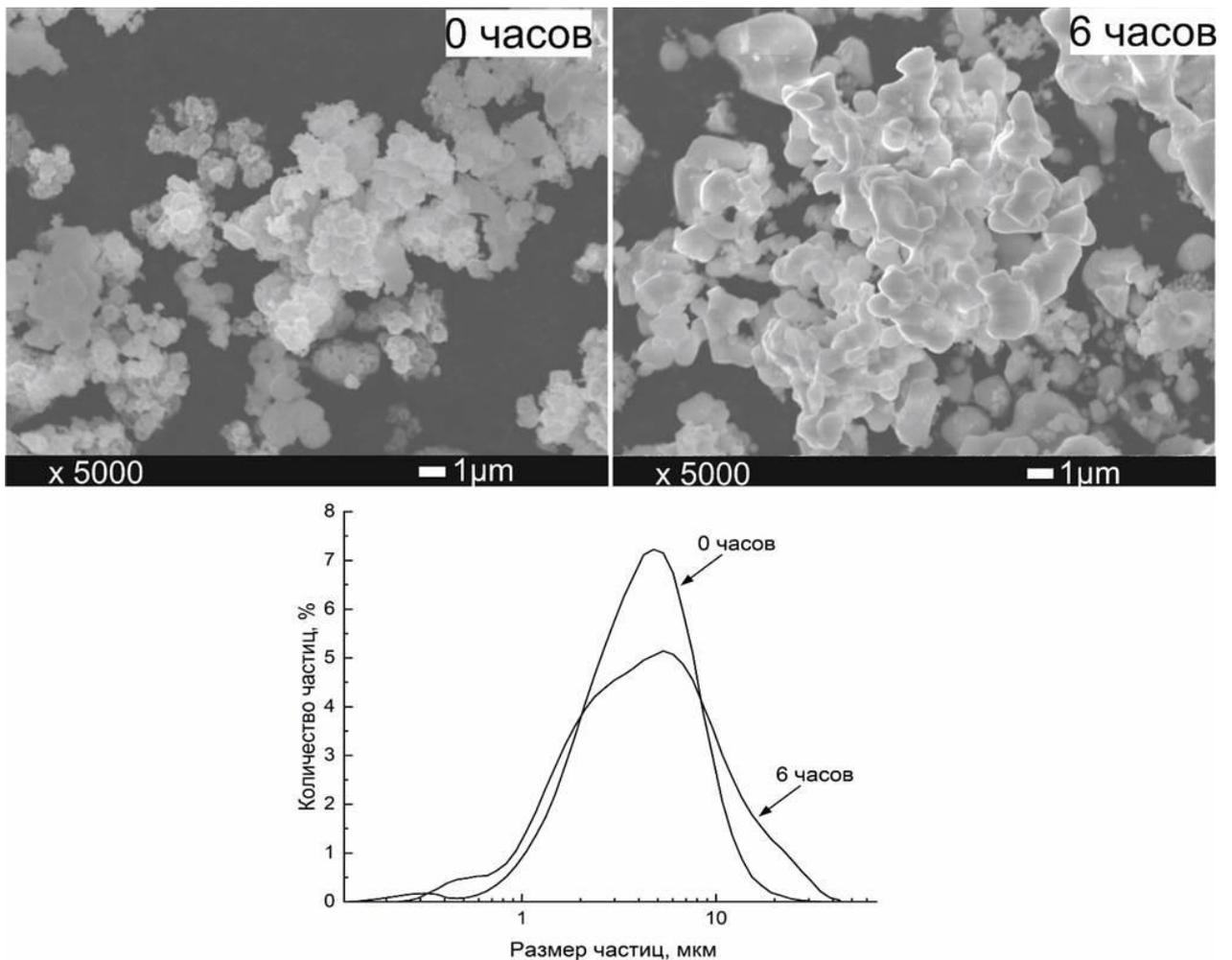


Рисунок 3.11 - Морфология порошков и распределение частиц по размерам после синтеза при 900 °С

Согласно данным рентгенофазового анализа, порошок, синтезированный при 900 °С в течение 6 ч, состоит из восстановленных металлов и оксида Ti_2O_3 . Кривая распределения частиц по размерам становится скошенной за счет интеграции с мелкочастичной фракцией.

После синтеза при 1000 °С без выдержки порошок сплава сохраняет основную морфологию исходных оксидов (см. рисунок 3.12). Однако результаты рентгеноструктурного анализа свидетельствуют о том, что в порошке уже содержится до 30 % объемных частиц $\alpha-Ti$ и Nb. При этом размер частиц практически не отличается от размеров после синтеза при 900 °С и 0 часов выдержки, а распределение размеров также обладает двойным пиком (см. рисунок 3.12). Стоит отметить, что появляется асимметрия в распределении, указывающая на формирование определенного количества крупных частиц.

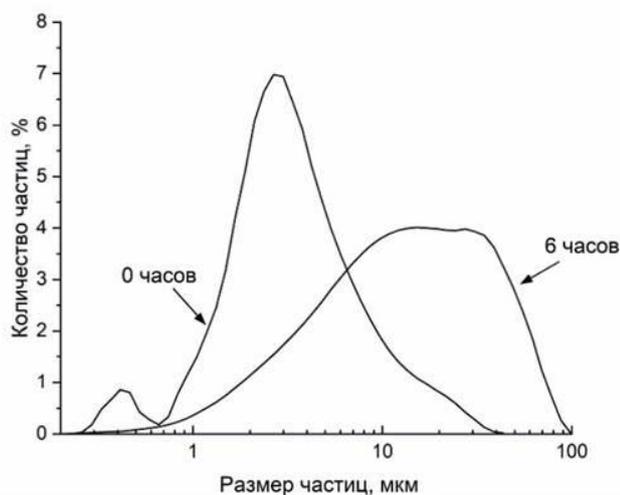
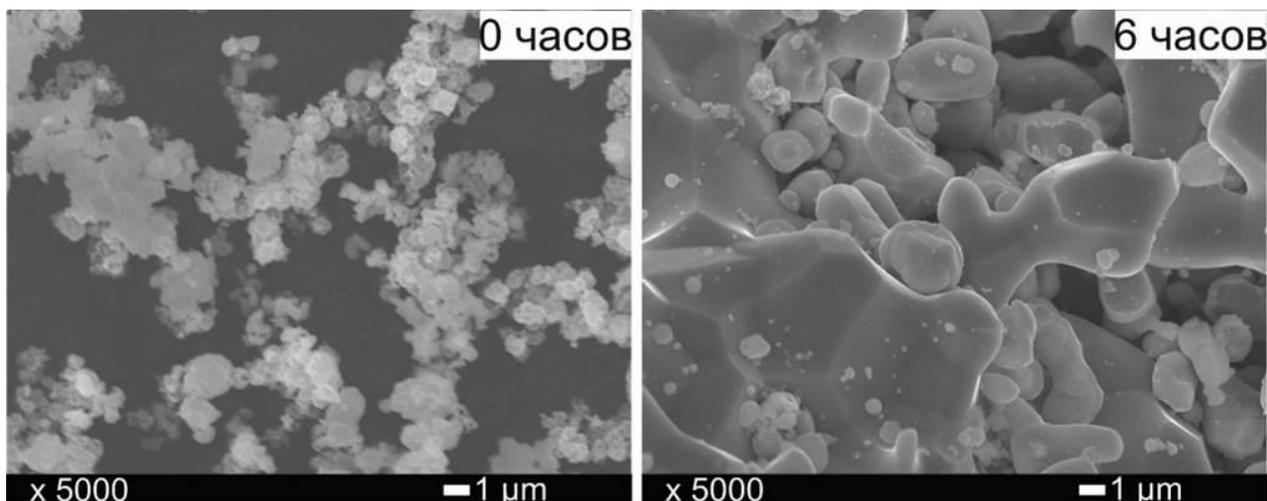


Рисунок 3.12 - Морфология порошков и распределение частиц по размерам после синтеза при 1000 °С.

Увеличение изотермической выдержки до 6 часов способствует тому, что морфология частиц порошка становится губчатой разного размера. Распределение частиц меняется, кривая становится асимметричной и скошенной в сторону мелких частиц. Кроме того, отчетливо видно, что кривая является совокупностью как минимум двух мономодальных распределений. Мультимодальный характер распределения с двумя максимумами отвечает, видимо, появлению значимого количества агрегатов частиц.

Порошки сплава, восстановленные при 1100 °С без выдержки и с выдержкой 6 ч, имеют идентичную морфологию и состоят из губчатых частиц (рисунок 3.13), но размер частиц существенно возрастает. Характер кривых распределения частиц по размерам изменяется. Если при режиме без выдержки кривая близка к симметричной, то после 6-часовой выдержки становится асимметричной с «хво-

стом» в сторону мелких частиц, что свидетельствует об увеличении доли крупных агломератов и уменьшении мелкой фракции.

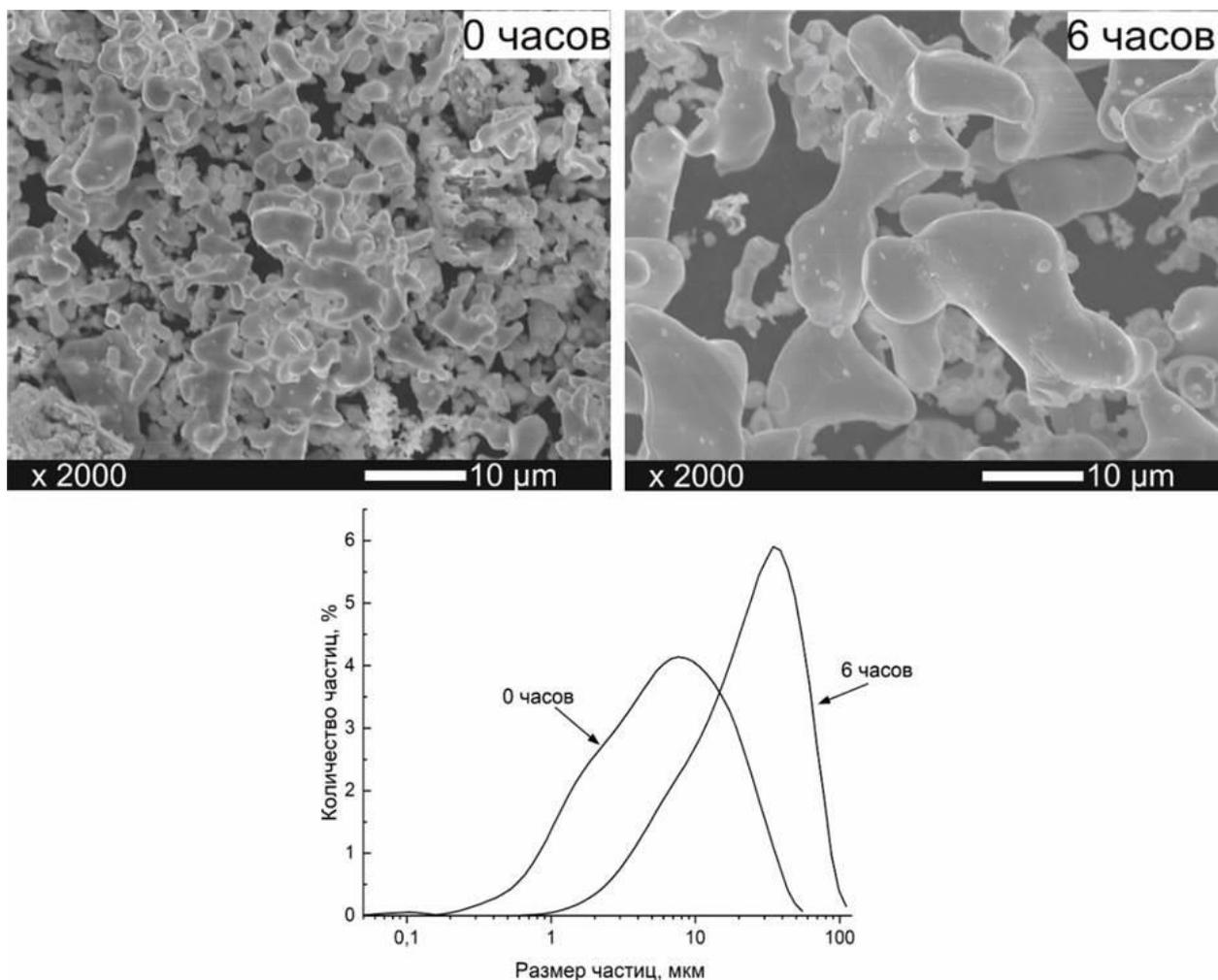


Рисунок 3.13– Морфология порошков и распределение частиц по размерам после синтеза при 1100 °С.

После восстановления при 1200 °С порошок сплава имеет крупные губчатые частицы, которые состоят из спекшихся частиц β -фазы (рисунок 3.14). Как и при температуре 1100 °С, так и при увеличении выдержки при 1200 °С доля β -фазы увеличивается за счёт уменьшения количества α -фазы без каких-либо существенных изменений в морфологии частиц. Отметим, что мелких частиц, не присоединившихся к агломератам, практически не наблюдается после 6-часовой выдержки.

Форма кривых распределения частиц по размерам при этой температуре синтеза отличается незначительно – кривые асимметричные, с «хвостами» в сторону мелких частиц. Размер и ширина частиц возрастает.

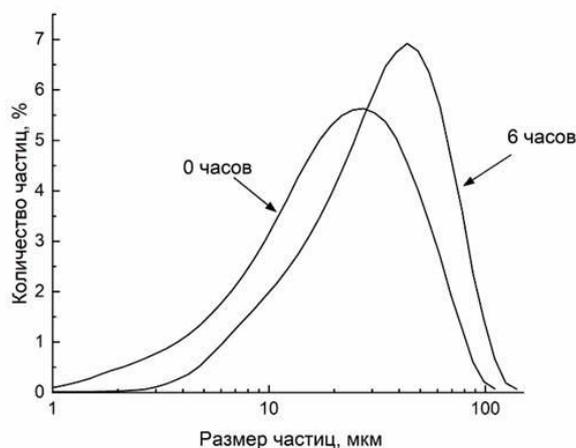
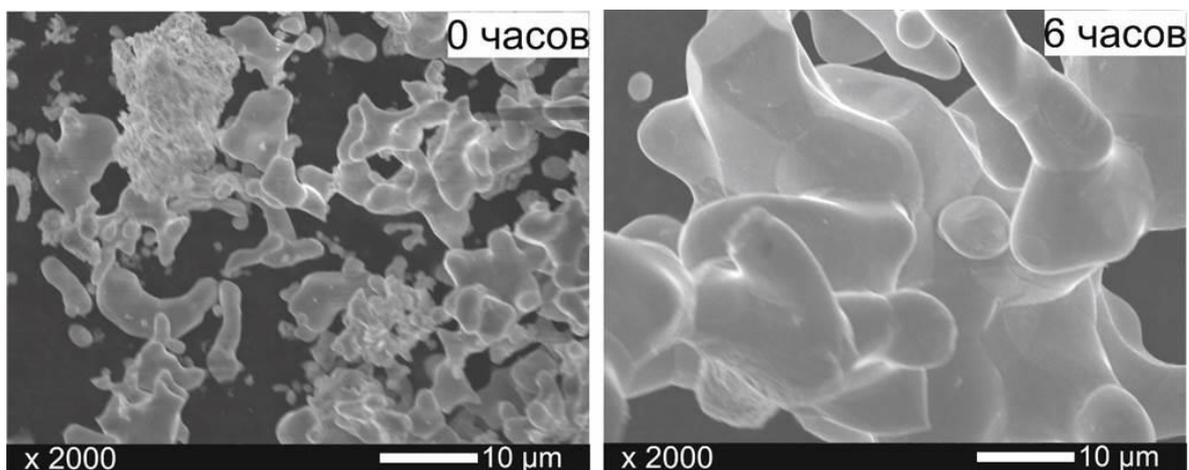


Рисунок 3.14– Морфология порошков и распределение частиц по размерам после синтеза при 1200 °С.

Частиц менее 1 мкм не наблюдается. Распределение становится мономодальным, но несимметричным в полулогарифмических координатах. Статистические данные об изменении размера частиц и характеристик функции распределения приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 - Статистические данные функции распределения частиц по размерам

Статистические параметры	Режимы синтеза							
	900 °С		1000 °С		1100 °С		1200 °С	
	0 ч.	6 ч.	0 ч.	6 ч.	0 ч.	6 ч.	0 ч.	6 ч.
Сред. арифметическое знач., D_{cp} , мкм	3,7	3,9	3,1	11,6	5,2	19,9	17,4	28,1
Сред. геометрическое знач., медиана $D_{мб}$, мкм	3,9	4,0	2,9	12,8	5,7	23,3	19,7	31,6
Мода $D_{мод}$, мкм	4,2	5,4	2,7	13,6	6,8	34,5	27,3	43,5
Ширина распределения, w , мкм	30,4	38,4	38,3	86,8	48,7	98,1	97,8	123
D_{min} , мкм	0,21	0,26	0,36	0,23	0,16	0,16	0,18	1,00
D_{max} , мкм	30,6	38,7	38,7	87	48,9	98,3	98	124

Полученные экспериментальные данные показали, что средний размер частиц порошка возрастает по мере увеличения продолжительности и температуры синтеза. Вместе с изменением размеров изменяется состав и морфология синтезированных порошков. Анализ влияния температурно-временных параметров обработки позволил выявить три стадии получения синтезированных порошков и предложить соответствующую схему эволюции продуктов синтеза (рисунок 3.15).

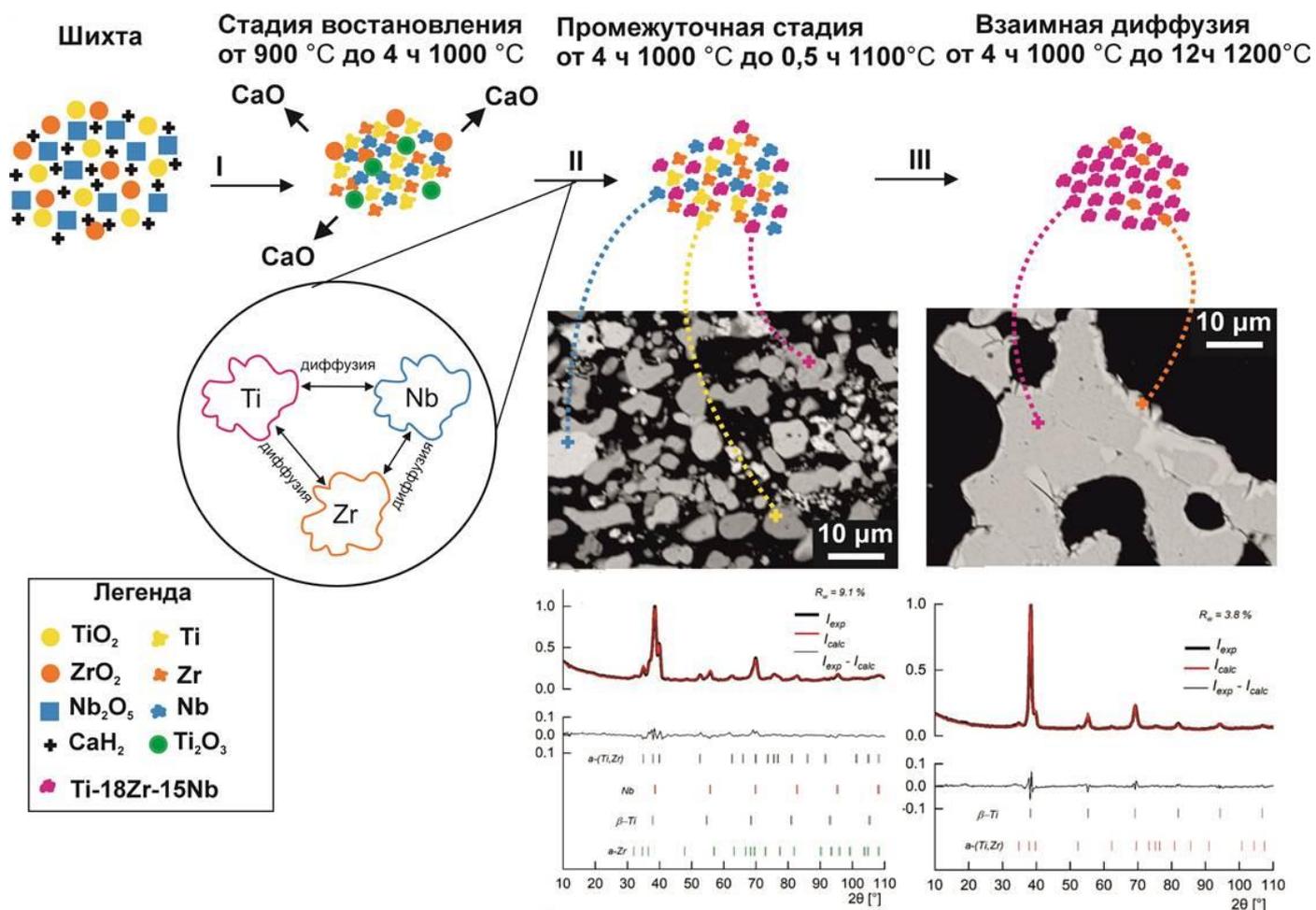


Рисунок 3.15 – Схема образования частиц сплава Ti-18Zr-15Nb в условиях гидридно-кальциевого восстановления TiO_2 , ZrO_2 и Nb_2O_5

Первая стадия – до 6- часовой выдержки при 900 °C и до 4 часов при 1000 °C.

На этой стадии в шихте сохраняются оксиды металлов. Морфология порошка изменяется мало, средний размер частиц порошка остается небольшим (табл. 3), а характер их распределения по размерам близок к симметричному в полулогарифмических координатах (рисунок. 3.9 и 3.10). Это подтверждается близостью

среднеарифметического, медианного и модального размеров частиц (табл. 3). Ширина распределения также меняется незначительно.

На этом этапе реакция синтеза и скорость роста частиц контролируется процессами на границе раздела фаз - восстановительными реакциями на поверхности оксидов, контактирующих с жидким расплавом кальция. Взаимная диффузия элементов незначительна и образования β -фазы не наблюдается.

Вторая стадия – 1000 °С с выдержкой от 4ч до 1100 °С с выдержкой 0,5 ч
С 4-ч выдержки при 1000 °С рентгенофазовый анализ показывает появление β -фазы, количество которой растет до 10% при 6 часах. Это свидетельствует о постепенном развитии взаимной диффузии компонентов. Уже после 4 часов синтеза при 1000 °С процесс восстановления металлов заканчивается – порошок не содержит оксидов. Средний размер частиц увеличивается также, как и ширина распределения w . Рост ширины распределения означает увеличение различий в условиях образования частиц. Вид функции распределения становится асимметричным с отрицательной асимметрией, когда средний размер частиц меньше медианного и меньше модального: $D_{cp} < D_m < D_{mod}$. Вместе с тем, обнаруженная мультимодальность логнормального распределения частиц после 6 часов выдержки показывает, что в формирование случайной величины – размера частиц – вносят вклад различные процессы. Появляются агломераты значительной величины, но большее количество частиц сохраняют индивидуальность. Таким образом, на второй, промежуточной стадии синтеза одновременно происходит совокупность процессов - завершается восстановление металлов из оксидов, получает развитие взаимная диффузия образовавшихся компонентов, начинается агломерация частиц за счет их спекания.

Третья стадия – 1100 °С с выдержкой от 0,5ч до 1200 °С с выдержкой 12 часов.

На этом этапе доминирующей фазой становится β -Ti, доля которого достигает 70 % при 1100 °С и выдержки 6 ч и увеличивается до 95 % после синтеза 1200 °С, 12 ч.

Кривые распределения частиц по размерам на этом этапе практически одинаковы по форме (рисунок 3.11 и 3.12) и характеризуются отрицательной симметрией с «хвостами» в сторону частиц с меньшими размерами. Наблюдается увеличение среднеарифметического, медианного и модального размеров частиц, а также ширины распределения (таблица 3.2). Данные микроструктурного и электронно-микроскопического анализа показывают, что это происходит вследствие активной агломерации частиц. Образующиеся агломераты представляют собой полидисперсные системы с широким диапазоном распределения частиц по размерам, однако минимальный размер частиц существенно увеличивается, а отдельных частиц, не объединенных в агломераты, практически не остается после 12 часов при 1200 °С.

При этом возрастает гомогенность образующегося β -твердого раствора, о чем свидетельствует уменьшение микродеформации β -титана. (рисунок 3.4 б). Это показывает, что на этой стадии основным процессом, контролирующим сплавообразование, становится твердофазная диффузия.

Таким образом, отсутствие изменения морфологии синтезированных порошков дополнительно подтверждает диффузионную природу образования сплава в условиях гидридно-кальциевого восстановления смеси оксидов $TiO_2+ZrO_2+Nb_2O_5$.

3.3. Обобщение результатов синтеза сплава Ti-18Zr-15Nb

В ходе выполнения исследований представленных в третьей главе диссертации была проведена обширная работа по выявлению воздействия различных факторов на процесс сплавообразования сплава Ti-18Zr-15Nb при гидридно-кальциевом синтезе. По результатам фазового состава порошков, полученных по режимам показанным в таблице 3.1, а также количественной оценки каждого параметра обработки при гидридно-кальциевом синтезе сплава Ti-18Zr-15Nb построили карту обработки в виде контурного графика представленная на рисунке 3.16. Из рисунка 3.16 чётко видно, сильное влияние температуры на содержание количество β -фазы. Это полностью соответствует диффузионному механизму

сплавообразования Ti-18Zr-15Nb, характеризующемуся экспоненциальной зависимостью скорости реакции от температуры.

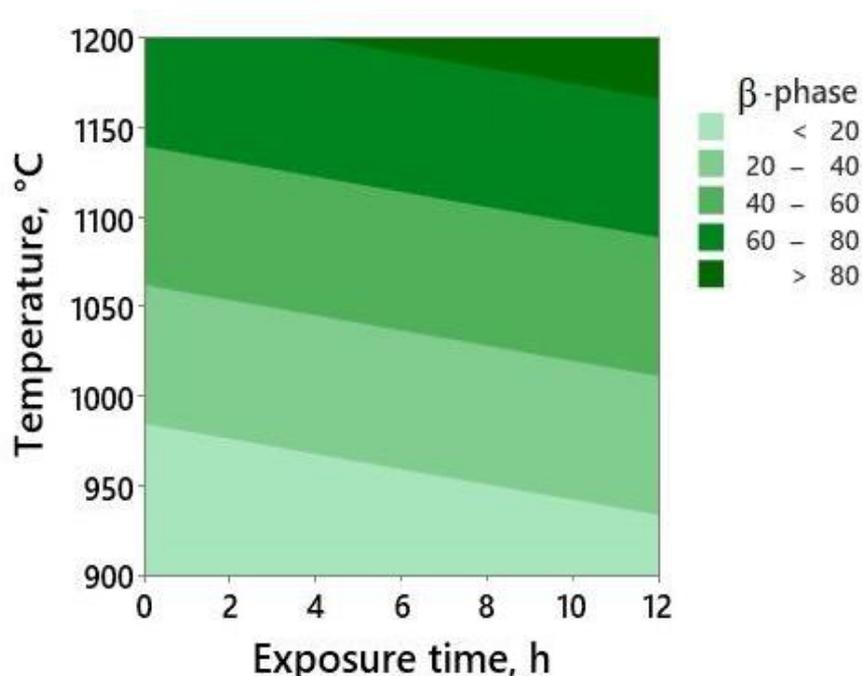


Рисунок 3.16. Зависимость времени выдержки от температуры на количество β -Ti

Экспериментальные результаты, полученные в ходе исследования, позволили выявить диффузионную природу взаимодействия между восстановленными Ti, Zr и Nb в сплаве Ti-18Zr-15Nb.

Первым шагом в процессе формирования фазы β -Ti является восстановление исходных оксидов TiO₂, ZrO₂ и Nb₂O₅ до чистых металлов. Исследования показывают, что процесс восстановления начинается при температуре 900 °C. Это является отправной точкой для реального взаимодействия металлов Ti, Zr и Nb. Согласно данным рентгеноструктурного анализа (см. рисунок 3.1), образование фазы β -Ti в синтезированных порошках происходит диффузионным путем при температурах выше 1000 °C. Восстановленные металлы из-за своего порошкового вида контактируют друг с другом «в точке».

Таким образом, проделанная работа позволила выявить основные (ключевые) факторы, влияющие на фазовый состав гидридно-кальциевых порошков Ti-18Zr-15Nb (см. таблицу 3.3).

Таблица 3.3 – Факторы, обеспечивающие полноту диффузионной реакции образования Ti-18Zr-15Nb в условиях гидридно-кальциевого синтеза

Факторы	Степень влияния	Пояснение
температура восстановления	высокая	скорость диффузии экспоненциально зависит от температуры. При температуре синтеза 1200 °С основное количество фазы β-Ti формируется ещё на этапе нагрева
Время восстановления	средняя	глубина диффузионного пути пропорциональна величине $\sqrt{D \cdot \tau}$, где D – коэффициент диффузии; τ – время. Выдержка позволяет с затухающей скоростью «добрать» некоторое количество фазы β-Ti, максимальный уровень которой определяется температурой
Подпрессовка шихты	низкая	Эксперименты показали, что подпрессовка шихты количественно не влияет на выход фазы β-Ti

Информация, содержащаяся в таблице 3.3, носит в некоторой степени оценочный характер. Однако, исходя из результатов экспериментов и анализа литературных источников, можно утверждать, что ранжирование и влияние каждого параметра на качество получаемого порошка Ti-18Zr-15Nb методом гидридно-кальциевого синтеза достаточно точно отражают реальную ситуацию.

В результате проведенных экспериментов по получению порошка сплава Ti-18Zr-15Nb посредством гидридно-кальциевого синтеза установлен механизм сплавообразования. А также ключевые факторы, влияющие на синтез и морфологию порошка. Согласно этому режиму в условиях опытно-промышленного производства была получена экспериментальная партия порошка массой около 10 кг.

В таблицах 3.4 и 3.5 показан химический состав порошков, по основным компонентам (Ti, Nb, Zr) и данные по содержанию примесей, соответственно.

Таблица 3.4 – Содержание Nb, Zr в порошке сплава Ti-18Zr-15Nb полученный по оптимальному режиму синтеза (1200 °С, 12 ч)

Сплав	Ti	% атомный*		% массовый	
		Zr	Nb	Zr	Nb
Ti-18Nb-15Zr	осн.	18,19	14,71	26,6	21,9

Примечание: * % ат. каждого элемента рассчитан без учёта содержания примесей

Таблица 3.5 – Содержание примесей в порошке сплава Ti-18Zr-15Nb, полученного по оптимальному режиму синтеза (1200 °С, 12 ч)

Сплав	% массовый						
	Fe	Ni	Ca	O	N	C	H
Ti-18Zr-15Nb	0,1	-	0,4	0,15	0,15	0,039	0,0045 *
BT6 (ГОСТ 19807-91)	0,60	-	-	0,20	0,05	0,10	0,015
TiNi ТУ 1-809-394-84	-	-	-	0,20	0,05	0,10	0,013

* - после вакуумного отжига 700 °С, 30 мин

Для сравнения в таблице 3.5 представлены данные по содержанию примесей в известных титановых сплавах, в том числе медицинского назначения, BT6 согласно ГОСТ 19807-91 и TiNi ТУ 1-809-394-84. Это сравнение довольно условно, однако в виду отсутствия стандартов и регламентов на данную систему допустимо, и позволит оценить качество порошковых материалов относительно литых сплавов. Видно, что экспериментальные порошки фактически полностью удовлетворяют требованиям ГОСТ 19807-91 и ТУ 1-809-394-84 с небольшим превышением по содержанию азота и довольно значительным по водороду. Содержание, которого является особенностью гидридно-кальциевого метода.

Однако в настоящей работе порошки сплавов будут подвергаться вакуумному спеканию, что должно приводить к уменьшению концентрации этих элементов.

Дифракционный спектр, снятый от исследуемого порошка Ti-18Zr-15Nb, практически полностью соответствует фазе с ОЦК решёткой (тип А2) содержание, которой соответствует 95 % β -Ti (рисунок 3.17). Также наблюдаются небольшое количество фазы на основе α -Ti

Ниже демонстрируются результаты оценки технологических свойств сплава Ti-18Zr-15Nb синтезированного по оптимальному режиму (таблица 3.6)

Таблица 3.6 – Технологические свойства сплава Ti-18Zr-15Nb синтезированного по оптимальному режиму (1200 °С, 12 ч)

Сплав	Плотность, г/см ³		Текучесть (50 г, Ø2,5 мм), с
	насыпная	после утряски	
TiZrNb	1,48	2,33	не текут

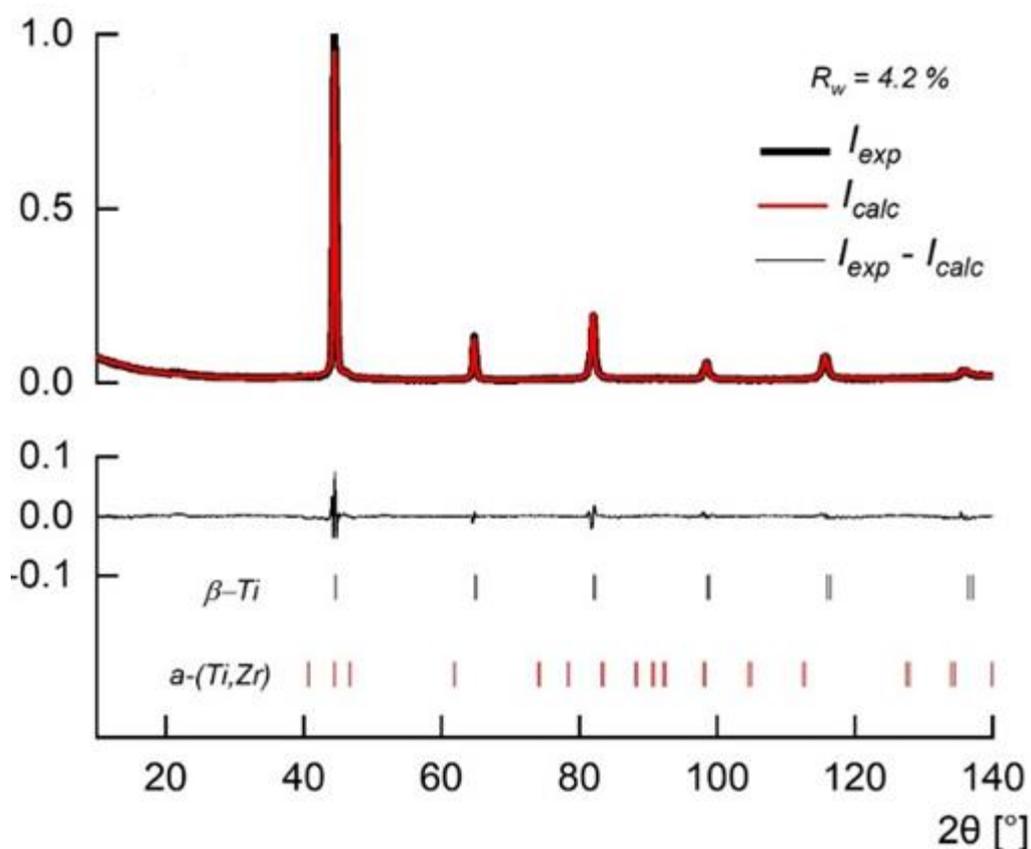


Рисунок 3.17 – Дифрактограмма порошка сплава Ti-18Zr-15Nb, полученного в результате гидридно-кальциевого синтеза 1200 °С, 12 ч

Выводы по главе:

1. Исследования показали, что с помощью гидридно-кальциевого метода возможно производить высоколегированные сплавы на основе титана, такие как Ti-18Zr-15Nb % ат., при этом отклонения в химическом составе порошкового продукта от исходного состава (шихты) минимальны.
2. Экспериментально показано, что независимо от способа уплотнения шихты процесс сплавообразования контролируется твердофазной диффузией восстановленных металлов Ti, Nb и Zr через межчастичные контакты.
3. Разработана регрессионная модель гидридно-кальциевого синтеза сплава Ti-18Zr-15Nb. Продемонстрировано влияние каждого действующего фактора: наиболее важным фактором является температура, за которым следует время выдержки. Прессование шихты является несущественным и не включается в регрессионную модель.

4. Показано, что гидридно-кальциевым восстановлением смеси оксидов TiO_2 , ZrO_2 и Nb_2O_5 формирование 100 % β -фазы возможно только при температуре не ниже 1200 °С и времени выдержки не меньше 12 ч. С ростом температуры или времени синтеза увеличивается однородность химического состава порошков Ti-18Zr-15Nb , что, например, выражается в уменьшении микродеформации решетки β -Ti.

5. Установлено, что морфология порошка сплава Ti-18Zr-15Nb , характеризуется сложным губчатым строением. Это обусловлено тем, что процесс образования β -Ti происходит в твёрдой фазе и наследует губчатую форму частиц восстановленных металлов. Однако с увеличением температуры или времени восстановления развиваются процессы спекания частиц синтезированного порошка.

6. В зависимости от температурно-временных параметров синтеза выделены три этапа эволюции порошка сплава. На первом этапе процесс синтеза контролируется процессами восстановления оксидов на границе контакта с жидким кальцием. На втором этапе наблюдали сочетание двух механизмов – восстановительные реакции и твердофазной диффузии. Третий этап синтеза контролируется диффузионными процессами в β -фазе.

4. Консолидация гидридно-кальциевого порошка сплава Ti-18Zr-15Nb

Следующим технологическим этапом является операция консолидации. Поскольку основная цель консолидации заключается в получении цельных изделий путём объединения входящих в их состав структурных элементов. Посредством компактирования осуществляется переход сыпучего порошкового тела в плотный материал. Консолидация порошка включает две основные стадии прессование и спекание.

Как правило, спекание порошков титановых сплавов осуществляют в твердой фазе, для избегания недостатков которые возникают при литье в виде ликвации. В процессе спекания могут применяться различные атмосферы, такие как инертная (аргон), восстановительная (водород) или вакуум. Важно отметить, что выбор атмосферы влияет на конечную пористость изделия. Использование восстановительной атмосферы обеспечивает более плотное спекание образцов по сравнению с инертной атмосферой. Тем не менее, газ, который остается в порах, осложняет их залечивание, вызывая газовую пористость. Наилучший результат наблюдается при спекании в вакууме за счет удаления газов и летучих примесей, что приводит к повышению плотности заготовки.

Ввиду того, полученный гидридно-кальциевым синтезом порошок Ti-18Zr-15Nb характеризуется высоким содержанием водорода, то консолидацию осуществляли по схеме – прессование + вакуумное спекание.

4.1. Прессование

Первым этапом получения компактных образцов является прессование. Были проведены эксперименты по прессованию порошка Ti-18Zr-15Nb методами одностороннего и холодного гидростатического прессования (ХГП). На рисунке 4.1 представлены результаты прессования порошка Ti-18Zr-15Nb двумя различными методами.

Ввиду отсутствия в научно-технической литературе сведений о плотности сплава с концентрацией компонентов подобной настоящим сплавам (таблица 3.4), произвели расчёт теоретической плотности. Для этого исходили из допущения,

$V_{\text{сп}} = V_{\text{Ti}} + V_{\text{Zr}} + V_{\text{Nb}}$, масса сплава также определяется суммой масс составных компонентов ($m_{\text{сп}} = m_{\text{Ti}} + m_{\text{Zr}} + m_{\text{Nb}}$). Тогда плотность трехкомпонентного сплава, можно рассчитать по формуле:

$$\frac{1}{\rho_{\text{сп}}} = \frac{X_{\text{Ti}}}{\rho_{\text{Ti}}} + \frac{X_{\text{Zr}}}{\rho_{\text{Zr}}} + \frac{X_{\text{Nb}}}{\rho_{\text{Nb}}}, \quad (4.1)$$

где $\rho_{\text{сп}}$ - плотность сплава, г/см³; ρ_{Ti} , ρ_{Zr} и ρ_{Nb} - соответственно, плотность титана, ниобия и тантала или циркония в зависимости от сплава, г/см³; X_{Ti} , X_{Zr} и X_{Nb} - соответственно, массовая доля титана, ниобия и циркония в сплаве, отн. ед. Концентрации (% масс.) основных элементов указаны в таблице 3.4.

Таким образом, расчёты, выполненные по формуле (4.1), показывают, что плотность сплава Ti-18Zr-15Nb - 5,56 г/см³.

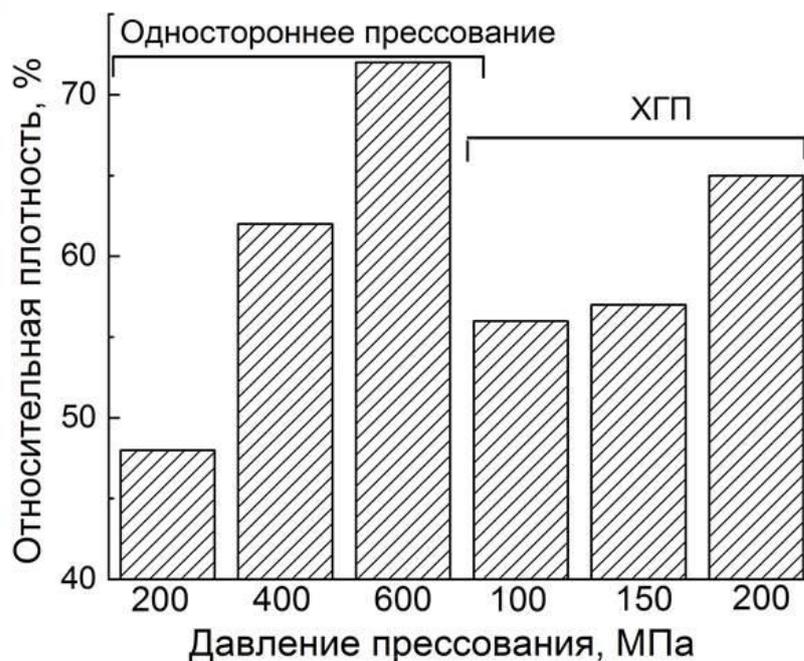


Рисунок 4.1. Влияние схемы и давления прессования на относительную плотность прессованных брикетов из сплава Ti-18Zr-15Nb ($\rho_{\text{теор}} = 5,56$ г/см³)

При повышении давления прессования как при одностороннем, так и при гидростатическом прессовании плотность материала закономерно возрастает. (рисунок. 4.1). При нагрузке одностороннего прессования 200 МПа образуются брикеты с низкой прочностью, которые легко распадаются при небольшом давлении. Увеличение давления до 400 МПа способствует увеличению прочности брикетов, кромки которых перестают осыпаться. В сравнении с односторонним прессованием, холодное гидростатическое прессование (ХГП) обеспечивает более высокую

плотность уже при давлении 100 МПа, однако прочность прессовок не достаточна для их извлечения из формы после ХГП с сохранением их целостности. Повышение давления при ХГП до 150 МПа не приводит к существенному повышению плотности заготовок, поэтому в дальнейшем использовали только прессование 200 МПа как наибольшее создаваемое установкой. Кроме того, исследования показывают [111], что при гидростатическом прессовании образуются брикеты с равномерным распределением пористости. Таким образом, оптимальным вариантом прессования является холодное гидростатическое прессование. После этого этапа формируются формовки с относительной плотностью 65%. Для дальнейшего уплотнения прессованные заготовки требуется подвергнуть спеканию.

4.2. Вакуумное спекание

Известно, что чем ближе к точке плавления основного компонента проводится спекание сплавов, тем большую плотность достигает материал. Это находится в полном согласии с общей теорией твердофазного спекания металлических порошков. Согласно данным [112], можно предположить, что температура начала плавления сплава Ti-18Zr-15Nb заключена в интервале температур 1620–1640°C (рисунок 4.2).

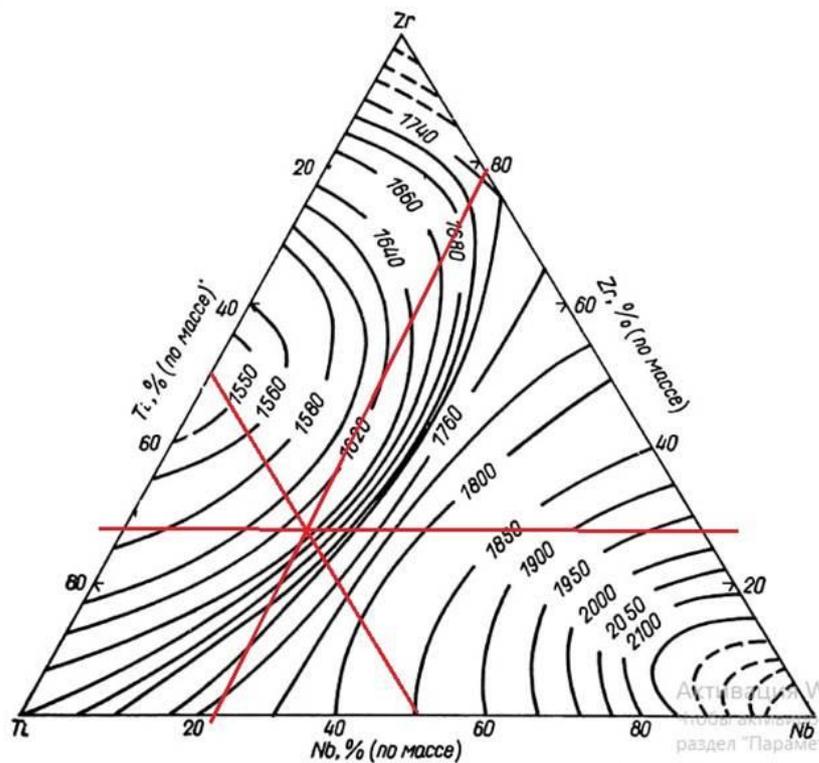


Рисунок 4.2. Проекция поверхности солидуса системы Ti-Zr-Nb.

При этом хорошо известно, что чистый титан ($T_{пл} = 1670 \text{ }^\circ\text{C}$) хорошо спекается при температурах 1200-1400 $^\circ\text{C}$ [113]. Кроме того, в работе [113] отмечается, что температуру спекания титановых сплавов определяли по диаграммам состояния, которая не превышала, как правило, $0,8 \cdot T_{пл}$. После такого спекания формировались заготовки с относительной плотностью 97-99 %.

В связи с этим, варьируя температуру спекания от 1200 до 1400 $^\circ\text{C}$, а время выдержки от 15 до 180 мин, выполнили несколько экспериментов по спеканию порошков полученных гидридно-кальциевым синтезом с целью определения оптимального режима спекания.

Спекаемость оценивали путем построения зависимости плотности от температуры и продолжительности спекания. Плотность спечённых образцов измеряли методом гидростатического взвешивания по ГОСТу (рисунок 4.4).

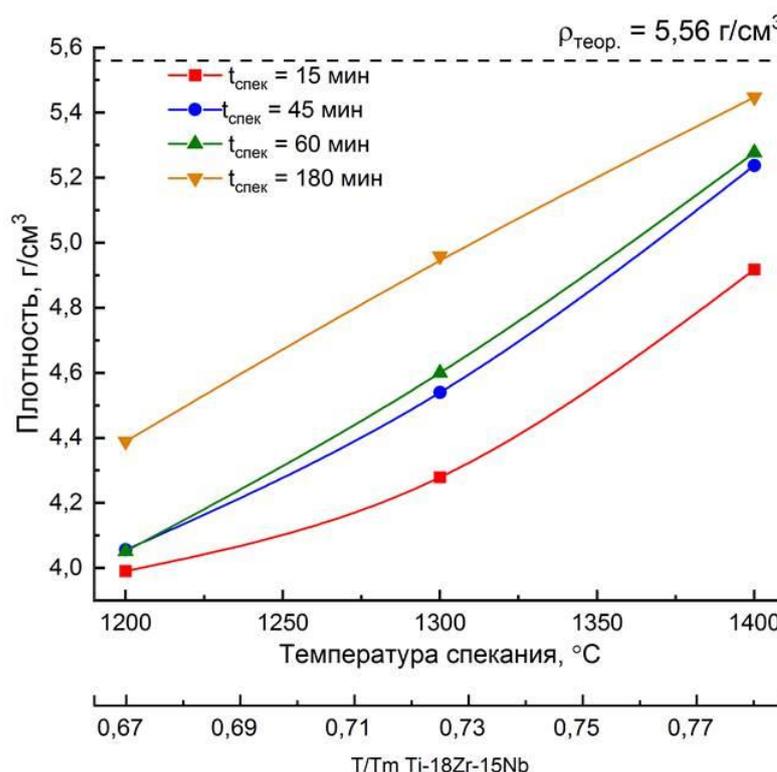


Рисунок 4.4. Зависимость плотности спеченного сплава от температуры спекания

Из рисунка 4.4 видно, что с увеличением температуры и времени спекания плотность спечённых заготовок увеличивается. Минимальное значение плотности на уровне $3,9 \text{ г/см}^3$ было получено после спекания при температуре 1200 $^\circ\text{C}$ с выдержкой 15 мин, а максимальное ($5,45 \text{ г/см}^3$) при 1400 $^\circ\text{C}$ с выдержкой 180 мин.

Микроструктурный анализ спеченных образцов показал, что при температуре спекания 1200 °С с выдержкой в течение 15 минут поры имеют неправильную форму, с изогнутыми границами, за счет границ отдельных порошинок (рисунок 4.5, а) и распределены однородно по всему объему. Это характерно для начальной стадии спекания, в ходе которого образуются межчастичные контакты, называемые шейками

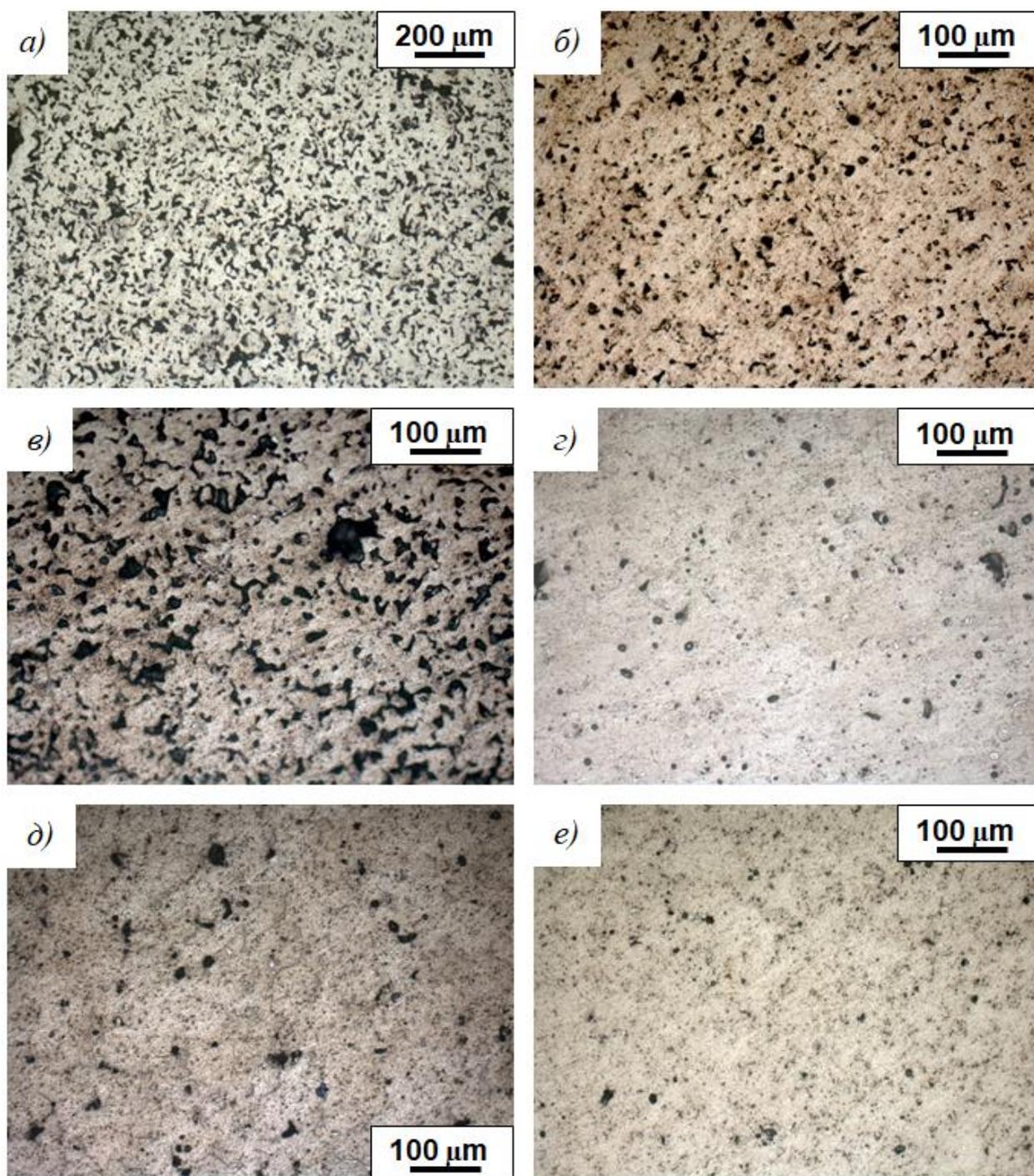


Рисунок 4.5. Структура заготовок после вакуумного спекания: 1200 °С, (а, б); 1300 °С, (в,г); 1400 °С, (д, е) с выдержкой 15 мин (а, в, д) и 3 ч (б, г, е)

При увеличении продолжительности и температуры спекания поры начинают приобретать округлую форму, что видно на рисунок 4.5. б-е. Это свидетельствует о протекании процессов коалесценции и залечивания пор. Размеры пор варьируются от нескольких до сотен микрон. После спекания при температуре 1400 °С в течение 180 мин, согласно результатам металлографического анализа и гидростатического взвешивания, общая пористость уменьшилась до 2 % и стала полностью закрытой. Поры имеют исключительно сферическую форму, размер которых не превышает 10 микрон (рисунок 4.5, е).

Вероятно, такое активное спекание при температуре 1400 °С, что составляет $0,86 \cdot T_{пл}$, обусловлено мелким размером частиц (менее 30 мкм), высокой удельной поверхностью и значительным количеством дефектов в кристаллической структуре, которые способствуют ускорению диффузионных процессов: взаимной диффузии и самодиффузии. То есть на начальном этапе спекания происходит гомогенизация по механизму взаимной диффузии. На более поздних этапах, когда концентрации веществ в основном выровнены, основное значение приобретает самодиффузия. В это время потоки вакансий способствуют уменьшению пористости прессовки [113-116].

Таким образом, оптимальным режимом консолидации является холодное гидростатическое прессование с усилием прессования 200 МПа и последующим высокотемпературным спеканием при 1400 °С с выдержкой не менее 3 часов ($0,86 \cdot T_{пл}$). После такого режима консолидации заготовка имеет характерный металлический блеск серебристо-светлого цвета без видимых дефектов. Внешний вид заготовки размером: $\varnothing \approx 25$ авторами мм, $l \approx 170$ чтобы мм и определенные массой ≈ 420 г показан на рисунке 4.6. Последующие исследования были проведены на материалах, прошедших указанный режим.



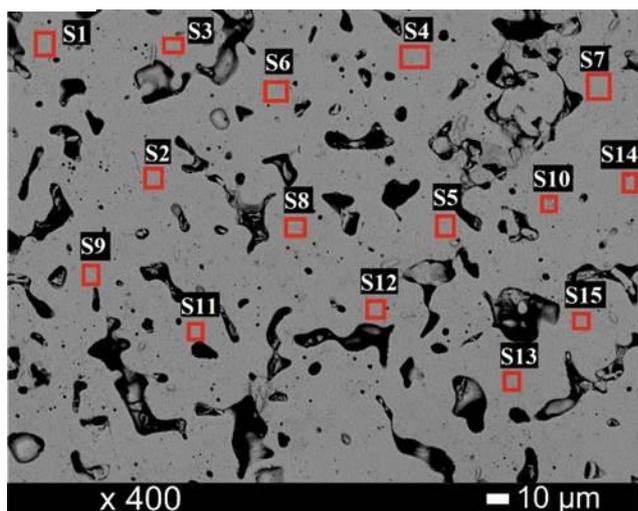
Рисунок 4.6. Внешний вид компактной заготовки Ti-18Zr-15Nb, полученной вакуумным спеканием 1400 °С с выдержкой 3 часа.

Функциональные свойства сплавов с обратимым мартенситным превращением находятся в строгой зависимости от химического состава матрицы. В свете этого необходимо проследить изменение распределения элементов, как в исходном порошке, так и в спечённых заготовках.

Химическим анализом установлено, что после консолидации элементный состав по Ti, Nb, Zr не изменяется относительно исходного порошка (таблица 4.1). Однако установлено, что содержание этих элементов в порошке может варьироваться от одной частицы к другой (рисунок 3.5). Микрорентгеноспектральный анализ показал, что встречаются частицы с отклонением от среднего химического состава Zr \approx 18, Nb \approx 15 % ат.. Разница максимальной и минимальной концентрации Ti в порошке составляет 21 % ат., а концентраций Zr и Nb составляет 7 и 27 % ат. (рисунок 3.5)

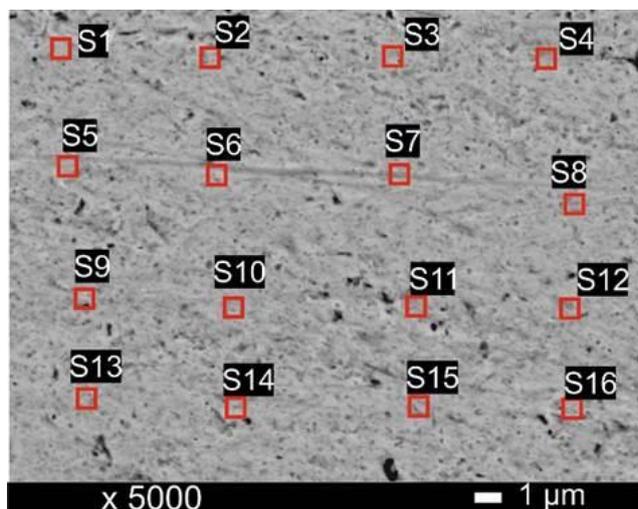
После спекания при температуре 1200 °С в течение 30 мин образец также характеризуется неоднородным распределением элементов (рисунок 4.7, а). Тем не менее, разброс концентраций элементов в зернах значительно уменьшился. Концентрация титана колеблется в пределах 3 % ат., а Zr и Nb не превышает 2 % ат. Увеличение температуры спекания до 1400 °С и выдержки до 180 мин (рисунок 4.7, б), улучшило однородность распределения Ti, Zr и Nb, разброс которых составил менее 1 %, относительно образца после спекания 1200 °С, 30 мин и в существенной степени относительно порошка.

a)



Спектр	Ti	Zr	Nb
S1	65,92	17,89	16,19
S2	66,40	18,14	15,47
S3	66,62	18,29	15,08
S4	66,03	18,16	15,81
S5	66,63	17,84	15,52
S6	65,81	18,35	15,85
S7	65,50	17,94	16,56
S8	65,57	18,27	16,17
S9	66,12	18,51	15,36
S10	66,65	17,99	15,36
S11	66,60	18,07	15,33
S12	66,47	18,21	15,32
S13	66,55	18,10	15,35
S14	68,08	16,84	15,08
S15	66,07	17,77	16,16

б)



Спектр	Ti	Zr	Nb
S1	65,31	18,61	16,08
S2	65,25	18,74	16,00
S3	65,09	19,01	15,90
S4	64,48	19,37	16,15
S5	64,66	19,30	16,04
S6	65,12	19,14	15,74
S7	64,51	19,25	16,25
S8	64,49	19,19	16,32
S9	64,95	19,11	15,94
S10	64,58	19,47	15,95
S11	65,15	18,96	15,88
S12	64,79	19,12	16,08
S13	65,00	19,14	15,86
S14	64,85	19,25	15,90
S15	65,32	18,77	15,92
S16	65,01	19,30	15,69

Рисунок 4.7 – Структура образца после вакуумного спекания 1200 °С, 30 мин (а) и после спекания 1400 °С с выдержкой 180 мин (б).

Таким образом, гомогенность сплава на каждом этапе технологического процесса, начиная с синтеза порошка сплава Ti-18Zr-15Nb и заканчивая вакуумным спеканием при температурах 1200 и 1400 °С непрерывно улучшается. Это отчетливо видно на рисунке 4.8, на котором показано как изменяется гомогенность сплава, характеризуемая как $\Delta C/\bar{C}$, (где ΔC – размах концентраций элементов, \bar{C} – средняя концентрация).

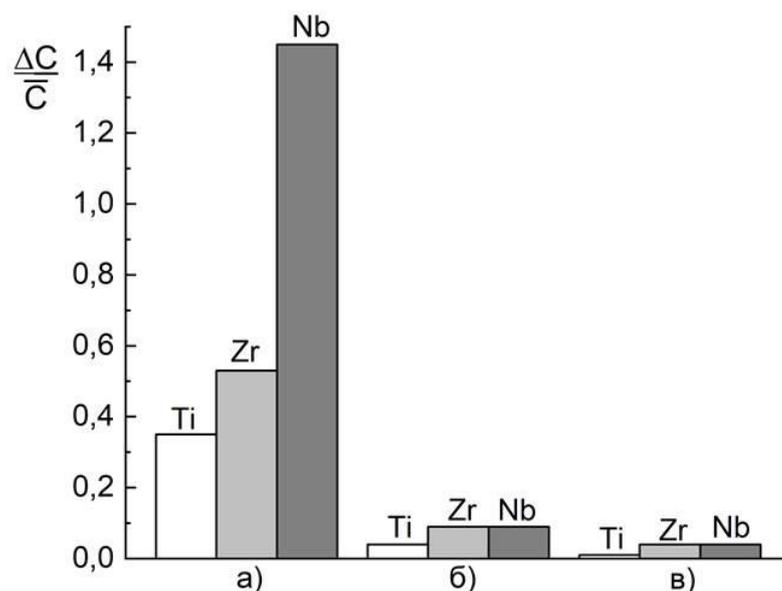


Рисунок 4.8 – Гомогенность сплава в зависимости от технологического этапа: а – порошок; б – спекание 1200°C, 30 мин; в – спекание 1400°C, 3 часа

Фазовый состав сплава Ti-18Zr-15Nb в спеченном состоянии полностью соответствует фазе β -Ti с ОЦК решёткой типа A2 (см. рисунок 4.9). В таблице 4.2 представлен фазовый состав.

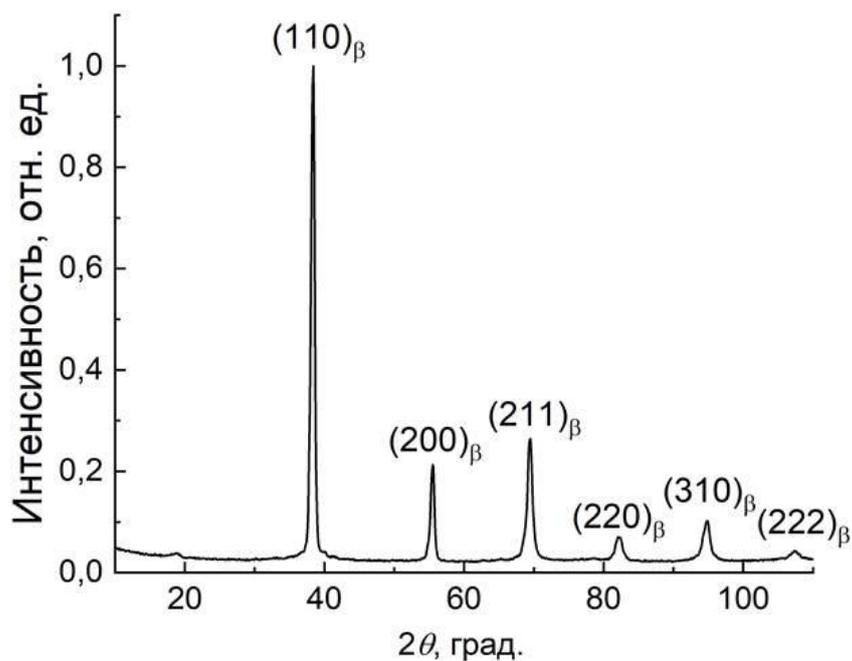


Рисунок 4.9. Дифрактограмма спеченного сплава Ti-18Zr-15Nb при 1400 °C, 180 мин

Таблица 4.2 – Фазовый состав сплава Ti-18Zr-15Nb после спекания 1400 °C, 3 ч.

Сплав	Фаза	% об.	Периоды, нм
Ti-18Zr-15Nb	β -Ti (type A2)	100	$a = 0,3339$

В таблице 4.3 представлены данные о концентрации элементов внедрения (O, N, C, H) в сплаве Ti-18Zr-15Nb после вакуумного спекания. Как видно из таблицы 4.3, после операций консолидации (прессование и спекания) уровень примесей внедрения (O, N, C, H) практически не изменился, относительно исходного порошка.

Таблица 4.3. Содержание примесей внедрения в спеченном сплаве Ti-18Zr-

Сплав	% массовый			
	O	N	C	H
Ti-18Zr-15Nb	0,14	0,12	0,039	0,003
BT-6 ГОСТ 19807-91	0,20	0,05	0,10	0,015
Ti1 ТУ 1-809-394-84	0,20	0,05	0,10	0,013

Сравнивая данные по содержанию примесей исследуемого сплава в компактном состоянии с другими титановыми сплавами BT-6 и Ti-Ni, используемыми в медицине можно сказать, что сплав Ti-18Zr-15Nb фактически полностью удовлетворяют требованиям ГОСТ 19807-91 и ТУ 1-809-394-84 с небольшим превышением по содержанию азота.

Из чего можно заключить, что технология холодного гидростатического прессования и вакуумного спекания позволяет изготавливать компактные заготовки порошкового сплава Ti-18Zr-15Nb, фазовый состав которых отвечает β -Ti, количество которого в структуре составляет 100 % и остаточным уровнем пористости 2-5 %

Выводы по главе:

1. Порошковый сплав характеризуется хорошей уплотняемостью, что гарантирует получение прессованных брикетов достаточной прочности и пригодных для выполнения последующей операции спекания.

2. Определены основные технологические операции консолидации. Установлено, что наиболее оптимальной схемой прессования является холодное гидростатическое прессование под давлением 200 МПа. Методом пробных спеканий

определена оптимальная температура спекания исследуемого сплава, которая составила 1400 °С.

3. Спекание 1400 °С прессовок сплава Ti-18Zr-15Nb, имеющих относительную плотность 65 %, позволяет получать заготовки с остаточной пористостью около не более 5 %. Спекание не ухудшает качество компактного материала по содержанию примесей внедрения (O, N, C, H).

4. На основе проведенных исследований в 3 и 4 главах, можно сделать вывод, что по разработанной технологии (гидридно-кальциевый синтез + вакуумное спекание) можно получать заготовки, химический и фазовый состав которых отвечает заданному, а также с плотностью 95-98 %.

5. Свойства компактного порошкового сплава Ti-18Zr-15Nb

В 5 главе диссертационного исследования представлены результаты механических и функциональных испытаний компактного порошкового гидридно-кальциевого сплава Ti-18Zr-15Nb. А также показано сравнение с литым аналогом.

Применение методов порошковой металлургии при изготовлении имплантатов является перспективным направлением. Так как одной из возможностей управления значениями модуля упругости является получение пористого материала по технологиям, позволяющим регулировать пористость. К таким технологиям относится, прежде всего, порошковая металлургия. Очевидно, что пористый материал будет обладать меньшей прочностью, но, с другой стороны, пористые имплантаты обеспечивают лучшую остеоинтеграцию, то есть врастание в костную ткань [75-77]. В связи с этим необходимо проводить оптимизацию величины пористости, чтобы обеспечить одновременно и низкие значения модуля упругости и приемлемую прочность. Для этого в начале необходимо определить уровень механических и функциональных свойств в компактном беспористом состоянии с плотностью близкой к теоретической.

5.1. Структура и механические свойства сплава Ti-18Zr-15Nb

На рисунке 5.1 представлены фотографии микроструктуры порошкового Ti-18Zr-15Nb после спекания 1400 °C с выдержкой 180 мин. Из анализа фотографий структуры (рисунок 5.1) видно, что материал является пористым. Микроструктура образцов однофазная, зерна β -фазы имеют главным образом равновесную форму со спрямленными границами и 120-градусными стыками границ, что свидетельствует стабильности структуры после спекания. Признаков окисления не замечено. Измерение плотности гидростатическим взвешиванием показало следующие результаты: плотность сплава Ti-18Zr-15Nb – 5,45 г/см³

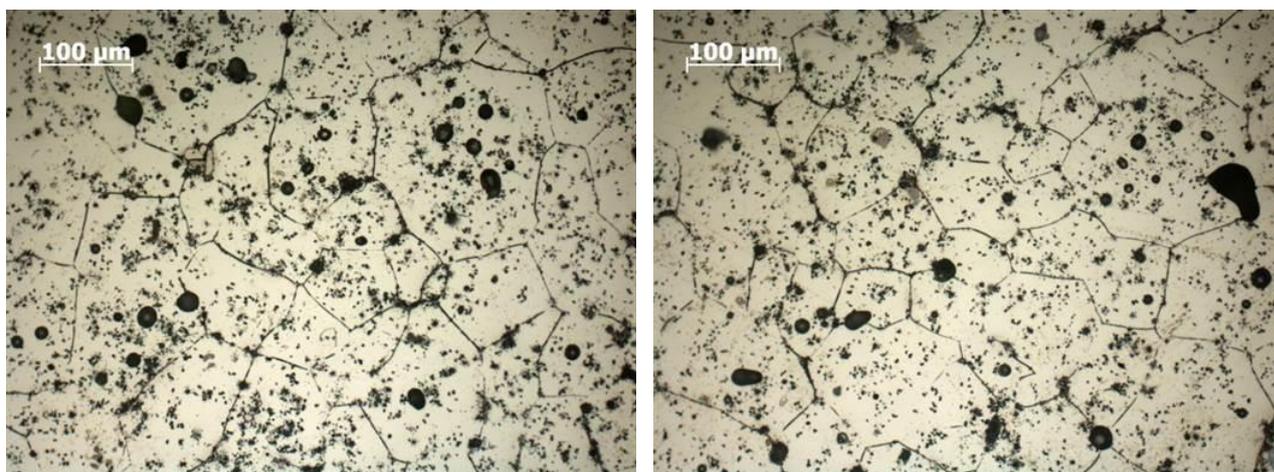


Рисунок 5.1. Микроструктура спеченного сплава Ti-18Zr-15Nb

Для определения статистических характеристик зеренной структуры, представленной на рисунке 5.1, использовали методы количественной металлографии – метод случайных секущих. При анализе массива экспериментальных данных для расчета среднего значения зерна, важно сначала определить характер распределения зерен по размерам. Объем выборки составил 250 зерен. На рисунке 5.2 представлена частотная гистограмма, отражающая распределение зерен по размерам. Вид гистограммы адекватно описывается нормальным законом распределения, что позволяет определить средний размер зерна, как среднеарифметическое всего массива данных. Статистическая обработка полученных данных проводилась в ППП «Statgraphics», результаты которой показаны в таблице 5.1.

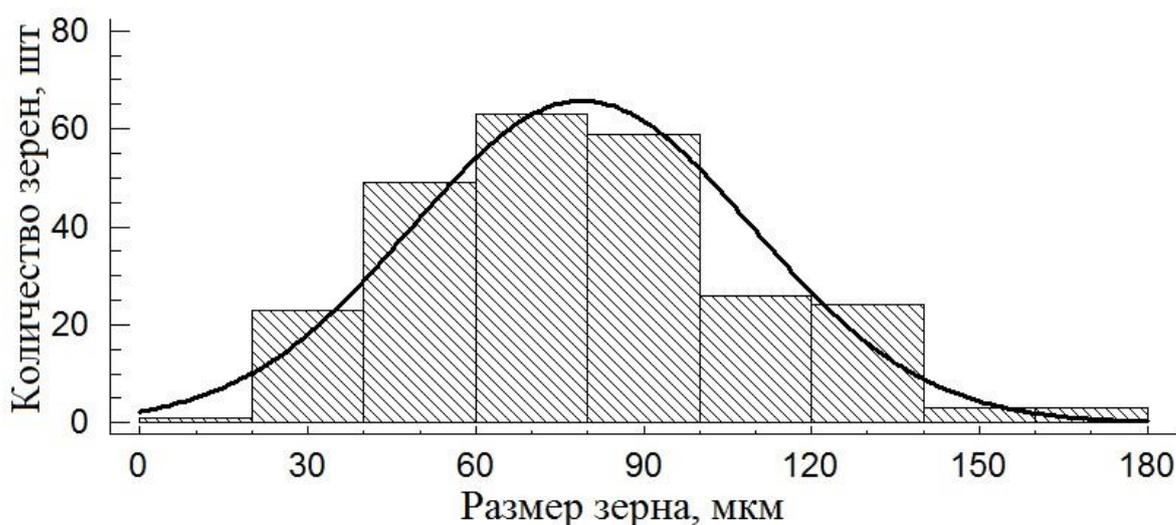


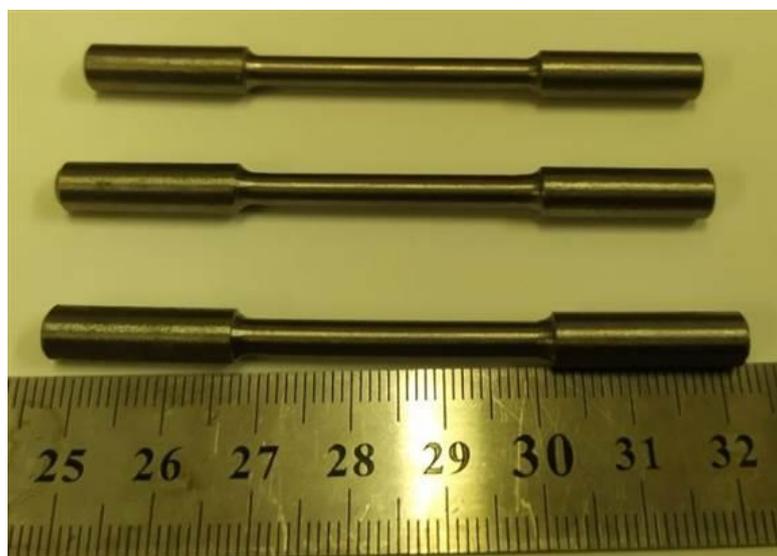
Рисунок 5.2. Гистограммы распределения зерен по размерам после спекания 1400 °С, 180 мин.

Таблица 5.1. Характеристики зеренной структуры образца Ti-18Zr-15Nb

Параметр	Величина
d_{cp}	79 ± 4 мкм
d_{min}	18 мкм
d_{max}	168 мкм
$V, \%$	38,53 %
R	150 ± 4 мкм

Количественный металлографический анализ показал, что сплав Ti-18Zr-15Nb после спекания имеет крупнозернистую зеренную структуру (таблица 5.1). В качестве меры зеренной однородности можно использовать значение коэффициента вариации [117]. Как видно из таблицы 5.1 коэффициент вариации (V) измерений, рассчитанный по выборке объемом 250 зерен, составляет $\sim 39 \%$, что исходя из работы [117] свидетельствует об однородности структуры.

На испытательной машине Instron 5581 по схеме одноосного растяжения определили прочностные и упругие характеристика сплава Ti-18Zr-15Nb после спекания $1400 \text{ }^\circ\text{C}$. Скорость деформации 10^{-3} с^{-1} . Механические свойства были определены согласно требованиям ГОСТ 1497-84 на образцах стандартной формы (рисунок 5.3).

**Рисунок 5.3. Внешний вид образцов сплава Ti-18Zr-15Nb на растяжение.**

На рисунке 5.4 показана диаграмма растяжения. Результаты исследования приведены в таблице 5.2. Также для сравнения в таблице 5.2 представлены данные механических свойств литого сплава с близким химическим составом.

На диаграмме растяжения можно выделить 3 характерных участка. I участок соответствует упругой деформации образца. Следует также отметить, что выраженной площадки текучести не наблюдается. Дальнейшее увеличение нагрузки способствует плавному переходу к упрочнению материала (участок II) в результате наклёпа и залечивания пор. При достижении максимального напряжения процесс упрочнения сменяется разупрочнением, что на диаграмме растяжения сопровождается некоторым снижением напряжения, после которого следует разрушение образца.

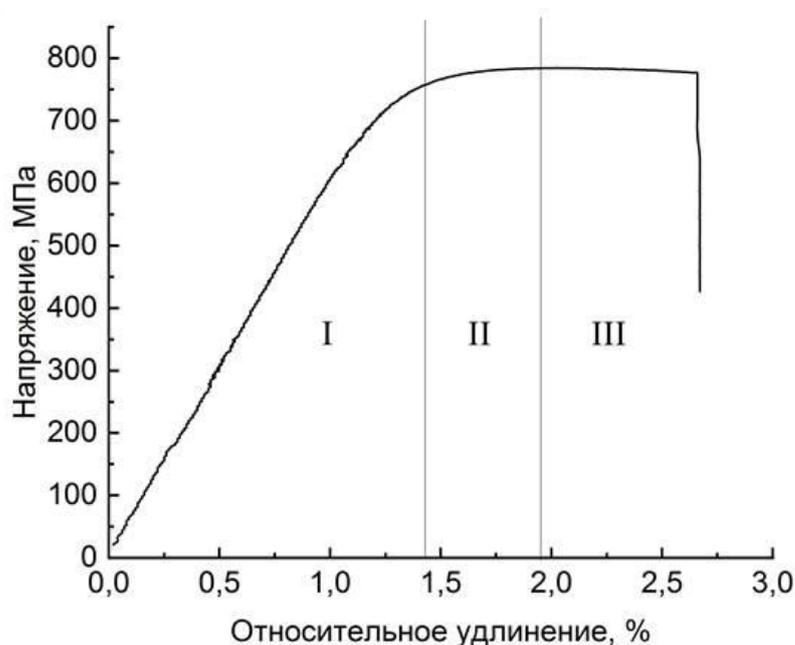


Рисунок 5.4. Диаграмма растяжения сплава Ti-18Zr-15Nb после спекания.

Проведенные исследования показали, что порошковый материал показывает высокую прочность и низкий модуль упругости. Тем не менее, модуль упругости порошкового сплава превышает таковой литого сплава. Кроме того порошковый сплав характеризуется низкой пластичностью, что можно объяснить крупным размером зерна и наличием в структуре пор.

Таблица 5.2. Механические свойства спеченного сплава Ti-18Zr-15Nb

Сплав	$\sigma_{\text{в}}$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	E, ГПа	δ , %
Ti-18Zr-14Nb -I	738	442	54	7
Ti-18Zr-14Nb -II	582	393	49	4
Ti-18Zr-14Nb -III	735	367	39	11
Ti-18Zr-15Nb порошковый спеченный	784	760	61	3

Следует также отметить, что все механические характеристики сплава, представленные в таблице 5.2, полученного по традиционной технологии литья, были определены после проведения термомеханической обработки, а в некоторых случаях после комбинированной термомеханической обработки. Так сплав под цифрой I и II подвергали тепловой и горячей ротационной ковке, соответственно. Под цифрой III – комбинированной ТМО, заключающейся в горячей ротационной ковке + холодная ротационная ковка с последующим последеформационным отжигом при 525 °С [118]. Следовательно, сопоставлять свойства порошкового сплава с литым и деформированным, совершенно неправильно. Рациональнее составить с исходным состоянием литого сплава. Но информация в литературе о механических свойствах в исходном состоянии отсутствует.

Хотя пористость и оказывает положительное влияние на процесс вживляемости материала в организм человека, было принято решение о проведении термомеханической обработки спеченного сплава. С целью повышения не только уровня механических свойств, в частности пластичности, но и снизить уровень пористости. Кроме того, присутствие в компактном материале пор приводит к снижению функциональных свойств, таких как ЭПФ и СУ [119]. Из этого следует, что добиться максимальных значений как механических, так и функциональных свойств возможно достижения беспористого состояния.

5.2. Влияние ТМО на структуру и механические свойства сплава

Ti-18Zr-15Nb

В настоящем разделе диссертации описаны результаты, проведения деформации спеченных порошковых заготовок, а так свойства сплава Ti-18Zr-15Nb после ТМО. В качестве основных схем деформации использовали: радиально-сдвиговую прокатку (РСП) и ротационную ковку (РК) [118].

Для РСП использовали спеченные заготовки Ø 25 мм, длина 200 мм. Процесс РСП представляет собой частный случай винтовой прокатки, специально разработанный для деформации сплошных заготовок [120]. За счет больших углов подачи (18-210°) и специальных калибровок валков РСП позволяет эффективно деформировать сплошные заготовки с интенсивным измельчением и уплотнением струк-

турного строения различных металлов и сплавов [121, 122]. Для прокатки прутков средних и малых сечений (10-50 мм) созданы специальные министаны конструкции МИСиС [120]. В данной работе прокатку осуществляли на двух таких трехвалковых министанах: «20-40» и «10-30». Прокатку выполняли в две стадии. На первой стадии на стане «20-40» делали семь проходов (\varnothing прутков - 23, 21, 19, 18, 17, 16 и 15 мм соответственно). Температура нагрева заготовки под деформацию составила 900 °С. На второй стадии на стане «10-30» делали 7 проходов (\varnothing прутков - 14, 13, 12, 11, 10, 9 и 8 мм соответственно) Величина суммарно накопленной истинной деформацией после двух этапов составила $\epsilon = 1,13$. Температура нагрева заготовки под деформацию составила 900 °С.

Для ротационнойковки заготовки имели размеры \varnothing 15 мм, длина 200–220. Ротационнуюковку проводили при температурах 700 и 800 °С со степенью истинной деформации $\epsilon = 0,63$ (диаметр прутка после деформации – 8 мм) на модернизированной двухбойковой ротационно-ковочной машине РКМ2 В2129.02. Внешний вид машины показан на рисунке 5.5.

Ротационнаяковка является эффективным методом обработки материалов. Она основана на равномерном осевом сжатии, которое достигается благодаря одновременному действию радиально перемещающихся бойков. Это позволяет добиться высокой степени деформации без образования трещин в обрабатываемом материале. Важно отметить, что обжатия при этом процессе остаются незначительными, что делает радиальнуюковку особенно привлекательной для обработки длинномерных массивных заготовок [123,124].

Одно из главных преимуществ ротационнойковки - высокое качество обрабатываемой поверхности. Это позволяет использовать ротационнуюковку не только как предварительную операцию, но и как окончательную обработку материала. Следовательно, ротационнаяковка не только повышает качество производства, но и повышает коэффициент использования металла.

В итоге, ротационнаяковка является эффективным и многофункциональным методом обработки материалов. Она обеспечивает высокую степень деформации без образования трещин и обеспечивает высокое качество обрабатываемой по-

верхности. Это делает ротационную ковку привлекательной для различных производственных задач.



Рисунок 5.5 Внешний вид ротационно-ковочной машины.

Температуры под РСП и РК выбраны, исходя из анализа работ [118,125]. Далее по тексту будут применяться сокращения: РК700 и РК800 - ротационная ковка при температуре 700 и 800 °С, РСП900 - радиально-сдвиговая прокатка при 900 °С.

Рентгенофазовый анализ показал, что после деформации фазовый состав не изменяется, относительно спеченного состояния, и представляет высокотемпературную аустенитную фазу на основе β -Ti (таблица 5.3). В образцах других вторичных фаз не обнаружено.

Таблица 5.3 – Фазовый состав порошкового сплава Ti-18Zr-15Nb

Сплав	Обработка	Фаза	% об.	Периоды, нм.
Ti-18 Zr-15Nb	Спекание	β -Ti (тип A2)	100	$a = 0,3336$
	РК700	β -Ti (тип A2)	100	$a = 0,3335$
	РК800	β -Ti (тип A2)	100	$a = 0,3336$
	РСП900	β -Ti (тип A2)	100	$a = 0,3340$

Из результатов рентгеноструктурного анализа следует, что после всех видов обработки сохраняется гомогенное структурное состояние, при котором существует одна высокотемпературная аустенитная фаза на основе β -Ti одного и того же состава. Вторичных фаз не обнаружено. Параметр решетки высокотемпературной аустенитной фазы на основе β -Ti практически не изменяется при изменении схемы ТМО.

Все заготовки порошкового сплава Ti-18Zr-15Nb, полученные в результате спекания, имеют некоторую остаточную пористость. Это обусловлено тем, что ни одна из известных технологий спекания не позволяет достичь абсолютной плотности. Одной из основных задач горячей термомеханической обработки порошковых сплавов является снижение пористости, но также происходит и измельчение структуры, что благоприятно влияет на свойства материалов.

На рисунке 5.6 показаны результаты измерения плотности сплава в спеченном состоянии и после термомеханической обработки.

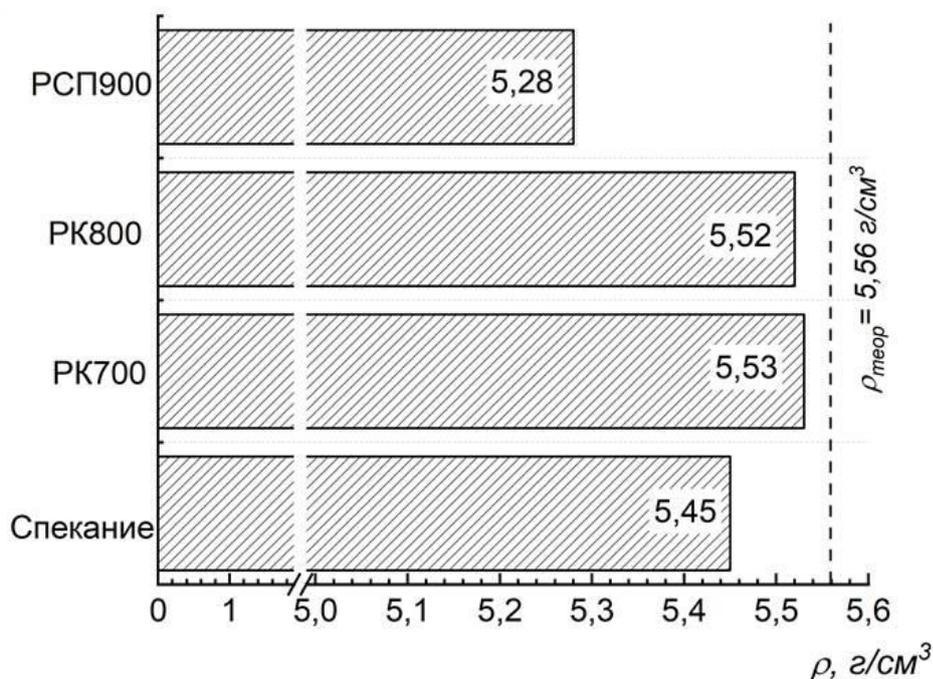


Рисунок 5.6 Влияние ТМО на плотность порошкового сплава Ti-18Zr-15Nb.

Используемые методы и режимы термомеханической обработки (ТМО) приводили к повышению плотности порошковых сплавов. Однако, согласно результатам гидростатического взвешивания, радиально-сдвиговая прокатка оказалась

исключением из этого правила. В центральной части прутка из порошкового сплава Ti-18Zr-15Nb, в силу особенностей течения металла и напряженно-деформированного состояния происходит разрыхление. Это явление эффективно используется для прошивки бесшовных трубных заготовок. Однако при термомеханической обработке заготовок сплава Ti-18Zr-15Nb разрыхление нежелательно. Наличие большой осевой пористости также подтверждает металлографический анализ после РСП900 (рисунок 5.7.)

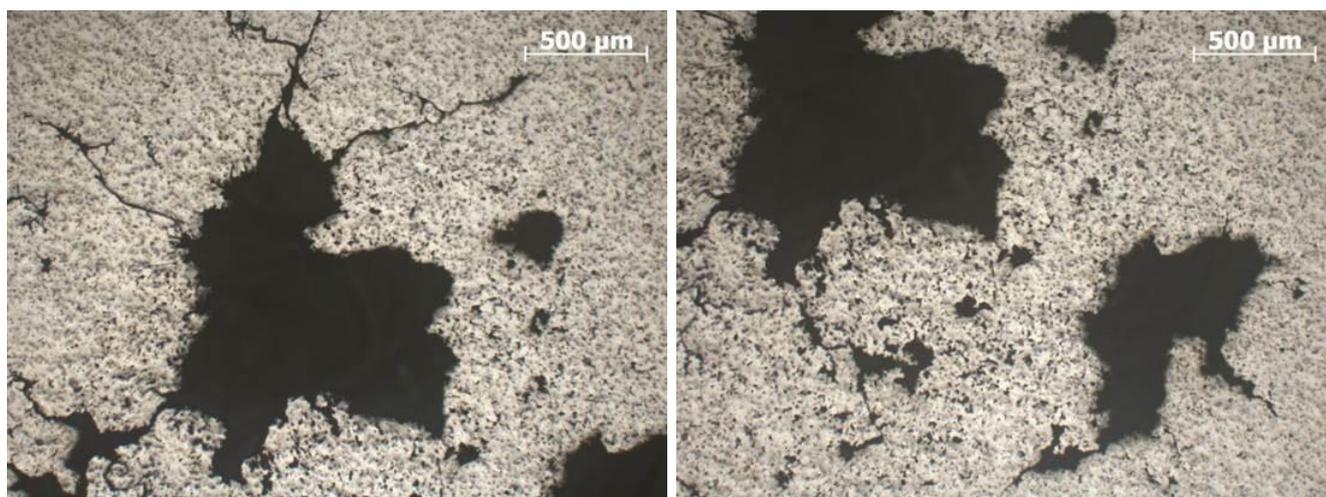


Рисунок 5.7 Микроструктура сплава Ti-18Zr-15 после РСП 900

Снизить склонность к разрыхлению осевой зоны можно путем увеличения обжатия и корректировкой режимов термомеханической обработки, например, температуры прокатки, скорости вращения валков и др. Однако это не входит в цель настоящей работы. В связи с этим далее в работе будет рассматривать только один вид термомеханической обработки – ротационная ковка.

Структура сплава после ротационнойковки представлена на рисунке 5.9. Значения среднего размера зерна определенные количественной металлографией указаны далее по тексту, а также отражены в таблице 5.4.

Травление образцов после РК показало их высокую химическую активность: образцы мгновенно перетравливались и покрывались чёрными пятнами. В этой связи использовали способ многократного полирования, чередующийся с травлением.

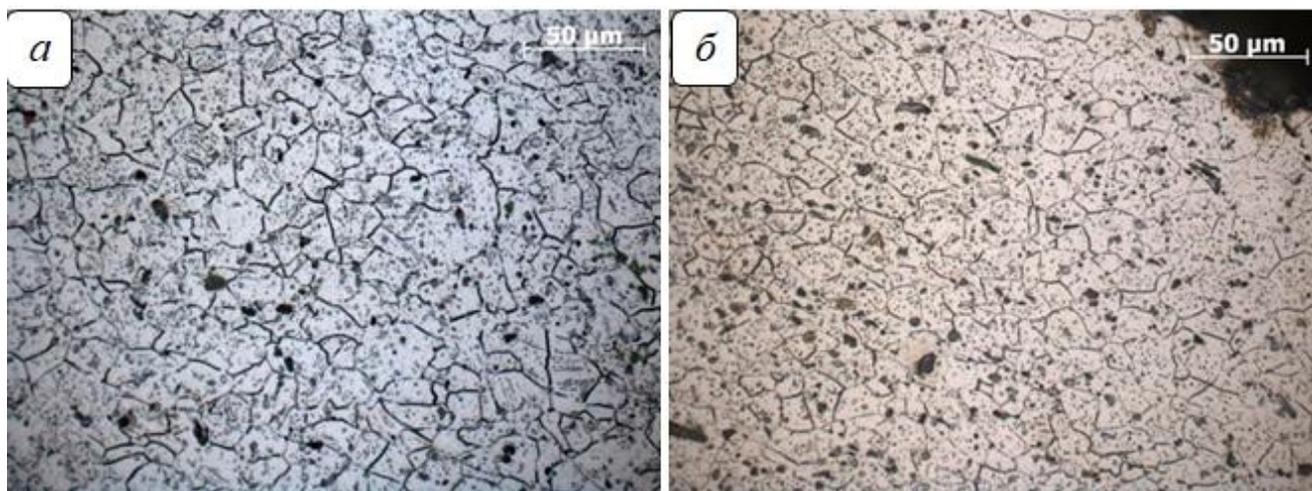


Рисунок 5.9 Микроструктура сплава Ti-18Zr-15 после а – РК700; б – РК800

Из фотографий микроструктур видно, что термомеханическая обработка посредством ротационнойковки приводит к измельчению зерен, средний размер которых составляет $12,7 \pm 1$ мкм и $14,2 \pm 1$ мкм, соответственно для РК700 и РК800. Структура сплавов – однофазная. Форма зерен – полиэдрическая, большое количество тройных стыков с углом разориентировки близкой к 120° . Ярко выраженных следов пластической деформации не обнаружено.

Результаты механических испытаний показали, что ротационнаяковка способствует аномальному снижению модуля упругости. При этом РК приводит к существенному росту пластичности относительно спеченного состояния (таблица 5.4). Как видно из таблицы 5.4, пластичность сплава возросла в два раза при сохранении достаточной прочности.

Таблица 5.4. Механические свойства и размер зерна порошкового сплава Ti-18Zr-15Nb после ТМО

Сплав	Температура деформации, °С	$\sigma_{в'}$, МПа	$\sigma_{0,2'}$, МПа	Е, ГПа	δ , %	d_{cp} , мкм
Ti-18Zr-15Nb	800	833	614	53,5	8,06	$14,2 \pm 1$
	700	850	640	54	8,12	$12,7 \pm 1$

Из этого можно заключить, что сплав Ti-18Zr-15Nb сохраняет однофазную структуру β -Ti после всех видов обработки. Порошковый сплав демонстрирует хорошую деформируемость такими методами как ротационнаяковка и радиально-сдвигающая прокатка. Однако, дальнейшее улучшение качества прутка после ра-

диально-сдвиговой прокатки можно, оптимизируя температурные и силовые условия деформации, что выходит за рамки данного исследования.

5.3. Функциональные свойства

Для того чтобы материал, заменяющий костную ткань, лучше сочетался с биомеханикой организма, необходимо не только близость его механических свойств к свойствам костной ткани, но и схожесть его поведения при деформации т.е. проявлял эффект сверхупругости. Следует отметить, что на сегодняшний день нет никакой нормативно-технической документации регулирующий величину эффекта сверхупругости в материалах биомедицинского назначения. В работе [126] только отмечается, что материал должен проявлять эффект сверхупругости не менее 0,5 %. На рисунке 5.10 показаны результаты измерения эффекта сверхупругости при деформации кручением образцов

Характеристики сверхупругого поведения порошкового сплава Ti-18Zr-15Nb, наведение предварительной деформации кручением выполняли в аустенитной области. На рисунке 5.10 показаны результаты измерения эффекта сверхупругости образцов после спекания.

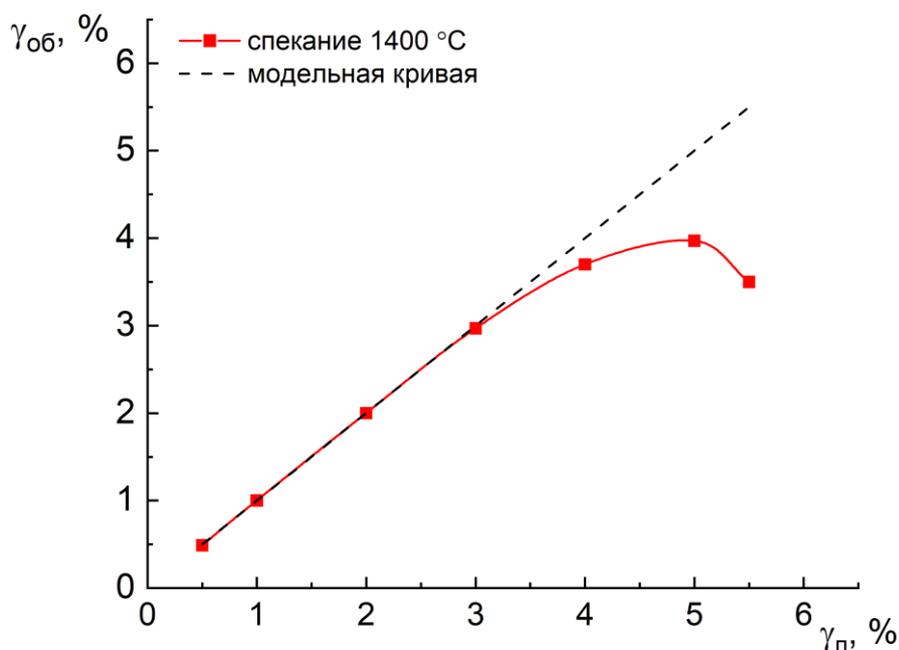


Рисунок 5.10. Влияние предварительной деформации на обратимую деформацию порошкового сплава Ti-18Zr-15Nb после спекания.

Также на графике показана модельная кривая (пунктирная линия), которая показывает зависимость обратимой ($\gamma_{об}$) от полной деформации $\gamma_{п}$ в материале, где нет необратимых механизмов деформации. Отклонение, от которой указывает на процесс развития пластической деформации, который сопровождается появлением невосстановленной деформации по механизму сверхупругости после снятия нагрузки. В образце после спекания, такое наблюдается при полной деформации больше 3 %.

Зависимость, показанную на рисунке 5.10, условно можно разделить на несколько частей: 1) при деформации от 0,5 до 3 % происходит полное восстановление формы по механизму сверхупругости; 2) от 3 до 5 % - на этом участке начинают конкурировать два процесса: восстановление формы по механизму сверхупругости и пластическая деформация т.е. появляется невосстановленная деформация. Иными словами при увеличении степени деформации необратимые механизмы вносят все больший вклад в общую деформацию, приводя к увеличению невосстановленной деформации. В то же время обратимая деформация продолжает повышаться, так как восстановление формы по механизму сверхупругости полностью исчерпан; 3) выше 5 % - на этом этапе происходит резкий рост невосстановленной деформации, который на графике соответствует перегибу. Это свидетельствует о том, что доминирующим стал механизм пластической деформации.

Аналогичная зависимость наблюдается и для образцов прошедших термо-механическую обработку. На рисунке 5.11 показаны результаты измерения эффекта сверхупругости образцов после ТМО (ротационной ковки) при температурах деформации 700 и 800 °С.

После ротационнойковки существенно увеличивается величина полностью восстановленной деформации до 5 и 6 %, соответственно для образцов после РК800 и РК700. Также следует отметить, что характер кривой после РК700 несколько отличается от кривой после РК800. Это отличие выражается в том, что после РК700 при деформации от 6 до 9 % наблюдается протекание смешанного механизма формоизменения, тогда как для образца после РК800 эта стадия прак-

тически отсутствует. Возможно, такое различие связано с тем, что после РК700 образуется более благоприятная кристаллическая текстура.

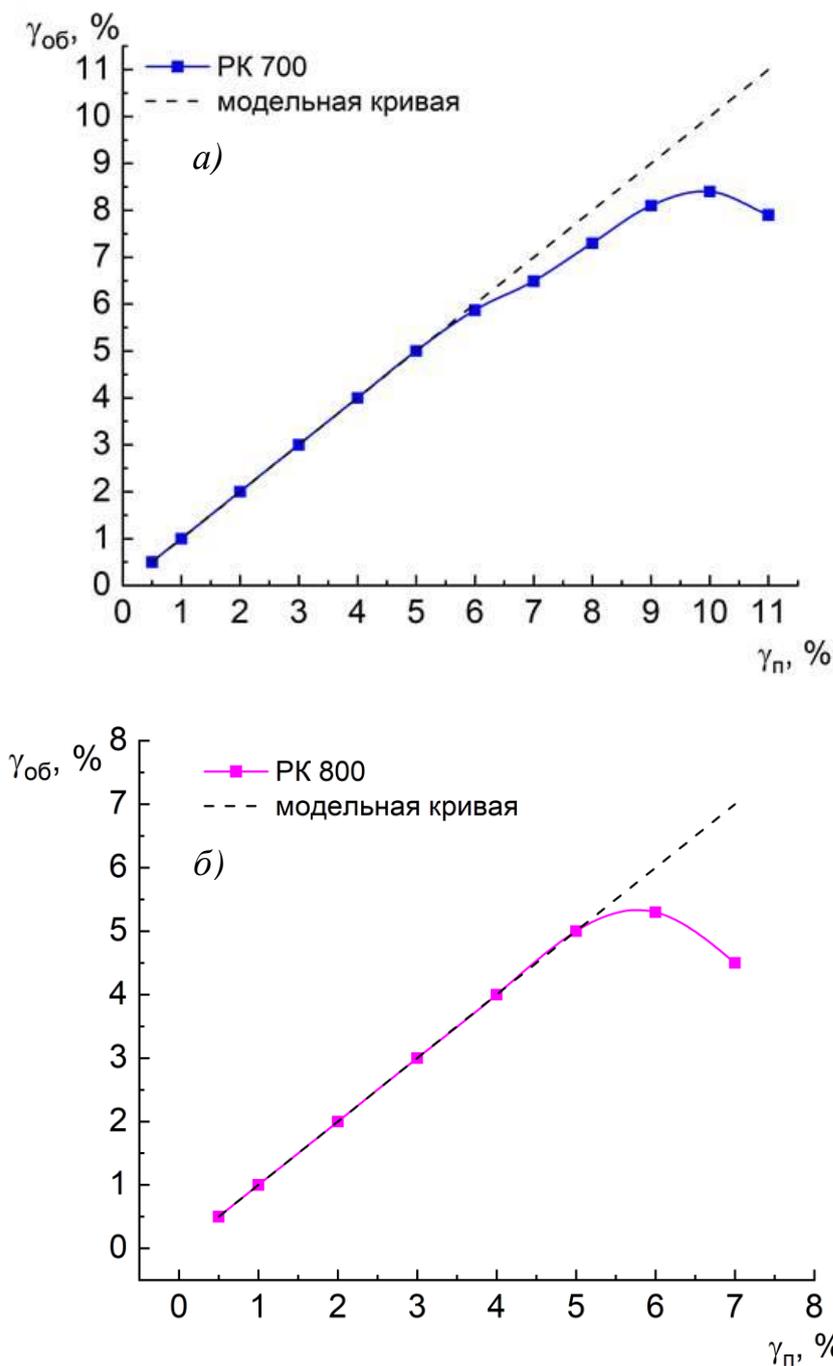


Рисунок 5.11. Влияние предварительной деформации на обратимую деформацию порошкового сплава Ti-18Zr-15Nb после РК700 (а) и РК800 (б).

Как показывают проведенные выше результаты испытаний, изменение формы сплава Ti-18Zr-15Nb в значительной степени зависит от предварительной обработки. Несмотря на различия в поведении исследуемых образцов, можно выделить общие закономерности в изменении свойств сплава. Для их описания

удобно использовать значения критических деформаций. Из исследования проведенных в [127,128], в изучаемых образцах можно выделить две критические деформации: $\gamma_{кр1}$ и $\gamma_{кр2}$. $\gamma_{кр1}$ – это деформация при которой происходит полное восстановление формы, после которой происходит появление невосстановленной деформации. и $\gamma_{кр2}$ – это деформация, которой соответствует максимальная обратимая деформация.

В таблице 5.5 показаны значения $\gamma_{кр1}$ и $\gamma_{кр2}$, которые были найдены по результатам испытаний на сверхупругость кручением сплава Ti-18Zr-15Nb. Кроме того в таблице 5.5 отражена максимальная обратимая деформация $\gamma_{об}^{max}$.

Таблица 5.5 - Критические деформации в сплаве Ti-18Zr-15Nb после спекания и ТМО

Характеристика	Состояние		
	Спекание	PK700	PK800
$\gamma_{кр1}$, %	3	6	5
$\gamma_{кр2}$, %	4,5	10	6
$\gamma_{об}^{max}$, %	4	9	5

Анализ полученных данных позволяет сделать вывод о том, что условия изменения механизмов деформации в значительной степени зависит от структурного состояния сплава. Характер зависимости условно можно разделить на три участка, на каждой из которых доминирует свой механизм изменения формы. На первом участке при деформации происходит полное восстановление формы по механизму сверхупругости за счет реализации обратимого мартенситного превращения. При превышении значения $\gamma_{кр1}$ происходит смена механизма формоизменения - характерный второму участку. Второй участок- на этом участке начинают конкурировать два процесса: восстановление формы по механизму сверхупругости и пластическая деформация т.е. появляется невосстановленная деформация. На этом участке происходит увеличение количества дефектов кристаллического строения. Смена механизма на этом этапе происходит при достижении $\gamma_{кр2}$. Третий участок - соответствует резкому росту невосстановленной деформации, что обусловлено ростом количества дефектов кристаллического строения, в результате чего формоизменение происходит по механизму пластической деформации.

Выводы по главе:

1. По технологии гидридно-кальциевый синтез + вакуумное спекание были изготовлены опытные образцы порошкового сплава Ti-18Zr-15Nb и на них опробованы различные методы термомеханической обработки (радиально-сдвиговая прокатка и ротационная ковка). Показано, что порошковый сплав демонстрирует хорошую деформируемость.

2. Методами оптической микроскопии, рентгеноструктурного анализа и механических испытаний исследованы закономерности формирования структуры и свойств сплава Ti-18Zr-15Nb, полученного спеканием гидридно-кальциевых порошков, а также после термомеханической обработки - ротационнойковки и радиально-сдвиговой прокатке.

3. В процессе термомеханической обработки плотность спеченного сплава возрастает практически до беспористого. Максимальное значение плотности наблюдается после ротационнойковки. Радиально-сдвиговая прокатка приводит к развитию сильной осевой пористости. Снизить склонность к осевой пористости можно путем увеличения обжата и корректировкой режимов термомеханической обработки, например, температуры прокатки, скорости вращения валков и др. Однако эта оптимизация не входило в цель настоящего исследования.

4. Рентгеноструктурный анализ показал, что после всех видов обработки сохраняется гомогенное структурное состояние, при котором существует одна высокотемпературная аустенитная фаза на основе β -Ti одного и того же состава.

5. Порошковый сплав Ti-18Zr-15Nb демонстрируют высокие механические свойства, определённые по схеме одноосного растяжения, при комнатной температуре. В спеченном состоянии демонстрирует следующие прочностные характеристики $\sigma_b \approx 784$ МПа, $\sigma_{0,2} \approx 760$ МПа, но низкую пластичность. Установлено что ротационная ковка способствует росту пластичности сплава до 8 % относительно состояния после ГИП, при этом прочность остается на достаточно высоком уровне $\sigma_b \approx 830-850$ МПа, $\sigma_{0,2} \approx 614-640$ МПа.

6. Установлено, что термомеханическая обработка посредством ротационнойковки способствует изменению зеренного строения сплава. Показано, что после ротационнойковки средний размер зерна сплава уменьшается до значений $d_{cp} \approx 13-14$ мкм, из-за протекания процессов динамической рекристаллизации, относительно спеченного состояния, средний размер зерна которого составляет $d_{cp} \approx 79$ мкм.

7. Испытания на сверхупругость при комнатной температуре показали, что порошковый сплав Ti-18Zr-15Nb после РК700 и РК800 обладают наибольшей величиной полной восстановленной деформацией на уровне 6 и 5 %, соответственно, в то время как спеченный образец - 3 %.

8. Определены критические деформации $\gamma_{кр}$ при испытаниях кручением для образцов в спеченном состоянии и после термомеханической обработки (РК700 и 800), которые отвечают изменению формы и появлению невосстановленной деформации.

9. Показано, что сплав Ti-18Zr-15Nb в спеченном состоянии имеют модуль Юнга на уровне 61 ГПа, последующая ТМО (РК) приводит к снижению модуля до 54 ГПа. Возможно, такое изменение модуля Юнга связано с тем, что после ТМО остались внутренние напряжения, которые приводят к его снижению. Тем не менее, сплав имеет модуль Юнга достаточно близкий к модулю Юнга костной ткани при сохранении высокой прочности, что обуславливает перспективность широкого применения разрабатываемых материалов.

Выводы

1. В работе изучена технология гидридно-кальциевого синтеза сплава Ti-18Zr-15Nb. Определено влияние основных технологических параметров процесса (температуры, времени выдержки и способ уплотнения шихты) на получение порошкового продукта со структурой β -твердого раствора. Определено, что в условиях гидридно-кальциевого восстановления оксидов TiO_2 , ZrO_2 и Nb_2O_5 восстановленные металлы (Ti, Zr и Nb) взаимодействуют друг с другом в твердой фазе по диффузионной кинетике. Оценка кинетического закона твердофазной реакции $Ti + Zr + Nb$ показала, что диффузия контролируется двух- и трехмерными механизмами переноса, которые могут протекать одновременно или последовательно.

2. Регрессионным анализом продемонстрировано влияние каждого технологического параметра гидридно-кальциевого синтеза сплава Ti-18Zr-15Nb на количество выхода β -фазы: наиболее важным фактором является температура, за которым следует время выдержки. При этом дополнительная подпрессовка исходной шихты до плотности $1,6 \text{ г/см}^3$ существенно не влияет на количество выхода β -фазы и не включается в регрессионную модель.

3. Морфология частиц синтезированного порошка Ti-18Zr-15Nb в температурном интервале $900 - 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ эволюционирует по мере повышения температуры и продолжительности синтеза от мелких частиц индивидуальных оксидов (3-4 мкм) к мелким слабо агломерированным губчатым частицам твердых растворов на основе основных компонентов (5-17 мкм), и затем к большим агломератам губчатой формы со структурой β -твердого раствора (17-23 мкм), объединяющим все индивидуальные частицы. При этом возрастает средний размер частиц порошка, изменяется характер распределения частиц по размерам за счет спекания отдельных частиц синтезированного порошка.

4. Выделены три этапа эволюции состава и размерных параметров порошка сплава. В ходе первого этапа синтеза определяющими являются реакции восстановления оксидов на границе контакта с жидким кальцием. На следующем этапе происходит наложение двух механизмов: восстановительных реакций и твердо-

фазной диффузии. Завершающий, третий этап синтеза, подчинен диффузионным процессам в β -фазе.

5. Определены режимы основных технологических операций консолидации. Установлено, что наиболее оптимальной схемой прессования является холодное гидростатическое прессование под давлением 200 МПа. Определена оптимальная температура спекания прессованного порошкового сплава Ti-18Zr-15Nb, которая составляет 1400 °С с выдержкой не менее 3 часов, позволяющая получать заготовки с остаточной пористостью не более 4 %.

6. Установлено, что компактные заготовки, полученные спеканием гидридно-кальциевых порошков сплава Ti-18Zr-15Nb, обладают хорошей способностью к деформированию посредством ТМО (радиально-сдвиговая прокатка (РСП) и ротационная ковка (РК)). Показано, что РК700 и РК800 приводит к увеличению плотности до практически беспористого состояния с относительной плотностью > 99 %

7. Порошковый сплав Ti-18Zr-15Nb демонстрирует высокие механические свойства, определённые по схеме одноосного растяжения при комнатной температуре. В спеченном состоянии сплав Ti-18Zr-15Nb обладает высокими прочностными свойствами ($\sigma_b \approx 784$ МПа, $\sigma_{0,2} \approx 760$ МПа), но невысокой пластичностью ($\delta = 3$ %), что обусловлено крупнозернистой структурой, сформированной в процессе высокотемпературного спекания. Последующая ротационная ковка при 700 и 800 °С приводит к формированию структуры со средним размером зерна $d_{cp} = 13-14$ мкм и повышению пластичности до 8 % при сохранении высоких характеристик прочности ($\sigma_b \approx 830-850$ МПа, $\sigma_{0,2} \approx 614-640$ МПа).

8. Показано, что сплав Ti-18Zr-15Nb в спеченном состоянии имеет модуль Юнга на уровне 61 ГПа, последующая ТМО (РК) приводит к некоторому снижению модуля до 54 ГПа.

9. Определены характеристики эффекта сверхупругости сплава Ti-18Zr-15Nb, полученного порошковой технологией. Показано, что после РК700 и РК800 сплав обладает наибольшей величиной обратимой деформации на уровне 5 и 6 %, соответственно, в то время как спеченный образец демонстрирует 3 %.

10. На основе проведенных исследований разработана опытная технология получения компактных заготовок из сплава Ti-18Zr-15Nb, которая подтверждена патентом РФ № 2792355. Эта технология включает в себя несколько этапов: гидридно-кальциевый синтез порошка при 1200 °С с выдержкой не менее 12 часов; прессование при 200 МПа, вакуумное спекание при 1400 °С не менее 3 часов и термомеханическую (ТМО) обработку заготовки при температурах 700 и 800 °С с применением методов ротационнойковки.

Список литературы

1. Mahyudin F., Hermawan H. Biomaterials and medical devices // *Adv. Struct. Mater.* – 2016. – Vol. 58. – p. 207-234.
2. Festas A. J., Ramos A., Davim J. P. Medical devices biomaterials—A review // *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications.* – 2020. – Vol. 234. – №. 1. – p. 218-228.
3. Wilson J. Metallic biomaterials: State of the art and new challenges // *Fundamental Biomaterials: Metals.* – 2018. – p. 1-33.
4. Марычев С.Н. Полимеры в медицине: учеб. пособие / С.Н. Марычев Б.А. Калинин – Владим. гос. ун-т; Владимир. – 2001. – 68 с.
5. Ghosh S., Sanghavi S., Sancheti P. Metallic biomaterial for bone support and replacement // *Fundamental biomaterials: metals.* – Woodhead Publishing, 2018. – p. 139-165.
6. Teo A. J., Mishr, A., Park I., Kim Y. J., Park W. T., Yoon, Y. Polymeric biomaterials for medical implants and devices // *ACS Biomaterials Science & Engineering.* – 2016. – Vol. 2. – №. 4. – p. 454-472.
7. Höland W., Schweiger M., Watzke R., Peschke, A., Kappert, H. Ceramics as biomaterials for dental restoration // *Expert review of medical devices.* – 2008. – Vol. 5. – №. 6. – p. 729-745.
8. Niinomi M., Nakai M., Hieda J. Development of new metallic alloys for biomedical applications // *Acta biomaterialia.* – 2012. – Vol. 8. – №. 11. – p. 3888-3903.
9. Pilliar R. M. Metallic biomaterials // *Biomedical materials.* – 2009. – p. 41-81.
10. Ni J., Ling, H., Zhang, S., Wang, Z., Peng, Z., Benyshek, C., et al. Three-dimensional printing of metals for biomedical applications // *Materials Today Bio.* – 2019. – V. 3. – p. 100024.
11. Basu B., Ghosh S. Biomaterials for musculoskeletal regeneration // *Springer Singapore.* – 2017. – p. 15–44.
12. Биомедицинское материаловедение: учебное пособие для вузов // С. П. Вихров, Т. А. Холомина, П. И. Бегун, П. Н. Афонин. — М.: Горячая линия-Телеком. – 2006. – 383 с.

13. Shih, C. C., Shih, C. M., Su, Y. Y., Su, L. H. J., Chang, M. S., Lin, S. J. Effect of surface oxide properties on corrosion resistance of 316L stainless steel for biomedical applications // *Corrosion Science*. – 2004. – Vol. 46. – №. 2. – p. 427-441.
14. Elias, C. N., Lima, J. H. C., Valiev, R., Meyers, M. A. Biomedical applications of titanium and its alloys // *Jom*. – 2008. – Vol. 60. – p. 46-49.
15. Levine, B. R., Sporer, S., Poggie, R. A., Della Valle, C. J., Jacobs, J. J. Experimental and clinical performance of porous tantalum in orthopedic surgery // *Biomaterials*. – 2006. – Vol. 27. – №. 27. – p. 4671-4681.
16. Okazaki Y., Gotoh E. Comparison of metal release from various metallic biomaterials in vitro. // *Biomaterials*. – 2005. – Vol. 26. – p. 11-21.
17. Niinomi M. Mechanical properties of biomedical titanium alloys. // *Mater. Sci. Eng. A*. – 1998. – Vol. – 243. – p. 231-236.
18. Страумал Б.Б., Горнакова А. С., Кильмаметов А. Р., Рабкин Е., Анисимова, Н. Ю., Киселевский М. В. Сплавы для медицинских применений на основе β -титана // *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya*. – 2020. – №. 6. – С. 52-64.
19. Balazic M., Kopac J., Jackson M.J., Ahmed W. Review: titanium and titanium alloy applications in medicine // *Int. J. Nano and Biomaterials*. – 2007. – Vol. 1, – №. 1. – P. 3-34
20. Zhu J., Zeng Q., Fu T. An updated review on TiNi alloy for biomedical applications // *Corrosion Reviews*. – 2019. – Vol. 37. – №. 6. – P. 539-552.
21. Biesiekierski A., Wang J., Gepreel M. A.-H., Wen C. A new look at biomedical Ti-based shape memory alloys // *Acta Biomaterialia*. – 2012. – Vol. 8. – p. 1661-1669.
22. Niinomi, M., Narushima T., Nakai M. *Advances in Metallic Biomaterials: Tissues, Materials and Biological Reactions*; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, - 2015; - 348p
23. Дубинский С.М. Формирование наноструктур методами термомеханической обработки и повышение функциональных свойств сплавов Ti-Nb-Zr, Ti-Nb-Ta с памятью формы: автореф. дис. ... канд. тех. наук. – Москва, 2013. – 26 с.
24. Конопацкий А.С., Дубинский С.М., Жукова Ю.С., Инаекян К., Браиловский В., Прокошкин С.Д., Филонов М.Р. Экспериментальный поиск химических

составов сверхупругих титановых сплавов с повышенными функциональными свойствами // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 2019. - №6. – С. 3 – 9.

25. Гюнтер В. Э., Ходоренко В. Н., Чекалкин Т. Л., Олесова В. Н. Проблемы биосовместимости металлических материалов // *Стоматология.* – 2013. – Т. 92. – №. 3. – С. 11-14.

26. Lee C. M., Ju C. P., Chern Lin J. H. Structure–property relationship of cast Ti–Nb alloys // *Journal of Oral rehabilitation.* – 2002. – Vol. 29. – №. 4. – p. 314-322.

27. Kim H. Y., Hashimoto S., Kim J. I., Hosoda H., & Miyazaki S. Mechanical properties and shape memory behavior of Ti-Nb alloys // *Materials Transactions.* – 2004. – Vol. 45. – №. 7. – p. 2443-2448.

28. Abdel-Hady M., Fuwa H., Hinoshita K., Kimura H., Shinzato Y., Morinaga M. Phase stability change with Zr content in β -type Ti–Nb alloys // *Scripta Materialia.* – 2007. – Vol. 57. – №. 11. – p. 1000-1003.

29. Li Y., Cui, Y., Zhang F., Xu H. Shape memory behavior in Ti–Zr alloys // *Scripta Materialia.* – 2011. – Vol. 64. – №. 6. – p. 584-587.

30. Hon Y. H., Wang J. Y., Pan Y. N. Composition/phase structure and properties of titanium-niobium alloys // *Materials transactions.* – 2003. – Vol. 44. – №. 11. – p. 2384-2390.

31. Grandin H. M., Berner S., Dard M. A review of titanium zirconium (TiZr) alloys for use in endosseous dental implants // *Materials.* – 2012. – Vol. 5. – №. 8. – p. 1348-1360.

32. Kim H.Y., Fu J., Kim J.I., Miyazaki S. Crystal Structure, Transformation Strain and Superelastic Property of Ti-Nb-Ta и Ti-Nb-Zr Alloys // *Shape memory and Superelasticity.* – 2015. – Vol. 1. - № 2. – p. 107 – 116.

33. Kim J.I., Kim H.Y., Inamura T., Hosoda H., Miyazaki S. Shape memory characteristics of Ti-22Nb-(2-8)Zr (at.%) biomedical alloys // *Materials Science and Engineering A.* – 2005. – Vol. 403. – p. 334 – 339.

34. Li Q., Niinomi M., Nakai M., Cui Z., Zhu S., Yang X. Effect of Zr on superelasticity and mechanical properties of Ti-24 at% Nb-(0, 2, 4) at% Zr alloy subjected to ag-

ing treatment // *Materials Science and Engineering A.* – 2012. – Vol. 536. – p. 197 – 206.

35. Kim H.Y., Ikehara Y., Kim J.I., Hosoda H., Miyazaki S. Martensitic transformation, shape memory effect and superelasticity of Ti–Nb binary alloys. // *Acta materialia.* – 2006. – Vol. 54. – №. 9. – p. 2419-2429.

36. Kim H.Y., Miyazaki S. Martensitic Transformation and Superelastic Properties of Ti-Nb Base Alloys // *Materials Transactions.* – 2015. – Vol. 56. – №.5. – p. 625-634.

37. Фазовые превращения в метастабильных сплавах системы Ti-Ta при нагреве (с. 328-332) // С. Г. Федотов, Т. В. Челидзе, Ю. К. Ковнеристый, В. В. Санадзе / *ФММ*, т. 62, 1986. С 328-332.

38. Banumathy S., Mandal R. K., Singh A. K. Structure of orthorhombic martensitic phase in binary Ti–Nb alloys // *Journal of Applied Physics.* – 2009. – Vol. 106. – №. 9. – p.1-6.

39. Федотов С.Г. Метастабильные фазы в сплавах титана, механизм и кинетика образования. Исследования металлов в жидком и твёрдом состояниях. М.: Наука, 1964, с. 207 – 238.

40. Носова Г.И. Фазовые превращения в сплавах титана. – М.: Metallurgy, 1968. 181 с.

41. Kim H. Y., Hashimoto S., Kim J. I., Inamura T., Hosoda H., Miyazaki, S. Effect of Ta addition on shape memory behavior of Ti-22Nb alloy // *Materials Science and Engineering: A.* – 2006. – Vol. 417. – №. 1-2. – p. 120-128.

42. Lee C. M., Ju C. P., Chern Lin J. H. Structure–property relationship of cast Ti–Nb alloys // *Journal of Oral rehabilitation.* – 2002. – Vol. 29. – №. 4. – p. 314-322.

43. Kikuchi M., Takahashi M., Okuno O. Mechanical properties and grindability of dental cast Ti-Nb alloys // *Dental materials journal.* – 2003. – Vol. 22. – №. 3. – p. 328-342.

44. Miyazaki S., Imai T., Igo Y., Otsuka, K. Effect of cyclic deformation on the pseudoelasticity characteristics of Ti-Ni alloys // *Metallurgical transactions A.* – 1986. – Vol. 17. – p. 115-120.

45. Elmay W., Patoor E., Gloriant T., Prima F., Laheurte P. Improvement of superelastic performance of Ti-Nb binary alloys for biomedical applications // *Journal of materials engineering and performance*. – 2014. – Vol. 23. – p. 2471-2476.
46. Thoemmes A., Ivanov I. V., Ruktuev A. A., Lazurenko D. V., Bataev I. A. Structure and phase composition of biomedical alloys of the Ti-Nb system in cast condition and after heat treatment // *Metal Science and Heat Treatment*. – 2019. – Vol. 60. – p. 659-665.
47. Sun F., Hao Y. L., Nowak S., Gloriant T., Laheurte P., Prima, F 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. – Vol. 4. – №. 8. – p. 1864-1872.
48. Cui Y., Li Y., Luo K., Xu H. Microstructure and shape memory effect of Ti-20Zr-10Nb alloy // *Materials Science and Engineering: A*. – 2010. – Vol. 527. – №. 3. – p. 652-656.
49. Bertrand E., Castany P., Gloriant T. Investigation of the martensitic transformation and the damping behavior of a superelastic Ti-Ta-Nb alloy // *Acta Materialia*. – 2013. – Vol. 61. – №. 2. – p. 511-518.
50. Inaekyan K., Brailovski, V., Prokoshkin S., Pushin V., Dubinskiy S., Shermetyev, V. Comparative study of structure formation and mechanical behavior of age-hardened Ti-Nb-Zr and Ti-Nb-Ta shape memory alloys // *Materials Characterization*. – 2015. – Vol. 103. – p. 65-74.
51. Moraes P. E., Contieri R. J., Lopes E. S., Robin A., Caram, R. Effects of Sn addition on the microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of Ti-Nb-Sn alloys // *Materials Characterization*. – 2014. – Vol. 96. – p. 273-281.
52. Wang B. L., Zheng Y. F., Zhao L. C. Effects of Sn content on the microstructure, phase constitution and shape memory effect of Ti-Nb-Sn alloys // *Materials Science and Engineering: A*. – 2008. – Vol. 486. – №. 1-2. – p. 146-151.
53. Li P., Ma, X., Wang D., Zhang H. Microstructural and mechanical properties of β -type Ti-Nb-Sn biomedical alloys with low elastic modulus // *Metals*. – 2019. – Vol. 9. – №. 6. – p. 712.

54. Tahara M., Kim H. Y., Hosoda H., Miyazaki, S. Shape memory effect and cyclic deformation behavior of Ti–Nb–N alloys // *Functional Materials Letters*. – 2009. – Vol. 2. – №. 02. – p. 79-82.
55. Ramarolahy A., Castany P., Prima F., Laheurte P., Péron I., Gloriant, T. Microstructure and mechanical behavior of superelastic Ti–24Nb–0.5 O and Ti–24Nb–0.5 N biomedical alloys // *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*. – 2012. – Vol. 9. – p. 83-90.
56. Kim J. I., Kim H. Y., Hosoda H., Miyazaki S. Shape memory behavior of Ti–22Nb–(0.5–2.0) O (at%) biomedical alloys // *Materials transactions*. – 2005. – Vol. 46. – №. 4. – p. 852-857.
57. González M., Peña J., Gil F. J., Manero J. M. Low modulus Ti–Nb–Hf alloy for biomedical applications // *Materials Science and Engineering: C*. – 2014. – Vol. 42. – p. 691-695.
58. Yang R., Rahman K. M., Rakhymberdiyev A. N., Dye D., Vorontsov V. A. Mechanical behaviour of Ti-Nb-Hf alloys // *Materials Science and Engineering: A*. – 2019. – Vol. 740. – p. 398-409.
59. Al-Zain, Y., Kim, H. Y., Hosoda, H., Nam, T. H., & Miyazaki, S. Shape memory properties of Ti–Nb–Mo biomedical alloys. // *Acta Materialia*, 2010. V.58., №12., pp. 4212-4223.
60. Chelariu R., Bolat G., Izquierdo J., Mareci D., Gordin D. M., Gloriant T., Souto R. M. Metastable beta Ti-Nb-Mo alloys with improved corrosion resistance in saline solution // *Electrochimica Acta*. – 2014. – Vol. 137. – p. 280-289.
61. Kim H. Y., Oshika N., Kim J. I., Inamura T., Hosoda, H., Miyazaki S. Martensitic transformation and superelasticity of Ti-Nb-Pt alloys // *Materials transactions*. – 2007. – Vol. 48. – №. 3. – p. 400-406.
62. Wu S. Q., Ping D. H., Yamabe-Mitarai Y., Kitashima T., Li G. P., Yang R. Microstructural characterization on martensitic α "phase in Ti–Nb–Pd alloys // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – Vol. 577. – p. S423-S426.

63. V. Brailovski1, S. Prokoshkin, et al. Thermomechanical Treatment of Ti-Nb Solid Solution based SMA// Materials Science Foundations. Vols. 81-82 (2015) pp 342-405
64. Kuroda D., Niinomi M., Morinaga M., Kato Y., Yashiro T. Design and mechanical properties of new β type titanium alloys for implant materials // Materials Science and Engineering A. – 1998. – Vol. 243. – p. 244-249.
65. Kim K. M., Kim H. Y., Miyazaki S. Effect of Zr content on phase stability, deformation behavior, and Young's modulus in Ti-Nb-Zr alloys //Materials. – 2020. – Vol. 13. – №. 2. – p. 476.
66. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т. 3. Кн. I / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 2001. – 872 с.: ил.
67. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т. 3. Кн. II / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 2001. – 872 с.: ил.
68. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. Справ. изд. / Под ред. Косолаповой Т.Я. – М.: Metallurgy, 1986. – 928 с.
69. Ниобий и тантал / Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г., Елютин А.В., Захаров А.М. – М.: Metallurgy, 1990. – 296 с.
70. Зеликман А. Н., Коршунов Б. Г. Metallurgy редких металлов. – Metallurgy, 1991. – 432 с.
71. Тарасов А.В. Metallurgy титана. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2003. – 328 с.
72. Конопацкий А.С. Получение и исследование сверхупругих сплавов Ti-Nb-Zr-Ta медицинского назначения. дисс. на соискание уч.ст. к.т.н. – М.: МИСиС, 2016, 134 с.
73. Устинов В.Г., Олесов Ю.Г., Антипов Л.Н., Дрозденко В.А. Порошковая metallurgy титана - М.: Metallurgy, 1973. – 248 с.
74. Анциферов В.Н., Устинов В.С., Олесов Ю.Г. Спеченные сплавы на основе титана. - М.: Metallurgy, 1984. - 168 с.

75. Wu Z., Du P., Xiang T., Li K., Xie G. Ti-based bulk metallic glass implantable biomaterial with adjustable porosity produced by a novel pressure regulation method in spark plasma sintering // *Intermetallics*. – 2021. – Vol. 131. – p. 107105.
76. Frandsen C. J., Noh K., Brammer K. S., Johnston, G., Jin S. Hybrid micro/nanotopography of a TiO₂ nanotube-coated commercial zirconia femoral knee implant promotes bone cell adhesion in vitro // *Materials Science and Engineering: C*. – 2013. – Vol. 33. – №. 5. – p. 2752-2756.
77. Hafeez N., Liu J., Wang L., Wei D., Tang Y., Lu W., Zhang, L. C. Superelastic response of low-modulus porous beta-type Ti-35Nb-2Ta-3Zr alloy fabricated by laser powder bed fusion // *Additive Manufacturing*. – 2020. – Vol. 34. – p. 101264.
78. Brailovski V., Prokoshkin S., Gauthier M., Inaekyan K., Dubinskiy S., Petrzhik M., Filonov M. Bulk and porous metastable beta Ti–Nb–Zr (Ta) alloys for biomedical applications // *Materials Science and Engineering: C*. – 2011. – Vol.31. – №. 3. – p. 643-657.
79. Brailovski V., Prokoshkin S., Gauthier M., Inaekyan K., Dubinskiy S. Mechanical properties of porous metastable beta Ti–Nb–Zr alloys for biomedical applications // *Journal of alloys and compounds*. – 2013. – Vol.577. – p. S413-S417.
80. Lai M., Gao Y., Yuan B., Zhu M. Indirect determination of martensitic transformation temperature of sintered nickel-free Ti–22Nb–6Zr alloy by low temperature compression test // *Materials & Design*. – 2014. – Vol. 60. – p. 193-197.
81. Sharma B., Vajpai S.K., Ameyama K. Microstructure and properties of beta Ti–Nb alloy prepared by powder metallurgy route using titanium hydride powder // *Journal of Alloys and Compounds*, – 2016. – Vol. 656 – p. 978-986
82. Zhuravleva K., Bönisch M., Scudino S., Calin M., Schultz L., Eckert J., Gebert A. Phase transformations in ball-milled Ti–40Nb and Ti–45Nb powders upon quenching from the β -phase region // *Powder Technology*, – 2014. – Vol. 253 – p. 166–171
83. Nouria A., Hodgson P.D., Wenc C. Effect of ball-milling time on the structural characteristics of biomedical porous Ti–Sn–Nb alloy // *Materials Science and Engineering C*, – 2011. – Vol. 31 – p. 921–928

84. Djemai, A., Fouchet, J. J. Process for producing a beta-alloy titanium niobium zirconium (TNZ) with a very low modulus of elasticity for biomedical applications and its embodiment by additive manufacturing." U.S. Patent No. 11,173,549. 16 Nov. 2021.

85. Гидридно-кальциевые порошки металлов, интерметаллидов, тугоплавких соединений и композиционных материалов / А. В. Касимцев, Ю. В. Левинский; Моск. гос. ун-т тонких. Хим. Технологий им. М. В. Ломоносова. – М: Издательство МИТХТ, 2012. – 248 с.

86. Меерсон Г.А., Колчин О.П. О механизме восстановления окислов циркония и титана гидридом кальция // Атомная энергия. – 1957. – Т. 2. - Вып. 3. – С. 253 – 259.

87. Kubaschewski O., Dench W.A. The dissociation pressures in the zirconium-oxygen system at 1000 °C // Journal of the Institute of Metals. – 1955-1956. – Vol. 84. – p. 440 – 444.

88. Kubaschewski O., Dench W.A. The free-energy diagram of the system titanium-oxygen // Journal of the Institute of Metals. – 1953-1954. – Vol. 82. – p. 87 – 91.

89. Шуйцев А.В. Структура и функциональные свойства интерметаллида TiNi, полученного спеканием гидридно-кальциевых порошков: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.16.01/ Шуйцев Александр Владимирович. – Тула, 2016. – 19 с.

90. Володько С.С. Разработка технологии получения компактных заготовок из порошковых интерметаллидов TiNi и (TiNi)Hf на основе гидридно-кальциевого синтеза: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 2.6.5/ Володько Сергей Сергеевич. – Москва, 2022. – 23 с.

91. Шелехов Е.В., Свиридова Т.А. Программы для рентгеновского анализа поликристаллов // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2000. – №8. – С. 16 – 19.

92. Архангельский С.И., Лабзова Л.В., Маркова Г.В., Чуканов И.В. Устройство для измерения параметров восстановления формы в материалах. № 92538 РФ, 20.03.2010 г.

93. Johnson W.C., Stubbs M.F., Sidwell A.E., Pechukas A. The rate of formation and the dissociation of calcium hydride // *Journal of the American Chemical Society*. – 1939. – Vol. 61. – № 2. – P. 318 – 329.
94. Peterson D.T., Fattore V.G. Calcium-Calcium Hydride Phase System // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1961. – Vol. 65. – № 11. – P. 2062 – 2064.
95. Yang, Z., Bai, W., Gao, N., Liu, L., Zhang, L. Diffusion study in BCC Zr–Nb–Ti ternary alloys // *Calphad*. – 2020. – Vol. 70. – P. 101805.
96. Pauling L. Atomic radii and interatomic distances in metals // *Journal of the American Chemical Society*. – 1947. – Vol. 69. – №3. – p. 542 – 553.
97. Bayat O., Khavandi A. R., Ghasemzadeh R. Investigation of various reactions for the direct synthesis of TiCr_2 intermetallic compound from the $\text{TiO}_2\text{--Cr}_2\text{O}_3\text{--Ca}$ system // *Journal of alloys and compounds*. – 2012. – Vol. 520. – P. 164–169.
98. Rogachev A.S., Gryadunov A.N., Kochetov N.A., Schukin A.S., Baras, F., Politano O. High-entropy-alloy binder for TiC-based cemented carbide by SHS method // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. – 2019. – Vol. 28. – №3. – P. 196 – 198.
99. Rogachev A.S., Vadchenko S.G., Kochetov N.A., Kovalev D.Y., Kovalev I.D., Shchukin A.S., Gryadunov A.N., Baras F., Politano O. Combustion synthesis of TiC-based ceramic-metal composites with high entropy alloy binder // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2020. – Vol. 40. – №7. – P. 2527 – 2532.
100. Horiuchi S., Blanchard R. Boron diffusion in polycrystalline silicon layers // *Solid-State Electronics*. – 1975. – Vol. 18. – №6. – P. 529 – 532.
101. Liu J.C., Mayer J.W., Barbour J.C. Kinetics of NiAl_3 and Ni_2Al_3 phase growth on lateral diffusion couples // *Journal of applied physics*. – 1988. – Vol. 64. – №2. – p. 656 – 662.
102. Šesták J., Berggren G. Study of the kinetics of the mechanism of solid-state reactions at increasing temperatures // *Thermochimica Acta*. – 1971. – Vol. 3. – №. 1. – P. 1–12.

103. Kasimtsev A.V., Sviridova T.A. Crystal structure of the intermetallics produced by a calcium hydride method // Russian Metallurgy (Metally). – 2012. – Vol. 2012. – №5. – P. 435 – 444.
104. Notin M., Belbacha D., Rahmane M., Hertz J., Saindrenan G., Jorda J.L. Experimental diagram and numerical optimization of the Ca-Ni system // Journal of the Less Common Metals. – 1990. – Vol. 162. - №2. – p. 221 – 229.
105. Itkin V.P., Alcock C.B., Van Ekeren P.J., Oonk H.A.J. The Al-Ca (Aluminum-Calcium) system // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. – 1988. – Vol. 9. - №6. – p. 652 – 657.
106. Wu K.-H., Wang Y., Chou K.-C., Zhang G.-H. Low-temperature synthesis of single-phase refractory metal compound carbides // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2021. – Vol. 98. – 105567.
107. Predel B. Phase Equilibria, Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys. Subvolume C «Ca-Cd – Co-Zr» // Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry. – 1993. – Vol. 5C. – P. 1.
108. Ono K. Fundamental aspects of calciothermic process to produce titanium // Materials transactions. – 2004. – Vol. 45. – №5. – P. 1660 – 1664.
109. Abdelkader A.M., El-Kashif E. Calciothermic reduction of zirconium oxide in molten CaCl_2 // ISIJ international. – 2007. – Vol. 47. – № 1. – P. 25 – 31.
110. Baba M., Ono Y., Suzuki R.O. Tantalum and niobium powder preparation from their oxides by calciothermic reduction in the molten CaCl_2 // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2005. – Vol. 66. – № 2-4. – P. 466 – 470.
111. Кипарисов С.С., Либенсон Г.А. Порошковая металлургия. – М.: Металлургия, 1971. – 528 с.
112. Еременко В.Н., Третьяченко Л.А. Тройные системы титана с переходными металлами IV-VI групп. – Киев: Наукова думка, 1987. – 232 с.
113. Анциферов В.Н, Спеченные сплавы на основе титана / В.Н. Анциферов, В.С. Устинов, Ю.Г. Олесов. – М.: Металлургия, 1984. – 168 с.
114. Андриевский Р.А. Порошковое материаловедение.- М.: Металлургия, 1991. - 205 с.

115. Бокштейн Б.С., Бокштейн С.З., Жуховицкий А.А. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах. – М.: Металлургия, 1974. – 280 с.
116. Гегузин, Я. Е. Физика спекания / . – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Наука, 1984. – 311 с.
117. Архангельский С. И., Гринберг Е. М., Тихонова И. В., Родионова Ю. Е. Об оценке разнородности однофазных сплавов и чистых металлов // Заводская лаборатория. Диагностика металлов. – 1998. – Т. 65. – №. 6. – С. 27-32.
118. Кудряшова А.А. Структура и функциональные свойства прутков из сверхупругого сплава Ti-Zr-Nb медицинского назначения, подвергнутого комбинированной термомеханической обработке: Автореф. дис. канд. тех. наук. – Москва, 2020. – 27 с.
119. Yuan B., Zhu M. and Chung C.Y. Biomedical porous shape memory alloys for hard-tissue replacement materials // Materials. – 2018. – Vol. 11. – P. 1716.
120. Galkin S.P., Romantsev B.A., Kharitonov E.A. Putting into practice innovative potential in the universal radial-shear rolling process // CIS Iron and Steel Review. 2014. Vol. 2014. P. 35 – 39.
121. Karpov B.V., Patrin P.V., Galkin S.P., Kharitonov E.A., Karpov I.B. Radial-shear rolling of titanium alloy VT-8 bars with controlled structure for small diameter ingots (≤ 200 nm) // Metallurgist. 2018. Vol. 61. P. 884 – 890.
122. Dobatkin S., Galkin S., Estrin Y., Serebryany V., Diez M., Martynenko N., Lukyanova E., Perezhogin V. Grain refinement, texture, and mechanical properties of a magnesium alloy after radial-shear rolling // J. Alloys Compd. 2019. Vol. 774. С. 969 – 979.
123. Ковка на радиально-обжимных машинах / В.А. Тюрин [и др.]; под общ. ред. В.А. Тюрина. – М.: Машиностроение, 1990. – 256 с
124. Ротационная ковка. Обработка деталей на ротационно- и радиально-обжимных машинах / Ю.С. Радюченко. – Москва: Машгиз, 1962.
125. Sheremetyev, V., Kudryashova, A., Dubinskiy, S., Galkin, S., Prokoshkin, S., Brailovski, V. Structure and functional properties of metastable beta Ti-18Zr-14Nb (at.%) alloy for biomedical applications subjected to radial shear rolling and thermome-

chanical treatment // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – Vol. 737. – С. 678-683.

126. Жукова Ю.С. Получение и исследование свойств сверхупругих сплавов Ti-Nb-Ta, Ti-Nb-Zr медицинского назначения: Автореф. дис. канд. тех. наук. – Москва, 2013. – 23 с.

127. Il'in A. A. Kollerov M. Yu., Golovin I. S., Shinaev A. Mechanisms of change of shape in deforming and heating titanium alloys with the shape memory effect// Metal Science and Heat Treatment. - 1998. - Vol. 40., №. 3-4. - p. 143-147.

128. Гусев Д.В. Физико-химические принципы управления структурой и свойствами сплавов на основе никелида титана для обеспечения регламентированных характеристик работоспособности функциональных конструкций: дис. доктора технических наук: 05.16.01. - Москва, 2019. – 374 с.

Приложение А



АКТ

об использовании результатов
кандидатской диссертационной работы Алимова Ивана Александровича

Результаты диссертационной работы Алимова И.А. «Разработка технологии получения компактных заготовок низко модульного сплава Ti-18Zr-15Nb методами порошковой металлургии», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук, были использованы при разработке технического регламента опытных испытаний ООО «НПК СПЕЦСТАЛЬ». На основании разработанного регламента было проведено горячее деформирование методом ротационнойковки при 800 °С порошковых спеченных заготовок сплава Ti-18Zr-15Nb с получением прутков диаметром 5 и 7 мм.

Испытания показали, что данные прутки обладают низким значением модуля Юнга $E=54$ ГПа и высоким уровнем механических свойств, что позволяет использовать их для изготовления имплантатов медицинского назначения.

Практическая реализация предложенной технологии на основе методов порошковой металлургии изготовления прутков низко модульных титановых сплавов позволит повысить эффективность получения имплантатов различного назначения.

**И.о. начальника участка
ротационнойковки**

Харитонов А.С.

Контролер ОТК

Исаева С.М.

107140, г. Москва, Красносельская Верхняя ул., д.34
Тел. (495) 306-14-92
Тел. моб. (963) 998-48-94
Email: npkspecialsteel@gmail.com
Сайт: <http://st-steel.ru/>