

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ АВИАЦИОННЫЙ ИНСТИТУТ (НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)»

На правах рукописи



РУНОВА Юлия Эдуардовна

**ТЕРМОВОДОРОДНАЯ ОБРАБОТКА ПОРИСТОГО МАТЕРИАЛА ИЗ
ДИФФУЗИОННО СВАРЕННЫХ ВОЛОКОН ТИТАНА**

Специальность 05.16.09 – Материаловедение (Машиностроение)

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Коллеров Михаил Юрьевич

Москва – 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Введение	4
Глава 1. Состояние вопроса	7
1.1. Материалы, применяемые в медицине.....	7
1.1.1. Основные характеристики материалов, используемых для медицинских целей.....	7
1.1.2. Керамика.....	10
1.1.3. Полимеры.....	11
1.1.4. Композитные материалы.....	13
1.1.5. Металлы	15
1.2. Металлические материалы, применяемые для изготовления имплантатов.....	16
1.3. Медико-технические требования к пористым материалам и методы получения пористых материалов.....	21
1.3.1. Медико-технические требования к пористым материалам.....	21
1.3.2. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез.....	23
1.3.3. Спекание.....	25
1.3.4. Вакуумное (плазменное) напыление.....	29
1.3.5. Технологии быстрого прототипирования.....	34
1.3.6. Диффузионная сварка.....	39
1.4. Термоводородная обработка титановых сплавов.....	41
1.4.1. Описание системы титан–водород	41
1.4.2. Кинетика взаимодействия титана и его сплавов с водородом... 44	44
1.4.3. Наводороживание и вакуумный отжиг титановых сплавов..... 49	49
1.4.4. Влияние водорода на структуру и свойства титановых сплавов.....	54
1.4.5. Фазовые превращения в наводороженных титановых сплавах при термическом воздействии.....	59
1.4.6. Термоводородная обработка – основа водородной технологии титановых сплавов.....	62
Заключение. Формулировка цели и постановка задач исследования	68

Глава 2. Объекты и методы исследования	71
2.1. Объекты исследования	71
2.2. Методы исследования	73
Глава 3. Исследование влияния условий наводороживания на кинетику поглощения водорода и структуру монолитного и пористого материала из сплава ВТ1-0.....	88
3.1. Исследование кинетики наводороживания монолитного и пористого материала из сплава ВТ1-0.....	89
3.2. Влияние условий наводороживания на структуру монолитных образцов из сплава ВТ1-0.....	100
3.3. Влияние режимов наводороживания на структуру образцов ПОМ Выводы по главе 3	112 122
Глава 4. Исследование влияния режимов диффузионной сварки и ТВО на структуру и механические характеристики ПОМ.....	123
4.1. Влияние режимов диффузионной сварки на структуру и механические характеристики ПОМ.....	123
4.2. Исследование влияния режимов ТВО на структуру и механические характеристики ПОМ..... Выводы по главе 4	141 160
Глава 5. Исследование влияния режимов диффузионной сварки и ТВО на структуру и механические характеристики пористого покрытия на монолитной основе из сплава ВТ6.....	162
5.1 Влияние режимов диффузионной сварки на структуру и свойства модельных образцов с ПОМ покрытием.....	162
5.2. Влияние термоводородной обработки на характеристики ПОМ покрытий.....	173
5.3. Оптимизация обработки пористого остеоинтегрирующего покрытия на основе из сплава ВТ6..... Выводы по главе 5	182 185
Выводы по работе	187
Список литературы	189
Приложение	197

ВВЕДЕНИЕ

Пористые материалы (ПМ) используются в различных областях народного хозяйства. Из них изготавливают тепло- и шумопоглощающие устройства, конструкции с малым удельным весом и т.п. В некоторых отраслях промышленности требуется не только определенная объемная доля пор, но и конкретные их размеры. Это, в первую очередь, относится к фильтрующим элементам, которые используются в нефтегазовых предприятиях и химической промышленности. В данном случае пористость должна быть не только открытой, но и сквозной с определенным средним размером и минимальным отклонением от него. К пористым материалам, используемым в медицине в качестве имплантируемого материала, предъявляются специфические требования. К таким требованиям относятся биологическая инертность материала и отсутствие токсичных ионов и других веществ, образующихся в результате взаимодействия ПМ с биологическими средами. Это значительно ограничивает спектр материалов, из которых можно формировать ПМ.

Кроме того, технология изготовления пористого материала не должна вносить загрязнения посторонним веществом, биологическая инертность которого не изучена. Поэтому выбор материала и технологии изготовления ПМ для имплантатов является сложной научной задачей, имеющей важное практическое и социальное значение.

Создание ПМ для медицины может иметь экономическую эффективность в том случае, если разработанный материал может использоваться для решения различных задач. К таким задачам можно отнести проблемы замещения костных дефектов опорно-двигательного аппарата человека и повышения фиксирующих свойств монолитных имплантатов путем создания на их поверхности слоя ПМ. Это разностороннее использование ПМ в медицине подразумевает

необходимость получения материала в виде различных полуфабрикатов: прутков для замещения дефектов трубчатых костей, тел позвонков и т.п., листов, которые предназначены для укрепления плоских костей черепа, таза и т.п., а также основы для создания покрытий поверхности имплантатов, замещающих крупные суставы (тазобедренный, коленный, плечевой и т.п.)

Научная новизна:

1. Установлены закономерности влияния объемной пористости и характеристического размера элементов материала на кинетику насыщения водородом титановых сплавов. Показано, что после наводороживания монолитного материала с пористым покрытием до средней концентрации свыше 0,6%¹, содержание водорода в последнем может превышать в два раза его концентрацию в основе, что приводит к образованию в его структуре вторичных гидридов и хрупкому разрушению.
2. Показано, что при введении до 0,6 и 0,8% водорода при температуре 650°C и ниже в сплавы VT1-0 и VT6, соответственно, в их структуре сохраняется первичная α -фаза, препятствующая интенсивному росту β -зерна, что обеспечивает после вакуумного отжига формирование дисперсной α -фазы с преимущественно пластинчатой морфологией и высокий комплекс механических свойств сплавов.
3. Установлено, что фазовая перекристаллизация, протекающая в процессе введения и удаления водорода в пористый материал из волокон технического титана, способствует преобразованию механических контактов волокон между собой и с поверхностью монолитного материала в физические, что обеспечивает повышение прочности их соединения.
4. Обнаружено, что при ТВО монолитных образцов из сплава VT6 с пористым покрытием из сплава VT1-0 происходит их коробление после введения водорода, которое сохраняется и при последующем вакуумном отжиге и приводит к частичному отслоению покрытия от основы. Причиной

¹ Здесь и далее концентрация водорода приведена в массовых процентах

этого являются различия в скорости поглощения водорода монолитным и пористым материалами и развитие $\beta \rightarrow \alpha$ и $\beta \rightarrow \alpha + \delta$ превращений, сопровождающихся значительным объемным эффектом.

Практическая значимость:

1. Показана возможность получения высокопористого остеоинтегрирующего материала из волокон титана и покрытий из него монолитных имплантатов с уровнем прочности, достаточным для его использования в имплантируемых медицинских изделиях различного назначения.

2. Разработаны рекомендации по технологии получения пруткового и листового ПОМ из волокон сплава ВТ1-0 (температура диффузионной сварки 850-900°C, наводороживание до 0,8% при температуре 650°C, вакуумный отжиг 650-800°C), обеспечивающие высокий комплекс их механических характеристик. Рекомендации были опробованы при разработке макетов новых медицинских изделий (протезов тел позвонков) ЗАО «КИМПФ».

3. Разработаны рекомендации по технологии получения пористого покрытия на монолитных имплантатах из сплава ВТ6 (температура диффузионной сварки 900-950°C, наводороживание до 0,6%-0,8% и первая стадия удаления водорода при температуре 650°C, вакуумный отжиг 650-850°C), позволяющей обеспечить высокую адгезионную прочность соединения покрытия и основы при сохранении комплекса характеристик работоспособности монолитного имплантата. Рекомендации опробованы при разработке макетов новых медицинских изделий (вертлужный компонент эндопротеза тазобедренного сустава) ЗАО «Имплант МТ».

Глава 1

СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА

1.1 Материалы, применяемые в медицине

1.1.1 Основные характеристики материалов, используемых для медицинских целей

Спектр материалов, используемых в медицине, весьма широк и включает в себя материалы природного и искусственного происхождения, среди которых – металлы, керамики, синтетические и естественные полимеры, различные композиты и др. Материалы, предназначенные для контакта со средой живого организма и используемые для изготовления медицинских изделий и устройств, получили название «биоматериалы». Несмотря на значительные успехи, достигнутые в биоматериаловедении к настоящему моменту, такие материалы все еще остродефицитны, и пока еще не удалось создать субстанции, полностью совместимые с живым организмом.

Одним из требований, предъявляемых к материалам медицинского назначения, является биологическая совместимость с живым организмом. Это материалы, которые при вживлении в организм и пребывая в нем длительное время, не вызывают негативных реакций.

Биоматериалы, используемые в качестве имплантатов, должны удовлетворять следующим требованиям:

- 1) по химическим свойствам: отсутствие нежелательных химических реакций с тканями и межтканевыми жидкостями, отсутствие коррозии;
- 2) по механическим характеристикам: прочность, трещиностойкость, сопротивление замедленному разрушению (усталостному), износостойкость;

3) по биологическим свойствам: отсутствие иммунологической реакции отторжения, нетоксичность, неонкогенность.

Материал, который используется в медицине для имплантатов, должен обладать поистине уникальным набором свойств, к которым относится следующее:

- биологическая инертность (отсутствие токсичности, аллергенности, травмирующего и раздражающего действия на окружающие ткани);
- механическая прочность, рассчитанная на длительный срок работы в организме, устойчивость к износу;
- гемосовместимость (материал не должен вызывать повреждения элементов крови и образования тромбов);
- устойчивость к агентам внутренней среды организма, к воздействию биологических жидкостей;
- устойчивость к высокотемпературной стерилизации.

По характеру отклика организма на имплантат биоматериалы классифицируют на токсичные (если окружающие ткани отмирают при контакте), биоинертные (нетоксичные, но биологически неактивные), биоактивные (нетоксичные, биологически активные, срастающиеся с костной тканью) [1].

Дадим характеристику биоинертности и биоактивности. Биоинертность – способность материала в течение длительного времени сохранять постоянство своего состава и структуры благодаря отсутствию локального и системного взаимодействия с организмом либо его минимально выраженному химическому, электрохимическому и поверхностно-каталитическому проявлению. Биоинертные керамики практически не претерпевают химических изменений в физиологических условиях живого организма, они сохраняют свои физические и механические свойства. Вокруг биоинертных материалов, особенно с гладкой поверхностью, образуется фиброзная капсула, посредством которой организм защищается от инородного тела (биологический отклик). Толщина и клеточный состав капсулы являются мерой биосовместимости материала [2, 3]. В этом случае закрепление имплантата в организме осуществляется за счет механической фиксации и остеоинтеграции [3]. Когда требуется высокая прочность,

используются монолитные имплантаты или цементы. Когда высокая прочность не требуется, может быть использован пористый инертный материал с размерами пор от 100 до 150 мкм, которые гарантируют рост ткани по направлению к центру имплантата и обеспечивают его закрепление [4, 5].

К биоинертным материалам относятся металлы, их сплавы, полимеры, корундовая керамика, углерод, керамики на основе диоксида циркония (ZrO_2) и/или оксида алюминия (Al_2O_3).

Биоактивность характеризует способность материала к биодеградации, так как именно в результате этого процесса освобождаются ионы, которые образуют химическую связь между имплантатом и минеральным компонентом кости [3]. Таким образом, биоактивность костно-пластического материала свидетельствует о его потенциальной способности к остеоинтеграции. Тип и интенсивность костеобразования играют важную роль в обеспечении прочности образующейся между костью и биоматериалом связи, в значительной степени зависят от присущих материалу свойств.

С точки зрения влияния на процесс репаративной регенерации кости, с учетом состава материала и механизмов регенерации, имплантаты оценивают по следующим параметрам [2]:

– остеогенность – способность материалов к формированию кости за счет остеогенных клеток (остеобластов или предшественников остеобластов) при имплантации в костное ложе (аутологичная губчатая или кортикальная кость, аутологичный костный мозг);

– остеокондуктивность – способность служить каркасом, решеткой или матрицей, поддерживая врастание новой кости со стороны костного ложа (аутологичные, аллогенные и ксеногенные имплантаты, керамика, полимеры и др.);

– остеоиндуктивность – способность за счет остеоиндуктивных протеинов, входящих в состав, стимулировать и поддерживать деление (митогенез) недифференцированных периваскулярных клеток в остеопрогениторные клетки (аутологичная губчатая или кортикальная кость, деминерализованный костный

трансплантат, тканеинженерные конструкции или тканевые эквиваленты). При этом остеокондуктивностью обладают как биоинертные, так и биоактивные материалы, а остеоиндуктивность в большей степени свойственна биоактивным материалам [6].

1.1.2 Керамика

Главными характеристиками керамики являются биосовместимость, высокая твердость, изолирующие свойства теплоты и электричества, термо- и коррозиостойкость. Общим свойством керамических материалов является стойкость к воздействию высоких (свыше 500 С) температур. Среди недостатков, ограничивающих применение керамики в медицине, ее хрупкость и ломкость.[7]

Несмотря на явные преимущества керамических материалов с точки зрения биохимической совместимости с организмом, в сравнении с металлами и высокомолекулярными соединениями, применяемыми на сегодняшний день для реконструкции опорно-двигательного аппарата, существуют факторы, ограничивающие использование керамик, в большей степени с развитой пористой структурой, в протезировании костных тканей. Общими проблемами биоинертных и биоактивных керамик являются увеличение механической прочности деформационной способности пористых керамик, создание условий для инициирования дифференцировки клеток в остеобластном направлении, создание пространственных структур, оптимальных для трехмерного новообразования костной ткани. Решение этих проблем позволит создать класс керамических материалов медицинского назначения со свойствами, превосходящими свойства существующих аналогов.

Основной недостаток биоинертной керамики – низкая долговечность вследствие экранирования механических нагрузок, приводящих к резорбции костной ткани, прилегающей к имплантату, и утрате последнего. [8]

1.1.3 Полимеры

Развитие науки и техники приводит к все более широкому внедрению в медицине высокомолекулярных полимерных соединений синтетического, а также природного происхождения. Разнообразие полимеров, варьирование в широких пределах их стереоконфигурации и молекулярной массы, возможность получения композитов в разнообразных сочетаниях с различными веществами, – все это является основой для получения широчайшего спектра новых материалов с новыми ценными свойствами.

По отношению к воздействию температуры полимеры подразделяются на два типа: термоотверждаемые и термопластичные. Термопластичные полимеры могут быть использованы для получения имплантатов различной конфигурации из расплавов путем формования, прессования, экструзии. Термопласты не имеют межмолекулярных связей и, как правило, состоят из линейных полимерных цепей. Термоотверждаемые полимеры полимеризуются, приняв свою окончательную форму, и не могут быть переформованы с целью изменения формы в результате нагрева. Как правило, полимерные цепи в этом типе полимеров имеют ковалентные межмолекулярные связи. В зависимости от способа получения полимеры классифицируются как: аддитивные полимеры (полимеры, полученные ступенчатой полимеризацией) и конденсационные полимеры. Аддитивные полимеры (полиэтилен, полиметилметакрилат) синтезируются в реакции присоединения свободного радикала из ненасыщенных мономеров, содержащих двойные углеродно-углеродные связи. Конденсационные полимеры образуются путем совместной реакции двух полимеров, в результате которой выделяется вещество с небольшим молекулярным весом, например вода. Примерами конденсационных полимеров являются полиамиды. Некоторые конденсационные полимеры могут подвергаться гидролизу в организме и разрушаться.

Полимеры по механическим свойствам существенно различаются между собой; среди них – упругие твердые вещества, резиноподобные эластомеры,

вязкие жидкости. В отличие от металлов и керамики, механические свойства полимеров (прочность, модуль Юнга, степень кристалличности) изменяются во времени. Это поведение известно под названием «вязкоупругость».

Среди полимеров, используемых в медицине, – синтетические и природные материалы, биоинертные (не разрушаемые в биологических средах) и разрушаемые полимеры; высококристаллические термопласты и резиноподобные эластомеры. В таблице 1.1 представлены наиболее широко используемые в медицине полимеры. Безусловно, масштабы производства полимеров медицинского назначения на порядки скромнее. При этом следует подчеркнуть, что требования к полимерам медицинского назначения совершенно иные, чем к полимерам общетехнического назначения. Полимеры для медицины должны быть высокой «медицинской» степени чистоты, что исключает присутствие в них даже следовых количеств остатков субстратов, катализаторов и технологических добавок. [7]

Таблица 1.1 - Широко используемые полимеры и примеры их применения

Полиметилметакрилат	Твердые контактные линзы, внутриглазные линзы, костные цементы, основа зубных протезов
Полиэтилен с ультравысоким молекулярным весом	Несущие поверхности в искусственных суставах
Полиэтилентерефталат	Искусственные артерии
Полиуретан	Катетеры
Полигидроксилэтилметакрилат	Мягкие контактные линзы, перевязочный материал, матрицы для депонирования лекарственных препаратов
Полипропилен	Шовный материал, клапаны сердца, суставы пальцев
Силикон	Имплантаты молочной железы, лицевые устройства
Полигликолид, полилактид	Биоразрушаемый шовный материал

1.1.4 Композитные материалы

Композиты – это многокомпонентные материалы, состоящие из полимерной, металлической, углеродной, керамической или другой основы (матрицы), армированной наполнителями из волокон, нитевидных кристаллов, тонкодисперсных частиц и др. Композитные материалы – это смесь двух фаз или более, связанных вместе так, что передача напряжения происходит по их границе. Поскольку напряжение не передается в пустоты, пористая керамика, металл или пластмасса обычно не считаются композитом, даже если материал содержит две фазы – твердую и пустоты. Если пористая структура инфильтруется тканью, она все-таки может вести себя как композитный материал, но только если стык ткани и материала является достаточно прочным для передачи напряжений. Композитные материалы создают для того, чтобы обеспечивать сочетание свойств, которые не могут быть достигнуты с помощью материала, имеющего одну фазу.

Композиционные материалы состоят, как правило, из пластичной основы (матрицы), армированной наполнителями, обладающими высокой прочностью, жесткостью и т.д. Сочетание разнородных веществ приводит к созданию нового материала, свойства которого количественно и качественно отличаются от свойств каждого из его составляющих. Варьируя состав матрицы и наполнителя, их соотношение, ориентацию наполнителя, получают широкий спектр материалов с требуемым набором свойств. Многие композиты превосходят традиционные материалы и сплавы по своим механическим свойствам, но в то же время они легче. Использование композитов обычно позволяет уменьшить массу конструкции при сохранении или улучшении ее механических характеристик.

Путем подбора состава и свойств наполнителя и матрицы (связующего), их соотношения, ориентации наполнителя можно получить материалы с требуемым сочетанием эксплуатационных и технологических свойств. Использование в одном материале нескольких матриц (полиматричные композиционные материалы) или наполнителей различной природы (гибридные композиционные

материалы) значительно расширяет возможности регулирования свойств композиционных материалов. Армирующие наполнители воспринимают основную долю нагрузки композиционных материалов. По структуре наполнителя композиционные материалы подразделяют на волокнистые (армированы волокнами и нитевидными кристаллами), слоистые (армированы пленками, пластинками, слоистыми наполнителями), дисперсноармированные, или дисперсноупрочненные (с наполнителем в виде дисперсных частиц). Матрица в композиционных материалах обеспечивает монолитность материала, передачу и распределение напряжения в наполнителе, определяет тепло-, влаго-, огне- и химическую стойкость. По природе матричного материала различают полимерные, металлические, углеродные, керамические и другие композиты. Наиболее широкое применение получили композиционные материалы, армированные высокопрочными и высокомодульными непрерывными волокнами.

Композиты, в которых матрицей служит полимерный материал, являются одним из самых многочисленных и разнообразных видов материалов, применяемых в медицине. Известный пример такого композита – это стекловолокно, в котором стеклянные волокна придают жесткость полимерному компоненту (смоле), создавая таким образом легкий, прочный, упругий композит.[7]

Таблица 1.2 – Характеристики выпускаемых коммерческих композитных материалов [1]

Состав композита		Объемная доля волокон или нитей	Плотность, г/куб. см	Прочность на разрыв, МПа	Модуль упругости Юнга, МПа
матрица	волокно или нить				
Эпоксидная смола	Стекло S	0,60	1,993	2×10^3	$0,5 \times 10^5$
Эпоксидная смола	O	0,40	1,552	$1,5 \times 10^3$	$1,5 \times 10^5$
Эпоксидная смола	Al ₂ O ₃	0,44	1,774	$1,7 \times 10^3$	$1,7 \times 10^5$

1.1.5 Металлы

Металлические материалы (как правило, сплавы) используются в силу высокой механической прочности в ортопедии, ортодонтии, во внутренних электрических устройствах и в искусственных органах. Выбор металлических материалов или сплавов для медицины проводят, исходя из следующих характеристик: 1) биосовместимость, 2) физические и механические свойства, 3) старение материала. Наибольшее распространение получили нержавеющие стали, титан и его сплавы, сплавы кобальта. Сравнительно недавно разработан материал из никеля и титана (нитинол), он обладает памятью формы и получил в настоящее время широкое применение для разработки различных устройств и имплантатов. Благородные металлы (золото и платина) применяют в ограниченных масштабах для изготовления химически инертных протезов.

Металлы в силу высокой механической прочности являются предпочтительным материалом для ортопедии. Это связано прежде всего, с тем, что металлы характеризуются высоким пределом текучести и жесткости. В организме в ортопедических случаях применения могут возникать высокие и внезапные напряжения, и металл должен выдерживать эти напряжения, не испытывая остаточной деформации или разрушения. Также, одним из важных факторов является модуль упругости, близкий к модулю упругости кости. Это обеспечивает наилучшее соединение и минимальное повреждение кости в месте соединения с металлом, а также исключает эффекты экранирования напряжения.

Таким образом, наиболее перспективным материалом для использования в медицине с целью эндопротезирования на данный момент являются металлы, благодаря наиболее удачному соответствию предъявляемым к медицинским материалам требованиям.[9]

1.2 Металлические материалы, применяемые для изготовления имплантатов

В травматологии и ортопедии наиболее часто используются высоколегированные, коррозионностойкие (нержавеющие) стали и сплавы, обладающие хорошими биомеханическими свойствами и высокой стойкостью против электрохимической, химической, межкристаллитной коррозии.

В ортопедо-травматологической практике в качестве имплантатов (фиксаторов для остеосинтеза, эндопротезов и др.) применяются устройства, изготовленные из сплавов на основе железа — Х18Н9Т, Х18Н10Т.

Нержавеющая сталь марки Х18Н9Т, Х18Н10Т обладает благоприятными качествами (усталостная прочность, устойчивость к истиранию), довольно легко поддается механической обработке. Вместе с тем она обладает недостаточной биологической инертностью. Явления металлоза тканей и коррозии металлических имплантатов из нержавеющей стали чаще наблюдаются в случаях применения больших по размерам фиксаторов, эндопротезов, при длительном пребывании их в организме.

Металлические имплантаты из сплавов на основе кобальта в отличие от нержавеющей стали обладают большей биологической инертностью. Кроме того, для них характерна высокая усталостная устойчивость к переменным механическим нагрузкам. Сплавы кобальт-хром-молибдена применяются для замены тазобедренного сустава с 50-х годов. Сейчас он находит активное применение в различных областях травматологии и ортопедии. Очень распространен в стоматологии из-за своих литейных свойств. Материал подходит как для несущих нагрузку, так и для трибологических, т.е. скользящих, компонентов. Очень хорошо показывает себя в металл-металлической паре трения.

Однако кобальт-хромовые сплавы все реже используются при остеосинтезе костной ткани. Входящие в их состав легирующие компоненты, как правило, являются чрезвычайно токсичными для тканей. Они препятствуют

диэлектрическому остеосинтезу, т.к. являются хорошими проводниками. На их поверхности наблюдаются бурные электрохимические реакции с высвобождением токсичных продуктов.

Также считается, что кобальт-хром-молибденовые сплавы, равно как и стальные, несмотря на то, что имеют высокие механические и прочностные характеристики, по своей биосовместимости значительно уступают металлам и сплавам, способным формировать на своей поверхности защитный слой.

Тантал известен как очень прочный, пластичный и плотный материал, обладающий высокой коррозионной стойкостью, которая определяется характеристиками защитной оксидной пленки на его поверхности. Кроме того, чистый тантал обладает высокой биосовместимостью. Костная ткань, как правило, хорошо прирастает к поверхности тантала, что делает этот металл подходящим материалом для костных имплантатов. Полная устойчивость тантала к действию жидкостей человеческого организма и отсутствие раздражения ткани тела при контакте с ним обусловили его широкое применение в восстановительной хирургии. В виде пластинок и листов металл используют для скрепления костей (особенно черепных), в виде проволоки - для наложения швов, в виде фольги и проволоки - для сшивания нервов, в виде пластин, листов и сетки - для возмещения мышц брюшной полости. Тем не менее, из-за высокой плотности, температуры плавления (3017 °С), стоимости и сложности в механической обработке, использование тантала в имплантатах ограничено. И хотя пористый тантал обладает достаточной жёсткостью для производства имплантатов без опорной основы из монолитного металла, его чаще используют как покрытие для протезов, создавая пористую поверхность для улучшения остеointеграционных свойств.

Благодаря исключительно высокому сопротивлению коррозии титан – прекрасный материал для изготовления химической аппаратуры и медицинского инструментария.

Также титан и его сплавы обладают высокой усталостной прочностью при знакопеременных нагрузках, что очень важно при изготовлении внутрикостных

фиксаторов, наружных и внутренних протезов, которые постоянно подвергаются переменным нагрузкам.

Титан — парамагнитный материал с низкой электропроводностью, что особенно ценно, так как благодаря этому можно использовать физиотерапию для лечения больных, в организме которых находятся титановые конструкции. Все это делает титан весьма перспективным для широкого применения в медицине.

Конструкции из титановых сплавов хорошо переносятся человеческим организмом, обрастают костной и мышечной тканью. Металл практически не корродирует в агрессивных средах человеческого тела, а структура тканей, окружающих титановые конструкции, не изменяется на протяжении длительного времени. Положительным качеством имплантатов из этого металла является высокая усталостная прочность, эластичность, легкость, простота механической обработки. Недостатком конструкций из титана является неудовлетворительная устойчивость к эффекту механического трения, например, в эндопротезах. При массовом производстве металлических имплантатов и инструментов привлекает внимание сравнительно высокая стоимость этого металла.

Использование титана дает возможность лечить околоуставные переломы, применяя конструкции сложной конфигурации, которые прежде не могли быть употреблены из-за трудностей по их удалению. В технике скелетного вытяжения применяют титановые скобы (клеммы).

Титан выгодно отличается от других, конкурирующих с ним, металлов не только своей биологической инертностью, но и ценными механическими свойствами. Чтобы обладать такой же прочностью на разрыв, которую имеет стержень титана диаметром 10 мм, железный стержень должен быть не менее 14 мм в диаметре. Титан является таким конструкционным материалом, который позволяет повысить прочность изделия, сохранив его размеры, или без потери прочности получить выигрыш в весе до 40% и значительно уменьшить объем конструкции. Это делает титан наилучшим металлом для внутренних протезов. Особенно эффективно применение титана в артропластике бедра.

Титановые сплавы могут широко применяться там, где необходима очень высокая коррозионная стойкость медицинских инструментов и не требуется большой твердости. Из титана делается значимая часть хирургического инструментария, различные штифты, пластины, ножки и чашки для артропластики тазобедренного сустава, имплантаты локтевого сустава и др.

Сравним ряд характеристик рассмотренных выше материалов. Для лучшей остеоинтеграции необходимо, чтобы имплантируемый металл обладал модулем упругости, близким к модулю костной ткани (5-20 ГПа). Известно, что модуль упругости является чрезвычайно важной характеристикой биомедицинских имплантатов. Имплантат должен реагировать на нагрузки так же, как и окружающая его костная ткань. Если модуль упругости имплантата существенно превышает модуль упругости костной ткани, имплантат принимает на себя всю весовую нагрузку, и окружающая костная ткань начинает отмирать; этот эффект называется «экранирование нагрузки». Исследования показывают, что при увеличении пористости модуль упругости уменьшается. Среди представленных материалов самым близким к костной ткани модулем упругости обладает титан ($E=112$ ГПа). Тантал ($E=190$ ГПа) и Co-Cr-Mo ($E=235$ ГПа) обладают более высокими модулями упругости.

Масса изделия является важной характеристикой, особенно в тех случаях, когда имплантат несёт функциональную нагрузку. Среди рассматриваемых материалов тантал является самым тяжелым металлом ($\rho = 16,65$ г/см³), затем идёт сплав Co-Cr-Mo ($\rho = 8,35$ г/см³), а самым легким является титан ($\rho = 4,54$ г/см³). Бывают случаи, когда излишняя масса имплантата вызывает дискомфорт у пациента. Поэтому нужно, чтобы изделие обладало наименьшей массой. Но если имплантат имеет небольшие размеры, то влияние фактора массы сводится к нулю.

Пожалуй, самой значимой проблемой при имплантации любого материала в организм является биосовместимость. Вообще биосовместимость - это обеспечение желаемой реакции живых тканей на нежизнеспособные биоматериалы. Биосовместимым является материал, который обладает

способностью вырабатывать соответствующий отклик хозяина при специфическом его использовании.

Тантал и титан относятся к классу биоинертных материалов. Эти материалы практически не взаимодействуют с окружающими тканями, не вызывают образования выраженного фиброзного слоя и стимуляцию остеогенеза. При этом кость может формироваться в непосредственной близости от поверхности имплантата. Биоинертные материалы, как правило, имеют на своей поверхности защитный слой, который препятствует выходу из имплантата ионов и проникновению в него агрессивных молекул из окружающей биологической жидкости. Толщина соединительнотканной капсулы при введении биоинертных материалов обычно не превышает 50 мкм. При этом выраженные биологические реакции со стороны костной (остеогенез), мягкой, лимфоидной тканей практически не проявляются. Интеграция таких биоматериалов с костью минимальна и может осуществляться за счет проникновения соединительной ткани в микропоры изделий, размеры которых определяют, в конечном счете, величину механической фиксации. В реальной практике этот процесс протекает несколько иначе, поскольку часть металла в виде ионов и микрочастиц, за счет разрушения защитной пленки при нагрузках и деформации, все же поступает в организм, что может приводить к развитию неблагоприятных реакций.

Co-Cr-Mo-сплав относится к классу биотолерантных материалов. Биотолерантные материалы - материалы, которые способны обеспечить адсорбцию белков на своей поверхности, но не обладающие остеокондуктивными свойствами. Поэтому при их использовании физико-химическая связь между поверхностью имплантата и костной тканью, как правило, не образуется, что приводит к формированию толстой соединительнотканной капсулы вокруг имплантата. Многочисленные исследования показывают, что, несмотря на наличие оксидной плёнки на поверхности кобальт-хром-молибденового сплава, входящие в его состав токсичные элементы могут выходить на поверхность изделия. Это может приводить к негативным последствиям для пациента.

Как видно из приведенного сравнения, среди применяемых материалов на сегодняшний день лучше всего удовлетворяют требованиям к материалам, используемым в ортопедии, титан и его сплавы, благодаря хорошему сочетанию свойств: лёгкости, прочности, биологической инертности.

1.3 Медико-технические требования к пористым материалам и методы получения пористых материалов.

1.3.1 Медико-технические требования к пористым материалам

В настоящее время существуют различные способы получения пористых имплантатов, в том числе с использованием методов порошковой металлургии [10-18]. Как правило, эти элементы изготавливают из порошков титана или коррозионностойкой стали. Наличие разветвленной сети поровых каналов в таких материалах способствует проникновению в поры костной ткани и их вживлению в организм человека. Для этого необходимо, чтобы пористость составляла не менее 30 %, диаметр пор не менее 100 мкм. Кроме того, поры должны быть открытыми и сообщаться друг с другом [19-21].

У разных авторов имеются различные мнения по вопросу, какой же размер является оптимальным. В работе [22] приводятся результаты исследований на лабораторных животных, направленных на определение прочности сцепления цилиндрических имплантатов с пористым покрытием из порошка титана разного размера с прилежащими костными тканями. На рисунке 1.1 представлена зависимость прочности на срез от размера пор и срока имплантации.

Из рисунка 1.1 видно, что уже через 2-3 месяца прочность на срез достигает максимума в 17-18 МПа, причем в диапазоне размеров пор 100-300 мкм.

Отличительными особенностями реакции окружающих тканей на пористые имплантаты по сравнению с цельнометаллическими являются: быстрое исчезновение свободной щели, гематомы и воспаления вокруг конструкции, минимальная толщина фиброзной капсулы, фиксация к имплантату контактирующих тканей. Постепенно граница между инородным телом и живыми тканями перестает существовать и

представляет собой плавный бесконфликтный переход из одного в другое композитное тело [23].

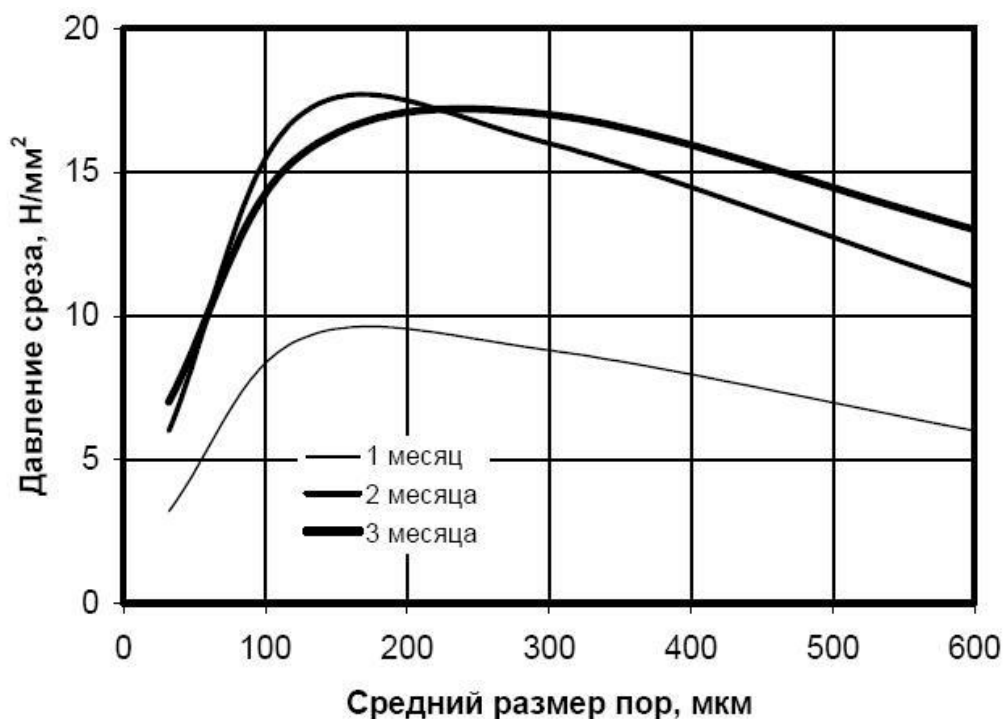


Рисунок 1.1- Зависимость прочности сцепления с костной тканью титановых имплантатов от среднего размера пор и срока имплантации [22].

Наиболее широко применяются в медицине пористые порошковые материалы, полученные методом спекания и СВС. Пористые порошковые материалы характеризуются разнообразием свойств: они могут быть прочны и устойчивы против коррозии, работать в широком диапазоне температур, легко подвергаться механической обработке и сварке, обладать высокой тепло- и электропроводностью, стимулировать регенерацию тканей [24, 25]. Все пористые порошковые материалы по применению можно разделить условно на три группы: фильтрующие пористые порошковые материалы, капиллярно-пористые, пористые порошковые материалы со специальными свойствами. Для каждой из трех указанных групп пористых порошковых материалов можно выделить характерные сочетания свойств.

Фильтрующие пористые порошковые материалы должны обладать высоким значением коэффициента проницаемости и минимальными размерами пор. Капиллярно-пористые порошковые материалы должны обладать одновременно

высокими значениями величин капиллярного потенциала и коэффициента проницаемости. В зависимости от свойств пористые порошковые материалы применяются по различным направлениям медицины. Довольно широкое распространение получили в медицине многослойные пористые покрытия имплантатов, сформированные из металлических частиц [25, 26]. Покрытия имеют градацию по толщине, которая достигается нанесением первого слоя мелких частиц, например микросфер, по поверхности имплантата, затем внесением прогрессивно больших частиц в последующие слои. Размеры частиц увеличиваются в направлении от подложки к наружной поверхности покрытия, которая должна сопрягаться с костными тканями. Покрытие имеет минимальную плотность и максимальную пористость на наружной поверхности, чтобы стимулировать врастание кости. Плотность покрытия максимальна на поверхности раздела покрытия и основы имплантата. Это в значительной степени соответствует механическим и тепловым свойствам имплантата и покрытия и позволяет достигать оптимального сцепления имплантата с тканями организма.

1.3.2 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез

В основе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) лежит использование тепла, которое выделяется при взаимодействии (экзотермической реакции) различных элементов, в том числе разнородных металлов. Различают два процесса: СВС в режиме послойного горения и СВС в режиме теплового взрыва. В первом из них при возбуждении экзотермической реакции в некотором локальном объеме вещества выделяется тепло. Оно путем теплопроводности нагревает соседние слои вещества, вызывая в них реакцию, и обеспечивает перемещение зоны реакции в пространстве. При послойном горении химическая реакция происходит не во всем объеме вещества одновременно, а только в тонком слое – волне горения. При СВС в режиме теплового взрыва повышение температуры во всем объеме реакционной системы приводит к развивающемуся во времени саморазогреву, который подобен тепловому взрыву.

СВС в режиме послойного горения осуществляют следующим образом. Из смеси порошков различных металлов (сплавов) прессуют заготовку заданной формы, например цилиндрической, и к ее торцевой части подводят тепловой импульс (воспламеняют заготовку). В поверхностном слое возбуждается химическая реакция, которая самопроизвольно распространяется в виде волны горения, бегущей вдоль оси заготовки. Она оставляет за собой остывающий продукт (сплав). СВС в режиме теплового взрыва осуществляют путем нагревания смеси разнородных порошков до температуры, при которой начинается самопроизвольная химическая реакция с выделением теплоты. Происходит саморазогрев смеси до высокой температуры и смесь порошков превращается в сплав.

Рассмотрим СВС на примере получения пористого никелида титана. Максимальные температуры, развивающиеся в зоне реакции при синтезе никелида титана в режиме послойного горения и теплового взрыва, близки и определяются энергетическими возможностями системы. Они могут быть ниже, равны или несколько выше температуры плавления никелида титана.

Параметрами, наиболее пригодными для управления синтезом, являются начальная температура процесса, время выдержки исходного состава при данной температуре, степень разбавления состава конечным продуктом и тип исходных порошков. При изменении этих параметров, которые также регулируют распределение пор по размерам в пористом материале, получают два вида продуктов: слиток никелида титана и спеченный пористый никелид титана. Получение никелида титана и сплавов на его основе осуществляется в специальном реакторе. В упрощенном виде он представляет собой трубу из нержавеющей стали, с концов которой крепятся электроспираль для воспламенения смеси; штуцер для подвода инертного газа и термопару. Для получения калиброванных штабиков реактор заполняют смесью порошков, которую уплотняют по мере загрузки. Прессованные штабики устанавливают внутри реактора. Через реактор продувают инертный газ.

Если СВС не удается осуществить при комнатной температуре, начальную температуру процесса повышают, т.е. предварительно подогревают штабики. Начальную температуру синтеза контролируют с помощью термопар. для получения пористых спеченных продуктов, сохраняющих форму, начальная температура процесса при синтезе в режиме послойного горения составляет 250-500°C. Для получения продукта в режиме теплового взрыва реактор нагревают до температуры плавления наиболее легкоплавкой эвтектики (1500°C). Воспламенение проводят с помощью электроспирали, через которую пропускают ток.

Если по условиям изготовления никелид титана после СВС является пористым, в процессе синтеза общая пористость сохраняется практически постоянной, но происходит разрыхление материала.[27] Основным недостатком такого материала для использования в медицине является химическая неоднородность, т.е. при взаимодействии Ti и Ni существует большая вероятность, что часть металла не прореагирует. Таким образом, в организме окажется токсичный Ni, который будет вызывать металлез и сопутствующие нежелательные образования.[28]

1.3.3 Спекание

Спекание — это термообработка порошка (рисунок 1.2), смеси порошков или формовок при температуре ниже температуры плавления хотя бы одного из компонентов, проводимая с целью консолидации и обеспечения определенного комплекса механических и физико-химических свойств.

Последовательность процессов, происходящих при спекании, условно подразделяется на три стадии: начальную, среднюю и конечную. На начальной стадии происходит взаимное припекание частиц, увеличение площади контакта



Рисунок 1.2 – Внешний вид порошка для спекания

между ними и сближение их центров за счет процесса диффузии в местах контакта частиц. При этом частицы остаются структурно индивидуальными, т. е. границы между ними сохраняются. На средней стадии пористое тело можно представить в виде совокупности двух взаимно проникающих фаз — фазы вещества и фазы пустоты. На конечной стадии спекания пористое тело содержит в основном изолированные поры и его уплотнение является следствием уменьшения числа и объема пор.[29]

Для пористых порошковых материалов (далее ППМ) начальную стадию спекания характеризует образование связей между частицами и ростом контактов между ними. Этот процесс происходит на участках, где существует тесный физический контакт между соприкасающимися частицами. Наличие в исходном материале веществ, препятствующих такому контактообразованию, снижает прочность ППМ. Несмотря на то что описываемое явление имеет место в самые первые моменты спекания и на этой стадии не наблюдается никаких размерных изменений спекаемого тела, в нем происходят крайне важные изменения, которые прежде всего характеризуют значительное увеличение прочности и электропроводности. Следует отметить, что при изготовлении ППМ процесс спекания можно заканчивать именно на этой стадии.

Возникающие на начальной стадии спекания перемычки (шейки) между частицами при дальнейшем спекании увеличиваются в размере. Рост шеек происходит благодаря переносу вещества и может осуществляться с помощью различных механизмов: перенос вещества через газовую фазу, объемная диффузия, поверхностная диффузия, вязкое течение. Если рост шеек происходит за счет переноса вещества через газовую фазу поверхностной или объемной диффузией, когда стоком вакансий является поверхность частиц, то спекаемый ППМ не будет иметь усадку. Если рост шейки осуществляется по механизму объемной диффузии, когда стоком вакансий является граница между частицами, или по механизму вязкого течения, то одновременно с ростом шейки происходит сближение центров контактообразующих частиц, что приводит к усадке спекаемого ППМ.

Различают твердофазное и жидкофазное спекание. Твердофазное спекание — это спекание без образования жидкой фазы, сопровождающееся ростом межчастичных контактов за счет протекания в спекаемом теле молекулярно-кинетических процессов, важнейшие из которых химические реакции на поверхностях и границах раздела, объемная и поверхностная диффузия, ползучесть, рекристаллизация, перенос атомов через газовую фазу и др.

Жидкофазное спекание — это спекание многокомпонентных систем с образованием жидкой фазы. При этом кинетика усадки существенно зависит от взаимной растворимости фаз, количества жидкой фазы, начальной пористости прессовок, размера частиц, степени смачивания твердой фазы жидкостью и других факторов. Жидкофазное спекание в порошковой металлургии в основном используется для активации усадки и получения изделий с малой пористостью и высокими свойствами.

Основными технологическими параметрами процесса спекания являются температурный режим, продолжительность, атмосфера спекания, параметры предварительной обработки порошка давлением и др. Свойства металлических порошков определяют их поведение при спекании. На спекание порошков влияют величина частиц, гранулометрический состав порошка и состояние

поверхности частиц, например содержание оксидов на поверхности или форма частиц порошка. С увеличением удельной поверхности порошка усадка при спекании возрастает. Активируют усадку также выступы и впадины на поверхности частиц.

При изготовлении ППМ важно обеспечить необходимую прочность при сохранении достаточно высокой пористости. Прочность материала определяется относительной величиной межчастичных контактов. Пористость зависит от величины усадки при спекании.

Температура спекания составляет 0,6—0,9 температуры плавления наиболее легкоплавкой компоненты, входящей в шихту. Время спекания изменяется в довольно широких пределах (от нескольких минут до нескольких часов) и зависит от состава и плотности материала, размеров спекаемых изделий, конструкции печи и т. д. На процесс спекания оказывает влияние и давление прессования исходных заготовок. С увеличением плотности прессовок, усадка уменьшается.

Спекание заготовок из порошка проводят в среде защитного газа или в вакууме. Применение защитных атмосфер необходимо для предохранения спекаемых материалов от окисления в процессе термической обработки, а также восстановления оксидных пленок, имеющих на поверхности частиц. Материал не окисляется в защитном газе, в котором парциальное давление кислорода меньше, чем упругость диссоциации оксидов спекаемого материала в интервале температур спекания. В качестве защитной атмосферы при спекании применяют водород, генераторный газ, диссоциированный аммиак, конвертированный природный газ, инертные газы (аргон, гелий), азот, эндо- и экзотермические газы.

Для снижения температур и уменьшения продолжительности спекания используют методы активирования этого процесса. Их разделяют на физические и химические. К физическим методам относятся циклические изменения температуры спекания, совмещение прессования со спеканием, воздействие ультразвуковых, магнитных, электрических полей и различных видов излучения. Химические методы основаны на использовании восстановительно-окислительных реакций, процессов диссоциации химических соединений,

химического переноса массы спекаемого вещества, наличия жидкой фазы и нарушения фазовых превращений.

Применение активированного спекания позволяет увеличить проницаемость пористых материалов из несферических порошков за счет более интенсивного сглаживания рельефа пор и их сфероидизации, а при использовании сферических порошков снизить температуру спекания за счет легирования шихты с целью создания жидкой фазы. Присутствие жидкой фазы позволяет снизить усадку пористых материалов при их спекании.

1.3.4 Вакуумное (плазменное) напыление

Вакуумное напыление (ВН) представляет группу способов получения тонких пленок и покрытий, в которых атомарный поток осаждаемого вещества создается с помощью физических процессов испарения материалов в вакууме или распыления атомов поверхности исходного материала в результате бомбардировки ускоренными ионами или нейтральными атомами.

Напыление осуществляют в камере (рисунок 1.3), в которой с помощью средств вакуумирования достигается и непрерывно поддерживается разрежение, благодаря этому обеспечивается перенос атомов и практически исключается их взаимодействие с газами. Величина устанавливаемой степени разрежения определяется физикой и техникой процесса и находится в интервале $1-10^{-4}$ Па.



Рисунок 1.3 - Установка для вакуумного напыления.

На рисунке 1.4 представлена упрощенная схема рабочей камеры установки термического вакуумного напыления.

Основными элементами установки вакуумного напыления являются: 1 - вакуумный колпак из нержавеющей стали; 2 - заслонка; 3 - трубопровод для водяного нагрева или охлаждения колпака; 4 - игольчатый натекаль для подачи атмосферного воздуха в камеру; 5 - нагреватель подложки; 6 - подложкодержатель с подложкой, на которой может быть размещен трафарет; 7 - герметизирующая прокладка из вакуумной резины; 8 - испаритель с размещённым в нём веществом и нагревателем (резистивным или электронно-лучевым).

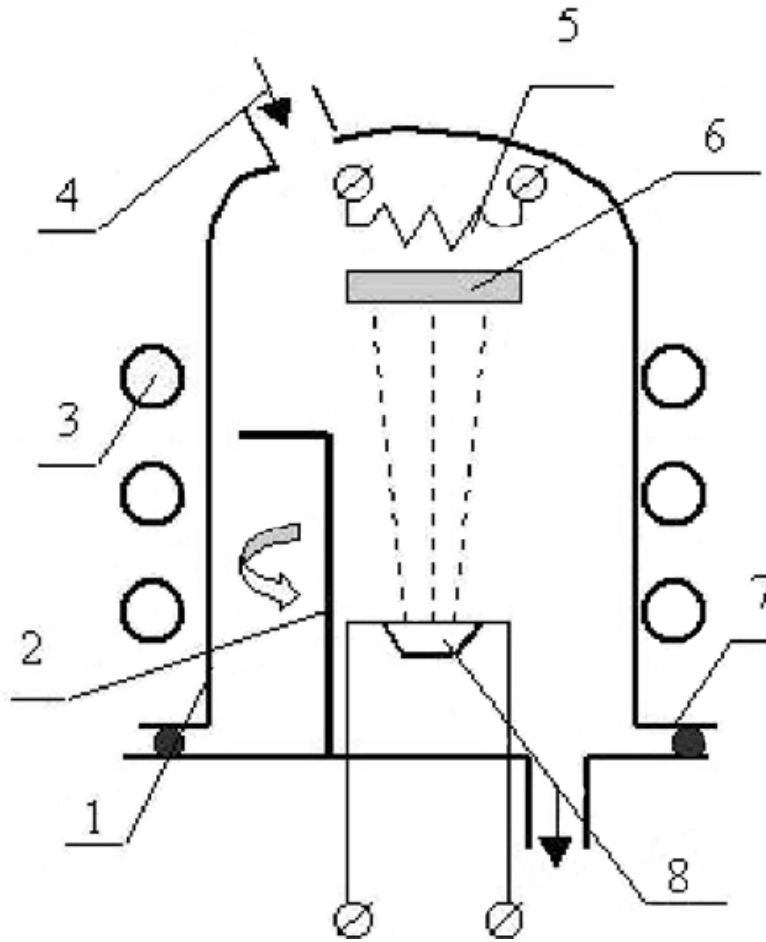


Рисунок 1.4 - Упрощенная схема рабочей камеры установки термического вакуумного напыления.

Поток испаренных или распыленных атомов, сталкиваясь с поверхностью твердого тела, адсорбируется и конденсируется на ней, образуя различные слоистые структуры. По аналогии с любым процессом получения покрытий ВН можно разбить на три последовательно протекающие стадии:

- 1) преобразование исходного напыляемого материала в парообразный поток испаренных (распыленных) атомов;
- 2) распространение потока пара в направлении поверхности напыления;
- 3) взаимодействие атомарного потока с твердым телом, конденсация и формирование покрытия.

Каждый из этих этапов характеризуется рядом параметров, которые определяют, в конечном счете, эксплуатационные и функциональные показатели осажденных покрытий. К основным параметрам относят: плотность атомарного

потока веществ сталкивающегося с поверхностью напыления, и его энергетическое состояние; давление и состав остаточных газов в рабочей камере; температуру нагрева обрабатываемой детали перед и во время напыления и активацию процессов, протекающих на поверхности зарождения и роста конденсата. [30]

Метод газотермического напыления (ГТН) характеризуется широтой технологических возможностей:

1. Покрытия можно наносить на объекты любых размеров: мосты, суда, трубопроводы, строительные конструкции, котлы, коленчатые валы, лопадки турбин, пресс-инструмент и др.

2. Толщина покрытия может быть от 0,01 до 10 и более миллиметров.

3. Покрытия могут иметь заданную пористость (от нуля до 30 и более процентов).

4. Покрытия могут быть из любых материалов, имеющих точку плавления.

5. В качестве подложки могут быть дерево, стекло, пластмассы, керамика, композиционные материалы, металлы.

6. Нанесение покрытий может производиться в условиях широкого диапазона состава, температуры, давления среды — от динамического вакуума в специальной камере и атмосферы воздуха до подводного напыления.

7. Система удаления запыленного воздуха снабжается фильтрами сухого и мокрого типа, полностью улавливающими пыль. Таким образом, процесс напыления является экологически чистым.

Обобщенная схема процесса газотермического напыления показана на рисунке 1.5.

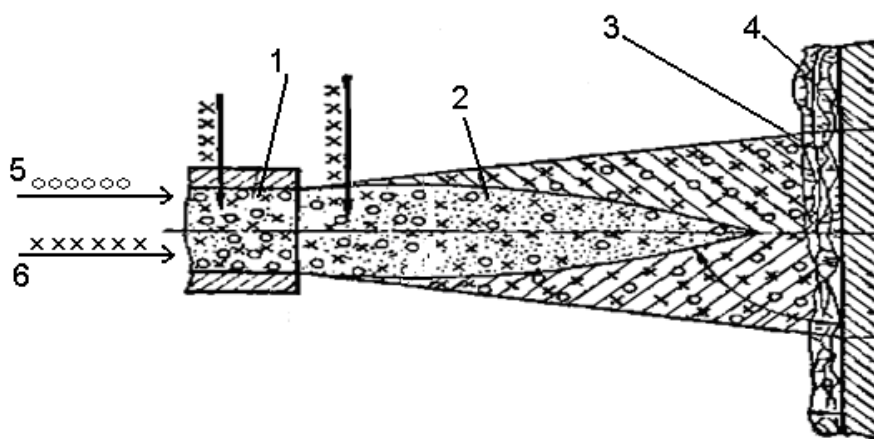


Рисунок 1.5 - Обобщенная схема процесса газотермического напыления покрытий.

1. Генератор напыляемых частиц;
2. Двухфазная струя;
3. Покрытие;
4. Напыляемое изделие;
5. Подача распыляемого материала;
6. Подача распыляющего газа.

Распыляемый материал в виде порошка, проволоки (шнуров) или стержней подают в зону нагрева. Различают радиальную и осевую подачу материала. Нагрев напыляемых частиц совмещают с распыляющим газом. Основное его назначение состоит в распылении и ускорении частиц в осевом направлении. В ряде методов напыления распыляющий газ выполняет и функцию нагрева.

Газотермические покрытия применяются при ремонте деталей машин и упрочнении рабочих поверхностей новых деталей. В зависимости от назначения покрытия и условий его работы меняются требования к точности соблюдения основных параметров покрытия — его толщины и плотности.

Повышение требований к покрытию обуславливает более высокие требования к оборудованию, которое должно автоматически поддерживать постоянными технологические режимы напыления.

Новейшие разработки в области высокоскоростного напыления и применение последних цифровых технологий позволяют максимально точно воспроизводить процесс газотермического напыления.

Для полной автоматизации работы должны быть стабильными по составу и размеру исходные материалы различного назначения, газы топливные и плазмообразующие (с контролем их массового расхода), а также стандартизованы методики оценки качества покрытий в соответствии с требованиями отраслей промышленности. [31]

1.3.5 Технологии быстрого прототипирования

Традиционные способы изготовления моделей трудоемки, обладают низкой точностью и плохой повторяемостью при воспроизведении. Однако современное производство владеет технологиями быстрого прототипирования - RP (Rapid Prototyping) - а значит, эффективными методами и оборудованием для изготовления не только прототипов (единичных изделий), но и опытных партий. Как правило, технология быстрого создания прототипов состоит из двух основных этапов:

- получение математической 3-мерной (3D) модели изделия,
- изготовление прототипа изделия одним из методов.

Математическое моделирование

Модели изделия в 3D формате могут быть построены с использованием CAD программ или введены в ПК с оригинала при помощи объемного сканера. После сканирования модель должна быть обработана с помощью какой-либо программы (например, программы CopyCAD в системе Power Solution фирмы DELCAM), чтобы получить законченный вид.

Технологии быстрого прототипирования

Технологии быстрого прототипирования относят к методам, основывающимся на добавлении материала (в отличие от классической

механообработки). Их принято подразделять по типу расходных материалов на жидкие, порошкообразные и листовые твердотельные.

Процессы с жидкими расходными материалами подразделяются в свою очередь на процессы отверждения посредством контакта с лазером, отверждения электроразряженных жидкостей или отверждения предварительно расплавленного материала.

Процессы с порошкообразными материалами осуществляют скрепление частиц под воздействием лазера или выборочного нанесения связующих компонентов.

Процессы с твердотельными листовыми материалами могут быть классифицированы по способу их соединения: лазером либо слоем адгезива.

Наиболее используемые технологии быстрого прототипирования:

- стереолитография - StereoLithography (SLA),
- отверждение на твердом основании - Solid Ground Curing (SGC);
- нанесение термопластов - Fused Deposition Modelig (FDM),
- распыление термопластов - Ballistic Particle Manufacturing (BPM),
- лазерное спекание порошков - Selective Laser Sintering (SLS),
- моделирование при помощи склейки - Laminated Object Modeling (LOM).

Каждая из RP технологий основана на определенном методе создания прототипа, имеет свои особенности и обладает определенными преимуществами и недостатками при решении конкретных задач. Рассмотрим методы, использование которых возможно в порошковой металлургии.

Метод послойного синтеза наиболее распространен. С его помощью могут быть получены модели-прототипы практически неограниченной сложности. При этом математическая модель изделия должна передаваться в установки в виде STL файлов. Специальное математическое обеспечение установок разбивает модель на ряд плоских параллельных сечений (рисунок 1.6), отстоящих друг от друга на малое (0,05-0,4 мм) расстояние, определяемое требованиями установки.

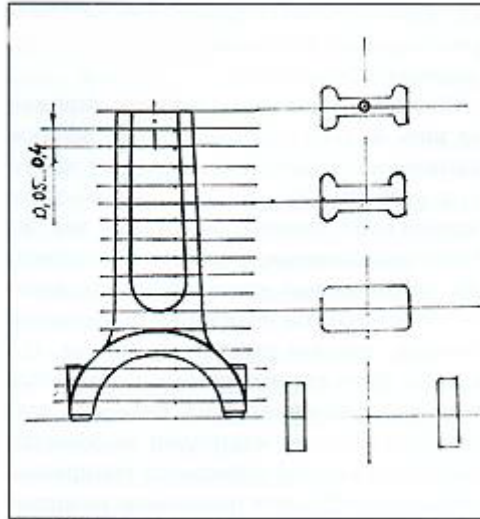


Рисунок 1.6 – Схема разделения модели на сечения

При этом каждое сечение исполнено с внешним и внутренним контуром, а контуры могут быть различной сложности. Далее эти сечения последовательно воспроизводятся установками (как плоские объекты) из различных материалов: ламинированной бумаги, бумаги, фотополимера, полимерного или металлического порошка, полимерной нити, воска, специального силикатного песка. Последовательное соединение (наслоение) плоских объектов-сечений приводит к синтезу изделия-прототипа.

Технология лазерного спекания - Selective Laser Sintering (SLS). В основе этой технологии лежит спекание мелкодисперсных частишек расходного материала под воздействием CO₂ лазера. Расходный материал (пудра) предварительно разогрет до температуры, близкой к температуре плавления материала (либо связующих элементов). Для данной методики нужны порошки мелкодисперсные, термопластичные, с хорошей вязкостью и быстро затвердевающие - например, полимеры, воск, нейлон, керамика, различные специальные пластики (в том числе стеклонаполненные), песок и металлическая пудра.

В результате применения технологии можно получить функциональные прототипы пластиковых деталей, песчаные формы и стержни для металлургии,

модели для литья по выплавляемым моделям, а также металлические детали или фрагменты формообразующих элементов пресс-форм.

Данная технология используется в основном для получения единичных функциональных прототипов либо как альтернатива тиражированию в силиконовых формах для получения партии деталей в несколько десятков экземпляров.

Принцип действия установок отражен на рисунке 1.7.

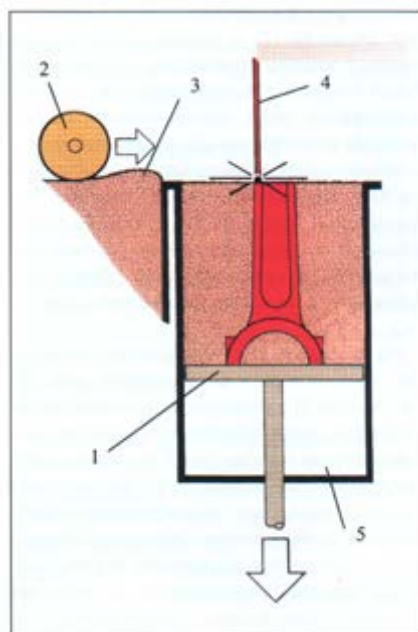


Рисунок 1.7 – Схема получения прототипа на лазерной установке спекания (SLS)

Над основанием (1), которое размещено в ванне (5), проходит каретка с роликом (2) и наносит тонкий однородный слой порошка около 0,15 мм (3). Ролик разравнивает порошок. Луч лазера (4), управляемый компьютером установки, перемещаясь по программе данного сечения, спекает порошок в местах, где должны быть стенки модели. После этого платформа опускается на величину следующего слоя, из картриджа выделяется очередная порция расходного материала, который калибруется прокатным валиком. Основание вновь опускается, наносится следующий слой, после чего луч лазера спекает как сам

материал, так и место соединения его с предыдущим слоем, обеспечивая целостность детали. Далее процесс повторяется.

В завершение готовая модель отделяется от неспеченного порошка. Некоторые установки позволяют получать детали с габаритами до 300 x 330 x 430 мм.

При работе по технологии лазерного спекания у модели не нужны подпорки, так как сам порошок поддерживает спекаемую модель. При этом удаляемый порошок можно использовать повторно. Медленное остывание порошкового объема предотвращает значительные деформации формы изделия.

Мощность лазера составляет не более 50 Вт в ИФ диапазоне (1,06 или 10,6 мкм). Контроль уровня порошка в камере осуществляется аналогично процессу стереолитографии. Подогрев камеры снижает затраты лазерной энергии на нагрев порошка и уровень деформаций. Возможна подача азота в камеру (98%), чтобы избежать окисления при нагреве порошков.

Преимущества технологии Selective Laser Sintering (SLS):

- полученная модель обладает свойствами монолитного материала (например, упругостью пластмассы, жесткостью спеченного металла, жаростойкостью песка), что значительно расширяет сферу применения;
- недорогие и нетоксичные материалы;
- используется широкий спектр порошков: от литейного воска до полимеров для соединения сложных и/или крупных деталей;
- не нужно поддержки;
- низкий уровень деформации моделей и напряжения;
- возможность одновременного производства нескольких моделей в одной камере.

Недостатки технологии Selective Laser Sintering (SLS):

- высокая шероховатость полученных моделей,
- пористость моделей,
- необходимость формирования первого слоя из подобного материала для снижения термических эффектов,

- возможное изменение плотности моделей,
- изменение материала требует чистки всей камеры. [32]

1.3.6 Диффузионная сварка

Перспективным процессом для создания пористых заготовок является диффузионная сварка, при которой путём варьирования технологических параметров можно получать сварные пористые конструкции с заданными свойствами [33, 34].

Диффузионная сварка – разновидность сварки давлением. Сварка давлением осуществляется при температурах ниже точки плавления свариваемых материалов, без использования припоя и с приложением давления, достаточного для создания пластической деформации поверхностных слоёв соединяемых деталей. Общим для всех способов сварки давлением является пластическая деформация контактирующих поверхностей с развитием сложных физико-химических процессов, часто конкурирующих при формировании соединения [35].

Использование диффузионной сварки позволило создать пористые изделия сложной конструкции, которые нашли, в частности, применение в медицине (рисунок 1.8). Задача получения пористых конструкций с помощью диффузионной сварки с заданными эксплуатационными свойствами связана с выполнением не менее двух основных условий: обеспечением качественного сварного соединения с необходимой прочностью и обеспечением требуемой проницаемости [33]. Установлено, что на качество соединения положительно влияет наличие мелкозернистой равноосной структуры [36].

В работах [34,37] проведены исследования возможности получения пористых изделий - медицинских имплантатов - способом диффузионной сварки. Встала задача получения пористого изделия с механическими свойствами, максимально приближенными к свойствам костной ткани человека. Изделия, полученные методами порошковой металлургии, могут обладать необходимой пористостью и хорошими прочностными свойствами, но их применение в качестве эндопротезов может сопровождаться осложнениями из-за значительного различия в механических характеристиках с костной тканью (в первую очередь жесткости) и опасностью

выкрашивания отдельных частиц в процессе эксплуатации. Наибольшие возможности для варьирования характеристик пористых изделий (пористости, прочности и жесткости) обеспечивает использование волоконных или сетчатых материалов [38].

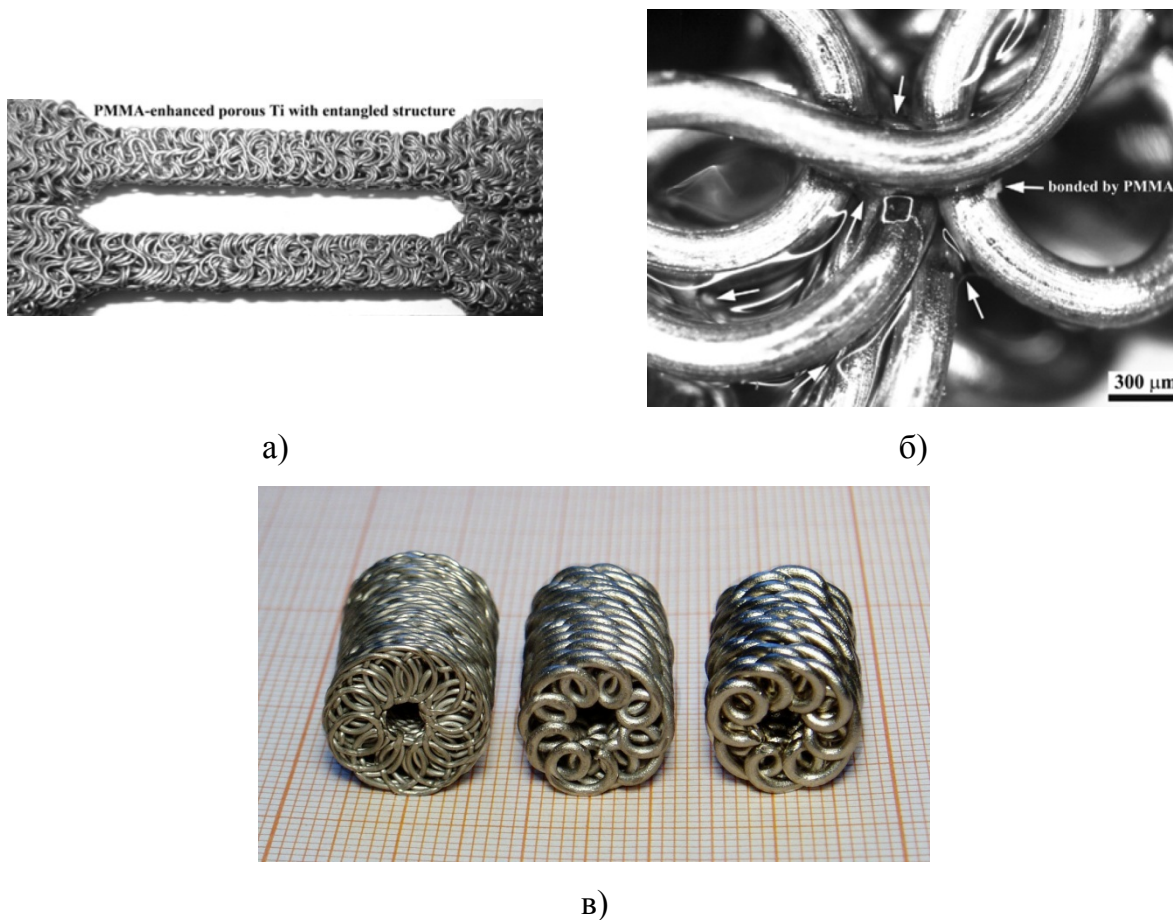


Рисунок 1.8 - Внешний вид проволочных образцов: а, б – из «путанки» титановой проволоки, скрепленной полиметилметакрилатом (PMMA) [39]; в – из спиралей, скрепленных диффузионной сваркой [34].

Перспективным способом получения подобных изделий является диффузионная сварка (ДСВ) [40]. Однако ДСВ требует использования высоких температур или давления, что негативно сказывается на комплексе свойств материала. Поэтому, после диффузионной сварки необходима дополнительная обработка, которая будет способствовать повышению уровня механических свойств материала. Таковой является термоводородная обработка.

1.4. Термоводородная обработка титановых сплавов

1.4.1. Описание системы титан–водород

В основе водородной технологии титановых сплавов лежат фазовые и структурные превращения в системе титан–водород. Диаграмма состояния этой системы была предметом многочисленных исследований [41-44], экспериментальные данные которых различаются. В монографии [45] приведена диаграмма состояния Ti–H по результатам обобщения 17 публикаций, что позволяет считать её на настоящий момент наиболее достоверной (рисунок 1.9).

Закрытая термодинамическая система титан–водород описывается диаграммой состояния эвтектоидного типа в классических координатах «температура–концентрация» при атмосферном давлении.

В системе Ti–H обнаружены следующие фазы (см. таблицу 1.3):

- а) α -твёрдый раствор внедрения водорода в α -фазе с г. п. решеткой;
- б) β -твёрдый раствор внедрения на основе β -фазы титана с о. ц. к. решеткой;
- в) δ -гидрид переменного состава ($TiH_{1,5-1,9}$) с г. ц. к. решеткой;
- г) γ -метастабильный гидрид (TiH) с г. ц. к. решеткой с соотношением $c/a > 1$.

Кроме того, при достаточно высокой концентрации водорода (более 3,5% по массе) в системе появляется стабильный ϵ -гидрид с тетрагонально искаженной г. ц. к. решеткой с соотношением осей $c/a < 1$.

Водород относится к эвтектоидообразующим β -стабилизаторам, он понижает температуру $(\alpha+\beta)/\beta$ -перехода (Ac_3) и расширяет температурно-концентрационную область существования β -фазы. Нонвариантное эвтектоидное равновесие $\beta_{1,33\%H} \leftrightarrow \alpha_{0,15\%H} + \delta_{2,16\%H}$ устанавливается в системе при

температуре $\sim 300^{\circ}\text{C}$ (A_{c1}). Следует отметить, что это превращение имеет некоторый гистерезис неинвариантных температур. Так, при медленном нагреве ($1^{\circ}\text{C}/\text{мин.}$) реакция протекает при 319°C , а при охлаждении с той же скоростью – при 281°C [45].

Водород образует твердые растворы внедрения в α - и β -фазах титана. При этом периоды решетки α -фазы практически не изменяются, а период решетки β -фазы монотонно увеличивается с увеличением концентрации водорода.

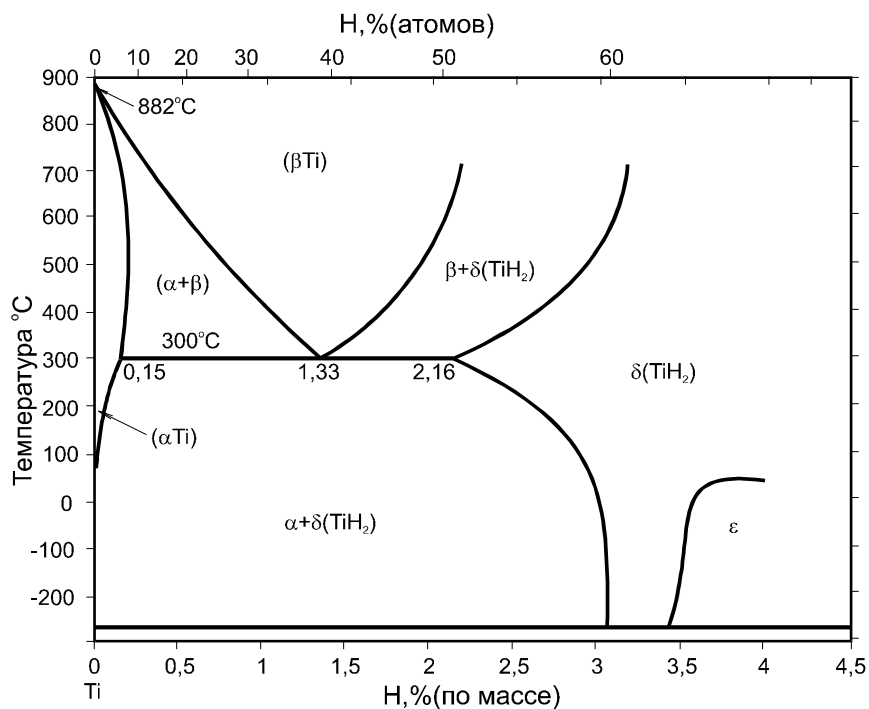


Рисунок 1.9.- Диаграмма состояния системы титан–водород [45] (изобары равновесного давления водорода не указаны)

Таблица 1.3 - Кристаллическая структура фаз системы Ti–H [45-47]

Фазы	Содержание водорода		Пространственная группа	Прототип	Периоды решетки, нм	
	% (ат.)	% (масс.)			<i>a</i>	<i>c</i>
α -Ti	0	0	$P6_3/mmc$	Mg	0,295	0,468
α	0-8,38	0-0,19	$P6_3/mmc$	Mg	0,295	0,474
β -Ti	0	0	$Im3m$	W	0,331*	–
δ	51,22- 66,57	2,14-4,0	$Fm3m$	CaF ₂	0,440	–
ε	63,24- 66,67	3,46-4,0	$I4/mmm$	ThH ₂	0,453**	0,428**
γ	1,0-2,9	0,02-0,06	$P4_2/n$	γ -H _{0,5} Zr	0,421	0,460
* При температуре 1357 К						
** При температуре 79 К						

Расположение атомов водорода по разным типам междоузлий в α -фазе достоверно неизвестно [45,47], однако согласно работам [48–52], с большой вероятностью квазиионы водорода располагаются в тетраэдрических порах г. п. решетки, объем которых значительно меньше объема атома водорода. Растворимость водорода в α -титане при нормальных температуре и давлении очень мала (0,002–0,0055%) и незначительно изменяется с ростом температуры. Максимальная растворимость (0,15%) наблюдается при температуре эвтектоидного превращения. При высоких температурах (выше эвтектоидной) растворимость водорода в α -фазе имеет ретроградный характер.

Такая низкая растворимость, по-видимому, связана с изменениями в электронном строении α -фазы, вызванными ионизацией растворенного в ней водорода. Считается [50, 51], что при растворении атомов водорода в решетке

переходных металлов собственно в раствор уходит только протон, а его единственный электрон переходит в валентную зону атомов растворителя. Однако в титане не все атомы водорода ионизируются и отдают свои электроны в d -оболочку растворителя. Поэтому вследствие частичной ионизации средний эффективный заряд квазионов водорода в α -титане равен 0,75. Это приводит к увеличению металлической составляющей межатомной связи в α -растворе, а также к уменьшению соотношения осей c/a г. п. решетки и, как следствие, к термодинамической неустойчивости такого твердого раствора [50, 52].

Твердый раствор водорода в β -титане обладает широкой областью гомогенности, которая расширяется с ростом температуры. Максимальная растворимость водорода составляет 2,1% [51]. Причина высокой растворимости водорода в β -фазе также связана с эффективным зарядом квазионов, который с повышением температуры уменьшается, но в меньшей степени, чем в α -фазе, что приводит к увеличению термодинамической стабильности β -фазы [50, 52]. Кроме того, многочисленные исследования [51, 52], в т. ч. нейтронографическим методом, показали, что водород занимает в о. ц. к. решетке β -титана тетраэдрические междоузлия, радиус которых (0,044 нм) почти точно соответствует атомному радиусу водорода (0,046 нм) [45] – в этом случае амплитуда тепловых колебаний квазионов ограничена и свободная энергия твердого раствора не повышается. Поэтому водород хорошо растворяется в β -фазе, стабилизируя её.

1.4.2. Кинетика взаимодействия титана и его сплавов с водородом

Взаимодействие водорода с металлами, как и любой другой сорбционный процесс, начинается с адсорбции на границе соприкасающихся фаз. Условно

адсорбцию разделяют на физическую и химическую (или хемосорбцию). Физическая адсорбция обусловлена действием между молекулами газа и поверхностью металла сил Ван-дер-Ваальса, при которых не происходит никакого обобществления и переноса электронов между молекулой и твердым телом. При физической адсорбции молекула газа не диссоциирует на атомы. Химическая адсорбция вызывается силами химического сродства между молекулами газа и атомами металла, при этом молекулы газа и атомы металла обмениваются электронами с образованием ковалентной или ионной связи (или и той и другой).

Вследствие того, что титан обладает не только высокой адсорбционной способностью, но и значительным химическим сродством по отношению к водороду, стадия физической адсорбции очень быстро сменяется хемосорбцией, при которой молекулы водорода распадаются на атомы и диффундируют вглубь металла, причем из-за их высокой диффузионной подвижности поглощение начинается при довольно низких температурах. Так, иодидный титан при травлении в нагретой соляной кислоте может за 16 минут поглотить 5 см^3 водорода на 1 мг титана [51], а иодидный титан с активированной поверхностью поглощает водород в тех же объемах уже при комнатной температуре. Титан технической чистоты без заметной оксидной пленки на поверхности начинает поглощать водород при температурах выше 250°C [45].

Следует отметить, что наряду со значительным объемом поглощаемого водорода само поглощение происходит с очень высокой скоростью, которая не замедляется даже при образовании на поверхности титана гидридной пленки вследствие протекания процессов хемосорбции. Высокая скорость поглощения определяется, однако, не диффузионной подвижностью атомов водорода, а скоростью поступления водорода к поверхности металла, т. е. скоростью массопереноса в газовой фазе [45].

Лимитирующей стадией дальнейшего взаимодействия водорода с титаном является объемная диффузия, скорость которой определяется коэффициентом диффузии. Как и для других элементов, температурная зависимость коэффициента диффузии водорода D в металлах описывается уравнением Аррениуса:

$$D = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}}, \quad (1.1)$$

где

R – универсальная газовая постоянная;

T – абсолютная температура;

Q – энергия активации диффузии;

D_0 – предэкспоненциальный множитель.

Значения D_0 и Q при диффузии водорода в титане и его сплавах приведены в таблице 1.4. Скорость диффузии водорода в титане на порядок выше скоростей диффузии других атомов внедрения (кислорода, азота) [51] и на несколько порядков выше скоростей диффузии атомов замещения [53] (таблица 1.5).

Как уже было отмечено, с ростом температуры коэффициент диффузии водорода в титане возрастает. Кроме того, скорость диффузии водорода зависит от примесей – у технически чистого титана она примерно в два раза меньше, чем у иодидного титана [45] (таблица 1.4).

Таблица 1.4- Параметры диффузии водорода в титане и его сплавах [45, 54, 55]

Сплав	Класс сплава	Температура, °С	Предэкспоненциальный множитель D_0 , см ² /с	Энергия активации диффузии Q , кДж/моль
Иодидный титан	α	650–850	$1,5 \cdot 10^{-2}$	53,4
BT1-0	α	330–800	$7,9 \cdot 10^{-3}$	51,2
BT5	α	20–200	$3,1 \cdot 10^{-5}$	32,7
BT20	псевдо- α	20–200	$5,2 \cdot 10^{-6}$	20,0
BT6C	$\alpha + \beta$	20–200	$5,3 \cdot 10^{-5}$	25,0
BT30	β	20–200	$2,0 \cdot 10^{-5}$	13,0
BT15	β	20–200	$1,5 \cdot 10^{-4}$	11,1

Таблица 1.5- Параметры диффузии элементов замещения в титане [53]

Порядковый номер элемента	Элемент	Температура, °С	Предэкспоненциальный множитель D_0 , см ² /с	Энергия активации диффузии Q , кДж/моль
Диффузия в α -титане				
13	Al	600–850	$9,0 \cdot 10^{-5}$	99,3
25	Mn	600–850	$5,5 \cdot 10^{-2}$	174,9
26	Fe	700–850	$1,2 \cdot 10^{-4}$	110,6
Диффузия в β -титане				
13	Al	980–1250	$1,4 \cdot 10^{-5}$	91,8
23	V	900–1250	$6,0 \cdot 10^{-3}$	165,9
25	Mn	930–1650	$9,8 \cdot 10^{-3}$	207,0
26	Fe	900–1200	$5,6 \cdot 10^{-3}$	130,5
42	Mo	900–1100	$2,8 \cdot 10^{-4}$	139,1

Легирующие элементы замещения оказывают влияние не только на диффузионную подвижность водорода в титане, но и на состояние поверхностного слоя. Модифицируя его, они уменьшают скорость и объем поглощения, что сказывается на параметрах объемной диффузии, как стадии, протекающей после адсорбции. Так, алюминий сильно уменьшает коэффициент диффузии атомов водорода в α -фазе, затрудняет зарождение гидридов и способствует образованию пересыщенных относительно водорода твердых растворов [45].

Объем поглощаемого водорода и скорость поглощения целесообразно объединить под термином «интенсивность поглощения». На основании проведенного анализа литературных данных ниже приведены основные факторы, оказывающие влияние на интенсивность поглощения водорода титаном.

1. *Состояние поверхности.* Этот параметр справедлив для всех без исключения поверхностных процессов, в т. ч. для адсорбции водорода титаном. Чем более развита поверхность, тем больше интенсивность поглощения.

2. *Наличие оксидной пленки на поверхности.* Высокая склонность титана к самопассивации отрицательно сказывается на интенсивности поглощения. Сплошная оксидная пленка непроницаема для атомов водорода в отличие от пористой гидридной пленки. С увеличением температуры и длительности нагрева в кислородосодержащей атмосфере толщина окалины увеличивается, что практически полностью тормозит взаимодействие, которое становится возможно лишь при температурах выше 600°C , когда оксидная пленка растворяется. Следует отметить и положительное влияние окисленного слоя – его образование дает возможность нагревать изделия из титана и его сплавов до 700°C в процессе эксплуатации, не опасаясь развития водородной хрупкости, т. к. окисленный

поверхностный слой играет роль защитной поверхности, которая предохраняет изделие от контакта с окружающей водородосодержащей средой.

3. *Давление водорода.* С повышением давления газообразного водорода скорость поглощения его титаном увеличивается.

4. *Температура.* С ростом температуры помимо увеличения диффузионной подвижности водорода происходит появление β -фазы, скорость диффузии водорода в которой значительно больше, чем в α -фазе (см. таблицу 1.3), поэтому с увеличением объемной доли β -фазы интенсивность поглощения возрастает.

5. *Примеси.* Кислород и азот, растворенные в титане, задерживают поглощения водорода. Однако в то же время они увеличивают растворимость водорода как в α -, так и в β -фазе.

6. *Морфология структуры.* Скорость взаимодействия титана с водородом возрастает с уменьшением размеров зерна. Кроме того, образцы с пластинчатой структурой значительно более интенсивно поглощают водород, чем образцы с равноосной структурой.

7. *Время.* С течением времени интенсивность поглощения водорода непостоянна. Авторы монографии [45] полагают, что в ходе процесса наводороживания по мере увеличения объемной доли β -фазы вследствие её стабилизации водородом, поглощение водорода существенно интенсифицируется.

1.4.3. Наводороживание и вакуумный отжиг титановых сплавов

Водород можно ввести в титановые сплавы в процессе плавки или в литые и деформированные заготовки.

В связи с относительно низкой растворимостью водорода в жидком титане (0,1%) наводороживание до оптимальных с точки зрения водородной технологии

концентраций (0,3–0,6%) практически неосуществимо вследствие необходимости создания очень большого давления атмосферы водорода (9–36 атм.) в процессе плавки. Поэтому титан и его сплавы наводороживают в твердом состоянии [45].

Твердый титан активно взаимодействует с водородом независимо от того, в каком виде представлен последний. Так, водород активно поглощается титаном из таких сред, как соляная, серная кислоты, водяной пар, углеводороды, гидриды [51].

Однако при наводороживании титана в указанных средах сложно контролировать концентрацию введенного водорода. Кроме того, протекание процесса замедляется вследствие образования кислородосодержащего поверхностного слоя в образцах.

С точки зрения оптимизации скорости процесса и контроля концентрации водорода в образцах наиболее эффективным является метод Сивертса [45], который заключается в наводороживании в среде газообразного молекулярного водорода, где исключен контакт образца с кислородом.

Указанный способ реализуется в установке Сивертса, устройство и принцип работы которой будут описаны в главе II «Объекты и методы исследования».

Процесс насыщения водородом в установке Сивертса основан на том факте, что вследствие высокой диффузионной подвижности водорода в титане уже при температурах ниже 400°С довольно быстро устанавливается обратимое равновесие между внутренним давлением в твердом растворе и внешним давлением газообразного водорода, что позволяет изменять содержание водорода в компактном образце варьируя внешнее давление. Таким, образом, главным преимуществом процесса Сивертса является возможность контролировать концентрацию вводимого водорода.

В наводороживающей системе между металлом и молекулярным водородом устанавливается равновесие, соответствующее уравнению Борелиуса:

$$p = \psi C^2 e^{\frac{\Delta\bar{H}}{RT}}, \quad (1.2)$$

где

p – равновесное давление водорода;

ψ – коэффициент, зависящий от энтропии;

C – концентрация водорода;

$\Delta\bar{H}$ – энтальпия растворения водорода в металле в расчете на моль H_2 ;

R – универсальная газовая постоянная;

T – абсолютная температура.

При постоянной температуре уравнение Борелиуса принимает форму закона Сивертса:

$$C = const \sqrt{p}. \quad (1.3)$$

Уравнение Сивертса (1.3) с достаточной для практики точностью описывает равновесное давление водорода в титановых сплавах, соответствующее заданной концентрации. Таким образом, для практического осуществления процесса наводороживания в установке Сивертса нужно оценить давление водорода, которое необходимо для обеспечения заданной его концентрации в заготовке.

Наводороживание до относительно больших концентраций водорода обычно проводят в несколько стадий по двум причинам: давление в стандартной аппаратуре Сивертса не может превышать 0,1 МПа; процесс поглощения водорода экзотермический и сопровождается разогревом поверхности, поэтому одновременное введение больших порций водорода может привести к пережогу.

Введенный в заготовки водород даже при комнатной температуре обладает заметной подвижностью. При этом атомы водорода скапливаются в важных для деформации плоскостях скольжения и двойникования и затрудняют перемещение дислокаций, что сильно уменьшает способность металла к деформации независимо от её скорости [51]. При достижении предельной растворимости водорода в α -фазе она становится нестабильной по отношению к гидриду (γ), который выделяется преимущественно в виде пластин вдоль наиболее плотноупакованных плоскостей, что полностью тормозит движение дислокаций, в результате чего пластичность резко снижается и возникает хрупкое разрушение. Разрушение распространяется по поверхности раздела между гидридной фазой и матрицей вследствие их слабого сцепления. Кроме того, из-за большого удельного объема гидридов по сравнению с основным металлом (плотность гидрида $TiH_{1,99}$ меньше плотности титана на 16,7% [41]), в пластинах присутствуют растягивающие напряжения, которые облегчают распространение трещин вдоль гидридов [44, 56].

Описанное явление получило название *водородной хрупкости*, и было обнаружено уже в первые годы практического применения титана. К водородной хрупкости оказались наиболее склонны α - и особенно псевдо- α -титановые сплавы, содержащие небольшое количество β -фазы.

Следует отметить, что водородная хрупкость в титановых сплавах в наиболее опасной форме проявляется при замедленном разрушении, когда металл находится под действием постоянного или мало изменяющегося во времени напряжения. Собственно разрушение сводится к тому, что в результате направленной диффузии атомов водорода в поле напряжений перед вершиной трещины создается концентрация водорода, приводящая к выделению хрупких гидридов [44, 56].

Чтобы удалить водород до безопасных концентраций, при которых развитие водородной хрупкости в процессе эксплуатации заведомо исключено, на завершающем этапе водородной технологии предусмотрен отжиг в вакууме [45, 52].

Вакуумный отжиг основан на обратимости взаимодействия титана и его сплавов с водородом; при этом под обратимостью понимается возможность именно обратимого изменения концентрации, а не структурного состояния [45].

Конечная концентрация водорода после вакуумного отжига должна быть несколько меньше максимально допустимой концентрации, которая в свою очередь принимается в n раз меньше критической концентрации, свыше которой развивается водородная хрупкость. Коэффициент n называют *коэффициентом запаса*; для промышленных сплавов титана он лежит в пределах 1,3–3,0 и зависит от класса сплава. Критическая концентрация водорода не превышает, как правило, 0,01% независимо от класса сплава [56].

Температуру вакуумного отжига выбирают исходя из двух условий. Во-первых, она не должна быть ниже 550–600°C, т. к. только выше этих температур происходит растворение оксидной пленки, которая препятствует диффузии водорода на поверхность. Во-вторых, температура вакуумного отжига определяется конкретным режимом водородной технологии. В большинстве случаев она не должна превышать температуру $(\alpha+\beta)/\beta$ -перехода (точку A_{c3}), нагрев выше которой может привести к формированию в процессе охлаждения β -превращенной пластинчатой структуры, что сопровождается снижением пластических свойств и сопротивления усталости [45].

Длительность вакуумного отжига также зависит от нескольких факторов, таких как начальная концентрация водорода, сечение отжигаемых полуфабрикатов и др. При подборе времени выдержки следует принимать во внимание также тот факт, что в начальные моменты дегазации выделение

водорода из металла может быть очень значительным, что требует ступенчатого нагрева с промежуточными выдержками. Избежать осложнений из-за слишком интенсивного выделения водорода можно также с помощью термоциклирования или удаления водорода в потоке аргона [45, 52].

Еще одна сложность, сопровождающая прокаливание в вакууме, связана с короблением изделий, которое может происходить по трем причинам [45]:

а) в результате снятия остаточных напряжений, сформировавшихся в процессе предыдущих технологических операций водородной технологии;

б) из-за термических напряжений, обусловленных слишком большими скоростями нагрева и охлаждения при отжиге;

в) из-за объемных изменений, обусловленных фазовыми превращениями.

В связи с этим скорость нагрева не должна превышать в среднем 40–80 град/ч в зависимости от разнотолщинности изделий в садке.

1.4.4. Влияние водорода на структуру и свойства титановых сплавов

Введение водорода в титановые сплавы приводит к глубоким структурным изменениям, которые оказывают существенное влияние на свойства материала. Систематизированное изучение и обобщение обусловленных водородом изменений фазового состава, структуры и свойств титановых сплавов привело к выделению нового научного направления – водородной технологии титановых сплавов [45].

В основе водородной технологии лежат три основных положения:

а) обратимость взаимодействия металлов с водородом;

б) возможность управления фазовыми и структурными превращениями

путем временного легирования сплавов водородом;

в) существенное влияние водорода на механические и физико-химические свойства металлов и сплавов.

Следует отметить, что под обратимостью легирования понимается только возможность контролируемого введения/удаления водорода. При этом фазовое и структурное состояние сплава изменяется необратимо, и открываются широкие возможности управления структурой и свойствами титановых сплавов, которые недостижимы традиционными способами термической обработки и пластической деформации.

Основная задача водородной технологии – осуществление рационального подбора температурно-концентрационных параметров наводороживания и вакуумного отжига титановых сплавов с целью достижения положительных эффектов, основанных на обратимом легировании водородом [45].

Для разработки технологических процессов, использующих обратимое легирование водородом, необходимо в первую очередь иметь информацию о механизме и кинетике фазовых и структурных превращений, происходящих в титановых сплавах при дополнительном легировании водородом.

Для описания фазовых равновесий в металлических системах традиционно применяются диаграммы состояния. Однако термин «*диаграмма состояния*» неприменим для описания водородосодержащих металлических систем, т. к. диаграмма состояния по определению описывает равновесное состояние. В случае же систем сплав–водород реальное равновесие устанавливается не всегда вследствие сильно отличной диффузионной подвижности атомов водорода и металлических компонентов сплава; тогда водород находится в «равновесии» с неравновесными фазами. Академик РАН А.А. Ильин предложил [52] называть экспериментально построенные диаграммы систем сплав–водород

«температурно-концентрационными диаграммами фазового состава». Такие диаграммы характеризуют условно-равновесное состояние, достигаемое при определенных кинетических параметрах воздействия на систему, и отражают последовательность изменения фазового состава и температурно-концентрационных границ фазовых равновесий в многокомпонентных системах на основе титана при дополнительном легировании их водородом. Эти, а также некоторые другие диаграммы будут более подробно рассмотрены в следующем разделе.

Помимо качественного изменения фазового состава легирование титановых сплавов водородом сопровождается количественными изменениями объемных долей и химического состава фаз. Растворяясь в β -фазе, водород оказывает сильное β -стабилизирующее действие, что приводит к увеличению количества β -фазы в отожженных и закаленных образцах. Этот эффект имеет очень важное практическое значение, т. к. позволяет перевести однофазные α - и псевдо- α -сплавы в двухфазное $\alpha+\beta$ -состояние и реализовать некоторые схемы упрочняющей термической обработки, которые были принципиально неприменимы к однофазным сплавам.

В свою очередь в двухфазных $\alpha+\beta$ -сплавах увеличение количества β -фазы, согласно закону сохранения массы, неизбежно сопровождается её обеднением β -стабилизаторами. Действительно, при легировании водородом основной химический состав сплава не изменяется, и при увеличении количества β -фазы сосредоточенные в ней β -стабилизаторы приходятся уже на больший объем, вследствие чего концентрация их становится меньше. Впервые перераспределение легирующих элементов между α - и β -фазами при наводороживании было обнаружено на сплаве ВТ23 [52, 57].

Влияние водорода на химический состав α -фазы также является следствием стабилизации β -фазы – пропорционально увеличению количества β -фазы объемная доля α -фазы уменьшается, в связи с чем последняя обогащается основным α -стабилизатором – алюминием, а также растворенными в ней нейтральными упрочнителями. При этом концентрация алюминия может достичь таких значений, когда возможно образование упорядоченной фазы α_2 на основе интерметаллида Ti_3Al . Сверхструктура α_2 образуется в отдельных микрообъемах обогащенной алюминием α -фазы по механизму фазовых превращений второго рода, и имеет упорядоченную г. п. структуру типа $D0_{19}$. Параметры элементарной ячейки α_2 -фазы связаны с параметрами α -фазы следующими соотношениями: $a_{\alpha_2} = 2a_{\alpha}$, $c_{\alpha_2} = c_{\alpha}$. Влияние водорода на стабильность α_2 -фазы сводится к увеличению степени дальнего порядка и повышению критической температуры, выше которой дальний порядок полностью разрушается [45]. Согласно [45, 56], выделение α_2 -фазы возможно только при наводороживании сплавов, содержащих нейтральные упрочнители (Sn, Zr) и не менее 6% Al, что соответствует $[Al]_{\text{экв}} \geq 9\%$.

Еще одним важным, обусловленным водородом, эффектом является уменьшение диффузионной подвижности атомов компонентов сплава. Проведенный в работе [58] прямой эксперимент достоверно показывает, что увеличение концентрации водорода в сплаве ВТ6 от 0,006 до 1,2 % (по массе) снижает коэффициенты диффузии алюминия и ванадия в β -фазе титана примерно в 4 и 3 раза соответственно. К сожалению, более детальных исследований по влиянию водорода на диффузионную подвижность атомов основных легирующих элементов пока проведено не было.

В свою очередь, легирующие элементы также оказывают влияние на диффузию водорода. Так, согласно [43], алюминий сильно уменьшает

диффузионную подвижность атомов водорода в α -фазе, затрудняет зарождение γ -гидридов и способствует образованию пересыщенных относительно водорода твердых растворов. Поэтому, в частности, увеличение содержания алюминия в α -титановых сплавах является эффективным способом уменьшения их склонности к водородной хрупкости [56].

Растворение водорода в β -фазе приводит к увеличению её атомного объема (Ω_β), в то время как атомный объем α -фазы (Ω_α) практически не меняется, т. к. растворимость водорода в ней ничтожно мала. Размерное несоответствие исходной и новой фазы называют *объемным эффектом превращения* (Δ) и рассчитывают по формуле:

$$\Delta_{\beta \rightarrow \alpha} = \frac{\Omega_\alpha - \Omega_\beta}{\Omega_\beta} \cdot 100\%, \text{ где } \Omega_\alpha = \frac{\sqrt{3}}{4} \cdot a^2 c, \quad \Omega_\beta = \frac{a_\beta^3}{2}. \quad (1.4)$$

Объемный эффект $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения при наводороживании существенно изменяется по абсолютному значению. Так, при введении водорода в $\alpha + \beta$ -сплавы наблюдаются следующие закономерности изменения объемного эффекта [45]. При концентрациях водорода до 0,3% объемный эффект уменьшается, т. к. растет атомный объем β -фазы. При больших концентрациях объемный эффект становится отрицательным и возрастает по модулю с ростом степени наводороживания, что связано с уходом избытка водорода в гидридные фазы γ и/или δ , которые выделяются при пересыщении водородом α - и β -фаз соответственно. Кроме того, выделение гидридов само по себе сопровождается значительными объемными эффектами, т. к. плотность гидрида титана TiH_x существенно меньше плотности титана (на 13–17% в зависимости от состава гидрида).

Таким образом, с помощью водорода можно изменять величину и знак объемных эффектов полиморфного и гидридного превращений в титановых сплавах. Объемные несоответствия определяют упругую энергию межфазной границы, которая в свою очередь влияет на морфологию структурных составляющих. Известно [59,60], что малые объемные эффекты фазовых превращений способствуют зарождению и росту новой фазы в глобулярной форме, а большие объемные эффекты приводят к формированию пластинчатой структуры. Эти закономерности имеют большое значение для практики термоводородной обработки.

1.4.5. Фазовые превращения в наводороженных титановых сплавах при термическом воздействии

Основными макропараметрами любой термодинамической системы являются температура, давление и концентрация. В зависимости от особенностей системы один или несколько параметров оказывают большее влияние, чем другие. Так, при рассмотрении металлических систем давление практически не влияет на фазовые равновесия. Если металлическая система является закрытой (например, система «титановый сплав–молекулярный водород» в процессе наводороживания в установке Сивертса), на фазовые превращения влияют два параметра – температура и давление водорода; при этом следует отметить, что давление водорода определяет концентрацию, и не оказывает качественного влияния на сам процесс взаимодействия металла с водородом – рано или поздно в системе установится равновесие и парциальное давление водорода внутри образца и вне его станет одинаковым (равновесным) – это не позволяет считать давление водорода термодинамическим параметром, влияющим на состояние системы. Давление водорода может оказывать лишь количественное влияние на процесс поглощения, ускоряя или замедляя его.

Закрытой системой можно с некоторыми допущениями также считать наводороженный титановый образец, помещенный в печь с воздушной атмосферой – при этом водород не диффундирует за пределы образца (вследствие образования оксидной пленки на его поверхности), а, следовательно, и нет обмена веществом. В этом случае при постоянной концентрации водорода определяющими параметрами являются температура и скорость нагрева/охлаждения. Принимая во внимание большую разницу в коэффициентах диффузии водорода и основных легирующих элементов, а также их взаимное влияние на диффузионную подвижность, следует рассматривать скорость охлаждения как параметр, зависящий от концентрации водорода.

Описанный выше пример закрытой металлической системы является типичным в практике термической обработки металлов. При термическом воздействии в любых металлических системах, в т. ч. и на основе титана, в предельных случаях возможно формирование двух видов структур [52, 59–61]. Структура первого вида содержит метастабильные фазы, химический состав которых соответствует составу исходной β -фазы. Зарождение новых фаз при этом происходит гомогенно сдвиговым путем, а конечная структура формируется по бездиффузионному механизму и мартенситной кинетике путем перемещения когерентной межфазной границы. Структура второго типа содержит равновесные фазы, состав которых соответствует равновесной диаграмме состояния. При этом зарождение новых фаз также происходит сдвиговым путем, но гетерогенно, а рост новых фаз контролируется диффузией и происходит путем движения некогерентной границы [52].

Формирование того или иного типа структуры зависит при прочих равных условиях от скорости охлаждения. Согласно монографии [52] можно выделить две критические скорости охлаждения – первую ($V_{кр}^{(1)}$) и вторую ($V_{кр}^{(2)}$).

При охлаждении наводороженных титановых сплавов со скоростью больше первой критической формируется структура первого типа (содержит α' - или α'' -мартенсит в зависимости от системы легирования и концентрации введенного водорода), а при охлаждении со скоростью меньше второй критической – структура второго типа (представлена фазами равновесного состава – α_p и/или β_p). В интервале скоростей $V_{кр}^{(2)} - V_{кр}^{(1)}$ реализуются оба механизма зарождения и роста, что приводит к химической неоднородности β -фазы и продуктов её распада.

Влияние водорода на критические скорости охлаждения некоторых промышленных титановых сплавов подробно изучены в работах [45, 52, 62]. Обобщенный результат представляется следующим: водород достаточно интенсивно снижает критические скорости охлаждения.

При различных видах термической обработки охлаждение до нормальных температур может происходить с различными скоростями, причем каждый вид обработки (отжиг, закалка, старение) предполагает вполне определенные скорости охлаждения. Однако следует иметь в виду, что для сплавов с водородом даже отжиг с охлаждением в печи может оказаться закалкой вследствие сильного снижения критических скоростей. Получить структуру с равновесными фазами в сплавах титана, содержащих более 0,4% водорода, практически невозможно [45].

Вакуумный отжиг наводороженных сплавов целесообразно рассматривать как отдельный вид термической обработки. При дегазации происходит удаление водорода за пределы системы, т. е. имеет место обмен веществом – такую систему следует считать открытой, и её термодинамическими параметрами являются температура, концентрация водорода и скорость нагрева. При удалении водорода в процессе дегазации термодинамическая стабильность водородосодержащих фаз уменьшается, и они могут претерпевать превращения при непрерывно изменяющейся концентрации водорода. За время удаления водорода до

остаточных концентраций диффузия основных легирующих элементов не успевает произойти, поэтому на промежуточных этапах вакуумного отжига могут образоваться структуры, не свойственные сплавам титана при стандартной термической обработке.

1.4.6. Термоводородная обработка – основа водородной технологии титановых сплавов

К настоящему времени технологии производства полуфабрикатов и изделий из промышленных титановых сплавов достаточно хорошо отработаны и остается не так много возможностей улучшения комплекса их механических и эксплуатационных свойств традиционными методами термической и термомеханической обработок. Поэтому на первый план выступает задача создания принципиально новых технологий, которые позволили бы значительно расширить возможности управления процессами структурообразования, а, следовательно, и свойствами полуфабрикатов и изделий как на металлургической, так и на машиностроительной стадии производства.

К таким новым технологиям относится термоводородная обработка (ТВО), основанная на сочетании обратимого легирования водородом с термическим воздействием, понятие которой, как нового вида обработки титановых сплавов впервые было сформулировано в работе [52] и далее развито в работах [63-73]. Таким образом, приоритет в разработке и развитии термоводородной обработки титановых сплавов принадлежит ученым «МАТИ» – Российского государственного технологического университета имени К.Э. Циолковского.

ТВО включает в себя три основных элемента:

- а) насыщение водородом до определенной концентрации;
- б) термическое воздействие на материал, легированный водородом;
- в) удаление водорода при термической обработке в вакууме.

Водород является, наверное, единственным легирующим элементом, влияние которого на фазовые и структурные превращения, технологические и эксплуатационные свойства изучается с момента начала промышленного освоения титана по настоящее время. Долгое время водород считался наиболее вредной примесью в титановых сплавах, и поэтому основные усилия исследователей были направлены на установление максимально допустимых его концентраций в полуфабрикатах и деталях, чтобы исключить развитие в них водородной хрупкости в процессе эксплуатации.

Около 30 лет назад В.А. Гольцовым была сформулирована новая парадигма материаловедения [74], согласно которой водород должен рассматриваться не только как вредная примесь, но и как полезный легирующий элемент, контролируемое и обратимое введение которого в металл позволяет формировать структуру и повышенный комплекс физико-механических свойств, получить который традиционными видами термической обработки невозможно.

Уникальность водорода как легирующего элемента заключается в том, что, благодаря высокой сорбционной способности, диффузионной подвижности, сильному влиянию на процессы фазовых превращений и структурообразования, он позволяет осуществлять обратимое легирование без изменения агрегатного состояния материала.

В настоящее время ТВО является основой всех технологических процессов, использующих водородное легирование и объединенных общим названием – *водородная технология*, которая является новым научным направлением в металлологии и технологии титановых сплавов. В основе ТВО лежат

фундаментальные исследования по влиянию водорода на механизм и кинетику фазовых и структурных превращений, происходящих в титановых сплавах под его воздействием, результаты которых обобщены в монографии [45].

Ниже приведены основные эффекты, связанные с влиянием водорода на характер фазовых равновесий, а также механизм и кинетику фазовых превращений в сплавах на основе титана.

1. Водород, являясь сильным β -стабилизатором, интенсивно снижает температуру $(\alpha+\beta)/\beta$ -перехода (A_{c3}) сплавов всех классов, что приводит к увеличению количества β -фазы в отожженных и закаленных образцах.

2. Водород повышает стабильность β -фазы и снижает критические скорости охлаждения $V_{кр}^{(1)}$ и $V_{кр}^{(2)}$, а также характеристические температуры мартенситных превращений. Это увеличивает прокаливаемость сплавов, а также позволяет получить при «мягких» температурно-концентрационных условиях охлаждения большое количество стабилизированных водородом метастабильных фаз.

3. Водород неравномерно распределяется между α - и β -фазами и вызывает перераспределение основных легирующих компонентов между ними, в результате чего условия протекания распада водородосодержащей β -фазы изменяются (меняется её прочность, напряжения, при которых зародыш теряет когерентность с матрицей, объемный эффект превращения, объемное несоответствие фаз и др.) и открываются возможности управления морфологией и размерами частиц образующейся α -фазы.

4. При легировании водородом сплавов, не содержащих β -стабилизаторов или содержащих их в небольших количествах, реализуется эвтектоидное превращение, механизм которого включает элементы мартенситного зарождения, что в совокупности с низкой температурой его реализации открывает

возможности накопления достаточно большого количества дефектов кристаллического строения, наследуемых β -фазой при последующем нагреве.

5. Большое различие между коэффициентами диффузии водорода и основных легирующих элементов позволяет реализовать в процессе дегазации при относительно невысоких температурах $\beta \rightarrow \alpha_{\text{дег}}$ -превращение, в результате чего выделяется дисперсная α -фаза, состав которой сильно отличается от состава первичной α^I -фазы. В частности, она содержит большее количество β -стабилизаторов, но значительно меньше алюминия. Её устойчивость зависит от температуры. При нагреве до температур, близких к Ac_3 , она растворяется в обезводороженной β -фазе.

Суммируя все изложенное, можно выделить пять основных схем ТВО сплавов на основе титана (рисунок 1.10). В каждой из них заложен свой принцип, основанный на управлении механизмом одного или нескольких фазовых превращений в сплавах, легированных водородом [52].

1. Схема основана на атермическом распаде водородосодержащей β -фазы. В зависимости от класса сплава распад β -фазы в процессе охлаждения с $V^{(0)} < V_{\text{кр}}^{(1)}$, может протекать по схеме $\beta \rightarrow \alpha_{\text{н}} + \beta_{\text{н}}$, $\beta_{\text{н}} \rightarrow \alpha_{\text{э}} + \gamma$, а при последующем нагреве в вакууме – по схеме $\beta_{\text{н}} \rightarrow \alpha_{\text{дег}}$. Выбор температурно-скоростных режимов должен осуществляться исходя из необходимости достижения максимальной степени диспергирования структуры и предотвращения роста β -зерна при наводороживающем ($Ac_3^{\text{H}} < t_{\text{H.O.}} < Ac_3$) и вакуумном отжиге ($Ac_3^{\text{H}} < t_{\text{B.O.}} < Ac_3$)& При этом $V_{\text{max}}^{(0)}$ должна соответствовать $V_{\text{min}}^{\text{H}}$, а $V_{\text{min}}^{(0)} - V_{\text{max}}^{\text{H}}$. Полученная таким образом микроструктура может быть недостаточно однородна из-за протекания фазовых превращений в атермических условиях.

2. Схема, основанная на фиксации в структуре максимального количества метастабильной β -фазы и последующем старении при температуре 400–550°C. Оно может быть осуществлено как в обычных воздушных печах, так и непосредственно в вакууме перед окончательным вакуумным отжигом. Это

позволит не только получить дисперсную и однородную структуру, но и провести гетерогенизацию структуры даже однофазных α -сплавов.

3. Схема, основанная на протекании эвтектоидного распада β -фазы, многократное проведение которого (термоциклирование) позволяет накопить достаточно большое количество дефектов кристаллического строения, интенсифицирующих гетерогенный распад и процессы рекристаллизации. Концентрация водорода должна быть максимально возможной, а $V^{(0)}$ – минимально возможной для реализации эвтектоидного превращения.

4. Схема, основанная на неоднократном протекании $\beta \leftrightarrow \alpha'$ -мартенситного превращения (МП), что позволяет накопить большое количество дефектов кристаллического строения для интенсифицирования распада метастабильных фаз гетерогенным путем или процессов рекристаллизации. Этот способ реализуется только при $\beta \leftrightarrow \alpha'$ -МП, для которого характерно появление большого числа аккомодационных дислокаций. Поэтому концентрация водорода выбирается исходя из максимального снижения $A_{c_3}^H$ и M_n и предотвращения реализации $\beta \leftrightarrow \alpha''$ -МП с двойниковым строением мартенсита. При реализации этой схемы $V^{(0)}$ должна быть близка к $V_{кр}^{(1)}$.

5. Схема, основанная на многократно реализуемом $\beta \leftrightarrow \alpha$ -превращении. Температура нагрева, скорости нагрева и охлаждения выбираются при условии обеспечения мартенситного зарождения и диффузионного роста зародыша новой фазы. ТВО по этой схеме позволяет решать те же задачи, что и по схеме 4, но при более «мягких» температурно-скоростных режимах.

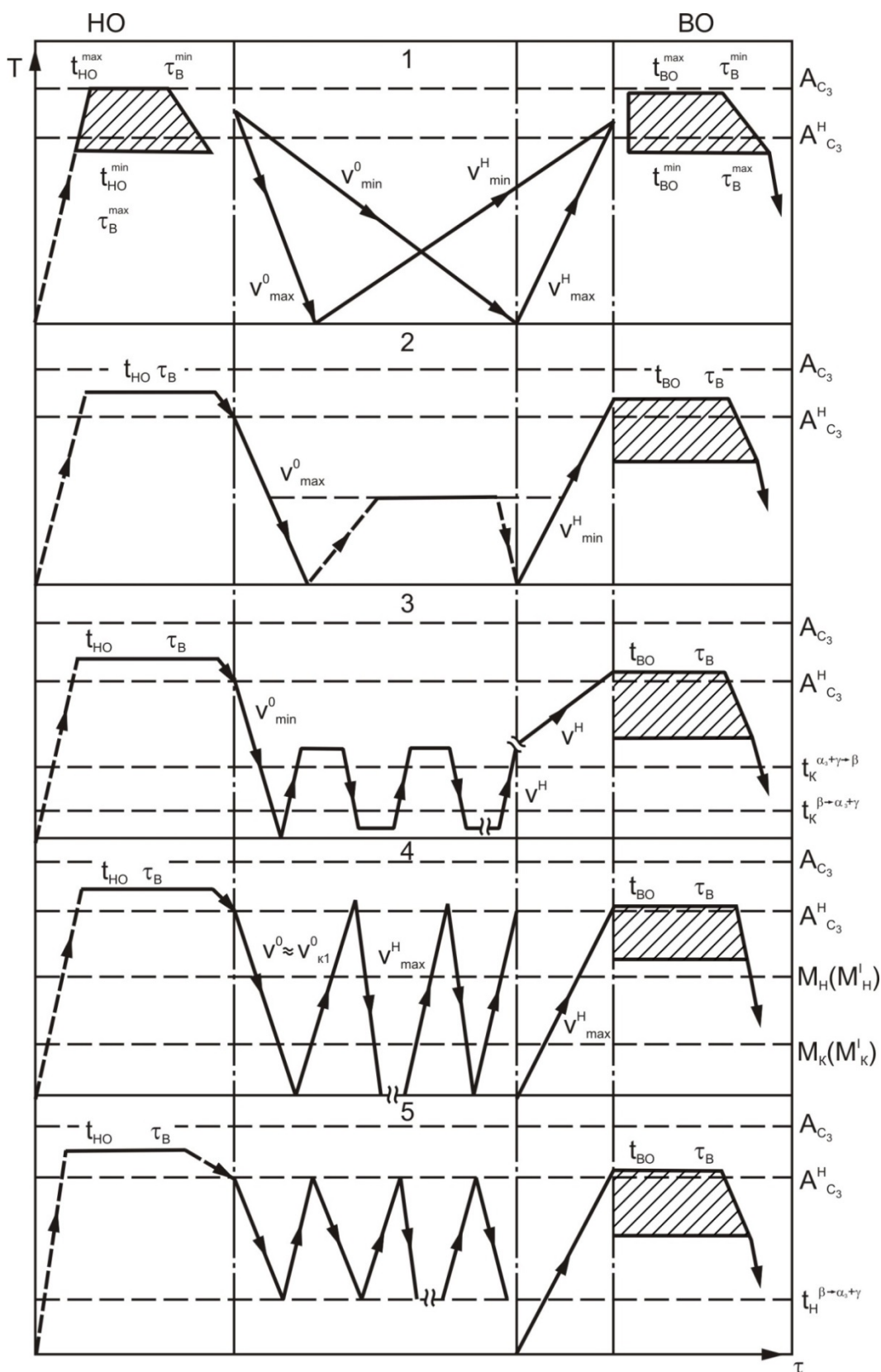


Рисунок 1.10.- Принципиальные схемы ТВО, основанные на управлении механизмом различных фазовых превращений в сплавах на основе титана [52]

ТВО можно рассматривать не только как самостоятельный технологический процесс обработки, но и как универсальный, целенаправленный способ создания оптимального структурного состояния системы металл–водород. При этом критерием оптимальности структуры является тот комплекс физико-механических свойств, которым должен обладать материал либо на определенной стадии обработки, либо при эксплуатации. При таком подходе ТВО следует рассматривать как основу всех технологических процессов, использующих водородное легирование и объединенных общим названием – *водородная технология*.

Заключение по литературному обзору

Для изготовления медицинских имплантатов различного назначения широко используются титановые сплавы. Благодаря высокой коррозионной стойкости, биологической инертности, удельным прочностным характеристикам они выгодно отличаются от других сплавов (нержавеющих сталей, кобальтовых сплавов и др.). Однако некоторые проблемы сдерживают их более интенсивное использование. К таким проблемам можно отнести низкую износостойкость, технологическую сложность производства и как следствие, высокую стоимость имплантатов. В частности существуют трудности изготовления пористого остеоинтегрирующего материала (ПОМ) на основе титана. Эти материалы востребованы для изготовления имплантатов, замещающих костные дефекты и фиксирующих покрытий на монолитных имплантатах. Применяемые в настоящее время технологии получения ПОМ из гранул или порошка спеканием или плазменным напылением не в состоянии обеспечить необходимый уровень медико-технических требований. Среди этих требований необходимо выделить:

- высокую (не менее 50%) открытую объемную пористость;
- размер пор от 50 до 500 мкм;

- прочность соединения частиц ПОМ, исключаящую их выкрашивание и связанные с этим развитие металлоза окружающих тканей и износ шарнирных элементов.

Устранить указанные недостатки возможно при использовании в качестве исходного материала волокна титана (проволоку, волокна, полученные высокоскоростным затвердеванием расплава и т.п.). В этом случае разрушение единичных контактов не приводит к катастрофическим последствиям. Однако, применяемые для получения ПОМ температуры спекания или диффузионной сварки (1000-1200°C) ухудшают структуру и свойства материала, а для нанесения его на поверхность монолитного имплантата используют точечную электросварку, не способную обеспечить достаточно надежное соединение покрытия и основы.

В последние 30 лет интенсивно развиваются водородные технологии титановых сплавов, в частности термоводородная обработка (ТВО), основанная на обратимом легировании полуфабрикатов и изделий из титановых сплавов водородом. С ее помощью удается улучшить структуру и свойства литых изделий, снизить температуры обработки давлением и др. Для ПОМ получены хорошие результаты по увеличению адгезионной прочности плазменно нанесенных остеointеграционных покрытий титана на имплантаты из сплава ВТ6. Однако сведения о влиянии ТВО на структуру и свойства волоконных ПОМ и покрытий отсутствуют.

Поэтому целью данной работы является исследование возможности получения пористых остеointегрирующих материалов и покрытий из волокон титана методами диффузионной сварки и термоводородной обработки.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- 1) Исследовать влияние пористости материала на кинетику его наводороживания;
- 2) Определить закономерности влияния режимов наводороживания и вакуумного отжига на изменение структуры и свойств технического титана;

- 3) Установить влияние режимов диффузионной сварки и ТВО на структуру и свойства ПОМ;
- 4) Установить влияние режимов диффузионной сварки и ТВО на структуру и свойства соединения пористого покрытия и монолитной подложки из сплава ВТ6;
- 5) Дать рекомендации по технологии получения ПОМ и пористых покрытий на медицинских имплантатах.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Объекты исследования

В качестве исходного материала использовали пруток диаметром 10 мм из сплава ВТ1-0 (технически чистый титан)(таблица 2.1).

Таблица 2.1 – Химический состав сплава ВТ1-0 в соответствии с ОСТ1 90013-81

Сплав	Примеси, масс.%						
	С	Fe	Si	О	N	Н	др.
ВТ1-0	0,07	0,25	0,10	0,20	0,04	0,01	0,3

Примечание: остальное - титан

Из прутка высокоскоростным затвердеванием расплава по методу экстракции висящей капли[75](рисунок 2.1) получали волокно, рисунок 2.2 (а,б). Для этого вертикально подвешенные прутки титана постепенно расплавляли электронным лучом с использованием электронно-лучевой установки ЭВКР-ЭЛУ.

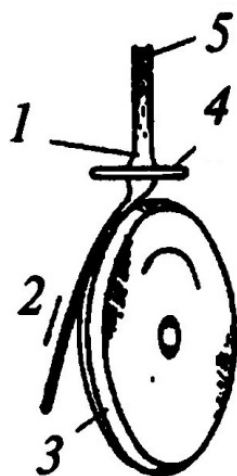
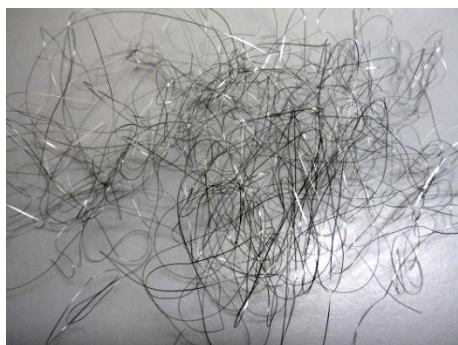


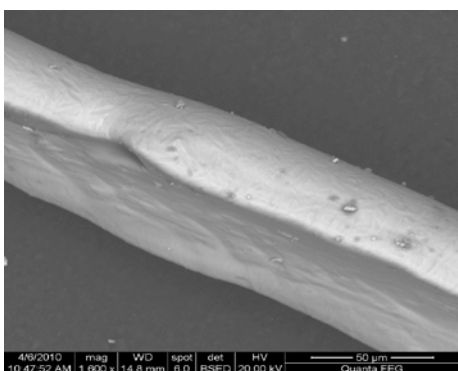
Рисунок 2.1 - Схема установки ВЗР по методу висящей капли, где 1- расплав, 2- волокно, 3- диск-кристаллизатор, 4- нагреватель, 5- пруток



а)



в)



б)



г)

Рисунок 2.2 - Внешний вид исходного волокна (а,б), прутковых и листовых образцов ПОМ (в) и модельного образца пористого покрытия на пластине из сплава ВТ6 (г)

При использовании данного метода нижний торец вертикально расположенного стержня плавится с образованием висящей капли расплава. С каплей контактирует вершина рабочей кромки вращающегося охлаждаемого теплоприемника, которая заточена в форме равнобедренного треугольника. В зоне контакта происходит затвердевание расплава. Вследствие вращения теплоприемника, затвердевший материал выносится из расплава в виде волокна и под действием центробежных сил сбрасывается с вершины рабочей кромки. В процессе работы, по мере выработки расплава из объема капли, стержень опускается в зону плавления и, таким образом, происходит пополнение объема капли расплава. Управляя такими параметрами процесса как скорость вращения теплоприемника, скорость подачи расплава и мощность нагрева можно получать

волокна длиной около 100-150 мм с чечевичным сечением и эквивалентным диаметром 30 – 80 мкм в виде «ваты». В зависимости от частоты вращения водоохлаждаемого диска получали волокно с разным размером поперечного сечения. При частоте вращения теплоприемника 28 Гц волокна имели среднее значение эквивалентного диаметра 70,0 мкм, при значении коэффициента вариации 12,8 %, минимальное значение эквивалентного диаметра 40,0 мкм, а максимальное – 90,0 мкм, при этом среднее значение ширины волокна составляло $92,1 \pm 13,8$ мкм, толщины $42,7 \pm 6,9$ мкм. При частоте вращения теплоприемника 11 Гц волокна имели среднее значение эквивалентного диаметра 78,2 мкм, при значении коэффициента вариации 17,5 %, минимальное значение эквивалентного диаметра 39,4 мкм, а максимальное – 106,5 мкм, при этом среднее значение ширины волокна составляло $107,8 \pm 23,4$ мкм, толщины $50,6 \pm 9,0$ мкм. В случае вращения теплоприемника с частотой 19 Гц получали волокна промежуточного размера по сравнению с приведенными выше результатами. (2013) Часть волокон подвергали вакуумному отжигу при 700°C в течение 1 часа, в вакууме не хуже 5×10^{-5} мм рт.ст. в печи модели СНВЭ-1.3.1/16ИЗ. При этом необходимо использовать титановый контейнер, защищающий волокно от остаточного кислорода в печи.

2.2 Методы исследования

Зависимость плотности спрессованного волокна от давления прессования изучали на испытательной машине TIRAtest 2300 при непрерывном нагружении от 500 до 48000 Н и регистрации перемещения верхнего (подвижного) пуансона цилиндрической пресс-формы. После извлечения образца из пресс-формы определяли его конечную высоту с помощью микрометра. По показаниям перемещения верхнего пуансона с помощью программы Microsoft Excel рассчитывали плотность прессовки при различных давлениях и параметры уравнения прессования М.Ю. Бальшина [76]:

$$\lg P = -z \lg \beta + \lg P_{\max} \quad (2.1)$$

где P – давление прессования;

P_{\max} – давление, обеспечивающее максимально достижимую плотность прессовки;

z – постоянная, учитывающая природу прессуемого материала (показатель прессования);

β – относительный объём заготовки, $\beta=1/\theta$, где θ – относительная плотность,
 $\theta = \rho_{\text{порист.}} / \rho_{\text{компакт. Гі}}$

Для учета зазоров и упругих искажений в прессе и оснастке снималась "нулевая" линия, когда фиксировалось перемещение пуансона в отсутствии волокна.

Придание волокну требуемой формы осуществляется путем его формования в стальной пресс-форме. Перед прессованием волокно подвергают отжигу по режиму: 700°C, 1 час.

Навеска для прессования (m) предварительно рассчитывается по формулам:

$$m = \rho * V * \theta / 100, \quad (2.2)$$

где ρ – плотность материала, из которого сделано волокно (для Гі – 4,5 г/см³);

V – требуемый объём образца, см³;

Θ - требуемая относительная плотность пористого образца, %.

Объём пластины:

$$V_{\text{пл}} = a * h * l, \quad (2.3)$$

где a , h , l , соответственно, ширина, высота и длина пластины, см;

Объём прутка:

$$V_{\text{пр}} = \pi d^2 h / 4, \quad (2.4)$$

где d – диаметр прутка, h – длина прутка (высота цилиндра);

$$\Theta = (\rho_{\text{порист.}} / \rho) * 100, \quad (2.5)$$

где $\rho_{\text{порист.}}$ – плотность пористого образца.

Пористость образца:

$$\Pi = 100 - \Theta, \quad (2.6)$$

Относительная плотность образцов и, соответственно, их пористость задаётся условиями эксперимента.

Рассчитанную и взвешенную на весах типа ВЛКТ-500 с точностью до 0,01 г навеску помещают в пресс-форму требуемых размеров и формы, равномерно распределяя волокно по объёму. Укладку волокна в пресс-форму проводят следующим способом: из волокна формируют мат размером 150×60 мм, затем этот мат сворачивают в рулон. Полученный рулон скручивают и в таком виде укладывали в пресс-форму.

Для получения требуемой высоты прессовки на пресс-форму устанавливаются проставки - ограничители перемещения верхнего пуансона. Это исключает перепрессовку волокна при прессовании. Схема пресс-формы представлена на рисунке 2.3.

Прессование осуществляется на прессе общим усилием не менее 5 тс до полного контакта верхней плиты пресса с ограничителями перемещения.

Проставки - ограничители подбирают такого размера, чтобы высота прессовки была на 10-15% больше конечного требуемого размера. Это необходимо для обеспечения надежного контакта между волокнами в процессе последующей диффузионной сварки образцов.

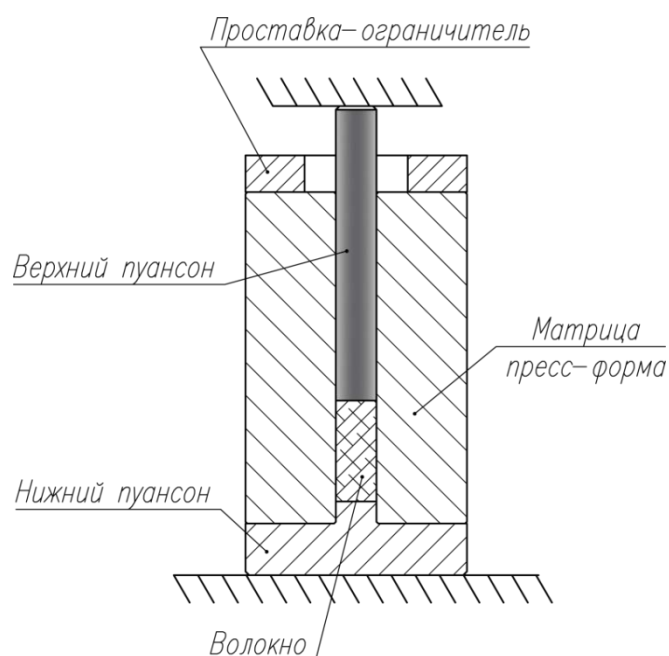


Рисунок 2.3 - Схема пресс-формы

Образцы из волокон титана в виде пластин (10x2x55 мм) и прутков (диаметр 11 мм, длина 25 мм) получали сваркой заготовок, предварительно отформованных в стальных пресс-формах.

Диффузионной сварку проводили на установке для диффузионного соединения материалов СВДУ-40, в вакууме под нагрузкой в матрице соответствующей формы, см. рисунок 2.2. Для диффузионной сварки прутков прессовка помещается в оснастку в виде пресс-формы. В неё сверху устанавливается пуансон, длина которого рассчитывается таким образом, чтобы при полном погружении обеспечить требуемую высоту образца. Необходимый размер пуансона обеспечивается набором его из отдельных элементов.

При выходе на режим осуществлялось нагружение пуансона до тех пор, пока он полностью не войдет в пресс-оснастку.

Об этом судят по стабилизации нагрузки, которая поддерживается на уровне порядка 150Н.

Для диффузионной сварки пластин прессовки помещают в специальное приспособление между 2-х шлифованными и отожженными при 950°C, 1 час малоуглеродистыми стальными плитами. Схема приспособления представлена на рисунке 2.4.

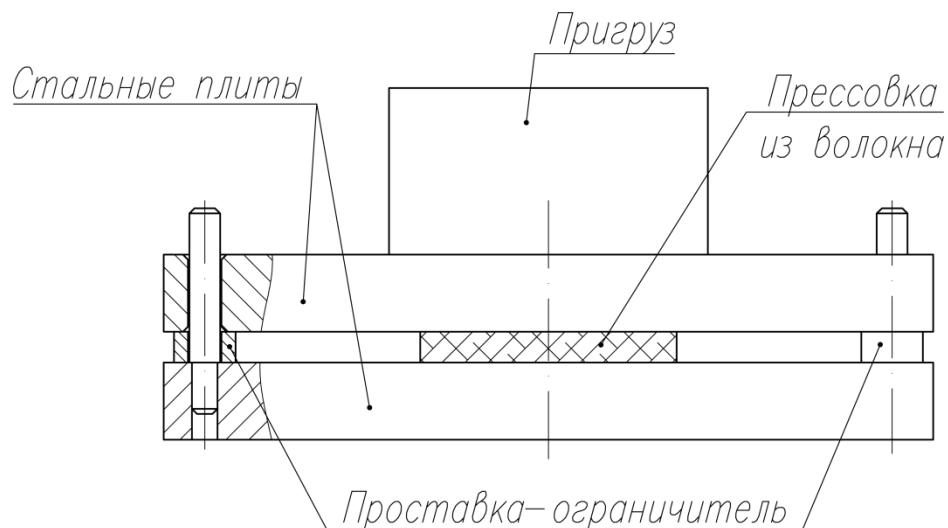


Рисунок 2.4 - Схема приспособления для диффузионной сварки образцов

Для прессовок с пористостью более 50% на верхнюю пластину достаточно поместить груз порядка 10 Н.

Требуемую объемную пористость обеспечивали по соотношению веса спрессованных волокон и объема матрицы. Температуру диффузионной сварки меняли в пределах 800-1000°C, а время от 1 до 2 часов. Начальное давление во всех случаях оставалось постоянным (около 0,01 МПа) и снижалось в процессе выдержки при достижения заготовкой заданного объема. Конечное давление ограничивалось для получения необходимой объемной пористости от 40 до 80%. Покрытия из пористого материала формировали диффузионной сваркой листовой заготовки ПОМ на монолитном листе из сплава ВТ6 (таблица 2.2, рисунок 2.2 г).

Таблица 2.2 Химический состав сплава ВТ6 в соответствии с ОСТ1 90013-81

Сплав	Легирующие элементы			Примеси, масс.%					
	Ti	Al	V	Fe	Si	C	N	O	H
ВТ6	осн	5,3-6,8	3,5-5,3	0,6	0,1	0,1	0,05	0,2	0,015

На рисунке 2.5 представлена макроструктура пластин, а на рисунке 2.6 – цилиндров, спеченных из волокна.

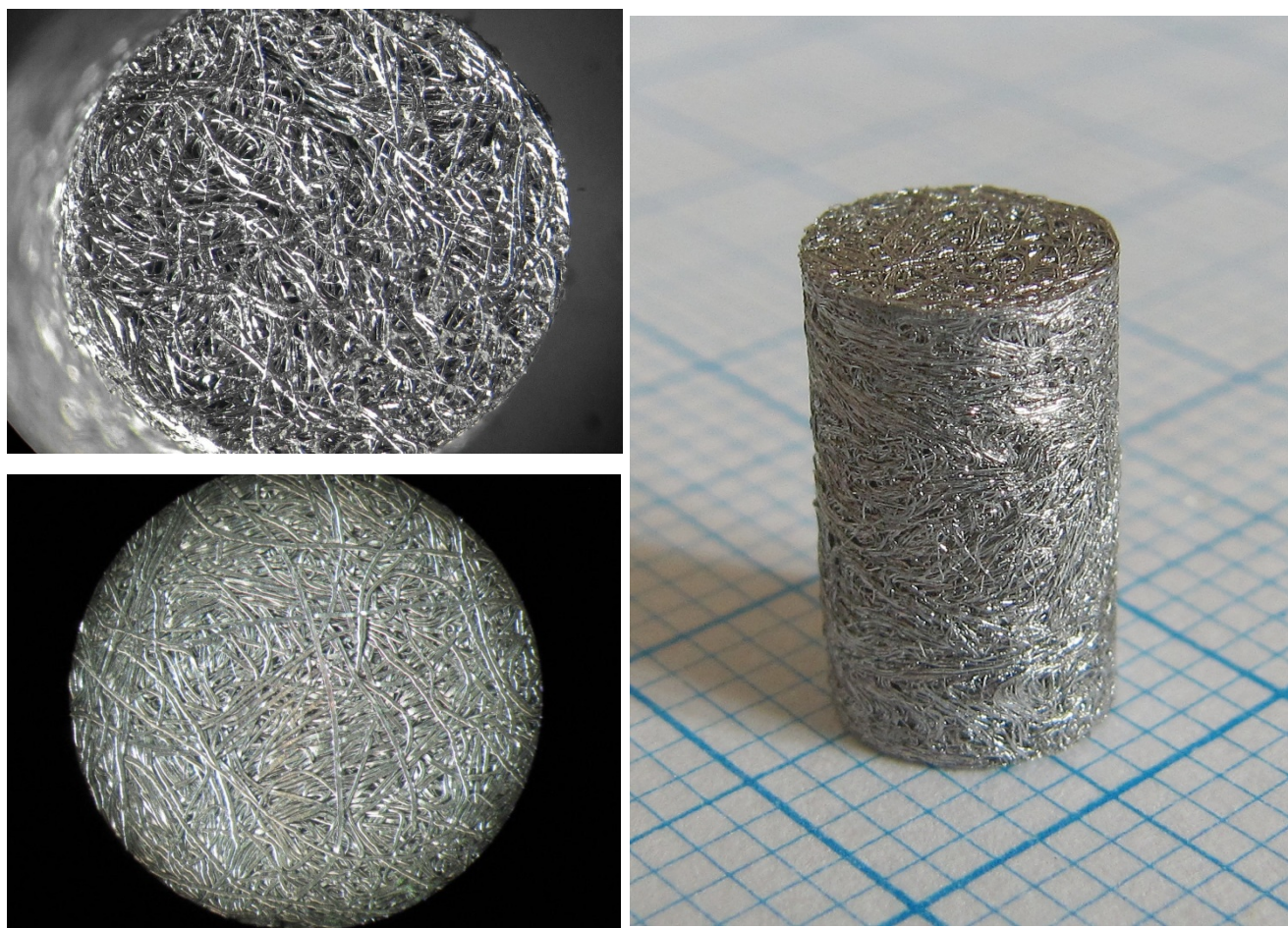


а)



б)

Рисунок 2.5 - Поверхность образцов, изготовленных методом диффузионной сварки титанового волокна: а)- вид сверху, б) – вид сбоку



а)

б)

Рисунок 2.6 - Поверхность цилиндрического образца, изготовленного методом диффузионной сварки титанового волокна: а)- торцевая поверхность, б) - боковая поверхность

Часть образцов подвергали термоводородной обработке. Заготовки ПОМ материала и монолитные образцы наводороживали термодиффузионным методом [44] в установке Сивертса (рисунок 2.7). Для этого заготовки подвергали нагреву в вакууме до заданной температуры в интервале 650 – 850°С и выдерживали в течение 30 минут. После этого в рабочую камеру с заготовкой напускали заранее подготовленный объем водорода, в два раза превышающий необходимый для введения в заготовку, полученный разложением гидрида титана в специальной печи. Напуск водорода в рабочую камеру заканчивали, когда объем

подготовленного водорода снижался в два раза, и его количество в рабочей камере отвечало заданной концентрации.

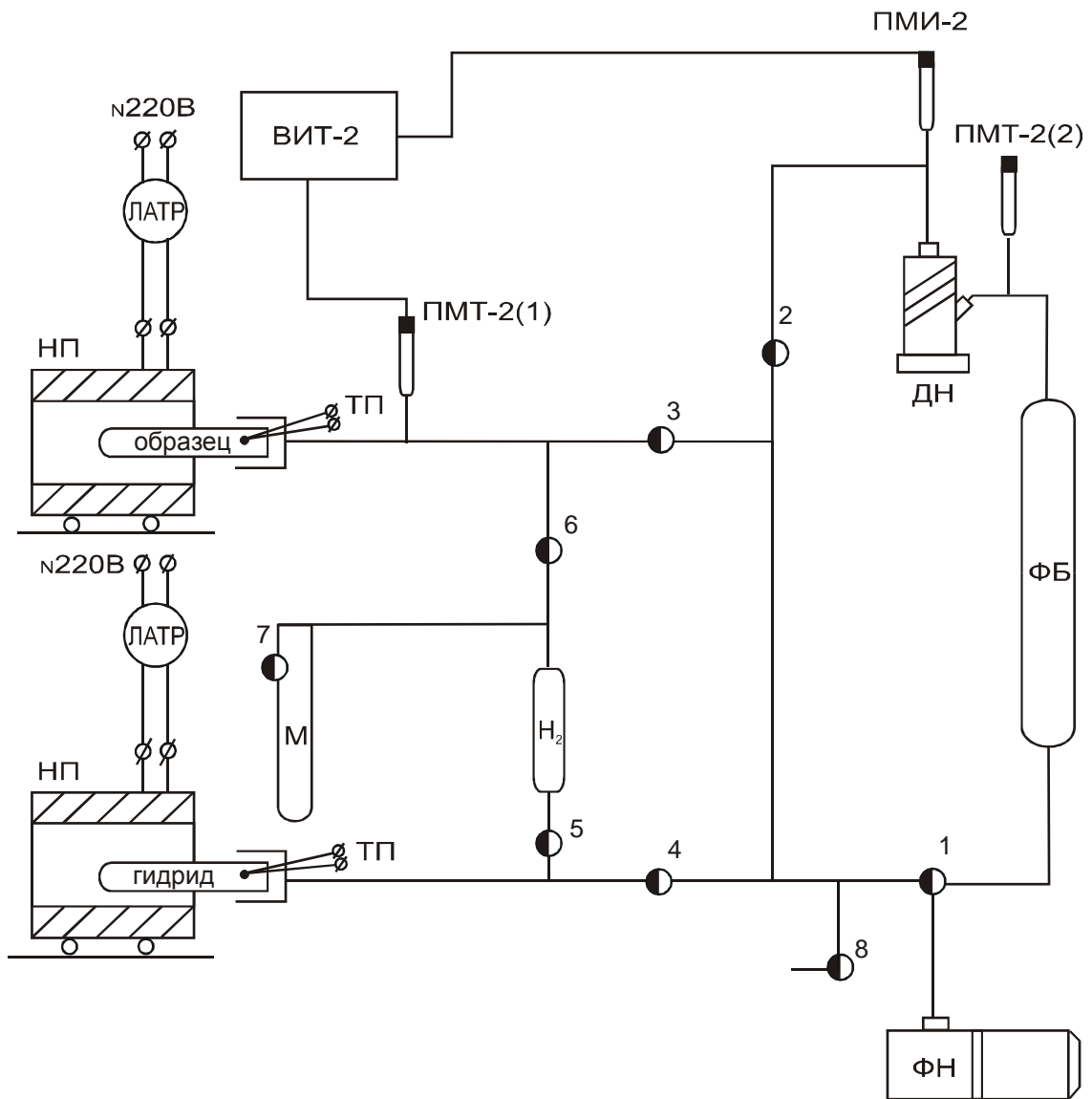


Рис. 2.7. Функциональная схема лабораторной вакуумно-водородной установки Сиверта

Обозначения: ФН – форнасос 2НВР-5ДМ; ДН – дифнасос паромасляный Н-0,1; ФБ – форбаллон; ПМТ-2, ПМИ-2 – лампы вакуумные; М – ртутный манометр; Н₂ – баллон для сбора водорода; образец, гидрид – кварцевые реторты; 2-8 – краны двухходовые; 1 – кран трехходовый; НП – нагревательные печи; ТП – термопары

По изменению давления водорода судили о кинетике его поглощения заготовкой ПОМ материала и монолитным образцом. Заготовку выдерживали в водородной среде в течение 30 минут и охлаждали до комнатной температуры со скоростью около 0,1 К/с, после чего напускали в рабочую камеру воздух и извлекали заготовку. В некоторых случаях охлаждение до комнатной температуры осуществляли со скоростями 1 и 5 К/с (с откатом и с вентилятором соответственно). Количество введенного водорода определяли по объему отобранного газа и контролировали по привесу образца (заготовки), определяемого на аналитических весах с точностью до 0,01%.

На водородсодержащих заготовках ПОМ изучали фазовый состав и микроструктуру. Подготовка образцов для металлографического исследования осуществлялась по стандартной методике. Образцы подвергали шлифовке на станке для шлифования «НЕРИС», на шлифовальной бумаге с грубостью от 200 до 10 мкм и окончательной электрополировке в стеклянном водоохлаждаемом сосуде. В качестве катода использовали аустенитную нержавеющую сталь, анодом служил образец; напряжение на электродах 35–50 В. Для электрополировки использовали электролит следующего состава: 4 частей уксусной кислоты (CH_3COOH , плотность 1 г/см^3) и 1 части хлорной кислоты (HClO_4 , плотность $1,6\text{ г/см}^3$).

В случаях, когда использование электрополировки было не возможно, применяли механическую полировку на шлифовально-полировальном станке М-Ррег 6. Полировку осуществляли на грубом сукне, а для тонкой полировки использовали мягкое сукно. В качестве связующего применяли алмазные суспензии с размером фракций 6 мкм, 3 мкм и 0,05 микрон.

После окончания процесса полировки поверхность шлифа подвергали химическому травлению в стандартном растворе: 3мл плавиковой кислоты (HF) + 6мл азотной кислоты (HNO_3) + 141 мл дистиллированной воды (H_2O) или в более

мягком растворе на основе глицерина: 5мл плавиковой кислоты (HF) + 45мл азотной кислоты (HNO₃) + 50мл глицерина. Травление проводили при комнатной температуре, время выдержки выбирали в зависимости от конкретного образца (чем больше содержание водорода, тем больше время выдержки), в среднем в течение 5–10сек, способ нанесения травителя – смачивание поверхности шлифа.

Исследования микроструктуры проводили на оптическом микроскопе AXIO Observer.A1m (Karl Zeiss Jena, Германия) при увеличениях до 1000 крат. Применяли метод светлого поля в воздушной среде. Анализ полученных изображений осуществляли с помощью программного комплекса NEXSYS ImageExpert Pro3, который позволяет проводить количественный фазовый структурный анализ различными методами, в т.ч. методом секущих.

Определяли размеры и объемную долю структурных составляющих волокон заготовок ПОМ материала.

Макросъемку проводили на МБС-10 при увеличениях до 30 крат.

Фазовый состав образцов заготовок изучали с помощью рентгеноструктурного анализа, который проводили на дифрактометре ДРОН-7 в фильтрованном CuK α излучении при нормальной и повышенных (до 550°C) температурах в вакуумной приставке УРВТ-2000. Определяли периоды кристаллических решеток, а так же полуширину и интенсивность дифракционных максимумов фаз, по которой судили об их количественном соотношении.

Фазовые превращения в наводороженных образцах исследовали с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC 404 F3, при нагреве со скоростью 0,1°C в секунду до 650°C.

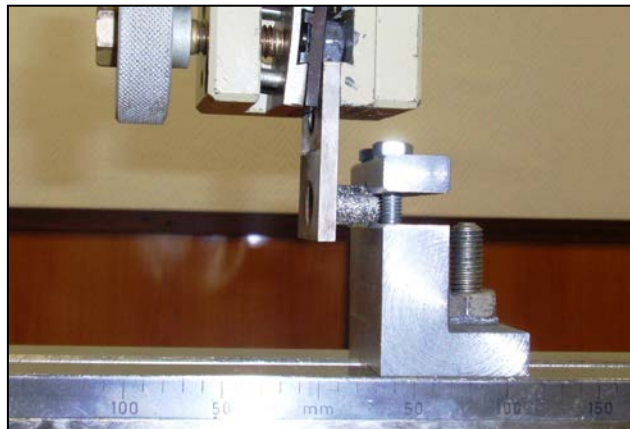
Удаление водорода проводили в вакуумной печи СНВЭ-1.3.1/16-ИЗ при температурах от 600 до 850°C в течение 2-6 часов.

Объемную пористость, размеры пор и структуру волокон и основы изучали на оптическом микроскопе AXIO Observer.A1m и электронном микроскопе JSM6490 со спектральным анализом.

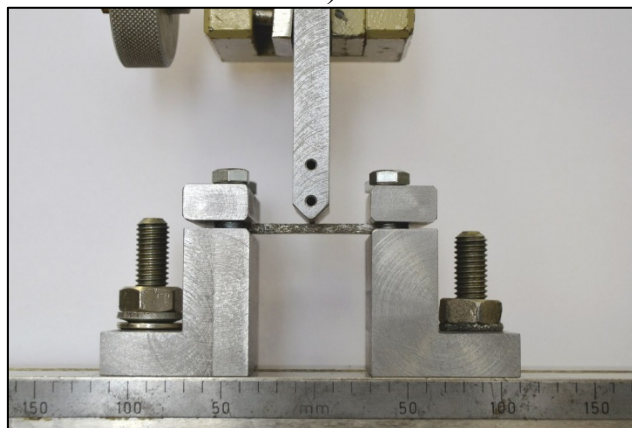
Механические характеристики образцов ПОМ определяли при испытаниях на растяжение, сжатие и изгиб на установке TIRA-test 2300.

Для оценки прочности и пластичности цилиндрических образцов ПОМ проводили испытания на сжатие (согласно ГОСТ 25.503-97) и изгиб. Для оценки прочности и пластичности плоских образцов проводили испытания на растяжение и изгиб.

Для определения прочности и пластичности образцы листового ПОМ подвергали одноосному растяжению согласно ГОСТ 1497-84. Плоский ПОМ образец подвергают также нагружению методом трехточечного изгиба с жестко закрепленными концами. Цилиндрический образец ПОМ подвергают нагружению методом консольного изгиба с жестко закрепленными концами (рисунок 2.8).



а)



б)

Рисунок 2.8 – Испытания на изгиб цилиндрических (а) и плоских (б) образцов НОП материала

При проведении испытаний к образцу прикладывают нагрузку, постепенно возрастающую с постоянной скоростью (максимальная скорость нагружения/изменения прогиба образца не должна превышать 3 мм/мин).

Твердость по методу Роквелла измеряли на приборе BUEHLER Macromet 5100T.

Для исследования пористых покрытий изготавливали модельные образцы, состоящие из монолитной основы из сплава ВТ6, к поверхности которых диффузионной сваркой формировали пористое покрытие из волокон сплава ВТ1-0, полученных высокоскоростной закалкой расплава. Предварительно волокна спрессовывали в лист толщиной 5-6 мм и спекали под пригрузом, обеспечивающем давление 0,01 Мпа, при температурах 850-950°С. Для получения необходимой пористости (50-56%) перемещение груза ограничивали заданной высотой покрытия (2 мм). Часть образцов подвергали термоводородной обработке, состоящей в наводороживании до 0,8%Н и вакуумном отжиге при температурах 650° и 750°С в течение 3 часов. Внешний вид образцов представлен на рисунке 2.9.

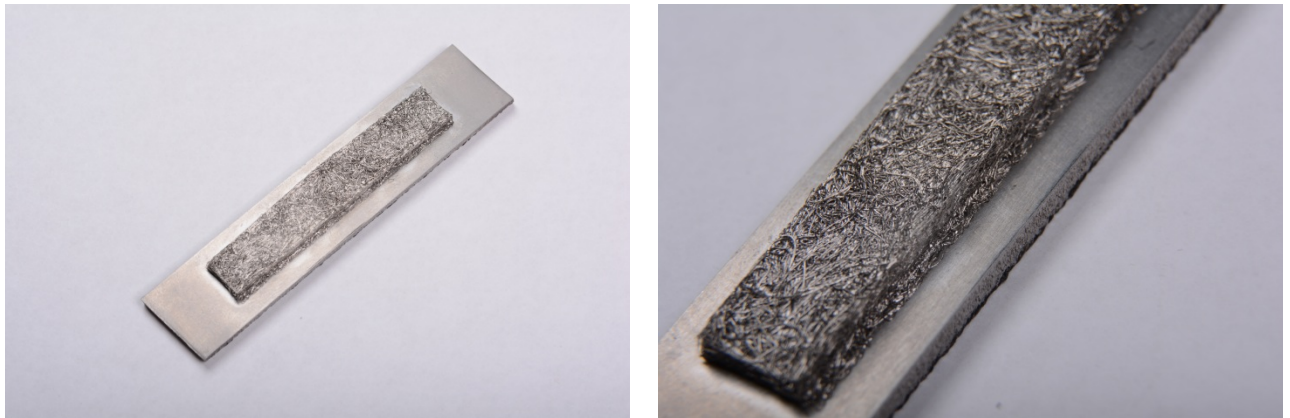


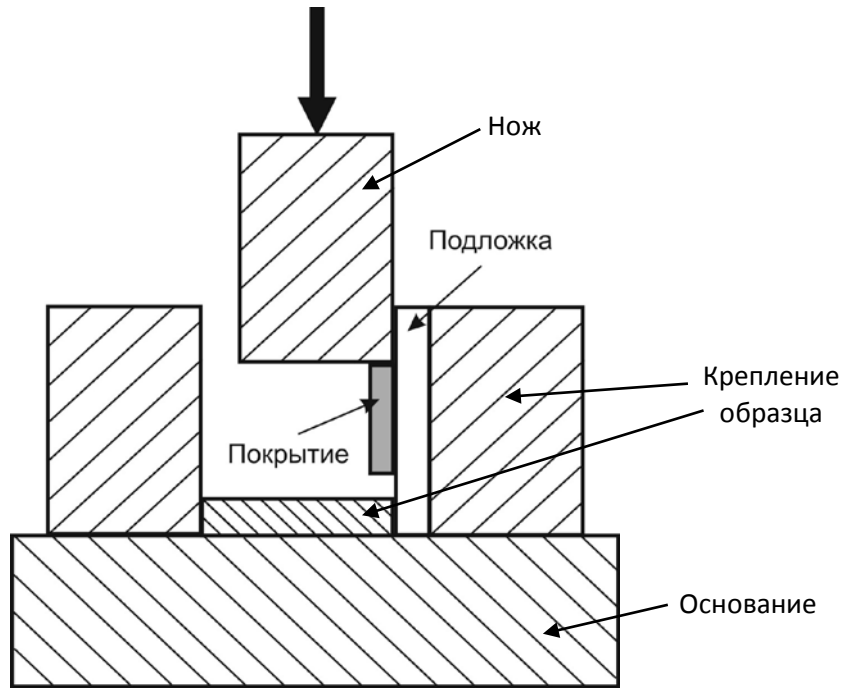
Рисунок 2.9 – Внешний вид модельных образцов с пористым покрытием

Величину поводки образцов определяли с помощью инструментального микроскопа ИМЦЛ 150×50, Б с точностью $\pm 0,01$ мм. Для этого измеряли прогиб подложки относительно исходного состояния.

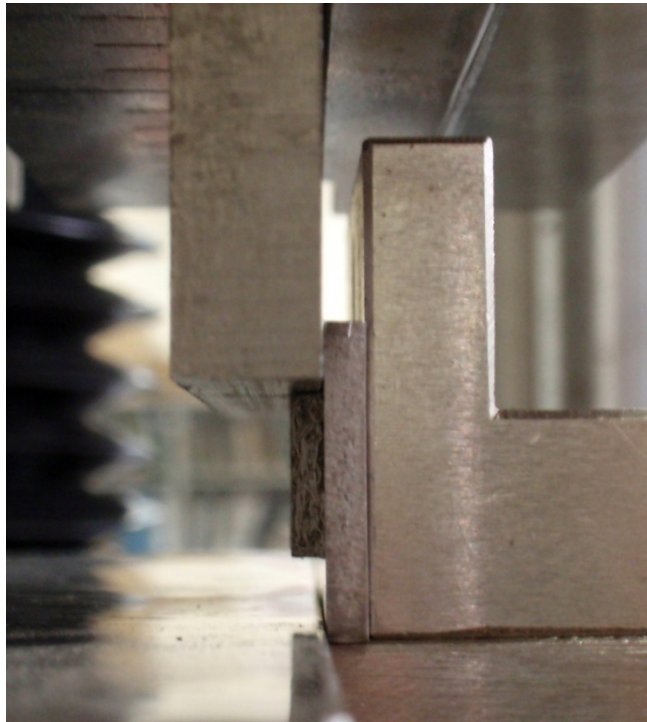
Образцы с пористым покрытием испытывали на срез на испытательной машине TIRAtest 2300 (рисунок 2.10). С этой целью образец закреплялся

вертикально на приспособлении, собранном на нижней траверсе установки. К боковой поверхности вплотную к основе образца приставлялся нож из твердой стали, который крепился к верхней траверсе установки. При перемещении ножа происходило срезание покрытия с основы образца.

После испытаний на срез оставшиеся части образцов с пористым покрытием (отдельно подложка и отдельно покрытие) испытывали на изгиб (рисунок 2.11). Для этого подложку или покрытие укладывали на плоские опоры, расстояние между которыми составляло 25 мм, и затем методом трехточечного изгиба прикладывали сосредоточенную нагрузку с помощью цилиндрического валика диаметром 8 мм. В процессе испытаний строили диаграмму деформации «приложенное усилие – прогиб», имеющую вид кривой с максимумом. Нагружение проводили до достижения максимальной нагрузки, вслед за которой деформирующие усилия медленно снижались в связи с образованием в материале трещин.



а)



б)

Рисунок 2.10 - Схема (а) и внешний вид (б) испытательной машины в процессе испытания на срез

По достижении максимального усилия испытания останавливали и, не извлекая образец из приспособления для испытаний, измеряли угол изгиба

образца α в нагруженном состоянии. После этого образец разгружали, извлекали из приспособления и измеряли угол изгиба образца α_2 в разгруженном состоянии.

По диаграмме деформации определяли предел пропорциональности ($\sigma_{\text{пц}}$) и предел прочности.

Схема испытаний подложки

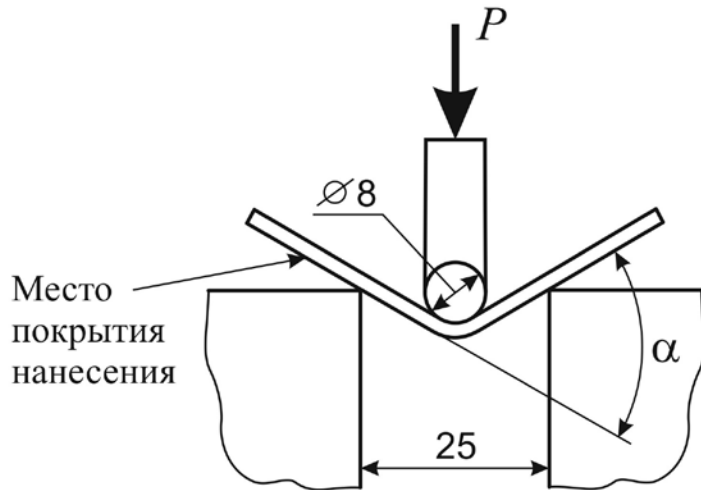


Схема испытаний покрытия

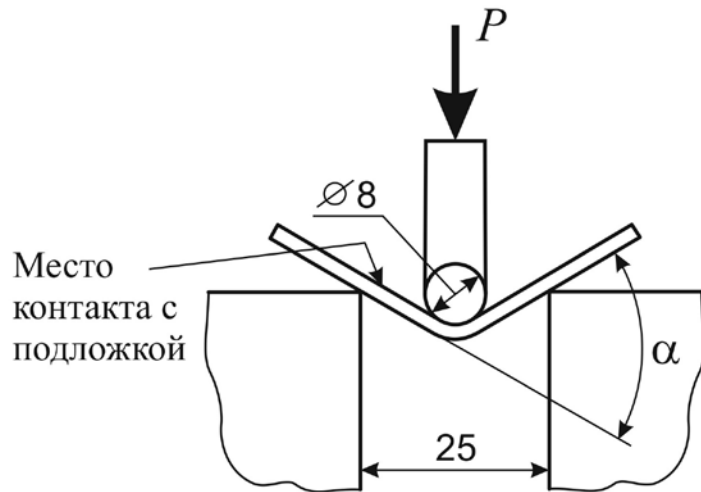


Рисунок 2.11 - Схемы испытания подложки и покрытия на изгиб

Результаты экспериментов обрабатывали методами математической статистики. Абсолютные и относительные ошибки эксперимента при доверительной вероятности 0,95 приведены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Абсолютная и относительная ошибка эксперимента

Измеряемая величина	Условное обозначение	Абсолютная ошибка, %	Относительная ошибка, %
Температура нагрева	t_n	5°C	–
Скорость охлаждения	V	–	7
Содержание водорода	C_H	–	5
Твердость	HRC	1 отн. ед.	–
Пористость	П	–	5
Предел пропорциональности	$\sigma_{пц}$	–	8 МПа
Максимальное сопротивление разрыву	σ_{max}	–	10 МПа
Относительное удлинение	δ	–	5
Напряжение среза	τ	–	5
Угол загиба	α	2 град	–
Период кристаллической решетки	$a_\alpha, c_\alpha, a_\beta$	$2 \cdot 10^{-4}$ нм	–
Объемная доля фаз	Q_i	–	5
Полуширина дифракционного максимума	B_i	$2 \cdot 10^{-4}$ рад	–
Размеры структурных составляющих		0,5 мкм	–

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ НАВОДОРОЖИВАНИЯ НА КИНЕТИКУ ПОГЛОЩЕНИЯ ВОДОРОДА И СТРУКТУРУ МОНОЛИТНОГО И ПОРИСТОГО МАТЕРИАЛА ИЗ СПЛАВА ВТ1-0

Анализ литературы (см. Главу 1) показал, что процесс термодиффузионного насыщения титана водородом достаточно сложен и определяется большим числом факторов: температурой нагрева, исходным давлением водорода, структурой материала, состоянием его поверхности и др.

Влияние этих факторов на кинетику поглощения и формирование структуры монолитных полуфабрикатов и изделий из титановых сплавов хорошо изучено теоретически и экспериментально. Однако многофакторность процесса насыщения водородом не всегда позволяет правильно учитывать все особенности наводороживания материала. Кроме того, практически отсутствуют данные о поглощении водорода высокопористыми материалами, у которых поверхность, контактирующая с газовой средой может превышать аналогичную для монолитных материалов более, чем на порядок. Кроме того, реальный путь диффузии водорода от поглощающей поверхности вглубь материала у пористых образцов из волокон (половина размера поперечного сечения волокна или проволоки) также значительно меньше, чем у монолитных полуфабрикатов и изделий. Все это должно существенным образом сказываться на кинетике наводороживания ПОМ и формировании его структуры. Поэтому необходимо исследовать влияние объемной пористости и характеристического размера волокна на кинетику насыщения водородом и структуру при различных условиях наводороживания. В качестве объекта сравнения в экспериментах использованы монолитные образцы, вырезанные из прутка сплава ВТ1-0.

3.1 Исследование кинетики наводороживания монолитного и пористого материала из сплава ВТ1-0

Для изучения влияния температуры введения водорода, монолитные образцы сплава ВТ1-0, предварительно отожженные в вакууме при 700°C в течение 1 часа, наводороживали до концентрации 0,6 – 0,7% при одинаковом первоначальном давлении водорода, равном 130 мм рт. ст. (рисунок 3.1).

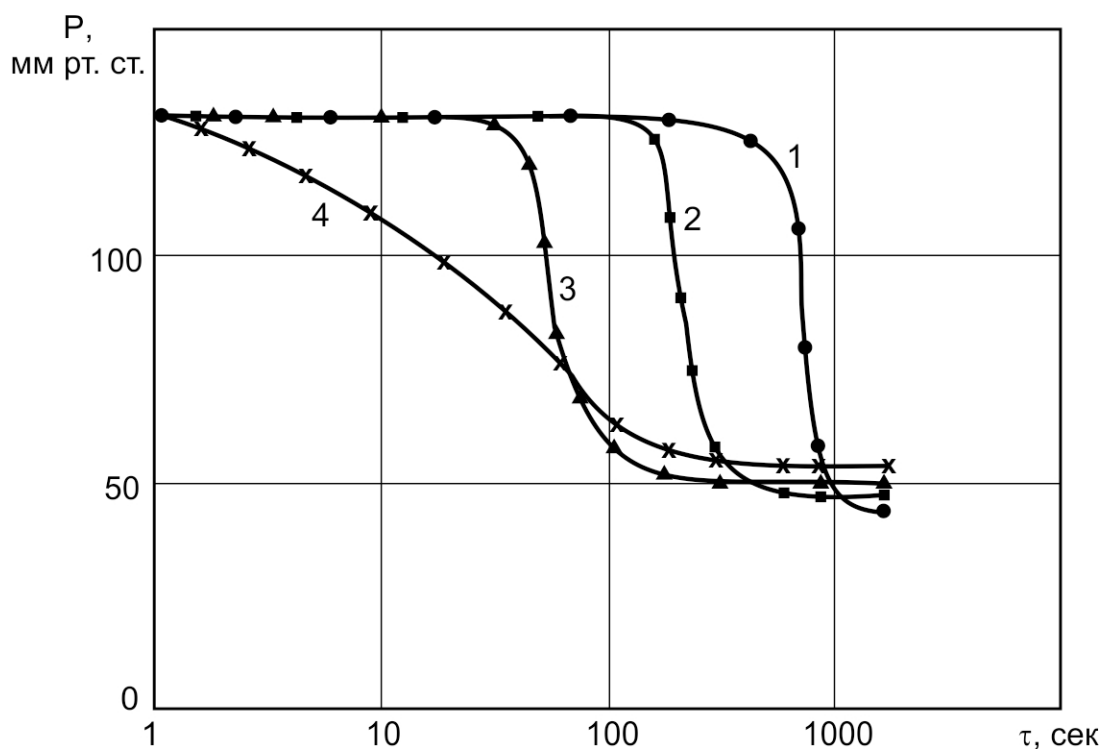


Рисунок 3.1 - Изменение давления водорода в рабочей камере при наводороживании образцов сплава ВТ1-0 при температурах 550°C (1), 580°C (2), 640°C (3), 700°C (4)

При низкой температуре (550°C) наводороживание начинается через 6 – 8 минут после напуска водорода в рабочую камеру. Наиболее интенсивно поглощение водорода происходит в следующие 7 минут, после чего давление практически не меняется. Повышение температуры до 580 и 640°C сокращает как время до начала наводороживания (до 160 и 30 секунд, соответственно), так и

время интенсивного поглощения водорода (140 и 70 секунд, соответственно). При 700°C поглощение водорода начинается практически сразу после его напуска в рабочую камеру. Скорость поглощения при этой температуре снижается, и процесс продолжается примерно 4 минуты. При более высоких температурах насыщение водородом образцов замедляется.

На изменение кинетики наводороживания оказывают влияние, в основном, следующие причины.[45]

1) Наличие окисной пленки на поверхности образцов.

При низких температурах (<550°C) плотная окисная пленка TiO_2 , образующаяся естественным путем при нормальных атмосферных условиях, имеющая структуру анатаза, затрудняет доступ водорода к титану. С увеличением температуры наводороживания окисная пленка изменяет свою структуру на брукит (550-600°C), а затем рутил (>600°C), которые не защищают титан от проникновения водорода из-за наличия в окисной пленке пор.[51] Кроме того, при высоких температурах (>700°C) происходит растворение оксида. Вследствие этого с ростом температуры наводороживания «инкубационный период» поглощения сокращается и полностью исчезает.

2) Изменение фазового состава образцов с ростом температуры.

При температурах ниже A_{c3} (882°C) структура титана представлена только α -фазой. С ростом температуры и концентрации водорода в титане протекает $\alpha \rightarrow \beta$ – превращение. Так как растворимость водорода в β -фазе значительно выше, чем в α -фазе, это превращение стимулирует поглощение водорода образцами. Однако с ростом температуры, растворимость водорода в β -фазе уменьшается, вследствие чего скорость насыщения замедляется.

3) Скорость диффузии водорода в титане.

С повышением температуры скорость диффузии водорода резко возрастает, особенно выше температуры его конденсации на дефектах кристаллического строения (400°C)[77]. Поэтому «отвод» водорода от поверхности в объем металла происходит более интенсивно, что должно ускорять насыщение титана водородом.

Одновременное действие указанных причин приводит к неоднозначному изменению кинетики наводороживания. При температурах ниже 650°C основной вклад вносит окисная пленка, замедляющая начало процесса наводороживания. Кроме того, относительно низкая диффузионная подвижность водорода в кристаллической решетке титана при этих температурах снижает скорость его поглощения.

При более высоких температурах (700°C и выше) замедление процесса поглощения связано с уменьшением растворимости водорода в сплаве. Поэтому с ростом температуры наводороживания время насыщения металла водородом (инкубационный период и время интенсивного поглощения) в начале снижается, а затем увеличивается. Минимальное время поглощения водорода монолитным материалом наблюдается при 640°C.

Кинетика наводороживания титана зависит от площади поверхности насыщаемого образца. Поэтому она должна изменяться при переходе от монолитного материала к материалу с открытой пористостью. На следующем этапе было исследовано влияние объемной пористости и характеристического размера на кинетику поглощения водорода.

В качестве объектов исследования использовали различные полуфабрикаты титанового сплава ВТ1-0: прутки диаметром 10 мм, проволоку диаметром 1 мм, волокно с поперечным размером от 10 до 50 мкм, полученное высокоскоростным затвердеванием расплава по методу висящей капли.

Для обеспечения единых граничных условий эксперимента вес каждого образца из различных полуфабрикатов подбирали таким образом, чтобы он был равным 5 граммам, рисунок 3.2. Для этого от прутка был отрезан цилиндр высотой 15 мм, а от проволоки единый кусок 1500 мм. Проволоку скручивали в спираль диаметром 5 мм и укладывали кольцами диаметром 20 мм. В результате этого образец из прутка имел нулевую пористость с минимальной площадью поверхности, равной 533,8 мм², а образец из проволоки можно охарактеризовать пористостью в 82% с общей площадью поверхности 4710 мм². Из волокон титана было изготовлено два образца. Первый путем формования «ваты» с легким

обжатием руками, пористость которого соответствовала 95%, а второй прессованием в цилиндрической матрице с усилием 10кН. В последнем случае образец имел пористость 65%. Оба образца имели суммарную площадь поверхности волокон около $1,2 \times 10^6$ мм².

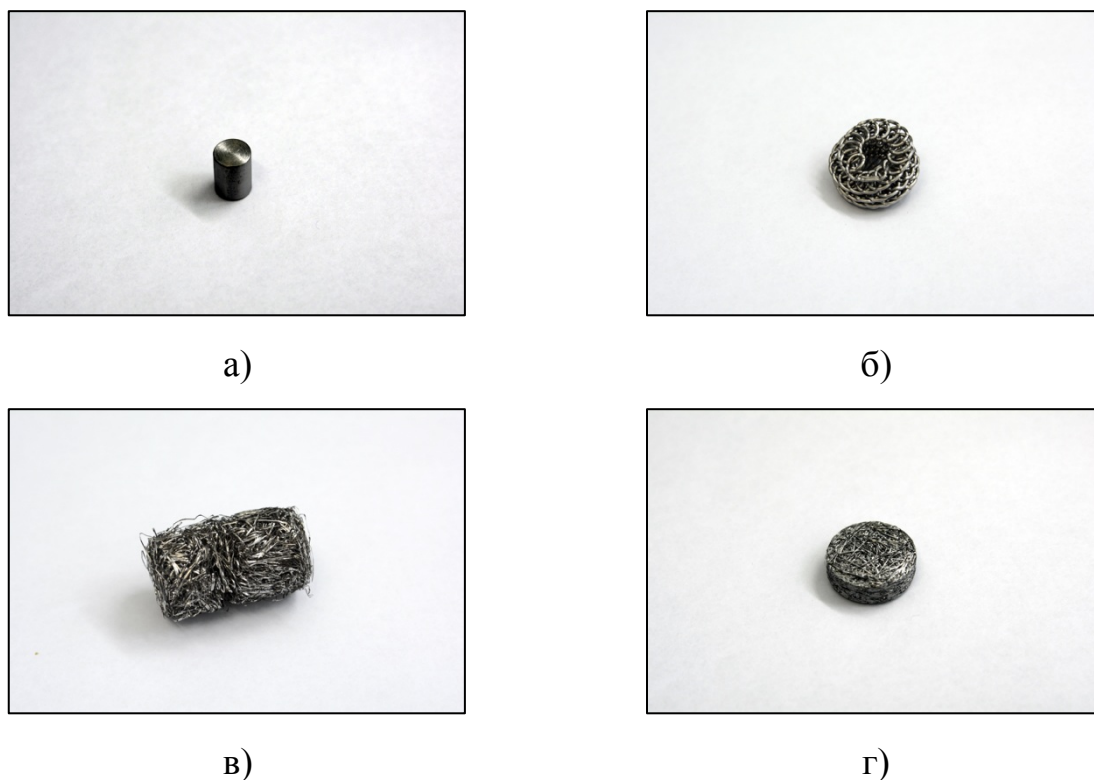


Рисунок 3.2 – Внешний вид образцов сплава VT1-0: монолитного (а), проволочного (б), волоконного с пористостью 95%(в) и 65%(г)

Термодиффузионное насыщение водородом осуществляли при температуре 700°C. Образец нагревали в вакууме до заданной температуры и выдерживали в течении 30 минут. После чего в рабочую камеру напускали предварительно полученный разложением гидрида водород. По расчетам объем необходимого для наводороживания до 0,6% водорода отвечал давлению в 50 мм.рт.ст. Для создания исходных одинаковых условий начальное давление увеличивали в два раза (до 100 мм.рт.ст.) и наводороживали до того момента, когда давление снижалось в 2 раза и образец поглощал заданный объем водорода. После этого перекрывали

доступ водорода в камеру и выдерживали образец 1 час для более равномерного распределения водорода по объему образца. В процессе наводороживания измеряли изменение давления водорода в рабочей камере от времени.

Кинетическая кривая наводороживания монолитного пруткового образца, рисунок 3.3, показывает, что процесс поглощения водорода проходит несколько стадий. В момент напуска водорода в рабочее пространство установки давление практически сразу снижается на 10 мм.рт.ст., что связано с увеличением объема газа. Далее, на первой стадии взаимодействия газа и металла, в течении примерно 30-40 секунд давление водорода снижается медленно, а на второй стадии, в следующие 15-20 секунд, – ускоренно. На последней стадии наводороживания скорость снижения давления водорода вновь замедляется и достигает заданного остаточного давления в 50 мм.рт.ст. за 160 секунд. Наличие этих 3-х стадий наводороживания связано с особенностями взаимодействия водорода с образцом. На 1-ой стадии кинетика поглощения водорода определяется процессами происходящими на поверхности образца. По видимому, критическим процессом будет преобразование пленки оксида титана (ее растворения), препятствующее проникновению водорода вглубь металла. После нарушения целостности окисной пленки водород начинает интенсивно проникать в титан, что и приводит к росту скорости поглощения на второй стадии. После того как поверхностные слои образца поглотили определенное количество водорода его концентрация в них достигает равновесной при заданных условиях (температура, избыточное давление) и кинетика процесса насыщения будет контролироваться диффузией водорода вглубь металла.

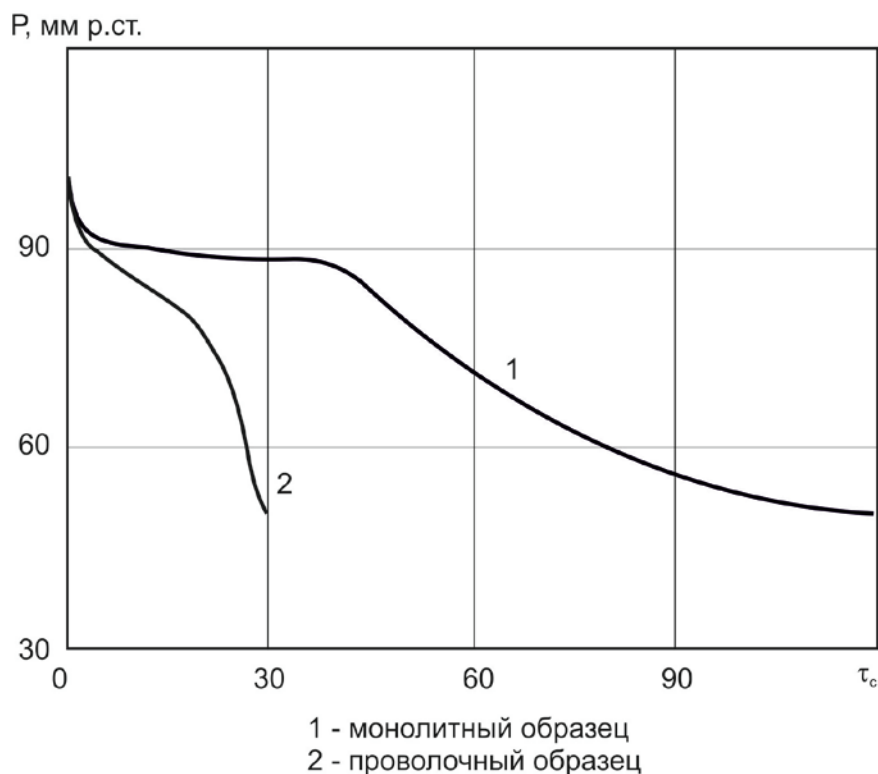


Рисунок 3.3 - Кинетическая кривая наводороживания монолитного пруткового и проволочного образцов

Для проволочного образца характерно сокращение первой стадии насыщения – 15 секунд и интенсивное поглощение водорода на второй стадии в течение последующих 10 секунд. При этом 3 стадия насыщений при данных условиях эксперимента не наблюдается.

Такое изменение кинетики наводороживания проволочного образца по сравнению с прутковым связано с существенно большей (практически в 9 раз) площадью поверхности, вследствие чего не успевает достигаться равновесная концентрация водорода в поверхностном слое и процесс насыщения не контролируется диффузией водорода вглубь металла.

Для образцов из волокон практически не наблюдается 1 стадия наводороживания. Снижение давления в рабочей камере происходит непрерывно до достижения заданного давления водорода, рисунок 3.4.

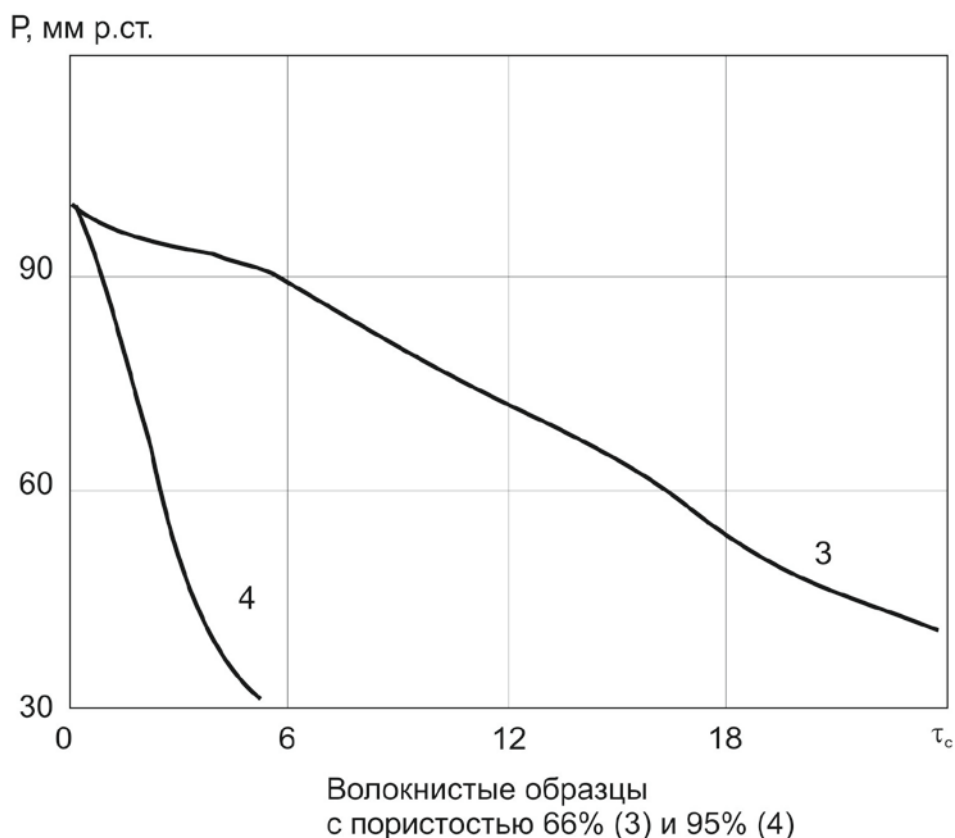


Рисунок 3.4 - Кинетическая кривая наводороживания образца из волокон с пористостью 65 (3) и 95% (4)

Однако, необходимо отметить, что пористость образца существенно сказывается на скорости поглощения. Так, если образец с пористостью 95% достигает заданной концентрации за 5 секунд, то образцу с пористостью 65% для этого требуется 27 секунд. Такое различие в скоростях наводороживания нельзя объяснить разной площадью поверхности поглощающего волокна т.к. общая длина волокон и площадь поверхности примерно одинакова для обоих образцов. Пористость образцов сквозная, а средние размеры пор превышают 50 мкм и не должны препятствовать свободному доступу водорода к материалу в глубине образца.

В тоже время сильно отличающиеся скорости наводороживания для материала с разной пористостью свидетельствуют о затруднении проникновения водорода в образец с меньшей пористостью. Вполне возможно, что это связано с

высокой поглощающей способностью пористого материала, когда поверхностные слои образца, адгезионно осаживая водород, препятствуют его дальнейшему проникновению вглубь материала. Поэтому для пористых материалов, в отличие от монолитных, определенную роль играют процессы массопереноса в газовой среде. Большое значение будет иметь не только объемная пористость, но и размер самих пор.

На следующем этапе работы проводили наводороживание образцов ПОМ с пористостью 50-60% до концентрации 0,8% водорода при температурах от 650 до 850°C с записью изменения давления водорода в рабочей камере с обрабатываемым образцом. Начальное давление водорода превышало расчетное в 1,5 раза. Результаты эксперимента приведены на рисунке 3.5.

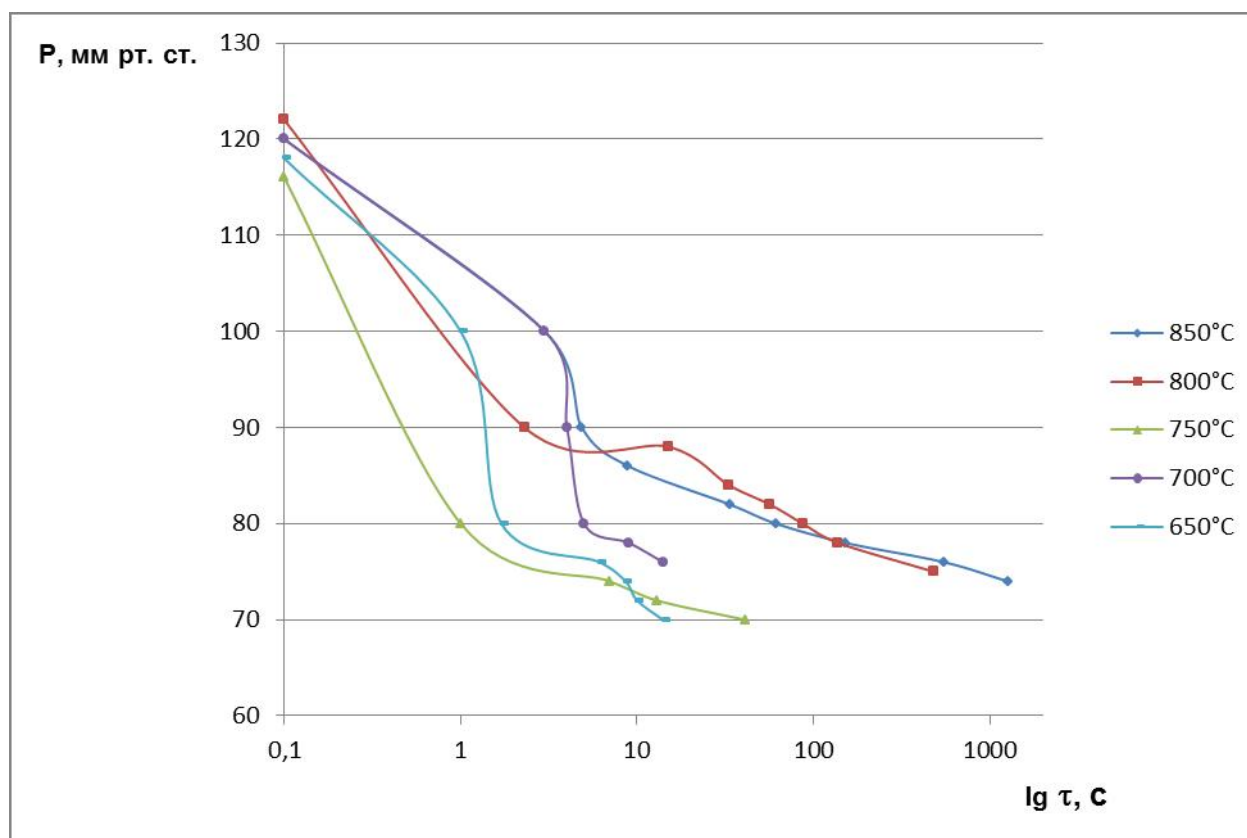


Рисунок 3.5 - Изменение давления водорода в рабочей камере при наводороживании при разных температурах образцов ПОМ

Они показывают, что процесс насыщения водородом пористых волоконных образцов можно разделить на две основные стадии. В первоначальный момент,

который может изменяться в зависимости от температуры от одной до пяти секунд, происходит интенсивное насыщение образца водородом. При этом образец поглощает от 50 до 70% заданного объема водорода.

На второй стадии скорость насыщения резко снижается и поглощение оставшегося до заданной концентрации водорода протекает значительно дольше и может изменяться от 15 до 700 секунд. Необходимо отметить, что со снижением температуры наводороживания увеличивается количество водорода, поглощаемого на первой стадии, и уменьшается общее время достижения заданной концентрации на второй стадии.

Менее однозначная тенденция изменения скорости насыщения на первой стадии процесса. Необходимо отметить, что она максимальна при температуре наводороживания 750°C и снижается как с увеличением, так и с уменьшением температуры.

Эти закономерности можно связать с одновременным влиянием двух факторов:

1) Снижение барьерного действия оксидного слоя на поверхности волокон, препятствующего поглощению материалом водорода. С ростом температуры обработки в вакууме выше 550°C меняется структура оксида на поверхности с анатаза к брукиту и рутилу, в результате чего нарушается защитное действие окисной пленки. Кроме того, с ростом температуры происходит растворение оксида в основном металле. В результате этого скорость насыщения водородом образцов с ростом температуры должна возрастать.

2) Снижение растворимости водорода в титане с ростом температуры. Этот фактор должен приводить к уменьшению скорости наводороживания образцов.

Одновременное действие указанных выше факторов определяет максимальную скорость насыщения водородом волоконных пористых образцов при 750°C, когда защитное действие окисной пленки исчезает, а растворимость водорода в титане остается достаточно высокой. Диффузионная подвижность водорода в волокнах малого характеристического размера не оказывает существенного влияния на кинетику наводороживания.

Количество водорода, поглощенного на первой стадии наводороживания, по-видимому, связано с развитием $\alpha \rightarrow \beta$ – превращения в процессе обработки. В титановых сплавах растворимость водорода в β -фазе значительно выше, чем в α -фазе. Кроме того, эта разность значительно увеличивается при снижении температуры. В результате этого количество водорода, поглощенного при развитии $\alpha \rightarrow \beta$ – превращения, возрастает при снижении температуры обработки. Так при наводороживании при 850°C первая стадия обеспечивает поглощение только 30% заданного объема водорода.

При обработке ниже 750°C эта величина возрастает до 70 – 80%. Оставшийся объем водорода поглощается на второй стадии, когда титан представлен только β -фазой, и насыщение водородом регламентируется его остаточным давлением в камере и выравниванием его концентрации по объему материала.

Т.к. при высоких температурах обработки требуется большее изменение концентрации водорода в β -фазе (от минимальной его растворимости в β -фазе при данной температуре до заданной при обработке концентрации), время второй стадии увеличивается по сравнению с наводороживанием при более низких температурах, несмотря на повышение диффузионной подвижности атомов водорода.

Таким образом, проведенные эксперименты позволили определить основные закономерности влияния объемной пористости и характеристического размера волокон материала из технического титана на кинетику наводороживания, которую можно охарактеризовать средней скоростью поглощения образцом водорода до заданной концентрации, рисунок 3.6.

Очевидной причиной экспоненциальной зависимости скорости поглощения от объемной пористости материала является увеличение площади поглощающей поверхности. Однако если сравнить абсолютные и удельные (на единицу поглощающей поверхности) значения скорости наводороживания, то можно отметить, что последняя уменьшается с увеличением объемной пористости, таблица 3.1

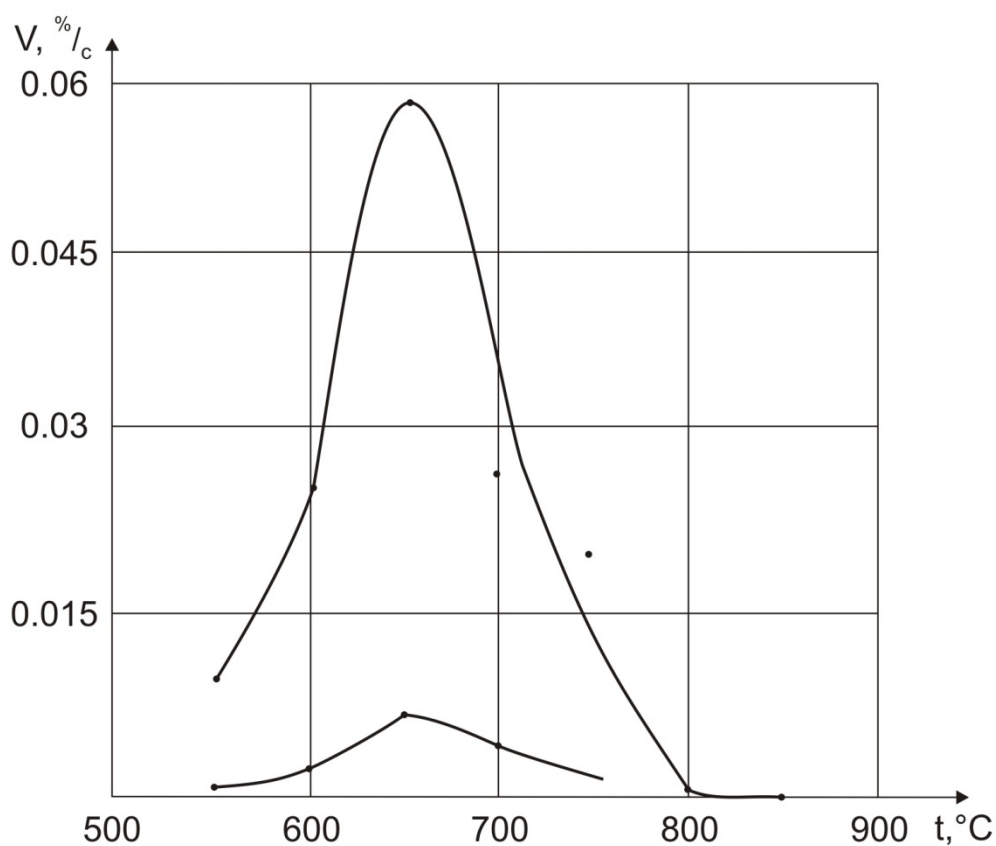


Рисунок 3.6 - Зависимость скорости поглощения от температуры наводороживания для монолитного и пористого материала

Таблица 3.1 – Влияние пористости на скорость поглощения водорода при 700°C.

Вид образца	Средний размер пор, мм	Поглощающая поверхность, мм ²	Скорости поглощения водорода	
			абсолютная, %·с ⁻¹	удельная, %·с ⁻¹ ·мм ⁻²
монолитный	0	530	0,006	0,1*10 ⁻⁴
проволочный, П=82%	700	4700	0,030	0,64*10 ⁻⁵
волоконный, П=65%	150	1,2*10 ⁶	0,026	0,2*10 ⁻⁷
волоконный, П=95%	500	1,2*10 ⁶	0,144	1,2*10 ⁻⁷

Это, по-видимому, связано с затруднением массопереноса в газовой среде в объеме пористого материала. При этом, чем больше размер пор, тем выше удельная скорость поглощения водорода. Зависимости скорости поглощения от температуры наводороживания для монолитного и пористого материала аналогичны. Максимум скорости поглощения наблюдается при 650°C, рисунок 3.6

При этом скорости поглощения для монолитного образца на порядок меньше, чем для пористого. Необходимо отметить, что с понижением температуры наводороживания эта разность увеличивается, несмотря на снижение абсолютных значений скоростей поглощения.

Эти особенности кинетики наводороживания пористого материала необходимо учитывать при выборе режимов ТВО, особенно когда одновременно обрабатываются материалы с разной пористостью, например, пористые покрытия на монолитной основе.

3.2 Влияние условий наводороживания на структуру монолитных образцов из сплава ВТ1-0

Условия наводороживания влияют на структуру материала. В первую очередь в качестве основных факторов необходимо рассматривать температуру и концентрацию вводимого водорода, скорость охлаждения от температуры наводороживания. Влияние этих факторов на структуру монолитного материала изучено на следующем этапе работы.

Вначале рассмотрим влияние концентрации водорода на структуру монолитных образцов. Для этой цели образцы из прутка ВТ1-0 наводороживали в интервале температур 650-800°C. После поглощения водорода до необходимой концентрации их выдерживали в течение часа и охлаждали со скоростью около 1°C/с до нормальной температуры.

Исследование структуры наводороженных образцов показало, что во всем интервале концентраций ($C_H=0,12-1,8\%N$) она представлена α -фазой и δ -

гидридом, рисунок 3.7. При этом каждая из фаз может быть представлена двумя структурными составляющими.

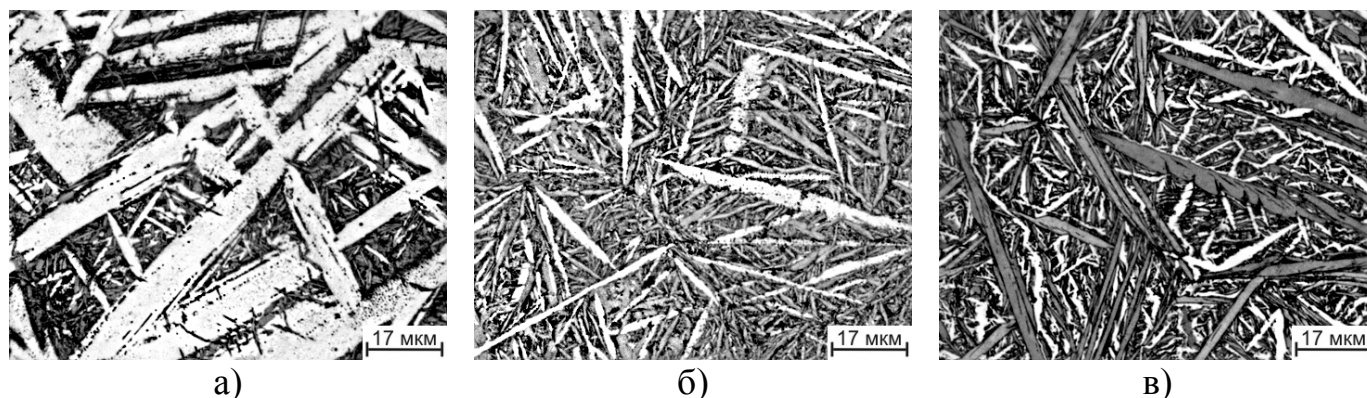


Рисунок 3.7 – Микроструктура образцов сплава ВТ1-0, наводороженных до 0,4% (а), 1,2% (б) и 1,6% (в) водорода

Во всех образцах наблюдается эвтектоидная мелкодисперсная смесь повышенной травимости пластин α -фазы и δ -гидрида. Кроме того, в образцах с концентрацией менее 1,2% Н можно выделить крупные пластины первичной α -фазы, а в образцах с большим содержанием водорода отмечается образование гидрида в виде крупных пластинчатых кристаллов, сгруппированных по границам бывших высокотемпературных β -зерен. Объемная доля δ -фазы, которая была определена по результатам рентгеноструктурного анализа, линейно возрастает до 75% с увеличением концентрации водорода в образце до 1,8%, что достаточно хорошо согласуется с диаграммой Ti-H [47].

Рентгеноструктурный анализ образцов показал, что атомный объем α -фазы (Ω_α) незначительно повышается с ростом C_H до 0,4%, рисунок 3.8, что свидетельствует о некоторой растворимости водорода в α -титане, которая увеличивается при пересыщении им сплава.

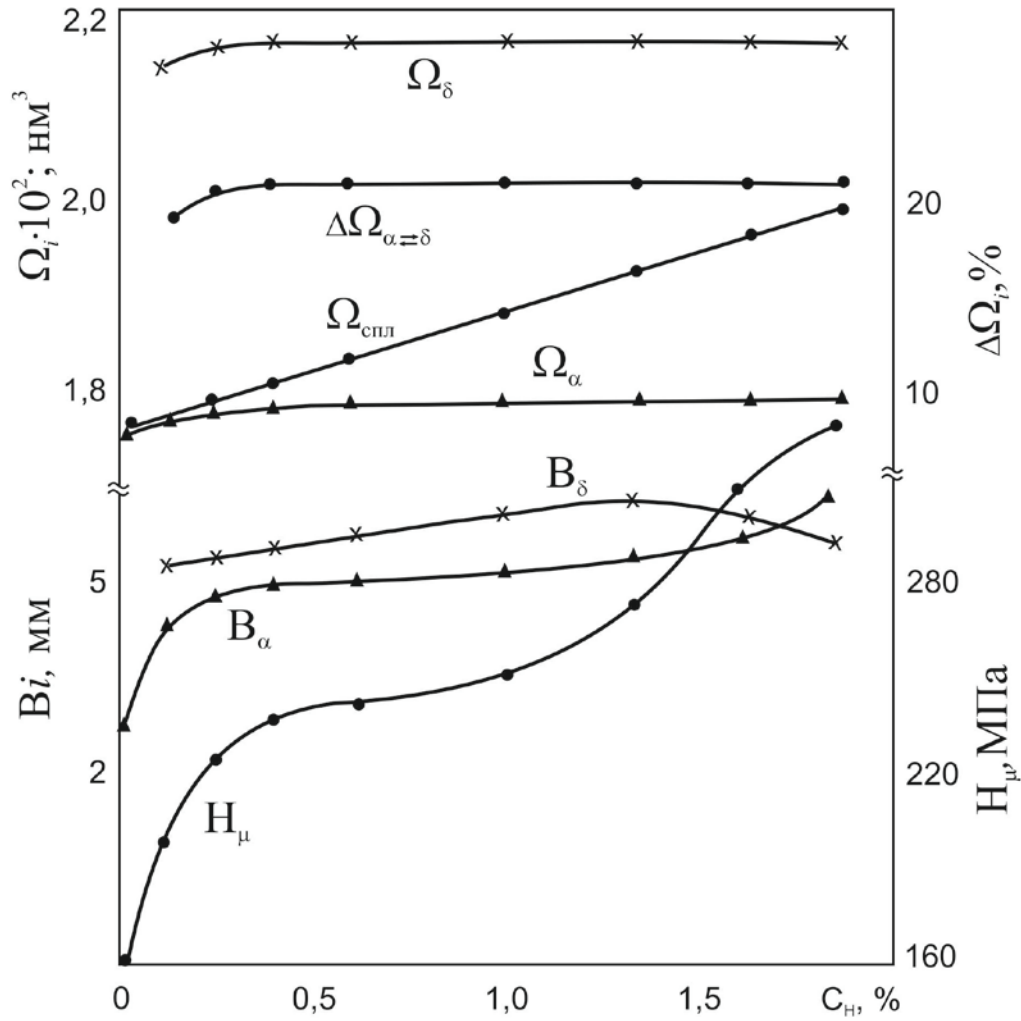


Рисунок 3.8 – Изменение атомного объема α -фазы (Ω_α), δ -фазы (Ω_δ), всего сплава ($\Omega_{\text{спл}}$), разности атомных объемов α - и δ - фаз ($\Delta\Omega_{\alpha\leftrightarrow\delta}$) и твердости сплава VT1-0 в зависимости от концентрации водорода

Такой же характер имеет изменение Ω_δ , что свидетельствует о некотором пересыщении гидроксида титаном при малых концентрациях водорода в сплаве. Разность атомных объемов α - и δ - фаз ($\Delta\Omega_{\alpha\leftrightarrow\delta}$) значительна и превышает 20%. В то же время атомный объем сплава ($\Omega_{\text{спл}}$), рассчитанный по Ω_α и Ω_δ с учетом их объемной доли, увеличивается линейно во всем диапазоне исследованных концентраций водорода. Значительная величина $\Delta\Omega_{\alpha\leftrightarrow\delta}$ определяет высокий уровень микронапряжений в α - и δ -фазах. Так полуширина дифракционных линий α -фазы (B_α) увеличивается более, чем в два раза при увеличении концентрации водорода до 0,4%. Изменение полуширины дифракционных линий δ -фазы (B_δ)

несильно отличается от V_{α} . Возникающий при малых концентрациях гидрид характеризуется достаточно высоким уровнем микронапряжений, возрастающих с ростом содержания водорода до 1,2%, а далее снижается. Уменьшение V_{δ} при больших C_H может быть связано с образованием крупных кристаллов гидрида (вторичная δ -фаза), выделяющихся при охлаждении от высоких температур из β -фазы в связи с уменьшением в ней растворимости водорода.

В соответствии с изменением фазового состава и структуры меняется твердость образцов. При этом измерение твердости по Бринеллю было возможным до $C_H=0,4\%$. При концентрациях до 0,8% измерения проводили методом Роквелла. Образцы с более высоким содержанием водорода разрушались при попытке измерить твердость описанными выше методами.

Более полную картину изменения свойств образцов удалось определить при замере микротвердости с минимальной нагрузкой в 50 грамм, рисунок 3.8. Видно, что зависимость H_{μ} от C_H имеет три ярко выраженных участка. При концентрациях до 0,4%Н происходит интенсивный рост твердости, который замедляется в интервале $C_H = 0,4-1,2\%$, а затем вновь увеличивается. Повышение H_{μ} на первом этапе, по-видимому, связано с образованием мелкодисперсного эвтектоида, который и определяет ее уровень на втором этапе. При увеличении C_H на третьем этапе исчезает первичная α -фаза и формируются кристаллы δ -гидрида, образующегося из β -фазы, что дополнительно упрочняет материал.

Для дальнейших исследований закономерностей фазовых превращений в наводороженных образцах ВТ1-0 были выбраны доэвтектоидные сплавы с концентрацией водорода от 0,4 до 0,8%. Проведенный ДСК-анализ этих образцов показал (рисунок 3.9) значительный эндотермический эффект при температурах 300÷330°C, величина которого повышается с ростом концентрации водорода. Этот эффект связан с развитием обратного эвтектоидного превращения, в процессе которого мелкодисперсная смесь пластин α -фазы и гидрида превращается в β -фазу. При дальнейшем нагреве образцов до температуры 650°C значительных термических эффектов не выявлено, кроме образца, наводороженного до 0,8% при 750°C. Для этого образца наблюдается

значительное тепловое отклонение в интервале 500-550°C. В то же время на образцах, наводороженных до 0,8% при 650°C и до других концентраций этих отклонений не происходит. При нагреве выше эвтектоидной температуры в исследованных сплавах может развиваться только $\alpha \rightarrow \beta$ – превращение, которое не проявляется на ДСК-кривых большинства образцов.

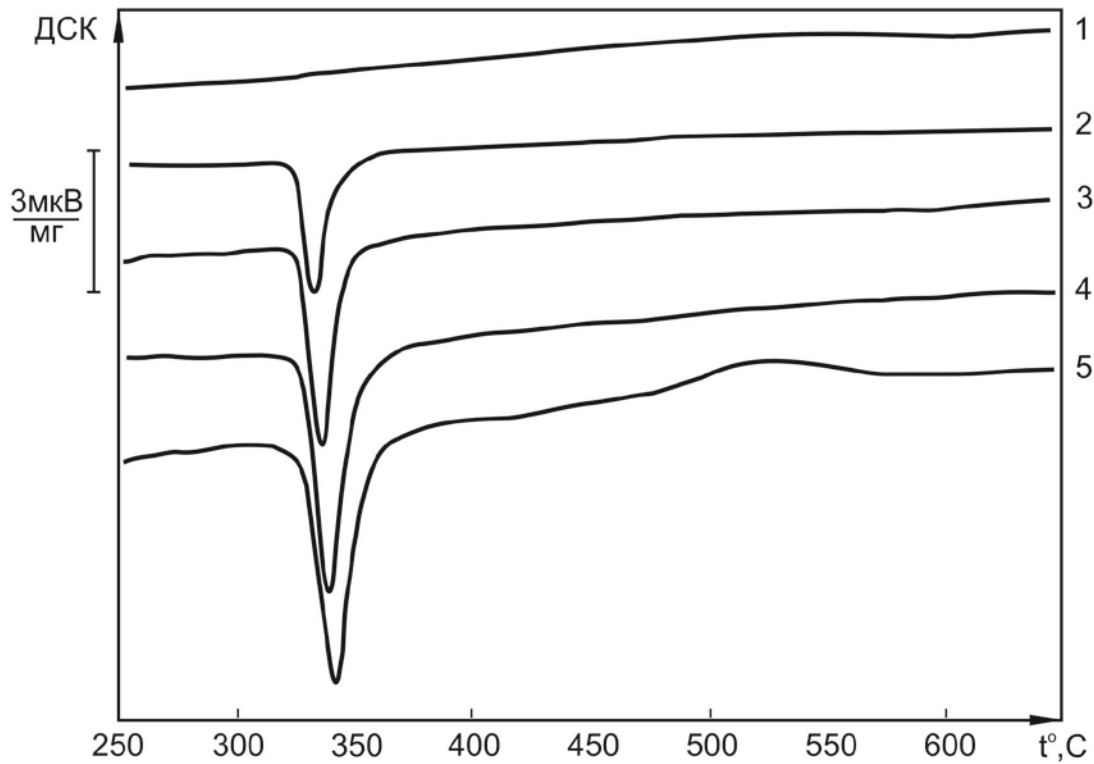
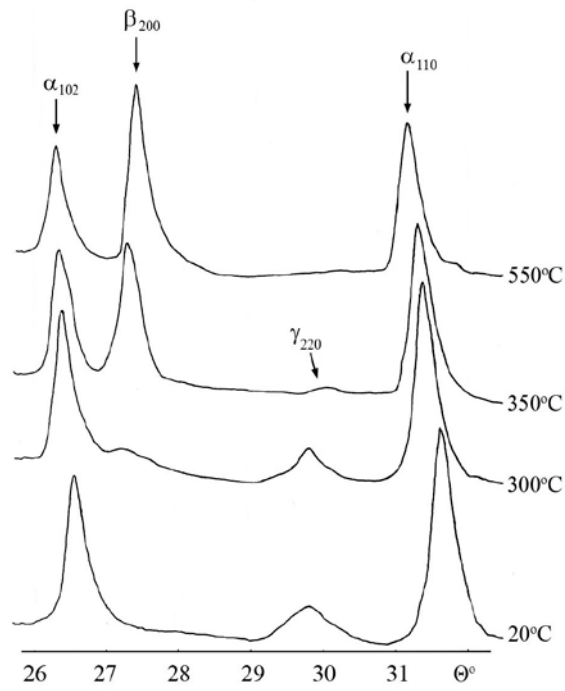


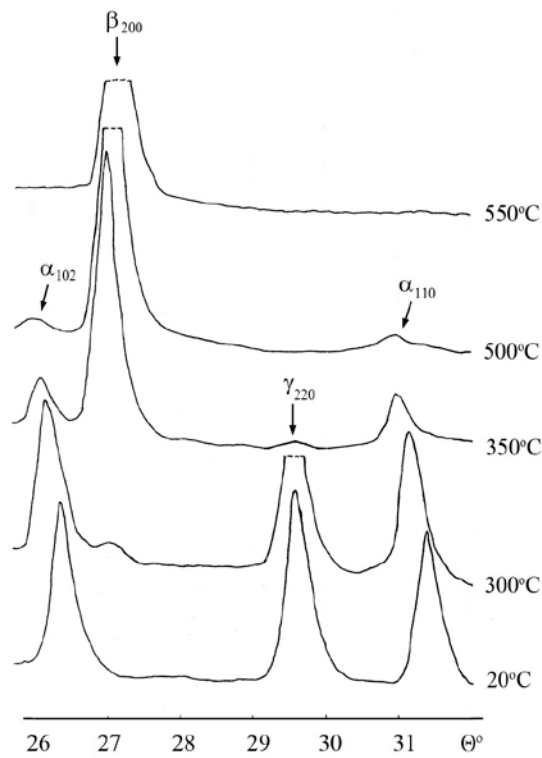
Рисунок 3.9 – ДСК-кривые волокон ВТ1-0 в исходном состоянии (1) и наводороженных до 0,4% (2), 0,6% (3) и 0,8% (4, 5) при 650°C (2, 3, 4) и 750°C (5)

Для более детального определения последовательности фазовых превращений был проведен высокотемпературный рентгеноструктурный анализ образцов с 0,4 и 0,8%, наводороженных при 750°C.

На участках дифрактограмм исследованных образцов (рисунок 3.10) хорошо видно, как в интервале температур 300÷350°C интенсивность отражений δ -гидрида интенсивно уменьшается и при более высоких температурах их не обнаруживается. В то же время появляются отражения, характерные для β -фазы, интенсивность которых возрастает с ростом температуры.



а)



б)

Рисунок 3.10 - Участки дифрактограмм при различных температурах образцов, наводороженных при 750°C до 0,4% (а) и 0,8% (б)

При этом интенсивность α -фазы в образцах с 0,4% Н заметно не изменяется и начинает уменьшаться только при нагреве до 550°C. В то же время для образцов с

0,8% Н интенсивность отражений α -фазы при эвтектоидном превращении заметно снижается, а последующий нагрев приводит к их полному исчезновению свыше 500°C. При более высоких температурах этот образец представлен только β -фазой.

Анализ изменения атомного объема фаз показывает, что объемный эффект возможного $\alpha \leftrightarrow \delta$ – превращения высок (22%) и несколько снижается при нагреве. Величина $\Delta\Omega_{\alpha \leftrightarrow \beta}$ превращение при температурах выше эвтектоидной значительно меньше (10%) и также снижается при нагреве. В процессе самого эвтектоидного перехода гидрид с наибольшим и α -фаза с наименьшим атомными объемами превращаются в β -фазу со средним значением атомного объема (Ω_{β}). Если рассчитать объемный эффект этого трехфазного превращения с учетом объемных долей фаз, то он составит 1,4% в образцах с $C_H=0,4\%$ и всего 0,5% для образцов с $C_H=0,8\%$.

Известно [77], что водород обладает высокой подвижностью при градиенте напряжений. Поэтому можно предположить, что в процессе эвтектоидного превращения при охлаждении, изменение объемной доли одной из фаз (гидрида или α -фазы) вызывает значительные микронапряжения, которые приводят к ускорению диффузии водорода и его неоднородному распределению в объеме превращающейся β -фазы. Соответствующая по составу области β -фаза претерпевает переход в α -фазу или гидрид, компенсируя при этом напряжения от предыдущего акта превращения. Чем больше разность атомных объемов превращающихся фаз, тем интенсивней идет перераспределяется водорода в β -фазе и более дисперсны продукты ее распада. В то же время объемный эффект для возникающей смеси дисперсных частиц α -фазы и гидрида не столь значителен и не вызывает заметного наклепа материала. В процессе обратного эвтектоидного превращения переход гидрида в β -фазу приводит к повышению ее стабильности по сравнению с α -фазой и вызывает постепенное растворение последней в процессе нагрева до более высоких температур.

Результаты высокотемпературного рентгеноструктурного анализа водородсодержащих образцов позволили определить объемные эффекты

превращений, протекающих при охлаждении и нагреве. Было установлено, что несмотря на значительную разность атомных объемов α -, β -фаз и δ -гидрида при эвтектоидном превращении суммарное изменение объемов не превышает 2-3% и снижается при увеличении концентрации водорода в сплаве, рисунок 3.11.

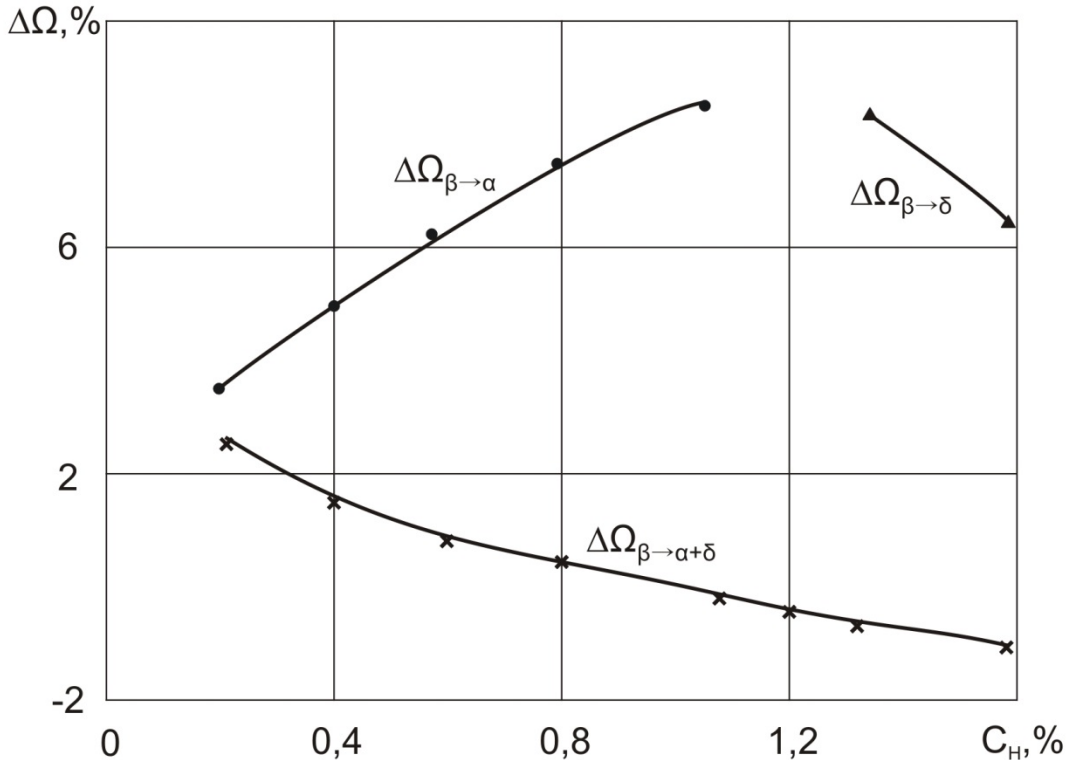


Рисунок 3.11 – Влияние содержания водорода на объемные эффекты фазовых превращений технически чистого титана при температурах 300-550°С

Более значительный объемный (3-8%) эффект реализуется при $\alpha \leftrightarrow \beta$ и $\beta \leftrightarrow \delta$ превращениях, что может быть использовано для межфазного наклепа и преобразования структуры в процессе ТВО. Проведенный термический анализ позволил уточнить температурно-концентрационные границы областей протекания фазовых превращений в системе Ti-H.

Температура наводороживания оказывает заметное влияние на развитие фазовых превращений и формирования структуры материала. При температурах наводороживания ниже 500°С $\alpha \rightarrow \beta$ – превращение не доходит до конца [45], и в

структуре образцов остаются частицы исходной α -фазы, которые можно назвать «первичными».

Образцы, наводороженные при температурах выше 500°C до концентрации 0,6–0,7%, имеют при этих температурах однофазную β – структуру [5]. При последующем охлаждении во всех образцах последовательно реализуются $\beta \rightarrow \alpha$ и $\beta \rightarrow \alpha + \delta$ – превращения, которые и определяют их структуру (рисунок 3.12). Она представлена β -превращенными зернами, внутри которых присутствуют α -пластины и эвтектоид ($\alpha + \delta$) (мелкодисперсная пластинчатая смесь).

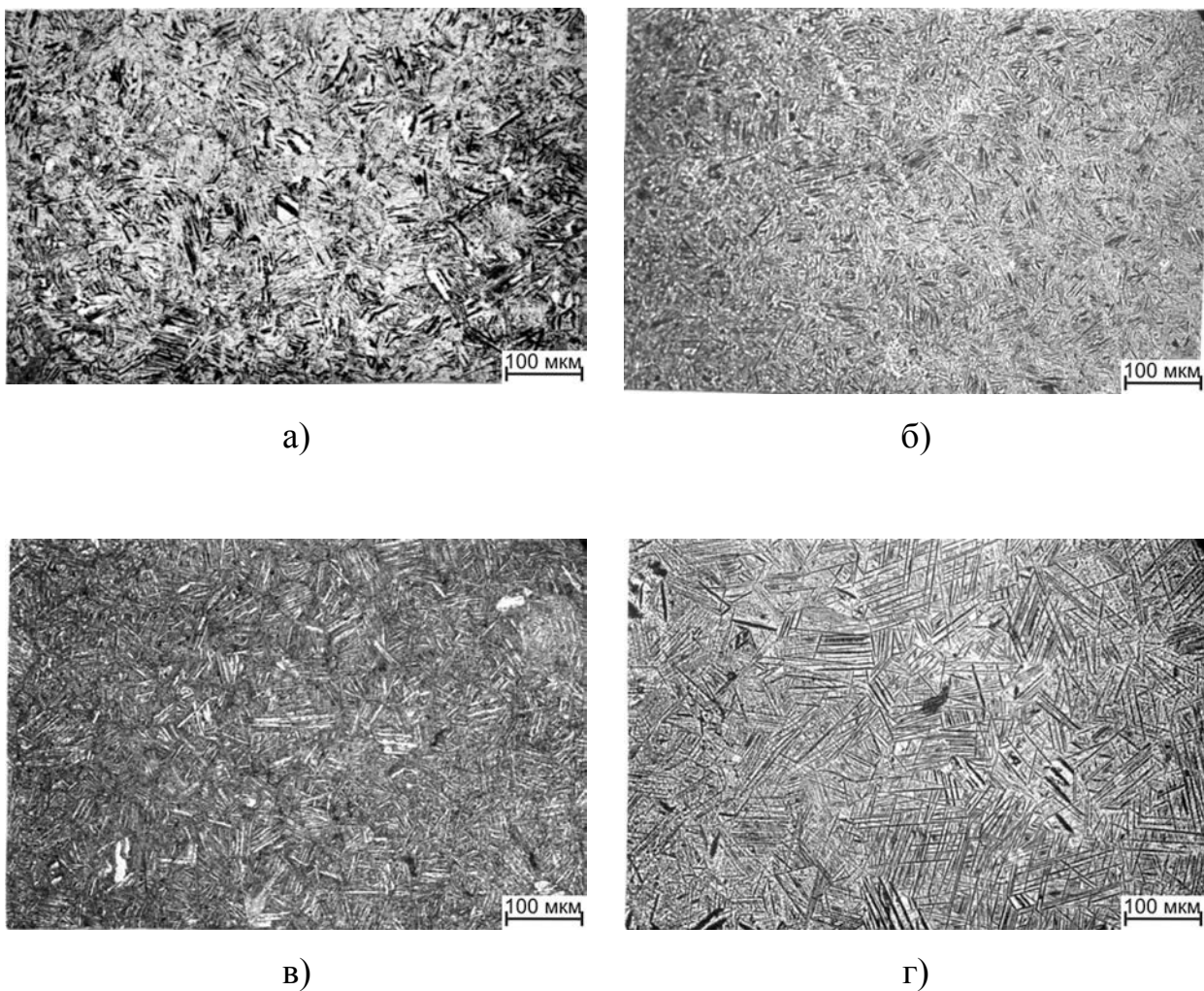


Рисунок 3.12 - Микроструктура образцов сплава VT1-0 после наводороживания до 0,7% при 550°C (а), 600°C (б), 650°C (в) и 700°C (г)

Температура наводороживания влияет на размеры структурных составляющих: чем она ниже, тем меньше средний размер β -превращенного зерна (таблица 3.2), длина и толщина α -пластин (рисунок 3.12).

Следует отметить, что размер превращенного β -зерна образцов, наводороженных при температурах ниже 640°C, практически не отличается от размеров исходного α -зерна ненаводороженных образцов. В то же время после наводороживания при 700°C размер превращенного β -зерна примерно в 2-3 раза выше размера α -зерна после вакуумного отжига исходных образцов при той же температуре, таблица 3.2.

Таблица 3.2 - Влияние режимов обработки образцов из сплава ВТ1-0 на средний размер зерна (D_{cp}) и твердость (HRA)

Температуры обработки образцов		Размер зерна, D_{cp} , мкм		Твердость, ед. HRA
Наводороживающий отжиг до 0,7% , °C	Вакуумный отжиг, °C	зерна α - фазы	превращенного β -зерна	
-	-	27,1	-	54
-	700	36,4	-	48
-	800	56,4	-	47
-	920	-	910,5	45
550		-	36,1	60
600		-	35,4	59
650		-	43,5	58
700		-	95,9	58

Следует отметить, что размер превращенного β -зерна образцов, наводороженных при температурах до 600°C, практически не отличается от размера α -зерна исходных образцов, отожженных в вакууме при 700°C.

Увеличение температуры наводороживающего отжига приводит к росту β -зерна, размер которого при температуре наводороживания 700°C увеличивается практически в 3 раза по сравнению с наводороживанием при 600°C . Это, по-видимому, связано с тем, что при температурах ниже 650°C в процессе насыщения до 0,6-0,7% водорода $\alpha \rightarrow \beta$ - превращение не заканчивается, и в структуре сплава сохраняются частицы первичной α -фазы, препятствующие росту β -зерен.

При более высоких температурах обработки введение водорода приводит к переходу в однофазное β -состояние, что обуславливает интенсивный рост β -зерен. Однако более низкая температура перехода в β -состояние наводороженных образцов не позволяет β -зернам достичь таких «огромных» размеров, как при переходе в β -состояние образцов без водорода. Поэтому размер «превращенного» β -зерна в образцах, наводороженных при 700°C , практически в 10 раз меньше, чем в образцах, отожженных в вакууме при 920°C (таблица 3.2).

С ростом температуры наводороживания и уменьшением скорости охлаждения до нормальной температуры происходит увеличение размера β -превращенного зерна, а также толщины пластин α и δ -фаз. (рисунок 3.13) Сохранение в структуре водородсодержащего сплава первичной α -фазы (снижением температуры наводороживания до 650°C и уменьшением концентрации вводимого водорода до 0,6%) позволяет сформировать структуру, состоящую из мелкой равноосной α -фазы и дисперсной пластинчатой эвтектоидной смеси α -фазы и δ -гидрида.

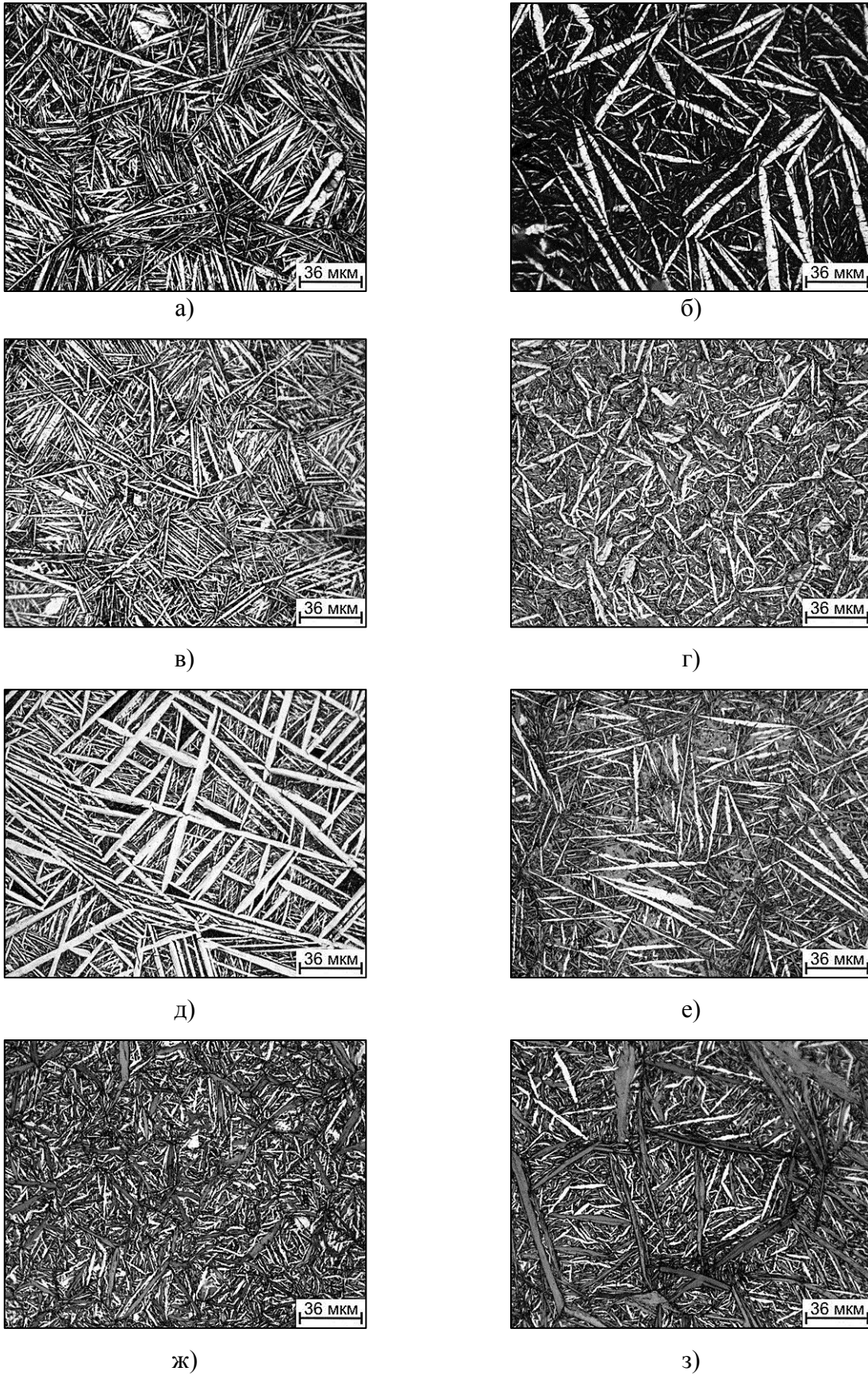


Рисунок 3.13 – Структура образцов из сплава VT1-0, наводороженных при 800 и 640°C и охлажденных со скоростью 5°C/с, при 800°C и охлажденных со скоростью 1°C/с до концентраций 0,8 (а,в,д), 1,2 (б,г,е) и 1,6 (ж,з) % Н соответственно

3.3 Влияние режимов наводороживания на структуру образцов ПОМ

Рентгеноструктурный анализ пористых образцов ($P=50-60\%$), полученных диффузионной сваркой при 850°C в течение часа, наводороженных до $0,8\%$ при температурах от 650 до 850°C показал, что фазовый состав образцов ПОМ после наводороживания представлен только α -фазой и δ -гидридом (рисунок 3.14).

Согласно диаграмме состояния системы $\text{Ti} - \text{H}$ [47] в равновесных условиях соотношение объемной доли фаз в материале должно быть одинаковым при равном содержании водорода. В нашем случае при содержании водорода в образцах $0,8\%$ объемная доля гидрида должна составлять около 45% . Однако на дифрактограммах образцов ПОМ, наводороженных при различных температурах, замечены различия в интегральных интенсивностях отражений от α и δ -фаз (таблица 3.4).

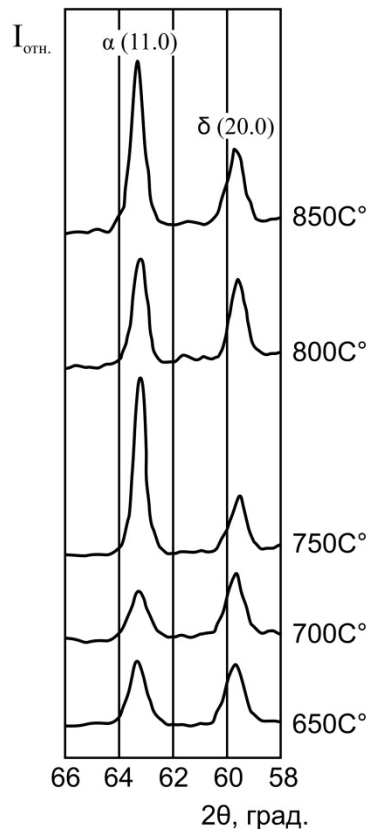


Рисунок 3.14 – Участки дифрактограмм образцов ПОМ после наводороживания при различных температурах до $0,8\%$ водорода

Таблица 3.4 - Влияние температуры наводороживания и концентрации вводимого водорода на результаты рентгеноструктурного анализа образцов ПОМ

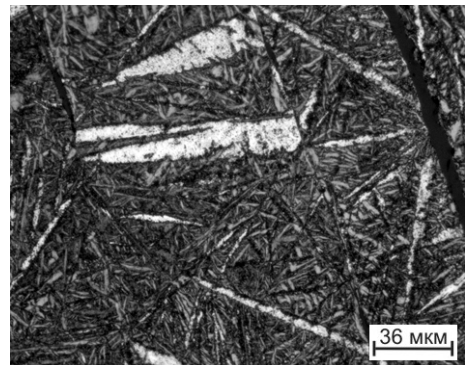
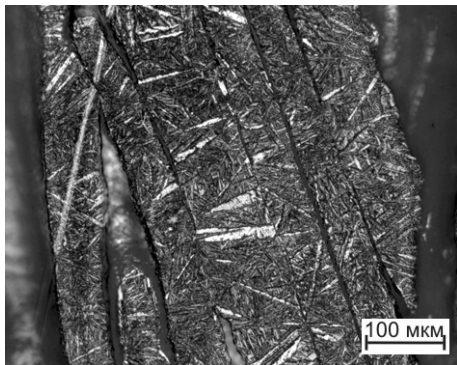
№ п/п	Температура наводороживающего отжига, °С	Концентрация водорода, % по массе	Угол отражения θ		Интегральная интенсивность		I_{δ}/I_{α}
			$\theta_{\alpha110}$	θ_{δ}	I_{α}	I_{δ}	
1	850	0,8	31°36'	29°50'	120	86	0,72
2	800	0,8	31°35'	29°47'	104	80	0,77
3	750	0,8	31°35'	29°47'	126	60	0,48
4	700	0,8	31°35'	29°50'	60	80	1,33
5	650	0,8	31°37'	29°53'	80	75	0,94
6	750	0,6	31°31'	29°45'	99	72	0,73
7	750	0,4	31°32'	29°40'	144	90	0,63
8	650	0,6	31°30'	29°42'	88	70	0,79
9	650	0,4	31°31'	29°44'	128	71	0,55

Это может быть связано с двумя причинами. Во-первых, при наводороживании и последующем охлаждении со скоростью $1^{\circ}\text{C}/\text{с}$ до нормальной температуры пористых образцов не достигается равновесное состояние материала. Однако значительного влияния этого фактора трудно предположить, т.к. диффузионная подвижность атомов водорода при температурах обработки очень высока и сохраняется при охлаждении до температур конденсации водорода на дефектах кристаллического строения (ниже 400°C). Высокой диффузионной подвижности атомов титана при $\beta \rightarrow \alpha$ и $\beta \rightarrow \alpha + \delta$ – превращениях не требуется, т.к. они могут протекать по сдвиговому механизму [52].

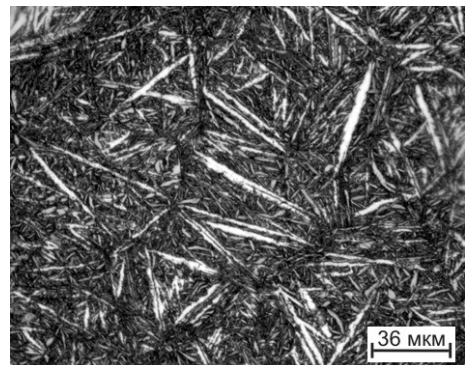
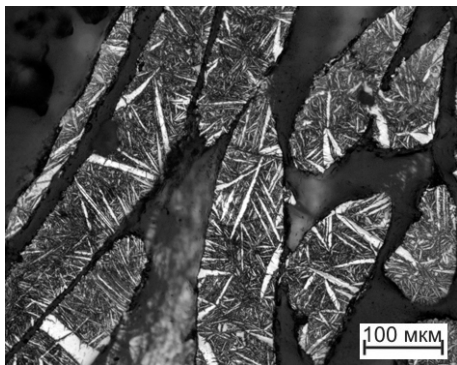
Вторая причина изменения соотношения интегральных интенсивностей фаз может заключаться в варьировании дисперсности фаз. При значительном уменьшении размеров частиц происходит расширение дифракционных отражений и их слияние с фоном рентгенограмм. В результате этого интегральная интенсивность отражений от дисперсных частиц снижается. Поэтому

соотношение I_{δ}/I_{α} косвенно свидетельствует об изменении объемных долей первичной α -фазы и эвтектоида.

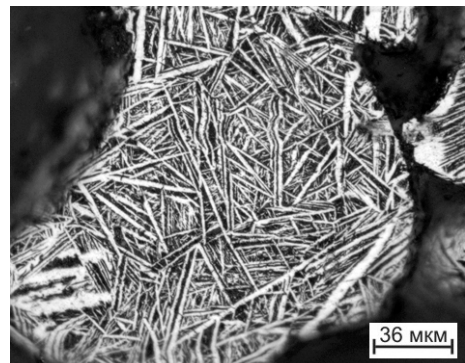
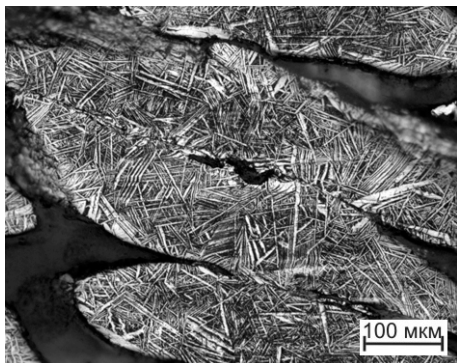
Анализ микроструктуры образцов ПОМ после наводороживания показал (рисунки 3.15, 3.16), что наблюдается две структурные составляющие: достаточно крупные пластины α -фазы и расположенная между ними механическая смесь повышенной травимости, которая представляет собой мелкодисперсную эвтектоидную смесь α -фазы и δ -гидрида.



а)

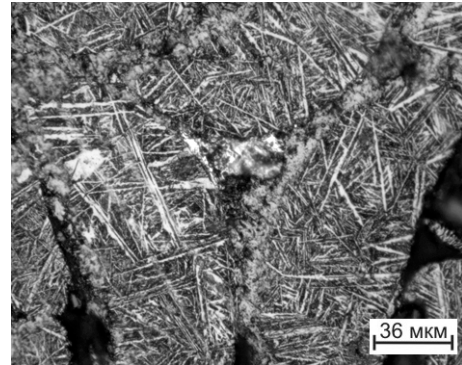
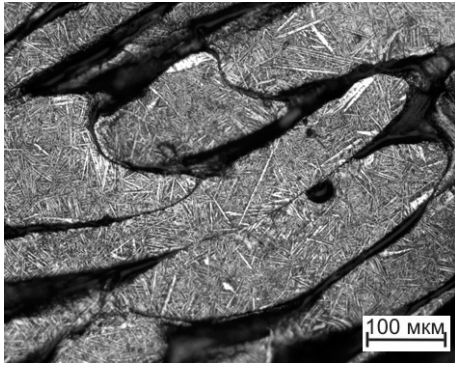


б)

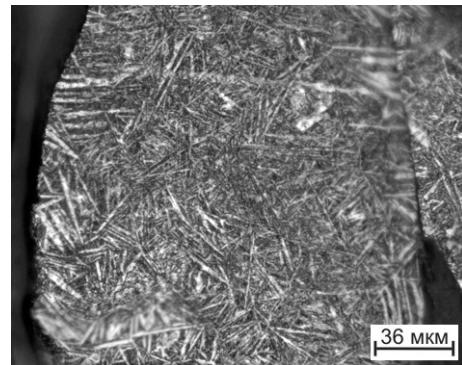
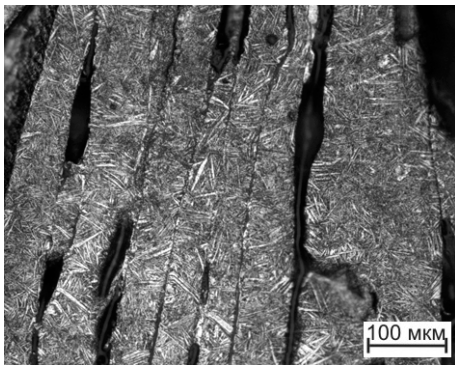


в)

Рисунок 3.15 - Микроструктура образцов ПОМ после наводороживания до 0,8%Н при 850 (а), 800 (б) и 750°C (в)



а)



б)

Рисунок 3.16 - Микроструктура образцов ПОМ после наводороживания до 0,8%Н при 700 (а) и 650°С (б)

В зависимости от температуры наводороживания меняются размеры α -пластин и соотношение объемных долей структурных составляющих (таблица 3.5).

Так α -пластины, образующиеся в структуре образцов ПОМ, наводороженных при температуре 850°С, имеют максимальные размеры (средняя длина 88 мкм), а по мере снижения температуры обработки уменьшаются до 28 мкм после наводороживания при 650°С. В то же время объемная доля этих пластин меняется неоднозначно. Она максимальна при обработке при 750°С (43%) и уменьшается при увеличении и снижении температуры наводороживания до 18 – 20%.

Таблица 3.5 - Влияние температуры наводороживания и концентрации вводимого водорода на структуру α -фазы образцов ПОМ

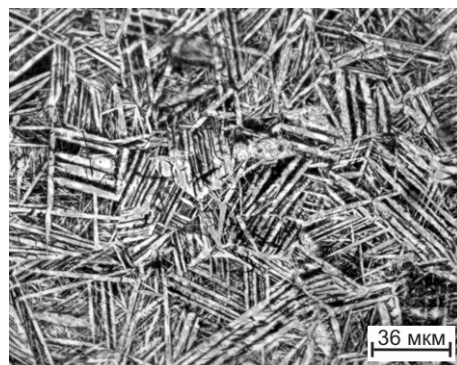
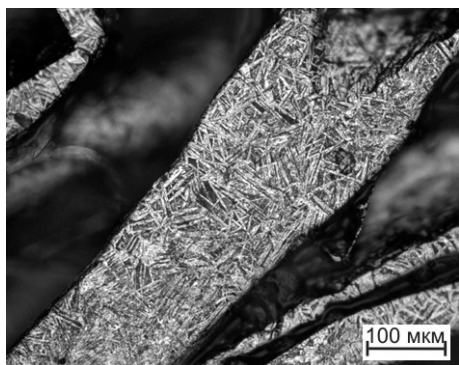
№ п/п	Температура наводороживающего отжига, °С	Концентрация водорода, % по массе	Объемная доля α -пластин	Средняя длина α -пластин, мкм
1	850	0,8	20,9	88
2	800	0,8	22,4	46
3	750	0,8	42,6	43
4	700	0,8	27,3	38
5	650	0,8	17,4	28
6	750	0,6	58,8	46
7	750	0,4	43,9	43
8	650	0,6	51,9	29
9	650	0,4	42,5	30

Сравнивая объемную долю α -пластин, определенную металлографическим анализом, и соотношение интегральных интенсивностей дифракционных максимумов α и δ -фаз по данным рентгеноструктурного анализа, можно отметить их полную идентичность. Максимум интегральной интенсивности α -фазы и объемной доли α -пластин наблюдаются после наводороживания при температуре 750°С. Изменение температуры обработки приводит к уменьшению этих показателей. Поэтому можно считать адекватным предположение о том, что соотношение α и δ -фаз в образцах ПОМ практически не меняется, а изменяется соотношение структурных составляющих α -фазы.

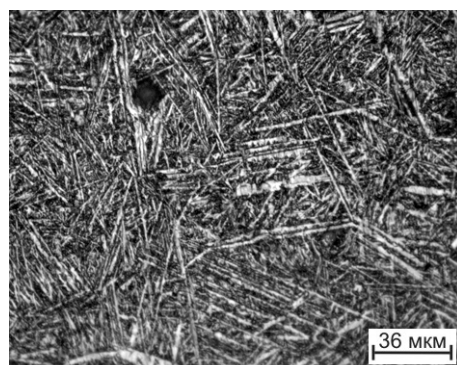
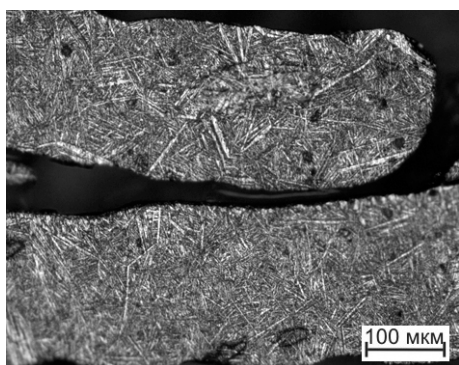
Увеличение доли дисперсной структурной составляющей α -фазы приводит к снижению интенсивности ее дифракционных отражений.

Уменьшение концентрации вводимого водорода принципиально не сказывается на типе формирующейся структуры (рисунок 3.17). Она представлена большей объемной долей длинных пластин α -фазы, располагающихся в пределах

«бывшего» β -зерна. Между пластинами находится эвтектоидная ($\alpha+\delta$) – механическая смесь.



а)



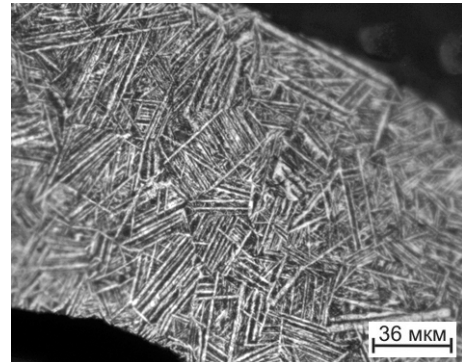
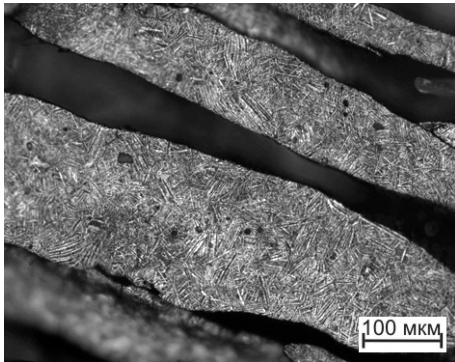
б)

Рисунок 3.17 - Микроструктура образцов ПОМ после наводороживания при 750°С до 0,6% (а) и до 0,4% (б) водорода

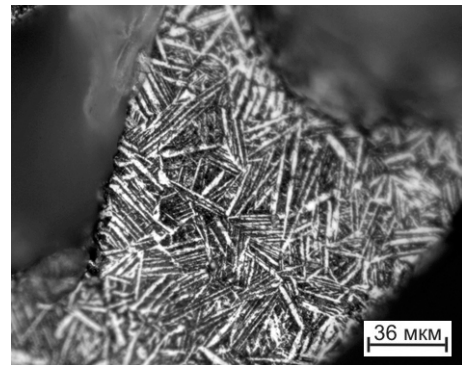
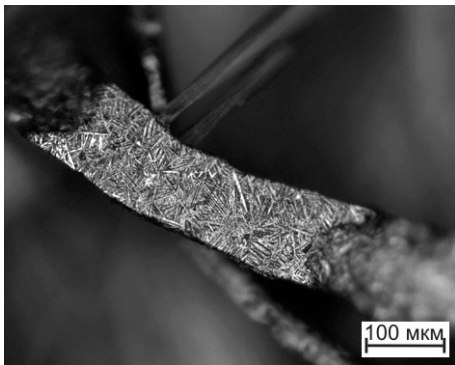
Режимы наводороживания сказываются на количественных показателях структуры (таблица 3.5). Можно отметить следующие тенденции:

1. С уменьшением температуры обработки средняя длина пластин уменьшается, что связано со снижением размера превращенного β -зерна.
2. Концентрация вводимого водорода (свыше 0,4%) практически не сказывается на размерах α -пластин.

3. Соотношение объемных долей α -пластин и эвтектоидной смеси меняется неоднозначно. Оно максимально при 750°C , а также после наводороживания при 650°C до $0,4\div 0,6\%$ водорода (рисунок 3.18).



а)



б)

Рисунок 3.18 - Микроструктура образцов ПОМ после наводороживания при 650°C до $0,6\%$ (а) и до $0,4\%$ (б) водорода

В тоже время данные рентгеноструктурного анализа показывают, что отношение интегральной интенсивности гидрида по сравнению с α -фазой остается на уровне $0,6\div 0,7$ как при снижении температуры наводороживания, так и при уменьшении концентрации вводимого водорода (таблица 3.4).

Такие закономерности изменения фазового состава и количественных характеристик структуры образцов ПОМ можно объяснить следующими соображениями. При нагреве до температуры наводороживания сохраняется исходная структура образцов ПОМ, сформированная на этапе спекания волокон

при температуре 850°C, отвечающей α -области диаграммы состояния системы Ti – H.

В процессе насыщения водородом в материале развивается $\alpha \rightarrow \beta$ – превращение, которое в зависимости от температуры обработки и концентрации водорода может завершиться или не дойти до конца. При температуре 750°C введение 0,4% и более водорода достаточно для полного перехода материала в β -состояние. При более низких температурах обработки для этого требуется увеличение концентрации водорода. Так при 650°C β -состояние будет наблюдаться при введении свыше 0,6% водорода. Несмотря на то, что температуры наводороживания не превышают температуру спекания, они оказывают заметное влияние на размеры α -пластин и превращенного β -зерна. По-видимому, это связано с формированием однофазного β -состояния сплава и увеличением скорости роста β -зерен, которым перестают мешать α -пластины, выделяющиеся по их границам.

Чем выше степень перегрева материала в β -области по сравнению с температурой A_{c3} для наводороженного состояния, тем до больших размеров вырастают β -зерна.

В процессе охлаждения после окончания введения водорода и выдержки материала, в нем должны протекать $\beta \rightarrow \alpha$ – превращение. Чем больше введено в материал водорода, тем при более низких температурах должно начинаться это превращение и тем меньшая объемная доля α -фазы должна образоваться. Так если материал наводорожен до 0,8%, то α -фаза образуется при температурах ниже 500°C.

При минимальной концентрации водорода в эксперименте, равной 0,4% выделение α -фазы происходит при температурах ниже 650°C. Образующаяся в процессе такого превращения α -фаза будет иметь пластинчатую морфологию, а длина пластин ограничивается размером β -зерна, а также расстоянием между ранее образовавшимися пластинами. Согласно этим умозаключениям объемная доля α -пластин должна уменьшаться с ростом концентрации водорода в материале.

Превращение $\beta \rightarrow \alpha$ должно заканчиваться при достижении материалом температуры эвтектоидного $\beta \rightarrow (\alpha + \delta)$ – превращения ($\approx 300^\circ\text{C}$). В процессе этого превращения должны образовываться α -пластины, между которыми располагается гидрид. Т.к. эвтектоидное превращение развивается во времени и в некотором интервале температур, то оно носит стадийный характер. На первой стадии образуются достаточно крупные пластины α -фазы, сравнимые по размеру с α -пластинами, образовавшимися при $\beta \rightarrow \alpha$ – превращении. По мере развития эвтектоидного превращения дисперсность α и δ – фаз возрастает, и металлографически разделить составляющие механической смеси при оптических увеличениях не удастся. Поэтому можно предположить, что в объемную долю α -пластин, наблюдаемых при металлографическом анализе, входят как те, что образовались при $\beta \rightarrow \alpha$ – превращении, так и некоторая доля пластин, являющихся результатом эвтектоидного превращения.

При анализе структуры ПОМ необходимо учитывать тот факт, что $\beta \rightarrow \alpha$ – превращение развивается при достаточно низких температурах (от 650° до 300°C). Поэтому это превращение контролируется диффузией компонентов сплава. Если подвижность водорода очень велика, то коэффициент самодиффузии титана на несколько порядков ниже. Поэтому $\beta \rightarrow \alpha$ - превращение при используемой в эксперименте скорости охлаждения ($1^\circ\text{C}/\text{с}$) не успевает протекать по равновесной диаграмме состояния. Это будет приводить к значительным отклонениям в объемных долях структурных составляющих ПОМ, особенно при высокой концентрации водорода.

Анализ фазового состава и структуры наводороженных образцов ПОМ показал, что для дальнейших исследований должны быть выбраны температуры введения водорода 650 и 750°C , при которых наблюдается максимальная скорость поглощения водорода и формирование структуры с максимальным количеством α -пластин умеренного размера (средняя длина 40 мкм). Эти пластины должны стать центрами фазовой перекристаллизации при последующем вакуумном отжиге и приводить к формированию однородной α -структуры с незначительным разбросом размеров α -пластин.

Температура наводороживания 650°C , которая является самой низкой с точки зрения разумной скорости поглощения водорода в β -фазе, а также сохранения некоторой доли исходной α -фазы при снижении концентрации вводимого водорода.

Поэтому для дальнейших исследований влияния вакуумного отжига на структуру и свойства ПОМ были выбраны два режима наводороживающего отжига:

- 1) Температура наводороживания 750°C , концентрация водорода $0,7\div 0,8 \text{ Н}$;
- 2) Температура наводороживания 650°C , концентрация водорода $0,4\div 0,6 \text{ Н}$.

В первом случае удастся получить минимальный размер зерна превращенной β -фазы при полной фазовой перекристаллизации $\alpha\leftrightarrow\beta$ и $\beta\rightarrow\alpha+\delta$. Во втором случае в структуре наводороженных образцов должна частично сохраняться исходная α – фаза при максимальной объемной доле эвтектоидной ($\alpha+\delta$) – дисперсной механической смеси, а размер зерна β -превращенной фазы не превышает размера α -зерна в исходном материале.

Выводы по главе 3

1. Было установлено, что общая суммарная скорость насыщения водородом определяется геометрической структурой образца и увеличивается с ростом объемной пористости, размера пор и уменьшением характеристического размера (диаметра прутка, проволоки, волокна). Разность скоростей насыщения монолитных и пористых образцов может различаться в 10 раз и увеличивается с уменьшением температуры наводороживания.

2. Условия наводороживания также влияют на структуру титана. С ростом концентрации водорода в структуре сплава образуется эвтектоидная смесь пластин α -фазы и δ -гидрида, а объемная доля первичной α -фазы уменьшается и свыше 1,2% Н сменяется вторичным δ -гидридом.

При температурах выше эвтектоидной развитие $\alpha \leftrightarrow \beta$ – превращения может приводить к межфазному наклепу, который будет оказывать влияние на формирование структуры материала, способствуя процессам полигонизации и рекристаллизации β -фазы.

3. Размеры и морфология структурных составляющих зависит от температуры наводороживания и скорости последующего охлаждения. Так, если температура наводороживания и количество введенного водорода, достаточного для перехода титана в однофазное β -состояние, то при охлаждении в нем увеличивается объемная доля α -фазы, входящей в эвтектоидную смесь. При нагреве такого образца обратное эвтектоидное превращение приводит к снижению объемной доли остаточной α -фазы, которая достаточно быстро переходит в β -фазу при последующем нагреве. Этим можно объяснить тепловые эффекты при нагреве в интервале 500-550°C образца с 0,8%Н, наводороженного при 750°C. В то же время в образцах, наводороженных при 650°C или до меньших C_H , сохраняется значительная доля первичной α -фазы, которая не участвует в прямом и обратном эвтектоидном превращении. При нагреве ее переход в β -фазу происходит не столь интенсивно и не сопровождается заметными тепловыми эффектами.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕЖИМОВ ДИФФУЗИОННОЙ СВАРКИ И ТВО НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОМ

Формирование структуры образцов ПОМ определяется сочетанием параметров технологического процесса на всех стадиях его обработки: получения волокон, прессования исходных образцов и их диффузионной сварки, термоводородной обработки. Поэтому для проведения исследований ПОМ была изготовлена серия цилиндрических и плоских образцов для определения структуры и свойств на каждой стадии обработки материала: волокна, диффузионно сваренных образцов, термоводородно обработанных образцов. При этом некоторые параметры технологии варьировали для установления закономерностей их влияния на структуру и свойства материала.

4.1 Влияние режимов диффузионной сварки на структуру и механические характеристики ПОМ

Волокна, полученные высокоскоростным затвердеванием расплава имеют структуру, представленную пластинами α -фазы, сгруппированными в самоаккомодационные группы в виде равносторонних треугольников (рисунок 4.1). Такая морфология α -фазы свидетельствует, что $\beta \rightarrow \alpha$ -превращение при охлаждении волокон с высокой скоростью до 10^5 °C/c на медном диске-кристаллизаторе проходило по мартенситному механизму, а наблюдаемые пластины представляют собой двойники. Поэтому кристаллографическая ориентировка α -пластин в пределах бывшего β -зерна, границы которого с трудом обнаруживаются при анализе микроструктуры, связана соотношением Бюргерса [56]. Также можно предположить, что такая структура обладает повышенной концентрацией дефектов кристаллического строения. Вакуумный отжиг волокон при 700°C приводит к принципиальному изменению структуры, см. рисунок 4.1. Она представлена зернами α -фазы, имеющими форму, близкую к равноосной.

Размер α -зерен близок к размеру превращенного β -зерна, наблюдаемого на исходных волокнах. Можно предположить, что при отжиге происходит объединение α -пластин в пределах бывшего β -зерна путем поглощения благоприятно ориентированным двойником смежных кристаллов. Соответственно происходит снижение дефектности кристаллической решетки материала, что отражается на механических свойствах волокон. Так в исходном состоянии предел прочности составляет 385 МПа, предел текучести 320 МПа, а относительное удлинение 6,4 %, а после отжига 376 МПа, 280 МПа и 8,2 % соответственно.

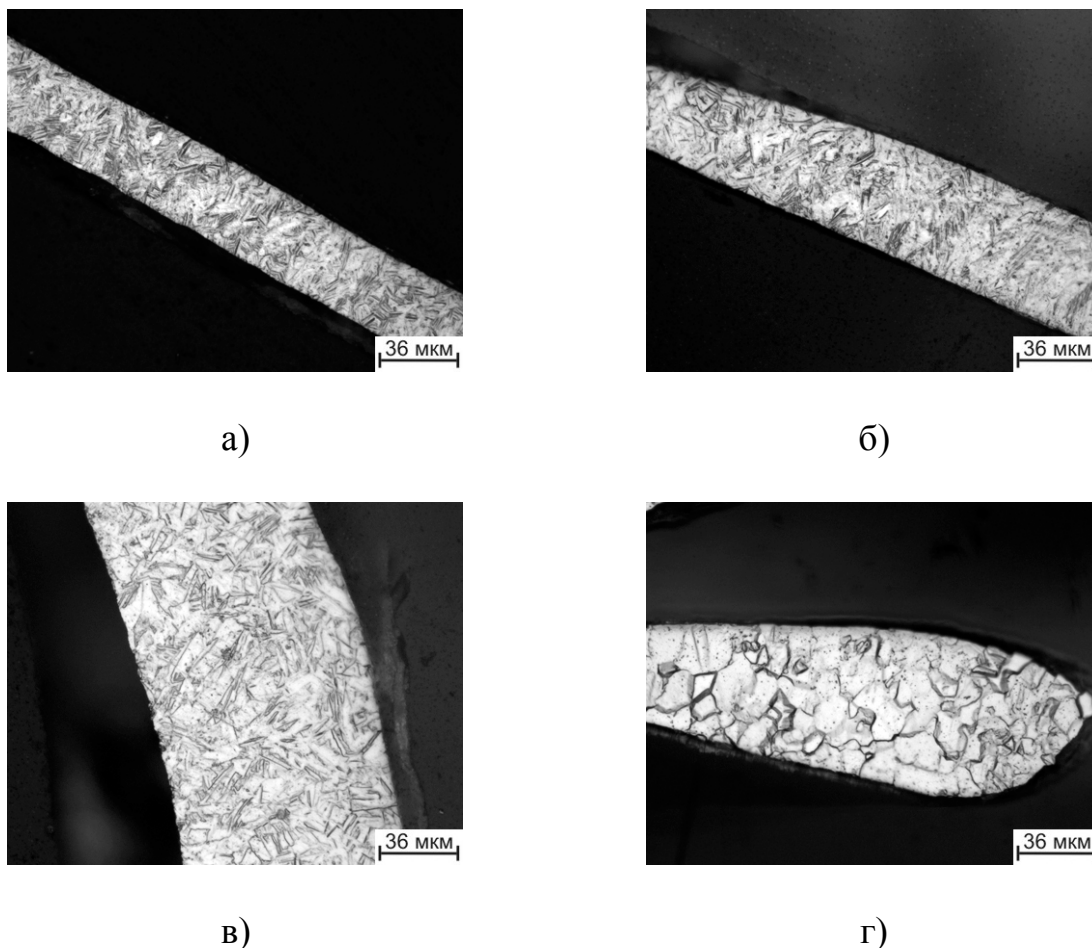


Рисунок 4.1 Структура волокна в исходном (а, б, в) и отожженном состоянии(700°C) (г)

Это изменение свойств отражается на прессуемости образцов ПОМ (рисунок 4.2). При одинаковой массе волокон равное перемещение пуансона, а

соответственно и равная объемная пористость образца ПОМ достигается на отоженных волокнах при меньших в 2-3 раза усилиях по сравнению с исходными волокнами. Это означает, что на отоженных волокнах можно достичь значительно большей плотности образцов с малой объемной пористостью. В то же время, при получении образцов с высокой пористостью (более 50%) механическое взаимодействие волокон при прессовании и вызванный им наклеп в зоне контакта будет меньшим по сравнению с исходным волокном. Это замедлит процесс преобразования структуры в зоне контакта и затрудняет формирование соединения. Поэтому для дальнейших экспериментов использовали образцы ПОМ спрессованные из исходного волокна.

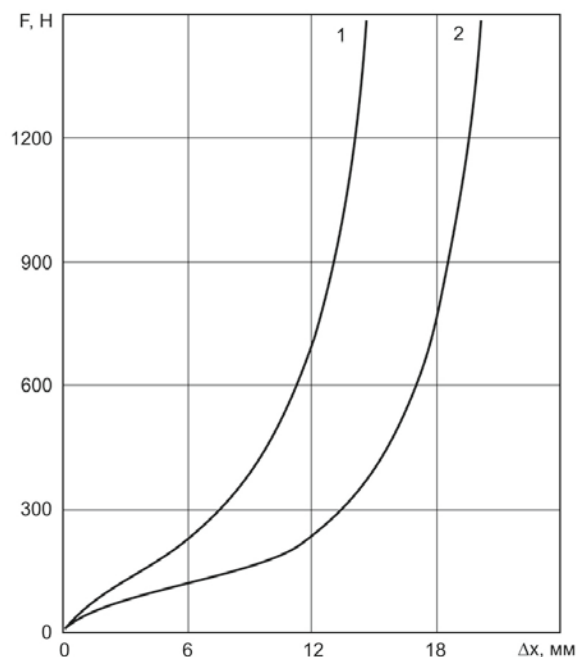


Рисунок 4.2 Изменение усилий прессования в зависимости от перемещения пуансона в процессе прессования волокон в исходном (1) и отоженном (2) состояниях

На первом этапе волокна прессовались в цилиндрической пресс-форме диаметром 6,5 мм до высоты, обеспечивающей широкий спектр пористости прессовок от 30 до 60%. Диффузионную сварку образцов проводили в вакуумной печи в интервале температур 800°-1000°С при начальном давлении 0,01 МПа. Наиболее характерные микроструктуры представлены на рисунках 4.3 – 4.5.

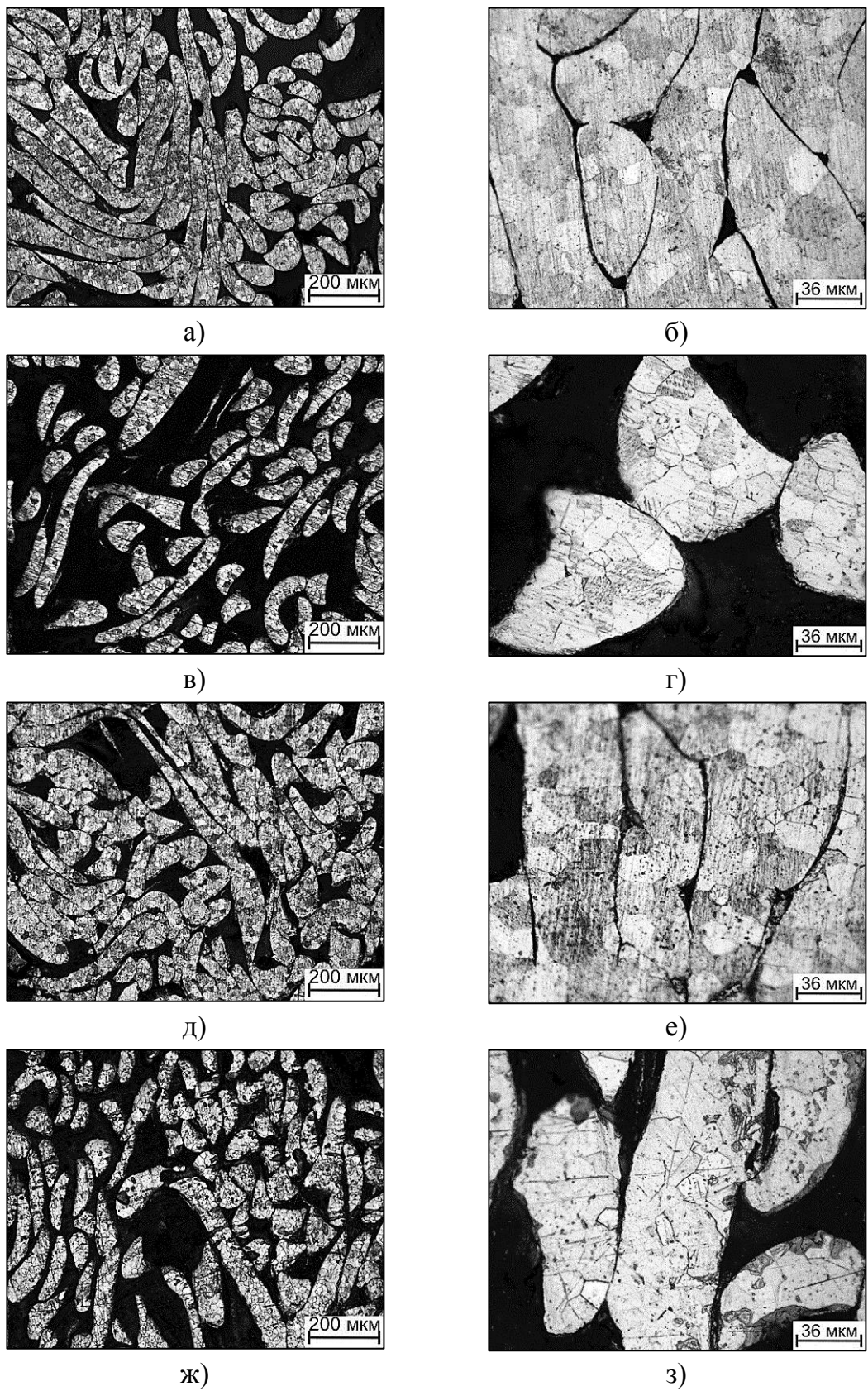
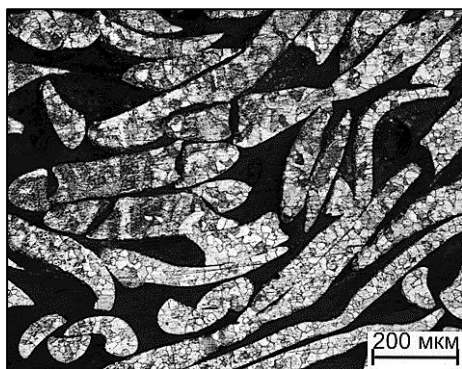
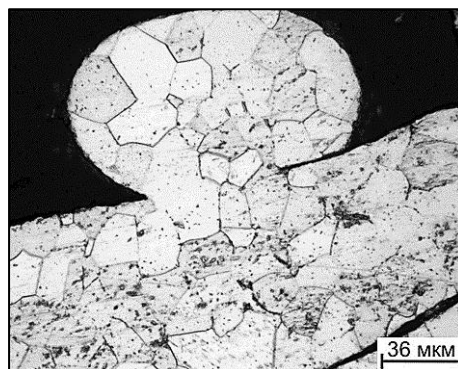


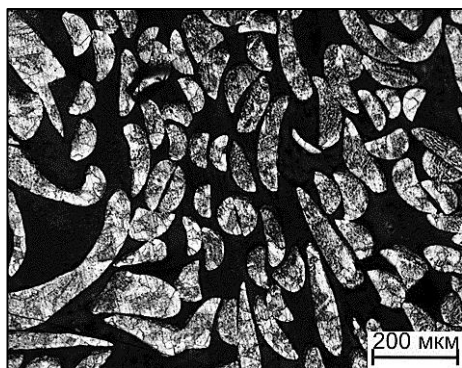
Рисунок 4.3 – Структура образцов ПОМ из сплава ВТ1-0 с пористостью 33% (а,б), 62% (в,г), 41% (д,е) и 61% (ж,з) после диффузионной сварки при 800°С в течение 1 часа (а,б,в,г) и 2 часов(д,е,ж,з)



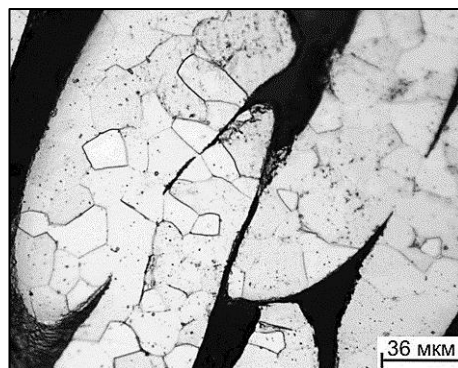
а)



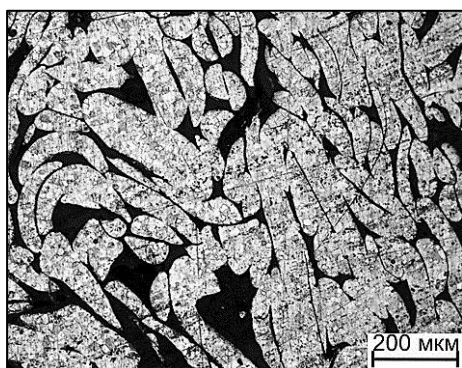
б)



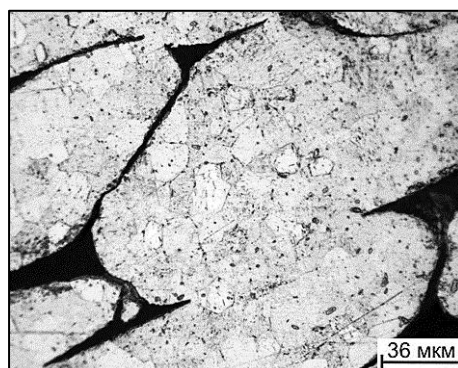
в)



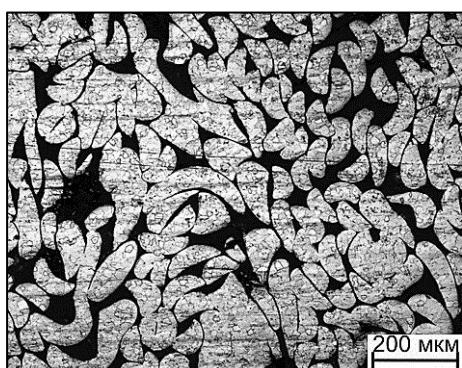
г)



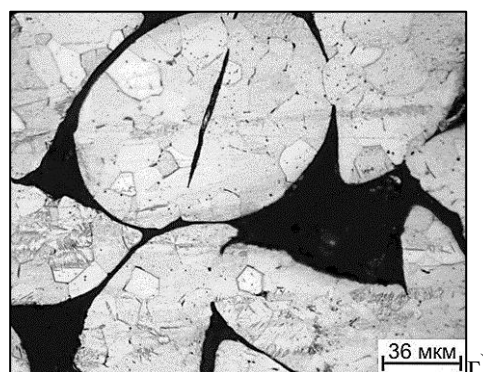
а)



б)

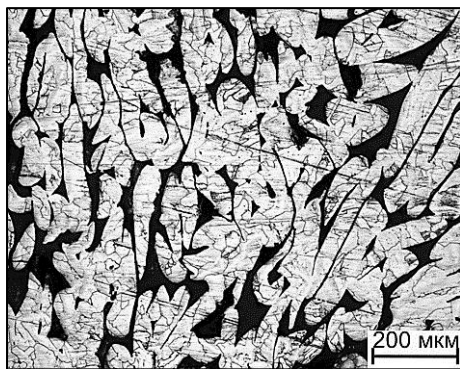


в)

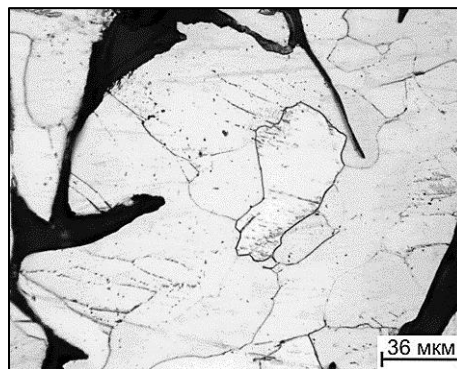


г)

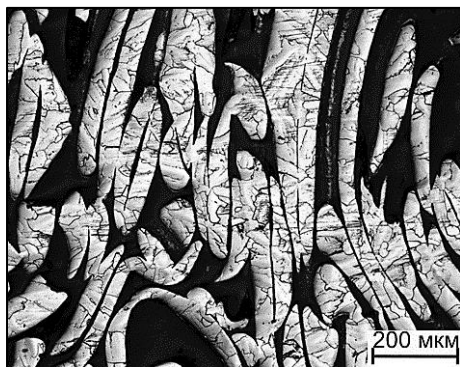
Рисунок 4.4 – Структура образцов ПОМ из сплава ВТ1-0 с пористостью 40% (а,б) и 53% (в,г) (диффузионная сварка 900°C, 1 час); с пористостью 31% (д,е) и 38% (ж,з) (диффузионная сварка 850°C, 1 час)



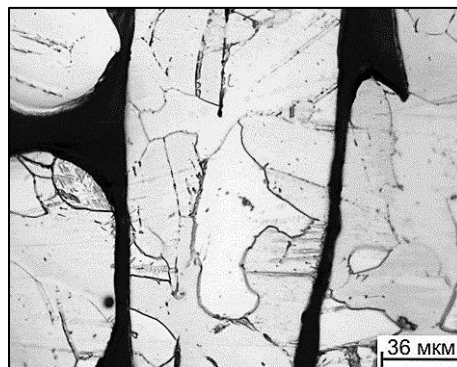
а)



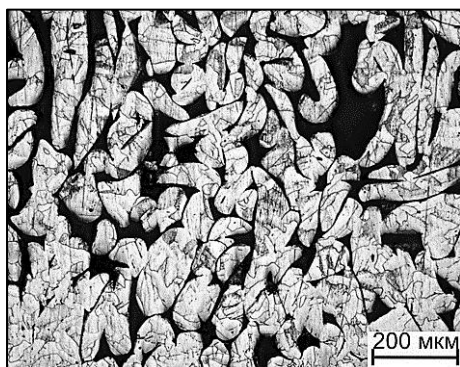
б)



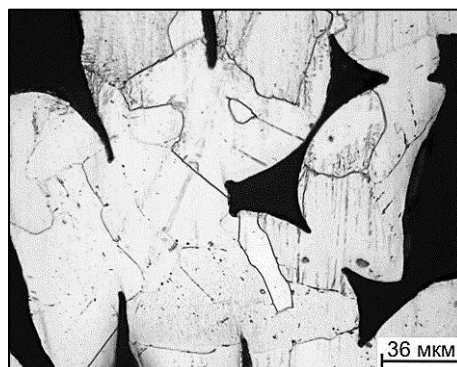
в)



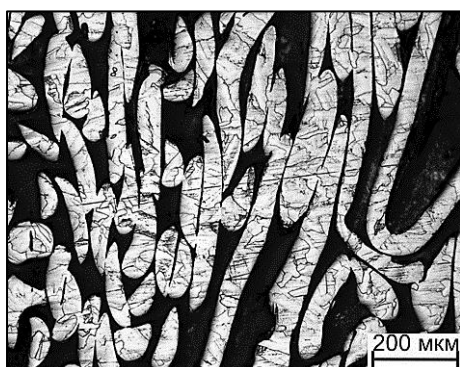
г)



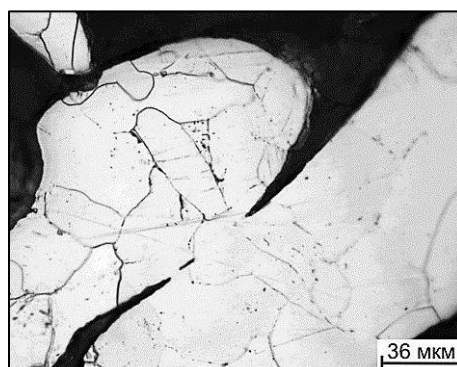
д)



е)



ж)



з)

Рисунок 4.5 – Структура образцов ПОМ из сплава ВТ1-0 с пористостью 34% (а,б) и 46% (в,г) (диффузионная сварка 1000°C, 1 час); пористостью 34% (д,е) и 51% (ж,з) (диффузионная сварка 950°C, 1 час)

Из анализа микроструктуры образцов (рисунки 4.3 – 4.5) следует, что температура диффузионной сварки 800°C не позволяет добиться удовлетворительного качества сращивания волокон. Практически во всех местах контакта волокон наблюдается граница раздела между поверхностями контактирующих волокон, и ее отсутствие можно наблюдать лишь в отдельных, немногочисленных местах. Особенно это наглядно видно на образцах с низкой пористостью, где наблюдается наибольшее количество контактов волокон. Увеличение времени выдержки до 2 часов не сказалось на качестве сращивания волокон.

Можно предположить, что этой температуры недостаточно для развития процессов фазовых и структурных превращений, а также диффузии в материале. Также возможно, что при данной температуре еще не происходит активного растворения окисных поверхностных пленок, блокирующих процессы взаимной диффузии. Повышение температуры до 850°C значительно улучшило качество сварки, и в зоне контакта волокон можно уже наблюдать отсутствие ярко выраженной границы раздела. В отдельных местах на границах остаются мелкие поры. Сращивание при 900°C способствовало прохождению активных рекристаллизационных процессов в материале волокон, и это способствовало образованию в зоне контакта новых общих зерен, принадлежащих контактирующим волокнам.

Высокое качество сварки наблюдается при 950°C . В зоне контакта образовались новые крупные рекристаллизованные зерна. Там, где волокна контактировали по протяженной площади, можно наблюдать полное их “слияние”, в результате чего в отдельных случаях вместо двух контактирующих волокон можно наблюдать утолщённое волокно двойной толщины. Причиной наблюдаемых в некоторых случаях крупных пор является, по всей видимости, сложная геометрия волокон, сформировавшаяся при прессовании в виде арок. Такие арки не “зарастают” даже при высоких температурах и участвуют в формировании порового пространства материала. Аналогичный характер формирования структуры спеченных образцов наблюдается и при 1000°C . Можно

выделить три температурные области диффузионной сварки, оказывающих различное влияние на формирование структуры пористого материала. При относительно низких температурах (ниже 850°C) структура волокон практически не изменяется по сравнению с исходным волокном. Происходят некоторые процессы, связанные со снижением дефектности кристаллической решетки волокон, полученных высокоскоростным затвердеванием расплава. В местах контакта отдельных волокон не наблюдается заметных структурных изменений. В интервале температур 850-950°C происходит частичная или полная $\alpha \leftrightarrow \beta$ перекристаллизация, сопровождающаяся формированием новых зерен, которые на границе контакта волокон становятся общими. При более высоких температурах диффузионной сварки помимо указанных выше процессов происходит интенсивный рост зерна, приводящий к увеличению площади контакта волокон за счет формирования крупных общих зерен и гетеродиффузии.

Наблюдаемое изменение структуры образцов ПОМ должно существенным образом сказываться на их механических характеристиках. Однако стандартизованных методов определения механических свойств высокопористых материалов нет. Поэтому необходимо определить схему испытаний и показатели, которые в достаточной степени будут определять характеристики работоспособности ПОМ.

На основании литературных данных был проведен анализ условий работы различных имплантатов, которые можно изготовить из исследуемых типов полуфабрикатов ПОМ и для определения их механических свойств были выбраны следующие схемы испытания:

- 1) Для прутков (цилиндрические образцы) – испытания на сжатие и изгиб.

В связи с тем, что изделия, изготавливаемые из прутков ПОМ (кейджи, аугменты, протезы тел позвонков и т.д.), при использовании по целевому назначению, в основном испытывают сжимающие нагрузки, а также, в связи со спецификой использования, склонны к изгибающим нагрузкам, для исследований механических характеристик на цилиндрических образцах были выбраны испытания на одноосное сжатие и консольный изгиб.

2) Для листов (пластины) – испытания на растяжение и изгиб.

Изделия из листовых полуфабрикатов (серкляж, чехлы для эндопротезов и т.п.), по своему функциональному назначению, как правило, испытывают растягивающие нагрузки и, при этом, могут работать на изгиб. Поэтому для них были выбраны испытания на одноосное растяжение и трехточечный изгиб.

Для проведения испытаний были сделаны цилиндрические и плоские образцы с пористостью ~65%, полученные диффузионной сваркой при 1000°C в течение часа с начальным давлением 0,01 Мпа. Результат испытания цилиндрического образца на консольный изгиб приведен на рисунке 4.6. Можно отметить, что кривая нагружения при изгибе ПОМ характеризуется тремя ярко выраженными участками. На первом наблюдается линейная зависимость между усилием деформации и прогибом образца, характеризующая упругую область работы материала. При дальнейшей деформации происходит более замедленный рост усилий, определяющий пластическую деформацию образца. Третья стадия характеризуется значительной неравномерностью изменения нагрузки, выражающейся в «пикообразности» кривой. На этой стадии, по-видимому, происходит разрыв отдельных волокон и их контактов, после которого нагрузка частично релаксирует. Однако нарушение целостности образца не происходит еще долгое время. Только при значительных деформациях образец «распадается» на фрагменты. При этом некоторая часть волокон по-прежнему соединяет эти фрагменты. Для характеристики такого механического поведения ПОМ при консольном изгибе можно использовать:

- σ_T , [МПа] – напряжения текучести ПОМ, определяемые по отклонению от линейной зависимости напряжения – деформация при испытаниях на изгиб.

- σ_{max} , [МПа] – максимальный уровень напряжений при деформации изгибом ПОМ.

- f , (мм) – прогиб образцов при максимальных напряжениях при изгибе.

- $\delta_{пр}$, (%) – относительная предельная деформация при разрушении или катастрофической потере формы образцов при растяжении и изгибе.

- k , [МПа, н/мм] – жесткость материала или образцов при деформации изгибом на участке линейной зависимости напряжения-деформация.

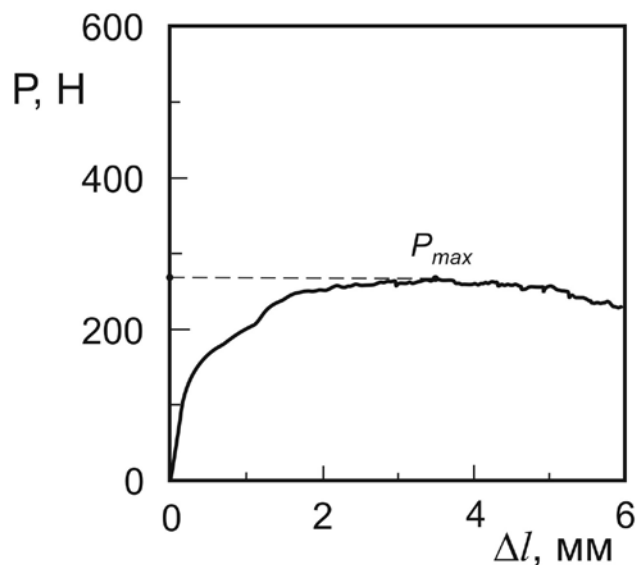


Рисунок 4.6– Типичная диаграмма нагружения образцов в виде цилиндра из волокна ВТ1-0, диффузионно сваренного при 1000°С при испытании на изгиб

Исследования влияния пористости на механические свойства ПОМ проводили на цилиндрических образцах с пористостью 55 и 62%, полученных диффузионной сваркой при 1000°С в течение часа с начальным давлением 0,01 Мпа. Анализ этих результатов показывает, что прочностные свойства пруткового материала увеличиваются с уменьшением пористости (таблица 4.1). Максимальная прочность материала подчиняется уравнению $\sigma_{\text{экр}} = \sigma_{\text{max}} / (1 - \Pi)^2$ и составляет примерно 150 МПа после диффузионной сварки при температуре 1000°С.

Таблица 4.1 - Механические свойства цилиндрических образцов ПОМ при изгибе (диффузионная сварка при 1000°С, 1ч, $p_H = 0,01$ МПа)

№ п/п	Пористость, %	Механические характеристики	
		Максимальная прочность, σ_{max} , МПа	Прогиб при максимальной нагрузке f_{max} , мм
2	62	21,5	3,0
3	55	32,0	2,0

Результаты испытаний плоских образцов на трехточечный изгиб приведены на рисунке 4.7. Отличительной чертой этих диаграмм является наличие микропиков на кривых, свидетельствующих о дискретном характере разрушения волоконных образцов.

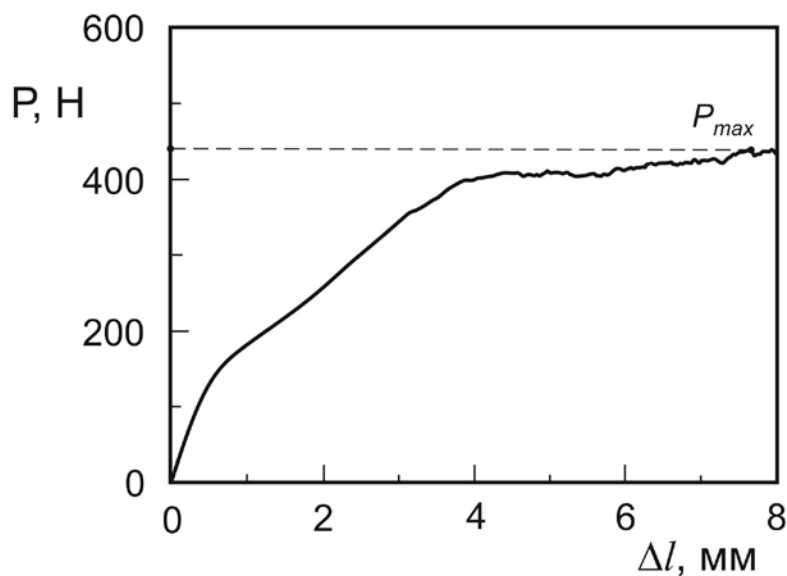


Рисунок 4.7 - Типичная диаграмма нагружения ПОМ образцов в виде пластин волокна ВТ1-0, сваренных при 1000 °С, 1 час при испытании на изгиб

Для плоских образцов можно выделить участки упругой работоспособности, упруго-пластической деформации, приводящей к проявлению максимальной прочности образцов, и стадию снижения нагрузки при последовательном разрыве отдельных волокон, приводящем к «разрушению» образцов (рисунок 4.8).



а)



б)



в)

Рисунок 4.8 – Внешний вид образцов листового ПОМ до (а) и после (б, в) испытаний на трехточечный изгиб

При испытании плоских образцов ПОМ определяли те же механические характеристики, что и для цилиндрических:

- σ_T , [МПа] – напряжения текучести ПОМ, определяемые по отклонению от линейной зависимости напряжения – деформация.

- σ_{max} , [МПа] – максимальный уровень напряжений при деформации изгибом ПОМ материала.

- f , (мм) – прогиб образцов при максимальных напряжениях при изгибе.

- $\delta_{пр}$, (%) – относительная предельная деформация при разрушении или катастрофической потере формы образцов при изгибе.

- k , [МПа, н/мм] – жесткость материала или образцов при деформации изгибом на участке линейной зависимости напряжения-деформация.

Влияние пористости (52-78%) плоских образцов, полученных ДС при 1000°С в течение часа, с начальным давлением 0,01 Мпа, проявляется в том, что чем она выше, тем ниже напряжения, характеризующие переход от одного участка кривой нагружения к другому. При этом прогибы образцов, соответствующие этим нагрузкам, наоборот возрастают (таблица 4.2).

Таблица 4.2 - Механические характеристики плоских образцов ПОМ при изгибе (диффузионная сварка при 1000°С, ТВО – при 850°С)

№ п/п	Пористость образцов, %	σ_T , МПа	σ_{max} , МПа	f_{max} , мм
1	78	25	95	4,0
2	68	80	210	4,0
3	52	210	405	2,5

Эквивалентная прочность плоских образцов ($\sigma_{эkv}$), определяемая по формуле

$$\sigma_{эkv} = \sigma_{max} / (1 - P)^2, \text{ достаточно близка и составляет около } 2000 \text{ МПа при изгибе.}$$

На следующем этапе было исследовано влияние режимов диффузионной сварки на механические характеристики образцов ПОМ. Для этого была

изготовлена серия цилиндрических и плоских образцов, пористость которых варьировалась в пределах 59-68%. Диффузионная сварка проводилась в интервале температур 800-1000°C, с шагом в 50°C, время выдержки составляло 1 час (для t=800°C также использовалось $\tau_b=2$ ч), начальное давление 0,01 Мпа. Результаты исследования приведены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 - Механические характеристики диффузионно сваренных образцов ПОМ при испытаниях на изгиб.

№ п/п	Тип образцов	Температура сварки, °С	Время сварки, ч	Объемная пористость, %	Усилие разрушения, Н	Прогиб до разрушения, мм
1	пластина	800	1	63	210	4,5
2		800	2	61	240	4,8
3		850	1	65	275	4,6
4		900	1	59	290	4,0
5		950	1	65	360	3,8
6		1000	1	68	380	3,2
7	цилиндр	800	1	66	75	4,0
8		800	2	62	85	4,1
9		850	1	59	110	4,2
10		900	1	61	195	4,0
11		950	1	63	340	3,1
12		1000	1	55	395	1,8

Можно отметить, что с повышением температуры диффузионной сварки, как для пластин, так и для цилиндрических образцов наблюдается увеличение усилия разрушения. Прогиб образцов до разрушения увеличивается с ростом температуры диффузионной сварки до 850°C, а затем снижается. При более длительной выдержке образцов при 800°C усилия разрушения и прогиб незначительно повышаются. Такие закономерности изменения механических

характеристик связано с преобразованием структуры ПОМ. Так повышение температуры диффузионной сварки наиболее значительно сказывается выше точки A_{c3} , когда фазовая перекристаллизация способствует формированию в месте контакта общих для волокон зерен, что приводит к значительному росту прочностных характеристик. В то же время, интенсивный рост зерен вызывает снижение пластичности материала. Поэтому для обеспечения комплекса характеристик работоспособности ПОМ для использования в медицине в качестве имплантатов необходимо оптимизировать режимы диффузионной сварки. В первом приближении температура сварки должна быть вблизи температуры A_{c3} ($\sim 900^\circ\text{C}$). Кроме того, повышение комплекса механических характеристик материала возможно за счет применения дополнительной обработки сварных образцов ПОМ, например, с использованием водородной технологии [78].

Механическое поведение ПОМ при растяжении характеризуется многочисленными перегибами и сбросами напряжений на кривой нагружения и широким разбросом показателей прочности и пластичности (рисунок 4.9). Это обусловлено как сложной схемой деформации фрагментов волокон в поровом пространстве материала, так и разрушением отдельных контактов волокон не сопровождающимся потерей геометрии образца в макро масштабе. Только при значительных деформациях (более 5%) наблюдается ее локализация в объеме образца, появление свободных концов волокон (образец «распушается»), хотя фрагментации ПОМ не происходит (рисунок 4.10).

Кривые деформации растяжения можно разделить на несколько участков. На первом наблюдается линейное возрастание нагрузки от удлинения, характерное для упругого поведения материала. Этот участок ограничивается усилием текучести и отвечающим ему упругим удлинением. На этом участке, отвечающем области работоспособности ПОМ, жесткость меняется в широком интервале от 5 до 12 ГПа. Это, по-видимому, определяется укладкой волокон в материале, которая имеет достаточно широкий разброс.

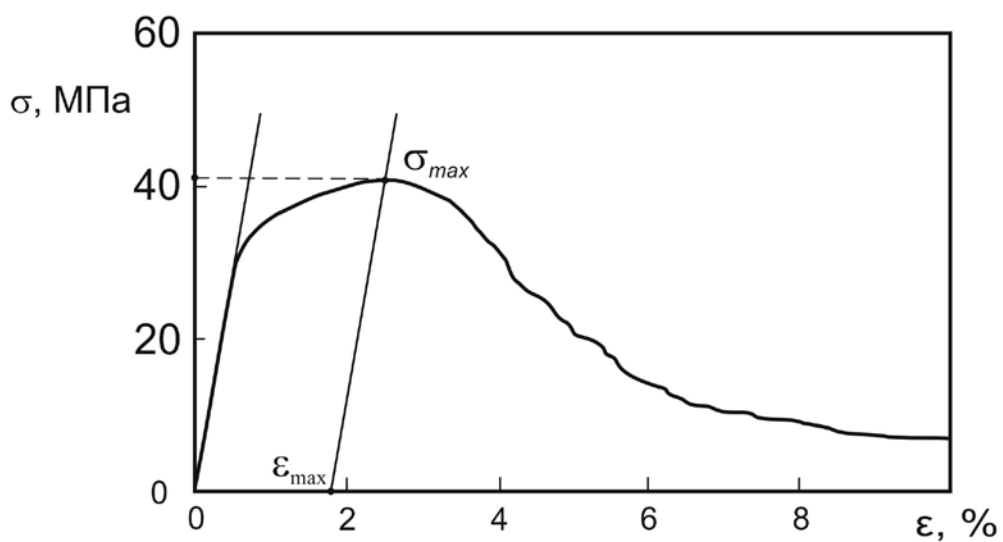
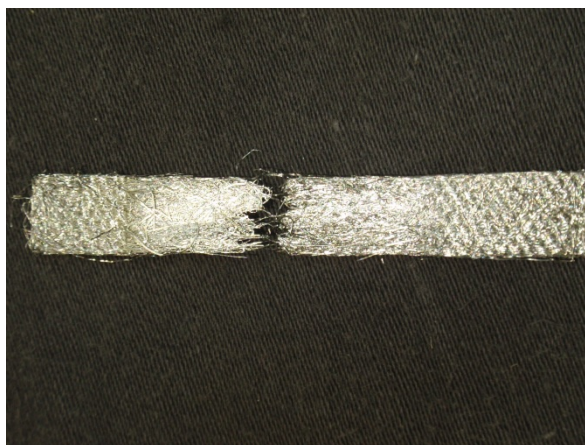


Рисунок 4.9 – Диаграмма растяжения плоского образца ПОМ после диффузионной сварки при 900°C в течение 1 часа



а)



б)

Рисунок 4.10 – Внешний вид образцов листового ПОМ после испытаний на растяжение

В то же время уровень жесткости отвечает заданному уровню, соответствующему диапазону изменения модуля упругости спонгиозной и кортикальной кости.

При дальнейшей деформации происходит замедление возрастания нагрузки, которая завершается формированием ярко выраженного максимума. Этот максимум используется для расчета σ_{\max} и δ_{\max} . На третьем участке деформации происходит снижение нагрузки. Это снижение носит «скачкообразный» характер, определяемый разрывом отдельных волокон материала. Полного разрушения образца может не происходить даже при больших удлинениях. Однако катастрофическое нарушение его формы можно оценить для расчета предельной деформации ($\sigma_{\text{пр}}$).

Таким образом при испытании на растяжение плоских экспериментальных образцов ПОМ определяли следующие механические характеристики:

- σ_T , [МПа] – напряжения текучести ПОМ, определяемые по отклонению от линейной зависимости напряжения – деформация.

- σ_{\max} , [МПа] – максимальный уровень напряжений при деформации растяжением ПОМ материала.

- δ_{\max} , (%) – относительная деформация при максимальных напряжениях при растяжении.

- $\delta_{\text{пр}}$, (%) – относительная предельная деформация при разрушении или катастрофической потере формы образцов при растяжении.

- k , [МПа, н/мм] – жесткость материала или образцов при деформации растяжением на участке линейной зависимости напряжения-деформация.

Исследование механических характеристик при растяжении проводили на плоских образцах ПОМ с пористостью $50 \pm 2\%$, полученных диффузионной сваркой при температурах 850, 900 и 950°C, с выдержкой в течение часа при начальном давлении 0,01 МПа (таблица 4.4).

Таблица 4.4 - Влияние температуры диффузионной сварки на механические характеристики при растяжении листового ПОМ

Температура диффузионной сварки, °С	Механические характеристики		
	Максимальная прочность σ_{\max} , МПа	Относительное удлинение δ , %	
		при максимальной прочности, δ_{\max}	при разрушении, $\delta_{\text{пр}}$
850	25,6±13,3	2,6±0,8	13,5±1,5
900	45,0±5,0	2,2±0,5	7,5±1,5
950	48,5±5,5	1,5±0,3	7,5±1,0

Максимальная прочность образцов возрастает с ростом температуры диффузионной сварки, а относительное удлинение при этой прочности и удлинение при потере геометрии образца - снижается. Необходимо отметить, что при температуре сварки 850°С наблюдается наиболее значительный разброс значений механических характеристик, что свидетельствует о недостаточной прочности контактов волокон. Увеличение температуры диффузионной сварки до 900°С значительно увеличивает максимальную прочность. При этом пластичность образцов снижается. Дальнейшее увеличение температуры диффузионной сварки дает небольшой прирост по прочности и снижает относительное удлинение (δ) в 1,5 раза. Это подтверждает обнаруженную ранее закономерность, показывающую, что оптимальной температурой диффузионной сварки является температура, наиболее близкая к A_{c3} исходного материала. Для сплава ВТ1-0 она составляет 900°С. ($A_{c3}=890^{\circ}\text{C}$). При этой температуре достаточно высока диффузия титана, дополнительно ускоренная протеканием полиморфного превращения, в то же время интенсивного роста зерна еще не происходит.

При испытаниях цилиндрических образцов на сжатие заметных признаков разрушения на образцах не наблюдали, об их механических характеристиках судили по напряжениям текучести (предел пропорциональности на кривых

деформации). Обсуждение результатов эксперимента будет приведено далее (см. рисунок 4.18).

4.2 Исследование влияния режимов ТВО на структуру и механические характеристики ПОМ

На первом этапе исследование влияния режимов ТВО проводили на образцах с объемной пористостью 50 – 60%, полученных диффузионной сваркой при температуре 850°C. Насыщение водородом проводили при 750°C до концентрации 0,8% водорода или при 650°C до концентрации 0,6%.

В образцах после наводороживания структура была представлена α -фазой и гидридом. Более низкая температура наводороживания обеспечивала меньший размер исходного β -превращенного зерна и толщину α -пластин.

В образцах, содержащих 0,6% водорода, в структуре сохранялись пластины исходной (первичной) α -фазы, не претерпевшей $\alpha \rightarrow \beta$ – превращение в процессе наводороживания.

Вакуумный отжиг водородсодержащих образцов осуществлялся в интервале температур 750° – 650°C. Ограничение температуры вакуумного отжига сверху было связано с желанием ограничить интенсивный рост зерна материала в процессе его выдержки в β -области. Температуры вакуумного отжига ниже 650°C не рассматривались из-за слишком длительного процесса удаления водорода до концентрации менее 0,01%, ускорению которого препятствует наличие на поверхности титана плотной окисной пленки со структурой анатаза. Преобразование этой пленки в брукит или рутил с пористой структурой, проницаемой для водорода, происходит при температурах выше 550° – 600°C. Время выдержки при вакуумном отжиге подбирали так, чтобы обеспечить удаление водорода до безопасной с точки зрения «водородной хрупкости» концентрации, которая для технически чистого титана должна быть меньше 0,01%. Поэтому при высокой температуре вакуумного отжига (750°C) время выдержки составляло 1 час. По мере снижения температуры до 700° и 650°C время выдержки увеличивалось до 1,5 и 2 часов, соответственно.

Исследование структуры образцов ПОМ после вакуумного отжига показало (рисунок 4.11), что она зависит, в основном, от температуры, при которой он проводился.

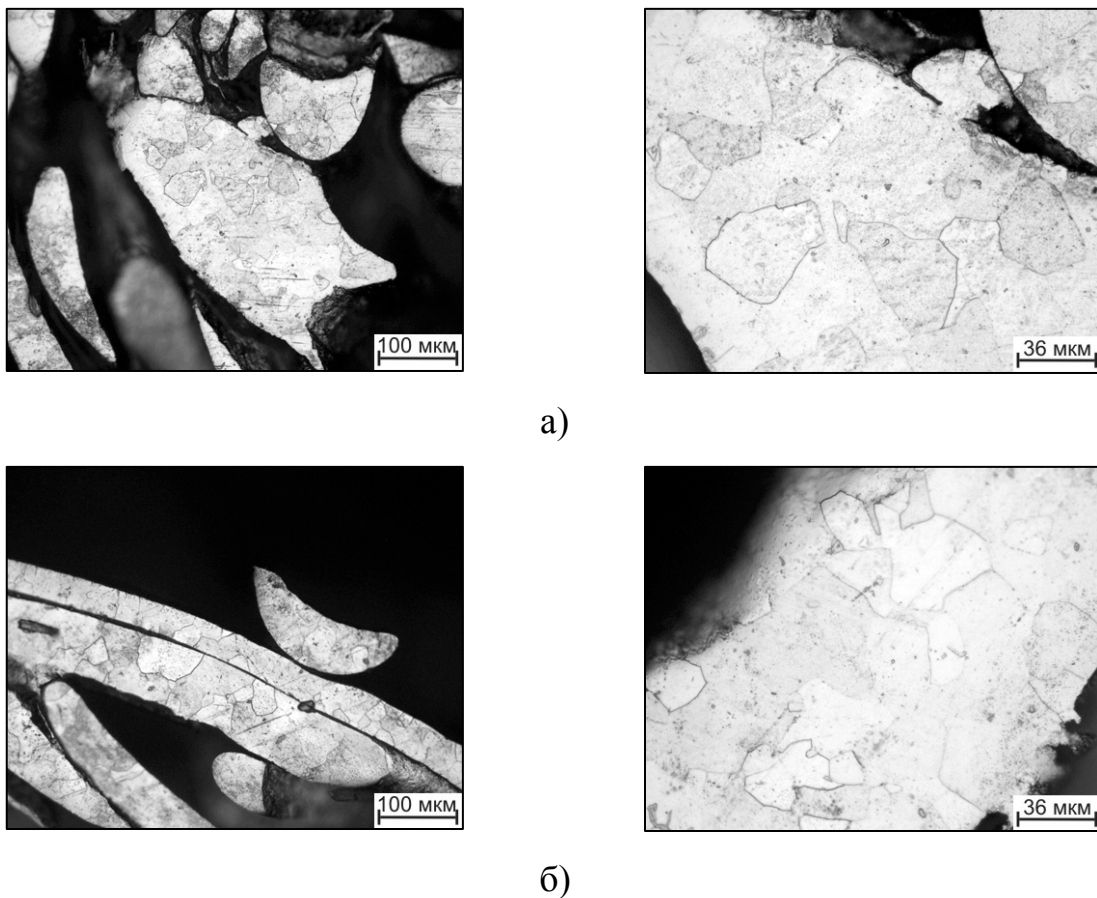


Рисунок 4.11 - Микроструктура образцов ПОМ после наводороживания при 750°C до 0,8% водорода (а) и 650°C до 0,6% водорода (б) и вакуумного отжига при 750°C в течение 1 часа

Так после отжига при температуре 750°C, независимо от режимов наводороживания, волокна материала имеют структуру крупных равноосных зерен α -фазы. Необходимо отметить, что на контактах волокон наблюдается формирование общих зерен, приводящее к исчезновению границ волокон.

При температуре вакуумного отжига 650°C (рисунок 4.12) α -фаза имеет морфологию пластин, расположенных в пределах зерна «превращенной» β -фазы. Толщина пластин неравномерная и изменяется как от одного β -зерна к другому, так и в пределах одного и того же зерна.

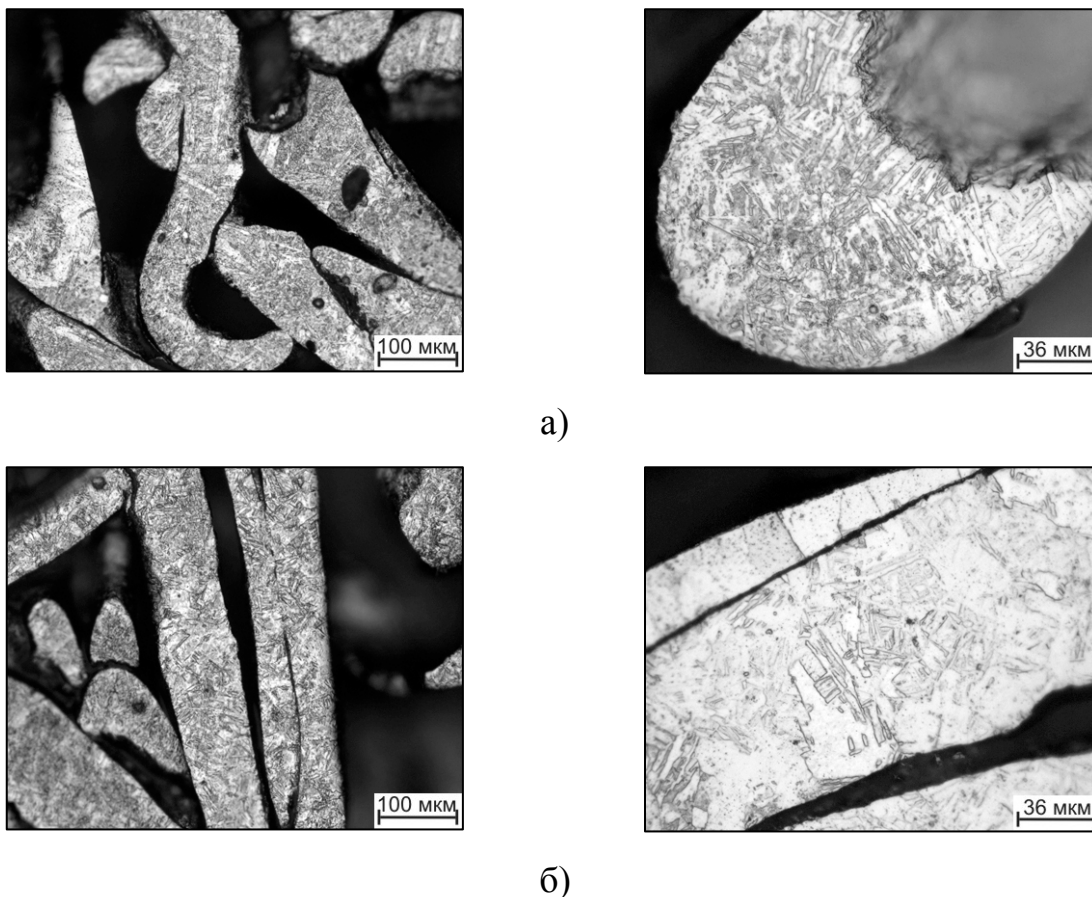


Рисунок 4.12 - Микроструктура образцов ПОМ после наводороживания при 750°С до 0,8% водорода (а) и 650°С до 0,6% водорода (б) и вакуумного отжига при 650°С в течение 2 часов

Вакуумный отжиг при температуре 700°С приводит к формированию промежуточной структуры, состоящей как из равноосных α -зерен, так и пластин α -фазы в пределах «превращенного» β -зерна (рисунок 4.13).

Следует также отметить, что структура волокон в приповерхностном слое образцов ПОМ представлена, в основном, крупными равноосными зернами α -фазы, а пластинчатая структура превалирует в срединных слоях образцов.

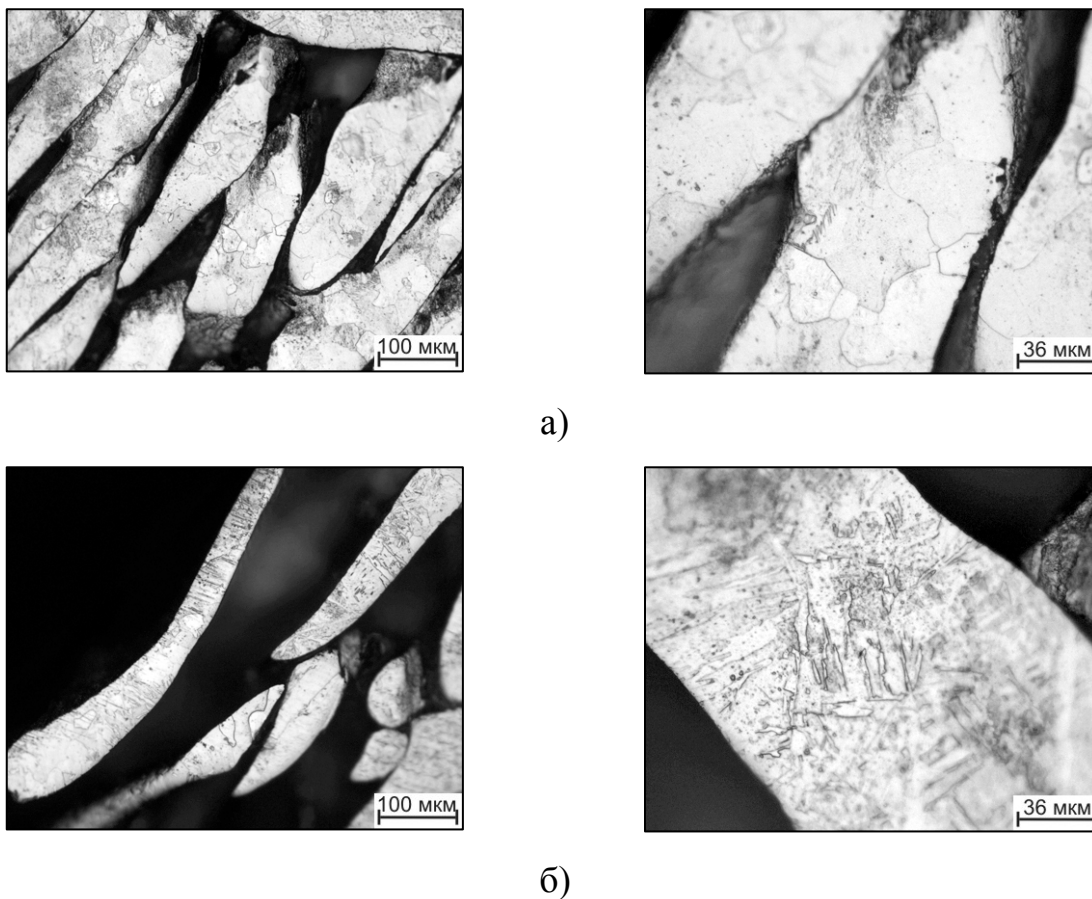


Рисунок 4.13 - Микроструктура образцов ПОМ после наводороживания при 750°С до 0,8% водорода (а) и 650°С до 0,6% водорода (б) и вакуумного отжига при 700°С в течение 1,5 часа

Рентгеноструктурный анализ образцов ПОМ после вакуумного отжига показал, что фазовый состав представлен α -фазой, период кристаллической решетки которой и полуширина дифракционных максимумов практически не зависят от режимов вакуумного отжига и исходной концентрации водорода (таблица 4.5).

Таблица 4.5 – Влияние исходной концентрации водорода и температуры вакуумного отжига на период кристаллической решетки и полуширину дифракционного максимума α -фазы образцов ПОМ

№ режима	Исходная концентрация водорода, % по массе	Температура вакуумного отжига, °С	Период а кристаллической решетки α -фазы, нм	Полуширина дифракционного максимума (110) α -фазы, рад.
1	0,8	750	2,9508	0,0073
2	0,8	700	2,9438	0,0073
3	0,8	650	2,9452	0,0073
4	0,6	750	2,9508	0,0073
5	0,6	700	2,9480	0,0073
6	0,6	650	2,9480	0,0073

Проведенные исследования структуры образцов ПОМ после вакуумного отжига позволяют сделать следующие предположения о процессах структурообразования в них при удалении водорода. Исходная структура образцов после наводороживания представлена крупными пластинами α -фазы, между которыми находится эвтектоидная механическая смесь из мелкодисперсных пластин α -фазы и δ -гидрида. В процессе нагрева в вакууме до температур 450° – 550°С, когда на поверхности образцов сохраняется плотная окисная пленка со структурой анатаза, удаления водорода практически не происходит. При этом в структуре образцов развивается обратное эвтектоидное превращение, в процессе которого мелкодисперсная смесь α -пластин и гидрида превращается в β -фазу.

По мере дальнейшего нагрева одновременно развиваются два процесса, влияющие на структуру материала. Первый заключается в переходе α -фазы в β -фазу согласно диаграмме состояния Ti – H. Второй процесс состоит в удалении водорода из материала, в результате чего β -фаза теряет стабильность и переходит

в α -фазу. При относительно невысоких температурах (300° - 500°C) удаление водорода происходит медленно и сдерживается плотной окисной пленкой на поверхности волокон, поэтому превалирует первый процесс и количество α -фазы снижается. При более высоких температурах, когда окисная пленка со структурой анатаза меняется на брукит и рутил, а подвижность атомов водорода в металле становится очень высокой, происходит интенсивное удаление водорода из материала. В структурообразовании материала начинает превалировать второй процесс, сопровождающийся образованием α -фазы. В результате полного удаления водорода ($<0,01\%$) в материале формируется 100% α -фазы, морфология которой зависит от предыстории ее формирования на стадии нагрева при вакуумном отжиге. В том случае, если вакуумный отжиг происходит при высоких температурах (750°C и более) и скорость нагрева достаточна, то $\alpha \rightarrow \beta$ – превращение успевает закончиться прежде, чем обезводороживание материала стимулирует $\beta \rightarrow \alpha$ – превращение. В результате этого α -фаза образуется из β -фазы, которая перед этим была в однофазном состоянии и имела структуру крупных равноосных зерен. Поэтому образующаяся из нее α -фаза наследует морфологию β -фазы и также представлена крупными равноосными зернами.

Когда вакуумный отжиг происходит при относительно низких температурах (650°C и ниже), развиваемое при нагреве $\alpha \rightarrow \beta$ – превращение не успевает протекать до конца и постепенное удаление водорода начинает активировать $\beta \rightarrow \alpha$ – превращение. В результате этого α -пластины, существовавшие в исходном наводороженном состоянии, сохраняются и определяют пластинчатую морфологию формирующейся α -структуры.

При вакуумном отжиге в интервале температур 650° – 750°C структурообразование определяется соотношением различных факторов, влияющих на указанные выше процессы. Увеличение длительности перерыва между наводороживанием и вакуумным отжигом, в процессе которого формируется плотная окисная пленка, затрудняющая удаление водорода, повышение скорости нагрева при достижении температуры отжига должны способствовать образованию крупных равноосных α -зерен. Снижение

концентрации водорода в исходном материале приводит к повышению температур $\alpha \rightarrow \beta$ – превращения, в результате чего пластинчатая α -фаза сохраняется до более высоких температур вакуумного отжига. Это, в частности, объясняет тот факт, что образцы, наводороженные до 0,8 % водорода, после вакуумного отжига при 700°C имеют структуру равноосных α -зерен, а наводороженные до 0,6% – пластинчатую.

Также необходимо отметить неоднородность морфологии α -фазы в пределах одного образца. Это может быть связано как с неравномерностью распределения водорода по волокнам материала, так и его неоднородным удалением в процессе вакуумного отжига.

Проведенные исследования влияния вакуумного отжига на структуру образцов ПОМ показали, что необходим учет множества технологических параметров обработки для обеспечения регламентированной структуры материала, а соответственно, и его механических характеристик. Поэтому на следующем этапе работы для определения механических характеристик ПОМ материала были выбраны два режима вакуумного отжига, которые позволяют достаточно уверенно получить α -фазу с различной морфологией: 750°C, выдержка 1 час – крупную равноосную, 650°C, выдержка 2 часа – пластинчатую.

Была изготовлена серия цилиндрических и плоских образцов, пористость которых варьировалась в пределах 58-65%. Диффузионная сварка проводилась в интервале температур 800-1000°C, с шагом в 50°C, время выдержки составляло 1 час (для $t=800^\circ\text{C}$ также использовалось $\tau_{\text{в}}=2\text{ч}$), использовалось начальное давление 0,01 Мпа.

Диффузионно сваренные цилиндрические и плоские образцы подвергали термоводородной обработке, которая разбивалась на два этапа. На первом этапе образцы наводороживали термодиффузионным методом. Для этого их нагревали в вакууме до температуры обработки 650° или 750°C и выдерживали в течение 20 минут. После этого в камеру печи с образцами вводили водород, который получали термическим разложением гидрида в другой печи. Объем отбираемого

водорода определяли в зависимости от требуемой концентрации в материале с превышением в 2 раза для создания необходимого избыточного давления.

После поглощения требуемого объема водорода его доступ в камеру печи с образцами перекрывали. Образцы выдерживали в течение часа для более равномерного распределения водорода в объеме материала и охлаждали с печью до нормальной температуры.

На втором этапе наводороженные образцы подвергали вакуумному отжигу. Перерыв между наводороживанием и вакуумным отжигом ограничивали одними сутками. Вакуумный отжиг проводили по двум режимам: 750°C, 1 час и 650°C, 2 часа.

Для листовых и прутковых образцов ПОМ после ТВО наблюдается сохранение основных тенденций взаимосвязи механических свойств с температурой сварки, характерных для диффузионно сваренных образцов. Однако необходимо отметить некоторые изменения и их роль в формировании уровня механических характеристик ПОМ. Во-первых, отмечается повышение как прочностных, так и пластических характеристик ПОМ после ТВО. Уровень этого повышения определяется режимами предварительной диффузионной сварки образцов. Так при более низких температурах диффузионной сварки происходит наибольшее увеличение прочности листовых образцов, но для цилиндрических эта прочность повышается незначительно (таблица 4.6)

По мере роста температуры диффузионной сварки свыше 900°C прирост прочности для пластин начинает снижаться, а для цилиндрических образцов – увеличиваться. Такое влияние ТВО на образцы разных полуфабрикатов, по-видимому, связано с особенностями взаимодействия волокон материала еще на стадии прессования и диффузионной сварки. У листовых образцов поры ориентированы своими осями в направлении, перпендикулярном плоскости листа, в то время как в направлениях плоскости листа пористость незначительна.

Таблица 4.6 – Влияние режимов диффузионной сварки на прочность и пластичность образцов ПОМ, подвергнутых ТВО (наводороживание при 750°С до 0,8% водорода, вакуумный отжиг при 750°С в течение 1 часа) при испытании на изгиб

№ п/п	Тип образца	Температура сварки, °С	Время сварки, ч	Объемная пористость, %	Усилие разрушения, Н	Прогиб до разрушения, мм
1	пластина	800	1	62	330	4,6
2		800	2	64	340	5,0
3		850	1	63	390	5,2
4		900	1	62	420	5,5
5		950	1	61	400	4,5
6		1000	1	65	390	3,8
7	цилиндр	800	1	64	105	4,8
8		800	2	63	110	4,9
9		850	1	61	130	6,0
10		900	1	60	310	5,8
11		950	1	62	420	4,0
12		1000	1	58	650	3,2

Это обуславливает высокую плотность укладки волокон вдоль нормали листа и высокую площадь их контакта. Поэтому при ТВО преобразование структуры на границе контакта обеспечивает значительный прирост прочности. Причем чем ниже была начальная прочность образца после диффузионной сварки из-за отсутствия физико-химического контакта между волокнами, тем больше увеличение прочности после преобразования механического контакта в физико-химический в процессе ТВО.

При высоких температурах диффузионной сварки пластин контакт волокон, в основном, уже носит физико-химический характер, поэтому ТВО не дает значительного увеличения прочности

В цилиндрических образцах вследствие большого размера в направлении оси прессования образца и приложения усилий в процессе диффузионной сварки, поры имеют хаотичную ориентировку. Вследствие этого контакты волокон менее регулярны и после прессования и диффузионной сварки носят, в основном, характер механического взаимодействия.

После ТВО часть контактов становятся физико-химическими, причем, чем выше температура диффузионной сварки, тем больше площадь контакта (отдельных волокон), а соответственно, больше доля физико-химических контактов после ТВО. Поэтому с увеличением температуры диффузионной сварки увеличивается степень упрочнения пруткового образца ПОМ.

Максимальная прочность достигается после сварки образца при 1000°C. В то же время, зависимость пластичности образца от температуры диффузионной сварки в состоянии после ТВО носит экстремальный характер. Максимальное удлинение при разрушении наблюдается после диффузионной сварки при 850 – 900°C. Это, по-видимому связано с тем, что с повышением температуры диффузионной сварки, с одной стороны, повышается площадь физико-химического контакта волокон, а с другой стороны, происходит огрубление структуры, выражающееся в интенсивном увеличении размера «превращенного» β -зерна. Первый процесс вызывает рост пластичности, а второй – ее снижение. Оптимальные условия обработки обеспечиваются в том случае, когда температура диффузионной сварки не превышает температуру A_{c3} сплава ВТ1-0 более, чем на 30°C. В то же время при более низкой температуре сварки не обеспечивается достаточная прочность материала. Поэтому температурный интервал диффузионной сварки $A_{c3} \pm 30^\circ\text{C}$ (850°-930°C) можно считать оптимальным.

В то же время последующая термоводородная обработка должна обеспечивать преобразование структуры для повышения доли физико-химического контакта волокон и сохранения размера «превращенного» β -зерна [63]. Это достигается ограничением сверху температур наводороживающего и вакуумного отжига.

Целесообразно ограничить температуру обработки наводороженного материала 750°C , когда рост β -зерна происходит незначительно.

Для обеспечения наиболее полной фазовой перекристаллизации при этих температурах количество вводимого водорода должно быть в пределах 0,6 – 0,8% (по массе).

Режимы вакуумного отжига на последней стадии термоводородной обработки также оказывают влияние на конечный комплекс механических характеристик ПОМ. Так сравнение кривых деформации прутковых образцов после испытания на изгиб, диффузионно сваренных при 850°C и подвергнутых наводороживанию при 750°C до 0,8%Н, показывают (рисунок 4.14), что после вакуумного отжига при 750°C в течение 1 часа наблюдается незначительное повышение прочности (примерно на 15% по сравнению с материалом, не прошедшим ТВО).

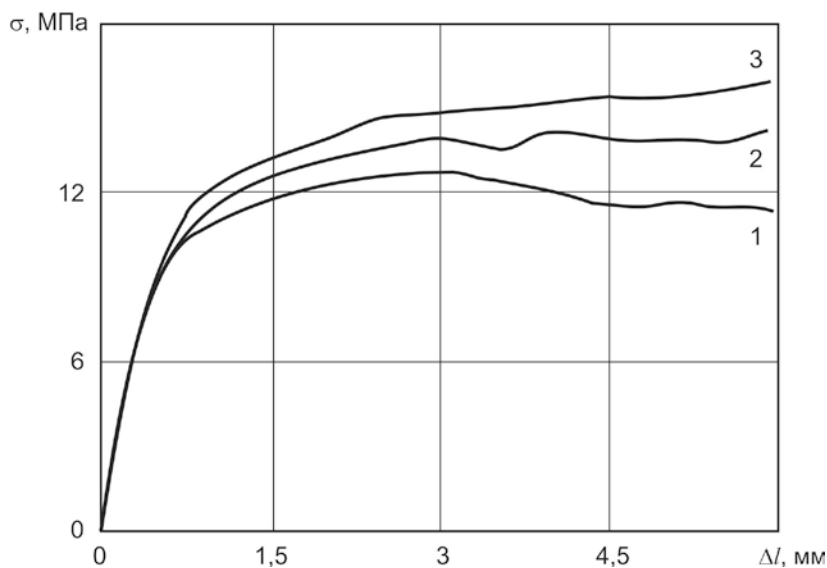


Рисунок 4.14 – Кривые нагружения образцов ПОМ при испытании на изгиб после диффузионной сварки при 850°C (1) и термоводородной обработки после наводороживания при 750°C до 0,8% и вакуумного отжига при 750°C в течение 1 часа (2) и при 650°C в течение 2 часов (3)

В том случае, если вакуумный отжиг проводился при 650°C в течение 2 часов, аналогичное повышение прочности происходит на 30%. Это можно объяснить изменением морфологии формирующейся в результате ТВО α -фазы:

при высоких температурах отжига α -фаза имеет структуру крупных равноосных зерен, а при низких – пластинчатую.

Чем ниже температура вакуумного отжига, тем меньше размеры пластин α -фазы и выше прочность материала.

Также необходимо отметить изменение пластичности образцов. Так для образцов ПОМ после диффузионной сварки максимальное усилие наблюдается после деформации до 3 мм и далее снижается.

Для образцов, подвергнутых ТВО при деформации до 6 мм, происходит рост усилий. Это косвенно свидетельствует о том, что после ТВО часть механических контактов волокон преобразовалась в физико-химические. Поэтому, несмотря на разрушение на первых стадиях деформации механических контактов, общую пластичность ПОМ после ТВО определяют именно физико-химические контакты, разрушение которых происходит только при больших деформациях и усилиях.

В целом, можно сделать заключение, что применение ТВО цилиндрических образцов позволяет повысить весь комплекс механических характеристик ПОМ. Применение ТВО при 750°C увеличивает эквивалентную прочность со 150 до 170 МПа. Жесткость образцов как с ТВО, так и без, составляет около 10 ГПа, что соответствует требованиям к материалу.

Для уточнения влияния режимов ТВО на механические характеристики ПМ была проведена дополнительная серия испытаний на сжатие и изгиб образцов, диффузионно сваренных при 850°C, различающихся температурой наводороживания и дегазации. В первом случае обе стадии обработки проводили при 750°C (как на первой серии образцов), а во втором – при 650°C.

Полученные результаты (рисунок 4.15, таблица 4.7) показывают, что применение ТВО, включающей наводороживание и вакуумный отжиг при температуре 750°C, несущественно изменяет характеристики образцов, диффузионно сваренных при температуре 850°C. Максимальный прогиб образцов после ТВО даже несколько снижается. Это, по-видимому, связано с тем, что в процессе наводороживания структура образцов претерпевает превращение в β -фазу, зерна которой растут в

процессе выдержки в β -области. При последующем обезводороживании при вакуумном отжиге размеры β -зерен наследует α -фаза, что приводит к снижению ее пластичности по сравнению с исходной мелкозернистой структурой.

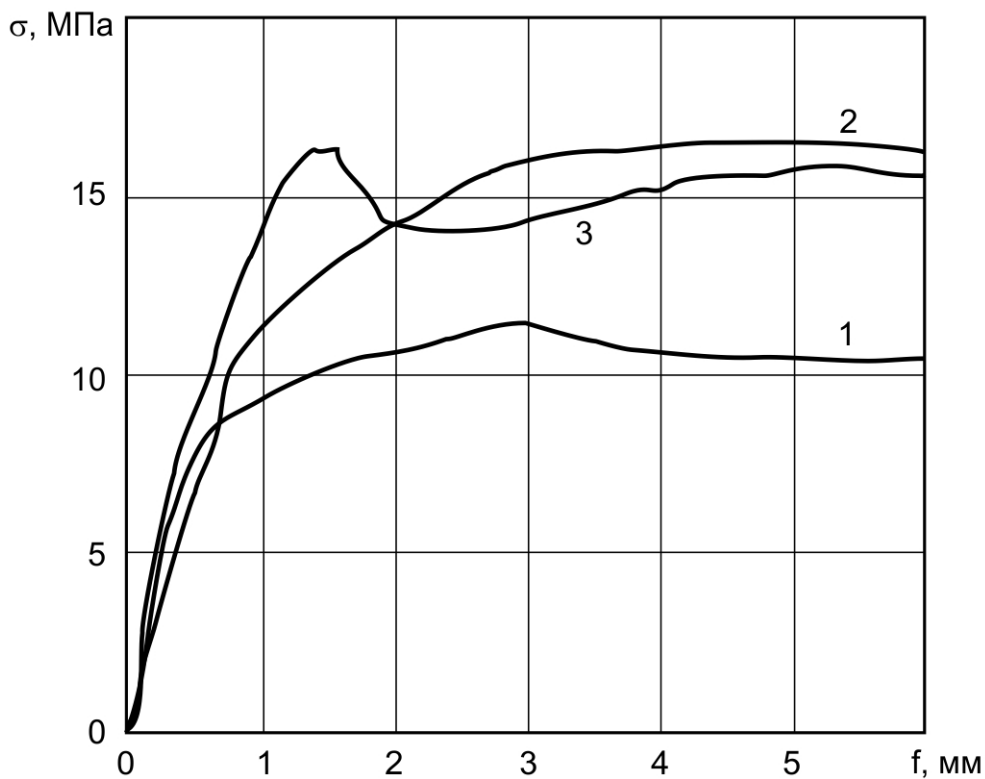


Рисунок 4.15 – Кривые деформации цилиндрических образцов ПОМ при испытаниях на трехточечный изгиб в зависимости от температуры диффузионной сварки, пористости образца и использования термоводородной обработки: 1 – ДС 850°, 2 – ДС 850°С+ТВО 650°С, 3 – ДС 850°С+ТВО 750°С

Таблица 4.7 - Влияние режимов термоводородной обработки на механические характеристики листового ПОМ, диффузионно сваренного при 850°C, при испытаниях на трехточечный изгиб

Режимы ТВО	Механические характеристики	
	Максимальные напряжения σ_{\max} , МПа	Прогиб при максимальных напряжениях f_{\max} , мм
Без ТВО	13,3±2,8	2,6±0,5
ТВО: 650°C	15,5±3,5	3,7±1,5
ТВО: 750°C	13,8±2,3	1,5±0,1

Снижение температур проведения ТВО до 650°C позволяет значительно ограничить рост β и α -зерен. При этом фазовая перекристаллизация обеспечивает преобразование механических контактов волокон в физико-химические, что повышает прочность ПОМ. Наличие достаточно прочных контактов при сохранении мелкодисперсной структуры позволяют обеспечить высокую пластичность материала.

Влияние термоводородной обработки (ТВО) при температуре 750°C на механические характеристики исследовали на плоских образцах ПОМ с пористостью 50±2% при растяжении.

Максимальная прочность образцов возрастает с ростом температуры диффузионной сварки (рисунок 4.16), а относительное удлинение при этой прочности и при потере геометрии образца - снижается.

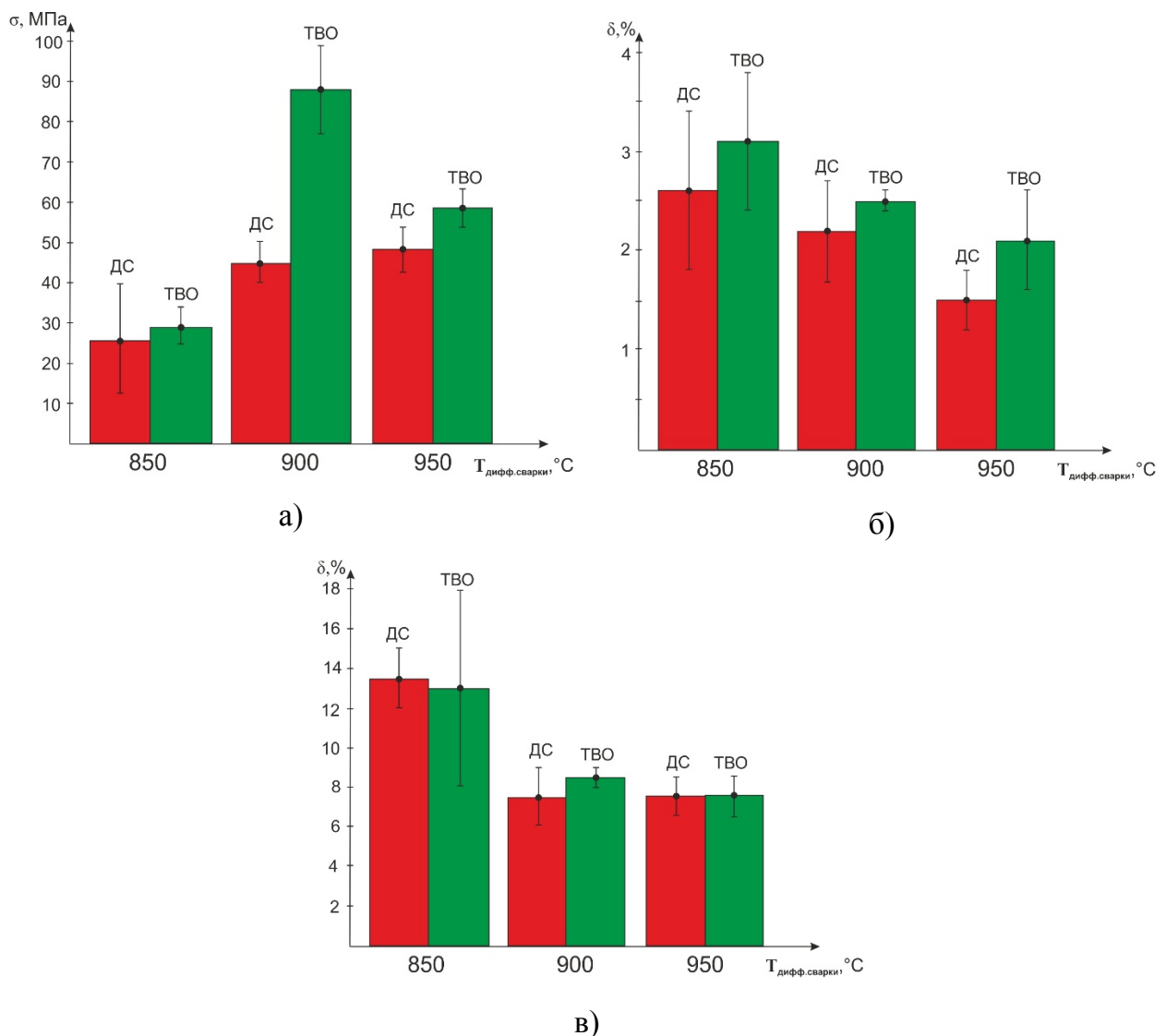


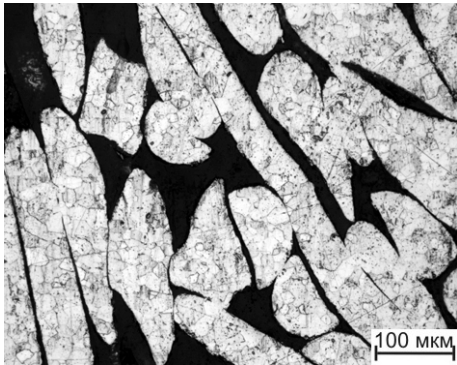
Рисунок 4.16 – Механические свойства образцов листового ПОМ с пористостью $50\pm 2\%$ после диффузионной сварки (ДС) при различных температурах до и после ТВО при 750°C : а – максимальная прочность, б – относительное удлинение при максимальной прочности, в – относительное удлинение при разрушении

Это подтверждают и структурные исследования образцов (рисунок 4.17). При низких температурах диффузионной сварки контакты волокон носят механический характер с выраженной поверхностной границей. Увеличение температуры обработки сопровождается преобразованием структуры и постепенным увеличением доли физико-химического контакта волокон, выражающимся в формировании общих зерен и исчезновении поверхностной границы. В тоже время при температуре сварки 950°C прочность практически не

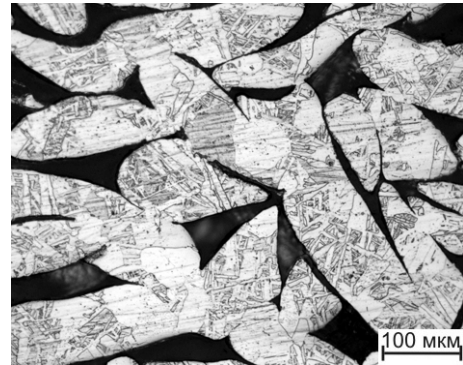
увеличивается, а пластичность заметно снижается. Это связано с интенсивным ростом β -зерна и наследованием его размеров α -зерном, образующимся при охлаждении от температуры сварки.

Диффузионная сварка (ДС)

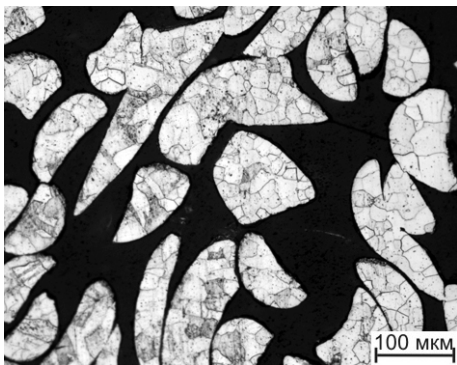
Диффузионная сварка + ТВО



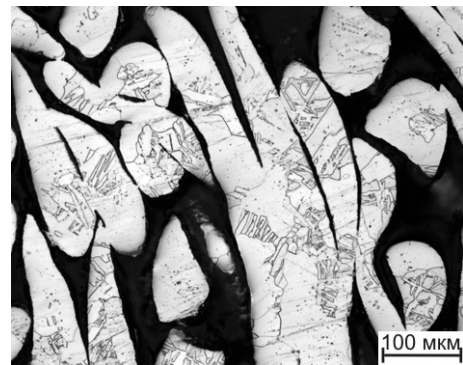
а)



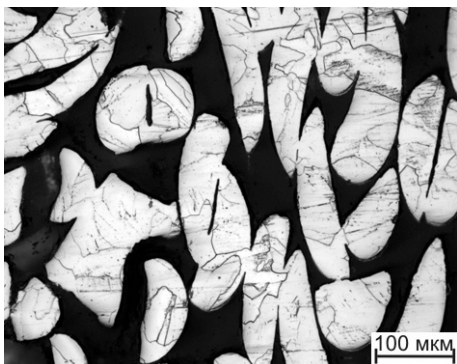
г)



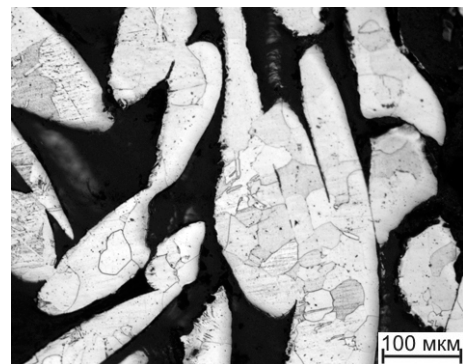
б)



д)



в)



е)

Рисунок 4.17 – Микроструктура образцов листового ПОМ: а) ДС 850°C, 1 час, б) ДС 900°C, 1 час, в) ДС 950°C, 1 час, г) ДС 850°C, 1 час + ТВО, д) ДС 900°C, 1 час + ТВО, е) ДС 950°C, 1 час + ТВО

Проведение ТВО образцов после диффузионной сварки повышает прочностные и пластические характеристики и уменьшает их разброс в пределах партии образцов. При этом максимальное увеличение прочности (почти в 2 раза) происходит после диффузионной сварки при температуре 900°C. Это связано с увеличением доли физико-химического контакта волокон, образующегося из механических в процессе дополнительной двойной фазовой перекристаллизации материала при наводороживании и дегазации ПОМ.

Аналогичные закономерности наблюдаются и при испытаниях цилиндрических образцов на сжатие (рисунок 4.18). Видно, что максимальные значения σ_T наблюдаются после ТВО при 650°C. При этом необходимо отметить снижение разброса механических характеристик в пределах партии обрабатываемых образцов.

Проведенные механические испытания образцов ПОМ показали, что применение к ним термоводородной обработки позволяет повысить их прочностные и пластические характеристики по сравнению с состоянием после диффузионной сварки. Оптимизация режимов диффузионной сварки и термоводородной обработки ПОМ должна определяться видом полуфабриката (пруток, лист, покрытие), требуемой объемной пористостью и назначением имплантата, который должен быть изготовлен из этого материала.

Температура диффузионной сварки образцов должна быть как можно выше, но не превышать температуру A_{c3} исходного материала. Для волокон сплава ВТ1-0 она должна составлять $880 \pm 20^\circ\text{C}$. Для повышения механических свойств листового и пруткового ПОМ необходимо проводить дополнительную термоводородную обработку. В процессе наводороживания и вакуумного отжига должна обеспечиваться минимизация температур и времени пребывания материала в β -области.

В случае использования ТВО при температуре 750°C прочность образцов увеличивается незначительно. Снижение температуры обработки позволяет увеличить прочностные характеристики в большей степени, особенно при испытаниях на сжатие.

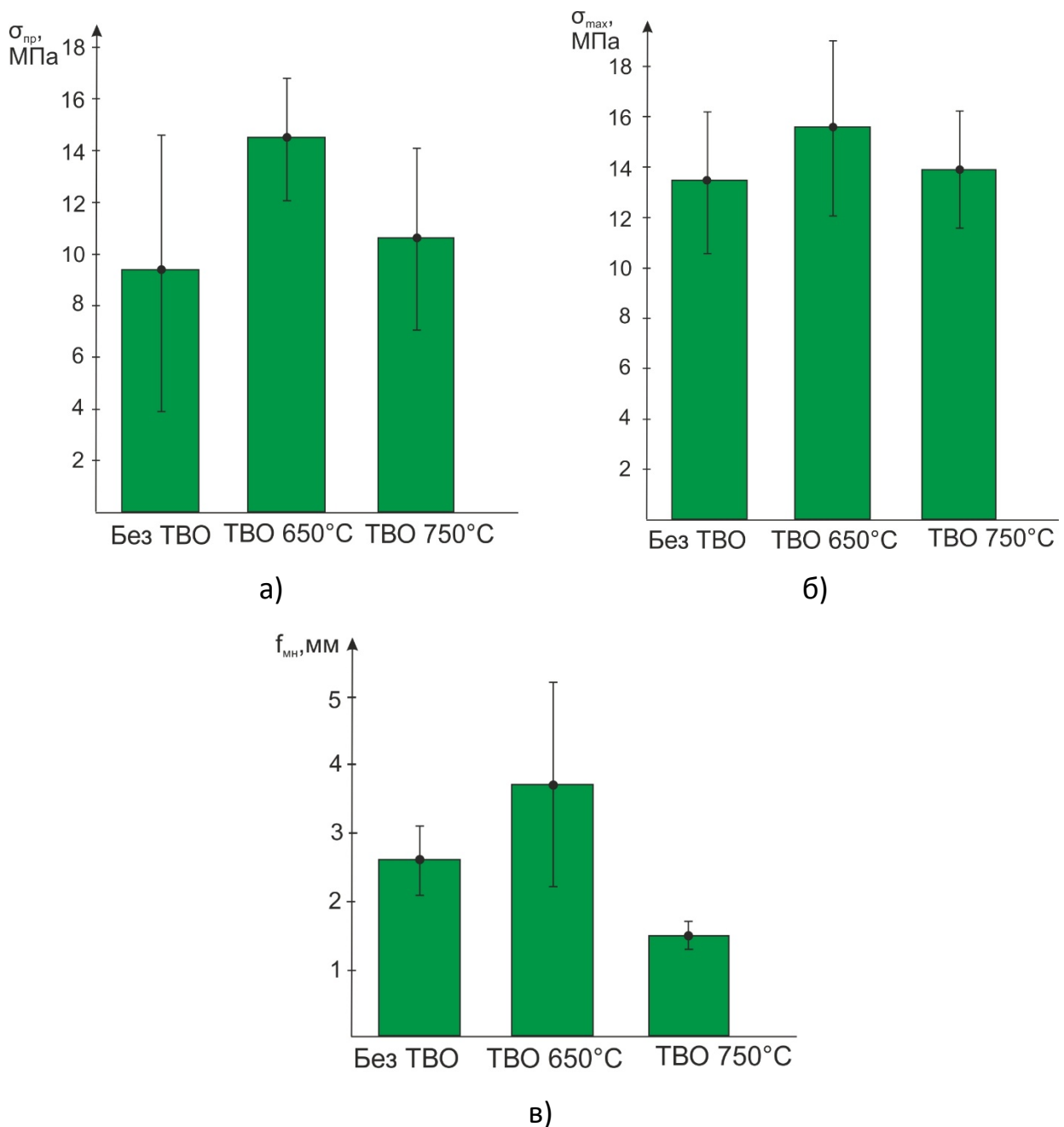


Рисунок 4.18 – Влияние режимов ТВО на напряжение текучести при сжатии (а) и напряжения разрушения (б) и прогиба (в) цилиндрических образцов с пористостью $50\pm 2\%$

Для листовых образцов ПОМ наибольший прирост прочности при использовании ТВО наблюдается у образцов, диффузионно сваренных при низких температурах (800° - 850°C), а у прутковых – при более высоких (900° - 950°C). Максимальная пластичность как листовых, так и прутковых образцов ПОМ после ТВО наблюдается в том случае, когда они были сварены при температурах, на

30°C больше или меньше температуры A_{c3} сплава ВТ1-0 (850°-900°C). Снижение температуры вакуумного отжига образцов ПОМ в процессе термоводородной обработки позволяют повысить усилия их разрушения при сохранении высокой пластичности.

Из вышесказанного следует, что применение ТВО целесообразно:

1. На высокопористых материалах (для прутковых ПОМ свыше 50%, для листовых – свыше 60%).
2. Для имплантатов, подвергающихся растяжению и изгибу.
3. Для имплантатов с повышенными требованиями к пластичности.

Таким образом, для цилиндрических ПОМ может быть рекомендован режим, включающий диффузионную сварку при 900°C в течение часа с начальным давлением 0,01 МПа и последующую термоводородную обработку, состоящую из наводороживания при 650°C до 0,6-0,8% Н в течение часа и вакуумного отжига при 650°C в течение двух часов. Для листовых ПОМ диффузионную сварку следует проводить при 850°C, в течение часа с начальным давлением 0,01 МПа, режим ТВО тот же, что и для цилиндрических ПОМ. Оптимальным режимом диффузионной сварки без последующего использования ТВО является температура сварки 950°C, с часовой выдержкой и начальным давлением 0,01 МПа.

Разработанные рекомендации были опробованы ЗАО «КИМПФ» при разработке макетов образцов новых медицинских изделий, в частности протезов тел позвонков (рисунок 4.19) Предварительные технические испытания показали, что протезы тел позвонков, изготовленные из волокон технического титана диффузионной сваркой с использованием ТВО по рекомендованным режимам, удовлетворяют медико-техническим требованиям к подобным изделиям. Акт апробации приведен в приложении.



Рисунок 4.19 Макеты протезов тел позвонков, изготовленные из волокон технического титана

Выводы по главе 4

1. Изучено влияние режимов диффузионной сварки и термоводородной обработки на структуру и свойства ПОМ. Показано, что после диффузионной сварки выше A_{c3} (свыше 900°C) большинство контактов волокон имеют физико-химический характер с формированием общих структурных составляющих, что обеспечивает достаточную прочность материала. Однако укрупнение зерен α -фазы вызывает снижение пластических характеристик.
2. Показано, что ПОМ, полученные диффузионной сваркой при низких температурах ($800\text{-}900^{\circ}\text{C}$), имеют в своей структуре ограниченное число контактов волокон физико-химического характера, что снижает прочностные свойства материала. Применение ТВО для такого материала увеличивает долю физико-химических контактов волокон и повышает прочность материала.
3. Разработаны режимы диффузионной сварки и ТВО ПОМ для изготовления имплантатов различного назначения: для цилиндрических ПОМ режим

включает диффузионную сварку при 900°C в течение часа с начальным давлением 0,01 МПа и последующую термоводородную обработку, состоящую из наводороживания при 650°C до 0,6-0,8% Н в течение часа и вакуумного отжига при 650°C в течение двух часов; для листовых ПОМ диффузионную сварку следует проводить при 850°C, в течение часа с начальным давлением 0,01 МПа, режим ТВО тот же, что и для цилиндрических ПОМ. Оптимальным режимом диффузионной сварки без последующего использования ТВО является температура сварки 950°C, с часовой выдержкой и начальным давлением 0,01 МПа.

ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕЖИМОВ ДИФФУЗИОННОЙ СВАРКИ И ТВО НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРИСТОГО ПОКРЫТИЯ НА МОНОЛИТНОЙ ОСНОВЕ ИЗ СПЛАВА ВТ6

В данной главе рассмотрены возможности применения ПОМ в качестве остеointегрирующего покрытия, представляющего собой диффузионно сваренные волокна технически чистого титана (сплав ВТ1-0). В качестве модельного монолитного материала использован лист сплава ВТ6, который наиболее широко используется для изготовления силовых частей имплантатов, в частности вертлужных и бедренных компонентов эндопротезов тазобедренного сустава, элементов коленного сустава, имплантатов для остеосинтеза и др. Для этих имплантатов важным моментом применения является фиксация в костной ткани, которая должна обеспечиваться остеointегрирующим покрытием.

Для технологии получения такого покрытия основными требованиями являются:

1. Обеспечение открытой пористости не менее 50% с размером от 50 до 500 мкм.
2. Достаточная прочность самого покрытия и его адгезионная прочность с монолитным имплантатом
3. Сохранение структуры и свойств монолитной части имплантата в процессе создания покрытия и его обработки.

Исследованию возможности обеспечения этих требований при диффузионной сварке волокон из сплава ВТ1-0 на монолитной основе из сплава ВТ6 посвящена данная часть работы.

5.1 Влияние режимов диффузионной сварки на структуру и свойства модельных образцов с ПОМ покрытием

На первом этапе были изготовлены модельные образцы по трем режимам диффузионной сварки, различающейся температурой процесса: 950°, 900° и

850°C. Сварка проводилась в течение часа при начальном давлении 0,01 МПа. Пористое покрытие имело объемную пористость около 60%. Методика изготовления образцов подробно описана в главе 2. Внешний вид образцов показан на рисунке 5.1.

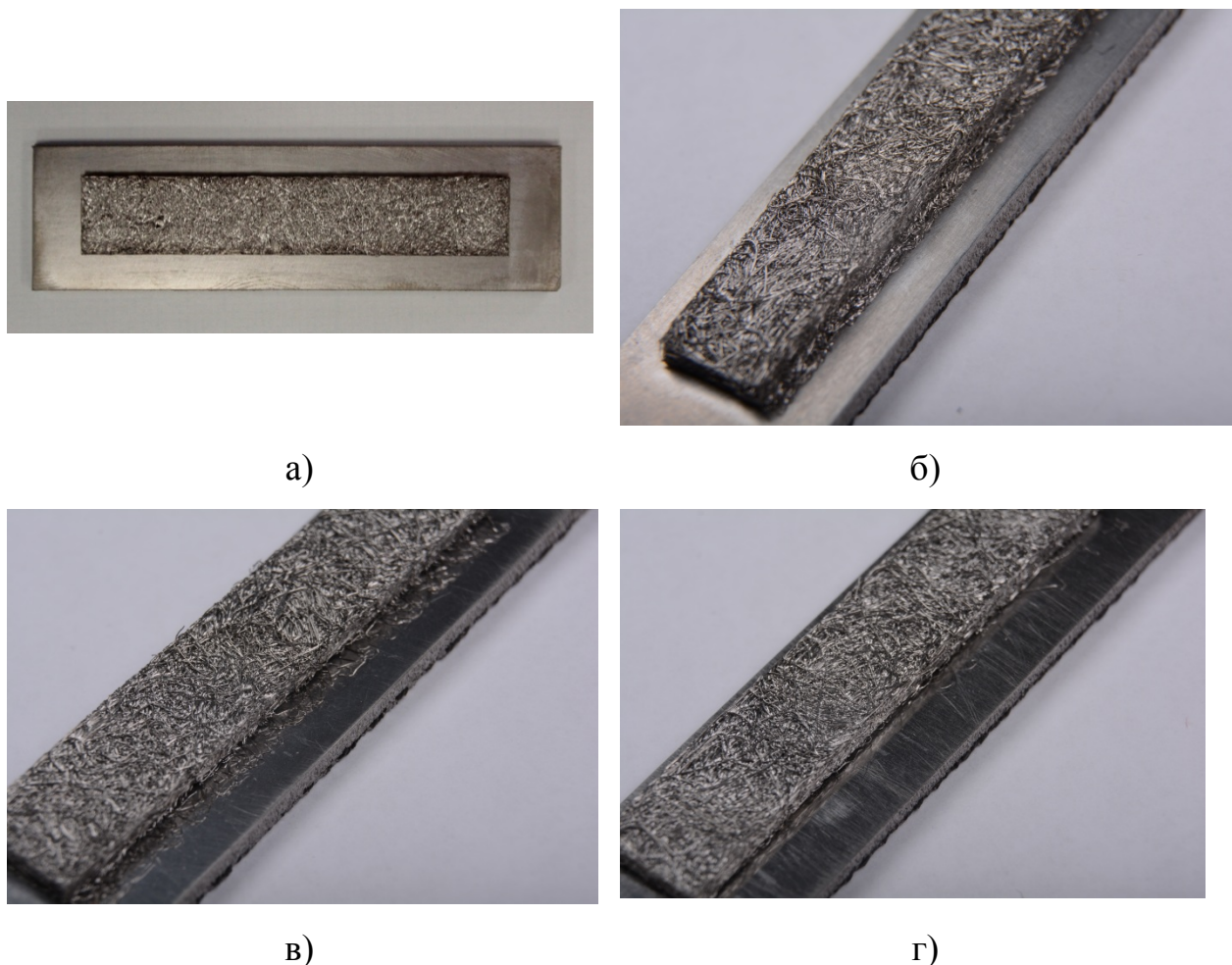


Рисунок 5.1 – Внешний вид модельных образцов с ПОМ покрытием, до (а) и после (б,в,г) испытаний на срез, сваренных при 950° (б), 900° (в) и 850°C (г)

Образцы были испытаны на срез, когда нож приспособления срезал покрытие с основы с минимально возможным зазором. Эти испытания позволяют оценить адгезионную прочность соединения покрытие-монолит. Напряжение среза ($\tau_{\text{среза}}$) рассчитывали по следующей формуле:

$$\tau_{\text{среза}} = P_{\text{max}} / S; \text{ МПа,} \quad (5.1)$$

где P_{\max} – максимальное усилие среза, фиксируемое по показаниям динамометра установки, [Н];

S – площадь поверхности контакта пористого покрытия и основы образца, [мм].

В зависимости от характера разрушения покрытия, величина напряжения среза характеризовала либо прочность покрытия (смятие покрытия), либо адгезионную прочность соединения покрытия и основы (сдвиг покрытия целиком). Результаты испытаний представлены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Влияние температуры диффузионной сварки на усилия и напряжения среза ПОМ покрытия

№ п/п	Температура диффузионной сварки, °С	Площадь покрытия, мм ²	Усилие среза, Н	Напряжение среза, МПа
1	950	560	2680	4,79
2	900	584	1100	1,88
3	850	565	254	0,45

Проведенные испытания показали, что образцы, сваренные при 950°С, имели максимальные напряжения среза. При этом происходило смятие покрытия и полностью оно не отделилось от монолитной основы. В то же время на образцах, сваренных при 900° и 850°С, покрытие отделялось практически полностью после достижения на срезающем ноже определенных усилий. Лишь некоторые отдельные волокна сохраняли связь между монолитной основой и покрытием (рисунок 5.1).

Анализ поверхности контакта между монолитным образцом и покрытием позволяет сделать заключение о характере контактов волокон покрытия и монолитной основы, разрушенных в процессе испытания (рисунок 5.2).



а)



б)



в)

Рисунок 5.2 – Внешний вид контактных поверхностей модельных образцов с ПОМ покрытием, сваренных при 950° (а), 900° (б) и 850°С (в), после испытаний на срез

Так максимальное количество разрушенных контактов, которые имели физико-химический характер, наблюдается после сварки при 950°С. В то же время, они присутствуют лишь в незначительном количестве, в случае сварки при

850°C. Это во многом объясняет значительную разность (практически на порядок) в напряжениях среза покрытий, сваренных при 950° и 850°C.

Для определения структурных аспектов формирования пористого покрытия на монолитном материале была изготовлена вторая серия образцов, диффузионно сваренных при тех же условиях, но имеющая несколько меньшую ($50\pm 2\%$) объемную пористость покрытия. Исследование структуры в поперечном направлении образца показывает, что после сварки при 950°C между волокнами и монолитом формируется как механический, так и физико-химический контакт. Средняя плотность последнего составляет примерно 13 контактов на мм^2 . При этом структура листа ВТ6 имеет структуру, аналогичную исходному листу, представленную равноосными зернами α -фазы с прослойками β -фазы (рисунок 5.3). В то же время структура волокон содержит только крупные равноосные α – зерна. Анализ микроструктуры при больших увеличениях показывает, что между листом ВТ6 и волокнами ВТ1-0 формируется физико-химический контакт, представляющий собой границы α -зерен, имеющих промежуточную морфологию между зернами двух сплавов. В некоторых случаях крупные α -зерна волокон заходят на монолитный материал (рисунок 5.3 д), в других – мелкие зерна листа ВТ6 «внедряются» в структуру волокна ВТ1-0. Это свидетельствует о сложных процессах диффузионного преобразования структуры двух материалов на границе контактов. В то же время между отдельными волокнами ПОМ при сварке образуется множество физико-химических контактов с образованием общих крупных равноосных зерен α -фазы (рисунок 5.3ж). Следует отметить, что структура монолитного образца у сплава ВТ6 после сварки при 950°C несколько отличается от исходной. Это выражается в укрупнении размеров α -зерен и увеличении объемной доли β -фазы (рисунок 5.3 з).

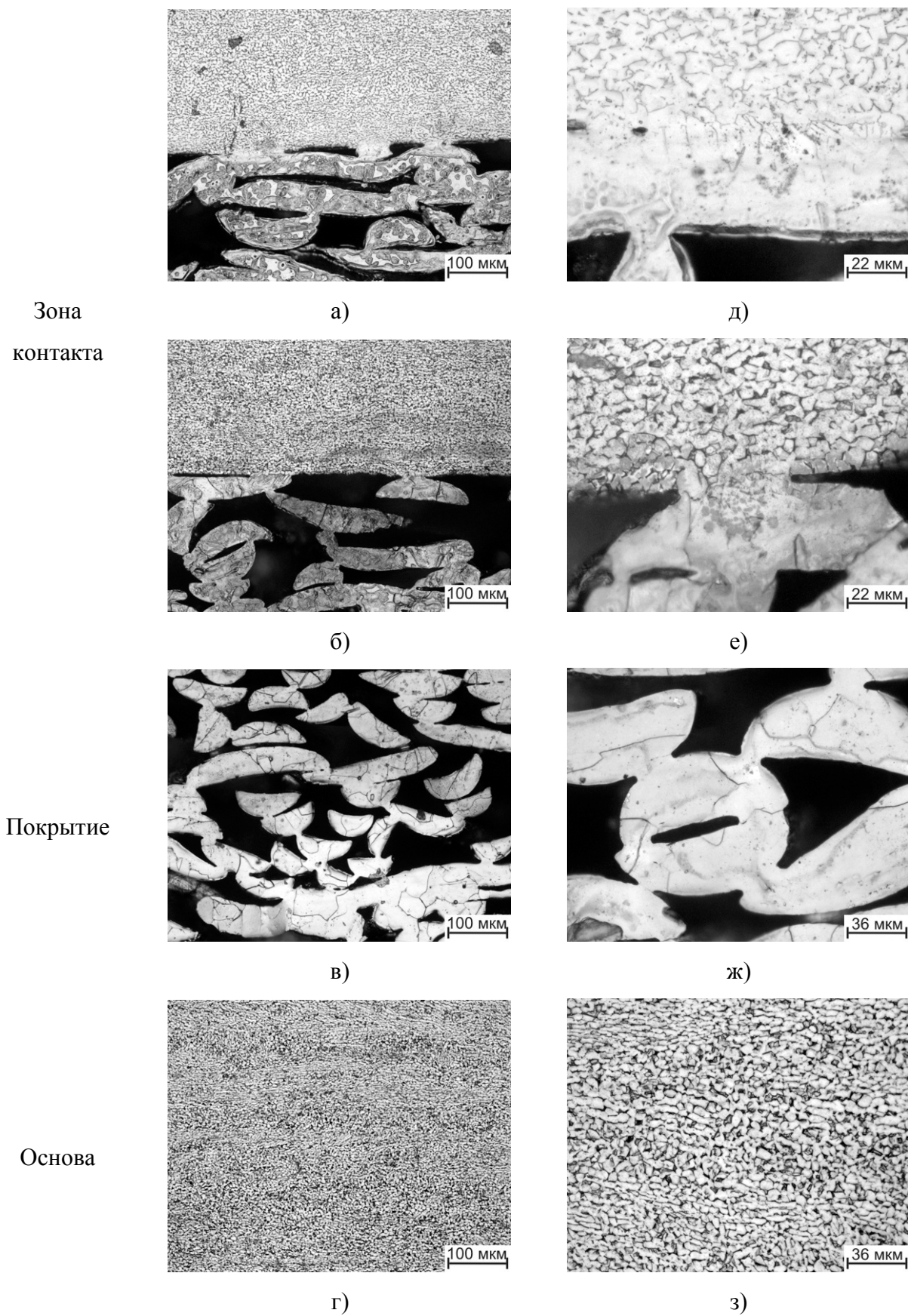


Рисунок 5.3 – Микроструктура модельного образца с ПОМ покрытием из волокон титана ВТ1-0, сваренного при 950°С в течение 1 часа, с начальным давлением 0,01 МПа

Уменьшение температуры диффузионной сварки до 900°С не меняет характера структуры основы и волоконного покрытия (рисунок 5.4). Следует только отметить несколько меньший размер α -зерен как монолитной части из сплава ВТ6, так и волокон из сплава ВТ1-0. Кроме того, изменяется характер контактов основы и покрытия. Количество и протяженность физико-химических контактов уменьшается по сравнению со сваркой при 950°С. Их плотность можно оценить примерно в 8,2 контакта на мм² соприкасающихся поверхностей. Основная доля контактов между основой и покрытием носит механический характер, и на микроструктуре проявляется в виде четкой границы раздела. Это же можно сказать и о характере контактов волокон в пористом материале. Лишь в отдельных случаях они представлены общими зернами для двух контактирующих волокон.

После сварки при 850°С структура основы сплава ВТ6 практически ничем не отличается от его структуры в исходном состоянии. В то же время волокна из сплава ВТ1-0 характеризуются как меньшим размером α -зерна, так и превалированием его пластинчатой морфологии (рисунок 5.5). Физико-химические контакты волокон и основы встречаются редко и их количество не превышает 1-2 контакта на мм². Соединение между волокнами также носит, в основном, механический характер.

Проведенные испытания на срез второй партии образцов принципиально повторили наблюдаемые на первой партии результаты (таблица 5.2)

Таблица 5.2- Результаты испытаний второй серии образцов с пористостью покрытия 50%

№ п/п	Режим обработки	Площадь покрытия S, мм ²	Максимальное усилие P _{max} , Н	Напряжение среза τ , МПа
1	950°С, 1 час	566	5019	8,9
2	900°С, 1 час	566	2200	3,8
3	850°С, 1 час	566	562	1,0

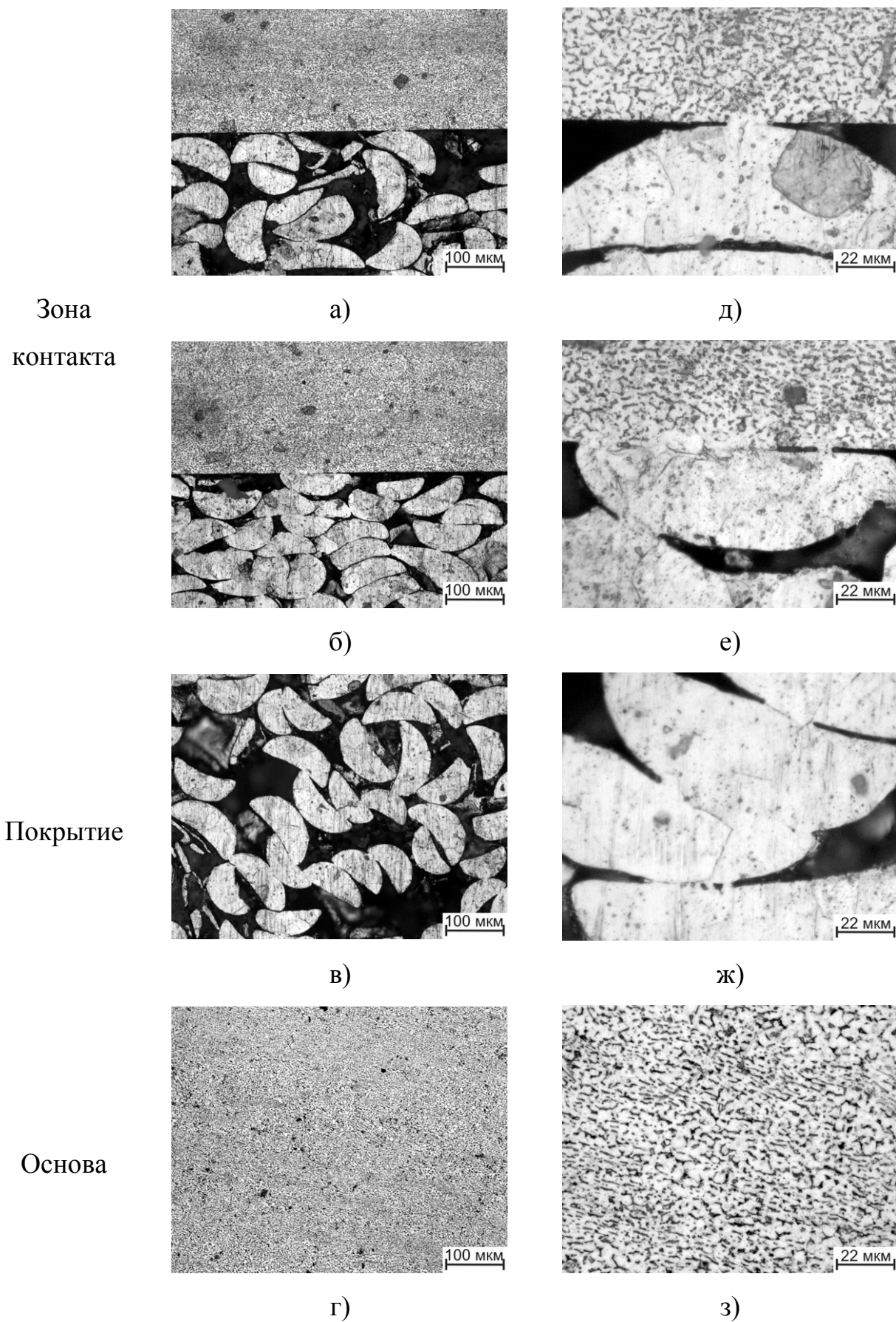
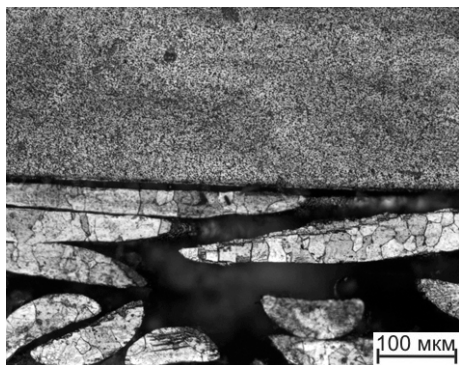
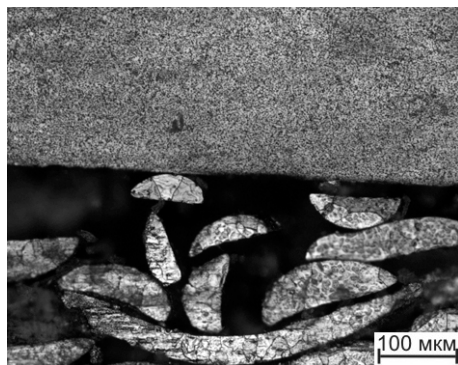


Рисунок 5.4– Микроструктура модельного образца с ПОМ покрытием из волокон титана ВТ1-0, сваренного при 900°С в течение 1 часа,

Зона
контакта

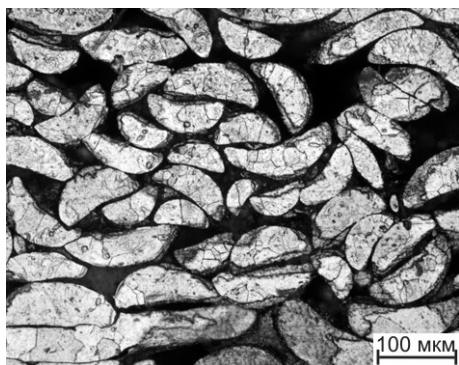


а)

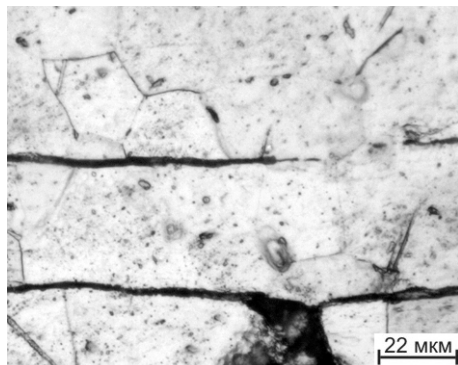


г)

Покрытие

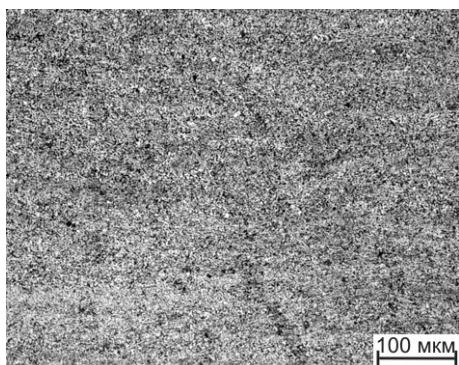


б)

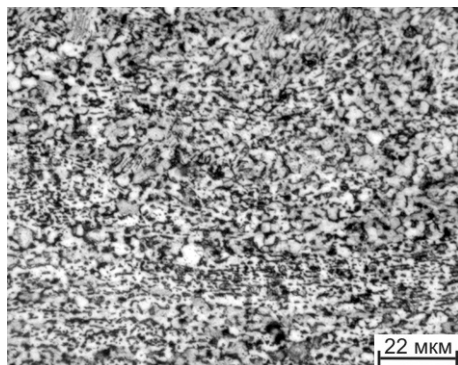


д)

Основа



в)



е)

Рисунок 5.5 – Микроструктура модельного образца с ПОМ покрытием из волокон титана ВТ1-0, сваренного при 850°С в течение 1 часа

Максимальные напряжения среза наблюдались после диффузионной сварки при 950°С, а минимальные - при 850°С. Увеличение значений напряжений среза в два раза по сравнению с первой серией образцов связано с уменьшением объемной пористости с 60 до 50%.

Таким образом, наиболее высокий уровень механических свойств демонстрируют образцы, сваренные при 950°С. Однако укрупнение α -зерен при этой температуре может сказаться на ухудшении механических свойств основы.

Для выявления этой опасности была определена твердость основы после различных режимов диффузионной сварки (таблица 5.3).

Таблица 5.3 – Влияние режимов диффузионной сварки на твердость основы из сплава ВТ6.

№п/п	Режим диффузионной сварки	Твердость основы, ед. НRс
1	Исходное состояние	32
2	950°С	26
3	900°С	28
4	850°С	29

Результаты измерения твердости показали, что при температуре диффузионной сварки 950°С наблюдается заметное снижение твердости по сравнению со сваркой при температурах 900° - 850°С. Это изменение, хотя и незначительно по величине, но может существенно сказаться на характеристиках работоспособности имплантатов (статической, усталостной прочности, износостойкости и т.п.). Поэтому было решено провести испытания на изгиб на образцах, которые подверглись испытанию на срез (ПОМ-пластина и монолитная подложка). В процессе испытаний на трехточечный изгиб строили диаграмму деформации «приложенное усилие – прогиб», имеющую вид кривой с максимумом. Нагружение проводили до достижения максимальной нагрузки, вслед за которой деформирующие усилия медленно снижались в связи с образованием в материале трещин. По достижении максимального усилия испытания останавливали и, не извлекая образец из приспособления для испытаний, измеряли угол изгиба образца α в нагруженном состоянии. По диаграмме деформации определяли предел пропорциональности $\sigma_{\text{пц}}$. Результаты испытаний приведены в таблице 5.4.

Таблица 5.4 - Результаты испытаний образцов с покрытием ПОМ, полученных при различных температурах диффузионной сварки, на срез и изгиб.

№	Режим обработки	Напряжение среза τ , МПа	Монолитная основа		Пористое покрытие	
			α , град	$\sigma_{\text{пц}}$, МПа	α , град	$\sigma_{\text{пц}}$, МПа
1	Исходный	-	35	1354		
2	950°C, 1 час, П=50%	8,9	52	1143	19	78,1
3	900°C, 1 час, П=50%	3,8	48	1156	26	51,4
4	850°C, 1 час, П=50%	1,0	43	1308	30	27,3

По совокупным результатам испытаний можно сделать вывод о том, что диффузионная сварка при 850°C сохраняет прочностные свойства подложки, но не обеспечивает необходимой адгезионной прочности покрытий. При температуре сварки 900°C, напряжение на срез чуть выше, но при этом уровень прочностных свойств основы заметно падает. Диффузионная сварка при 950°C позволяет получить достаточно высокий результат на срез, но при этом прочность подложки значительно ниже, по сравнению с исходными. Пластичность основы после сварки увеличивается с повышением температуры. Для пористого покрытия наблюдается обратная зависимость – чем выше температура диффузионной сварки, тем выше прочность покрытия, и тем ниже его пластичность.

Анализируя результаты испытаний, можно сделать вывод, что ни один из исследованных режимов диффузионной сварки не может обеспечить требуемого комплекса свойств. Применение сварки при 950°C возможно только в тех случаях, когда монолитный имплантат не является силовой конструкцией и его механические характеристики имеют второстепенное значение. Для других видов

имплантатов возникает необходимость проведения термоводородной обработки на монолитных образцах с покрытием из ПОМ.

5.2 Влияние термоводородной обработки на характеристики ПОМ покрытий

Из проведенного ранее эксперимента (см. главу 3, раздел 3.1) был сделан вывод, что кинетика поглощения пористым и монолитным материалом различается значительно. Поэтому при термоводородной обработке может происходить неравномерное наводороживание пористого покрытия и монолитного имплантата. Для проверки этого предположения был проведен эксперимент, в процессе которого диффузионно сваренный при 900°C плоский образец ПОМ материала, имитирующий пористое покрытие, и плоский образец монолитного материала (лист сплава ВТ6) были наводорожены одновременно.

Исходные образцы материала были взвешены отдельно (таблица 5.5), а в рабочем пространстве печи располагались друг на друге, повторяя расположение имплантата с пористым покрытием.

Таблица 5.5 – Изменение веса образцов при наводороживании

Материал образца	Исходный вес, г	Вес после наводороживания, г	Концентрация водорода, % по массе
лист сплава ВТ6	15,4032	15,5134	0,72
пластина ПОМ из сплава ВТ1-0	2,5319	2,5662	1,35

Наводороживание проводили при 750°C до расчетной концентрации 0,8%. После поглощения водорода образцы выдерживали 30 минут и охлаждали до нормальной температуры. Определение концентрации водорода по привесу образцов показало, что в пористом материале содержится практически в два раза

больше водорода, чем в монолитном (таблица 5.5). Если в монолитном материале полученная концентрация ниже заданной на 0,08%, то пористый материал поглотил на 0,55% больше. Это означает, что структура монолитного образца должна быть доэвтектоидной, а пористого материала заэвтектоидной и может содержать выделения вторичного гидрида. В этом случае при действии термических напряжений в процессе охлаждения или незначительных внешних нагрузках может происходить хрупкое разрушение пористого материала., что в частности наблюдали при изготовлении шлифов для исследования микроструктуры наводороженного ПОМ. Во избежание этого необходимо ограничивать общее количество вводимого водорода, увеличивать время выдержки для его более равномерного распределения, применять совмещение наводороживания и вакуумного отжига, когда охлаждение водородосодержащего материала проводят не до нормальной температуры, а до 450-600°C, при которых не происходит образования гидридов. При этих температурах проводят вакуумный отжиг, удаляющий основное количество водорода.

Для формирования пористого покрытия из волокон сплава ВТ1-0 на поверхности монолитных имплантатов концентрацию водорода желательно ограничивать 0,8% во избежание превышения его содержания в пористом материале, а температуру наводороживания варьировать в пределах 650-750°C. По этим режимам (табл.) были обработаны модельные образцы с покрытием.

Было отмечено, что в процессе термоводородной обработки происходит нарушение геометрии образцов, выражающееся в изгибе как в сторону, имеющую пористое покрытие, так и в сторону монолитного материала, формирующемся в процессе наводороживания и вакуумного отжига образцов и достигающего 1 мм. Это явление может приводить к нарушению геометрии готового изделия, таблица 5.6

Таблица 5.6 - Влияние режимов ТВО на величину остаточного прогиба образцов с ПОМ покрытием.

Режим обработки		Величина поводки, мм	
Температура сварки	ТВО (Н.О.+В.О.)	После НО	После ВО
950°C	750°C, 0,8% + 750°C, 3 часа	-0,40	≤0,1
	650°C, 0,8% + 650°C, 3 часа	-1,18	+0,16
900°C	750°C, 0,8% + 750°C, 3 часа	+0,53	+0,28
	650°C, 0,8% + 650°C, 3 часа	+0,46	+0,25
850°C	750°C, 0,8% + 750°C, 3 часа	+0,16	+0,56
	650°C, 0,8% + 650°C, 3 часа	+0,20	+0,22
900°C	650°C, 0,8% , 650°C, 1 час +750°C, 3 часа*	≤0,1	
900°C	650°C, 0,6% + 650°C, 3 часа	-0,5 -0,39	-0,44 -0,32
900°C	650°C, 0,6% , 650°C, 1 час +750°C, 3 часа*	≤0,1	
Примечание. «+» - прогиб от покрытия «-» - прогиб к покрытию *Совмещение наводороживания и предварительного удаления водорода			

Можно предположить, что поводки образцов связаны с неравномерным распределением водорода по объему композита основа-покрытие. Причиной этой неоднородности может быть экранирующее действие пористого материала, который адсорбирует основную часть водорода на своей развитой поверхности, в результате чего, его концентрация в контактирующей с покрытием части основы значительно меньше, чем в свободной от пористого материала. В соответствии с изменением содержания водорода меняется удельный объем сплава и возникают упругие напряжения, приводящие к изгибу основы в сторону покрытия. При охлаждении такого образца до нормальной температуры эти упругие напряжения релаксируют в процессе $\beta \rightarrow \alpha$ и эвтектоидного превращения. Образец имеет изгиб, но макронапряжений в нем практически нет. При последующем вакуумном отжиге водород удаляется, а удельный объем по сечению образца выравнивается. Однако изгиб образца частично или полностью остается. Величина и знак изгиба будет определяться количеством вводимого водорода, а также особенностями

условий его введения, охлаждения до нормальной температуры и вакуумного отжига. Можно отметить, что снижение концентрации водорода приводит к уменьшению изгиба образца на всех стадиях обработки. Это, по-видимому, связано как с уменьшением неравномерности его распределения по толщине основы, так и с уменьшением объемного эффекта $\alpha \leftrightarrow \beta$ превращения, вызывающего релаксацию упругих напряжений. Также можно предположить, что отказ от охлаждения до нормальной температуры сразу после наводороживания образцов должен привести к уменьшению поворота после всего цикла ТВО. В этом случае обратимое изменение удельного объема при введении и выведении водорода не должно приводить к формированию остаточного изгиба, так как отсутствует стадия релаксации напряжений при $\beta \leftrightarrow \alpha$ и эвтектоидном превращении.

Первая партия образцов с пористым покрытием (P=50%) после диффузионной сварки при температурах 850°, 900° и 950°С была подвергнута термоводородной обработке, включающей наводороживание до 0,8% при 750°С и вакуумный отжиг при 750°С в течение 3 часов, и испытаниям на срез (таблица 5.7).

Таблица 5.7 – Результаты испытаний на срез образцов с покрытием, подвергнутых термоводородной обработке при 750°С.

№ п/п	Температура диффузионной сварки, °С	Площадь покрытия, мм ²	Усилия среза, Н	Напряжения среза, МПа
1	950	577,2	1920	3,32
2	900	577,2	1460	2,53
3	850	577,2	1047	1,81

Из приведенных результатов видно, что при повышении температуры диффузионной сварки напряжения среза увеличиваются. Однако если после диффузионной сварки при 850° и 900°С значения напряжений среза после

термоводородной обработки (ТВО) повышаются, то после сварки при 950°C они снижаются (таблица 5.7).

Такое неоднозначное влияние ТВО должно быть связано с процессами структурообразования материалов при введении и выведении водорода. Поэтому на следующем этапе проводили более подробные исследования структуры на отдельных этапах ТВО. Было исследовано 2 режима обработки:

1) Диффузионная сварка при 950°C, наводороживание до 0,8% при 750°C, вакуумный отжиг при 750°C в течение 3 часов;

2) Диффузионная сварка при 900°C, наводороживание до 0,8% при 650°C.

Структура образца, обработанного по первому режиму, представлена на рисунке 5.6. Основа сплава ВТ6 после обработки представлена крупным «превращенным» β -зерном, по телу которого располагаются α -пластины. Структура волокон представлена в основном равноосными α -зернами. Вблизи поверхности контакта волокон с основой в α -зернах наблюдаются отдельные пластины, которые могут являться результатом двойникования. Характер контактов волокон с основой после ТВО более развит по сравнению с необработанными водородом образцами. Это выражается в большем структурном проникновении двух материалов.

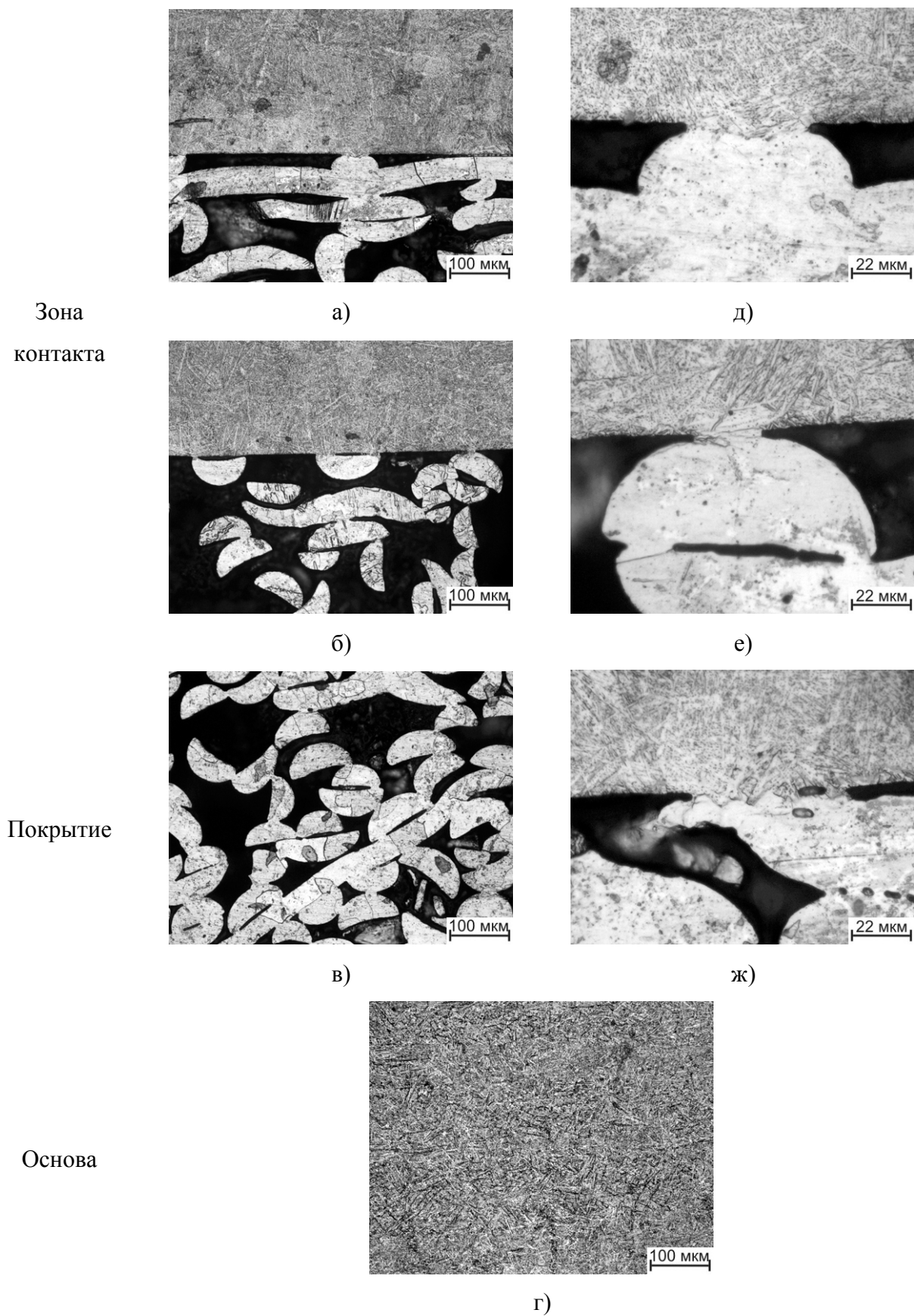


Рисунок 5.6 – Структура модельного образца после диффузионной сварки при 950°C, наводороживания при 750°C до 0,8% и вакуумного отжига при 750°C в течение 3 часов

В образцах, прошедших сварку при 900°C и насыщение водородом при температуре 650 °С, структура принципиально отличается от образцов, обработанных по первому режиму. После наводороживания до 0,8% в основе из сплава ВТ6 сохраняется мелкозернистая глобулярная структура, рисунок 5.7.

В тоже время волокна пористого покрытия из сплава ВТ1-0 имеет структуру мелкодисперсных пластин α -фазы и гидрида. В таком состоянии сами волокна и область их контакта с основой очень хрупкие и разрушаются при минимальных нагрузках, требующихся при изготовлении шлифов для исследования структуры. После проведения вакуумного отжига при 650°C структура волокон преобразуется в пластины α -фазы, а основа принципиально не меняется. При этом переход механических контактов волокон с основой в физико-химические контакты обеспечивает повышение напряжений сдвига практически в 2 раза по сравнению с состоянием после диффузионной сварки.

Необходимо отметить, что в ряде случаев после ТВО наблюдалось частичное отслоение покрытия, приводящее к снижению напряжений среза. Такое явление связано с короблением образцов на стадии наводороживания и разрушением покрытия на границе контакта основы и покрытия. Это обусловлено высокой хрупкостью волокон при содержании водорода выше эвтектоидного и образованием большой объемной доли гидрида. В результате, изменение геометрии основы приводит к отслоению части покрытия. В то же время, оставшаяся в контакте часть покрытия после вакуумного отжига обладает высокой адгезионной прочностью, которая может быть рассчитана по сохранившейся площади контакта покрытия и основы, см. таблицу 5.8.

Дополнительные испытания образцов основы и покрытия на изгиб показали, что почти во всех случаях монолитная основа имела уровень прочностных свойств не ниже значений для исходного материала (табл.). Пластичность основы после каждого из режимов ТВО приблизительно одинакова для всех режимов диффузионной сварки, а при сравнении двух режимов ТВО – выше после наводороживания и вакуумного отжига при 750°C.

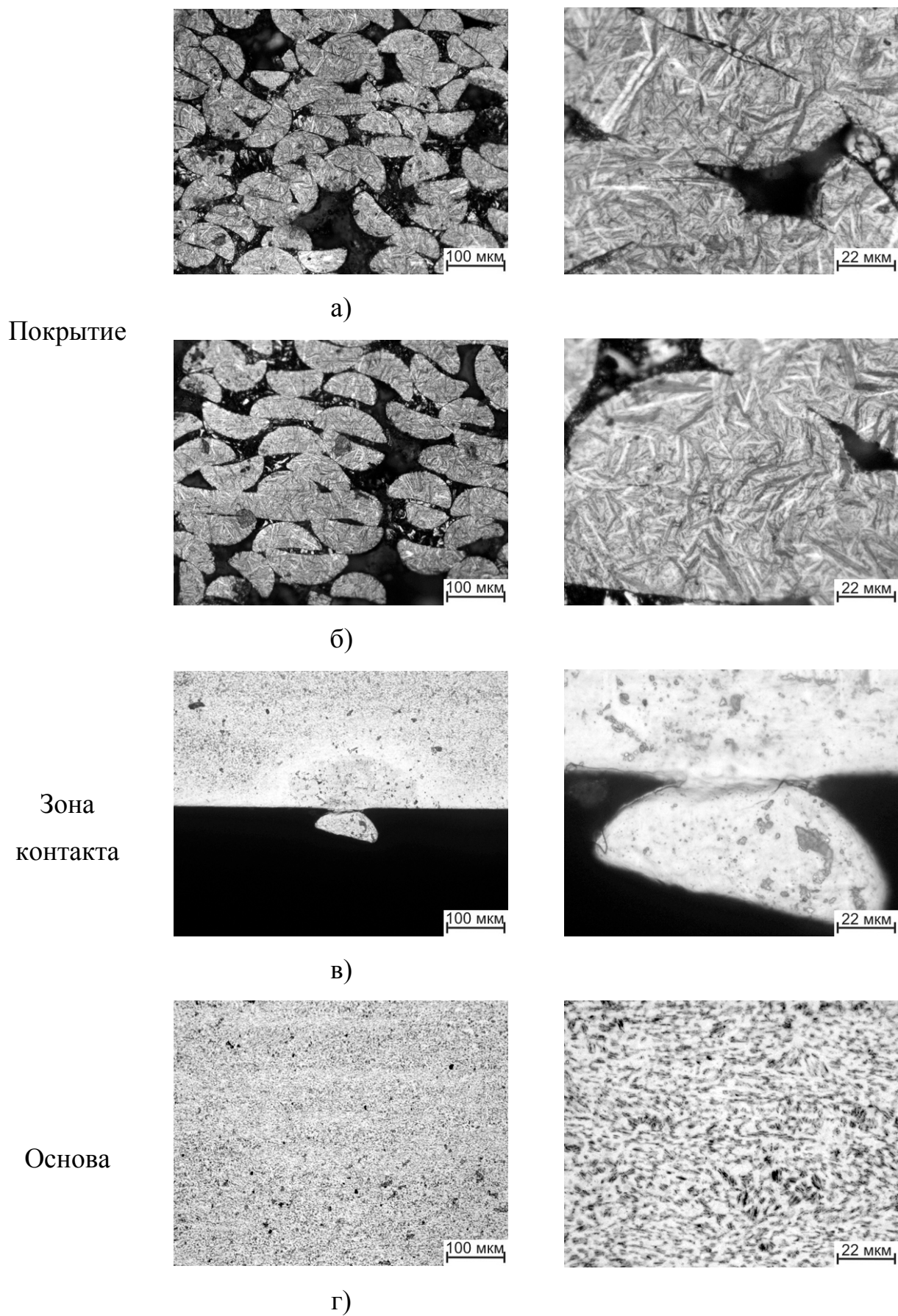


Рисунок 5.7 – Структура модельного образца после диффузионной сварки при 900°C и наводороживания при 650°C до 0,8%, время выдержки 1 час.

Таблица 5.8 - Результаты испытаний образцов с покрытием ПОМ, полученных при различных температурах диффузионной сварки, после ТВО на срез и изгиб.

№	Режим обработки	Напряжение среза τ , МПа	Монолитная основа		Пористое покрытие	
			α	$\sigma_{\text{пц}}$	α	$\sigma_{\text{пц}}$
1	950°C, 1 час, П=50%, ТВО 750°C+750°C	9,99	48	1361	13	77,0
2	950°C, 1 час, П=50%, ТВО 650°C+650°C	9,82	32	1372	20	76,7
3	900°C, 1 час, П=50%, ТВО 750°C+750°C	5,9 9,2*	50	1342	18	49,0
4	900°C, 1 час, П=50%, ТВО 650°C+650°C	5,8 11,3	33	1216	20	49,4
5	850°C, 1 час, П=50%, ТВО 750°C+750°C	2,4 2,8	52	1398	33	45,2
6	850°C, 1 час, П=50%, ТВО 650°C+650°C	0,7 3,8	32	1351	22	27,8

Однако в связи с низким напряжением среза и частичным разрушением покрытия на границе с подложкой для режимов, включающих диффузионную сварку при температурах 850 и 900°C, неудовлетворительной структурой подложки при режиме со сваркой при 950°C, а также наличием поволоков при всех

* Курсивом указаны значения напряжения среза с учетом разрушения покрытия на границе с подложкой.

указанных режимах, был сделан вывод о необходимости изменения режимов термоводородной обработки в пользу тех, которые были выбраны для предотвращения изгиба подложки.

5.3 Оптимизация обработки пористого остеоинтегрирующего покрытия на основе из сплава ВТ6

На данном этапе работы были опробовано снижение концентрации водорода до 0,6% и комбинированные режимы, включающие наводороживание до 0,6-0,8%Н с часовой выдержкой и откачкой водорода, выдержку образцов в вакууме в течение часа. После этого образцы с минимальным (0,01-0,1%) содержанием водорода дополнительно подвергали вакуумному отжигу при 750°С в течение 3 часов для достижения безопасной, с точки зрения водородной хрупкости, концентрации (>0,008%). За основу был взят режим диффузионной сварки при температуре 900°С. Температура наводороживания на основании результатов предыдущих исследований ограничивалась 650°С.

Результаты механических испытаний (таблица 5.9) показали, что режим, включающий наводороживание до 0,8%, с последующим вакуумным отжигом без промежуточного охлаждения дает полностью удовлетворяющий всем требованиям комплекс механических свойств. Аналогичный режим с меньшей концентрацией водорода не позволяет достичь необходимого уровня напряжения среза, а также имеет низкие прочностные свойства основы из сплава ВТ6. Термоводородная обработка при пониженной концентрации водорода не дает однозначных результатов при испытании на срез, а потому не может быть рекомендована для дальнейшего использования.

Таблица 5.9 - Результаты испытаний образцов с покрытием ПОМ после ТВО на срез и изгиб.

№	Режим обработки	Напряжение среза τ , МПа	Монолитная основа		Пористое покрытие	
			α , град	$\sigma_{\text{пц}}$, МПа	α , град	$\sigma_{\text{пц}}$, МПа
1	900°C, 1 ч, П=50%, Н.О. 650°C, 0,6%Н В.О. 650°C, 3 ч	9,05	40	1319	16	73,0
2		3,57	35	1415	34	110,8
3	900°C, 1 ч, П=50%, Н.О. 650°C, 0,8%Н В.О. 650°C, 1 ч В.О. 750°C, 3 ч	7,90	50	1393	16	54,5
4		9,63	51	1454	21	52,5
5	900°C, 1 ч, П=50%, Н.О. 650°C, 0,6%Н В.О. 650°C, 1 ч В.О. 750°C, 3 ч	5	47	1194	22	103,1
6		5,6	47	1246	22	76,0

Подводя итог, можно выделить следующие два режима обработки:

1. Диффузионная сварка при 950°C в течение часа с начальным давлением 0,01 МПа.

Этот режим можно использовать в тех случаях, когда к монолитной основе не предъявляется высоких требований по прочности и необходимо обеспечить достаточно высокую адгезионную прочность покрытия. Данный режим целесообразно использовать для создания остеоинтегрирующего покрытия на не силовых элементах, например, различного типа спейсеров для коррекции суставных поверхностей и т.п.

2. Диффузионная сварка при 900°C в течение часа с начальным давлением 0,01 МПа с последующей термоводородной обработкой, включающей наводороживание до концентрации 0,8% Н при температуре 650°C, выдержку в течение часа, откачку водорода и часовую выдержку образцов в вакууме, а также вакуумный отжиг при 750°C в течение 3 часов.

Такая обработка позволяет достичь необходимого уровня свойств покрытия на срез и обеспечивает дополнительный запас по прочности основы.

Разработанные технологические рекомендации были опробованы ЗАО «Имплант МТ» при проектировании и изготовлении макетных образцов новых медицинских изделий, в частности вертлужных компонентов эндопротезов тазобедренного сустава из сплава ВТ6 с остеоинтегрирующим покрытием из волокон сплава ВТ1-0, рисунок 5.8.



Рисунок 5.8 - Макетный образец вертлужного компонента эндопротеза тазобедренного сустава из сплава ВТ6 с остеоинтегрирующим покрытием из волокон сплава ВТ1-0

Проведенные предварительные технические испытания макетов изделий показали, что ПОМ покрытия удовлетворяют основным показателям медико-

технических требований к подобным изделиям. Акт апробации приведен в приложении.

Выводы по главе 5

1. Установлены закономерности влияния режимов ТВО на структуру и свойства пористых покрытий из волокон технического титана на монолитной основе из сплава ВТ6. Показано, что ТВО способствует изменению характера контактов волокон с основой от механического к физико-химическому, что вызывает повышение напряжений среза покрытия.
2. Показано, что при наводороживании монолитных образцов из сплава ВТ6 с пористым покрытием из волокон сплава ВТ1-0 содержание водорода в покрытии превышает до двух раз его содержание в основе. Это приводит к охрупчиванию сплава ВТ1-0 за счет образования вторичного гидрида и появлению поволоков монолитного образца после охлаждения до нормальной температуры. В результате этого пористое покрытие частично отслаивается от основы.
3. Показано, что частичное удаление водорода после наводороживании без промежуточного охлаждения до нормальной температуры позволяет избежать появления поволоков монолитной основы из сплава ВТ6 с покрытием из волокон технического титана и сохранить в ней исходную структуру и высокий комплекс механических свойств после окончательного вакуумного отжига.
4. Разработаны режимы диффузионной сварки и ТВО ПОМ для пористого покрытия из волокон технического титана на монолитной основе из сплава ВТ6 включающие:
 - а) диффузионную сварку при 950°C в течение часа с начальным давлением 0,01 МПа.
 - б) Диффузионную сварку при 900°C в течение часа с начальным давлением 0,01 МПа с последующей термоводородной обработкой, включающей наводороживание до концентрации 0,8% Н при

температуре 650°C, выдержку в течение часа, откачку водорода и часовую выдержку образцов в вакууме, а также вакуумный отжиг при 750°C в течение 3 часов.

Список литературы

1. Bayazit, V. Evaluation of bioceramic materials in biology and medicine/ V. Bayazit, M. Bayazit, E. Bayazit // Digest J Nanomater Biostruct. –2010. – №7. –P. 211–222.
2. Новые виды материалов для костной пластики в свете современных представлений о костных трансплантатах/ И.А. Кирилова [и др.] // Хирургия позвоночника. –2007.–№ 2. –С. 66–70.
3. Имплантационные материалы и остеогенез. Роль биологической фиксации и остеоинтеграции в реконструкции кости/ Н.А. Корж [и др.] // Ортопедия, травматология и протезирование.– 2005. –№ 4. –С. 118–127.
4. Bone grafts and bone graft substitutes in orthopaedic trauma surgery. A critical analysis/ W.G. De Long [et al.] // J Bone Joint Surg Am. –2007. –№89. – P. 649–658.
5. Orthopaedic applications of bone graft & graft substitutes: a review. / S.K. Nandi [et al.] // Indian J Med Res. –2010.– №132. –P.15–30.
6. Баринов С.М. Керамические и композиционные материалы на основе фосфатов кальция для медицины // Успехи химии. –2010. –Т. 79. –№ 1. –С. 15–32.
7. Волова, Т. Г. Материалы для медицины, клеточной и тканевой инженерии [Электронный ресурс] : электрон. учеб. пособие / Т. Г. Волова, Е. И. Шишацкая, П. В. Миронов. – Электрон. дан. (6 Мб). – Красноярск : ИПК СФУ, 2009.
8. Керамические и костно-керамические имплантаты: перспективные направления / И. А. Кирилова [и др.] //Хирургия позвоночника: научно-практический журнал. - Новосибирск: Клиника НИИТО, 2013. - № 4. - С. 52-62
9. Хенч, Л. Биоматериалы, искусственные органы и инжениринг тканей / Л. Хенч, Д. Джонс. – М.: Техносфера, 2007.– 304с.

10. He, G. Porous titanium materials with entangled wire structure for load-bearing biomedical applications / G. He, P. Liu, Q. Tan // Journal of the mechanical behavior of biomedical materials.-2012.-V.5.- P. 16-31.
11. Lee, J.H. Highly porous titanium (Ti) scaffolds with bioactive microporous hydroxyapatite/TiO₂ hybrid coating layer / J.H. Lee, H.E. Kim, Y.H. Koh // Materials Letters.-2009.-№63.- P. 1995-1998.
12. Selective laser melting: a regular unit cell approach for the manufacture of porous, titanium, bone in-growth constructs suitable for orthopaedic applications / L. Milten [et al.] // [Journal of Biomedical Materials Research](#).-2009.-part B 89B (2).- P. 325-334.
13. Liu, P. Compressive and pseudo-elastic hysteresis behavior of entangled titanium wire materials / P. Liu, Q.B. Tan, L.H. Wu // Materials Science and Engineering A.-2010.-№527.-P. 3301-3309.
14. Jiang, G. Enhancement of porous titanium with entangled wire structure for load-bearing biomedical applications / G. Jiang, G. He // Materials and Design.-2014.- №56.-P. 241-244.
15. He, G. Flexural and compressive mechanical behaviors of the porous titanium materials with entangled wire structure at different sintering conditions for load-bearing biomedical applications / G. He, P. Liu, Q. Tan, G. Jiang // J. of mechanical behavior of biomedical materials.-2013.- №28.- P. 309-319.
16. Andani, M.T. Metals for implants. Part 1. Powder metallurgy and implant rendering / M.T. Andani, N.S. Moghaddam, C. Haberland, D. Dean // Acta Biomaterialia.-2014.-№10.-P. 4058-4070.
17. Next generation biomedical implants using additive manufacturing of complex cellular and functional mesh arrays / L.E. Murr [et al.] // Philosophical Transactions of the Royal Society A.- №368.- P.1999-2032.

18. Titanium foams for biomedical applications: a review / R. Singh [et al.] // *Material technology*.-2010.-№25.- P. 127-136.
19. Stangl, R. The influence of pore geometry in Ti-implants – a cell culture investigation / R. Stangl, B. Rinne, S. Kastl , C. Hendrich // *European cells and materials*.-2001.- Vol.- P. 1-9.
20. Malgorzata, Gradzka-Dahlke. An overview on the usage of the powder metallurgy method for surgical implants production / Gradzka-Dahlke Malgorzata, Jan R. Dabrowski, B Dabrowski // *J.Vibroeng.* – 2006. – 8.- №2.- P.11-16.
21. Characterization of the deformation behavior of intermediate porosity interconnected Ti foams using micro-computed tomography and direct finite element modeling / R. Singh [et al.] // *Acta biomaterialia*.-2010.-№.-6.-P. 2342-2351.
22. Савич, В.В. Современные материалы хирургических имплантатов и инструментов. 2-е изд., перераб. и доп. / В.В. Савич, М.Г. Киселев, А.И. Воронович.- Минск: ООО «ДокторДизайн», 2004.-104 с.
23. Раткин, И.К. Пористые импланты в хирургии позвоночника: метод. рекомендации / И. К. *Раткин* [и др.].- Новокузнецк, 1997.- 35 с.
24. Steinemann, S.G. Titanium alloys as metallic materials / S.G. Steinemann, S.M. Perren // *Proc. of the 5th world conf. on titanium*, 1984.- v. 2.-P. 1327-1334.
25. Глазунов, С.Г. Конструкционные титановые сплавы / С.Г. Глазунов, В.Н. Моисеев.- М.: Металлургия, 1974.- 368 с.
26. ГОСТ 19807-91. Титан и сплавы титановые деформируемые.- Введ. 1992-07-01.- М.: Изд-во стандартов, 2001.- 6 с.
27. Gunther, V. E. *Shape Memory Implantsin Medicine*.–Northampton, Massachusetts, USA: STT, 2002.–234p.

28. : Получение никелида титана методом СВС / В.И. Итин [и др.] // Порошковая металлургия. – 1983. – №3.– С.4-6.
29. Пористые проницаемые материалы: справочное издание / С.В. Белов [и др.]; под ред. С.В. Белова. — М.: Металлургия, 1987. — 335 с.
30. Никитин, М.М. Технология и оборудование вакуумного напыления / М.М. Никитин. - М.: Металлургия, 1992. - 112 с.
31. Газотермическое напыление: учеб. пособие / Л.Х. Балдаев [и др.]; под ред. Л.Х. Балдаева. - М.: Маркет ДС, 2007. - 344 с.
32. Серебrenицкий, П.П. Технологии быстрого прототипирования [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://stanko-lid.ru/article/tekhnologii-bystrogo-prototipirovaniya-.html> - (Дата обращения: 10.04.2015)
33. Киреев, Л.С. Физико-химия процесса получения пористо-компактных материалов на основе титана / Киреев Л. С., Пешков В. В., Селиванов В. Ф.- Киев: Ин-т электросварки НАН Украины, 2003. - 317 с.
34. Шляпин, С.Д. Получение пористых медицинских имплантатов с использованием диффузионной сварки / С.Д. Шляпин, М.Ю. Коллеров, Д.Е. Гусев, К.С. Сенкевич // Технология лёгких сплавов.- 2007.- №3.- С. 138 – 143.
35. Михеев, А.А. Диффузионное соединение материалов: учеб. пособие / А.А. Михеев, В.И. Темных, Г.М. Зеер.- Красноярск: ИПЦ КГТУ, 2002.- 183 с.
36. Пешков, В.В. Влияние исходной структуры на формирование соединения титана при сварке в твёрдом состоянии / В.В. Пешков, Л.М. Пешков, Е.С. Воронцов // Автоматическая сварка.- 1974.- №10.- С. 15-18.
37. Сенкевич, К.С. Получение пористых изделий медицинского назначения с использованием диффузионной сварки / К.С. Сенкевич, С.Д. Шляпин // Быстрозакалённые материалы и покрытия: сб. трудов 5-й Всероссийской с международным участием научно-технической конференции.- М.: МАТИ, 2006 г.- С. 37-42.

38. Композиционные материалы волокнистого строения / под ред. И.Н. Францевича и Д.М. Карпиноса.- Киев: Наукова Думка, 1970.- 404 с.
39. Jiang, G. Enhancement of porous titanium with entangled wire structure for load-bearing biomedical applications / G. Jiang, G. He // *Materials and Design*.- 2014.- №56.-Р. 241-244.
40. Исследование возможности получения пористого материала из волокон титана / М.Ю. Коллеров [и др.] // *Технология машиностроения*. - 2013. - №9.- С. 5-9.
41. Ливанов, В.А. Водород в титане / В.А. Ливанов, А.А. Буханова, Б.А. Колачев – М.: Металлургия, 1962. – 246 с.
42. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т. 2 / Под общ. редакцией акад. РАН Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1997. – 1024 с.
43. Колачев, Б.А. Механические свойства титана и его сплавов / Б.А. Колачев, В.А. Ливанов, А.А. Буханова. – М.: Металлургия, 1974. – 544 с.
44. Колачев, Б.А. Водородная хрупкость металлов/ Б.А. Колачев – М.: Металлургия, 1985. – 216 с.
45. Водородная технология титановых сплавов / А.А. Ильин [и др.]; Под общ. редакцией чл.-корр. РАН А.А. Ильина. – М: «МИСиС», 2002. – 392 с.
46. Massalski, T.B. Binary Alloy Phase Diagrams. ASM. Metals/ T.B. Massalski. – Ohio, 1986, 1987.– V. 1, 2. – 2224 p.
47. San-Martin, A The Ti–H System / A. San-Martin, F.D. Manchester // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 1987, V. 8, №1. – P. 30–42.
48. Влияние водорода на структуру и физические свойства α -сплавов титана/ О.П. Назимов [и др.] // *Физико-химическая механика материалов (ФХММ)*. –1979.– Т. 15.– №3. – С. 24–30.
49. Гельд, П.В. Водород и физические свойства металлов и сплавов: Гидриды переходных металлов / П.В. Гельд, Р.А. Рябов, Л.П. Мохрачева – М.: Наука, 1985. – 232 с.

50. Назимов, О.П. О состоянии водорода в титане/ О.П. Назимов, А.А. Ильин, М.Ю. Колеров // Журнал физической химии. –1980. –Т. 54. – С. 2774–2777.
51. Цвиккер, У. Титан и его сплавы / У. Цвиккер –Пер. с нем. – М.: Металлургия, 1979. – 512 с.
52. Ильин, А.А. Механизм и кинетика фазовых и структурных превращений в титановых сплавах/ А.А. Ильин. – М.: Наука, 1994. – 304 с.
53. Белова, С.Б., Колачев Б.А., Мамонов И.М. Параметры диффузии элементов замещения в α - и β -титане / С.Б. Белова, Б.А. Колачев, И.М. Мамонов / В сб.: «Научные труды МАТИ им. К.Э. Циолковского» // М.: ИЦ «МАТИ»–РГТУ им. К.Э. Циолковского, 2002. – Вып. 5 (77). – С. 5–9.
54. Гидридные системы/ Б.А. Колачев [и др.] – М.: Металлургия, 1992. – 352 с.
55. Константы взаимодействия металлов с газами / Я.Д. Коган [и др.] – М.: Металлургия, 1987. – 368 с.
56. Колачев, Б.А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов: Учебник для вузов / Б.А. Колачев, В.И. Елагин, В.А. Ливанов – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: «МИСиС», 2005. – 432 с.
57. Влияние водорода на распределение легирующих элементов между α - и β -фазами в титановом сплаве ВТ23 / А.А. Ильин [и др.] // Физико-химическая механика материалов (ФХММ). –1987. – №1. – С. 112–114.
58. О влиянии водорода на диффузионную подвижность атомов металлической подрешетки β -фазы титановых сплавов / А.А. Ильин [и др.] // Металлы (РАН). 1994, №5. – С. 99–103.
59. Кристиан, Дж. Теория превращений в металлах и сплавах: В 2 ч.: Ч. 1. Термодинамика и общая кинетическая теория / Пер. с англ.– М.: Мир, 1978. – 808 с.
60. Попов, А.А. Теория превращений в твердом состоянии/ А.А. Попов – Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2004. – 168 с.

61. Коллингз, Е.В. Физическое металловедение титановых сплавов/ Е.В. Коллингз / Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1988. – 223 с.
62. Ильин, А.А. Влияние температуры нагрева и скорости охлаждения на фазовый состав сплава ВТ23/ А.А. Ильин, М.Ю. Коллеров, М.Г. Экимян // МиТОМ.– 1987.– №3. – С. 60–63.
63. Ильин, А.А. Термоводородная обработка – новый вид обработки титановых сплавов / А.А. Ильин, А.М. Мамонов, М.Ю. Коллеров // Перспективные материалы. –1997.– №1. – С. 5–14.
64. Ильин, А.А. Новый вид термической обработки титановых сплавов - термоводородная обработка // В кн.: «Повышение стойкости деталей машин и инструмента». Материалы НТК ЦНИИ Информации.– М., 1989. – С. 38–39.
65. Ильин, А.А. О термоводородной обработке титановых сплавов / А.А. Ильин, Б.А. Колачев// В кн.: «Термическая, химико-термическая и лазерная обработка сталей и титановых сплавов». ППИ. – Пермь, 1989. – С. 97–101.
66. Перспективные направления водородной технологии титановых сплавов / В.Д. Талалаев [и др.] // Авиационная промышленность. –1991. –№1. – С. 27–30.
67. Ильин, А.А. Термоводородная обработка титановых сплавов/ А.А. Ильин, Б.А. Колачев, А.М. Мамонов // В кн.: «Металловедение и обработка титановых и жаропрочных сплавов». – М.: ВИЛС, 1991. – С. 132–142.
68. Ильин, А.А. Термоводородная обработка титановых сплавов разных классов/ А.А. Ильин, Б.А. Колачев, Ю.В. Михайлов // В кн.: «Металловедение и технология цветных сплавов». – М.: Наука, 1992. – С. 92–98.
69. Ильин, А.А. Научные основы и принципы построения технологических процессов термоводородной обработки титановых сплавов / А.А. Ильин, А.М. Мамонов, М.Ю. Коллеров // Металлы (РАН). –1994. –№4. – С. 157–168.
70. Ильин, А.А. Научные основы, технологии и перспективы применения термоводородной обработки титановых сплавов/ А.А. Ильин, А.М. Мамонов, В.К. Носов // Наука, производство и применение титана в условиях

конверсии. Труды Международной научно-технической конференции по титану стран СНГ: Т. 1. – М.: ВИЛС, 1994. – С. 500–527.

71. Thermohydrogen Treatment – the Base of Hydrogen Treatment of Titanium Alloys / A.A. Ilyin [et al.] // Proc. of the 8th World Conference on “Titanium–95”. – Birmingham (UK), 1995. – P. 2462–2469.

72. Ilyin, A.A. Thermohydrogen Treatment: Scientific Basics and Future Application/ A.A. Ilyin, A.M. Mamonov, V.K. Nosov // Proc. of the 2nd Pacific Rim Int. Conf. on Advanced Materials and Processing. – South Korea, 1995. – P. 697–705.

73. Колачев, Б.А. Возможности и перспективы водородной технологии титановых сплавов / Б.А. Колачев, А.А. Ильин, В.К. Носов // Известия вузов. Цветная металлургия. –2001.– №4. – С. 57–64.

74. Goltsov, V.A. The Phenomenon of Controllable Hydrogen Phase Naklep and the Prospects for its Use in Metal Science and Engineering: (A New Paradigm of Metal Science) // Proc. of the Intern. Symp. on Metal-Hydrogen Systems (Miami Beach, Fla., Apr. 13–15, 1981). – Oxford etc.: Pergamon press, 1982. – P. 211–223.

75. О получении, свойствах и применении быстроохлажденных волокон / В.Н. Анциферов [и др.]// Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. –2013.–№ 1.

76. Бальшин, М.Ю. Научные основы порошковой металлургии и металлургии волокна / М.Ю. Бальшин. – М.: Металлургия, 1972. – 336 с.

77. Ilyin, A.A. Hydrogen influence on plastic deformation mechanism of β -titanium alloys of Ti-Nb system/ A.A. Ilyin, M.Yu. Kollerov, I.S. Golovin// Journal of alloys and compounds.-1997.-№253-254.- P. 144-147

78. Коллеров, М.Ю. Использование термоводородной обработки при изготовлении пористых материалов и изделий из титановых волокон и проволоки / М.Ю. Коллеров [и др.] // Металлург .- 2015.-№3.- С. 61-66.

Утверждаю
Президент ЗАО «КИМ ПФ»
Шаронов А.А.
5 сентября 2016 года



Акт опробывания

Настоящим актом подтверждаем, что ЗАО «КИМ ПФ» были изготовлены макеты эндопротезов тел позвонков. При изготовлении использованы технологические рекомендации, разработанные в диссертационной работе Руновой Ю.Э. «Термоводородная обработка пористого материала из диффузионно сваренных волокон титана», а именно диффузионная сварка волокон технически чистого титана при температуре 900°C и начальном давлении 0,01 МПа в течение 1 часа, термоводородная обработка заготовок, включающая наводороживание при температуре 650°C до 0,8% (по массе) и вакуумный отжиг при 750°C в течение 3 часов.

Объемная пористость макета изделия составила 55±5%. Разрушающая нагрузка макета изделия на сжатие составила более 1000Н, что соответствует установленным требованиям.

Технический директор

Начальник ЦКЛ

Гусев Д.Е.

Гуртовой С.И.

Утверждаю
Вице-президент ЗАО «Имплант МТ»
Мамонов А.М.
19 сентября 2016 года



Акт опробывания технологических рекомендаций

Настоящим актом подтверждаем, что ЗАО «Имплант МТ» в период с 10 августа по 15 сентября 2015 года было проведено изготовление и испытание макета вертлужного компонента тазобедренного сустава из сплава ВТ6 с пористым покрытием из технически чистого титана. При изготовлении пористого покрытия были использованы технологические рекомендации, разработанные в диссертационной работе Руновой Ю.Э. «Термоводородная обработка пористого материала из диффузионно сваренных волокон титана».

Испытания макета вертлужного компонента показали, что по усилию среза покрытия с основы волоконное пористое покрытие удовлетворяет установленным требованиям и может быть использовано для разработки конструкций и технологии производства имплантатов из титановых сплавов.

Технический директор

Карпов В.Н.

Начальник ЦКЛ

Чернышова Ю.В.