

На правах рукописи



АСПИРАНТ
РУНОВА Юлия Эдуардовна

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

Специальность 05.16.09 – «Материаловедение (Машиностроение)»

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2017

Работа выполнена на кафедре «Материаловедение и технология обработки материалов» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)» (МАИ).

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Коллеров Михаил Юрьевич

Официальные оппоненты: **Овчинников Виктор Васильевич**,
доктор технических наук, профессор,
АО "Российская самолетостроительная корпорация "МиГ"
начальник лаборатории сварки
Александров Андрей Валентинович,
кандидат технических наук,
ЗАО «Межгосударственная ассоциация Титан»
генеральный директор

Ведущая организация: ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»

Защита диссертации состоится «07» декабря 2017г. в 10:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.125.15 в ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)» (МАИ) по адресу: 121552, г. Москва, ул. Оршанская, д. 3. Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просим направлять по адресу: 121552, г. Москва, ул. Оршанская, д. 3, МАИ, ученому секретарю диссертационного совета Скворцовой С.В., e-mail: skvorcovasv@mat.i.ru

Факс: +7 (499) 141-9595.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Университета и на сайте <https://mai.ru/upload/iblock/288/DISSERTATSIYA.pdf>.

Автореферат разослан «20» октября 2017г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета Д 212.125.15,
доктор технических наук



Скворцова С.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы

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 эндопротезах. 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 выкрашивание имплантов и связанные с этим развитие металлоза окружающих тканей и износ шарнирных элементов эндопротезов.

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 эндопротеза зачастую 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 удастся улучшить структуру и свойства литых изделий, снизить температуры обработки давлением полуфабрикатов и др. Для ПОМ получены хорошие результаты по увеличению адгезионной прочности плазменно нанесенных остеоинтегрирующих покрытий титана на эндопротезы

из сплава ВТ6. Однако, сведения о влиянии ТВО на структуру и свойства волоконных ПОМ и покрытий, необходимые для разработки технологии, производства имплантатов отсутствуют.

Актуальность диссертационной работы подтверждается тем, что она выполнена в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 - 2020 годы» по соглашению о предоставлении субсидии № 14.577.21.0013 (уникальный идентификатор соглашения RFMEFI57714X0013).

Целью данной диссертационной работы является исследование возможности получения пористых остеоинтегрирующих 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 из волокон титана на кинетику его наводороживания;
- 2) Определить закономерности влияния режимов наводороживания и вакуумного отжига на изменение структуры и свойств монолитного и пористого 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 пористого покрытия и монолитной подложки из сплава ВТ6;
- 5) Дать рекомендации по технологии получения ПОМ и пористых покрытий на медицинских имплантатах различного назначения.

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%*, 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 в сплавы ВТ1-0 и ВТ6 до 0,6 и 0,8% водорода, соответственно, при температуре 650°C и ниже, в их структуре сохраняется первичная α -фаза, препятствующая интенсивному росту β -зерна, что обеспечивает после вакуумного отжига формирование дисперсной α -фазы с

* Здесь и далее концентрация водорода приведена в массовых процентах

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 физико-химические, что обеспечивает повышение прочности их соединения.

4. Обнаружено, что при ТВО монолитных образцов из сплава ВТ6 с пористым покрытием из сплава ВТ1-0 происходит их коробление после введения водорода, которое сохраняется и при последующем вакуумном отжиге и приводит к частичному отслоению покрытия от основы. Причиной 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 эндопротезов с уровнем прочности, достаточным для их 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 эндопротезах 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 монолитной части эндопротеза. Рекомендации опробованы при разработке макетов новых медицинских изделий (вертлужный компонент эндопротеза тазобедренного сустава) ЗАО «Имплант МТ».

Методы исследования

В работе были использованы металлографический (с использованием оптического и электронного микроскопа) и рентгеноструктурный анализы, дифференциальная сканирующая калориметрия, а также проводились различные виды механических испытаний. Результаты испытаний подвергали обработке методами математической статистики.

Положения, выносимые на защиту:

1. Закономерности:

- влияния объемной пористости и характеристического размера элементов материала на кинетику насыщения водородом технического титана
- структурообразование в сплавах ВТ1-0 и ВТ6 при термодиффузионном насыщении водородом и вакуумном отжиге
- формирование структуры в зоне контакта волокон из технического титана и монолитных образцов из сплава ВТ6 при диффузионной сварке и термоводородной обработке

2. Результаты испытаний механических характеристик:

- листовых и прутковых пористых материалов из волокон технического титана
- пористых покрытий из технического титана на монолитной основе из сплава ВТ6

3. Рекомендации по технологии диффузионной сварки и термоводородной обработки:

- листовых и прутковых пористых материалов из волокон технического титана
- пористых покрытий из технического титана на монолитной основе из сплава ВТ6

4. Явление коробления образцов из сплава ВТ6 с пористым покрытием из волокон технического титана в процессе термоводородной обработки и метод его предотвращения

Достоверность положений и выводов обеспечивается применением современных методов исследований структуры и свойств материалов и применением методов математической статистики при обработке результатов.

Апробация работы: Материалы работы доложены на 9 научно-технических конференциях и семинарах, в том числе: на Международных

конференциях «Ti в СНГ» (Нижний Новгород, 2014г.; Усть-Каменогорск, 2015г.; Санкт-Петербург, 2016г., Екатеринбург 2017г.), на Международной научно-технической Уральской школе-семинаре металловедов – молодых ученых (Екатеринбург, УрФУ, 2015), на семинаре по термо-механической обработке металлических материалов «Бернштейновские чтения» (Москва, МИСиС, 2016), на XLI-XLII Международных молодежных научных конференциях «Гагаринские чтения» (Москва, МАТИ, 2015; МАИ, 2016, 2017).

Публикации. Основное содержание диссертации опубликовано в 13 работах, в том числе в 5 ведущих рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК РФ. Список основных публикаций приведен в конце автореферата.

Личный вклад автора состоит в ее непосредственном и активном участии в формировании цели и задач исследования, в проведении теоретических и экспериментальных исследований, анализе и обработке полученных результатов, их обобщении, формулировке рекомендаций и выводов по диссертации, а также написании публикаций и докладов на научных конференциях.

Объем диссертации и ее структура. Диссертация изложена на 198 страницах машинописного текста, содержит 66 рисунков и 29 таблиц. Работа состоит из введения, 5 глав, общих выводов, приложения и списка литературы из 78 наименований.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность проблемы разработки волоконного пористого материала на основе технического титана. Показана перспективность производства такого материала с использованием диффузионной сварки волокон и термоводородной обработки.

Глава 1. Состояние вопроса

В главе проанализированы основные направления применения остеointегрирующих пористых материалов в медицине. Показано, что они используются для замещения костных дефектов (разрушенных позвонков, аугментов бедренной кости и т.п.) и фиксации эндопротезов (тазобедренного, коленного суставов и др.). В качестве материала для ПОМ чаще всего используется технический титан, обладающий высокой коррозионной

стойкостью и биологической инертностью. Рассмотрены медико-технические требования к ПОМ для различных направлений его использования.

Изучены основные методы изготовления ПОМ и покрытий эндопротезов из металлических материалов. Показана перспективность использования в качестве исходного материала волокна титана и диффузионной сварки для формирования ПОМ и покрытий. Повышение комплекса механических свойств этих материалов возможно с помощью термоводородной обработки, включающей этапы введения водорода (наводороживания) и его удаления (вакуумный отжиг). Приведены сведения о механизмах и закономерностях влияния ТВО на структуру и свойства полуфабрикатов и изделий из титановых сплавов. Сформулированы цель и задачи исследования.

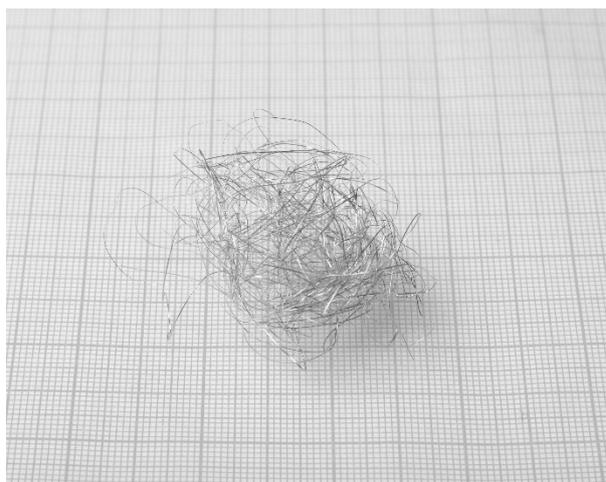
Глава 2. Объекты и методы исследования[†]

В качестве исходного материала использовали прутки диаметром 10 мм из сплава ВТ1-0 (технически чистый титан). Из прутка высокоскоростным затвердеванием расплава методом экстракции висящей капли получали волокно длиной 100 - 150 мм, рис.1(а, б), с чечевидным сечением и средним поперечным размером от 10 до 50 мкм, который регулировался скоростью вращения медного диска кристаллизатора и мощностью нагрева прутка. Волокно помещалось в пресс-форму, в которой под давлением брикетировались заготовки в виде прутка или листа, рис.1в. Заготовки диффузионно сваривались в установке СВДУ-40 в вакууме не хуже 5×10^{-5} мм рт.ст при температурах 800-1000°C с начальным давлением 0,1 МПа. Конечное давление ограничивалось для получения необходимой объемной пористости от 30 до 80%. Покрытия из пористого материала формировали диффузионной сваркой листовой заготовки ПОМ на пластинах из листа сплава ВТ6, рис.1г. Часть образцов подвергали термоводородной обработке, включающей наводороживание по методу Сивертса при температурах от 550 до 850°C в среде газообразного водорода, полученного разложением гидрида титана. Количество введенного водорода определяли по объему отобранного газа и контролировали по привесу образцов. Вакуумный отжиг проводили в вакуумной печи СНВЭ-1.3.1/16-ИЗ при температурах от 600 до 850°C в течение 2-6 часов.

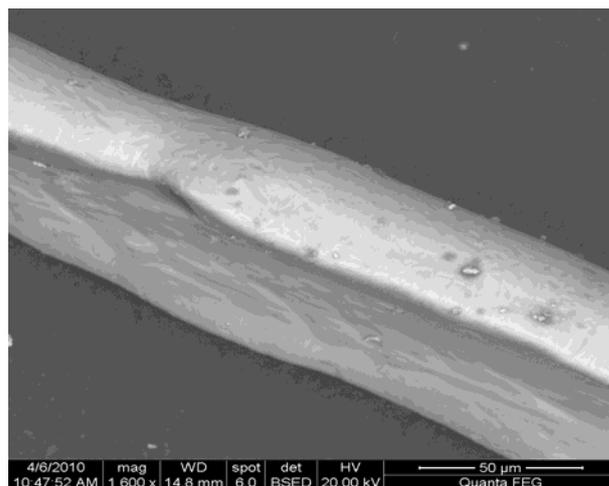
Объемную пористость (П), размеры пор и структуру волокон и основы изучали на оптическом микроскопе АХЮ Observer.A1m и электронном микроскопе JSM6490. Механические характеристики образцов ПОМ определяли при испытаниях на растяжение, сжатие и изгиб на установке ТРА-

[†] Основные экспериментальные результаты получены на оборудовании ресурсного центра коллективного пользования «Авиационно-космические материалы и технологии»

test 2300. Образцы с пористым покрытием испытывали на срез. Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре ДРОН-7 в фильтрованном $\text{CuK}\alpha$ излучении при нормальной и повышенных (до 550°C) температурах в вакуумной приставке УРВТ-2000. Фазовые превращения в наводороженных образцах исследовали с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC 404 F3. Результаты испытаний подвергали обработке методами математической статистики.



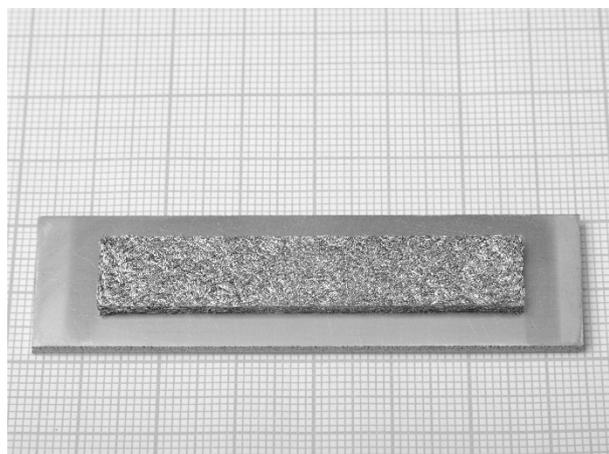
а)



б)



в)



г)

Рисунок 1 - Внешний вид исходного волокна (а,б), цилиндрических и плоских образцов ПОМ (в) и модельного образца пористого покрытия на пластине из сплава ВТ6 (г)

Глава 3. Исследование влияния условий наводороживания на кинетику поглощения водорода и структуру монолитного и пористого материала

Для исследования влияния пористости и условий наводороживания на кинетику насыщения водородом технически чистого титана. Для этого образцы из прутка (монолитный), из проволоки или волокон с различной пористостью помещали в вакуумированное рабочее пространство установки, нагревали до температур 600-850°C, выдерживали в течение 20 минут. После этого в рабочее пространство вводили водород в количестве, в два раза превышающем требуемый для насыщения до заданной концентрации объем. В процессе выдержки фиксировали изменение давления водорода, рис.2. После поглощения половины объема водорода (конечная концентрация водорода в образце — 0,6-0,8%) его доступ в рабочее пространство перекрывали, а образцы выдерживали 1 час и охлаждали до нормальной температуры.

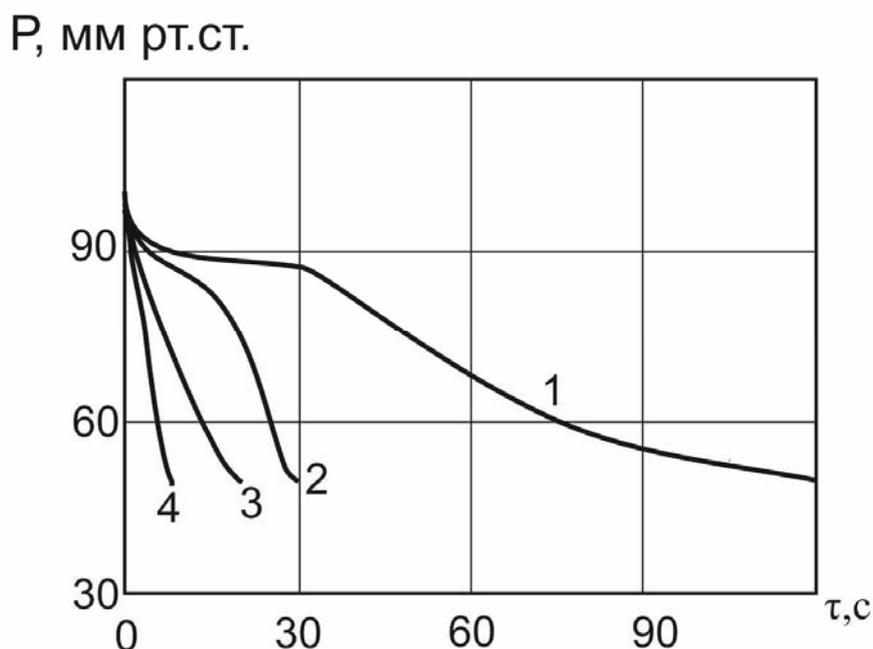


Рисунок 2 – Изменение давления водорода в процессе насыщения исследуемых образцов при температуре 850°C
(1 - пруток, 2 – проволока диаметром 1,2 мм (Π=80%),
3 – волокно (Π=65%), 4 – волокно (Π=95%))

Показано, что в зависимости от условий, насыщение водородом может происходить в несколько стадий, определяемых особенностями его взаимодействия с материалом:

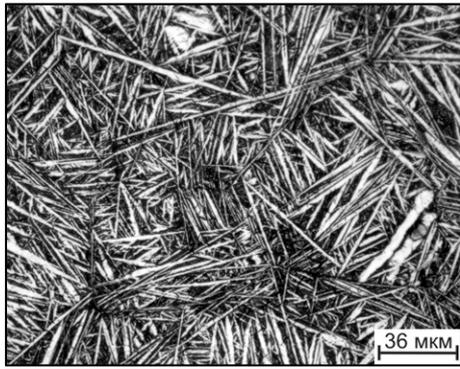
1. При низкой температуре насыщения и малой пористости материала скорость поглощения водорода минимальна вследствие барьерного действия плотной окисной пленки на поверхность материала.

2. Поглощение водорода в интервале температур 650-750°C после преобразования структуры окисной пленки и ее растворения, протекает за счет развития в материале $\alpha \rightarrow \beta$ превращения, которое способствует увеличению растворимости водорода в сплаве.
3. Замедление процесса насыщения водородом вследствие завершения $\alpha \rightarrow \beta$ превращения и снижения растворимости в β -фазе с увеличением температуры наводороживания.

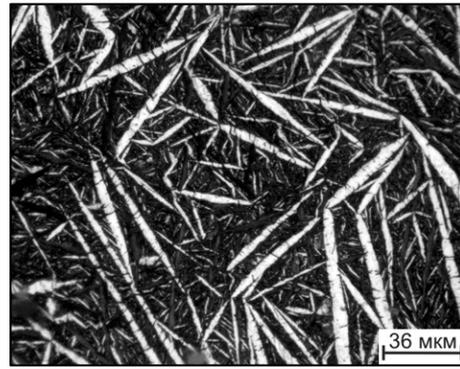
Было установлено, что общая суммарная скорость насыщения водородом определяется геометрической структурой образца и увеличивается с ростом объемной пористости, размером пор и уменьшением характеристического размера (диаметра прутка, проволоки, волокна). Разность скоростей насыщения монолитных и пористых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

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. Размеры и морфология структурных составляющих зависят от температуры наводороживания и скорости последующего охлаждения, рис.3. Так, 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. 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.

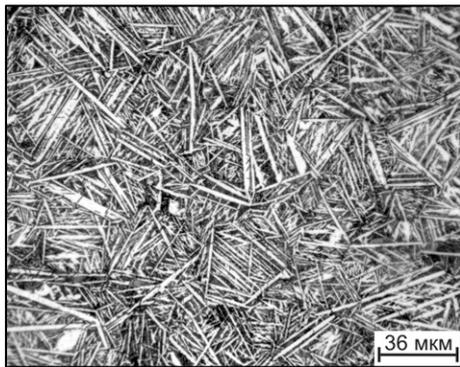
Результаты высокотемпературного рентгеноструктурного анализа водородсодержащих образцов позволили определить объемные эффекты превращений, протекающих при охлаждении и нагреве. Было установлено, что несмотря на значительную разность атомных объемов α -, β -фаз и δ -гидрида при эвтектоидном превращении суммарное изменение объемов не превышает 2-3% и снижается при увеличении концентрации водорода в сплаве, рис.4. Более значительный объемный эффект (3-8%) 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.



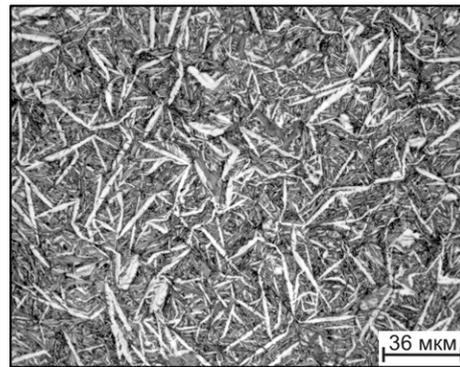
а)



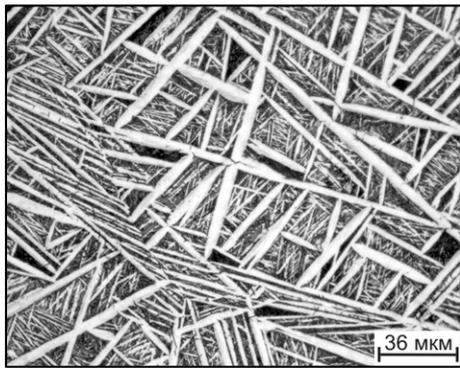
б)



в)



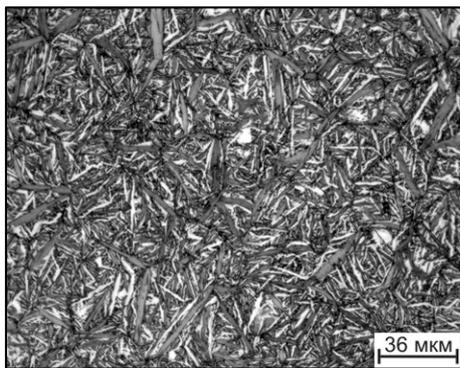
г)



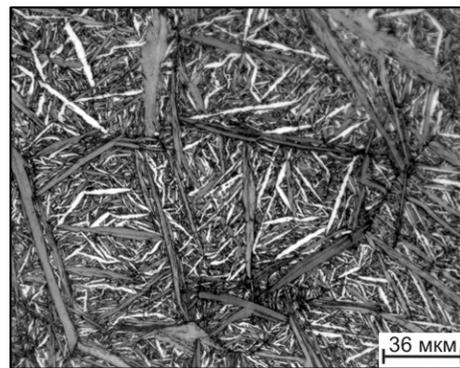
д)



е)



ж)



з)

Рисунок 3 – Структура образцов из сплава VT1-0, наводороженных до концентраций 0,8 (а,в,д), 1,2 (б,г,е) и 1,6 (ж,з) % Н при 800 (а,б, д,е,з) и 640° С (в,г,ж) и охлажденных со скоростью 0,5°С/с (а,б,в,г,ж) и 0,05°С/с (д,е,з) соответственно

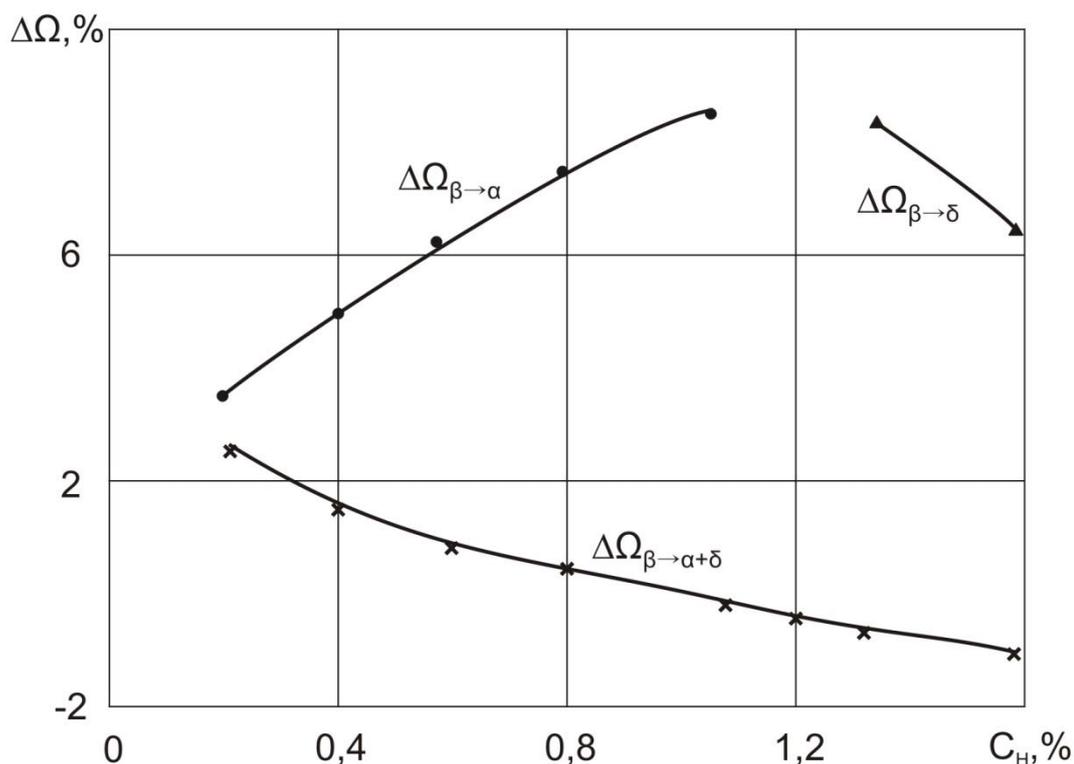


Рисунок 4 – Влияние содержания водорода на объемные эффекты фазовых превращений технически чистого титана при температурах 300-550°С

Глава 4. Исследование влияния режимов диффузионной сварки и ТВО на структуру и механические характеристики ПОМ

Было исследовано влияние температуры (1000-800°С) диффузионной сварки на структуру и механические характеристики образцов пруткового и листового ПОМ.

Установлено, что количество контактов между волокнами материала определяется в основном объемной пористостью. Эти контакты могут носить механический характер, когда граница между волокнами выявляется четко как контакт поверхностей, и физико-химический характер, с исчезновением этой границы и формированием общих зерен α -фазы для соприкасающихся волокон. С ростом температуры диффузионной сварки ($t_{\text{диф.}}$), доля физико-химических контактов увеличивается, рис. 5(а,в,д). Это приводит к повышению напряжений разрушения образцов ПОМ при всех схемах испытаний, таблица 1. Однако, с повышением $t_{\text{диф.}}$ увеличивается размер α -зерен, особенно когда температура превышает A_{c3} (900°С). Это приводит к снижению характеристик пластичности материала.

Термоводородная обработка диффузионно сваренных образцов, включающая наводороживание при 650 или 750°C до 0,8% и вакуумный отжиг при этих же температурах, преобразует структуру волокон — наблюдается укрупнение α -зерен. При этом доля физико-химических контактов увеличивается, рис. 5 (б,г,е).

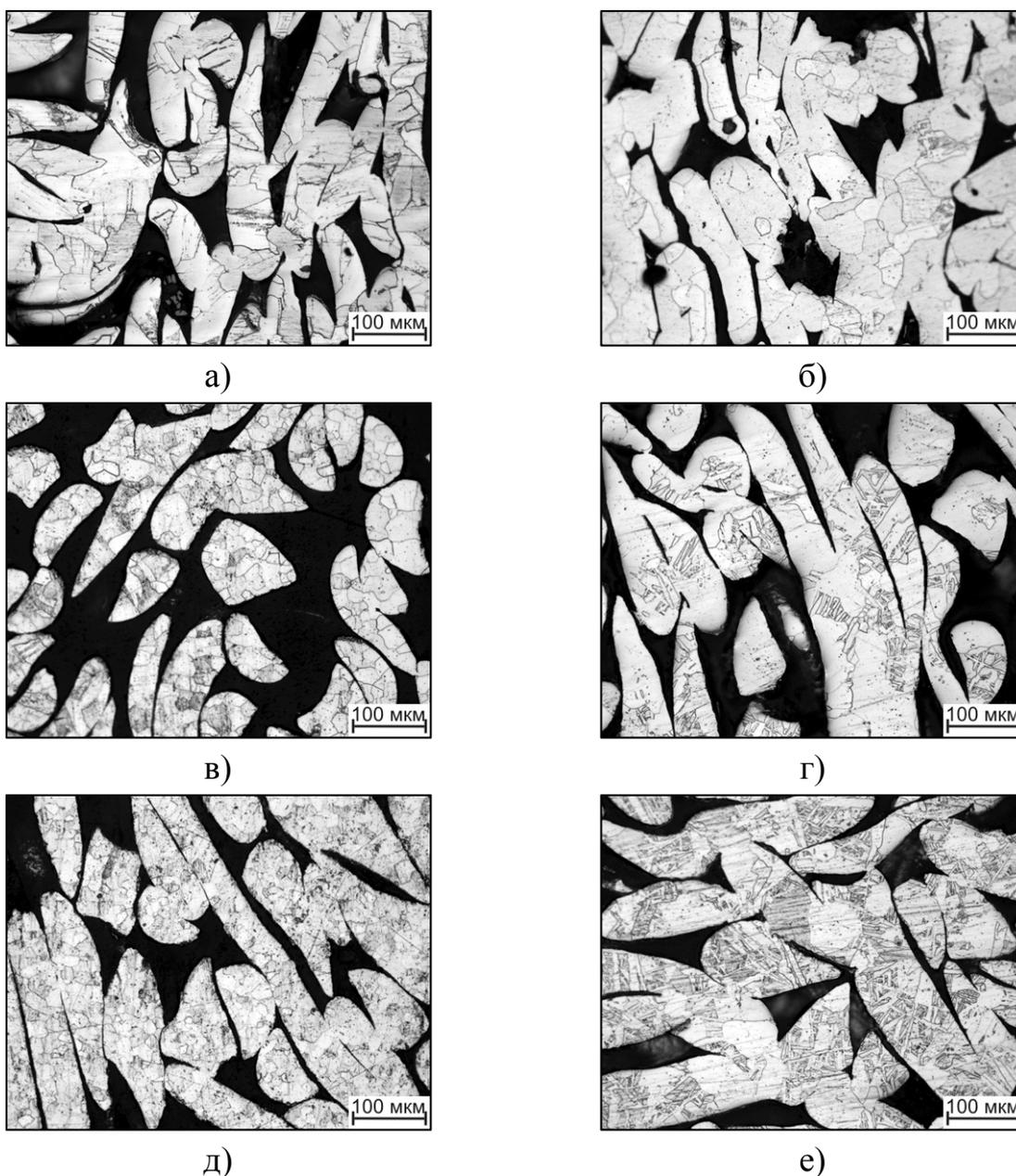


Рисунок 5 – Структура диффузионно сваренных образцов до и после ТВО при $t_{\text{диф.}} = 1000^{\circ}\text{C}$ (а, б), 900°C (в, г), 850°C (д, е) соответственно

Наиболее интенсивно увеличение числа физико-химических контактов происходит на образцах, диффузионно сваренных при температурах 800-900°C. В образцах, полученных при $t_{\text{диф.}} = 950-1000^{\circ}\text{C}$ принципиально доля физико-химических контактов не увеличивается после ТВО, так как их достаточно

много уже после диффузионной сварки и близко к общему количеству контактов волокон ПОМ.

В соответствии с изменением характера контактов меняются и механические характеристики ПОМ, см. таблица 1. Максимальный прирост прочности наблюдается для образцов, диффузионно сваренных при 800-900°C. Причем повышаются не только прочностные характеристики, но и пластические. Снижение температур наводороживания и вакуумного отжига при ТВО дополнительно повышает механические характеристики ПОМ, что связано с менее интенсивным ростом α -зерен материала при низких температурах обработки.

Таблица 1 - Влияние температуры диффузионной сварки на механические характеристики при растяжении листового ПОМ с пористостью $50\pm 2\%$ до и после термоводородной обработки (ТВО)

Температура диффузионной сварки, °C	Наличие и температур а ТВО	Механические характеристики		
		Максимальная прочность σ_{max} , МПа	Относительное удлинение δ , %	
			при максимальной прочности	при разрушении
800	-	12,5±6,5	1,8±0,5	11,0±2,0
800	ТВО 750°C	21,3±7,5	2,1±0,7	11,5±2,0
850	-	25,6±13,3	2,6±0,8	13,5±1,5
850	ТВО 750°C	29,0±5,0	3,1±0,7	13,0±5,0
850	ТВО 650°C	32,2±6,5	3,2±0,6	13,5±5,0
900	-	45,0±5,0	2,2±0,5	7,5±1,5
900	ТВО 750°C	88,1±11,2	2,5±0,1	8,5±0,5
900	ТВО 650°C	93,4±10,2	2,6±0,3	8,8±0,6
950	-	48,5±5,5	1,5±0,3	7,2±1,0
950	ТВО 750°C	58,5±4,5	2,1±0,5	7,5±1,0

Таким образом, цилиндрические ПОМ, для изделий из которых наиболее важными являются прочностные характеристики, необходимо обрабатывать по режиму, включающему 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, для которых наиболее важны пластические характеристики, 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 «КИМ ПФ» при разработке макетов образцов новых медицинских изделий, в частности протезов тел позвонков (рис.6). 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 опробования приведен в приложении к диссертации.



Рисунок 6 - Макеты протезов тел позвонков, изготовленные из волокон технического титана

Глава 5. Исследование влияния режимов диффузионной сварки и ТВО на структуру и механические характеристики пористого покрытия на монолитной основе из сплава ВТ6

Исследование пористого остеоинтегрирующего покрытия (ПОП) проводили на модельных образцах, представляющих собой пористый листовый материал толщиной 2 мм из волокон сплава ВТ1-0, диффузионно приваренный к пластине из листа ВТ6. При изготовлении образцов варьировали температуру сварки и объемную пористость покрытия. При $t_{\text{диф.}}=950^{\circ}\text{C}$ наблюдается достаточно большое количество физико-химических контактов волокон и основы (около 14 на мм^2), и между самими волокнами. При этом структура основы подобна той, что имеет лист ВТ6 в исходном состоянии, но имеет большие размеры зерен α -фазы и β -прослоек. Структура волокон представлена крупными α -зернами.

Такая структура обеспечивает достаточно высокий уровень напряжений среза ($\tau_{срз.}$). При этом полного отделения покрытия от основы не происходит, а наблюдается его смятие и сохранение связи по отдельным волокнам.

Снижение $t_{диф.}$ значительно уменьшает количество физико-химических контактов между волокнами и основой и отдельными волокнами. Это приводит к уменьшению напряжений среза, таблица 2.

Таблица 2 – Влияние режимов диффузионной сварки и ТВО на напряжение среза и механические характеристики покрытия и основы при изгибе

№	Режим обработки	Напряжение среза τ , МПа	Монолитная основа		Пористое покрытие	
			α , град	$\sigma_{пщ}$, МПа	α , град	$\sigma_{пщ}$, 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
5	950°C, 1 час, П=50%, ТВО 750°C+750°C	9,99	48	1361	13	77,0
6	950°C, 1 час, П=50%, ТВО 650°C+650°C	9,82	32	1372	20	76,7
7	900°C, 1 час, П=50%, ТВО 750°C+750°C	5,9 9,2*	50	1342	18	49,0
8	900°C, 1 час, П=50%, ТВО 650°C+650°C	5,8 11,3	33	1216	20	49,4
9	850°C, 1 час, П=50%, ТВО 750°C+750°C	2,4 2,8	52	1398	33	45,2
10	850°C, 1 час, П=50%, ТВО 650°C+650°C	0,7 3,8	32	1351	22	27,8

* Курсивом указаны значения напряжения среза с учетом разрушения покрытия на границе с подложкой. Разрушение покрытия происходит путем его полного отделения от основы.

Анализ механических характеристик покрытия и основы показал, что при увеличении температуры диффузионной сварки происходит разупрочнение основы из сплава ВТ6, что связано с укрупнением структурных составляющих. Это не всегда допустимо при нанесении покрытия на имплантаты из-за уменьшения их характеристик работоспособности. Поэтому была опробована термоводородная обработка модельных образцов.

Проведение ТВО при температуре 750°C приводит к короблению образцов, выражающемуся в их изгибе в процессе наводороживания и частичное или полное его сохранение после вакуумного отжига. При этом после наводороживания пористое покрытие содержит примерно в 2 раза больше водорода, чем основа, что связано с различной скоростью поглощения ПОП и монолитного материала. Структура основы представляет собой крупные β -превращенные зерна, состоящие из пластин α -фазы. Это связано с тем, что в сплаве ВТ6, содержащего свыше 0,6%Н при температуре более 650°C формируется β -фаза, которая при охлаждении распадается с образованием двухфазной ($\alpha+\delta$)-смеси. При последующем вакуумном отжиге формируется крупнопластинчатая α -фаза. Такая структура для материала имплантата не приемлема. Поэтому температура ТВО была понижена до 650°C. В этом случае в структуре сплава ВТ6 при наводороживании сохраняется первичная α -фаза, препятствующая росту β -зерна и способствующая формированию бимодальной структуры после вакуумного отжига.

Такой режим ТВО позволил повысить напряжение среза и сохранить высокий комплекс механических свойств основы. Однако устранить поводки и коробление образцов не удалось. Поэтому был предложен способ обработки, в котором наводороживание и первая стадия удаления водорода проводятся в одном цикле без промежуточного охлаждения до нормальной температуры. Это позволяет избежать протекания эвтектоидного превращения и образования гидроксида, приводящих к высоким напряжениям в материале и его охрупчиванию.

Образцы с диффузионно приваренным покрытием были наводорожены до 0,6-0,8% при температуре 650°C и выдержаны в течение 30 минут. После этого водород был откачан из рабочей камеры с образцом, что обеспечило снижение его концентрации в материале до 0,05%. Окончательный вакуумный отжиг проводился при температуре 750°C в течение 3 часов. После такой обработки на образцах не наблюдается поводок и коробления, а напряжение среза покрытия достигало 11,5 МПа (таблица 3), что удовлетворяет медико-техническим требованиям к имплантатам для травматологии и ортопедии.

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 остеointегрирующим покрытием из волокон сплава ВТ1-0, рис. 7

Проведенные предварительные технические испытания макетов изделий показали, что ПОМ покрытия удовлетворяют основным показателям медико-технических требований к подобным изделиям. Акт опробывания приведен в приложении к диссертации.

Таблица 3 – Влияние режимов диффузионной сварки и ТВО с наводороживающим и вакуумным отжигом в одном цикле на напряжение среза и механические характеристики покрытия и основы при изгибе

№	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 час, П=50%, Н.О. 650°C, 0,6%Н В.О. 650°C, 3 часа	9,05	40	1319	16	73,0
2		3,57	35	1415	34	110,8
3	900°C, 1 час, П=50%, Н.О. 650°C, 0,8%Н В.О. 650°C, 1 час В.О. 750°C, 3 часа	7,90	50	1393	16	54,5
4		9,63	51	1454	21	52,5
5	900°C, 1 час, П=50%, Н.О. 650°C, 0,6%Н В.О. 650°C, 1 час В.О. 750°C, 3 часа	5	47	1194	22	103,1
6		5,6	47	1246	22	76,0



Рисунок 7 - Макет вертлужного компонента эндопротеза тазобедренного сустава из сплава ВТ6 с остеоинтегрирующим покрытием из волокон сплава ВТ1-0

ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Исследована кинетика термодиффузионного поглощения водорода материалом из технически чистого титана с различной объемной пористостью и размерами пор. Показано, что скорость наводороживания материала увеличивается с повышением объемной пористости и размеров пор и снижением характеристического размера исходного материала (размера сечения прутка, проволоки, волокна). Максимальная скорость наводороживания наблюдается при температуре 750°C.
2. Установлено, что при введении водорода в ПОМ из волокон сплава ВТ1-0 не более 0,8% и температуре наводороживания не более 650°C в структуре материала сохраняется первичная α -фаза, препятствующая интенсивному росту β -зерна и способствующая формированию мелкодисперсной структуры в наводороженном состоянии, которая наследуется структурой материала после окончательного вакуумного отжига.
3. Изучено влияние температуры и времени диффузионной сварки на структуру и свойства ПОМ из волокон сплава ВТ1-0. 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 ПОМ.

4. Показано, что ПОМ, полученные диффузионной сваркой волокон сплава ВТ1-0 при низких температурах (800-900°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.
5. Разработаны режимы диффузионной сварки и ТВО ПОМ из волокон сплава ВТ1-0 для изготовления имплантатов различного назначения: для цилиндрических ПОМ режим включает диффузионную сварку при 900°C в течение часа с начальным давлением 0,1 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 0,1 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 0,1 МПа.
6. 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.
7. 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 гидроксида и появлению трещин монолитного образца после охлаждения до нормальной температуры. В результате этого пористое покрытие частично отслаивается от основы.
8. Показано, что частичное удаление водорода после наводороживания без промежуточного охлаждения до нормальной температуры позволяет избежать появления трещин 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.

9. 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 0,1 МПа.
 - б) Диффузионную сварку при 900°C в течение часа с начальным давлением 0,1 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.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

Статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК РФ:

1. Коллеров М.Ю., Серов М.М., Шляпин С.Д., Рунова Ю.Э. Исследование возможности получения пористого материала из волокон титана // Технология машиностроения. 2013. №9(135). С. 5-9
2. Коллеров М.Ю., Шляпин С.Д., Казанцев А.А., Сенкевич К.С., Рунова Ю.Э. Использование термоводородной обработки при изготовлении пористых материалов и изделий из титановых волокон и проволоки // «Металлург». №3. 2015. С. 61-66
3. Коллеров М.Ю., Шляпин С.Д., Гусев Д.Е., Сенкевич К.С., Рунова Ю.Э. Влияние режимов термообработки и диффузионной сварки на структуру и свойства заготовок пористого материала из волокон титана // «Металлы». №6. 2015. Москва. С.32-36
4. Коллеров М.Ю., Мамонов А.М., Засыпкин В.В., Спектор В.С., Рунова Ю.Э. Особенности формирования структуры титана при термодиффузионном насыщении водородом // «Металловедение и термическая обработка металлов». №6(732). 2016. Москва. С.25-29
5. Коллеров М.Ю., Шляпин С.Д., Рунова Ю.Э., Шалин А.В., Ручина Н.В. Термоводородная обработка волоконных пористых покрытий из титановых сплавов // «Технология легких сплавов». №4. 2016. Москва. С.50-55

6. Коллеров М.Ю., Рунова Ю.Э., Засыпкин В.В., Куделина И.М. Фазовые и структурные превращения в наводороженном титане// «Металлы». №1. 2017. Москва. С.22-28

Другие публикации:

7. Рунова Ю.Э., Герман М.А., Рыжов А.П. Влияние термоводородной обработки на структуру и свойства пористого материала из волокон титанового сплава ВТ1-0 // Сборник тезисов докладов МНТК «XLI Гагаринские чтения». М.: ИНФРА-М. 2015. т.1. С.24-25
8. Рунова Ю.Э., Бурнаев А.В., Сперанский К.А. Влияние режимов диффузионной сварки и термообработки на структуру и механические свойства пористых заготовок из титанового волокна // XVI Международной научно-технической Уральской школы-семинара металлургов – молодых ученых: сб. науч. трудов.– Екатеринбург: УрФУ, 2015.С. 82-85
9. Рунова Ю. Э., Зайнетдинова Г.Т. Влияние термоводородной обработки на механические свойства пористого материала из проволоки титанового сплава ВТ1-0 // Сборник тезисов докладов МНТК «XLII Гагаринские чтения», М.: Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), 2016, т.3,С.435
10. Коллеров М.Ю., Рунова Ю.Э., Зайнетдинова Г.Т. Использование термоводородной обработки для повышения механических характеристик пористого материала из титановой проволоки // Научно-технический семинар «Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов». Москва. 25-28 октября 2016г. Сборник тезисов.-М: НИТУ «МИСиС», 2016, С.114
11. Рунова Ю.Э., Мамонтова Н.А., Журбина Е.В. Влияние температуры диффузионной сварки на структуру и свойства заготовок пористого материала из волокон титана // Сборник тезисов докладов МНТК «XLIII Гагаринские чтения», М.: Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), 2017, С.251-252

