



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ АВИАЦИОННЫЙ ИНСТИТУТ
(национальный исследовательский университет)»

На правах рукописи

А. Сафарян

САФАРЯН АННА ИВАНОВНА

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЛИЯНИЯ ОБРАТИМОГО ЛЕГИРОВАНИЯ
ВОДОРОДОМ И ВАКУУМНОГО ИОННО-ПЛАЗМЕННОГО
АЗОТИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОНЕНТОВ ЭНДОПРОТЕЗОВ СУСТАВОВ
ИЗ ЦИРКОНИЕВОГО СПЛАВА ZR-2,5Nb**

Специальность: 05.16.09 – Материаловедение (машиностроение)

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Мамонов Андрей Михайлович

Москва – 2017

Содержание

| | Стр. |
|---|------|
| Введение | 4 |
| Глава 1 Состояние вопроса | 11 |
| 1.1 Сравнительный анализ физико-механических и биохимических свойств материалов для имплантируемых медицинских изделий..... | 11 |
| 1.1.1 Механические свойства | 11 |
| 1.1.2 Физические свойства | 13 |
| 1.1.3 Биохимические и коррозионные свойства | 19 |
| 1.2 Требования к механическим и эксплуатационным свойствам материалов для высоконагруженных компонентов эндопротезов... | 31 |
| 1.3 Структура и свойства полуфабрикатов циркониевых сплавов | 37 |
| 1.4 Современные технологии обработки полуфабрикатов и имплантируемых медицинских изделий | 46 |
| 1.4.1 Термоводородная обработка | 46 |
| 1.4.2 Вакуумная ионно-плазменная обработка | 55 |
| 1.4.3 Комплексные технологии управления структурой и свойствами объема и поверхности имплантатов..... | 59 |
| 1.5 Заключение по литературному обзору и постановка задач исследования | 65 |
| Глава 2 Объекты и методы исследования | 68 |
| 2.1 Объекты исследования | 68 |
| 2.2 Методы исследования | 69 |
| Глава 3 Закономерности фазовых и структурных превращений в сплаве Zr-2,5Nb при обратимом легировании водородом | 76 |
| 3.1 Обоснование применения физико-химических принципов обратимого легирования водородом для управления структурой циркониевого сплава | 76 |
| 3.2 Влияние концентрации водорода и параметров термического воздействия на фазовый состав и структуру сплава Zr-2,5Nb | 81 |

| | | |
|---------|---|-----|
| 3.3 | Определение температурно-концентрационных границ фазовых областей в системе сплав Zr-2,5Nb-водород методом дифференциальной сканирующей калориметрии | 99 |
| 3.4 | Влияние водорода на объемные эффекты фазовых превращений в сплаве Zr-2,5Nb | 103 |
| 3.5 | Построение и анализ температурно-концентрационной диаграммы фазового состава системы сплав-водород..... | 109 |
| 3.6 | Влияние параметров вакуумного отжига на структуру и свойства сплава Zr-2,5Nb | 113 |
| | Выводы по главе 3 | 127 |
| Глава 4 | Влияние вакуумного ионно-плазменного азотирования (ВИПА) на фазовый состав, структуру и физико-химические свойства сплава Zr-2,5Nb | 128 |
| 4.1 | Обоснование режимов ВИПА циркониевого сплава | 128 |
| 4.2 | Влияние ВИПА на фазовый состав, глубину и твердость модифицированного поверхностного слоя образцов из сплава Zr-2,5Nb с различной исходной структурой | 131 |
| 4.3 | Влияние ВИПА на сопротивление сплава Zr-2,5Nb солевой коррозии | 138 |
| | Выводы по главе 4 | 147 |
| Глава 5 | Разработка и апробация комплексной технологии обработки шаровых головок эндопротезов тазобедренного сустава из сплава Zr-2,5Nb, включающей ТВО и ВИПА | 149 |
| 5.1 | Обоснование схемы и режимов комплексной технологии обработки головок из сплава Zr-2,5Nb | 149 |
| 5.2 | Влияние комплексной технологии обработки на микротвердость и эксплуатационные характеристики головок из сплава Zr-2,5Nb | 153 |
| | Выводы по главе 5 | 159 |
| | Выводы по работе | 160 |
| | Список литературы | 163 |
| | Приложение | 176 |

Введение

Актуальность темы исследования

В настоящее время для изготовления высоконагруженных имплантируемых медицинских изделий, в частности, эндопротезов крупных суставов, используются металлические, полимерные, керамические материалы. При общем безусловном требовании биологической совместимости со структурами организма выбор конкретного материала имплантата производится с учетом характера и интенсивности функциональных нагрузок, воздействующих на имплантированную конструкцию. Требования к составу и свойствам материалов задаются совокупностью международных и национальных стандартов, определяющих возможность использования конкретного материала и одновременно ограничивающих данный выбор. При выполнении требований стандартов к материалам достаточный уровень надежности и ресурса работы имплантата обеспечивается корректным подходом к проектированию его конструкции и технологии производства.

Узлы подвижности эндопротезов крупных суставов являются наиболее ответственным, нагруженным элементом их конструкции, в значительной мере определяющим их работоспособность.

Технология производства и обработки исходных полуфабрикатов и самих изделий определяет структурное состояние их объема и поверхности и обеспечивает необходимое сочетание прочности, сопротивления усталости, износостойкости, коррозионной стойкости в среде организма.

Титан и цирконий, а также сплавы на их основе являются одними из лучших металлических материалов для имплантатов, значительно превосходя по биологической совместимости, коррозионной стойкости в среде организма применяемые нержавеющие стали и сплавы на основе кобальта (системы Co-Cr-Mo). При этом циркониевые сплавы имеют существенные преимущества перед титановыми по некоторым важнейшим биохимическим (способность к остеоинтеграции) и физическим (меньшая магнитная восприимчивость, важная для современных медицинских технологий диагностики поведения имплантатов, в частности, МРТ) свойствам, уступая по удельной прочности. Титановые сплавы

широко применяются для изготовления силовых ортопедических имплантатов – эндопротезов суставов, конструкций для остеосинтеза и других. Титановая промышленность выпускает достаточную номенклатуру полуфабрикатов для их производства, удовлетворяющих требованиям стандартов. Применение современных наукоемких технологий обеспечивает работоспособность и высокий ресурс работы титановых компонентов даже в узлах подвижности эндопротезов суставов, что еще 20 лет назад представлялось невозможным.

Циркониевые сплавы в настоящее время для производства медицинских имплантатов практически не используются, несмотря на указанные преимущества. Химический состав, свойства и номенклатура производимых полуфабрикатов циркониевых сплавов обусловлены основной областью их применения – конструктивные элементы атомных реакторов. Поэтому главными требованиями к существующим сплавам (Э125, Э110 и др.) являются малое сечение захвата тепловых нейтронов и высокая технологическая пластичность для эффективного производства труб и листов широкой номенклатуры. Для применения циркониевых сплавов (не содержащих токсичных элементов) в медицине и, особенно, для силовых имплантатов необходимо повышение их прочности, сопротивления усталости и износостойкости хотя бы до уровня, близкого к достигнутому на титановых сплавах Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb, BT20, BT5 и др. Очевидно, что решение этих проблем возможно лишь путем оптимизации химического состава сплавов и/или структуры производимых полуфабрикатов (с учетом их размеров и технологии производства), а также применения новых технологий получения и обработки полуфабрикатов и изделий, модифицирования поверхности и формирования износо- и коррозионностойких покрытий.

Научные исследования в этих направлениях, в частности, по интенсивной пластической деформации и ионному азотированию, пока находятся на стадии лабораторных экспериментов и получения первых перспективных результатов.

В производстве высоконагруженных компонентов эндопротезов суставов из титановых сплавов высокую эффективность показала комплексная технология, включающая термоводородную обработку и вакуумное ионно-плазменное азотирование. Технология была разработана в МАТИ им. К.Э. Циолковского (с 2015 г. Московский авиационный институт), внедрена в серийное производство

эндопротезов суставов, которые имеют более чем 15-летний опыт успешного клинического применения.

Титан и цирконий – металлы, близкие по физико-химической природе, закономерностям и параметрам взаимодействия с элементами внедрения – водородом, азотом, кислородом. Поэтому актуальным и перспективным является использование опыта разработок, выполненных для титановых сплавов, по термоводородной обработке и ионно-плазменному азотированию, для управления структурой и повышения комплекса эксплуатационных свойств циркониевых сплавов применительно к созданию из них нового поколения компонентов эндопротезов.

Цель и задачи

Цель настоящей работы состояла в установлении влияния обратимого легирования водородом и вакуумного ионно-плазменного азотирования на структуру, физико-механические и биохимические свойства циркониевого сплава Zr-2,5Nb и разработке на этой основе технологии обработки элементов узлов подвижности эндопротезов суставов человека.

Для достижения этой цели необходимо было решить следующие **задачи**:

- установить влияние концентрации водорода, температурно-кинетических параметров наводороживающего отжига и термической обработки на фазовый состав и структуру сплава;
- установить влияние параметров вакуумного отжига на формирование структуры сплава;
- разработать режимы термоводородной обработки (ТВО) сплава, обеспечивающие преобразование исходной пластинчатой структуры в глобулярную;
- установить влияние вакуумного ионно-плазменного азотирования (ВИПА) на фазовый состав, глубину и твердость модифицированного слоя сплава с различной исходной структурой;
- установить влияние термоводородной обработки и вакуумного ионно-плазменного азотирования на сопротивление солевой коррозии циркониевого сплава Zr-2,5Nb в сравнении с титановым сплавом;

- разработать комплексную технологию обработки шаровых головок эндопротезов тазобедренного сустава, включающую ТВО и ВИПА, и опробовать ее на опытных образцах головок;
- установить влияние разработанной технологии на эксплуатационные характеристики головок.

Научная новизна

1. Установлено влияние концентрации водорода от 0 до 0,8 масс. % на фазовый состав сплава Zr-2,5Nb в интервале температур от 20 до 900°C. Построена температурно-концентрационная диаграмма фазового состава системы сплав-водород. Показано, что повышение концентрации водорода до 0,4 масс. % снижает температуру $\beta/\alpha+\beta$ -перехода с 840 до ~ 600°C, а последующий рост содержания водорода до 0,8 масс. % расширяет область стабильности гидридной δ -фазы с 550 до 750°C. Установлено, что при закалке сплава Zr-2,5Nb с содержанием водорода от 0,1 до 0,8 масс. % реализуются мартенситное $\beta \rightarrow \alpha'$ и диффузионно-кооперативное $\beta \rightarrow \alpha' + \delta$ -превращения, а водородосодержащая β -фаза закалкой не фиксируется.
2. Показано, что легирование сплава Zr-2,5Nb водородом приводит к уменьшению объемного эффекта $\beta \rightarrow \alpha$ – превращения до значений, близких к нулю, и к большим объемным несоответствиям α - и δ -, β - и δ -фаз. Это позволяет получать в процессе ТВО по разным режимам широкий спектр структур с глобулярной или тонкопластинчатой α -фазой.
3. Установлено, что максимальная (52 мкм) глубина диффузионной зоны азота – его твердого раствора в α -фазе сплава Zr-2,5Nb, достигается в результате вакуумного ионно-плазменного азотирования при температуре 580°C сплава со сформированной ТВО глобулярной структурой. Максимальная микротвердость (свыше 4000 МПа) достигается в результате ВИПА при 630°C сплава с глобулярной структурой. Максимальную глубину нитридосодержащего упрочненного поверхностного слоя (около 100 мкм) обеспечивает ВИПА при 580 и 630°C сплава Zr-2,5Nb с тонкопластинчатой структурой.

4. Установлено, что вакуумное ионно-плазменное азотирование сплава Zr-2,5Nb с различной структурой повышает стационарные потенциалы при коррозионных испытаниях образцов в 0,9 % растворе NaCl на 700 мВ, переводя их в положительную область, а также снижает в два раза плотность тока пассивного состояния, что в целом свидетельствует о повышении коррозионной стойкости сплава в результате ВИПА.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Доказаны целесообразность и эффективность применения термоводородной обработки и вакуумного ионно-плазменного азотирования для изготовления имплантируемых медицинских изделий из циркониевого сплава Zr-2,5Nb.
2. Разработаны режимы термоводородной обработки сплава Zr-2,5Nb, позволяющие преобразовать неоднородную пластинчатую структуру исходного горячекатаного прутка в структуры с однородной глобулярной (с размерами глобулярных α -частиц 1–3 мкм) или тонкопластинчатой (с толщиной α -пластин 0,5–1,5 мкм) α -фазой различной степени дисперсности.
3. Разработаны режимы низкотемпературного (580-630°C) вакуумного ионно-плазменного азотирования сплава Zr-2,5Nb с глобулярной или пластинчатой структурами, позволяющие формировать глубокие (до 100 мкм) упрочненные поверхностные слои с протяженной (от 30 до 52 мкм) диффузионной зоной азота и градиентом микротвердости от 4100 (на поверхности) до 2000 (в сердцевине) МПа. Разработанные режимы позволили обеспечить стабильный и достаточный уровень характеристик коррозионной стойкости в физиологическом растворе.
4. Разработаны режимы комплексной технологии обработки головок эндопротезов тазобедренного сустава из сплава Zr-2,5Nb, включающей ТВО и ВИПА. Изготовленные с использованием этой технологии опытные образцы головок успешно прошли триботехнические испытания на долговечность по ГОСТ 31621-2012. Результаты работы использованы ЗАО «Имплант МТ» для разработки технологий производства

компонентов эндопротезов крупных суставов, что подтверждено соответствующим актом.

Методология и методы исследования

Методологической основой исследования послужили работы ведущих российских и зарубежных ученых, государственные стандарты РФ.

При выполнении работы были использованы современные методы исследования: металлографический и рентгеноструктурный анализы, дифференциальная сканирующая калориметрия, дюрометрия, коррозионные и триботехнические испытания.

Положения, выносимые на защиту

1. Закономерности влияния водорода на фазовые и структурные превращения в сплаве Zr-2,5Nb при наводороживающем отжиге до 0,1-0,8 масс. % и закалке с различных температур.
2. Температурно-концентрационная диаграмма фазового состава системы Zr-2,5Nb-H в интервале температур 20-900°C и концентраций водорода до 0,8 масс. %.
3. Закономерности формирования структуры и фазового состава водородосодержащего сплава Zr-2,5Nb в процессе вакуумного отжига по различным режимам.
4. Влияние водорода на объемный эффект $\beta \leftrightarrow \alpha$ – превращений и соотношения атомных объемов α -, β - и δ -фаз в сплаве Zr-2,5Nb.
5. Влияние вакуумного ионно-плазменного азотирования при температурах 580 и 630°C на фазовый состав, микротвердость, глубину упрочненного поверхностного слоя и диффузионной зоны азота, коррозионную стойкость сплава Zr-2,5Nb с различным типом и параметрами структуры, сформированной термоводородной обработкой.
6. Влияние комплексной технологии обработки, включающей ТВО и ВИПА, на эксплуатационные свойства опытных образцов головок эндопротезов тазобедренного сустава из сплава Zr-2,5Nb.

Степень достоверности результатов

Все результаты получены на поверенном оборудовании с использованием лицензионного программного обеспечения, испытания и измерения проводились в соответствии с требованиями ГОСТ, достоверность результатов подтверждается хорошим совпадением экспериментальных данных, полученных различными методами, использованием методов математической статистики при обработке результатов.

Апробация работы

Материалы работы доложены на 6 научно-технических конференциях и семинарах, в том числе: на XIV и XVII Международной научно-технической Уральской школе-семинаре металлургов – молодых ученых (Екатеринбург, УрФУ, 2013, 2016 гг.), на XXXIX, XLI, XLII и XLIII Международных молодежных научных конференциях «Гагаринские чтения» (Москва, МАТИ, 2013, 2015 гг.; МАИ, 2016, 2017 гг.).

Глава 1 Состояние вопроса

1.1 Сравнительный анализ физико-механических и биохимических свойств материалов для имплантируемых медицинских изделий

Биосовместимые материалы на основе металлов, керамик и полимеров используются для замены или поддержки поврежденных твердых (в ортопедии) или мягких биологических тканей. Тазобедренный и коленный суставы наиболее часто нуждаются в замене имплантатами из-за дегенеративных заболеваний или механических повреждений. Однако имплантированные материалы всегда воспринимаются организмом как чужеродные тела, «запуская» в нем механизмы адаптации [1].

Основными требованиями к материалу имплантата являются биосовместимость, коррозионная стойкость, износостойкость, сочетание прочности и модуля упругости, возможность остеоинтеграции. Потребность в повышении выживаемости имплантатов постоянно растет, что связано с предотвращением повторных хирургических вмешательств, всегда связанных с рисками осложнений и нарушающих нормальное функционирование систем организма [2, 3]. Увеличение долговечности первичных имплантатов, таким образом, напрямую связано с продолжительностью и качеством полноценной жизни человека. Все это способствует непрерывному развитию исследований и разработок новых биосовместимых материалов и улучшению свойств существующих материалов [1].

В настоящее время наиболее широко используемыми металлическими материалами для эндопротезов суставов являются нержавеющие стали, сплавы кобальта с хромом и титановые сплавы [1–4]. Перспективными материалами являются также цирконий и сплавы на его основе за счет низкого модуля упругости, высокой коррозионной стойкости и ряда других физико-химических свойств [2].

1.1.1 Механические свойства

С 60–70-х годов XX в. применение титана и его сплавов в производстве имплантатов стало более распространенным. В первую очередь – для изготовления крупногабаритных и подверженных значительным циклическим нагрузкам деталей

эндопротезов тазобедренных суставов. При этом решающим преимуществом применения титановых сплавов стала их высокая коррозионная стойкость и хорошая биосовместимость, а так же наилучшее соотношение механических свойств и удельного веса, который почти в два раза ниже, чем у стали [5].

В таблице 1.1 приведены механические свойства металлических биоматериалов, подходящих для изготовления имплантатов, в частности, эндопротезов тазобедренного, коленного и других суставов. Такая комбинация свойств в целом позволяет им воспринимать и передавать механическую нагрузку без разрушения и недопустимых деформаций. Наиболее опасными с точки зрения надежности являются: локальные напряжения, возникающие при нагружении имплантата, которые могут инициировать усталостные повреждения на его поверхности; износ, как следствие трения между компонентами эндопротеза, приводящий к металлозу костных и мягких тканей; лизис и резорбция костных структур, как следствие перегрузки костных структур или отсутствия в них механических нагрузок при взаимодействии с имплантатом. Все это может привести к нарушениям нормального функционирования биотехнической системы и, в конечном итоге, необходимости замены имплантированной конструкции [6].

Таблица 1.1 – Физико-механические свойства кости и материалов для имплантатов [3, 6–9]

| Материал | Плотность ρ , г/см ³ | Модуль упругости E, ГПа | Предел текучести $\sigma_{0,2}$, МПа | Предел прочности σ_B , МПа | Относи- тельное удлинение δ , % |
|-----------------------|---|-------------------------------|---|---|---|
| Кортикальная кость | 1,8-2,1 | 15-30 | - | 50-200* | 0,5 |
| Нержавеющая сталь | 7,8 | 190-200 | 170-750** | 470-950** | 12-40 |
| Co-Cr-сплавы | 8,9 | 200-230 | 300-1580** | 600-1790** | 30 |
| Ti | 4,54 | 105-110 | 690 | 785 | 20-30 |
| Ti-6Al-4V | 4,45 | 110-115 | 850-900 | 960-1000 | 10-15 |
| BT20 | 4,52 | 110-120 | 860-900 | 910-1100 | 10-12 |
| Zr-2,5Nb | 6,5 | 100 | 280 | 450 | 25 |

* – при сжатии, ** – в зависимости от состава и вида полуфабриката.

Чистый цирконий отлично деформируется при комнатной температуре. Однако прочность его является недостаточной для применения в качестве материала для силовых конструкций. Так как основная область применения циркониевых сплавов – реакторостроение, то сплавы на основе циркония разрабатывались с учетом соответствующих требований. В настоящее время разработано несколько промышленных сплавов циркония, имеющих требуемое сочетание указанных свойств, для использования в ядерной энергетике. Среди сплавов, получивших широкое распространение – отечественные сплавы Zr-1%Nb (Э110) и Zr-2,5%Nb (Э125) и зарубежные сплавы на основе системы Zr-Sn – циркалой-2 и циркалой-4 (таблица 1.2) [8]. Как видно из таблицы 1.3 механические свойства циркониевых сплавов уступают свойствам титановых, применяемых для изготовления силовых имплантатов.

Важной характеристикой материалов для замещения костных структур, определяющей их биомеханическое соответствие костным и другим биологическим тканям, является модуль упругости. При упругих деформациях системы «кость-имплантат» нагрузка на ткань зависит от соотношения модуля Юнга материала имплантата и костной ткани – чем это отношение меньше, тем ниже вероятность возникновения состояния, известного как «стресс-шилдинг», что способствует развитию лизиса костной ткани и нестабильности эндопротеза [1, 5, 8]. Более равномерная передача нагрузки к кости является важным преимуществом титана и циркония.

1.1.2 Физические свойства

Титан и цирконий являются близкими по физико-химическим свойствам металлами (таблица 1.4). Оба являются элементами IV группы периодической таблицы. Как и титан, цирконий является полиморфным металлом: при низких температурах стабильна α -фаза с гексагональной структурой, а при высоких - β -фаза с объёмно-центрированной кубической структурой. Плотность Zr примерно в 1,4 раза выше, чем у Ti, а удельная прочность ниже по сравнению с Ti. Однако магнитная восприимчивость Zr почти вдвое меньше, чем Ti, что является перспективным свойством для медицинского применения [4, 10, 11].

Таблица 1.2 – Химический состав циркония и его сплавов, используемых в атомных энергетических установках [8]

| Материал | Содержание элементов, масс. % | | | | | | | |
|--------------------------------|-------------------------------|---------|-----------|-----------|-----------|--------|-------|--------|
| | Nb | Sn | Fe | Cr | Ni | C | O | N |
| Zr (иодидный) | – | – | ≤0,03 | ≤0,02 | ≤0,02 | ≤0,008 | ≤0,05 | ≤0,005 |
| Zr (электро- литический) | – | – | ≤0,05 | ≤0,03 | ≤0,008 | ≤0,02 | ≤0,1 | ≤0,006 |
| Э110 (Zr-1%Nb) | 0,9-1,1 | – | ≤0,03 | ≤0,02 | ≤0,02 | ≤0,02 | ≤0,1 | ≤0,006 |
| Э125 (Zr-2,5%Nb) | 2,4-2,7 | – | ≤0,03 | ≤0,02 | ≤0,02 | ≤0,02 | ≤0,1 | ≤0,006 |
| Циркалой-2 | – | 1,2-1,7 | 0,07-0,2 | 0,05-0,1 | 0,03-0,08 | ≤0,027 | ≤0,14 | ≤0,008 |
| Циркалой-4 | – | 1,2-1,7 | 0,18-0,24 | 0,07-0,13 | – | ≤0,027 | ≤0,14 | ≤0,008 |
| Э635 | 0,9-1,1 | 1,1-1,4 | 0,3-0,5 | ≤0,02 | ≤0,008 | ≤0,02 | ≤0,1 | ≤0,006 |

Таблица 1.3 – Механические свойства йодидного циркония и некоторых сплавов на его основе в рекристаллизованном состоянии [8]

| Материал | σ_B , МПа | $\sigma_{0,2}$, МПа | δ , % |
|------------|------------------|----------------------|--------------|
| Zr | 220 | 80 | 45 |
| Э110 | 350 | 200 | 30 |
| Э125 | 450 | 280 | 25 |
| Циркалой-2 | 480 | 310 | 22 |
| Циркалой-4 | 490 | 310 | 28 |
| Э635 | 590 | 500 | 16 |

Таблица 1.4 – Сравнительные физические свойства циркония и титана, наиболее значимые для применения в качестве имплантатов и технологий их производства [4, 12]

| Свойства | Zr | Ti |
|--|--|---|
| Плотность ρ , г/см ³ | 6,45 | 4,54 |
| Температура плавления $T_{пл}$, °С | 1855 | 1668 |
| Температура полиморфного превращения $T_{п.п.}$, °С | 863 | 882,5 |
| Кристаллическая решетка | α -Zr - ГП β -Zr - ОЦК | α -Ti - ГП β - Ti - ОЦК |
| Теплопроводность λ , Вт/мК | 22,7 | 21,9 |
| Температурный коэффициент линейного расширения α , $10^{-6} K^{-1}$ | 5,78 | 8,35 |
| Удельное электросопротивление ρ , 10^{-6} Ом·см | 44 | 42 |
| Атомный радиус, нм | 0,160 | 0,147 |
| Магнитная восприимчивость χ , $10^{-6} cm^3/g$ | 1,36 | 2,74 |

Магнитно-резонансная томография (МРТ) широко используется в качестве важного диагностического инструмента, в том числе в области ортопедии. Важнейшим преимуществом МРТ является возможность получения изображений органов человеческого тела без инвазивного рентгеновского облучения. Однако диагностика МРТ затрудняется при установке в организм имплантатов из нержавеющей стали и сплавов Co-Cr, т.к. они намагничиваются в интенсивном магнитном поле прибора МРТ, вызывая тепловыделение в имплантатах [13], смещение имплантатов [14] и артефакты на изображениях [15]. Такие артефакты искажают изображения органов и тканей вокруг имплантата, затрудняя точный диагноз [16, 17]. Для исключения этих явлений в качестве материалов имплантатов предпочтительно использование материалов с низкой магнитной восприимчивостью [11,18]. Устройства (инструменты) из материалов с низкой магнитной восприимчивостью также необходимы для хирургического вмешательства под МРТ [19].

Требуемое сочетание прочности, ударной вязкости, трещиностойкости, сопротивления ползучести и других механических свойств существенно ограничивает применение в качестве силовых имплантатов и инструментов керамических и полимерных материалов, имеющих низкую магнитную восприимчивость. Поэтому исследования по разработке Zr-сплавов с низкой магнитной восприимчивостью весьма актуальны [4].

Авторы работ [10, 19] показали, что Nb с низкой цитотоксичностью и низкой магнитной восприимчивостью ($2,2 \times 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$) является эффективным упрочняющим элементом для циркония.

Изменение магнитной восприимчивости и механических свойств в зависимости от фазового состава сплавов Zr-Nb приведены на рисунке 1.1 [19]. Магнитная восприимчивость (χ) фаз α , β и ω в сплавах на основе Zr изменяется в следующем порядке: $\chi_{\beta} > \chi_{\alpha} > \chi_{\omega}$. Однако сплавы, содержащие ω -фазу имеют низкую пластичность и вязкость разрушения. Zr-Nb сплавы на основе α -фазы обладают наилучшими механическими свойствами и низкой магнитной восприимчивостью. Так, магнитная восприимчивость сплава Zr-2,5Nb в семь раз меньше, чем у сплавов Co-Cr и почти в 3 раза меньше, чем у Ti-6Al-4V (рисунок 1.2) [10, 20].

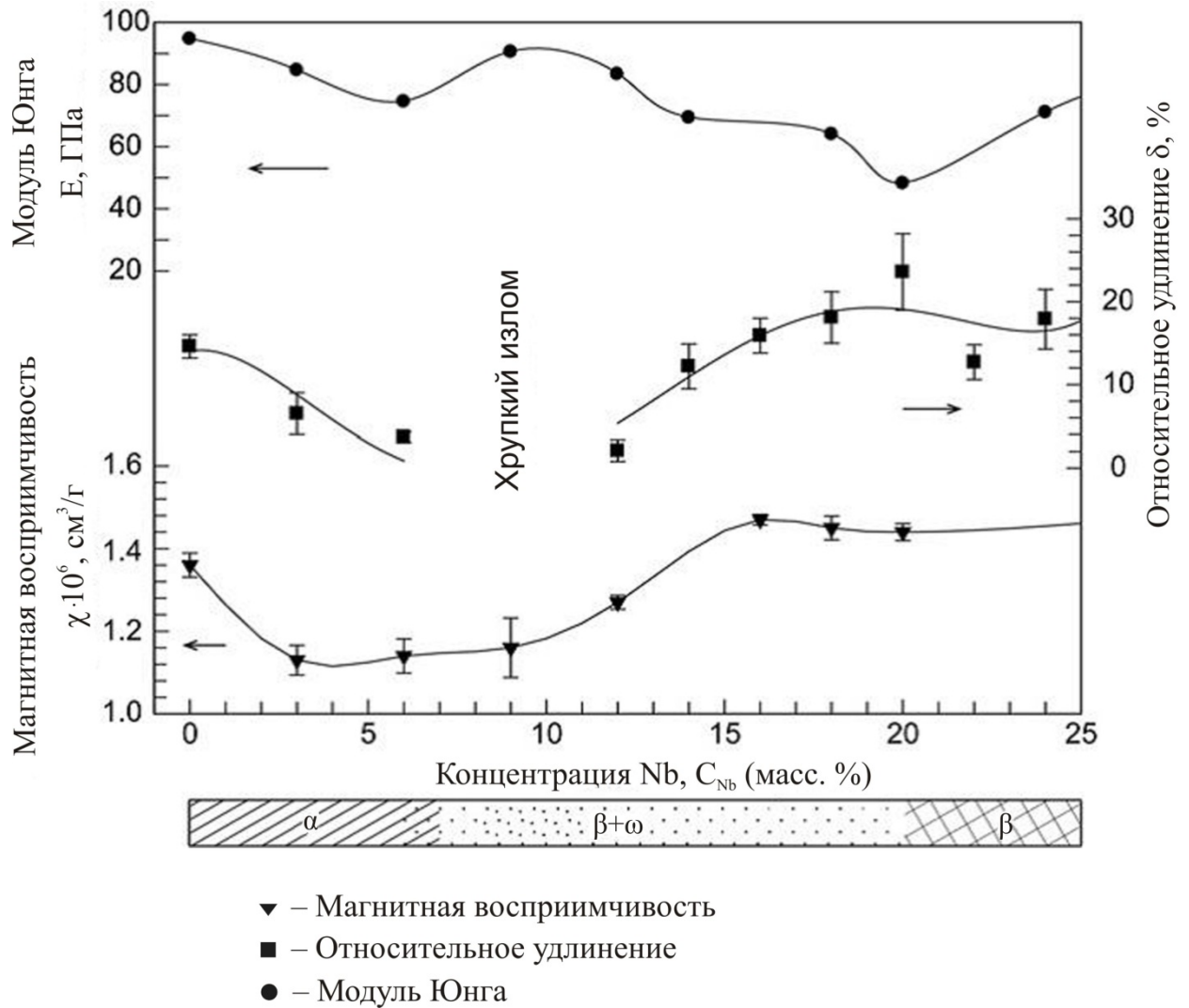


Рисунок 1.1 – Взаимосвязь между механическими свойствами, магнитной восприимчивостью и фазовым и химическим составом сплавов системы Zr-Nb [19]

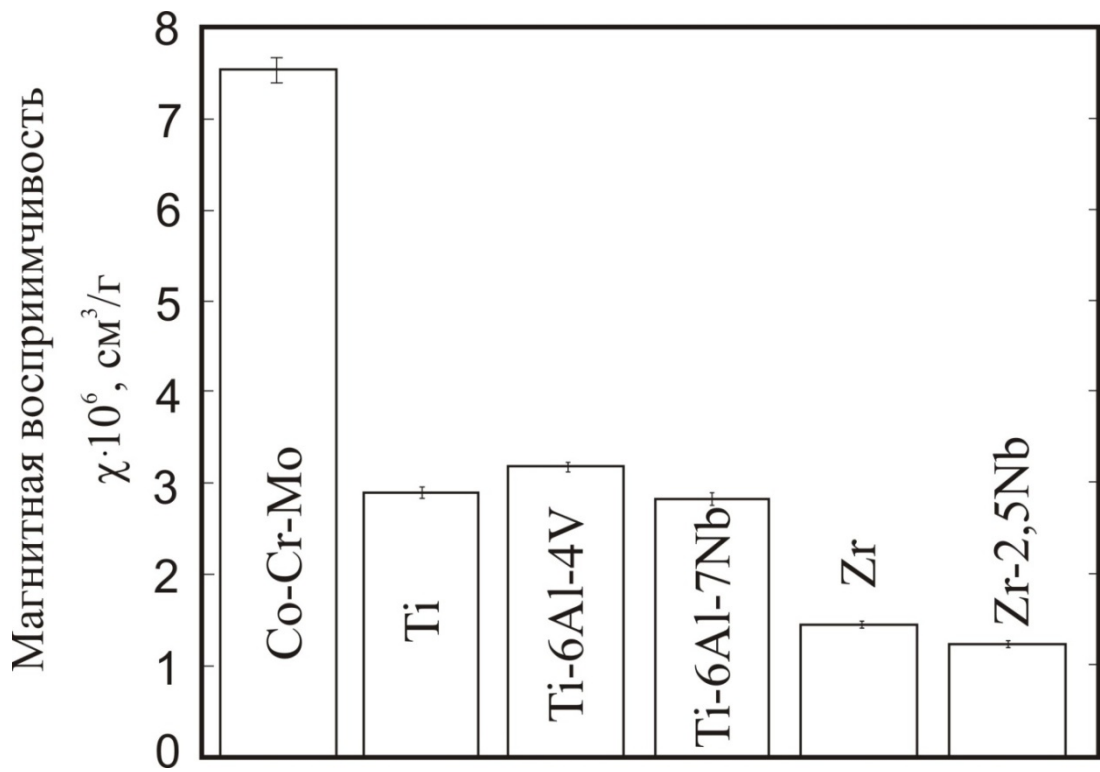


Рисунок 1.2 – Магнитная восприимчивость Zr, сплава Zr-2,5Nb и металлических материалов, которые используются для изготовления имплантатов [19, 20]

1.1.3 Биохимические и коррозионные свойства

Основным требованием к материалу имплантата, сразу ограничивающим возможность выбора, является его биологическая совместимость. Важными критериями которого являются коррозионная стойкость материала и токсичность продуктов коррозии [21].

Наиболее часто встречающимися типами коррозии для материалов имплантатов являются питтинговая коррозия, гальваническая (контактная), щелевая и фреттинг-коррозия.

Гальванической коррозии подвергаются конструкции из разнородных металлических материалов, вследствие разницы их электрохимических свойств. Так, винты из нержавеющей стали корродируют при использовании с титановой пластиной. Фреттинг-коррозия происходит при нарушении оксидных слоев в результате микродвижений двух материалов друг относительно друга.

По коррозионным свойствам наиболее пригодными для изготовления имплантатов являются материалы, по химическому составу сходные с биологическими тканями. Так для элементов скелета такими материалами могут являться гидроксиапатит или углеродсодержащие материалы, т.е. материалы способные взаимодействовать с костными структурами и замещать их. К этой же группе относят оксиды, карбиды, нитриды, а так же различные виды керамики. С другой стороны эти материалы имеют низкие конструкционные свойства, поэтому для изготовления имплантатов чаще всего используют материалы на основе металлов и сплавов [22].

Однако металлы и сплавы наиболее подвержены коррозии. По характеру взаимодействия продуктов коррозии с биологическими тканями все металлы можно разделить на три группы (рисунок 1.3) [22]:

- *биологически несовместимые* (токсичные) – Cr, Co, Ni, V;
- *условно биосовместимые* (через капсулу из соединительной ткани) – Fe, Mo, Al;
- *биосовместимые* (инертные) – Ti, Zr, Nb, Ta, Pt.

Нержавеющая сталь и Co-Cr сплавы широко используются в качестве материалов для ортопедических имплантатов в основном из-за высоких

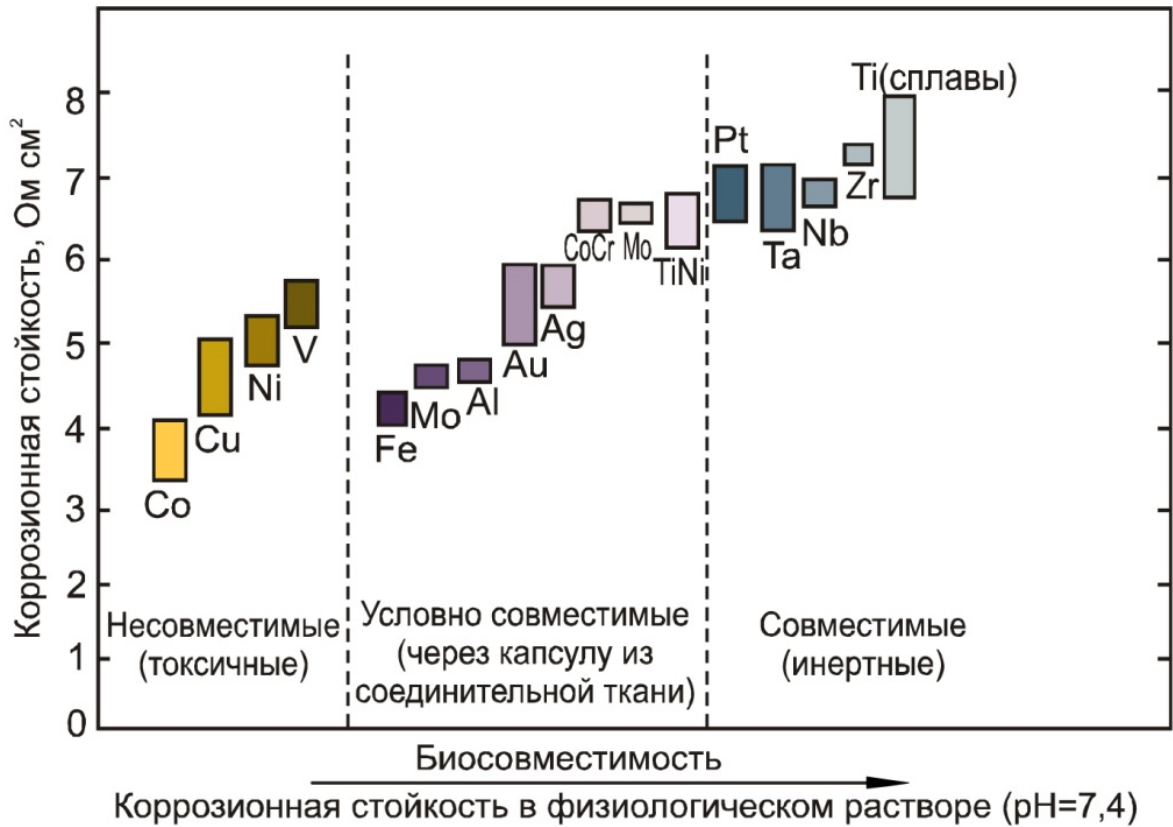


Рисунок 1.3 – Сравнение коррозионных свойств металлов [23]

механических свойств и простоты производства. Эти металлические сплавы обладают достаточной коррозионной стойкостью, и, как правило, не вызывают нежелательных локальных или системных реакций организма. Коррозионную стойкость сталей и кобальтовых сплавов обеспечивает хром, образующий на поверхности пассивную оксидную пленку Cr_2O_3 . Тем не менее, фреттинг-коррозия металлических имплантатов иногда наблюдается в контакте с биологическими тканями, вызывая освобождение и выход ионов с поверхности имплантатов [24, 25]. Повышение уровня металлических ионов было обнаружено в жидкостях и тканях организма пациентов и животных, которым были установлены металлические имплантаты. Ионы Ni, Co, Cr вызывают аллергические реакции тканей [26-29]. Процентное соотношение аллергических реакций на ионы металлических элементов показано на рисунке 1.4 [30].

Коррозионная стойкость титана главным образом обусловлена формированием стабильного слоя оксида титана (TiO_2) на поверхности [31, 32].

Однако, механическая прочность технически чистого Ti недостаточна для его использования в качестве материала компонентов искусственного тазобедренного сустава, штифтов или винтов, а его износостойкость существенно уступает нержавеющей стали и Co-Cr сплавам [33]. Появление повышенного количества частиц износа Ti приводит к воспалениям, резорбции кости и болевым синдромам [31, 32]. Для силовых компонентов эндопротезов суставов наибольшее применение нашел сплав Ti-6Al-4V. По своим механическим свойствам деформированные полуфабрикаты из этого сплава соответствуют требованиям, предъявляемым к материалам для изготовления силовых элементов [35]. Его биосовместимость ниже, чем у технически чистого Ti из-за меньшей устойчивости к коррозии в среде организма [33]. Однако при износе компонентов из этого сплава выделяются и накапливаются в тканях организма ионы ванадия, которые являются токсичными [30, 31, 34]. Кроме того, Al может являться причиной неврологических расстройств и болезни Альцгеймера [26, 34].

В 80-е годы прошлого века начали проводить исследования с целью замены ванадия менее токсичными легирующими элементами [34]. Так появились сплавы Ti-6Al-7Nb и Ti-5Al-2,5Fe, которые удовлетворяют предъявляемым требованиям,

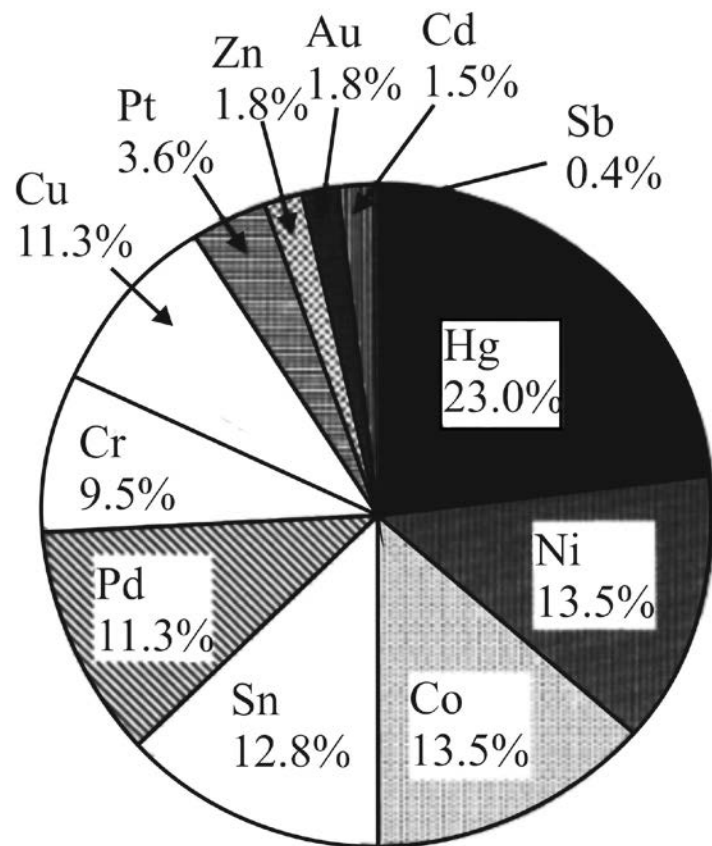


Рисунок 1.4 – Процентное соотношение аллергических реакций на ионы металлических элементов [30]

однако в литом состоянии эти сплавы имеют пониженные характеристики усталостной прочности и поэтому имеют ограниченное применение.

В России были созданы сплавы, не имеющие по химическому составу аналогов за рубежом, но допущенные в России для изготовления имплантатов. Это прежде всего сплав BT20 (Ti-6Al-1V-1Mo-2Zr), который имеет лучшую, чем у сплава BT6 (Ti-6Al-4V), биосовместимость и достаточно высокий комплекс механических свойств (см. таблицу 1.1) [22].

Близкими к титану физико-химическими свойствами обладает цирконий и сплавы на его основе. Из-за высокой реакционной способности с кислородом оба металла имеют устойчивые поверхностные оксидные пленки. Поверхностные оксиды TiO_2 и ZrO_2 , соответственно, имеют весьма сходные термодинамические свойства. Что касается их взаимодействия со многими простыми молекулами, то как TiO_2 , так и ZrO_2 можно классифицировать как относительно активные материалы. Например, оба они каталитически активны в ряде органических реакций, и при адсорбции они могут смешивать молекулы воды с образованием гидроксильных групп на их поверхностях. С другой стороны, как TiO_2 , так и ZrO_2 довольно устойчивы в водных растворах при тех значениях pH, которые обычно преобладают при испытании *in vivo*. Поэтому титан и цирконий будут относительно устойчивы к коррозии *in vivo*. Таким образом, поверхностные свойства двух материалов качественно сходны во многих отношениях, хотя большинство упомянутых выше физических и химических свойств отличаются количественно [36].

Одним из наиболее распространенных и опасных видов коррозии, которому могут подвергаться очень многие пассивирующиеся металлы и сплавы, является питтинговая коррозия, которая приводит к образованию глубоких поражений металлической поверхности – точечных язв или питтингов [37].

Для оценки коррозионной стойкости материала строят анодные поляризационные кривые в растворе, имитирующем среду человеческого организма. В работе [38] проведены исследования коррозионной стойкости различных чистых металлических материалов Ti, Zr, Ta, Nb, Mo, Al и нержавеющей стали 316L в физиологическом растворе NaCl. В качестве электрода сравнения использовали хлор-серебряный электрод (х.с.э.). Анодные поляриза-

ционные кривые приведены на рисунке 1.5. Потенциал тела соответствовал окислительно-восстановительному потенциалу жидкости организма со значением +400 – +500 мВ. Если потенциал питтингообразования ($E_{\text{по}}$) ниже значения +500 мВ, металлы будут показывать высокую скорость коррозии в физиологических условиях и выход большого количества ионов, взаимодействующих с тканями организма. Коррозионные исследования показали, что потенциалы питтингообразования у Zr, Al, Mo и стали 316L ниже значения +500 мВ. Однако цирконий формирует термодинамически стабильную оксидную пленку, которая не оказывает отрицательного влияния на окружающие клетки, в то время как коррозионные продукты Mo и стали 316L разрушают клетки, с которыми они контактируют. Оксидная пленка на поверхности Al (Al_2O_3) показывает однозначно низкую стабильность при контакте с биологической средой. Потенциал питтингообразования у Ti, Ta и Nb значительно превышает максимальные значения потенциала, имеющего место в организме.

Основными легирующими элементами для Zr сплавов являются Sn и Nb. В работе [39] также сообщается, что сопротивление питтинговой коррозии у Nb, выше, чем у Zr в растворе, содержащем ионы Cl^- . Это может являться причиной увеличения коррозионной стойкости чистого Zr при легировании Nb. При этом легирование Sn, наоборот, уменьшает сопротивление питтинговой коррозии Zr [40].

Авторы работы [20] провели исследования коррозионной стойкости чистого циркония и сплавов на его основе Zr-2,5%Nb и Zr-2,5%Sn в растворе NaCl, имитирующий живой организм, с нейтральным значением pH. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный каломельный электрод (н.к.э.).

Согласно анодным потенциодинамическим кривым плотность тока у сплавов Zr-2,5%Nb и Zr-2,5%Sn ниже, чем у чистого Zr, что свидетельствует об положительном влиянии легирования на сопротивление коррозии (рисунок 1.6). При этом Nb увеличивает потенциал питтингообразования Zr до +446 мВ, а Sn уменьшает до +184 мВ. Потенциал питтингообразования чистого циркония составлял +386 мВ.

По более ранним данным этих авторов [18] коррозионные исследования, проведенные в растворе Хэнка, имитирующего среду человеческого организма, с

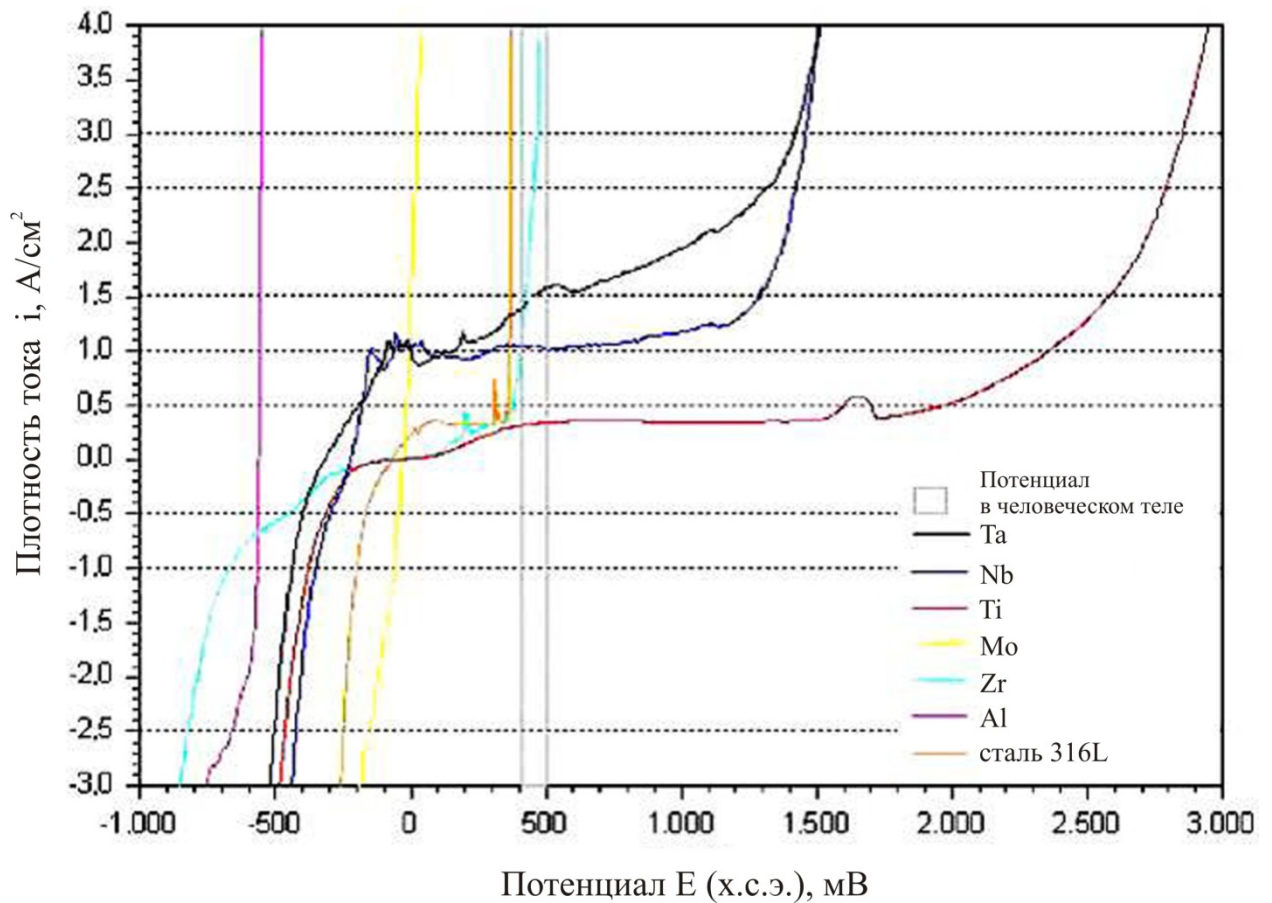


Рисунок 1.5 – Потенциодинамические кривые чистых металлических материалов Ti, Zr, Ta, Nb, Mo, Al и нержавеющей стали 316L [38]

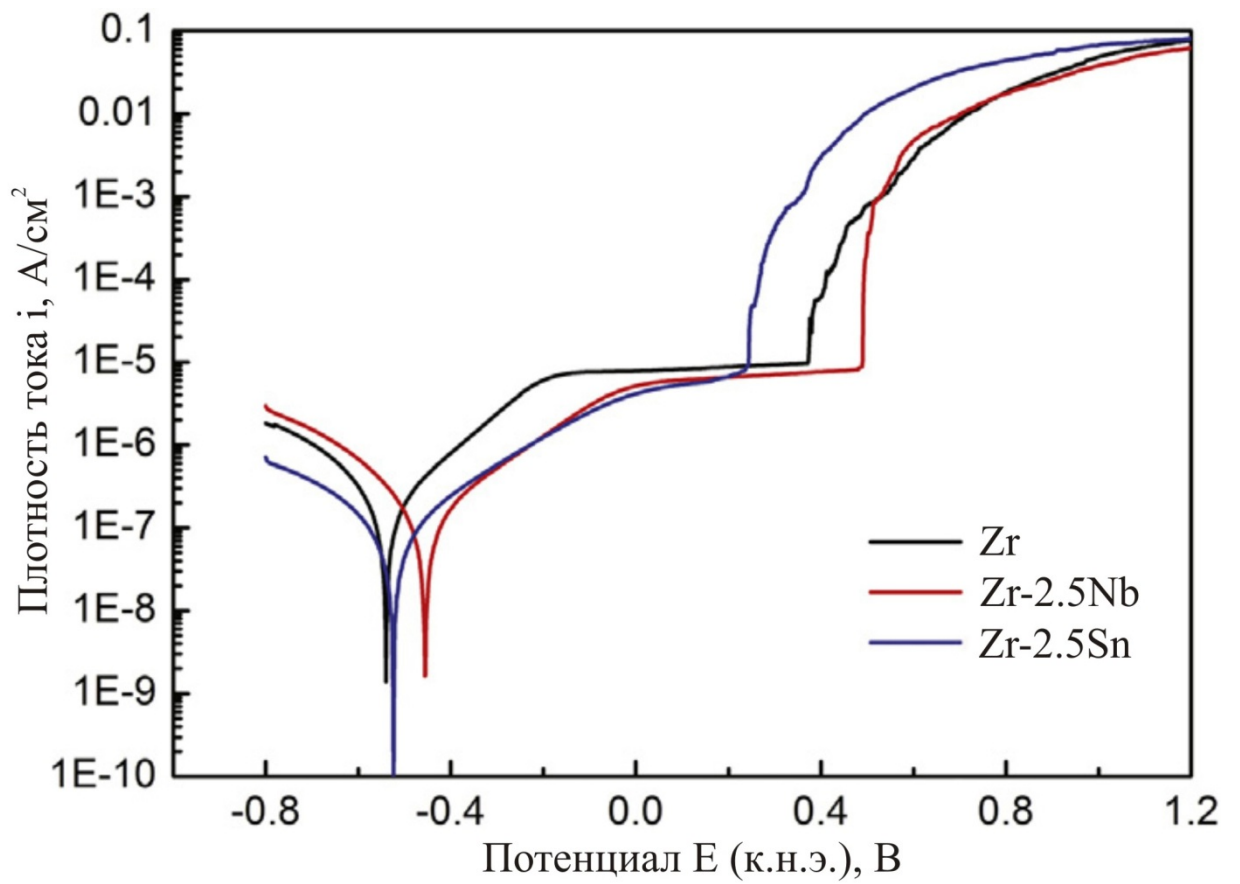


Рисунок 1.6 – Потенциодинамические кривые чистого Zr и сплавов на его основе Zr-2,5Nb и Zr-2,5Sn [20]

$\text{pH} = 7,4$, показали, что добавление в чистый Zr, где $E_{\text{по}} = +378 \text{ мВ}$, 1% Nb приводит к увеличению $E_{\text{по}}$ до $+505 \text{ мВ}$.

Таким образом, легирование чистого циркония ниобием приводит к увеличению коррозионного сопротивления, что обусловлено изменением состава или структуры пассивной (оксидной) пленки, образующейся на поверхности образцов. Вместо чистого оксида ZrO_2 на поверхности сплава Zr-2,5%Nb формируется смешанный оксид $\text{ZrO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$. Авторы предполагают, что такой состав оксидов повышает сопротивление коррозии сплава Zr-2,5%Nb. Однако при определенном значении потенциала оксидная пленка разрушается, что является причиной питтинговой коррозии. Стабильность анодной пленки связана не только с электрохимической реакцией с агрессивными ионами, но и с механическим напряжением или диэлектрическими свойствами пленки [20].

При разрушении оксидной плёнки ионы металлов выходят непрерывно, если (пока) пленка не регенерирует. Из рисунка 1.7 видно, что время репассивации у сплава Zr-2,5Nb меньше, чем у стали 316L, но при этом больше, чем титанового сплава Ti-6Al-4V [41].

Таким образом, сплав Zr-2,5%Nb обладает значительно лучшими прочностными свойствами по сравнению со сплавом Zr-1%Nb (см. таблицу 1.4), но при этом имеет меньшую коррозионную стойкость. Коррозионное поведение сплавов системы Zr-Nb (особенно для Zr-2,5%Nb) существенно зависит от структурного состояния сплавов, определяемого, в свою очередь, термической и термомеханической обработкой [8].

Авторы работы [42] исследовали биосовместимость Ti, Zr и Cr на животных в течение 8 месяцев. По результатам исследований имплантация испытательных образцов не вызывала системную токсичность или уменьшение в иммунной активности. Фибрированная мембранная капсула вокруг имплантатов из Zr и Ti была тоньше, чем вокруг Cr. При этом число макрофагов, воспалительных клеток, и других клеток, вовлеченных в иммунный ответ вокруг фибрированных капсул в группах из Cr- и Ti-имплантатов, были выше, чем в группе Zr. Эти результаты указывают, что у Zr биосовместимость лучше, чем у Ti.

В работе [43] авторы исследовали способность различных материалов к остеоинтеграции с использованием имплантатов из Zr и Ti. Формирование кости

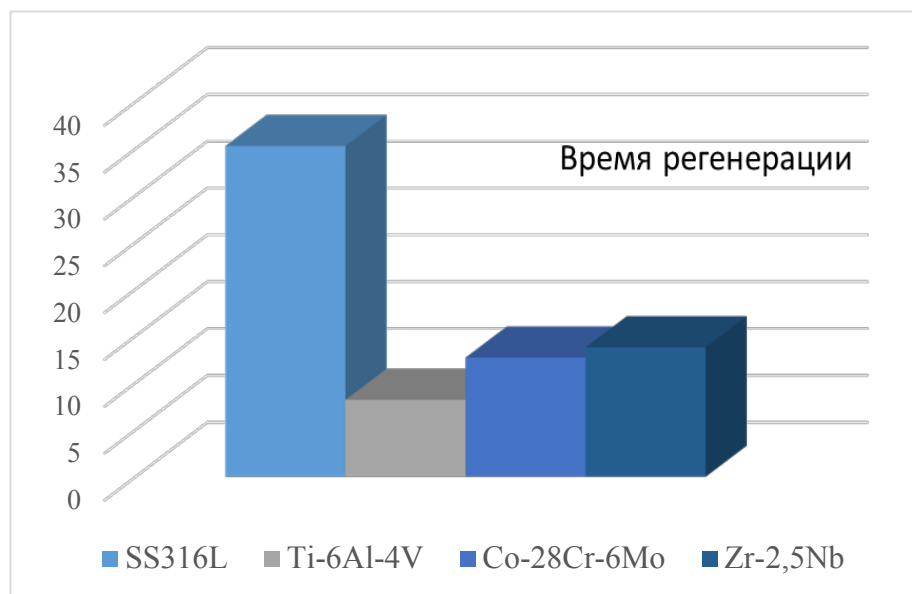


Рисунок 1.7 – Время регенерации оксидных пленок различных сплавов

вокруг имплантата из Zr и Ti было схожим. Однако после 30 дней имплантации толщина и объем остеоинтеграционной ткани вокруг имплантата из Zr была больше, чем вокруг Ti. Ранее авторами [44] сообщалось об отсутствии неблагоприятных тканевых реакций на имплантаты из Ti и Zr.

Авторы [45] сравнивали качество костного материала вокруг имплантатов из циркония и титана с точки зрения остеоинтеграции. Качества новообразованной кости вокруг имплантатов циркония оказались равны или лучше, чем у титановых имплантатов. Через 8 недель кость уже достигла высокого уровня организации, как в минеральной, так и в органической части и была сравнима с нормальной кортикальной костью. Таким образом, имплантаты из циркония имеют серьезные преимущества перед имплантатами из титана по биохимическим показателям.

С учетом вышеизложенного, сплавы системы Zr-Nb являются перспективными материалами для имплантатов. Nb обладает отличной коррозионной стойкостью, а Nb^{5+} демонстрирует низкую цитотоксичность *in vitro* [46]. Авторы работы [47] показали, что Nb обладает хорошей биосовместимостью и остеопроводимостью.

В работе [48] показано, что сплав Zr-2,5Nb имеет самое низкое обратное поляризационное сопротивление (ОПС) и самую высокую степень прикрепления остеобластов, т.е. способность к остеоинтеграции. Авторы [48] указывают на наличие обратной зависимости между ОПС и способностью остеобластов к адгезии к материалу (рисунок 1.8). По этому параметру цирконий (и диоксид циркония) превосходит все другие металлические материалы, применяемые для изготовления имплантатов – титан и титановые сплавы, сплавы системы Co-Cr-Mo, нержавеющие стали типа 316L.

В России в начале 1990-х годов Ю.Г. Шапошниковым, К.М. Шерепо и И.С. Зусманович цирконий впервые был использован для имплантатов в травматологии и ортопедии [49, 50]. В.Ю. Горохов и Г. Н. Берченко внесли значительный вклад в теоретическое и экспериментальное обоснование использования имплантатов на основе циркония. В [51] указано, что цирконий можно использовать для изготовления пластин и винтов для остеосинтеза диафизарных переломов, а также для эндопротезов и других имплантатов. Чтобы обеспечить нетоксичность

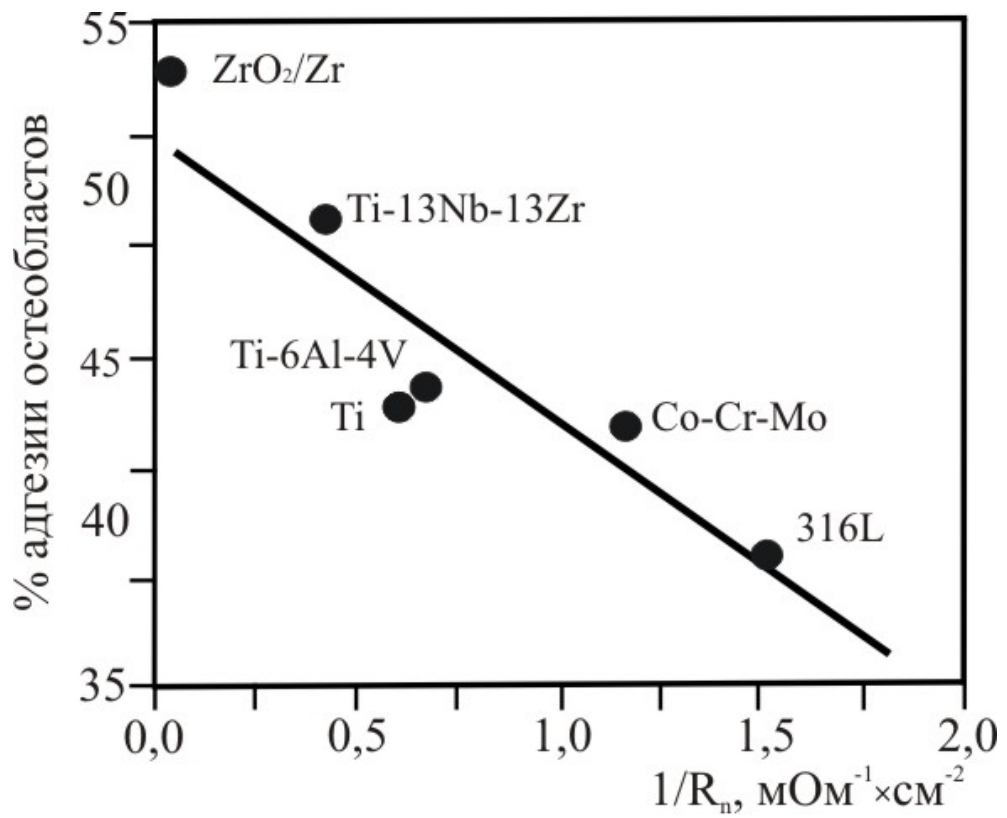


Рисунок 1.8 – Влияние величины обратного поляризационного сопротивления поверхности металлов на способность прикрепления остеобластов [48]

имплантата, производственные процедуры не должны ухудшать свойства материала.

Эксперименты по обоснованию применения имплантатов из циркониевых сплавов были выполнены в Центральном научно-исследовательском институте травматологии и ортопедии им. Н.Н. Приорова. Комплексные исследования показали, что изученный сплав циркония с ниобием биологически инертен и не приводит к раздражению или интоксикации костных и мышечных тканей и внутренних органов [51].

1.2 Требования к механическим и эксплуатационным свойствам материалов для высоконагруженных компонентов эндопротезов

Эндопротезирование суставов является одной из наиболее распространенных операций. Целью эндопротезирования является восстановление функции подвижности суставов и облегчение боли, путем полной или частичной замены искусственными компонентами. Что приводит к улучшению качества жизни пациента [52].

Эндопротезы тазобедренного и коленного суставов по конструктивному исполнению подобны элементам естественного биологического сустава. Так, ножка с шейкой и сферическая головка являются деталями бедренного компонента эндопротеза тазобедренного сустава и замещают аналогичные части бедренной кости, а чаша – вертлужным компонентом эндопротеза и замещает вертлужную впадину тазовой кости [53].

Эндопротезы по своим техническим характеристикам должны отвечать требованиям, установленным системой международных и отечественных стандартов ISO, ГОСТ Р ИСО, ASTM. Качественно эти требования сводятся к следующим [54-56]:

- конструкция эндопротеза должна обеспечивать возможность его установки без значительной травматизации тканей и с сохранением анатомического прикрепления мышц;

- конструкция должна быть разборной для отдельной замены компонентов эндопротеза;
- комплект эндопротезов должен состоять из оптимального количества типоразмеров, удовлетворяющих антропометрическим данным пациентов;
- элементы узла подвижности должны обладать низкими трибологическими характеристиками на уровне здорового сустава;
- нагрузка на кость должна распределяться по возможности равномерно, за счет геометрии компонентов;
- материалы, из которых изготавливаются компоненты эндопротеза, должны быть коррозионностойкими, биологически и механически совместимыми с организмом и обладать высокой усталостной прочностью;
- эндопротез должен стерилизоваться доступными методами.

Также предъявляются жесткие требования к суставным поверхностям эндопротезов тазобедренного сустава по шероховатости, сферичности и допускам на размеры [57].

Материал, применяемый для изготовления эндопротезов, выбирается с учетом двух главных факторов [58]:

- *биологической совместимости* - совместимость материала с живыми тканями, основными параметрами, которого являются коррозионная стойкость и токсичность;
- *биологической функциональности* - способность изделия исполнять требуемые функции.

Для оценки коррозионной стойкости материала строят анодные поляризационные кривые в растворе, имитирующем живой организм. Зависимость изменения потенциала от времени при погружении в физиологический раствор показана на рисунке 1.9. Кривая 1 представляет поведение некоррозионностойкого металла. Быстрое уменьшение потенциала указывает на полное разрушение защитной пленки и протекание общей коррозии, то есть материалы, имеющие такую зависимость, применять для имплантации нельзя. Кривая 2 показывает случай, когда значение потенциала достаточно высоко и со временем происходит

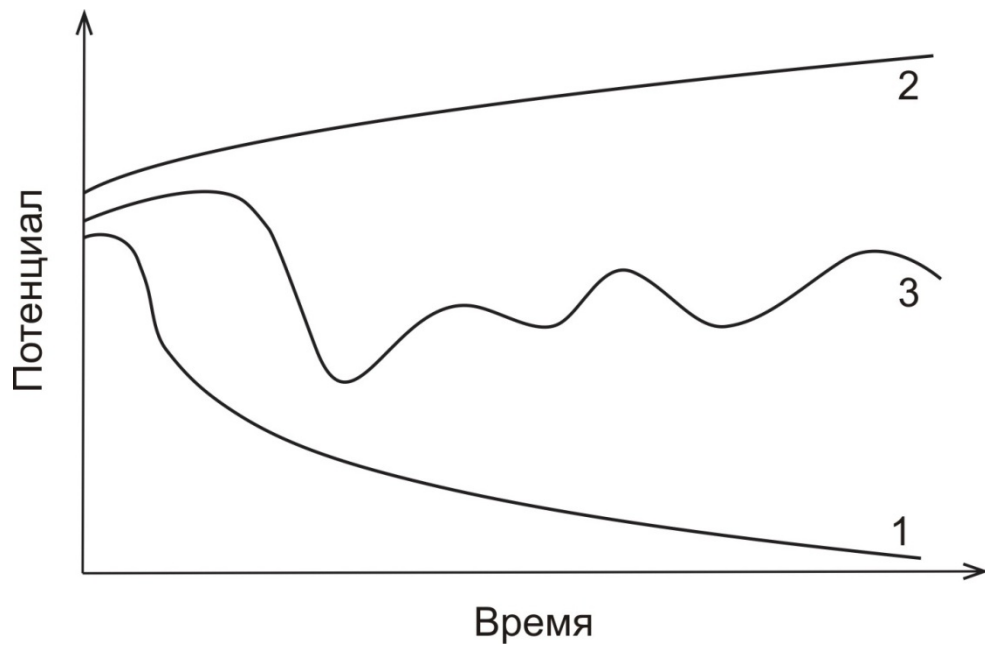


Рисунок 1.9 – Типичные кривые, характеризующие изменение потенциала металла со временем в физиологическом растворе:

- 1 – металл, показывающий разрушение пленки после погружения;
- 2 – металл с неповрежденной пленкой;
- 3 – металл, показывающий разрушение пленки после исходного утолщения [59]

его увеличение, т.е. материал покрыт оксидной пленкой, утолщающейся со временем и остающейся нетронутой, и является устойчивым к коррозии (пассивный). Такая зависимость характерна для титановых, циркониевых и кобальтовых сплавов. Кривая 3 представляет поведение материала, склонного к питтинговой коррозии. Изменение кривой, на которой имеются участки пассивации и депассивации, указывают на локальное разрушение оксидной пленки, при этом большая часть поверхности остается пассивной (питтинговая коррозия). Такая зависимость характерна для нержавеющей сталей [59].

Таким образом, коррозионная стойкость металлических материалов, применяемых для эндопротезов, обеспечивается наличием на поверхности стабильной оксидной пленки, предохраняющей их от химического взаимодействия с окружающей средой.

Однако даже при очень низких скоростях коррозии уход легирующих элементов в окружающие ткани может вызывать в организме токсичность [59].

Механическая совместимость достигается конструктивными особенностями имплантатов и применением материалов с модулем упругости, максимально близким к модулю упругости кости. Однако с уменьшением модуля упругости могут понижаться и прочностные характеристики материалов.

В настоящее время действуют международные стандарты [35, 60-65], в которых указаны химический состав материалов, применяемых в медицине, а также их механические свойства, которые приведены в таблице 1.5. Материалы, не отвечающие требованиям стандартов, не могут быть использованы для производства имплантатов.

Детали эндопротезов суставов испытывают значительные знакопеременные циклические нагрузки, создающие условия для коррозионной усталости. Усталостные испытания ортопедических имплантатов обычно проводят при частоте 1-10 Гц в 0,9% растворе NaCl. Многоцикловые характеристики титана и его сплавов в отличие от нержавеющей сталей и кобальтовых сплавов не понижаются при контакте с солевыми средами, в том числе с физиологическими

растворами [66].

Таблица 1.5 – Требования к механическим свойствам материалов медицинского назначения [35, 60-65]

| Сплав | σ_B , МПа | $\sigma_{0,2}$, МПа | δ , % |
|---|------------------|----------------------|--------------|
| Ti (Grade 1ELI, Grade 1, Grade 2, Grade3, Grade 4A, Grade 4B) | 200-680 | 140-520 | 30-10 |
| Ti-6Al-4V (деформированный, плита) | 860 | 780 | 10 |
| Ti-6Al-7Nb (деформированный) | 900 | 800 | 10 |
| Нержавеющая сталь Fe-18Cr-14Ni-3Mo | 490-1010 | 190-690 | 40-12 |
| Co-35Ni-20Cr-10Mo | 800-1000 | 300-650 | 40-20 |
| Co-28Cr-6Mo | 897-1192 | 517-827 | 20-12 |
| Co-28Cr-6Mo (литейный) | 665 | 450 | 8 |

Титановые сплавы по сравнению с другими материалами используемые для изготовления имплантатов характеризуются большим многообразием структур, которые определяются температурными и скоростными параметрами обработки, как на стадии технологического производства, так и на стадии окончательной обработки для придания требуемого уровня эксплуатационных свойств. Поэтому в международных стандартах определены классы структур (рисунок 1.10), которые могут иметь полуфабрикаты из титановых сплавов для изготовления имплантатов [67].

В России для использования в качестве материалов для имплантатов разрешены следующие титановые сплавы: ВТ1-0, ВТ1-00, ВТ4-0, ВТ5, ВТ5-1, ВТ-6, ВТ-6С, ВТ-14, ВТ-16, ВТ20, ЛТС 314.

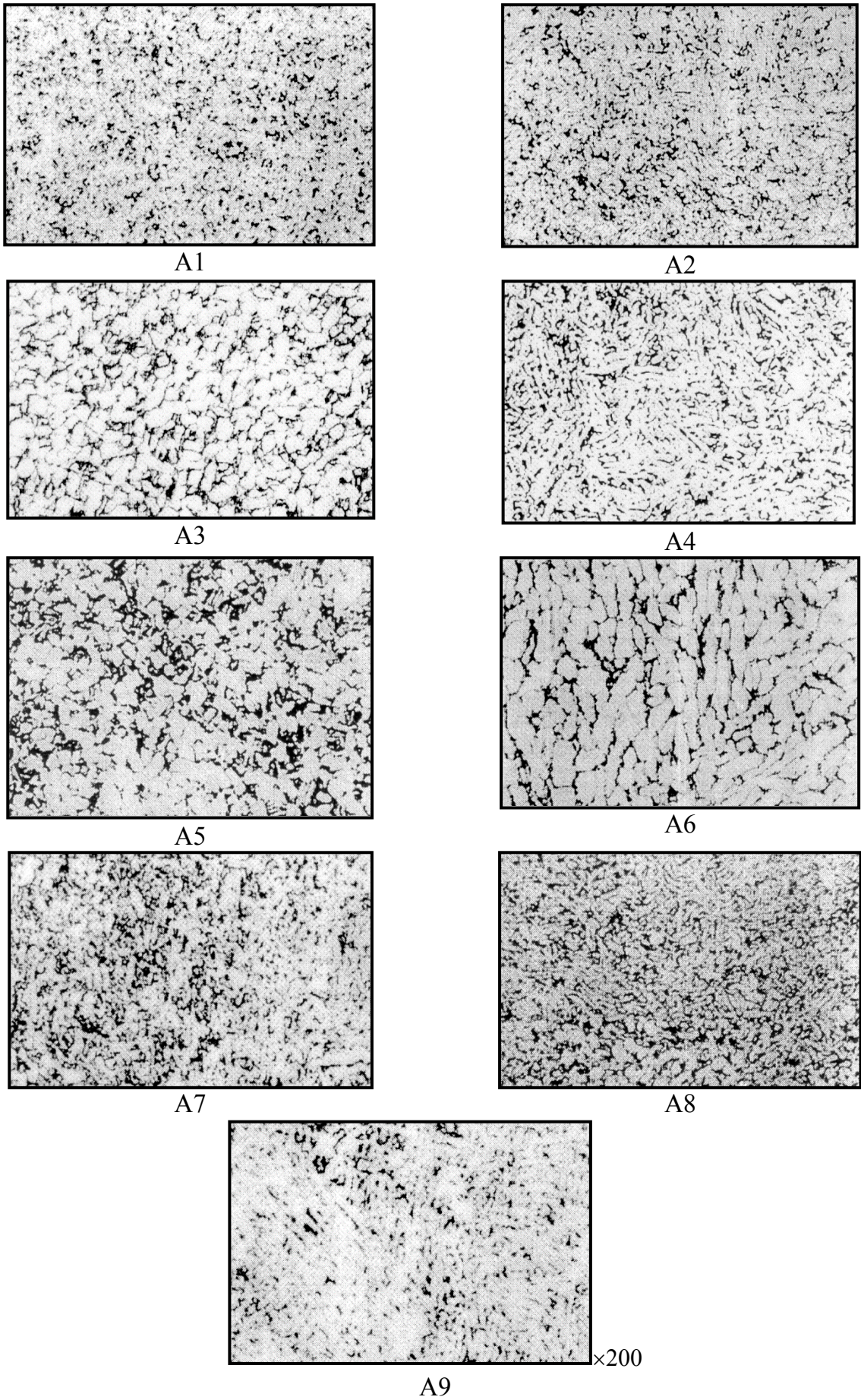


Рисунок 1.10 – Классы микроструктур титановых сплавов по ISO 5832-3, пригодных для силовых имплантатов [35]

Для циркониевых сплавов, применяемых для изготовления имплантатов, существует американский стандарт ASTM F 2384-10, который определяет уровень требований к деформированному сплаву Zr-2,5Nb, включающий в себя технологию получения полуфабрикатов, требования к механическим свойствам и микроструктуре сплава [68].

1.3 Структура и свойства полуфабрикатов циркониевых сплавов

Чистый нелегированный цирконий принадлежит к числу очень пластичных и относительно малопрочных металлов [8, 69, 70]. Низкая механическая прочность циркония ограничивает его использование в качестве конструкционного материала.

Легированные элементы для циркония делятся на две категории: элементы, растворимые в определенной степени в α -фазе (α -стабилизаторы), повышающие температуру $\alpha \rightarrow \beta$ превращения (Al, Sn, Pb, Cd); элементы очень ограниченной растворимости в α -фазе и более растворимые в β -фазе (β -стабилизаторы), понижающие температуру $\alpha \rightarrow \beta$ превращения (Fe, Cr, Mo, V, Nb) [69].

Наибольшее упрочняющее действие в бинарных композициях с цирконием оказывают Al, Mo, Nb, Sn. Присутствие их в твердом растворе приводит к заметному повышению пределов прочности и текучести и снижению пластичности, особенно при низкой температуре (рисунок 1.11) [69].

Более 90 % производимого Zr и его сплавов как конструкционные материалы используются только в атомной энергетике. Nb – почти единственный элемент, подходящий для легирования Zr, т.к. имеет малое сечение захвата тепловых нейтронов, эффективно снижает долю водорода, поглощаемую сплавом, стабилизирует коррозионную стойкость и упрочняет нелегированный Zr [8].

На основе анализа свойств ниобия советскими учеными были разработаны два промышленных сплава Э110 (Zr-1%Nb) и Э125 (Zr-2,5%Nb) [69].

Ниобий, обладающий, как и высокотемпературная модификация циркония, ОЦК-структурой и имеющий атомный радиус, близкий к цирконию, образует с β -цирконием непрерывный ряд твердых растворов (рисунок 1.12). В интервале от 19 до 91 ат. % Nb лежит область концентрационного расслоения с куполом при 988°C (~60 ат. % Nb). При охлаждении из β -области происходит расслоение β -фазы на две

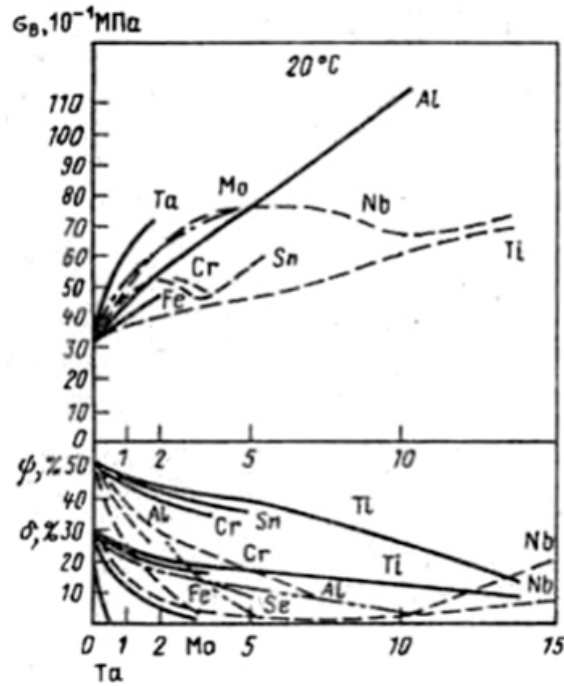


Рисунок 1.11 – Влияние легирующих элементов на механические свойства двойных сплавов циркония при 20°C [69]

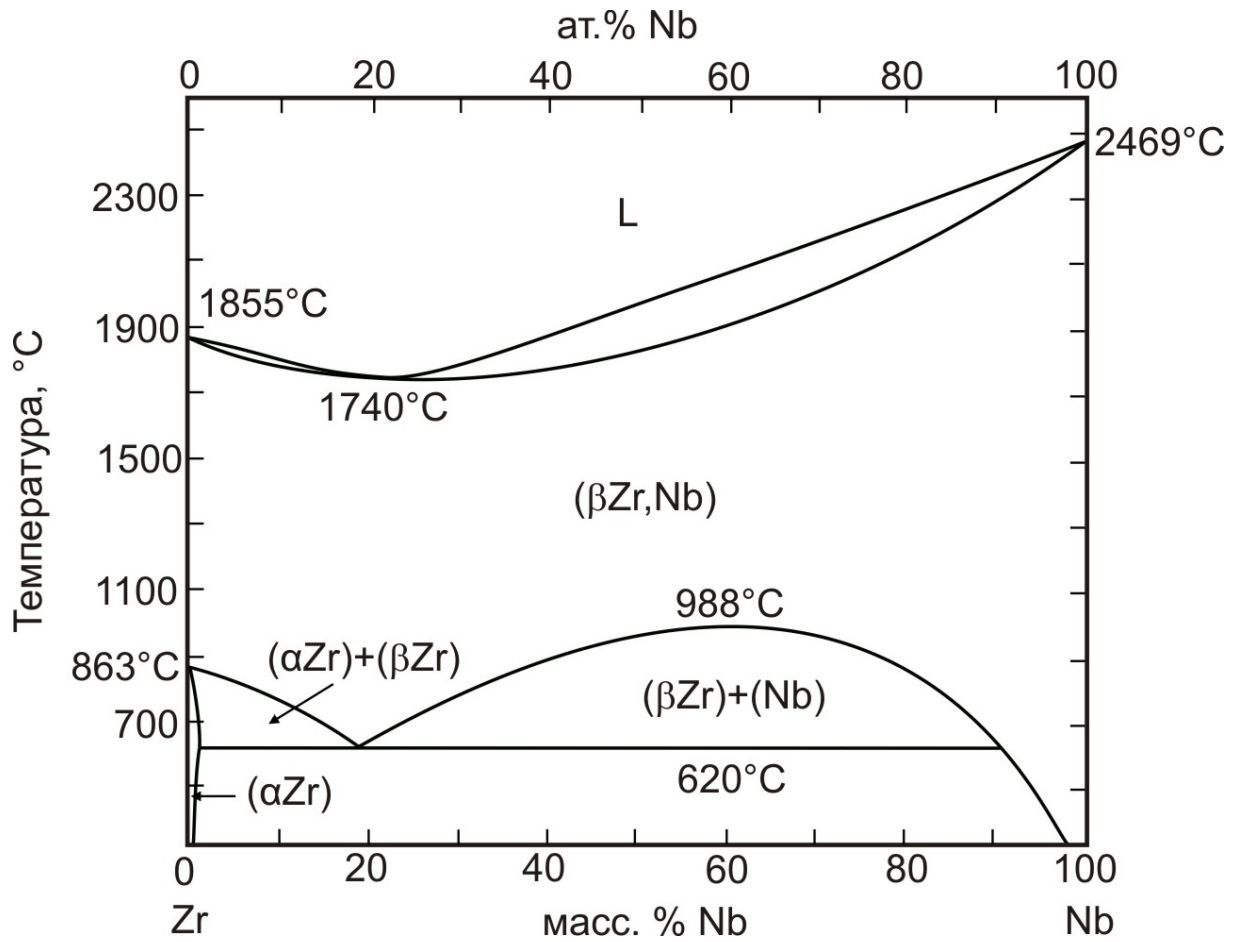


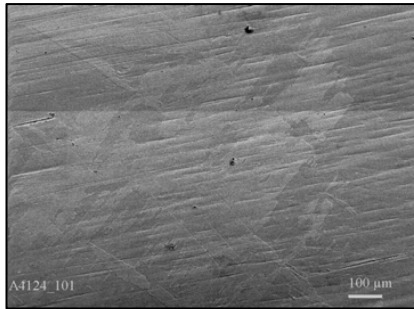
Рисунок 1.12 – Диаграмма состояния системы Zr-Nb [71]

фазы с одинаковой кристаллической структурой (ОЦК), одна из которых обогащена цирконием (β -Zr), другая - ниобием (β -Nb). При температурах 600-620°C происходит превращение $\beta_{Zr} \leftrightarrow \beta_{Nb} + \alpha$. Максимальная растворимость Nb в α -цирконии составляет 0,7-1,1 % [8, 69-74].

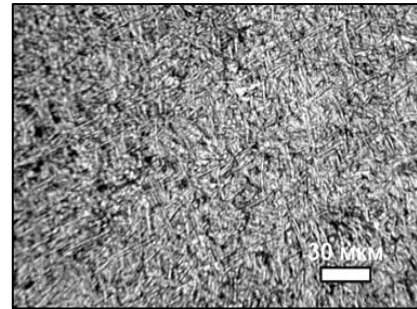
Основным видом деформированных полуфабрикатов из циркониевых сплавов для последующего передела является пруток, который изготавливается из слитка путем последовательнойковки и прокатки [69]. Наиболее важно при обработке циркониевых сплавов в горячем состоянии предотвратить газонасыщение их из атмосферы. Нагрев циркония на воздухе приводит к насыщению поверхности кислородом и азотом, затем эти примеси диффундируют в металл. Поэтому слитки могут нагревать в индукторе, в муфельных печах [69].

Горячая обработка (ковка) слитков обычно ведется на прессах или молотах. Обработка циркониевых сплавов не вызывает затруднений, но начальные деформации должны быть небольшими до тех пор, пока не будет разрушена литая структура. Далее деформации могут быть значительно большими, и ковка продолжается вплоть до температур 600-550°C. При ковке желательно избегать многократного нагрева, чтобы предотвратить газонасыщение, но подогревы при ковке слитка диаметром 300-500 мм необходимы для получения прутков требуемого размера. Ковка слитка осуществляется, когда цирконий находится в ($\alpha+\beta$)- или β -области. Граница перехода $\alpha+\beta \rightarrow \beta$ в сплаве Zr-2,5%Nb изменяется с 810 до 960°C при увеличении массового содержания кислорода с 0,002 до 0,2 %. При содержании кислорода 0,05 % она равна 870°C [69].

В работе [75] приведены исследования влияния температуры и степени деформации на структуру циркониевого сплава Zr-1%Nb. В чистом цирконии в литом состоянии наблюдаются крупные пластины α -Zr (рисунок 1.13 а). Введение 1% (масс.) ниобия вызывает измельчение пластин. Структура состоит из однородных хаотично расположенных мелких пластин длиной 10-15 мкм и толщиной примерно 1,5 мкм (рисунок 1.13 б). Типы структур, формирующихся в литом сплаве Zr-1Nb в зависимости от температуры деформации со скоростью $0,001\text{с}^{-1}$, представлены на рисунке 1.13. Деформация при 700°C приводит к образованию равноосной зеренной структуры с размером зерна 1,5-2 мкм (рисунок 1.14 а). Это свидетельствует о протекании динамической рекристаллизации при

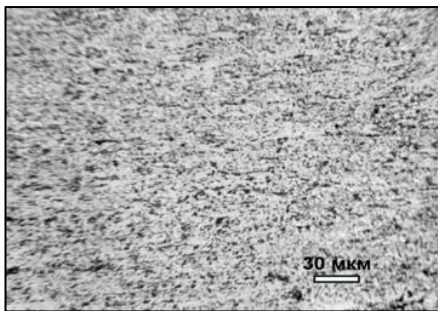


а)

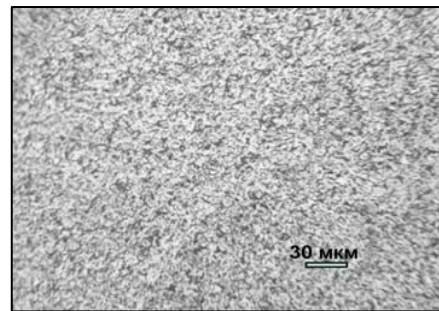


б)

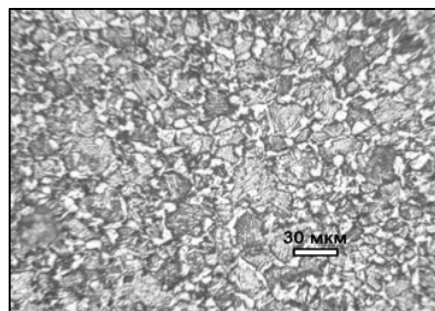
Рисунок 1.13 – Микроструктура в литом состоянии:
a – циркония и *б* – циркониевого сплава Zr-1%Nb [75]



а)



б)



в)

Рисунок 1.14 – Микроструктура литого сплава Zr—1Nb в зависимости от температуры деформации (700 (*a*), 800 (*б*) и 900°C (*в*)) со скоростью $0,001\text{c}^{-1}$ [75]

деформации в α -области. Повышение температуры деформирования до 800°C вызывает рост равноосных зерен до 3-4 мкм (рисунок 1.14 б). Деформирование при 900°C сопровождается частичным $\alpha \rightarrow \beta$ -превращением (рисунок 1.14 в). В результате динамической рекристаллизации, протекающей в обеих фазах, формируется структура из смеси равноосных зерен α - и β -фаз. Размер β -зерен колеблется в пределах 16-27 мкм, тогда как размер зерен оставшейся α -фазы составляет 6,3-7,2 мкм.

В зависимости от содержания ниобия в сплавах системы Zr-Nb при закалке из β -области образуются метастабильные фазы [8]:

- от 0 до 3–5 % Nb – α' -фаза;
- от 5–7 до 14–15 % Nb – $\beta + \omega$;
- свыше 14–15 % Nb – метастабильная β -фаза.

В сплавах с содержанием ниобия до 5 % в процессе быстрого охлаждения из β -области образуется метастабильная α' -фаза, представляющая собой пересыщенный твердый раствор ниобия в α -Zr, она имеет искаженную гексагональную решетку [69].

В зависимости от химического состава (содержания Nb) и скорости охлаждения образование α' может происходить по мартенситному (бездиффузионному) или бейнитному (включающему диффузионное перераспределение Nb) механизму [71].

В сплавах с содержанием Nb менее 5 % при старении происходит распад пересыщенного твердого раствора α' , и в соответствии с равновесной диаграммой состояния (см. рисунок 1.12) выделяется богатая ниобием фаза β_{Nb} с ОЦК решеткой: $\alpha' \rightarrow \alpha + \beta_{Nb}$. Частицы гомогенно выделяющейся β_{Nb} -фазы имеют форму тонких удлиненных пластин [8].

В сплавах Zr-Nb в интервале концентрации от 5–7 до 14–15 % Nb может образовываться ω -фаза, что сопровождается значительным повышением прочности и падением пластичности [69].

Однако при охлаждении из ($\alpha + \beta$)- или β -области со скоростью менее 80°C/c в образцах может произойти $\beta \rightarrow \omega$ -превращение и в сплавах с меньшей концентрацией Nb (например, сплав Zr-2,5%Nb), обусловленное перераспределением Nb между α и β составляющими структуры в процессе

выдержки при температуре, соответствующей двухфазной области, и возникновением участков, обогащенных ниобием, в которых и осуществляется $\beta \rightarrow \omega$ -превращение. Выделение ω -фазы приводит к образованию микротрещин, что связано с большой разницей удельных объемов β - и ω -фаз [69].

Закалка сплавов, содержащих до 5 % ниобия, из β -области с последующим старением является одним из способов упрочнения. Наиболее заметное повышение твердости наблюдается при закалке сплавов, содержащих до 0,7 % Nb. На упрочнение α' - фазы могут влиять такие факторы, как содержание кислорода и ниобия, размер зерен и субструктурные характеристики (конфигурация микродвойников, плотность дислокаций) [69].

В бинарных сплавах системы Zr-Nb характер мартенситной α' -фазы зависит от концентрации ниобия и скорости охлаждения. При охлаждении сплавов, содержащих более 0,6 масс. % Nb, со скоростью более 1000 К/с образуется двойниковый α' -мартенсит. Дислокационный мартенсит скольжения образуется в малолегированных сплавах, содержащих до 0,6 масс. %, или в сплавах, содержащих ниобия более 0,6 масс. %, но охлажденных с небольшой скоростью, например, в сплаве Zr+2,5%Nb при охлаждении со скоростью менее 300 К/с. При еще меньших скоростях охлаждения (на воздухе или в печи) в сплавах образуется грубая структура α -фазы пластинчатого типа [69, 74].

Двойникованный мартенсит имеет более высокие значения твердости и прочности, α' -структура с низкой плотностью дислокаций характеризуется способностью препятствовать движению дислокаций в границах двойников, играющих важную роль в упрочнении циркониевых сплавов. В таблице 1.8 показана зависимость механических свойств и структуры сплава Zr+2,5%Nb от скорости охлаждения из β -области [69].

Сплавы со структурой мартенсита скольжения имеют меньшую прочность и одновременно более высокую пластичностью [69]. При скоростях охлаждения до 60 К/с в сплаве Zr+2,5%Nb наблюдаются прослойки остаточной β -Zr-фазы с содержанием ниобия около 20 масс. %. При повышении скорости охлаждения до 120 К/с и выше β -Zr-фазы не наблюдается. Рост зерна β -Zr при повышении температуры закалки приводит к огрублению структуры α' -фазы [74].

Таблица 1.8 – Зависимость механических свойств и структуры сплава Zr-2,5Nb от скорости охлаждения из β -области [69]

| Скорость охлаждения | Механические свойства при 20°C | | | | Вид и размер продуктов превращения |
|----------------------------------|--------------------------------|------------------|--------------|------------------|--|
| | $\sigma_{0,2}$, МПа | σ_B , МПа | Удлинение, % | Твердость, H_v | |
| >2000 К/с ледяная вода | 720 | 865 | 4,0 | 262 | Двойниковая α -Zr-структура, иглы (0,5÷1,5)·(3÷10) мкм |
| ~2000 К/с вода | 738 | 876 | 3,5 | 268 | То же |
| ~400 К/с масло | 682 | 806 | 5,4 | 249 | Двойниковая α -Zr-структура и недвойникованные α -Zr пластины шириной 0,2÷0,6 и длиной 2÷5 мкм |
| ~300 К/с силиконовое масло | 679 | 800 | 6,3 | 245 | Большие недвойникованные пластины шириной 0,5÷2,0 мкм |
| ~25 К/с воздух | 486 | 563 | 10 | 225 | Однородные α -Zr пластины 0,25·(5÷10)мкм |

Отжиг закаленных низколегированных бинарных сплавов системы Zr-Nb (до 1 масс. % Nb) при 500°C в течение 24 ч практически не изменяет наследственной закаленной структуры. В пластинах α -Zr формируется фрагментированная структура, распад α' -Zr происходит с выделением β -Nb равновесного состава как по границам, так и по объему фрагментов. В сплавах с содержанием до 5 масс. % Nb при отжиге нарушается сплошность тонких двойников, а вторая фаза выпадает по границам мартенситных пластин и двойников [74].

Нагрев холоднодеформированных сплавов циркония сопровождается процессами возврата и рекристаллизации, причем процессы возврата происходят одновременно с первичной рекристаллизацией и ростом зерен. Наложению

процессов возврата и рекристаллизации в чистом цирконии и его сплавах способствует низкая температура рекристаллизации, которая для чистого циркония может быть ниже 170°C [70]. При нагреве после деформации со степенью до 20% идет процесс возврата с образованием полигональной структуры. Он может конкурировать с рекристаллизацией, задерживая ее и повышая температуру ее начала [74].

В результате легирования циркония ниобием упрочнение при температуре 20°C достигает максимума при концентрациях 3–8 % Nb (рисунок 1.15). Возрастание прочности малолегированных сплавов при нормальной температуре обусловлено мартенситным превращением $\beta \rightarrow \alpha'$, а при более высокой концентрации Nb – $\beta \rightarrow \omega$ -превращением. С дальнейшим увеличением содержания Nb фиксируется все большее количество мягкой β -фазы и прочность снижается. Существенным является то, что повышение прочности сплавов сопровождается значительным снижением пластичности; особо низкую пластичность имеют сплавы, имеющие в структуре ω -фазу [8].

Исследования сплава Э125 показали его способность к дисперсному упрочнению. После термообработки в $(\alpha+\beta)$ - и β -областях (840-940°C) с различной скоростью охлаждения сплав имел различные механические свойства. Медленно охлажденные образцы были мягче и имели грубую структуру мартенситного типа, дисперсионного упрочнения в этом случае не наблюдалось. Увеличение скорости охлаждения (закалка в воду) привело к упрочнению сплава (рисунок 1.16). Для этого сплава критическая скорость охлаждения составляет около 100°C/с, обеспечивающая дисперсионное твердение при последующем старении. В зависимости от скорости охлаждения и температуры обработки перед охлаждением механические свойства сплава различны (таблица 1.9). Наилучшее сочетание прочности, ковкости и коррозионной стойкости сплава Э125, содержащего примерно 0,11 % кислорода, достигается при следующей обработке: закалка в воде с 850-880°C и последующий отпуск при 500°C в течение 24 ч [69].

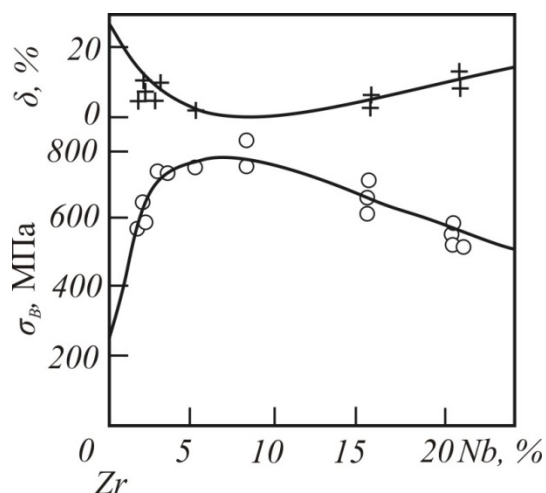


Рисунок 1.15 – Механические свойства сплавов системы Zr-Nb - холоднокатанный лист, отожженный в вакууме при 750°C, 1,5 ч (температура испытания 20°C) [8]

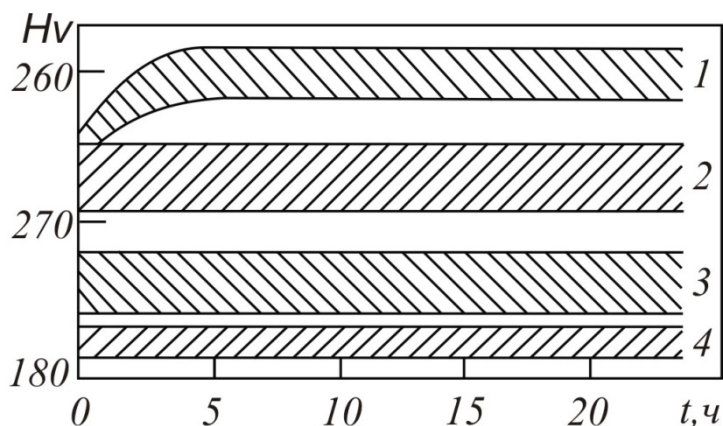


Рисунок 1.16 – Зависимость твердости сплава Zr-2,5Nb от времени старения при 500°C [69]: 1 – закалка с температуры 840-940°C; 2 – охлаждение со средними скоростями с температуры 840—940°C; 3 – медленное охлаждение с температуры 915°C; 4 – медленное охлаждение с температуры 940°C.

Таблица 1.9 – Механические свойства сплава Zr-2,5Nb после различных термообработок [69]

| Термообработка | Механические свойства | | | |
|---|-----------------------|------------------|--------------|------------|
| | $\sigma_{0,2}$, МПа | σ_B , МПа | δ , % | ψ , % |
| Закалка с 880°C, старение при 500°C, 24 ч | 780 | 870 | 13 | 63 |
| Закалка с 960-1000°C, старение при 500°C | 410 | 530 | 27 | 53 |
| Медленное охлаждение с 800°C | 630 | 730 | 15 | 51 |

1.4 Современные технологии обработки полуфабрикатов и имплантируемых медицинских изделий

1.4.1 Термоводородная обработка

В настоящее время методы термической обработки предлагают довольно широкие возможности получения заданного уровня механических и специальных свойств сплавов путем управления механизмом и кинетикой фазовых превращений и структурообразования. Однако для каждой конкретной группы сплавов эти возможности ограничиваются химическим составом сплава и видом полуфабриката. В связи с этим возникает задача поиска новых процессов обработки, позволяющих расширить возможности управления их структурой и комплексом свойств [76].

Одними из наиболее эффективных технологий, позволяющих кардинально изменять структуру титановых сплавов и повышать комплекс их механических свойств, являются технологии, основанные на временном легировании водородом.

До середины 70-х годов водород рассматривался как вредная примесь, которая является причиной водородной хрупкости материала [77, 78]. Однако уже в те годы появились работы рассматривавшие возможность использования водорода как временного легирующего элемента [79].

В работе [80] В.А. Гольцовым была сформулирована новая парадигма материаловедения, согласно которой водород должен рассматриваться не только как вредная примесь, но и как полезный легирующий элемент. Явление водородофазового наклепа (ВФН), возникающее при гидридном превращении, позволяет при контролируемом и обратимом введении водорода в металл формировать специфические структуры и повышенный комплекс физико-механических свойств, который традиционными видами термической обработки получить невозможно [81].

Водород достаточно легко и в больших количествах поглощается материалами на основе гидридообразующих элементов и так же легко удаляется из твердого раствора при термической обработке в вакууме [82].

Обратимость взаимодействия металла с водородом создает возможность временного легирования титановых сплавов водородом, при котором легирующий

элемент (водород) вводится в материал без изменения его агрегатного состояния только на время выполнения технологических операций, а затем удаляется из него [83, 84].

Установленная и экспериментально подтвержденная возможность управления процессом структурообразования титановых сплавов при обратимом легировании водородом позволила А.А. Ильину ввести понятие о новом виде обработки - *термоводородной обработке* (ТВО), которая включает в себя три основных элемента [84-93]:

- 1) насыщение водородом (наводороживающий отжиг);
- 2) термическое воздействие на материал, легированный водородом;
- 3) удаление водорода при термической обработке в вакууме до концентраций, исключающих развитие водородной хрупкости (вакуумный отжиг).

Возможность управления структурой реализуется на всех этапах ТВО и в зависимости от исходного фазового состава и структуры обрабатываемого материала может основываться как на ВФН, так и на управлении механизмом $\alpha \leftrightarrow \beta$ превращений путем рационального выбора концентрации вводимого водорода и температурно-кинетических условий термического воздействия [94, 95].

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 [84].

В работе [85] А.А. Ильин предложил для описания фазовых равновесий в системе сплав–водород применять экспериментально построенные *«температурно-концентрационные диаграммы фазового состава»*. Такие диаграммы характеризуют условно-равновесное состояние, достигаемое при определенных кинетических (временных) параметрах воздействия на систему. Эти диаграммы отражают последовательность изменения фазового состава и положение температурно-концентрационных границ фазовых областей в многокомпонентных системах на основе титана при дополнительном легировании их водородом.

Температурно-концентрационные диаграммы фазового состава для α -сплава ВТ5 (Ti-5Al) и $(\alpha+\beta)$ -сплава ВТ6 (Ti-6Al-4V), легированных водородом, приведены

на рисунке 1.17 [96, 97]. Насыщение сплава ВТ5 водородом до концентрации 1,1 % приводит к снижению температуры $\alpha+\beta/\beta$ перехода на 290°C (рисунок 1.17 а), а $(\alpha+\beta)$ -область расширяется. При достаточно низких температурах и концентрациях водорода более 0,15 % $(\alpha+\beta)$ -область сменяется трехфазной $(\alpha+\beta+\gamma)$, ниже которой структура водородосодержащего сплава ВТ5 представлена α - и γ -фазами. Трехфазная область $(\alpha+\beta+\gamma)$ расширяется с увеличением содержания водорода.

Увеличением содержания β -стабилизаторов в титановых сплавах приводит к частичному или полному подавлению эвтектоидного распада β -фазы. Так в сплаве ВТ6 (рисунок 1.17 б) эвтектоидное превращение протекает при концентрациях водорода более 0,3% и не доходит до конца. температура начала прямого эвтектоидного превращения $\beta \rightarrow (\alpha+\gamma)$ не превышает 250°C. Температура $\alpha+\beta/\beta$ перехода снижается с увеличением содержания водорода [96, 97].

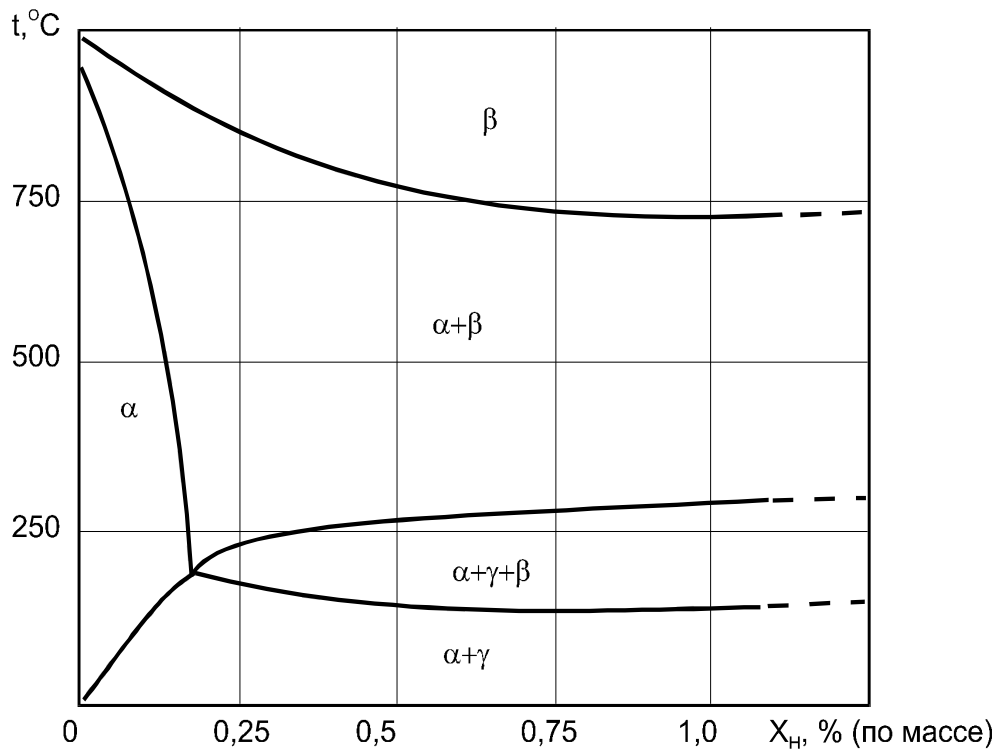
В основе ТВО лежат следующие физико-химические эффекты [84-86]:

- водород, являясь β -стабилизатором, существенно понижает температуру $(\alpha+\beta)/\beta$ -перехода (A_{c3}), что приводит к увеличению количества β -фазы в отожженных и закаленных сплавах, позволяет избежать существенного роста зерна при нагреве до температур β -области;

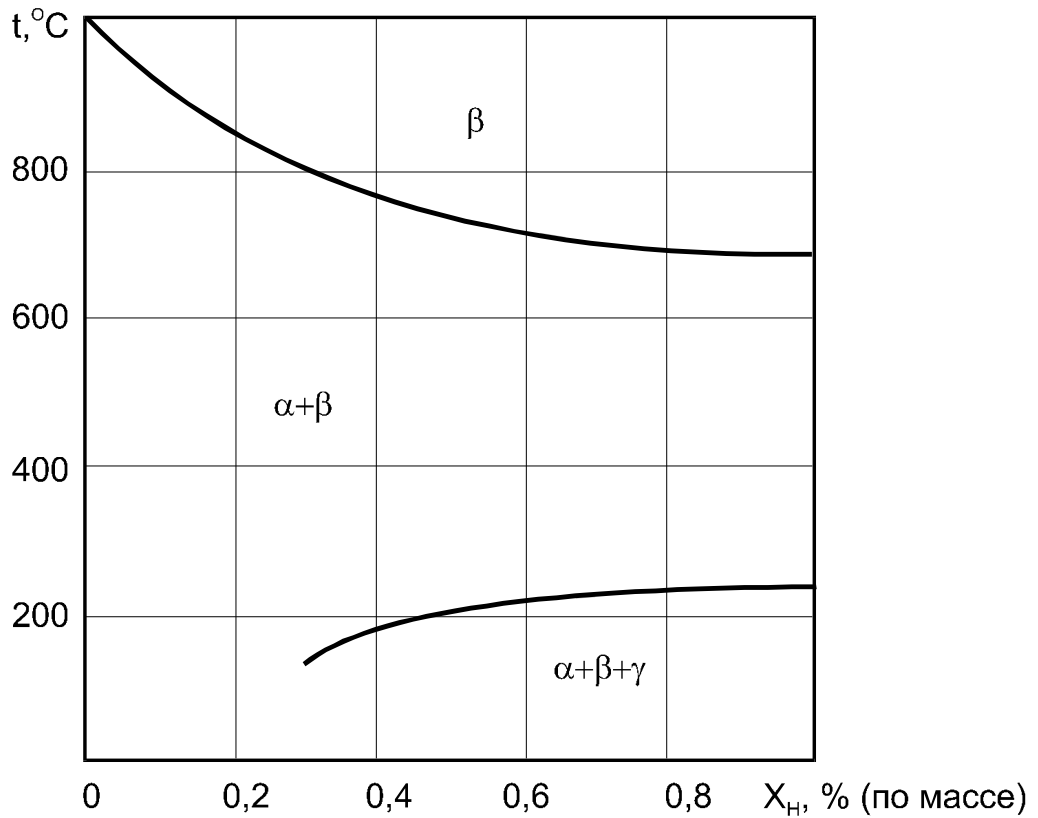
- водород повышает стабильность β -фазы и снижает критические скорости охлаждения и характеристические температуры мартенситного превращения M_n и M_k ;

- водород неравномерно распределяется между α - и β -фазами и вызывает перераспределение основных легирующих компонентов между ними, что вызывает изменение объемных эффектов фазовых превращений и открывает новые возможности управления морфологией и размерами частиц α -фазы;

- большое различие коэффициентов диффузии водорода и основных легирующих элементов позволяет реализовать в процессе дегазации при относительно невысоких температурах $\beta \rightarrow \alpha$ -превращение с выделением дисперсных частиц α -фазы, состав которой сильно отличается от состава первичной α -фазы. Это позволяет создавать в сплавах гетерофазные структуры с различным составом, морфологией и размерами структурных составляющих;



a)



б)

Рисунок 1.17 – Температурно-концентрационные диаграммы фазового состава сплавов ВТ5 (а) и ВТ6 (б), легированных водородом [96, 97]

– легирование водородом приводит к снижению диффузионной подвижности легирующих элементов замещения (Al, V и др.), что расширяет возможность получения мелкодисперсной структуры при распаде водородосодержащей β -фазы.

Совокупное и взаимообусловленное проявление этих эффектов существенно расширяет возможность управления структурным состоянием титановых сплавов всех классов как в деформированном, так и в литом состояниях.

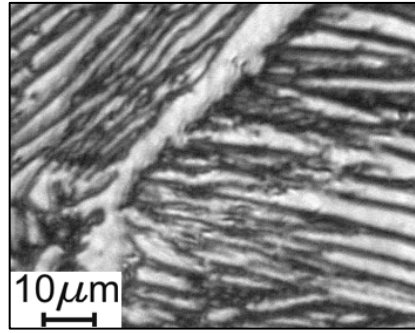
Многочисленные исследования, проведенные научной школой академика Ильина А.А., подтвердили высокую эффективность водородных технологий, в частности ТВО, для повышения комплекса механических и эксплуатационных свойств конструкционных и жаропрочных титановых сплавов, и сплавов на основе интерметаллидов титана.

Результаты этих работ обобщены в монографии [84] и активно продолжают в настоящее время в различных фундаментальных и прикладных направлениях [98-105].

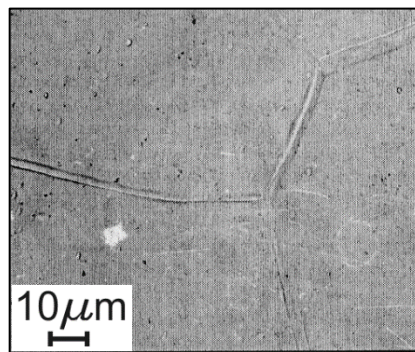
В работах [98, 99] рассмотрена возможность преобразования литой структуры на примере сплава ВТ20Л. В результате ТВО формируется более однородная ($\alpha+\beta$)-структура с дисперсной субмикро- или нанокристаллической α -фазой, толщина пластин которой составляет не более 100 нм (рисунок 1.18). Таким образом, ТВО позволяет создавать в литом полуфабрикате субмикро- и даже нанокристаллическую структуру

Для управления структурой сплава ВТ6Л, а соответственно, и уровнем его механических свойств разработаны режимы ТВО, основанные на управлении механизмом фазовых превращений и структурообразования [84]. Показано, что оптимальное сочетание прочностных и пластических свойств обеспечивает режим ТВО, включающий наводороживание до 0,6%, охлаждение с регламентированной скоростью и двухступенчатый вакуумный отжиг (таблица 1.10).

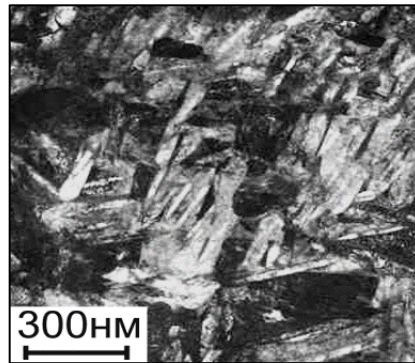
В работах [100, 101] показаны возможности создания градиентной структуры в титановых сплавах ВТ6 и ВТ20 с помощью термоводородной обработки. Формирование такой структуры в деталях позволяет повысить их эксплуатационные свойства при циклических и ударных нагрузках. Режимы



а)



б)



в)

Рисунок 1.18 – Структура фасонной отливки из сплава BT20L:
a – исходное состояние; *б* – после наводороживающего отжига;
в – после вакуумного отжига [99]

Таблица 1.10 – Механические свойства сплава ВТ6Л после ТВО [84]

| Режим обработки | σ_B , МПа | $\sigma_{0,2}$, МПа | δ , % | ψ , % | КСУ, Дж/см ² | $N \times 10^{-4}$ при $\sigma=550$ МПа |
|------------------|------------------|----------------------|--------------|------------|-------------------------|---|
| Литое состояние | 940 | 840 | 8,8 | 18 | 46 | 4,9 |
| ТВО; $C_H=0,6\%$ | 1090 | 1030 | 12,8 | 25 | 55 | 9,7 |

ТВО основаны на формировании градиента концентрации водорода по сечению образцов, что приводит к различной степени завершенности $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения по объему материала и формированию после вакуумного отжига градиентной структуры с упрочненным поверхностным слоем и пластичной сердцевиной (рисунок 1.19, 1.20). Дисперсная структура поверхностных слоев обеспечивает достаточно высокие значения прочностных и усталостных характеристик, а пластинчатая морфология сердцевины - высокие показатели пластичности и ударной вязкости (таблица 1.11).

Проведенные в работе [102] исследования показали, что совмещение термоводородной обработки с пластической деформацией позволяет получать в α -, псевдо- α - и $\alpha+\beta$ -титановых сплавах субмикроструктурную структуру с размером структурных составляющих 300-500 нм (рисунок 1.21) Это приводит к увеличению прочностных характеристик листовых полуфабрикатов и снижению их анизотропии.

В работах [103-105] показаны примеры применения ТВО для обработки головок эндопротезов тазобедренного сустава из сплава ВТ6. ТВО с низкотемпературным термическим циклом позволяет сформировать в металле нано- или субмикроструктурное структурное состояние с размером частиц α -фазы в диапазоне 0,1–0,3 мкм (рисунок 1.22). При этом твердость заготовки возрастает с 30–32 до 38–42 ед. HRC.

Измельчение структуры и высокая твердость, достигаемые в результате ТВО, существенно улучшают полируемость заготовок головок, снижая продолжительность механической полировки и позволяя достичь чистоты поверхности головки на уровне $R_a = 0,02-0,03$ мкм, что является важнейшим параметром работоспособности узлов трения искусственных суставов [103].

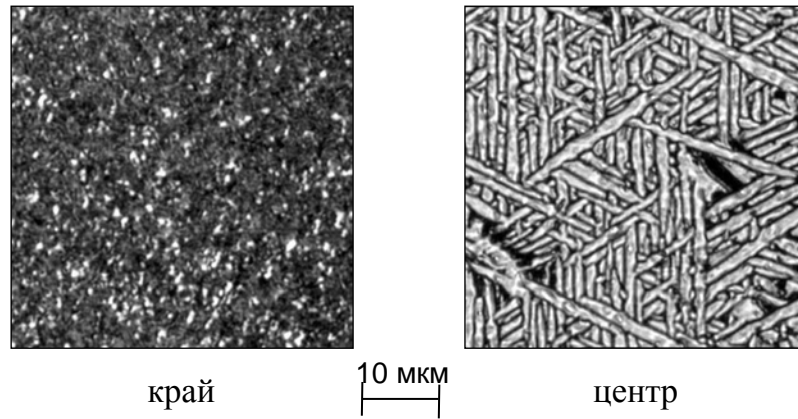


Рисунок 1.19 – Градиентная структура образца из сплава ВТ20 [100]



Рисунок 1.20 – Градиентная структура образца из сплава ВТ6 [99]

Таблица 1.11 – Механические свойства сплава ВТ20 с градиентной структурой, сформированной ТВО [100]

| $\sigma_{\text{в}}$, МПа | $\sigma_{0,2}$, МПа | δ , % | ψ , % | КСУ, МДж/м ² | σ_{-1} , МПа |
|---------------------------|----------------------|--------------|------------|----------------------------|---------------------|
| 1050 | 980 | 12,5 | 23,3 | 0,72 | 580 |

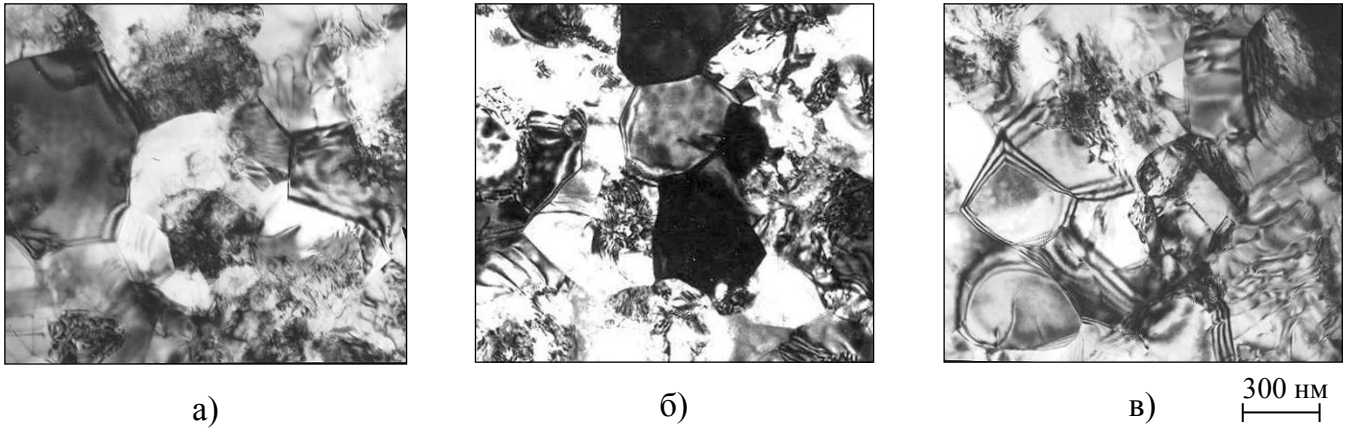


Рисунок 1.21 – Микроструктура листов из сплавов ВТ5 (а), ВТ20 (б) и ВТ6 (в) толщиной 2 мм, полученных сочетанием ТВО с пластической деформацией [102]

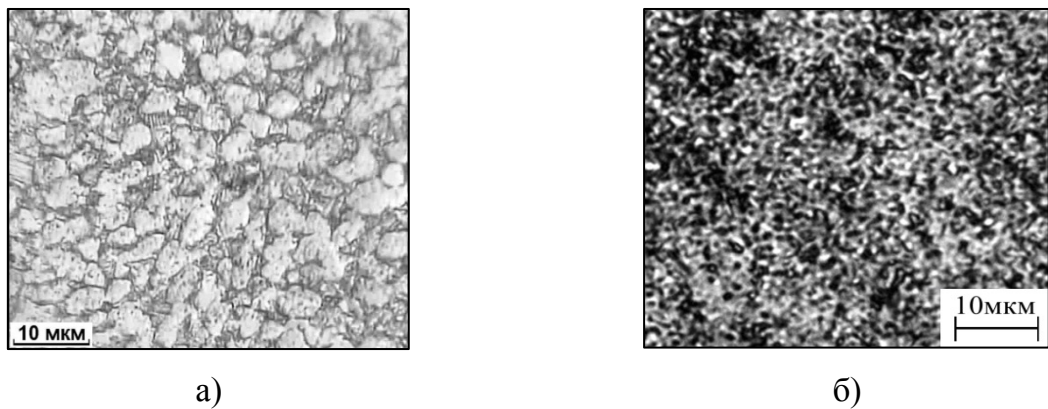


Рисунок 1.22 – Микроструктура образцов сплава ВТ6 в исходном состоянии (а) и после термоводородной обработки (б) [103]

1.4.2 Вакуумная ионно-плазменная обработка

Одним из наиболее перспективных методов, позволяющих повысить триботехнические характеристики материалов (титановых сплавов, сталей и др.) является вакуумное ионно-плазменное азотирование (ВИПА). Основным преимуществом этого метода является возможность получения контролируемой градиентной микроструктуры поверхностного слоя при большой скорости насыщения металла азотом. Это позволяет вести процесс при сравнительно низких температурах, что не приводит к огрублению микроструктуры и снижению сопротивления усталости обработанных изделий [106].

Формирование фазового состава и структуры модифицированной поверхности в процессе ионно-вакуумного азотирования зависит от многих факторов. Одними из определяющих факторов являются структурное состояние и химический состав сплава.

Применительно к имплантатам, функционирующим в условиях воздействия интенсивных фрикционных нагрузок (в паре с полимерными материалами) и агрессивной биологической среды, основной целью вакуумного ионно-плазменного азотирования является повышение износостойкости и сопротивления фреттинг-коррозии. Для достижения этих целей необходимы высокая поверхностная твердость, возможно бóльшая глубина модифицированного азотом поверхностного слоя (диффузионной зоны), отсутствие дефектов поверхности типа пор, являющихся «каналами» для коррозионных реакций.

Исследованию этих и других аспектов проблемы посвящено большое количество работ, проведенных на титановых сплавах [106-110].

Так, взаимодействие ионов азота с поверхностью титановых сплавов происходит многостадийно. Адсорбированные на активированной поверхности ионы азота диффундируют вглубь подложки. В результате этого, по мере удаления от поверхности, формируются диффузионные слои с различным фазовым составом и степенью легирования отдельных фаз азотом. Протяженность этих слоев определяется скоростью диффузии атомов азота и абсорбционной способностью структуры. Скорость диффузии атомов азота в решетке β -фазы почти на три порядка выше скорости диффузии в α -фазе. Однако, растворимость азота в β -фазе

значительно ниже, чем в α -фазе, что при избытке атомов растворенного азота может вызывать $\beta \rightarrow \alpha$ -превращение или образование нитридов титана Ti_2N (ϵ -фаза) и TiN (δ -фаза) [107].

В работе [108] показано, что процесс ионного азотирования имеет принципиальные преимущества по сравнению с термодиффузионным азотированием, поскольку позволяет получать протяженную диффузионную зону при температурах, не приводящих к снижению прочностных свойств основного материала.

В работах [107, 109] исследовано взаимодействие титановых сплавов с азотом в процессе ионного азотирования при 550 и 600°C, и установлены следующие закономерности:

- в результате ионного азотирования на поверхности образцов из однофазных α -сплавов образуется тонкий слой нитридов титана. Под поверхностным слоем нитридов титана формируется диффузионный слой, представляющий собой твердый раствор внедрения азота в α -титане (α_N -фаза);
- в процессе взаимодействия азота с однофазной β -структурой образование диффузионного слоя затруднено из-за низкой растворимости азота в β -фазе. Диффузионный слой в сплавах с исходной β -фазой имеет минимальную протяженность, а эффект поверхностного упрочнения обусловлен, в основном, поверхностными нитридами титана;
- титановые сплавы с $\alpha+\beta$ -структурой (BT6, BT20) наиболее склонны к формированию протяженных диффузионных слоев при ионном азотировании.

В работах [106, 110] проведены исследования низкотемпературного ионного азотирования имплантатов из титанового сплава BT20 в различных структурных состояниях. Исследования показали, что на структуру поверхности оказывает влияние как температура азотирования, так и дисперсность α -частиц. После азотирования при 500 и 550°C формируется плотный практически беспористый слой нитрида титана, причем, чем дисперснее α -фаза, тем выше качество поверхностного слоя. Увеличение температуры азотирования до 600°C приводит к появлению на поверхности пор размером 1-2 мкм, и чем крупнее структурные составляющие в исходном материале, тем большее количество таких пор

обнаруживается в поверхностном слое.

В работе [110] дана сравнительная оценка влияния азотирования на формирование фазового состава, структуры и глубины диффузионной зоны сплавов ВТ20 и ВТ6. Исследования показали, что количество образующихся нитридов на поверхности образцов из сплава ВТ6 больше, чем на поверхности образцов из сплава ВТ20. Этим обусловлено получение более высоких значений твердости на поверхности образцов из сплава ВТ6 (таблица 1.12). Однако при одинаковых режимах азотирования протяженность диффузионной зоны для сплава ВТ6 меньше по сравнению со сплавом ВТ20 (таблица 1.12).

Таким образом, исследования в работах [106, 110] показали, что на процесс ионного азотирования существенное влияние оказывает не только температура обработки и продолжительность процесса, но и структурное состояние материала и его химический состав.

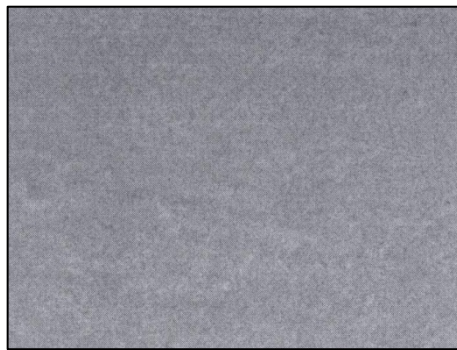
В работах [106, 110] приведены результаты триботехнических испытаний, моделирующих процесс сухого трения образцов из сплава ВТ20 по сверхвысокомолекулярному полиэтилену (СВМПЭ), который является одним из основных материалов, используемых в узлах трения эндопротезов тазобедренного сустава (рисунок 1.23). Испытания показали, что ионно-вакуумное азотирование позволяет создать на поверхности титановых сплавов градиентную поверхностную структуру, стойкую к износу.

Таблица 1.12 – Глубина диффузионной зоны и микротвердость сплавов ВТ6 и ВТ20 после ионно-вакуумного азотирования [110]

| Температура азотирования, °С | Время азотирования, мин | ВТ20 | | ВТ6 | |
|------------------------------|-------------------------|--------------------------------|-----------------------|--------------------------------|-----------------------|
| | | Глубина диффузионной зоны, мкм | HV _μ , МПа | Глубина диффузионной зоны, мкм | HV _μ , МПа |
| 600 | 30 | 120 | 6900 | 30 | 7300 |
| | 45 | 140 | 7400 | 60 | 7600 |
| 500 | 30 | 20 | 4900 | 12 | 5400 |



а)



б)

Рисунок 1.23 – Структура поверхности образцов сплава ВТ20 после триботехнических испытаний в паре со СВМПЭ:
a – исходное состояние; *б* – после ВИПА [110]

1.4.3 Комплексные технологии управления структурой и свойствами объема и поверхности имплантатов

Разработке комплексной технологии обработки (ТВО + ВИПА) компонентов эндопротезов из титановых сплавов, функционирующих в условиях трения при высоких контактных нагрузках, посвящены работы [103-105].

В работе [103] показано, что при проектировании комплексных технологий обработки компонентов эндопротезов необходимо учитывать характер и величину функциональных нагрузок. Головка эндопротеза тазобедренного сустава работает в условиях трения с высокими контактными нагрузками в агрессивной биологической среде. Ее структурное состояние должно обеспечивать низкий коэффициент трения в паре с СВМПЭ и высокую стойкость к износу и фреттинг-коррозии. Поэтому перед ионным азотированием в головке должна быть сформирована субмикроструктурная структура с размером структурных составляющих α -фазы менее 1 мкм.

Ножка эндопротеза кроме трения испытывает функциональные нагрузки, которые приводят к формированию напряженно-деформированного состояния с растягивающими компонентами нормальных напряжений (изгиб) циклического характера. Таким образом ее структура должна обеспечивать не только износостойкость, но и достаточное сопротивление усталости, пластичность и вязкость разрушения. Поэтому предпочтительной для ножки эндопротеза представляется градиентная структура с субмикроструктурной α -фазой в поверхностном слое, обеспечивающей высокую работу зарождения усталостной трещины, и пластинчатой α -фазой в сердцевине, что обеспечивает высокую вязкость разрушения и работу распространения трещин [103].

Такие типы структур могут быть сформированы в заготовках изделий термоводородной обработкой независимо от структуры исходного полуфабриката (прутка, плиты, фасонной отливки) [103].

При этом субмикроструктурная структура, формирующаяся при ТВО и обеспечивающая высокую твердость поверхностного слоя и значительно улучшающая полируемость поверхности ножек, повышает эффективность последующего ВИПА [103].

В работе [103] показано, что вакуумное ионно-плазменное азотирование при температурах $500\div 600^{\circ}\text{C}$ не ухудшает чистоту полированной поверхности. В результате азотирования на изделиях образуется упрочненный поверхностный слой, состоящий из слоя нитридов титана состава от Ti_2N до TiN и подповерхностного слоя твердых растворов азота в α - и β -фазах общей глубиной не менее 50 мкм. Микротвердость поверхности $\text{HV}_{0,05}$ составляет не менее 6000 МПа.

Триботехнические испытания пары трения: головка из титанового сплава ВТ20 в исходном состоянии и после комплексной технологии (ТВО и ВИПА) – вкладыш из СВМПЭ по ГОСТ Р 52640-2006, показали, что в случае испытаний головки в исходном состоянии происходит быстрый износ её поверхности и внедрение частиц износа в поверхность полимерного материала пары трения (рисунок 1.24). После испытания головки, полученной по комплексной технологии, включающей ТВО и ВИПА, отсутствуют следы износа обоих компонентов (рисунок 1.25) [103].

Применение вакуумных ионно-плазменных технологий, формирующих на поверхности нанометрические слои плотного термохимически стабильного нитрида стехиометрического состава TiN , не только улучшает параметры коррозионной стойкости и повышает твердость, но и придает поверхности имплантата бактериостатические свойства [104].

В работе [104] исследована комплексная технология обработки поверхности головок имплантатов, включающая ВИПА при температуре 550°C и дополнительное нанесение на образцы конденсационным методом покрытия нитрида титана TiN . Было установлено, что формирование на поверхности даже нанометрического (0,08–0,1 мкм) слоя эквиаомного нитрида титана TiN приводит к росту микротвердости $\text{HV}_{0,05}$ до 6500–7000 МПа и обеспечивает стойкость к электрохимической коррозии имплантатов из сплава ВТ6 в биологических средах. Однако после триботехнических испытаний пары со СВМПЭ на поверхности головок были выявлены следы износа (рисунок 1.26).

Причины износа были связаны с образованием капельной фазы (дефектов в виде конусообразных и каплеобразных выступов) при нанесении нитрида титана (рисунок 1.27 б). Формирование капельной фазы происходит в потоке

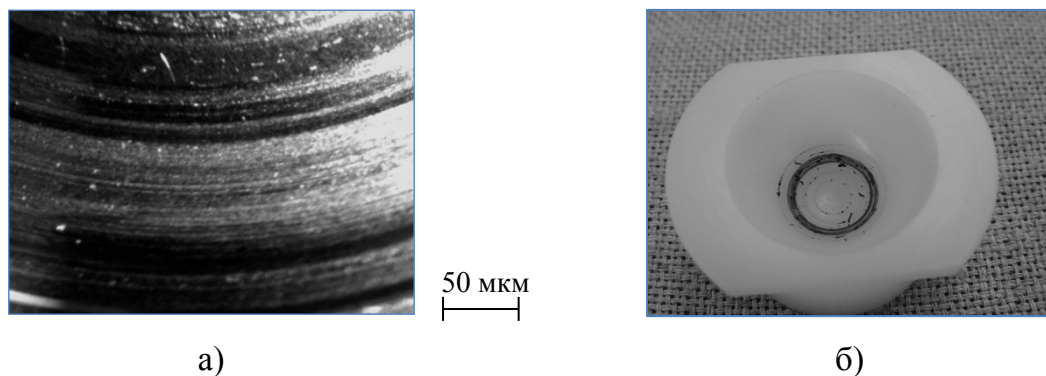


Рисунок 1.24 – Следы износа на поверхности головки из сплава ВТ20 (а) после триботехнических испытаний в паре с СВМПЭ (б) [103]

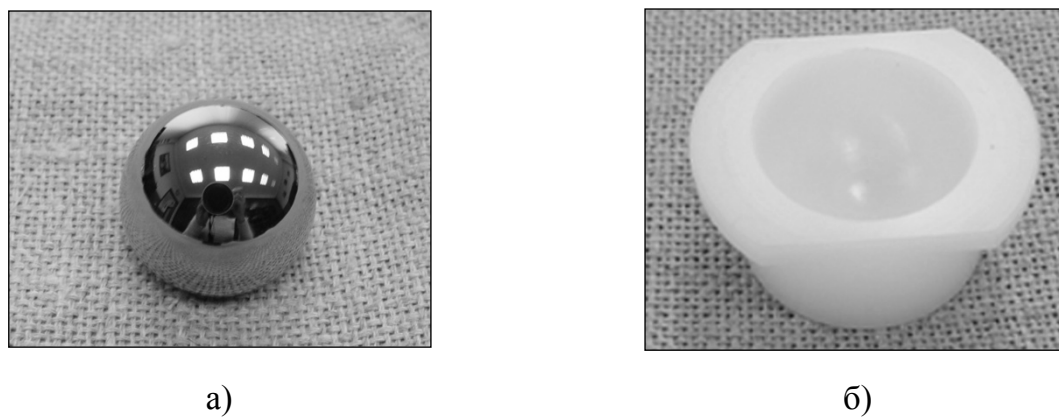


Рисунок 1.25 – Поверхность головки изготовленной по комплексной технологии (ТВО+ВИПА) (а) и вкладыша из СВМПЭ (б) после триботехнических испытаний [103]

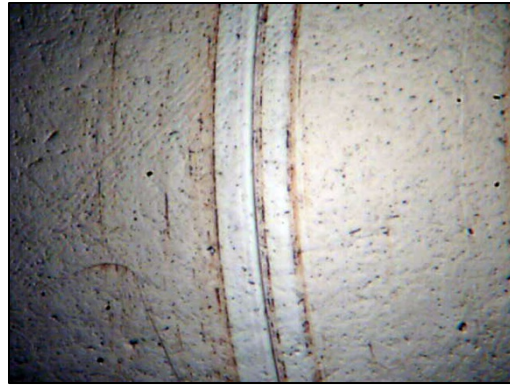
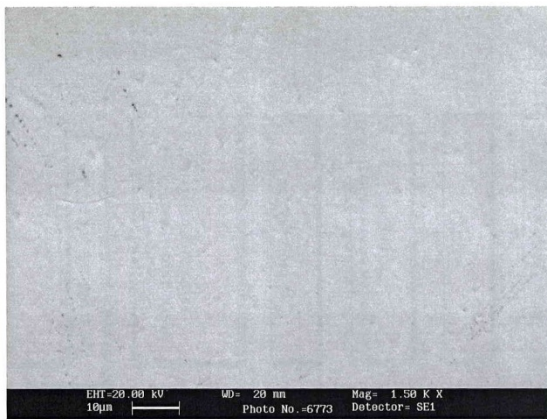
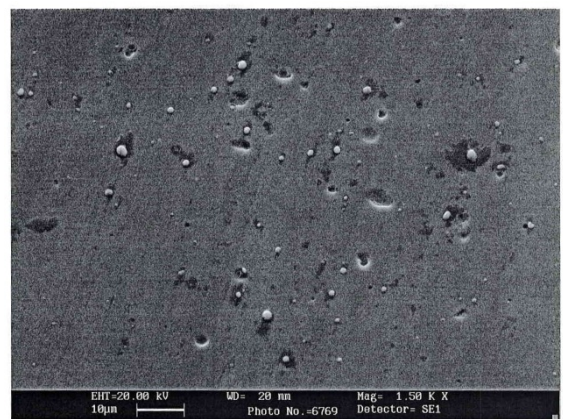


Рисунок 1.26 – Поверхность головок из сплава ВТ6, подвергнутых ВИПА и осаждению TiN, после испытаний в паре с полимерным компонентом по ГОСТ Р 52640-2006 [104]



а)



б)

Рисунок 1.27 – Поверхность головок после ВИПА (а), ВИПА и дополнительного нанесения нитрида титана (б) [104]

титаноазотной плазмы. При осаждении капельной фазы на поверхность вокруг капли образуется кратер, при этом адгезионная связь капельной фазы с азотированной поверхностью невелика, и она может быть удалена механически [111]. Поверхность головки после ВИПА гладкая и практически лишена дефектов (рисунок 1.27 *a*) [104].

Удаление капельной фазы путем механической полировки алмазными пастами поверхности головок, не решает проблемы, т.к. оставляет кратеры (локальные повреждения нитридного слоя), а шероховатость поверхности после полировки также возрастает выше допустимого предела [104].

В работе [105] исследовано применение после ТВО термодиффузионного азотирования при температуре 750°C в чистом молекулярном азоте. Такая технология приводит к ухудшению микрорельефа поверхности образцов (рисунок 1.28). Применение перед термодиффузионным азотированием термоводородной обработки позволяет увеличить глубину диффузионной зоны с 60 до 80 мкм, а также улучшается параметр шероховатости поверхности с 0,2 до 0,16 мкм. Микротвердость поверхности достигает около 8000 МПа, заметно влияния ТВО на эту величину не выявлено.

В работе [105] проведены исследования влияния способов обработки на механические свойства образцов из сплава ВТ6 (таблица 1.13). Термоводородная обработка повышает прочностные свойства и предел выносливости сплава за счет измельчения структурных составляющих α -фазы. В результате применения комплексной технологии обработки (ТВО и ВИПА) не приводит к значительному изменению предела прочности, предела текучести и относительного удлинения. Однако отмечено снижение усталостной прочности с 490 до 430 МПа, а при дополнительном нанесении покрытия TiN усталостная прочность уменьшается до 410 МПа. Снижению предела выносливости и (в меньшей степени) прочностных характеристик может приводить ухудшение чистоты поверхности и наличие на ней микропор и кратеров, являющихся концентраторами напряжений.

Технологии модифицирования и упрочнения азотом (методом ионной имплантации) циркониевого сплава Zr-2,5Nb и титанового сплава ВТ1-0 были исследованы в работах [112, 113]. При этом авторы исходили из аналогичного принципа подготовки структуры материала к процессу азотирования, а именно

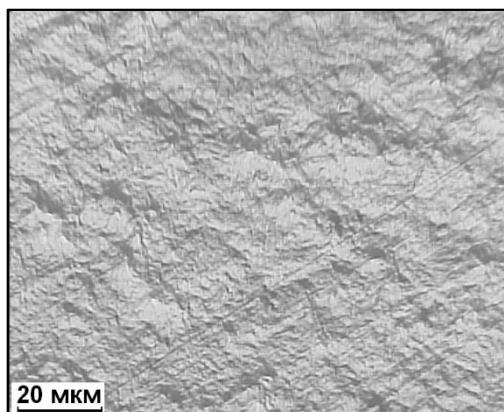


Рисунок 1.28 – Поверхность образца после термодиффузионного азотирования при температуре 750°C [105]

Таблица 1.13 – Влияние способов обработки на механические свойства полированных образцов сплава ВТ6 [105]

| Состояние, обработка | σ_B , МПа | $\sigma_{0,2}$, МПа | δ , % | σ_{-1} , на базе 10^7 циклов, МПа |
|--------------------------|---------------------|-------------------------|--------------|---|
| Исходное состояние | 980 | 940 | 12,5 | 420 |
| ТВО | 1070 | 980 | 10,0 | 490 |
| ТВО + ВИПА 550°C, 60 мин | 1020 | 960 | 9,0 | 430 |
| ТВО + ВИПА + TiN | 1000 | 950 | 9,5 | 410 |

принципа предварительного формирования максимально мелкодисперсной структуры, обеспечивающей повышение твердости. Для этого применялись методы интенсивной пластической деформации (ИПД). Было показано, что ИПД сплавов, приводящее к образованию в них ультрадисперсной структуры, обеспечивает повышение твердости сплавов в 1,6–2 раза. Формирование модифицированных поверхностных слоев после ионной имплантации азота обеспечивает увеличение микротвердости поверхности до 3500 и 3700 МПа для VT1-00 и Zr-2,5Nb соответственно, повышение износостойкости и снижение коэффициента трения.

Полученные данные показывают перспективность применения данных технологий для изготовления биосовместимых высоконагруженных имплантатов из титановых и циркониевых сплавов.

1.5 Заключение по литературному обзору и постановка задач исследования

Анализ литературных данных по теме диссертации позволяет сделать следующие выводы.

Из всех металлических материалов, применяемых в настоящее время для изготовления имплантируемых медицинских изделий, в том числе эндопротезов крупных суставов, наилучшим сочетанием физико-химических и биомеханических свойств обладают титан и сплавы на его основе. Их основными преимуществами перед нержавеющей сталью и сплавами системы Co-Cr-Mo являются лучшие биологическая и механическая совместимость со структурами организма человека. Доля производимых из титановых сплавов компонентов эндопротезов и других имплантатов постоянно возрастает. Химический состав, структура, свойства и номенклатура полуфабрикатов титановых сплавов позволяют изготавливать имплантаты, удовлетворяющие требованиям стандартов.

Одним из основных недостатков титановых сплавов являются низкие триботехнические свойства. Однако разработка новых наукоемких технологий обработки компонентов эндопротезов, работающих в условиях интенсивных фрикционных нагрузок, позволила кардинально повысить их износостойкость и сопротивление фреттинг-коррозии. Это – комплексные технологии термоводородной обработки и низкотемпературного вакуумного ионно-плазменного азотирования. Научные основы этих технологий разработаны,

технологии внедрены в производство, их эффективность подтверждена более чем 15 летней практикой клинического применения имплантатов.

Циркониевые сплавы как материалы, пригодные для имплантации, превосходят титановые по ряду важных биохимических и физических свойств, но существенно уступают по прочностным характеристикам. В настоящее время эти материалы не используются для производства высоконагруженных имплантатов. Прикладные научные исследования в этом направлении находятся на стадии лабораторных экспериментов. Получен ряд перспективных результатов по повышению прочностных свойств циркониевых сплавов, модифицированию и упрочнению поверхности азотированием и других. По сочетанию физико-механических и биохимических характеристик наиболее перспективной для имплантатов основой сплавов является система Zr-Nb.

Цирконий имеет близкие к титану физико-химические свойства, является гидридообразующим металлом, термодинамические параметры его взаимодействия с элементами внедрения – азотом, водородом, кислородом подобны параметрам для титана. Учитывая это, а также положительный опыт использования водородных технологий и ионно-плазменного азотирования для управления структурой и свойствами титановых сплавов, актуальными и перспективными являются аналогичные исследования влияния этих технологий на структуру и свойства циркониевых сплавов применительно к созданию высокофункциональных материалов для силовых имплантатов.

Выбор циркониевого сплава для исследований обусловлен следующим. Из всех композиций промышленных сплавов на основе циркония только сплавы Э125 (Zr-2,5%Nb) и Э110 (Zr-1%Nb) не содержат токсичных элементов. Сплав Э125 по прочностным характеристикам превосходит Э110, практически не уступая по пластическим характеристикам. Более высокое содержание ниобия, являющегося β -стабилизатором и повышающего объемную долю β -фазы, обеспечивает более широкие возможности управления структурой методами термической обработки. По той же причине сплав Э125 должен поглощать большее количество водорода без образования гидридов, что расширяет возможности управления структурой при реализации $\beta \leftrightarrow \alpha$ -превращений.

Цель настоящей работы состояла в установлении влияния обратимого легирования водородом и вакуумного ионно-плазменного азотирования на структуру, физико-механические и биохимические свойства циркониевого сплава Zr-2,5Nb и разработке на этой основе технологии обработки элементов узлов подвижности эндопротезов суставов человека.

Для достижения этой цели необходимо было решить следующие задачи:

- установить влияние концентрации водорода, температурно-кинетических параметров наводороживающего отжига и термической обработки на фазовый состав и структуру сплава;
- установить влияние параметров вакуумного отжига на формирование структуры сплава;
- разработать режимы термоводородной обработки (ТВО) сплава, обеспечивающие преобразование исходной пластинчатой структуры в глобулярную;
- установить влияние вакуумного ионно-плазменного азотирования (ВИПА) на фазовый состав, глубину и твердость модифицированного слоя сплава с различной исходной структурой;
- установить влияние термоводородной обработки и вакуумного ионно-плазменного азотирования на сопротивление солевой коррозии циркониевого сплава Zr-2,5Nb в сравнении с титановым сплавом;
- разработать комплексную технологию обработки шаровых головок эндопротезов тазобедренного сустава, включающую ТВО и ВИПА, и опробовать ее на опытных образцах головок;
- установить влияние разработанной технологии на эксплуатационные характеристики головок.

Глава 2 Объекты и методы исследования

2.1 Объекты исследования

Исследования проводили на образцах, вырезанных из горячекатаного прутка циркониевого сплава Э125 (Zr-2,5%Nb) диаметром 40 мм. Химический состав сплава приведен в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Химический состав исследованных образцов

| Сплав | Основа | Легирующие элементы, масс % | Примеси, масс % | | | | | | |
|-------|--------|--------------------------------|-----------------|------|-------|-------|------|-------|-------|
| | | Nb | Fe | Cr | Ni | C | O | N | H |
| Э125 | Zr | 2,45 | 0,015 | 0,01 | 0,008 | 0,001 | 0,05 | 0,003 | 0,007 |

Металлографические и рентгеноструктурные исследования проводились на образцах в виде шайб \varnothing 40 мм, толщиной 3-4 мм, разрезанных на сегменты.

Подготовка образцов для металлографического исследования осуществлялась по стандартной методике [114, 115]. Образцы подвергали шлифовке наждачной бумагой различных номеров 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 части уксусной кислоты (CH_3COOH , плотность 1 г/см^3) и 1 часть хлорной кислоты (HClO_4 , плотность $1,6 \text{ г/см}^3$). После электрополировки поверхность шлифа подвергали химическому травлению в растворе: 2 мл плавиковой кислоты (HF) + 9 мл азотной кислоты (HNO_3) + 9 мл дистиллированной воды (H_2O). Травление проводили при комнатной температуре, время выдержки выбирали в зависимости от конкретного образца, способ нанесения травителя – смачивание поверхности шлифа.

Для трибологических испытаний в качестве имитатора вертлужного компонента использовали вкладыш, изготовленный из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) с поперечными связями (ГОСТ Р ИСО 5834-2-2014).

2.2 Методы исследования¹

Наводороживающий отжиг проводили в среде молекулярного водорода в установке Сиверта до концентраций 0,1; 0,2; 0,3, 0,4, 0,6 и 0,8 %² в интервале температур 700 и 800°С по следующей технологической схеме [84]:

- нагрев в вакууме и выдержка при заданной температуре;
- напуск водорода и выдержка;
- охлаждение до комнатной температуры с печью со скоростью ~ 0,05 К/с или ускоренно ~ 1 К/с путем удаления вакуумной реторты с образцами из рабочего пространства нагревательной печи и дополнительного обдува её потоком воздуха от вентилятора.

Принцип действия установки Сиверта основан на термическом разложении порошка гидрида титана в реторте, предварительно откачанной на высокий вакуум [84]. Газообразный молекулярный водород собирается в баллон. По достижении заданного давления в баллоне (рассчитывается исходя из требуемой конечной концентрации в образцах с учетом их массы) доступ водорода перекрывается, и баллон посредством трубопроводов и специальных вакуумных клапанов соединяется с ретортой, в которой находятся образцы при заданной температуре. О протекании процесса поглощения водорода образцами свидетельствует изменение давления в системе.

О завершении процесса сорбции водорода судили по установлению равновесного давления в замкнутой системе. Количество введенного водорода контролировали по привесу образцов с помощью точных электронных лабораторных весов A&D HR-150AG (абсолютная погрешность не выше 0,0001 г). Конечное содержание водорода рассчитывали по формуле 2.1:

$$C_K = \frac{m_{обр.}^{конечная} - m_{обр.}^{начальная}}{m_{обр.}^{начальная}} \times 100\%, \quad (2.1)$$

где C_K – конечная концентрация водорода, [масс. %];

¹ Основные экспериментальные результаты получены на оборудовании ресурсного центра коллективного пользования «Авиационно-космические материалы и технологии» МАИ

² Здесь и далее по тексту концентрация водорода указана в массовых процентах.

$m_{обр.}^{начальная}$ – масса образца до наводороживающего отжига;

$m_{обр.}^{конечная}$ – масса образца после наводороживающего отжига.

Нагрев образцов для осуществления *термической обработки* проводился в воздушной атмосфере в электропечи СНОЛ - 2.2, 5.1,8/10-ИЗ (до 1000°C). Температуру образцов в печах определяли термопарой типа ХА, размещаемой у образцов. Погрешность определения составляла $\pm 5^\circ\text{C}$. Охлаждение со скоростью выше 30 К/с проводили в водопроводной воде с температурой 20-22°C.

Вакуумный отжиг проводили в печи модели СВНЭ-1.3.1/16-ИЗ при температурах от 550 до 800°C. Время выдержки выбиралось таким образом, чтобы содержание водорода в процессе дегазации уменьшалось до безопасной концентрации ($\sim 0,007\%$). Скорость охлаждения с печью в вакууме составляет 0,02 К/с. Содержание водорода в образцах после вакуумного отжига определяли спектральным методом на установке ИСП-51 с фотоэлектрической приставкой ФЭП-1.

Вакуумное ионно-плазменное азотирование образцов и заготовок изделий проводили на модифицированной установке «Булат», при величинах тока дуги 100-150 А и напряжении разряда 40-60 В в смеси газов аргона и азота. Установка снабжена механизмом, обеспечивающим планетарное перемещение обрабатываемых изделий в камере. Подготовку рабочей смеси газов осуществляли с помощью газогенератора. Применяли для рабочей газовой смеси газообразный аргон ГОСТ 92.94-74 и газообразный азот ОСЧ по ГОСТ 92.93-74.

Металлографический анализ проводили на оптическом микроскопе АХЮ Observer.A1m (Karl Zeiss Jena, Германия) при увеличениях до 1000 крат. Применяли метод светлого поля. Анализ полученных изображений осуществляли с помощью программного комплекса NEXSYS ImageExpert Pro3.

Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометрах ДРОН-7 и ДРОН-4 в фильтрованном K_α медном излучении. Съемку дифрактограмм осуществляли со скоростью 2 градуса в минуту. Интенсивность сигнала менялась в пределах $1 \times 10^3 \div 3 \times 10^4$ импульсов в секунду. Последующая обработка (расшифровка) дифрактограмм производилась вручную.

По результатам рентгеноструктурного анализа определяли качественный и количественный фазовый состав образцов в соответствии с методикой [116]. Значение угла отражения измеряли по центру массы дифракционных максимумов, а интенсивность отражений - графическим методом. Объемную долю фаз рассчитывали по соотношению интегральных интенсивностей дифракционных максимумов по формуле 2.2:

$$I_i = \frac{J_i}{\sum_{i=1}^n J_i} \quad (2.2)$$

где: J_i - интегральная интенсивность i -го дифракционного максимума;

n - количество отражений

По данным рентгеноструктурного анализа рассчитывали периоды кристаллических решеток фаз, исходные формулы для которых приведены в работе [116]. Атомный объем фаз рассчитывали по формулам:

$$\Omega_\alpha = \frac{\sqrt{3}}{4} \cdot a^2 c, \quad \Omega_\beta = \frac{a_\beta^3}{2}. \quad (2.3)$$

Величину объемного эффекта $\beta \rightarrow \alpha$ превращения определяли по формуле:

$$\Delta_{\beta \rightarrow \alpha} = \frac{\Omega_\alpha - \Omega_\beta}{\Omega_\beta} \cdot 100\% \quad (2.4)$$

Полуширину дифракционных максимумов (В) определяли, как отношение их интегральной интенсивности к высоте, проведенной от точки пиковой интенсивности к линии фона.

Микрорентгеноспектральный анализ (МРСА) проводили с помощью растрового электронного микроскопа JSM6490 с энергодисперсионным анализатором состава.

Температурные границы эвтектоидных превращений определяли методом *дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК)* на приборе DSC404 F3 Pegasus (температурный интервал: -150°C - 1000°C) с программным обеспечением Proteus version 6.1.0. ДСК-анализ проводили на фрагментах массой 6-25 мг, отрезанных от образцов с содержанием водорода 0,1; 0,2; 0,3, 0,4, 0,6 и 0,8 %. Нагрев осуществлялся в воздушной атмосфере до 900°C со скоростью нагрева 20 и

10°/мин, охлаждение от 900 до 200°С со скоростью 10 и 5°/мин. В результате исследования получали ДСК-кривые, по которым определяли температуры начала, конца и теплоту превращений.

Измерение твердости по методу Роквелла проводили на приборе BUENLER Macromet 5100Т шариком диаметром 1/16 дюйма из закалённой стали по шкале HRВ с нагрузкой 100 кгс.

Для определения *глубины диффузионной зоны* использовался метод «косого» шлифа, выполненного под углом 3°. Протяженность шлифа составляло около 5 мм. *Измерение микротвердости* проводили на приборе MicroMet 5101 алмазной пирамидой с нагрузкой 0,5 Н по ГОСТ 9450-76 с использованием программного комплекса NEXSYS ImageExpert MicroHardness 2. Глубина (h), на которой проходит измерение твердости, рассчитывалась по формуле:

$$h=l \cdot \sin \alpha, \text{ (мкм)}, \quad (2.5)$$

где l – расстояние от края образца, на котором происходит измерение твёрдости;

угол $\alpha=3^\circ$.

Шероховатость поверхности измеряли на приборе для определения параметров шероховатости «HOMMEL TESTER T500» в соответствии с ГОСТ 2789–73. На поверхности образца выбирался отрезок, состоящий из шести базовых длин l , используемых для выделения неровностей, характеризующих шероховатость поверхности. На всем протяжении базовых длин производились замеры параметров шероховатости R_a и R_z . Согласно ГОСТу параметр R_a является предпочтительным при оценке шероховатости полированных поверхностей.

Подготовку образцов к *коррозионным исследованиям* проводили по стандартной методике [117]. Исследование коррозионной стойкости материалов проводили в растворе Рингера (0,9-% водный раствор NaCl), имитирующем среду человеческого организма, в условиях естественной аэрации при комнатной температуре по стандартным методикам [37, 117, 118]. Для исследований использовали стеклянную трехэлектродную термостатированную ячейку, вспомогательный электрод из платиновой проволоки. В качестве электрода сравнения применялся хлор-серебряный электрод.

Исследуемый металлический образец погружали в испытательный раствор и, измеряя его потенциал с помощью вольтметра в течение $90 \div 120$ мин. до достижения стационарного значения ($E_{ст}$), получали хронограмму потенциала. За стационарное значение потенциала принимали изменяющееся за последние 30 мин не более чем на 30 мВ [118].

Значения электродного потенциала, измеренные по отношению к электроду сравнения, пересчитывали на шкалу нормального водородного электрода ($E_{н.в.э.}$). Для этого к значениям измеренных потенциалов ($E_{х.с.э.}$) прибавляли значение потенциала электрода сравнения [117] по водородной шкале ($E_{AgCl/Ag}$):

$$E_{н.в.э.} = E_{х.с.э.} + E_{AgCl/Ag} = E_{х.с.э.} + 200 \text{ мВ} \quad (2.6)$$

После достижения стационарного значения потенциала начинали поляризацию образца. Потенциодинамические коррозионные испытания осуществляли с помощью потенциостата ПИ-50-1.1 в комплекте с программатором ПР-8. Скорость изменения потенциала составляла 0,2 мВ/с [118, 119].

Анодные поляризационные кривые строили в полулогарифмических координатах, по оси абсцисс откладывая значения потенциала E (мВ), а по оси ординат - полученные значения плотности тока i (A/cm^2). На рисунке 2.1 приведена схематическая анодная поляризационная кривая.

По полученным поляризационным кривым определяли потенциал пробоя ($E_{по}$), отвечающий началу образования коррозионных повреждений на поверхности образцов, и плотность тока пассивного состояния ($i_{пас}$).

Триботехнические испытания шаровых головок проводили на универсальной испытательной машине LFM 50kN №1631, фирмы «Walter+Bai AG» (Швейцария). Испытания проводили по стандарту ГОСТ 31621-2012 в отсутствие смазки при вертикальной нагрузке 2250 Н на протяжении 300 полных вращений головки во вкладыше из СВМПЭ со скоростью вращения 0,5 об/с, в течение 600 с. В результате испытания получали графики зависимости момента кручения от времени. Крутящий момент ($M_{кр}$) рассчитывали, как среднеарифметическое значение максимального и минимального значений крутящего момента без учета в расчетах значений, полученных при первых трех оборотах.

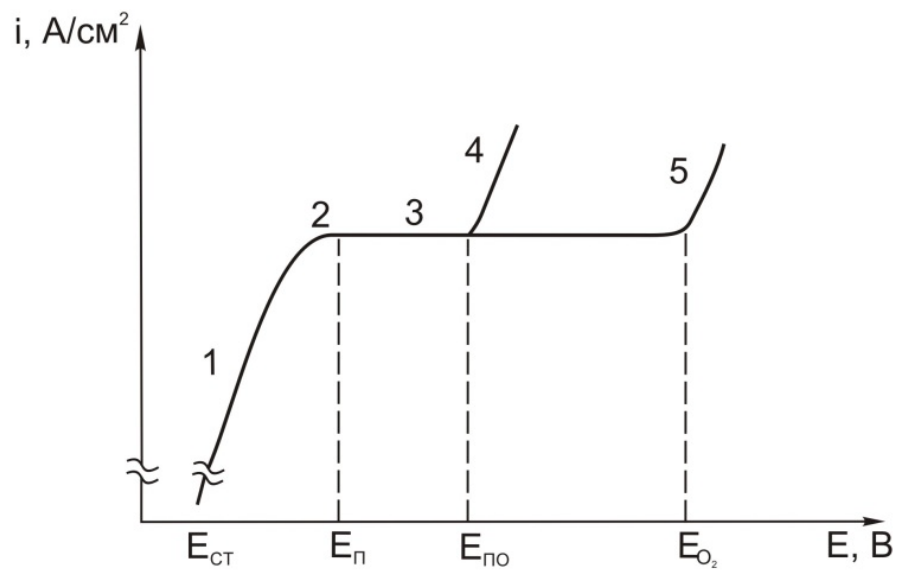


Рисунок 2.1 – Схематическая анодная поляризационная кривая пассивирующегося металла [37, 48]:

- 1 – ионизация металла;
- 2 – пассивация поверхности металла;
- 3 – область пассивного состояния;
- 4 – выход из пассивного состояния и образование питтинга;
- 5 - анодное выделение кислорода.

Полученные экспериментальные результаты обрабатывали методами математической статистики [120]. Абсолютные и относительные ошибки эксперимента приведены в таблице 2.2. В том случае, если ошибка метода определяется погрешностью прибора, в таблице указаны абсолютное значение. Если ошибка метода зависит от абсолютной величины измеряемого параметра, то приведены ее относительное значение.

Таблица 2.2 – Абсолютная и относительная ошибка основных методов исследования, использованных в работе

| Измеряемая величина | Условное обозначение | Абсолютная ошибка, % | Относительная ошибка, % |
|-------------------------------------|---|-----------------------------------|-------------------------|
| Период кристаллической решетки | $a_\alpha, c_\alpha, a_\beta, a_\delta$ | $2 \cdot 10^{-4}$ нм | – |
| Атомный объем | Ω | $2 \cdot 10^{-5}$ нм ³ | 5 |
| Полуширина дифракционного максимума | B_i | $2 \cdot 10^{-4}$ рад | – |
| Температура нагрева | t_n | 5°C | – |
| Скорость охлаждения | V | – | 7 |
| Твердость | HRB | 1 отн. ед. | – |

Глава 3 Закономерности фазовых и структурных превращений в сплаве Zr-2,5Nb при обратимом легировании водородом

3.1 Обоснование применения физико-химических принципов обратимого легирования водородом для управления структурой циркониевого сплава

Физико-химические принципы управления структурой и свойствами гидридообразующих металлических материалов путем обратимого легирования водородом были разработаны применительно к титановым сплавам. Технологические схемы и режимы термоводородной обработки как самостоятельного процесса или в сочетании с вакуумным ионно-плазменным азотированием показали высокую эффективность в серийном производстве высоконагруженных компонентов эндопротезов крупных суставов [103]. Эти технологии основаны на использовании ряда взаимосвязанных эффектов, реализующихся в легированных водородом сплавах при целенаправленном термическом воздействии и описанных в главе 1. Применительно к деталям узлов подвижности имплантатов, например, головкам бедренных компонентов эндопротезов тазобедренного сустава из сплавов ВТ20 и ВТ6, наилучший эффект дает ТВО с введением сравнительно большого количества водорода (0,6-0,8 масс. %) и низкотемпературным вакуумным отжигом ($< 700^{\circ}\text{C}$). Достижимое измельчение структурных составляющих α -фазы обеспечивает существенное повышение твердости заготовок и наибольшую глубину диффузионной зоны азота при последующем ВИПА, что приводит к максимальному поверхностному упрочнению и высокой износостойкости. В данном случае решающее влияние на целевое преобразование структуры исходных полуфабрикатов оказывают следующие эффекты:

- 1) снижение температуры $\beta/\alpha+\beta$ перехода вследствие повышения устойчивости β -фазы к $\beta\rightarrow\alpha$ – превращению;
- 2) понижение критических скоростей охлаждения, что дает возможность зафиксировать максимальное количество метастабильной β -фазы при достаточно малых скоростях охлаждения при наводороживающем отжиге;
- 3) высокие объемные эффекты фазовых $\beta\leftrightarrow\alpha$ превращений;

- 4) сравнительно низкие температуры реализации превращений, связанных с выделением или растворением гидридов.

Распад водородосодержащей β -фазы при низкотемпературном вакуумном отжиге происходит в условиях преобладания процессов зарождения α -частиц над процессами их роста из-за большого объемного эффекта $\beta \rightarrow \alpha$ – превращения и подавления возможности диффузионного роста этих частиц вследствие низких температур превращения. В итоге формируется структура с субмикроструктурной α -фазой ($\leq 0,5$ мкм) преимущественно пластинчатой морфологии. Эти закономерности подробно описаны в работах [84, 85, 105].

Возможность реализации подобных процессов в циркониевых сплавах зависит от многих факторов:

- исходного химического и фазового состава сплава;
- исходной структуры полуфабриката;
- соотношения атомных объемов α - и β -фаз в исходном (без водорода) состоянии;
- влияния водорода на устойчивость β -фазы к $\beta \rightarrow \alpha$ и $\beta \rightarrow \delta$ ($\beta \rightarrow \alpha + \delta$) - превращениям;
- температурной устойчивости и объемной доли гидридных фаз, образующихся при насыщении водородом, и других.

Термоводородная обработка может быть направлена и на преобразование исходных крупнопластинчатых структур в глобулярные или глобулярно-пластинчатые (бимодальные). Для титановых сплавов α , псевдо- α и $\alpha + \beta$ -классов такие возможности были обоснованы и проиллюстрированы в работах [84, 85]. Они основаны на использовании протекания $\beta \rightarrow \alpha$ превращения в условиях нулевого (или близкого к нулю) объемного эффекта, достигаемого при определенных концентрациях введенного водорода в $\alpha + \beta$ -сплавах (например, ВТ23). Другим процессом, приводящим к формированию глобулярных, полностью или частично рекристаллизованных структур в α - и псевдо- α сплавах, является термоциклическая обработка в интервале температур протекания $\alpha \leftrightarrow \beta$, $\beta \leftrightarrow \alpha'$ или $\beta \leftrightarrow \alpha + \delta$ превращений в наводороженном состоянии, в процессе которой накапливается большое количество дефектов кристаллического строения, что способствует

рекристаллизации при последующем вакуумном отжиге. Однако такие технологии достаточно трудоемки [84].

Исходным материалом для исследований в работе является прутки диаметром 40 мм из сплава Zr-2,5Nb, по размерам пригодный для изготовления головок эндопротезов диаметром ≥ 28 мм. Такие прутки изготавливаются по промышленной технологии и имеют пластинчатую структуру. Сформулированные цели и задачи работы предполагают формирование в конечном изделии структуры, обеспечивающей повышение прочности (твердости) заготовки и максимальную эффективность финишного ВИПА – глубокую, упрочненную азотом диффузионную зону однородного профиля. С этой точки зрения целью ТВО может быть либо существенное измельчение структуры исходного полуфабриката (как для головок из титановых сплавов), либо её глобуляризация.

В работах [112, 113] для получения субмикроструктурной структуры в циркониевом сплаве Э125 (Zr-2,5Nb) и титане ВТ1-00 использован метод интенсивной пластической деформации (ИПД). Для повышения поверхностной микротвердости и улучшения триботехнических характеристик авторы применили последующую ионную имплантацию азота. Однако в цитируемых работах не указаны размеры полученных ИПД и исследованных полуфабрикатов, что не позволяет оценить возможность использования данных технологий для изготовления головок или других достаточно крупных компонентов эндопротезов.

Очевидно, что прямое использование конкретных режимов ТВО, разработанных для титановых сплавов, для достижения аналогичных результатов на циркониевых сплавах методологически некорректно без учета различий физико-химических свойств этих материалов, термодинамических и кинетических аспектов их взаимодействия с водородом, исходного структурного состояния. В то же время перечисленные в главе 1 основные принципы и эффекты обратимого легирования водородом гидридообразующих металлов и сплавов достаточно универсальны и могут быть применены при разработке технологий ТВО циркониевых сплавов.

Рассмотрение указанных различий целесообразно начать с диаграмм состояния металлов с водородом. Диаграммы состояния систем титан-водород и цирконий-водород, несмотря на внешнее сходство, имеют ряд важных отличий

(рисунок 3.1). Так, температура эвтектоидного превращения β -фазы в системе Zr-H составляет 550°C , что почти на 250°C выше, чем в системе Ti-H. Предельная растворимость водорода в α -Zr при эвтектоидной температуре (0,07 %) в 2 раза меньше, чем в α -Ti. Эвтектоидная концентрация водорода в Zr также почти в 2 раза ниже, чем в Ti. С учетом близких значений температур полиморфного превращения Ti и Zr (соответственно, 882 и 863°C) эти данные позволяют сделать следующие выводы. В системе Zr-H температурно-концентрационная двухфазная ($\alpha+\beta$)-область значительно уже, чем в системе Ti-H. Область устойчивости гидридной фазы ZrH_x ($\alpha+\delta$) распространяется до температуры 550°C при концентрации водорода 1,4 %. При концентрации водорода более 1,7 % в системе Zr-H присутствует только δ -гидрид, в то время как в системе Ti-H предельная концентрация водорода, при которой еще существует α -фаза, составляет более 3 %. Растворимость водорода в β -Ti значительно больше, чем в β -Zr. Таким образом, термическая и концентрационная устойчивость гидридов в системе Zr-H в целом существенно выше, чем в системе Ti-H.

При легировании водородом двухкомпонентного псевдо- α сплава Zr-2,5Nb α -области на диаграмме быть не должно, ($\alpha+\beta$)-область должна смещаться к более низким температурам за счет снижения температуры $\alpha+\beta/\beta$ -перехода (Nb – β -стабилизатор) и должна появиться трехфазная ($\alpha+\beta+\delta$)-область.

Значительный разброс данных в литературных источниках по коэффициентам диффузии водорода в α - и β -фазах титана и циркония при температурах реализации ТВО (500 - 850°C) не позволяет заранее и достаточно достоверно прогнозировать кинетику процессов наводороживающего и вакуумного отжига для циркониевого сплава до получения экспериментальных результатов.

Существенным отличием исследованного циркониевого сплава от титановых является отсутствие в его составе α -стабилизаторов, что обусловлено причинами, указанными в главе 1. Это снижает прочность α -фазы сплава Zr-2,5Nb по сравнению с титановыми сплавами (VT20, VT6 и др.) и приводит к сравнительно высоким значениям атомного объема её кристаллической решетки. Однако последнее обстоятельство может быть использовано для управления объемными эффектами $\beta\leftrightarrow\alpha$ – превращений при обратимом легировании водородом.

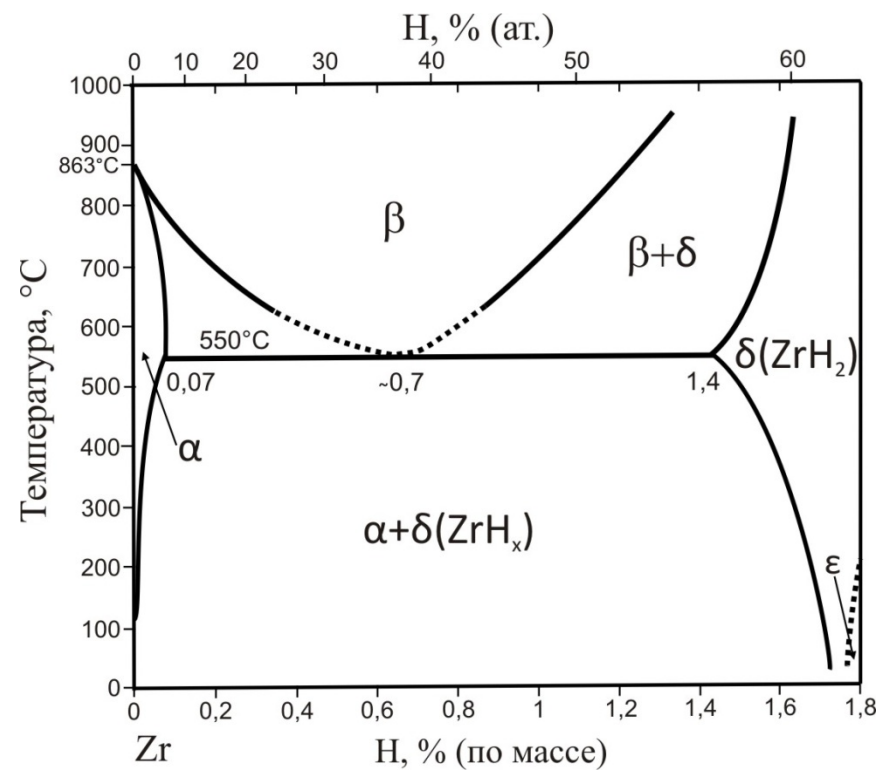
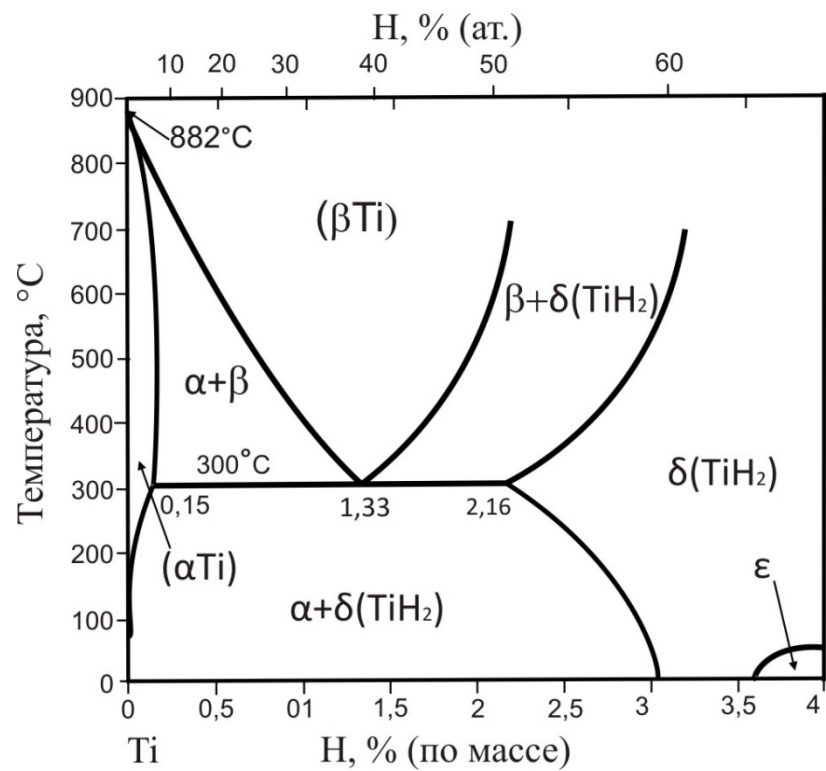


Рисунок 3.1 – Диаграммы состояния систем Ti-H и Zr-H [82]

Одним из основных «инструментов» при разработке технологий ТВО циркониевого сплава Zr-2,5Nb является температурно-концентрационная диаграмма фазового состава системы сплав-водород. Экспериментальная методика и результаты её построения, а также результаты других исследований, необходимых для разработки режимов ТВО, приведены в следующих разделах главы.

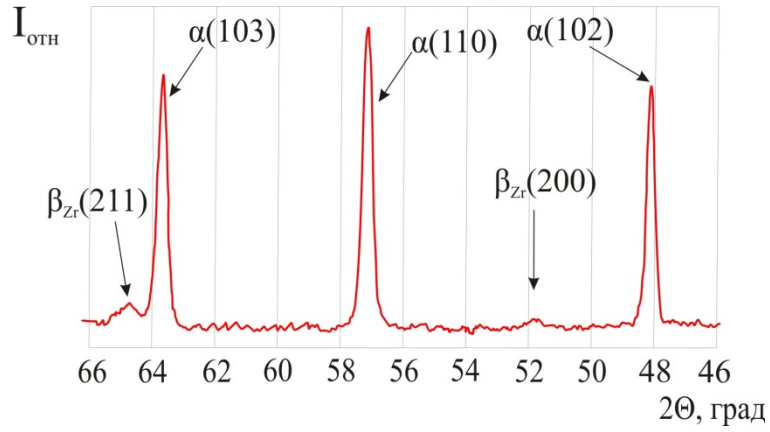
3.2 Влияние концентрации водорода и параметров термического воздействия на фазовый состав и структуру сплава Zr-2,5Nb

Исследование проводилось на образцах, вырезанных из горячекатаного прутка $\varnothing 40$ мм сплава Zr-2,5Nb. Фазовый состав и структуру изучали при нормальной температуре с помощью металлографического и рентгеноструктурного анализа.

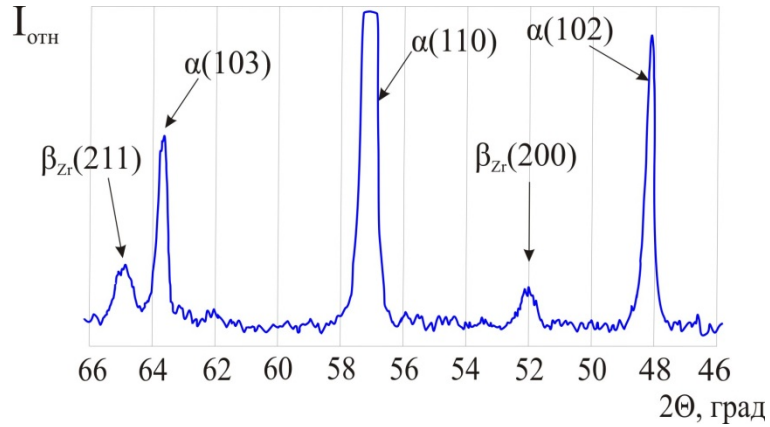
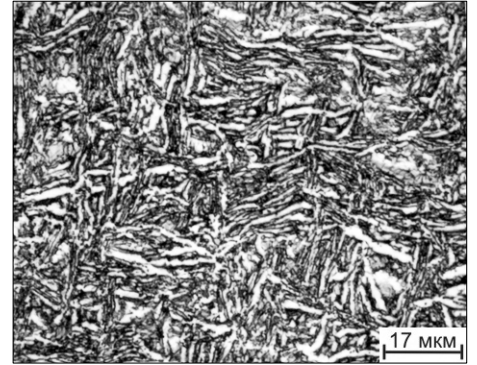
Фазовый состав сплава Zr-2,5Nb в исходном состоянии представлен фазами α -Zr и небольшим количеством β -Zr (< 10 %). Это говорит о неравновесном состоянии материала исходного прутка, т.к. предельная растворимость Nb в α -Zr составляет около 1,5 %. Однако равновесной фазы β -Nb, присутствующей на диаграмме состояния Zr-Nb [70, 73], нами обнаружено не было. Аналогичные результаты по определению фазового состава и регистрации метастабильной фазы β -Zr были получены в работе [20], авторы которой отмечают, что для достижения равновесного состояния α -Zr и β -Nb в этом сплаве требуются длительные выдержки.

Морфологически структура образцов в исходном состоянии представлена крупными пластинами α -фазы, отделенными друг от друга тонкими прослойками β -фазы (рисунок 3.2 а).

Для приведения структуры в более равновесное состояние образцы подвергали отжигу по режиму 800°C, 2 ч + 700°C, 1 ч + 600°C, 2 ч с последующим медленным охлаждением до нормальной температуры. Отжиг проводили в вакууме, чтобы не допустить окисления поверхности образцов. Однако



а)



б)

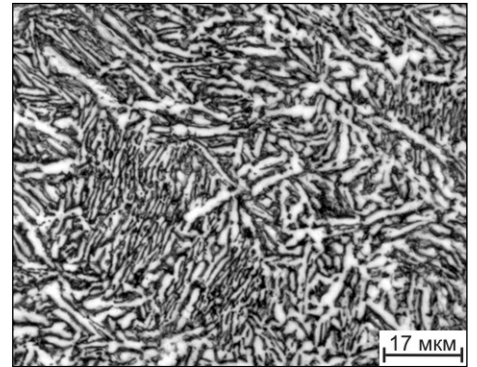


Рисунок 3.2 – Участки дифрактограмм и микроструктура прутка сплава Zr-2,5Nb в исходном горячекатанном состоянии (а) и после вакуумного отжига (б)

проведенный вакуумный отжиг исходных образцов не привел к существенным изменениям типа и параметров структуры и фазового состава (рисунок 3.2 б).

Следует отметить лишь уменьшение периода решетки фазы β_{Zr} с 0,3531 нм (в работе [112] 0,3532 нм) в исходном состоянии до 0,3517 нм после вакуумного отжига. Такое изменение периода обусловлено обогащением фазы β_{Zr} ниобием, имеющим меньший атомный радиус ($r_{Zr} = 0,1616$, $r_{Nb} = 0,1426$ нм) и меньший период решетки ($a_{\beta_{Nb}} = 0,3294$ нм). Это свидетельствует о приближении сплава к равновесному состоянию ($\alpha_{Zr} + \beta_{Nb}$), достичь которого, однако, при этом режиме отжига не удастся. Поэтому далее по тексту и на рисунках под β -фазой имеется в виду фаза β_{Zr} .

Наводороживающий отжиг образцов осуществляли в установке Сивертса до концентраций 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,6 и 0,8 % Н (по массе) при температурах 700 и 800°C. По завершении процесса поглощения – о чем судили по остаточному давлению водорода в системе – образцы выдерживали при температуре наводороживания при равновесном давлении водорода в течение 30–60 минут для достижения равновесного состояния. После достижения заданной концентрации водорода образцы охлаждали с печью со скоростью около 0,05 К/с или ускоренно ($V_{охл.} \sim 1$ К/с) путем удаления вакуумированной реторты с образцом из рабочего пространства печи и обдувки реторты потоком воздуха от вентилятора.

Далее наводороженные образцы подвергали металлографическому и рентгеноструктурному анализам для определения фазового состава и структуры.

Фазовый состав сплава при насыщении водородом до 0,1 % при температурах 700 и 800°C с последующим охлаждением с печью представлен α -, β - и δ -фазами (рисунок 3.3 а). На участках дифрактограмм хорошо видно, что интенсивность отражений β -фазы при введении 0,1 % водорода увеличивается по сравнению со сплавом с исходным содержанием водорода. При этом появляются рефлексы, характерные для $\delta(ZrH_x)$ -гидрида, очень малой интенсивности. Вероятно, при этой скорости охлаждения гидридная δ -фаза является продуктом прямого эвтектидного превращения $\beta \rightarrow \alpha + \delta$, не доходящего до конца. В этих же образцах, гидрированных при температуре 700°C, частицы первичной α -фазы имеют полиэдрическую форму (рисунок 3.4 а).

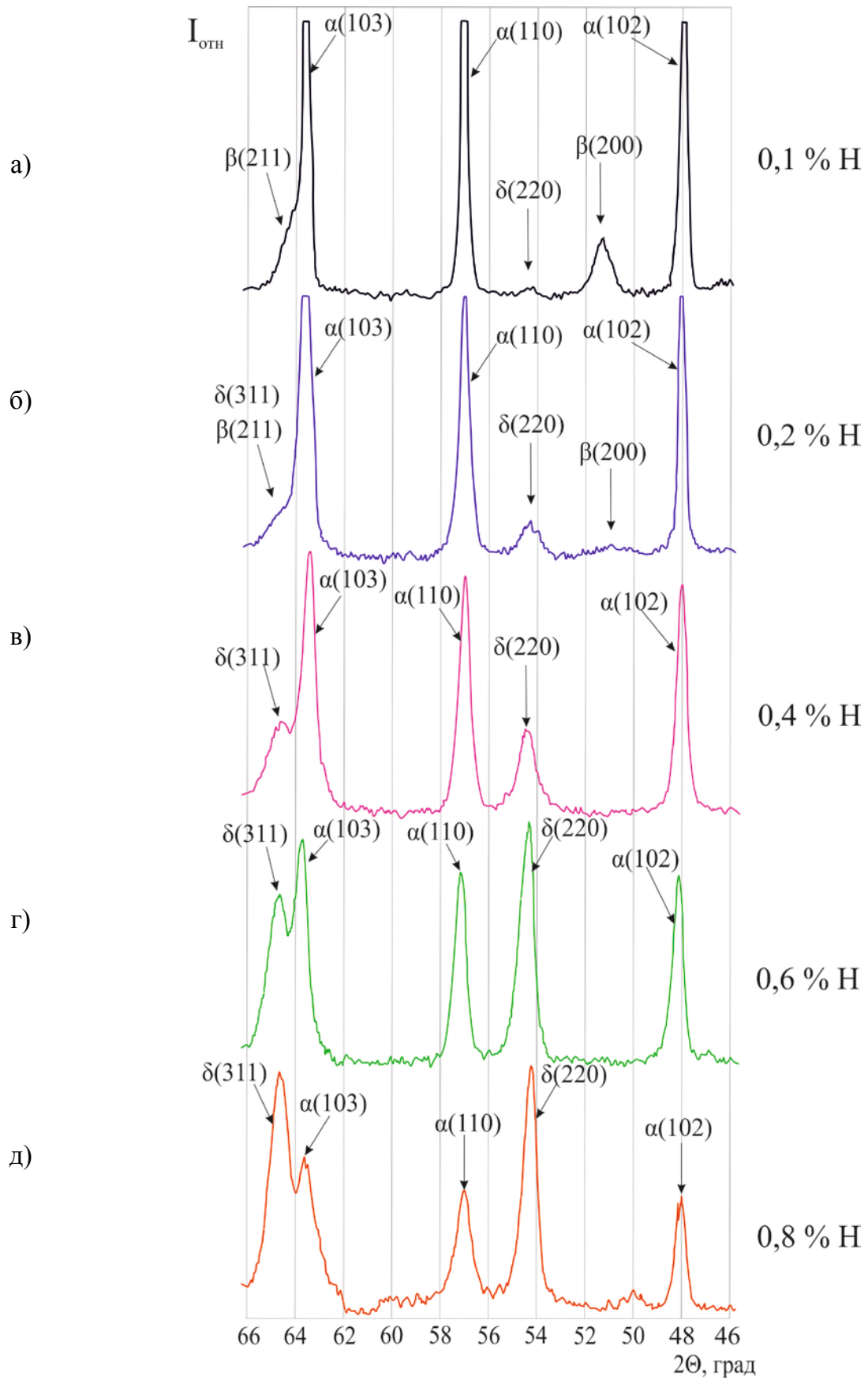
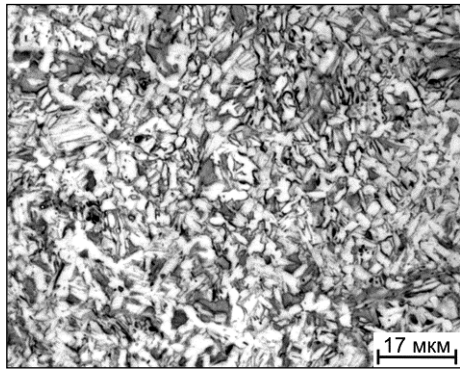
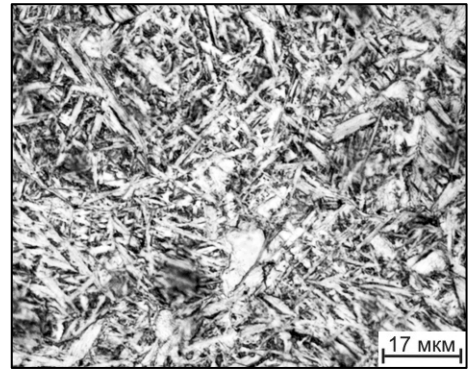


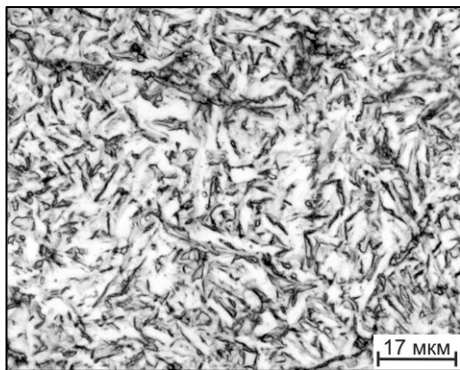
Рисунок 3.3 – Участки дифрактограмм сплава Zr-2,5Nb после наводороживающего отжига при температуре 700°C до концентраций 0,1 (а), 0,2 (б), 0,4 (в), 0,6 (г) и 0,8 (д) % и охлаждения с печью



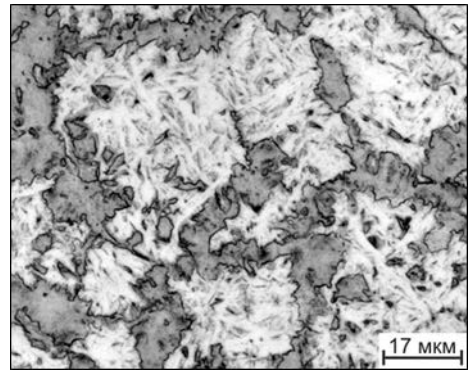
а)



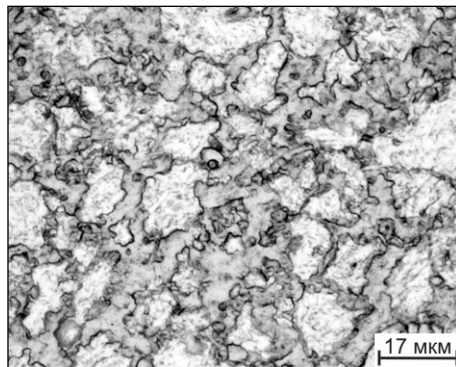
б)



в)



г)



д)

Рисунок 3.4 – Микроструктура сплава Zr-2,5Nb после наводороживающего отжига при температуре 700°C до концентраций 0,1 (а), 0,2 (б), 0,4 (в), 0,6 (г) и 0,8 (д) % и охлаждения с печью

При введении 0,2 % водорода при температуре 700°C объемная доля β -фазы снижается вследствие частичного эвтектоидного превращения, и появляются четкие отражения на дифрактограммах, характерные для δ -гидрида (рисунок 3.3 б). Образцы с 0,2 % водорода содержат в структуре преимущественно мелкопластинчатую α -фазу и отдельные более крупные частицы α -фазы, образующиеся в результате полиморфного диффузионного $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения на раннем этапе охлаждения (рисунок 3.4 б).

При концентрации водорода больше 0,3 % β -фаза рентгеновским методом уже не выявляется (рисунок 3.3 в). Сплав с 0,3 и 0,4 % водорода имеет типичную структуру эвтектоидной смеси α - и δ -фаз (рисунок 3.4 в).

В сплаве с 0,6 и 0,8 % водорода после охлаждения с печью от температуры 700°C наблюдаются массивные (5–15 мкм) выделения «первичного» δ^I -гидрида по границам исходного β -зерна в основном полиэдрической формы и эвтектоидная смесь $\alpha + \delta$ (рисунок 3.4 г и д). При этом большая доля исходной (при температурах наводороживания) β -фазы претерпевает $\beta \rightarrow \delta^I$ -полиморфное превращение. Интенсивность гидридных пиков увеличивается с увеличением концентрации водорода, а α -фазы – уменьшается (рисунок 3.3 г и д).

На рисунке 3.5 приведены результаты, показывающие влияние водорода на интегральные интенсивности дифракционных максимумов β - и δ -фаз, отражающие объемные доли этих фаз в сплаве. На графиках приведены значения интегральных интенсивностей, усредненные по отражениям от нескольких кристаллографических плоскостей (для нивелирования возможного влияния текстуры) и нормированные: для β -фазы – по сплаву с исходным содержанием водорода, для δ -фазы – по сплаву с содержанием водорода 0,2 %.

Анализ этих результатов показывает, что водород, являясь β -стабилизатором, увеличивает объемную долю β -фазы только до концентрации 0,1 %, а затем количество β -фазы снижается вследствие потери ее устойчивости к эвтектоидному распаду. Объемная доля гидрида в сплаве непрерывно увеличивается с ростом концентрации водорода от 0,2 до 0,8 %.

Фазовый состав образцов с различным содержанием водорода после

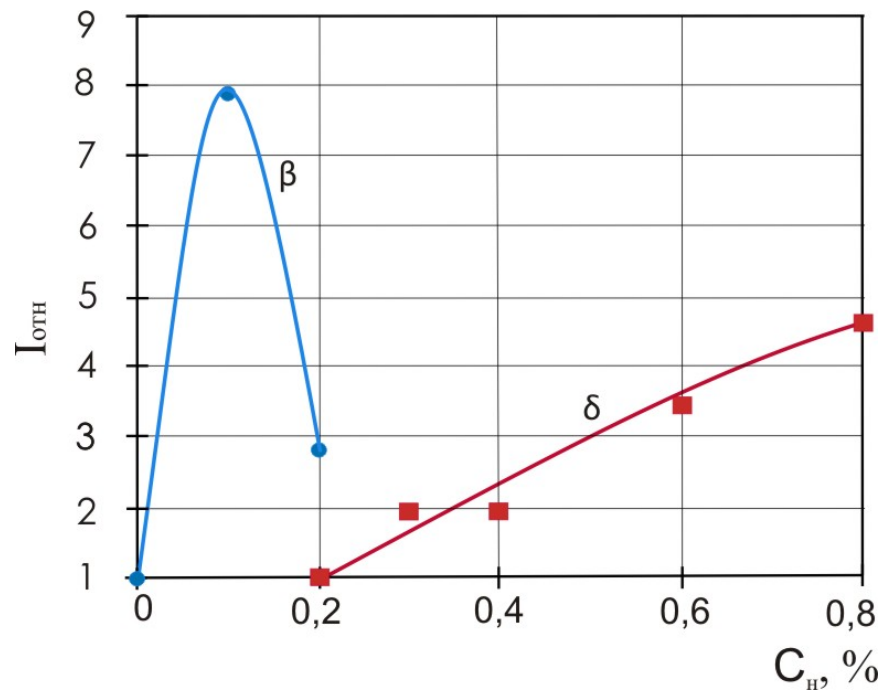


Рисунок 3.5 – Влияние концентрации водорода на относительную интегральную интенсивность дифракционных максимумов β - и δ -фаз в сплаве Zr-2,5Nb после наводороживающего отжига и охлаждения с печью

наводороживания при разных температурах и охлаждения в реторте установки Сиверта с разными скоростями, определенный методами рентгеновской дифрактометрии и оптической металлографии приведен в таблице 3.1.

Таблица 3.1 - Фазовый состав образцов сплава Zr-2,5Nb после наводороживания и охлаждения с разными скоростями*

| Вид обработки | Тем- пера- тура, °C | Содержание водорода, масс. % | | | | | | |
|---|------------------------------|------------------------------|-------------------------|-------------------------|-----------------|-----------------|--------------------------|--------------------------|
| | | Исх. | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,6 | 0,8 |
| Наводороживающий отжиг, охлаждение с печью ($V_{\text{охл.}} \sim 0,05 \text{ K/c}$) | 700 | - | $\alpha+\beta+(\delta)$ | $\alpha+\delta+(\beta)$ | $\alpha+\delta$ | $\alpha+\delta$ | $\alpha+\delta^I+\delta$ | $\alpha+\delta^I+\delta$ |
| | 800 | - | $\alpha+\beta+(\delta)$ | $\alpha+\delta+(\beta)$ | $\alpha+\delta$ | $\alpha+\delta$ | $\alpha+\delta^I+\delta$ | $\alpha+\delta^I+\delta$ |
| Наводороживающий отжиг, охлаждение вентилятором ($V_{\text{охл.}} \sim 1 \text{ K/c}$) | 700 | - | $\alpha+\beta+(\delta)$ | $\alpha+\delta+(\beta)$ | $\alpha+\delta$ | $\alpha+\delta$ | $\alpha+\delta^I+\delta$ | $\alpha+\delta^I+\delta$ |
| | 800 | - | $\alpha+\beta+(\delta)$ | $\alpha+\delta+(\beta)$ | $\alpha+\delta$ | $\alpha+\delta$ | $\alpha+\delta^I+\delta$ | $\alpha+\delta^I+\delta$ |

* фаза δ^I – условно «первичный» (по диаграмме на рисунке 3.1) массивный гидрид, металлографически отличный от тонкопластинчатого «вторичного» δ - гидрида; (β), (δ) – наличие фаз по рефлексам очень малой интенсивности, присутствующим на дифрактограммах некоторых образцов.

Как видно из таблицы, фазовый состав образцов после гидрирования до разных концентраций и последующего охлаждения вентилятором в целом подобен составу образцов, охлажденных с печью.

При введении 0,1 % водорода при 700°C и охлаждении с вентилятором количество остаточной непревращенной β -фазы несколько меньше, чем при охлаждении с печью (рисунок 3.6 а). В структуре сплава с 0,1 % водорода также присутствует первичная α -фаза полиэдрической формы (рисунок 3.7 а). Гидридная δ -фаза является продуктом прямого эвтектоидного превращения $\beta \rightarrow \alpha+\delta$, не доходящего до конца, и полученное структурное состояние является метастабильным.

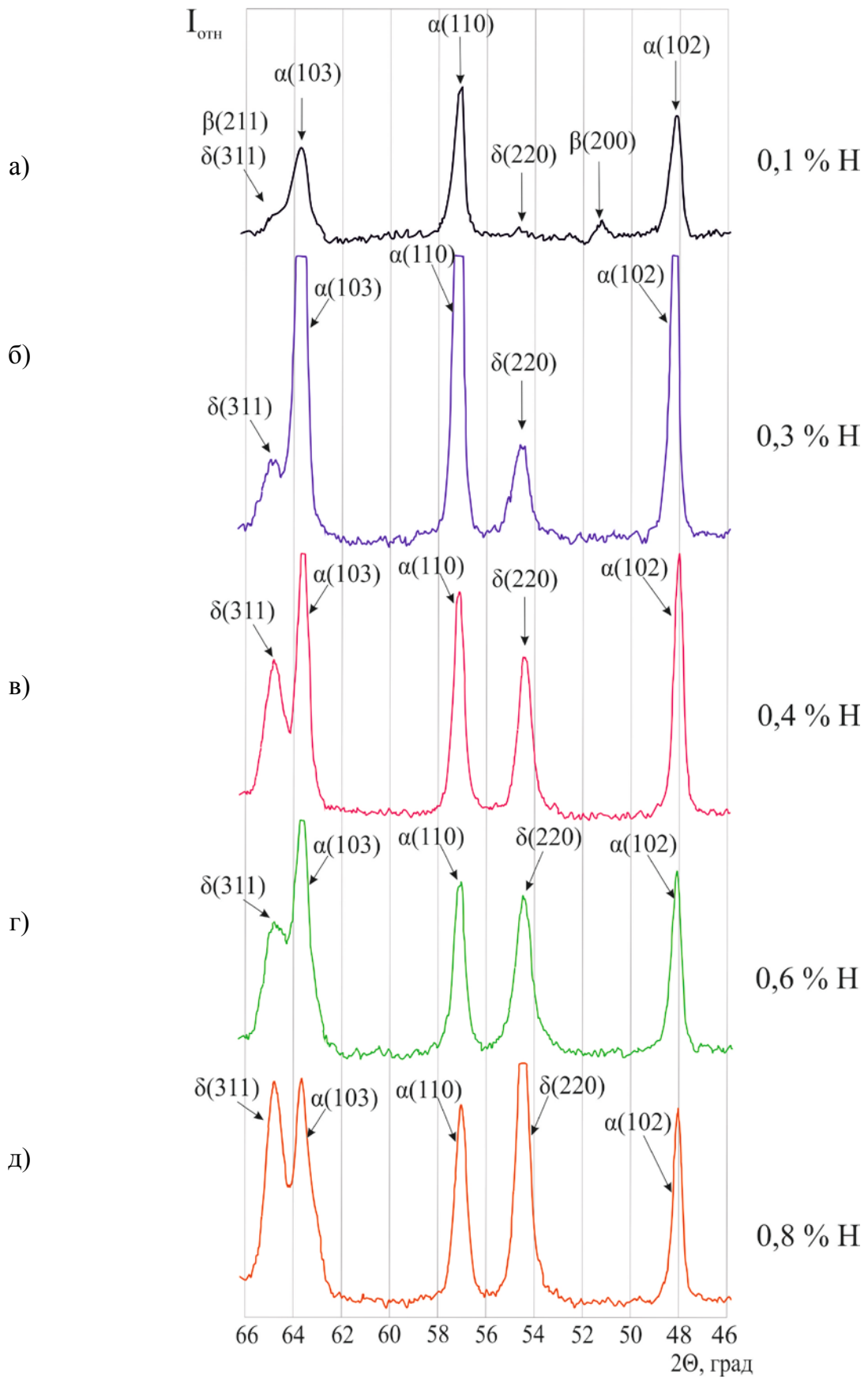
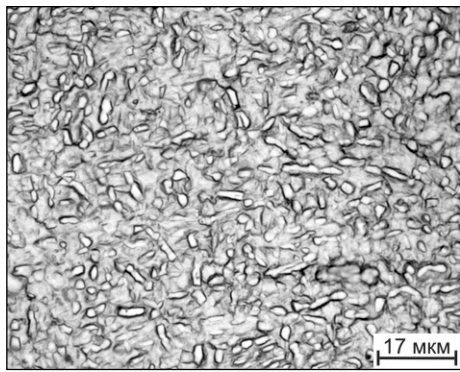
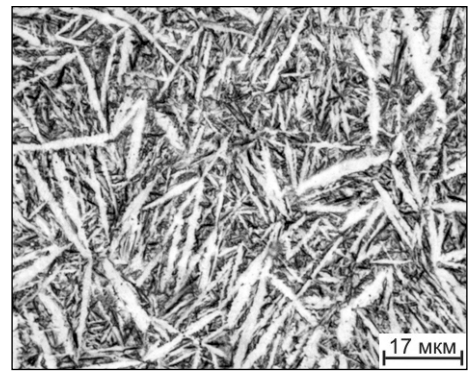


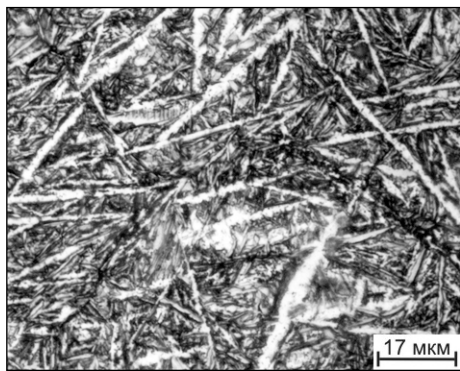
Рисунок 3.6 – Участки дифрактограмм сплава Zr-2,5Nb после наводороживающего отжига при температуре 700 (а-в) и 800°C (г-д) до концентраций 0,1 (а), 0,3 (б), 0,4 (в), 0,6 (г) и 0,8 (д) % и охлаждения вентилятором



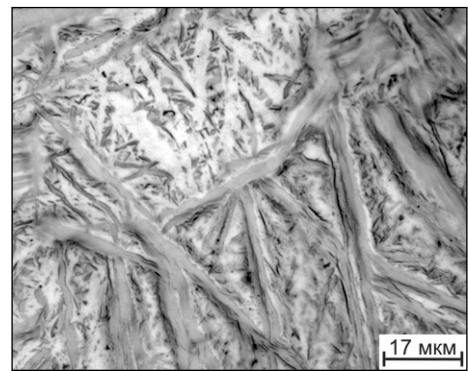
а)



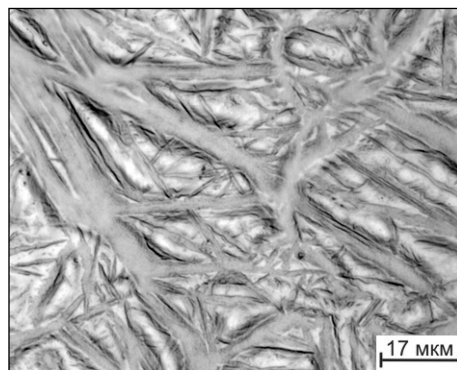
б)



в)



г)



д)

Рисунок 3.7 – Микроструктура сплава Zr-2,5Nb после наводороживающего отжига при температуре 700 (а-в) и 800°C (г-д) до концентраций 0,1 (а), 0,3 (б), 0,4 (в), 0,6 (г) и 0,8 (д) % и охлаждения вентилятором

При увеличении концентрации водорода до 0,2 и 0,3 % при температурах наводороживания 700 и 800°C и последующего охлаждения вентилятором структура сплава практически одинакова и представлена пластинчатой α -фазой, выделяющейся в результате $\beta \rightarrow \alpha$ превращения (рисунок 3.7 б), а также гидридами.

Структура сплава с 0,6 и 0,8 % водорода после охлаждения вентилятором с температур 700 и 800°C отличается от структур сплава с 0,1–0,4 % H наличием массивных выделений «первичного» гидрида (рисунок 3.7). Объемная доля «первичного» гидрида в этом случае меньше, чем при охлаждении сплава с печью.

«Первичный» гидрид может образовываться как при наводороживающем отжиге при температуре 700°C в результате изотермического полиморфного $\beta \rightarrow \delta^I$ -превращения, так и при охлаждении с температуры наводороживающего отжига 800°C в результате атермического $\beta \rightarrow \delta^I$ -превращения. Условно «вторичный» δ -гидрид тонкопластинчатой морфологии образуется в процессе охлаждения вентилятором как продукт эвтектоидного распада оставшейся β -фазы. Рентгенографически эти структурные составляющие δ -фазы не разделяются. На дифрактограммах этих образцов рефлексы δ -фазы имеют лишь большую полуширину, чем у образцов с содержанием водорода 0,1–0,4 %.

На следующем этапе исследовали влияние водорода на температуру $\alpha + \beta/\beta$ перехода (A_{c3}), а также температуру $\beta/\beta + \delta^I$ – перехода. Для этого применяли метод пробных закалок.

Исследование проводилось на образцах, наводороженных до концентраций 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,6 и 0,8 % и охлажденных с печью. Образцы нагревали до температур 850, 800, 750, 700, 650 и 600°C и после выдержки в печи с воздушной атмосферой в течение 45-300 минут (в зависимости от температуры нагрева) закаливали в воде (скорость охлаждения 200 К/с). Используя известные закономерности формирования фазового состава при закалке циркониевых сплавов [69], о фазовом составе сплава при температурах нагрева под закалку судили по фазовому составу и структуре закаленных образцов, которые изучали методом рентгеновской дифрактометрии и оптической металлографии.

В сплаве с исходным содержанием водорода температуру A_{c3} определяли в основном по данным металлографического анализа и, косвенно, - по виду

дифрактограмм, снятых с закаленных образцов (рисунок 3.8). При закалке образца с температуры 850°C формируется типичная мартенситная структура, представленная пластинами различной толщины и ориентировки (рисунок 3.8 *a*). Так как α' -мартенсит с α -фазой имеет одинаковую кристаллическую решётку (ГП), то разделить рентгенографически их сложно. Поэтому о наличии в структуре α -фазы в первую очередь судили по данным оптической металлографии. Структурных составляющих, отличных по внешнему виду от мартенсита, в микроструктуре не наблюдается. При понижении температуры нагрева под закалку до 800°C в структуре сплава присутствуют частицы α -фазы (рисунок 3.8 *b*), отличные по морфологии и размерам от мартенсита. Кроме того, закалкой с 800°C фиксируется β -фаза. Таким образом эта температура соответствует критической.

Уточняющие эксперименты по закалке образцов с температуры 830°C показали, что фазовый состав представлен только α и α' - фазами.

Таким образом, проведенные исследования показали, что температура A_{c3} в сплаве Zr-2,5Nb с исходным содержанием водорода составляет $840\pm 10^{\circ}\text{C}$.

Исследования сплава Zr-2,5Nb, наводороженного до концентрации 0,1 %, после закалки с температуры 800°C показали, что в сплаве формируется типичная мартенситная структура, представленная пластинами только водородосодержащей метастабильной α' -фазы различной толщины и ориентировки (рисунок 3.9 *a*).

При закалке сплава с 0,1 % водорода с температуры 750°C кроме α' -мартенсита фиксируются частицы первичной α -фазы, имеющие полиэдрическую форму (рисунок 3.9 *b*). Это свидетельствует о том, что температура нагрева под закалку 750°C соответствует $\alpha+\beta$ -области. Рентгеновским методом β - и δ -фазы в закаленном сплаве с 0,1 % водорода не регистрируются, а асимметрия дифракционных максимумов α' -фазы указывает на наличие в структуре первичной α -фазы.

Уточняющий эксперимент с закалкой от температуры 780°C показал результаты, аналогичные закалке с 800°C .

При снижении температуры нагрева под закалку сплава с 0,1 % водорода до 700, 650 и 600°C в его структуре появляется гидридная δ -фаза. Это обусловлено большей концентрацией водорода в исходной β -фазе при этих температурах из-за

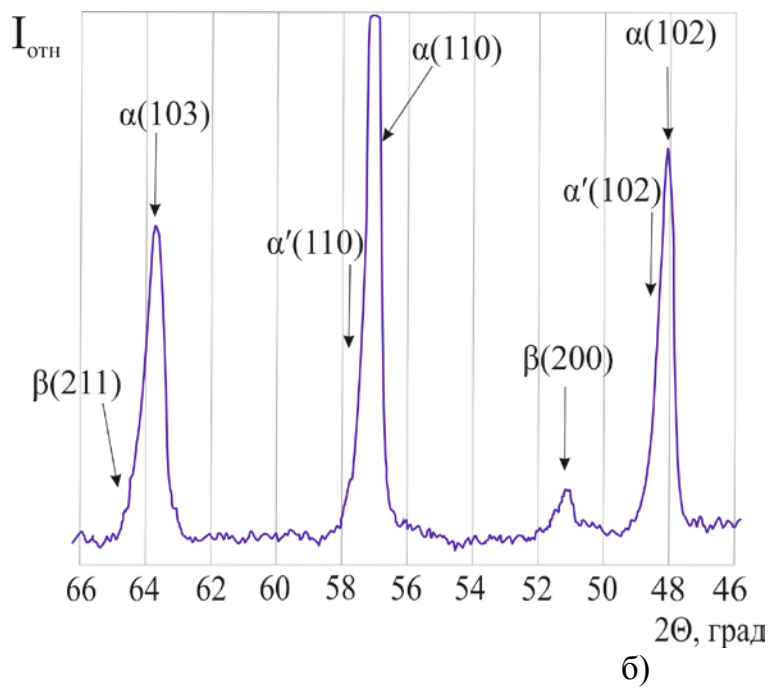
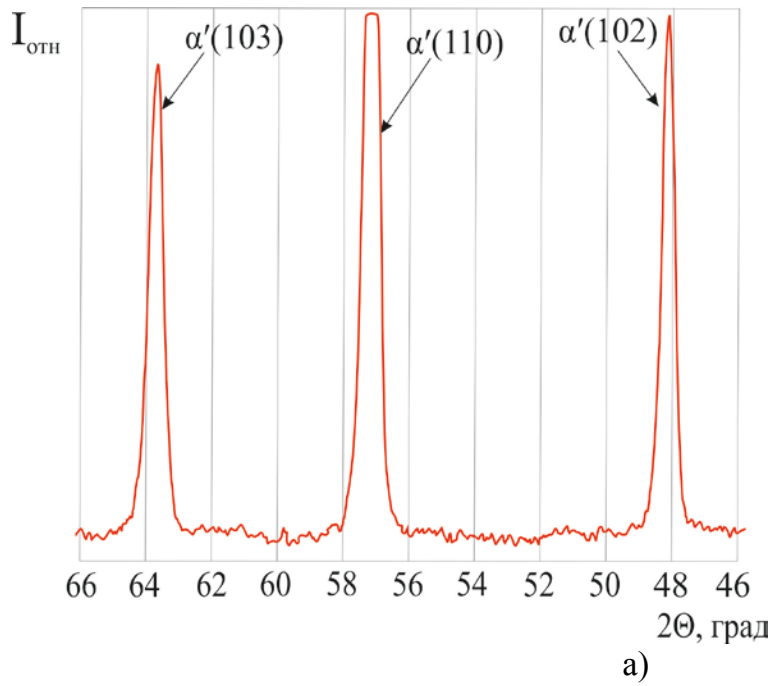
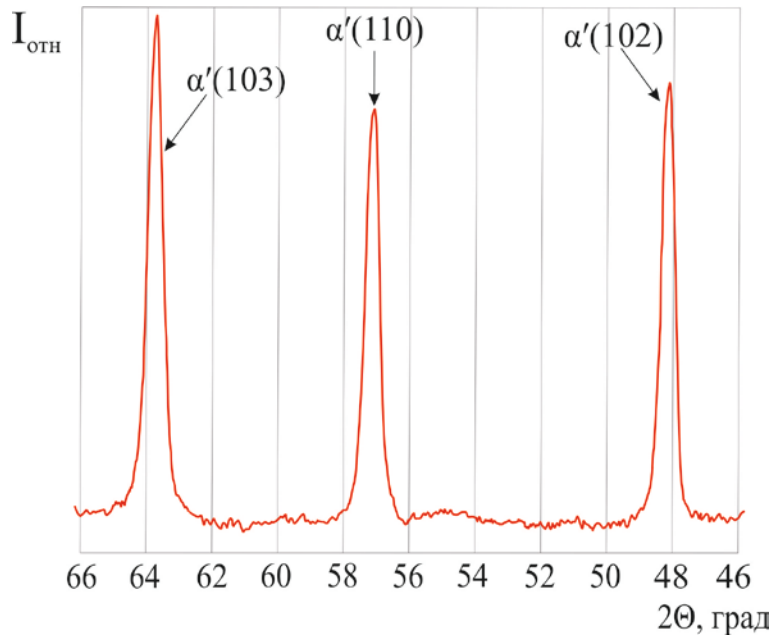
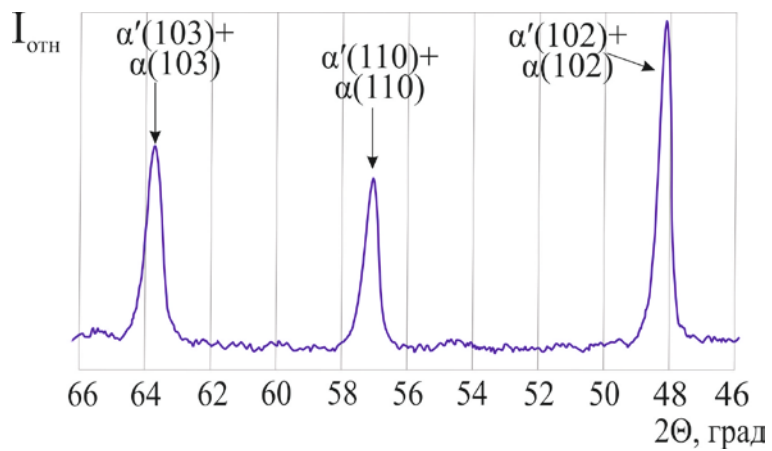


Рисунок 3.8 – Участки дифрактограмм и микроструктура сплава Zr-2,5Nb с исходным содержанием водорода, закаленного с температур 850°C (а) и 800°C (б)



а)



б)

Рисунок 3.9 – Участки дифрактограмм и микроструктура сплава Zr-2,5Nb с содержанием водорода 0,1 %, закаленного с температур 800°C (а) и 750°C (б)

уменьшения ее объемной доли в $\alpha+\beta$ -области. Соответственно, снижается устойчивость β -фазы к гидридному $\beta\rightarrow\delta$ -превращению.

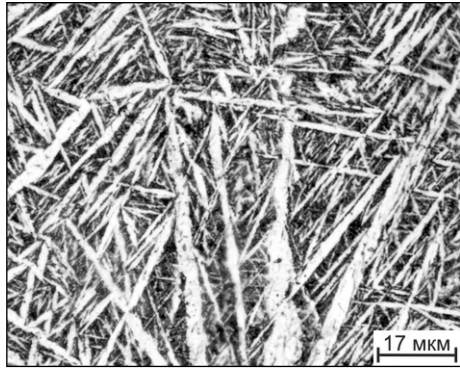
Таким образом, температура A_{c3} в сплаве с 0,1 % водорода составляет $770\pm 10^\circ\text{C}$, т.е. понизилась по сравнению с ненаводороженным сплавом на $\sim 70^\circ\text{C}$.

Аналогичные исследования, проведенные на образцах с более высоким содержанием водорода, показали, что увеличение концентрации водорода приводит к дальнейшему снижению температуры A_{c3} . Так, при концентрации водорода 0,2 % она составляет $690\pm 10^\circ\text{C}$, а при 0,3 % около $610\pm 10^\circ\text{C}$.

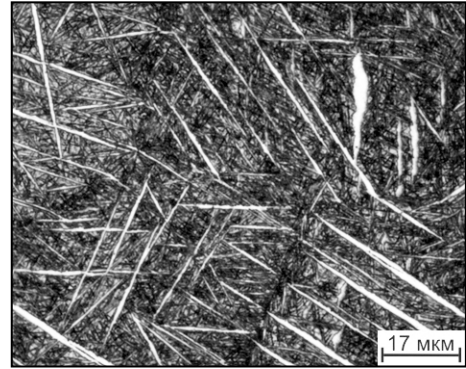
При исследовании образцов, наводороженных до концентраций 0,2; 0,3; 0,4 и 0,6 % водорода и закаленных с температур $700 - 800^\circ\text{C}$ структура образцов представлена пластинчатым мартенситом α' и мелкопластинчатым δ -гидридом (рисунок 3.10 а-в). Толщина пластин α' -мартенсита и его объемная доля уменьшаются с увеличением концентрации водорода в сплаве. Полуширина дифракционных максимумов δ -фазы после закалки по сравнению с образцами, наводороженными при тех же температурах, увеличивается в 1,5-2 раза (рисунок 3.11).

Образование гидридной δ -фазы в процессе закалки связано с реализацией диффузионно-кооперативного механизма превращения исходной водородо-содержащей β -фазы при охлаждении [121]. Кратко суть этого механизма сводится к следующему. При переохлаждении β -фазы (β_{Zr}) в ее обедненных водородом микрообъемах образуются зародыши α' -мартенсита. В процессе их роста по сдвиговому (бездиффузионному) механизму мало растворяющийся в ГП решетке α_{Zr} водород отесняется (диффундирует благодаря высокой диффузионной подвижности) в β -фазу. Последняя теряет устойчивость по отношению к гидриду, и в обогащенных водородом микрообъемах β -фазы реализуется сдвиговое $\beta\rightarrow\delta$ -превращение с образованием пластинчатого мелкодисперсного гидрида.

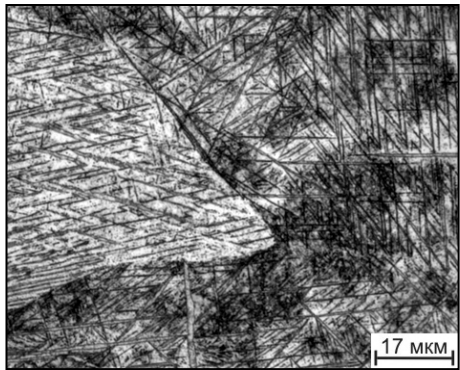
При анализе структур сплава, содержащего 0,6 и, особенно, 0,8% водорода, формирующихся после наводороживающего отжига и закалки, вызывают интерес массивные пластинчатые выделения «первичного» гидрида по границам исходного β -зерна. Вторичные же мелкодисперсные гидриды и α' -пластины формируются внутри исходных β -зерен (рисунок 3.10 з).



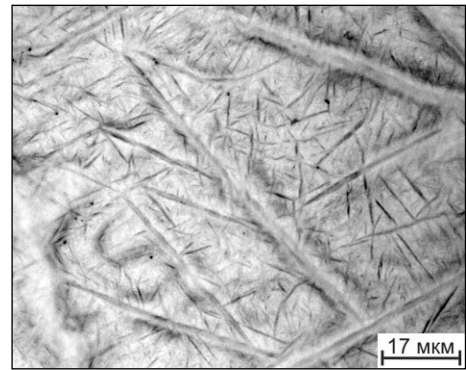
а)



б)



в)



г)

Рисунок 3.10 – Микроструктура после закалки с температуры 750°C сплава Zr-2,5Nb с 0,2 (а); 0,4 (б); 0,6 (в) и 0,8 (г) % водорода

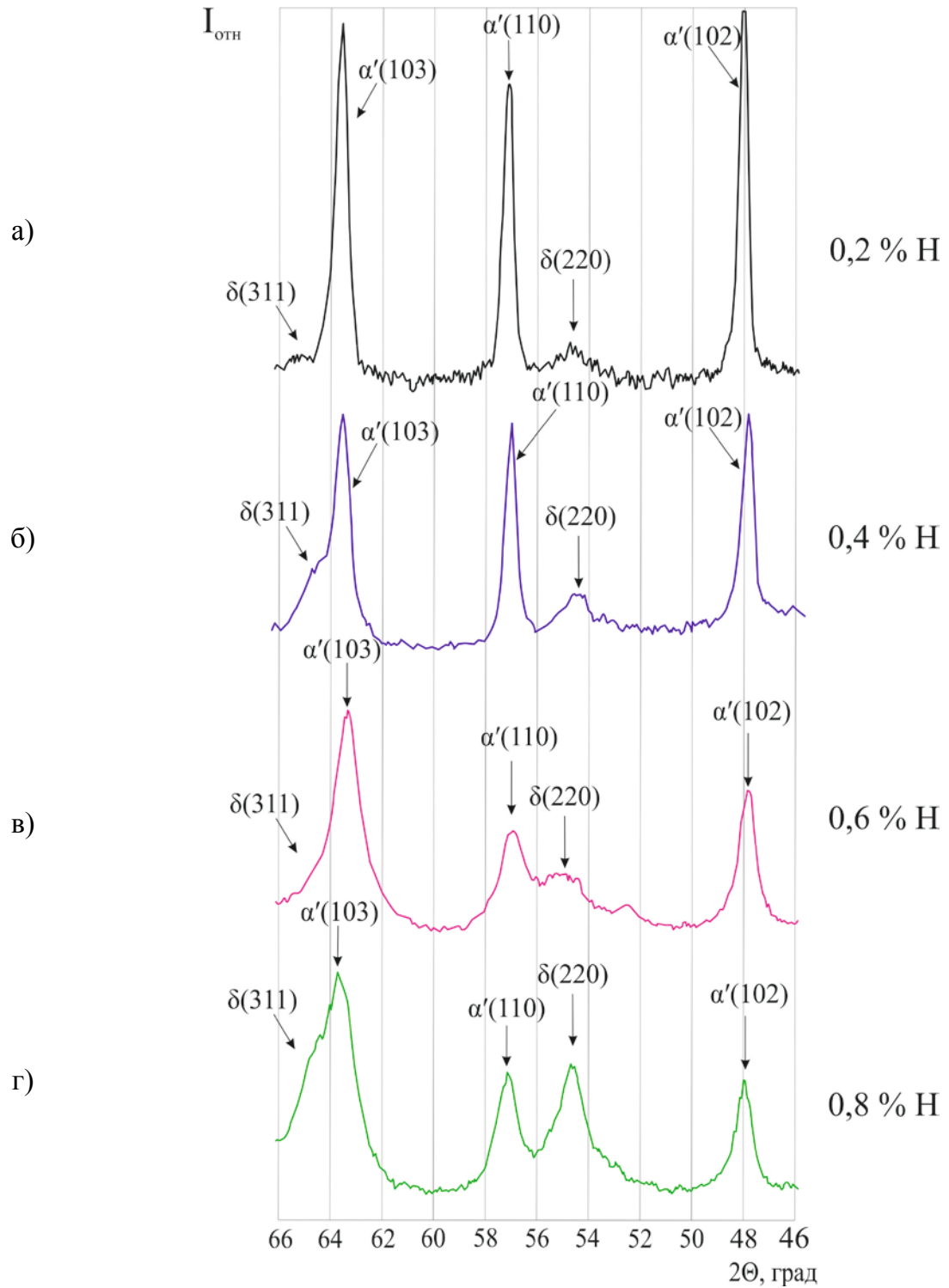


Рисунок 3.11 – Участки дифрактограмм после закалки с температуры 750°C сплава с Zr-2,5Nb 0,2 (а); 0,4 (б); 0,6 (в) и 0,8 (г) % водорода

Сравнение структуры, образующейся после наводороживания и охлаждения со скоростью 1 К/с (вентилятором), со структурой образцов с тем же содержанием водорода, закаленных с тех же температур, показывает их морфологическую близость (см. рисунки 3.7 и 3.10). Это указывает на подобие механизмов образования структур и косвенно свидетельствует о снижении критической скорости охлаждения сплава, легированного водородом, которая в сплаве без водорода составляет около 100 К/с [69]. Иными словами, при введении в сплав Zr-2,5Nb 0,2 и более % водорода механизм фазовых превращений при охлаждении из β -области со скоростью 1 К/с приближается к сдвиговому. Аналогичное влияние оказывает водород на критические скорости охлаждения в титановых сплавах. Так, в сплаве VT20 первая критическая скорость охлаждения снижается с 200 до 1 К/с при введении 0,8 % водорода [84]. Однако в титановых сплавах с увеличением содержания водорода объемная доля β -фазы, фиксируемой закалкой из β -области, возрастает и в том же сплаве VT20 при скорости охлаждения 1 К/с достигает 100 % [84]. В циркониевом же сплаве Zr-2,5Nb β -фаза не фиксируется закалкой независимо от содержания водорода. Это свидетельствует о более высокой устойчивости водородосодержащей β -фазы к гидридному превращению в титановых сплавах по сравнению с циркониевыми.

Фазовый состав образцов с различным содержанием водорода после закалки с различных температур приведен в таблице 3.2.

В соответствии с изменением фазового состава и структуры меняется твердость образцов. Измерения проводили методом Роквелла со стальным шариком. График зависимости твердости HRB сплава Zr-2,5Nb, закаленного из β -области, от концентрации водорода представлен на рисунке 3.12.

Твердость Zr-2,5Nb сплава в исходном отожженном состоянии составляет 77 ед. HRB. После закалки исходного образца твердость увеличивается до 91 ед. HRB. Твердость закаленного из β -области сплава почти линейно возрастает с увеличением содержания водорода и достигает 105-110 ед. HRB при $C_H=0,6$ и 0,8 %. Это может быть связано с твердорастворным упрочнением α' -фазы и возрастанием упругих межфазных напряжений из-за большого объемного несоответствия α' и δ -фаз.

Таблица 3.2 – Фазовый состав образцов сплава Zr-2,5Nb после наводороживания до разных концентраций и закалки

| Вид обработки | Температура, °С | Содержание водорода, масс. % | | | | | | |
|----------------------|-----------------|------------------------------|---------------------------|-------------------------|------------------|------------------|---------------------------|---------------------------|
| | | Исх. | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,6 | 0,8 |
| Закалка с температур | 850 | α' | - | - | - | - | - | - |
| | 800 | $\alpha+\alpha'$ | α' | $\alpha'+\delta$ | - | - | - | - |
| | 750 | $\alpha+\alpha'$ | $\alpha+\alpha'$ | $\alpha'+\delta$ | $\alpha'+\delta$ | $\alpha'+\delta$ | $\alpha'+\delta$ | $\alpha'+\delta^I$ |
| | 700 | - | $\alpha+\alpha'+(\delta)$ | $\alpha'+\delta$ | $\alpha'+\delta$ | $\alpha'+\delta$ | $\alpha'+\delta^I+\delta$ | $\alpha'+\delta^I+\delta$ |
| | 650 | - | $\alpha+\alpha'+\delta$ | $\alpha+\alpha'+\delta$ | $\alpha'+\delta$ | $\alpha'+\delta$ | $\alpha'+\delta^I+\delta$ | $\alpha'+\delta^I+\delta$ |
| | 600 | - | $\alpha+\alpha'+\delta$ | $\alpha+\alpha'+\delta$ | - | - | - | - |

3.3 Определение температурно-концентрационных границ фазовых областей в системе сплав Zr-2,5Nb-водород методом дифференциальной сканирующей калориметрии

Определить границы фазовых областей, содержащих гидрид, методом пробных закалок не удастся вследствие протекания в процессе закалки фазового превращения по диффузионно-кооперативному механизму. Поэтому был применен метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), позволяющий фиксировать температуры начала и конца прямого и обратного эвтектоидных превращений.

Исследования проводили на фрагментах, отрезанных от образца сплава Zr-2,5Nb с исходным содержанием водорода и образцов, предварительно наводороженных при температуре 700°С до концентраций 0,1; 0,3; 0,4; 0,6 и 0,8 % водорода и охлажденных с печью. Нагрев осуществлялся до 900°С со скоростью 20°/мин, охлаждение от 900 до 200°С со скоростью 10°/мин. В результате исследования получали ДСК-кривые, по которым определяли температуры и тепловой эффект превращений.

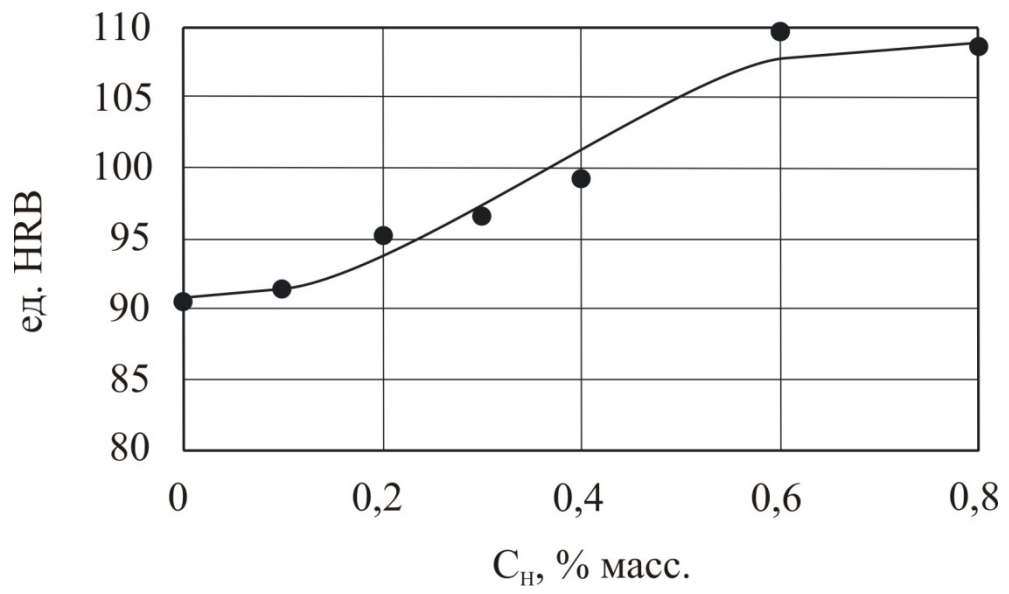


Рисунок 3.12 – Влияние концентрации водорода на твердость циркониевого сплава Zr-2,5Nb после закалки из β -области

На рисунке 3.13 *a* приведен фрагмент ДСК-кривой для исходного образца. Непрерывный плавный подъем ДСК-кривой при нагреве образца связан с протеканием окислительной реакции, так как исследование проводилось в воздушной атмосфере. При увеличении температуры нагрева до 900°C зафиксировать температуру конца полиморфного $\alpha \rightarrow \beta$ превращения не удастся, что связано с непрерывным протеканием этого превращения, а также процессом окисления, так как с увеличением содержания кислорода в сплаве Zr-2,5Nb должна увеличиваться температура конца $\alpha + \beta / \beta$ -перехода.

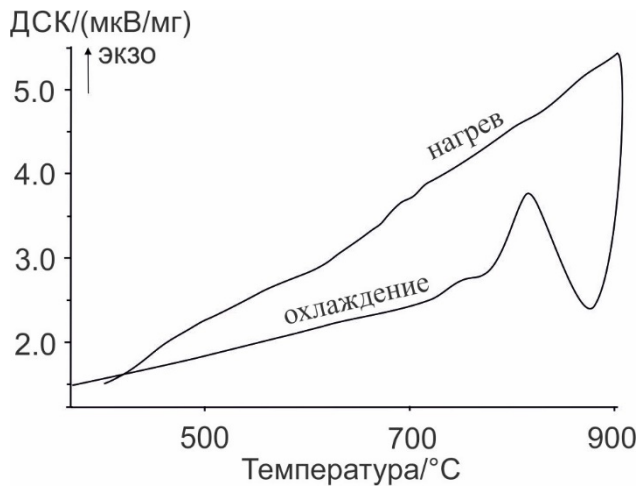
На рисунке 3.13 *b-e* приведены ДСК-кривые для наводороженных образцов с концентрацией водорода 0,1; 0,3; 0,4; 0,6 и 0,8 %, соответственно. Метод ДСК позволяет определить температуры начала и конца обратного и прямого эвтектоидных $\beta \leftrightarrow \alpha + \delta$ -превращений при нагреве и охлаждении. Обратное эвтектоидное превращение при нагреве происходит с поглощением тепла, прямое при охлаждении – с выделением.

В двойной системе Zr-H эвтектоидная реакция $\beta \rightarrow \alpha + \delta$ осуществляется при постоянной температуре – 550°C (см. рисунок 3.1). В тройной системе Zr-2,5Nb-H эвтектоидные реакции $\beta \leftrightarrow \alpha + \delta$ протекают в интервале температур.

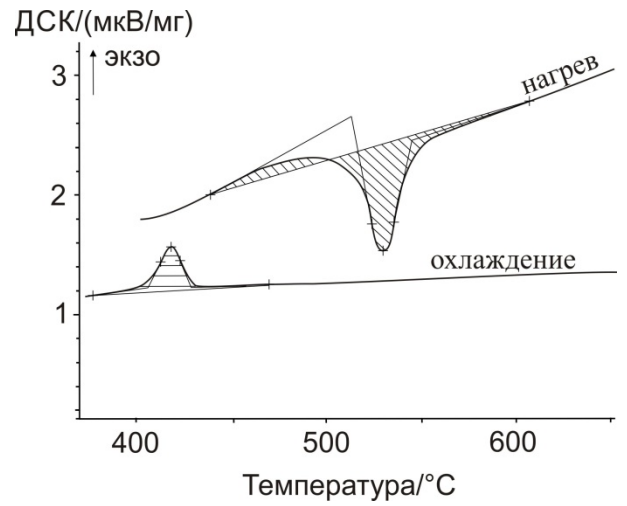
Как видно из ДСК-кривых, в сплаве с 0,1 % водорода температуры начала и конца эвтектоидного превращения при нагреве составляют 510 и 530°C, соответственно. При увеличении концентрации водорода до 0,4 % температуры начала и конца превращения увеличиваются до 525 и 545°C. При содержании водорода в сплаве 0,6 и 0,8 % температуры обратного эвтектоидного превращения близки к этим же значениям.

При увеличении концентрации водорода от 0,1 до 0,6 % температуры начала и конца прямого эвтектоидного превращения при охлаждении увеличиваются с 430 до 480 и с 410 до 455°C, соответственно. При содержании водорода 0,8% на ДСК-кривой при охлаждении отсутствует прямое эвтектоидное превращение.

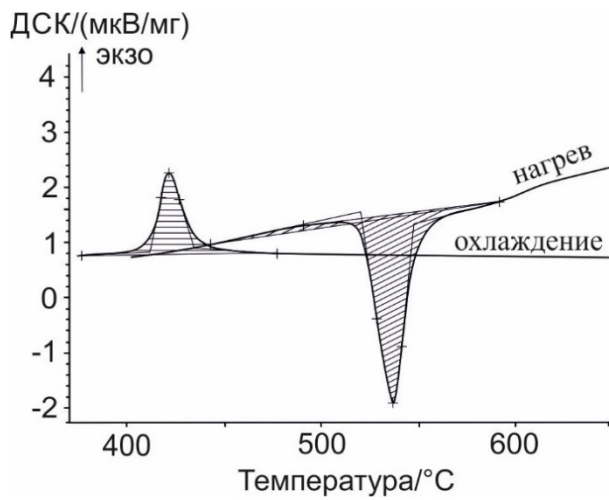
Различие площадей под кривыми ДСК (на рисунке 3.13 они заштрихованы) связано с разницей количества выделяемого или поглощаемого тепла, которое зависит от объема фаз, участвующих в эвтектоидных реакциях.



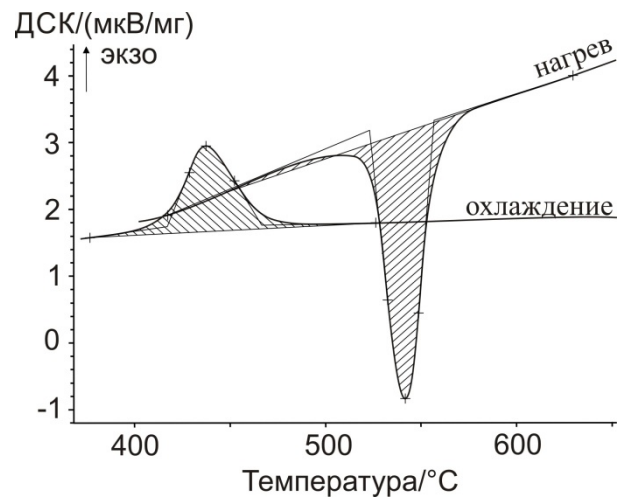
а)



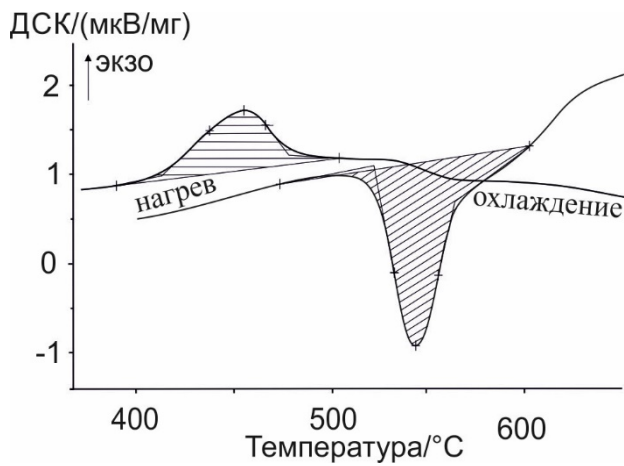
б)



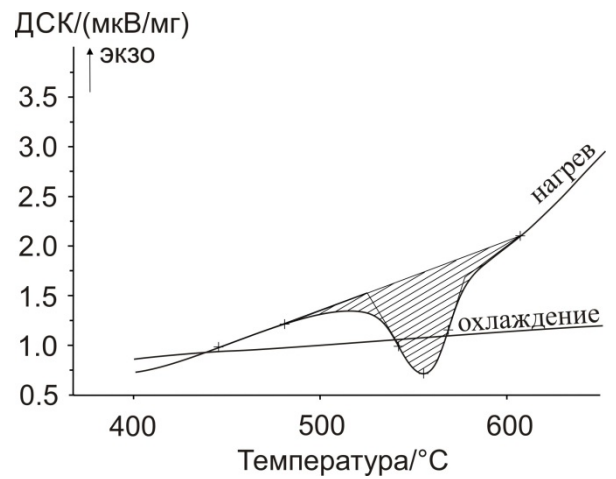
в)



г)



д)



е)

Рисунок 3.13 – Фрагменты ДСК-кривых для образцов с содержанием водорода 0,1 (б), 0,3 (в), 0,4 (г), 0,6 (д) и 0,8 (е) % при нагреве и охлаждении

На рисунке 3.14 по результатам обработки ДСК-кривых построена зависимость количества тепла, выделяемого и поглощаемого при эвтектоидных реакциях при охлаждении и нагреве, от содержания водорода в сплаве Zr-2,5Nb. Как видно из графика, при увеличении концентрации водорода в сплаве от 0,1 до 0,4 % количество теплоты увеличивается. Максимальная теплота реакций наблюдается в сплаве с 0,4 % водорода.

Особенностью ДСК-кривой при нагреве сплава с 0,1 % водорода является наличие небольшого «размытого» максимума экзотермической реакции в интервале температур 440–500°C. Это связано, по-видимому, с протеканием прямого эвтектоидного превращения $\beta \rightarrow \alpha + \delta$ остаточной, не распавшейся при охлаждении β -фазы. Оно закономерно сменяется обратным превращением при более высоких температурах (см. рисунок 3.13 б).

Для определения влияния скорости нагрева и охлаждения на положение границ и величину тепловых эффектов были применены другие скорости. Скорость нагрева составляла 10°/мин, а скорость охлаждения 5°/мин. В качестве примера приведена ДСК-кривая для сплава с концентрацией водорода 0,6 % (рисунок 3.15).

Анализ кривых показал, что температуры начала и конца эвтектоидного превращения и величина теплового эффекта практически не изменяется с уменьшением скорости нагрева и охлаждения.

3.4 Влияние водорода на объемные эффекты фазовых превращений в сплаве Zr-2,5Nb

Морфология структурных составляющих в сплавах во многом определяется упругой энергией межфазной границы, которая зависит от размерного несоответствия исходной и новой фазы, т. е. объемного эффекта превращения.

Поэтому для анализа процессов структурообразования важной является информация об атомных объемах β -, α -, и δ -фаз и объемном эффекте атермических и изотермических $\beta \leftrightarrow \alpha$ -превращений, протекающих при гидрировании, термической обработке и дегидрировании сплава.

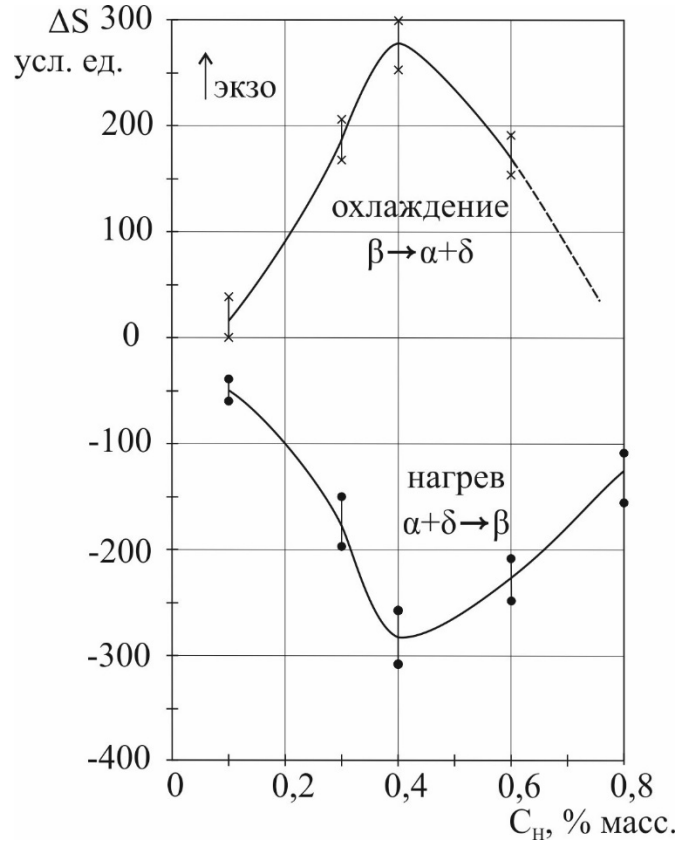


Рисунок 3.14 – Зависимость количества тепла, выделяемого и поглощаемого при эвтектоидных реакциях при охлаждении и нагреве, от содержания водорода в сплаве Zr-2,5Nb

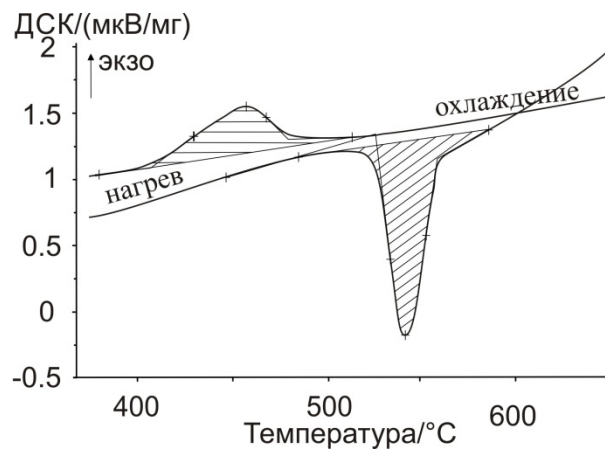


Рисунок 3.15 – Фрагмент ДСК-кривой для образца с содержанием водорода 0,6 % при скорости нагрева $10^\circ/\text{мин}$ и охлаждения $5^\circ/\text{мин}$

По результатам рентгеновской дифрактометрии рассчитывали периоды кристаллических решеток фаз сплава, гидрированного до разных концентраций от 0,1 до 0,8 % водорода и охлажденного с печью.

На рисунке 3.16 показано изменение параметров решеток α -, β - и δ -фаз при легировании водородом. Водород является β -стабилизатором, по данным работы [122] в твердом растворе ГП-решетки α -Zr и в ОЦК- β -Zr, а также в ГЦК- δ -гидрида циркония водород занимает только тетраэдрические позиции.

При введении водорода в сплав параметр решетки β -фазы возрастает с 0,3517 до 0,3555 нм при $C_H=0,1\%$ и до 0,3571 нм при $C_H=0,2\%$. При больших концентрациях водорода зафиксировать β -фазу не удастся.

Как видно из рисунка 3.16, при наводороживании параметры решетки α -фазы a_α и c_α меняются незначительно по сравнению с параметрами сплава с исходным содержанием водорода. Это связано с частичным растворением водорода в α -фазе, а также с перераспределением между фазами легирующего элемента Nb, который по-разному влияет на прочность связи вдоль оси a и c.

С увеличением концентрации водорода от 0,2 до 0,4 % параметр решетки δ -фазы (ZrH_x) практически не изменяется и составляет 0,4769 нм, что связано с увеличением объемной доли гидрида в $\alpha+\delta$ -структуре. А при увеличении концентрации водорода до 0,8 % a_δ увеличивается до 0,4776 нм, т.к. практически весь водород связан в гидридах, и возрастает доля гидрида δ^1 с составом ZrH_2 .

Для расчета атомного объема фаз и объемных эффектов превращения использовали периоды кристаллических решеток. На рисунке 3.17 приведены данные об изменении атомных объемов фаз и объемном эффекте $\beta\leftrightarrow\alpha$ -превращений при наводороживании сплава Zr-2,5Nb.

В исходном состоянии атомный объем α -фазы больше атомного объема β -фазы. При увеличении содержания водорода, растворяющегося преимущественно в β -фазе, ее атомный объем растет быстрее атомного объема α -фазы, и их объемное несоответствие (объемный эффект $\beta\leftrightarrow\alpha$ превращений) уменьшается по абсолютной величине с 6,7 до $\sim 2\%$ при увеличении содержания водорода до 0,2%, т.е. снижаются упругие межфазные напряжения при зарождении и росте α -фазы. Такое изменение объемного эффекта прямо противоположно его изменению в титановых

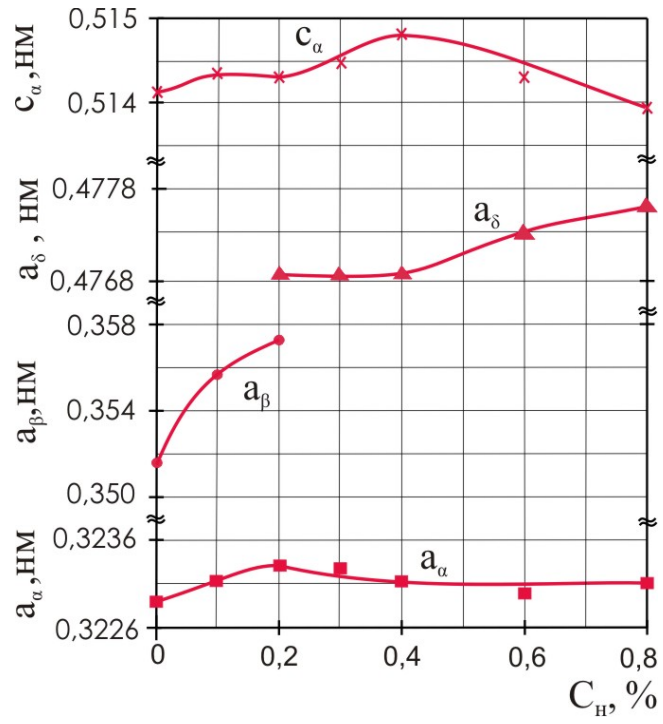


Рисунок 3.16 – Влияние концентрации водорода на параметры решетки α -, β - и δ -фаз в сплаве Zr-2,5Nb после наводороживающего отжига и охлаждения с печью

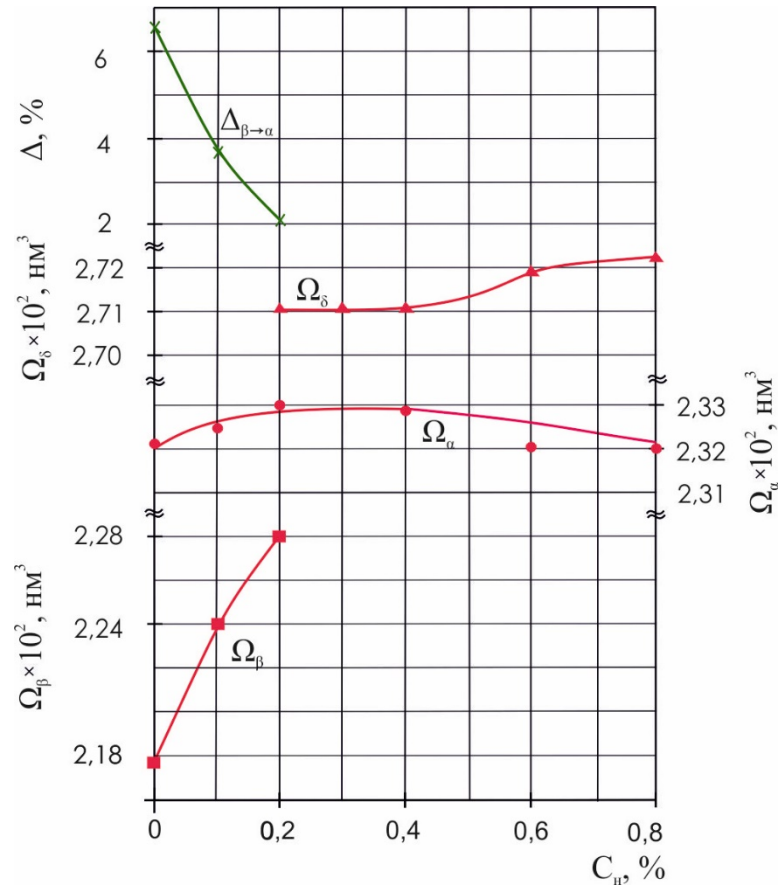


Рисунок 3.17 – Влияние концентрации водорода на атомные объемы α -, β - и δ -фаз и объемный эффект $\beta \rightarrow \alpha$ – превращения в сплаве Zr-2,5Nb после наводороживающего отжига и охлаждения с печью

псевдо- α -сплавах, например, VT20 [84]. В этом титановом сплаве атомный объем β -фазы всегда больше атомного объема α -фазы вследствие легирования сплава VT20 алюминием, уменьшающим периоды решетки α -фазы из-за повышения прочности межатомной связи. Поэтому легирование водородом титанового сплава VT20 приводит к существенному росту объемного эффекта $\beta \rightarrow \alpha$ превращения, что является одной из ключевых причин измельчения структуры в процессе ТВО. Как видно из наших результатов, в циркониевом сплаве такого эффекта достичь не удается.

Атомный объем гидрида значительно превышает атомные объемы α - и β -фаз, и объемные несоответствия между ними достигают по расчетам 15–17 %. Такие высокие значения несоответствия атомных объемов фаз должны приводить к высоким упругим межфазным напряжениям (при когерентных межфазных границах). Однако вследствие высоких температур зарождения и роста гидридных фаз эти напряжения должны быстро релаксировать.

При увеличении концентрации водорода от 0,2 до 0,4 % атомный объем δ -фазы практически не изменяется вследствие увеличения её объемной доли в $\alpha + \delta$ -структуре. Рост атомного объема δ -фазы, начиная с концентрации введенного водорода 0,4 %, свидетельствует о приближении состава гидрида к стехиометрическому ZrH_2 . Атомный объем α -фазы слабо растет до концентрации водорода в сплаве 0,4 %, а при дальнейшем увеличении концентрации водорода – уменьшается.

Таким образом, анализ изменения атомных объемов фаз и их объемных несоответствий в легированном водородом сплаве Zr-2,5Nb позволяет сделать следующие выводы. Тенденция к уменьшению объемных эффектов $\beta \leftrightarrow \alpha$ – превращений с ростом содержания водорода увеличивает вероятность получения структуры с α -фазой глобулярной или близкой к глобулярной формы за счет реализации $\beta \leftrightarrow \alpha$ – превращения. Однако эта тенденция может проявляться только при сравнительно малых (<0,3 %) содержаниях водорода. Большие же объемные несоответствия α - и δ -, δ - и β -фаз определяют формирование тонкопластинчатых структур при реализации $\beta \leftrightarrow \delta$ и $\beta \leftrightarrow \alpha + \delta$ – превращений.

3.5 Построение и анализ температурно-концентрационной диаграммы фазового состава системы сплав-водород

Полученные в работе результаты по влиянию концентрации водорода и температуры на фазовый состав и структуру сплава Zr-2,5Nb позволяют построить температурно-концентрационную диаграмму фазового состава системы сплав-водород.

Используя известные закономерности фазовых превращений при закалке сплавов [85, 123], в том числе особенности диффузионно-кооперативного механизма превращения водородосодержащей β -фазы [84, 121], а также полученные в 3.2 и 3.3 экспериментальные данные, были определены температурно-концентрационные границы фазовых областей $\beta/\alpha+\beta$ и $\beta/\beta+\delta^I$. Эти границы определяют область устойчивости водородосодержащей высокотемпературной β -фазы по отношению к α - и гидридной δ^I -фазам.

Данные о фазовом составе сплава после наводороживающего отжига до разных концентраций и охлаждения с печью дают информацию о чередовании его фазового состава при нормальной температуре. Так, двухфазное $\alpha+\beta$ – состояние сменяется трехфазным $\alpha+\beta+\delta$ уже при содержании водорода 0,1 %. А при концентрации водорода 0,2 % и более фазовый состав представлен α -фазой и гидридами. Причем при содержании водорода 0,6 % и более в структуре присутствуют «первичный» δ^I -гидрид, образующийся в изотермических условиях при температуре наводороживающего отжига, и «вторичный» δ -гидрид $ZrH_x (1 \leq x < 2)$ с меньшим содержанием водорода как продукт эвтектоидного превращения $\beta \rightarrow \alpha+\delta$.

Для построения температурных границ гидридосодержащих фазовых областей были использованы данные ДСК (см. 3.3). Их анализ показал, что трехфазная $\alpha+\beta+\delta$ – область занимает достаточно узкий температурный интервал – от 450 до 570°C при нагреве и от 480 до 400°C при охлаждении. При содержании водорода 0,8% прямого эвтектоидного превращения $\beta \rightarrow \alpha+\delta$ методом ДСК не зафиксировано, вследствие недостаточно медленной скорости охлаждения, реализуемой в данных экспериментах, что определяется конструкцией прибора и массой образцов.

Построенная диаграмма приведена на рисунке 3.18. Высокотемпературные границы фазовых областей построены по данным о фазовом составе закаленных образцов сплава с разным содержанием водорода. Экспериментальные точки на диаграмме соответствуют фазовому составу сплава при температуре нагрева.

Анализ диаграммы позволяет сделать следующие выводы. Водород, как эффективный β -стабилизатор, резко снижает температуру A_{c3} , повышая устойчивость β -фазы к $\beta \rightarrow \alpha$ – превращению. Но как гидридообразующий элемент понижает устойчивость β -фазы по отношению к гидриду циркония. Эвтектоидное превращение $\beta \leftrightarrow \alpha + \delta$, протекающее в интервале температур, имеет значительный температурный гистерезис при охлаждении и нагреве. Дальнейший анализ диаграммы целесообразно провести в сравнении с диаграммой псевдо- α титанового сплава VT20 (рисунок 3.19). Такое сравнение оправдано тем, что, условно используя классификацию сплавов по объемной доле β -фазы в отожженном состоянии, сплав Zr-2,5Nb можно также отнести к псевдо- α -классу, т.к. количество β -фазы в нем в этом состоянии (как и в VT20) не превышает 5-10 %. Сравнение этих диаграмм (см. рисунки 3.18 и 3.19) показывает, что фазовые области β , $\beta + \alpha$, $\beta + \alpha + \text{гидрид}$, содержащие β -фазу, в титановом сплаве значительно шире по концентрациям водорода и температуре. Фазовая область, содержащая «первичный» гидрид, в системе сплав VT20 - водород при его концентрациях до 1 масс. % отсутствует. Область $\alpha + \text{гидрид}$ в титановом сплаве достаточно узкая и существует при концентрациях водорода свыше 0,6 масс. % и температурах ниже 200°C, в то время как в циркониевом сплаве она занимает обширную площадь диаграммы от 0,1 % водорода и более до температур свыше 500°C. В целом это свидетельствует о гораздо большей устойчивости гидридов в циркониевом сплаве и, соответственно, меньшей устойчивости водородосодержащей β -фазы к превращениям (эвтектоидному, полиморфному диффузионному, диффузионно-кооперативному), связанным с образованием гидридов.

Рассматривая построенную диаграмму с точки зрения обоснования температурно-концентрационных и кинетических режимов ТВО, можно сделать следующие заключения. Существенно более узкая, чем в титановом сплаве VT20, $\alpha + \beta$ -область и высокая температурно-концентрационная устойчивость гидридов в водородосодержащем сплаве Zr-2,5Nb значительно ограничивает возможность

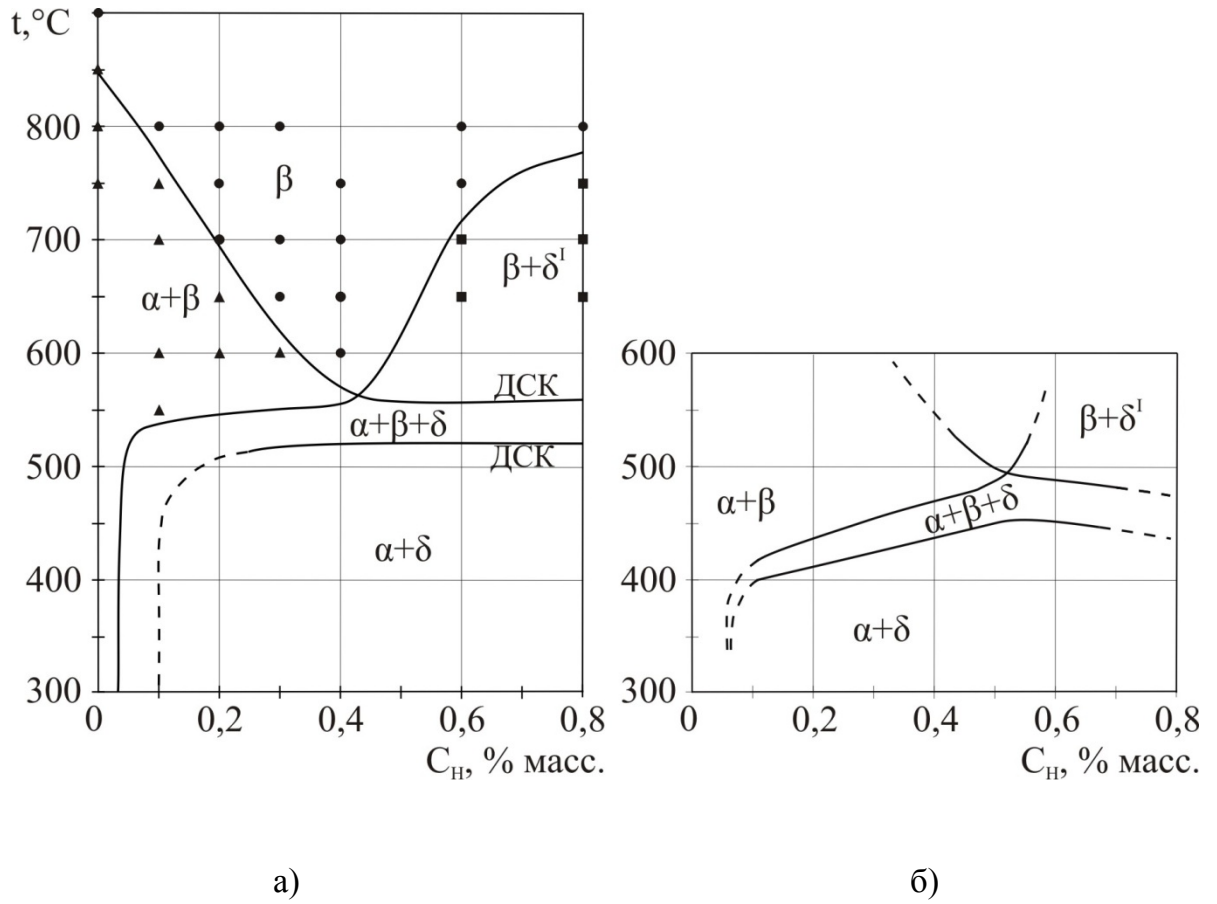


Рисунок 3.18 – Температурно-концентрационная диаграмма фазового состава системы сплав Zr-2,5Nb – водород, построенная при нагреве (а) и её низкотемпературной фрагмент, построенный при охлаждении (б)

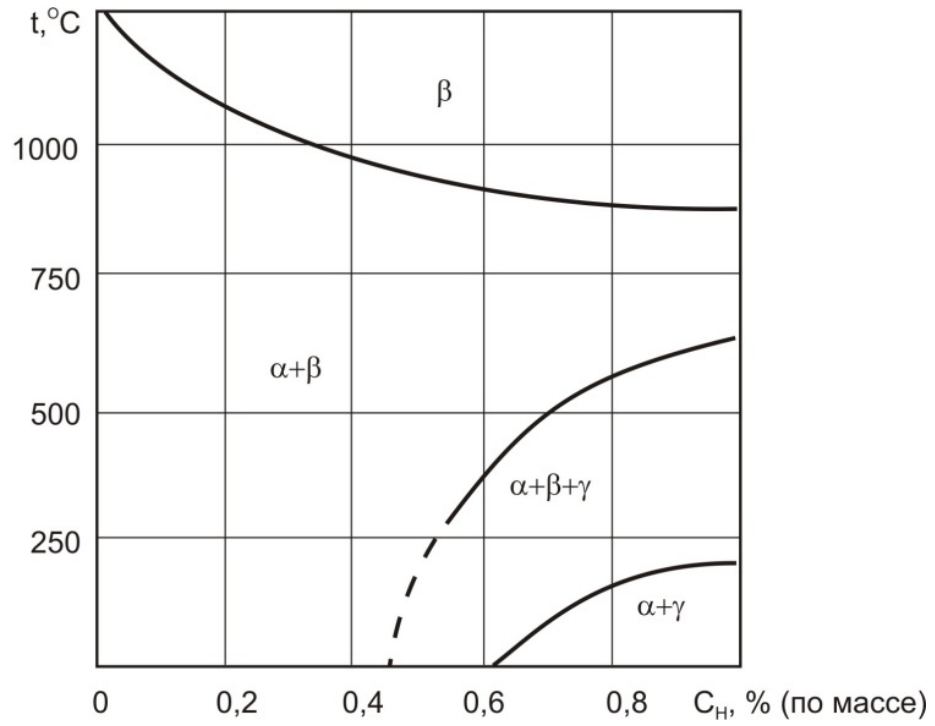


Рисунок 3.19 – Температурно-концентрационная диаграмма фазового состава системы сплав VT20 – водород [84]

управления размерами α -фазы при реализации $\beta \leftrightarrow \alpha$ – превращений. Возможность получения субмикроструктурной α -фазы за счет низкотемпературного вакуумного отжига в условиях большого объемного эффекта $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения проблематична. Возможность же глобуляризации исходной пластинчатой структуры полуфабриката, напротив, имеется. Это следует из результатов, полученных в разделе 3.4, а именно – тенденции к уменьшению объемного эффекта $\beta \rightarrow \alpha$ – превращения с ростом концентрации водорода. Целесообразность применения предварительных низкотемпературных изотермических выдержек (500-600°C) при вакуумном отжиге наводороженного сплава (учитывая устойчивость гидридов при этих температурах), а также насыщения водородом до высоких концентраций (0,6-0,8 %, как в сплаве VT20), приводящих к образованию массивных первичных гидридов, может быть оценена экспериментально при исследовании процессов вакуумного отжига.

3.6 Влияние параметров вакуумного отжига на структуру и свойства сплава Zr-2,5Nb

При выборе параметров вакуумного отжига учитывали:

- концентрацию введенного водорода;
- необходимость её снижения до уровня, не превышающего исходного значения, которое в исследованном прутке составляло около 0,007% по массе;
- более высокую температурную устойчивость гидридов, чем в титановых сплавах.

В связи с этим продолжительность процесса при всех исследованных температурах была увеличена на 1-1,5 часа по сравнению с аналогичными режимами, принятыми для титановых сплавов (при тех же концентрациях введенного водорода). Кроме того, учитывалось малое количество β -фазы в наводороженном состоянии (или её полное отсутствие) по сравнению с титановыми сплавами и характер структуры – преимущественно пластинчатая α -фаза с мелко-пластинчатыми гидридами эвтектоидного происхождения при содержании водорода до 0,4 % и наличие массивных выделений первичного

гидрида δ^I по границам и/или в теле исходных β -зерен (см. 3.2). Целями вакуумного отжига были: оценка возможности получения более мелкодисперсных структур по сравнению с исходной структурой прутка с соответствующим повышением твердости за счет дисперсионного упрочнения либо глобуляризация исходной структуры без существенного увеличения размеров α -частиц. Поэтому максимальная температура в опробованных режимах не превышала 800°C. Кроме того учитывали, что при температурах ниже 600°C водород будет удаляться слишком долго (для производственных технологий обработки изделий с сечением сплошного металла более 5-10 мм, как, например, в головках или ножках эндопротезов), поэтому температура 550°C применялась только при промежуточных изотермических выдержках в сочетании с более высокотемпературными последующими ступенями.

Вакуумному отжигу подвергались образцы после наводороживающего отжига и охлаждения с печью.

Учитывая эти соображения, а также установленные в предыдущих разделах закономерности структурообразования в водородосодержащем сплаве Zr-2,5Nb, были опробованы следующие режимы вакуумного отжига.

1. Простые одноступенчатые режимы были реализованы при температурах 700, 750 и 800°C (режимы 1.1, 1.2 и 1.3, соответственно) на образцах с содержанием водорода от 0,1 до 0,8 %. Продолжительность вакуумного отжига подбиралась экспериментально по условию удаления водорода до исходной концентрации ($\leq 0,007$ %). Выполнение этого условия проверялось методом спектрального анализа, а также рентгенографически по восстановлению фазового состава сплава и периода решетки β -фазы (β_{Zr}).

Проведенные исследования показали, что при концентрации введенного водорода от 0,1 до 0,4 % достаточными временами выдержки при вакуумном отжиге являются;

- при температуре 700°C – 4,5 часа;
- при температуре 750°C – 4 часа;
- при температуре 800°C – 3 часа.

Эти времена при данной толщине образцов (3–4 мм, см. 3.2) в среднем на 0,5 часа больше, чем для титановых сплавов ВТ20 и ВТ6 [84].

На рисунке 3.20 приведены структуры образцов сплава с 0,1; 0,2; 0,3 и 0,4 % водорода после вакуумного отжига при указанных температурах.

Анализ морфологии и размеров структурных составляющих позволяет сделать следующие выводы. При температуре вакуумного отжига 700°С увеличение исходной концентрации водорода от 0,2 до 0,4 % приводит к росту толщины пластин α -фазы и появлению фрагментированной α -оторочки по границам исходного β -зерна. В сплаве с 0,2 % водорода границы β -зерен не выявляются (см. рисунок 3.20 *а, б*). Это свидетельствует о том, что при нагреве сплавов происходит вначале обратное эвтектоидное превращение $\alpha+\delta\rightarrow\beta$. В результате в сплаве с 0,2 % водорода формируется $\alpha+\beta$ – структура с тонкопластинчатой α -фазой в водородосодержащей β -матрице. В течение времени выдержки β -фаза претерпевает $\beta\rightarrow\alpha$ – превращение за счет удаления водорода. При этом рост α -пластин частично блокируется уже существующими в структуре α -частицами (см. рисунок 3.20 *а*). В сплаве с 0,4 % водорода при завершении $\alpha+\delta\rightarrow\beta$ – превращения формируется однофазная β -структура с выраженными границами β -зерен. Распад β -фазы при удалении водорода происходит как по этим границам с образованием α -оторочки, так и в теле β -зерен с образованием типичной $\alpha+\beta$ – структуры «корзинчатого плетения» (см. рисунок 3.20 *б*). При этом рост α -пластин не затруднен (как в предыдущем случае), а малый объемный эффект $\beta\rightarrow\alpha$ – превращения способствует формированию более «толстых» и коротких α -пластин (см. 3.4).

При температуре вакуумного отжига 750°С закономерности формирования структуры сплава с концентрацией водорода 0,1; 0,2 и 0,3 % в целом подобны описанным выше. Так в сплаве с 0,1 % водорода образуется мелкопластинчатая $\alpha+\beta$ – структура, в которой не прослеживаются границы исходных β -зерен (см. рисунок 3.20 *в*), т.е. весь процесс дегидрирования и $\beta\rightarrow\alpha$ – превращения происходит в $\alpha+\beta$ – области (см. рисунок 3.18). В сплаве с содержанием водорода 0,3 % при нагреве до 750°С формируется вначале однофазная β -структура, которая в процессе последующего $\beta\rightarrow\alpha$ – превращения трансформируется в $\alpha+\beta$ – структуру с достаточно «толстыми» α -пластинами и фрагментированной α -оторочкой (рисунок 3.20 *д*). Структура сплава с 0,2 % водорода по морфологии и

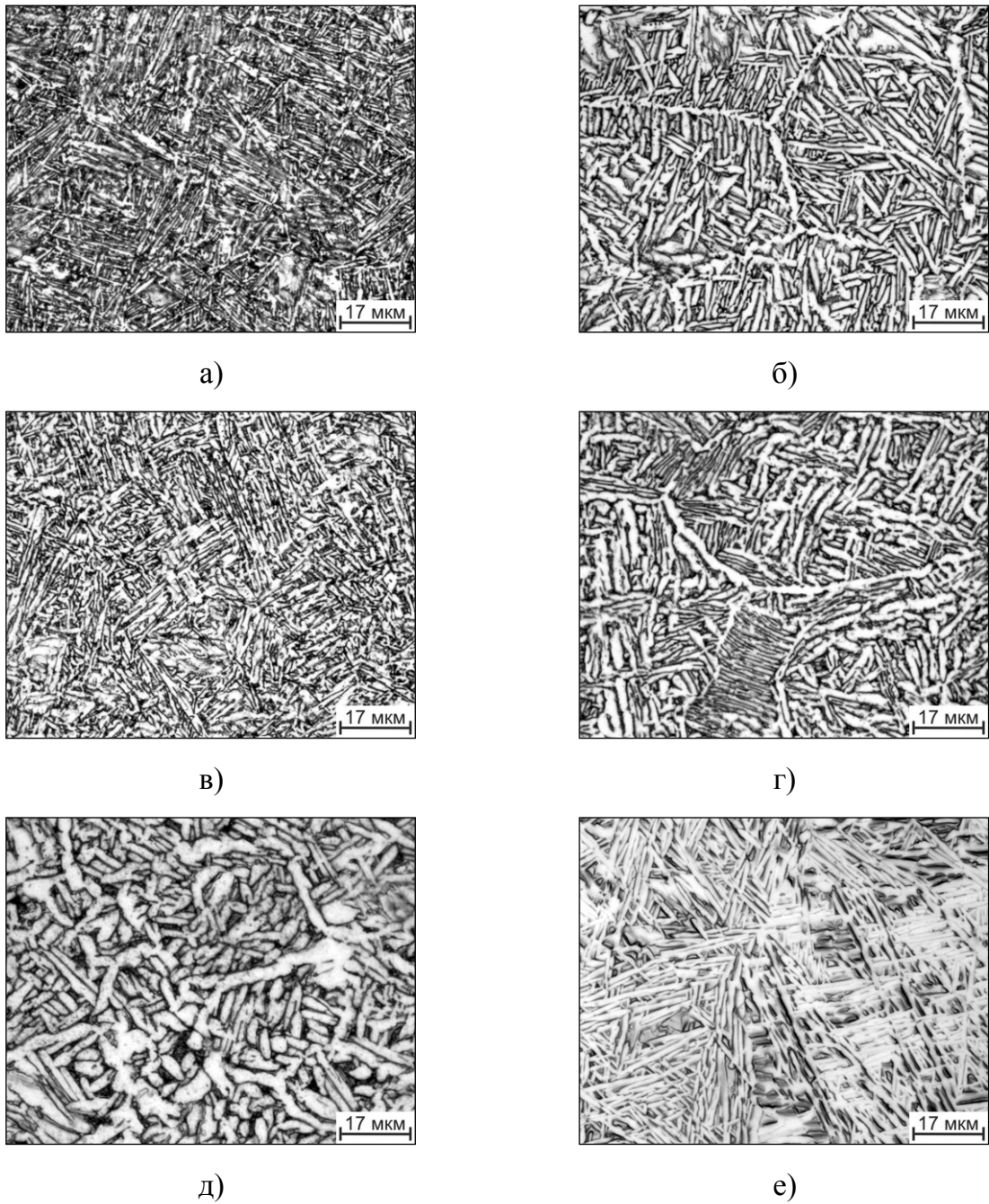


Рисунок 3.20 – Микроструктура сплава Zr-2,5Nb с содержанием водорода 0,2 (а, г, е); 0,4 (б); 0,1 (в) и 0,3 (д) % после вакуумного отжига при температурах 700 (а, б), 750 (в, г, д) и 800 (е) °С

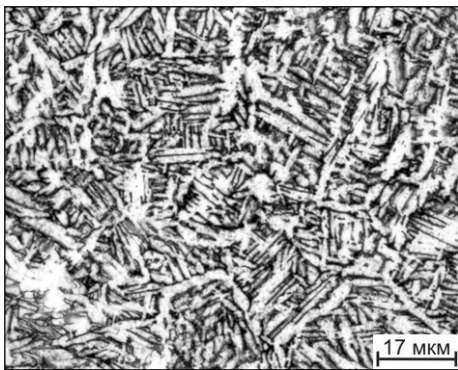
размерам α -частиц, а также наличием α -оторочки занимает промежуточное положение (рисунок 3.20 *г*). Это может быть следствием того, что в некоторых микрообъемах образца однофазная β -структура сформироваться в процессе нагрева не успевает, т.к. удаление водорода достаточно заметно развивается уже при 700°C , о чем свидетельствуют показания вакуумметра установки.

В целом сравнение структур образцов, отожженных в вакууме при температурах 700 и 750°C , показывает, что повышение температуры при близких исходных концентрациях водорода приводит к укрупнению структурных составляющих α -фазы.

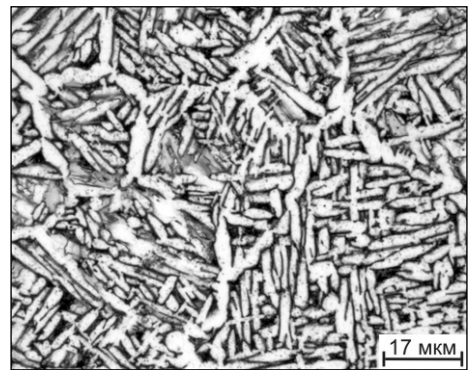
Вакуумный отжиг при температуре 800°C сплава с $0,2\%$ водорода формирует структуру с α -пластинами большей длины, чем при 750°C , при отсутствии α -оторочки (см. рисунок 3.20 *е*). В этом случае большая часть процесса дегазации происходит в β -области (или в верхней части $\alpha+\beta$ – области при преобладающей объемной доле β -фазы), а $\beta\rightarrow\alpha$ – превращение за счет удаления водорода развивается при уже сравнительно малых остаточных его содержаниях, и далее при охлаждении от температуры вакуумного отжига в условиях большого объемного эффекта $\beta\rightarrow\alpha$ – превращения. Это определяет пластинчатый характер $\alpha+\beta$ – структуры практически без α -оторочки.

Процессы формирования структуры образцов сплава с $0,6$ и $0,8\%$ водорода при вакуумном отжиге имеют существенные особенности, связанные с наличием в них значительной объемной доли первичных гидридов (см. 3.2), термически устойчивых до температур 700 - 750°C (см. рисунок 3.18). Распад этих гидридов по реакции $\delta^I\rightarrow\beta$ в процессе повышения температуры и удаления водорода увеличивает необходимую продолжительность вакуумного отжига при всех исследованных температурах. Поэтому для данных образцов продолжительность вакуумного отжига была увеличена по сравнению с образцами с меньшей концентрацией водорода. Так, продолжительность вакуумного отжига образцов с $0,6$ и $0,8\%$ водорода при температуре 750°C составила 5 часов, а при 700°C – $5,5$ часов. Структуры образцов с $0,6$ и $0,8\%$ водорода после вакуумного отжига при температурах 700 и 750°C , соответственно, приведены на рисунке 3.21.

По морфологии и размерам структурных составляющих они подобны структурам образцов с исходным содержанием водорода $0,2$ и $0,3\%$, отожженных



a)



б)

Рисунок 3.21 – Микроструктура сплава Zr-2,5Nb с содержанием водорода 0,6 (а) и 0,8 (б) % после вакуумного отжига при температуре 700 (а) и 750 (б) °С

при температуре 750°C (см. рисунок 3.20 з, д). Это связано с подобием последовательности и характера протекающих процессов. Формирование конечной структуры в этих случаях проходит стадию образования промежуточной однофазной β -структуры после завершения обратного эвтектоидного $\alpha + \delta \rightarrow \beta$ – превращения и растворения первичного гидроксида ($\delta^1 \rightarrow \beta$). Развитие $\beta \rightarrow \alpha$ – превращения при дегазации происходит уже на заключительной стадии вакуумного отжига, когда содержание водорода снижается до 0,2 – 0,1 %. Следует отметить, что размеры α -частиц в теле исходных β -зерен и доля α -оторочки по их границам тем меньше, чем ниже температура вакуумного отжига.

2. Двухступенчатые режимы вакуумного отжига были разработаны для титановых сплавов и показали высокую эффективность [84]. Первая низкотемпературная выдержка для титановых сплавов как правило проводится при температуре около 500°C и преследует цель распада метастабильной водородосодержащей β -фазы вследствие потери её термической стабильности (по аналогии с обычным старением). Образующиеся в результате распада зародыши α -фазы весьма мелкодисперсны и служат центрами роста α -частиц на второй высокотемпературной ступени вакуумного отжига при развитии $\beta \rightarrow \alpha$ – превращения вследствие удаления водорода. Температуру второй ступени выбирают в зависимости от необходимых параметров конечной структуры, а продолжительность определяется необходимостью полного удаления водорода.

Этот же принцип был использован при выборе параметров двухступенчатого вакуумного отжига для циркониевого сплава с учетом установленных в предыдущих разделах закономерностей фазовых превращений. Так, температуру первой ступени вакуумного отжига целесообразно принять равной 550°C, так как при более низких температурах в соответствии с построенной диаграммой состояния термический распад β -фазы не происходит, и в структуре присутствуют остаточные гидриды. Кроме того, при температурах ниже 600°C водород практически не удаляется вследствие высокой термической устойчивости гидридов и наличия оксидной пленки на поверхности образцов.

Температуру второй ступени выбирали равной 700 и 750°C для разных концентраций введенного водорода в соответствии с установленными закономерностями структурообразования при простом одноступенчатом

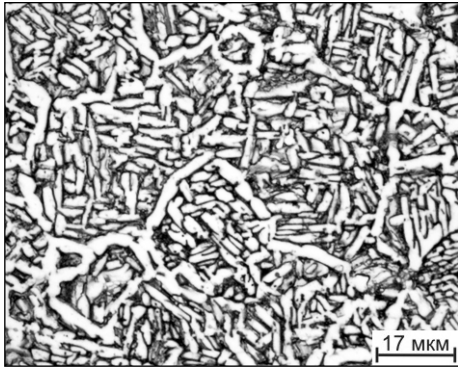
вакуумном отжиге. Исследовали образцы с концентрацией введенного водорода 0,2; 0,4; 0,6 и 0,8 %. Для образцов с содержанием водорода 0,2 и 0,8 % применили режим 550°C, 1 ч.+700°C, 4,5 ч. и 5,5 ч. соответственно (режим 2.1). Структуры образцов приведены на рисунке 3.22.

В целом структуры образцов подобны структурам после одноступенчатого вакуумного отжига с аналогичными параметрами. Следует отметить, что в образце с исходной концентрацией водорода 0,8 % достигается наибольшая степень глобуляризации α -фазы с размерами α -частиц 1 – 3 мкм (см. рисунок 3.22 б), а в образце с исходной концентрацией 0,2 % размеры частиц α -фазы, как в теле зерна, так и в оторочке несколько выше.

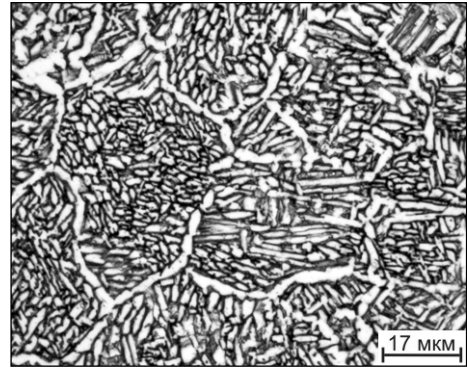
Такие различия в структуре связаны, по-видимому, с тем, что в процессе низкотемпературной выдержки сплава с 0,2 % водорода завершается обратное эвтектоидное превращение β -фазы и формируется $\alpha+\beta$ – структура. При последующем нагреве до температуры 700°C $\beta \rightarrow \alpha$ -превращение при удалении водорода развивается как за счет зарождения дополнительных частиц α -фазы, так и за счет роста уже существующих частиц. В сплаве с 0,8 % водорода в процессе низкотемпературной выдержки происходит частичное растворение первичного гидрида δ^1 и завершается обратное эвтектоидное превращение. При последующем нагреве до 700°C вследствие удаления водорода завершается $\delta^1 \rightarrow \beta$ превращение, и формируется однофазная β -структура. В процессе изотермической выдержки при 700°C $\beta \rightarrow \alpha$ -превращение протекает только за счет зарождения и роста частиц α -фазы. Их морфология и однородность размеров определяется малым объемным эффектом превращения и более однородной субструктурой исходной β -фазы.

Для образцов с содержанием водорода 0,4 и 0,6 % был опробован режим 550°C, 1 ч.+750°C, 4,5 ч. и 5 ч., соответственно (режим 2.2). Структуры образцов приведены на рисунке 3.23.

Структура сплава с 0,4 % водорода после вакуумного отжига по данному режиму представлена преимущественно пластинчатой α -фазой в теле и по границам β -зерен. Различные размеры структурных составляющих α -фазы и фрагментация α -оторочки позволяют предположить, что процессы структурообразования были подобны сплаву с 0,2 % водорода, отожженному по режиму 2.1.

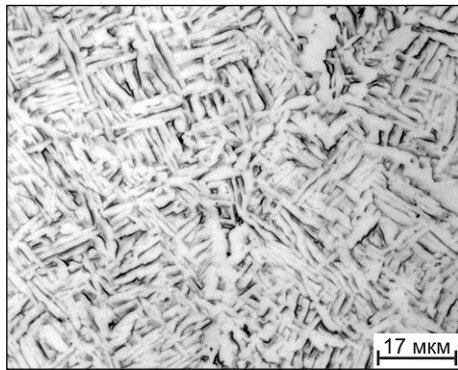


а)

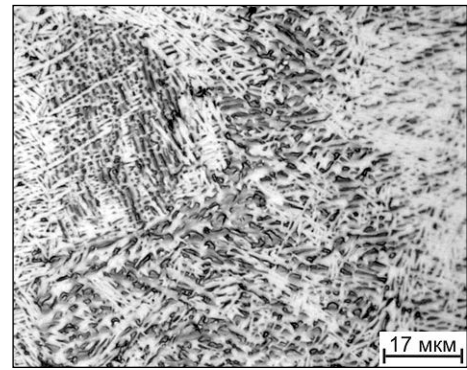


б)

Рисунок 3.22 – Микроструктура сплава Zr-2,5Nb с содержанием водорода 0,2 (а) и 0,8 (б) % после ступенчатого вакуумного отжига по режиму 550°C, 1 ч. + 700°C, 4,5 (а) и 5,5 (б) ч.



а)



б)

Рисунок 3.23 – Микроструктура сплава Zr-2,5Nb с содержанием водорода 0,4 (а) и 0,6 (б) % после ступенчатого вакуумного отжига по режиму 550°C, 1 ч. + 750°C, 4,5 (а) и 5 (б) ч.

Структура сплава с 0,6 % водорода – глобулярнопластинчатая с различными (но существенно меньшими, чем при 0,4 % водорода) размерами частиц α -фазы. Толщина α -пластин составляет 0,5 – 1,5 мкм, α -оторочка практически не наблюдается. Различия в размерах и морфологии α -частиц связаны с сочетанием атермического (при нагреве до 750°C и охлаждении) и изотермического (при выдержке при 750°C) характеров зарождения и роста.

3. Как показали проведенные исследования, в процессах структурообразования при ТВО циркониевого сплава с большими концентрациями водорода (больше 0,4 %) существенную роль играют образование и растворение первичных гидридов, а также атермические эвтектоидные превращения.

Возможности вакуумно-водородного оборудования позволяют проводить гидрирование и дегидрирование образцов в квазиизотермических условиях, т.е. минуя процесс охлаждения образцов до комнатной температуры после наводороживания и их нагрева до температуры вакуумного отжига. Преимуществом такого процесса является проведение всей ТВО в одном оборудовании за одну загрузку. Для опробования такого процесса были исследованы следующие режимы:

- нагрев до 600°C, насыщение водородом до концентрации 0,4 %, выдержка в течение 3 часов для достижения однородного распределения водорода по объему образца и завершения $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения, далее вакуумный отжиг при 600°C в течение 2 часов и 650°C в течение 6 часов (режим 3.1);
- нагрев до 600°C, насыщение водородом до концентрации 0,8 %, выдержка в течение 4 часов для достижения однородного распределения водорода по объему образца, завершения $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения и достижения равновесного $\beta + \delta^I$ – состояния, далее вакуумный отжиг при 600°C в течение 2 часов и 650°C в течение 6 часов (режим 3.2).

Структура образцов после этих режимов приведена на рисунке 3.24. Первый режим обработки привел к образованию достаточно однородной пластинчатой $\alpha + \beta$ -структуры с малым соотношением длины α -пластин к их толщине (см. рисунок 3.24 *a*). В структуре присутствуют отдельные фрагменты α -оторочки. Однородность структуры связана с протеканием $\alpha \leftrightarrow \beta$ – превращений в практически изотермических условиях.

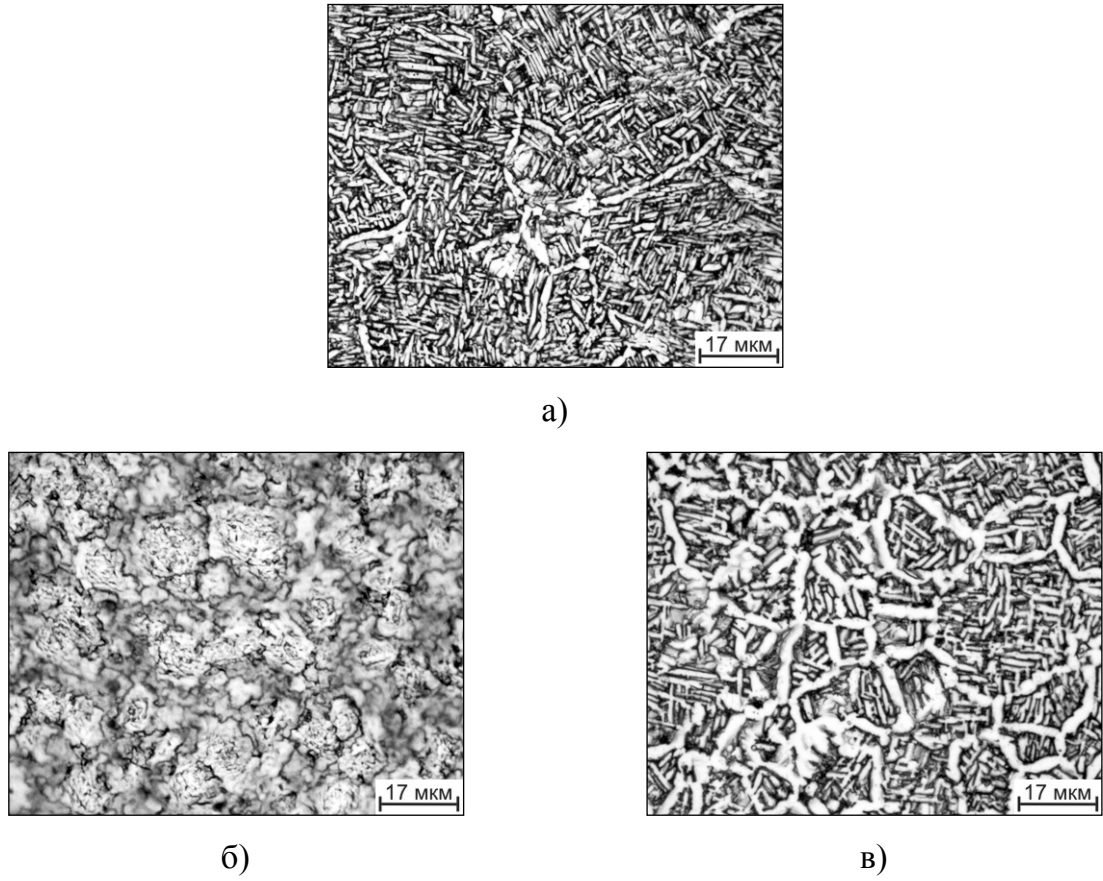


Рисунок 3.24 – Микроструктура сплава Zr-2,5Nb после изотермической ТВО при температурах 600+650°C (а, б) и 600+650+700°C (в) с 0,4 (а) и 0,8 (б, в) % водорода

Реализация второго режима, связанного с образованием первичного гидрида, приводит к формированию зеренной структуры с мелкопластинчатыми выделениями α -фазы (рисунок 3.24 б). Обращает на себя внимание глубокая травимость границ зерен, что обычно характерно для выделения гидридов. Рентгенноструктурный анализ образцов показал наличие в образцах гидридной фазы (рисунок 3.25 а), т.е. процесс вакуумного отжига не доведен до полного удаления водорода. Учитывая достаточно большую продолжительность реализованного процесса, для полного удаления водорода был проведен дополнительный вакуумный отжиг при температуре 700°C в течение 3 часов. Структура образца после этого отжига приведена на рисунке 3.24 в. По данным спектрального анализа и рентгенноструктурного анализа (рисунок 3.25 б) дополнительный вакуумный отжиг обеспечил полное удаление водорода. Полученная структура подобна структуре сплава с 0,8 % водорода после одноступенчатого отжига при 750°C (см. рисунок 3.21 б). Учитывая подобие структур и слишком длительную продолжительность процесса, проведение ТВО по второму изотермическому режиму признано нецелесообразным.

Твердость HRB после различных режимов наводороживающего и вакуумного отжига приведена в таблице 3.3.

Как видно из приведенных результатов, увеличение твердости на 14-26 % обеспечивают режимы ТВО 1.3, 2.2 и 3.1, формирующие в сплаве достаточно однородные мелкопластинчатые структуры без α -оторочки. Режимы, обеспечивающие наибольшую степень глобуляризации структурных составляющих α -фазы (2.1, 1.2), практически не изменяют твердость по сравнению с исходными образцами.

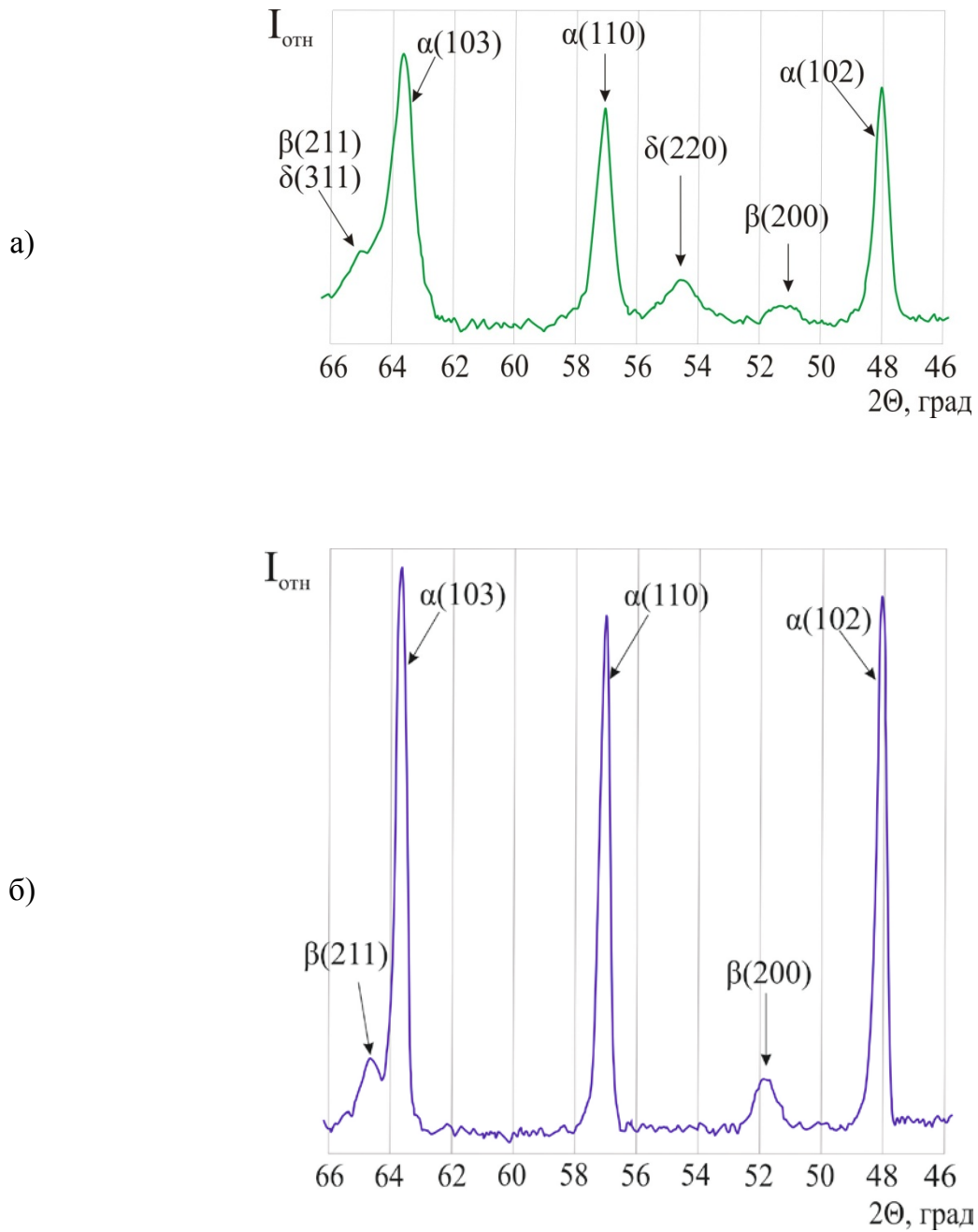


Рисунок 3.25 – Участки дифрактограмм сплава Zr-2,5Nb после изотермической ТВО с 0,8 % водорода при температурах 600+650°C (а, б) и 600+650+700°C (в)

Таблица 3.3 – Твердость сплава Zr-2,5Nb после термоводородной обработки

| Концентрация введенного водорода, масс. % | Режим вакуумного отжига | Твердость, HRB |
|---|--------------------------------|----------------|
| Исходное отожженное состояние | - | 77 |
| 0,1 | Одноступ. 1.2 (750°C) | 80 |
| 0,2 | Одноступ. 1.1 (700°C) | 78 |
| | Одноступ. 1.2 (750°C) | 78 |
| | Одноступ. 1.3 (800°C) | 88 |
| | Двухступ. 2.1 (550+700°C) | 80 |
| 0,3 | Одноступ. 1.2 (750°C) | 81 |
| 0,4 | Одноступ. 1.1 (700°C) | 85 |
| | Двухступ. 2.2 (550+750°C) | 88 |
| | Изотер. 3.1 (600+650°C) | 93 |
| 0,6 | Одноступ. 1.2 (750°C) | 86 |
| | Двухступ. 2.2 (550+750°C) | 97 |
| 0,8 | Одноступ. 1.3 (800°C) | 81 |
| | Двухступ. 2.1 (550+700°C) | 79 |
| | Изотер. 3.2 (600+650+700°C) | 79 |

Выводы по главе 3

1. Методами металлографического, рентгеноструктурного анализов и дифференциальной сканирующей калориметрии исследованы закономерности фазовых превращений и структурообразования в сплаве Zr-2,5Nb при легировании водородом. Построена температурно-концентрационная диаграмма фазового состава сплава в интервалах концентрации водорода от 0 до 0,8 % и температуры до 900°C. Показано, что повышение концентрации водорода до 0,4 масс. % снижает температуру $\beta/\alpha+\beta$ -перехода с 840 до ~ 600°C, а последующий рост содержания водорода до 0,8 масс. % расширяет область стабильности гидридной фазы с 550 до 750°C.
2. Установлено, что в легированном водородом сплаве Zr-2,5Nb водородосодержащая β -фаза не фиксируется закалкой из β - и $\alpha+\beta$ -областей. Это обусловлено низкой устойчивостью β -фазы по отношению к гидридам, образующимся по диффузионно-кооперативному механизму.
3. Определено влияние водорода на объемные эффекты фазовых $\alpha\leftrightarrow\beta$ – превращений в циркониевом сплаве Zr-2,5Nb. Установлено, что тенденция к уменьшению объемных эффектов $\beta\leftrightarrow\alpha$ – превращений с ростом содержания водорода (до 0,2 %) определяет возможность получения $\alpha+\beta$ – структуры с глобулярной или близкой к глобулярной α -фазой.
4. Установлено, что в результате ТВО с введением 0,2; 0,6 и 0,4 % водорода и вакуумного отжига при 800°C, 550+750°C и 600+650°C, соответственно, в сплаве Zr-2,5Nb формируется достаточно однородная мелкопластинчатая структура без α -оторочки, обеспечивающая увеличение твердости на 14-26 % по сравнению с исходным состоянием. Режимы ТВО с введением 0,3 и 0,8 % водорода и вакуумного отжига при 750°C и 550+700°C, соответственно, обеспечивают наибольшую степень глобуляризации структурных составляющих α -фазы, практически не изменяя твердость по сравнению с исходными образцами.

Глава 4 Влияние вакуумного ионно-плазменного азотирования (ВИПА) на фазовый состав, структуру и физико-химические свойства сплава Zr-2,5Nb

4.1 Обоснование режимов ВИПА циркониевого сплава

Низкотемпературное вакуумное ионно-плазменное азотирование является эффективным способом создания достаточно глубокого модифицированного и упрочненного азотом поверхностного слоя на изделиях из титановых сплавов [106-110]. По фазовому составу этот слой преимущественно представляет собой твердый раствор азота в ГП-решетке α -фазы титанового сплава с включениями $\varepsilon(\text{Ti}_2\text{N})$ и в меньшей степени $\delta(\text{TiN})$ – нитридных фаз. В $\alpha+\beta$ – сплавах присутствует также небольшая доля легированной азотом β -фазы. Градиент концентрации азота в α_{N} -фазе и обратный ему градиент количества ε -фазы обеспечивают плавное увеличение твердости от сердцевины к поверхности изделия. В отличие от традиционного печного азотирования, проводимого при высоких ($\geq 800^\circ\text{C}$) температурах в среде азота, при ВИПА решающую роль в образовании диффузионной зоны играет глубокое внедрение высокоэнергетических ионов азота из формируемой в установке азотной плазмы при определенном соотношении электрических потенциалов анода и катода [103]. При этом глубина диффузионной зоны и количество нитридов зависит от температуры и продолжительности процесса, а также концентрации реакционного газа (азота) в смеси с аргоном. Температуры ВИПА для титановых сплавов, как правило, лежат в интервале $550-600^\circ\text{C}$. Поэтому диффузия азота в α - и β -фазах при ВИПА, хотя и играет существенную роль в формировании структуры и фазового состава поверхностного слоя, но значительно меньшую, чем при печном азотировании. С другой стороны, низкие температуры процесса ВИПА практически не влияют на размер и морфологию структурных составляющих α -фазы исходных образцов, т.к. при этих температурах диффузия основных легирующих элементов замещения подавлена. Это позволяет в процессе ВИПА практически сохранить структуру основного металла, сформированную ранее термоводородной обработкой.

Так, проведенные эксперименты по ВИПА образцов и головок эндопротезов из титановых сплавов ВТ6 и ВТ20 показали, что структура подповерхностных

слоев с субмикроструктурной α -фазой ($\leq 0,5$ мкм), сформированная при ТВО, сохраняется и обеспечивает высокую твердость основы (38 - 40 ед. HRC). Азотирование при температуре 550-600°C в течение 45-60 минут обеспечивает глубину диффузионной зоны азота 40-140 мкм [103, 106] и микротвердость поверхности $HV_{0,05}=4000 \div 5000$ МПа в зависимости от структуры сплава. Головки показали отсутствие следов износа при технических испытаниях по ГОСТ Р 52640-2006 [106, 110].

Использование установленных на титановых сплавах закономерностей формирования структуры упрочненного поверхностного слоя при ВИПА циркониевого сплава требует учета ряда термодинамических особенностей взаимодействия циркония и титана с азотом.

Так, анализ литературных данных [124] показал, что коэффициент диффузии азота в α -Zr при температурах 500-600°C более чем на порядок ниже по сравнению с α -Ti. Коэффициенты диффузии азота в β -Zr и β -Ti близки при температуре выше 900°C. Энергии активации диффузии азота в α -Ti и α -Zr при температурах 500-600°C также имеют близкие значения.

Диаграммы состояния системы Ti-N и Zr-N [125] имеют ряд отличий (рисунок 4.1). Так, в системе Ti-N при температурах 500-600°C и концентрации азота более 1-2 % масс. образуется ненасыщенный ϵ -нитрид, который достигает состава Ti_2N при 12-13 % азота. При этом растворимость азота в α -Ti резко увеличивается с ростом температуры. В системе Zr-N растворимость азота в α -Zr составляет около 4 % (при температурах 500-700°C). Однако при дальнейшем увеличении содержания азота формируется $\alpha+\delta$ – структура с устойчивым стехиометрическим нитридом ZrN , а растворимость азота в α -Zr с ростом температуры практически не увеличивается. Таким образом, для получения максимальной глубины диффузионной зоны азота (α_N -фазы) в циркониевом сплаве необходимо увеличить температуру азотирования на 30-50°C по сравнению с режимами для титановых сплавов, т.к. повышение температуры процесса на 50°C увеличивает коэффициент диффузии на порядок [124]. Дальнейшее увеличение температуры, а также продолжительности и/или концентрации азота в реакционной смеси нецелесообразно, т.к. будет приводить лишь к росту объемной доли стабильного δ -нитрида ZrN .

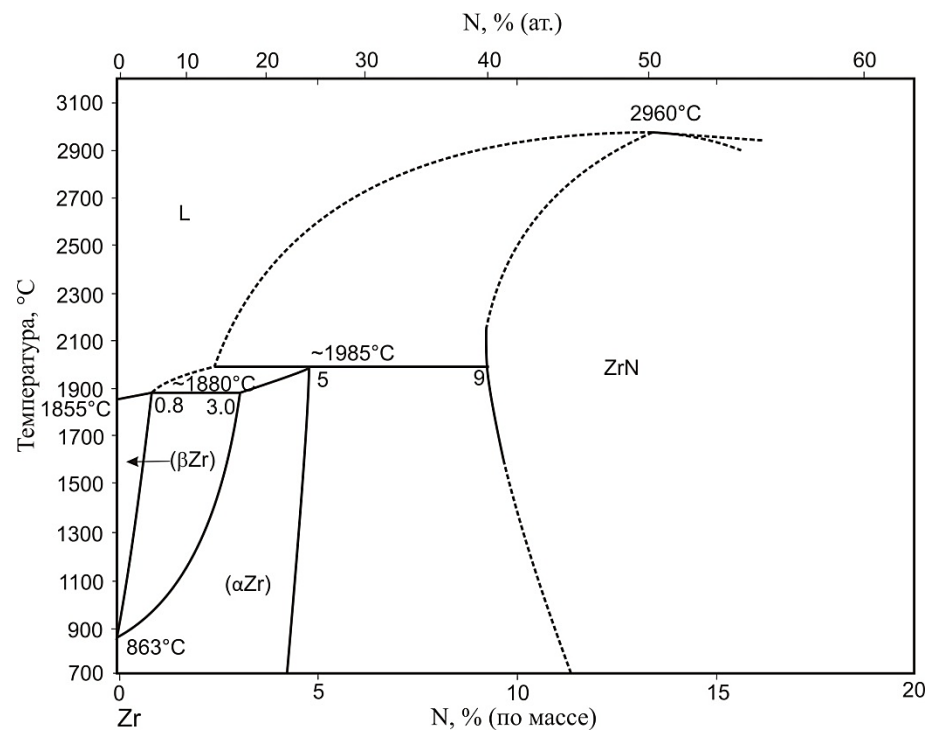
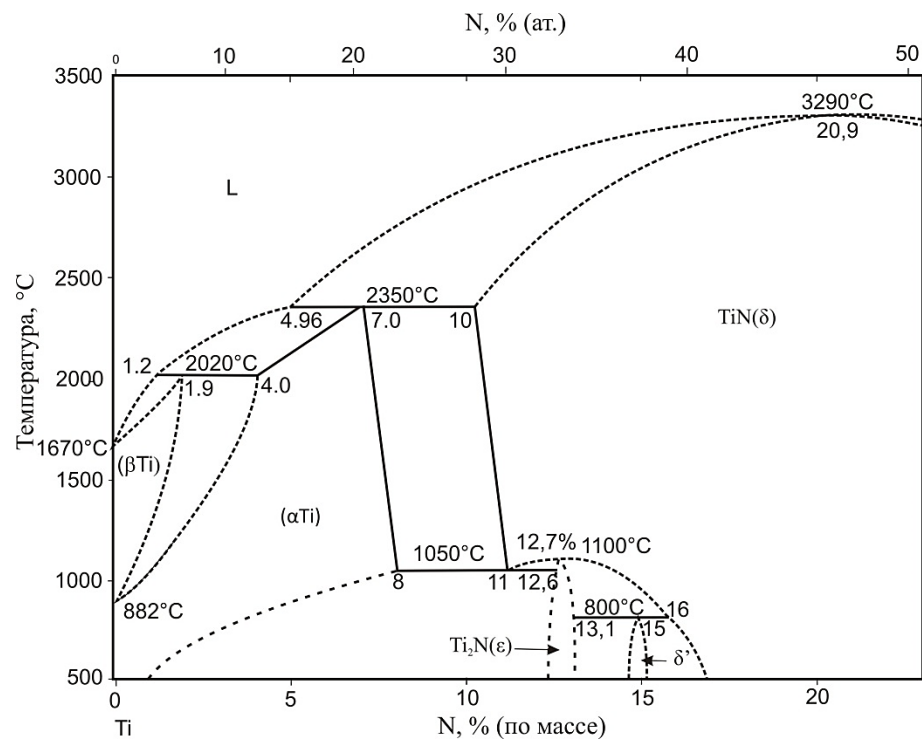


Рисунок 4.1 – Диаграммы состояния Ti-N и Zr-N [125]

При ВИПА титановых сплавов было установлено, что глубина диффузионной зоны азота зависит от типа и параметров исходной структуры [110]. Минимальная протяженность зоны твердых растворов азота (30-50 мкм) наблюдается при крупнопластинчатой структуре. Глобулярная структура с размерами α -частиц 2-5 мкм или субмикроструктурная ($\leq 0,5$ мкм) обеспечивают существенно большую глубину упроченного слоя (до 100 мкм). Это может быть связано с увеличением протяженности (удельной поверхности) межфазных α/β - и межзеренных α/α - границ, являющихся эффективными «каналами» диффузии.

4.2 Влияние ВИПА на фазовый состав, глубину и твердость модифицированного поверхностного слоя образцов из сплава Zr-2,5Nb с различной исходной структурой

Учитывая описанные в 4.1 факторы, исследования влияния азотирования на структуру и свойства поверхностных слоев сплава Zr-2,5Nb проводили при температурах ВИПА 580 и 630 \pm 10 $^{\circ}$ C. Концентрация азота в азото-аргонной плазме составляла 15 % в течение первых 20 минут процесса и 20 % в течение последующих 20-40 минут.

Для исследования влияния структуры, сформированной в результате ТВО, на состав, структуру и свойства поверхности азотирование проводилось на образцах, обработанных по следующим режимам ТВО:

- насыщение водородом до концентрации 0,2 %, вакуумный отжиг по одноступенчатому режиму 1.3 (см. 3.6) при температуре 800 $^{\circ}$ C (ТВО-1);
- насыщение водородом до концентрации 0,4 %, вакуумный отжиг по двухступенчатому режиму 2.2: 550 $^{\circ}$ C, 1 час+750 $^{\circ}$ C, 4,5 часа (ТВО-2);
- насыщение водородом до концентрации 0,6 %, вакуумный отжиг по двухступенчатому режиму 2.2: 550 $^{\circ}$ C, 1 час+750 $^{\circ}$ C, 5 часа (ТВО-3);
- нагрев до 600 $^{\circ}$ C, насыщение водородом до концентрации 0,4 %, далее вакуумный отжиг (режим 3.1) при 600 $^{\circ}$ C в течение 2 часов и 650 $^{\circ}$ C в течение 6 часов (ТВО-4);

- насыщение водородом до концентрации 0,8 %, вакуумный отжиг по двухступенчатому режиму 2.1: 550°C, 1 час+700°C, 5,5 часов (ТВО-5).

ТВО-1 – 4 обеспечивали максимальную твердость образцов и пластинчатые структуры, ТВО-5 формировало структуру с глобулярной α -фазой.

Кроме того, для сравнения, азотированию подвергали образцы в исходном (без ТВО) отожженном состоянии. Структуры образцов приведены на рисунках 3.20 *e*, 3.23 *a*, 3.23 *б*, 3.24 *a*, 3.22 *б*, соответственно, для ТВО-1, 2, 3, 4, 5.

Для исследования влияния азотирования на микрогеометрию (шероховатость) поверхности образцы с размерами 20×10 мм толщиной 3-4 мм перед ВИПА подвергали механическому абразивному шлифованию и полированию алмазной пастой до достижения среднего значения параметра шероховатости $R_a=0,06\pm 0,01$ мкм.

После азотирования для определения глубины упрочненного слоя на образцах выполняли косые шлифы под углом 3° к поверхности.

Внешний вид поверхности образцов, подвергнутых ТВО-1 и азотированию по разным режимам в качестве примера приведен на рисунке 4.2.

Структура поверхности образцов после ТВО по другим режимам и азотирования подобна приведенной на рисунке 4.2. Анализ структур показывает, что увеличение температуры и продолжительности ВИПА приводит к большей неоднородности поверхности и появлению отдельных «дефектов» типа выступов и впадин, что связано, возможно, с большей интенсивностью вакуумного и ионного травления на этапах ионной очистки и электронного нагрева.

Микрорентгеноспектральный анализ химического состава поверхности азотированных по обоим режимам образцов, показал, что содержащий азота в поверхностном слое составляет около 4,4-5 масс. %, что в совокупности с характерным бледно-желтым оттенком свидетельствует о наличии в структуре δ -нитрида циркония.

Результаты измерения микротвердости на косых шлифах приведены на рисунках 4.3 и 4.4. Анализ результатов позволяет сделать следующие выводы.

При температуре азотирования 630°C достигается большая микротвердость поверхностного слоя и большая глубина упрочненного слоя с неизменным средним значением микротвердости, чем при 580°C. По-видимому, в этом слое содержится

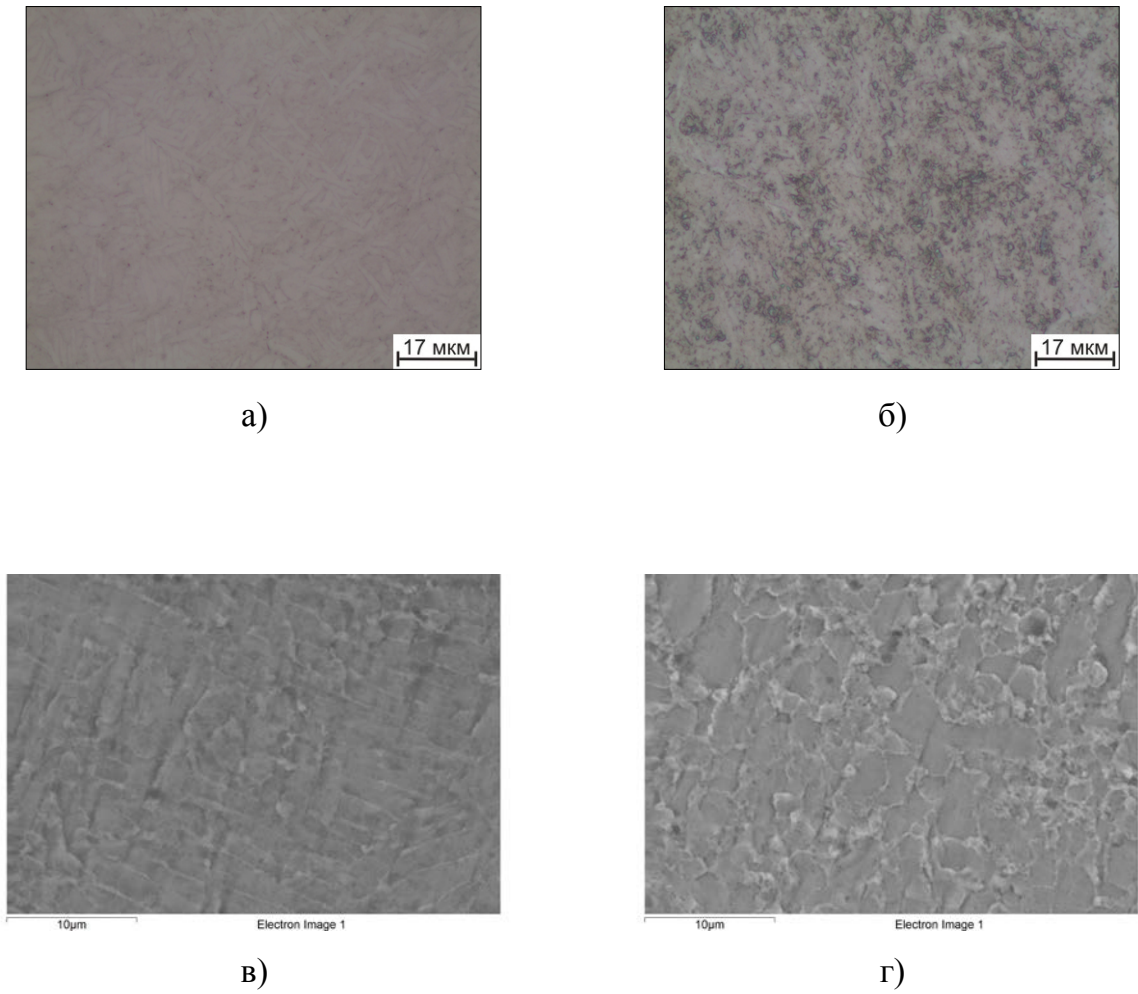
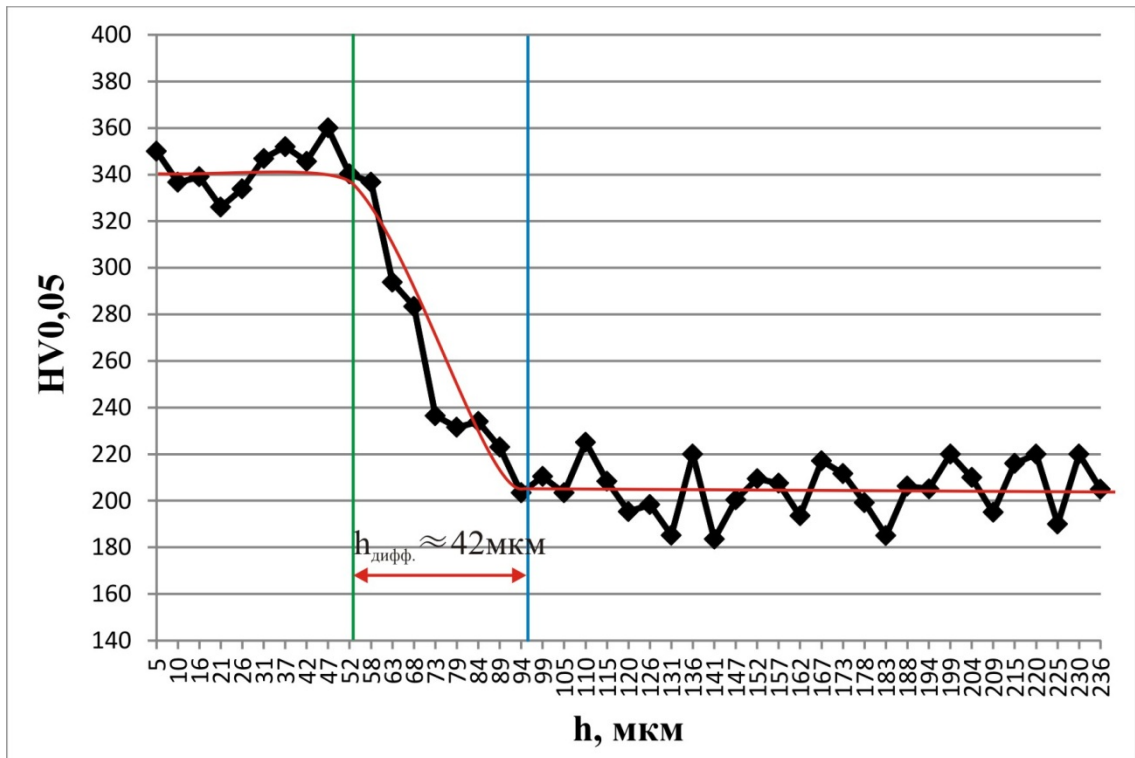
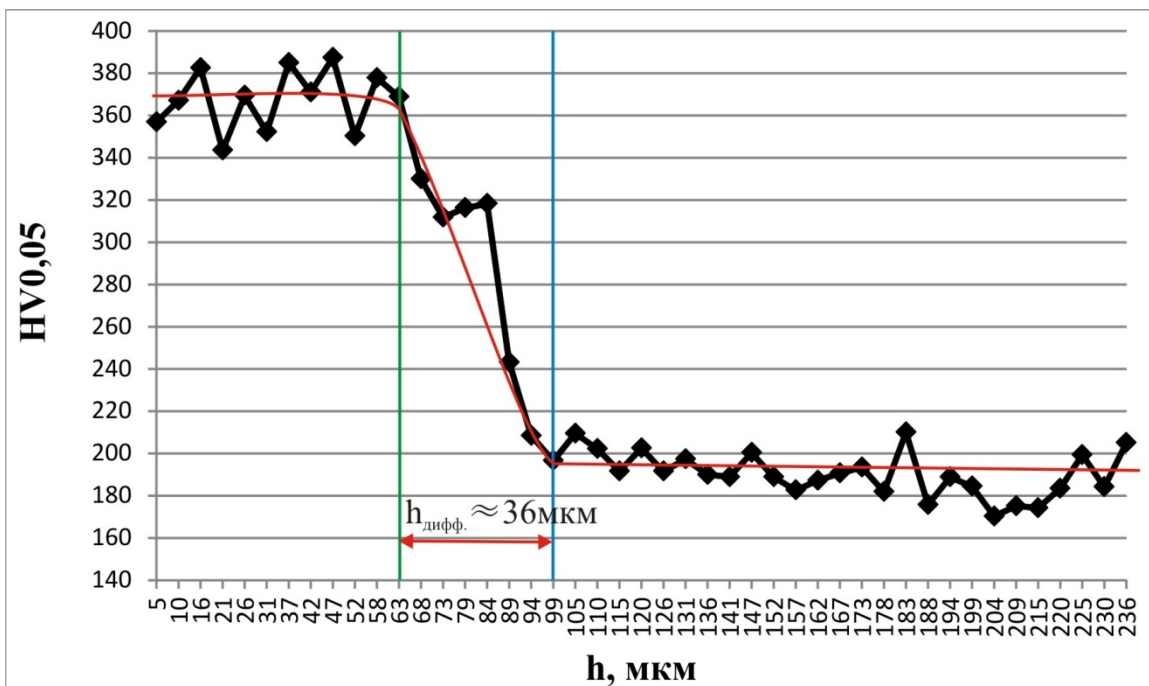


Рисунок 4.2 – Структура поверхности образцов сплава Zr-2,5Nb после ТВО-1 и азотирования по режимам 580°C, 40 мин. (а, в, г) и 630°C, 60 мин. (б).

Оптическая микроскопия – а, б; РЭМ – в, г

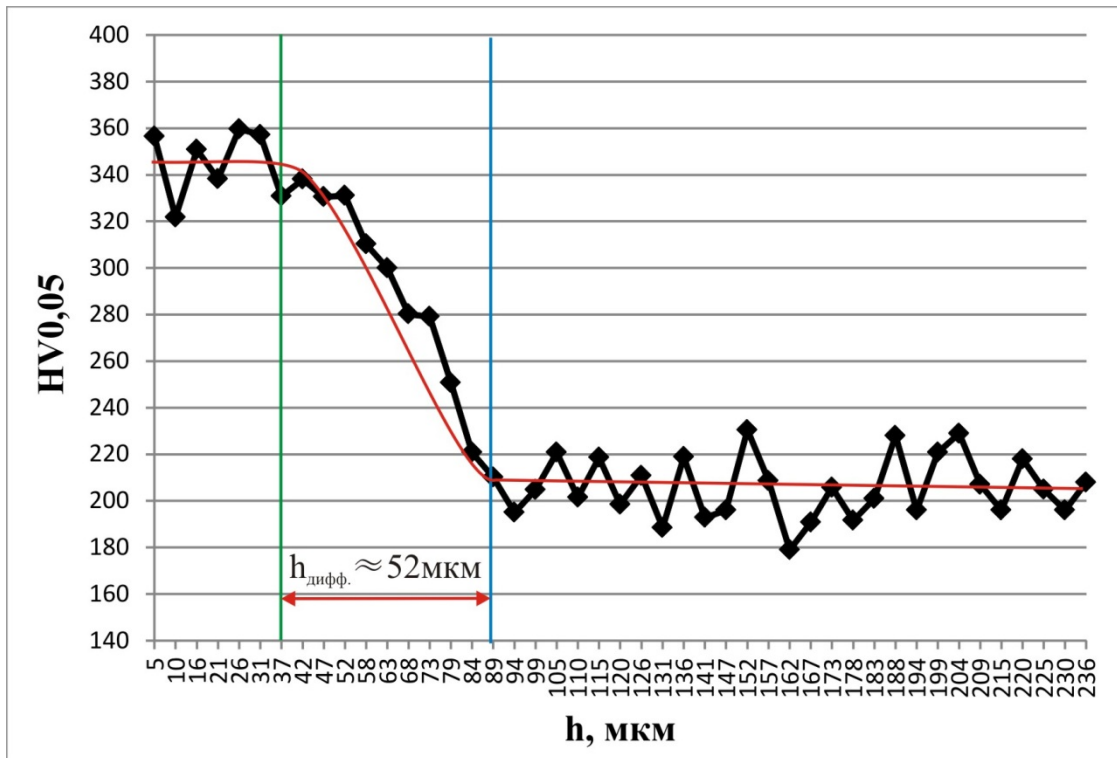


a)

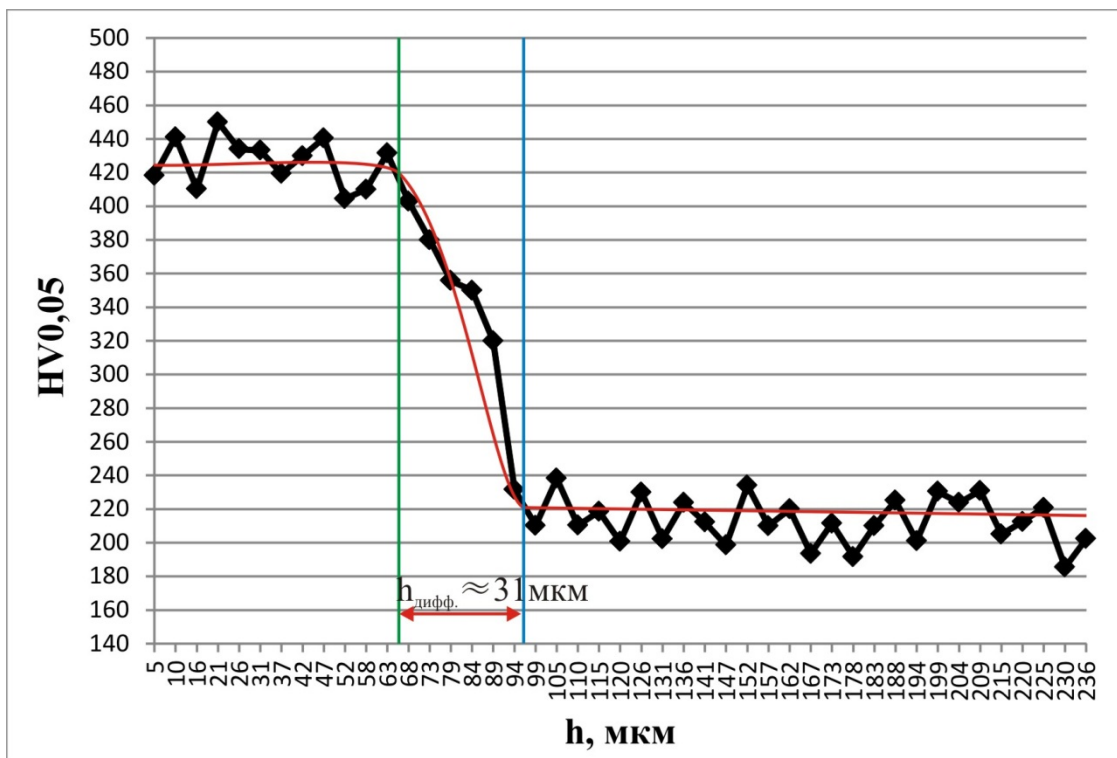


б)

Рисунок 4.3 – Распределение значений микротвердости по глубине образцов сплава Zr-2,5Nb после ТВО-2 (а) и ТВО-1 (б) и азотирования по режимам 580°С, 40 мин. (а) и 630°С, 60 мин. (б)



а)



б)

Рисунок 4.4 – Распределение значений микротвердости по глубине образцов сплава Zr-2,5Nb после ТВО-5 и азотирования по режимам 580°C, 40 мин. (а) и 630°C, 60 мин. (б)

большее количество частиц нитрида ZrN. Однако глубина диффузионной зоны азота, представляющей собой в основном твердый раствор азота в α -Zr, при температуре азотирования 630°C меньше, чем при 580°C. Это связано с тем что при повышении температуры азотирования увеличивается объемная доля стабильного нитрида в поверхностном слое, и большая часть ионов азота связывается в его кристаллической решетке, что и снижает долю азота в твердом растворе α -Zr. Эта закономерность особенно четко просматривается на образцах, подвергнутых предварительной ТВО-5 (см. рисунок 4.4).

Результаты исследований обобщены в таблице 4.1.

Максимальная микротвердость поверхностного слоя ($HV_{0,05} = 4120$ МПа) достигается на образцах, подвергнутых ТВО-5 и азотированию при 630°C. Также высокая поверхностная микротвердость достигается на образцах после ТВО-4 (по изотермическому режиму). Более высокая микротвердость при одинаковом режиме азотирования (580°C) достигается на образцах после ТВО-3 с введением 0,6 % водорода, чем на образцах после ТВО-2 с 0,4 % водорода (с одинаковыми режимами вакуумного отжига). Это связано, по-видимому, с формированием более мелкодисперсной структуры в образцах после ТВО-3 (см. рис. 3.23 *а, б*).

Суммарная глубина упрочненного слоя (с нитридом циркония и твердым раствором азота в α -Zr) при всех режимах ТВО и азотирования находится примерно на одном уровне, за исключением значений для образцов после ТВО-5 и азотирования при 580°C.

Азотирование образцов в исходном отожженном состоянии (без ТВО) дает минимальное значение поверхностной микротвердости и сравнительно небольшую глубину диффузионной зоны.

Сравнение параметров шероховатости образцов показывает, что после азотирования при температуре 580°C R_a практически не изменяется по сравнению с исходным значением, а в результате азотирования при 630°C незначительно возрастает.

Таблица 4.1 – Влияние ВИПА на структуру и свойства образцов сплава Zr-2,5Nb

| Режим ТВО | Режим ВИПА | HV0,05, МПа | Глубина диффузионной зоны азота, мкм | Суммарная глубина упрочненного слоя, мкм | Параметр шероховатости после ВИПА R _a , мкм |
|------------------------------|-----------------------------------|-------------|--------------------------------------|--|--|
| Исходное состояние (без ТВО) | T=580°C 15%-20мин 20%-20мин | 3040 | 34 | 77 | 0,07 |
| ТВО-1 | T=630°C 15%-20мин 20%-40мин | 3630 | 36 | 99 | 0,08 |
| ТВО-2 | T=580°C 15%-20мин 20%-20мин | 3400 | 42 | 96 | 0,06 |
| ТВО-3 | T=580°C 15%-20мин 20%-20мин | 3600 | 43 | 98 | 0,07 |
| ТВО-4 | T=630°C 15%-20мин 20%-40мин | 3930 | 39 | 99 | 0,07 |
| ТВО-5 | T=580° 15%-20мин 20%-20мин | 3380 | 52 | 89 | 0,06 |
| ТВО-5 | T=630°C 15%-20мин 20%-40мин | 4120 | 31 | 96 | 0,08 |

4.3 Влияние ВИПА на сопротивление сплава Zr-2,5Nb солевой коррозии

Как показал анализ литературных источников, основным требованием к материалам имплантатов является их биосовместимость, важными показателями которой являются коррозионная стойкость и токсичность продуктов коррозии.

Оксидная пленка, образующаяся на поверхности металла в контакте с биологической средой, препятствует выходу ионов компонентов из имплантата в окружающие ткани [126]. В результате этого имплантат, даже содержащий токсичные элементы, становится практически инертным по отношению к биологической среде. Поэтому при оценке биосовместимости материала большое значение имеет склонность к пассивации поверхности, т.е. способность к образованию защитной оксидной пленки, обеспечивающей высокую коррозионную стойкость.

Поэтому в настоящем разделе исследовалось влияние термоводородной обработки и вакуумного ионно-плазменного азотирования на коррозионные свойства циркониевого сплава Zr-2,5Nb по сравнению с титановым сплавом ВТ20.

Режимы ТВО и ВИПА образцов циркониевого сплава Zr-2,5Nb приведены в разделе 4.2.

ТВО и ВИПА образцов из титанового сплава проводили по режимам, приведенным в [110].

Исследования коррозионной стойкости проводили на образцах, механически отполированных до значений параметра шероховатости $R_a=0,06\pm 0,01$ мкм. После полировки образцы промывали специальным раствором в ультразвуковой ванне, высушивали и выдерживали в течение 2 суток для обеспечения одинаковых условий формирования защитной пленки на их поверхности.

Исследование коррозионной стойкости образцов проводили по методике, приведенной в главе 2.

Предварительную оценку коррозионной стойкости образцов осуществляли по характеру изменения их электродных потенциалов в процессе выдержки в растворе Рингера, а также по величине установившихся (стационарных) потенциалов ($E_{ст}$), характеризующих степень электрохимической активности материала образцов при отсутствии внешней поляризации. Для этого все образцы

перед началом поляризации выдерживали в растворе Рингера в течение 90–120 минут.

На первом этапе работы было изучено влияние различных режимов термоводородной обработки на коррозионную стойкость циркониевого сплава Zr-2,5Nb.

Как показали проведенные исследования (рисунок 4.5), хронограммы потенциалов образцов из циркониевого сплава Zr-2,5Nb не имеют принципиальных отличий от хронограмм образцов из титанового сплава BT20 [127]. На всех хронограммах электродный потенциал либо быстро устанавливается после погружения образцов в испытательный раствор, либо незначительно смещается в положительную сторону, что свидетельствует о пассивном состоянии материала.

Необходимо отметить, что электродные потенциалы образцов из циркониевого сплава в исходном состоянии и после ТВО значительно смещены в область отрицательных значений по сравнению с титановым сплавом. По-видимому, это связано с электрохимической неоднородностью оксидной пленки на поверхности образцов из циркониевого сплава, и, соответственно, меньшими защитными свойствами по сравнению с оксидной пленкой TiO_2 на поверхности титанового сплава [126]. Известно, что оксидная пленка на поверхности циркониевых сплавов, легированных ниобием, является гетерофазной и образована оксидом циркония ZrO_2 и оксидом ниобия Nb_2O_5 [8]. При образовании собственных оксидов легирующих элементов и циркония защитные свойства оксидной пленки могут ухудшаться [70].

Сравнение анодных поляризационных кривых образцов из циркониевого сплава Zr-2,5Nb в исходном состоянии и после ТВО с поляризационными кривыми, полученными для титанового сплава BT20, показало, что они имеют аналогичный характер (рисунок 4.6). На всех кривых образцов из сплава Zr-2,5Nb присутствует четко выраженная область пассивного состояния, плотность тока которого соизмерима с плотностью тока, полученной для образцов из титанового сплава.

В то же время необходимо отметить значительную разницу в протяженности пассивной области, полученной для разных образцов из сплава Zr-2,5Nb с исходной микроструктурой (см. рисунок 4.6), что свидетельствует о

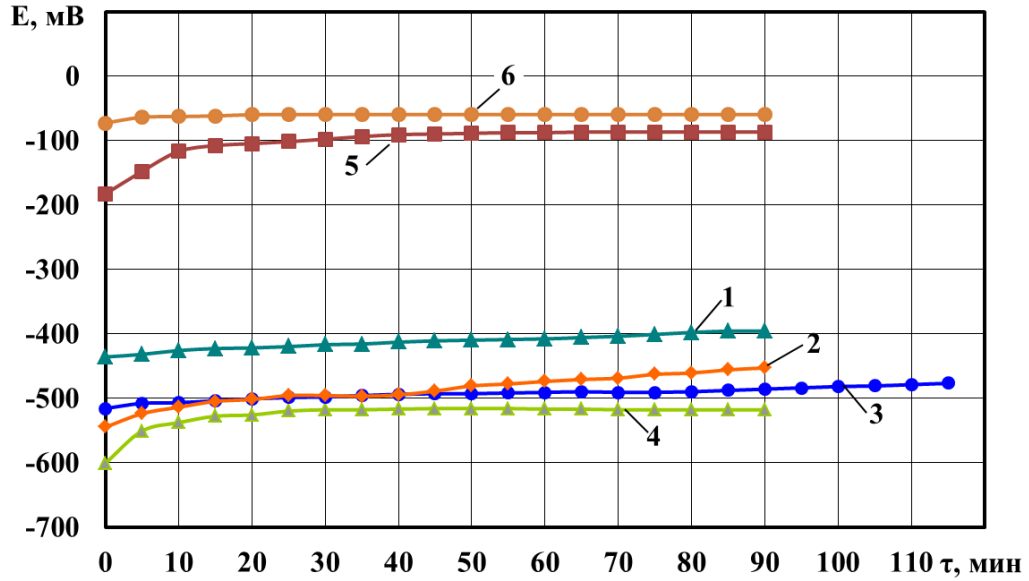


Рисунок 4.5 – Хронограммы изменения потенциала образцов из циркониевого сплава Zr-2,5Nb и титанового сплава VT20 в 0,9%-ном водном растворе NaCl: 1, 2 – Zr-2,5Nb в исходном состоянии; 3 – Zr-2,5Nb после ТВО-2; 4 – Zr-2,5Nb после ТВО-3; 5 – VT20 в исходном состоянии; 6 – VT20 после ТВО.

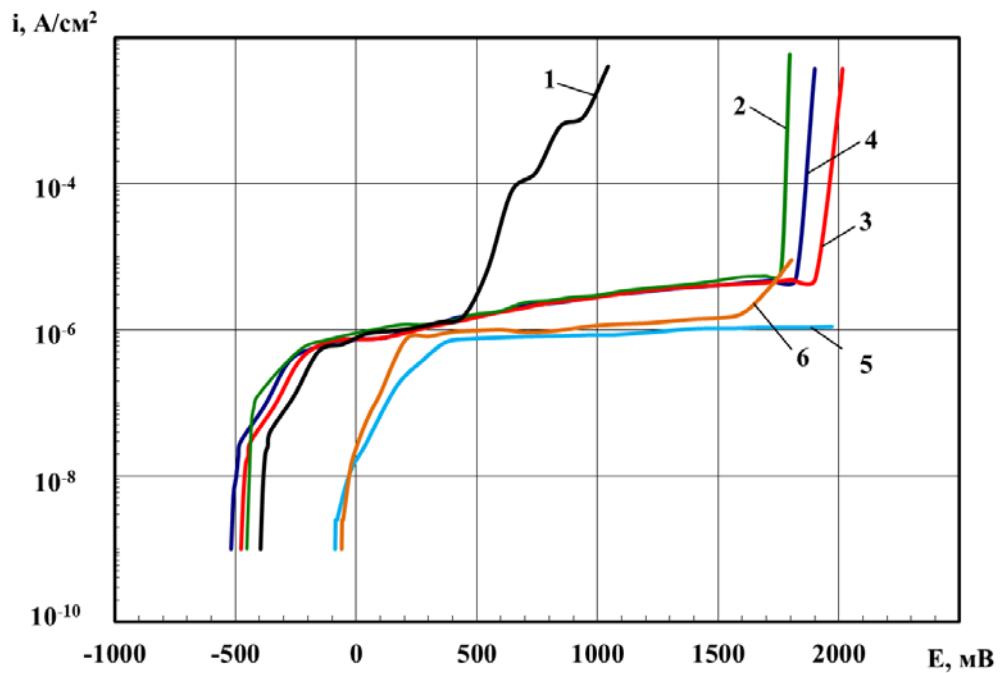


Рисунок 4.6 – Анодные поляризационные кривые образцов из циркониевого сплава Zr-2,5Nb и титанового сплава VT20 в 0,9%-ном водном растворе NaCl: 1, 2 – Zr-2,5Nb в исходном состоянии; 3 – Zr-2,5Nb после ТВО-2; 4 – Zr-2,5Nb после ТВО-3; 5 – VT20 в исходном состоянии; 6 – VT20 после ТВО.

нестабильности его коррозионных свойств и согласуется с данными отечественных и зарубежных исследований [20, 128, 129]. В них отмечается, что активирование поверхности циркония и его низколегированных сплавов в среде, содержащей ионы Cl^- , сопровождающееся локальным растворением защитного оксидного слоя, происходит при анодной поляризации в широкой области потенциалов (300 ÷ 1400 мВ).

Методом оптической микроскопии выявлены многочисленные локальные коррозионные повреждения поверхности исходного образца сплава Zr-2,5Nb, полученные при потенциале +440 мВ (рисунок 4.7 а). При потенциале +1697 мВ получено единичное повреждение меньшего размера (рисунок 4.7 б). Параметр шероховатости поверхности образцов R_a после испытаний не изменился.

Электрохимические характеристики образцов, полученные в результате испытаний, приведены в таблице 4.2.

Применение ТВО позволило стабилизировать коррозионные свойства образцов из циркониевого сплава Zr-2,5Nb и значительно повысить потенциал пробоя $E_{\text{по}}$. Выход из пассивного состояния наступал только при достижении больших положительных значений потенциалов (+1822 и +1903 мВ), что свидетельствует о высокой коррозионной стойкости сплава после ТВО (см. рисунок 4.6 и таблицу 4.2).

На поверхности образцов были выявлены единичные локальные коррозионные повреждения (см. рисунок 4.7 в, г). Шероховатость поверхности на неповрежденных участках образцов, подвергнутых ТВО, после коррозионных испытаний не изменилась.

Исследование поверхности образцов из титанового сплава ВТ20 в исходном состоянии и после ТВО показало отсутствие повреждений. Рост плотности тока на анодной поляризационной кривой титанового образца, подвергнутого ТВО, при достижении потенциала +1600 мВ обусловлен анодным процессом выделения кислорода (см. рисунок 4.6).

На следующем этапе было исследовано влияние вакуумного ионно-плазменного азотирования, проведенного после ТВО, на коррозионные свойства образцов из сплавов Zr-2,5Nb и ВТ20.

Таблица 4.2 - Результаты потенциодинамических испытаний образцов из сплава Zr-2,5Nb в 0,9% водном растворе NaCl

| Способы и режимы обработки образцов | Электрохимические характеристики образцов | | |
|-------------------------------------|---|---------------|--|
| | $E_{ст}$, мВ | $E_{по}$, мВ | $i_{пас}$, мкА/см ² |
| Исходное состояние (без ТВО) | -396 | +440 | $5,05 \cdot 10^{-7} \div 1,52 \cdot 10^{-6}$ |
| | -453 | +1697 | $5,88 \cdot 10^{-7} \div 5,88 \cdot 10^{-6}$ |
| ТВО-2 | -477 | +1903 | $6,48 \cdot 10^{-7} \div 5,00 \cdot 10^{-6}$ |
| ТВО-3 | -518 | +1822 | $3,7 \cdot 10^{-7} \div 5,00 \cdot 10^{-6}$ |
| ТВО-2+ ВИПА (580°C) | +210 | +750 | $5,56 \cdot 10^{-7} \div 6,94 \cdot 10^{-7}$ |
| ТВО-3+ ВИПА (580°C) | +212 | +550 | $3,95 \cdot 10^{-7} \div 5,26 \cdot 10^{-7}$ |
| ТВО-5+ ВИПА (580°C) | +208 | +880 | $3,87 \cdot 10^{-7} \div 7,1 \cdot 10^{-7}$ |
| ТВО-1+ ВИПА (630°C) | +197 | +937 | $3,75 \cdot 10^{-7} \div 1 \cdot 10^{-6}$ |
| ТВО-5+ ВИПА (630°C) | +212 | +675 | $5,21 \cdot 10^{-7} \div 7,29 \cdot 10^{-7}$ |
| ТВО-4+ ВИПА (630°C) | +230 | +1370 | $9,72 \cdot 10^{-7} \div 3,06 \cdot 10^{-6}$ |

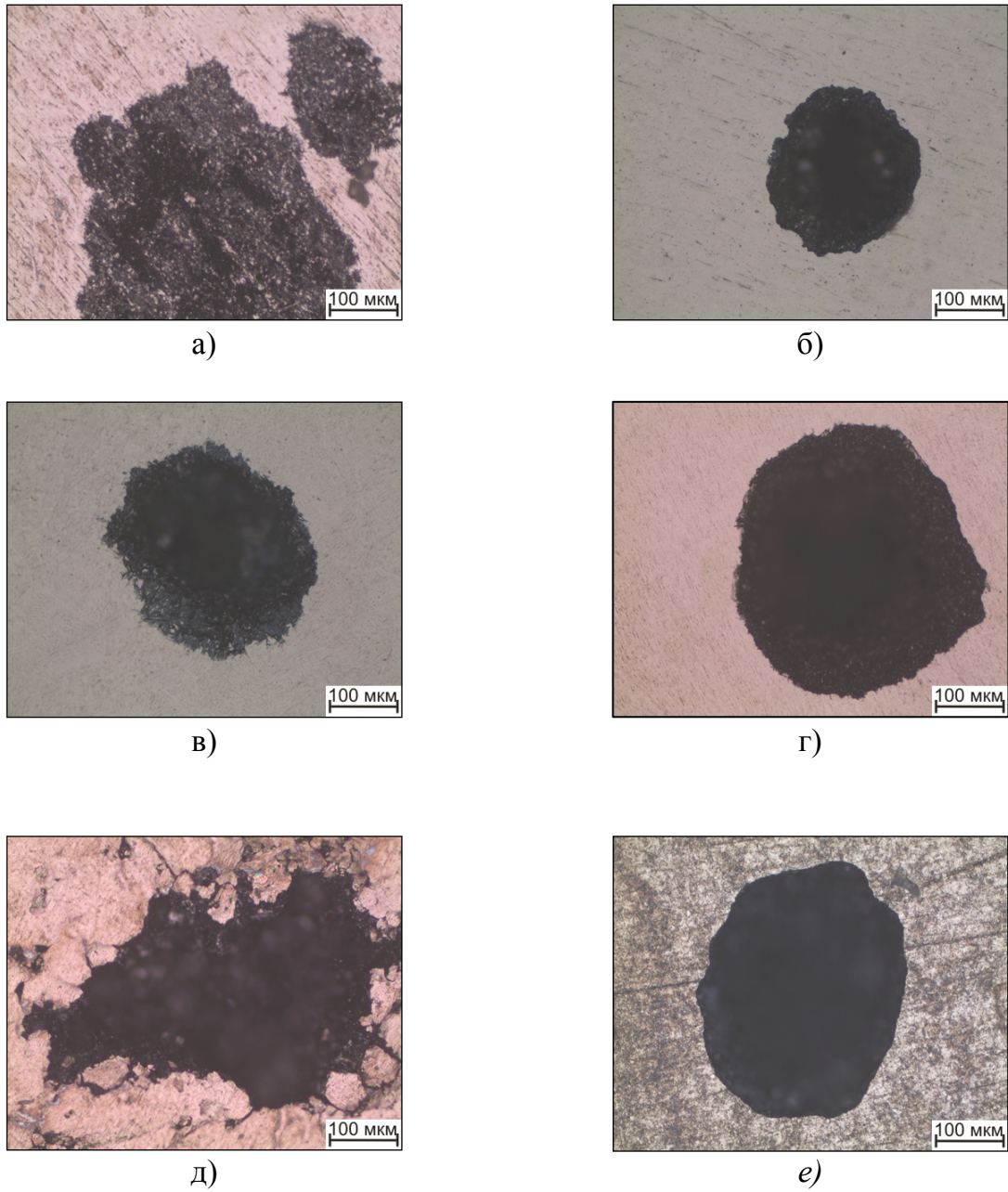


Рисунок 4.7 – Внешний вид поверхности образцов из сплава Zr-2,5Nb после коррозионных испытаний в 0,9% водном растворе NaCl:
a, б – исходное состояние; *в* – после ТВО-2; *г* – после ТВО-3; *д* - после ТВО-2 и ВИПА (580°C); *е* - после ТВО-4 и ВИПА (630°C).

Проведенные исследования показали, что применение ТВО и ВИПА приводит к смещению электродных потенциалов образцов из циркониевого сплава в положительную область (рисунок 4.8 и таблица 4.2) и значительному (почти на 700 мВ) увеличению их стационарных потенциалов за счет образования на поверхности азотированного слоя с нитридом циркония ZrN.

Вакуумное ионно-плазменное азотирование при температуре 580°C неоднозначно влияет на характеристики коррозионной стойкости сплава. Снижая плотность тока в пассивной области (рисунок 4.9 и таблица 4.2), ВИПА значительно (почти в 2,5 раза) уменьшает потенциал пробоя $E_{по}$ (рисунок 4.10). После испытаний на поверхности образцов обнаружены коррозионные повреждения (рисунок 4.7 *з*), при этом шероховатость поверхности (на неповрежденных участках) не изменилась.

На поляризационных кривых для всех образцов наблюдается снижение плотности тока в пассивной области почти в 2 раза по сравнению с незаазотированным состоянием, однако потенциалы пробоя образцов различаются в зависимости от режима ТВО, который применяли перед азотированием (см. рисунок 4.10).

Наиболее высокий потенциал пробоя $E_{по}$, составляющий +1370 мВ, получен для образца, обработанного по режиму ТВО-5. Самое низкое значение потенциала $E_{по}$ имеет образец, подвергнутый перед азотированием ТВО-4. После испытаний на поверхности некоторых образцов обнаружены коррозионные повреждения (см. рисунок 4.7 *е*), при этом изменения параметра шероховатости R_a не наблюдается.

Полученная разница в коррозионных свойствах образцов после разных режимов ТВО и азотирования при температуре 630°C, по-видимому, обусловлена различиями в толщине и однородности образующегося нитридного слоя ZrN. Поскольку коэффициент диффузии и растворимость азота в α - и β -фазах циркония различаются, процесс насыщения поверхности азотом и скорость формирования нитридного слоя носят неравномерный характер и в значительной степени определяются размером структурных составляющих.

Сравнение результатов исследований коррозионной стойкости образцов из циркониевого и титанового сплавов после ТВО и азотирования, показало, что для

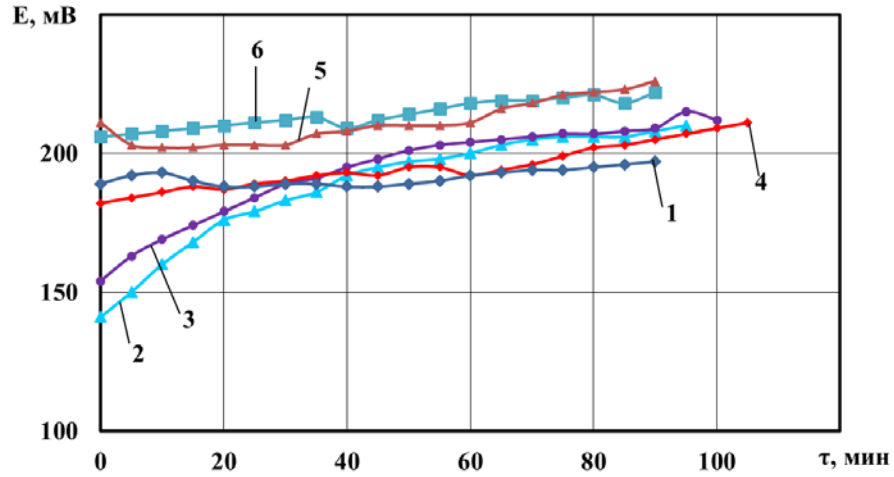


Рисунок 4.8 – Хронограммы изменения потенциала образцов из циркониевого сплава Zr-2,5Nb (1-5) и титанового сплава VT20 (6) после ТВО и ВИПА в 0,9%-ном водном растворе NaCl: 1 - ТВО-1 и ВИПА (630°C); 2 - ТВО-2 и ВИПА (580°C); 3 - ТВО-3 и ВИПА (580°C); 4 - после ТВО-4 и ВИПА (630°C); 5 - после ТВО-5 и ВИПА (630°C).

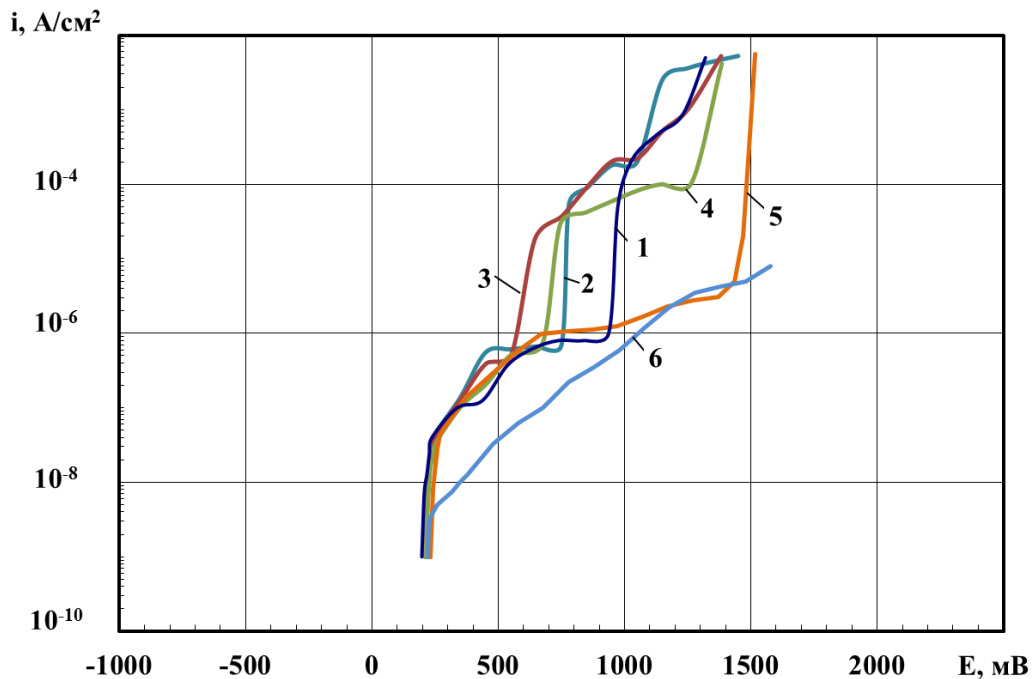


Рисунок 4.9 – Анодные поляризационные кривые образцов из циркониевого сплава Zr-2,5Nb (1-5) и титанового сплава VT20 (6) после ТВО и ВИПА в 0,9%-ном водном растворе NaCl: 1 - ТВО-1 и ВИПА (630°C); 2 - ТВО-2 и ВИПА (580°C); 3 - ТВО-3 и ВИПА (580°C); 4 - после ТВО-4 и ВИПА (630°C); 5 - после ТВО-5 и ВИПА (630°C).

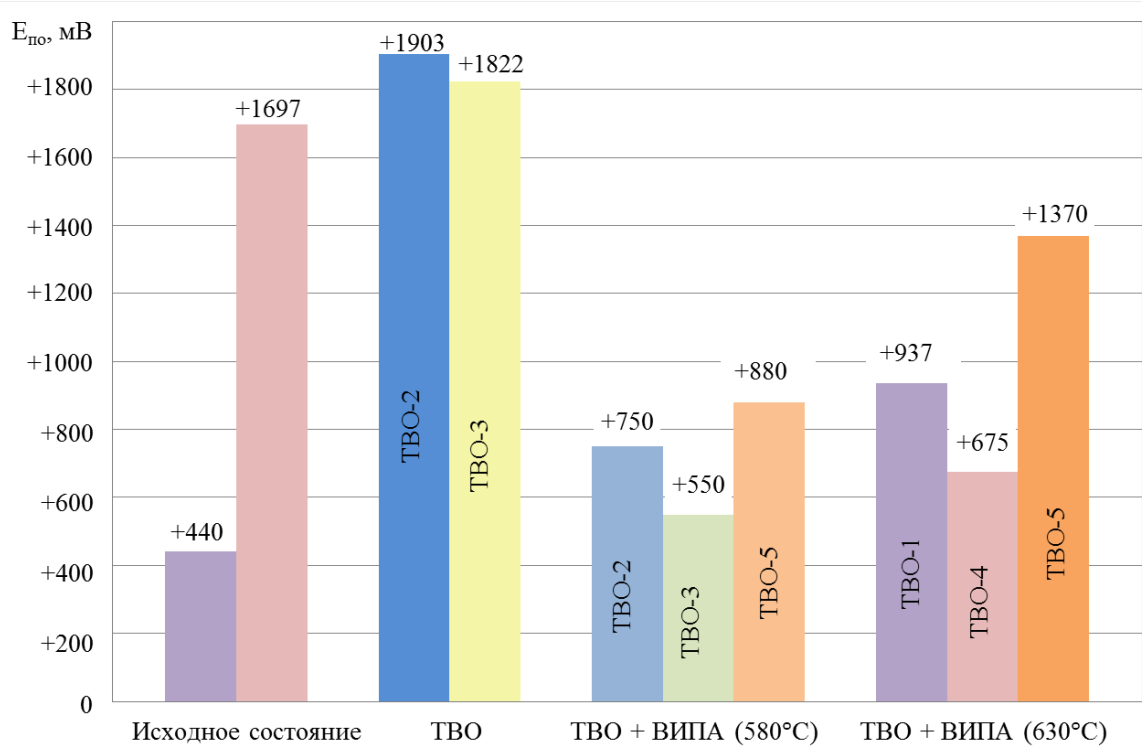


Рисунок 4.10 – Потенциалы пробоя $E_{по}$ образцов из сплава Zr-2,5Nb в исходном состоянии, после термоводородной обработки и вакуумного ионно-плазменного азотирования

циркониевого сплава характерна более высокая поляризуемость анодного процесса, о чем свидетельствует более пологий ход анодной поляризационной кривой. При этом плотность тока пассивной области имеет большую величину, чем у титанового сплава (см. рисунок 4.9).

Необходимо отметить, что для всех исследованных образцов сплава Zr-2,5Nb потенциал пробоя $E_{по}$ после применения ВИПА превышает максимальное значение потенциала (+450 ÷ +500 мВ), который может иметь место в организме человека [126].

Выводы по главе 4

1. Установлено, что повышение температуры ионно-вакуумного азотирования с 580 до 630°C сплава Zr-2,5Nb приводит к увеличению микротвердости поверхностного слоя и глубины упрочненного слоя, включающего нитрид циркония и твердый раствор азота в α -фазе, при этом глубина диффузионного слоя азота в α -фазе уменьшается.
2. Установлено, что максимальная микротвердость поверхностного слоя $HV_{0,05} = 4120$ МПа достигается после азотирования при 630°C образцов с глобулярной α -фазой. А максимальная глубина диффузионной зоны азота в α -фазе сплава с глобулярной структурой достигается после азотирования при 580°C (52 мкм).
3. Установлено, что применение ТВО позволяет устранить характерную для исходного состояния нестабильность коррозионных свойств образцов из циркониевого сплава Zr-2,5Nb и значительно повысить потенциал пробоя $E_{по}$ за счет формирования более однородной микроструктуры образцов, обеспечивающей образование на их поверхности после полировки более совершенной оксидной пленки.
4. Применение после ТВО вакуумного ионно-плазменного азотирования при температурах 580 и 630°C позволяет увеличить стационарные потенциалы $E_{ст}$ образцов, сместив их на 700 мВ в положительную область, а также снизить плотность тока в пассивной области почти в два раза.

5. Потенциалы пробоя $E_{\text{по}}$ образцов после применения ВИПА при температурах 580 и 630°C варьируются в интервале от +550 до +1370 мВ, что обусловлено разной толщиной и структурным совершенством образующегося слоя нитрида ZrN и зависит от структурного состояния образцов, полученного в результате ТВО.

Глава 5 Разработка и апробация комплексной технологии обработки шаровых головок эндопротезов тазобедренного сустава из сплава Zr-2,5Nb, включающей ТВО и ВИПА

5.1 Обоснование схемы и режимов комплексной технологии обработки головок из сплава Zr-2,5Nb

За основу разработки комплексной технологической схемы обработки опытных образцов головок бедренных компонентов эндопротезов тазобедренного сустава из сплава Zr-2,5Nb была взята технология изготовления головок \varnothing 28 мм из титанового сплава [130]. Опытные образцы головок изготавливались из того же полуфабриката, что и образцы для исследований (см. главу 2).

Последовательность и содержание технологических операций* приведены на рисунке 5.1. Изготовленные опытные образцы головок по геометрическим параметрам, чистоте поверхности и сферичности соответствовали стандартам серии ГОСТ ISO 7206. Это дало возможность проведения испытаний головок из исследованного циркониевого сплава на износостойкость и триботехнические параметры по ГОСТ 31621-2012 в паре с полимерным имитатором вертлужного компонента эндопротеза.

Выбор режимов ТВО и ВИПА был основан на анализе полученных в главах 3 и 4 результатов. При выборе сочетаний исследованных режимов ТВО и ВИПА учитывались следующие факторы, оказывающие влияние на эксплуатационные характеристики головок:

- тип и параметры структуры, сформированной ТВО;
- твердость заготовок после ТВО;
- уровень микротвердости поверхности и глубина диффузионной зоны азота после ВИПА;
- тенденция к возрастанию параметра R_a после ВИПА при 630°C;
- коррозионные свойства ($E_{по}$, плотность тока $i_{пас}$).

Кроме того, оценивалась продолжительность процесса ТВО, связанная с величиной концентрации вводимого водорода. Учитывая, что все полученные

* При изготовлении опытных образцов головок использовано оборудование ресурсного центра коллективного пользования «Авиационно-космические материалы и технологии» МАИ

Технологические операции



Рисунок 5.1 – Технологическая схема изготовления и контроля опытных образцов головок эндопротезов из сплава Zr-2,5Nb

после ВИПА значения $E_{\text{по}}$ превышают максимально возможный уровень коррозионной нагрузки в среде организма, предпочтительное значение при выборе режимов имели первые четыре фактора при возможно более высоком $E_{\text{по}}$ и малой $i_{\text{пас}}$.

С учетом этого были выбраны и реализованы при изготовлении опытных образцов головок следующие режимы комплексной обработки.

Режим 1: ТВО-3 с введением 0,6 % водорода, двухступенчатым вакуумным отжигом при температурах 550+750°C суммарной продолжительностью 6 часов, ВИПА при 580°C.

Режим 2: ТВО-5 с введением 0,8 % водорода, двухступенчатым вакуумным отжигом при температурах 550+700°C общей продолжительностью 6,5 часов, ВИПА при 580°C.

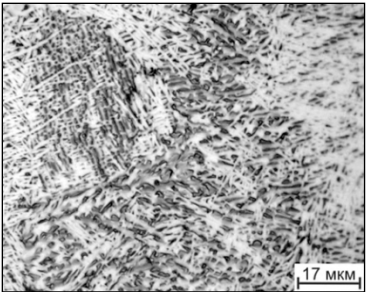
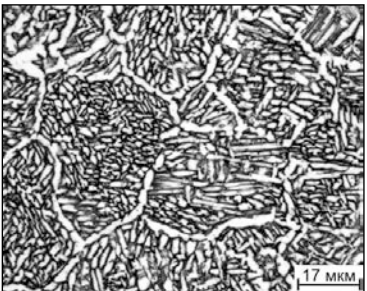
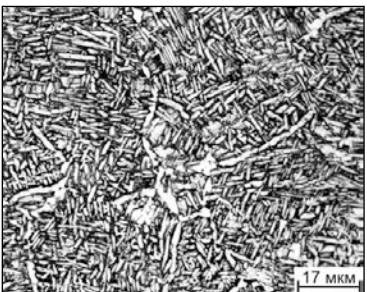
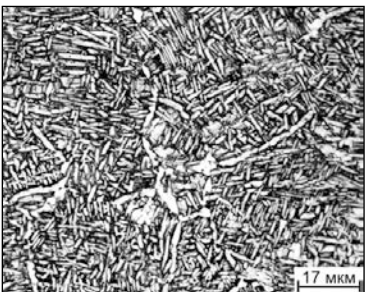
Режим 3: ТВО-5 с введением 0,8 % водорода, двухступенчатым вакуумным отжигом при температурах 550+700°C общей продолжительностью 6,5 часов, ВИПА при 630°C.

Режим 4: ТВО-4 с введением 0,4 % водорода и изотермическим циклом гидрирование-дегидрирование продолжительностью 8 часов, ВИПА при 630°C.

Сочетание перечисленных выше факторов, величины которых были установлены в главах 3 и 4 на образцах, обобщено в таблице 5.1.

С использованием этих режимов было изготовлено 4 опытных образца головок. Кроме того, для определения вклада ТВО в эффективность комплексной технологии обработки, была изготовлена головка без применения ТВО, подвергнутая ВИПА при 580°C. Учитывая тенденцию к возрастанию параметра шероховатости в результате ВИПА при 630°C, полировка заготовок головок проводилась до $R_a=0,03 - 0,04$ мкм, т.к. стандарт ГОСТ ISO 7206-2 ограничивает этот параметр в готовом изделии величиной 0,05 мкм. Все образцы головок, изготовленные с применением указанных режимов, удовлетворяли условию $R_a \leq 0,05$ мкм после азотирования.

Таблица 5.1 – Структура и свойства образцов сплава Zr-2,5Nb (по результатам, представленным в главах 3 и 4), выбранные для формирования и апробации режимов комплексной обработки головок

| Режим | ТВО; время В.О. | Температура ВИПА, °С | Структура и свойства исследовательских образцов | | | | | |
|-------|--------------------|-------------------------|--|---------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|---|---|
| | | | Структура после ТВО | Твердость после ТВО, ед. HRB | HV0,05 после ВИПА, МПа | Глубина диффузионной зоны, мкм | R _a , после ВИПА, мкм | E _{по} после ВИПА, мВ |
| 1 | ТВО-3; 6 ч. | 580 |  | 97 | 3600 | 43 | 0,07 | +550 |
| 2 | ТВО-5; 6,5 ч. | 580 |  | 79 | 3380 | 52 | 0,06 | +880 |
| 3 | ТВО-5; 6,5 ч. | 630 |  | 79 | 4120 | 31 | 0,08 | +1370 |
| 4 | ТВО-4; 8 ч. | 630 |  | 93 | 3930 | 39 | 0,07 | +675 |

5.2 Влияние комплексной технологии обработки на микротвердость и эксплуатационные характеристики головок из сплава Zr-2,5Nb

После обработки головок по выбранным режимам были исследованы их структура, микротвердость, а также проведены испытания на износостойкость и определены триботехнические параметры пары трения по ГОСТ 31621-2012 в паре с имитатором вертлужного компонента (чаши) эндопротеза, изготовленным из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) марки Хирулен 1020EX (ГОСТ Р ИСО 5834-2-2014).

Структура всех головок, сформировавшаяся в результате ТВО, соответствовала структуре образцов, приведенной в таблице 5.1, по морфологии и размерам α -частиц, а также по степени однородности.

Микротвердость HV_{0,05} головок после азотирования была ниже на 150-300 МПа, чем у образцов, обработанных по тем же режимам ТВО и ВИПА (см. таблицу 5.1), и составляла от 3250 до 3890 МПа после обработки по режимам 1, 2 и 3, 4, соответственно (таблица 5.2).

Таблица 5.2 – Результаты испытаний головок из сплава Zr-2,5Nb по стандарту ГОСТ 31621-2012

| Режим обработки ТВО+ВИПА | М _{кр} , Н·м | V _{Мкр} ·10 ³ , Н·м/сек | R _a , мкм | | HV _{0,05} , МПа |
|-------------------------------|---|--|----------------------|--------------------|-----------------------------|
| | Значение по ГОСТ 31621-2012 M _{кр} ≤ 1,5Н·м | | до испытания | после испытания | |
| 1 | 1,33 | 0,5 | 0,03 | 0,03 | 3380 |
| 2 | 1,32 | 0,6 | 0,04 | 0,04 | 3250 |
| 3 | 1,45 | 0,9 | 0,03 | 0,05 | 3890 |
| 4 | 1,35 | 0,8 | 0,04 | 0,05 | 3740 |
| Без ТВО, ВИПА при 580°С | 2,03 | 3* | 0,04 | 0,04 | 3010 |

* – в интервале 200-300 секунд

Это может быть связано с различными геометрическими и физическими условиями формирования азотированного слоя на поверхности плоских исследовательских образцов и торцевой плоской поверхности головок, на которой измерялась микротвердость. Следует отметить, что эта поверхность головок является «нерабочей», т.е. не подвергается трению при технических испытаниях и эксплуатации. С другой стороны, именно на этой поверхности измеряется микротвердость при приемосдаточных испытаниях серийных головок.

Испытания головок проведены на универсальной испытательной машине LFM 50kN №1631, фирмы «Walter+Bai AG» (Швейцария), в испытательном центре ФГБУ «Национальный медицинский исследовательский центр травматологии и ортопедии имени Н.Н. Приорова». Схема испытаний приведена на рисунке 5.2, внешний вид головок и имитаторов чаш в испытательной оснастке до и после проведения испытаний – на рисунке 5.3. Силовые и временные условия испытаний описаны в главе 2.

Визуальный осмотр всех испытанных головок и сферической впадины имитаторов чаш показал, что видимые следы износа и повреждений на них отсутствуют. Рабочая поверхность имитаторов чаш после испытаний – более гладкая и блестящая, чем до испытаний, вследствие естественного выглаживания и устранения неизбежных при изготовлении локальных микродефектов. При небольшом увеличении бинокулярного оптического микроскопа на поверхности головок наблюдались концентрические следы наволакивания частиц полиэтилена, как результат приработки пары трения. Эти следы легко удалялись протиркой тампоном из мягкой ткани, смоченным в этиловом спирте. После этой процедуры зеркальный внешний вид головок полностью восстановился (рисунок 5.4).

Хронограммы изменения крутящего момента ($M_{кр}$) в процессе испытаний приведены на рисунках 5.5 и 5.6, средние значения $M_{кр}$ – в таблице 5.2. Также в таблице 5.2 приведены результаты измерений параметра шероховатости головок, проведенных на рабочей (подвергавшейся трению) поверхности головок после испытаний. Анализ результатов испытаний позволяет сделать следующие выводы.

Все хронограммы для головок, обработанных по режимам 1 – 4 (см. таблицу 5.1), имеют подобный характер. Начальный криволинейный участок с

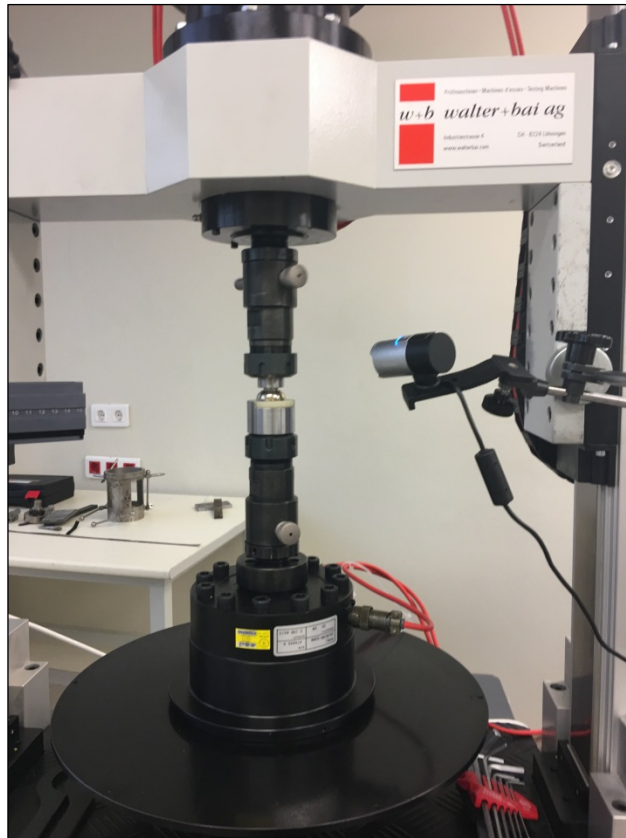
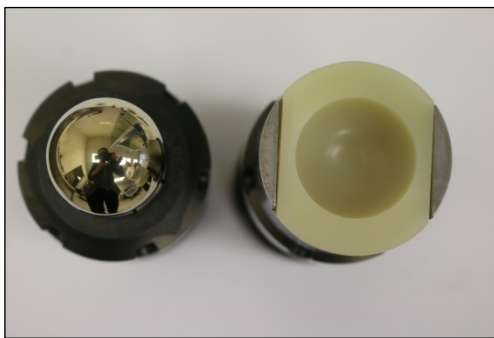
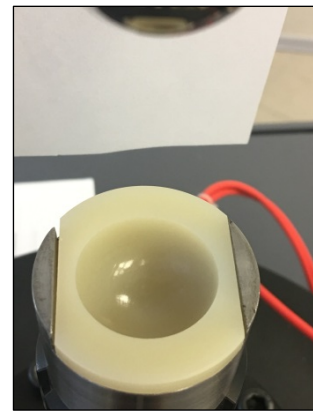


Рисунок 5.2 – Схема испытаний



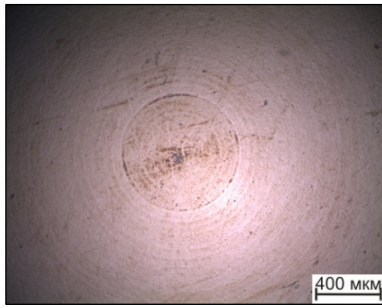
а)



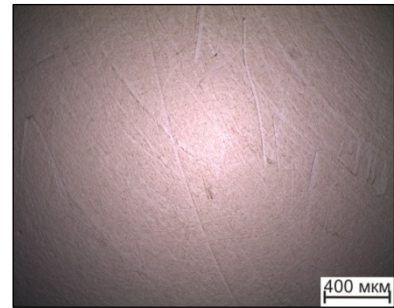
б)



Рисунок 5.3 – Внешний вид головки и имитатора чаши в испытательной оснастке до (а) и после (б) проведения триботехнических испытаний

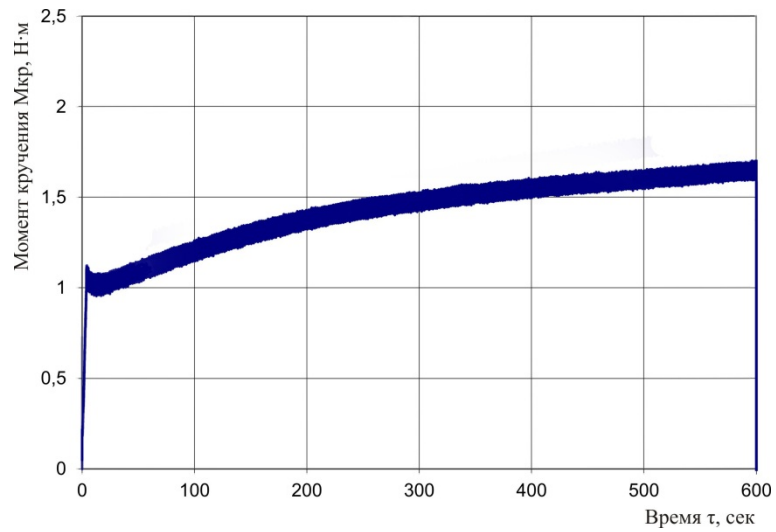


а)

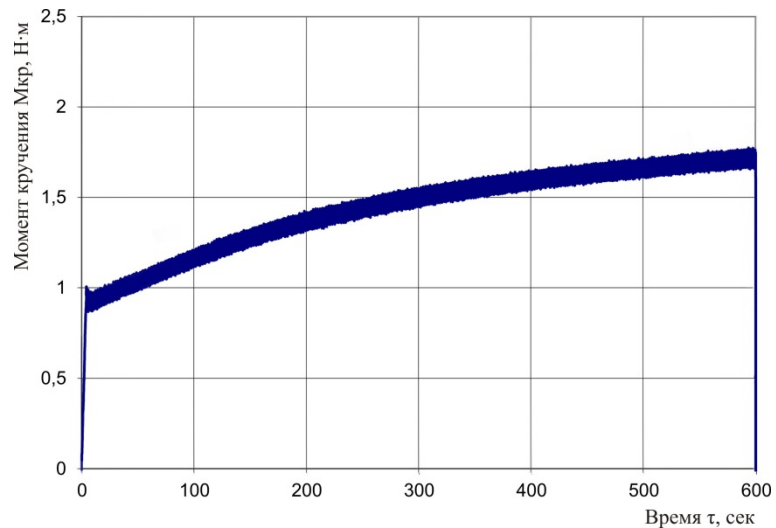


б)

Рисунок 5.4 – Поверхность испытанной головки до (а) и после (б) протирки
ЭТИЛОВЫМ СПИРТОМ

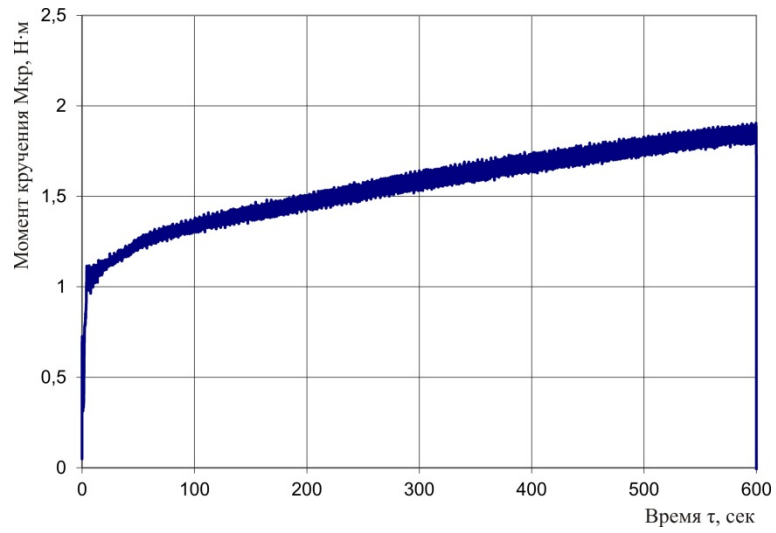


а)

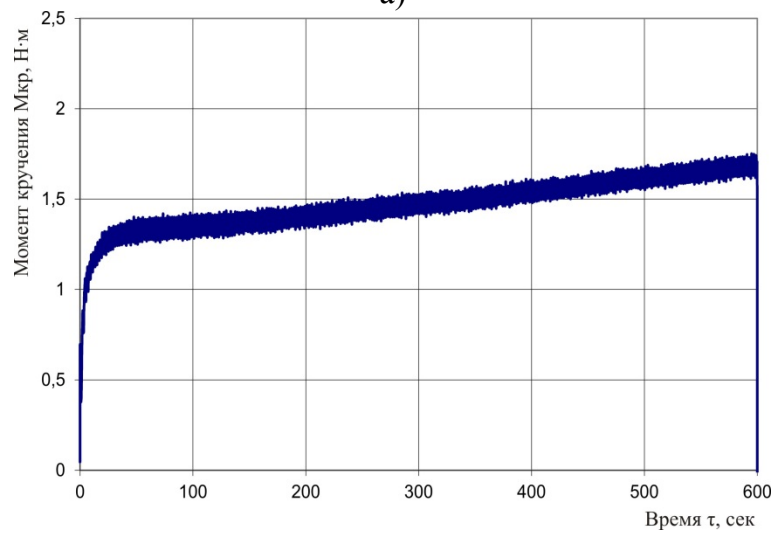


б)

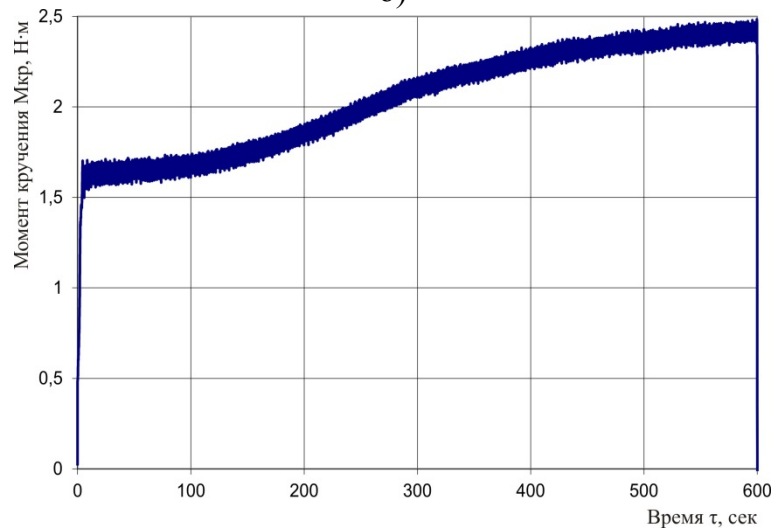
Рисунок 5.5 – Хронограммы изменения крутящего момента (в парах трения с имитатором чаши из СВМПЭ) головок из сплава Zr-2,5Nb, обработанных по режимам 1 (а) и 2 (б)



а)



б)



в)

Рисунок 5.6 – Хронограммы изменения крутящего момента (в парах трения с имитатором чаши из СВМПЭ) головок из сплава Zr-2,5Nb, обработанных по режимам 3 (а), 4 (б) и по режиму без ТВО с ВИПА при 580°C (в)

уменьшающейся скоростью роста $M_{кр}$ сменяется квазилинейной зависимостью $M_{кр}$ (τ), начинающейся после 300 секунд испытаний для головок, обработанных по режимам 1 и 2, и после 150 и 50 секунд – для режимом 3 и 4, соответственно. Таким образом, обработка головок на наибольшую микротвердость (ВИПА при 630°C) максимально укорачивает период приработки пары трения, независимо от режима ТВО. С другой стороны, скорость роста $M_{кр}$ на квазилинейном участке кривых ($V_{M_{кр}}$) для режимов 1 и 2 (ВИПА при 580°C) несколько ниже, чем для режимов 3 и 4 (см. таблицу 5.2).

Однако в целом все разработанные и опробованные режимы комплексной обработки головок обеспечивают их соответствие требованию стандарта ($M_{кр} \leq 1,5 \text{ Н}\cdot\text{м}$). Минимальное значение $M_{кр}$ показали головки, обработанные по режимам 1 и 2 (ТВО-3 с введением 0,6 % водорода, двухступенчатым вакуумным отжигом при температурах 550+750°C; 6 ч, ВИПА при 580°C и ТВО-5 с введением 0,8 % водорода, двухступенчатым вакуумным отжигом при температурах 550+700°C; 6,5 ч, ВИПА при 580°C, соответственно).

Испытания головки, не подвергавшейся ТВО, показали, что хронограмма $M_{кр}$ имеет более сложный характер с резким увеличением $M_{кр}$ в интервале испытаний (от 150 до 300 секунд). Скорость роста крутящего момента на этом временном отрезке в 3 – 6 раз выше, чем на линейных участках хронограмм для головок, обработанных по режимам 1 – 4 (см. таблицу 5.2 и рисунок 5.6). Значение $M_{кр}$ превысило максимально допустимый уровень (см. таблицу 5.2).

Суммируя полученные результаты, можно заключить следующее. Требуемые стандартом износостойкость и величина крутящего момента в целом определяются суммарной глубиной упрочненного поверхностного слоя – зоны нитридов и диффузионной зоны твердого раствора азота в $\alpha\text{-Zr}$. При этом предпочтительным является сочетание максимальной глубины диффузионной зоны и достаточного уровня микротвердости поверхности, который можно оценить значением $HV_{0,05} = 3250 \text{ МПа}$. Такое сочетание обеспечивается наличием однородной мелкопластинчатой или глобулярной структуры головок, сформированной ТВО-3 или 5, и азотированием при температуре 580°C (режимы 1 и 2 в таблице 5.1). Кроме того, эти режимы предпочтительны с точки зрения

отсутствия тенденции к росту шероховатости R_a в процессе ВИПА, а также меньшей длительности ТВО.

Выводы по главе 5

1. Разработаны схемы и режимы комплексной технологии обработки головок эндопротезов тазобедренного сустава из сплава Zr-2,5Nb, включающей ТВО и ВИПА. Изготовлены опытные образцы головок, удовлетворяющие установленным требованиям по геометрическим параметрам, шероховатости поверхности и микротвердости.
2. Проведенные триботехнические испытания показали, что все разработанные режимы комплексной обработки головок обеспечивают их соответствие требованиям стандарта ГОСТ 31621-2012 по износостойкости и крутящему моменту в искусственном суставе. Показано, что наилучшее сочетание триботехнических характеристик обеспечивают режимы ТВО, формирующие однородную структуру с глобулярной (1 – 3 мкм) или тонкопластинчатой (толщина пластин 0,5 – 1,5 мкм, длина 2 – 8 мкм) α -фазой, в сочетании с ВИПА при температуре 580°C. Эти режимы обеспечивают максимальную глубину диффузионной зоны азота в α -Zr и достаточную (≥ 3250 МПа) микротвердость поверхности.
3. Результаты работы использованы ЗАО «Имплант МТ» для разработки технологий производства компонентов эндопротезов крупных суставов, что подтверждено Актом использования, приведенном в Приложении к диссертации.

Выводы по работе

1. Методами металлографического, рентгеноструктурного анализов и дифференциальной сканирующей калориметрии исследованы закономерности фазовых превращений и структурообразования в сплаве Zr-2,5Nb при легировании водородом. Построена температурно-концентрационная диаграмма фазового состава сплава в интервалах концентрации водорода от 0 до 0,8 % и температуры до 900°C. Показано, что повышение концентрации водорода до 0,4 масс. % снижает температуру $\beta/\alpha+\beta$ -перехода с 840 до ~ 600°C, а последующий рост содержания водорода до 0,8 масс. % расширяет область стабильности гидридной фазы с 550 до 750°C.
2. Определено влияние водорода на объемные эффекты фазовых $\alpha\leftrightarrow\beta$ – превращений в циркониевом сплаве Zr-2,5Nb. Установлено, что тенденция к уменьшению объемных эффектов $\beta\leftrightarrow\alpha$ – превращений с ростом содержания водорода (до 0,2 %) определяет возможность получения $\alpha+\beta$ – структуры с глобулярной или близкой к глобулярной α -фазой.
3. Установлено, что в результате ТВО с введением 0,2; 0,6 и 0,4 % водорода и вакуумного отжига при 800°C, 550+750°C и 600+650°C, соответственно, в сплаве Zr-2,5Nb формируется достаточно однородная мелкопластинчатая структура без α -оторочки, обеспечивающая увеличение твердости на 14-26 % по сравнению с исходным состоянием. Режимы ТВО с введением 0,3 и 0,8 % водорода и вакуумного отжига при 750°C и 550+700°C, соответственно, обеспечивают наибольшую степень глобуляризации структурных составляющих α -фазы, практически не изменяя твердость по сравнению с исходными образцами.
4. Установлено, что повышение температуры ионно-вакуумного азотирования с 580 до 630°C сплава Zr-2,5Nb приводит к увеличению микротвердости поверхностного слоя и глубины упрочненного слоя, включающего нитрид циркония и твердый раствор азота в α -фазе, при этом глубина диффузионного слоя азота в α -фазе уменьшается.

5. Установлено, что максимальная микротвердость поверхностного слоя $HV_{0,05} = 4120$ МПа достигается после азотирования при 630°C образцов с глобулярной α -фазой. А максимальная глубина диффузионной зоны азота в α -фазе сплава с глобулярной структурой достигается после азотирования при 580°C (52 мкм).
6. Установлено, что применение ТВО позволяет устранить характерную для исходного состояния нестабильность коррозионных свойств образцов из циркониевого сплава Zr-2,5Nb и значительно повысить потенциал пробоя $E_{\text{по}}$ за счет формирования более однородной микроструктуры образцов, обеспечивающей образование на их поверхности после полировки более совершенной оксидной пленки.
7. Применение после ТВО вакуумного ионно-плазменного азотирования при температурах 580 и 630°C позволяет увеличить стационарные потенциалы $E_{\text{ст}}$ образцов, сместив их на 700 мВ в положительную область, а также снизить плотность тока в пассивной области почти в два раза.
8. Потенциалы пробоя $E_{\text{по}}$ образцов после применения ВИПА при температурах 580 и 630°C варьируются в интервале от +550 до +1370 мВ, что обусловлено разной толщиной и структурным совершенством образующегося слоя нитрида ZrN и зависит от структурного состояния образцов, полученного в результате ТВО.
9. Разработаны схемы и режимы комплексной технологии обработки головок эндопротезов тазобедренного сустава из сплава Zr-2,5Nb , включающей ТВО и ВИПА. Изготовлены опытные образцы головок, удовлетворяющие установленным требованиям по геометрическим параметрам, шероховатости поверхности и микротвердости.
10. Проведенные триботехнические испытания показали, что все разработанные режимы комплексной обработки головок обеспечивают их соответствие требованиям стандарта ГОСТ 31621-2012 по износостойкости и крутящему моменту в искусственном суставе. Показано, что наилучшее сочетание триботехнических характеристик обеспечивают режимы ТВО, формирующие однородную структуру с глобулярной (1 – 3 мкм) или тонкопластинчатой (толщина пластин 0,5 – 1,5 мкм, длина 2 – 8 мкм) α -

фазой, в сочетании с ВИПА при температуре 580°C. Эти режимы обеспечивают максимальную глубину диффузионной зоны азота в α -Zr и достаточную (≥ 3250 МПа) микротвердость поверхности.

11. Результаты работы использованы ЗАО «Имплант МТ» для разработки технологий производства компонентов эндопротезов крупных суставов, что подтверждено Актом использования, приведенном в Приложении к диссертации.

Список литературы

1. Kunčická, L. Advances in Metals and Alloys for Joint Replacement / L. Kunčická, R. Kocich, T.C. Lowe // *Progress in Materials Science*. – 2017. – V. 88. – pp. 232–280.
2. Chen, Q. Metallic implant biomaterials / Q. Chen, G.A. Thouas // *Materials Science and Engineering R*. – 2015. – V. 87. – pp. 1 – 57.
3. Mantripragada, V. P. An overview of recent advances in designing orthopedic and craniofacial implants / V.P. Mantripragada, B. Lecka-Czernik, N.A. Ebraheim, A.C. Jayasuriya // *Journal of Biomedical Materials Research*. – 2013. – V. 101 (11) – pp. 3349–3364.
4. Niinomi, M. Advances in Metallic Biomaterials: Tissues, Materials and Biological Reactions / M. Niinomi, T. Narushima, M. Nakai. – Berlin; Heidelberg; New York: Springer, 2015. –V. 3. – 348 p.
5. Савич, В.В. Современные материалы хирургических имплантатов и инструментов / В.В. Савич, М.Г Киселев, А.И. Воронович. – 2-ое изд. перераб. и доп. – Минск: ООО «ДокторДизайн», 2004. – 104 с.
6. Soumya, N. Fundamentals of Medical Implant Materials / N. Soumya, R. Banerjee // *ASM Handbook, Materials for Medical Devices*. – ASM International, 2012. – V. 23. – pp. 6 – 17.
7. Narayan, R. Biomedical Materials / Roger Narayan. – US: Springer, 2009. – 566 p.
8. Калинин, Б.А. Физическое материаловедение / Б.А. Калинин, П.А. Платонов, И.И. Чернов, Я.И. Штромбах. – М.: МИФИ, 2008. – т. 6, часть 1. – 672 с.
9. Ильин, А.А. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства. Справочник / А.А. Ильин, Б.А. Колачёв, И.С. Полькин. – М.: ВИЛС – МАТИ, 2009. – 520 с.
10. Nomura, N. Effects of Phase Constitution of Zr-Nb Alloys on Their Magnetic Susceptibilities / N. Nomura, Y. Tanaka, Suyalatu, R. Kondo, H. Doi, Y. Tsutsumi and T. Hanawa // *Materials Transactions*. – 2009. – V. 50, No. 10. – pp. 2466–2472.
11. Suyalatu Effects of phase constitution on magnetic susceptibility and mechanical properties of Zr-rich Zr–Mo alloys / Suyalatu, R. Kondo, Y. Tsutsumi, H. Doi, N. Nomura, T. Hanawa // *Acta Biomaterialia* . – 2011. – V.7. – pp. 4259–4266.

12. Ночовная, Н. А. Металлические материалы для эндопротезирования / Н. Ночовная, Е. Черемушникова, В. Анташев; Под. общ. ред. академика РАН Е.Н. Каблова. – М.: ВИАМ, 2014. – 72 с.
13. Simon, W. MR-guided percutaneous angioplasty: assessment of tracking safety, catheter handling and functionality / W. Simon, L.D. Charles, P. Thomas, E.M. Stephan, H. Eugen, F.D. Jörg. // *Cardiovasc Intervent Radiol.* – 1998. – V. 21. – pp. 404–410.
14. New, P.F. Rosen RB, Brady JT, Buonanno SF, Kistler JP, Burt CT, et al. Potential hazards and artifacts of ferromagnetic and nonferromagnetic surgical and dental materials and devices in nuclear magnetic resonance imaging / P.F. New, B.R. Rosen, T.J. Brady, F.S. Buonanno, J.P. Kistler, C.T. Burt, W.S. Hinshaw, J.H. Newhouse, G.M. Pohost, J.M. Taveras // *Radiology.* – 1983. – V.147. – pp. 139–148.
15. Matsuura, H. Quantitative analysis of magnetic resonance imaging susceptibility artifacts caused by neurosurgical biomaterials: comparison of 0.5, 1.5, and 3.0 tesla magnetic fields / H. Matsuura, T. Inoue, K. Ogasawara, M. Sasaki, H. Konno, Y. Kuzu, et al. // *Neuro Med Chir.* – 2005. – V. 45. – pp. 395–399.
16. Bui, M.F. Volterra series modelling and compensation of non-linear distortions caused by susceptibility difference artefacts related to the presence of ferromagnetic implants in magnetic resonance imaging / M.F. Bui, J. Li, K. Bott, P.M. Mintchev // *Med Eng Phys.* – 2001. – V.23. – pp. 207–215.
17. Ernstberger, T. Artifacts in spine magnetic resonance imaging due to different intervertebral test spacers: an in vitro evaluation of magnesium versus titanium and carbon-fiber-reinforced polymers as biomaterials / T. Ernstberger, G. Buchhorn, G. Heidrich // *Neuroradiology.* – 2008. – V.51. – pp. 525–529.
18. Zhou, F.Y. Screening on binary Zr–1X (X = Ti, Nb, Mo, Cu, Au, Pd, Ag, Ru, Hf and Bi) alloys with good in vitro cytocompatibility and magnetic resonance imaging compatibility / F.Y. Zhou, K.J. Qiu, H.F. Li, T. Huang, B.L. Wang, L. Li, Y.F. Zheng // *Acta Biomaterialia.* – 2013. – V.9 (12). – pp. 9578–9587.
19. Kondo, R. Microstructure and mechanical properties of as-cast Zr–Nb alloys / R. Kondo, N. Nomura, Suyalatu, Y. Tsutsumi, H. Doi, T. Hanawa // *Acta Biomaterialia.* – 2011. – V.7. – pp. 4278–4284.

20. Zhou, F.Y. A Comparative in vitro Study on Biomedical Zr-2.5X (X = Nb, Sn) Alloys / F.Y. Zhou, K.J. Qiu, D. Bian, Y.F. Zheng, J.P. Lin // *J. Mater. Sci. Technol.* – 2014. – V.30 (4). – pp. 299–306.
21. Вильямс, Д.Ф. Имплантаты в хирургии / Д.Ф. Вильямс, Р. Роуф: Пер. с англ. – М.: Медицина, 1978. – 552 с.
22. Ильин, А.А. Применение материалов на основе титана и его сплавов для изготовления медицинских имплантатов / А.А. Ильин, С.В. Скворцова, А.М. Мамонов, В.Н. Карпов // *Металлы.* – 2002. – № 3. – с. 97–104.
23. Коллеров, М.Ю. Проблемы и перспективы применения титановых сплавов в медицине / М.Ю. Коллеров, В.С. Спектор, А.М. Мамонов, С.В. Скворцова, Д.Е. Гусев, Г.В. Гуртовая // *Титан.* – 2015. – №2. – с.42–53.
24. Oron, U. Corrosion in metal implants embedded in various locations of the body in rats / Oron U, Alter A. // *Clin Orthop Relat Res.* – 1984. – 185. – pp. 295–300.
25. Hierholzer, S. Increased corrosion of stainless steel implants in infected plated fractures / Hierholzer S, Hierholzer G, Sauer KH, Paterson RS // *Arch Orthop Trauma Surg.* – 1984. – 102(3). – pp. 198–200.
26. Manivasagam, G. Biomedical Implants: Corrosion and its Prevention - A Review / G. Manivasagam, D. Dhinasekaran and A. Rajamanickam // *Recent Patents on Corrosion Science.* – 2010. – V. 2. – pp. 40–54.
27. Uo, M. Tissue reaction around metal implants observed by X-ray scanning analytical microscopy / M. Uo, F. Watari, A. Yokoyama, H. Matsuno and T. Kawasaki // *Biomaterials.* – 2001. – V. 22. – pp. 677–685.
28. Granchi, D. Expression of the CD69 activation antigen on lymphocytes of patients with hip prosthesis / D. Granchi, G. Ciapetti, L. Savarino, S. Stea, F. Filippini, A. Sudanese, R. Rotini and A. Giunti // *Biomaterials.* – 2000. – V. 21. – pp. 2059–2065.
29. Kanerva, L. Allergic nickel and chromate hand dermatitis induced by orthopedic metal implant / L. Kanerva, L. Forstrom // *Contact Dermatitis.* – 2001. – V. 44. – pp. 103–104.
30. Niinomi, M. Recent Metallic Materials for Biomedical Applications / M. Niinomi // *Metallurgical and Materials Transactions A.* – 2002. – V. 33A. – pp. 477–486.

31. Long, M. Titanium alloys in total joint replacement – a materials science perspective / M. Long, H.J. Rack // *Biomaterials*. – 1998. – V. 19. – pp. 1621–1639.
32. Galante, J. O. The Biologic Effects of Implant Materials / Jorge O. Galante, J. Lemons, M. Spector, P. D. Wilson, Jr., and T.M. Wright // *Journal of Orthopedic Research*. – 1991. – V. 9. – pp. 760–775.
33. Kobayashi, E. Mechanical properties of the binary titanium-zirconium alloys and their potential for biomedical materials / E. Kobayashi, S. Matsumoto, H. Doi, T. Yoneyama and H. Hamanaka // *Journal of Biomedical Materials Research*. – 1995. – V. 29. – pp. 943–950.
34. Jackson, M. J. *Surface Engineered Surgical Tools and Medical Devices* / M. J. Jackson, W. Ahmed. – US: Springer, 2007. – 576 p.
35. ГОСТ Р ИСО 5832-3-2014. Имплантаты для хирургии. Металлические материалы. Часть 3. Деформируемый сплав на основе титана, 6-алюминия и 4-ванадия. Введ. 2014-12-12. М.: Стандартинформ, 2015. – II, 8 с.
36. Thomson, P. Structure of the interface between rabbit cortical bone and implants of gold, zirconium and titanium / P. Thomson, C. Larsson, L. E. Ericson // *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. – 1997. – V. 8. – pp. 653–665.
37. Семенова, И.В. Коррозия и защита от коррозии / И.А. Семенова, А.В. Хорошилова, Г.М. Флорианович / Под ред. И.В. Семеновой. –2-ое изд., перераб. и доп. – М. ФИЗМАТЛИТ, 2006. – 376 с.
38. Eisenbarth, E. Biocompatibility of β -stabilizing elements of titanium alloys / E. Eisenbarth, D. Velten, M. Mullera, R. Thull, J. Breme // *Biomaterials*. – V.25. – 2004. – pp. 5705–5713.
39. Palit, G.C. Passivity and pitting of corrosion resistant pure metals Ta, Nb, Ti, Zr, Cr and Al in chloride solutions / G.C. Palit, K. Elayaperumal // *Corrosion Science*. – V. 18 (2). – 1978. – pp. 169–179.
40. Knittel, D.R. Pitting Corrosion on Zirconium – A Review / D.R. Knittel, A. Bronson // *Corrosion*. – V. 40 (1). – 1984. – pp. 9-14.
41. Hanawa, T. Metal ion release from metal implants / T. Hanawa // *Materials Science and Engineering C*. – V. 24. – 2004. – pp. 745–752.
42. Ikarashi, Y. Improved Biocompatibility of Titanium–Zirconium (Ti–Zr) Alloy: Tissue Reaction and Sensitization to Ti–Zr Alloy Compared with Pure Ti and Zr in

- Rat Implantation Study / Y. Ikarashi, K. Toyoda, E. Kobayashi, H. Doi, T. Yoneyama, H. Hamanaka and T. Tsuchiya // *Materials Transactions*. – 2005. – V. 46, No. 10. – pp. 2260–2267.
43. Guglielmotti, M.B. A Histomorphometric Study of Tissue Interface by Lamina Implant Test in Rats / M.B. Guglielmotti, S. Renou, R.L. Cabrini // *The International Journal of Oral & Maxillofacial Implants*. – 1999. – V. 14. – pp. 565–570.
44. Albrektsson, T. Interface analysis of titanium and zirconium bone implants / T. Albrektsson, H.A. Hansson, B. Ivarsson // *Biomaterials*. – 1985. – V. 6. – pp. 97–101.
45. Hoerth, R.M. A comparative study of zirconium and titanium implants in rat: osseointegration and bone material quality / R.M. Hoerth, M.R. Katunar, A.G. Sanchez, J.C. Orellano, S.M. Cere, W. Wagermaier, J. Ballarre // *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. – 2014. – V. 25. – pp. 411–422.
46. Yamamoto, A. Cytotoxicity evaluation of 43 metal salts using murine fibroblasts and osteoblastic cells / A. Yamamoto, R. Honma, M. Sumita // *Journal of Biomedical Materials Research*. – 1998. – V. 39. – pp. 331–340
47. Matsuno, H. Biocompatibility and osteogenesis of refractory metal implants, titanium, hafnium, niobium, tantalum and rhenium / H. Matsuno, A. Yokoyama, F. Watari, M. Uo, T. Kawasaki // *Biomaterials*. – 2001. – V. 22. – pp. 1253–1262.
48. Карлов, А.В. Системы внешней фиксации и регуляторные механизмы оптимальной биомеханики / А.В. Карлов, В.П. Шахов. – Томск: SST, 2001. – 480 с.
49. Шерепо, К.М. К вопросу о применении циркониевых сплавов для эндопротезов и средств остеосинтеза / К.М. Шерепо, А.Б. Парфенов, И.С. Зусманович // *Медицинская техника*. – 1992. – №5. – с. 14–16.
50. Шапошников, Ю.Г. Цирконий для эксплантатов в травматологии и ортопедии / Ю.Г. Шапошников, К.М. Шерепо и др. // *Ортопедия, травматология и протезирование*. 1993. – №1. – с. 31–33.
51. Sherepo, K.M. Use of Zirconium-Based and Zirconium-Coated Implants in Traumatology and Orthopedics / K. M. Sherepo and I. A. Redko // *Biomedical Engineering*. – 2004. – V. 38, No. 2. – pp. 77–79.

52. King, A. Total hip and knee replacement surgery/ A. King, J.R.A. Phillips // Surgery (Oxford). – 2016. – V.34, Issue 9. – pp. 468–474.
53. Загородний, Н.В. Эндопротезирование тазобедренного сустава. Основы и практика / Н.В. Загородний. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2011. – 704 с.
54. ГОСТ Р ИСО 7206-1-2005 Имплантаты для хирургии. Эндопротезы тазобедренного сустава частичные и тотальные. Часть 1. Классификация и обозначение размеров. Введ. 2006-07-01. М.: Стандартиформ, 2005. – III, 11 с.
55. ГОСТ Р ИСО 14630-2011. Имплантаты хирургические неактивные. Общие требования. Введ. 2012-03-01. М.: Стандартиформ. 2011. – IV, 20 с.
56. Москалев, В.П. Медицинские и социальные проблемы эндопротезирования суставов конечностей / В.П. Москалев, Н.В. Корнилов, К.И. Шапиро, А.М. Григорьев, А.Ю. Канькин. – СПб.: МОРСАР АВ. – 2001. – 160 с.
57. ГОСТ Р ИСО 7206-2-2013. Импланты для хирургии. Эндопротезы тазобедренного сустава частичные и тотальные. Часть 2. Суставные поверхности, изготовленные из металлических, керамических и полимерных материалов. Введ. 2015-01-01. М.: Стандартиформ. 2011. – III, 10 с.
58. Williams, D.F. Biofunctionality and biocompatibility. In: Williams D.F. (ed): Medical and Dental Materials, vol. 14 of Cahn R.W., Haasen R., Kramer E.J. (eds): Materials Science and Technology. Weinheim. Germany: VCH. – 1991. – pp. 1–27.
59. Gotman, I. Characteristics of metals used in implants / I. Gotman, //J. of Endourology. – 1997. – V. 11, № 6. – pp. 383–388.
60. ГОСТ Р ИСО 5832-1-2010 Имплантаты для хирургии. Металлические материалы. Часть 1. Сталь коррозионно-стойкая (нержавеющая) деформируемая. Введ. 2011-11-01. М.: Стандартиформ, 2011. – III, 11 с.
61. ГОСТ Р ИСО 5832-2-2014 Имплантаты для хирургии. Металлические материалы. Часть 2. Нелегированный титан. Введ. 2016-01-01. М.: Стандартиформ, 2011. – II, 7 с.
62. ГОСТ Р ИСО 5832-4-2011 Имплантаты для хирургии. Металлические материалы. Часть 4. Сплав кобальт-хром-молибденовый литейный. Введ. 2012-10-01. М.: Стандартиформ, 2011. – II, 7 с.

63. ГОСТ Р ИСО 5832-6-2010 Имплантаты для хирургии. Металлические материалы. Часть 6. Сплав кобальт-никель-хром-молибденовый деформируемый. Введ. 2011-11-01. М.: Стандартинформ, 2011. – III, 7 с.
64. ГОСТ Р ИСО 5832-11-2014 Имплантаты для хирургии. Металлические материалы. Часть 11. Деформируемый титановый сплав, содержащий б-алюминия 7-ниобия. Введ. 2016-01-01. М.: Стандартинформ, 2015. – III, 7 с.
65. ГОСТ Р ИСО 5832-12-2009 Имплантаты для хирургии. Металлические материалы. Часть 12. Сплав кобальт-хром-молибденовый деформируемый. Введ. 2010-09-01. М.: Стандартинформ, 2010. – II, 7 с.
66. Иванова, Л.А. *Металловедение и термообработка металлов*/ Л. А. Иванова, А.И. Иголкин, Ю.Д. Хесин. – 1988. – №10. – с. 48–51.
67. ISO 20160:2006 *Implants for surgery – Metallic materials – Classification of microstructures for alpha+beta titanium alloy bars.* –2006.
68. ASTM F2384-10(2016) *Standard Specification for Wrought Zirconium-2.5Niobium Alloy for Surgical Implant Applications (UNS R60901).* – ASTM International, West Conshohocken, PA. – 2016.
69. Займовский, А.С. *Циркониевые сплавы в ядерной энергетике* / А.С. Займовский, А.В. Никулина, Н.Г. Решетников. – 2-ое изд., перераб. и доп. – М.: Энергоатомиздат, 1994. – 256 с.
70. Дуглас, Д. *Металловедение циркония* / Д. Дуглас; Под ред. чл.-корр. АН СССР А.С. Займовского, Пер. с англ. – М.: Атомиздат, 1975. – 360 с.
71. Черняева, Т.П. *Особенности структуры закаленных сплавов Zr-Nb* / Т.П. Черняева, В.М. Грицина, Е.А. Михайлов, Р.Л. Василенко, Е.А. Слабоспицкая // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение.* – 2011. – №2. – с. 95–107.
72. Lemaignan, C. *Zirconium Alloys in Nuclear Applications* / Lemaignan C., Motta A.T. // *Reprint from Materials Science and Technology, Edited by R.W.Cahn, P.Hansen and E.J.Kramer, Chapter 7, Zirconium Alloys in Nuclear Applications, Nuclear Materials, Part 2, VCH Verlag, GmbH, Weinheim, Germany, 1995. – Vol. 10 B. – p. 51.*
73. Добромислов, А.В. *Структура циркония и его сплавов* / А.В. Добромислов, Н.И. Талуц. – Екатеринбург: УрО РАН, 1997. – 225 с.

74. Заводчиков, Ю.В. *Металловедческие вопросы производства изделий из сплавов циркония* / С.Ю. Заводчиков, Л.Б. Зуев, В.А. Котрехов. – Новосибирск: Наука, 2012. – 256 с.
75. Бродниковский, Н.П. *Структура и жаростойкость сплавов циркония* / Н.П. Бродниковский, Ю.Е. Зубец, Г.Ф. Саржан, И.В. Орышич, Н.А. Крапивка, С.А. Фирстов // *Электронная микроскопия и прочность материалов: Сб. научн. тр.* – 2014. – №20 – с. 127–137.
76. Бибииков, Е.Л. *Титановые сплавы: Производство фасонных отливок из титановых сплавов* / Е.Л. Бибииков, С.Г. Глазунов, А.А. Неуструев и др. – М.: *Металлургия*, 1983. – 296 с.
77. Ливанов, В.А. *Водород в титане* / В.А. Ливанов, А.А. Буханова, Б.А. Колачев. – М.: *Металлургия*, 1962. – 261 с.
78. Колачев, Б.А. *Водородная хрупкость металлов* / Б.А. Колачев. – М.: *Металлургия*, 1985. – 216 с.
79. Цвиккер У. *Титан и его сплавы. Пер. с нем.* / У. Цвиккер. – М.: *Металлургия*, 1979. – 512 с.
80. Goltsov, V.A. *The phenomenon of controllable hydrogen phase nucleation and prospects for its use in metal science and engineering: (A new paradigm of metal science)* / V.A. Goltsov // *Proc. Inter. Symp. Metal-hydrogen systems, Miami Beach, Fla., Apr. 13-15, 1981. Oxford etc.: Pergamon Press.* – 1982. – pp. 211–223.
81. Гольцов, В.А. *Явление управляемого водородофазового наклепа и зарождение новой парадигмы материаловедения* / В.А. Гольцов // *Альтернативная энергетика и экология.* – 2014. – №1(141). – с. 20–41
82. Колачев, Б.А. *Гидридные системы: Справочник* / Колачев Б.А., Ильин А.А., Лавренко В.А., Левинский Ю.В. – М.: *Металлургия*, 1992. – 352 с.
83. Колачев, Б.А. *Обратимое водородное легирование титановых сплавов* / Колачев Б.А., Носов В.К., Лебедев И.А // *Изв. вузов. Цветная металлургия.* – 1985. – №3. – с. 104-110.
84. Ильин, А.А. *Водородная технология титановых сплавов* / А.А. Ильин, Б.А. Колачев, В.К. Носов, А.М. Мамонов; под общ. ред. чл.-корр. РАН А.А. Ильина. – М.: «МИСИС», 2002. – 392 с.

85. Ильин, А.А. Механизм и кинетика фазовых и структурных превращений в титановых сплавах / А.А. Ильин. – М.: Наука, 1994. – 304 с.
86. Ильин, А.А. Фазовые и структурные превращения в титановых сплавах, легированных водородом / А.А. Ильин // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 1987. – №1. – с. 96-101.
87. Колачев, Б.А. О термоводородной обработке титановых сплавов/ Колачев Б.А., Ильин А.А // Термическая, химико-термическая и лазерная обработка сталей и титановых сплавов. – Пермь: ППИ, 1989. – с. 97-101.
88. Ильин, А.А. Новый вид термической обработки титановых сплавов - термоводородная обработка/ А.А. Ильин // В кн.: «Повышение стойкости деталей машин и инструмента». Материалы НТК ЦНИИ Информации. М., 1989. – с. 38–39.
89. Талалаев, В.Д. Перспективные направления водородной технологии титановых сплавов / В.Д. Талалаев, Б.А. Колачев, Ю.Б. Егорова, А.А. Ильин, А.В. Мальков, В.В. Шевченко // Авиационная промышленность. – 1991. – №1. – с. 27–30.
90. Ильин, А.А. Термоводородная обработка титановых сплавов разных классов / Ильин А.А., Колачев Б.А., Михайлов Ю.В. // В кн.: «Металловедение и технология цветных сплавов». – М.: Наука, 1992. – с. 92–98.
91. Ильин, А.А. Научные основы и принципы построения технологических процессов термоводородной обработки титановых сплавов / Ильин А.А., Мамонов А.М., Коллеров М.Ю. // Металлы (РАН). – 1994. – №4. – с. 157–168.
92. Ильин, А.А. Термоводородная обработка – новый вид обработки титановых сплавов / Ильин А.А., Мамонов А.М., Коллеров М.Ю. // Перспективные материалы. – 1997. – №1. – с. 5–14.
93. Колачев, Б.А. Достижения водородной технологии титановых сплавов / Колачев Б.А., Ильин А.А., Носов В.К., Мамонов А.М. // Технология легких сплавов. – 2007. – №3. – с. 10–26.
94. Ильин, А.А. Управление структурой титановых сплавов методами термоводородной обработки. - В кн.: Прогрессивные технологические процессы термической и химико-термической обработки деталей машин и инструмента. Ижевск. – 1987. – с. 34–36.

95. Ilyin, A.A. Phase and structure transformations in titanium alloys under thermohydrogen treatment / Ilyin A.A., Kolachev B.A., Mamonov A.M. // Titanium'92: Science and Technology: Proc. of VII World conf. on. Titanium. San Diego (Calif.). – 1992. – V. 1. – pp. 941–946.
96. Ильин, А.А. Фазовые равновесия в водородосодержащих многокомпонентных системах на основе титана / Ильин А.А., Мамонов А.М. // Титан. – 1993. – № 3. – с.12–16.
97. Ильин, А.А. Температурно - концентрационные диаграммы фазового состава водородосодержащих многокомпонентных сплавов на основе титана/ Ильин А.А., Мамонов А.М. // Металлы (РАН). – 1994. – № 5. – с.71–78.
98. Скворцова, С.В. Фазовые и структурные превращения, происходящие в титановом сплаве ВТ20Л под действием водорода / Скворцова С.В., Ильин А.А., Гуртовая Г.В., Лукина Е.В., Поляков О.А. // Металлы. – 2005. – №2. – с. 45–53.
99. Скворцова, С.В. Закономерности формирования субмикро- и нанокристаллических структур в α - и псевдо- α титановых сплавах при термоводородной обработке и пластической деформации / Скворцова С.В., Мамонов А.М., Афонина М.Б., Засыпкин В.В. // Титан– 2013. – №4. – с. 18–23.
100. Скворцова, С.В. Многоцикловая усталость псевдо α -титанового сплава ВТ20 с различной объемной и поверхностной структурой / С.В. Скворцова, А.А. Ильин, Г.В. Гуртовая, В.С. Спектор, А.А. Чернышова // Сб. трудов межд. конф. Ti-2008 в СНГ. Межгосударственная Ассоциация Титан. – с. 292 – 295.
101. Ильин, А.А. Создание градиентной структуры в титановом сплаве термоводородной обработкой / Ильин А.А., Скворцова С.В., Спектор В.С., Куделина И.М., Мамонтова Н.А. // ТЛС. – 2011. – №2. – с. 37–41.
102. Ильин, А.А. Влияние термоводородной обработки и пластической деформации на структурообразование в титановых сплавах разных классов / Ильин А.А., Скворцова С.В., Панин П.В., Шалин А.В. // Авиационная промышленность. – 2009. – №4. – с. 31–36.
103. Ильин, А.А. Комплексные технологии создания износостойких высоконагруженных компонентов эндопротезов крупных суставов из

- титановых сплавов / Ильин А.А., Мамонов А.М., Карпов В.Н., Петров Л.М., Овчинников А.В. // Технология машиностроения. – 2007. – №9. – с. 43–46.
104. Мамонов, А.М. Принципы построения комплексных технологических процессов производства имплантатов из титановых сплавов, включающих вакуумные ионно-плазменные нанотехнологии / Мамонов А.М., Скворцова С.В., Спектор В.С., Нейман А.П., Лукина Е.А., Митропольская Н.Г. // Титан. – 2012. – №3. – с. 45–50.
105. Ильин, А.А. Влияние комплексных технологий обработки на структурное состояние поверхности и эксплуатационные свойства медицинских имплантатов из титанового сплава ВТ6 / А.А. Ильин, В.Н. Федирко, А.М. Мамонов, С.М. Сарычев, Ю.В. Чернышова // Титан. – 2014. №4. – с. 4–11.
106. Скворцова, С.В. Ионно-вакуумное азотирование, как способ повышения триботехнических характеристик титановых сплавов / Скворцова С.В., Ильин А.А., Петров Л.М. и др. // В кн. Ti-2005 в СНГ. Труды международной конференции. Украина г. Киев 2005. Международная ассоциация «Титан». – с. 231–236.
107. Ильин, А.А. Влияние фазового состава и структуры на взаимодействие титановых сплавов с азотом при низкотемпературном ионном азотировании / Ильин А.А., Скворцова С.В., Петров Л.М., Лукина Е.А., Чернышева А.А. // Металлы. – 2006. – №5. – с. 40–46.
108. Ильин, А.А. Структурные аспекты ионного азотирования титановых сплавов / Ильин А.А., Бецофен С.Я., Скворцова С.В., Петров Л.М., Банных И.О. // Металлы. – 2002. – №3. – с. 6–15.
109. Ильин, А.А. Низкотемпературное вакуумное ионно-плазменное азотирование титановых сплавов разных классов / А.А. Ильин, С.В. Скворцова, В.С. Спектор, Е.А. Лукина, Л.М. Петров. – ТЛС. – 2008. – №3. – с. 103–110.
110. Ильин, А.А. Низкотемпературное ионное азотирование имплантатов из титанового сплава ВТ20 в различных структурных состояниях / Ильин А.А., Скворцова С.В., Лукина Е.А., Карпов В.Н., Поляков О.А. // Металлы. – 2005. – №2. – с. 38–44.
111. Плихунов, В.В. Структурные особенности титановых покрытий формируемых в процессе вакуумной ионно-плазменной обработки / Плихунов

- В.В., Петров Л.М., Иванчук С.Б., Соколов И.В., Смирнова А.Н. // Сб. трудов межд. конф. Ti-2009 в СНГ. Межгосударственная Ассоциация Титан. – 2006. – с. 336–432.
112. Кононов, А.Г. Ионно-модифицированные субмикрористаллические титановые и циркониевые сплавы для медицины и техники / А.Г. Кононов, В.А. Кукареко, А.В. Белый, Ю.П. Шаркеев // Механика машин, механизмов и материалов. – 2013. – №1(22). – с. 47–53.
113. Byeli, A.V. Titanium and zirconium based alloys modified by intensive plastic deformation and nitrogen ion implantation for biocompatible implants / A.V. Byeli, V.A. Kukareko, A.G. Kononov // Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. – 2012. – Vol. 6. – pp. 89–94.
114. Вашуль, Х. Практическая металлография. Методы изготовления образцов / Х. Вашуль: Пер. с нем. – М.: Металлургия, 1988. – 319 с.
115. Беккерт, М. Справочник по металлографическому травлению / Беккерт М., Клемм Х.: Пер. с нем. – М.: Металлургия, 1979. – 336 с.
116. Горелик, С.С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ: Учеб. пособие для вузов. / Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: «МИСиС», 1994. – 328 с.
117. Фокин, М.Н. Методы коррозионных испытаний металлов Фокин М.Н., Жигалова К.А. – М.: Металлургия, 1986. – 80 с.
118. ГОСТ 9.912-89. ЕСЗКС. Стали и сплавы коррозионностойкие. Методы ускоренных испытаний на стойкость к питтинговой коррозии. Введ. 1991-01-01. М.: Изд-во стандартов, 1990. –19 с.
119. ASTM G5-94 Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements. – ASTM International, West Conshohocken, PA. – 1999.
120. Джонсон, Н. / Статистика и планирование эксперимента в технике и науке. т.1. Методы обработки данных // Джонсон Н., Лион Ф.– М.: Мир, 1980. – 512 с.
121. Goltsov, V.A. Fundamentals of Hydrogen Treatment of Materials and its Classification / Goltsov V.A. // Intern. J. Hydrogen Energy. – 1997. – V. 22, №2/3. – pp. 119–124.

122. Черняева, Т.П. Водород в цирконии. Часть 2. Состояние и динамика водорода в цирконии / Т.П. Черняева, А.В. Остапов // Вопросы атомной науки и техники. – 2014. – № 2 (90). – с. 3–16.
123. Попов, А.А. Теория превращений в твердом состоянии / А.А. Попов. – Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2004. – 168 с.
124. Mehrer, H. Diffusion in Solid Metals and Alloys / H. Mehrer. – Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter, 1990. – V. 26. – 747 p.
125. Baker, H. ASM Handbook: Alloy Phase Diagrams / H. Baker. – ASM International, 1992. – V. 3. – 1741 p.
126. Brunette, D.M. Titanium in medicine: material science, surface science, engineering, biological responses and medical applications / D.M. Brunette, P. Tengvall, M. Textor, P. Thomsen. – Berlin; Heidelberg; New York: Springer, 2001. – 1019 p.
127. Мамонов, А.М. Исследование влияния инновационных технологий обработки на структуру и физико-химические свойства циркониевого и титанового сплавов для имплантируемых медицинских изделий / А.М. Мамонов, Ю.В. Чернышова, А.И. Сафарян, В.Н. Карпов, С.М. Сарычев / Титан. – 2015. – №4(50). – с. 4–11.
128. Божко, П.В. Влияние структуры сплава Zr-1%Nb на его электрохимические характеристики / П.В. Божко, А.В. Коршунов, Г.П. Грабовецкая, Е.Н. Степанова // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – т. 320. – №3. – с. 23–31.
129. Farinaa, S.B. Effect of Surface Modification on the Corrosion Resistance of Zr-2.5Nb as Material for Permanent Implants / Silvia B. Farinaa, Andrea Gomez Sanchezb, Silvia Ceréc. // Procedia Materials Science. – 2015. – V. 8. – pp. 1166–1173.
130. Мамонов, А.М. Применение вакуумного ионно-плазменного азотирования для повышения износостойкости медицинских имплантатов / А.М. Мамонов, В.С. Спектор, Е.А. Лукина, С.М. Сарычев / Титан. – 2000. – №2(28). – с. 23–30.

ПРИЛОЖЕНИЕ



ЗАКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
«ИМПЛАНТАТЫ МАТЕРИАЛЫ ТЕХНОЛОГИИ»
ЗАО «ИМПЛАНТ МТ»
тел: +7 (495) 7-403-403
e-mail: amt@implants.ru
адрес: 121552, Москва, ул. Оршанская, 5

УТВЕРЖДАЮ

Вице-президент ЗАО «Имплант МТ»

Салтыков В.Н.



« 07 » 09 2017 г.

АКТ

об использовании результатов диссертационной работы Сафарян Анны Ивановны «Закономерности влияния обратимого легирования водородом и вакуумного ионно-плазменного азотирования на структуру и эксплуатационные характеристики компонентов эндопротезов суставов из циркониевого сплава Zr-2,5Nb», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.09 – Материаловедение (машиностроение)

Настоящий акт составлен в том, что результаты диссертационной работы Сафарян А.И. использованы для разработки конструкций и технологий производства компонентов узлов подвижности эндопротезов тазобедренного сустава из циркониевых сплавов. Разработки включены в перспективный план работы конструкторско-технологического отдела предприятия.

Технический директор

Карпов В.Н.