

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)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2017

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

Научный руководитель: – доктор технических наук, профессор
Мамонов Андрей Михайлович

Официальные оппоненты: – **Абраимов Николай Васильевич**,
доктор технических наук, профессор,
АО «Научно-производственный центр
газотурбостроения «Салют», начальник отдела

– **Иванова Светлана Владимировна**,
кандидат физико-математических наук, ФГАОУ
ВО «Национальный исследовательский ядерный
университет «МИФИ», главный специалист

Ведущее предприятие: – ФГАОУ ВО «Уральский федеральный
университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина»

Защита диссертации состоится 28 декабря 2017 года в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.125.15 в ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)» по адресу: г. Москва, ул. Оршанская, 3. Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просим направлять по адресу: 125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 4, А-80, ГСП-3, МАИ, ученому секретарю диссертационного совета Скворцовой С.В. и по электронной почте skvorcovasv@mai.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Университета и на сайте https://mai.ru/events/defence/index.php?ELEMENT_ID=84915.

Автореферат разослан «___» _____ 2017г.

Ученый секретарь
диссертационного Совета



Скворцова С.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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.

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.

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. Для применения циркониевых сплавов (не содержащих токсичных элементов) в медицине и, особенно, для силовых имплантатов необходимо повышение их прочности, сопротивления усталости и износостойкости. 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. Прикладные научные разработки в этом направлении, в частности, по интенсивной пластической деформации и ионному азотированию, дают перспективные результаты.

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 2-4 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 металловедов – 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.).

Публикации

Основное содержание диссертации опубликовано в 10 работах, в том числе в 4^х статьях в рецензируемом журнале, входящем в перечень ВАК РФ. Список публикаций приведен в конце автореферата.

Личный вклад автора состоит в непосредственном участии в постановке цели и задач исследования, в проведении экспериментальных исследований, анализе и обработке полученных результатов, их обобщении, формулировке выводов по

диссертации, а также подготовке публикаций и докладов на научных конференциях.

Объем диссертации и её структура

Диссертация изложена на 177 страницах машинописного текста, содержит 70 рисунков и 22 таблицы. Работа состоит из введения, 5 глав, общих выводов, приложения и списка литературы из 130 наименований.

Глава 1 Состояние вопроса

В главе дан сравнительный анализ физико-механических и биохимических свойств металлических материалов, пригодных для изготовления высоконагруженных имплантируемых медицинских изделий. Приведены требования Российских и международных стандартов к механическим и эксплуатационным свойствам материалов для компонентов эндопротезов крупных суставов. Отмечено, что из всех металлических материалов, широко применяемых в настоящее время для серийного производства силовых имплантатов, титановые сплавы в наибольшей степени удовлетворяют предъявляемым требованиям. Показано, что циркониевые сплавы превосходят титановые по ряду важнейших для имплантации биохимических и физических свойств, но уступают по прочностным характеристикам. Приведены данные по структуре и свойствам промышленных полуфабрикатов циркониевых сплавов.

Рассмотрены современные комплексные технологии обработки имплантатов, позволяющие кардинально улучшить их эксплуатационные характеристики. Дан анализ металлургических основ, принципов построения технологических процессов термоводородной обработки и вакуумного ионно-плазменного азотирования на примере титановых компонентов эндопротезов.

Отмечено, что циркониевые сплавы практически не используются в производстве силовых имплантатов. Однако прикладные научные разработки в этом направлении, в частности, по интенсивной пластической деформации и ионному азотированию, дают перспективные результаты. Учитывая близость циркония и титана по физико-химическим параметрам, кристаллогеометрии и другим свойствам, а также положительный опыт использования водородных технологий и ионно-плазменного азотирования, обоснована актуальность и перспективность проведения аналогичных исследований для циркониевых сплавов.

Обоснован выбор сплава для исследований Zr-2,5Nb (Э125), не содержащего токсичных элементов и имеющего наиболее высокий комплекс механических свойств из сплавов этой системы легирования.

Сформулирована цель и поставлены задачи работы.

Глава 2 Объекты и методы исследования¹

Исследования проводили на образцах, вырезанных из горячекатаного прутка циркониевого сплава Э125 (Zr-2,5%Nb) диаметром 40 мм. Химический состав сплава приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав исследованных образцов сплава Э125

| 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.

Термическую обработку в воздушной атмосфере проводили в электропечи СНОЛ-1,6.2,5.1/9-И4. Вакуумный отжиг проводили в печи СВНЭ-1.3.1/16-ИЗ.

Наводороживание образцов проводили в установке Сивертса в среде высокочистого газообразного водорода до концентраций 0,1; 0,2; 0,3, 0,4, 0,6 и 0,8 %² при температурах 700 и 800°С с последующим охлаждением 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.

Количество введенного водорода определяли по изменению давления в системе с известным объемом и контролировали по привесу образцов с помощью точных электронных лабораторных весов A&D HR-150AG. Остаточное содержание водорода после вакуумного отжига контролировали спектральным методом на спектрографе ИСП-51 с фотоэлектрической приставкой ФЭП-1.

Вакуумное ионно-плазменное азотирование образцов и заготовок изделий проводили на модифицированной установке «Булат».

Металлографический анализ проводили на оптическом микроскопе АХЮ Observer.A1m (Karl Zeiss Jena, Германия) при увеличениях до 1000 крат.

Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометрах ДРОН-7 и ДРОН-4 в фильтрованном K_{α} медном излучении. По результатам рентгеноструктурного анализа определяли качественный и количественный фазовый состав образцов, параметры кристаллических решеток фаз.

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.

Температурные границы эвтектоидных превращений определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе DSC404 F3 Pegasus с программным обеспечением Proteus version 6.1.0.

Измерение твердости по методу Роквелла проводили на приборе BUEHLER Macromet 5100T.

Для определения глубины диффузионной зоны использовался метод «косого» шлифа. Измерение микротвердости проводили на приборе MicroMet 5101 с нагрузкой 0,5 Н по ГОСТ 9450-76 с использованием программного комплекса NEXSYS ImageExpert MicroHardness 2.

Шероховатость поверхности измеряли на приборе «HOMMEL TESTER T500» в соответствии с ГОСТ 2789–73.

Исследование коррозионной стойкости образцов проводили методом анодной потенциодинамической поляризации в растворе Рингера (0,9 % водном растворе NaCl), имитирующем среду человеческого организма, в условиях естественной аэрации. Для исследования применяли потенциостат ПИ-50-1.1, скорость изменения потенциала составляла 0,2 мВ/с. Определяли стационарный потенциал ($E_{ст}$), потенциал пробоя ($E_{по}$), отвечающий началу образования коррозионных повреждений на поверхности образцов, и плотность тока пассивного состояния ($i_{пасс}$).

Триботехнические испытания шаровых головок в паре с компонентом из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) марки Хирулен 1020EX (ГОСТ Р ИСО 5834-2-2014) проводили на универсальной испытательной машине LFM 50kN №1631, фирмы «Walter+Bai AG» (Швейцария). Испытания проводили по стандарту ГОСТ 31621-2012 для определения долговечности работы узла трения эндопротеза тазобедренного сустава методом оценки крутящего момента.

Экспериментальные данные обрабатывали методами математической статистики.

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

В главе на основе анализа физико-химических эффектов влияния водорода и термического воздействия на фазовый состав и структуру гидридообразующих металлов, а также сравнительного анализа диаграмм состояния системы Zr-H и Ti-H обосновано применение и сформулированы задачи термоводородной обработки для управления структурой сплава Zr-2,5Nb.

Установлено влияние концентрации водорода на фазовый состав и структуру сплава при нормальной температуре, формирующиеся после наводороживающего

отжига при температурах 700 и 800°C (таблица 2, рисунок 1 а, б). Показано, что введение 0,1 % водорода приводит к увеличению в структуре объемной доли β -фазы. При более высоких содержаниях водорода она снижается в результате частичного (при 0,2 % водорода), а затем и полного ($> 0,2$ % водорода) эвтектоидного превращения $\beta \rightarrow \alpha + \delta$. Легирование водородом до 0,6 % и более приводит к образованию массивных выделений «первичного» δ^I -гидрида и смеси α - и δ -фаз, как продуктов эвтектоидного превращения. Показано, что качественный фазовый состав сплава не зависит от исследованных температур и скоростей охлаждения при наводороживающем отжиге.

Таблица 2 – Фазовый состав образцов сплава Zr-2,5Nb после наводороживающего отжига и закалки*

| Вид обработки | Температура, °C | Содержание водорода, масс. % | | | | | | |
|--|-----------------|------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|--------------------|--------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| | | Исх. | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,6 | 0,8 |
| Наводороживающий отжиг ($V_{\text{охл.}} \sim 0,05$ К/с) | 800 | - | $\alpha + \beta + (\delta)$ | $\alpha + \delta + (\beta)$ | $\alpha + \delta$ | $\alpha + \delta$ | $\alpha + \delta^I + \delta$ | $\alpha + \delta^I + \delta$ |
| 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 | - | $\alpha + \alpha' + \delta$ | $\alpha + \alpha' + \delta$ | - | - | - | - |

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

Методом пробных закалок с температур 850-600°C с последующим рентгеноструктурным и металлографическим анализом образцов определены температуры $\alpha + \beta / \beta$ и $\beta / \beta + \delta$ переходов, а также фазовый состав закаленного сплава, легированного водородом (см. таблицу 2). Показано, что в легированном водородом сплаве Zr-2,5Nb водородосодержащая β -фаза не фиксируется закалкой из β - и $\alpha + \beta$ -областей, а претерпевает мартенситное $\beta \rightarrow \alpha'$ и/или диффузионно-кооперативное $\beta \rightarrow \alpha' + \delta$ -превращения в зависимости от содержания в ней водорода. Установлено, что температура A_{c3} снижается от 840°C в сплаве с исходным (0,007 %) содержанием водорода до ~600°C в сплаве с 0,4 % водорода. Температура $\beta / \beta + \delta$ -перехода возрастает с 550 до ~750°C при увеличении содержания водорода от 0,4 до

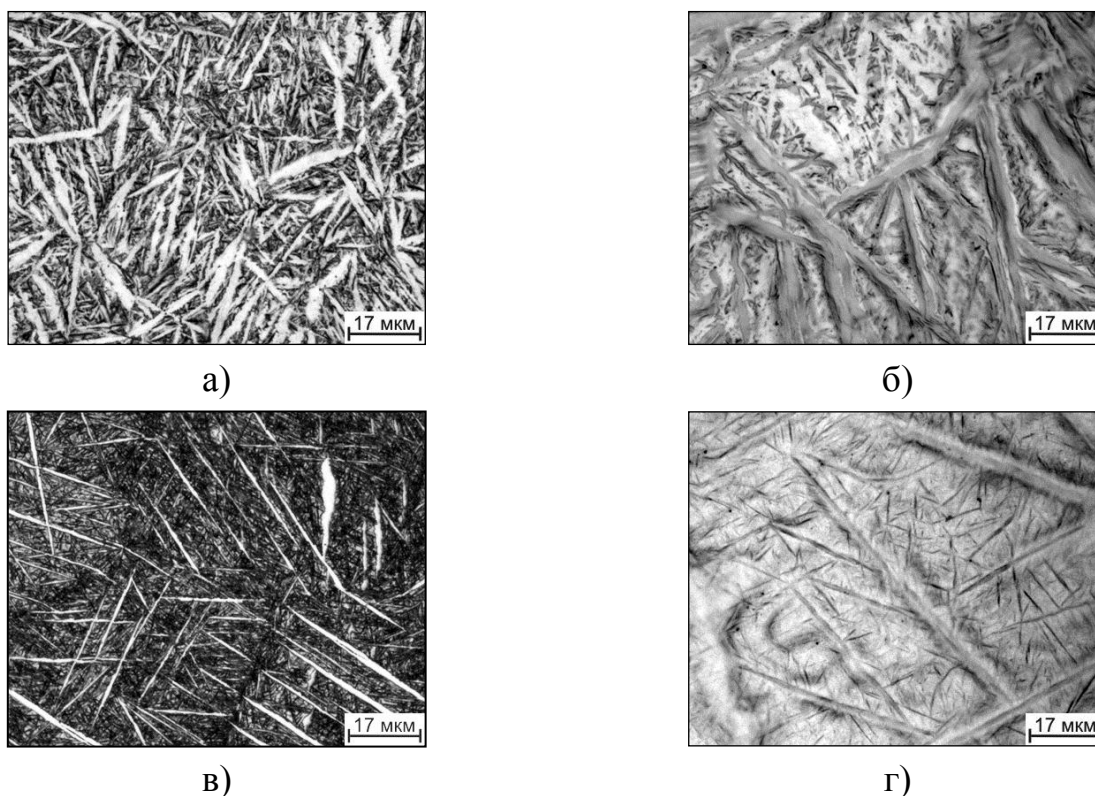


Рисунок 1 – Микроструктура сплава Zr-2,5Nb после наводороживающего отжига при температуре 700 (а) и 800°С (б) до концентраций 0,3 (а), 0,6 (б) %; после закалки с температуры 750°С сплава с 0,4 (в) и 0,8 (г) % водорода

0,8 %. После закалки сплава с 0,2 – 0,6 % водорода из β -области структура представлена пластинами высокотемпературного α' - мартенсита и смесью мелких α' - и δ -пластин, как продуктов диффузионно-кооперативного превращения $\beta \rightarrow \alpha' + \delta$ (рисунок 1 в). После закалки сплава с 0,6 и 0,8 % водорода из $\beta + \delta$ -области в структуре присутствуют массивные пластины δ^I - фазы (рисунок 1 г).

Методом ДСК определены температуры начала и конца обратного и прямого эвтектоидных превращений при нагреве и охлаждении сплава, содержащего от 0,1 до 0,8 % водорода. Показано, что при увеличении концентрации водорода от 0,1 до 0,6 % температуры прямого эвтектоидного превращения при охлаждении возрастают \sim на 50°С. Максимальный тепловой эффект эвтектоидных превращений реализуется в сплаве с 0,4 % водорода при наибольшем объеме фаз, участвующих в превращении.

По данным рентгеноструктурного анализа рассчитаны периоды кристаллических решеток и атомные объемы α -, β - и δ -фаз, а также объемный эффект $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения и объемные несоответствия α -, β - и δ -фаз. Установлена тенденция к уменьшению объемного эффекта $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения с 6,7 % до \sim 2 % при увеличении содержания водорода от исходного до 0,2 %. Объемные несоответствия α - и δ -, β - и δ - фаз высоки и составляют 15 – 17 %. Это определяет

возможности формирования квазиглобулярных или мелкопластинчатых структур при разных температурно-концентрационных режимах ТВО.

По результатам проведенных исследований построена температурно-концентрационная диаграмма фазового состава сплава Zr-2,5Nb в интервале концентраций водорода от исходной до 0,8 % и температуры до 900°C (рисунок 2). Диаграмма устанавливает квазиравновесные границы существования фазовых областей и является ключевым инструментом при разработке режимов ТВО.

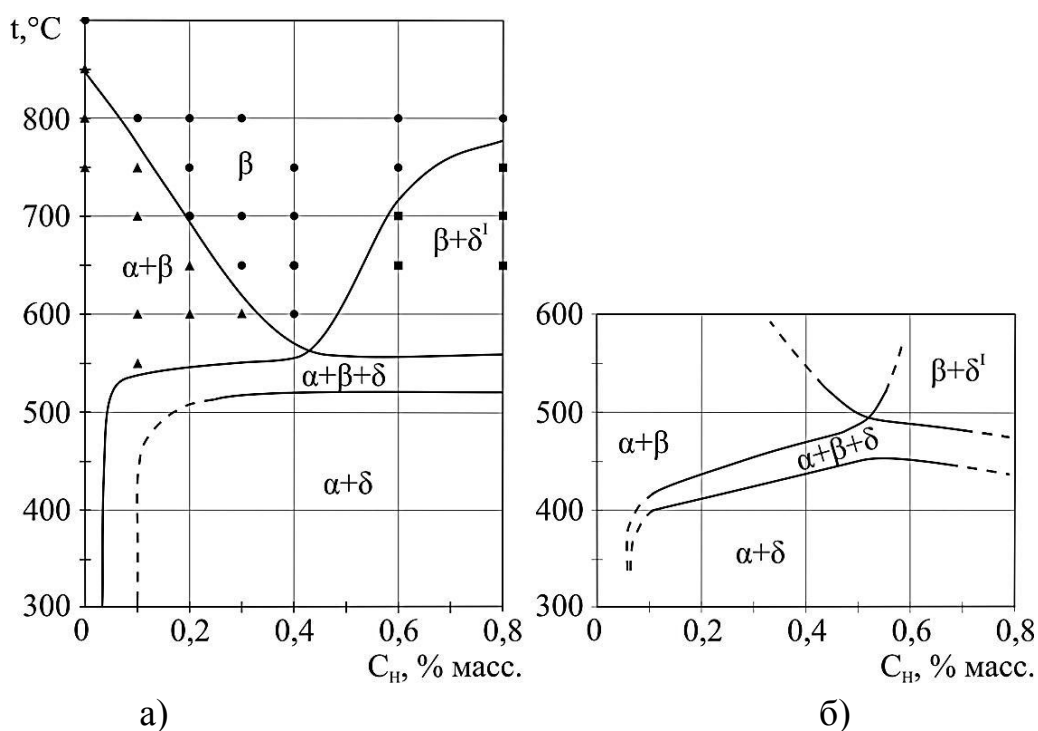
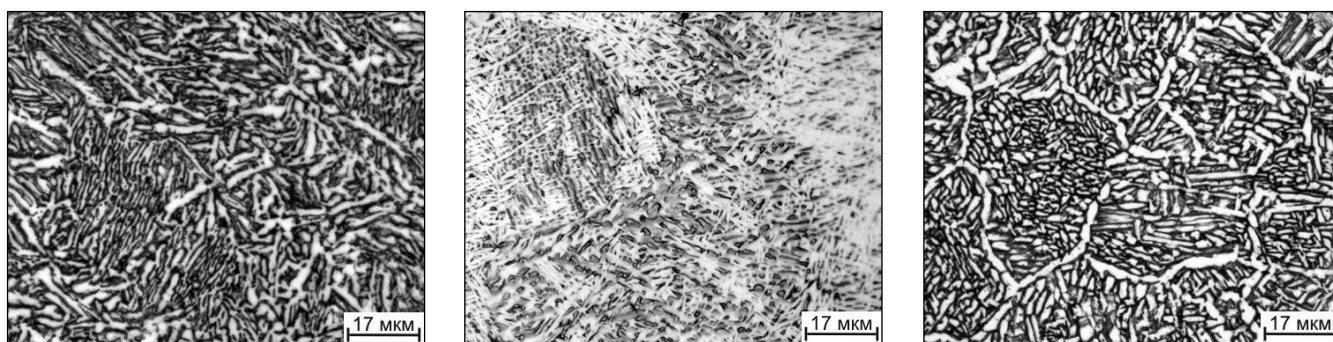


Рисунок 2 – Температурно-концентрационная диаграмма фазового состава системы сплав Zr-2,5Nb – водород, построенная при нагреве (а) и её низкотемпературной фрагмент, построенный при охлаждении (б)

Обоснованы и реализованы режимы вакуумного отжига сплава с разным содержанием водорода: одноступенчатые с температурами 700, 750 и 800°C; двухступенчатые с комбинациями температур 550+700 и 550+750°C. Обоснован и опробован изотермический процесс ТВО с наводороживанием при 600°C до концентрации 0,4 % и вакуумным отжигом при 600+650°C, проводимый в едином цикле работы установки (без охлаждения до комнатной температуры). Продолжительность вакуумного отжига зависела от количества введенного водорода и температуры, составляла от 3 до 6 часов и обеспечивала удаление водорода до концентрации, не превышающей исходную (0,007 %). В результате исследований получен широкий спектр (α+β)-структур с различной морфологией и степенью дисперсности α-частиц, существенно отличных от неоднородной пластинчатой структуры исходного прутка в отожженном состоянии (рисунок 3 а).



а)

б)

в)

Рисунок 3 – Микроструктура сплава Zr-2,5Nb с исходным содержанием водорода (а), после ТВО с 0,6 (б) и 0,8 (в) % водорода и вакуумным отжигом по режимам 550°С, 1 ч. + 750°С, 5 ч (б) и 550°С, 1 ч. + 700°С, 5,5 ч (в)

Установлено, что в результате ТВО с введением 0,2; 0,6 и 0,4 % водорода и вакуумного отжига при 800°С, 550+750°С и 600+650°С, соответственно, в сплаве Zr-2,5Nb формируется достаточно однородная мелкопластинчатая структура без α -оторочки. Наиболее мелкодисперсная тонкопластинчатая структура с толщиной α -пластин 0,5 – 1,5 мкм формируется в сплаве с 0,6 % водорода после двухступенчатого вакуумного отжига по режиму 550°С, 1 час + 750°С, 5 часов (рисунок 3 б). Режимы ТВО с введением 0,3 и 0,8 % водорода и вакуумного отжига при 750°С и 550+700°С, соответственно, обеспечивают наибольшую степень глобуляризации структурных составляющих α -фазы. Минимальный размер глобулярных частиц после вакуумного отжига образцов с 0,8 % водорода при температурах 550+700°С составил 1 – 3 мкм (рисунок 3 в).

Установлено, что формирование однородных дисперсных тонкопластинчатых структур приводит к увеличению твердости сплава с 77 ед. HRB в исходном отожженном состоянии до 88-97 ед. HRB (на 14-26 %). Формирование глобулярных структур в результате ТВО практически не увеличивает твердость сплава.

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

На основе сравнительного анализа термодинамических параметров взаимодействия циркония и титана с азотом, диаграмм состояния систем Zr-N и Ti-N выбраны температурные, концентрационные и временные параметры ВИПА сплава Zr-2,5Nb.

Для исследований влияния ВИПА на структурное состояние поверхностного слоя, его микрогеометрию, микротвердость и коррозионную стойкость выбраны

образцы со сформированной ТВО глобулярной и мелкопластинчатой структурой, а также образцы в исходном состоянии (см. рисунок 3).

Перед ВИПА образцы подвергали механическому полированию до достижения параметра шероховатости $R_a = 0,06$ мкм.

ВИПА проводили при температурах 580 и 630°C, что на 30-80°C выше температур, применяемых для титановых сплавов.

Методом микрорентгеноспектрального и фазового рентгеновского анализа поверхности установлено наличие в поверхностном слое образцов δ -нитрида циркония (ZrN) и обогащенной азотом α_N -фазы. Выявлена зависимость глубины диффузионной зоны азота, микротвердости и общей толщины упрочненного слоя от структуры сплава и температуры азотирования (таблица 3, рисунок 4).

Установлено, что повышение температуры ионно-вакуумного азотирования с 580 до 630°C сплава Zr-2,5Nb приводит к увеличению микротвердости поверхностного слоя и общей глубины упрочненного слоя, независимо от структуры сплава. При этом глубина диффузионной зоны азота уменьшается.

Таблица 3 – Влияние ТВО и ВИПА на структуру и свойства образцов сплава Zr-2,5Nb

| Структура сплава, параметры ТВО | Температура ВИПА, °С | HV0,05, МПа | Глубина диффузионной зоны азота, мкм | Суммарная глубина упрочненного слоя, мкм | Параметр шероховатости после ВИПА R_a , мкм |
|--|----------------------|-------------|--------------------------------------|--|---|
| Исходная (рисунок 3 а) (без ТВО) | 580 | 3040 | 34 | 77 | 0,07 |
| Пластинчатая ТВО с 0,4%Н В.О. 550+750°C | 580 | 3400 | 42 | 96 | 0,06 |
| Тонкопластинчатая (рисунок 3 б) ТВО с 0,6%Н В.О. 550+750°C | 580 | 3600 | 43 | 98 | 0,07 |
| Глобулярная (рисунок 3 в) ТВО с 0,8%Н В.О. 550+700°C | 580 | 3380 | 52 | 89 | 0,06 |
| | 630 | 4120 | 31 | 96 | 0,08 |

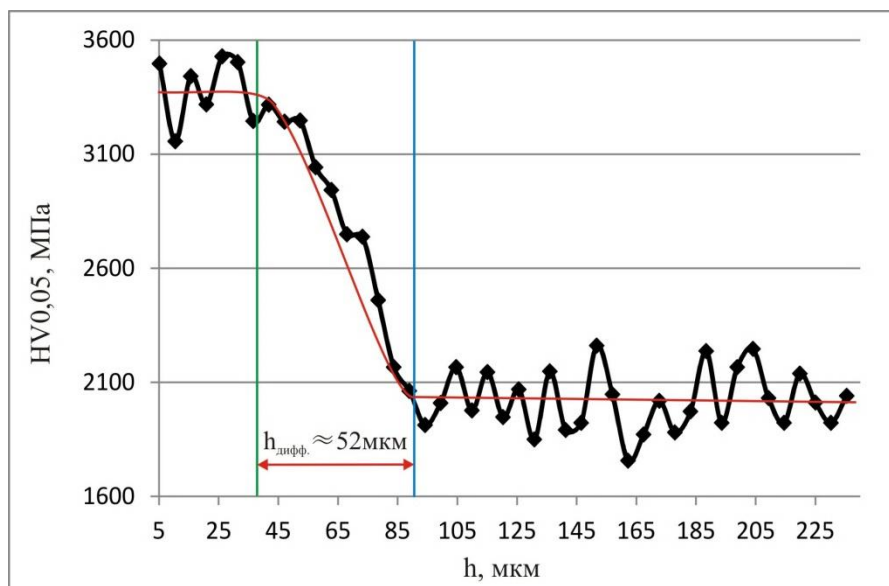


Рисунок 4 – Распределение значений микротвердости по глубине образцов сплава Zr-2,5Nb после ТВО с 0,8 % Н, В.О. 550+700°С и азотирования (580°С)

Максимальная микротвердость поверхностного слоя HV_{0,05} = 4120 МПа достигается после азотирования при 630°С образцов с глобулярной α-фазой. Максимальная глубина диффузионной зоны азота в α-фазе сплава с глобулярной структурой достигается после азотирования при 580°С (52 мкм) (см. таблицу 3).

Минимальную микротвердость и глубину упрочненного слоя имеют образцы, не подвергавшиеся ТВО.

Более высокая микротвердость при одинаковом режиме азотирования (580°С) достигается на образцах после ТВО с введением 0,6 % водорода, чем на образцах после ТВО с 0,4 % водорода (с одинаковыми режимами вакуумного отжига). Это связано с формированием более мелкодисперсной пластинчатой структуры.

Выявлена тенденция к увеличению параметра шероховатости поверхности R_a в результате ВИПА при температуре 630°С (см. таблицу 3).

Исследовано влияние термоводородной обработки и ВИПА на сопротивление полированных образцов сплава Zr-2,5Nb коррозии в 0,9 % водном растворе NaCl в сравнении с титановым сплавом BT20. Отмечена существенная нестабильность коррозионных свойств сплава Zr-2,5Nb в исходном состоянии. Электродные потенциалы образцов сплава Zr-2,5Nb в исходном состоянии и после ТВО значительно смещены в область отрицательных значений по сравнению с титановым сплавом (рисунок 5).

Применение ТВО позволяет устранить нестабильность коррозионных свойств и значительно повысить потенциал пробоя E_{по} за счет формирования более однородной микроструктуры образцов (см. рисунок 5).

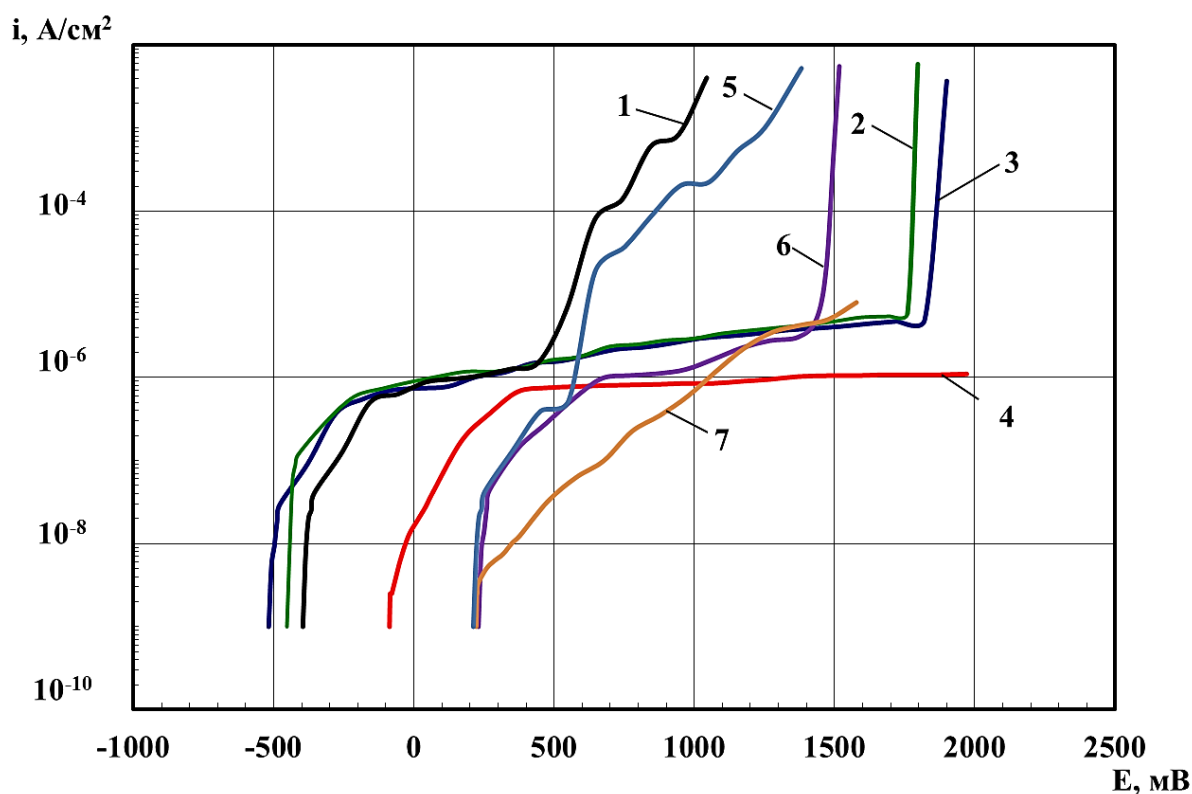


Рисунок 5 – Анодные поляризационные кривые образцов из циркониевого сплава Zr-2,5Nb и титанового сплава VT20 в 0,9%-ном водном растворе NaCl:

1, 2 – Zr-2,5Nb в исходном состоянии; 3 – Zr-2,5Nb после ТВО с 0,6%Н;
 4 – VT20 в исходном состоянии; 5 – Zr-2,5Nb после ТВО с 0,6%Н и ВИПА (580°C);
 6 – Zr-2,5Nb после ТВО с 0,8%Н и ВИПА (630°C); 7 – VT20 после ТВО и ВИПА.

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 в 2-4 раза.

Потенциалы пробоя $E_{по}$ 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.

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.

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

Основываясь на результатах проведенных исследований, а также на положительном опыте использования ТВО и ВИПА в серийном производстве головок эндопротезов тазобедренного сустава из титановых сплавов, была разработана технологическая схема изготовления головок $\varnothing 28$ мм из сплава Zr-2,5Nb. Технология включала ТВО заготовок по режимам, обеспечивающим формирование в них однородной мелкопластинчатой или глобулярной структур (см. таблицу 3). Чистовая механическая обработка и механическая полировка головок обеспечили их соответствие стандартам ГОСТ ISO-7206 по шероховатости поверхности, размерам и сферичности. Тип и параметры структуры головок после ТВО были близки к структуре образцов, приведенной в главе 3. ВИПА головок проводили при температурах 580 и 630°C. Микротвердость HV0,05 головок после ВИПА была на 150-300 МПа ниже, чем у образцов, обработанных по тем же режимам ТВО и ВИПА (таблица 4). Это связано с различными геометрическими и физическими условиями формирования азотированного слоя на сферической поверхности головок и плоской – образцов.

Проведены триботехнические испытания головок по стандарту ГОСТ 31621-2012 в паре с компонентом из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (см. главу 2). Кроме головок, изготовленных по комплексной технологии (ТВО+ВИПА), была испытана головка, не подвергнутая ТВО и азотированная при температуре 580°C.

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.

Все хронограммы для головок, подвергнутых ТВО и ВИПА, имели подобный характер (рисунок 6). Значение крутящего момента для головки, не подвергнутой ТВО, превысило допустимый уровень.

Все разработанные режимы комплексной обработки головок (ТВО+ВИПА) обеспечивают соответствие требованиям стандарта ГОСТ 31621-2012 по износостойкости головок и крутящему моменту в искусственном суставе (см. таблицу 4). Наилучшее сочетание триботехнических характеристик обеспечивают режимы ТВО, формирующие однородную структуру с глобулярной или тонкопластинчатой α -фазой, в сочетании с ВИПА при температуре 580°C. Эти

режимы обеспечили максимальную глубину диффузионной зоны азота в α -Zr и достаточную (≥ 3250 МПа) микротвердость поверхности (см. таблицу 4).

Таким образом, разработанная и опробованная на опытных образцах головок эндопротезов из сплава Zr-2,5Nb комплексная технология обеспечила их соответствие требованиям стандартов к этим изделиям по всем эксплуатационным характеристикам.

Таблица 4 – Результаты испытаний головок из сплава Zr-2,5Nb по стандарту ГОСТ 31621-2012

| Режим обработки ТВО (%N)+ВИПА (°C) | | M _{кр} , Н·м Значение по ГОСТ 31621- 2012 M _{кр} ≤ 1,5Н·м | Скорость роста M _{кр} на линейном участке · 10 ³ , Н·м/сек | R _a , мкм | | HV0,05, МПа |
|---------------------------------------|------------------------------|---|---|----------------------|--------------------|----------------|
| | | | | до испытания | после испытания | |
| 1 | ТВО (0,6%) + ВИПА (580°C) | 1,33 | 0,5 | 0,03 | 0,03 | 3380 |
| 2 | ТВО (0,8%) + ВИПА (580°C) | 1,32 | 0,6 | 0,04 | 0,04 | 3250 |
| 3 | ТВО (0,8%) + ВИПА (620°C) | 1,45 | 0,9 | 0,03 | 0,05 | 3890 |
| 4 | Без ТВО, ВИПА при 580°C | 2,03 | 3* | 0,04 | 0,04 | 3010 |

* – в интервале 200-300 секунд

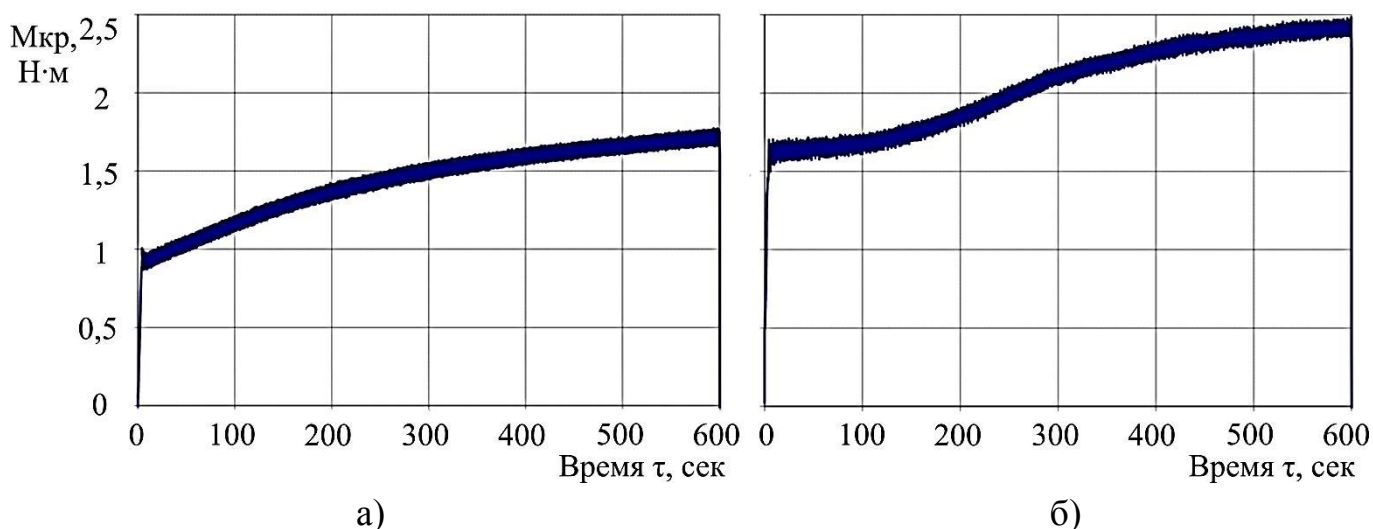


Рисунок 6 – Хронограммы изменения крутящего момента (в парах трения с имитатором чаши из СВМПЭ) головок из сплава Zr-2,5Nb, обработанных по режимам 2 (таблица 4) (а) и 4 (таблица 4) (б)

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 $E_{по}$ 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 $E_{ст}$ образцов, сместив их на 700 мВ в положительную область, а также снизить плотность тока в пассивной области в 2-4 раза.
 8. Потенциалы пробоя $E_{по}$ 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.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Мамонов, А.М. Исследование влияния инновационных технологий обработки на структуру и физико-химические свойства циркониевого и титанового сплавов для имплантируемых медицинских изделий / Мамонов А.М., Чернышова Ю.В., Сафарян А.И., Карпов В.Н., Сарычев С.М. // Титан. – 2015. – №4. – с. 4–11.

2. Мамонов, А.М. Влияние легирования водородом на структуру и фазовый состав титановых и циркониевых сплавов для имплантируемых медицинских изделий / Мамонов А.М., Сафарян А.И., Засыпкин В.В., Агаркова Е.О. // Титан. – 2016. – №1. – с. 20–26.
3. Спектор, В.С. Структурные особенности и функциональные свойства нитридных покрытий деталей из титановых сплавов в изделиях медицинского назначения / Спектор В.С., Лукина Е.А., Сарычев С.М., Митропольская Н.Г., Сафарян А.И. // Титан. – 2013. – №3. – с. 20–24.
4. Чернышова, Ю.В. Исследование стойкости к контактной коррозии материалов, применяемых в конструкциях эндопротезов / Чернышова Ю.В., Сафарян А.И., Карпов В.Н., Гусев В.Н. // Титан. – 2016. – №1. – с. 27–32.
5. Сафарян, А.И. Влияние технологии обработки поверхности на триботехнические свойства элементов эндопротезов из титанового и циркониевых сплавов / Сафарян А.И. // Сборник тезисов докладов МНТК «XXXIX Гагаринские чтения». М.: МАТИ. 2013. – т.1. – с.81–82.
6. Сафарян, А.И. Влияние плазменного модифицирования поверхности на эксплуатационные характеристики элементов эндопротезов из титанового и циркониевых сплавов / Сафарян А.И. // XIV Международная научно-техническая Уральская школа-семинар металловедов – молодых ученых: сб. науч. трудов.– Екатеринбург: УрФУ, 2013. – с. 322–324.
7. Сафарян, А.И. Исследование влияния легирования водородом на структуру и фазовый состав сплава Zr-2,5%Nb / Сафарян А.И. // Сборник тезисов докладов МНТК «XLI Гагаринские чтения». М.: МАТИ. 2015. – т.1. – с.64–65.
8. Сафарян, А.И. Исследование влияния термоводородной обработки на коррозионные свойства сплава Zr-2,5%Nb / Сафарян А.И., Азаров А.А. // Сборник тезисов докладов МНТК «XLII Гагаринские чтения», М.: Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), 2016. – т.3. – с.420–421.
9. Сафарян, А.И. Влияние водородной обработки на структуру и свойства циркониевого сплава Zr-2,5%Nb / Сафарян А.И. // XVII Международная научно-техническая Уральская школа-семинар металловедов – молодых ученых: сб. науч. трудов.– Екатеринбург: УрФУ, 2016. – ч.1. – с. 86–90.
10. Сафарян, А.И. Исследование влияния термоводородной обработки и вакуумного ионно-плазменного азотирования на свойства циркониевого сплава Zr-2,5%Nb / Сафарян А.И., Лиджиев А.А., Чернышова А.А. // Сборник тезисов докладов МНТК «XLIII Гагаринские чтения», М.: Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), 2017. – с.273.