

**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ЦИКЛИЧЕСКОЙ НАГРУЗКИ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ  
ПОВЕДЕНИЕ СВЕРХУПРУГОГО СПЛАВА**

**Ti-22Nb-6Zr В МОДЕЛЬНОМ ФИЗИОЛОГИЧЕСКОМ РАСТВОРЕ**

**Коробкова А.А., Жукова Ю.С., Дубинский С.М., Ияз Ф.М., Филонов М.Р.**

*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,  
г. Москва, Россия, E-mail: nastyakorobkova@gmail.com*

Материал для внутрикостных имплантатов должен соответствовать строгим требованиям биомеханической и биохимической совместимости с костной тканью. Это означает, что механические свойства материала должны быть близки к кости (модуль Юнга 10–40 ГПа и сверхупругое поведение с восстанавливаемой деформации не менее 2%); он должен содержать только безопасные, с медицинской точки зрения, и совместимые элементы, обладать высокой коррозионной стойкостью в различных средах человеческого тела. Данным требованиям полностью соответствуют сплавы на основе Ti-Nb-Zr, которые демонстрируют сверхупругое поведение из-за вызванного напряжением обратимого  $\beta(\text{OЦК}) \leftrightarrow \alpha$  (ромбическая решетка) мартенситного превращения [2,3].

Существует проблема коррозионного усталостного разрушения, связанная с знакопеременной нагрузкой, вызванной микродвижениями между контактирующими поверхностями [1,4]. Таким образом, коррозионное и электрохимическое исследования в условиях, имитирующих режим эксплуатации готовых изделий имеют большое практическое значение.

В качестве материала исследования был получен сплав Ti-22Nb-6Zr (ат.%) (далее Ti-Nb-Zr) методом вакуумной дуговой плавки с расходуемым электродом в компании FlowserveCorp., США. После плавки слиток диаметром 80 мм был подвергнут горячей ковке при 1173 К и механической обработке до диаметра 50 мм, после закалки. Затем слиток подвергали серии термомеханической обработки, которые включали волочение при комнатной температуре с промежуточными отжигами при 973 К в течение 30 минут, последнее волочение происходило без отжига и остаточной накопленной степени деформации  $\epsilon=0,3$  [5]. Конечный диаметр холоднокатаной проволоки составляет 0,5 мм и длина 100 мм. Затем проволока была подвергнута последеформационному отжигу (ПДО) при 873 К в течение 30 мин с последующей закалкой в воде. Также  $\alpha$ -тип чистого Ti (далее Ti) был подвергнут термической обработке при 973 К в течение 30 мин, главным образом, для получения рекристаллизованного состояния. В конце концов, чтобы удалить окисленную поверхность все образцы термически обработанной проволоки механически шлифуются наждачной бумагой из карбида кремния зернистостью P1200.

Во время испытаний на усталость, электрохимическое поведение оценивалось при помощи потенциостата IPC Pro MF (Volta Co, Россия) при 298 К. В качестве электролита, использовали 0,9% физиологический раствор NaCl (B.Braun, Германия). Электрохимические потенциалы были измерены стандартным электродом серебро/хлорсеребряный (Ag/AgCl) (RE). Также получены данные по соответствующим потенциалам свободной коррозии, записанные на каждом этапе: стационарном и во время динамического циклирования.

Для испытаний была специально разработана и сконструирована установка, позволяющая деформировать образец, находящийся непосредственно в рабочем растворе, в интервале деформаций, характерных для наблюдаемых в реальных условиях эксплуатации.

В таблице 1 приведены полученные результаты в процессе циклических испытаний на усталость при деформации 1,5% в каждом цикле, выбранное в соответствии с областью сверхупругого поведения в настоящее время изученного сплава Ti-Nb-Zr, и частоте циклов 0,9 Гц [6].

Таблица 1 – Сравнение экспериментальных результатов испытаний функциональной циклической долговечности

Сплав	Число циклов до разрушения ( $N_f$ )	E (мВ)(Ag/AgCl)		
		$E_{st}$	$E_c$	$\Delta E_{(Est-Ec)}$
Ti	700	-87	-413	-326
Ti-22Nb-6Zr	1500	-56	-199	-143

Циклическая усталость была введена после определения соответствующего времени инвариантных стационарных состояний. Значение потенциала для сплава Ti-Nb-Zr (-56 мВ) несколько выше, чем для Ti (-87 мВ). После определения стационарного состояния для двух образцов провели цикл с постоянной деформацией 1,5%. Можно отметить, что после запуска цикла потенциал как для образцов Ti, так и для образцов сплава Ti-Nb-Zr смещается в сторону отрицательных значений. Тем не менее, эти сдвиги потенциала в сторону отрицательных значений обусловлены резкой катодной поляризацией. Однако, в случае с образцами Ti большая вероятность изменения значений в отрицательную сторону. Действительно, значение  $E_c$  для образцов Ti и сплава Ti-Nb-Zr равны -413 и -199 мВ соответственно.

Кроме того,  $\Delta E$  больше для образцов из Ti по сравнению с Ti-Nb-Zr. Это означает, что пассивная оксидная пленка более устойчива при механическом сгибе в случае образца сплава Ti-Nb-Zr. Между тем, можно также отметить, что в начальный период циклирования  $E_c$  для Ti смещается в положительную сторону с течением времени на первых 50 циклах, которые могут быть связаны с восстановлением механически поврежденного слоя, а также влиянием химико-механического эффекта [7]. Однако позже  $E_c$  для Ti монотонно смещается в отрицательную сторону до разрушения, в основном из-за разрушения защитной пленки и/или за счет растворения пленки, преобладающее над ее формированием [8,9].

С другой стороны,  $E_c$  для сплава Ti-Nb-Zr наблюдается увеличение с продолжительностью времени, в течение приблизительно первые 400 с, а затем сохраняется относительно стабильное значение. Следовательно, защитные пассивные пленки начинают расти на поверхности образца сплава Ti-Nb-Zr, а затем образуют устойчивую пассивную пленку во время циклирования. Еще одна причина образования этой стабильной пассивной пленки, может быть связано с «механохимическим эффектом», который вызывает граница раздела образец / электролит [7].

Сравнивая результаты микроструктурных данных с потенциалом свободной коррозии можно сделать вывод, что увеличение усталостного цикла сплава Ti-Nb-Zr, во-первых, относится к стабильному пассивному образованию пленки, которая препятствует местному коррозионному воздействию и, во-вторых, реверсивные обратимое мартенситное превращение под напряжением [8,9], которые могут накапливать деформацию при последующей цикле разгрузки и в конечном итоге исключают динамическое усталостное разрушение в течение длительного периода времени.

В заключение, можно отметить, что был спроектирован, собран и настроен недорогой и эффективный физиологический испытательный стенд для контроля механических и электрохимических характеристик разрабатываемых сверхупругих биомедицинских сплавов. Сплав Ti-Nb-Zr показал более высокие значения  $E_c$  и его пассивная оксидная пленка оказалась более стабильной и достаточно устойчивой к воздействию динамической циклической нагрузки по сравнению с Ti. Фрактографические исследования подтвердили, что сравнительно долгий срок службы по усталости для сплава Ti-Nb-Zr коррелирует с появлением большой области усталостной бороздчатости, которая связана с обратимым мартенситным превращением наведенным напряжением.

#### Список литературы:

1. D.M. Brunette, P. Tengvall, M. Textor, P. Thomsen, Titanium in medicine: material science, surface science, engineering, biological responses and medical applications, Springer, 2001.

2. S. Miyazaki, H.Y. Kim, and H. Hosoda, Development and characterization of Ni-free Ti-base shape memory and superelastic alloys, *Mater. Sci. Eng. A*, 438-440, 2006, p. 18–24.
3. V. Brailovski, S. Prokoshkin, M. Gauthier, K. Inaekyan, S. Dubinskiy, M. Petrzhik, and M. Filonov, Bulk and porous metastable beta Ti-Nb-Zr(Ta) alloys for biomedical applications, *Mater. Sci. Eng. C*, 31, 2011, p. 643–657.
4. C. Fleck, D. Eifler, Corrosion, fatigue and corrosion fatigue behaviour of metal implant materials, especially titanium alloys, *International Journal of Fatigue* 32 (2010) 929–935.
5. S.M. Dubinskiy, S.D. Prokoshkin, V. Brailovski, K.E. Inaekyan, A.V. Korotitskiy, M.R. Filonov, M.I. Petrzhik, *Phys. Met. Metallogr.* 112, 503 (2011).
6. V. Brailovski, S. Prokoshkin, K. Inaekyan, S. Dubinskiy, M. Gauthier, *Mater. Sci. Forum.* 706-709 ,455 (2012).
7. Y.A. Pustov, Y.S. Zhukova, M.R. Filonov, *Prot. Met. Phys .Chem. Surf.* 50, 524 (2014).
8. Y.S.Zhukova, Y.A.Pustov, A.S.Konopatsky, M.R. Filonov, *J. Alloy Compd.* 586 ,5535 (2014).
9. Y.S. Zhukova, Y.A. Pustov, A.S. Konopatsky, S.M. Dubinskiy, M.R. Filonov, V. Brailovski, *Mater. TodayProc.* 2S, S991 (2015).