ПОРОШКОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ СПЛАВОВ Ti-Nb-Ta, Ti-Nb-Zr МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Юдин С.Н.^{1,2}, **Касимцев А.В.**^{1,2}, **Володько С.С.**², **Алимов И.А.**²

¹ ООО «Метсинтез», г. Тула, Россия, <u>metsintez@yandex.ru</u>

² Тульский государственный университет, г. Тула, Россия

Сплавы систем Ti-Nb-Ta, Ti-Nb-Zr обладают эффектом памяти формы, сверхупругостью, низким модулем Юнга и состоят только из биологических совместимых с человеческим телом элементов [1, 2]. Всё это делает указанные системы основной для создания материалов медицинского назначения. Благоприятное сочетание механических и функциональных свойств показывают сплавы Ti-22Nb-6Ta и Ti-22Nb-6Zr % ат. (Ti-31,1-16,5Ta и Ti-33,8-9,1Zr % масс.).

На данный момент основной технологией получения рассматриваемых материалов является литьё. Поскольку сплавы состоят из элементов с разной плотностью, высокой химической активностью и тугоплавкостью, то металлургический процесс производства значительно усложнён. Кроме того, при выплавке такие параметры, как скорость охлаждения расплава и однородность распределения компонентов в слитке плохо поддаются контролю, что ведёт к невоспроизводимости результатов при изготовлении. Для преодоления описанных трудностей предлагается использовать методы порошковой металлургии, базирующиеся на двух основных операциях: металлотермический (гидридно-кальциевый) синтез порошка требуемого состава и последующая его консолидация. На рисунке 1 представлена схема разрабатываемой технологии получения порошковых сплавов систем Ti-Nb-Ta, Ti-Nb-Zr.



Рисунок 1 – Технологическая схема получения сплавов систем Ti-Nb-Ta, Ti-Nb-Zr консолидацей гидридно-кальциевого порошка

Гидридно-кальциевым методом при температуре синтеза 1200 °C было изготовлено по 12 кг каждого сплава Ti-22Nb-6Ta и Ti-22Nb-6Zr [3]. Химический состав порошков показан в таблице 1. Согласно рентгенофазовому анализу, порошки имели структуру типа A2 на основе β -титана.

Таблица 1 – Химический состав сплавов Ti-22Nb-6Ta и Ti-22Nb-6Zr, синтезированных гидридно-кальциевым методом

Сплав	% массовый							
	Ti	Nb	Ta	Zr	Fe	Ni	Ca	
Ti-22Nb-6Ta	основа	30,1	17,4	-	0,08	0,3	0,43	
Ti-22Nb-6Zr		33,2	-	8,7	0,07	0,2	0,40	

Используя различные методы консолидации, можно получать заготовки как в пористом, так и беспористом состояниях. Как видно из рисунка 1, операция консолидации состоит из двух этапов: холодное гидростатическое прессование + вакуумное спекание при 1600 °С и горячего изостатического прессования (ГИП)

спечённых образцов при температуре 920 °C под давлением 150 МПа. Основные научные и технологические особенности консолидации гидридно-кальциевых порошков сплавов Ti-22Nb-6Ta и Ti-22Nb-6Zr достаточно полно изложены в работе [4].

После прессования и вакуумного спекания получали цилиндрические заготовки диаметром ~36 мм, длиной 200 мм, массой около 1100 г. На рисунке 2 демонстрируется типичный внешний вид спечённого материала. ГИП предварительно спечённых образцов позволяет довести их остаточную пористость до уровня П <1 %.

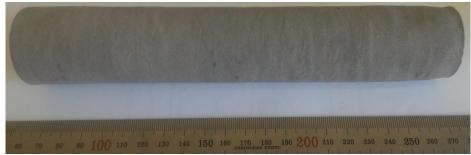


Рисунок 2 — Внешний вид заготовок сплавов Ti-22Nb-6Ta (Π = 16 %) и Ti-22Nb-6Zr (Π = 8 %), полученных вакуумным спеканием гидридно-кальциевых порошков

Примеси внедрения оказывают значительное влияние на свойства титановых сплавов. В таблице 2 сведены данные о содержании О, N, C и H в консолидированных образцах Ti-22Nb-6Ta и Ti-22Nb-6Zr. Откуда видно, что материал, получаемый по разрабатываемой порошковой технологии (рисунок 1), отличается относительно низким уровнем концентраций примесей.

Таблица 2 – Содержание примесей внедрения в консолидированных сплавах Ti-22Nb-6Ta и Ti-22Nb-6Zr

Сплав	Соотолино	% массовый							
Cillian	Состояние	0	N	С	Н				
Ti-22Nb-6Ta	спечённый	0.22	0,09	0,12	0,02				
	после ГИП	0,22							
Ti-22Nb-6Zr	спечённый	0,22	0,03	0,12	0,03				
	после ГИП	0,22							

На рисунке 3 представлены результаты оценки механических свойств при испытании образцов (ГОСТ 1497-84) на одноосное растяжение при комнатной температуре на машине Zwick Z250. Скорость деформирования задавали на уроне 10^{-3} с $^{-1}$. Деформацию контролировали контактным экстензометром. Образцы на растяжение готовили в соответствии с ГОСТ 1497-84. За результат принимали среднее из трёх испытаний.

Из рисунка 3 видно, что создание пористой структуры является эффективным способом уменьшения модуля Юнга при сохранении достаточной прочности. В беспористом состоянии сплавы имеют довольно близкие механические свойства.

Механическая прочность ($\sigma_{0,2}$) и модуль Юнга пористых заготовок сравнимы со свойствами литого интерметаллида TiNi (ТУ 1-809-253-80), применяемого в качестве имплантов.

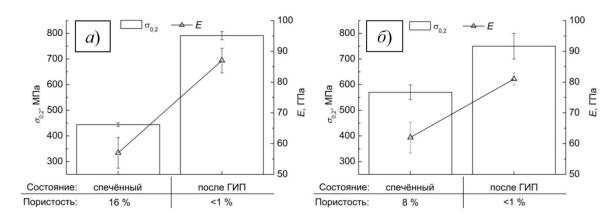


Рисунок 3 – Механические свойства на растяжение консолидированных сплавов Ti-22Nb-6Ta (a) и Ti-22Nb-6Zr (б)

Таким образом, показано, что по порошковой технологии: гидридно-кальциевый синтез + консолидация возможно получать качественные сплавы систем Ti-Nb-Ta, Ti-Nb-Zr, имеющие структуру β -Ti, однородный химический состав и относительно низкую концентрацию примесей внедрения (O, N, C, H). Консолидированные заготовки отличаются высокой прочностью и малым модулем Юнга, что важно для медицинских материалов.

Список использованных источников

- 1. Kim H.Y., Fu J., Tobe H., Kim J.I., Miyazaki S. Crystal Structure, Transformation Strain, and Superelastic Property of Ti-Nb-Zr and Ti-Nb-Ta Alloys // Shape memory and Superelasticity. 2015. Vol. 1. №2. P. 107 116.
- 2. Biesiekierski A., Wang J., Gepreel M. A.-H., Wen C. A new look at biomedical Ti-based shape memory alloys // Acta Biomaterialia. 2012. Vol. 8. P. 1661 1669.
- 3. Касимцев А.В., Шуйцев А.В., Юдин С.Н., Левинский Ю.В., Свиридова Т.А., Алпатов А.В., Новосветлова Е.Э. Гидридно-кальциевый синтез порошков сплавов на основе системы Ti-Nb // Металлы. 2017. №5. С. 52 63.
- 4. Kasimtsev A.V., Yudin S.N., Volodko S.S., Alpatov A.V. Powder technology for manufacturing compact blanks of Ti Nb Ta, Ti Nb Zr alloys // Non-ferrous Metals. 2018. Vol. 45. №2. P. 29 36.