

ВЛИЯНИЕ ТАНТАЛА НА ФУНКЦИОНАЛЬНУЮ УСТАЛОСТНУЮ ДОЛГОВЕЧНОСТЬ СВЕРХУПРУГОГО СПЛАВА Ti-Zr-Nb В МОДЕЛЬНОМ БИОЛОГИЧЕСКОМ РАСТВОРЕ

**Коробкова А.А., Жукова Ю.С., Пустов Ю.А., Дубинский С.М., Прокошкин С.Д.,
Филонов М.Р.**

*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Москва, Россия, zhukova@misis.ru*

Целью настоящей работы являлось исследование коррозионно-электрохимического поведения перспективных сверхупругих сплавов титана в условиях, имитирующих условия эксплуатации готовых изделий (костных имплантатов), т.е. под действием циклических нагрузок в модельном биологическом растворе (раствор Хэнкса).

Из слитков сплавов Ti-18Zr-13Nb-1Ta и Ti-18Zr-14Nb (ат. %), полученных методом вакуумно-дугового переплава, были вырезаны образцы, которые подвергали гомогенизационному отжигу при температуре 1173 К в течение 30 мин в атмосфере аргона и последующей закалке в воду. Далее проводили термомеханическую обработку: холодная прокатка со степенью истиной деформации $\epsilon=0.3$ и последующим отжигом при температуре 873 К в течение 30 мин и закалкой в воду. Микроструктурные исследования проводили с помощью оптического микроскопа *Versamet-2 Union* и электронного микроскопа *JEOL 2100*. Для изучения функциональной усталости проводили эксперимент на оригинальной нагружающей установке; в каждом цикле величина деформации (изгиба) составляла 1,5%, частота 1 Гц. Электродный потенциал сплава во время механоциклирования фиксировали при помощи потенциостата *IPC Pro MF (Volta Co, Россия)*. В качестве электрода сравнения использовался хлорид серебряный (Ag/AgCl), в качестве рабочего – сам образец. Эксперимент проводился в физиологическом растворе Хэнкса содержащий (концентрация, г/л): 8 NaCl, 0.4 KCl, 0.04 Na₂HPO₄, 0.06 KH₂PO₄, 0.2 MgSO₄·7H₂O, 0.35 NaHCO₃, 0.14 CaCl₂, H₂O (доводят до 1 л), pH 7.4.

Сравнение размера зерен методом оптической микроскопии проводилось для обоих сплавов до термомеханической обработки (ТМО). Показано, что у обоих сплавов примерно одинаковый размер зерен (100-500 мкм). Для понимания влияния ТМО на микроструктуру сплавов Ti-18Zr-14Nb и Ti-18Zr-13Nb-1Ta был проведен анализ методом ПЭМ. Показано, что после ТМО оба образца обладают полигонизованной дислокационной субструктурой, с высокой плотностью дислокаций внутри субзерен. Сплав Ti-18Zr-13Nb-1Ta показывает более развитую субзеренную структуру после ТМО с несколько меньшим размером субзерна по сравнению со сплавом Ti-18Zr-14Nb. Вероятно, образование меньших субзерен в сплаве Ti-18Zr-13Nb-1Ta связано с более низким коэффициентом диффузии Ta в β структуре, которое, как следствие, привело к замедлению роста субграниц.

На рисунке 1 представлены хронопотенциограммы для сплавов Ti-18Zr-14Nb и Ti-18Zr-13Nb-1Ta при механоциклировании в растворе Хэнкса.

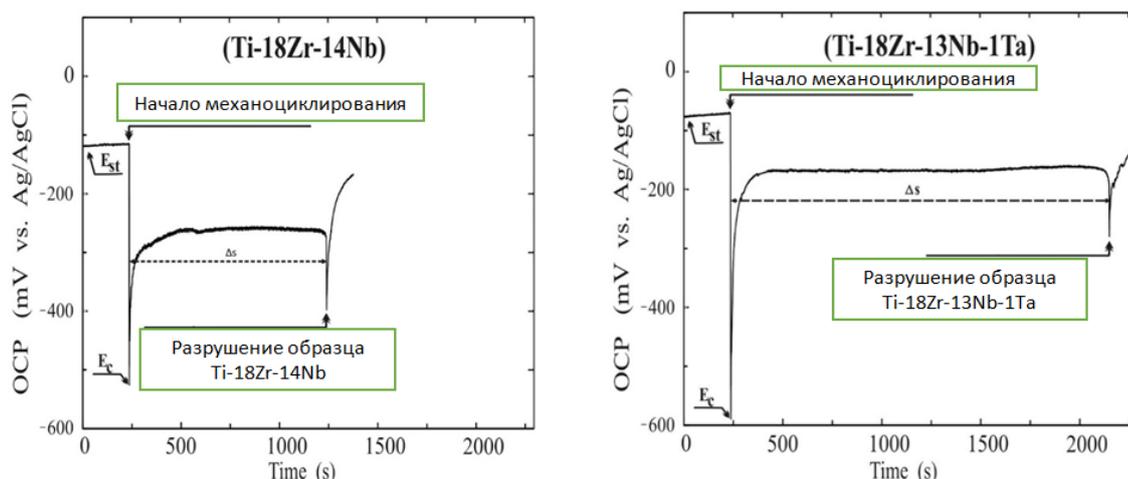


Рисунок 1 - Хронопотенциограммы во время механоциклирования для сплавов (а) Ti-18Zr-14Nb и (б) Ti-18Zr-13Nb-1Ta в растворе Хэнкса с деформацией 1,5% в каждом цикле [1].

По достижении стационарного значения потенциала (E_{st}) начинали механическое циклирование с постоянным значением деформации 1,5% в каждом цикле. Начало циклирования для обоих сплавов Ti-18Zr-14Nb и Ti-18Zr-13Nb-1Ta можно идентифицировать по резкому смещению потенциала в отрицательную область. Эти сдвиги связаны с резкой катодной поляризацией; значения потенциала E_c для сплавов Ti-18Zr-14Nb и Ti-18Zr-13Nb-1Ta составили -453 и -588 мВ, соответственно.

На начальном этапе циклирования смещение ΔE в сторону отрицательных значений больше для сплава Ti-18Zr-13Nb-1Ta по сравнению с Ti-18Zr-14Nb. Однако в процессе циклирования значения потенциала для сплава Ti-18Zr-13Nb-1Ta проявляют большую склонность к возрастанию в течение 400 с, а затем сохраняет стабильные и более высокие значения в течение всего испытания (рисунок 1).

Это связано с формированием защитной пассивной пленки на сплаве Ti-18Zr-13Nb-1Ta и ее последующем нарастанием в процессе циклирования. Большие защитные способности пленки на сплаве Ti-18Zr-13Nb-1Ta можно связать с ионами Ta^{5+} , которые хорошо растворяются в матрице TiO_2 по сравнению с ионами Zr^{4+} за счет близких ионных радиусов, что приводит к меньшей дефектности и большей стабильности.

В то же время, на стадии динамического разрушения обоих образцов наблюдался небольшой, но отчетливый сдвиг в отрицательную область (рисунок 1), что соответствует образованию трещины, которая после быстро восстановилась за счет пассивации поверхности. Таким образом, отрицательный сдвиг в значениях потенциала обусловлен локальным разрывом защитной пленки, и / или растворение пленки преобладает над ее образованием.

Динамическое разрушение при циклической нагрузке составило около 1500 с для сплава Ti-18Zr-14Nb и 2300 с для сплава Ti-18Zr-13Nb-1Ta.

Сравнивали среднюю функциональную долговечность сплавов Ti-18Zr-14Nb и Ti-18Zr-13Nb-1Ta, которую определяли как количество циклов нагрузка-разгрузка (N_{max}), которое образец выдерживает до разрушения. Число N_{max} для сплавов Ti-18Zr-14Nb и Ti-18Zr-13Nb-1Ta составило 854 ± 328 и 1806 ± 559 , соответственно.

Таким образом, функциональная усталостная долговечность сплава Ti-18Zr-13Nb-1Ta выше, чем у сплава Ti-18Zr-14Nb, что связано с формированием стабильной пассивной пленки, которая препятствует развитию локальной коррозии, а также формированием наносубзеренной структуры, которое повлияло на продолжительную функциональную усталостную долговечность образца сплава Ti-18Zr-13Nb-1Ta.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (проект RFMEFI57517X0158).

[1] M.F. Ijaz, Y. Zhukova, A. Konopatsky, S. Dubinskiy, A. Korobkova, Y. Pustov, V. Brailovski, S. Prokoshkin. Journal of Alloys and Compounds 748 (2018) 51–56.