

ПОЛУЧЕНИЕ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ Ti–Nb–Zr, ПЕРСПЕКТИВНЫХ
ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИМПЛАНТОВ© 2021 г. С. К. Долуханян^{1*}, А. Г. Алексанян¹, Г. Н. Мурадян¹,
О. П. Тер-Галстян¹, Н. Л. Мнацаканян¹, А. С. Мнацаканян¹¹Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна
Национальной Академии наук Республики Армения, Ереван, Армения

*E-mail: seda@ichph.sci.am

Поступила в редакцию 31.08.2020;
после доработки 11.12.2020;
принята в печать 21.12.2020

Представлены исследования процесса формирования известного биомедицинского сплава состава Ti–21Nb–5Zr (в ат.%) методом гидридного цикла (ГЦ). Предварительно методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) были синтезированы гидриды TiH₂ (содержание H₂ – 4.01 вес.%), ZrH₂ (содержание H₂ – 2 вес.%) и NbH_{1.23} (содержание H₂ – 1.31 вес.%). Эксперименты проводили в герметичной установке, состоящей из кварцевого реактора, печи, приборов для контроля вакуума и температур в реакторе. Температура реактора плавно повышалась до 1000°C, образец выдерживался при данной температуре в течение 30–60 мин. Исследовалась реакция: 74%TiH₂ + 21%NbH_{1.23} + 5%ZrH₂ → Ti_{0.74}Nb_{0.21}Zr_{0.05} + H₂↑. В результате ГЦ был синтезирован β-сплав Ti_{0.74}Nb_{0.21}Zr_{0.05}, содержащий около 20.2% α-фазы. Образцы сплава Ti_{0.74}Nb_{0.21}Zr_{0.05} без дробления в режиме СВС взаимодействовали с водородом (P_н = 10 атм), образуя гидрид сплава Ti_{0.74}Nb_{0.21}Zr_{0.05}H_{1.84} (3 вес.%). Высокое содержание водорода обеспечивает легкую диспергируемость зерен порошка до микронных, субмикронных и наноразмеров. Гидрид сплава Ti_{0.74}Nb_{0.21}Zr_{0.05}H_{1.84} можно рекомендовать в качестве биомедицинского материала для изготовления имплантатов. Показаны существенные преимущества метода ГЦ для синтеза сплава Ti_{0.74}Nb_{0.21}Zr_{0.05} β-типа по сравнению с традиционными методами (индукционная и дуговая плавка и т.д.). Полученные результаты позволяют предсказать перспективность применения метода ГЦ для синтеза биомедицинских материалов.

Ключевые слова: метод гидридного цикла, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, сплавы тугоплавких металлов Me^{IV–V}, имплантаты, гидриды металлов, гидрирование/дегидрирование.

DOI: 10.31857/S0207401X21070037

ВВЕДЕНИЕ

Современные методы производства бинарных и многокомпонентных сплавов основываются на технологиях плавки (индукционной, электродуговой или электронно-лучевой), механохимии, порошковой металлургии и др. Каждое из этих направлений отличают заметная трудоемкость и аппаратные сложности (применение глубокого вакуума и создание инертной среды при высоких температурах, продолжительность и многократность процессов и др.). Для техники порошковой металлургии характерна особая длительность, так как результат взаимодействия металлов в исходных смесях в основном определяется скоростями диффузии в твердом состоянии и требуется использование мелкодисперсных порошков тугоплавких металлов. Специфические сложности получения качественных сплавов связаны также с наличием на поверхностях частиц тугоплавких ме-

таллов плотной окисной пленки, препятствующей прохождению процессов взаимной диффузии.

В последние десятилетия биомедицинские материалы привлекают к себе все большее внимание. Сплавы тугоплавких металлов, используемые в качестве имплантатов, несущих нагрузки, должны иметь ряд необходимых комбинированных механических свойств: низкий модуль упругости (близко к кости) и высокую прочность, чтобы выдержать длительный период службы и исключить повторную хирургию. Кроме того, срок службы имплантата определяется его износостойкостью и коррозионной стойкостью, обеспечивающих долговечность имплантатов. По сравнению со сплавами на основе нержавеющей стали и Co–Cr титан и его сплавы широко используются в качестве биомедицинских имплантатов благодаря многим замечательным свойствам [1–5].

Сплавы титана α-типа обладают такими свойствами, как отличная коррозионная стойкость,

хорошая свариваемость и высокое сопротивление ползучести, поэтому они больше пригодны для высокотемпературных применений. Однако их прочность значительно ниже при комнатной температуре и обычно не может быть улучшена путем термической обработки, поскольку гексогональная плотноупакованная структура очень стабильна. Поэтому из-за низкой механической прочности при комнатной температуре в качестве имплантатов сплавы титана α -типа не используются.

Сплавы Ti ($\alpha + \beta$)-типа с более высокой долей β -фазы (около 5–30 об.%) демонстрируют хорошую технологичность, высокую прочность при комнатной температуре, умеренную прочность при высокой температуре, превосходную коррозионную стойкость, являются термообработываемыми, и, следовательно, их механические свойства могут быть оптимизированы путем термообработки. Среди сплавов Ti ($\alpha + \beta$)-типа наиболее широко используемым биомедицинским сплавом является Ti–6Al–4V (Т64), хотя он изначально разрабатывался для аэрокосмических целей [6, 7]. Его привлекательные комбинированные свойства, прочность, вязкость разрушения, сопровождающиеся превосходной коррозионной стойкостью, были использованы в биомедицинских целях. Однако этот сплав содержит токсичный ванадий, и для его замены были разработаны сплавы титана β -типа, которые содержат нетоксичные β -стабилизаторы (такие как Nb, Mo, Ta, Zr, Au, W и Sn) [1]. Например, сплавы на основе Ti–6Al–7Nb и Ti–5Al–2.5Fe обладают лучшей износостойкостью, низким модулем упругости и улучшенной биосовместимостью, чем Ti–6Al–4V [7, 8]. По сравнению со сплавами Ti ($\alpha + \beta$)-типа, сплавы β -типа, содержащие более высокие количества β -стабилизаторов [9], легче поддаются термообработке, повышающей их прочность, имеют лучшую биосовместимость и более высокую коррозионную стойкость в организме человека. Путем подбора типа и количества легирующих элементов β -фаза может сохраняться при комнатной температуре. Большинство сплавов титана β -типа имеют более высокую плотность, чем другие типы сплавов Ti, благодаря присутствию легирующих элементов с высокой плотностью. В то же время эти легирующие элементы увеличивают стоимость сплава, а высокие температуры их плавления затрудняют приготовление этих сплавов и их порошков.

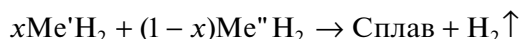
В литературе описаны разнообразные прогрессивные и привлекательные методы получения биомедицинских имплантатов из сплавов Ti, применяемые в производстве [10–13]. Метод искрового плазменного спекания (spark plasma sintering (SPS)) позволяет спекать порошок сплава в условиях сильных электрических полей и низкой температуры спекания [11]. Селективное лазерное плавление (selective laser melting (SLM)) представляет собой послойный процесс изготовления

конкретного имплантата в соответствии с предварительно разработанной 3D-моделью. Это одна из технологий аддитивного производства (additive manufacturing (AM)): детали из титанового сплава изготавливаются слой за слоем путем селективного плавления, что приводит к высокой скорости уплотнения порошка с помощью лазера с компьютерным управлением [14–17]. Известен также метод электронно-лучевой плавки (electron beam melting (EBM)), который также считается инновационной технологией для промышленного производства биомедицинских сплавов титана [14–17]. В работе [17] структурированный на наноуровне сплав Ti–20Nb–13Zr (ат.%) с улучшенными механическими свойствами был синтезирован путем искрового плазменного спекания (SPS) нанокристаллических порошков, полученных методом механохимии (mechanical alloying). Сплав Ti–20Nb–13Zr предложен для биомедицинского использования в качестве материала имплантата в стоматологии, а в ортопедии – в качестве материала внутрикостных имплантатов, имеющего высокую биохимическую и биомеханическую совместимость. В вышеупомянутых работах описан сверхупругий сплав Ti–20.8Nb–5.5Zr (в ат.%) с памятью формы и высокой биохимической и биомеханической совместимостью, который перспективен для использования в качестве материала внутрикостных имплантатов [14–17]. В работах [18, 19] представлены исследования формирования биомедицинских сплавов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) титана, алюминия и никеля. Эти технологии обычно связаны с высокой стоимостью энергии и оборудования. Следовательно, разработка новых, эффективных и недорогих ресурсосберегающих и энергосберегающих методов получения сплавов титана β -типа с заданными физико-техническими свойствами для биомедицинских применений актуальна в современном материаловедении. И, главное, что на сегодня имеются трудности с получением порошкового исходного сырья сплавов титана β -типа, необходимых для современных методов, таких как: SPS, селективное лазерное плавление (SLM) и электронно-лучевая плавка (EBM).

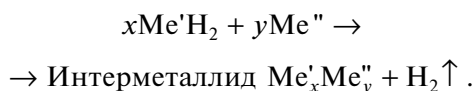
О методе “гидридный цикл”

В Лаборатории высокотемпературного синтеза и технологии неорганических соединений ИХФ НАН Республики Армения в ходе исследований СВС-процессов в системах Me–H был разработан высокопроизводительный метод синтеза гидридов переходных металлов [20]. Дальнейшие исследования в этом направлении привели к созданию нового метода синтеза бинарных и многокомпонентных сплавов, названного нами “гидридный цикл” (ГЦ). Сущность метода заключается в ис-

пользовании в качестве исходных материалов гидридов переходных металлов. В процессе нагрева компактированной смеси двух и более гидридов и удаления водорода при температурах чуть выше температур диссоциации гидридов происходит формирование прочных, беспористых сплавов. Полный цикл экспериментов включает в себя следующие стадии: получение методом СВС порошков гидридов, измельчение, смешивание, компактирование смеси, удаление водорода – вакуумный отжиг при 1000 °С, обеспечивающий активную диссоциацию используемых гидридов. В основе метода лежат реакции



либо



В режиме ГЦ было синтезировано более 100 сплавов и интерметаллидов тугоплавких металлов, таких как Ti_2Zr , TiHf , TiNb , TiV , ZrHf , TiZrHf , Ti_2Ni , ZrCo_2 , Ti_2Al , NbAl_3 , $\text{Ti}_{0.35}\text{Zr}_{0.4}\text{Al}_{0.25}$, $\text{Ti}_{0.45}\text{Al}_{0.28}\text{Nb}_{0.27}$ и др. Метод ГЦ-синтеза сплавов тугоплавких металлов имеет существенные преимущества перед традиционными: снижение рабочих температур (с 1800–2600 до 800–1000 °С) и длительности процесса (с десятков часов до 1.5–2 ч); одностадийность и безотходность; микроструктурная однородность, доступность высокоэффективного, неэнергоемкого технологического СВС-процесса для получения исходных гидридов [20]. Метод ГЦ-формирования сплавов, детально описанный в работах [20–25], может стать очень привлекательным для индустрии.

Было также показано, что полученные компактные сплавы и интерметаллиды без предварительного измельчения взаимодействуют с водородом в режиме СВС, образуя гидриды с высоким содержанием водорода $[\text{H}]/[\text{Me}] \sim 2$ (hydrogen storage) и относительно низкими температурами диссоциации [20–25]. Порошки гидридов сплавов, полученные методом СВС, легко диспергируются до менее микронных (1–10) и субмикронных размеров. Кроме того, кристаллиты в зерне порошка могут иметь и наноразмеры (20–80 нм) [23].

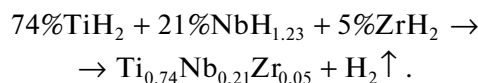
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе представлены исследования процесса формирования сплава состава $\text{Ti}-21\text{Nb}-5\text{Zr}$ (в ат.%) в ГЦ. Для аттестации образцов использовали рентгенофазовый (РФА, дифрактометр ДРОН-0.5), дифференциально-термический (ДТА, дериватограф Q-1500) и химический анализы. Дифференциально-термический анализ проводился при нагреве образца до 1000 °С со скоростью 20 °С/мин. Содержание водорода определя-

лось методом пиролиза в токе сухого кислорода. Плотность образцов измерялась гидростатическим методом, рентгеновская плотность рассчитывалась по параметрам кристаллической решетки. Количественный анализ проводился путем расчета нормированной интенсивности самого высокого дифракционного пика каждой фазы. Ошибки в количественном анализе определялись посредством повторения расчетов три раза для параллельных образцов. Микроструктуру образцов исследовали на сканирующем электронном микроскопе SEM Prisma E.

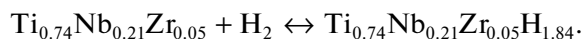
В качестве исходных материалов использовали титан марки ПТМ-1, цирконий марки ПЦРК и чистый ниобий марки НБП (99.9%). Для проведения настоящих исследований предварительно методом СВС [20] были синтезированы гидриды TiH_2 (содержание H_2 – 4.01 вес.%), ZrH_2 (содержание H_2 – 2 вес.%) и $\text{NbH}_{1.23}$ (содержание H_2 – 1.31 вес.%), которые измельчались до фракции <50 мкм. Тщательно перемешанная смесь гидридов прессовалась в цанговых пресс-формах в цилиндрические таблетки диаметром 22 мм и высотой 20 мм на гидравлическом прессе (усилие прессования – до 20000–45000 кГс).

Исследовалась реакция



Эксперименты проводили в герметичной установке, состоящей из кварцевого реактора, печи, приборов для контроля вакуума и температур в реакторе. Образцы устанавливали в реактор, вакуумировали до 10^{-3} Торр и включали нагрев. Температуру реактора плавно повышали до 1000 °С и выдерживали образец при данной температуре в течение 30–60 мин. При этой температуре происходит полное удаление водорода. После охлаждения образца до комнатной температуры проводили РФА. На рис. 1 представлена термограмма процесса формирования сплава $\text{Ti}_{0.74}\text{Nb}_{0.21}\text{Zr}_{0.05}$. Было показано, что в результате ГЦ был синтезирован сплав $\text{Ti}_{0.74}\text{Nb}_{0.21}\text{Zr}_{0.05}$, содержащий β -фазу и ~40% α -фазы. Увеличение времени t выдержки образца при нагреве с 0.5 до 1 ч при $T = 1000$ °С привело к уменьшению α -фазы до ~20.2% (табл. 1).

Полученный твердый образец сплава $\text{Ti}_{0.73}\text{Nb}_{0.21}\text{Zr}_{0.05}$ без дробления в режиме СВС взаимодействовал с водородом ($P_{\text{H}} = 10$ атм), образуя обратимый гидрид с высоким содержанием водорода (3 вес.%):



Температура горения сплава $\text{Ti}_{0.74}\text{Nb}_{0.21}\text{Zr}_{0.05}$ в водороде при $P_{\text{H}} = 10$ атм в режиме СВС равна 530 °С. На рис. 2 представлена термограмма процесса горения сплава $\text{Ti}_{0.74}\text{Nb}_{0.21}\text{Zr}_{0.05}$ в атмосфере

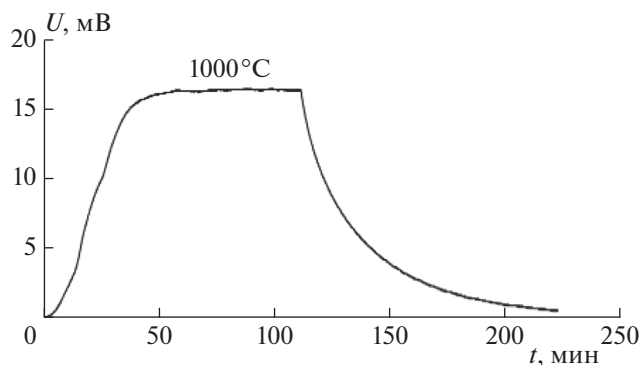


Рис. 1. Термограмма процесса формирования сплава $\text{Ti}_{0.74}\text{Nb}_{0.21}\text{Zr}_{0.05}$ в ГЦ.

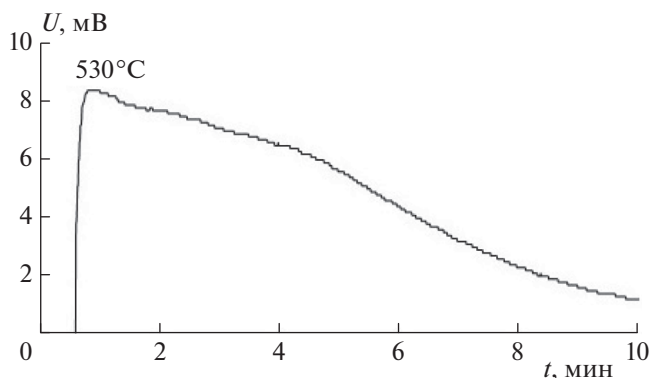


Рис. 2. Термограмма процесса горения сплава $\text{Ti}_{0.74}\text{Nb}_{0.21}\text{Zr}_{0.05}$ в атмосфере водорода.

водорода. Поскольку $\text{Ti}_{0.74}\text{Nb}_{0.21}\text{Zr}_{0.05}\text{H}_{1.84}$ — обратимый гидрид, то по данным РФА после удаления водорода снова восстанавливается сплав $\text{Ti}_{0.74}\text{Nb}_{0.21}\text{Zr}_{0.05}$ β -типа, но при этом содержание α -фазы уменьшается. В табл. 1 приведены условия процесса ГЦ и характеристики конечных продуктов. На рис. 3 представлены дифракционные картины: шихты $74\%\text{TiH}_2 + 21\%\text{NbH}_{1.23} + 5\%\text{ZrH}_2$ (а); сплава $\text{Ti}_{0.74}\text{Nb}_{0.21}\text{Zr}_{0.05}$, синтезированного в ГЦ ($T = 1000^\circ\text{C}$) при времени выдержки $t = 30$ мин (б) и 1 ч (в); гидроксида сплава $\text{Ti}_{0.74}\text{Nb}_{0.21}\text{Zr}_{0.05}\text{H}_{1.84}$ (г).

Для выявления термических эффектов, протекающих в ГЦ, проводили ДТА шихты $74\%\text{TiH}_2 + 21\%\text{NbH}_{1.23} + 5\%\text{ZrH}_2$ при нагреве до 1000°C (рис. 4а) в условиях, близких к условиям проведения процесса ГЦ. Как видно, на ДТА-кривой наблюдаются эндоэффекты при 315, 465 и 600°C , обусловленные разложением исходных гидридов. На рис. 4б представлены температуры и кинетика разложения гидроксида сплава $\text{Ti}_{0.74}\text{Nb}_{0.21}\text{Zr}_{0.05}\text{H}_{1.84}$; на ДТА-кривой 2 наблюдаются эндоэффекты при 390, 515 и 600°C . Фактически полная диссоциация водорода из гидроксида сплава происходит при 600°C .

Плотность полученного сплава $\text{Ti}_{0.74}\text{Nb}_{0.21}\text{Zr}_{0.05}$ с содержанием α -фазы 20.2%, измеренная методом гидростатического взвешивания, равна $\rho = 5.2399 \text{ г/см}^3$. Рентгеновская плотность этого сплава составляет 5.530 г/см^3 . После компактирования полученного гидроксида сплава в цилиндрические таблетки и удаления водорода ($\text{Ti}_{0.73}\text{Nb}_{0.21}\text{Zr}_{0.05}\text{H}_{1.84} \leftrightarrow \text{Ti}_{0.73}\text{Nb}_{0.21}\text{Zr}_{0.05} + \text{H}_2\uparrow$) гидростатическая плотность сплава увеличилась до $\rho = 5.3065 \text{ г/см}^3$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследования процесса формирования в ГЦ сплава $\text{Ti}_{0.74}\text{Nb}_{0.21}\text{Zr}_{0.05}$ β -типа, содержащего около 20.2% α -фазы, представленные в настоящей работе, показали, что формирование сплава протекает по твердофазному механизму аналогично раннее полученным в ГЦ сплавам [20–25]. В процессе нагрева скомпактированной смеси гидридов $74\%\text{TiH}_2 + 21\%\text{NbH}_{1.23} + 5\%\text{ZrH}_2$ при 1000°C происходит сильная активация металлов за счет разрушения связи $\text{Me}-\text{H}$. При этом в атмосфере выделившегося водорода происходит очистка от окисной пленки, которая обычно присутствует на

Таблица 1. Характеристики процесса ГЦ, синтезированного сплава и его гидроксида

Формула	Условия эксперимента	Фазовый состав	Параметры кристаллической решетки, Å	Содержание H_2 , вес. %	T^{**} , °C
$\text{Ti}_{0.74}\text{Nb}_{0.21}\text{Zr}_{0.05}$	$T = 1000^\circ\text{C}$ $t = 30$ мин	β -фаза + 40% α -фазы	$a = 3.3036$, $a = 2.972$, $c = 4.7468$	—	—
$\text{Ti}_{0.74}\text{Nb}_{0.21}\text{Zr}_{0.05}$	$T = 1000^\circ\text{C}$ $t = 1$ ч	β -фаза + 20.2% α -фазы	$a = 3.2938$	—	—
$\text{Ti}_{0.74}\text{Nb}_{0.21}\text{Zr}_{0.05}\text{H}_{1.84}$	$T_{\text{гор}}^* = 525^\circ\text{C}$	ГЦК	$a = 4.4975$	3	390–600

* Температура горения сплава в режиме СВС.

** По данным ДТА.

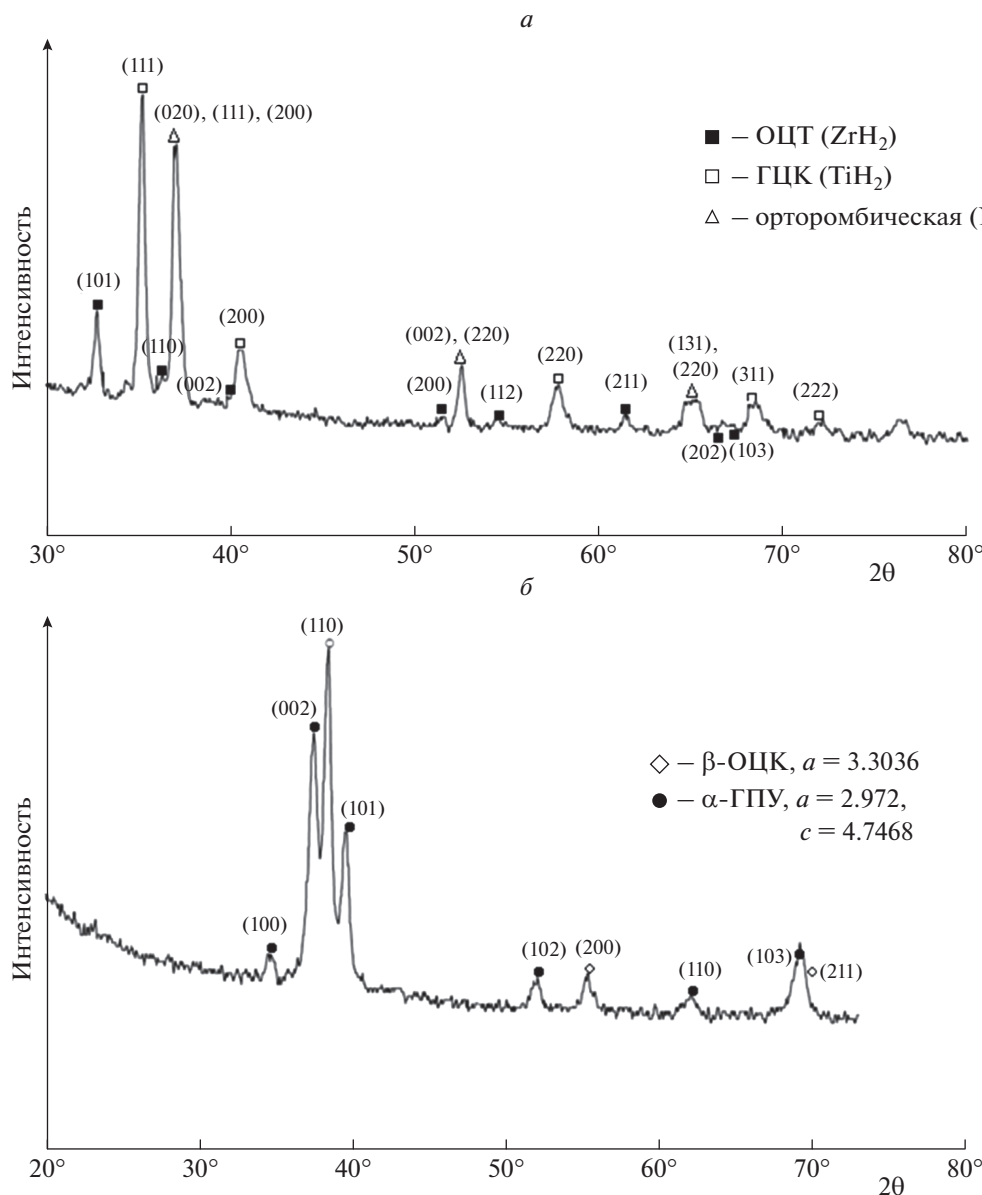


Рис. 3. Дифракционные картины синтезированных в ГЦ сплавов $\text{Ti}_{0.74}\text{Nb}_{0.21}\text{Zr}_{0.05}$ при $T = 1000^\circ\text{C}$: *a* – шихта 74% TiH_2 + 21% $\text{NbH}_{1.23}$ + 5% ZrH_2 , *б* – сплав при $t = 30$ мин, *в* – сплав при $t = 1$ ч, *г* – гидрид сплава $\text{Ti}_{0.74}\text{Nb}_{0.21}\text{Zr}_{0.05}\text{H}_{1.84}$.

мелкодисперсных порошках. “Открытые связи” и очищенная поверхность порошков способствуют твердофазной диффузии и взаимному растворению компонентов реакции с образованием сплава. Наноразмерные зерна (20–80 нм) [23] используемых порошков гидридов, в свою очередь, активно способствуют формированию плотных изделий за счет взаимной диффузии при дегидрировании–спекании.

Существенные преимущества метода ГЦ при синтезе сплава $\text{Ti}_{0.74}\text{Nb}_{0.21}\text{Zr}_{0.05}$ β -типа относительно традиционных методов (индукционная и дуговая плавка, механохимия и так далее) заключаются в снижении температур и длительности

процесса формирования сплава. Как следствие, – низкие энергозатраты, поскольку формирование сплава происходит по твердофазному механизму, минуя плавление, в одну технологическую стадию, без многократных переплавок; процесс формирования сплава безопасный, высокопроизводительный, экологически чистый и безотходный. Для синтеза сплава $\text{Ti}_{0.74}\text{Nb}_{0.21}\text{Zr}_{0.05}$ β -типа вместо необходимых дорогих мелкодисперсных порошков металлов в качестве исходных материалов используются более дешевые СВС-гидриды TiH_2 , ZrH_2 и $\text{NbH}_{1.23}$. В этой связи метод ГЦ-синтеза сплава $\text{Ti}_{0.74}\text{Nb}_{0.21}\text{Zr}_{0.05}$ β -типа может стать

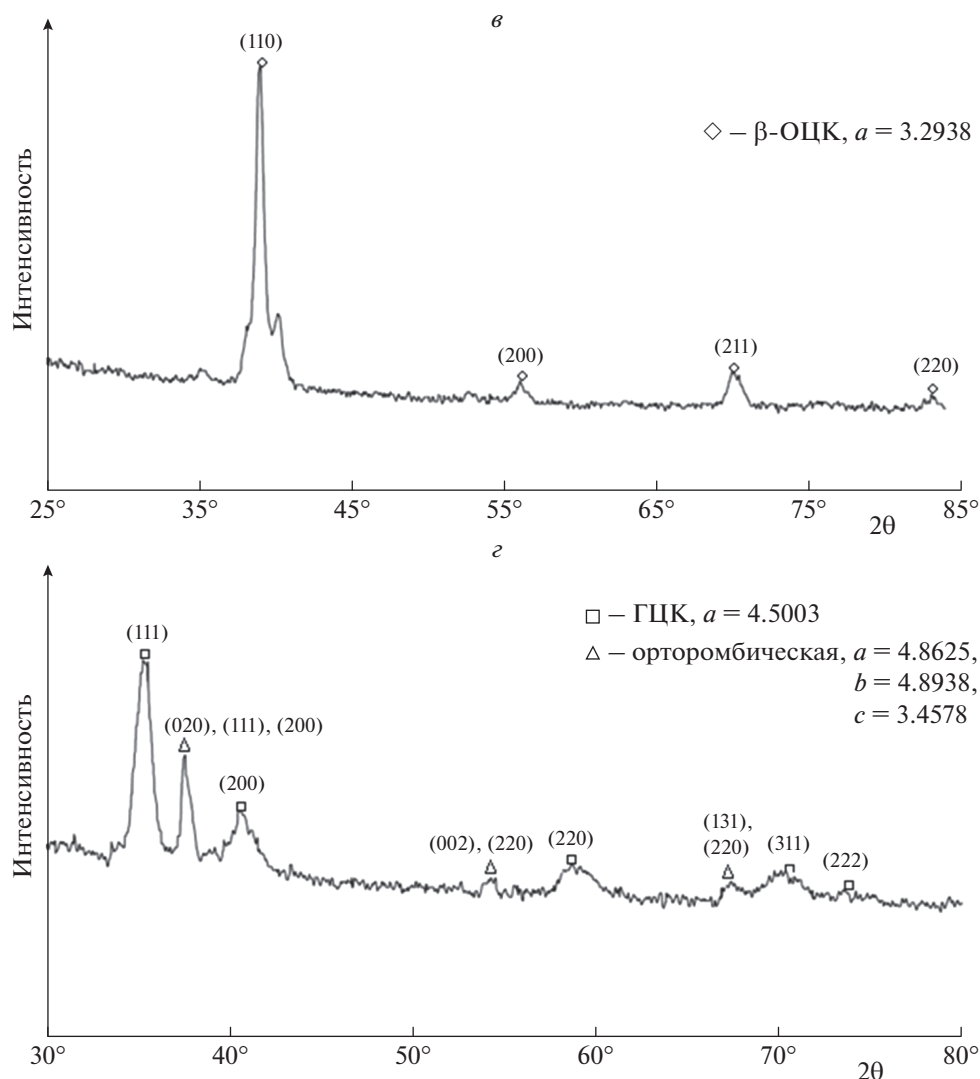
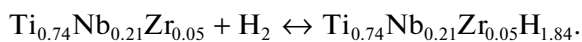


Рис. 3. Окончание.

альтернативным по отношению к вышеперечисленным существующим традиционным методам.

Как показано выше, сплав $\text{Ti}_{0.74}\text{Nb}_{0.21}\text{Zr}_{0.05}$ легко взаимодействует с водородом в режиме горения (СВС), образуя обратимый гидрид с высоким содержанием водорода – 3 вес. %:



Такое содержание водорода настолько охрупчивает кристаллическую решетку гидрида, что на его измельчение до фракции <2–2.5 мкм требуется 30–40 мин. При этом поверхность порошка не загрязняется. На рис. 5 представлена микроструктура (морфология) гидрида $\text{Ti}_{0.74}\text{Nb}_{0.21}\text{Zr}_{0.05}\text{H}_{1.84}$, исследованная с помощью растровой электронной микроскопии. Как видно из этого рисунка, максимальный размер зерна составляет 0.5–2.5 мкм. Этот гидрид был спрессован в цанговой прессформе в

цилиндрическую таблетку диаметром 22 мм и высотой 20 мм при $P_{\text{пр}} = 45000$ кГс. На рис. 6 представлена микроструктура компактированного гидрида $\text{Ti}_{0.74}\text{Nb}_{0.21}\text{Zr}_{0.05}\text{H}_{1.84}$; как видно, таблетка, спрессованная из порошка гидрида сплава, имеет очень плотную структуру. Целостность таблетки обеспечивалась плотным механическим контактом мелкодисперсных частиц порошка. Очевидно, что при компактировании происходит дополнительное дробление–измельчение зерен гидридов металлов или сплавов. При прессовании мелкие частицы занимали практически все пространство между частицами более крупного размера. Вследствие высокой хрупкости частицы гидридов внедряются друг в друга, образуя крепкий каркас. Присутствие водорода в кристаллической решетке увеличивает способность к пластической деформации зерен, что сильно способствует обра-

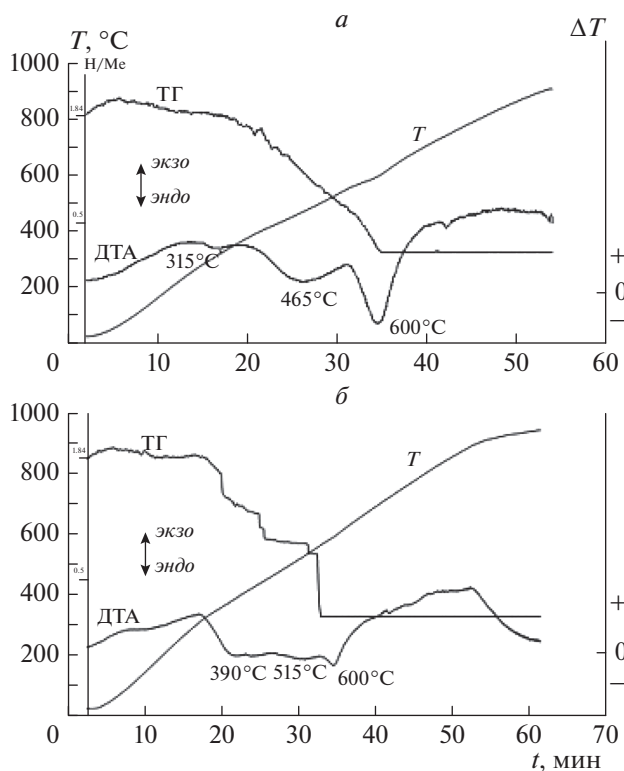


Рис. 4. Кривые ДТА при нагреве до 1000°C шихты 74%TiH₂ + 21%NbH_{1.23} + 5%ZrH₂ (а) и гидроида сплава Ti_{0.73}Nb_{0.21}Zr_{0.05}H_{1.84} (б).

зованию деформационно упрочненных образцов. Существенное значение имеет при этом большая удельная поверхность частиц порошка гидридов микронного и субмикронного размеров. Все это обеспечивает максимальное уплотнение образца.

На рис. 7 представлена микроструктура сплава Ti_{0.74}Nb_{0.21}Zr_{0.05} β-типа, полученного в ГЦ, после

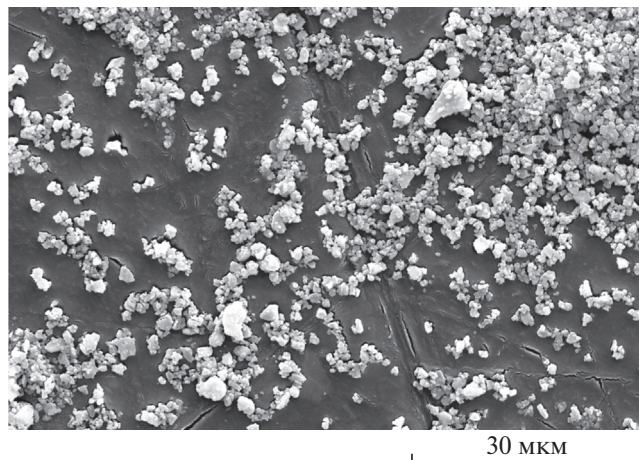


Рис. 5. Микроструктура гидроида сплава Ti_{0.74}Nb_{0.21}Zr_{0.05}H_{1.84}.

дегидрирования—спекания компактированного гидроида Ti_{0.74}Nb_{0.21}Zr_{0.05}H_{1.84} (см. рис. 6). Удаление водорода из скомпактированного образца гидроида происходит быстро при относительно низких температурах (~1000°C), несколько превышает температуру их диссоциации, а выход водорода не приводит к его разрыхлению. Наоборот, уже при температурах диссоциации водорода происходит спекание преимущественно на поверхности зерен сплава, которые вследствие диссоциации водорода сильно активизировались. Фактически имеет место реакционно-активированное спекание, что позволяет снизить температуру и продолжительность спекания и синтезировать однородный, практически беспористый сплав Ti_{0.74}Nb_{0.21}Zr_{0.05} β-типа.

Аналогичные результаты были получены ранее в наших работах, в которых были представлены исследования возможности получения компактных изделий из тугоплавких металлов и сплавов путем компактирования порошков гидридов титана, циркония и их сплавов с последующим дегидрированием для изготовления компактных плотных беспористых образцов из титана, циркония, гафния и др. [26, 27]. Добавим, что при использовании в качестве исходных порошков СВС-гидридов металлов и сплавов, полученных методом СВС, пластификаторы не нужны, как это часто требуется при спекании сплавов методами порошковой металлургии.

Компактирование полученного гидроида сплава Ti_{0.74}Nb_{0.21}Zr_{0.05}H_{1.84} в заданной (необходимой) форме и последующее спекание/дегидрирование при невысоких температурах (не выше температур разложения гидридов) позволят получить имплантат готовой формы. Биомедицинские имплантаты часто имеют сложную форму, и их размеры варьируются в зависимости от конкретной задачи. В результате производство биомедицинских имплантатов с использованием традиционных тех-

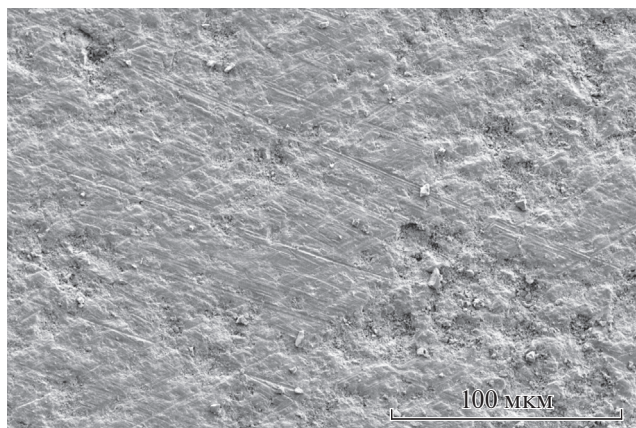
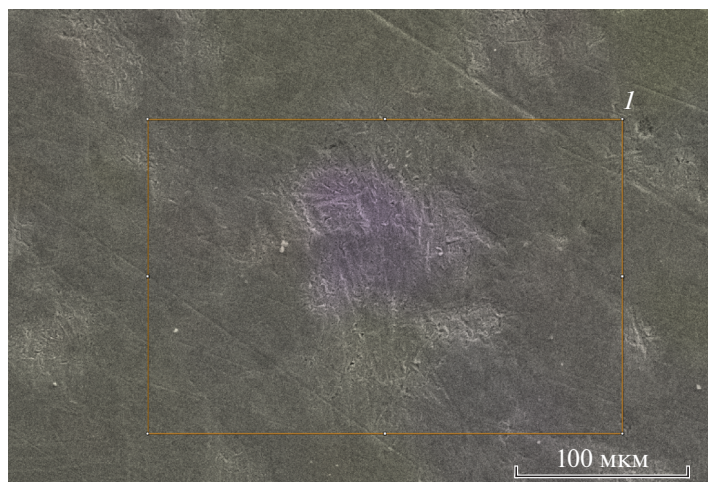


Рис. 6. Микроструктура компактированного гидроида сплава Ti_{0.74}Nb_{0.21}Zr_{0.05}H_{1.84}.



Область I:

	ат. %	вес. %
C	12.6 ± 1.3	3.0 ± 0.3
Ti	70.3 ± 0.2	66.0 ± 0.2
Nb	7.1	31.0 ± 0.1

Рис. 7. Микроструктура сплава $\text{Ti}_{0.74}\text{Nb}_{0.21}\text{Zr}_{0.05}$ β -типа, полученного в ГЦ.

нологий всегда сопровождается значительными временными, материальными и энергетическими затратами. Обычное спекание титана и его сплавов требует высокой температуры ($1200\text{--}1700^\circ\text{C}$) в условиях высокого вакуума в течение длительного времени (от 24 до 48 ч) и приводит к вредным изменениям микроструктуры и механических свойств спеченных материалов.

Таким образом, при изготовлении разнообразных имплантатов можно рекомендовать использовать сплав $\text{Ti}_{0.74}\text{Nb}_{0.21}\text{Zr}_{0.05}$ β -типа, синтезированный в ГЦ, с последующим его гидрированием в режиме СВС. Безусловно, для этого потребуются систематические исследования возможности использования синтезированных сплавов и его гидридов в качестве биомедицинских материалов. Этот же порошок гидрида сплава можно рекомендовать в качестве сырья для современных технологий, таких как SLM, EBM и SPS.

ВЫВОДЫ

1. Показана возможность получения в ГЦ $\text{Ti}_{0.73}\text{Nb}_{0.21}\text{Zr}_{0.05}$ β -типа с содержанием α -фазы около 20.2%.

2. Синтезирован богатый водородом гидрид сплава $\text{Ti}_{0.74}\text{Nb}_{0.21}\text{Zr}_{0.05}\text{H}_{1.84}$.

3. Эти результаты могут быть использованы при изготовлении разнообразных биомедицинских имплантатов, включающем:

– синтез сплава $\text{Ti}_{0.73}\text{Nb}_{0.21}\text{Zr}_{0.05}$ методом ГЦ;

– синтез гидрида сплава $\text{Ti}_{0.74}\text{Nb}_{0.21}\text{Zr}_{0.05}\text{H}_{1.84}$ методом СВС;

– измельчение гидрида сплава $\text{Ti}_{0.74}\text{Nb}_{0.21}\text{Zr}_{0.05}\text{H}_{1.84}$, который легко диспергируется до микронных, субмикронных и наноразмеров зерен порошка, и прессование под давлением (компактирование) образца заданной формы;

– спекание/дегидрирование при $T = 800\text{--}1000^\circ\text{C}$ в вакуумных печах;

– разработанный метод синтеза сплава $\text{Ti}_{0.74}\text{Nb}_{0.21}\text{Zr}_{0.05}$ и его гидрида $\text{Ti}_{0.74}\text{Nb}_{0.21}\text{Zr}_{0.05}\text{H}_{1.84}$ может быть привлекательным и коммерчески интересным в индустрии.

Авторы благодарят К.В. Асатрян за проведение работ на электронном сканирующем микроскопе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lai-Chang Zhang, Liang-Yu Chen // Adv. Eng. Mater. 2019. V. 21. P. 1801215; <https://doi.org/10.1002/adem.201801215>
2. Mishnaevsky L., Levashov E.A., Valiev R.Z., Rabkin E.I. et al. // Mater. Sci. Engin.: R. 2014. V. 81. P. 1.
3. Mitsuo Niinomi, Masaaki Nakai, Junko Hieda // Acta Biomater. 2012. V. 8. № 11. P. 3888.
4. Yuhua Li, Chao Yang, Haidong Zhao, Shengguan Qu et al. // Materials. 2014. V. 7. № 7(3). P. 1709; <https://doi.org/10.3390/ma7031709>
5. Kengo Narita, Mitsuo Niinomi, Masaaki Nakai et al. // Mater. Sci. Engin.: A. 2015. V. 643. P. 109.
6. Haijun Gong, Khalid Rafia, Hengfeng Gao et al. // Addit. Manuf. 2014. № 1–4. P. 87.

7. *Meng Q., Huo Y., Ma W. et al.* // Materials. 2018. V. 37. P. 789;
<https://doi.org/10.1007/s12598-018-1055-5>
8. *Xiao li Zhao, Shujun Li, Man Zhang, Yandong Liu et al.* // Mater. Des. 2016. V. 95. № 5. P. 21.
9. *Prakash Kolli R., Devaraj A.* // Metals. 2018. V. 8. № 7. P. 506;
<https://doi.org/10.3390/met8070506>
10. *Wycisk Eric, Emmelmann Claus, Siddique Shafaqat et al.* // Adv. Mater. Res. 2013. V. 816. P. 134. Online: 2013-09-23 ISSN: 1662-8985;
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.816-817.134>
11. *Miriyev Aslan, Stern Adin, Eran Tuval et al.* // J. Mater. Proc. Technol. 2013. V. 213. № 4. P. 161.
12. *Yuan W., Hou W., Li S., Hao Y. et al.* // Ibid. 2018. V. 4. № 34. P. 1127.
13. *Yang C., Kang L.M.* // Adv. Eng. Mater. 2019. V. 21. № 8. P. 1801359.
14. *Yang J., Baatarsukh M., Bae J. et al.* // Addition. Mater. 2018. V. 11. № 8. P. 1361;
<https://doi.org/10.3390/ma11081361>
15. *Meng Q., Liu Q., Hu L. et al.* // Prog. Nat. Sci.: Mater. Intern. 2014. V. 24. № 2. P. 157.
16. *Konushkin S.V., Baskakova M.I., Leonov A.V. et al.* // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2019. V. 525. P. 012060;
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/525/1/012060>
17. *Hussein M.A., Suryanarayana C., Al-Aqeeli N.* // Mater. Des. 2015. V. 87. P. 693.
18. *Кочетков Н.А., Сеплярский Б.С.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 9. С. 39.
19. *Кочетков Н.А., Сеплярский Б.С.* // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 10. С. 44
20. *Dolukhanyan S.K., Aleksanyan A.G., Shekhtman V.Sh. et al.* // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2010. V. 19. № 2. P. 85.
21. *Aleksanyan A.G., Dolukhanyan S.K., Shekhtman V.Sh. et al.* // J. Alloys Compd. 2011. V. 509. P. 786.
22. *Долуханиян С.К., Тер-Галстян О.П., Алексанян А.Г. et al.* // Хим. физика. 2015. Т. 34. № 9. С. 1.
23. *Shekhtman V.Sh., Dolukhanyan S.K., Abrosimova G.E., Abrahamyan K.A., Aleksanyan A.G., Aghajanyan N.N., Ter-Galstyan O.P.* // Intern. J. Hydrogen Energy. 2001. V. 26. P. 435.
24. *Долуханиян С.К., Тер-Галстян О.П., Алексанян А.Г., Мурадян Г.Н., Мнацаканян Н.Л.* // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 4. С. 1.
25. *Мурадян Г.Н., Долуханиян С.К., Алексанян А.Г., Тер-Галстян О.П., Мнацаканян Н.Л.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 1. С. 38.
26. *Коржов В.П., Карпов М.И., Алексанян А.Г. и др.* // Материаловедение. 2009. № 2. С. 26.
27. *Korzhov V.P., Karpov M.I., Shekhtman V.Sh. et al.* // Proc. Powder Metallurgy World Congress and Exhibition (EURO PM2007). Toulouse, France, 2007. P. 363.