

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Кудряшова Анастасия Александровна

СТРУКТУРА И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПРУТКОВ ИЗ
СВЕРХУПРУГОГО СПЛАВА Ti-Zr-Nb МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ,
ПОДВЕРГНУТОГО КОМБИНИРОВАННОЙ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ
ОБРАБОТКЕ

Специальность 05.16.01 – «Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов»

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель – к.т.н. Шереметьев Вадим Алексеевич

Москва – 2020

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Разработка технологий получения полуфабрикатов из новых высокобиосовместимых металлических материалов для изготовления ортопедических, стоматологических и челюстно-лицевых имплантатов является важной задачей медицинского металловедения. Высококачественные длинномерные (длиной не менее 2000 мм) прутковые заготовки диаметром 3-8 мм, пригодные для фрезерования изделий на современных производственных линиях, наиболее востребованы компаниями-изготовителями костных имплантатов.

Титан и титановые сплавы широко применяются в качестве костных имплантатов, функционирующих под нагрузкой, благодаря их биологическим, механическим и физическим свойствам, играющим важную роль в долговечности костных имплантатов. Одно из важнейших свойств материала для имплантата – биосовместимость. Для обеспечения биохимической совместимости в его состав должны входить исключительно нетоксичные компоненты. Биомеханическая совместимость может быть достигнута путем снижения жесткости (уменьшения модуля упругости) материала имплантата и приближения его механического поведения к поведению костной ткани. Безникелевые титановые сплавы с памятью формы (СПФ) системы Ti-Zr-Nb обладают уникальным сочетанием биохимической и биомеханической совместимости. Первая обеспечена химическим составом. Титан, ниобий, тантал и цирконий относятся к биосовместимым металлам, не вызывающим отторжения организмом человека. Вторая достигается вследствие нелинейного сверхупругого поведения, схожего с поведением костных тканей человеческого тела, и низкого значения модуля Юнга, близкого к таковому у плотной костной ткани. Благодаря этому эти сплавы являются одними из наиболее перспективных металлических материалов для костных имплантатов, функционирующих под нагрузкой.

Термомеханическая обработка (ТМО) является инструментом для эффективного управления структурой, фазовым состоянием и текстурой, а также механическими и функциональными свойствами титановых СПФ. Известно, что выбор рациональной схемы ТМО приводит к существенному увеличению комплекса функциональных свойств СПФ на основе Ti-Nb-Zr и Ti-Nb-Ta. Традиционная для безникелевых СПФ низкотемпературная термомеханическая обработка (НТМО), включающая холодную прокатку (ХП) с умеренной степенью деформации и последеформационный отжиг (ПДО) при температурах 500-600 °С, формирующая в сплаве наносубзёрненную полигонизованную субструктуру β -фазы, приводит к увеличению функциональной усталостной долговечности и снижению модуля Юнга до уровня плотной костной ткани.

Радиально-сдвиговая прокатка (РСП), как один из методов обработки металлов давлением в цикле ТМО, эффективна для производства круглого сортового проката широкого сортамента размеров, необходимого при изготовлении костных имплантатов. Применение радиально-сдвиговой прокатки обеспечивает формирование уникального внутреннего строения металла путем глубокой проработки его структуры в длинномерных продуктах. Однако известно, что РСП приводит к формированию неоднородной структуры по сечению заготовки. Кроме того, прутковые заготовки, получаемые этим методом ограничены по размеру (диаметр не менее 10 мм). В этой связи сочетание РСП с низкотемпературной термомеханической обработкой представляется новым и перспективным подходом для получения СПФ на основе Ti-Zr-Nb с повышенным комплексом функциональных свойств.

Известно, что с целью формирования благоприятного сочетания фазового состава, структуры и кристаллографической текстуры в полуфабрикатах из СПФ перспективно использовать комбинацию горячей радиально-сдвиговой прокатки и ротационной ковки (РК). Применение РСП позволяет эффективно преобразовать слиток в пруток диаметром до 10-12 мм наряду с измельчением структуры и уплотнением металла по всему сечению проката. С помощью последующей РК можно получать прутки диаметром 3-8 мм с дополнительным выравниванием структуры металла по поперечному сечению и повышенным качеством поверхности. Такое сочетание методов может решить проблему получения требуемых полуфабрикатов из новых высокобиосовместимых СПФ на основе Ti-Zr-Nb.

Ротационная ковка, как заключительная деформационная операция в схеме ТМО, во многом определяет формирование окончательной структуры прутковой заготовки. Выбор температурных и деформационных условий в ходе РК, а также режима ПДО, является критически важным для получения комплекса свойств конечного изделия. Такой выбор должен быть выполнен на основании результатов комплексных экспериментальных исследований о влиянии комбинированной термомеханической обработки на структуру, фазовое состояние и текстуру, а также механические и функциональные свойства СПФ на основе Ti-Zr-Nb в длинномерных прутковых полуфабрикатах.

Исходя из вышесказанного и анализа научной литературы, была сформулирована общая цель настоящей работы:

Изучить закономерности формирования микроструктуры, фазового состояния и кристаллографической текстуры в процессе комбинированной термомеханической обработки, включающей радиально-сдвиговую прокатку, продольную прокатку, ротационную ковку и последеформационный отжиг в разных сочетаниях, и определить их влияние на механические и функциональные свойства прутков из сплава с памятью формы системы Ti-Zr-Nb для

изготовления костных имплантатов.

Для реализации поставленной цели было необходимо решить следующие задачи:

1. Провести комбинированную ТМО сплава Ti-18Zr-14Nb по трем вариантам:
 - горячая РСП + ХП + ПДО;
 - горячая РСП + горячая РК;
 - горячая/теплая РК + холодная РК + ПДО.
2. Изучить микроструктуру, фазовое состояние и текстуру сплава Ti-Zr-Nb после ТМО по различным вариантам.
3. Рассчитать теоретический (кристаллографический) ресурс обратимой деформации сплава Ti-18Zr-14Nb и определить его ориентационную зависимость.
4. Определить механические и функциональные свойства сплава Ti-Zr-Nb при статических испытаниях после ТМО по различным вариантам.
5. Изучить особенности функционального усталостного поведения сплава Ti-Zr-Nb после ТМО по различным вариантам.
6. Определить степень реализации эффектов сверхупругости и памяти формы сплава Ti-Zr-Nb после ТМО по различным вариантам при функциональных циклических испытаниях.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Установлены закономерности формирования структуры, фазового состояния и текстуры СПФ Ti-18Zr-14Nb в результате ТМО, сочетающей радиально-сдвиговую прокатку, ротационную ковку и последеформационный отжиг в различных комбинациях.
2. Установлены закономерности изменения механических и функциональных свойств СПФ Ti-18Zr-14Nb в результате ТМО, сочетающей радиально-сдвиговую прокатку, ротационную ковку и последеформационный отжиг в различных комбинациях.
3. Экспериментально показано, что СПФ Ti-18Zr-14Nb с динамически полигонизованной субструктурой β -фазы, сформированной в результате горячей деформации методами радиально-сдвиговой прокатки и ротационной ковки, сочетает наиболее низкий модуль упругости и наиболее высокую функциональную усталостную долговечность с совершенным и стабильным сверхупругим поведением в ходе механоциклирования.
4. Экспериментально показано, что СПФ Ti-18Zr-14Nb со статически полигонизованной структурой и благоприятной текстурой β -фазы, сформированными в результате теплой и холодной ротационной ковки с последеформационным отжигом при 525 °С, проявляет наибольшую величину обратимой деформации из достигаемых при комбинированной ТМО.
5. Определена ориентационная зависимость теоретического (кристаллографического) ресурса обратимой деформации для сплава Ti-18Zr-14Nb и экспериментально выявлены

особенности ее реализации в условиях комбинированной ТМО.

Практическая ценность работы заключается в следующем:

1. Определены режимы комбинированной ТМО, сочетающей радиально-сдвиговую прокатку, ротационную ковку и последеформационный отжиг при разных температурах, обеспечивающие получение прутковых заготовок из сплава Ti-18Zr-14Nb с полигонизованной субструктурой β -фазы, в наибольшей мере сочетающие высокий уровень функциональной усталостной долговечности и стабильности функциональных свойств с биомеханической совместимостью.
2. Предложенные режимы ТМО использованы при производстве прутковых заготовок для изготовления костных имплантатов в ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ».
3. По результатам медико-биологических испытаний *in vitro* установлено, что сплав Ti-18Zr-14Nb может быть рекомендован для использования в медицинской имплантологии.

Методология и методы исследования

Структуру сплава изучали методами световой микроскопии, рентгеноструктурного анализа, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии. Изучение механических свойств включало измерение твердости и статические испытания на растяжение. Для оценки функциональных свойств проводили испытания двух видов: функциональные усталостные испытания и испытания на сверхупругость. Для оценки биохимической совместимости проводили медико-биологические испытания сплава *in vitro*.

Положения, выносимые на защиту:

1. Установленные режимы и предложенные рекомендации по проведению термомеханической обработки СПФ Ti-18Zr-14Nb для биомедицинского применения, формирующие полигонизованную и рекристаллизованную структуру β -фазы и позволяющие добиться высоких характеристик механических и функциональных свойств.
2. Особенности структуры, фазового состояния, текстуры сплава СПФ Ti-18Zr-14Nb, подвергнутого различным сочетаниям комбинированной термомеханической обработки.
3. Результаты расчета теоретического (кристаллографического) ресурса обратимой деформации СПФ Ti-18Zr-14Nb и его ориентационной зависимости.
4. Результаты исследований механических и функциональных свойств сплава СПФ Ti-18Zr-14Nb после разных вариантов термомеханической обработки.
5. Повышение функциональной усталостной долговечности СПФ Ti-Zr-Nb со смешанной динамически полигонизованной и динамически рекристаллизованной структурой, сформированной в результате горячей деформации, по сравнению со структурой,

сформированной в результате статических процессов в ходе ПДО после ХП.

6. Влияние разных режимов термомеханической обработки на степень реализации сверхупругости и эффекта памяти формы СПФ Ti-18Zr-14Nb в ходе функциональных циклических испытаний.

7. Установленный режим комбинированной термомеханической обработки СПФ Ti-18Zr-14Nb, обеспечивающий лучшую комбинацию механических свойств для костных имплантатов.

Личный вклад автора

Автор составил аналитический обзор литературы по теме исследования, подготовил образцы для исследований, выполнил основную часть экспериментальных исследований, обработку и анализ полученных результатов, участвовал в научных конференциях и подготовке научных статей.

Вклад соавторов

Научный руководитель В.А. Шереметьев (НИТУ «МИСиС») осуществлял научное руководство, оказывал помощь в анализе, расчёте и обобщении результатов испытаний и исследований, подготовке статей. С.Д. Прокошкин (НИТУ «МИСиС») оказывал помощь в обсуждении результатов и в подготовке статей. В. Браиловский (Высшая Технологическая Школа, г. Монреаль, Канада) оказывал помощь в проведении механических и функциональных испытаний, участвовал в обсуждении результатов, подготовке статей. Проведение радиально-сдвиговой прокатки было осуществлено под руководством С.П. Галкина (НИТУ «МИСиС») и при технической поддержке Б.В. Карпова (НПЦ-ОМД). В.С. Юсупов и В.А. Андреев (оба ИМЕТ РАН) оказывали помощь в проведении ротационнойковки. С помощью А.В. Коротницкого (НИТУ «МИСиС») был рассчитан кристаллографический ресурс обратимой деформации. М.М. Мойсенович (Биофак МГУ) оказывал помощь в проведении исследований биосовместимости.

Степень достоверности полученных результатов обеспечена комплексным подходом к решению поставленных задач, использованием современного научно-исследовательского оборудования, подтверждается отсутствием противоречий с современными научными представлениями, отечественными и зарубежными литературными источниками.

Апробация работы

Основные результаты работы были представлены и обсуждены на следующих научных конференциях:

1. Международный симпозиум «Перспективные материалы и технологии», 22-26.05.2017, Витебск.
2. XIV Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», 17-20.10.2017, Москва.
3. IX-ая Евразийская научно-практическая конференция «Прочность неоднородных структур» - ПРОСТ 2018, 24-26.04.2018, Москва.
4. Третья Международная научная конференция «Сплавы с эффектом памяти формы», 16–20.08.2018, Челябинск.
5. XV Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», 16-19.10.2018, Москва.
6. Международный симпозиум «Перспективные материалы и технологии» 27-31.05.2019, Брест.
7. XVI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», 01-04.10.2019, Москва.
8. Научно-технический семинар «Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов», 22-25.10.2019, Москва.

Результаты работы вошли в отчеты по следующим научно-исследовательским проектам:

– Федеральная целевая программа «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы» № 14.575.21.0158 «Разработка технологий создания внутрикостных имплантатов с биополимерным покрытием на основе сверхупругих титановых сплавов» (2017–2020 гг.).

– Грант Российского научного фонда по мероприятию «Проведение инициативных исследований молодыми учеными» Президентской программы исследовательских проектов, реализуемых ведущими учеными, в том числе молодыми учеными: «Разработка технологических основ получения высокобиосовместимых костных имплантатов из сверхупругих сплавов Ti-Zr-Nb методами комбинированной термомеханической обработки», № 18-79-00247 (2018–2020 гг.).

– Грант Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук «Разработка технологических основ создания плотных, пористых и персонализированных костных имплантатов нового поколения из сверхупругих сплавов Ti-Zr-Nb методами термомеханической обработки и селективного лазерного сплавления», № 075-15-2020-421 (2020–2021 гг.).

Получены следующие награды:

1. Лауреат конкурса «Молодые ученые» XXIII Международной промышленной выставки Металл–Экспо 2017, Москва.

2. За лучший устный доклад среди молодых ученых на научно–техническом семинаре «Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов» 2019, Москва.

Публикации

Основное содержание работы отражено в 27 печатных работах, из них 7 статей в изданиях, рекомендованных ВАК и входящих в международные базы данных «Scopus» или «Web of Science», 2 патента РФ.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, основных выводов, изложенных на 123 страницах машинописного текста, включающего 80 рисунков, 18 таблиц, список использованных источников из 123 наименований отечественных и зарубежных авторов, 1 приложение.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ГЛАВА 1 Аналитический обзор литературы

В аналитическом обзоре литературы рассмотрены применяемые металлические биоматериалы, основные требования, предъявляемые к материалам для имплантатов. Рассмотрены сплавы на основе титана, их механические характеристики, метастабильные состояния в сплавах титана. Выделены наиболее перспективные титановые сплавы – безникелевые сплавы с эффектом памяти формы и сверхупругости на основе Ti-Nb и Ti-Zr. Ранее в НИТУ «МИСиС» для данной группы сплавов были получены следующие результаты: $E \approx 30$ ГПа; $\varepsilon_r \approx 4,1$ %; $N_{max}=3275 \pm 542$, однако эти результаты на сплавах Ti-Zr-Nb были получены в лабораторных условиях. Для получения характеристик, не ниже данных, но с возможностью получать длинномерные прутковые заготовки диаметром 3-8 мм, с однородной по сечению заготовки структурой в промышленных масштабах было проанализировано влияние термомеханической обработки, в частности радиально-сдвиговой прокатки и ротационнойковки на структуру и свойства сплавов.

В результате обзора был выбран один из наиболее перспективных сплавов с памятью формы Ti-18Zr-14Nb и предложены варианты комбинированной термомеханической обработки в различных сочетаниях. На основании анализа опубликованной литературы была сформулирована цель настоящей работы и задачи, которые следует решить для реализации поставленной цели.

ГЛАВА 2 Материалы и методики испытаний

Объект исследования в данной работе - слиток сплава Ti-18Zr-14Nb (в ат.%) (далее Ti-Zr-Nb) диаметром 50 мм, длиной 660 мм и массой около 10 кг был выплавлен методом вакуумной индукционной плавки Flowserve Corporation (США). Полученный слиток подвергался горячему изостатическому прессованию при температуре 900 °С и давлении 100 МПа в течении 2 часов. После обработки в газостате, слиток охлаждался на воздухе. Обточка полученного слитка диаметром 50 мм производилась до диаметра 44,9 мм. Затем сплав был последовательно подвергнут комбинированной термомеханической обработке по трем вариантам (рисунок 1):

1. Сочетание РСП при 900 °С и классической низкотемпературной термомеханической обработки, включающей холодную деформацию прокаткой ($\epsilon=0,3$) и ПДО при температурах 450-750 °С в течении 30 минут в защитной атмосфере аргона с последующим охлаждением в воде (РСП1+ХП+ПДО)/(РСП1+НТМО).
2. Комбинированная высокотемпературная термомеханическая обработка (ВТМО), включающая сочетание РСП при 900 °С и РК при 800 °С (РСП2+ГРК1).
3. Сочетание ВТМО и НТМО, включающей холодную РК (ХРК) при комнатной температуре (КТ), теплую РК при температуре 600 °С (ТРК), горячую РК 800 °С (ГРК2) и ПДО при 500-700 °С (ТРК+ХРК+ПДО, ГРК2+ХРК+ПДО).

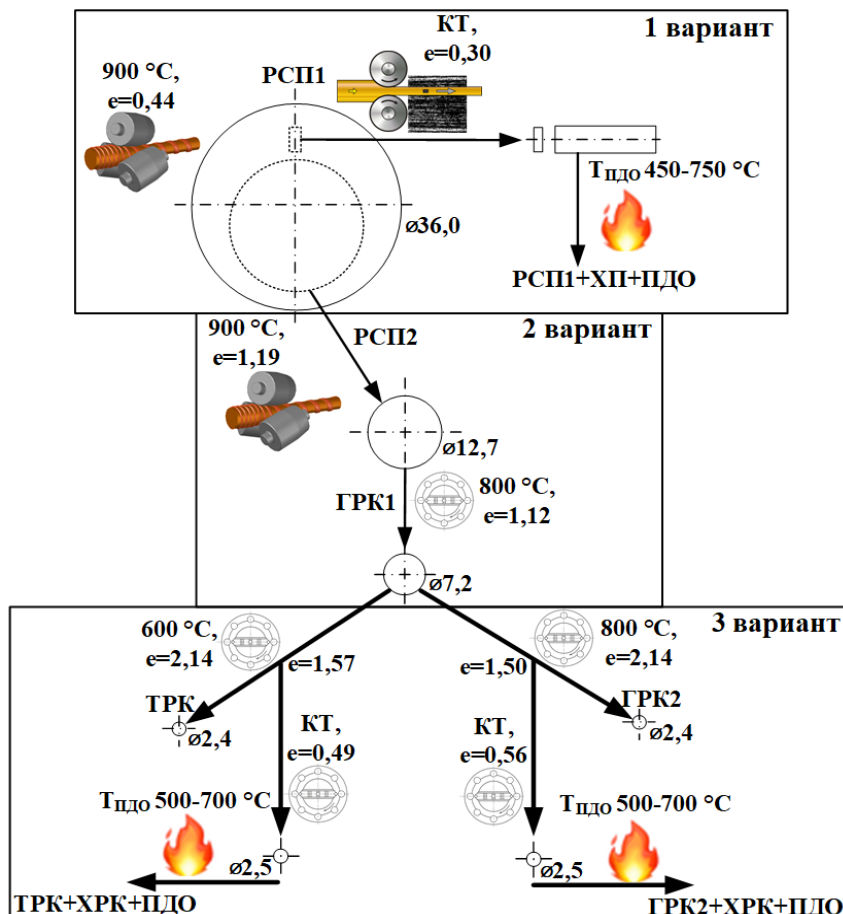


Рисунок 1 – Схема последовательности термомеханической обработки

Зёрненную структуру подготовленных шлифов изучали на световом оптическом микроскопе «*Versamet-2 Union*». Размер зерна определяли методом случайных секущих.

Фазовый состав заготовок изучали методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре «*PANalytical X'pert Pro*» при комнатной температуре при использовании Cu-K α излучения в интервале брэгговских углов 2θ от 30° до 100°. Расчет параметров решетки α'' и β -фаз проводился по методам наименьших квадратов и экстраполяции параметров решетки β -фазы на $\theta=90^\circ$. Максимальную деформацию решетки при мартенситном превращении рассчитывали (ε_{max}) по основным компонентам (ε_i) перехода тензора деформации, т.е. по относительным удлинениям вдоль главных осей деформации.

Исследование структуры и субструктуры образцов при комнатной температуре проводили методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе «*JEOL-2100*» при ускоряющем напряжении 200 кВ. Тонкие пленки для ПЭМ готовили из пластинок толщиной 0,1 мм путем электрополировки при температуре – 38 °С с использованием 15% раствора HNO₃ и оборудования «*TENUPOL-5*».

Структуру и текстуру сплавов изучали на электронном сканирующем микроскопе «*TESCAN VEGA LMH*», оборудованном устройством дифракции обратного рассеяния электронов (EBSD). Образцы наклоняли на 70 ° и сканировали при напряжении 20 кВ с шагом 1 мкм.

Измерение твердости проводилось на твердомере «*Metkon Metallography*» по методу Виккерса. Испытания проводили при комнатной температуре с нагрузкой 1 кг и выдержкой под нагрузкой в течении 10 с.

Статические испытания на растяжение до разрушения проводили при комнатной температуре на испытательной машине «*MTS MiniBionix 858*». После РСП1+ХП+ПДО и РСП2+ГРК1 испытания проводили на образцах прямоугольного сечения 1×1,5×80 мм, а после ТМО по третьему варианту на образцах в виде прутковых заготовок круглого сечения. Длина рабочей части составляла 50 мм.

Функциональные усталостные испытания проводили на аналогичных образцах и оборудовании, как для статических испытаний на растяжение до разрушения, при комнатной температуре по схеме «деформация растяжением на 2% – разгрузка» до разрушения.

Функциональные испытания на сверхупругость образцов после ТМО по третьему варианту проводили по схеме: «деформация на 0,5% - разгрузка» с увеличением деформации в каждом последующем цикле на 0,5% до 6%. Всего было реализовано 12 циклов нагрузки-разгрузки до деформации 6%. Для оценки вклада эффекта памяти формы образцы после испытания отогревали в печи при температуре 120 °С.

Сравнительные исследования биосовместимости проводили путем культивирования остеобластоподобных клеток MG-63 и исследование их взаимодействия с поверхностью образцов из сплава Ti-Zr-Nb после РСП2+ГРК1 и медицинского сплава Ti-6Al-7Nb.

ГЛАВА 3 Исследования структурно-фазового состояния сплава Ti-18Zr-14Nb

Структура исходной заготовки, после вакуумной индукционной плавки и горячего изостатического прессования, представляет собой смесь равноосных рекристаллизованных зерен размером 33 мкм внутри областей размером 100-250 мкм, обрамленных утолщенными границами (рисунок 2). РСП1 приводит к существенному изменению зёрненной структуры: на крайней части поперечного сечения заготовки наблюдается смесь мелких, около 25 мкм рекристаллизованных зерен. При движении от края к центру сечения заготовки средний размер зерна увеличивается с 35 до 140 мкм. После РСП2 наблюдается схожий с РСП1 характер неоднородности. На краю и в промежуточной части сечения заготовки после РСП2 значительно больше мелких рекристаллизованных зерен, чем после РСП1, вследствие *большой* степени деформации. Происходит более значительное изменение размера зерна по сечению (от 25 до 208 мкм). Было выявлено, что последующая ГРК1 приводит к выравниванию размера зерна (около 30 мкм) по сечению заготовки (рисунок 2).

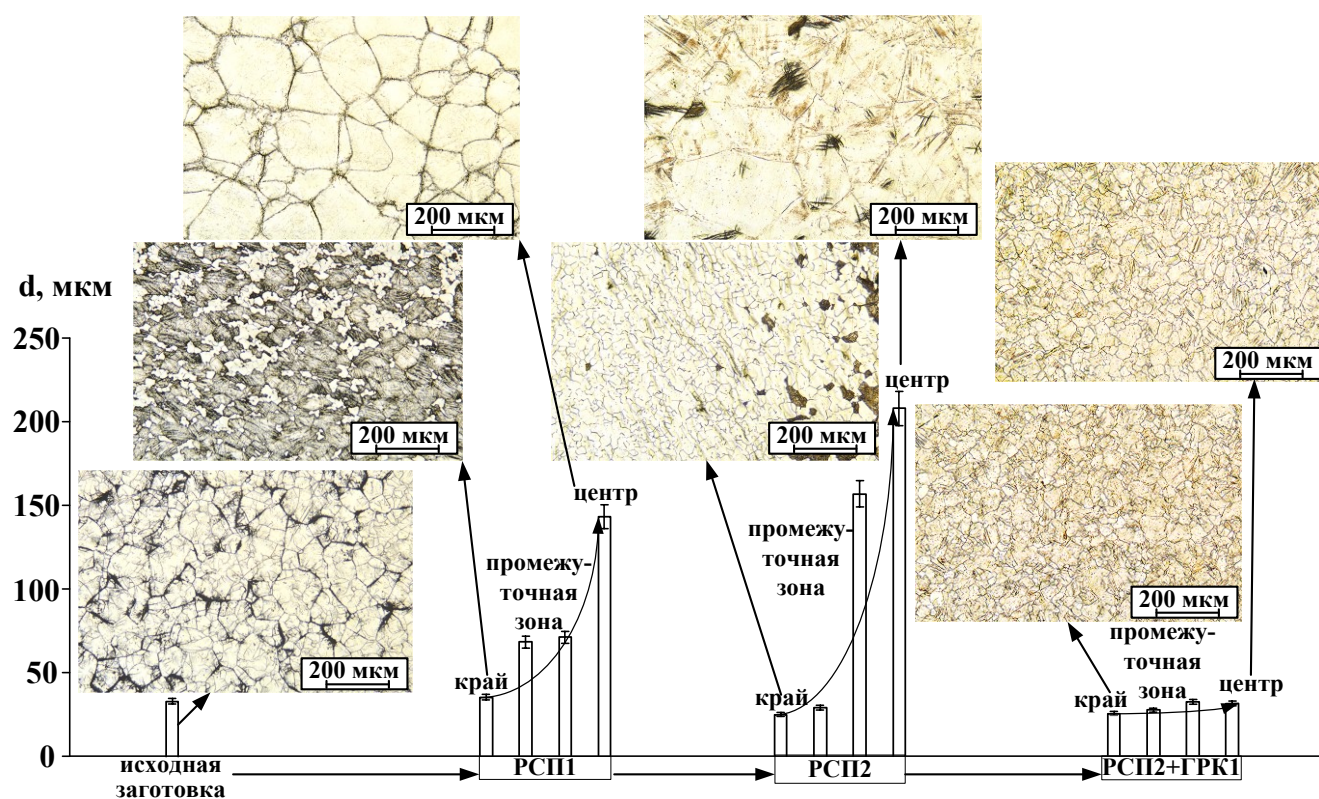


Рисунок 2 – Средний размер зерна по сечению заготовки и изображения микроструктур в исходном состоянии, после РСП1, РСП2, РСП2+ГРК1

После третьего варианта ТМО, в результате ТРК и ГРК2 формируется однородная зёрненная структура, которая представляет собой смесь равноосных зерен со средним размером 9 мкм после ТРК и 30 мкм после ГРК2. ХРК способствует удлинению зерен в направлении вытяжки (рисунок 3). Средний размер зерна в двух измерениях (в направлении вытяжки и перпендикулярно направлению вытяжки) составляет 13×8 мкм после ТРК+ХРК и 56×33 мкм после ГРК2+ХРК. Сочетание теплой/горячей и холоднойковки формирует более крупное зерно в сравнении с теплой/горячей ковкой при соответствующих температурах, что объясняется разной степенью горячей деформации: $\epsilon \approx 1,5$ при ТРК/ГРК+ХРК и $\epsilon \approx 2,1$ при ТРК/ГРК. Чем больше степень теплой/горячей деформации, тем в большей степени проходит процесс динамической рекристаллизации и, тем соответственно меньше конечный размер зерна.

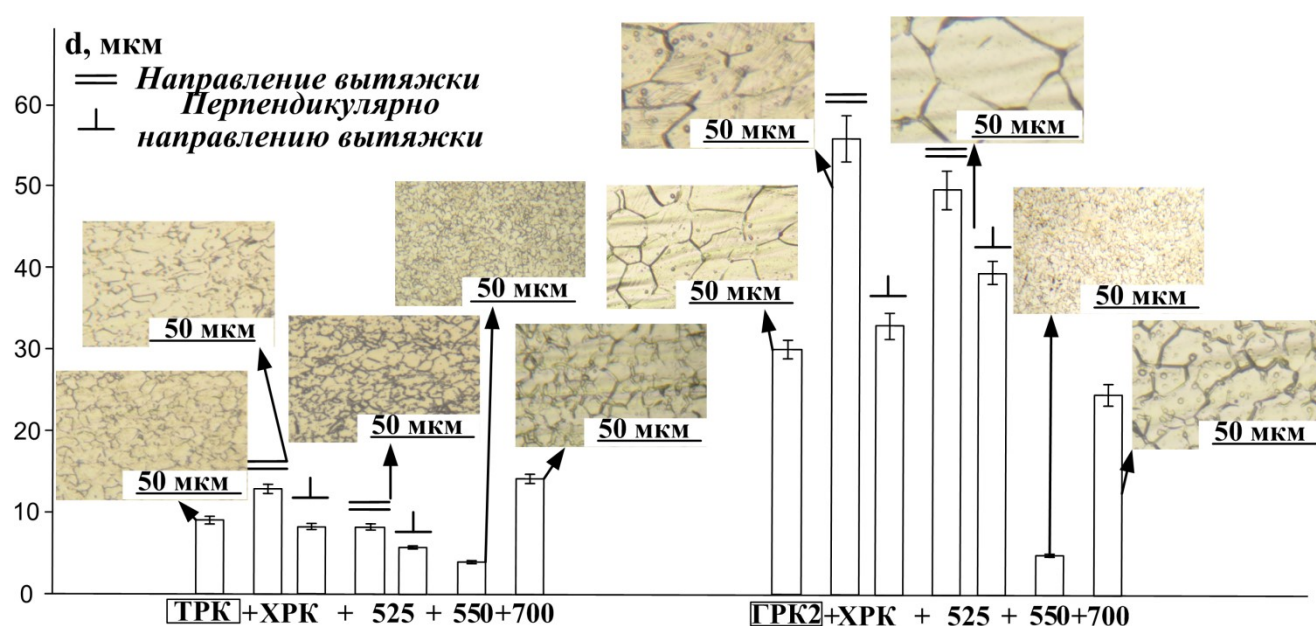


Рисунок 3 – Средний размер зерна и изображения микроструктур после третьего варианта ТМО

После отжига при 525 °C структура практически не изменяется: 8×6 мкм после ТРК+ХРК+ПДО525 и 50×39 мкм после ГРК2+ХРК+ПДО525. Отжиг при 550 °C приводит к формированию полностью рекристаллизованной структуры, средний размер равноосных зерен становится практически одинаковым: 4 и 5 мкм. После ПДО при температуре 700 °C размер зерен увеличивается до 14 мкм после ТРК+ХРК и 25 мкм после ГРК2+ХРК.

На рентгеновских дифрактограммах сплава Ti-Zr-Nb во всех случаях основной является β -фаза (рисунок 4а). После ХП присутствуют и линии α' -мартенсита. После отжига в интервале температур 450-500 °C наблюдается незначительное количество α -фазы. Рефлексы ω -фазы после РСП1 и последующего охлаждения на воздухе не обнаружены.

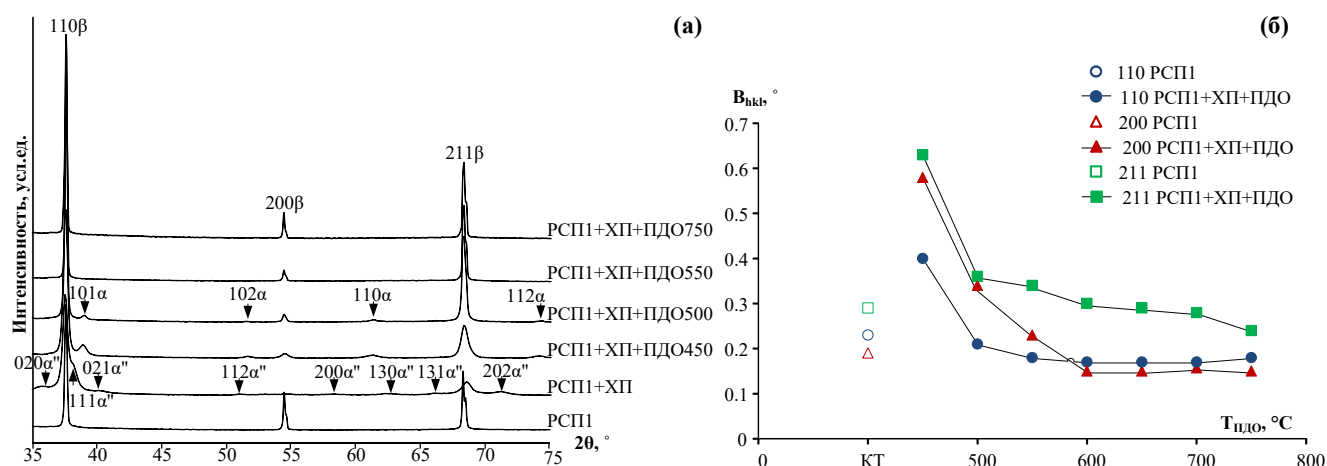


Рисунок 4 – Рентгеновские дифрактограммы поверхности сплава Ti-Zr-Nb (а) и зависимость ширины линий β -фазы от температуры ПДО (б) после первого варианта ТМО

По изменению ширины линий β -фазы судили о дефектности структуры в разных состояниях (рисунок 4б). После ПДО при 450 °C линии β -фазы сильно уширились, что отражает значительное повышение концентрации дефектов решетки. С повышением температуры ПДО с 450 °C до 750 °C, ширина линий β -фазы сначала быстро уменьшилась (450–600 °C), затем постепенно уменьшалась и стабилизировалась в результате развития процессов возврата (ПДО при 450-500 °C), полигонизации (500-600 °C) и рекристаллизации (600-750 °C), соответственно. В результате ПДО после холодной прокатки ширина линий после РСП1 больше, чем в рекристаллизованном состоянии, что указывает на наличие частично полигонизованной субструктуры.

Для исследуемого сплава Ti-Zr-Nb были посчитаны ориентационная зависимость кристаллографического ресурса обратимой деформации для растяжения и сжатия в монокристалле аустенита и теоретический ресурс обратимой деформации в изотропном поликристалле аустенита (таблица 1).

Таблица 1 – Кристаллографическая зависимость теоретического ресурса обратимой деформации для сплава Ti-Zr-Nb (в монокристалле аустенита)

Индексация кристаллографических направлений $\langle uvw \rangle$ в монокристалле β -фазы			$\varepsilon_{\max}, \%$
Кубическая система		Тетрагональная система	
Направления растяжения	$\langle 001 \rangle$	$\langle 01/21/2 \rangle$	2,99
	$\langle 011 \rangle$	$\langle 010 \rangle$	5,66
	$\langle 111 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	2,21
	$\langle 122 \rangle$	$\langle 120 \rangle$	4,52
	$\langle 013 \rangle$	$\langle 021 \rangle$	4,60
Направления сжатия	$\langle 100 \rangle$	$\langle 100 \rangle$	- 5,09
	$\langle 110 \rangle$	$\langle 11/2-1/2 \rangle$	- 0,97
	$\langle 11-1 \rangle$	$\langle 10-1 \rangle$	- 1,50
	$\langle 22-1 \rangle$	$\langle 21/2-3/2 \rangle$	- 1,77
	$\langle 310 \rangle$	$\langle 31/2-1/2 \rangle$	- 4,25

Согласно расчетам, максимальная величина кристаллографического ресурса обратной деформации составляет 5,66% в направлении $\langle 011 \rangle_\beta$, а наименьшая 2,21% в направлении $\langle 111 \rangle_\beta$. Ресурс для нетекстурованного поликристалла составляет 5,16%.

По результатам ПЭМ, после РСП1 наблюдаются довольно крупные субзерна, сформированные в результате динамической полигонизации. Субграницы окружают субзерна диаметром 1-2 мкм (рисунок 5а).

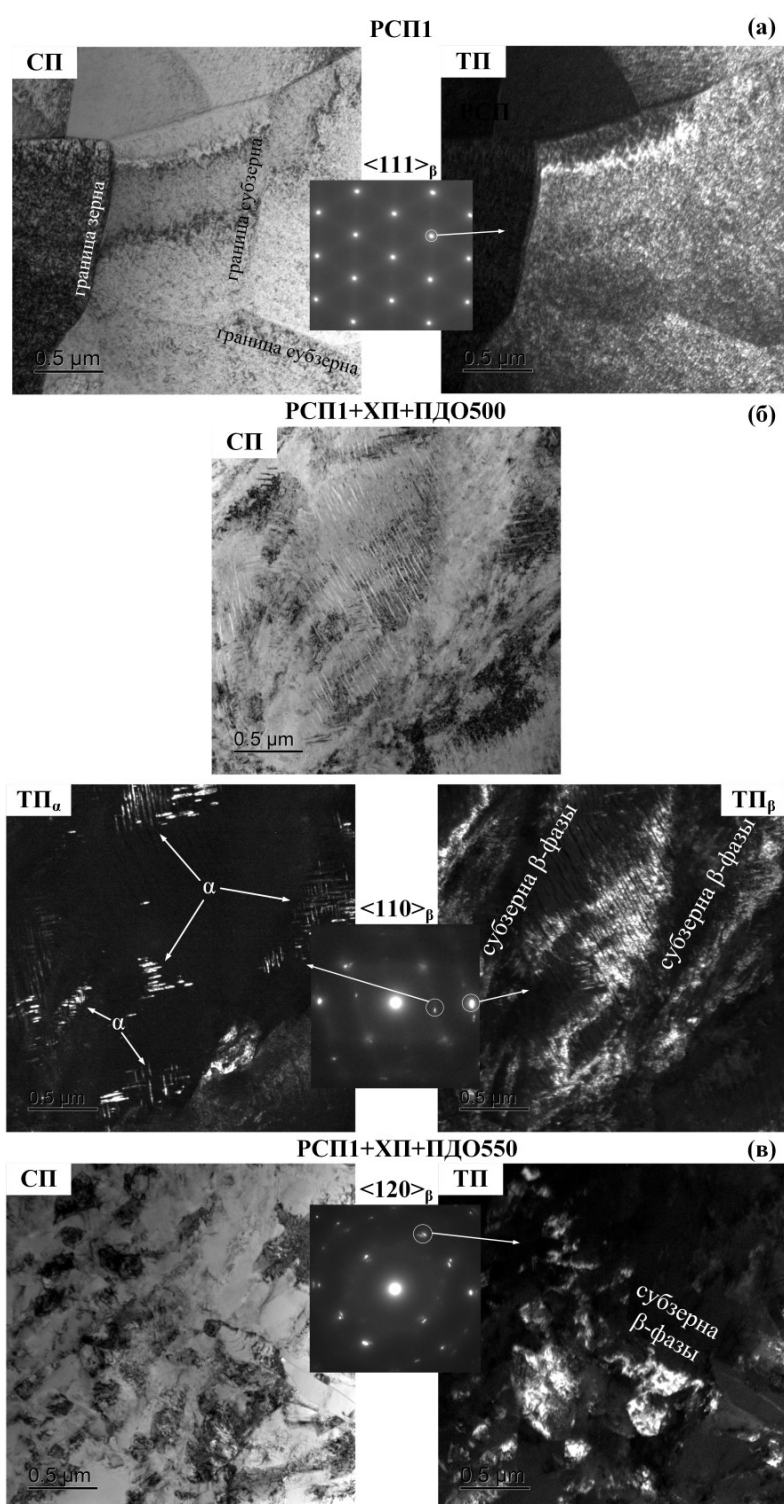


Рисунок 5 – Структура сплава после РСП1 (а), РСП1+ХП+ПДО500 (б), РСП1+ХП+ПДО550 (в)

РСП1+ХП+ПДО500 формирует статически полигонизованную наносубзеренную субструктуру β -фазы (рисунок 5б) и некоторое количество α -фазы, что подтверждает результаты рентгеноструктурного анализа. Кристаллы α -фазы наследуют субзерна β -фазы. Повышение температуры ПДО до 550 °С приводит к развитию процесса полигонизации и росту субзерен β -фазы от нано- до субмикрометрового размера (рисунок 5в).

После РСП2 исследования микроструктуры методом EBSD были выполнены на трех равномерно распределенных областях (в крайней (РСП2(К)), промежуточной (РСП2(П)) и центральной (РСП2(Ц)) частях заготовки), после РСП2+ГРК1 на двух равномерно расположенных областях (в крайней (РСП2+ГРК1(К)) и центральной (РСП2+ГРК1(Ц)) частях заготовки). EBSD-карты, изображенные на рисунке 6, подтверждают результаты световой микроскопии.

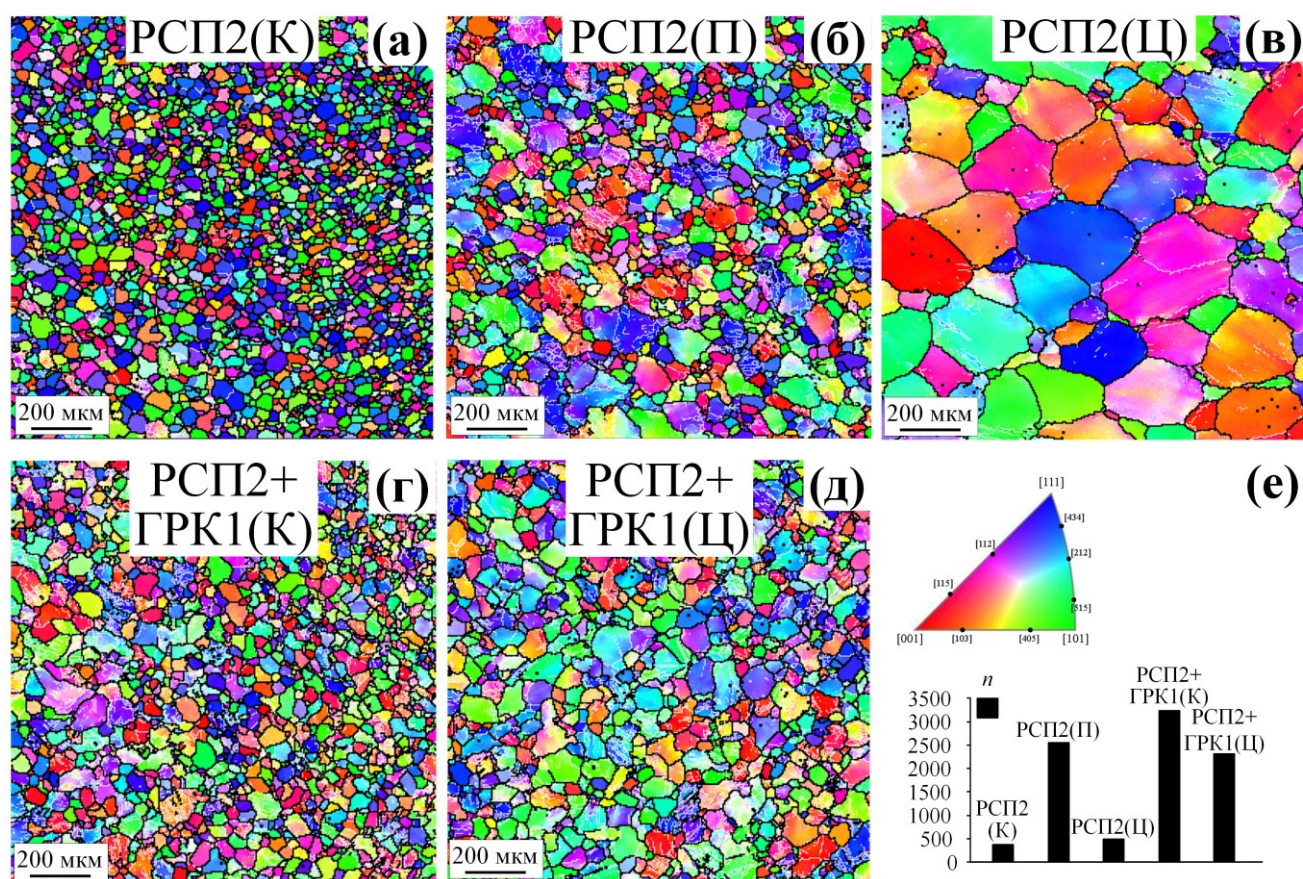


Рисунок 6 – EBSD-карты микроструктуры прутка после РСП2 в крайней зоне (а), промежуточной зоне (б), центральной зоне поперечного сечения (в); после РСП2+ГРК1 в крайней зоне (г), центральной зоне (д); количество пересечений линий с субграницами (е)

В процессе радиально-сдвиговой прокатки металл течет геликоидально, образуя своеобразное деформированное состояние с характерной неоднородностью. РСП2 приводит к формированию гетерогенной микроструктуры вдоль поперечного сечения деформированного

прутка. Динамические процессы формирования структуры эволюционируют из крайней зоны через промежуточную, в центральную зону в следующей последовательности: полная динамическая (и, возможно, статическая) рекристаллизация, частичная динамическая рекристаллизация изначально динамически полигонизованных зерен и динамическая полигонизация внутри изначально крупных полигонизованных зерен. После РСП2+ГРК1 структура сплава становится более однородной. Черными линиями на рисунке 6 указаны высокоугловые границы ($>15^\circ$). Белые линии соответствуют малоугловым границам ($<15^\circ$).

По анализу обратных полюсных фигур (ОПФ) охарактеризовали кристаллографическую текстуру сплава после второго варианта ТМО (рисунок 7).

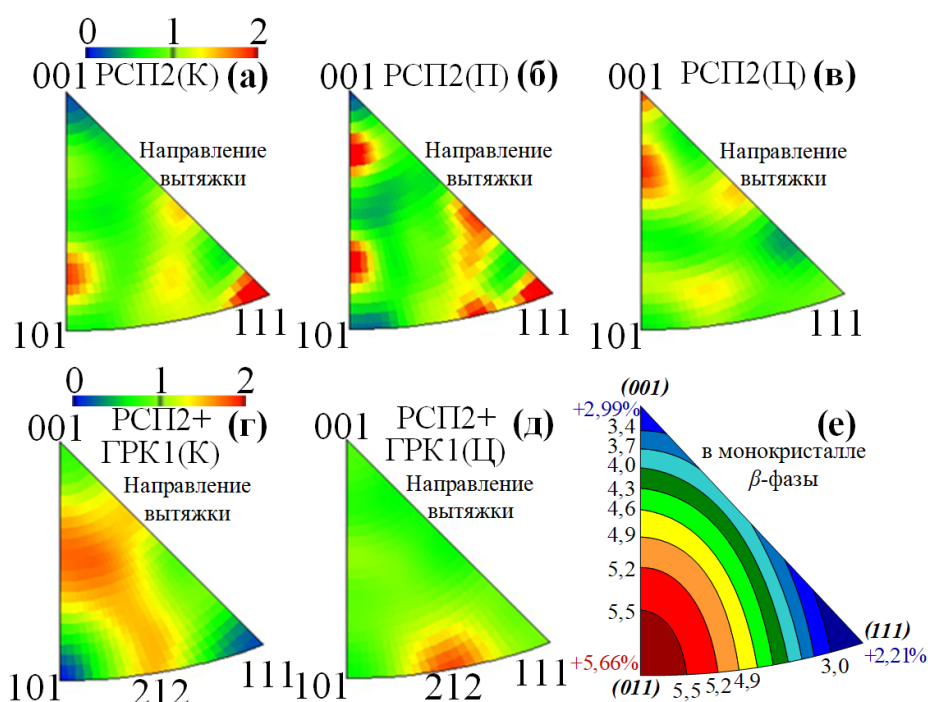


Рисунок 7 – Обратные полюсные фигуры, полученные для сплава Ti-Zr-Nb после РСП2 в крайней зоне (а), промежуточной зоне (б), центральной зоне поперечного сечения (в); после РСП2+ГРК1 в крайней зоне (г), центральной зоне (д); треугольник кристаллографической зависимости теоретического ресурса обратимой деформации для сплава Ti-18Zr-14Nb (е)

После РСП2 в крайней зоне поперечного сечения формируется слабая неблагоприятная (поскольку обеспечивает ресурс всего 2%) текстура $\langle 111 \rangle$ в направлении вытяжки (рисунок 7а). По мере приближения к центру текстура становится смешанной (рисунок 7б, в). В результате последующей ГРК1 возникает слабая текстура в направлении в направлении $\langle 212 \rangle$, усиливающаяся к центру образца (рисунок 7д). Такая текстура вполне приемлема, поскольку обеспечивает ресурс обратимой деформации около 5%. Если ресурс для нетекстурованного поликристалла 5,16%, а для идеальной ориентировки монокристалла $[212]$ – 4,52%, то для

слабой текстуры [212] он составит около 5%. В центре образца текстура сильнее, чем в крайней области (рисунок 7г). По результатам расчетов, сплав Ti-Zr-Nb с зёрненной текстурой, близкой к ориентации $\langle 110 \rangle$, должен давать самые большие обратимые деформации, как показано на рисунке 7е. Ориентации $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ приводят к относительно низкому кристаллографическому ресурсу обратимой деформации ($\sim 2\%$), а ориентация $\langle 110 \rangle$ приводит к максимальному ($\sim 6\%$). Все остальные ориентации приводят к промежуточным значениям кристаллографического ресурса обратимой деформации.

Результаты EBSD исследований подтверждают результаты световой микроскопии образцов после третьего варианта ТМО: в результате ТРК и ГРК2 образуется однородная зёрненная структура, представляющая собой смесь равноосных зерен со средним размером 30 мкм (и явными следами полигонизации в виде зубчатости границ) после ГРК2 (рисунок 8а) и 9 мкм после ТРК (рисунок 8д); ПДО при 550 °С приводит к образованию рекристаллизованной структуры (рисунок 8 в, ж).

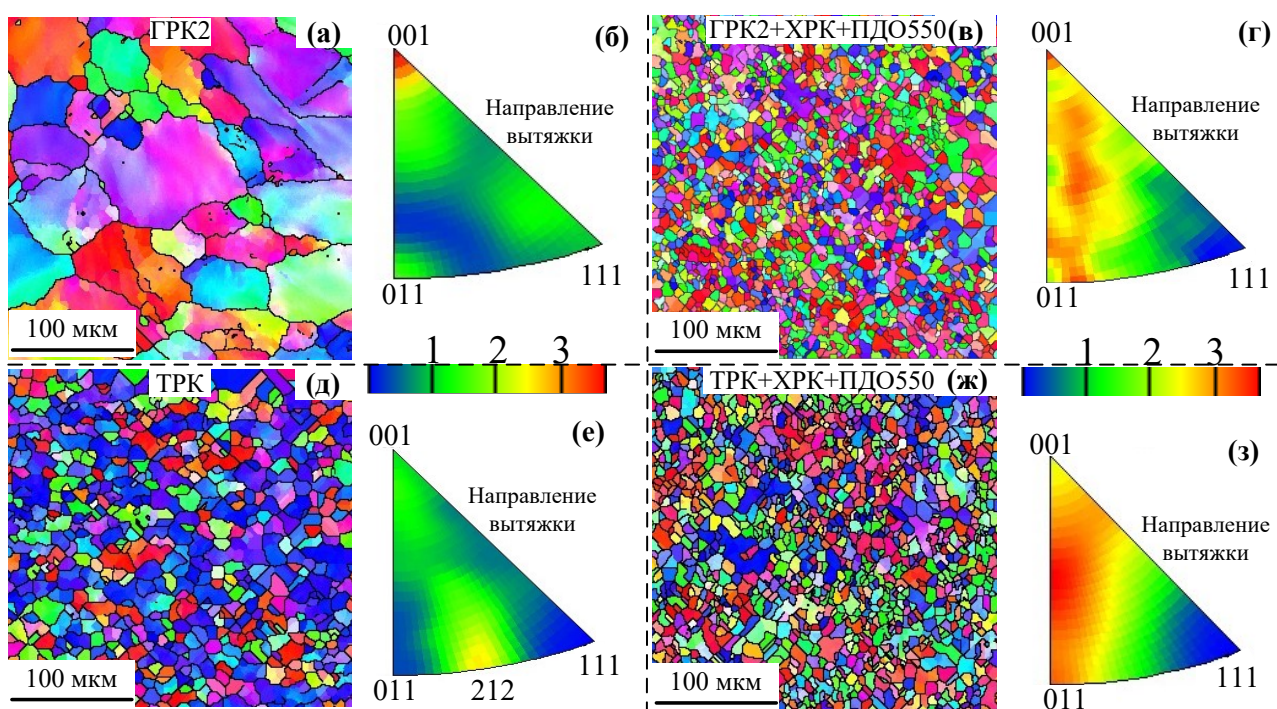


Рисунок 8 –EBSD-карты микроструктуры (а, в, д, ж) и обратные полюсные фигуры (б, г, е, д) прутка после ГРК2 (а, б), ГРК2+ХРК+ПДО550 (в, г), ТРК (д, е), ТРК+ХРК+ПДО550 (ж, з)

Анализ ОПФ показывает, что после ГРК2 формируется неблагоприятная текстура в направлении $\langle 001 \rangle$ (рисунок 8б), соответствующая теоретическому ресурсу обратимой деформации равному $\sim 3\%$, а дополнительная ХРК практически не влияет на текстуру (рисунок 8б). После ТРК формируется слабая текстура в направлении $\langle 212 \rangle_{\beta}$ (рисунок 8е). После ХРК+ПДО550 текстура меняется вследствие статической рекристаллизации: появляются

размытые максимумы в направлениях, соответствующих значениям ресурса от 3% до максимального (рисунок 8г, з). Данная текстура более благоприятна, чем после ГРК2, с точки зрения увеличения ресурса обратимой деформации.

ГЛАВА 4 Исследование механических и функциональных свойств сплава Ti-18Zr-14Nb

Статические испытания на растяжение до разрушения после первого варианта ТМО показали, что после РСП1+ХП+ПДО450 сплав Ti-Nb-Zr находится в наиболее упрочненном состоянии ($\sigma_{max}=871$ МПа), в то же время проявляя наименьшую пластичность (относительное удлинение до разрыва ($\delta=3,8\%$)). Наибольшая пластичность ($\delta=34,7\%$, при $\sigma_{max}=542$ МПа) достигается непосредственно после РСП1. Стоит особо отметить наименьшую величину модуля Юнга после ПДО при температуре 550 °С, равную 37 ГПа, а также максимальную разницу между фазовым и дислокационным пределом текучести (рисунок 9а).

После второго варианта ТМО, в результате многопроходной РСП2 сплав также демонстрирует высокую пластичность (удлинение до разрушения $\delta=27-37\%$) с минимумом в центральной части заготовки и максимум в крайней части. После РСП2+ГРК1 сплав демонстрирует максимальную прочность ($\sigma_{\delta}=618$ МПа) и самый низкий предел текучести ($\sigma_{0,2}=404$ МПа). Следует отметить, что наименьшее значение модуля Юнга ($E=41$ ГПа) и максимальная разница между фазовым и дислокационным пределом текучести наблюдается в образцах после РСП2+ГРК1 (рисунок 9б).

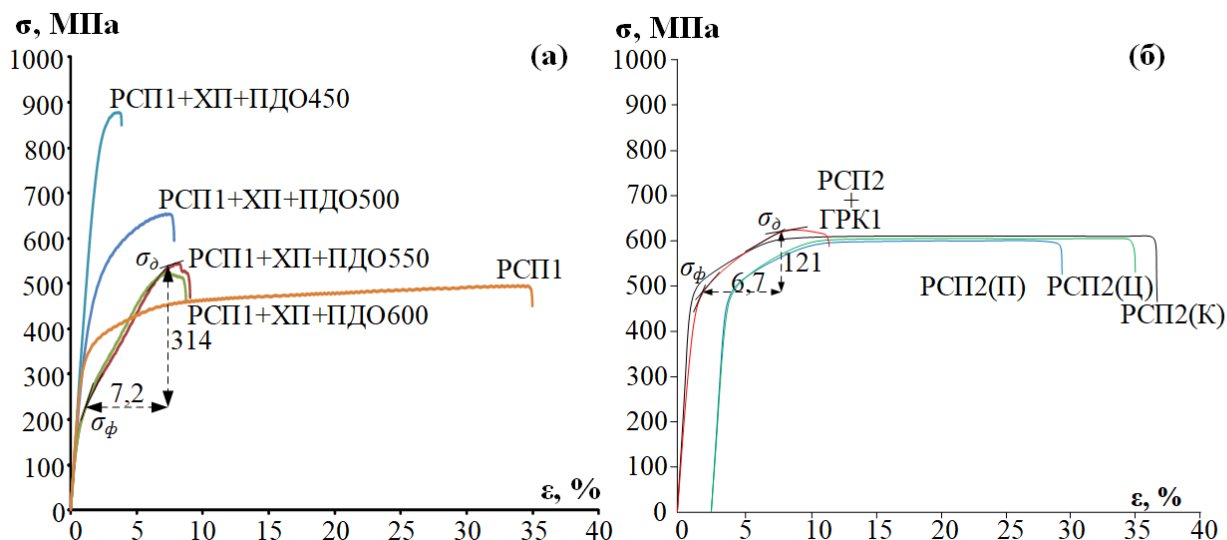


Рисунок 9 – Диаграммы деформации растяжением сплава Ti-Zr-Nb после первого (а) и второго (б) режимов ТМО

Исследование влияния ТМО по третьему варианту на механические свойства показало, что после ТРК сплав Ti-Nb-Zr находится в наиболее упрочненном состоянии ($\sigma_{\delta}=738$ МПа). После ГРК, вследствие ухудшения качества поверхности, снижается общий уровень

механических свойств. После ТРК+ХРК+ПДО525 сплав проявляет наилучшее сочетание функциональных свойств: низкий модуль Юнга, большую разность между дислокационным и фазовым пределами текучести. Стоит отметить, что это благоприятное для биомеханической совместимости сочетание свойств, сплав, как и в 1-м варианте, демонстрирует после НТМО, статически полигонизованную субструктуру в β -фазе.

По типичным диаграммам деформации-разгрузки, полученным в результате функциональных усталостных испытаний (рисунок 10) видно, что во всех случаях (ТМО по первому варианту) в первых циклах наблюдается несовершенное сверхупругое поведение - незамкнутая сверхупругая «петля». По мере увеличения количества циклов сверхупругое поведение сплавов совершенствуется.

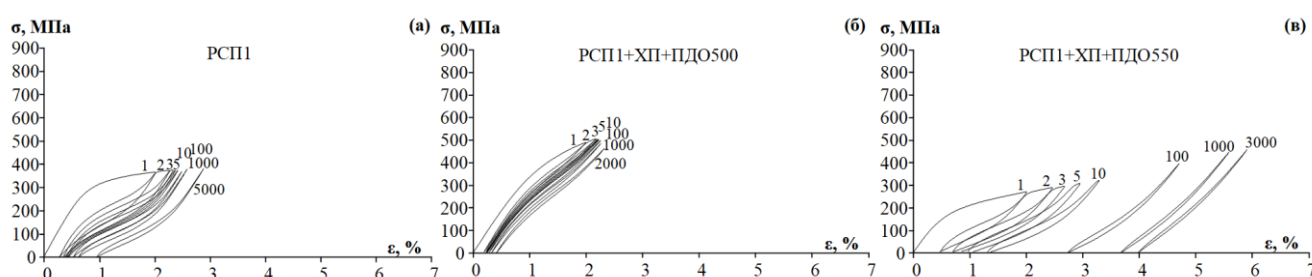


Рисунок 10 – Типичные диаграммы деформации-разгрузки сплава Ti-Zr-Nb после РСП1 (а), РСП1+ХП+ПДО500 (б), РСП1+ХП+ПДО550 (в)

Рисунок 11 иллюстрирует эволюцию характеристик функционального усталостного поведения в ходе циклирования, которая определяет ключевые различия в сверхупругом поведении. В ходе циклирования модуль Юнга уменьшается монотонно, а фазовый предел текучести – резко и быстро стабилизируется, что отражает возрастающий вклад механизма сверхупругости в процесс деформации. Накопление локально ориентированных напряжений во время механоциклирования уменьшает внешнее напряжение, необходимое для образования мартенсита. В результате, макроскопический и микроскопический предел текучести, и, следовательно, модуль упругости уменьшается во время механического циклирования. Данный эффект более выражен после ПДО при 550 °С (модуль Юнга уменьшается с 37 до 27 ГПа) (рисунок 11а). Но в этом состоянии наблюдается и наибольшая остаточная деформация. Наименьшая же накопленная деформация соответствует ПДО при 500 °С (рисунок 11б). Во время циклирования образцов, подвергнутых РСП1 и РСП1+ХП+ПДО500, максимальные значения напряжения, достигнутые во время каждого цикла нагружения-разгрузки, оставались почти неизменными (рисунок 11г). Напротив, при циклировании образцов, подвергнутых РСП1+ХП+ПДО550, максимальные значения напряжения значительно увеличивается, увеличивая разницу между фазовым и дислокационным пределом текучести и

улучшая сверхупругое поведение сплава, предотвращая раннее участие необратимой пластической деформации в процессе деформации.

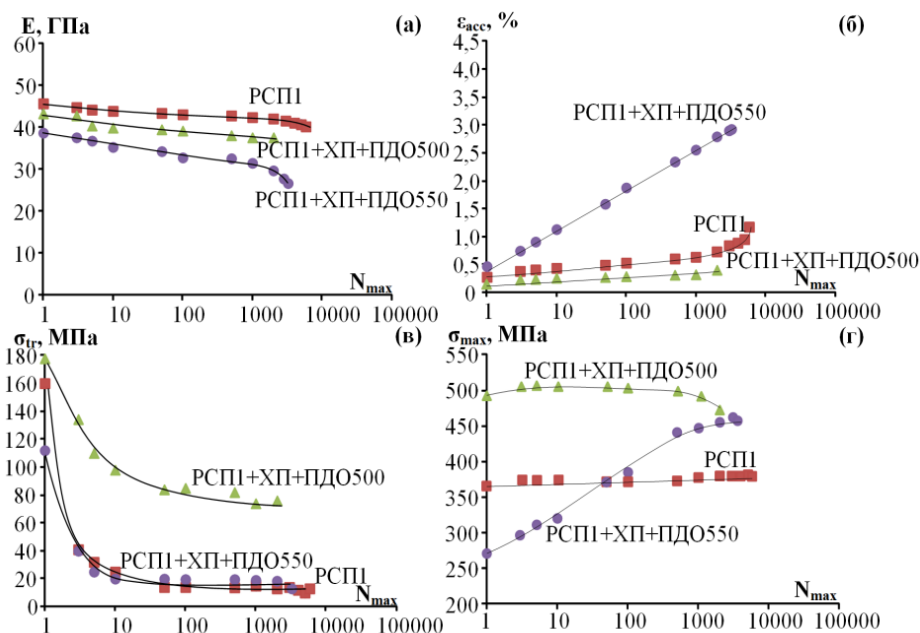


Рисунок 11 – Зависимость модуля Юнга (а), остаточной деформации (б), фазового предела текучести (в), максимального напряжения (г) от количества циклов до разрушения

Наибольшая устойчивость к усталости среди всех образцов этого исследования демонстрируется образцами после РСП2+ГРК1 (рисунок 12). Сплав после этой обработки демонстрирует наиболее стабильное сверхупругое поведение с быстрым его совершенствованием и низкой величиной остаточной деформации. Стоит отметить, что достигнутая величина количества циклов до разрушения (около 12 000 циклов), в условиях таких испытаний является максимальной для безникелевых СПФ этого семейства на данный момент (рисунок 13). СПФ на основе Ti-Zr-Nb, подвергнутые холодной прокатке и последеформационному отжигу, демонстрируют значительно более низкую усталостную долговечность. Это несоответствие можно объяснить накоплением напряжений при холодной прокатке и их неполной релаксации при последеформационном отжиге.

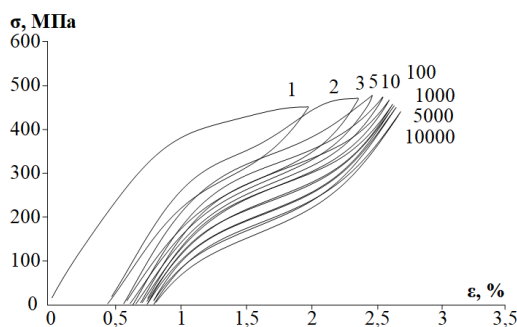


Рисунок 12 – Типичные диаграммы деформации-разгрузки после РСП2+ГРК1

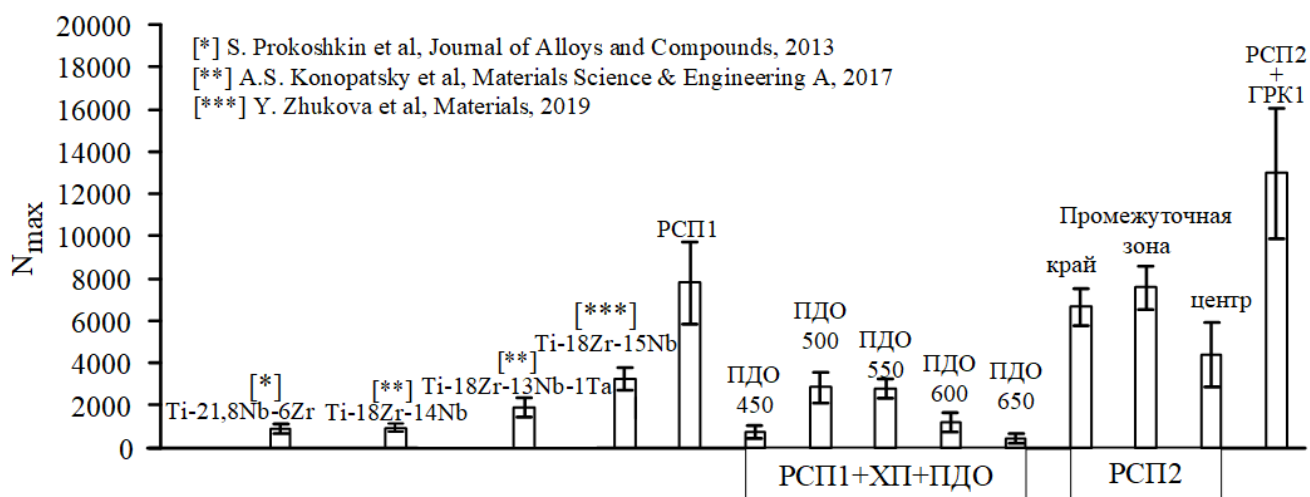


Рисунок 13 – Сравнение усталостной долговечности после различных режимов ТМО сплава Ti-18Zr-14Nb с другими СПФ на основе Ti-Zr-Nb

Сверхупругая деформации (ϵ_r^{SE}), ее сумма с обычной упругой деформацией (ϵ_r^{el+SE}) и полная обратимая деформация ϵ_r^{tot} (включающая еще и ϵ_r^{SME}) являются основными количественными характеристиками функционального поведения СПФ (рисунок 14).

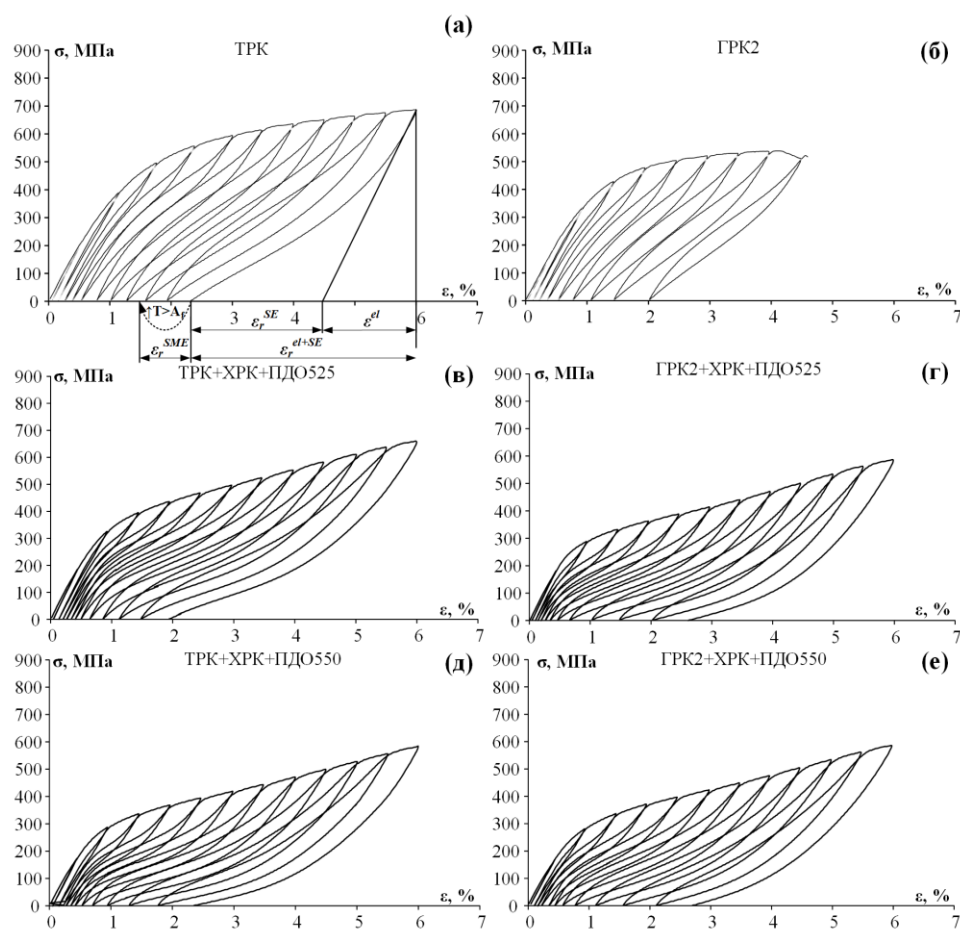


Рисунок 14 – Диаграммы испытаний на сверхупругость после: ТРК (а), ГРК2 (б), ТРК+ХРК+ПДО525 (в), ГРК2+ХРК+ПДО525 (г), ТРК+ХРК+ПДО550 (д) и ГРК2+ХРК+ПДО550 (е)

После ТРК+ХРК+ПДО525 и ТРК+ХРК+ПДО550 величина полной обратимой деформации максимальная, равна $\approx 5\%$ (таблица 2). Увеличение ε_r^{tot} до значения $\sim 5\%$ в результате ТРК+ХРК+ПДО525 связано с образованием полигонизованной субструктуры в β -фазе, малоугловые границы которой проницаемы для мартенситных превращений, и отсутствием α -фазы. Максимальная сверхупругая деформация после ГРК2 достигается после ХРК+ПДО550, когда проходит статическая рекристаллизация и формируется более благоприятная кристаллографическая текстура.

Таблица 2 – Количественная характеристика реализации эффекта памяти формы образцов сплава Ti-Zr-Nb после ТМО по третьему варианту

Режим обработки	$\varepsilon_r^{el}, \%$	$\varepsilon_r^{SE}, \%$	$\varepsilon_r^{el+SE}, \%$	$\varepsilon_r^{SME}, \%$	$\varepsilon_r^{tot}, \%$
ТРК	1,28	2,32	3,60	0,68	4,28
ТРК+ХРК+ПДО500	1,44	1,56	3,00	0,12	3,12
ТРК+ХРК+ПДО525	1,28	2,72	4,00	0,90	4,90
ТРК+ХРК+ПДО550	1,40	2,28	3,68	1,12	4,81
ГРК2	1,18	1,27	2,45	-	-
ГРК2+ХРК+ПДО500	1,14	1,68	2,82	-	-
ГРК2+ХРК+ПДО525	1,48	1,84	3,32	0,86	4,18
ГРК2+ХРК+ПДО550	1,20	2,08	3,28	0,76	4,04
ГРК2+ХРК+ПДО600	1,50	1,70	3,20	0,62	3,82
ГРК2+ХРК+ПДО700	1,56	1,20	2,76	0,36	3,12

ГЛАВА 5 Медико-биологические испытания

На образцах Ti-Zr-Nb исследовали адгезию, пролиферацию, выживаемость и морфологию цитоскелета клеток. Установлено, что на всех исследуемых образцах сверхупругого сплава Ti-Zr-Nb на 1, 4 и 7 дни культивирования выявлялись ядра клеток нормальной морфологии, при этом их количество увеличивалось на 4 и 7 дни. Жизнеспособность остеобластоподобных клеток MG-63 оценивали на 1, 4 и 7 день культивирования. На протяжении всех 7 дней культивирования более 90% остеобластоподобных клеток MG-63, культивируемых на образцах сверхупругого сплава, были жизнеспособны. Таким образом, образцы сверхупругого сплава Ti-Zr-Nb поддерживают адгезию, пролиферацию и жизнеспособность остеобластоподобных клеток MG-63, т.е. являются биосовместимыми. В результате проведенных исследовательских испытаний показано, что образцы сверхупругого сплава Ti-Zr-Nb являются не только биосовместимыми, но и остеоиндуктивными.

Выводы:

1. Многопроходная радиально-сдвиговая прокатка СПФ Ti-18Zr-14Nb (в ат.%) приводит к формированию неоднородной структуры β -фазы вдоль радиуса поперечного сечения деформированного прутка. В приповерхностной зоне формируется динамически рекристаллизованная структура с размером зерна 25 мкм и слабой кристаллографической текстурой $\langle 111 \rangle$ в направлении вытяжки. По мере приближения к центру размер зерна увеличивается до 200 мкм, при этом динамически рекристаллизованная структура сменяется преимущественно динамически полигонизованной субструктурой с размером субзерна 1-2 мкм, а текстура становится смешанной. В результате такой обработки сплав приобретает самую высокую пластичность ($\delta=27-37\%$), что свидетельствует о его хорошей деформируемости и пригодности для дальнейшей деформации. Причем характеристика пластичности неоднородна по сечению заготовки, что сочетается с общей гетерогенностью структуры после РСП.
2. В результате последующей горячей ротационнойковки в сплаве формируется смешанная динамически полигонизованная и рекристаллизованная структура β -фазы и однородное распределение размера зерна ($d \approx 25-30$ мкм) в поперечном сечении, возникает слабая текстура в направлении $\langle 212 \rangle_{\beta}$. После РСП2+ГРК1 сплав демонстрирует лучшую комбинацию механических свойств для костных имплантатов: низкий модуль Юнга ($E=41$ ГПа), высокую функциональную усталостную долговечность ($N_{\max}=12960 \pm 3070$) и малую накопленную деформацию в ходе механоциклирования. Достигнутая величина количества циклов до разрушения, в условиях таких испытаний является максимальной для безникелевых сплавов с памятью формы на данный момент.
3. Комбинированная ТМО, включающая РСП и холодную деформацию прокаткой ($\epsilon=0,3$) с ПДО при 500 °С, формирует в сплаве статически полигонизованную наносубзёрненную субструктуру β -фазы с размером субзерна менее 100 нм и некоторое количество α -фазы. Повышение температуры ПДО до 550 °С приводит к развитию процесса полигонизации и росту субзерен β -фазы от нано- до субмикрометрового размера и исчезновению α -фазы. Сплав в этом состоянии демонстрирует уменьшение исходно низкой величины модуля Юнга с 37 до 27 ГПа и увеличение разности между дислокационным и фазовым пределами текучести при функциональном механическом циклировании. ХП после РСП1 резко увеличивает твердость, которая уменьшается при последующем отжиге до 500 °С быстро, до 550 °С медленно и затем стабилизируется.
4. СПФ Ti-Zr-Nb после РСП1 со смешанной динамически полигонизованной и динамически рекристаллизованной структурой, сформированной в результате горячей деформации, демонстрируют повышенную в 1,5 и более раза функциональную усталостную долговечность по сравнению со структурой, сформированной в результате статических процессов в ходе ПДО после ХП. При этом наибольшая усталостная долговечность достигается в случае образования преимущественно динамически полигонизованной субструктуры. Число циклов до разрушения после РСП2 изменяется от 4420 до 7580, после горячей ГРК1 составляет 12960, а после РСП1+ХП+ПДО при 500-550 °С - 2843 цикла.

5. По результатам расчетов, сплав Ti-18Zr-14Nb с текстурой в направлении $\langle 110 \rangle$ демонстрирует максимальный теоретический ресурс обратимой деформации ($\sim 5,7\%$), а ориентации $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ приводят к относительно низкому кристаллографическому ресурсу обратимой деформации ($\sim 3\%$ и $\sim 2\%$). В результате РСП2+ГРК1 и ТРК возникает слабая текстура в направлении $\langle 212 \rangle_\beta$, обеспечивающая ресурс обратимой деформации около 5%. В результате статической рекристаллизации, как показано в третьем варианте ТМО, появляются размытые максимумы в направлениях, соответствующих значениям ресурса от 4% до максимального.
6. Теплая (при 600 °C) и горячая (при 800 °C) РК прутка на малое сечение со степенью деформации $\epsilon > 2$ приводит к формированию смеси динамически рекристаллизованной структуры с динамически полигонизованной структурой, со средним размером зерна β -фазы 10 мкм при теплой и 30 мкм при горячей РК. После ТРК сплав демонстрирует высокий уровень прочности и обратимой деформации, а ГРК2 приводит к ухудшению качества поверхности прутка и, как следствие, прочности и пластичности.
7. Сочетание теплой и горячей РК с холодной РК и ПДО при температуре 525 °C способствует формированию полигонизованной субструктуры β -фазы с разным исходным (ТРК и ГРК2) размером зерна. После ТРК+ХРК+ПДО525 сплав проявляет наилучшее сочетание функциональных свойств: низкий модуль Юнга, большая разность между дислокационным и фазовым пределами текучести, высокая обратимая деформация ($\approx 4\%$). Повышение температуры ПДО до 550 °C приводит к рекристаллизации и формированию структуры β -фазы со средним размером зерна 4-5 мкм. Выявлено, что оптимальные температуры ПДО лежат в диапазоне 525-550 °C. После ТРК+ХРК+ПДО525 и ТРК+ХРК+ПДО550 величина полной обратимой деформации максимальная, равна $\approx 5\%$. Увеличение ϵ_r^{tot} в результате ТРК+ХРК+ПДО525, связано с образованием полигонизованной субструктуры в β -фазе, малоугловые границы которой проницаемы для мартенситных превращений, и отсутствием α -фазы. В третьем варианте термомеханической обработки процессы разупрочнения в результате термической обработки проходят быстрее, и рекристаллизация наступает раньше за счет более высокой степени накопленной в ходе ГРК/ТРК и ХРК исходной деформации.
8. Режим комбинированной ТМО, включающий РСП при температуре 900 °C и последующую РК при температуре 800 °C и формирующий однородную по сечению заготовки, преимущественно динамически полигонизованную зёрненную структуру в β -фазе, обеспечивает лучшую комбинацию механических свойств для костных имплантатов: низкий модуль Юнга ($E=41$ ГПа), наилучшее функциональное усталостное поведение и малую накопленную деформацию в ходе механоциклирования. Указанный режим ТМО был успешно апробирован и использован при изготовлении длинномерных прутковых заготовок для изготовления костных имплантатов в ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ».

Основные результаты диссертационной работы:

Статьи в журналах, рекомендованных ВАК и входящих в международные базы данных – Scopus или WoS:

1. **A. Kudryashova**, V. Sheremetyev, K. Lukashevich, V. Cheverikin, K. Inaekyan, S. Galkin, S. Prokoshkin, V. Brailovski. Effect of a combined thermomechanical treatment on the microstructure, texture and superelastic properties of Ti-18Zr-14Nb alloy for orthopedic implants. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, v. 843, 156066.
2. V. Sheremetyev, **A. Kudryashova**, M. Derkach, K. Lukashevich, V. Andreev, S. Galkin, S. Prokoshkin, V. Brailovski. The effect of combined thermomechanical treatment on the structure, phases and hardness of a superelastic Ti-Zr-Nb bar stock. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2019, v. 672(1), 012059.
3. V. Sheremetyev, **A. Kudryashova**, V. Cheverikin, A. Korotitskiy, S. Galkin, S. Prokoshkin, V. Brailovski. Hot radial shear rolling and rotary forging of metastable beta Ti 18Zr 14Nb (at. %) alloy for bone implants: Microstructure, texture and functional properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, v. 800, p.320-326.
4. В.А. Шереметьев, **А.А. Кудряшова**, Суан Та Динь, С.П. Галкин, С.Д. Прокошкин, В. Браиловский. Перспективная технология получения прутков из сверхупругого сплава Ti-Zr-Nb медицинского назначения на основе сочетания радиально-сдвиговой прокатки и ротационнойковки. *Металлург*, 2019, №1, 45-52.
V.A. Sheremet'ev, **A.A. Kudryashova**, X.T. Dinh, S.P. Galkin, S.D. Prokoshkin, V. Brailovskii. Advanced Technology for Preparing Bar from Medical Grade Ti-Zr-Nb Superelastic Alloy Based on Combination of Radial-Shear Rolling and Rotary Forging. *Metallurgist*. 2019. Vol. 63. Iss. 1-2. P. 51-61.
5. V. Sheremetyev, **A. Kudryashova**, S. Galkin, V. Andreev, S. Prokoshkin, V. Brailovski. Superelastic Ti-Zr-Nb alloy for spinal rods: Technology, microstructure, texture, and functional properties. *ASM International - International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies, SMST 2019*, p. 12-13.
6. А.С. Солдатенко, М.А. Карачевцева, В.А. Шереметьев, **А.А. Кудряшова**, А.Ю. Архипова, В.А. Андреев, С.Д. Прокошкин, В. Браиловский, М.М. Мойсенович, К.В. Шайтан. Особенности взаимодействия in vitro остеобластоподобных клеток MG-63 с поверхностью сплавов системы Ti-Zr-Nb, обладающих памятью формы. *Вестник Московского университета, Серия 16: Биология*. 2019, Т. 74. №4, с. 313-320.
A.S. Soldatenko, M.A. Karachevtseva, V.A. Sheremetyev, **A.A. Kudryashova**, A.Yu. Arkhipova, V.A. Andreev, S.D. Prokoshkin, V. Brailovski, M.M. Moisenovich, K.V. Shaitan. Features of in vitro interaction of osteoblast-like MG63 cells with the surface of Ti-Zr-Nb shape memory alloys. *Moscow University Biological Sciences Bulletin*. 2019. T. 74. № 4. C. 250.
7. V. Sheremetyev, **A. Kudryashova**, S. Dubinskiy, S. Galkin, S. Prokoshkin, V. Brailovski. Structure and functional properties of metastable beta Ti-18Zr-14Nb (at. %) alloy for biomedical applications subjected to radial shear rolling and thermomechanical treatment. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, v. 737, p.678-683.

Патенты

8. В.А. Шереметьев, **А.А. Кудряшова**, С.П. Галкин, С.Д. Прокошкин, В.И. Браиловский. Способ получения прутков из сверхупругих сплавов системы титан-цирконий-ниобий. Заявка на патент РФ № 2018146145, опубликовано 19.06.2019 Бюл. №17, Патент РФ № 2692003, дата регистрации 19.06.2019.
9. В.А. Шереметьев, **А.А. Кудряшова**, С.П. Галкин, С.Д. Прокошкин, В.И. Браиловский. Способ винтовой прокатки сплавов системы титан-цирконий-ниобий. Заявка на патент РФ № 2019144507, опубликовано 25.03.2020 Бюл. №9, Патент РФ № 2717765, дата регистрации 25.03.2020.

В прочих изданиях:

10. В.А. Шереметьев, С.М. Дубинский, Ю.С. Жукова, А.А. Коробкова, **А.А. Кудряшова**, М.Р. Филонов, С.Д. Прокошкин, В. Браиловский. Сплошные и пористые биоматериалы из сверхупругих сплавов на основе Ti-Zr-Nb для костных имплантатов. В книге: Биотехнология: состояние и перспективы развития Материалы международного конгресса, 2019, с. 123-125.
11. В.А. Шереметьев, **А.А. Кудряшова**, К.Е. Лукашевич, В.А. Андреев, С.П. Галкин, С.Д. Прокошкин, В. Браиловский. Функциональное усталостное поведение термомеханически обработанных прутков из сверхупругого сплава Ti-Zr-Nb для медицинских применений. Сб. тезисов науч.-техн. семинара «Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов». 22-25.10.2019, Москва: НИТУ «МИСиС», 2019, с. 92.
12. **А.А. Кудряшова**, В.А. Шереметьев, К.Е. Лукашевич, С.П. Галкин, С.Д. Прокошкин, В. Браиловский. Влияние сочетания радиально-сдвиговой прокатки и ротационнойковки на структуру и свойства сплава Ti-18Zr-14Nb (в ат.%) для медицинского назначения. Сб. тезисов науч.-техн. семинара «Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов». 22-25.10.2019, Москва: НИТУ «МИСиС», 2019, с. 101.
13. **А.А. Кудряшова**. Структура и свойства сверхупругого сплава Ti-Zr-Nb, подвергнутого комбинированной ротационной ковке и последеформационному отжигу. Сборник трудов XVI Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». 1-4.10.2019, Москва: ИМЕТ РАН, 2019, с. 195-196.
14. В.А. Шереметьев, **А.А. Кудряшова**, В.А. Андреев, С.П. Галкин, С.Д. Прокошкин, В. Браиловский. «Высокотемпературная термомеханическая обработка сверхупругого сплава Ti-Zr-Nb для медицинских применений». Перспективные материалы и технологии: материалы международного симпозиума (Брест, 27-31 мая 2019 года) / под ред. чл.-корр. Рубаника В.В. – Витебск: УО «ВГТУ», 2019, с. 550-551.
15. **А.А. Кудряшова**, В.А. Шереметьев, К.Е. Лукашевич, С.П. Галкин, С.Д. Прокошкин, В. Браиловский. «Влияние температуры ротационнойковки в схеме термомеханической обработки на структуру и свойства сплава Ti-18Zr-14Nb (в ат.%)». Перспективные материалы и технологии: материалы международного симпозиума (Брест, 27-31 мая 2019 года) / под ред. чл.-корр. Рубаника В.В. – Витебск: УО «ВГТУ», 2019, с. 547-549.
16. V. Sheremetyev., M.F. Ijaz, **A. Kudryashova**, A. Konopatsky, S. Prokoshkin, V. Brailovski. Characterization of the Superelastic and Structural Characteristics of β -Ti Alloys by Strain-Controlled Cycling after Thermomechanical Processing and Subsequent Ageing. Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials. 2019, v. 31, p. 43-50.
17. **А.А. Кудряшова**. Исследование структуры и свойств термомеханически обработанного сверхупругого сплава Ti-Zr-Nb медицинского назначения. Сборник трудов XV Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». 16-19.10.2018, Москва: ИМЕТ РАН, 2018, с. 263-264.
18. **А.А. Кудряшова**, В.А. Шереметьев, С.П. Галкин, С.Д. Прокошкин, М.Р. Филонов, В. Браиловский. Исследование структуры и свойств сплава Ti-18Zr-14Nb (в ат.%) медицинского назначения после комбинированной термомеханической обработки. Сплавы с эффектом памяти формы. Третья Международная научная конференция (Челябинск, Россия, 16–20 авг. 2018 г.) : сборник материалов конференции / Изд-во Челяб. гос. ун-та, 2018, с. 85.
19. V. Sheremetyev, **A. Kudryashova**, S. Galkin, S. Prokoshkin, V. Brailovski. Study of the structure and functional properties of metastable beta Ti18Zr14Nb (at.%) alloy for biomedical applications subjected to combined thermomechanical treatment. Book Of Abstracts 25TH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON METASTABLE, AMORPHOUS AND NANOSTRUCTURED MATERIALS, Roma, 2-6 July 2018.
20. **А.А. Кудряшова**, В.А. Шереметьев, С.П. Галкин, С.Д. Прокошкин, М.Р. Филонов, В. Браиловский. Исследование структуры и свойств сплава Ti-18Zr-14Nb (в ат.%) медицинского назначения после различных режимов термообработки. Сборник трудов IX-ой Евразийской

- научно-практической конференции «Прочность неоднородных структур» - ПРОСТ 2018. 24-26 апреля 2018 года, г. Москва, НИТУ «МИСиС». – М.: ООО «Студио-Принт», 2018, с. 124.
21. **А.А. Кудряшова.** Исследование влияния термомеханической обработки на структуру и функциональные свойства Ti-Zr-Nb. Сборник трудов XIV Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». 17-20.10.2017, Москва: ИМЕТ РАН, 2017, с. 240-241.
22. V. Sheremetyev, **A. Kudryashova**, S. Dubinskiy, S. Galkin, S. Prokoshkin, V. Brailovski. Structure and functional properties of thermomechanically treated metastable beta Ti-18Zr-14Nb (at.%) alloy for biomedical applications. 24th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM 2017), 18-23.06.2017, San-Sebastian, Spain.
23. V. Sheremetyev, M. F. Ijaz, **A. Kudryashova**, A. Konopatsky, S. Prokoshkin, V. Brailovski. Effect of room temperature ageing on the superelastic behavior of metastable β -Ti alloys for biomedical applications. 24th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM 2017), 18-23.06.2017, San-Sebastian, Spain.
24. В.А. Шереметьев, **А.А. Кудряшова**, К.Е. Лукашевич, Ф.М. Ияз, А.С. Конопацкий, В. Браиловский, С.Д. Прокошкин. Стабильность структуры и сверхупругого поведения сплавов на основе Ti-Zr и Ti-Nb с памятью формы. Перспективные материалы и технологии: материалы международного симпозиума (22-26 мая 2017 года, Витебск, Беларусь). В 2-х ч. Ч.2 / под ред. В.В. Рубаника. – Витебск: УО «ВГТУ», 2017, с. 93-95.
25. **А.А. Кудряшова**, В.А. Шереметьев, М.С. Цатурянц, С.М. Дубинский, С.П. Галкин, С.Д. Прокошкин, М.Р. Филонов, В. Браиловский. Исследования структуры и функциональных свойств термомеханически обработанного сплава. Перспективные материалы и технологии: материалы международного симпозиума (22-26 мая 2017 года, Витебск, Беларусь). В 2-х ч. Ч.2 / под ред. В.В. Рубаника. – Витебск: УО «ВГТУ», 2017, с. 90-92.
26. **А.А. Кудряшова**, А.С. Конопацкий, С.М. Дубинский, Ю.С. Жукова. Изучение влияния технологии получения сверхупругого сплава Ti-22Nb-3Ta-3Zr для медицинского назначения на качество слитка и исследование его структуры и свойств. Book of Abstracts. III International Conference «Engineering & Telecommunication En&T 2016». 29–30.11.2016, Moscow/Dolgoprudny : MIPR, 2016, p. 200-203.
27. В.А. Шереметьев, **А.А. Кудряшова**, К.Е. Лукашевич, С.М. Дубинский, С.Д. Прокошкин, В. Браиловский. Влияние радиально-сдвиговой прокатки на структуру и функциональные свойства сплава Ti-Nb-Zr. Сб. тезисов науч.-техн. семинара «Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов». 25-28.10.2016, Москва: НИТУ «МИСиС», 2016, с. 98.