

На правах рукописи



**ЖУКОВА ЮЛИЯ СЕРГЕЕВНА**

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СВЕРХУПРУГИХ СПЛАВОВ  
Ti-Nb-Ta, Ti-Nb-Zr МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

Специальность 05.16.09 – материаловедение (металлургия)

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание степени  
кандидата технических наук

Москва – 2013

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС»).

**Научный руководитель**

**Филонов Михаил Рудольфович**

доктор технических наук,  
профессор НИТУ «МИСиС»

**Официальные оппоненты:**

**Капуткина Людмила Михайловна**

доктор физико-математических наук,  
профессор НИТУ «МИСиС»

**Сычёв Александр Евгеньевич**

кандидат технических наук,  
зам. директора ИСМАН

**Ведущая организация**

Федеральное государственное унитарное  
предприятие «Центральный научно-  
исследовательский институт черной металлургии  
им. И.П.Бардина»

Защита диссертации состоится «30» мая 2013 г. в 15-00 на заседании диссертационного совета Д 212.132.03 при НИТУ «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д.4. в аудитории Б-607.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИТУ «МИСиС».

Автореферат разослан «\_\_\_» апреля 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
д.ф.-м.н., проф.



Муковский Я.М.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

Сплавы на основе титана нашли широкое применение в качестве материалов для медицины благодаря уникальному сочетанию свойств: высокой прочности, малой плотности, высокой коррозионной стойкости, хорошей биосовместимости. Одна из важнейших областей использования титановых сплавов – имплантология, в том числе ортопедическая, челюстно-лицевая, дентальная.

Материал для костных имплантов должен отвечать требованиям биомеханической и биохимической совместимости с костной тканью. Это означает, что он должен быть схож с ней по механическим свойствам (обладать модулем Юнга 10–40 ГПа и проявлять эффект сверхупругости не менее 0,5 %), содержать только безопасные компоненты, разрешенные к медицинскому применению, и обладать высокой коррозионной стойкостью в средах организма.

Один из самых распространенных материалов для изготовления имплантов – чистый титан. Этот материал обладает рядом достоинств: хорошие механические свойства; малый удельный вес; высокая биосовместимость за счет образования на поверхности прочной защитной биоинертной пленки из диоксида титана. В то же время по своим механическим свойствам титан плохо совместим с костью, в частности, имеет более высокий модуль Юнга (105 ГПа). Это приводит к тому, что в процессе эксплуатации в системе «кость – имплант» большая часть нагрузки приходится на имплант, в результате чего костная ткань не подвергается воздействию механических напряжений необходимой величины, что приводит к постепенной резорбции кости и ослаблению фиксации импланта.

Перспективным материалом для имплантов является никелид титана (нитинол, Ti–Ni). Он обладает эффектами памяти формы и сверхупругости, что существенно повышает его биомеханическую совместимость, однако он содержит канцерогенный никель, ионы которого могут попасть в организм при повреждении защитной оксидной пленки. Также существенно, что нитинол является химическим соединением; это влечет за собой резкую зависимость его свойств от состава, который, как правило, не может быть гарантирован точнее 0,2 %. Ввиду этих факторов нитинол получил ограниченное распространения в имплантологии. В настоящее время ведутся работы в области создания «безникелевых» титановых сплавов с памятью формы, проявляющих сверхупругое поведение, что и определяет актуальность настоящей работы. В частности, к этой группе относятся сплавы систем Ti-Nb-Ta и Ti-Nb-Zr, в которых при изменении температуры или внешней нагрузки протекает обратимое мартенситное превращение  $\beta$  (ОЦК)  $\leftrightarrow$   $\alpha'$  (орторомбическая решетка).

Исследования этих сплавов получили развитие в последнее десятилетие. Однако до сих пор эти исследования проводились на лабораторных образцах малого размера, не

представляющих интерес для практического применения, а систематические данные об их коррозионной стойкости и биосовместимости отсутствовали. Это определило основную цель настоящей работы:

### **Цель работы**

Разработка технологии получения слитков сверхупругих сплавов Ti-Nb-Ta, Ti-Nb-Zr для медицинского применения промышленно значимого развеса (от 5 кг) и исследование их служебных свойств (биомеханической и биохимической совместимости с костной тканью).

Для достижения указанной цели необходимо было решить следующие задачи:

- получить однородные слитки сплавов Ti-Nb-Ta, Ti-Nb-Zr большого развеса (от 5 кг) заданного состава;
- исследовать фазовый состав, структуру и механические свойства полученных сплавов;
- исследовать химический состав поверхностного слоя сплавов, оказывающего непосредственное влияние на биосовместимость материала;
- исследовать коррозионно-электрохимическое поведение сплавов в условиях, имитирующих условия эксплуатации готовых изделий, в т.ч. под действием циклических нагрузок;
- провести медико-биологические испытания сплавов *in vitro*.

### **Научная новизна**

1. Установлено, что для получения высококачественных слитков Ti-Nb-Ta промышленно значимого развеса необходимо использовать технологию вакуумно-дугового переплава (ВДП) с расходуемым электродом с использованием лигатуры, Ti-Nb-Zr – двойной ВДП с расходуемым электродом без лигатуры.

2. Установлено, что полученные сплавы Ti-Nb-Ta, Ti-Nb-Zr с наносубзеренной структурой, сформированной в результате термомеханической обработки (ТМО), сочетают совершенное сверхупругое механическое поведение и высокую биологическую совместимость с костной тканью.

3. Показано, что изменение электродного потенциала сплавов Ti-Nb-Ta и Ti-Nb-Zr в процессе экспозиции в модельных биологических растворах вне зависимости от состава и температуры среды (37 или 50 °C) описывается двумя уравнениями логарифмического вида. Исходя из предположения, что смещение электродного потенциала в положительную сторону пропорционально увеличению толщины оксидной пленки, можно заключить, что механизм их образования и роста подобен механизму образования и роста тонких оксидных пленок на металлах при низких температурах.

4. Предложен механизм влияния обратимого мартенситного превращения, протекающего в исследуемых сплавах, на особенности и закономерности электрохимического поведения сплавов Ti-Nb-Ta и Ti-Nb-Zr при механоциклировании в модельных биологических растворах. Установлено, что процесс распространения коррозионно-усталостных трещин в значительной мере ограничивается мартенситными кристаллами как механическими барьерами и локальным образованием мартенсита напряжений, обеспечивающим релаксацию пиковых напряжений.

### **Практическая значимость**

1. Разработан технологический режим выплавки слитков Ti-Nb-Ta и Ti-Nb-Zr методом ВДП с расходуемым электродом.

2. Впервые получены высокочистые однородные слитки сплавов Ti-Nb-Zr и Ti-Nb-Ta заданного состава промышленно значимого развеса (7 кг).

3. Обоснован режим ТМО, обеспечивающий сочетание высоких характеристик функциональных свойств основы и поверхности сплавов Ti-Nb-Ta и Ti-Nb-Zr.

4. Разработана методика изучения влияния циклической динамической нагрузки на электрохимическое поведение сверхупругих сплавов Ti-Nb-Ta и Ti-Nb-Zr в коррозионно-активных биологических средах.

5. По результатам биомеханических и биохимических испытаний установлено, что сплавы Ti-Nb-Ta и Ti-Nb-Zr могут быть использованы в медицинской имплантологии.

Работа выполнялась в соответствии с тематическими планами НИОКР университета по следующим проектам:

- проект № 2.1.2/10025, АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы (2009 – 2011 годы);

- государственные контракты № 16.740.11.0014, № 14.740.11.0465 (руководитель проекта), соглашение № 14.A18.21.1099 в рамках ФЦНТП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013;

- государственный контракт № 11.519.11.3008, ФЦНТП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы»;

- государственный контракт № 16.523.12.3002, ФЦНТП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы», скоординированный с проектом ViNaT 7-й Рамочной Европейской программы научно-технического сотрудничества;

- проект в рамках Программы создания и развития НИТУ «МИСиС» на 2009 – 2017 годы.

Созданная в ходе выполнения диссертационной работы интеллектуальная собственность отражена в заявке на патент РФ № 2011139814 от 03.10.2011 «Металлический наноструктурный сплав на основе титана с памятью формы и низким модулем упругости и способ его получения» (авторы Прокошкин С.Д., Петржик М.И., Браиловский В., Филонов М.Р., Инакян К.Э., Дубинский С.М., Жукова Ю.С.), а также в двух ноу-хау.

### **Основные положения, выносимые на защиту**

Установленные закономерности влияния технологических режимов получения сплавов Ti-Nb-Ta и Ti-Nb-Zr на качество слитков.

Особенности структуры и сверхупругого поведения сплавов Ti-Nb-Ta и Ti-Nb-Zr, подвергнутых ТМО.

Результаты коррозионно-электрохимических исследований сплавов Ti-Nb-Ta и Ti-Nb-Zr.

Результаты испытаний сплавов *in vitro*.

### **Апробация работы**

Результаты работы были представлены автором на всероссийских и международных конференциях и выставках: X Всероссийская выставка научно-технического творчества молодежи НТТМ-2010 (29.06-02.07.2010, Москва, ВВЦ); Всероссийская научная школа для молодежи «Образование в сфере нанотехнологий: современные подходы и перспективы» (4-8.10.2010, Москва, НИТУ "МИСиС"); Третий Международный форум по нанотехнологиям Rusnanotech 2010 (1-3.11.2010, Москва); Всероссийская научная школа для молодежи «Приборное и научно-методическое обеспечение исследований и разработок в области технологий создания биосовместимых материалов» (28.10-03.11.2010, Москва, НИТУ "МИСиС"); VII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов (08-11.11.2010, Москва, ИМЕТ РАН); European Symposium on Biomaterials and Related Areas «Euro BioMat 2011», 13-14 April, 2011, Jena, Germany; VIII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов (15-18.11.2011, Москва, ИМЕТ РАН), доклад отмечен дипломом; Международная научно-практическая интернет-конференция SWorld «Научные исследования и их практическое применение. Современное состояние и пути развития '2011», 4-15 октября 2011 г.; VI-я Евразийская научно-практическая конференция "Прочность неоднородных структур ПРОСТ-2012" (17-19.04.2012, Москва, НИТУ «МИСиС»); 19th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials ISMANAM-2012 (18-22.06.2012, Москва, МИСиС); 11-ая Международная конференция Junior Euromat (23-27.07.2012, Лозанна, Швейцария); 9<sup>th</sup> European Symposium on Martensitic Transformations, ESOMAT 2012 (9-16.09.2012, Санкт-Петербург); Десятая Всероссийская с международным

участием Школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых (21-23.11.2012, Черноголовка), доклад отмечен грамотой.

### **Публикации**

По материалам работы имеется 22 публикации, в том числе 7 статей в рецензируемых журналах, из них 5 в изданиях из перечня ВАК.

### **Личный вклад автора**

Автор выполнил анализ литературных данных по теме исследования, провел основную часть экспериментов, осуществил обработку и анализ полученных экспериментальных данных, участвовал в написании публикаций и патентов, обсуждении результатов на конференциях и выставках. Выплавка сплавов проводилась в ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П.Бардина», медико-биологические испытания – в ФГБУ «ЦНИИСиЧЛХ» Минздрава России при участии автора.

### **Структура и объем работы**

Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, включая литературный обзор, общих выводов и списка используемой литературы, состоящего из 131 наименования. Работа изложена на 167 страницах, иллюстрирована 75 рисунками и содержит 42 таблицы.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** приведена общая характеристика работы, обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследования, изложены основные положения, выносимые на защиту.

**В главе 1** представлен аналитический обзор литературы, где рассмотрены данные о современных биосовместимых металлических материалах, о явлениях памяти формы, титановых сплавах с памятью формы, их составе, структуре и фазовых превращениях, функциональных свойствах, термомеханической обработке как эффективном методе управления структурой и функциональными свойствами сплавов с эффектом памяти формы и сверхупругости, месте, занимаемом этими сплавами в ряду биосовместимых металлических материалов.

В результате анализа литературы сделан вывод о перспективности замены традиционных сплавов Ti-Ni, содержащих токсичный никель, сплавами Ti-Nb-Ta, Ti-Nb-Zr, содержащими только биосовместимые компоненты. На основании обзора сформулирована цель проведения работы и задачи, которые следует решить для достижения поставленной цели.

**В главе 2** описаны исходные материалы и методики проведения экспериментов.

В качестве исходных материалов для получения сплавов Ti-22Nb-6Ta и Ti-22Nb-6Zr (ат. %) использовались высокочистые шихтовые материалы (йодидный титан и цирконий, ниобий и тантал высокой чистоты). Выплавку проводили в вакуумно-дуговой печи ДВВ-125 (ФГУП «ЦНИИЧермет им. И.П.Бардина») в вакууме  $10^{-3} - 10^{-4}$  мм рт. ст.

Температура плавления сплавов была оценена при помощи расчета поверхности ликвидус систем Ti-Nb-Ta и Ti-Nb-Zr на основе диаграмм фазового равновесия Ti-Nb, Ti-Ta, Nb-Ta, Ti-Zr и Nb-Zr [Кауфман, Бернштейн, 1972].

Образцы для исследований и испытаний готовили методами механической и электроэрозионной резки.

Содержание газообразующих примесей в слитках определяли следующими методами. Кислород и азот: метод восстановительного плавления в графитовом тигле в токе несущего газа (гелий) в печи сопротивления с помощью анализатора фирмы “Leco” TC-600. Водород: метод восстановительного плавления в графитовом тигле в токе несущего газа (азот) и метод горячей экстракции в кварцевом тигле в высокотемпературной индукционной печи с помощью анализатора фирмы “Leco” RHEN-602. Углерод: метод окислительного плавления в токе кислорода на газоанализаторе фирмы “Leco” CS-600.

Кристаллографический ресурс обратимой деформации при обратимом мартенситном превращении  $\beta \leftrightarrow \alpha$  рассчитывали, используя феноменологическую теорию мартенситных превращений, теорию деформаций и схему Багаряцкого.

Для проведения ТМО использовали лабораторный прокатный стан ДУО-210 и нагревательную печь СНОЛ-16251/11-ИЗ. Схема ТМО: холодная деформация (степень деформации  $e = \ln \frac{F_0}{F_k}$ , где  $F_0$  и  $F_k$  – исходная и конечная площади поперечного сечения образца) с последующим последеформационным отжигом (ПДО) в течение 1 ч.

Рентгенографические съемки после ТМО проводили на образцах сплавов в форме пластин размером  $10 \times 10$  мм<sup>2</sup>. Режимы ТМО образцов для исследования: Ti-Nb-Ta:  $e = 0,37 + 600$  °C;  $e = 0,37 + 750$  °C;  $e = 0,75 + 600$  °C;  $e = 0,75 + 750$  °C; Ti-Nb-Zr:  $e = 0,37 + 600$  °C,  $e = 0,37 + 750$  °C. Образцы перед съемкой подвергали механической шлифовке для снятия окисленного слоя после отжига и химическому травлению в смеси  $1\text{HF}:3\text{HNO}_3:6\text{H}_2\text{O}_2$ . Съемку проводили на дифрактометре Ultima IV Rigaku при комнатной температуре в монохроматизированном  $\text{CuK}\alpha$ -излучении в интервале брегговских углов  $2\theta$  от  $30^\circ$  до  $100^\circ$ . Для оценки степени искажения решетки по дифрактограммам определяли угловую ширину рентгеновских линий ОЦК  $\beta$ -фазы ( $B_{hkl}$ ), измеряя ее на половине высоты (за вычетом фона). Также индицировали рентгеновские линии  $\alpha'$ -мартенсита,  $\omega$ - и  $\alpha$ -фаз.



Тонкую (субзеренную) структуру сплавов исследовали с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM 2100CX, использовали увеличения от 15000 до 50000х. Микродифракцию получали с площадки диаметром 2 мкм. В качестве образцов использовали тонкие фольги, вырезанные электроэрозионной резкой из термомеханически обработанных образцов и затем утоненные методом электролитической полировки при  $-39\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Режимы ТМО образцов для исследования: Ti-Nb-Ta:  $e=0,37\ldots 0,75 + 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; Ti-Nb-Zr:  $e=0,65\ldots 0,75 + 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Испытания на растяжение образцов с длиной рабочей части 20 мм из сплавов Ti-Nb-Ta и Ti-Nb-Zr проводили при комнатной температуре на испытательной машине «Instron 3360» по схеме «деформация растяжением на 2 % – разгрузка».

Элементный состав и степень окисления элементов на поверхности сплавов определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС) на установке PHI 5500 ESCA фирмы “Perkin Elmer” на двух углах зондирующего излучения  $\theta = 45^{\circ}$  и  $60^{\circ}$ . Химический состав и распределение элементов по глубине поверхностной оксидной пленки исследовали на установке электронной оже-спектроскопии (ЭОС) PHI-680 фирмы “Physical Electronics”.

Измерения электрохимических характеристик сплавов проводили при помощи электронного потенциостата IPC-Micro методами хронопотенциометрии и потенциодинамической вольтамперометрии. Для измерений использовали двухэлектродную и трехэлектродную ячейки с разделенным электродным пространством, которую для поддержания заданной температуры раствора ( $37$  и  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) помещали в масляный ультратермостат ТЖ-ТС-100-160 (точность поддержания температуры  $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). В качестве электрода сравнения выбран насыщенный хлорсеребряный электрод (х.с.э.), в качестве вспомогательного электрода – платиновый. Перед измерениями образцы зачищали наждачной бумагой (зернистость от 160 до 1200), обезжиривали ацетоном и подвергали ультразвуковой очистке.

В качестве модельных биологических сред использовали 1) раствор Хэнка, имитирующий среду костной ткани, состав:  $8\text{ NaCl}$ ,  $0,4\text{ KCl}$ ,  $0,12\text{ Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $0,06\text{ KH}_2\text{PO}_4$ ,  $0,2\text{ MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $0,35\text{ NaHCO}_3$ ,  $0,14\text{ CaCl}_2$  (г/л)  $\text{H}_2\text{O}$ , pH 7,4; 2) раствор «искусственная слюна», состав:  $0,4\text{ KCl} + 0,4\text{ NaCl} + 0,795\text{ CaCl}_2 + 0,69\text{ Na}_2\text{HPO}_4 + 0,005\text{ Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 1\text{ мочеви́на}$  (г/л)  $\text{H}_2\text{O}$ ; pH 7; 3) подкисленный раствор Хэнка (с добавлением  $\text{HCl}$ ), имитирующий травмированное состояние костной ткани, pH 5.

Для изучения влияния циклических нагрузок на электрохимическое поведение сплавов разработана оригинальная нагружающая установка, позволяющая с помощью механоциклирования в модельных растворах имитировать нагрузки, которым подвергаются импланты (степень деформации до 1,5 %, частота 1 Гц).

Длительные коррозионные испытания сплавов проводили при полном погружении в раствор Хэнка при 37 °С в течение 3 месяцев. Концентрацию металлических ионов в растворе определяли спектральным атомно-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой.

Для испытаний *in vitro* использовали первичную культуру фибробластов и стволовых клеток человека. После окончания культивирования оценивались морфология и жизнеспособность клеток с помощью оптического микроскопа Axiovert 200; для исследования клетки окрашивали флуоресцентными красителями SYTO 9 и иодидом пропидия.

**В главе 3** описана отработка технологии получения слитков Ti-Nb-Ta и Ti-Nb-Zr большого развеса.

Проведены обобщение и оценка результатов выплавки пробных малых слитков Ti-Nb-Ta, полученных методом вакуумно-дугового переплава (ВДП) с нерасходуемым вольфрамовым электродом. В результате установлено, что основными критериями качества слитка являются однородность химического состава и его соответствие номинальному, а также чистота материала по газообразующим примесям.

Оценочная температура плавления сплавов Ti-22Nb-6Ta и Ti-22Nb-6Zr (ат. %) составила, соответственно, (1877±30) °С и (1710±51) °С.

Для получения высококачественных слитков исследуемых сплавов был выбран метод ВДП с расходуемым электродом.

После первого переплава слиток Ti-Nb-Ta состоит из двух твердых растворов: на основе титана, который образует матрицу слитка, и на основе тантала (включения миллиметрового размера). Оба твердых раствора содержат все три основных компонента сплава: Ti, Nb и Ta, при этом наблюдается существенная неоднородность в распределении тантала. В результате второго переплава однородность распределения элементов в слитке повысилась, однако требуемый ее уровень не достигнут, среднее содержание тантала в матрице слитка гораздо меньше заданного.

Проведена плавка нового слитка большого развеса с использованием лигатуры Nb+34,7Ta (масс. %). Показано, что нижняя часть слитка является однородной, ее состав отличается от номинального в пределах погрешности измерения. Верхняя часть слитка содержала включения, образованные каплями лигатуры, поэтому данный фрагмент не использовался для дальнейших исследований. Чистота слитка по газообразующим примесям находится на уровне чистоты исходных шихтовых материалов. Таким образом, использование лигатуры (Nb+Ta) позволяет получать качественные слитки сплава Ti-Nb-Ta.

Однородное по всем сечением состояние слитка сплава Ti-Nb-Zr было достигнуто после двух переплавов без использования лигатур. Таким образом, можно заключить, что двойной ВДП с расходуемым электродом является эффективным методом для выплавки

высококачественных слитков Ti-Nb-Zr. Получение сплава Ti-Nb-Zr является более технологичным, чем сплава Ti-Nb-Ta.

**В главе 4** рассмотрено структурообразование в сплавах Ti-Nb-Ta, Ti-Nb-Zr и их сверхупругое поведение.

Рассмотрены особенности кристаллографии мартенситных превращений  $\beta \leftrightarrow \alpha''$  в титановых сплавах с эффектами памяти формы и сверхупругости и сопоставлены методы расчета кристаллографического ресурса обратимой деформации (КРД) по феноменологической теории мартенситных превращений и по теории деформаций применительно к  $\beta \leftrightarrow \alpha''$  превращению. Предложен новый метод расчета КРД с использованием схемы перестройки решетки по Багаряцкому (рисунок 1), основанный на том, что деформация кристаллической решетки при мартенситном превращении сводится в основном к сдвигу атомов в средней плоскости орторомбической ячейки (в направлении  $[011]_\beta$ ).

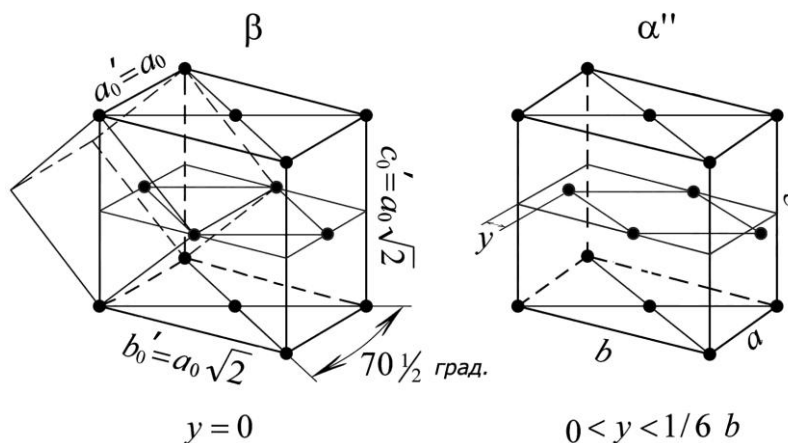


Рисунок 1 – Схема Багаряцкого перестройки кристаллической решетки при мартенситном превращении  $\beta$  (ОЦК решетка)  $\leftrightarrow \alpha''$  (орторомбич.):  $a_0$  – параметр решетки  $\beta$ -фазы;  $a_0'$ ,  $b_0'$  и  $c_0'$  – параметры ячейки  $\beta$ -фазы в орторомбических координатах,  $a$ ,  $b$  и  $c$  – параметры решетки мартенсита,  $y$  – величина сдвига в средней плоскости орторомбической ячейки

Согласно рисунку 1, максимальная величина деформации ( $\epsilon_{\max}$ ) реализуется в направлении  $[011]_\beta$ ; ее можно рассчитать по уравнению (1):

$$\epsilon_{[011]_\beta} = \epsilon_{\max} = \frac{b - b_0'}{b_0'} = \frac{b}{\sqrt{2}a_0} - 1. \quad (1)$$

Расчет КРД изложенными методами с использованием экспериментально полученных параметров решетки сплава Ti-22,5Nb-2,5Ta (ат. %) показал, что максимальное линейное удлинение в этом направлении составляет во всех случаях 3,18 %, что отвечает требованиям, предъявляемым к материалам для костных имплантов. Таким образом, для расчета КРД в исследуемых сплавах можно использовать все три метода, однако предложенный вариант является самым удобным.

По данным рентгеноструктурного анализа после ТМО по всем режимам основной фазой является  $\beta$ -фаза. В промежутке между температурами отжига 600 и 750 °С в сплавах развивается рекристаллизация, сопровождающаяся изменением кристаллографической текстуры. Наряду с  $\beta$ -фазой присутствует  $\alpha''$ -мартенсит, образовавшийся после ПДО, завершающегося закалочным охлаждением в воде. Линии  $\alpha''$ -мартенсита сильно уширены по сравнению с линиями  $\beta$ -фазы, что обусловлено малыми размерами кристаллов  $\alpha''$ -мартенсита и искажением их решетки окружающей матрицей. В сплаве Ti-Nb-Ta линии  $\alpha$ - и  $\omega$ -фаз надежно не регистрируются, в то время как в сплаве Ti-Nb-Zr присутствие линий  $\omega$ -фазы фиксируется более надежно.

По результатам электронномикроскопических исследований установлено, что  $\beta$ -фаза сплавов Ti-Nb-Ta и Ti-Nb-Zr содержит развитую дислокационную субструктуру в виде полигонизованной наносубзеренной субструктуры (НСС) в результате ПДО при 500 °С, 1 ч и переходной от НСС к субмикросубзеренной структуре в результате ПДО при 600 °С, 1 ч (рисунок 2). Субзерна  $\beta$ -фазы имеют равноосную форму, кристаллы  $\alpha''$ -мартенсита наследуют наносубзеренную структуру из  $\beta$ -фазы без видимых изменений.  $\alpha''$ -мартенсит в системе Ti-Nb-Ta имеет иерархическую тонкопластинчатую морфологию, образуя разномасштабные системы параллельных пластинчатых кристаллов (пакеты), в т.ч. пересекающиеся.

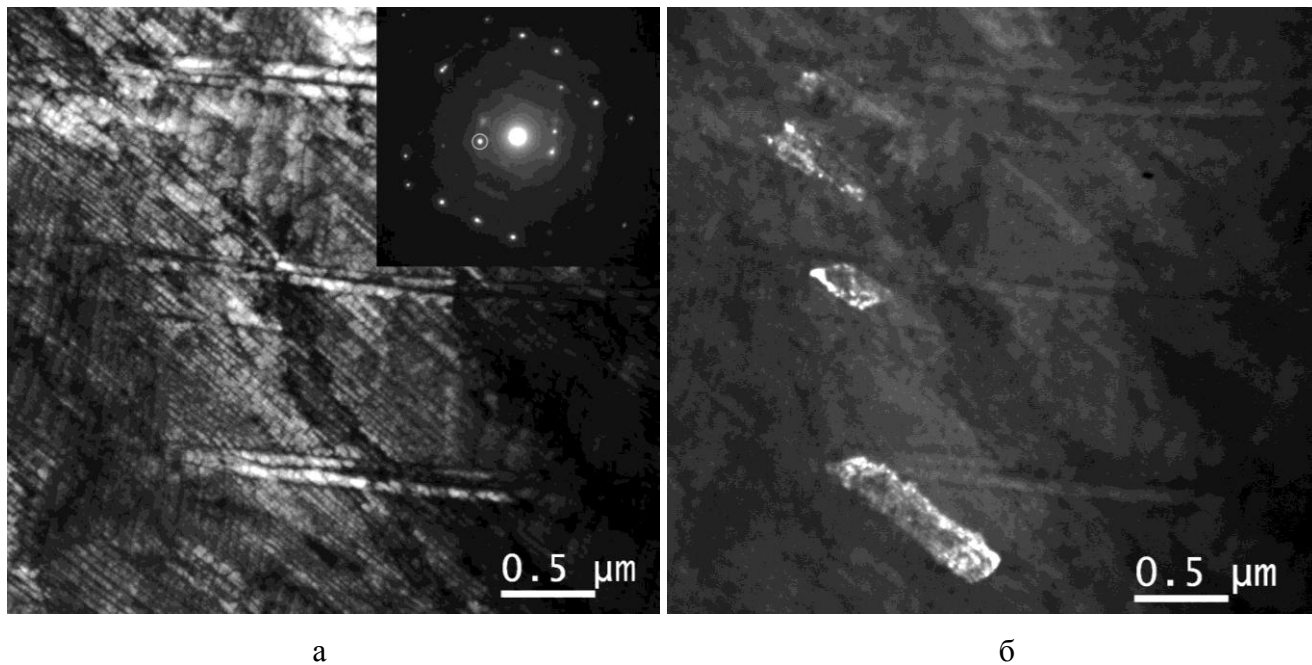


Рисунок 2 – Структура сплава Ti-Nb-Ta, подвергнутого ТМО по режиму  $\epsilon=0,75 + 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 1 ч. Дифракционная электронная микроскопия. а – светлопольное изображение и соответствующая картина микродифракции, б – темнопольное изображение в рефлексе  $(\bar{1}\bar{1}0)_{\beta}$  (отмечен кружком на рисунке «а»)

По результатам механоциклических испытаний установлено, что сплавы Ti-Nb-Ta и Ti-Nb-Zr после ТМО обладают ярко выраженным сверхупругим поведением (рисунок 3). Сплав Ti-Nb-Ta имеет более низкий модуль Юнга, а Ti-Nb-Zr – меньший механический гистерезис, т.е. меньшее рассеяние энергии в сверхупругом цикле. Ярко выраженное сверхупругое поведение исследуемых сплавов при низком модуле Юнга свидетельствуют об их высокой биомеханической совместимости.

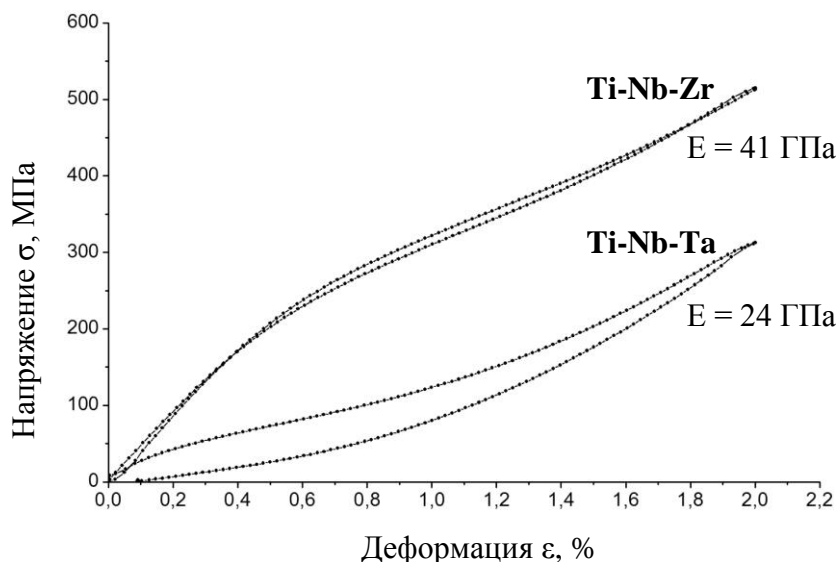


Рисунок 3 – Диаграммы деформации-разгрузки для сплавов Ti-Nb-Ta и Ti-Nb-Zr в 10-м цикле испытания

**В главе 5** приведены результаты исследования биохимической совместимости сплавов Ti-Nb-Ta и Ti-Nb-Zr.

В таблицах 1 и 2, на рисунке 4 приведены результаты исследования состояния поверхностного оксидного слоя на сплавах Ti-Nb-Ta и Ti-Nb-Zr до (контрольный образец) и после экспозиции в модельных биологических растворах (раствор Хэнка и «искусственная слюна»), полученные методами РФС и ЭОС.

Таблица 1 – Элементный ионный состав поверхностного слоя сплава Ti-Nb-Ta, полученный методом РФС

Среда	Глубина анализа, нм	Ионный состав, %							
		Ti2p			Nb3d			Ta4f	
		Ti <sup>0</sup>	Ti <sup>3+</sup>	Ti <sup>4+</sup>	Nb <sup>0</sup>	Nb <sup>4+</sup>	Nb <sup>5+</sup>	Ta <sup>0</sup>	Ta <sup>5+</sup>
Контрольный образец	2-3	11	11	78	17	25	58	44	56
	3-4	13	14	73	17	35	46	47	53
Раствор Хэнка	2-3	–	–	100	–	–	100	–	–
	3-4	–	–	100	–	–	100	–	–
Искусственная слюна	2-3	–	–	100	4	8	88	31	69
	3-4	5	5	90	12	2	86	39	61

Таблица 2 – Элементный ионный состав поверхностного слоя сплава Ti-Nb-Zr, полученный методом РФС

Среда	Глубина анализа, нм	Ионный состав, %							
		Ti2p			Nb3d			Zr3d	
		Ti <sup>0</sup>	Ti <sup>3+</sup>	Ti <sup>4+</sup>	Nb <sup>0</sup>	Nb <sup>4+</sup>	Nb <sup>5+</sup>	Zr <sup>0</sup>	Zr <sup>4+</sup>
Контрольный образец	2-3	<2	5	>93	7	14	79	–	100
	3-4	5	12	82	9	18	73	5	95
Раствор Хэнка	2-3	–	–	100	–	–	–	–	100
	3-4	5	5	90	–	–	–	<5	>95
Искусственная слюна	2-3	–	–	100	–	5	95	–	100
	3-4	3	4	93	8	7	85	–	100

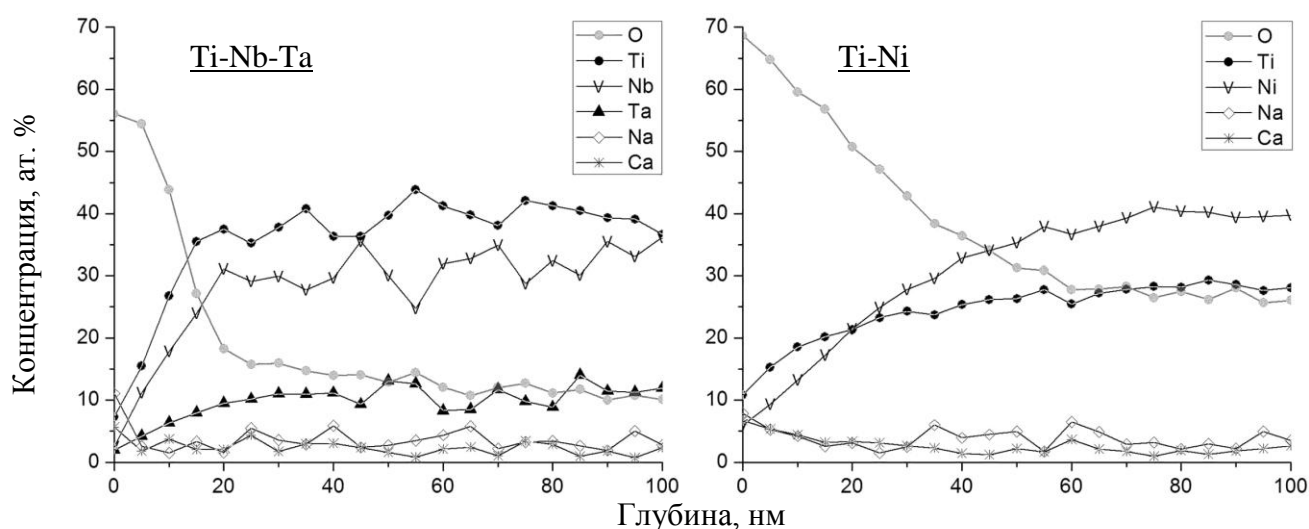


Рисунок 4 – Профили распределения элементов в приповерхностном слое сплава Ti-Nb-Ta и Ti-Ni после экспозиции в растворе Хэнка, полученные методом ЭОС

Толщина оксидной пленки, оцененная по точке перегиба на кривых распределения кислорода по глубине (пример на рисунке 4), до и после экспозиции в растворе Хэнка составила, соответственно, 11 и 13 нм (Ti-Nb-Ta), 12 и 15 нм (Ti), 13 и 16 нм (Ti-Ni). Согласно таблицам 1 и 2, рисунку 4, поверхностный слой содержит в себе все компоненты сплавов в различных степенях окисления, причем цирконий окислен в большей степени, чем тантал в соответствующем сплаве. В ходе естественного окисления на воздухе (контрольный образец) сплав Ti-Nb-Ta окислен менее полно (пленка содержит меньшую долю высших оксидов), чем сплав Ti-Nb-Zr (таблицы 1 и 2). В растворе Хэнка пленка на Ti-Nb-Ta более совершенная (состоит только из высших оксидов); в растворе слюны Ti-Nb-Zr окислен полнее. Таким образом, сплав Ti-Nb-Ta рекомендуется для изготовления внутрикостных имплантов, а Ti-Nb-Zr – для дентальных конструкций, контактирующих со слюной.

Наблюдаемая тенденция изменения электродных потенциалов сплавов (как до, так и после ТМО) в процессе экспозиции в модельных растворах свидетельствуют о склонности сплавов к самопассивации (рисунок 5).

Омическое сопротивление оксидной пленки возрастает с увеличением ее толщины, что сопровождается соответствующим ростом потенциала. В этом случае величина разности между начальным и конечным значением потенциала ( $\Delta E$ ) может быть принята за критерий, определяющий относительную толщину и электросопротивление пассивирующего слоя.

Изучение механизма формирования пассивирующих пленок на исследуемых сплавах проведено на основе анализе кинетических закономерностей изменения потенциала в процессе экспозиции в коррозионной среде.

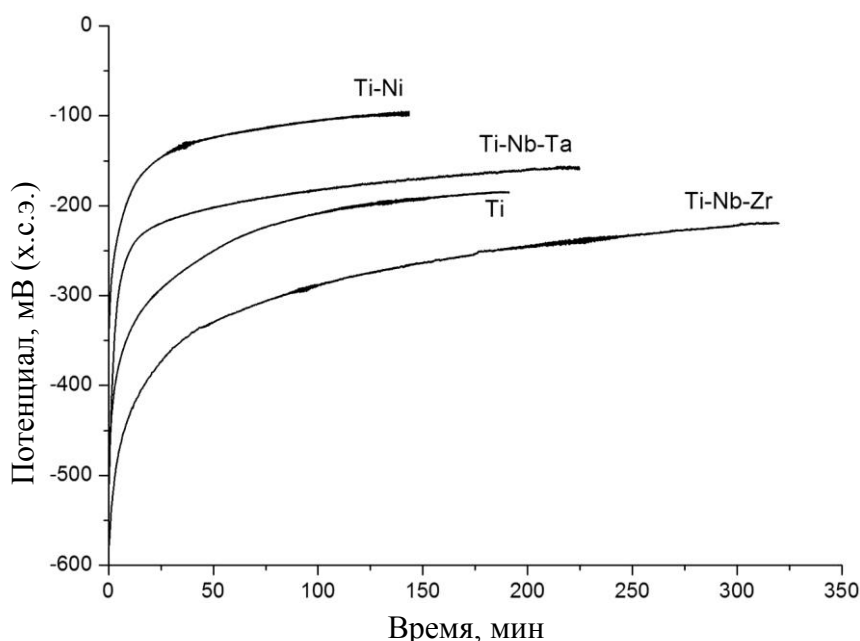


Рисунок 5 – Хронопотенциограммы сплавов Ti-Nb-Ta, Ti-Nb-Zr, Ti и Ti-Ni в растворе Хэнка при 37 °С

Нормированное изменение потенциала во времени  $e_t = \Delta E_t / \Delta E$  (здесь  $t$  – время;  $\Delta E_t = E_t - E_0$ ;  $\Delta E = E_\infty - E_0$ ) аппроксимировали комбинацией двух аналитических зависимостей логарифмического вида (уравнения (2) и (3)):

$$\text{на первой стадии:} \quad e_t = a_1 + k_1 \ln(t + c_1), \quad (2)$$

$$\text{на второй стадии:} \quad e_t = \frac{1}{a_2 - k_2 \ln(t + c_2)}, \quad (3)$$

где  $a_1, k_1, c_1, a_2, k_2, c_2$  – константы.

Первая стадия (первоначальное образование самых тонких слоев) описывается прямой логарифмической зависимостью; лимитирующий процесс – перемещение электронов с

помощью туннельного эффекта [Кабрера, Мотт, 1949]. Константа  $k_I$  может служить характеристикой скорости образования пассивирующих слоев в начальный период времени и являться показателем способности к самовосстановлению в случае повреждения. Вторая стадия (последующий рост пленки) описывается обратной логарифмической зависимостью; лимитирующий процесс – проникновение катионов металла и кислорода через пленку под действием сильного электрического поля внутри оксидной пленки [Хауффе, Ильшнер, 1954]. Анализ кинетических констант изменения  $e_t$  показал, что во всех средах сплав Ti-Nb-Ta проявляет наибольшую скорость образования пассивирующих слоев в начальный период времени по сравнению с другими сплавами (наибольшее значение  $k_I$ ).

Методом потенциодинамической вольтамперометрии установлено, что плотность тока анодного растворения сплавов Ti-Nb-Ta и Ti-Nb-Zr в пассивном состоянии превышает скорость растворения Ti и Ti-Ni на 0,5 – 1,5 мкА/см<sup>2</sup>, однако сплав Ti-Ni подвергается питтинговой коррозии при достижении потенциала, близкого к 600 мВ, в то время как Ti, Ti-Nb-Ta и Ti-Nb-Zr сохраняют устойчивость пассивного состояния в широкой области потенциалов (рисунок 6).

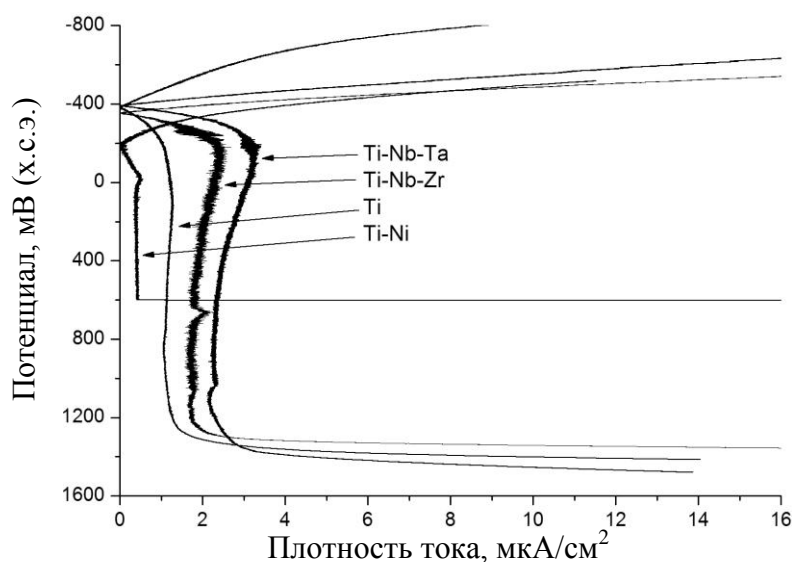


Рисунок 6 – Поляризационные диаграммы сплавов Ti-Nb-Ta, Ti-Nb-Zr, Ti и Ti-Ni в искусственной слюне при 37 °C

Установлено положительное влияние ТМО на электрохимические характеристики сплавов Ti-Nb-Ta и Ti-Nb-Zr. В большинстве случаев она приводит к повышению электродного потенциала, увеличению склонности к самопассивации (константа  $k_I$ , см. уравнение (2)), снижению тока анодного растворения. Результаты изменения электрохимических характеристик сплавов до и после ТМО обобщены на рисунке 7.



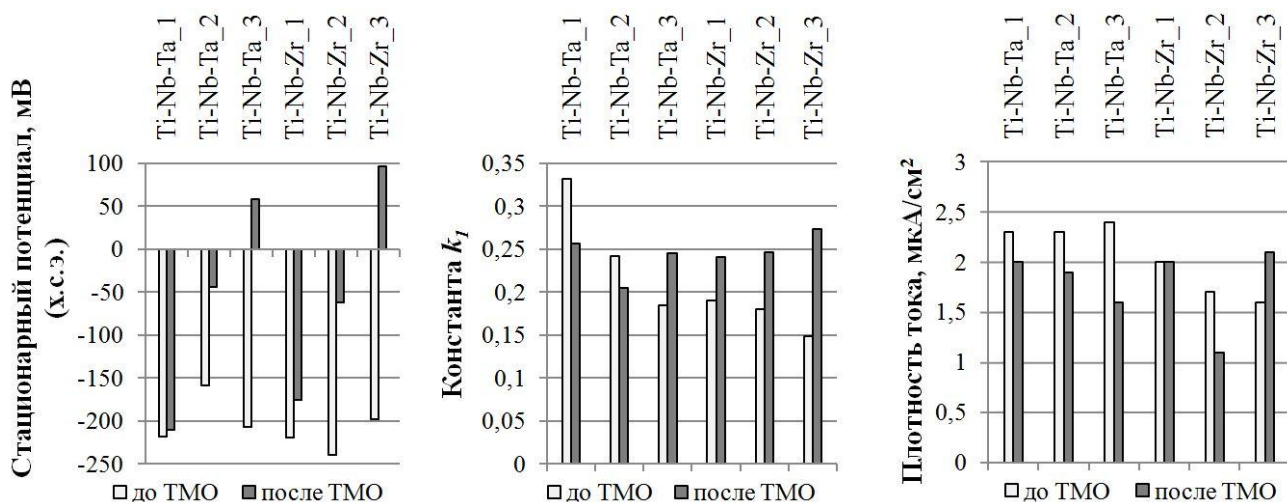


Рисунок 7 – Результаты определения электрохимических характеристик сплавов Ti-Nb-Ta и Ti-Nb-Zr в модельных растворах (1 – раствор Хэнка, 2 – искусственная слюна, 3 – подкисленный раствор Хэнка) при 37 °C

Результаты измерения электродного потенциала в модельных растворах при механоциклировании (рисунок 8) показывают, что при действии циклических нагрузок при небольших степенях деформации (примерно 0,2 %) наблюдается пластификация поверхностной оксидной пленки за счет хемомеханического эффекта. При более высоких степенях деформации происходит постепенное разрушение образцов, ускоренному развитию которого препятствует торможение распространения трещин за счет образования мартенсита напряжений у вершин трещин и релаксация пиковых напряжений по механизму мартенситного превращения под напряжением (ПНП-эффект).

Скорость коррозии в растворе Хэнка для исследованных сплавов составила  $1,2 \cdot 10^{-3}$  мм/год (Ti-Nb-Ta),  $2,3 \cdot 10^{-3}$  мм/год (Ti-Nb-Zr),  $1,9 \cdot 10^{-3}$  мм/год (Ti),  $1,4 \cdot 10^{-3}$  мм/год (Ti-Ni). Концентрации ионов Ti, Nb, Ta, Zr в соответствующих растворах ниже детектируемого предела, в то время как Ni присутствовал в обнаружимом количестве (0,022 мг/л).

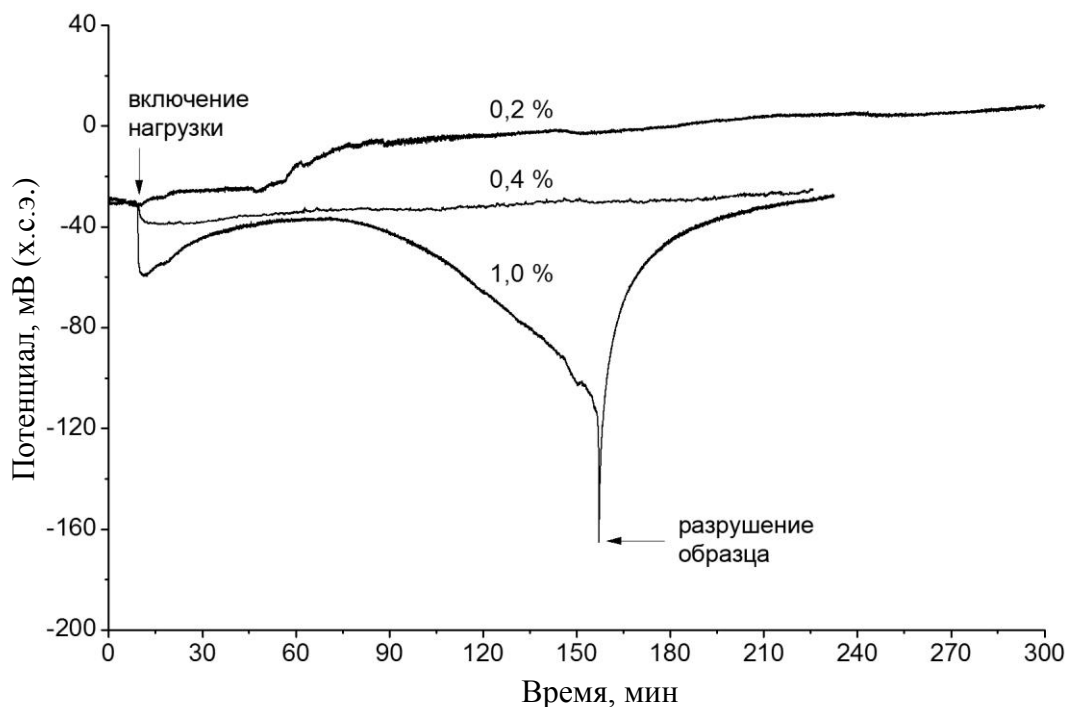


Рисунок 8 – Характерные хронопотенциограммы сплава Ti-Nb-Ta при механоциклировании с различной степенью деформации в растворе Хэнка при 37 °C

Испытания *in vitro* показали, что клетки человека, культивируемые на поверхности пластин Ti-Nb-Ta и Ti-Nb-Zr, обладают характерной распластанностью и высокой жизнеспособностью (рисунок 9). Внешний вид клеток свидетельствует о высокой адгезивности и отсутствии токсического воздействия сплавов.

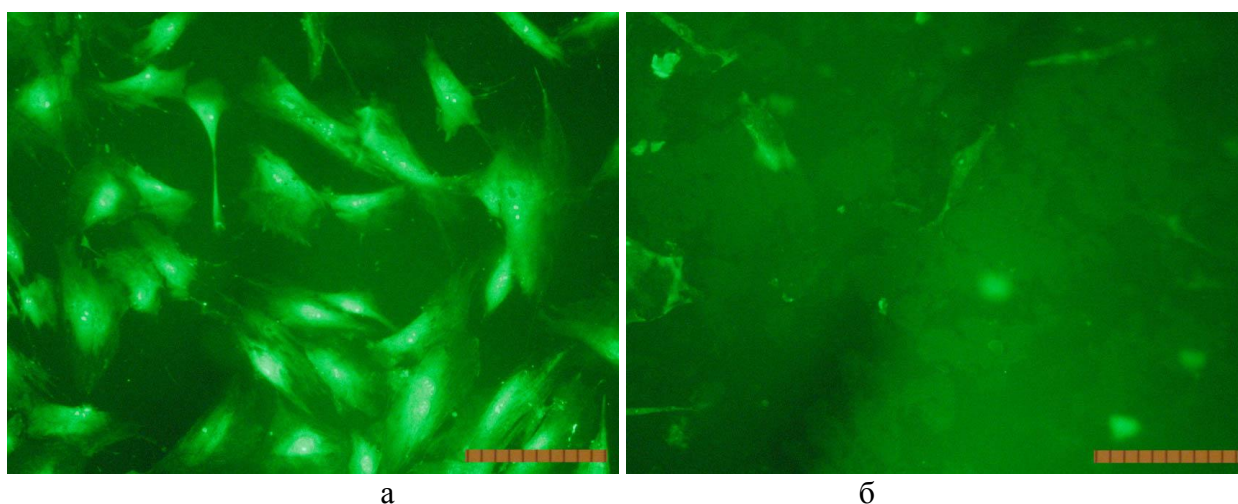


Рисунок 9 – Сокультивирование клеток с материалами. Фибробласты, культивированные на поверхности пластин Ti-Nb-Ta (а) и тантала (б). Линейка 100 мкм.

Таким образом, показано, что сплавы Ti-Nb-Ta и Ti-Nb-Zr, полученные методом ВДП с расходным электродом и подвергнутые ТМО по оптимальному режиму, обладают

повышенной биомеханической и биохимической совместимостью с костной тканью и могут быть использованы для изготовления имплантов.

## **Выводы**

- 1) Разработана технология получения однородных слитков сверхупругих сплавов Ti-Nb-(Ta,Zr) промышленно значимого развеса (от 5 кг) методом вакуумно-дугового переплава с расходуемым электродом. Показано, что качественный слиток сплава Ti-Nb-Zr возможно получить после двойного переплава исходных шихтовых материалов, в то время как для выплавки сплава Ti-Nb-Ta необходимо предварительно изготовить ниобий-танталовую лигатуру.
- 2) Предложен упрощенный способ расчета кристаллографического ресурса деформации кристаллической решетки сплавов Ti-Nb-Ta и Ti-Nb-Zr при обратимом мартенситном превращении  $\beta \leftrightarrow \alpha''$ , дающий такой же результат, как и расчет по теории деформаций и по феноменологической теории мартенситных превращений.
- 3) На основании результатов рентгенографических и электронномикроскопических исследований сплавов Ti-Nb-Ta и Ti-Nb-Zr выбраны основные режимы их термомеханической обработки (ТМО). В качестве основного режима ТМО использована холодная деформация (с истинной степенью  $\epsilon = 0,3 - 0,75$ ) с последеформационным отжигом при 500 – 600 °С, 1 ч, обеспечивающая формирование наиболее благоприятной наносубзеренной полигонизованной субструктуры  $\beta$ -фазы.
- 4) Сплавы Ti-Nb-Ta и Ti-Nb-Zr в наносубзеренном состоянии проявляют весьма совершенное сверхупругое поведение: малая величина необратимой деформации, малый механический гистерезис и низкий модуль Юнга при механоциклировании. Это определяет высокую биомеханическую совместимость полученных сплавов с костной тканью.
- 5) Методами гравиметрии, хронопотенциометрии и вольтамперометрии изучено коррозионно-электрохимическое поведение сплавов Ti-Nb-Ta и Ti-Nb-Zr в модельных биологических средах. Показано, что вне зависимости от состава сред и их температуры (37 или 50 °С) сплавы Ti-Nb-Ta и Ti-Nb-Zr проявляют устойчивую склонность к самопассивации, сопровождающуюся образованием наноразмерных защитных пленок толщиной порядка 3-4 нм, не подвергаются питтинговой коррозии; сплавы характеризуются низкой скоростью общей коррозии порядка  $10^{-3}$  мм/год.
- 6) Показано, что термомеханическая обработка в целом оказывает положительное влияние на электрохимические характеристики сплавов Ti-Nb-Ta и Ti-Nb-Zr: в

большинстве случаев наблюдается повышение электродного потенциала и понижение скорости анодного растворения в биологических растворах.

- 7) Изучено влияние величины степени деформации (0,2 – 1,5 %) при механоциклировании в модельных биологических средах на закономерности изменения свободных электродных потенциалов изученных сплавов. Показано, что немонотонный характер изменения потенциалов при высоких степенях деформации (около 1 %) связан с особенностью формирования и разрушения пассивных пленок в условиях протекающего в сплавах мартенситного превращения.
- 8) Установлено, что свойство сверхупругости сплавов обеспечивает торможение процесса распространения трещин коррозионно-усталостного разрушения за счет блокирующего действия кристаллов мартенсита, возникающих в их структуре в полцикле нагружения, что подтверждается низкой скоростью уменьшения потенциала после зарождения коррозионно-усталостной трещины.
- 9) В ходе медико-биологических испытаний *in vitro* сплавов Ti-Nb-Ta и Ti-Nb-Zr показана высокая адгезивная способность и жизнеспособность клеток, что указывает на высокую биосовместимость полученных материалов.

### **Список публикаций**

1. Ю.С. Жукова, М.И. Петржик, С.Д. Прокошкин Оценка кристаллографического ресурса деформации при обратимом мартенситном превращении  $\beta \leftrightarrow \alpha$  в титановых сплавах с эффектом памяти формы // Металлы, 2010, №6, с. 77-84. Англ.: Yu.S. Zhukova, M.I. Petrzhik, and S.D. Prokoshkin Estimation of the Crystallographic Strain Limit during the Reversible  $\beta \leftrightarrow \alpha$  Martensitic Transformation in Titanium Shape Memory Alloys // Russian Metallurgy (Metally), №11, p. 1056-1062.
2. Ю. С. Жукова, Ю. А. Пустов, М. Р. Филонов Кинетические закономерности, механизм формирования наноразмерных пассивных пленок на титановых сплавах медицинского назначения и их электрохимическое поведение в модельных физиологических средах // Физикохимия поверхности и защита материалов, 2012, том 48, № 3, с. 267–273. Англ.: Yu.S. Zhukova, Yu.A. Pustov, and M.R. Filonov Kinetic Regularities and Mechanism of Formation of Nanosize Passive Films on Titanium Alloys for Medical Application and Their Electrochemical Behavior in Simulated Physiological Media // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2012, Vol. 48, No. 3, pp. 315–321.
3. Жукова Ю. С., Филонов М. Р., Прокошкин С. Д. Новые биосовместимые сверхупругие титановые сплавы для изготовления медицинских имплантов // Нанотехнологии и охрана здоровья, Том IV, № 2 (11) – 2012, с. 10-15.

4. В.А.Шереметьев, С.М.Дубинский, Ю.С.Жукова, В.Браиловский, М.И.Петржик, С.Д.Прокошкин, Ю.А.Пустов, М.Р.Филонов Исследование механического и электрохимического поведения термомеханически обработанных сверхупругих сплавов на основе системы Ti-Nb. *Металловедение и термическая обработка металлов*, 2013, №2, с. 43-52.
5. Yulia S. Zhukova, Yury A. Pustov, Anton S. Konopatsky, Mikhail R. Filonov Characterization of electrochemical behavior and surface oxide films on superelastic biomedical Ti-Nb-Ta alloy in simulated physiological solutions // *Journal of Alloys and Compounds*, 2013. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.01.151.
6. M R Filonov, V Brailovski, S D Prokoshkin, Y S Zhukova, and S M Dubinsky A study of structure formation in Ti-Nb-Zr shape memory alloys for medical application // *Journal of Physics: Conference Series* 291 (2011) 012033.
7. Yu. Zhukova, A. Konopatsky and Yu. Pustov Investigation of electrochemical behavior of novel superelastic biomedical alloys in simulated physiological media // *Materials Science Forum*, Vols. 738-739 (2013) pp 566-570.
8. Жукова Ю.С., Филонов М.Р., Петржик М.И. Новый наноструктурный псевдоупругий титановый сплав медицинского назначения // *Нанотехнологии: наука и производство.*— 2009.—№ 4(5).—С. 43-45.
9. Ю.С. Жукова Достоинства и перспективы наноструктурирования сплавов Ti-Nb-Ta медицинского назначения // *Сборник научных трудов Всероссийской научной школы для молодежи «Образование в сфере нанотехнологий: современные подходы и перспективы»* (4-9.10.2010, Москва, НИТУ "МИСиС"), с. 177-178.
10. Ю.С.Жукова, А.А.Фадеев, А.А.Конопацкий, С.М.Дубинский, В.А.Шереметьев, М.Р.Филонов, С.Д.Прокошкин. Получение и свойства компактных и пористых биосовместимых псевдоупругих сплавов Ti-Nb-(Zr,Ta) для медицинских имплантов. *Сборник научных трудов Всероссийской научной школы для молодежи «Приборное и научно-методическое обеспечение исследований и разработок в области технологий создания биосовместимых материалов»*, 28.10-03.11.2010, Москва: МИСиС, 2010, с. 91-93.
11. Ю.С. Жукова, М.Р. Филонов, М.К.Петржик, С.Д.Прокошкин. Новые конструкционные псевдоупругие титановые сплавы медицинского назначения. Матер. школы-семинара «Нанотехнологии – производству 2009», 21-26.09.09, М.: МИСиС, 2009, с.198-200.
12. Zhukova Yu.S., Filonov M.R., Petrzhik M.I., Prokoshkin S.D. New nanostructured superelastic titanium alloys for medical application // *Abstracts. The Second International Competition of*

- Scientific Papers in Nanotechnology for Young Researchers, Nanotechnology International Forum Rusnanotech 2009, Oct. 6-8, Moscow.–P. 354-355.
13. Жукова Ю.С. Исследование структуры и свойств псевдоупругого сплава Ti-Nb-Ta медицинского назначения // Всероссийский конкурс научно-исследовательских работ студентов вузов в области нанотехнологий и наноматериалов. Сборник студенческих научных работ. – М.: МИФИ, 2009.–С. 178-184.
  14. Конопацкий А.С., Жукова Ю.С., Филонов М.Р. Исследование состава наноразмерной оксидной пленки на псевдоупругом сплаве Ti-Nb-Ta медицинского назначения // Материалы международной конференции «Наноматериалы и нанотехнологии в металлургии и материаловедении», 13-15.10.2011, Белгород: ИПЦ «ПОЛИТЕРРА», 2011, с. 17.
  15. Пустов Ю.А., Жукова Ю.С., Конопацкий А.С., Филонов М.Р. Кинетика роста наноразмерных оксидных пленок на сплаве Ti-Nb-Ta медицинского назначения // Материалы международной конференции «Наноматериалы и нанотехнологии в металлургии и материаловедении», 13-15.10.2011, Белгород: ИПЦ «ПОЛИТЕРРА», 2011, с. 142.
  16. В.А.Шереметьев, С.М.Дубинский, Ю.С.Жукова, В.Браиловский, М.Р.Филонов, М.И.Петржик, С.Д.Прокошкин. Исследование механического и электрохимического поведения термомеханически обработанных сверхупругих сплавов Ti-Nb в наноструктурном состоянии. Материалы международной конференции «Наноматериалы и нанотехнологии в металлургии и материаловедении», 13-15.10.2011, Белгород: ИПЦ «ПОЛИТЕРРА», 2011, с. 146-147.
  17. Жукова Ю.С. Исследование электрохимического поведения сверхупругого сплава Ti-Nb-Ta медицинского назначения в модельных физиологических средах // VIII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов (15-18.11.2010, г. Москва, ИМЕТ РАН). Сборник материалов, с. 61-62.
  18. Жукова Ю.С., Пустов Ю.А., Самохин М.А., Филонов М.Р. Электрохимическое поведение нового сплава Ti-Nb-Ta медицинского назначения в модельных физиологических растворах // Сборник научных трудов SWorld по материалам международной научно-практической конференции «Научные исследования и их практическое применение. Современное состояние и пути развития '2011», 4-15 октября 2011 г. Одесса, 2011, т.7, с. 59-62.
  19. Конопацкий А.С., Жукова Ю.С., Филонов М.Р. Формирование биосовместимой оксидной пленки на псевдоупругом сплаве Ti-Nb-Ta медицинского назначения // Сборник научных трудов SWorld по материалам международной научно-практической

- конференции «Научные исследования и их практическое применение. Современное состояние и пути развития '2011», 4-15 октября 2011 г. Одесса, 2011, т.7, с. 62-63.
20. Пустов Ю.А., Жукова Ю.С., Филонов М.Р. Механизм и кинетика формирования наноразмерных пассивных пленок на титановых сплавах медицинского назначения // Сборник научных трудов SWorld по материалам международной научно-практической конференции «Научные исследования и их практическое применение. Современное состояние и пути развития '2011», 4-15 октября 2011 г. Одесса, 2011, т.7, с. 63-65.
21. Жукова Ю.С. Исследование свойств оксидной пленки на сплавах Ti-Nb-Ta, Ti-Nb-Zr медицинского назначения // IX Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». Москва. 23-26 октября 2012г. Сборник материалов. – М: ИМЕТ РАН, 2012, с. 479-480.
22. Жукова Ю.С., Пустов Ю.А., Конопацкий А.С., Филонов М.Р. Электрохимические характеристики биосовместимого сплава Ti-Nb-Ta в модельных биологических растворах // Сборник материалов Международной заочной научно-практической конференции «Актуальные вопросы в научной работе и образовательной деятельности», Россия, Тамбов, 31.01.2013, с. 54-55.