

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Институт новых материалов и технологий
Кафедра «Термообработка и физика металлов»

На правах рукописи

Коренев Александр Андреевич

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ И ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА
СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И СВОЙСТВА БИОСОВМЕСТИМЫХ
β-СПЛАВОВ ТИТАНА НА БАЗЕ СИСТЕМЫ
Ti-Nb-Zr

2.6.1 Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
Кандидат технических наук, доцент
Илларионов Анатолий Геннадьевич

Екатеринбург 2024

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ	12
1.1 Металлические биоматериалы. Основные требования	12
1.2 Легирование биосовместимых β -титановых сплавов	18
1.3 Обоснование режима НТМО для биосовместимых β -титановых сплавов	29
1.4 Прогнозирование упругих характеристик β -титановых сплавов	42
1.5 Постановка задачи исследования	45
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	48
2.1 Материал исследования	48
2.2 Методики исследования.....	51
2.3 Расчет упругих характеристик	54
ГЛАВА 3 ВЛИЯНИЕ ЗАКАЛКИ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИОСОВМЕСТИМЫХ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ НА БАЗЕ СИСТЕМЫ Ti-Nb-Zr (ДАННЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТА И РАСЧЕТА).....	60
3.1 Влияние закалки на структурно-фазовое состояние и дюрOMETрические характеристики горячекатаных биосовместимых титановых сплавов.....	61
3.2 Формирование упругих свойств в закаленных биосовместимых титановых сплавах: расчет и эксперимент	68
Выводы по главе 3.....	74
ГЛАВА 4 ВЛИЯНИЕ ХОЛОДНОЙ ПРОКАТКИ НА СТРУКТУРУ, ТЕКСТУРУ УПРУГИЕ И ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА БИОСОВМЕСТИМЫХ СПЛАВОВ ТИТАНА НА БАЗЕ СИСТЕМЫ Ti-Nb-Zr.....	75
4.1 Структура и текстура в сплавах после холодной прокатки	76
4.2 Упругие свойства в холоднокатаных сплавах: расчет и эксперимент ...	82
4.3 Механические свойства и параметры износостойкости сплавов после холодной прокатки	90
Выводы по главе 4.....	96
ГЛАВА 5 ВЛИЯНИЕ СТАРЕНИЯ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И СВОЙСТВА ХОЛОДНОКАТАНЫХ СПЛАВОВ НА БАЗЕ СИСТЕМЫ Ti-Nb-Zr	98
5.1 Старение сплавов, холоднокатаных с $\varepsilon = 85\%$	99
5.1.1 Структурно-фазовое состояние сплавов после старения	99

5.1.2 Модуль упругости и механические характеристики сплавов после старения.....	106
5.2 Влияние повышения степени холодной прокатки с 85 до 90% на протекание процесса распада β -твердого раствора при старении сплавов TN3Z, TNZS и TNZST.....	113
Выводы по главе 5.....	117
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	120
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	122
ПРИЛОЖЕНИЕ	135

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

В последние десятилетия ведется активная разработка металлических имплантатов, которые способствуют улучшению качества жизни людей, страдающих нарушениями мобильности. Сформулированы основные требования, необходимые для металлических имплантатов [1]: 1) биосовместимость, т.е. имплантат должен давать адекватный ответ при взаимодействии с живым организмом, который достигается за счет использования биосовместимых элементов; 2) механическая совместимость, т.е. имплантат должен быть приближен по упруго-механическим свойствам (модуль упругости, предел текучести, обратимая деформация и др.) к свойствам кортикальной кости; 3) коррозионная стойкость; 4) износостойкость; 5) остеоинтеграция – способность поверхности имплантата приживлять клетки живого организма.

Титановые сплавы получили широкое применение в медицине (составляющие имплантата тазобедренного сустава, позвоночные фиксаторы, соединительные приспособления и т.д.) благодаря высокой биосовместимости, удельной прочности, коррозионной стойкости и более низкому модулю упругости по сравнению с другими широко используемыми в ортопедии сплавами (нержавеющие стали, кобальтовые сплавы). В медицинской практике наиболее часто используется технический чистый титан (альфа сплав) марок ВТ 1-0; ВТ 1-00 и двухфазные ($\alpha+\beta$)- сплавы – Ti-6Al-4V (российский аналог ВТ6), Ti-6Al-4V ELI («extra low interstitial» - «высокой чистоты»), Ti-6Al-7Nb [1]. Однако уровень значений модуля упругости в данных сплавах варьируется от 100 до 120 ГПа и значительно превышает значение модуля упругости кости (10...30 ГПа) [1], а большая разница этих значений при введении имплантата способствует развитию «эффекта экранирования напряжения», который со временем приводит к атрофии и разрушению костных тканей. Помимо этого, в ($\alpha+\beta$)-титановых сплавах содержатся признанные токсичными алюминий и ванадий, которые могут привести к негативному воздействию на организм имплантата из этих сплавов [2, 3].

Поэтому, в последнее время особое внимание уделяется разработке биосовместимых β -титановых сплавов, в частности, на базе двойной системы Ti-Nb [1, 4], с отсутствием в них токсичных элементов [2] и получением в структуре только β -твердого раствора, модуль упругости которого ниже, чем у α -фазы титана, что позволяет снизить «эффект экранирования напряжения» [5]. Несомненный интерес представляют сплавы системы Ti-Nb-Zr(-Sn), поскольку Ti, Nb, Sn и Zr являются нетоксичными элементами и не вызывают каких-либо неблагоприятных реакций в организме человека [2]. На данный момент имеется два направления по легированию этими элементами биосовместимых β -титановых сплавов: 1) с получением в структуре после закалки механически нестабильного β -твердого раствора с возможностью реализации в нем сдвиговых превращений по типу $\beta \rightarrow \alpha'$ при последующей деформации [4, 6]; 2) с получением в структуре механически стабильного β -твердого раствора [6]. Первый подход к легированию обеспечивает снижение модуля упругости и повышение обратимой деформации в сплавах, что особенно важно при жесткой фиксации костных тканей [7]. Поэтому, β -сплавы титана пытаются внедрять в качестве замены широко используемых для этих задач нитинолов. Однако малая прочность и износостойкость данных сплавов (даже после проведения термомеханической обработки), не позволяет использовать их в качестве замены широко используемого в медицине сплава Ti-6Al-4V ELI. Второй подход к легированию позволяет получать сплавы, обратимая деформация которых будет ниже, но с помощью низкотемпературной механической обработки (НТМО) имеется возможность получить структурно-фазовое состояние, обладающее комплексом упруго-механических свойств и износостойкостью, которые будут на уровне или выше по сравнению со сплавами типа Ti-6Al-4V [1]. Холодная пластическая деформация может обеспечить дополнительное снижение модуля упругости этих сплавов в результате формирования текстурного состояния с преобладанием низко модульной ориентации 100_β , а проведение последующего старения - повысить прочность [1, 3]. Однако при этом сохраняется проблема по достижению сбалансированных параметров пластичности и износостойкости решение которой создаст перспективы использования данных сплавов в медицине.

В настоящее время также проводятся активные исследования по оценке упругих свойств биосовместимых двойных и многокомпонентных титановых сплавов на основе β -твердого раствора с помощью расчётных методик, которые могут быть полезны при разработке новых составов сплавов для имплантатов [8].

Исходя из вышеизложенного, проведение аналитических исследований по выбору системы легирования, состава сплава, экспериментальное изучение влияния режимов НТМО на формирование структуры, текстуры, изменение упругих, механических, износостойких характеристик β -титановых сплавов для имплантатов с применением расчетных методик является актуальным как с научной, так и практической точки зрения.

Степень разработанности темы

В научной литературе по исследованию влияния легирования на формирование фазового состава и упруго-механических свойств β -титановых сплавов для биомедицинского применения имеется множество публикаций. В качестве базовой двойной системы легирования предлагаются Ti-Nb; Ti-Mo; Ti-Ta [1, 9], однако, как наиболее перспективная отмечается система Ti-Nb [1, 5, 9], в частности, за счет реализации сдвиговых превращений при деформации по типу « $\beta \rightarrow \alpha$ » на достаточно широком интервале концентрации ниобия (22 – 27 ат. % Nb) [5, 6]. С целью повышения прочностных характеристик двойных Ti-Nb сплавов за счет дополнительного легирования используют, как наиболее перспективные, системы: Ti-Nb-Zr [9, 10]; Ti-Nb-Sn [9, 11]; Ti-Nb-Zr-Sn [12]; Ti-Nb-Zr-Ta [1, 2, 9]; Ti-Nb-Zr-Ta-O [9]. Влияние термического (закалка, отжиг, старение) и деформационного (холодная прокатка, волочение и т.д.) воздействия на формирование комплекса упруго-механических свойств β -титановых сплавов на базе системы Ti-Nb рассмотрены в работах [1, 3, 4, 13, 14]. Однако, в большинстве случаев констатируется факт, о низких показателях пластичности и износостойкости, получаемых у данных сплавов в ходе проведения термомеханической обработки, что не позволяет продуктивно их использовать в качестве имплантатов.

При прогнозировании упругих характеристик объёмно-центрированной кубической (ОЦК) решетки β -твердого раствора биосовместимых сплавов титана, в основном, рассматривают материал «условно» квазиизотропным [8], а расчеты с учетом анизотропного состояния, которое формируется в титановых сплавах после холодной деформации [1, 4], проведены в меньшей степени. Поэтому, получение новых знаний в этом направлении позволит улучшить прогнозируемость упругих характеристик β -твердого раствора титана, даст возможность применять полученные данные при экспериментальном определении упругих свойств, в частности, методом микроиндентирования, будет способствовать ускорению разработки новых сплавов.

Цель исследования – предложить состав сплава для имплантатов и режим его обработки на основании изучения влияния легирования и НТМО на формирование упругих и механических свойств сплавов на основе β -твердого раствора титана с применением расчетов упругих характеристик. В работе поставлены **следующие задачи**:

1) Изучить влияние легирования β -титановых сплавов на основе системы Ti-Nb цирконием; цирконием и оловом; цирконием, оловом и танталом на упругие характеристики; с применением аналитических методов рассчитать упругие постоянные c_{ij} ОЦК решетки β -матрицы исследуемых сплавов, определить их упругие модули в различных ориентациях.

2) Рассмотреть влияние режимов НТМО на формирование структурно-фазового состава, комплекс упругих и прочностных свойств исследуемых сплавов.

3) Применить полученные расчетные данные по упругим свойствам для определения значений упругих характеристик в ходе эксперимента на каждом этапе НТМО исследуемых сплавов.

4) Выбрать состав биосовместимого β -титанового сплава и режим его НТМО, обеспечивающие получение низкомодульного состояния в сочетании с повышенным комплексом механических свойств.

Научная новизна

1) Предложены системы легирования β -титановых сплавов с механически стабильным β -твердым раствором – Ti-Nb-Zr-Sn и Ti-Nb-Zr-Sn-Ta, которые обеспечивают лучшее сочетание пониженных значений модуля упругости и высокой прочности по сравнению с тройными сплавами системы Ti-Nb-Zr с близкой механической стабильностью β -твердого раствора.

2) Доказано, что использование аналитического метода расчета по определению значений модуля упругости и коэффициента Пуассона β -титановых сплавов системы Ti-Nb-Zr(-Sn; Ta) дает близкую сходимость расчетных значений модуля упругости с экспериментально полученными при микроиндентировании с учетом возникающей на каждом этапе НТМО анизотропии упругих свойств в ОЦК решетке β -твердого раствора исследуемых сплавов.

3) В ходе старения при 400 °С холоднокатаных сплавов Ti-39Nb-(5...9)Zr; Ti-39Nb-5Zr-(2Sn)-(2Ta) зафиксировано при распаде β -твердого раствора образование наночастиц промежуточной α_n -фазы, что обеспечивает минимальный прирост значений модуля упругости при максимальном упрочнении сплавов.

Теоретическая и практическая значимость

1) Расширение знаний о влиянии замены циркония в тройных сплавах Ti-39Nb-(5...9)Zr с механически стабильным β -твердым раствором на олово или олово + тантал на формирование их структурно-фазового состояния и упруго-механических характеристик при последующих термических и деформационных воздействиях (закалка, холодная прокатка, старение).

2) Представлен метод прогнозирования упругих характеристик β -титановых сплавов Ti-39Nb-(5...9)Zr, в том числе, с добавками олова и тантала, который показал близкую сходимость данных расчета с экспериментальными значениями упругих модулей.

3) Обоснован состав сплава на основе β -твердого раствора титана, состоящего из биосовместимых элементов, и режим его НТМО, позволяющие получить в сплаве комплекс упруго-механических свойств, удовлетворяющий требованиям к имплантатам и превосходящий широко используемый в данной

области сплав Ti-6Al-4V. Предложенные сплав и режим НТМО прошли успешное опытное опробование в производственных и клинических условиях, подтвержденное актом внедрения от ООО «Предприятие «Сенсор» и актом использования от филиала акционерного общества «ЦИТО» в городе Кургане имени академика Г.А. Илизарова.

Методология и методы диссертационного исследования

Методологической основой исследования послужили работы ведущих российских и зарубежных учёных Федотова С. Г., Myazaki S., Niinomy M., Inamura T., Нао Y. L. и др. в области β -титановых сплавов системы Ti-Nb и Ti-Nb-Zr с дополнительными легирующими добавками. Для достижения поставленной цели в диссертационной работе были использованы следующие методы исследования и расчета: оптическая и растровая электронная микроскопия, рентгеноструктурный фазовый анализ, микроиндентирование для определения твердости по Виккерсу и контактного модуля упругости, испытание на растяжение, расчетные методики по определению упругих характеристик β -твердого раствора.

Положения, выносимые на защиту

- 1) Влияние циркония и его частичной замены оловом или оловом и танталом на формирование и закономерности изменения упругих, механических свойств β -титановых сплавов на базе системы Ti-Nb-Zr, подвергнутых НТМО.
- 2) Расчет упругих характеристик ОЦК решетки β -твердого раствора сплавов на базе системы Ti-Nb-Zr и их применение для экспериментального определения модуля упругости микроиндентированием.
- 3) Обоснование состава β -титанового сплава и режима НТМО, позволяющих получить сбалансированный комплекс механических и эксплуатационных свойств, необходимых для имплантатов

Степень достоверности результатов исследований и обоснованность выносимых на защиту положений и выводов обеспечиваются использованием комплекса аттестованных, взаимно дополняющих друг друга методов исследования, статистической обработкой полученных результатов и их соответствием данным других авторов там, где они имеются.

Апробация результатов Основные материалы работы доложены на международных и всероссийских научно-технических конференциях: XX Международная научно-техническая Уральской школа-семинар металлургов — молодых ученых 2020 – Екатеринбург; VII Международная молодежная научная конференция Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2020, Екатеринбург; VIII Международная молодежная научная конференция Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2021, Екатеринбург; V Международной школы для молодежи «Материаловедение и металлофизика легких сплавов» 2021 – Екатеринбург; Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2022: IX Международной молодежной научной конференции, посвященной 100-летию со дня рождения профессора С. П. Распопина, Екатеринбург; XXI Уральская школа семинар металлургов молодых ученых 2022 – Екатеринбург; XXII Уральская школа семинар металлургов молодых ученых 2023 – Екатеринбург.

В рамках работы в соавторстве опубликовано 10 научных работ, включая 3 статьи, индексируемых в Scopus, 3 публикации в изданиях, индексируемых РИНЦ, 4 публикации в прочих научных изданиях.

Работы выполнены в рамках научных проектов, в частности: 1) гранта РНФ 18-13-00220 «Синтез сплавов на основе титана и разработка способов их обработки для получения заданных функциональных свойств»; 2) госзадания Минобрнауки РФ УрФУ № 075-03-2020-582 «Разработка научно-обоснованных подходов по управлению структурой и свойствами цветных металлов и сплавов, и совершенствования методов их получения и обработки для изделий ответственного назначения»; 3) проекта № 4.37 «Совершенствование технологий получения и обработки функциональных материалов ответственного назначения на основе титана с использованием цифровых технологий» при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках Программы развития УрФУ в соответствии с программой стратегического академического лидерства «Приоритет-2030».

Личный вклад

Представленные в диссертации результаты получены автором самостоятельно или совместно с соавторами опубликованных работ. Автор

принимал непосредственное участие в проведении экспериментов, расчетов, а также анализе полученных результатов и формулировке выводов. Обсуждение и анализ полученных результатов проводилась совместно с научным руководителем и соавторами публикаций.

ГЛАВА 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ

1.1 Металлические биоматериалы. Основные требования

Биоматериалы применялись с древнейших времен и развивались на протяжении всей истории человечества, а актуальное до настоящего времени определение биоматериалов было дано в 1987 году Вильямсом: «биоматериал — это нежизнеспособный материал, используемый в медицинском изделии, предназначенный для взаимодействия с биологическими системами [15]». Общая особенность биоматериалов заключается в том, что они используются в тесном контакте с живым организмом. Следует отметить, что приставка “био” для биоматериалов относится к биосовместимым, а не к биологическим или биомедицинским, как это часто неправильно понимают [1]. В основном биоматериалы находят применение в ортопедии, стоматологии, доставке лекарственных средств, тканевой инженерии кожи и сердечно-сосудистых устройствах. Биоматериалы делят на четыре основных класса: металлы и их сплавы, полимеры, керамика и органические материалы. [16].

Металлы и их сплавы широко используются в качестве биомедицинских имплантатов, преимущественно в ортопедии. С одной стороны, металлические биоматериалы в настоящее время не могут быть заменены керамикой или полимерами, поскольку механическая прочность и ударная вязкость являются наиболее важными требованиями безопасности для биоматериала в условиях нагрузки, поэтому, металлические биоматериалы, такие как нержавеющая сталь, сплавы системы Co-Cr, коммерчески чистый титан (Ti) и его сплавы широко используются из-за получения в них превосходных механических свойств. С другой стороны, металлические биоимплантаты иногда проявляют токсичность и другие негативные эффекты на организм, а также подвержены коррозии и износу во время эксплуатации [16]

Металлические биоматериалы в настоящее время можно разделить на пять основных групп: нержавеющие стали, кобальтовые сплавы на основе системы

Co-Cr, титан и его сплавы, сплавы с эффектом памяти формы (ЭПФ) – нитинол и др. и биоразлагаемые сплавы на основе магния, цинка, железа [1]. Эти группы применяются в различных областях биомедицины и представлены в таблице 1.1. На данный момент более широкое применение в ортопедии в качестве имплантатов имеют нержавеющие стали, сплавы на основе системы Co-Cr и титановые сплавы. Сплавы с ЭПФ и биоразлагаемые имплантаты стали применяться в ортопедии относительно недавно. Также помимо этих групп металлических биоматериалов, свое применение в биомедицине нашли другие металлические биоматериалы, например, сплавы на основе циркония, цинка, тантала, ниобия. [1]

Таблица 1.1 Области применения биосовместимых металлических материалов [1]

Группа металлических биоматериалов	Области применения
Нержавеющие стали	- Временные приспособления (пластины перелома, винты, тазобедренные кости); полное эндопротезирование тазобедренного сустава
Кобальтовые сплавы системы Co-Cr	- Полное эндопротезирование соединения; стоматологические отливки.
Титановые сплавы: ($\alpha+\beta$) и β -сплавы	- Стержни и чашки тазобедренных суставов со сплавом системы Co-Cr-Mo или керамическими головками бедренной кости и прочие постоянные устройства (имплантаты).
Нитинол (NiTi)	- Ортодонтические стоматологические дуги; сосудистые стенты; клипсы интракраниальной аневризмы; сократительные искусственные мышцы для искусственного сердца; направляющие провода катетера; ортопедические скобы.
Магниево-цинковые сплавы	- Биоразлагаемые ортопедические имплантаты

Основные требования, которые предъявляются к металлическим имплантатам для ортопедии следующие:

1) *Биосовместимость*, которая является наиболее важным свойством для имплантатов, и определяется, как способность материала при конкретном применении выполнять свои функции, вызывая при этом адекватный ответ со стороны живого организма. Под “*адекватным ответом*” понимают отсутствие нарушений в процессе свертывания крови, отсутствие бактериальной контаминации, и нормальное заживление без осложнений, т. е. имплантат не должен выделять токсичные вещества в организме, которые могут привести к

цитотоксичности (разрушение клеток), к образованию раковых клеток и мутаций на клеточном и геномном уровне, вызывать аллергические реакции в организме [1, 15]. Исходя из анализа работ [1-3; 17] металлы с точки зрения биосовместимости можно разделить на три группы: 1) *небиосовместимые* (Ni, Co, V, Pb, W, Pd, Pt, Os и др.) - нежелательные (вредные) элементы для использования в биомедицине, которые вызывают негативные эффекты для организма; 2) *условно биосовместимые* (Fe, Si, Ag, Al, Zn, Mo, Cr, Ir и др.) – данные элементы не вызывают негативного влияния на организм в определенных концентрациях; 3) *биосовместимые* (Ti, Nb, Ta, Zr, Sn, Au, Ru, под вопросом Re и Hf) – не оказывают негативное влияние на организм при любых концентрациях.

Данное разделение можно назвать условным по нескольким причинам: 1) цитотоксичность некоторых металлов можно регулировать составом, что позволяет их использовать в качестве легирующих элементов в металлических биоматериалах (например, Cr, Mo, W, Fe и др.) [2]; 2) металлы, которые имеют умеренную цитотоксичность (например, W), канцерогены, и образование хотя бы одной раковой клетки в организме имеет спонтанный характер и может привести к образованию злокачественной опухоли. Поэтому канцерогенные металлы нежелательны в качестве биоматериалов [2]; 3) в настоящее время все еще продолжаются исследования биосовместимости некоторых металлов и происходит уточнение их действия по тем или иным реакциям на живой организм. Более подробный анализ биосовместимости металлов представлен в работе [2].

Любой материал при имплантации в организм человека вызывает тот или иной вид реакции. Этот ответ более выражен на границе ткань-имплантат, так как она является более реакционноспособной, чем основной материал. В основном, поверхность контакта рассматривается как двумерное несовершенство, где атомы не связаны с наибольшим числом соседей. В результате они обладают более высокой энергией, чем атомы в объеме материалов. Таким образом, существуют четыре основных типа взаимодействия биоматериала с тканью, которые представлены в таблице 1.2.

Таблица 1.2. Типы взаимодействия биоматериала с живой тканью [17]

Тип взаимодействия ткань-имплантат	Описание взаимодействия
Несовместимость	Высвобождение веществ в токсичных концентрациях, которые приводят к негармоничным воздействиям с живым организмом, что может привести к отторжению имплантата
Биотолерантное	Высвобождение веществ, но не в токсических концентрациях, которые могут привести к инкапсуляции в соединительной ткани
Биоинертное	Отсутствие выделения токсичных веществ
Биоактивное	Положительное взаимодействие с живой тканью, что приводит к тесной адгезии и взаимосвязь вдоль границы раздела имплантата и ткани

Отмечается, что металлические биоматериалы с организмом взаимодействуют либо биотолерантно (нержавеющие стали, кобальтовые сплавы и др.), так как они обладают достаточной коррозионной стойкостью на определенный период эксплуатации имплантата, чтобы блокировать высвобождение токсичных ионов металлов (Cr, Mo, Ni и др.) либо биоинертно (титан и его сплавы).

2) *Механическая совместимость* имплантата по отношению к кости также является важным требованием. Чтобы заменить кость, которая удовлетворительно прочна и жестка, биоматериалы должны быть в состоянии соответствовать этим механическим характеристикам. К механическим свойствам, имеющим важное значение для биоматериалов, относят модуль упругости, предел прочности, предел текучести при растяжении и ударная вязкость. Значения данных характеристик групп металлических биоматериалов представлены в таблице 1.3. Необходимо отметить, что нержавеющая сталь, сплавы на основе кобальта, чистый титан и титановые ($\alpha+\beta$)-сплавы имеют гораздо более высокий модуль упругости (более 100 ГПа), чем у кости, который составляет примерно 10–30 ГПа [1], что может привести к тому, что имплантат выдерживает почти всю нагрузку, однако кость, которая несет меньшую механическую нагрузку, может подвергаться

биологическим реакциям, таким как атрофия, особенно вокруг места имплантации; поэтому, со временем, будут требоваться дополнительные ревизионные операции. Данный эффект носит название "эффект экранирования напряжения". Следовательно, желательно иметь имплантат с аналогичным или хотя бы близким модулем упругости с кортикальной костью [1]. Также важно, чтобы имплантат имел достаточный уровень прочностных характеристик при эксплуатации. Однако, обладающие более приближенными к кости значениями модуля упругости титанол и магниевые сплавы не могут в полной мере использоваться в качестве имплантатов на длительный период эксплуатации ввиду высокой токсичности никеля (титанол) и низких прочностных характеристик, как у магниевых сплавов, которые не пригодны для длительного периода использования.

Таблица 1.3 Значения модуля упругости, предела прочности/текучести при растяжении и трещиностойкости биосовместимых сплавов [1]

Материал	Модуль упругости, ГПа	Предел прочности (предел текучести), МПа	Трещиностойкость, МПа√m
Сплавы системы Co-Cr	240	900-2400 (600-1220)	~100
Нержавеющая сталь 316L	200	860-1530 (690-1200)	~100
Сплавы Ti	105-205	240-930 (170-860)	~80
Сплавы Mg	40-45	180-280 (125-246) [18]	15-40
Нитинол TiNi	30-80	900-1355 (200-700)	30-60
Кортикальная кость	10-30	110-130 (104-121) [18]	2-12

3) Имплантат должен обладать хорошей *коррозионной стойкостью*, так как организм человека — это сложная электрохимическая система, состоящая из агрессивной коррозионной среды для имплантатов. Плохая коррозионная стойкость может привести к высвобождению несовместимых ионов металлов из имплантата, что является основным фактором, приводящим к аллергическим и токсичным реакциям. Следствием коррозии является разрушение имплантата и его вредное воздействие на окружающие ткани и органы [1].

4) *Износостойкость*. Износ является неизбежной проблемой при эксплуатации имплантатов в ортопедии независимо от того, какие материалы используются. Низкая износостойкость или высокий коэффициент трения суставной системы приводит к отрыванию твердых частиц из рабочей поверхности имплантата, что приводит к ослаблению имплантата, и в свою очередь может вызывать негативные реакции в тканях [16]. Износостойкость в основном определяет срок службы имплантата. [16].

5) *Остеоинтеграция* является фундаментальным требованием в ортопедии, которое обозначает процесс формирования новой кости и ее заживления на поверхности имплантата. Отсутствие у материала реализации данного требования может привести к образованию волокнистой ткани вокруг имплантата, что способствует разрыхлению протеза. Поэтому очень важно, чтобы имплантат имел соответствующую поверхность для хорошей интеграции с окружающей костью. Химия поверхности, шероховатость поверхности и ее рельеф — это все факторы, которые необходимо учитывать для хорошей остеинтеграции [1].

Исходя из анализа предъявляемых требований наиболее предпочтительными кандидатами в имплантаты являются титановые сплавы, по сравнению с нержавеющей сталью и кобальтовыми сплавами (рисунок 1.1 а). На данный момент широко используемыми в ортопедии являются $(\alpha+\beta)$ -титановые сплавы, такие как Ti-6Al-4V и Ti-6Al-4V ELI (extra low interstitial), Ti-6Al-7Nb и др., которые обладают лучшей биосовместимостью, коррозионной стойкостью и более низким модулем упругости, по сравнению с другими классами металлических биоматериалов. Однако, модуль упругости ($\sim 100\text{--}110$ ГПа) все еще остается высоким по сравнению с костью, а также в качестве легирующих элементов в указанных сплавах используют токсичные алюминий и ванадий [1-2]. Из-за этого большую популярность получают титановые сплавы на основе β -твердого раствора, которые легируют главным образом биосовместимыми элементами (Nb, Ta, Zr, Sn и др.) и обладают более низким модулем упругости, приближающемся к значению кости (рис. 1.1), а при правильном выборе режимов термической

обработки и термомеханической обработки, в частности НТМО, уровень прочностных характеристик данного класса сплавов титана сопоставим или выше, чем у $(\alpha+\beta)$ -титановых сплавов.

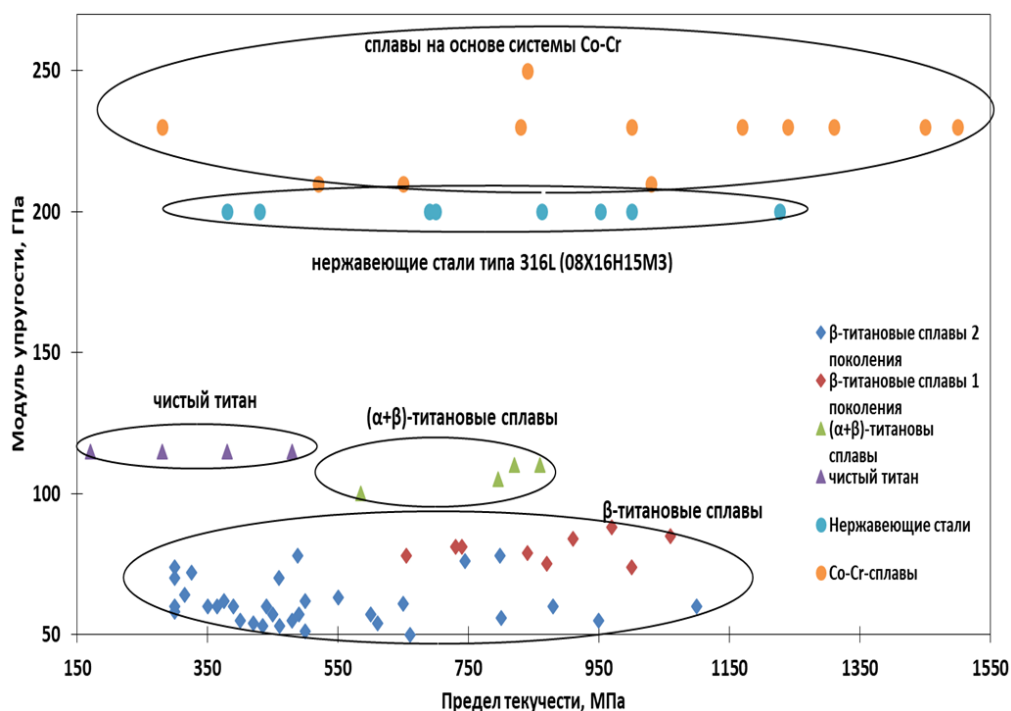


Рис. 1.1 Сравнение металлических биоматериалов по различным характеристикам (по данным работ [1, 3, 9])

Исходя из выше сказанного, можно сделать вывод об актуальности поиска рациональной системы легирования и режимов низкотемпературной механической обработки (НТМО) для обеспечения оптимального уровня упруго-прочностных свойств биосовместимых β -титановых сплавов

1.2 Легирование биосовместимых β -титановых сплавов

Исходя из анализа литературных данных [1-9] можно сформулировать основные положения по легированию низко модульных биосовместимых титановых сплавов на основе β -твердого раствора:

- 1) Легирующие элементы должны быть биосовместимыми;
- 2) Легирование должно способствовать стабилизации однофазного β -состояния;

3) Легирующие элементы должны способствовать снижению модуля упругости β -твердого раствора титана.

Исходя из первого раздела, к биосовместимым элементам, помимо титана, относятся ниобий, тантал, цирконий и олово. Поэтому данные элементы рекомендуются в качестве легирующих элементов. Остальные являются нежелательными.

Чистый титан претерпевает аллотропное превращение при температуре приблизительно 885 °С, переходя от гексагональной плотноупакованной (ГПУ) кристаллической структуры (α -фаза) к объёмно-центрированной кубической (ОЦК) структуре (β -фаза) [19].

Легирующие элементы, которые понижают температуру полиморфного превращения (T_m), называют β -стабилизаторами [19]. Среди данной группы легирующих элементов β -изоморфные (Nb, V, Mo, W, Ta) и квази- β -изоморфные (Re, Ru, Os и др.) стабилизаторы непрерывно образуют β -твердый раствор, либо образуют при комнатной температуре соответственно [19]. Стоит отметить, что биосовместимые цирконий и олово, которые традиционно считаются нейтральными упрочнителями, также способствуют к стабилизации β -твердого раствора, при наличии в системе β -изоморфных стабилизаторов, что подтверждается в работах [11, 20].

Известно [19], что в зависимости от содержания β -изоморфного стабилизатора в титановых сплавах при закалке из β -области β -фаза может претерпевать мартенситные превращения $\beta \rightarrow \alpha'$ и $\beta \rightarrow \alpha''$, протекающие в интервале температур начала и конца мартенситного превращения M_H - M_K , интервал которых уменьшается с увеличением концентрации β -изоморфного стабилизатора, ограничивая данные мартенситные превращения первой ($C_{кр}'$) и второй ($C_{кр}''$) критической концентрацией второго элемента (рис. 1.2). Помимо этого, в титановых сплавах ниже температуры T_ω происходит особое мартенситное превращение $\beta \rightarrow \omega$, реализация которого ограничена третьей критической

концентрацией ($C_{кр}'''$) (рис. 1.2). Данное превращение не доходит до конца, так что ω -фаза сосуществует с β -фазой [19].

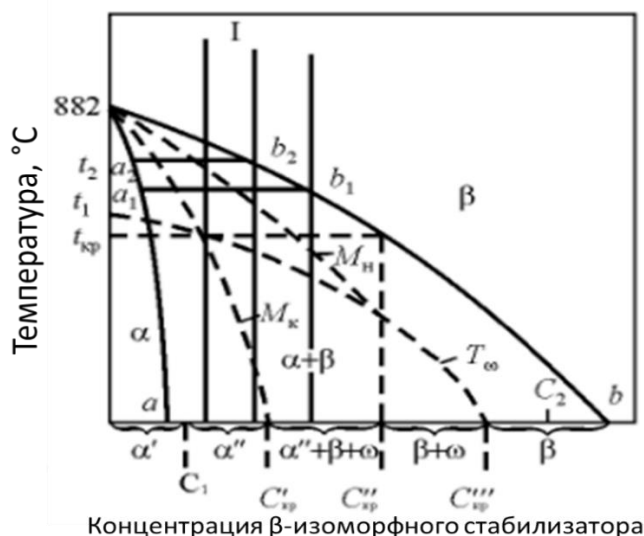


Рис. 1.2 Фазовый состав титановых сплавов с изоморфным β -стабилизатором после закалки из β -области [19]

В качестве критических концентраций для образования β -фазы отмечают концентрацию β_c (минимальное содержание β -стабилизаторов, при котором после закалки образуется 100 % β -структура [6]) и β_d (минимальное содержание, при котором образуется стабильная β -структура [6]). Различия между двумя концентрациями представлены на рисунке 1.3. В диапазоне β_c - β_d в структуре титановых сплавов после закалки образуется 100 % метастабильная β -фаза, которая механически нестабильна, и при последующей деформации будет осуществляться мартенситное превращение $\beta \rightarrow \alpha''$ с реализацией возврата формы (ЭПФ или сверхупругость (СУ)) [4]. (в работах [4; 6] для сплавов двойной системы Ti-Nb диапазон β_c - β_d составил от 20 до 27 ат. % Nb).

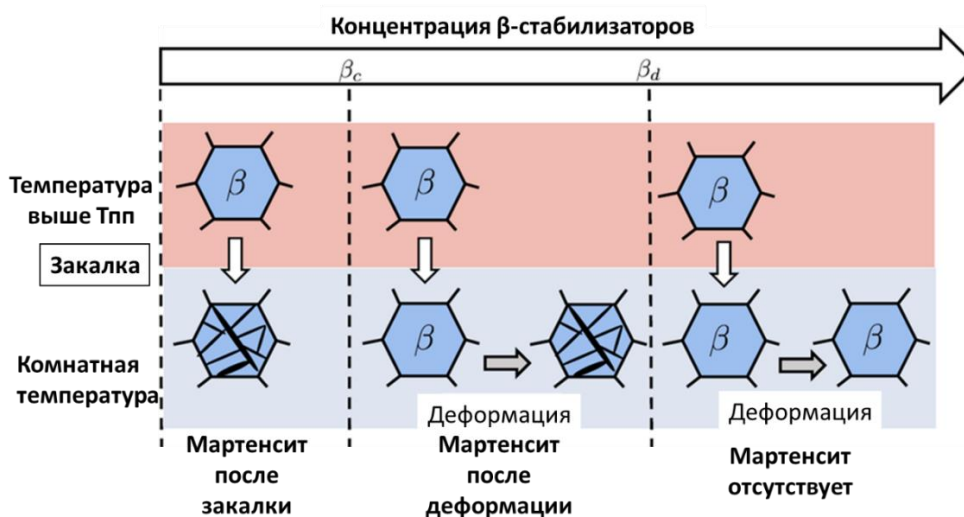


Рис. 1.3 Схема фазового образования β -титановых сплавов бинарных систем [6]

Для оценки фазового состава в титановых сплавах используют следующие параметры и методы:

1) *Молибденовый эквивалент* $[Mo]_{эkv}$. При описании многокомпонентных титановых сплавов принимается, что действие всех β -стабилизаторов можно выразить суммарным эквивалентным содержанием молибдена $[Mo]_{эkv}$, при котором количество β -фазы, ее стабильность, способность превращений в двойном сплаве Ti-Mo, будут такими же, как и в рассматриваемом сплаве [19]. Традиционно используется следующее уравнение [19]:

$$[Mo]_{эkv} = \%Mo + 0,28\%Nb + 0,2\%Ta + 0,67\%V + 0,4\%W + 2,5\%Fe + 1,25\%Cr + 1,25\%Ni + 1,7\%Co + 1,7\%Mn \quad (1.1)$$

2) *Электронная концентрация* (e/a), которая оценивается по формуле [21]

$$e/a = \frac{1}{100} \sum_{i=1}^k (v_i c_i), \quad (1.2)$$

где v_i - число валентных электронов i -го химического элемента в сплаве; c_i - концентрация i -элемента, k - количество элементов в сплаве.

Отмечается, что после закалки метастабильная β -фаза образуется при значении электронной концентрации - 4,22 эл/ат (рис. 1.4) [21].

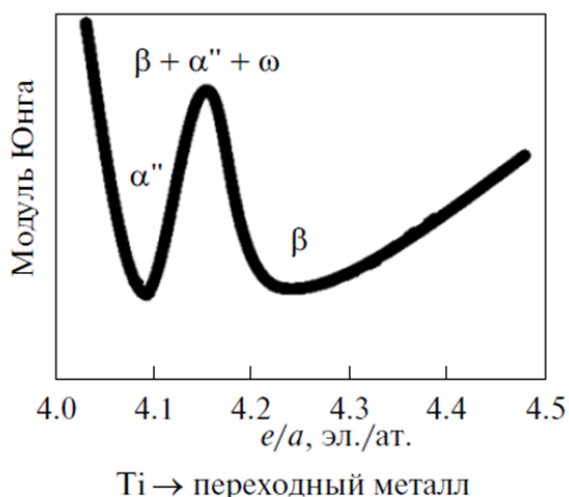


Рис 1.4 Схема изменения модуля Юнга в зависимости от электронной концентрации сплавов системы Ti–Me [21].

3) *Метод молекулярных орбиталей как линейная комбинация атомных орбиталей (МО ЛКАО)* [22]. Данный метод основывается на определении двух параметров: B_0 (bond order – сила связи), который характеризует силу связей между атомами и M_d – показывает энергетический уровень металлической d-орбитали легирующего элемента. Параметры B_0 и M_d для многокомпонентных систем определяется по следующим формулам [22]:

$$B_0 = \frac{1}{100} \sum_{i=1}^k (B_{0i} c_i); \quad (1.3)$$

$$M_d = \frac{1}{100} \sum_{i=1}^k (M_{di} c_i), \quad (1.4)$$

Где B_{0i} – кратность химической связи i -го элемента; M_{di} – энергетический уровень d-орбитали i -го элемента, эВ; c_i – содержание i -го элемента в сплаве, ат. %; k – количество элементов в сплаве. Значения для B_0 , M_d различных химических элементов приведены в таблице 1.4.

С помощью, имеющейся в литературе, B_0 - M_d диаграммы можно спрогнозировать фазовый состав сплава после закалки и устойчивость его β -твердого раствора (рис. 1.5 а) [22].

Таблица 1.4 Значения параметров B_0 и M_d различных химических элементов в ОЦК решетке титана [22]

Хим. элемент	B_0	M_d
Ti	2,79	2,447
V	2,805	1,872
Cr	2,779	1,478
Co	2,529	0,807
Zr	3,086	2,934
Nb	3,099	2,424
Mo	3,063	1,961
Hf	3,11	2,975
Ta	3,144	2,531
W	3,125	2,072
Sn	2,283	2,1

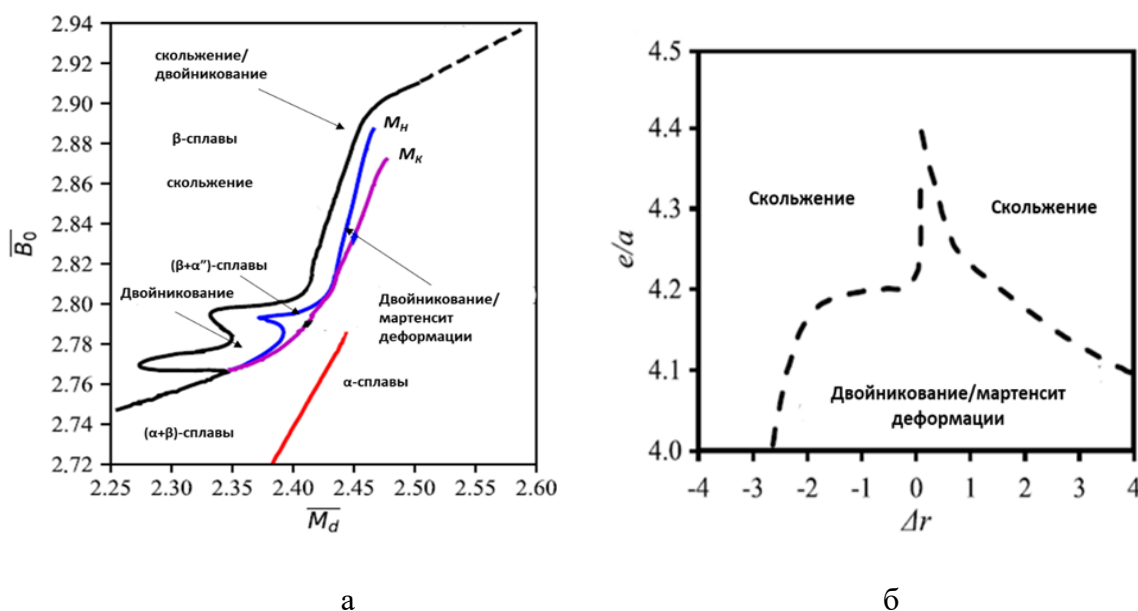


Рис. 1.5 Диаграммы B_0 - M_d [22] (а) и $e/a / \Delta r$ [23] (б) для титановых сплавов

Дополнительно, данная диаграмма способна спрогнозировать преимущественный механизм деформации в зависимости от химического состава [22]. Для более точного прогнозирования механизмов деформации в работе [23] была предложена диаграмма электронной концентрации к среднему расстоянию между атомами титана и легирующего элемента ($e/a / \Delta r$) в материале (рис. 1.5 б).

Данные методы позволяет при определенном легировании более точно определить фазовый состав, включая однофазное β -состояние. Модуль упругости стабильных и метастабильных фаз титана имеет следующее соотношение: $E_{\omega} > E_{\alpha}$

$>E_{\alpha'} > E_{\alpha} \geq E_{\beta}$ [5]. Также в работе [12] отмечается, что метастабильная β -фаза имеет меньшее значение модуля упругости, чем стабильная β -фаза. Модуль упругости β -фазы чистого титана по расчетам составляет примерно 80 ГПа [24]. При повышении содержания β -стабилизаторов выше концентрации β_d , после закалки образуется механически стабильная β -фаза, и модуль упругости будет линейно повышаться до значений чистых легирующих элементов [25, 26]. Исходя из этого можно сделать вывод, что модуль упругости β -титановых сплавов будет наиболее низкий при сохранении после закалки однофазной β -структуры. Образование других фаз в титановых сплавах нежелательно, вследствие повышения упругих характеристик [5].

Известно, что модуль упругости является структурно-нечувствительной характеристикой и зависит от силы межатомных связей, расстояния между атомами и силы связи между ними [27, 28], т.е. в основном от легирования. Влияние легирования на модуль упругости сплава в однофазном β -состоянии можно описать с помощью линейной зависимости [29]. Если рассматривать влияние содержания биосовместимых ниобия и тантала на модуль упругости двойных титановых сплавов (рис. 1.6), то можно сделать вывод, что полученная зависимость имеет сложную, скачкообразную форму, имея два минимума и один максимум [30-37]. Начиная с концентрации β_c модуль упругости механически нестабильного β -твердого раствора в сплавах обеих систем линейно снижается и достигает второго минимума. Вторым минимумом соответствует концентрации β_d , при котором после закалки фиксируется решетка β -фазы с максимальной механической нестабильностью с минимальным значением модуля упругости (~ 57 ГПа – сплав Ti-27 ат.% Nb и ~ 57 ГПа – сплав Ti-33 ат. % Ta) [25, 36, 37], что являются самыми низкими среди всех двойных сплавов на основе β -твердого раствора титана системы *Ti- β -изоморфный стабилизатор* после проведения закалки [30]. При дальнейшем увеличении концентрации второго элемента β -фаза стабилизируется, и модуль упругости линейно увеличивается до значений чистых ниобия и тантала (105 ГПа – ниобий и 183 ГПа – тантал [38]) [30-37]. Из анализа данных рисунка 1.6 можно сделать вывод, что для достижения минимального модуля упругости

биосовместимых β -титановых сплавах необходимо легировать ниобием вблизи концентрации β_d , при котором решетка β -твердого раствора механически неустойчива. Исходя из стоимости, удельной массы ниобия и тантала, ниобий является наиболее подходящим основным легирующим элементом для биосовместимых низко модульных β -титановых сплавов [9]. Однако добавление ниобия в β -твердый раствор титана не дает достаточный уровень прочностных характеристик (предел текучести для двойных сплавов системы Ti-Nb с однофазной β -структурой после закалки лежит в пределах 180–400 МПа [4]), что заставляет проводить дополнительное легирование с целью повышения прочностных характеристик β -титановых сплавов и с возможностью дополнительно снизить модуль упругости.

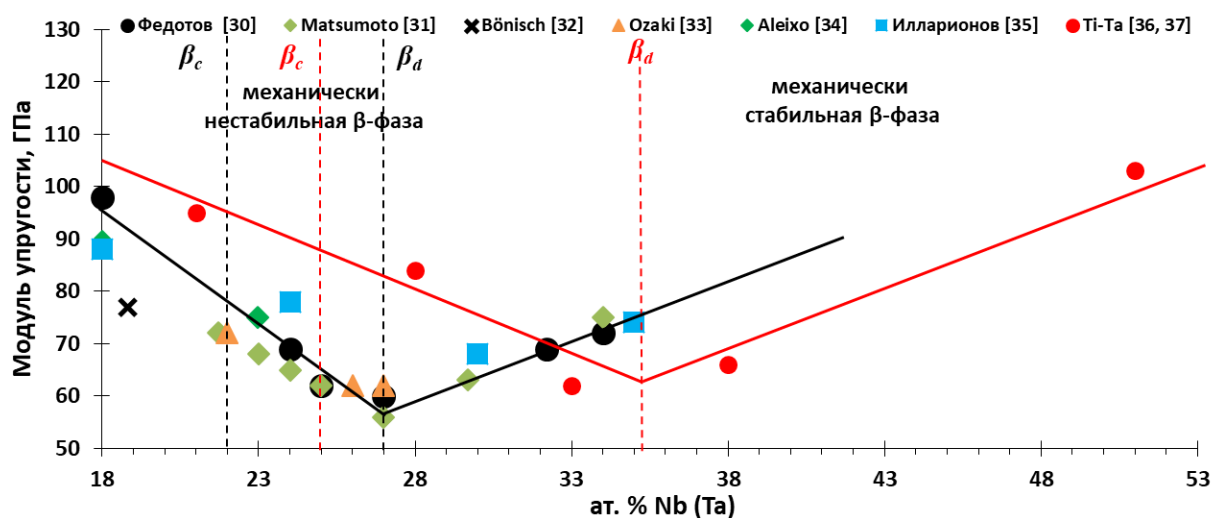


Рис. 1.6 Сравнение влияния содержания ниобия и тантала на модуль упругости титановых сплавов системы Ti-Nb [30-35] и Ti-Ta [36, 37] (черным пунктиром указана интервал концентрации β_c - β_d для системы Ti-Nb; красным – для системы Ti-Ta [6])

В качестве дополнительных легирующих элементов биосовместимых низко модульных титановых сплавов системы Ti-Nb используют биосовместимые Zr, Sn, Ta [9]. Оценка влияния циркония и олова на стабилизацию β -твердого раствора титана затруднительна, т.к. в традиционных отечественных [19] и зарубежных [39] выражениях молибденового эквивалента не учитывается их стабилизирующий эффект на β -фазу.

Поэтому, для биосовместимых титановых сплавов предложены новые выражения $[Mo]_{эКВ}$ с учетом влияния данных элементов на стабилизацию β -фазы. Так, в работе [40] предложили молибденовый эквивалент для системы Ti-Nb-Zr, который показал неплохие результаты для тройных сплавов:

$$[Mo]_{эКВ} = 0,238Nb \text{ (мас. \%)} + 0,11Zr \text{ (мас. \%)} + 0,97 \quad (1.5)$$

Для данного выражения образование только β -фазы в структуре после закалки (концентрация β_c) достигается при $[Mo]_{эКВ} = 10$ [40].

Wang и др. с помощью двойных диаграмм титан - легирующий элемент вывели более универсальное выражение, с учетом Zr, Sn [41, 42]

$$[Mo]_{эКВ} = \%Mo + 0.33\%Nb + 0.25\%Ta + 0.31\%Zr + 0.3\%Sn + 1.25\%V + 0.59\%W + 1.93\%Fe + 1.84\%Cr + 1.54\%Cu + 2.46\%Ni + 2.67\%Co + 2.26\%Mn + 3.01\%Si - 1.47\%Al \quad (1.6)$$

В данном выражении образование только β -фазы в структуре после закалки происходит при значении молибденового эквивалента 11,5 [40]. Было отмечено в работе [42], что механически стабильная β -фаза в сплавах титана (концентрация β_d) образуется после закалки, начиная с $[Mo]_{эКВ} = 13,7$.

Использование новых выражений молибденового эквивалента дает более адекватную оценку фазового состояния закаленных титановых сплавов системы Ti-Nb-Zr, в отличие от традиционно используемого выражения (1.1), что было показано в работах [40, 42].

При расчете значений молибденового эквивалента по выражению (1.6) двойных титановых сплавов системы Ti-Nb и тройных сплавов системы Ti-Nb-Zr; Ti-Nb-Sn построена зависимость влияния циркония и олова на модуль упругости (рис. 1.7).

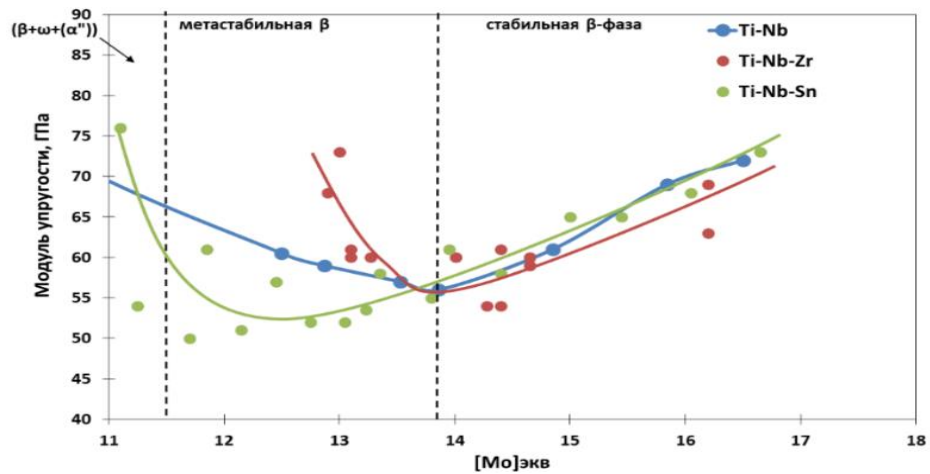


Рис 1.7 Влияние молибденового эквивалента, рассчитанные по формуле (1.6) на модуль упругости сплавов системы Ti-Nb [30-35]; Ti-Nb-Zr [10, 43- 44]; Ti-Nb-Sn [11, 46-48] (черный пунктиром обозначен диапазон β_c - β_d в системе Ti-Nb)

Анализ полученных кривых показал, что модуль упругости в тройных сплавах имеют схожую зависимость с двойной системой Ti-Nb. Вторым минимум модуля упругости при добавлении циркония и олова в систему Ti-Nb ниже (50 и 45 ГПа соответственно), чем у двойной системы (57 ГПа). Это объясняется, как низким значением модуля упругости чистых Zr и Sn ($E_{\alpha-Zr} = 96$; $E_{Sn} = 49$ ГПа [38]), так и большим атомным радиусом ($r_{Zr} = 160,25$; $r_{Sn} = 162$ пм [49]), чем у титана и ниобия, что способствует к снижению модуля упругости в тройных системах. При дальнейшем увеличении содержания легирующих элементов ($[Mo]_{экв} > 13,7$) происходит линейное увеличение модуля упругости в тройных сплавах, как и у двойных в связи с повышением стабильности β -фазы. В сплавах системы Ti-Nb-Zr вблизи концентрации β_d и выше модуль упругости сопоставим со сплавами системы Ti-Nb. В сплавах системы Ti-Nb-Sn минимальное значение модуля упругости лежит вблизи концентрации β_c .

При анализе влияния циркония и олова на модуль упругости сплавов системы Ti-Nb от электронной концентрации e/a (рис. 1.8) можно сделать дополнительный вывод, что цирконий и олово (данные элементы не оказывают влияние на e/a титановых сплавов, т.к. они, как и титан, металлы четвертой группы) способствуют к снижению концентрации β_c у сплавов двойной системы на меньшие значения e/a (цирконий при 4,17; олово – 4,18), что лишний раз подтверждает

β -стабилизирующий эффект данных элементов на β -твердый раствор титановых сплавах тройных систем Ti-Nb(-Zr; Sn).

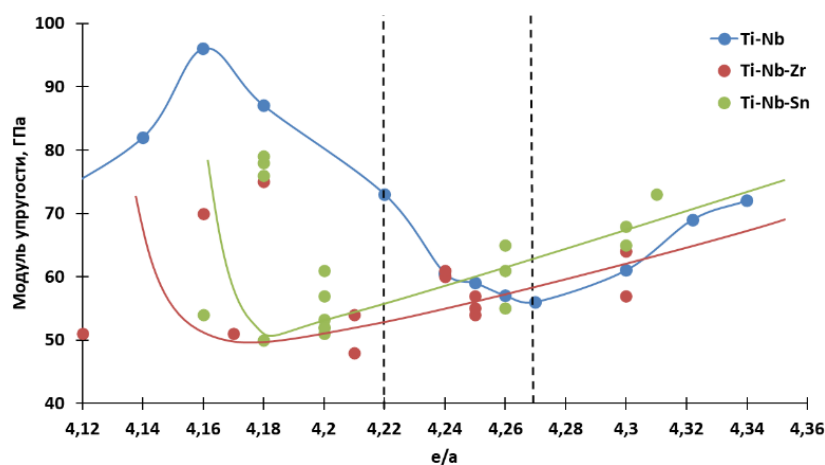


Рис. 1.8 Влияние электронной концентрации на модуль упругости сплавов системы Ti-Nb [30-35]; Ti-Nb-Zr [10, 43-45] и Ti-Nb-Sn [11, 46-48] (черный пунктиром обозначен диапазон β_c - β_d в системе Ti-Nb)

Анализ влияния легирующих элементов на предел текучести в закаленных биосовместимых β -титановых сплавах (рис. 1.9) показал, что ниобий малоэффективно упрочняют β -твердый раствор титана [4], как и говорилось ранее. Дополнительное легирование танталом, цирконием и оловом приводит к увеличению предела текучести [10, 11, 50], что связано большими атомными радиусов данных элементов, чем у титана и ниобия [49], за счет чего увеличивается искажение решетки β -твердого раствора титана и, следовательно, растет вклад твердорастворного упрочнения [51]. Можно заметить, что тройные сплавы системы Ti-Nb(-Zr, Sn) обеспечивают как более низкий модуль упругости, так и более высокую прочность по сравнению с двойными сплавами системы Ti-Nb. Сплавы с более сложной системой легирования (система Ti-Nb-Zr-Ta) после проведения закалки обеспечивают схожий уровень упруго-прочностных свойств, что и тройные сплавы. Однако, стоит отметить, что прочностные характеристики всех представленных сплавов ниже, чем у используемого в ортопедии сплава Ti-6Al-4V (предел текучести 860–900 МПа [3]).

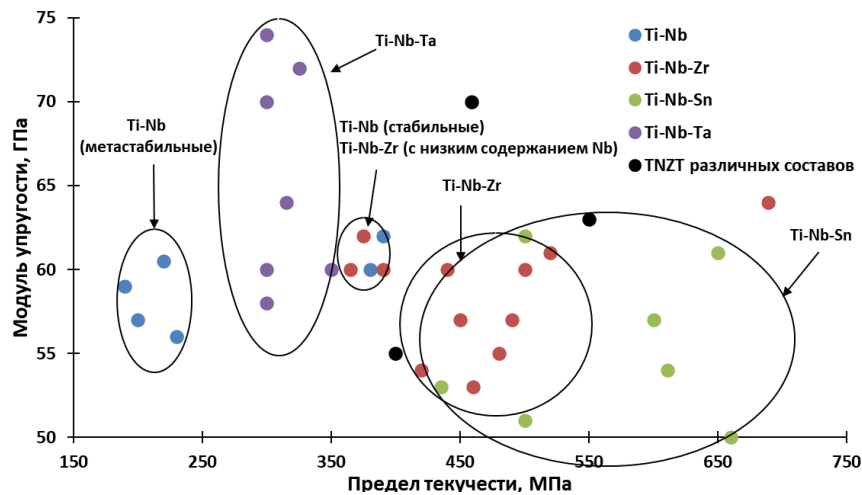


Рис. 1.9 Связь модуля упругости и предела текучести в биосовместимых титановых сплавах систем: Ti-Nb [4, 30–35]; Ti-Nb-Ta [50]; Ti-Nb-Zr [10, 43-45]; Ti-Nb-Sn [11, 46-48]; Ti-Zr-Nb-Ta [3, 9]

Исходя из проведенного анализа по легированию низко модульных биосовместимых титановых сплавов можно сделать ряд выводов. В качестве основной системы рекомендуется использовать Ti-Nb, т.к. ниобий является биосовместимым элементом и обеспечивает низкий уровень модуля упругости. Легирование другими биосовместимыми элементами (Zr, Sn, Ta) способствует дополнительному снижению модуля упругости и повышению прочностных характеристик. Однако, получаемый комплекс свойств данных сплавы в закаленном состоянии не доходит до уровня двухфазных $\alpha+\beta$ -сплавов типа Ti-6Al-4V, широко используемых для имплантатов. Для улучшения комплекса упруго-прочностных характеристик необходимо проведение низкотемпературной термомеханической обработки.

1.3 Обоснование режима НТМО для биосовместимых β -титановых сплавов

Из анализа влияния термического и деформационного воздействия на формирование комплекса упругих и прочностных характеристик низко модульных биосовместимых титановых сплавы на основе β -твердого раствора по литературным данным выработаны рекомендации по разработке оптимального режима НТМО. Основные положения этих рекомендаций изложены ниже.

Закалка

Первым этапом НТМО для низкомодульных биосовместимых титановых сплавов является проведение закалки, основная задача которой состоит в получении однофазного β -состояния и в оптимизации состояния сплава после предыдущих обработок (снижение ликвации, нежелательной текстуры, снятие напряжений [32, 52]). Важными параметрами для определения температуры нагрева под закалку, являются температура полиморфного превращения (T_m), и температура начала мартенситного превращения (M_H).

Температуру полиморфного превращения биосовместимых сплавов титана (T_m) можно оценить с помощью выражения [52, 53]:

$$T_{\text{III}} = 885 \text{ }^\circ\text{C} - 8,5 \text{ Nb} - 1\text{Ta} - 2\text{Zr} - 0\text{Sn} + 2000 \text{ (в мас. \%)} \quad (1.7)$$

Выбранная температура нагрева под закалку должна быть выше T_m для получения в структуре однофазного β -твердого раствора титана.

Сплавы на основе β -твердого раствора должны иметь температуру начала мартенситного превращения (M_H) ниже комнатной температуры, что достигается легированием β -стабилизаторами. В работе [4] было экспериментально определено, что в двойных сплавах системы Ti-Nb (рис. 1.10 а), начиная с концентрации 20 ат. % Nb, при дальнейшем увеличении концентрации ниобия на 1 ат. % температура M_H уменьшается на 40 К [4] и достигает комнатной температуры при 25,5 ат. % Nb [4]. При введении в двойной сплав данной системы дополнительных легирующих элементов в работе [4], было установлено, что с повышением содержания Ta; Zr и O на 1 ат. %, происходит дополнительное снижение температуры M_H на 30; 35 и 160 К соответственно (рис. 1.10 б). [4]. Добавление 1 ат. % олова, как было показано в работе [54], способствует к снижению температуры M_H на 90 К.

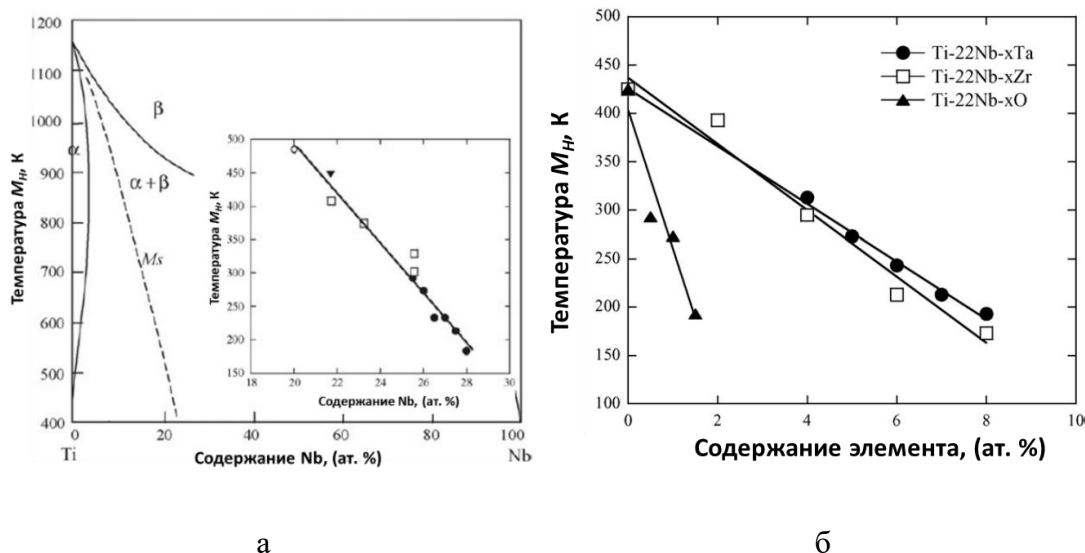


Рис. 1.10 Влияние легирования на температуру M_H в сплавах систем Ti-Nb (а) и Ti-Nb-X (X = Ta, Zr, O) (б) [4]

Влияние закалки на упругие и прочностные характеристики рассмотрено в предыдущем разделе.

Холодная прокатка

В зависимости от температуры деформационной обработки различают холодную, теплую и горячую деформации. Соотношения между температурой деформации и температурой плавления для каждого вида деформации, следующие [55]:

$$T_{\text{деф}} < 0,3 T_{\text{пл}} \text{ для холодной деформации;}$$

$$T_{\text{деф}} = (0,3 \dots 0,5) T_{\text{пл}} \text{ для теплой деформации;}$$

$$T_{\text{деф}} > 0,5 T_{\text{пл}} \text{ для горячей деформации.}$$

При пластической холодной деформации структурные изменения в материале можно разделить на три группы [55]: 1) формоизменение зерен; 2) изменение кристаллографической ориентации зерен; 3) изменение дислокационного строения в каждом отдельном зерне.

Основное изменение формы зерен при холодной деформации состоит в том, что они вытягиваются в направлении главной деформации растяжения (волочение или прокатка) [55]. С повышением степени деформации структура сильнее вытягивается и становится волокнистой, что в частности продемонстрировано в

работе [56] для сплава системы Ti-Nb-Zr после проведения холодной прокатки до степени деформации 64 % (рис. 1.11)

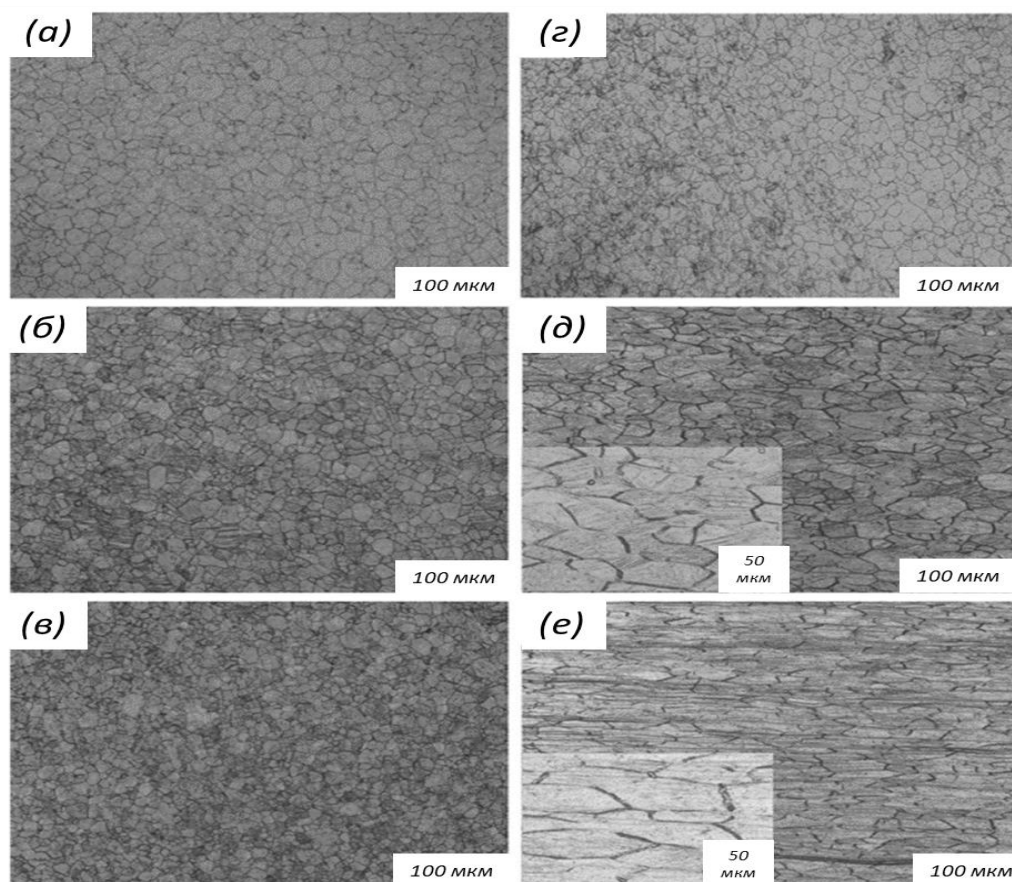


Рис. 1.11 Изменение структуры холоднокатаного сплава системы Ti-Nb-Zr от степени деформации 24 % (а, г); 47 % (б, д) и 64 % (в, е). поперечное сечение – а-в; продольное сечение – г-е [56]

При деформационном воздействии на металлический сплав в нем формируется определенный тип текстуры. Под текстурой понимается преимущественная ориентация кристаллической решетки монокристаллов (зёрен) одной фазы в поликристаллах или молекул в твёрдых или аморфных телах (жидких кристаллах, полимерах) относительно выбранной внешней системы координат, приводящая к анизотропии свойств материалов [57].

Характер текстуры деформации зависит от вида и условий обработки давлением, от типа кристаллической решётки и энергии дефектов упаковки [58]. Наиболее часто встречаются два вида текстуры – аксиальная и ограниченная.

Аксиальная текстура (текстура волочения). Определенные оси всех зерен параллельны друг другу и некоторому направлению в исследуемом материале, называемому аксиальной осью. Ее индексы определяют тип преимущественной ориентировки зерен [58]. Аксиальная текстура образуется под воздействием сил, действующих предпочтительно в одном направлении (волочение, экструзия, сжатие, осаждение из газовой среды, кристаллизация и др.) [57].

Для металлов с ОЦК решеткой при растяжении ориентировкой аксиальной текстуры является $\langle 110 \rangle$ [59].

Ограниченная текстура (текстура прокатки). Встречается в листовых прокатных материалах. Характеризуется тем, что направление $\langle uvw \rangle$ и плоскости $\{hkl\}$ зерен соответственно параллельны. Для описания ее типа приводят индексы плоскостей параллельных поверхности листа, и осей, параллельных направлению прокатки [58]. Ограниченная текстура образуется в том случае, когда на образец действовали силы в нескольких направлениях. Типичным примером ограниченной текстуры служит текстура, возникающая при прокатке. Текстура прокатки образуется в результате действия сил сжатия в направлении, перпендикулярном плоскости прокатки, обозначаемом НН (направление нормали к плоскости прокатки), и сил растяжения вдоль направления прокатки, обозначаемого НП. После деформации определенные плоскости $\{hkl\}$ в зернах поликристалла оказываются параллельными НН, а направления $\langle uvw \rangle$ – параллельными НП [57].

В ОЦК металлах основными текстурами прокатки являются [58, 60]: $\{001\}\langle 110 \rangle$; $\{112\}\langle 110 \rangle$; $\{111\}\langle 110 \rangle$. Текстура $\{112\}\langle 110 \rangle$, как правило, развивается при средних степенях деформации; при высоких степенях обжатия преимущественной ориентировкой становится ориентация $\{001\}\langle 110 \rangle$ [59].

Металлы по своей природе анизотропны, поэтому, модуль упругости металлов, и, в частности β -твердого раствора титана, зависит от ориентации решетки [61]. Низкомодульным направлением в метастабильных β -титановых сплавах является $\langle 100 \rangle_\beta$, а более высокомудульными $\langle 110 \rangle_\beta$, $\langle 111 \rangle_\beta$ (рис. 1.12).

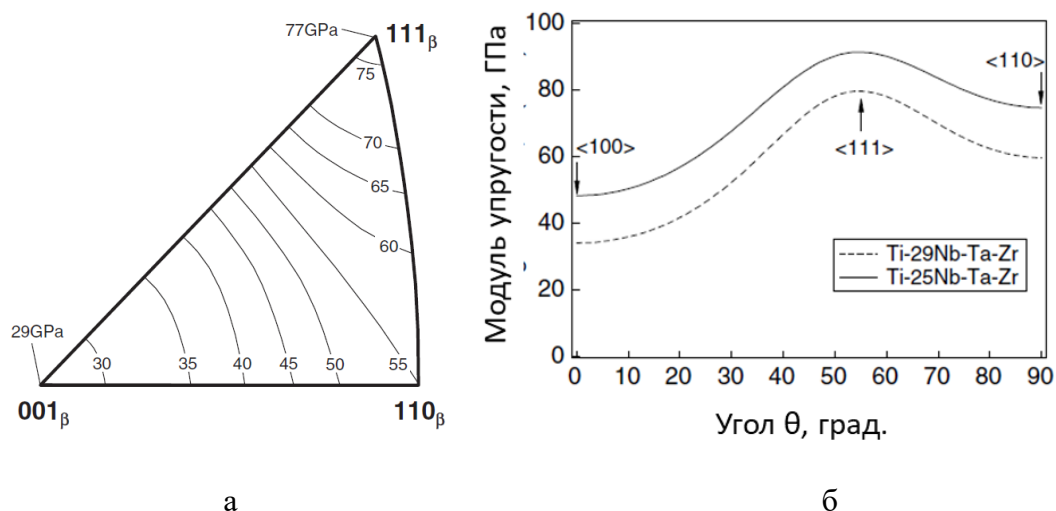


Рис. 1.12 Влияние ориентации ОЦК решетки β -фазы сплава системы Ti-Nb-Al (а) [61] и Ti-Nb-Ta-Zr (б) [62] на модуль упругости

Можно сделать вывод, что для достижения минимального значения модуля упругости β -твердого раствора титана различного состава необходимо получить в ходе холодной деформации преимущественное низко модульное текстурное состояние. Из анализа литературы, приведенного выше [57, 60], для биосовместимых титановых сплавов на основе β -твердого раствора титана с ОЦК решеткой подходящей текстурой, при которой модуль упругости будет минимален, будет текстура прокатки $\{001\}\langle 110\rangle$. В таблице 1.5 представленные данные по формируемым после холодной деформации (прокатки или волочения) текстурных состояний в различных биосовместимых титановых сплавах на основе β -твердого раствора. По данным, представленным в таблице 1.5, при волочении преимущественной текстурой в β -титановых сплавах является аксиальная текстура $\langle 110\rangle_{\beta}$, а после прокатки преимущественно образуется текстура $\{001\}_{\beta}\langle 110\rangle_{\beta}$. Можно сделать вывод, что рекомендуемой обработкой для биосовместимых низко модульных закаленных титановых сплавов является холодная прокатка, которая способствует дополнительному снижению модуля упругости в данных сплавах за счет образования низко модульного текстурного состояния [63].

Таблица 1.5 Аксиальные текстуры и текстуры прокатки, которые образуются в β -титановых сплавах при проведении холодной деформации [63]

Сплав	Текстура прокатки	Аксиальная текстура
Ti-45Nb (мас. %)		$\langle 110 \rangle_{\beta}$
Ti-22Nb-6Ta (ат. %)	$\{001\}_{\beta} \langle 110 \rangle_{\beta}$	
Ti-24Nb-3Al (ат. %)	$\{001\}_{\beta} \langle 110 \rangle_{\beta}$ $\{111\}_{\beta} \langle 110 \rangle_{\beta}$	
Ti-26Nb-3Al (ат. %)	$\{001\}_{\beta} \langle 110 \rangle_{\beta} + \{112\}_{\beta} \langle 110 \rangle_{\beta}$	$\langle 102 \rangle_{\beta}$
Ti-24Nb-4Zr-8Sn Ti-25Nb-10Ta-1Zr-0.2Fe (мас. %)	$\{001\}_{\beta} \langle 110 \rangle_{\beta}$	
Ti-35Nb-7Zr-5Ta (мас. %)	$\{001\}_{\beta} \langle 110 \rangle_{\beta} + \{112\}_{\beta} \langle 110 \rangle_{\beta}$	
Ti-32.5Nb-6.8Zr-2.7Sn-0.3O Ti-35Nb-9Zr-6Mo-4Sn (мас. %)	$\{001\}_{\beta} \langle 110 \rangle_{\beta}$ $\{001\}_{\beta} \langle 110 \rangle_{\beta} + \{112\}_{\beta} \langle 110 \rangle_{\beta}$	
Ti-33.6Nb-4Sn (мас. %)		$\langle 110 \rangle_{\beta}$ $\langle 010 \rangle_{\alpha'}$
Ti-15Mo (мас. %)		$\langle 110 \rangle_{\beta}$
Ti-1.52Al-6.78Mo-4.44Fe- 0.15O (мас. %)		$\langle 110 \rangle_{\beta}$ $\langle 001 \rangle_{\beta}$

Для того, чтобы усилить преимущественную низкомодульную компоненту текстуры, необходимо деформировать материал до определенной степени деформации (ε) [13, 63, 64]. Так Inamura и др. в работе [13] на сплаве Ti-26Nb-3Al (ат. %) показали, что после проведения холодной прокатки с увеличением степени деформации, начиная с 50 %, усиливается образующиеся текстура прокатки $\{001\}_{\beta} \langle 110 \rangle_{\beta}$ и достигает своего пика при $\varepsilon = 97\%$ (рис. 11 а). Текстурная компонента $\{112\}_{\beta} \langle 110 \rangle_{\beta}$ образуется с $\varepsilon = 95\%$ и также растет с увеличением степени деформации (рис. 1.13 а). Однако, как было показано в работе [64], на примере сплава Ti_{32,5}Nb_{6,8}Zr_{2,7}Sn (мас. %), после проведения холодной прокатки, возможно помимо данных текстур, образование и других текстурных компонент, но текстурная компонента $\{001\}_{\beta} \langle 110 \rangle_{\beta}$ является преимущественной (рис. 1.13 б). Данная текстурная компонента, как основная в структуре, фиксировалась и в работе [64] в сплаве Ti-35Nb-6Ta (мас. %), и в работе [65] в сплаве Ti-35Nb-2Ta-3Zr (мас. %) при степени деформации 99 %.

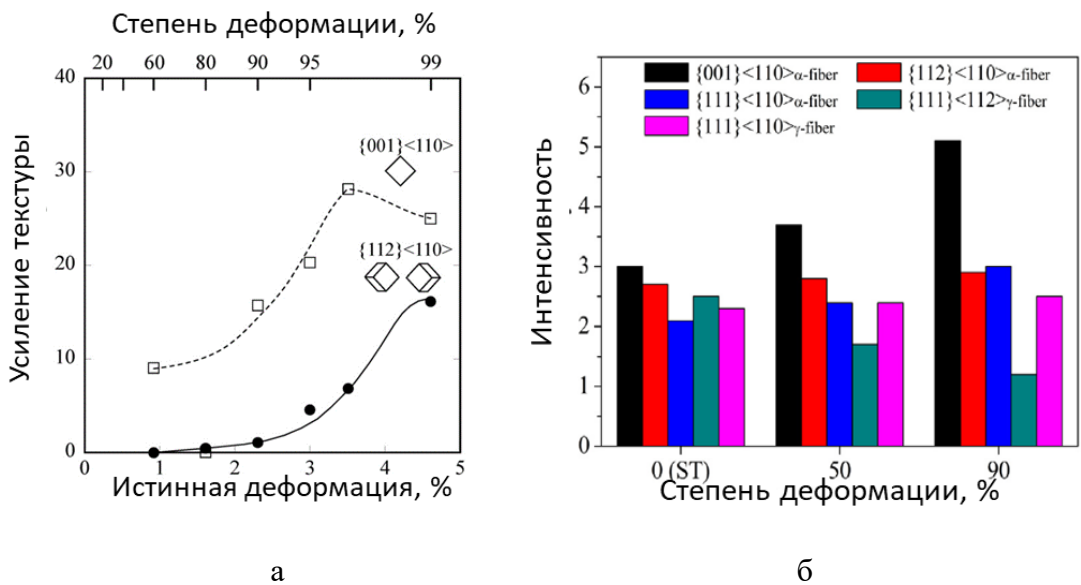


Рис. 1.13 Влияние степени деформации на формирование текстуры после холодной прокатки в сплавах Ti-26Nb-3Al (а) [13] и Ti_{32,5}Nb_{6,8}Zr_{2,7}Sn (б) [64]

За счет усиления низкомодульной текстурной компоненты $\{001\}_{\beta}<110>_{\beta}$ по мере увеличения степени деформации, закономерно, снижается модуль упругости (рис. 1.14). Видно, что для всех биосовместимых β -титановых сплавов, представленных на рис. 1.14, минимальный модуль упругости достигается при больших степенях деформации (90-95%), когда максимально усилена текстурная компонента $\{001\}_{\beta}<110>_{\beta}$ [63-70].

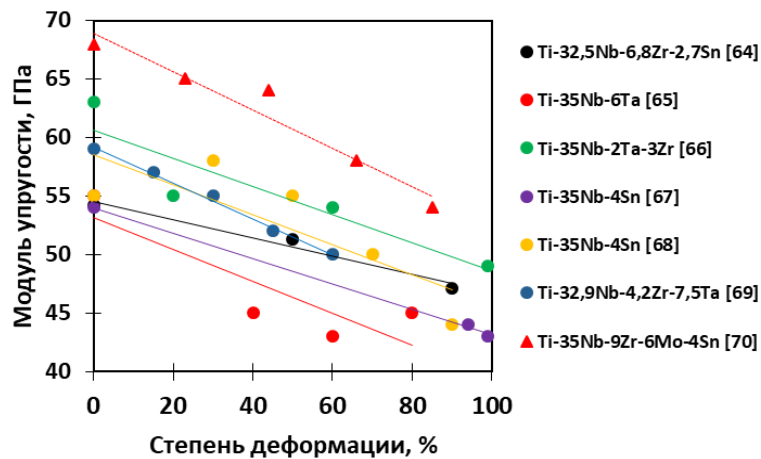
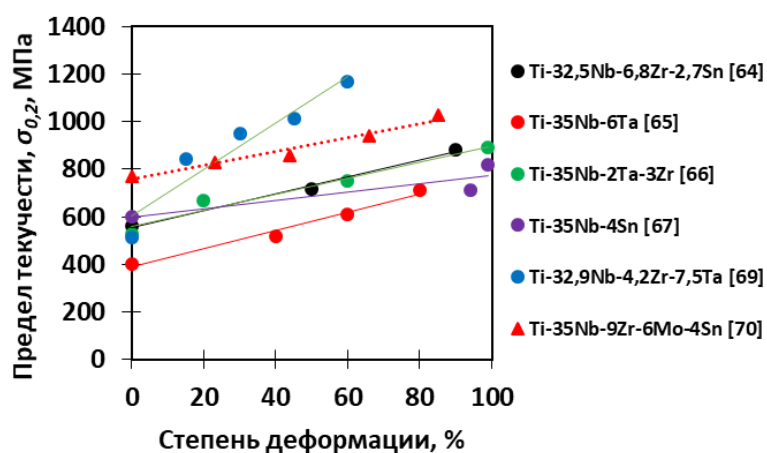


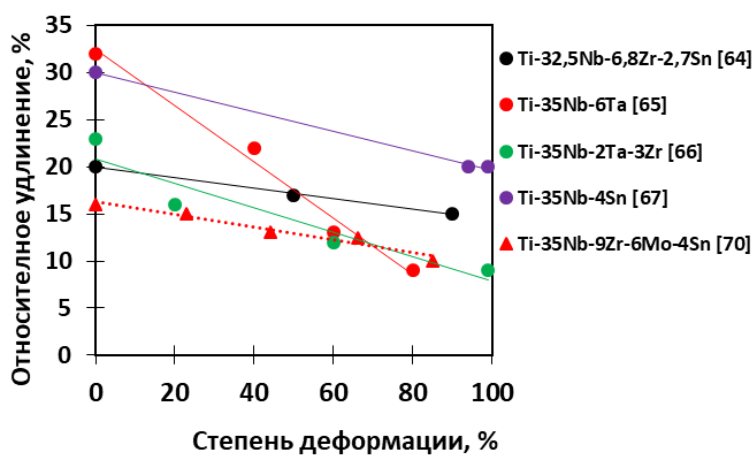
Рис. 1.14 Влияние степени деформации при холодной прокатке на модуль упругости биосовместимых β -титановых сплавов

С другой стороны, повышение степени деформации при холодной прокатке способствуют в биосовместимых β -титановых сплавах росту предела текучести

(рис. 1.15 а). Это, логично, связано с повышением плотности дислокаций в материалах [51]. Обычно, при проведении холодной прокатки плотность дислокаций в металлах и сплавах растет до $10^{10} \dots 10^{12} \text{ см}^{-2}$ [55]. В работе [71] показано, что β -титановом сплаве Ti-45Nb (мас. %) после холодной деформации плотность дислокаций растет до $13 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Уровень значений предела текучести с увеличением степени деформации до 95 % растет до 700...1200 МПа. Максимальное значение было зафиксировано у сплава Ti-32,9Nb-4,2Zr-7,5Ta после холодной прокатки ($\epsilon = 60 \%$) – 1166 МПа [69].



а



б

Рис. 1.15 Влияние степени деформации при холодной прокатки на предел текучести (а) и пластичность (б) биосовместимых β -титановых сплавов

Пластичность после холодной прокатки в данных сплавах снижается до 10...20 % по мере увеличения степени деформации (рис. 1.15 б). Максимальная пластичность была зафиксирована у сплава Ti-35Nb-4Sn ($\epsilon = 94-99 \%$) – 20 % [67]. Однако, получаемый предел текучести, в большинстве случаев ниже, чем у

используемого в ортопедии двухфазного сплава Ti-6Al-4V (860–900 МПа [3]). Поэтому, для дополнительного повышения прочности холоднокатаные биосовместимые β -титановые сплавы необходимо подвергать старению.

Старение

Известно, что в зависимости от температуры и времени старения в закаленных титановых сплавах возможна реализация распада метастабильного β -твердого раствора с образованием промежуточных фаз (ω , α'') и стабильной α -фазы [9]. За счет дисперсионного упрочнения старение обеспечивает повышение прочностных свойств [51]. Однако, продукты распада имеют более высокий модуль упругости в отличие от β -фазы [5], и, следовательно, при проведении старения происходит рост модуля упругости сплава. Поэтому важно подобрать такой режим старения для данного класса титановых сплавов, чтобы получить минимальный прирост модуля упругости, либо его сохранение на уровне предыдущего режима обработки. При этом старение должно обеспечить и прирост прочностных характеристик.

Нао и др. в работе [14] представили диаграмму распада метастабильного β -твердого раствора в закаленном титановом сплаве Ti-29Nb-13Ta-4,7Zr в зависимости от температуры и времени старения (рис. 1.16).

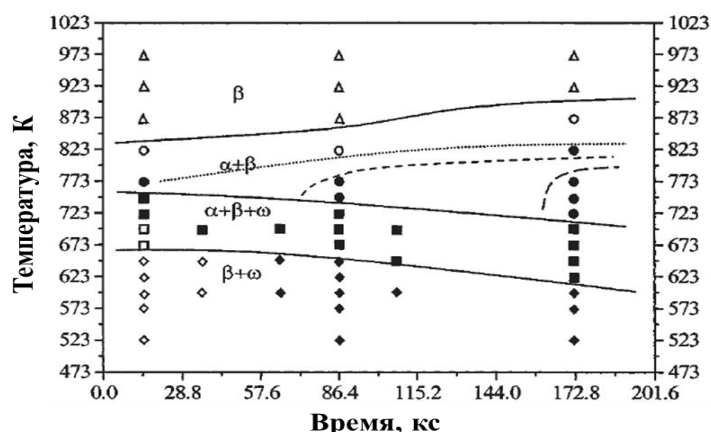


Рис. 1.16 Диаграмма распада метастабильных фаз при старении закаленного сплава Ti-29Nb-13Ta-4,7Zr. Открытые символы обозначают образцы, содержащие α'' -мартенсит после закалки в холодную воду; Пунктирные линии, короткая черта и длинная черточка обозначают 10, 30 и 50 % объемной доли α -фазы соответственно [14]

Температура T_{nn} сплава Ti-29Nb-13Ta-4,7Zr составила 923 К, ниже которой при старении зафиксированы двойные ($\beta+\alpha$)- и ($\beta+\omega$)-области и тройная ($\beta+\alpha+\omega$)-область с продуктами распада β -твердого раствора. Расширение отдельных фазовых областей зависит от температуры и времени старения. В частности, область фаз ($\beta+\alpha$) увеличивается с увеличением времени выдержки из-за превращения из метастабильной β - и ω -фазы в стабильную α -фазу [14].

Изменение модуля упругости и предела текучести данного закаленного сплава при различных температурах и времени старения представлено на рисунке 1.17.

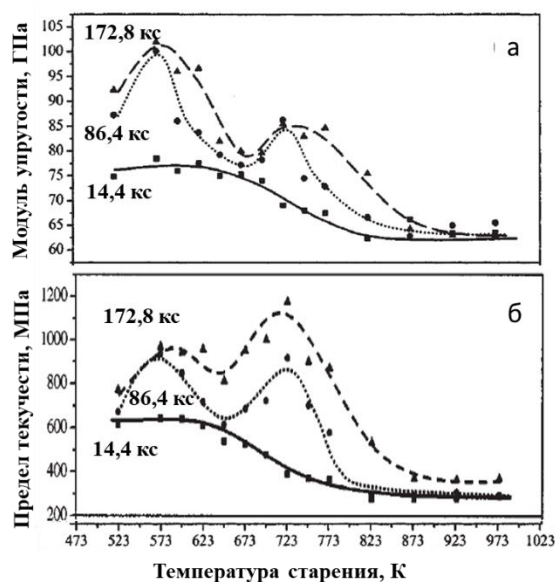


Рис. 1.17 Модуль упругости (а) и предел текучести (б) сплава Ti-29Nb-13Ta-4,7Zr в зависимости от температуры и времени старения [14]

Видно, что с увеличением времени старения распад метастабильного β -твердого раствора идет активнее, и зависимость модуля упругости и предела текучести от температуры старения приобретают скачкообразную форму. Два максимума на рисунке 1.17 соответствуют образованию в структуре сплава ω - (523–573 К) и α -фаз (723–773 К), объемная доля которых в данных интервалах температур старения максимальны. При температуре 923 К в структуре присутствует только β -фаза, что объясняет снижение обеих характеристик. По данным рисунка 1.17 можно сделать вывод, что оптимальной температурой

старения лежит в интервале 623–673 К, в которой в структуре отсутствует нежелательная для низкомодульных титановых сплавов ω -фаза, но при этом уже образовывается α -фаза. В результате в данном интервале температур старения в сплаве Ti-29Nb-13Ta-4,7Zr достигается минимальный прирост модуля упругости и повышение предела текучести. Пластичность сплава в данном интервале температур старения составила 8–10 % [14]. Близкий характер изменения свойств также выполняется для закаленного сплава Ti-34Nb-2Ta-0,5O (при температуре старения 400 °С (673 К) в структуре сплава наблюдается β - и α -фаза) [72]. В то же время при данной температуре старения в структуре сплава Ti-10Mo-6Zr-4Sn-3Nb образуется ω -фаза, а α -фаза образуется при 500 °С, как показано в работе [73].

Проведение перед старением холодной прокатки на большие степени деформации приводит к увеличению плотности дислокаций в структуре, которые являются более благоприятными местами зарождения для α -фазы, нежели для ω -фазы [56, 74, 75]. Вследствие этого образование ω -фазы блокируется при старении холоднокатаного β -титанового сплава и идет более активный распад β -твердого раствора титана с образованием мелкодисперсной стабильной α -фазы. Данное явление наблюдали в работе [76], когда при температуре старения 400 °С закаленного сплава Ti-24Nb-2Mo-4Sn в структуре при распаде β -твердого раствора титана фиксировали ω -фазу (рис. 1.18 а), но при старении на данную температуру уже холоднокатаного сплава в структуре наблюдали α -фазу (рис. 1.18 б).

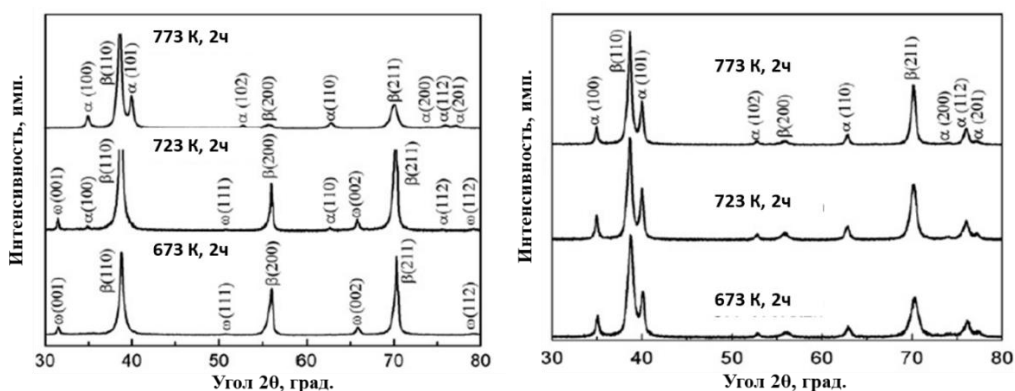


Рис. 1.18 Дифрактограммы закаленного (а) и холоднокатаного (б) сплава Ti-25Nb-2Mo-4Sn после проведения старения [76]

О блокировании образования ω -фазы при старении холоднокатаного сплава сообщалось Ti-25Nb-25Zr в работе [56]. У холоднокатаных сплавов Ti-38Nb-5Zr [77] и системы Ti-Nb-O [78, 79] после проведения старения при 400 °C фиксировали образование трехфазной ($\beta+\alpha+\omega$)-структуры.

Высокий уровень свойств с точки зрения соотношения прочности и модуля упругости для дальнейшего использования в качестве имплантатов получали при старении при температуре 573 К [77, 79] и при температуре 723 К [78]. Отличия фазового состава и достигаемого при этом уровня свойств в этих работах можно объяснить, как малым временем старения (например, 0,5 ч в работе [77]), так и различием в легировании, которое обеспечивает разный уровень стабилизации β -твердого раствора титана в данном классе титановых сплавов. В то же время в работах [77-79] отмечается недостаточная пластичность и износостойкость β -титановых сплавов при исследованных режимах старения, что не позволяет использовать в полной мере данные сплавы в качестве имплантатов и требуется дополнительные исследования.

Из сказанного можно сделать вывод, что оптимальный режим старения, при котором будет достигаться требуемый уровень упруго-прочностных свойств для использования в ортопедии в холоднокатаных β -титановых сплавах, должен подбираться индивидуально. Температуру старения необходимо брать в интервале 623–723 К во избежание образования ω -фазы. Время старения необходимо подбирать для каждого сплава индивидуальным путем.

Исходя из проведенного анализа влияния термо-деформационного воздействия на упруго-прочностные свойства биосовместимых β -титановых сплавов следует, что НТМО включающее <закалку + холодную прокатку + старение> имеет хорошие перспективы для обеспечения необходимого уровня упруго-прочностных свойств для данного класса титановых сплавов, чтобы использовать их в качестве имплантатов. Однако, требуются дальнейшие исследования по подбору режима НТМО для конкретного состава разрабатываемых сплавов.

1.4 Прогнозирование упругих характеристик β -титановых сплавов

В первое десятилетие 21 века в научном сообществе была предложена концепция «Геном материала» («Materials genome initiative» - MGI) [80]. Данная концепция позволяет консолидировать усилия по развитию направлений «новые материалы», «компьютерные технологии для моделирования и производства деталей» и «аддитивное производство» путем предоставления единого инструментария, способствующего достижению прорывных результатов за счет применения новых методов и подходов. По сути, MGI – это набор инструментов, реализующих единую концепцию разработки новых материалов, которая позволяет снизить на 50 % ресурсоемкость (время и стоимость) цикла по их производству [80].

В работе [80] отмечается, что на данный момент, в рамках данной концепции, возможна реализация прогнозирования упругих свойств и характеристик кристаллических материалов. Сложнее реализуется прогнозирование механических и теплоэлектрических свойств кристаллических материалов, а прогнозирование коррозионных характеристик является труднодостижимой задачей.

Как отмечалось ранее, для металлических биоматериалов важными характеристиками являются упругие свойства. За счет того, что разработанные методы прогнозирования упругих характеристик в рамках концепции MGI позволяют определять их с достаточной точностью в металлах, то в последнее время прикладываются множество усилий для разработок рекомендаций по созданию новых составов титановых сплавов на основе β -твердого раствора по данным методам расчета, что в будущем позволит сократить время и ресурсы для производства биосовместимых имплантатов.

В настоящее время для проектирования упругих характеристик различных биосовместимых титановых сплавов на основе β -твердого раствора с низкими значениями модуля упругости используют следующие вычислительные подходы:

расчет фазовых диаграмм (CALPHAD); расчеты на основе первых принципов, искусственная нейронная сеть и др. [8]. Методология CALPHAD основана на термодинамических расчетах. Основная идея, как правило, заключается в вычислении свободной энергии Гиббса различных возможных фаз в определенной системе [8]. Помимо этого, с помощью данной методологии можно вычислять физические свойства сплавов, в частности, упругие константы решеток (c_{lm}), для многокомпонентных систем с помощью разложения Редлиха-Кистлера [81, 82]:

$$c_{lm} = \sum x_i^0 c_{lm}^i + \sum_i \sum_{j>1} x_i x_j \sum_{n=0}^n c_{lm}^{i,j} (x_i - x_j)^n + \sum_i \sum_{j>1} \sum_{k>j} x_i x_j x_k c_{lm}^{i,j,k} + \dots \quad (1.8)$$

где $x_{i0,i,j,k}$ – мольное содержание химического элемента в системе; c_{lm}^i – упругая постоянная c_{lm} элемента в системе; $c_{lm}^{i,j}$ – параметр взаимодействия между элементами i и j ; $c_{lm}^{i,j,k}$ – параметр взаимодействия между элементами i, j и k .

Данные упругих постоянных для чистых металлов берутся из разработанных ранее баз данных [82]. Однако возникают проблемы со значениями в некоторых состояниях металлов, которые невозможно определить экспериментальным путем (например, параметры решетки β -фазы в чистом титане при комнатной температуре, что важно для прогнозирования упругих свойств низкомодульных титановых сплавов).

Расчет на основе первых принципов, иногда называемый *ab initio*, в основном содержит две типичные теории, а именно самосогласованную теорию поля и теорию функционала плотности. Теория функционала плотности основана на том, что функционалом является электронная плотность, которая сама по себе является функцией пространства и времени. Теорема Хоэнберга–Кона говорит, что полная энергия основного состояния многоэлектронной системы является функцией плотности. Полная энергия системы записывается в терминах ряда индивидуальных энергетических вкладов, каждый из которых является функционалом плотности заряда. Энергию системы рассчитывают по уравнению Кона-Шама [83]. С помощью данного подхода также можно рассчитывать и упругие константы решеток [8].

Для расчета упругих постоянных кристаллических решеток металлов теорией функционала плотности используется решение обобщенного закона Гука. Начиная с расслабленной структуры для каждого соединения, генерируется набор искаженных структур. Для каждой из приложенных деформаций ε_{ij} полный тензор напряжений получается из расчета, в котором позиции ионов ослаблены. Одна строка (или столбец) упругой матрицы получается из линейной подгонки рассчитанных напряжений по диапазону наложенных деформаций. Повторяя эту процедуру для каждой из 6 независимых компонент деформации, можно вычислить все элементы тензора модуля упругости и, следовательно, упругие постоянные [83]. Однако данный метод слишком трудоёмкий, и для более сложных кристаллических решеток расчет только усложняется и не всегда реализуемый. Еще одной проблемой для точного определения является, что расчет упругих модулей обычно ведется при 0 К.

Для оптимизации получаемых при прогнозировании упругих характеристик применяются комбинированный метод расчета (CALPHAD + расчеты из первых принципов). Значения упругих постоянных для чистых металлов в различных состояниях рассчитаны с помощью теории функционала плотности, а с помощью формулы (1.8) рассчитывается упругие постоянные для многокомпонентных систем.

Упругие модули (модуль упругости E , объемный модуль упругости B , модуль сдвига G и коэффициент Пуассона ν) определяются приближением Фойгта-Рейсса-Хилла [84]:

$$\nu = \frac{1}{2} \frac{3B_H - 2G_H}{3B_H + G_H} \quad (1.9)$$

$$E = \frac{9B_H G_H}{(3B_H + G_H)} \quad (1.10)$$

$$B_H = B_V = B_R = \frac{(c_{11} + 2c_{12})}{3} \quad (1.11)$$

$$G_H = \frac{(G_V + G_R)}{2}; G_V = \frac{(c_{11} - c_{12} + 3c_{44})}{5}; G_R = \frac{5c_{44}(c_{11} - c_{12})}{4c_{44} + 3(c_{11} - c_{12})} \quad (1.12)$$

где ν – коэффициент Пуассона; E – модуль упругости, ГПа; B_V, B_R, B_H – объемный модуль упругости в ГПа по Фойгту, Рейсу и Хиллу соответственно; G_V, G_R, G_H – модуль сдвига в ГПа по Фойгту, Рейсу и Хиллу соответственно; c_{11}, c_{12}, c_{44} – упругие константы в ГПа для ОЦК решеток сплава.

Данный подход применялся в работах [85-87] для расчетов упругих свойств низкомолекулярных титановых сплавов на основе β -твердого раствора различных систем, содержащих биосовместимые легирующие элементы (Nb, Zr, Sn, Ta, Mo) и для других систем (например, Nb-Ti-V-Zr [88] и Zr-Nb [89]). В работах отмечают адекватность рассчитанных значений упругих модулей титановых сплавов на основе β -твердого раствора [85-86], которые имеют достаточную неплохую корреляцию с экспериментальными значениями. Отмечается, что данные подходы являются перспективными для прогнозирования упругих свойств, однако в представленных работах рассматривается ситуация, когда монокристалл/поликристалл имеет «условно» квазиизотропное состояние, хотя металлы по своей природе анизотропны. Оценка анизотропии для ОЦК решетки β -твердых растворов титана и значений модуля упругости проводилась в ряде работ [61, 87; 90, 91], в которых была показана приемлемая корреляция расчетных значений модуля упругости с экспериментальными. Поэтому, исследования для оптимизации методов прогнозирования упругих свойств низкомолекулярных титановых сплавов продолжают и имеют хорошие перспективы для развития.

1.5 Постановка задачи исследования

Из проведенного анализа литературных источников установлено, что перспективными биоматериалами для использования в качестве имплантатов являются низкомолекулярные β -титановые сплавы на базе двойной системы Ti-Nb, благодаря высокой биосовместимости, низким значениям модуля упругости. Высокая коррозионная стойкость и способность к остеоинтеграции также говорят о перспективности данного класса сплавов для использования ортопедии. Однако, уровень прочностных характеристик, требуемый при использовании сплавов в качестве имплантатов, у Ti-Nb сплавов более низкий, по сравнению с применяемым

на практике ($\alpha+\beta$)-сплавом Ti-6Al-4V. Износостойкость β -титановых сплавов также не соответствуют необходимому уровню. Дополнительное легирование другими биосовместимыми элементами (Zr, Sn, Ta и др.) и проведение НТМО по схеме <закалка + холодная прокатка + старение> обеспечивает повышение уровня прочностных свойств без значительного повышения модуля упругости, но получаемая при этом износостойкость не дотягивает до уровня $\alpha+\beta$ -титановых сплавов, применяемых в ортопедии. Поэтому разработка оптимальных составов низко модульных β -титановых сплавов и режимов их НТМО остается актуальной и приоритетной задачей.

Прогнозирование упругих характеристик кристаллической решетки β -фазы титана с помощью расчетных методик (CALPHAD; первые принципы) позволяют ускорить процесс разработки новых составов. Полученные расчетные значения упругих модулей имеют достаточную неплохую корреляцию с экспериментальными значениями, что говорит о перспективности данного направления исследования. Однако, в настоящее время множество работ посвящено прогнозированию упругих свойств β -титановых сплавов в «условно» квазиизотропном состоянии [84-86], при этом влияния анизотропии изучено в меньшей степени. С другой стороны, в данных работах не рассматриваются, как интегрировать полученные расчетом данные для определения экспериментальных значений упругих модулей, и модуля упругости, в частности.

С связи с выше сказанным, **целью настоящей работы является:** предложить состав сплава для имплантатов и режим его обработки на основании изучения влияния легирования и НТМО на формирование упругих и механических свойств сплавов на основе β -твердого раствора титана с применением расчетов упругих характеристик. Были поставлены **следующие задачи:**

1) Изучить влияние легирования титановых сплавов на основе β -твердого раствора ниобием, цирконием и/или оловом/(оловом с танталом) на упругие характеристики; с применением метода расчета рассчитать упругие постоянные c_{ij} ОЦК решетки β -матрицы сплавов, определить их упругие модули в различных ориентациях и сопоставить с экспериментальными данными.

2) Рассмотреть влияние режимов НТМО на формирование структурно-фазового состава и комплекс упругих и прочностных свойств у исследуемых сплавов.

3) Применить полученные расчетные данные по упругим свойствам для определения значений упругих характеристик в ходе эксперимента на каждом этапе НТМО исследуемых сплавов.

4) Предложить режим НТМО рекомендуемого биосовместимого β -титанового сплава, обеспечивающий получение низко модульного состояния в сочетании с повышенным комплексом механических свойств.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Материал исследования

Материалами исследования служили горячекатаные в β -области прутки диаметром 20 мм из опытных сплавов титана на основе β -твердого раствора, полученных на ПАО «Корпорация ВСМПО-АВИСМА». Химический состав сплавов представлен в таблице 2.1

Таблица 2.1 Химический состав исследуемых сплавов в мас. % (в скобках – среднее содержание легирующих элементов – Nb, Zr, Sn, Ta - в ат. %)

Сплав (условное обозначение)	Ti	Nb	Zr	Sn	Ta	Fe	Ni	Cr
TN3Z	Осн.	39,4-39,5 (≈ 26)	4,89- 5,57 (≈ 3)	-	-	0,028- 0,03	0,027	0,012- 0,013
TN5Z	Осн.	39,5-39,6 (≈ 26)	7,06- 7,12 (≈ 5)	-	-	0,028- 0,035	0,031- 0,033	0,015
TN6Z	Осн.	38,8-39 (≈ 26)	8,73- 9,18 (≈ 6)	-	-	0,025- 0,043	0,024- 0,029	0,012- 0,013
TNZS	Осн.	39,2-39,6 (≈ 26)	5,32- 5,41 (≈ 3)	2,12-2,24 (≈ 1)	0,025- 0,034	0,025- 0,027	0,011- 0,012	0,012- 0,014
TNZST	Осн.	39,4-39,8 (≈ 26)	5,3-5,4 (≈ 3)	2,00-2,24 (≈ 1)	1,85-2,11 ($\approx 0,7$)	0,026- 0,042	0,025- 0,026	0,011

За основу взят двойной сплав Ti-26 ат. %Nb, который имеет самый низкий модуль упругости среди всех двойных титановых сплавов системы Ti-Nb в однофазном β -состоянии [30-35]. Исследуемые тройные сплавы дополнительно легировали цирконием (сплавы TN3Z; TN5Z; TN6Z) с целью увеличения прочностных характеристик и снижения либо сохранения величины модуля упругости. Также, была произведена замена 2 мас. % циркония у сплава TN5Z на 2 мас. % олова (сплав TNZS) и 4 мас. % Zr у сплава TN6Z на 4 мас. % <олово + тантал> (сплав TNZST) с целью изучения влияния комплексного легирования на формирование упругих и прочностных характеристик в многокомпонентных β -титановых сплавах. Для полученных сплавов по литературным данным произведен

расчет молибденового эквивалента, T_m и M_H . Результаты расчета представлены в таблице 2.2

Таблица 2.2 Данные по $[Mo]_{экв}$, T_m , M_H для исследуемых сплавов

Сплав	$[Mo]_{экв}^1$	$T_m, ^\circ C^2$	$T_m, ^\circ C$ [92]	$M_H, ^\circ C^3$	B_0^4	M_d^5	e/a^6	$\Delta r^7, \text{пм}$
TN3Z	14,64	543	534	-103	2,89	2,46	4,26	0,59
TN5Z	15,25	539	522	-165	2,89	2,47	4,26	0,87
TN6Z	15,61	535	517	-211	2,88	2,45	4,26	0,72
TNZS	15,31	543	-	-193	2,89	2,47	4,26	1
TNZST	15,86	542	-	-223	2,88	2,45	4,27	0,72

Примечание 1 рассчитан по формуле (1.6);

2 рассчитан по формуле (1.7);

3 рассчитан по на основании литературных данных [4, 54], которые были рассмотрены ранее

4 рассчитан по формуле (1.3)

5 рассчитан по формуле (1.4)

6 рассчитан по формуле (1.2)

7 рассчитан на основании работы [23], атомные радиусы элементов взяты из [49]

По полученным значениям молибденового эквивалента, рассчитанным по формуле (1.6) видно, что все исследуемые сплавы должны иметь в структуре после проведения закалки механически стабильный β -твердый раствор ($[Mo]_{экв} > \beta_d$). Наличие в структуре исследуемых сплавов после закалки только β -твердого раствора также согласуется с данными на величине температуры M_H , которая у всех сплавов лежит ниже нуля градусов по Цельсию. Рассчитанная по выражению (1.7) температура T_m имеет приемлемую корреляцию с экспериментально измеренными значениями на примере сплавов TN3Z; TN5Z; TN6Z [92].

Положение сплавов на диаграмме фазовой стабильности B_0 - M_d (рис. 2.1 а), исходя значений B_0 и M_d , рассчитанных по выражениям (1.3) и (1.4), также подтверждают наличие в них после закалки β -твердого раствора, а при проведении последующей холодной деформации для этих сплавов преимущественными механизмами деформации будет двойникование или образование мартенсита деформации. Но исходя из значений молибденового эквивалента, мартенсит деформации не будет образовываться в данных сплавах. При уточнении механизма деформации с помощью диаграммы $e/a / \Delta r$ (e/a рассчитывался по формуле (1.2); атомные радиусы элементов были взяты из таблицы 2.3) исследуемые сплавы при холодной деформации будут испытывать формоизменение по механизму

скольжения (кроме TN3Z) без реализации мартенситного превращения в ходе деформации.

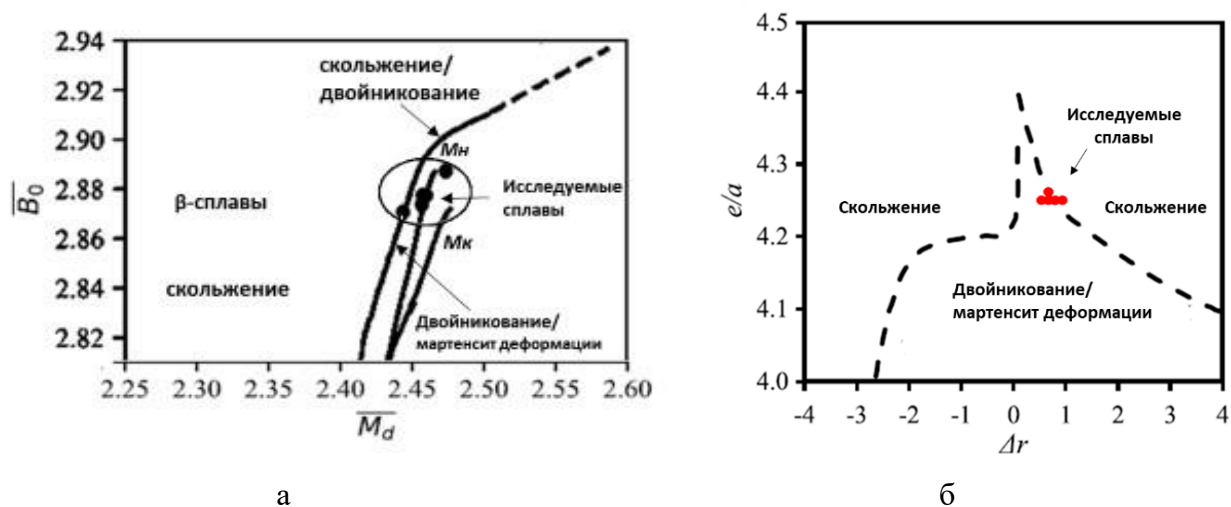


Рис. 2.1 Положение исследуемых сплавов (показаны точками) на участках диаграмм B_0 - M_d [22] (а) и e/a / Δr [23] (б)

Атомные радиусы легирующих элементов и титана в исследуемых сплавах представлены в табл. 2.3

Табл. 2.3 Рассчитанные атомные радиусы Ti, Nb, Zr, Sn, Ta в ОЦК - решетке

Элемент	Кристаллическая решетка при $T_{ком}$	Координационное число, n	$R(n)^*$, пм	$R(8)^{**}$, пм
Ti	ГПУ	12	146,15 [49]	142,2
Nb	ОЦК	8	142,9 [49]	142,9
Zr	ГПУ	12	160,25 [49]	155,9
Sn	Кубическая алмазная	4	140,5 [93]	155,3
Ta	ОЦК	8	143 [49]	143

Примечание: * указан металлический атомный радиус для координационного числа, соответствующий кристаллической решетке элемента при комнатной температуре;

** расчет атомных радиусов элементов для координационного числа $n=8$ производился следующим образом [94]: $R8 = 0,973 * R12$; $R8 = (0,973 * R4) / 0,88$

Реализованные в работе режимы НТМО по схеме <закалка + холодная прокатка + старение> представлены на рис. 2.2. Вначале, горячекатаные прутки подвергали закалке в воду из β -области с температуры нагрева 700 °С. Из закаленных прутков круглого сечения вырезали электроэрозионным способом плоскопараллельные образцы, которые на двухвалковом прокатном стане ДУО подвергали многопроходной прокатке при комнатной температуре с суммарной степенью деформации (ϵ) 85 и 90 %. Степень деформации выбрана исходя из

результатов работы [13, 63], в соответствии с которыми при степени деформации 50 % и выше в β -титановых сплавах образуется текстура прокатки с преобладанием низко модульной компоненты $\{001\}_\beta <110>_\beta$. Затем, для обеспечения дополнительного упрочнения холоднокатаные образцы старили при 400 °С в течение 4, 16 и 64 ч. Температура старения была выбрана на основании данных приведенных в работе [14] для сплава Ti-29Nb-13Ta-4,7Zr; молибденовый эквивалент ($[Mo]_{эkv} = 14,27$) которого приближен к значениям исследуемых сплавов.

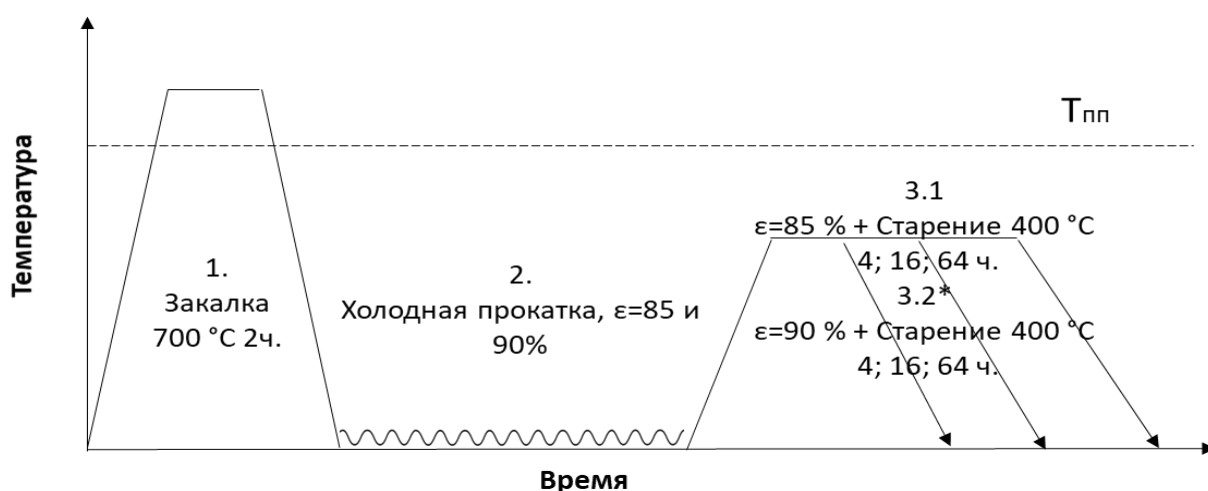


Рис. 2.2 Схема обработки НТМО. * данный этап проводился только для сплавов TN3Z; TNZS; TNZST

2.2 Методики исследования

Для анализа состояний исследуемых сплавов (исходное горячекатаное, закаленное, холоднокатаное и состаренное) были использованы следующие методики:

Подготовка образцов

Образцы для исследований вырезались электроэрозионным способом на установке Ecosut. Далее образцы заливали в синтетическую смолу, которую полимеризовали с использованием прибора CitoPress-20 и подвергали механическому шлифованию на станке 550/560 SAPHIR, либо LaboPol-5 на

шлифовальной бумаге с дисперсностью x240; x500. После шлифовки образцы подвергались полировке с использованием коллоидного кремния на станке 550/560 SAPHIR. Далее образцы подвергались травлению в растворе HF – HNO₃ – H₂O в соотношениях: 10:20:60 и 15:10:75.

Микроструктурный анализ. Структура образцов в горячекатаном и закаленном состоянии исследовались методом оптической микроскопии на микроскопе Olimpus GX51. Размер зерна оценивался методом секущих с использованием специализированной программы SIAMS 700. Методом растровой электронной микроскопии (РЭМ), выполненной на микроскопе Zeiss CrossBeam Auriga исследовалась структура сплавов в холоднокатаном и состаренном состоянии с плоскости прокатки (НН) и в поперечном сечении (НП). Дополнительно исследовалась текстура после холодной прокатки с использованием приставки EBSD ((Electron Back Scatter Difrraction – дифракции обратно рассеянных электронов) Nordlys HKL Channel 5 к растровому электронному микроскопу.

Рентгеноструктурный фазовый анализ (РСФА)

Фазовый состав сплава определяли методом рентгеноструктурного фазового анализа (РСФА) с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance с детектором LynxEye в излучении меди Cu_α в интервале углов $2\theta = 30 \dots 120^\circ$, при напряжении $U = 40$ кV и силе тока $I = 40$ mA. Съемка проводилась с поперечного сечения прутка в горячекатаном и в закаленном состоянии. Холоднокатаное и состаренное состояние исследуемого сплава снимали с плоскости прокатки (НН) и в направлении прокатки (НП).

Анализ дифрактограмм производился с использованием программ EVA и Topas.

Межплоскостные расстояния и углы отражения для β-фазы титана представлены в работе [95].

Вклады размера зерна и микронапряжений в уширение линий *HKL* β-фазы титана после закалки и последующей холодной прокатки определяли методом Вильямсона-Холла [96]:

$$\frac{\cos\theta * 2\Delta\theta}{\lambda} = \frac{0,9}{D} + 2\varepsilon \frac{2\sin\theta}{\lambda}; \quad (2.1)$$

где: $\Delta K = \frac{\cos\theta * 2\Delta\theta}{\lambda}$; $K = \frac{2\sin\theta}{\lambda}$; D – средний размер ОКР, нм; ε – относительное искажение кристаллической решетки; λ – длина волны излучения (0,5406 нм).

С помощью метода Вильямсона-Холла, исходя из размера ОКР был оценен средний размер выделений вторых фаз, образующихся при старении холоднокатаных образцов.

Плотность дислокаций (ρ_d) оценивалась по формуле [97]:

$$\rho_d = \frac{2\sqrt{3}\varepsilon}{(D * b)} \quad (2.2)$$

где, ε – относительное искажение кристаллической решетки; D – средний размер ОКР, нм; b – вектор Бюргерса, нм (для ОЦК решетки $\sqrt{3}/2 * a_\beta$ [98]).

Метод Вильямсона-Холла в данной работе был применен для исследуемых сплавов в холоднокатаном и в состаренном состоянии.

Метод микроиндентирования

Модуль упругости и микротвердость по Виккерсу сплава определяли методом микроиндентирования по методике Оливера и Фарра [99] на приборе CSM Instruments индентором Виккерса при нагрузке 9Н. Приведенный модуль упругости рассчитан (E_r) по формуле [99]:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A}} \quad (2.3)$$

где A – площадь проекции отпечатка, S – жесткость контакта.

С помощью E_r рассчитано значение модуля упругости (E_{IT}) образца до его взаимодействия с индентором [99]:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E_{IT}} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad (2.4)$$

где ν – коэффициент Пуассона образца (для чистого титана – 0,32 [38]); E_i , ν_i – модуль упругости и коэффициент Пуассона индентора (1141 ГПа и 0,07 соответственно).

По полученным данным микроиндентирования была произведена предварительная оценка износостойкости исследуемого сплава/поверхности с помощью параметров H_i/E_r и H_i^3/E_r^2 [100]. Данные параметры отображают поведение поверхности при постоянном контакте. H/E характеризует способность поверхности сопротивляться упругим деформациям до разрушения, а H^3/E^2 – сопротивляться к пластической деформации при нагруженном контакте. В качестве материала для сравнения использовался широко используемый в биомедицине титановый сплав Ti-6Al-4V, имеющий следующие параметры износостойкости - $H_{Ti}/E_r \approx 0,04$; $H_{Ti}^3/E_r^2 \approx 0,0089$ ГПа [101].

Испытания на растяжение проводились на разрывной машине Instron 3382 со скоростью перемещения захвата 0,5 мм/мин для холоднокатаных и состаренных сплавов. Длина и ширина рабочей части плоских образцов – 58 и 5 мм соответственно. Расчет параметров по кривым «напряжение-деформация» производился согласно ГОСТ 1497-84 (ИСО 6892-84) «Металлы. Методы испытание на растяжение».

2.3 Расчет упругих характеристик

Расчет упругих постоянных c_{ij} для исследуемых сплавов проводился по формуле, предложенной в работе [86]:

$$c_{ij}(x) = \sum x_a c_{ij}(a) + \sum x_a x_b (L_0 + L_1(x_a - x_b)) \quad (2.5)$$

где первая часть суммируется для всех элементов в многокомпонентном сплаве, а x_a и $c_{ij}(a)$ представляют собой мольную долю элемента a и упругие константы элемента a . Вторая часть суммируется для всех бинарных систем в многокомпонентном сплаве с x_b , являющейся мольной долей элемента b и L_0 и L_1 , являющимися параметрами бинарного взаимодействия. Третий член в уравнении

суммирует все тройные системы $a-b-c$ в многокомпонентном сплаве с x_c , являющейся мольной долей третьего элемента c в системе, и L_2 параметром тройного взаимодействия.

В таблицах 2.4 и 2.5 приведены используемые в расчетах упругие константы кубической решетки для чистых элементов (Ti, Nb, Zr, Ta, Sn), полученные из первых принципов в работе [86], а также параметры взаимодействия L_0 , L_1 и L_2 для двойных и тройных систем.

Таблица 2.4 Значения упругих констант c_{ij} для кубической решетки чистых элементов [86]

Элемент	c_{11} , ГПа	c_{12} , ГПа	c_{44} , ГПа
Ti*	93	115	41
Nb	245	144	27
Ta	278	164	81
Zr*	86	91	32
Sn*	50	52	29

Примечание: *ОЦК решетки для данных элементов при комнатной температуре не существуют, поэтому для расчета было произведено моделирование для получения c_{ij} кубической сингонии

Таблица 2.5 Значения параметров взаимодействия L_0 , L_1 и L_2 для двойных и тройных систем на основе титана [86]

Система	L_i	c_{11}	c_{12}	c_{44}
Ti-Nb	L_0	40,46	-32,39	-41,54
	L_1	0	0	-41,95
Ti-Ta	L_0	83,65	38,05	-51,96
	L_1	-67,76	0	0
Ti-Zr	L_0	246,97	-110,53	70,06
	L_1	-135,95	78	0
Ti-Sn	L_0	119,46	15,9	59,79
	L_1	0	-146,8	-94,38
Ti-Nb-Zr	L_2	-220,35	72,1	-55,29
Ti-Nb-Sn	L_2	-41,52	25,52	67,85
Ti-Nb-Ta	L_2	-93,77	-15,8	4,25

В расчете не учитывали влияние бинарных систем, в которых отсутствует титан, и тройных систем, в которых одновременно отсутствует титан и ниобий, предполагая их незначительное влияние на изменения упругих постоянных ОЦК решетки титана.

Исходно расчет упругих констант сплавов проводили для температуры 0 К. Для учета «нормальных» условий (~300 К) для исследуемых сплавов в окончательном расчете использованы «температурные» поправки c_{ij} :

$$c_{11(300\text{К})} = 1,022 * c_{11(0\text{К})} \quad (2.6)$$

$$c_{12(300\text{К})} = 0,988 * c_{12(0\text{К})} \quad (2.7)$$

$$c_{44(300\text{К})} = 0,984 * c_{44(0\text{К})} \quad (2.8)$$

Величина поправочных коэффициентов выбрана, исходя из проведенного в работах [102, 103] анализа влияния температуры на c_{ij} ОЦК решетки сплава Ti-25 (ат. %) Nb [102] и титановых сплавов системы Ti-Nb-Zr-Ta [103] на основе β -твердого раствора. Изменение упругих констант связано с наличием в интервале температур 0-300 К начала мартенситного превращения M_H , что приводит к размягчению ОЦК решетки титана и изменению упругих модулей при «нормальных» условиях, относительно расчетов при 0 К.

Механическая стабильность ОЦК решеток исследуемых сплавов оценивалась по критерию Борна для кубических кристаллов исходя из полученных по уравнения (2.7) значений c_{ij} [104]: $c_{11}-c_{12} > 0$; $c_{11}+2c_{12} > 0$; $c_{44} > 0$.

Из данных c_{ij} при «нормальных условиях» упругие модули E , B , G и ν для моно-/поликристаллов оценивались по приближению Фойгта-Рейсса-Хилла (формулы (1.9) - (1.12)). Значения рассчитанных упругих модулей по Фойгту являются верхней границей для монокристалла/поликристалла (для коэффициента Пуассона нижняя граница соответственно), по Рейсу – нижней границей (верхней для ν соответственно). По Хиллу это среднее значение, которое наиболее близко к реальным значениям упругих свойств для монокристаллов и поликристаллов [84].

Данный метод расчета был выбран как наиболее перспективный исходя из достаточно хорошей получаемой корреляции между расчетными значениями упругих модулей с экспериментальными значениями [86]. В таблице 2.6 представлены сопоставления расчетных и экспериментальных значений модуля упругости E для биосовместимых сплавов двойных и тройных систем. Разница

между расчетными и экспериментальными значениями модуля упругости между данными сплавами составляет 2–5 %. Однако, как было показано в работе [86], расчет упругих модулей более сложных систем (например, система Ti-Nb-Zr-Ta) показал более высокую разницу значений модуля упругости с экспериментальными данными (6–10 %). Данная разница может быть связана, как и с определенной погрешностью в расчетах, так и погрешностью при экспериментальном определении модуля упругости [86].

Табл. 2.6 Расчетные значения упругих модулей ОЦК решеток β -твердого раствора (с учетом температурной поправки (2.8–2.10)) низкомодульных титановых сплавов, рассчитанные по приближению Фойгта-Рейсса-Хилла, и экспериментально определенные значения модуля упругости из различных источников

Сплав (ат. %)	B , ГПа	G_V , ГПа	G_R , ГПа	G_H , ГПа	ν_H	E_H , ГПа	$E_{\text{эксп}}$, ГПа
Ti-25Nb	124	21	19	20	0.425	56	58 [31]
Ti-30Nb	127	21.5	21	21	0.42	60	61 [105]
Ti22Nb2Zr	121	22	19	20	0,42	58	61±2 [45]
Ti24Nb6,7Zr	122	24	22	23	0,41	64	60±2 [45]
Ti24Nb10Zr	122	26	24	25	0,41	69	64±3 [45]
Ti20Nb6Zr	120	23	19,5	21	0,415	61	60 [44]
Ti24Nb2Zr	123	21,5	19	20,5	0,42	58	62 [44]
Ti19Nb3Sn	117	21	17	19	0,42	54	53 [11]
Ti22Nb2Sn	120	21	18	20	0,42	56	55 [46]
Ti23Nb3Sn	120	21,5	19,5	20,5	0,42	58	58 [46]
Ti23Nb4Sn	120	22	20	21	0,42	59	61 [46]
Ti30Nb1Sn	126	22	21	21,5	0,42	61	65 [48]
Ti30,6Nb2Sn	126	22	22	22	0,42	63	70 [48]
Ti26Nb1Sn	124	21	20	20,5	0,42	58	55 [48]
Ti26Nb2Sn	123	21,5	20	21	0,42	59	58 [48]
Ti27Nb3Sn	123	22	21	21,6	0,41	61	64 [48]
Ti16Nb5Sn	114	21	16	19	0,42	54	54 [47]
Ti20Nb5Sn	117	22	19	20,5	0,42	57	54 [47]

Для количественной оценки анизотропии упругих свойств в кубических решетках исследуемых титановых сплавов использовали фактор анизотропии по Зенеру (A) [106]:

$$A = \frac{2c_{44}}{c_{11} - c_{12}} \quad (2.9)$$

При $A > 1$ кристаллическая решетка является анизотропной [104]. Расчет модуля упругости по главным осевым направлениям ОЦК решетки ($\langle 001 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$) производился по формулам [107]:

$$E_{001} = 1/s_{11}; E_{110} = 1/(s_{11} - 0,5\Delta); E_{111} = 1/(s_{11} - 0,67\Delta) \quad (2.10)$$

где s_{11} , s_{12} , s_{44} -коэффициенты податливости ОЦК решетки (определялись с помощью величин c_{ij} из [107]); $\Delta = s_{11} - s_{12} - 0,5 * s_{44}$ – фактор анизотропии.

Для других направлений $\langle uvw \rangle$ ОЦК решетки β -титана модуль упругости рассчитывались по формуле [61]:

$$1/E_{\langle uvw \rangle} = S_{11} - 2\Delta \Gamma_{\langle uvw \rangle} \quad (2.11)$$

где s_{11} -параметр соответствия решетки; Δ -фактор анизотропии; $\Gamma_{\langle uvw \rangle}$ - функция ориентации, которая связана ориентацией кристалла ($\Gamma_{\langle uvw \rangle} = l^2 m^2 + m^2 n^2 + n^2 l^2$; где l, m, n - направляющие косинусы между направлением $\langle uvw \rangle$ и $[100]$, $[010]$ и $[001]$ соответственно).

Для расчета коэффициента Пуассона анизотропного кубического кристалла использовались выражения [107, 109]:

$$\nu_{001} = -\frac{s_{12}}{s_{11}}; \nu_{110} = -\frac{2s_{12} + 0,5\Delta}{2(s_{11} - 0,5\Delta)}; \nu_{111} = -\frac{3s_{12} + \Delta}{3s_{11} - 2\Delta} \quad (2.12)$$

В работе полученные расчетные данные упругих модулей использовали для экспериментального определения модуля упругости микроиндентированием по методике Оливера и Фарра. В качестве входного параметра для измерения модуля упругости (формула (2.4)) использовались значения коэффициента Пуассона, рассчитанные по формулам (2.12). Полученные значения E_{IT} методом Оливера и Фарра сравнивались с расчётными значениями.

Объемный модуль упругости с учетом анизотропии ОЦК решетки определялся по полученным данным E_{hkl} и ν_{hkl} [27]:

$$B_{hkl} = \frac{E_{hkl}}{3(1 - 2\nu_{hkl})} \quad (2.13)$$

Для расчета модуля сдвига (G) анизотропного кубического кристалла по основным направлениям использовались выражения [110]:

$$G_{001} = c_{44}; G_{110} = c'; G_{111} = \frac{3c_{44}(c_{11} - c_{12})}{c_{11} - c_{12} + 4c_{44}} \quad (2.14)$$

С помощью рассчитанных по формулам (2.10); (2.11) значений модуля упругости в различных направлениях кристаллической решетки β -фазы титана более точно определяли плотность дислокаций и размер ячеек по методу Вильямсона-Холла с учетом анизотропии упругих свойств [96]:

$$\Delta K = \frac{0,9}{D} + \frac{\sigma}{E_{hkl}} K \quad (2.15)$$

где σ – изотропное упругое напряжение, E_{hkl} – модуль упругости вдоль нормали плоскости (hkl)

ГЛАВА 3 ВЛИЯНИЕ ЗАКАЛКИ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИОСОВМЕСТИМЫХ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ НА БАЗЕ СИСТЕМЫ Ti-Nb-Zr (ДАННЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТА И РАСЧЕТА)

Закалка является первым этапом в НТМО биосовместимых β -титановых сплавов, основной задачей которой является фиксация однофазного β -состояния [1]. Легирование биосовместимыми элементами (Nb, Zr, Ta, Sn и др.) этих сплавов позволяют снизить модуль упругости до уровня значений, приближенных к значению модуля упругости кортикальной кости [1, 9]. Для оценки упругих характеристик β -твердого раствора титановых сплавов используют расчетные методики [86]. Предложенный в работе [86] метод расчета показал достаточно неплохие результаты по прогнозированию упругих свойств биосовместимых титановых сплавов двойных и тройных систем: Ti-Nb; Ti-Nb-Zr; Ti-Nb-Sn (см. табл. 2.5; глава 2). Исходя из этого данный метод был использован для оценки упругих характеристик исследуемых сплавов.

При определении модуля упругости микроиндентированием по методу Оливера и Фарра входным параметром является коэффициент Пуассона (ν). В различных работах используют разные значения ν , что свидетельствует об отсутствии ясности того какое значение ν следует применять при измерении для конкретного титанового сплава на основе β -твердого раствора. Так в работе [111] для сплава Ti-26 ат. % Nb использовали значение для чистого титана (0,32). В работе [112] приведено некоторое среднее значение ν , исходя из данных других работ по сплавам близких составов. В ряде случаев [113, 114] указывают коэффициент Пуассона без каких-либо комментариев. Hermann [105] и др. экспериментально определили упругие постоянные для монокристалла Ti-30 ат. % Nb. Коэффициент Пуассона составил 0,41; что выше значения для чистого титана (0,32), использованного в ряде работ. Panigrahi и др. [90] использовали ν из работы [105] для микроиндентирования сплава Ti-30 ат. % Nb и была установлена схожесть полученных значений модуля упругости с экспериментальными данными из

работы [105]. Отсюда следует, что при определении модуля упругости методом индентирования очень важно знать реальную величину коэффициента Пуассона, в частности, у биосовместимых сплавов на основе титана в стабильном и метастабильном состоянии.

Исходя из вышесказанного в данной главе рассмотрено влияние закалки на структурно-фазное состояние, дюрометрические и упругие характеристики биосовместимых титановых сплавов системы Ti-Nb-Zr(-Sn; Ta). Помимо этого, проведен расчет упругих характеристик исследуемых сплавов по (смотри раздел 2.3). Полученные расчетные значения упругих свойств (модуль упругости и коэффициент Пуассона) использовались для более точного определения экспериментальных значений модуля упругости по методу Оливера и Фарра при микроиндентировании.

3.1 Влияние закалки на структурно-фазовое состояние и дюрометрические характеристики горячекатаных биосовместимых титановых сплавов

На рисунке 3.1 представлены дифрактограммы исследуемых сплавов в исходном горячекатаном состоянии. Анализ дифрактограмм показал, что для всех сплавов характерно наличие в структуре только метастабильного β -твердого раствора, который, исходя из относительной интенсивности линий на дифрактограммах, в сплавах имеет аксиальную текстуру $\langle 110 \rangle_{\beta}$ вдоль направления прокатки. Такого рода текстуру в горячекатаных прутках из β -титановых сплавов фиксировали и ранее [115].

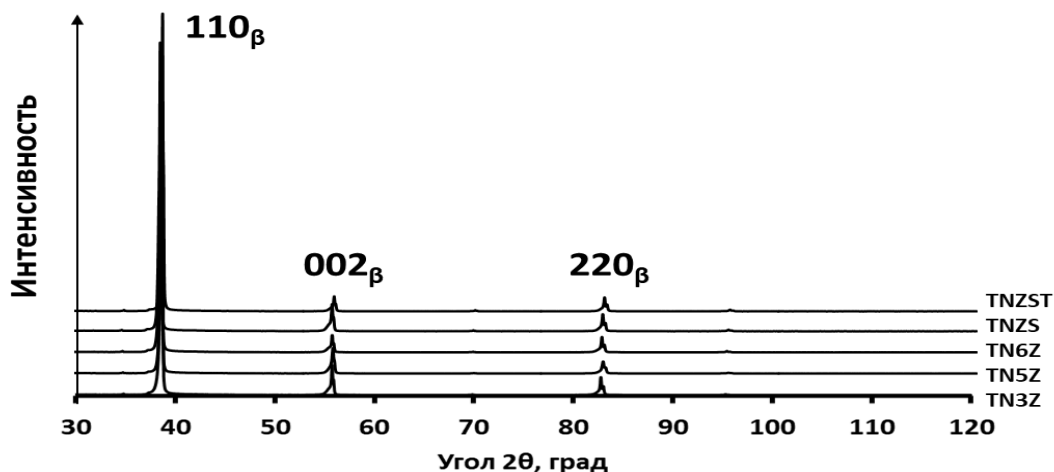


Рис. 3.1 Дифрактограммы горячекатаных сплавов, снятые с поперечного сечения

В микроструктуре горячекатаных прутков исследуемых сплавов, снятой с поперечного сечения, наблюдаются крупные деформированные β -зерна с окаймляющими их областями рекристаллизованных мелких зерен (рис. 3.2). Соотношение доли деформируемых и рекристаллизованных β - зерен в структуре от сплава к сплаву может несколько отличаться, но эта разница не очень существенна. Наблюдается некоторое отличие в полноте протекания процессов рекристаллизации в центре и с края прутков исследуемых сплавов. В центре прутков рекристаллизация протекает менее активно, наблюдаются более крупные деформированные β -зерна, по сравнению со структурой с края прутков, где фиксируется больше новых рекристаллизованных β -зерен. Возможной причиной наблюдаемых различий является подстуживание прутков с поверхности в ходе горячей деформации. Это приводит к снижению скорости развития процессов динамической рекристаллизации в ходе проведения горячей прокатки, что приводит к большему наклепу приповерхностных зон и стимулирует более активное протекание процессов первичной рекристаллизации в этих зонах в ходе охлаждения с температур горячей прокатки, фиксируемое на рис. 3.2.

Закалка из β -области, обеспечивает сохранение в структуре сплавов только β -фазы и аксиальной текстуры $\langle 110 \rangle_{\beta}$ (рис. 3.3 а) как в горячекатаном состоянии.

Центр

Край

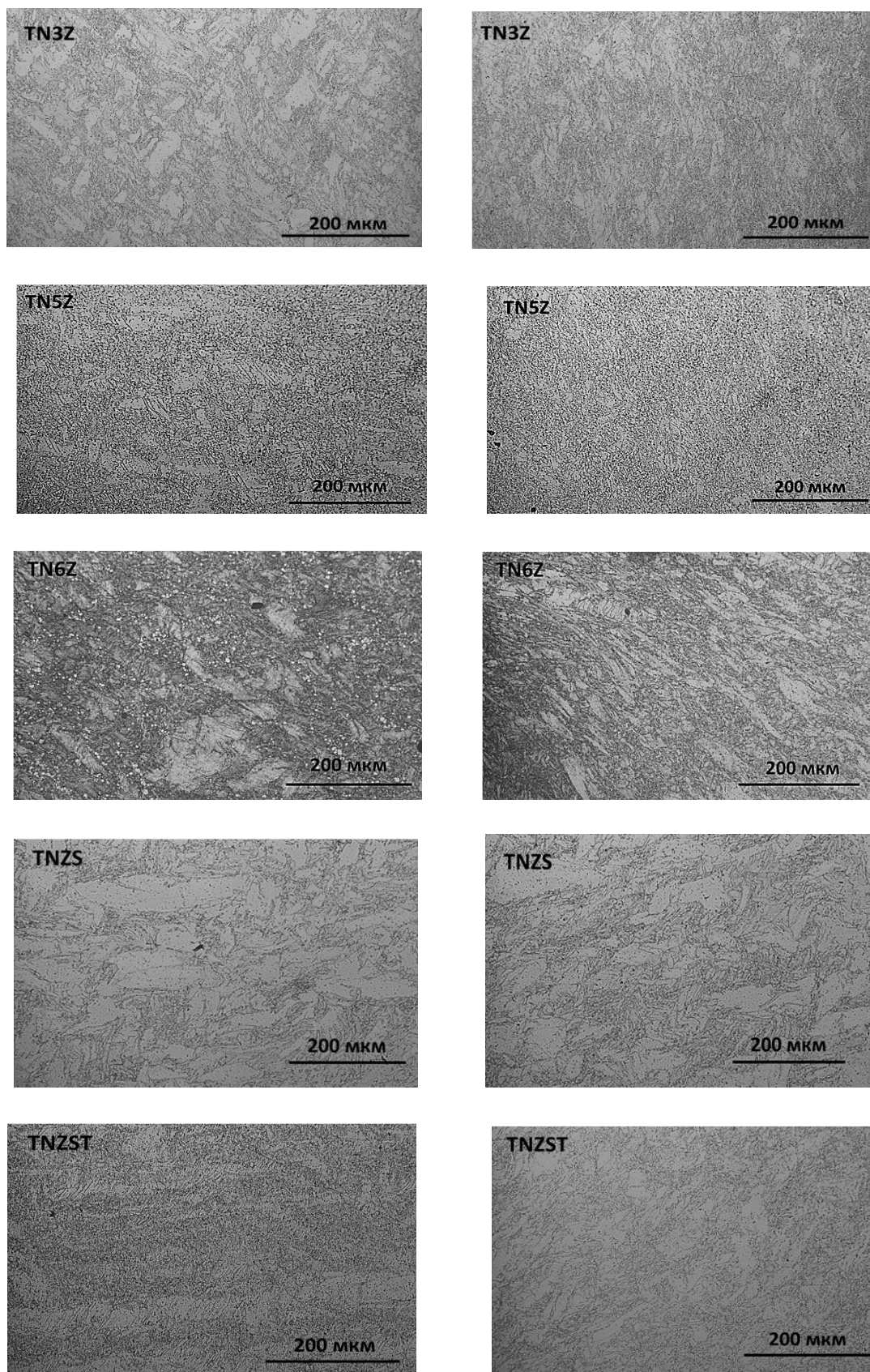
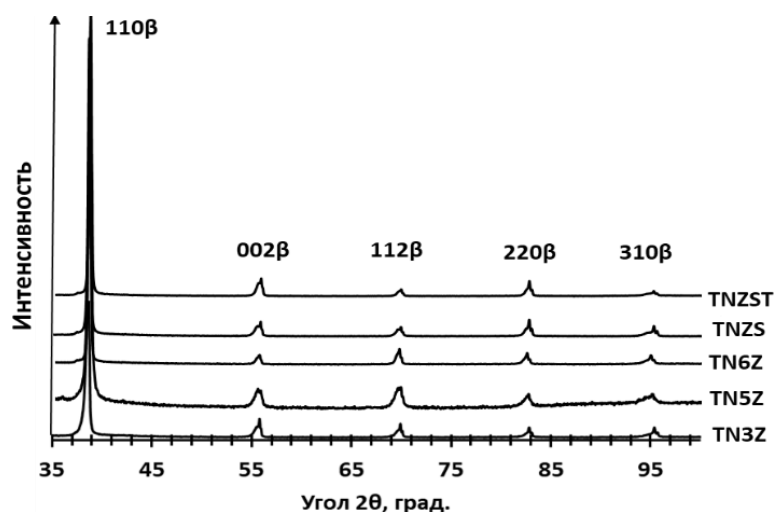
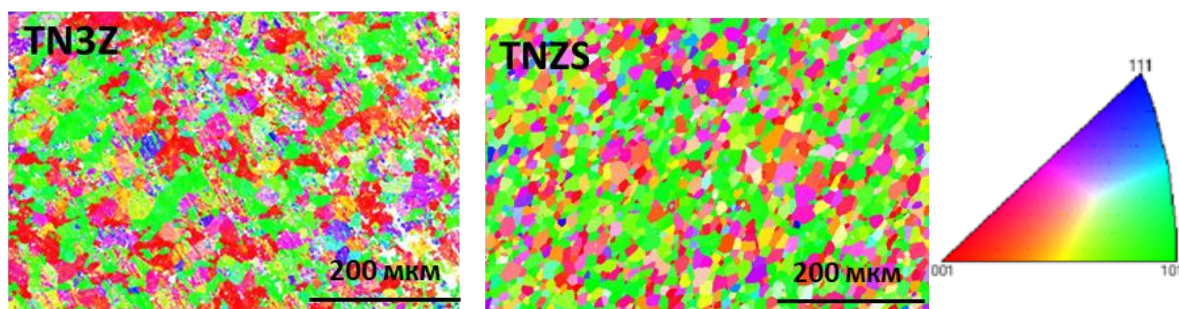


Рис. 3.2 Структура горячекатаных сплавов TN3Z; TNZS и TN5Z, снятые с края и с центра поперечного сечения прутков

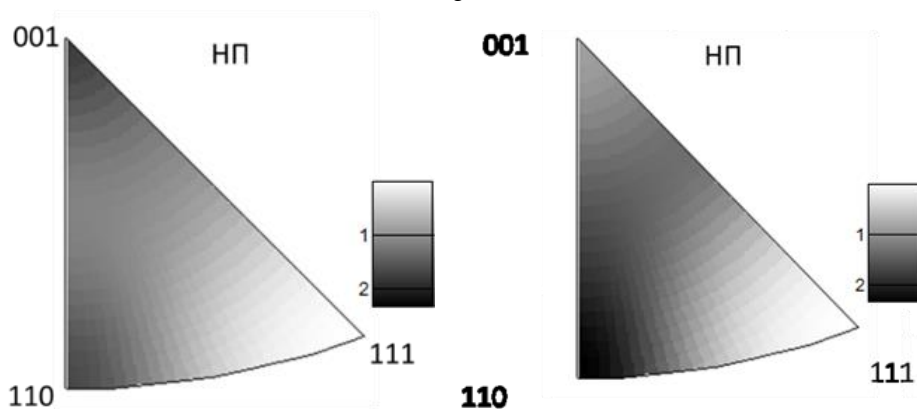
Текстура после закалки менее ярко выражена. Это следует как из появления на дифрактограммах более интенсивных линий типа 112, 310 (рис. 3.3а), так и данных ориентационной микроскопии (приведены на примере сплавов TN3Z и TNZS (рис. 3.3 б,в)) из которых видно, что интенсивность ориентировки $\langle 110 \rangle$ в НП относительно невелика.



а



б



в

Рис. 3.3 Дифрактограммы закаленных сплавов (а), ориентационная микроскопия (б) и обратные полюсные фигуры (ОПФ) (в) закаленных сплавов TN3Z, TNZS, съемка с поперечного сечения

Анализ изменения периодов решетки β -твердого раствора (a_β) в закаленных сплавах с разным содержанием циркония TN3Z; TN5Z; TN6Z (рис. 3.4) показал, что период a_β возрастает с увеличением содержания циркония в тройных сплавах, и минимальный период решетки сплава TN3Z ($0,3291 \pm 0,0004$ нм) больше, чем рассчитанный для ОЦК решетки чистого титана при комнатной температуре – $0,3282$ нм [116]. Увеличение периода решетки β -фазы в сплавах, по нашему мнению, связано с тем, что в ОЦК-решетке атомный радиус циркония больше, чем атомный радиус титана и ниобия (табл. 2.3). Частичная замена циркония у сплава TN5Z на 1 ат. % Sn (сплав TNZS с близким значением молибденового эквивалента – 15,31) практически не влияет на период решетки a_β ($0,3296 \pm 0,0002$ нм), вероятно, из-за близости атомных радиусов циркония и олова [49]. С другой стороны, частичная замена циркония в сплаве TN6Z на 1 ат. % Sn и 0,7 ат. % Ta (сплав TNZST) приводит к снижению периода решетки β -твердого раствора ($0,3294 \pm 0,0009$ нм), что можно связать меньшим атомным радиусом тантала (табл. 2.3) по сравнению с атомным радиусом циркония.

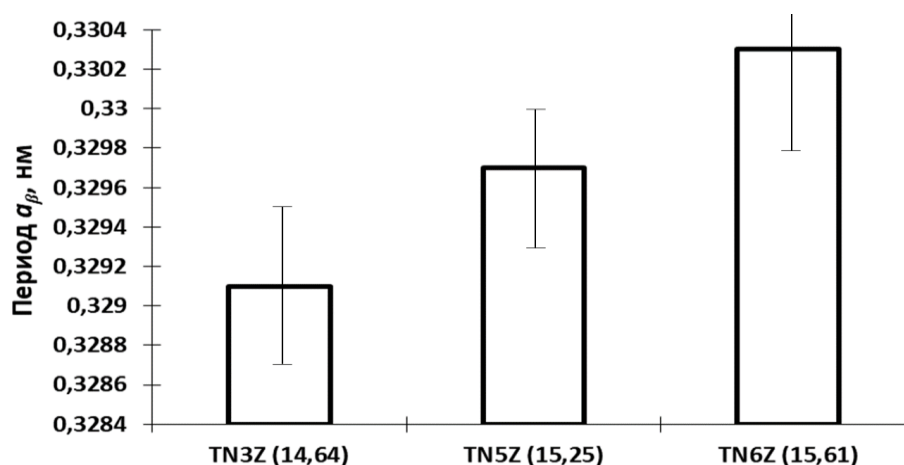


Рис. 3.4 Влияние содержания циркония на период решетки β -твердого раствора закаленных сплавов TN3Z; TN5Z; TN6Z (в скобках указан $[Mo]_{экв}$)

Закалка из β -области приводит к формированию в сплавах относительно однородной рекристаллизованной структуры с полиэдрическими β -зернами (рис. 3.5).

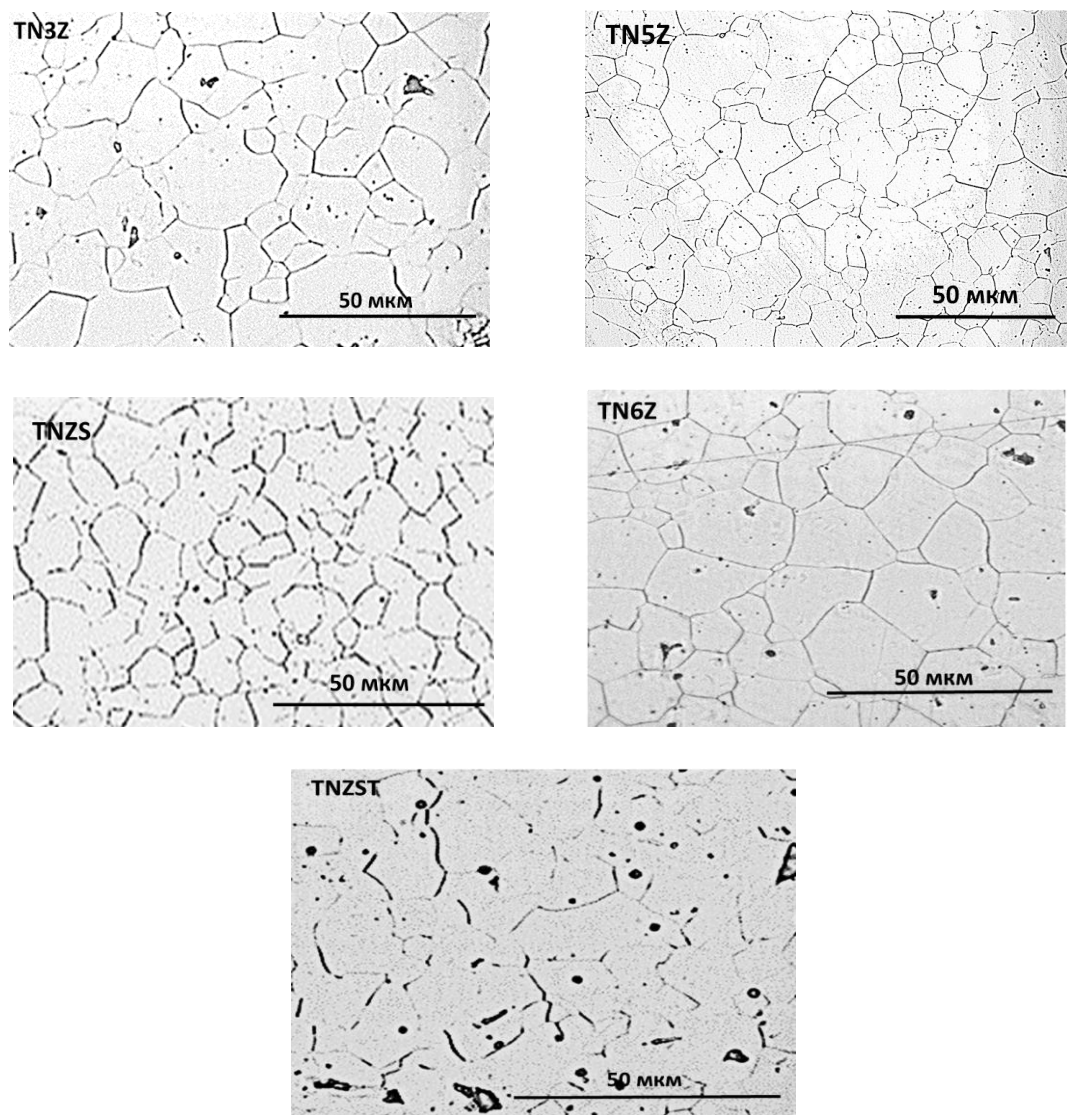


Рис. 3.5 Структура закаленных прутков; съемка с поперечного сечения

Средний размер зерна в сплавах в пределах ошибки в центре и с края прутка оказывается сопоставим (табл. 3.1).

Таблица 3.1 Средние размеры β -зерен исследуемых сплавов после закалки с края и с центра поперечного сечения прутка

Сплав	Размер зерна (край), мкм	Размер зерна (центр), мкм
TN3Z	10 ± 1	10 ± 1
TN5Z	19 ± 3	13 ± 2
TN6Z	$14,5 \pm 2$	$16,3 \pm 2$
TNZS	$10,3 \pm 1$	$10,8 \pm 1$
TNZST	9 ± 1	$8,5 \pm 2$

При этом с увеличением содержания циркония в тройных сплавах от TN3Z к TN6Z средний размер зерна имеет тенденцию к увеличению, а комплексное

легирование сплавов вместо одного Zr добавками Zr+Sn (сплавы TN5Z и TNZS) и Zr+Sn+Ta (TN6Z и TNZST) способствует формированию более мелкого рекристаллизованного зерна (табл. 3.1). По нашему мнению, это связано с тем, что в тройных сплавах увеличение содержания циркония, имеющего максимальный атомный радиус, может способствовать ускорению диффузионной подвижности атомов титана и ниобия и соответственно обеспечить более высокую скорость роста рекристаллизованных зерен. В отличие от этого при увеличении содержания компонентов в сплаве с 3-х до 4-х и 5-ти ат. %, за счет введения элементов с более высоким атомным номером (Sn, Ta) по сравнению с цирконием, наоборот способствует замедлению процессов диффузии в сплавах, обеспечивая тем самым формирование более мелкозернистой зеренной структуры.

Значения микротвердости горячекатаных и закаленных прутков исследуемых сплавов, измеренные микроиндентированием представлены в таблице 3.2. Микротвердость после горячей прокатки у всех сплавов лежит в интервале значений 215...225 HV вне зависимости от направления измерения. Закалка способствует снижению значений микротвердости до уровня значений 200...206 HV, также вне зависимости от направления. Это объясняется формированием после закалки рекристаллизованной структуры, которая, в отличие от деформированной структуры, как известно, имеет пониженную плотность дефектов кристаллического строения, что и приводит к снижению микротвердости сплавов, отмеченного ранее и у других сплавов [55].

Табл. 3.2 Микротвердость горячекатаных и закаленных сплавов

Сплав	HV_{HP}/HV_{HK}	
	Горячая прокатка	Закалка
TN3Z	220±5/225±5	201±6/198±8
TN5Z	213±7/219±6	200±7/196±6
TN6Z	220±5/215±5	200±6/201±5
TNZS	222±6/219±4	206±6/201±8
TNZST	225±5/220±7	201±5/206±6

Таким образом, в горячекатаном состоянии исследуемые сплавы имели однофазное β -состояние с частично рекристаллизованной структурой, аксиальной текстурой $\langle 110 \rangle_{\beta}$ и микротвердостью на уровне 215...225 HV. Закалка сплавов из

β -области способствовала сохранению однофазного β -состояния, некоторому ослаблению аксиальной текстуры $\langle 110 \rangle_\beta$, и формированию полностью рекристаллизованной структуры, обеспечившей снижение микротвердости до 200...206 HV.

3.2 Формирование упругих свойств в закаленных биосовместимых титановых сплавах: расчет и эксперимент

Модуль упругости горячекатаных и закаленных сплавов, измеренные микроиндентированием с использованием характерной для чистого титана величины коэффициента Пуассона 0,32 представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 Модуль упругости (E_{IT}) и микротвердость горячекатаных и закаленных сплавов, с входным параметром коэффициента Пуассона $\nu = 0,32$ при микроиндентировании

Сплав	E_{HT}/E_{HH} , ГПа	
	Горячая прокатка	Закалка
TN3Z	63,5±1,5/63±1	65±1/64±1,5
TN5Z	65±1/65±2	67±2/65±1
TN6Z	66±1/67±1,5	70±1/69±1,5
TNZS	65±2/66±2	67±1,5/70±2
TNZST	67±1,5/65±1	71±2/70±1

Значения модуля упругости (E_{IT}) для всех сплавов в обоих состояниях лежат в интервале 63...71 ГПа. Минимальный модуль упругости (63 ГПа в горячекатаном и 65 ГПа в закаленном состоянии) зафиксирован у сплава TN3Z, наименее легированного среди исследуемых ($[Mo]_{экр} = 14,64$). Разница модуля упругости в поперечном и продольном сечении составила от 1 до 3 ГПа (в пределах ошибки) для всех сплавов, что позволяет утверждать, что у β -твердого раствора исследуемых сплавов в данных состояниях отсутствует явная анизотропия упругих свойств. Исходя из этого, в данном случае можно использовать рассчитанные с помощью приближения Фойгта-Рейсса-Хилла [84] значения коэффициента Пуассона (формула 1.9) в качестве входного значения для микроиндентирования по методу Оливера и Фарра при определении модуля упругости E_{IT} по формуле (2.4).

На рис. 3.6 представлены рассчитанные значения упругих констант c_{ij} для исследуемых сплавов в β -состоянии с ОЦК-решеткой с учетом температурной поправки на 300 К (формулы 2.5–2.8). Для сравнения произведен также расчет упругих постоянных для двойного сплава Ti-26Nb, который был взят за основу при разработке составов исследуемых сплавов.

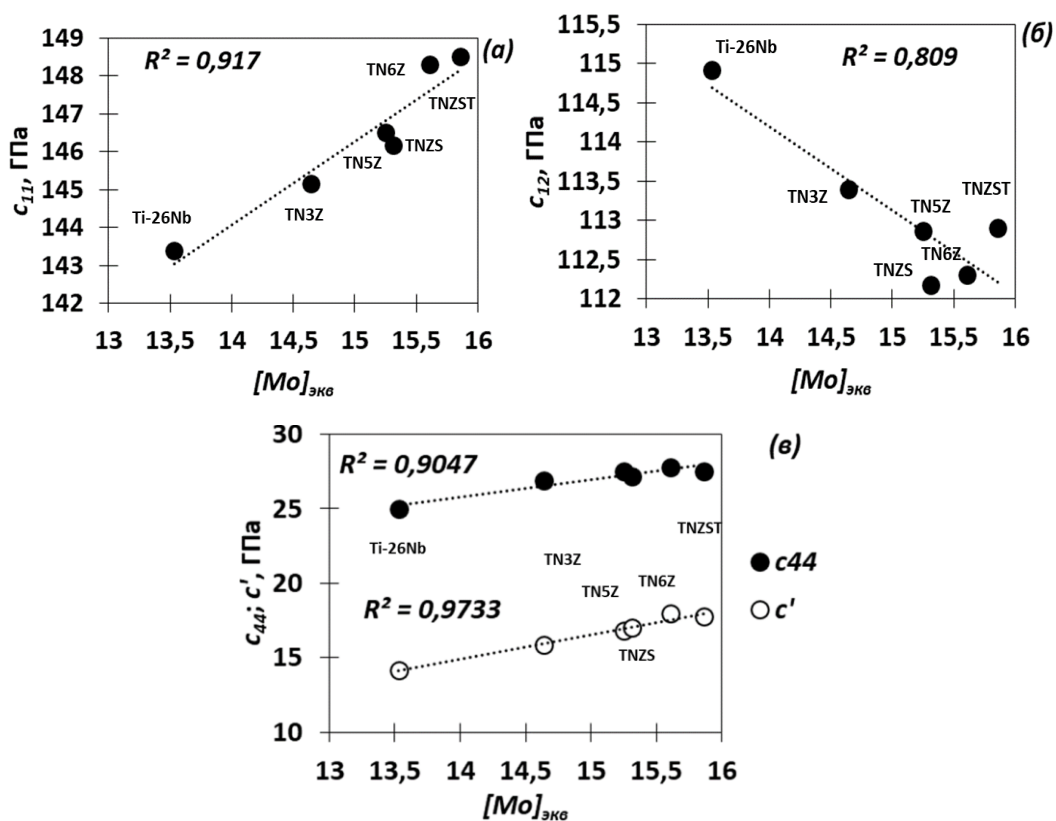


Рис. 3.6 Зависимость расчетных значений c_{11} (а); c_{12} (б) и $c_{44}(c')$ (в) при 300 К от $[Mo]_{экв}$ исследуемых сплавов.

Анализ величины рассчитанных значений упругих констант показал, что легирование двойного сплава Ti-26Nb цирконием и/или оловом, танталом приводит преимущественно к увеличению значений c' (полуразница c_{11} и c_{12}) и c_{44} (рис. 3.6 в) по мере увеличения молибденового эквивалента. Зависимость изменения упругих постоянных можно считать линейной по критерию Фишера в доверительном интервале значений 0,95 (отношение табличного F_m и расчетного $F_{расч}$ больше 40 для линейных функций $c_{44} = f([Mo]_{экв})$ и $c' = f([Mo]_{экв}) - 42$ и 155 соответственно). с высоким уровнем коэффициента детерминации – R^2 (рис. 3.6). Такого же рода зависимости наблюдали ранее в работах [85, 86] при расчете

упругих констант сплавов системы Ti-Nb-Zr, а также в работе [117] при расчете упругих констант двойных сплавов системы Ti-β-стабилизатор. Полученные β-твердые растворы с ОЦК-решеткой являются упруго стабильными по критерию Борна (для кубической решетки выполняются условия: $c_{11}-c_{12}>0$; $c_{11}+2c_{12}>0$; $c_{44}>0$ [103]).

Рассчитанные для исследуемых сплавов упругие модули B , G , E и ν по приближению Фойгта-Рейсса-Хилла представлены на рис. 3.7. качестве верхнего и нижнего предела значений E и G были выбраны значения по Фойгту и по Рейссу соответственно (расхождение их значений от среднего находится в пределах $\approx \pm 3\%$).

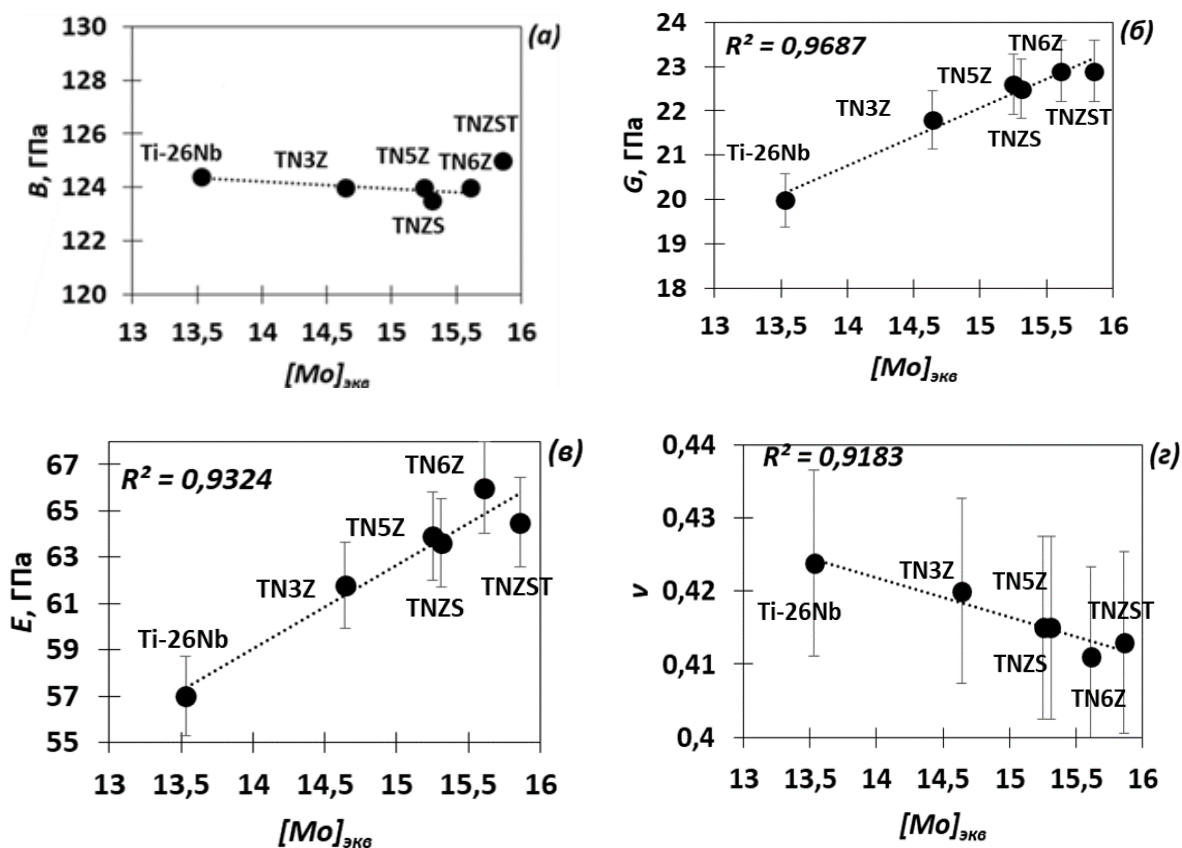


Рис. 3.7 Расчетные зависимости B (а); G (б); E (в) и ν (г) от $[Mo]_{экв}$ у исследуемых сплавов

По полученным значениям упругих модулей (рис. 3.7) видно, что величина объемного модуля упругости у всех исследуемых сплавов практически остается неизменной (рис. 3.7 а). По мере повышения стабильности ($[Mo]_{экв}$) β-твердого раствора сплавов модуль сдвига и упругости постепенно увеличиваются (рис. 3.7

б, в), а величина коэффициента Пуассона снижается (рис. 3.7 г), что также было зафиксировано как в работе [117] с применением расчетов из первых принципов для двойных сплавов системы Ti-β-стабилизатор, так и экспериментально в работе [30] для двойных сплавов системы Ti-Nb, Ti-Mo и Ti-V в β-состоянии. Рассчитанный коэффициент Пуассона исследуемых сплавов лежит в диапазоне значений 0,41–0,42. Это больше, чем у чистого α- (0,32 [39]) и β-титана (0,39 [24]). Наблюдается хорошая линейная корреляция упругих модулей (E , G , ν) с молибденовым эквивалентом, что подтверждается высоким уровнем коэффициента детерминации R^2 (рис. 3.7) и по критерию Фишера (в доверительном интервале 0,95 отношение $F_m/F_{расч}$ для линейных функций $E = f([Mo]_{экв})$; $G = f([Mo]_{экв})$ и $\nu = f([Mo]_{экв})$ составило 61; 132 и 51 соответственно, что подтверждает адекватность полученных зависимостей). Увеличение значений модулей E , G и, следовательно, снижение значений коэффициента Пуассона по мере увеличения $[Mo]_{экв}$ можно объяснить тем, что сила связи между атомами циркония и тантала больше, чем у титана. Об этом можно судить по параметру B_o (табл. 1.4). В то же время у олова $B_o = 2.283$ (табл. 1.4), т.е. меньше, чем у титана, а упругие модули сплава TNZS больше, чем у сплава TN3Z, и причины этого пока не выяснены.

Если при микроидентировании использовать рассчитанные значения коэффициента Пуассона, отличные от его значения для чистого α-титана (таблица 3.2), то получаемые значения инструментального модуля упругости E_{IT} имеют тенденцию к снижению по мере увеличения значения ν , исходя из анализа формулы (2.4) [98]. При этом приведенный модуль упругости E_r будет оставаться практически неизменным. Данное суждение подтверждается полученными по методу Оливера и Фарра значениями модулей упругости E_{IT} и E_r , измеренными при различных коэффициентах Пуассона для закаленных сплавов TN3Z; TN5Z; TN6Z (рис. 3.8 а, б, в).

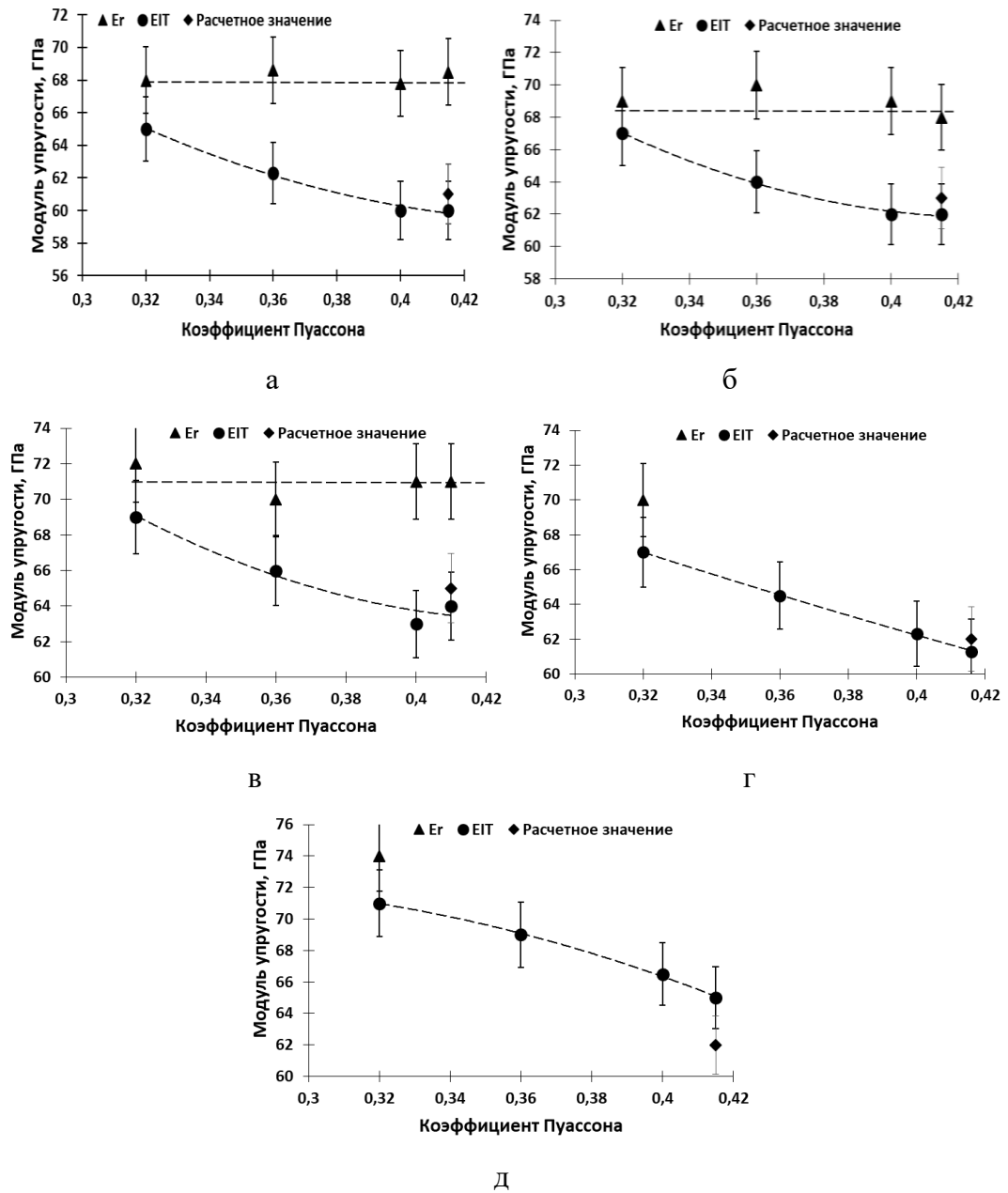


Рис. 3.8 Зависимость модуля упругости от коэффициента Пуассона при микроиндентировании, на примере закаленного сплава TN3Z (а); TN5Z (б); TN6Z (в); TNZS (г) и TNZST (д)

Необходимо отметить, что для сплавов TNZS и TNZST экспериментальные модули упругости E_r и E_{IT} были получены только при $\nu = 0,32$ (рис. 3.8 г, д). Значения E_{IT} при других значений коэффициента Пуассона были определены с помощью формулы (2.4), принимая, исходя из полученных зависимостей для сплавов TN3Z; TN5Z; TN6Z (рис. 3.8 а, б, в), что $E_r \approx const$ при любых ν . Обнаружено, что при таком подходе наблюдается хорошая корреляция между полученным данным способом E_{IT} и рассчитанным с помощью приближения Фойгта-Рейсса-Хилла модулем упругости (рис. 3.8 г, д).

На рис. 3.9. приведены значения модуля упругости, полученные: 1) при микроиндентировании с использованием значений коэффициента Пуассона для чистого титана (0,32) и рассчитанных для сплавов (рис. 3.7 г); 2) при расчете по используемой методике. Из рисунка видно, что с увеличением $[Mo]_{экв}$ закаленных сплавов полученные значения модуля упругости имеют тенденцию к росту. При этом экспериментальные значения модуля упругости, полученные: при микроиндентировании с использованием значений коэффициента Пуассона для чистого титана (0,32) оказались выше, чем значения, полученные: при микроиндентировании с использованием значений коэффициента Пуассона, рассчитанных для сплавов (рис. 3.7 г). Разница между значениями модуля упругости, определенными при $\nu = 0,32$; и значениями, измеренными при рассчитанных значениях коэффициента Пуассона (рис. 3.7 г), составила 6–7 % (для сплава TNZST – 10 %).

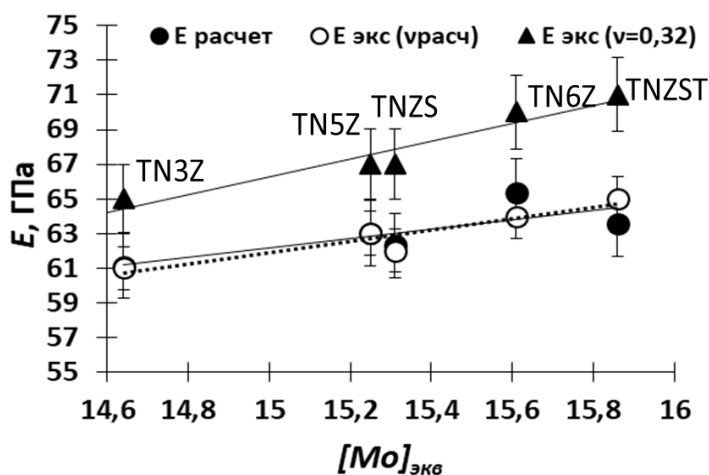


Рис. 3.9 Связь между величиной $[Mo]_{экв}$ закаленных сплавов и значениями модуля упругости, полученными при микроиндентировании и расчете

Из рис. 3.9 также следует, что получаемые с помощью микроиндентирования, при использовании рассчитанного коэффициента Пуассона, значения модуля упругости E_{IT} имеют хорошую корреляцию с рассчитанными значениями модуля упругости по формуле (1.10). С одной стороны, данный факт подтверждает адекватность использования предложенного расчета для прогнозирования упругих свойств ОЦК решеток β -твердого раствора биосовместимых β -титановых сплавов. С другой стороны, с использованием рассчитанных значений упругих свойств

можно более точно определить упругие характеристики экспериментальным путем.

Однако, в большинстве случаев, металлы проявляют анизотропию упругих свойств, в частности в деформированном состоянии, когда формируется ярко выраженная текстура. Поэтому данный подход для учета анизотропии свойств требует доработки, которая сделана в следующей главе.

Выводы по главе 3

1) Горячекатаные прутки из сплавов TN3Z; TN5Z; TN6Z; TNZS; TNZST после проведения закалки из β -области сохраняют в структуре однофазный метастабильный β -твердый раствор с ОЦК решеткой, который не имеет явной анизотропии упругих и микродюрметрических свойств.

2) Проведен расчет упругих характеристик исследуемых сплавов (B , G , E , ν) с использованием аналитического расчета упругих констант c_{ij} для кубических решеток элементов, входящих в сплавы, и учетом параметров взаимодействия легирующих элементов с титаном в двойных и тройных системах. Для исследуемых биосовместимых β -титановых сплавов показана линейная зависимость между их упругими характеристиками (G , E , ν) и химическим составом, выраженном через молибденовый эквивалент.

3) Экспериментальные значения модуля упругости E , определенные с использованием расчетных значений коэффициентов Пуассона в качестве входного параметра при микроиндентировании по методу Оливера и Фарра, показывают хорошую корреляцию с рассчитанными значениями E , что показывает адекватность предложенного метода расчета упругих модулей для сплавов TN3Z; TN5Z; TN6Z; TNZS и TNZST. Установлено, что разница между значениями модуля упругости исследуемых сплавов, определенными методом микроиндентирования при использовании коэффициента Пуассона чистого титана $\nu = 0,32$; и значениями, измеренными при коэффициенте Пуассона, полученном по расчётной методике, составила $\approx 6-7\%$.

ГЛАВА 4 ВЛИЯНИЕ ХОЛОДНОЙ ПРОКАТКИ НА СТРУКТУРУ, ТЕКСТУРУ УПРУГИЕ И ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА БИОСОВМЕСТИМЫХ СПЛАВОВ ТИТАНА НА БАЗЕ СИСТЕМЫ Ti-Nb-Zr

Проведение холодной прокатки обеспечивает дополнительное снижение модуля упругости у биосовместимых β -титановых сплавов за счет формирования низко модульной текстуры прокатки $\{001\}_{\beta} \langle 110 \rangle_{\beta}$ [61-67]. В работе [60] отмечают, что данная текстурная компонента начинает формироваться со степени деформации 50 %, а при 97 % она достигает своего максимума. Однако, при холодной прокатке на большие степени деформации образуются и другие текстурные компоненты, в частности $\{112\}_{\beta} \langle 110 \rangle_{\beta}$; $\{111\}_{\beta} \langle 110 \rangle_{\beta}$ и др. [12, 64]. Помимо этого, холодная прокатка приводит к увеличению прочности и снижению пластичности (как сообщалось в литературе до 10...20 % в зависимости от сплава) [12, 63-70].

В предыдущей главе предложенный метод расчета упругих характеристик исследуемых сплавов с ОЦК решеткой β -твердого раствора показал состоятельность при экспериментальном определении модуля упругости микроиндентированием с использованием в качестве входного параметра расчетных значений коэффициента Пуассона при условии отсутствия анизотропии упругих свойств. Однако, металлы по своей природе анизотропны, поэтому необходимо учитывать влияние предпочтительной ориентации β -твердого раствора с ОЦК решеткой в сплаве на модуль упругости. Для учета анизотропии модуля упругости для холоднокатаных сплавов Ti- 30 ат. % Nb [90] и системы Ti-Mo-Al-Zr при различных степенях деформации [63] использовались данные, полученные из EBSD анализа. Однако, не все полученные расчетные значения соответствовали экспериментальным значениям модуля упругости.

Исходя из этого, в данной главе рассмотрено влияние холодной прокатки на структуру, текстуру, упругие и прочностные характеристики биосовместимых β -титановых сплавов на базе системы Ti-Nb-Zr. Помимо этого, произведен расчет модуля упругости и коэффициента Пуассона в различных направлениях β -фазы с

ОЦК решеткой исследуемых сплавов по формулам (2.9) и (2.10) (см. раздел 2.3). Полученные расчетные значения вместе с количественными данными по текстуре, формируемыми при холодной прокатке и определенными из анализа РСФА и EBSD, использовали для экспериментального определения модуля упругости микроиндентированием методом Оливера и Фарра.

4.1 Структура и текстура в сплавах после холодной прокатки

Сравнительный анализ структуры, данных РСФА и EBSD исследуемых сплавов после холодной прокатки со степенями деформации 85 и 90 % показал, что все они сходным образом изменяют структурно-фазовое состояние и текстуру в процессе деформации. Равноосное после закалки β -зерно (рис 3.5) в результате холодной деформации сплавов сильно вытягивается вдоль направления прокатки (рис. 4.1).

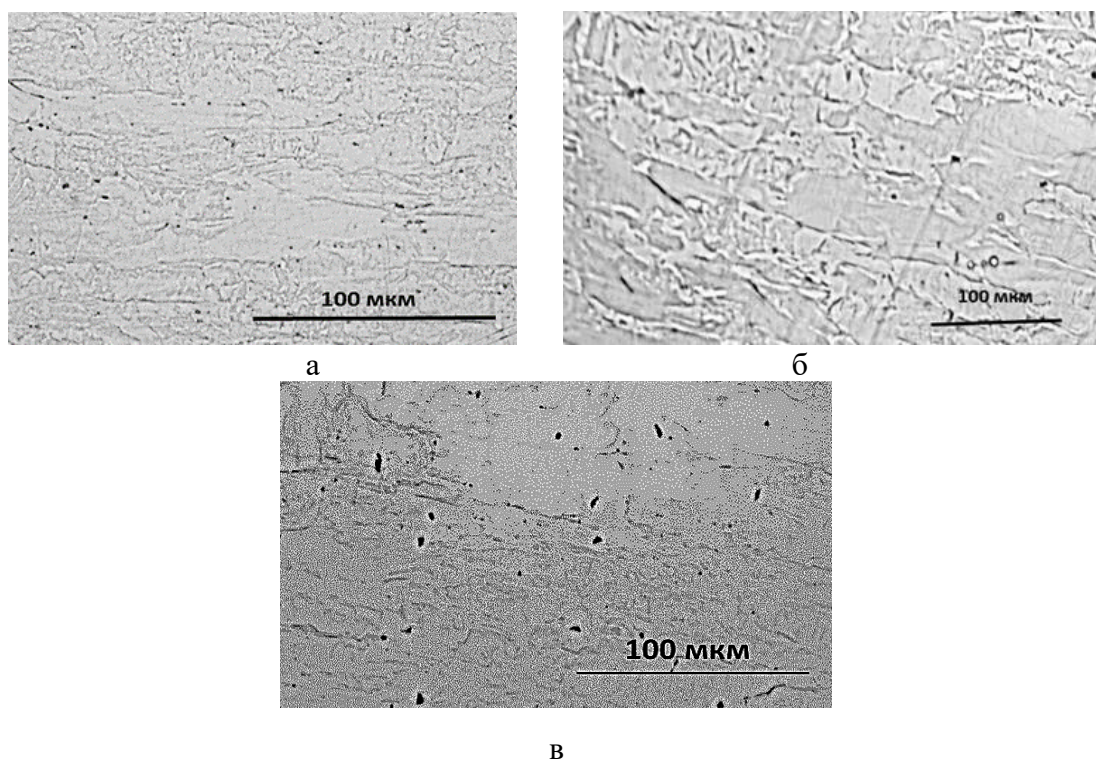


Рис. 4.1 Микроструктуры холоднокатаных сплавов TNZS (а); TN6Z (б) со степенью деформации 85 % и сплава TN3Z (в) со степенью деформации 90 %. Съемка произведена в НН

После холодной прокатки во всех сплавах сохраняется, как и при закалке, однофазный β -твердый раствор. В направлении прокатки фиксируется

преимущественная ориентировка $\langle 110 \rangle_{\beta}$ (рис. 4.2 б, г), как и в закаленном состоянии, что подтверждается данными РСФА (рис 3.3 а) и ориентационной микроскопии (рис. 3.3 б), а в НН главным образом располагаются плоскости $\{110\}_{\beta}$ для закаленного состояния и $\{001\}_{\beta}$; $\{112\}_{\beta}$ и $\{111\}_{\beta}$ после проведения прокатки (рис. 4.1; 4.2; 4.3, 4.4).

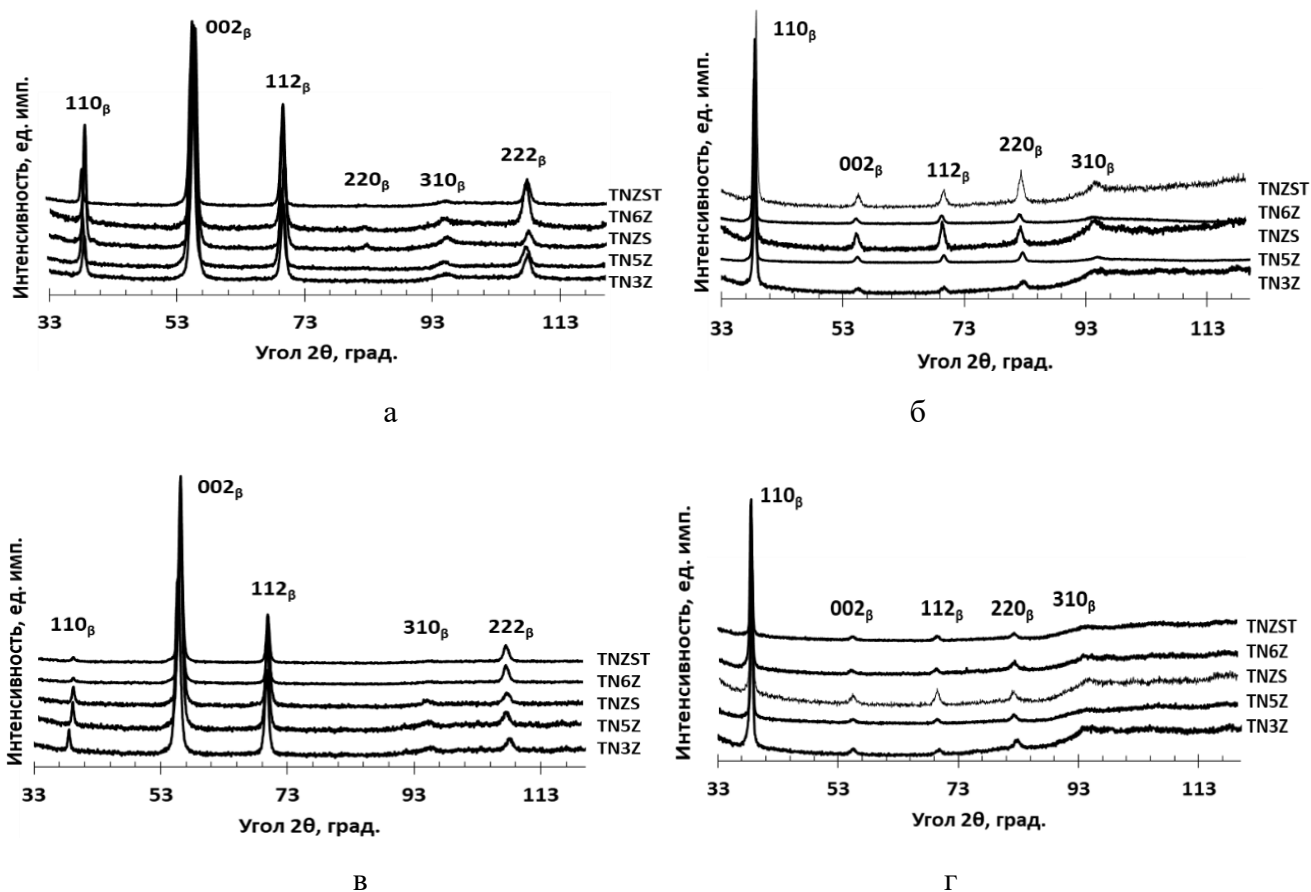
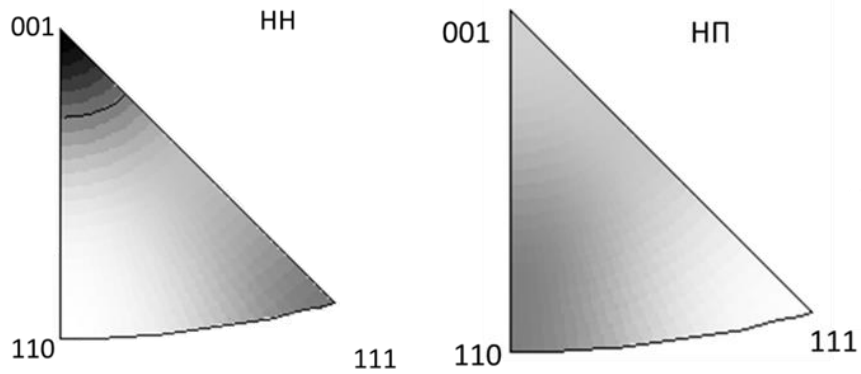
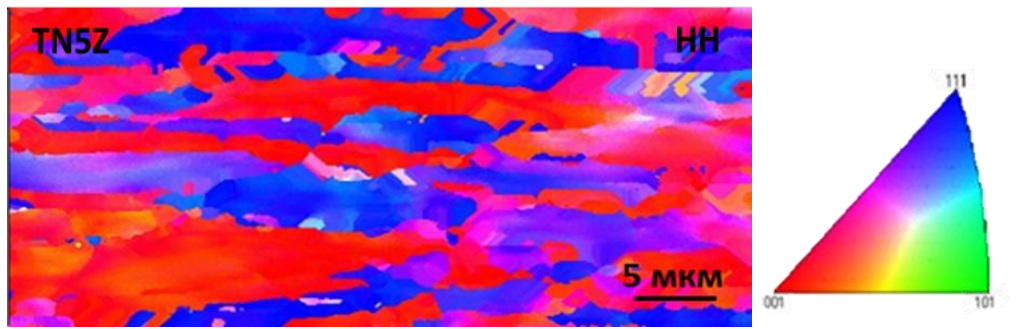
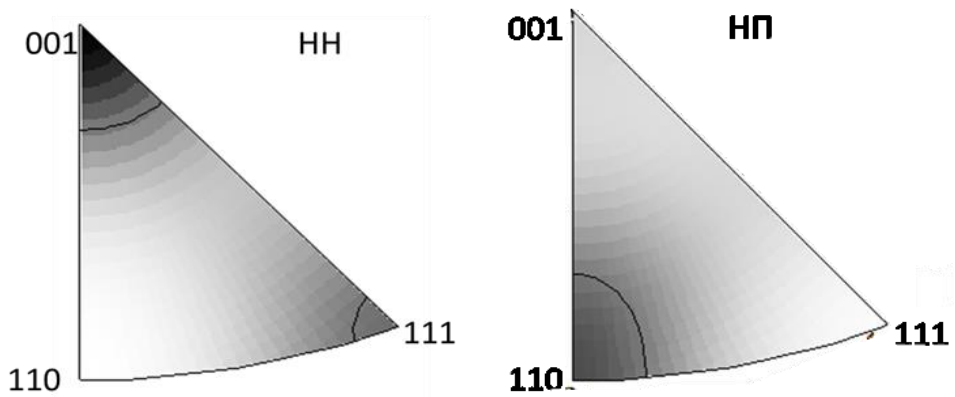
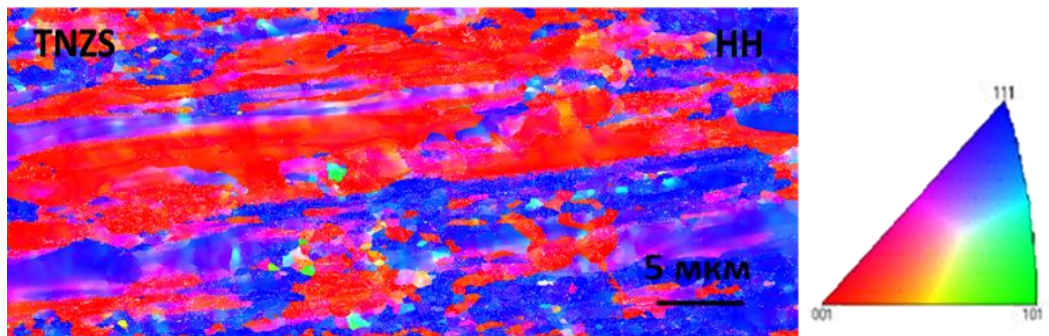


Рис. 4.2 Дифрактограммы холоднокатанных сплавов со степенью деформации 85 (а, б) и 90 % (в, г), снятые в НН (а, в) и в НП (б, г)



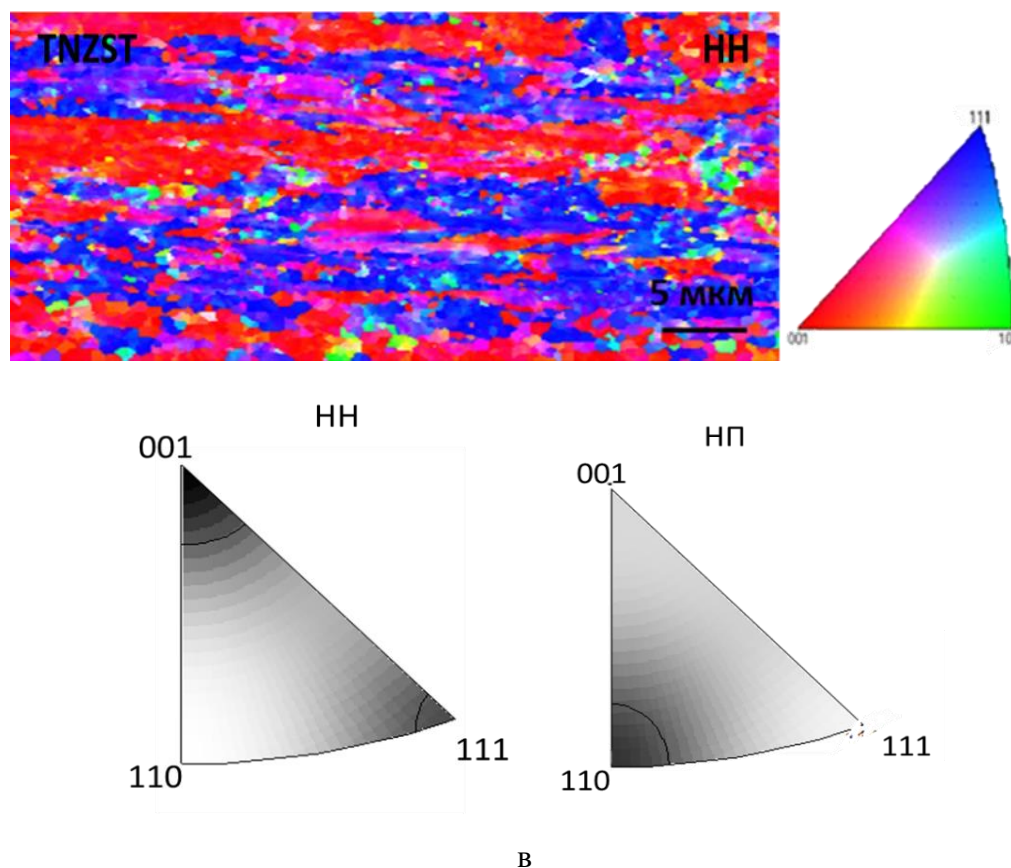
а



б

Рис. 4.3 Данные EBSD-анализа холоднокатаных сплавов TN5Z (а); TNZS (б); TNZST (в) ($\varepsilon=85\%$): ориентационная микроскопия, съемка с НН; обратные полюсные фигуры с НН и НП

Продолжение рисунка 4.3



Из проведенного анализа следует, что проведение холодной прокатки сплавов способствует формированию в них многокомпонентной текстуры прокатки с выраженной компонентой $\{001\}_\beta \langle 110 \rangle_\beta$, и более слабыми компонентами $\{112\}_\beta \langle 110 \rangle_\beta$ и $\{111\}_\beta \langle 110 \rangle_\beta$ (рис. 4.1; 4.2; 4.3, 4.4). Такой тип текстуры в холоднокатаных биосовместимых сплавах на основе β -фазы фиксировали ранее и для других β -титановых сплавов в работах [12, 63].

Анализ для холоднокатаных сплавов при разных степенях деформации относительных интенсивностей на дифрактограммах линий HKL β -фазы, снятых с НН (рис. 4.5 а, б), показал, что увеличение степени деформации от 85 до 90 % приводит к увеличению интенсивности линии 002_β во всех сплавах на 3...15 % (у сплава TN6Z фиксируется увеличение на 30 %). Интенсивность линии 112_β после деформации с $\varepsilon = 90$ %, наоборот, ослабевает на 30...45 %, по сравнению с холоднокатаными сплавами при $\varepsilon = 85$ %, однако у сплавов TN3Z и TNZS относительная интенсивность линии 112_β продолжает увеличиваться, параллельно с 002_β , по мере увеличения степени деформации (на 18 и 17 %

соответственно). Интенсивность линии 222_{β} на дифрактограммах сплавов также ослабевает по мере повышения степени деформации с 85 до 90%.

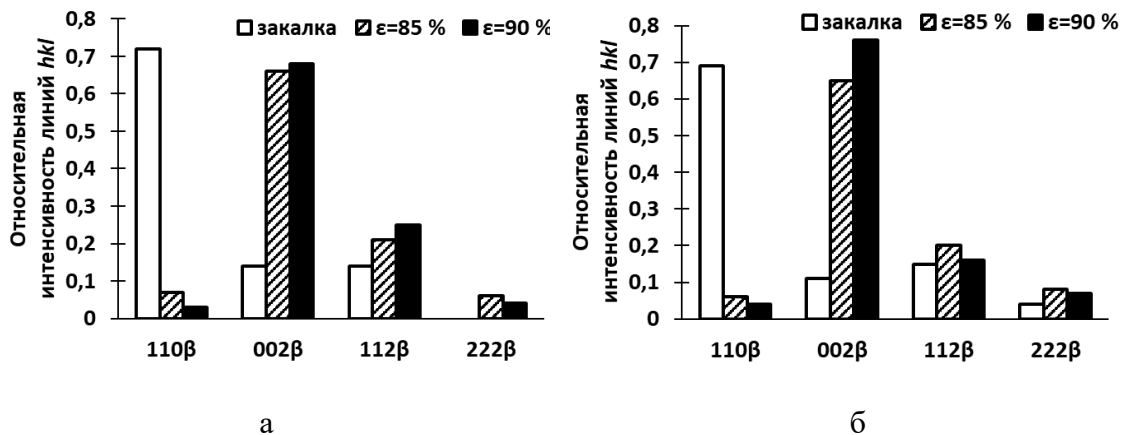


Рис. 4.4 Относительная интенсивность линий β -фазы закаленных и холоднокатаных сплавов TN3Z (а) и TNZST (б) на дифрактограммах, снятых с НН

Относительные линии HKL β -фазы холоднокатаных сплавов, снятые в НП, показывают, что интенсивность линии 110_{β} растет с увеличением степени деформации от 85 до 90 % (рис. 4.6). Рост происходит на 1...10 % (для сплава TN5Z фиксируется увеличение на 23 %).

Из проведенного анализа интенсивностей линий HKL β -твердого раствора титана с ОЦК решеткой у исследуемых сплавов можно сделать вывод, что повышение степени деформации способствует усилению текстурной компоненты $\{001\}_{\beta} <110>_{\beta}$.

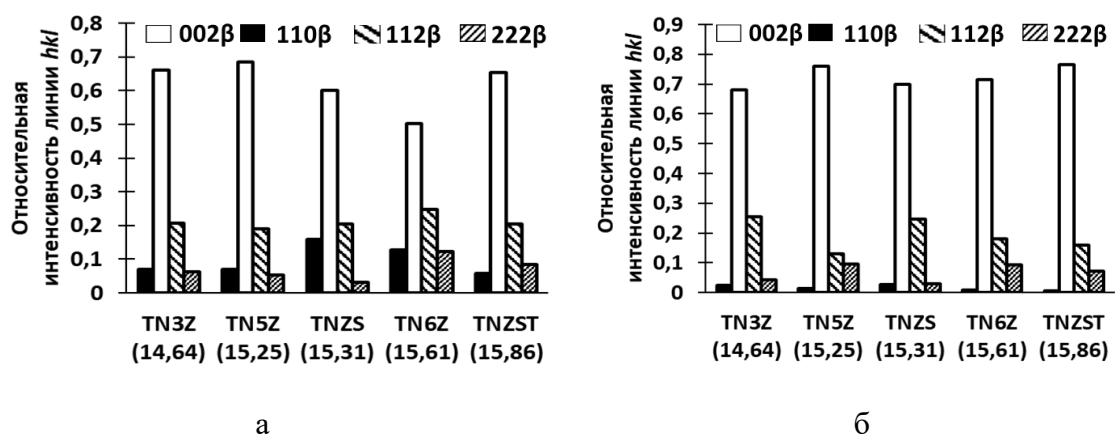


Рис. 4.5 Относительная интенсивность линий β -фазы холоднокатаных сплавов при различных степенях деформации: 85 % (а) и 90 % (б), снятых в НН (в скобках указан молибденовый эквивалент сплавов),

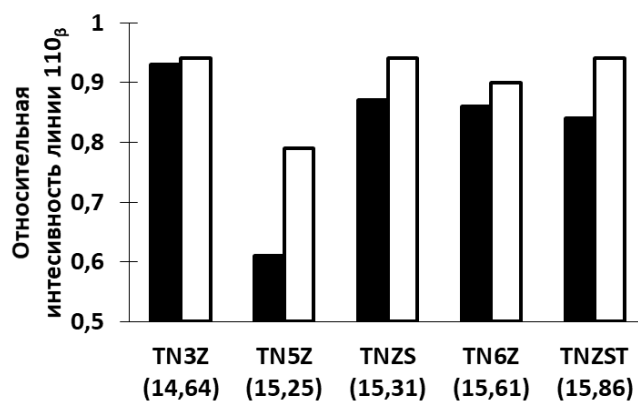


Рис. 4.6 Относительная интенсивность линии 110_{β} холоднокатаных сплавов, снятой с НП, при различных степенях деформации: 85 % (черные столбики) и 90 % (светлые столбики)

Периоды решетки β -фазы (a_{β}) сплавов в закаленном и в холоднокатаном состоянии, полученные после РСФА в НН и НП, представлены на рис. 4.7. Видно, что проведение холодной прокатки и увеличение ее степени способствует увеличению a_{β} сплавов, что ранее наблюдали после холодной деформации в сплавах систем Ti-Nb-Zr-Ta [69], Ti-Nb-Zr-Sn(-Mo) [115].

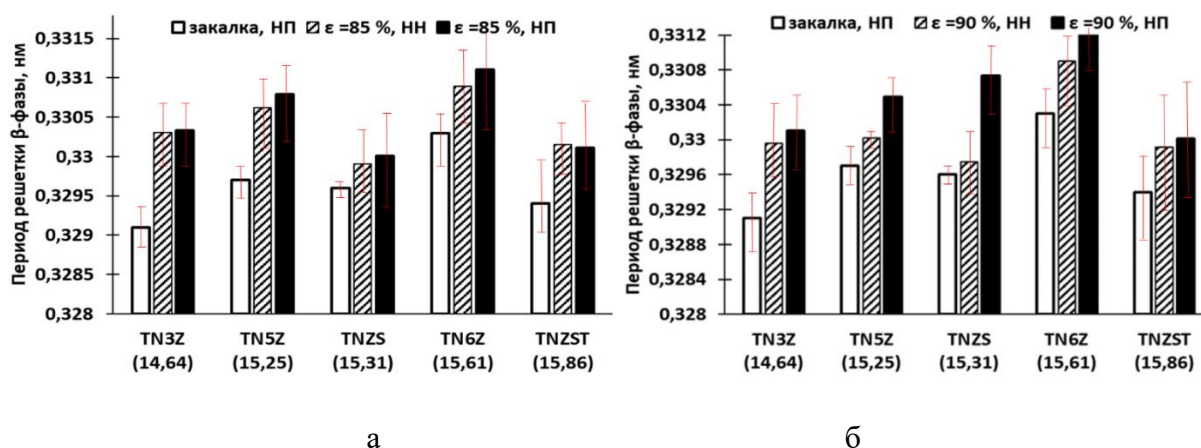


Рис. 4.7 Периоды решетки β -фазы сплавов после закалки и холодной прокатки с $\epsilon = 85$ (а) и 90% (б), полученные в НН и НП

Известно [118], что проведение холодной прокатки на большие степени деформации способствует повышению в металлах с ОЦК решеткой концентрации точечных дефектов (межузельный атом + вакансия), за счет которых повышается период решетки β -фазы [119]. По-нашему мнению, это и является причиной увеличения периода решетки для исследуемых сплавов после холодной прокатки со степенями деформации 85 и 90% (б). Сравнительный анализ после аналогичных обработок значений a_{β} показал, что для сплавов системы Ti-Nb-Zr – TN3Z, TN5Z, TN6Z, с увеличением содержания Zr в сплаве фиксируются более высокие значения

a_β (рис. 4.6), очевидно, вследствие большего атомного радиуса в решетке β -фазы циркония (155,9 пм) по сравнению с ниобием (142,9 пм) и титаном (142,1 пм) (табл.2.3). Замена части циркония в сплаве TN5Z оловом (TNZS), а в сплаве TN6Z – оловом и танталом (TNZST) приводит преимущественно к получению в комплексно-легированных более низких значений a_β по сравнению с тройными прототипами (рис. 4.7), что также можно связать с меньшим атомным радиусом олова и тантала по сравнению с цирконием в β -твердом растворе (табл. 2.3). Кроме того, отмечен преимущественно более высокий уровень значений a_β в сплаве, полученный в НП, по сравнению с a_β в НН (рис. 4.7). Данный эффект, по нашему мнению, связан с формированием при прокатке характерного упруго-напряженного состояния, когда ОЦК-решетка β -матрицы испытывает сжимающие напряжения в НН и растягивающие в НП, что приводит к упругим тетрагональным искажениям кубической решетки.

Таким образом, проведение холодной прокатки исследуемых β -титановых сплавах на базе системы Ti-Nb-Zr на большие степени деформации (85 и 90 %) способствует вытягиванию β -зерен вдоль направления прокатки и формированию многокомпонентной текстуры с сильной компонентой $\{001\}_\beta <110>_\beta$ и более слабыми $\{111\}_\beta <110>_\beta, \{112\}_\beta <110>_\beta$. С увеличением степени деформации сплавов текстурные происходит относительное усиление основной текстурной компоненты $\{001\}_\beta <110>_\beta$. По сравнению с закаленным состоянием наблюдается увеличение периода решетки β -фазы по мере роста степени деформации при прокатке с 85 до 90%, связанное с ростом концентрации неравновесных точечных дефектов (вакансия + межузельный атом). Отмечено различие значений периода решетки в НН и НП в холоднокатаных сплавах, объясняемое возникающими упругими тетрагональными искажениями (сжимающими в НН и растягивающими в НП).

4.2 Упругие свойства в холоднокатаных сплавах: расчет и эксперимент

В таблице 4.1 для исследуемых сплавов представлены расчетные значения коэффициентов податливости s_{ij} , фактора анизотропии Зенера A , рассчитанного по

формуле (2.9), и значений коэффициентов Пуассона ν_{hkl} по главным направлениям $\langle 001 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ кубической решетки, рассчитанных по формулам (2.12).

Таблица 4.1 Коэффициенты податливости s_{ij} (переведены из данных c_{ij} в соответствии из работы [107]; фактор анизотропии Зенера A ; коэффициенты Пуассона по главным направлениям $\langle 001 \rangle$; $\langle 110 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ ОЦК решетки исследуемых сплавов

Сплав	s_{11}	s_{12}	s_{44}	A	ν_{001}	ν_{110}	ν_{111}
TN3Z	0,0222	-0,0097	0,0375	1,700	0,440	0,41	0,40
TN5Z	0,0209	-0,0091	0,0361	1,660	0,435	0,41	0,40
TN6Z	0,0202	-0,0088	0,0355	1,630	0,430	0,41	0,40
TNZS	0,0213	-0,0093	0,0370	1,640	0,440	0,41	0,40
TNZST	0,0207	-0,0090	0,0370	1,625	0,435	0,41	0,40

Из результатов расчетов видно, что у всех исследуемых сплавов ОЦК решетка проявляет анизотропию упругих свойств ($A > 1$ [106]). Отмечено, что для сплавов максимальные значения коэффициента Пуассона при расчете получены в направлении $\langle 001 \rangle$, а минимальные - в направлении $\langle 111 \rangle$.

Модуль упругости и сдвига в различных направлениях β -твердого раствора был рассчитан по формуле (2.11; 2.14) и представлен в виде контур-графиков для каждого исследуемых сплавов (рис. 4.8). По полученным данным видно, что у исследованных сплавов выполняется соотношение: $E_{001} < E_{110} < E_{111}$, что фиксировали и для других биосовместимых титановых сплавов в работах [61, 62, 105, 107, 110]. Модуль сдвига G по главным направлениям $\langle 001 \rangle$; $\langle 110 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ ОЦК решеток для всех сплавов лежат в интервале значений 27...28 ГПа; 16...18 ГПа и 18...20 ГПа соответственно. По мере увеличения содержания циркония в тройных сплавах TN3Z; TN5Z и TN6Z наблюдается рост значений E и G в различных направлениях ОЦК решетки β -твердого раствора. Значения модуля упругости в различных направлениях сплавов TNZS и TNZST имеют схожие значения с близкими им по молибденовому эквиваленту сплавами TN5Z и TN6Z соответственно.

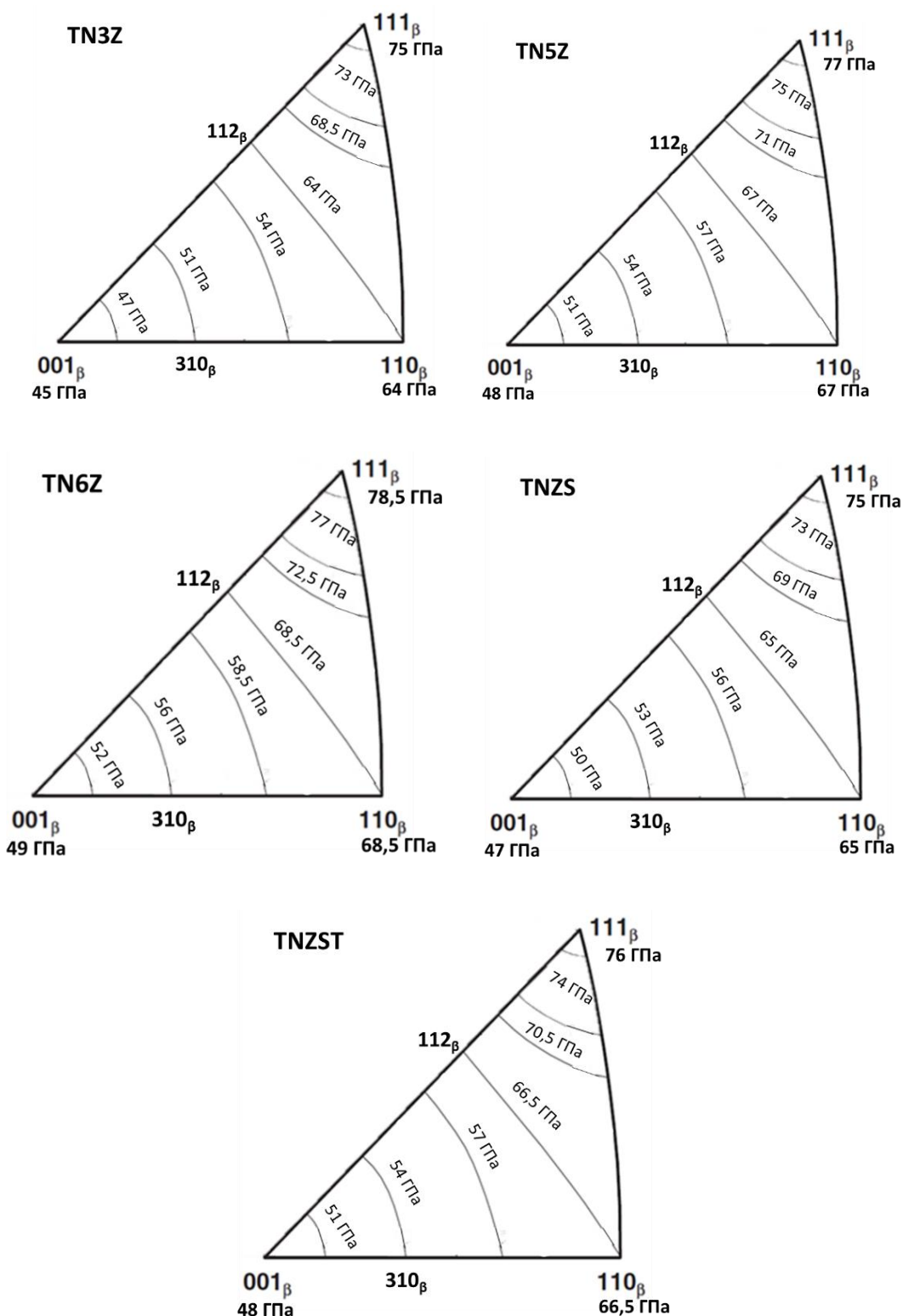


Рис. 4.8 Модуль упругости E в различных направлениях ОЦК решетки β -твердого раствора для исследуемых сплавов

Рассчитанный объемный модуль упругости в различных направлениях ОЦК решетки по формуле (2.13) для всех сплавов составил 122...124 ГПа, что сопоставимо с полученными значениями по приближению Фойгта-Рейсса-Хилла.

Для оценки модуля упругости и коэффициента Пуассона холоднокатаных сплавов использовали относительные интенсивности линий HKL β -твердого раствора титана в НН и НП (рис. 4.5 и 4.6) - I_{hkl} , а также рассчитанные значения E и ν в направлениях ОЦК решетки (рис. 4.8; табл. 4.1), соответствующие линиям HKL на дифрактограммах. В соответствии с правилом аддитивности формулы расчета имели следующий вид:

$$E = \sum I_{HKL} * E_{hkl}; \nu = \sum I_{HKL} * \nu_{hkl} \quad (4.1)$$

Полученные значения E и ν для холоднокатаных сплавов с различной степенью деформации в НН и НП представлены в табл. 4.2. Помимо этого, формулы (4.1) использованы и для сплавов в закаленном состоянии с использованием данных относительных интенсивностей линий HKL с дифрактограмм, снятых с НН и НП прутков (рис. 4.2, 4.4).

Таблица 4.2 Рассчитанные значения модуля упругости и коэффициента Пуассона для холоднокатаных исследуемых сплавов с различными степенями деформации, на основе расчетов и относительных интенсивностей линий HKL ОЦК решетки β -твердого раствора титана

Сплав	$\varepsilon = 85 \%$				$\varepsilon = 90 \%$				Закалка	
	НН		НП		НН		НП		НН/НП	
	E , ГПа	ν	E , ГПа	ν	E , ГПа	ν	E , ГПа	ν	E , ГПа	ν^*
TN3Z	53,0	0,43	64	0,41	52,0	0,43	64	0,41	63/63	0,41
TN5Z	54,5	0,43	66	0,41	53,5	0,43	66	0,41	65/65	0,41
TN6Z	61,0	0,42	68	0,41	57,0	0,43	68	0,41	66/67	0,41
TNZS	55,0	0,43	63	0,41	53,5	0,43	64	0,41	65/64	0,41
TNZST	54,4	0,425	67	0,41	53,5	0,43	67	0,41	66/65	0,41

Примечание: * коэффициент Пуассона закаленных сплавов в НН и НП получился одинаковым

Рассчитанный по такому же принципу, как и E и ν (формула 4.1), модуль сдвига G в НН у исследуемых сплавов лежит в интервале значений 23...24 ГПа в НН; 17...19 ГПа в НП ($\varepsilon = 85 \%$) и 24...25 ГПа в НН; 18...20 ГПа в НП ($\varepsilon = 90 \%$). По полученным значениям видно, что рассчитанные значения E и ν в закаленном состоянии с учетом анизотропии упругих свойств и текстурного состояния имеют схожие значения с рассчитанными значения без учета анизотропии по приближению Фойгта-Рейсса-Хилла (см. раздел 3.2; рис. 3.7). Модуль упругости холоднокатаных сплавов снижается, а коэффициент Пуассона повышается по

сравнению с закаленным состоянием, что связано с формированием и последующим усилением низкомодульной текстурной компоненты $\{001\}_\beta$ в плоскости прокатки. Значения E и ν в направлении прокатки имеют схожие значения с данными в закаленном состоянии, что связано с преобладанием в НП после закалки и холодной прокатки текстурной компоненты $\langle 110 \rangle_\beta$.

Рассчитанные значения коэффициента Пуассона (табл. 4.2) использовались в качестве входного параметра при экспериментальном определении E_{IT} микроиндентированием по методу Оливера и Фарра. Экспериментальные и расчетные значения модуля упругости, полученные в НП представлены на рис. 4.9. Прослеживается хорошая корреляция между рассчитанными и экспериментальными значениями модуля упругости сплавов после закалки и последующей холодной прокатки. Несоответствие составляет примерно $\pm 3\%$. Во всех состояниях наблюдается увеличение модуля упругости по мере увеличения молибденового эквивалента сплава. В закаленном состоянии наблюдается линейная зависимость модуля упругости от $[Mo]_{эке}$ сплава коэффициентом линейной детерминации – $R^2(0,93)$ (рис. 4.9 а). При проведении холодной прокатки происходит снижение модуля упругости по мере увеличения степени деформации, наблюдавшееся ранее в работах [64-70] и для других холоднокатаных β -титановых сплавов. Разница между экспериментальными значениями модуля упругости у холоднокатаных сплавов с различными степенями деформации относительно невелика. Коэффициент линейной детерминации снижается по мере увеличения степени деформации (до 0,12...0,18 при $\varepsilon = 90\%$) и, следовательно, критерий Фишера показывает неадекватность линейной зависимости (отношение $F_m/F_{расч}$ меньше 20). Тем самым наблюдается нарушение линейной зависимости между модулем упругости и молибденовым эквивалентом. По нашему мнению, это связано с формированием после холодной прокатки текстурного состояния с различным соотношением текстурных компонент $\{001\}_\beta \langle 110 \rangle_\beta$; $\{112\}_\beta \langle 110 \rangle_\beta$ и $\{111\}_\beta \langle 110 \rangle_\beta$ для каждого сплава по отдельности (см. раздел 4.1).

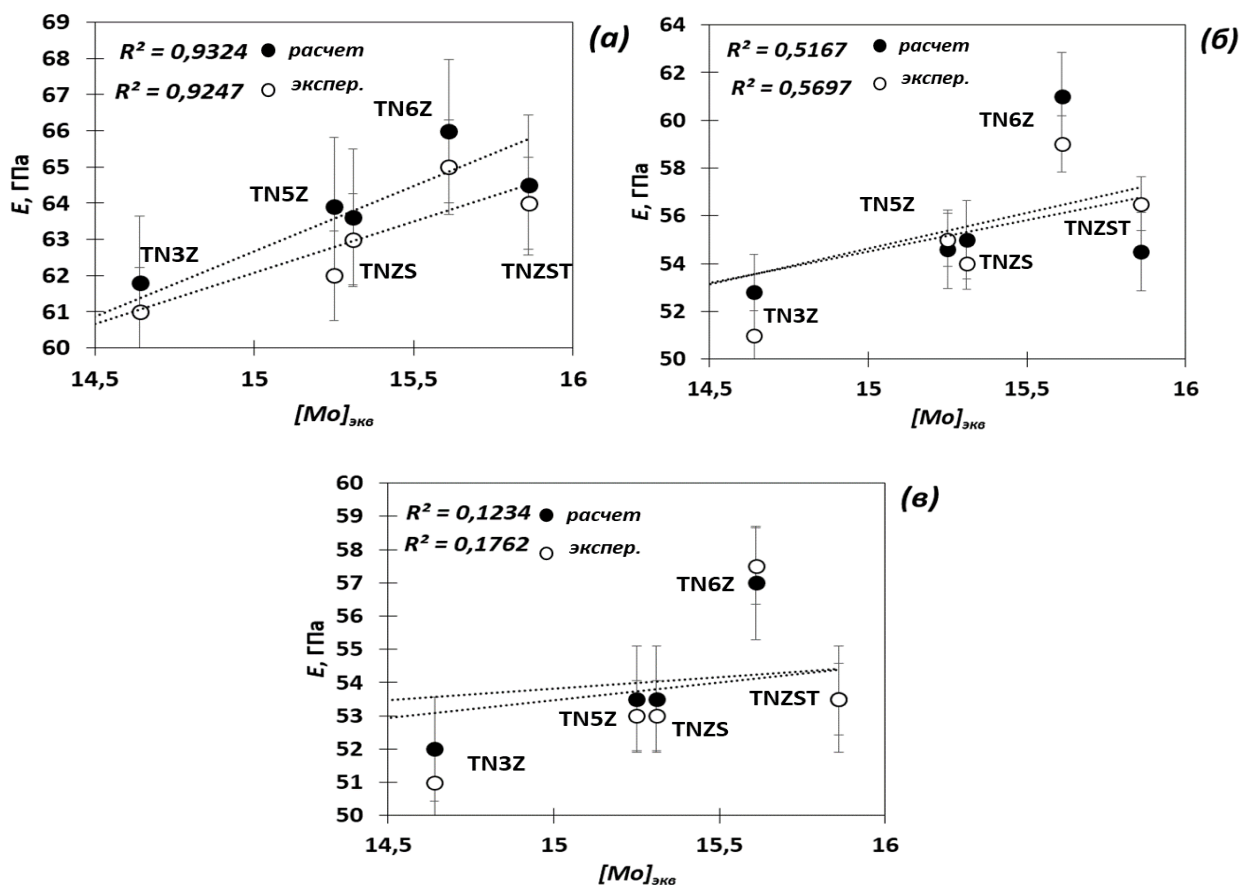


Рис. 4.9 Расчетные и экспериментальные значения модуля упругости сплавов после закалки; холодной прокатки со степенью 85% и 90%. Измерение проведено с плоскости прокатки

При использовании рассчитанных коэффициентов Пуассона в НП (табл. 4.2) в качестве входного параметра при микроиндентировании, получаемый экспериментальный модуль упругости E_{IT} в НП исследуемых сплавов в закаленном и холоднокатаном состоянии также, как и в НН, имеет достаточно хорошее соответствие (в пределах ошибки измерения) с рассчитанными значениями модуля упругости (табл. 4.3).

В целом, представленный выше подход учета анизотропии упругих свойств с помощью расчета E и ν в различных направлениях ОЦК решетки β -твердого раствора титана и экспериментальных данных по относительным линиям HKL ОЦК решетки, полученные из анализа РСФА, показал хорошую сходимость с экспериментальными значениями модуля упругости исследуемых закаленных и холоднокатаных титановых сплавов в различных сечениях (в НН и НП).

Табл. 4.3 Расчетный модуль упругости и экспериментальный E_{IT} , определенный методом микроиндентирования с входным рассчитанным коэффициентом Пуассона (табл. 4.2), закаленных и холоднокатаных сплавов в направлении прокатки (НП)

Сплав	Закалка	$\varepsilon = 85 \%$	$\varepsilon = 90 \%$
		$E_{расч}/E_{эксп}, \text{ ГПа}$	$E_{расч}/E_{эксп}, \text{ ГПа}$
TN3Z	$62,0/61,0 \pm 1,5$	$64,0/64,5 \pm 1,0$	$64,0/65,0 \pm 1,5$
TN5Z	$66,0/64,0 \pm 1,5$	$66,0/66,0 \pm 1,5$	$66,0/64,5 \pm 1,5$
TNЗS	$64,0/62,0 \pm 1,5$	$63,0/62,0 \pm 1,5$	$64,0/63,0 \pm 1,0$
TN6Z	$66,5/65,0 \pm 1,5$	$68,0/65,0 \pm 2,0$	$68,0/66,0 \pm 1,0$
TNЗST	$64,0/63,0 \pm 1,5$	$67,0/65,0 \pm 1,5$	$67,0/66,5 \pm 1,5$

Минимальный модуль упругости был зафиксирован у сплава TN3Z после холодной прокатки на степень деформации 90 % ($\sim 51 \pm 1,5$ ГПа), но в НП он при этом имел среднее значение $E = 65 \pm 1,5$ ГПа. Минимальный уровень средних значений E ($52 \pm 1,5$ ГПа в НН, $62 \pm 1,5$ ГПа в НП) показал сплав TNЗS после прокатки на $\varepsilon = 85\%$ (рис. 4.9 б, табл. 4.3).

При дополнительном изучении анизотропии по модулю упругости закаленных и холоднокатаных исследуемых сплавов, была построена зависимость разницы модуля упругости, измеренного в НП, и модуля упругости, измеренного в НН, от фактора анизотропии Зенера A , который дает количественную оценку анизотропии для кубических кристаллов [103] (рис. 4.10). По данным рисунка 4.10 наблюдается отсутствие анизотропии по модулю упругости у закаленных сплавов (разница $E_{НП}-E_{НН}$ лежит в пределах погрешности). После проведения холодной прокатки разница между E , измеренным в НП, и E в НН в пределах ошибки измерения с увеличением ε неизменна (рис. 4.10). По мере увеличения фактора анизотропии A в сплавах преимущественно (за исключением сплава TNЗST) растет и разница в значениях модуля упругости, измеренного в НП и НН образцов (рис. 4.10). Это показывает применимость параметра A для качественной и количественной оценки анизотропии упругих свойств в титановых сплавах на основе β -твердого раствора. Выпадение из общей зависимости $\Delta E = F(A)$ сплава TNЗST (рис. 4.9) можно объяснить, исходя из анализа относительной интенсивности линий на дифрактограммах холоднокатаных сплавов (рис. 4.5; 4.6),

формированием при прокатке более ярко выраженной текстуры в этом сплаве по сравнению с ближайшим с ним по значению A сплавом TN6Z.

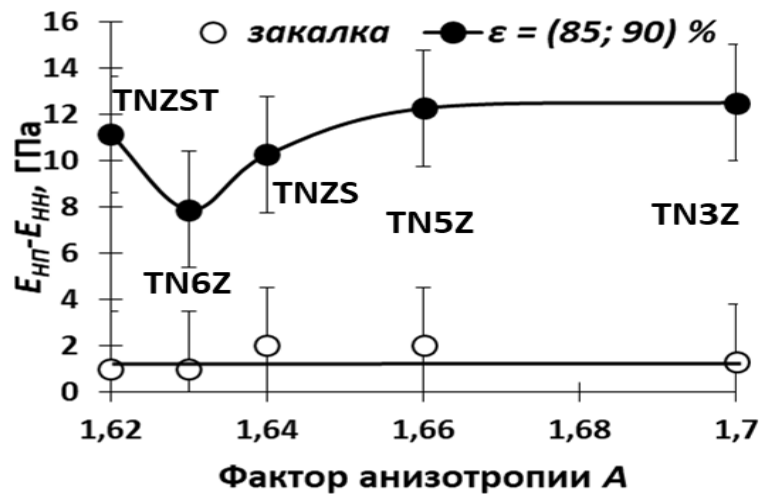


Рис. 4.10 Зависимость у закаленных (○) и у холоднокатаных сплавов со степенями деформации 85 и 90 % (●) усредненной разницы между модулем упругости, измеренным в НП, и модулем упругости, измеренным в НН, от фактора анизотропии Зенера A

Кроме данных РСФА по относительным интенсивностям линий ОЦК решетки β -твердого раствора, для определения модуля упругости и коэффициента Пуассона в холоднокатаных сплавах также использовали данные EBSD анализа. Расчет E и ν проводился по формулам из работы [63]:

$$E = \sum f_{\langle hkl \rangle} * E_{hkl}; \nu = \sum f_{\langle hkl \rangle} * \nu_{hkl} \quad (4.2)$$

Где $f_{\langle hkl \rangle}$ - объемная доля зерен, ориентированных в направлении $\langle hkl \rangle$ в плоскости [63]; E_{hkl} ; ν_{hkl} —модуль упругости и коэффициент Пуассона в направлении ОЦК решетки β -твердого раствора титана (см. табл. 4.1 и рис. 4.8)

Расчет E и ν по формуле (4.2) проводили для холоднокатаных сплавов TNZS и TNZST при степени деформации $\epsilon = 85 \%$. Оценивались данные ориентационной микроскопии и обратно полюсных фигур, снятые с НН (рис. 4.2). Модуль упругости составил 59 и 61 ГПа для сплавов TNZS и TNZST соответственно. Коэффициент Пуассона получился примерно для обоих сплавов одинаков – 0,42. Разница в рассчитанных значений модуля упругости с использованием данных РСФА или EBSD анализа составила примерно 9 %; разница в коэффициентах Пуассона незначительна. Такая же разница была получена и между рассчитанными

значениями по формулам (4.2) и экспериментальными значениями модуля упругости. Исходя из этого можно сделать вывод, что предложенный расчет упругих модулей (E и ν) с использованием данных по РСФА позволяет более точно определить модуль упругости микроиндентированием по методу Оливера и Фарра, с использованием рассчитанного с учетом анизотропии коэффициента Пуассона.

Таким образом, проведение холодной прокатки способствует снижению модуля упругости по мере увеличения степени деформации за счет формирования и последующего усиления низкомодульной текстурной компоненты $\{001\}_{\beta} <110>_{\beta}$. Проведенный метод расчета модуля упругости и коэффициента Пуассона с учетом анизотропии упругих свойств ОЦК решетки β -твердого раствора и текстурного состояния, оцененного по данным относительных интенсивностей линий HKL β -твердого раствора на дифрактограммах показал свою состоятельность при экспериментальном определении модуля упругости методом микроиндентирования.

4.3 Механические свойства и параметры износостойкости сплавов после холодной прокатки

Известно, что при проведении холодной деформации происходит упрочнение сплава и, следовательно, повышение плотности дислокаций, за счет которой увеличивается прочность и твердость материала [51, 55]. Для оценки плотности дислокаций в исследуемых холоднокатаных сплавах применили анизотропный метод Вильямсона-Холла, который учитывает анизотропию упругих свойств (формула 2.15; раздел 2.3) кристаллической решетки β -твердого раствора титана [96]. Для расчета использовали полученные в предыдущем разделе значения модуля упругости в различных направлениях ОЦК решетки β -твердого раствора, (см. рис. 4.8) и его результаты представлены на рис. 4.10

Анализ полученных зависимостей показал, что при использовании формулы (2.15) наблюдается приемлемая линейная зависимость между параметрами ΔK и K/E_{hkl} . Коэффициент линейной детерминации варьируется от 0,65 до 0,98 у

различных сплавов. Установленные, исходя из данных рисунка 4.11, средний размер ОКР и микронапряжения решетки позволили по формуле (2.2) рассчитать плотность дислокаций в холоднокатаных сплавах. Результаты расчета представлены в таблице 4.4

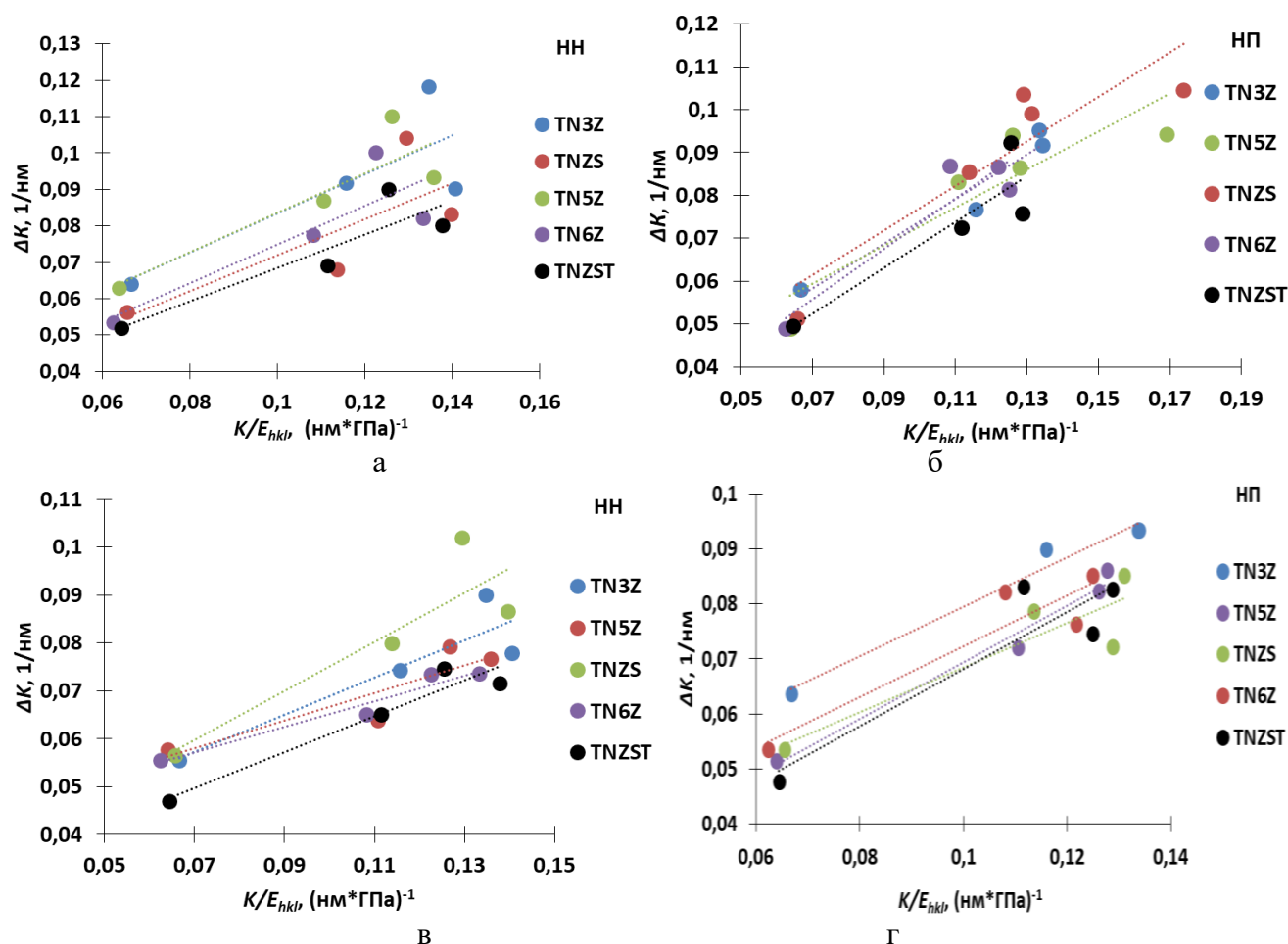


Рис. 4.11 Экспериментальные данные, аппроксимированные с использованием метода

Вильямсона-Холла (график $f(\Delta K = \frac{\cos \theta * 2 \Delta \theta}{\lambda}) = K = \frac{2 \sin \theta}{\lambda E_{hkl}}$) для исследуемых холоднокатаных сплавов со степенями деформации 85 (а, б) и 90 % (в, г)

Уровень полученных значений плотности дислокаций холоднокатаных сплавов составил $0,9$ до $1,85 * 10^{11} \text{ см}^{-2}$, и он близок к значениям, полученным для других β -титановых сплавов - Ti-45Nb [71] и системы Ti-Fe-Sn-Nb [97]. Значения плотности дислокаций, определенные в НН и НП холоднокатаных сплавов в основном сопоставимы между собой. Исключение является сплав TN3Z у которого разница между плотностью дислокаций в НН и НП составляет около 15 %.

Таблица 4.4 Плотность дислокаций холоднокатаных сплавов со степенями деформации 85 и 90 % ($\rho_d \cdot 10^{-11} \text{ см}^{-2}$)

Сплав	$\varepsilon = 85 \%$		$\varepsilon = 90 \%$	
	НН	НП	НН	НП
TN3Z	1,25	1,5	1,32	1,85
TN5Z	1,17	1,02	1,22	1,3
TNZS	1,23	1,46	1,34	1,28
TN6Z	1,07	1	1,2	1,31
TNZST	0,9	0,94	1,11	1,15

Фиксируемый характер изменения плотности дислокаций в НН и НП сплавов после прокатки хорошо коррелирует с данными в НН и НП микротвердости по Виккерсу, измеренными микроиндентированием по методу Оливера и Фарра (рис. 4.12). У холоднокатаного сплава TN3Z наблюдается разница микротвердости, измеренной в НН и НП на 11 (при $\varepsilon = 85 \%$) и 15 % (при $\varepsilon = 90 \%$). У других сплавов отличие в значениях HV в НН и НП лежит в пределах ошибки измерения.

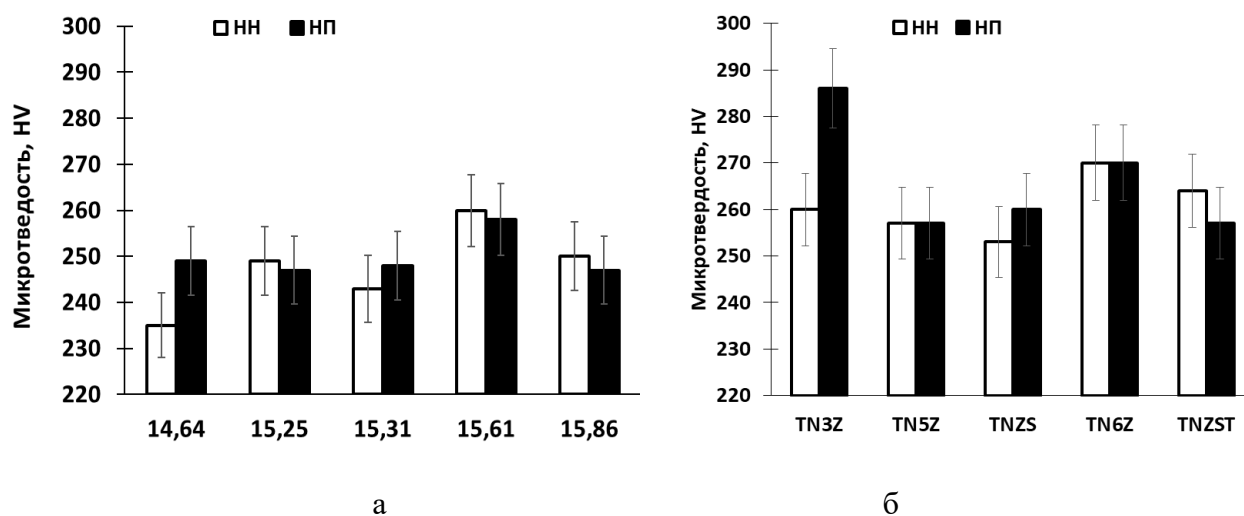


Рис. 4.12 Микротвердость холоднокатаных исследуемых сплавов при степени деформации $\varepsilon = 85$ (а) и 90 % (б), снятая с НН и НП

Полученные значения, используемых для оценки износостойкости сплавов, отношений H_{IT}/E_r и H_{IT}^3/E_r^2 в НН у исследуемых сплавов после холодной прокатки с $\varepsilon = 85 \%$ (рис. 4.13) оказались ниже такого рода отношений, чем у широко используемого в ортопедии титанового сплава Ti-6Al-4V ($H/E = 0,04$; $H^3/E^2 = 0,0089$ ГПа [101]). При увеличении степени деформации с 85 до 90 % параметр H/E у исследуемых сплавов стал выше на 1...9 % в зависимости от состава сплава (рис. 4.13 а). Однако, параметр H^3/E^2 остается низким по сравнению со сплавом

Ti-6Al-4V (рис. 4.13 б). В НП у холоднокатаных сплавов при обеих степенях деформации эти параметры ниже, чем у сплава Ti-6Al-4V (H/E на 10...15 %; H^3/E^2 почти на 50 %). Поэтому, можно сделать вывод, что исследуемые сплавы после проведения холодной прокатки прогнозируемо будут иметь более низкую износостойкость при использовании их в качестве имплантатов по сравнению со сплавом Ti-6Al-4V.

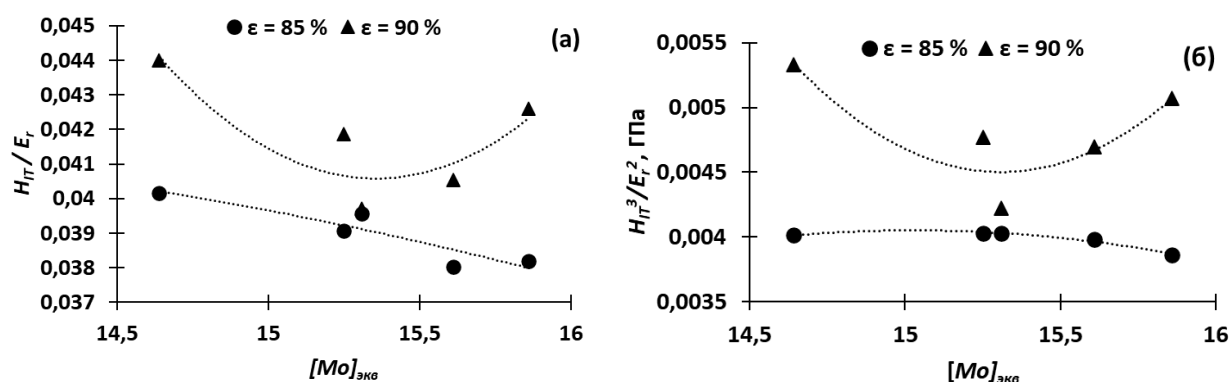


Рис. 4.13 Соотношения H_{TT}/E_r (а) и H_{TT}^3/E_r^2 (б) у холоднокатаных исследуемых сплавов в НП

Таблица 4.5 Механические свойства холоднокатаных сплавов с $\varepsilon = 85\%$

Сплав	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_6 , МПа	Ψ , %	δ , %
TN3Z	585	590	28	5,5
TN5Z	580	685	41	8
TNZS	655	680	46	10
TN6Z	-	-	24	5
TNZST	685	695	41	8

Механические свойства (предел текучести $\sigma_{0,2}$; временное сопротивление σ_6 ; относительное сужение Ψ и относительное удлинение (δ), определенные при растяжении холоднокатаных сплавов со степенью деформации 85 %, представлены в таблице 4.5. Предел текучести $\sigma_{0,2}$ сплавов после холодной прокатки с $\varepsilon = 85\%$ лежит в диапазоне значений от 580 до 700 МПа, который соотносится со значениями $\sigma_{0,2}$ для других β -титановых сплавов после проведения холодной прокатки (см. раздел 1.3 рис. 1.15), однако получившийся уровень значений исследуемых сплавов ниже чем у применяемого в ортопедии сплава Ti-6Al-4V – ≈ 980 МПа [3]. При увеличении степени деформации до 90 % происходит повышение уровня значений предела текучести до 680...740 МПа (рис.

4.14). Относительное сужение холоднокатаных сплавов лежит в диапазоне значений от 24 % (сплав TN6Z) до 46 % (сплав TNZS) вне зависимости от степени деформации. Относительное удлинение лежит в интервале значений 5...10 % и сохраняется при увеличении степени деформации до 90 %. Полученный уровень значений δ исследуемых сплавов близок по уровню пластических характеристик других β -титановых сплавов, рассмотренные в литобзоре (см. раздел 1.3 рис. 1.15).

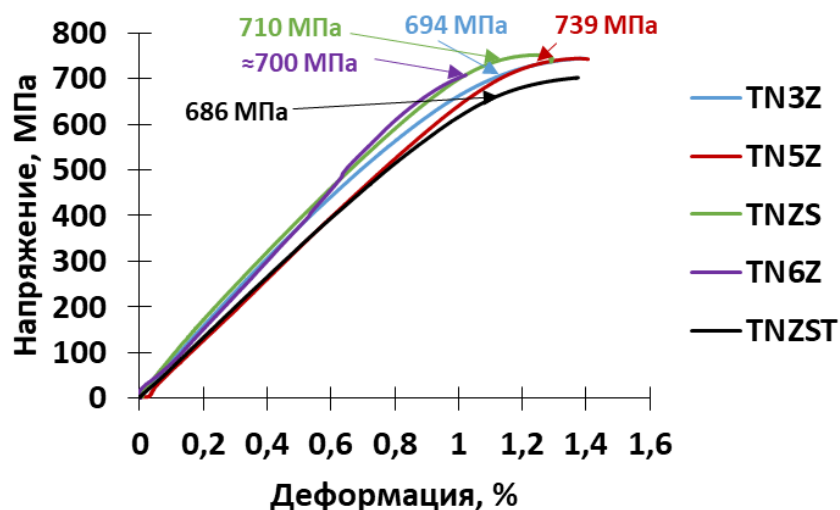


Рис. 4.14 Кривые «напряжение-деформация» в зоне упругой и начала пластической деформации холоднокатаных сплавов со степенью деформации 90 % с указанием значений предела текучести $\sigma_{0,2}$ (запись кривой проводилась с использованием экстензометра)

Значения модуля упругости, рассчитанные из участков кривых растяжения в области упругой деформации (рис. 4.15) представлены в таблице 4.6.

Таблица 4.6 Значения модуля упругости холоднокатаных сплавов, измеренные при растяжении и микроиндентированием

Сплав	$\epsilon=85\%$		$\epsilon=90\%$	
	E^* , ГПа	E_r^{**} , ГПа	E^* , ГПа	E_r^{**} , ГПа
TN3Z	не определен	58 ± 2	64	$62,5 \pm 1$
TN5Z	67	$67 \pm 1,5$	68	$65 \pm 1,5$
TNZS	68	$64 \pm 1,5$	64	62 ± 2
TN6Z	68,4	$72 \pm 1,5$	68	$70,5 \pm 1,5$
TNZST	67,5	$69 \pm 1,5$	68	$65,5 \pm 1,5$

Примечание: * - испытание на растяжение

** - приведенный модуль упругости, измеренный микроиндентированием

Видно, что значения модуля упругости, полученные по кривым растяжения, сопоставимы с значениями приведенного модуля упругости E_r , полученного микроиндентированием. Такую же закономерность фиксировали ранее в работах [120, 121] для закаленного сплава TNZST и для других классов титановых сплавов.

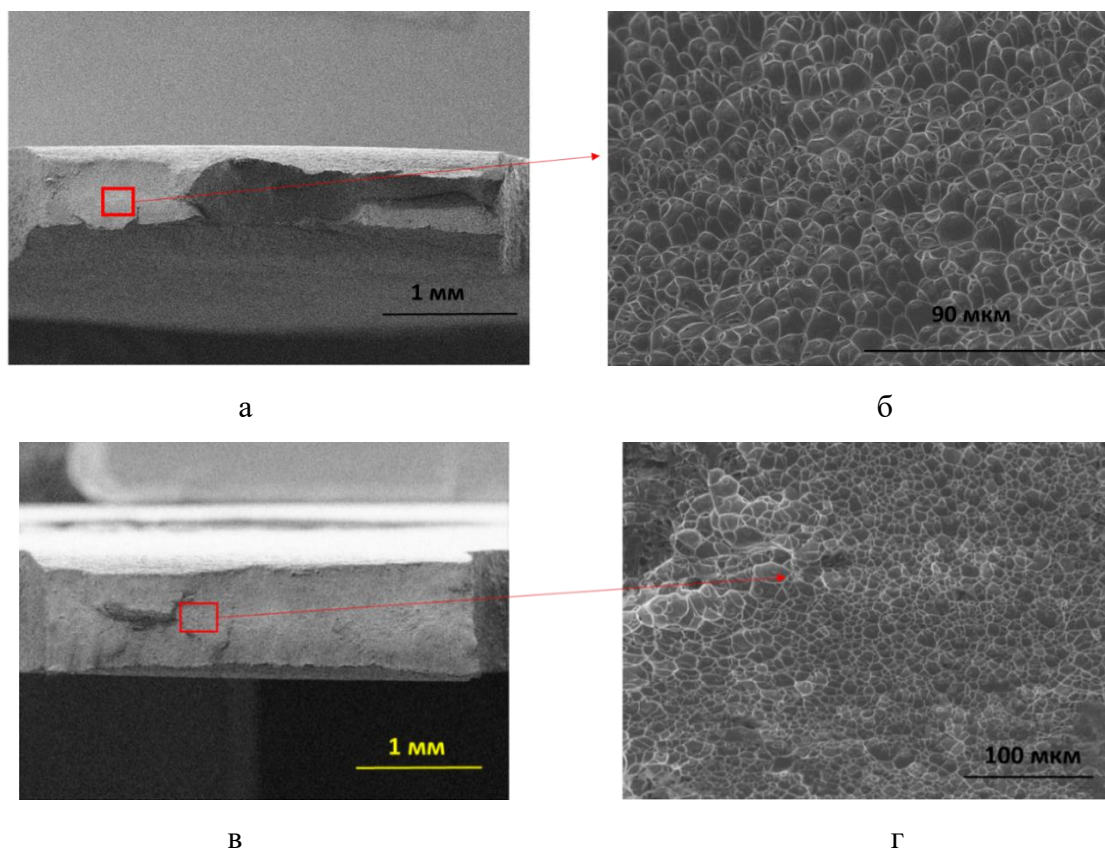


Рис. 4.15 Макро – (а, в) и микрорельеф (б, г) излома после растяжения холоднокатаных сплавов TN6Z (а, б) и TNZST (в, г) с $\varepsilon = 90 \%$

При анализе изломов холоднокатаных сплавов, на примере сплавов TN6Z и TNZST с $\varepsilon = 90 \%$, после растяжения показал, что скол произошел примерно под углом 45 градусов (рис. 4.15 а). При большем увеличении (рис. 4.15 б) наблюдаются микропустоты, но глубина сформированных невелика, следовательно, данный излом имеет сотовую структуру. Исходя из этого, можно утверждать о низком запасе пластичности материала, но и явных признаков протекания хрупкого разрушения в образцах, поэтому можно сделать вывод, что разрушение образцов при растяжении у данных сплавов протекает по квазивязкому механизму.

Таким образом, холодная прокатка способствует росту прочностных характеристик и микротвердости у исследуемых β -титановых сплавов за счет повышения плотности дислокаций. При этом прогнозируемая износостойкость

данных сплавов, оцененная по соотношениям H_{IT}/E_r и H_{IT}^3/E_r^2 , уступает широко используемому в качестве имплантатов в ортопедии сплаву Ti-6Al-4V. Для повышения износостойкости необходимо повысить микродюрметрические характеристики, которые после прокатки не превышают 290 ед.НВ. В связи с этим целесообразно провести старение для повышения прочностных свойств и износостойкости, с сохранением по мере возможности низкого значения модуля упругости, которое будет рассмотрено в следующей главе.

Выводы по главе 4

- 1) Холодная прокатка закаленных β -титановых сплавов на базе системы Ti-Nb-Zr приводит формированию многокомпонентной текстуры прокатки с сильной компонентой $\{001\}_{\beta<110>\beta}$ и более слабыми $\{111\}_{\beta<110>\beta}, \{112\}_{\beta<110>\beta}$. Увеличение степени деформации с 85 до 90 % способствует усилению текстурной компоненты $\{001\}_{\beta<110>\beta}$ и, в основном, ослаблению других компонент.
- 2) Установлено, что по сравнению с закаленным состоянием наблюдается увеличение периода решетки β -фазы по мере роста степени деформации при прокатке с 85 до 90%, связанное с ростом концентрации неравновесных точечных дефектов (вакансия + межузельный атом). Отмечено различие значений периода решетки в НН и НП в холоднокатаных сплавах, объясняемое возникающими упругими тетрагональными искажениями (сжимающими в НН и растягивающими в НП).
- 3) Холодная прокатка сплавов, как и повышение степени деформации с 85 до 90% сплавов способствует снижению значения E_{IT} в НН по сравнению с закаленным состоянием за счет усиления текстурной компоненты $\{001\}_{\beta<110>\beta}$. Минимальное среднее значение $E_{IT} = 51$ ГПа в НН после прокатки с $\varepsilon = 90\%$ дал сплав TN3Z. Минимальный уровень средних значений E_{IT} (52 ГПа в НН, 62 ГПа в НП) зафиксирован в сплаве TNZS после прокатки при $\varepsilon = 85\%$.
- 4) Показано, что использование расчетных значений модуля упругости и коэффициента Пуассона в различных направлениях ОЦК решетки β -твердого раствора титана, полученных с применением аналитического расчета, а также

данных относительных интенсивностей линий HKL β -твердого раствора, полученных методом РСФА, доказало свою состоятельность при экспериментальном определении модуля упругости микроиндентированием исследуемых сплавов. Рассчитанные в работе значения E закаленных и холоднокатаных сплавов в НН и НП сопоставимы с экспериментальными значениями модуля упругости в пределах ошибки измерения - $\pm 3\%$.

5) Обнаружено формирование более анизотропного состояния (т.е. повышение рассчитанного в работе значения фактора анизотропии Зенера A), что приводит к росту разницы модуля упругости $\Delta E = E_{nn} - E_{np}$ в исследуемых сплавах.

6) Установлено, что холодная прокатка закаленных сплавов до степеней деформации 85...90% способствует к повышению микротвердости и предела текучести за счет деформационного наклепа, вызванного увеличением плотности дислокаций в структуре до уровня значений 230...270 HV и 580...750 МПа соответственно. Относительные сужение (Ψ) и удлинение (δ) вне зависимости от степени деформации и состава сплава лежит в диапазоне значений 20...46 %, 8...10 % соответственно

7) Отмечено, что износостойкость холоднокатаных сплавов, оцененная с помощью соотношений H_{IT}/E_r и H_{IT}^3/E_r^2 , уступает широко распространенному в ортопедии титановому сплаву Ti-6Al-4V.

ГЛАВА 5 ВЛИЯНИЕ СТАРЕНИЯ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И СВОЙСТВА ХОЛОДНОКАТАНЫХ СПЛАВОВ НА БАЗЕ СИСТЕМЫ Ti-Nb-Zr

Старение является заключительной обработкой для биосовместимых титановых сплавов и используется для повышения прочностных и эксплуатационных характеристик. Однако, при старении наблюдается повышение модуля упругости из-за образования в структуре более высокомодульных, чем β -твердый раствор, фаз (ω , α , α''), [5]. В связи с этим, необходимо подбирать режим старения, чтобы получить компромисс между упрочнением сплава за счет выделений дисперсных частиц и ростом при этом модуля упругости. Проведение перед старением холодной прокатки на большие степени деформации приводит к увеличению плотности дислокаций в структуре, которые являются более благоприятными местами зарождения для α -фазы, нежели для ω -фазы, которая является наиболее нежелательной фазой с точки зрения роста модуля упругости для данных сплавов [56]. В структуре холоднокатаного биосовместимого титанового сплава Ti-25Nb-2Mo-4Sn, начиная с температуры старения 400 °C фиксировали двухфазное ($\beta+\alpha$)-состояние [76]. Однако, в работах [77-79] для холоднокатаных сплавов системы Ti-Nb-Zr и Ti-Nb-O при температуре старения 400 °C получали трехфазное ($\beta+\alpha+\omega$)-состояние. Поэтому, остается не до конца понятен процесс формирования фазового состава и упруго-прочностных свойств в биосовместимых холоднокатаных β -титановых сплавах разного легирования в ходе старения при 400°C.

Исходя из этого, в данной главе рассматривалось влияние легирования и холодной прокатки с различной степенью деформации (85 и 90 %) на эволюцию структурно-фазового состояния, физико-механических свойств и износостойкости холоднокатаных биосовместимых титановых сплавов на базе системы Ti-Nb-Zr, состаренных при температуре 400 °C.

5.1 Старение сплавов, холоднокатаных с $\varepsilon = 85 \%$

5.1.1 Структурно-фазовое состояние сплавов после старения

Анализ дифрактограмм (рис. 5.1) холоднокатаных сплавов показал, что в ходе старения $400 \text{ }^\circ\text{C}$ в структуре фиксируется распад β -твердого раствора с выделением так называемой в литературе [122] низкотемпературной α_n -фазы. Фаза α_n обычно выделяется в сплавах титана на основе β -твердого раствора при температурах обработки ниже $500 \text{ }^\circ\text{C}$ [123]. На дифрактограммах положение ее линий аналогично положению линий α -фазы, но линии α_n -фазы имеют большее уширение (наблюдается на рис. 5.1) и часто некоторую асимметрию со стороны меньших и больших углов, указывающих на наличие ромбических искажений в ГПУ-решетке α -фазы. Фиксируемые при образовании α_n -фазы дифракционные эффекты, согласно данных монографии [122] связаны с промежуточным механизмом $\beta \rightarrow \alpha_n$ -превращения из-за относительно низких температур ее образования, не обеспечивающих достаточную скорость диффузии легирующих элементов. Вследствие этого образующаяся α_n -фаза достаточно дисперсна (рис. 5.2) и имеет неравновесное содержание легирующих элементов, а именно более высокое содержание β -стабилизаторов, в нашем случае Nb, по сравнению с равновесным состоянием. Подтверждением обогащения α_n -фазы ниобием служат данные о величине параметра « c/a », рассчитанного из периодов ее решетки (таблица 5.1).

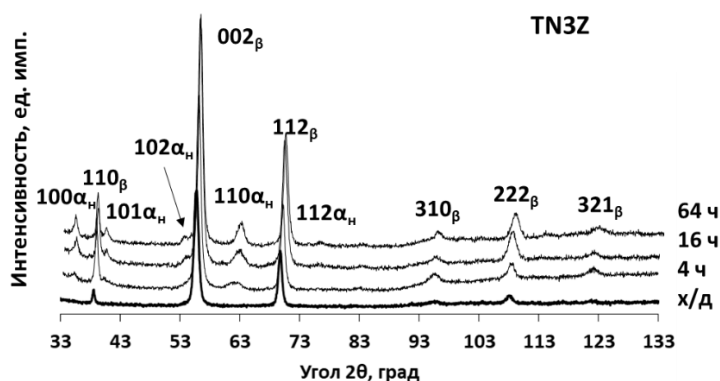


Рис. 5.1 Дифрактограммы холоднокатаных и состаренных при $400 \text{ }^\circ\text{C}$ сплавов TN3Z (а) TN5Z (б), TN6Z (в), TNZS (г), TNZST (д) снятые с НН

Продолжение рис. 5.1

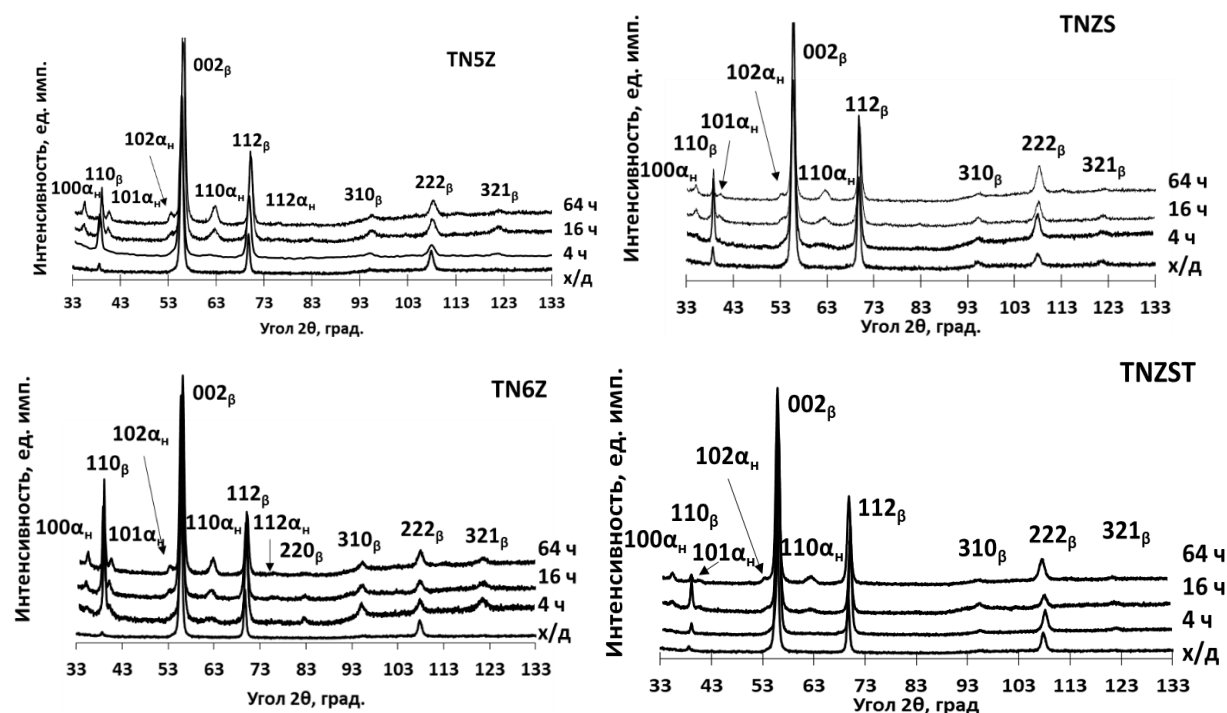


Табл. 5.1 Влияние времени выдержки на параметры ГПУ решетки α_H – фазы, образующейся при старении холоднокатаных сплавов*

Сплав	Время старения, ч.	a_{α_H} , нм	c_{α_H} , нм	c/a	V_{α_H} , нм ³ /моль
TN3Z	16	0,2972	0,4696	1,58	0,018
	64	0,2967	0,4700	1,584	0,0179
TN5Z	16	0,2974	0,4688	1,576	0,0179
	64	0,2975	0,4695	1,578	0,018
TN6Z	16	0,2983	0,4683	1,57	0,018
	64	0,2979	0,4700	1,578	0,018
TNZS	16	0,2974	0,4667	1,57	0,0178
	64	0,2970	0,4690	1,58	0,0179
TNZST	16	0,2974	0,4620	1,56	0,0177
	64	0,2980	0,4640	1,564	0,0178

* После старения холоднокатаных сплавов в течение 4 ч линии α_H -фазы на дифрактограммах слабые и сильно размытые, что не позволило провести расчет ее параметров решетки

Согласно данным таблицы 5.1 величина параметра « c/a » после всех режимов старения исследованных сплавов оказалась ниже параметра « c/a » для α -фазы в чистом титане (1,5873) [17]. В то же время известно [124], что в пределах равновесного содержания ниобия в α -фазе ее параметр практически не меняется по сравнению с чистым титаном, а снижение параметра « c/a » фиксируется только в случае возникновения в фазе ромбических искажений, когда содержание ниобия в

ней выше, чем в равновесной α -фазе. С увеличением времени старения линии α_n -фазы на дифрактограмме становятся более узкими и симметричными, что свидетельствует о постепенном уменьшении и исчезновении ромбических искажений в ней. При этом с увеличением времени старения до 16-64 ч рассчитанный период a_α ГПУ решетки сплавов снижается, а период c_α , наоборот, повышается, тем самым параметр c/a растет, то есть формируемая при распаде α_n -фаза стремится к более равновесному состоянию.

На дифрактограммах состаренных сплавов не были обнаружены линии *HKL* выделений ω -фазы, что согласуется с результатами работы [76], указывающими на подавление $\beta \rightarrow \omega$ превращения в холоднотемпературных биосовместимых β -сплавах при температуре старения 400°C.

По данным РЭМ, на примере сплавов TN6Z и TNZS после старения в течение 4 ч (рис. 2 а, б) в β -матрице фиксируются очень дисперсные частицы α_n -фазы. При увеличении времени старения до 16 и 64 ч наблюдается рост образующихся пластин α_n -фазы, выделяющихся в теле β -зерен вдоль нескольких направлений (рис. 2 в-е). Оценка, по данным РЭМ, среднего размера α_n -пластин показала их увеличение с 100 до 170 нм при повышении времени старения с 16 до 64 часов. Рассчитанный по методу Вильямсона-Холла средний размер ОКР частиц α_n -фазы (рис. 5.3 а) также растет с увеличением времени старения. Так размер ОКР при 4 часах для сплавов TN3Z, TN5Z и TN6Z лежит в интервале значений 20...40 нм, а при дальнейшем увеличении времени старения наблюдается рост ОКР до 140...180 нм (при 64ч), что достаточно близко к реальному размеру частиц α_n -фазы, оценённому у сплава TN6Z после старения в течение 64 ч (рис. 5.2 е). Видно, что по мере увеличения содержания циркония в тройных сплавах происходит снижение среднего размера ОКР частиц α_n -фазы. Это согласуется с имеющимися данными, что в сплавах системы Ti-Nb-Zr повышение стабильности β -твердого раствора за счет увеличения содержания циркония приводит к снижению скорости распада при старении, продемонстрированное в работах [43, 123, 124]. Полученные данные нашли свое подтверждение и уменьшении отношения интенсивности

линии $110\alpha_H$ к линии 002β для тройных сплавов системы Ti-Nb-Zr с ростом в них содержания циркония (рис. 5.3 б).

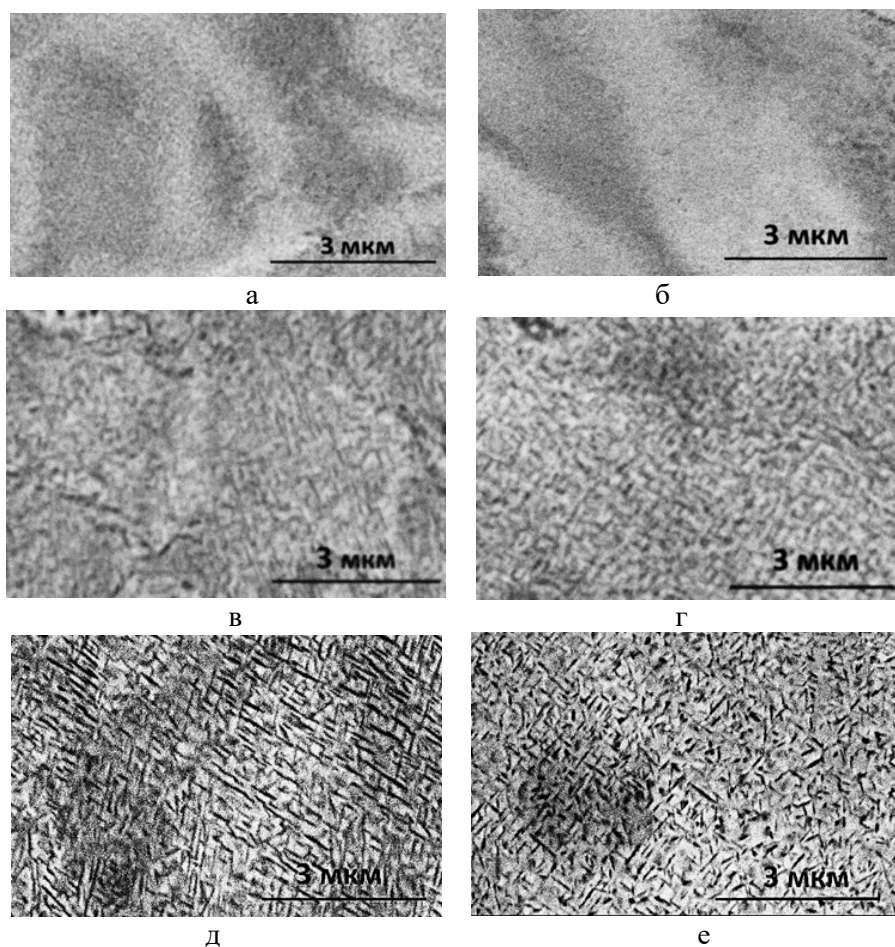


Рис. 5.2 Микроструктуры холоднокатанных с $\varepsilon = 85\%$ после старения при 400 °C на 4 (а, б); на 16 (в, г) и 64 ч (д, е) сплавов TN6Z (а, в, д) и TNZS (б, г, е)

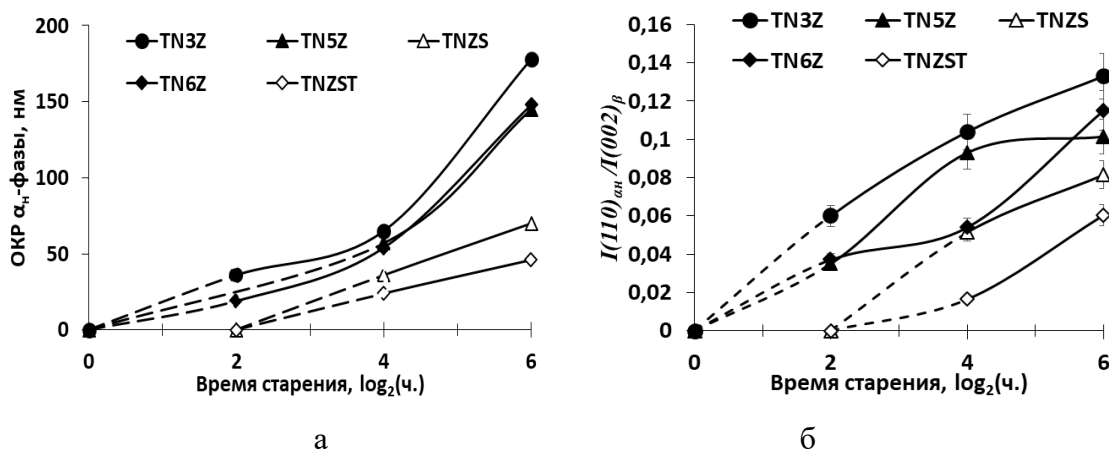


Рис. 5.3 Средний размер ОКР частиц вторых α_H -фазы (а); отношение интенсивности линии $110\alpha_H$ -фазы к линии 200β -фазы (б) в зависимости от времени старения у холоднокатанных сплавов

Средний размер ОКР у сплавов TNZS и TNZST при 64 ч ниже, чем у близких по значению $[Mo]_{экв}$ сплавов TN5Z и TN6Z соответственно (рис. 5.3 а), т.е. при

частичной замене циркония на олово и олово+тантал наблюдается замедление распада β -твердого раствора в сплавах TNZS и TNZST по сравнению с тройными сплавами системы Ti-Nb-Zr с близкой стабильностью β -твердого раствора, приводящее к образованию более дисперсных α_n -частиц при одинаковом времени выдержки. Снижение скорости распада в сплавах TNZS и TNZST по сравнению с TN5Z и TN6Z подтверждается и фиксацией более низких значений отношения интенсивности линии $110\alpha_n$ к линии 002β (рис. 5.3 б).

Анализ относительной интенсивности линий HKL β -твердого раствора холоднокатаных сплавов, снятых после старения с НН (рис. 5.4) показал, что текстурное состояние, сформированное при холодной прокатке, сохраняется у всех сплавов в ходе старения.

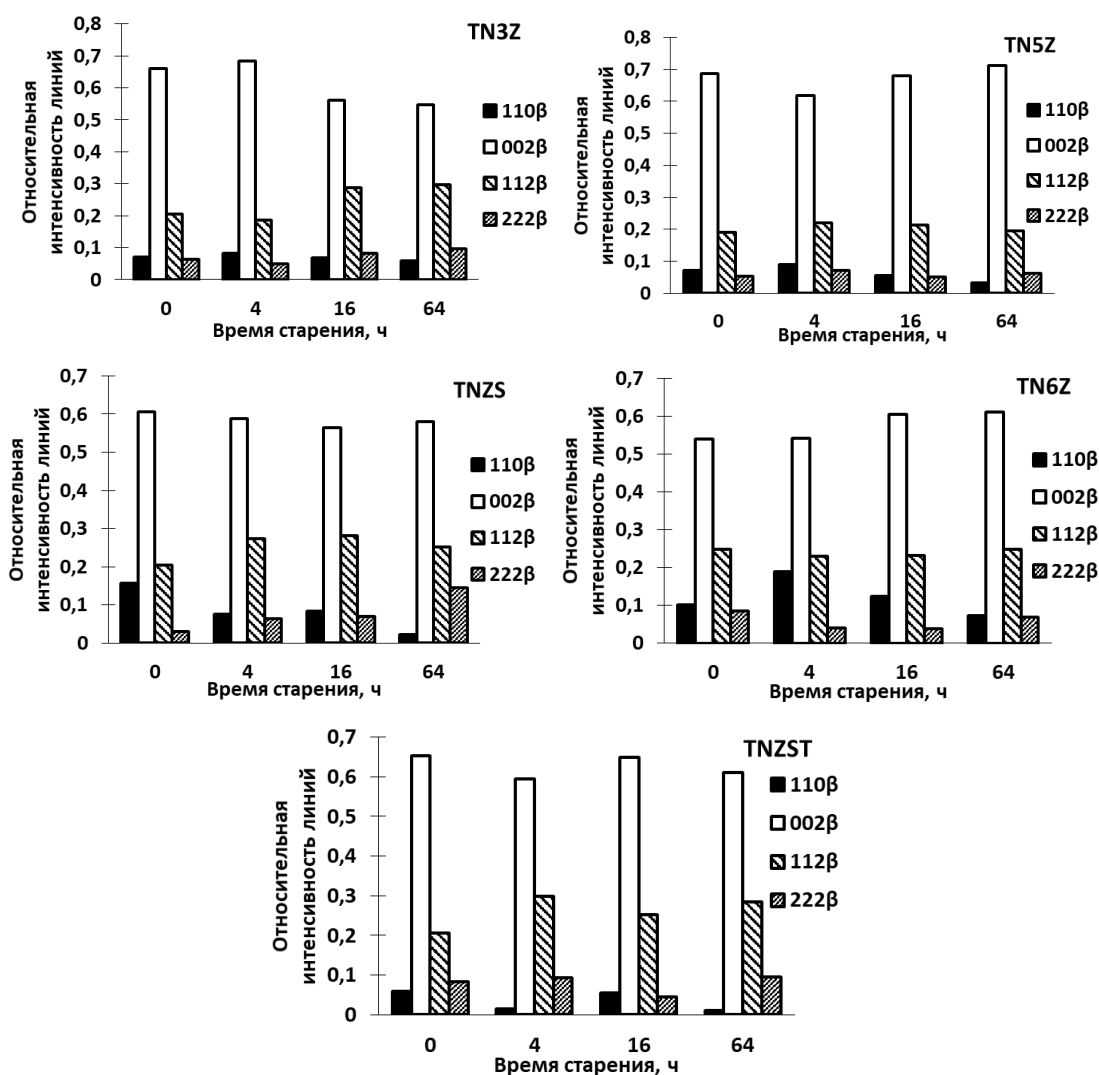


Рис. 5.4 Относительные интенсивности линий HKL β -твердого раствора холоднокатаных сплавов после старения, снятые с НН

Как было показано ранее, в главе 4, уровень значений периода β -твердого раствора у исследуемых сплавов после проведения холодной прокатки в НН выше, чем у закаленного сплава, что объяснялось повышением концентрации точечных дефектов (пары «вакансия + межузельный атом») при проведении холодной деформации на достаточно высокие степени. После проведения старения 4 ч наблюдается снижение периода a_β у всех сплавов (рис. 5.5). Падение a_β после проведения старения фиксировали у закаленных сплавов системы Ti-Nb-Zr в работе [124], но в том случае исходной структурой была ($\beta+\alpha''$) и после проведения старения при 300 °С формировалось ($\beta+\omega$)-состояние, что существенно отличается от нашего случая.

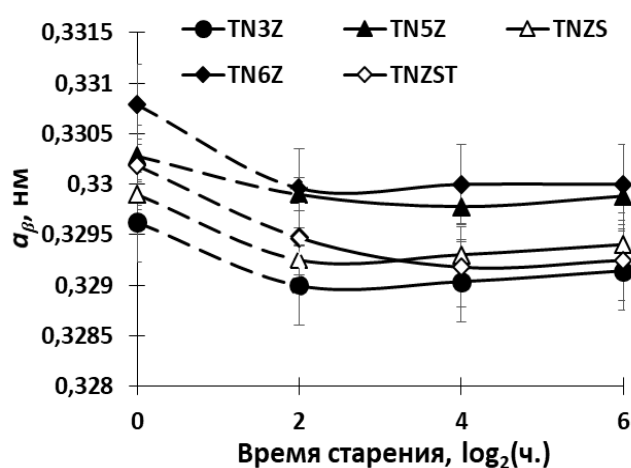


Рис. 5.5 Изменение периода решетки β -твердого раствора титана холоднокатаных сплавов с $\varepsilon = 85\%$ после старения

Изменение периода a_β в ходе старения может быть вызвано несколькими причинами: 1) изменением содержания легирующих элементов в β -твердом растворе; 2) наличием объемных изменений в процессе протекания распада; 3) уменьшением концентраций точечных дефектов при нагреве после холодной прокатки (процесс отдыха) [118]; 4) развитием релаксационных процессов в β -фазе, связанных с снятием напряжений, перераспределением дислокаций. Анализ полученных экспериментальных и литературных данных показал, что наиболее вероятной причиной снижения периода a_β в ходе старения исследуемых сплавов является развитие процесса отдыха. Что касается влияния других факторов, то они отпадают по разным причинам. Во-первых, при образовании α_H -фазы в ходе

старения β -фаза должна, исходя из диаграмм состояния Ti-Nb, Ti-Zr [126, 127], обогащаться по легирующим элементам – ниобию и цирконию, олову и танталу которые имеют атомные радиусы в ОЦК – решетке β -фазы больше, чем у титана (см. табл. 2.3), что должно способствовать росту, а не снижению периода a_β . Во-вторых, проведенный расчет удельных объемов α_n - и β -фаз, фиксируемых после старения, дал близкие значения для обеих фаз (удельный объем решетки β -фазы для всех сплавов лежит в диапазоне 0,0178...0,018 нм³/ат, а удельный объем решетки α_n -фазы – 0,0177...0,018 нм³/ат (табл. 5.1)) свидетельствующие о практическом отсутствии объемных изменений. В-третьих, согласно данным работы [71] активное перераспределение дислокаций (полигонизация) в β -твердом растворе холоднодеформированных сплавов системы Ti-Nb, в частности Ti-30 ат. % Nb происходит при температурах 400 °С и выше. В нашем случае температура старения 400 °С соответствует минимальной из указанного диапазона. Но для наших сплавов температура развития полигонизации должна быть выше 400 °С, так как выделение α_n -фазы будет дополнительно тормозить перераспределение дислокаций (выделение вторых фаз в сплаве Ti-30 ат. % Nb при 400 °С не было зафиксировано). Что касается снятия остаточных упругих напряжений, то съемка дифрактограмм проводилась с НН, где при прокатке получают развитие сжимающие напряжения и их снятие при старении должно было привести опять же к росту периода a_β , а не к снижению.

При увеличении времени старения средние значения периода a_β имеют тенденцию к росту за счет отмеченного выше обогащения β -твердого раствора титана атомами циркония, ниобия, олова и тантала с большим атомным радиусом (см. табл. 2.3), в результате их диффузии в β -фазу из образующейся при распаде α_n -фазы. Очевидно поэтому общее увеличение содержания циркония в тройных сплавах от TN3Z к TN6Z приводит к повышению средних значений периода решетки β -фазы (рис. 5.5). Уровень значений периода решетки β -фазы сплавов TNZS и TNZST ниже, чем у сплавов TN5Z и TN6Z соответственно.

Таблица 5.2 Фазовый состав состаренных холоднокатаных сплавов при различном времени старении (в скобках приведен фазовый состав закаленных сплавов TN3Z; TN5Z; TN6Z после старения, согласно данным работы [123])

Сплав	х/д (закалка)	400 °С 4ч	400 °С 16ч	400 °С 32ч	400 °С 64ч
TN3Z	β (β)	$\beta+\alpha_n$ (-)	$\beta+\alpha_n$ (β)	- ($\beta+\omega$)	$\beta+\alpha_n$ ($\beta+\omega$)
TN5Z	β (β)	$\beta+\alpha_n$ (-)	$\beta+\alpha_n$ (β)	- (β)	$\beta+\alpha_n$ ($\beta+\omega$)
TNZS	β	$\beta+\alpha_n$	$\beta+\alpha_n$	-	$\beta+\alpha_n$
TN6Z	β (β)	$\beta+\alpha_n$ (-)	$\beta+\alpha_n$ (β)	- (β)	$\beta+\alpha_n$ (β)
TNZST	β	$\beta+\alpha_n$	$\beta+\alpha_n$	-	$\beta+\alpha_n$

Сравнение полученных данных с результатами по фазовому составу этих же сплавов, подвергнутых старению после закалки [125] (табл. 5.2) показывает, что проведение холодной прокатки после закалки способствует в ходе старения, очевидно, за счет увеличения количества мест гетерогенного зарождения (дислокаций), ускорению протекания распада β -твердого раствора с образованием α_n -фазы и подавлению $\beta \rightarrow \omega$ -превращения. Последнее связано с преимущественным образованием ω -фазы по гомогенному механизму [56], что в нашем случае затруднено, как было отмечено и ранее в работах [56, 76-79], из-за высокой плотности дислокаций у холоднокатаных сплавов.

5.1.2 Модуль упругости и механические характеристики сплавов после старения

Значения модуля упругости и микротвердости холоднокатаных сплавов с $\varepsilon = 85\%$ после проведения старения представлены в таблице 5.3. При расчете модуля упругости только β -твердого раствора с использованием формулы (4.1) и данных относительных интенсивностей линий HKL β -твердого раствора после старения (рис. 5.4), было установлено, что значения модуля упругости β -фазы у состаренных образцов по мере увеличения времени старения близки к исходным значениям после холодной прокатки (табл. 5.4). Из этого следует, что изменения модуля упругости, фиксируемые в сплавах при старении связаны с образованием и ростом частиц более высокомолекулярной α_n -фазы. При определении инструментального модуля упругости E_{IT} микроиндентированием, в качестве входного параметра использовались полученные ранее значения коэффициентов Пуассона холоднокатаных сплавов в НН (см. табл. 4.2), предполагая: 1) что модуль

упругости выделяющейся при старении α_n -фазы лежит в районе значений β -твердого раствора (табл. 4.2) исследуемых сплавов и α -фазы титана (120 ГПа [38]) и предположительно ближе к значениям β -твердого раствора; 2) малая объёмная доля α_n -выделений при распаде β -твердого раствора у всех исследуемых сплавов, если исходить из анализа дифрактограмм (рис. 5.2, 5.3 б), незначительно будет влиять на значение ν исследуемых сплавов при определении E_{IT} (допустимый разброс значений ν , при котором значение E_{IT} лежит в пределах погрешности, исходя из анализа рис. 3.8. составляет $\pm 0,03$ для каждого исследуемого сплава).

По данным табл. 5.3 видно, что у всех холоднокатаных сплавов с $\varepsilon = 85\%$ после проведения старения наблюдается повышение инструментального модуля упругости E_{IT} , что очевидно связано с выделением α_n – фазы и дальнейшего увеличения ее объёмной доли в сплавах по мере увеличения времени старения. При выдержках в ходе старения 4, 16 ч уровень значений модуля упругости в тройных сплавах системы Ti-Nb-Zr растёт от менее стабильного сплава TN3Z ($[Mo]_{экв} = 14,64$) с минимальным содержанием циркония к более стабильному TN6Z ($[Mo]_{экв} = 15,62$) с максимальным его содержанием. После старения в течение 64 ч значения модуля упругости сплавов TN3Z, TN5Z, TN6Z оказываются сопоставимы в пределах ошибки измерения. Но если отталкиваться от значений модуля упругости сплавов в исходном холоднокатаном состоянии, то максимальный прирост E_{IT} опять характерен для наименее стабильного сплава TN3Z (около 23 %), а минимальный прирост у самого стабильного сплава TN6Z (около 13 %). Таким образом вплоть до выдержки в ходе старения 64 часа полнота распада с образованием α_n - фаз и, соответственно, прирост модуль упругости тем выше, чем меньше в сплаве циркония. В целом, это согласуется и с данными РСФА (рис. 5.1, рис. 5.3 б). Изменение в ходе старения модуля упругости у сплавов TNZS и TNZST сходно со сплавами с близкими значениям $[Mo]_{экв}$ - TN5Z, TN6Z соответственно. Но при этом уровень значений модуля упругости ниже чем у тройных сплавов. Это связано, с отмеченным выше, меньшим количеством выделяющихся вторых α_n -фаз в сплавах TNZS, TNZST, отвечающих за дисперсионное упрочнение и рост E_{IT} при старении. Стоит отметить что при 4 и

16 ч старения модуль упругости сплава TNZST схож со значениями в холоднокатаном состоянии.

Таблица 5.3 Значения инструментального модуля упругости (в числителе) и микротвердости (в знаменателе) холоднокатаных сплавов с $\varepsilon = 85\%$ после проведения старения

Сплав	$E_{IT}, \text{ГПа} / HV$			
	х/д	4 ч	16 ч	64 ч
TN3Z	$50 \pm 1,5 / 235 \pm 6$	$58 \pm 1 / 402 \pm 7$	$60,5 \pm 1,5 / 403 \pm 9$	$65 \pm 1 / 418 \pm 8$
TN5Z	$55 \pm 2 / 249 \pm 8$	$60 \pm 1 / 390 \pm 5$	$65 \pm 2 / 404 \pm 18$	$66 \pm 1 / 417 \pm 6$
TN6Z	$54 \pm 1,5 / 243 \pm 5$	$55 \pm 1,5 / 326 \pm 10$	$58 \pm 1 / 390 \pm 8$	$60 \pm 2 / 400 \pm 6$
TN6Z	$58 \pm 2 / 260 \pm 7$	$63 \pm 1,5 / 350 \pm 13$	$64 \pm 2 / 367 \pm 15$	$67 \pm 3 / 420 \pm 20$
TNZST	$57 \pm 1,5 / 250 \pm 10$	$57 \pm 2 / 300 \pm 15$	$57 \pm 2 / 353 \pm 9$	$59 \pm 1 / 400 \pm 7$

Табл. 5.4 Рассчитанные значения модуля упругости β -твердого раствора холоднокатаных исследуемых сплавов с $\varepsilon = 85\%$ после проведения старения, на основе расчетов (формула 4.1) и относительных интенсивностей линий HKL ОЦК решетки β -твердого раствора титана, снятые в НН (рис. 5.4)

Сплав	$E_{расч.}, \text{ГПа}$			
	х/д (табл. 4.2)	4 ч	16 ч	64 ч
TN3Z	52	52,2	52	54
TN5Z	54,5	55	56,5	54,5
TN6Z	54,5	54,4	55	55,5
TN6Z	59,6	58	58,5	57,3
TNZST	55,4	54,5	56,6	55

Твердость во всех сплавах вначале растет с увеличением времени старения, а затем выходит на определенный уровень значений при 16–64 ч (сплавы TN3Z и TN5Z) и при 64 ч (сплавы TN6Z, TNZS, TNZST) (табл. 5.3). Практически одинаковый максимальный уровень твердости (~ 415 HV), на который выходят, сплавы при 64-часовой выдержке при имеющейся разнице в полноте распада (рис. 5.3 б) мы связываем с различием дисперсности выделяющихся при этом фаз (рис 5.3 а).

Если принять, что модуль упругости у биосовместимых β -титановых сплавов должен быть ниже 60 ГПа [2], а твердость должна быть выше 350 HV (данное значение соответствует сплаву Ti-6Al-4V по данным работы [101]), то только следующие холоднокатаные сплавы после определенного времени старения соответствуют обоим условиям: TN3Z после 4 ч (58 ГПа; 402 HV); TN5Z после 4 ч (60 ГПа; 390 HV); TNZS после 16 и 64 ч (58; 390 и 60 ГПа; 400 HV соответственно)

и TNZST после 16 и 64 ч (57; 353 и 59 ГПа; 400 HV соответственно). Рассматривая прирост микротвердости и модуля упругости после старения у выбранных сплавов по отношению к исходному холоднокатаному состоянию, отмечено, что наибольшая разница прироста микротвердости и модуля упругости ($\Delta\%HV - \Delta\%E_{IT}$) достигается у сплавов TN3Z после 4 ч ($\approx 28\%$); TNZS после 16 ч ($\approx 30\%$) и TNZST после 64 ч ($\approx 32\%$), и эти сплавы после данных режимов НТМО характеризуются наиболее сбалансированным соотношением значений микротвердости и модуля упругости. Полученные значения E и HV у отмеченных сплавов после старения с различной продолжительностью приближены друг к другу, что свидетельствует о возможности достижения одного уровня значений модуля упругости и микротвердости в зависимости от легирования сплава и режима НТМО. Однако, сплав TNZST с точки зрения стоимости (наиболее дорогой из-за легирования дефицитным танталом) и продолжительности обработки (наиболее продолжительная, а значит и самая затратная) экономически не выгоден для проведения дальнейших исследований, поэтому далее были более подробно рассмотрены сплавы TN3Z и TNZS после холодной прокатки с $\varepsilon = 85\%$ с последующим старением в течение 4 и 16 ч соответственно.

При растяжении образцов было определено, что условный предел текучести $\sigma_{0,2}$ для обоих сплавов сопоставим ~ 1100 МПа. Данное значение выше, чем у сплава Ti-6Al-4V (~ 980 МПа [3]). Равенство полученных значений $\sigma_{0,2}$ подтверждает ранее озвученный вывод по данным микротвердости и модуля упругости. Относительное сужение Ψ после проведения старения снизилось с 28 (сплав TN3Z) и 46 % (сплав TNZS - холоднокатаное состояние) до 8 (сплава TN3Z 4 ч старения) и 18 % (сплав TNZS – 16 ч старения). Относительное удлинение δ также снизилось с 5 и 10 % (холоднокатаное состояние) до $\sim 1,5\%$ у сплава TN3Z и до 4 % у сплава TNZS.

В предыдущей главе было установлено, что значения модуля упругости, получаемые методом растяжения, сопоставимы со значениями приведенного модуля упругости E_r , измеренными методом микроиндентирования. Исходя из

этого мы полагаем, что полученные значения E_r после старения (65...66 ГПа) аналогичны значениям модуля упругости при испытаниях на растяжение.

Таблица 5.5 Прирост значений модуля упругости и микротвердости/предела текучести при проведении старения холоднокатаных β -титановых сплавов

Сплав (в мас. %)	Обработка	Фазовый состав	$E_{исх}$, ГПа	$E_{конч}$, ГПа	ΔE , %	$\sigma_{0,2исх}$, МПа	$\sigma_{0,2конч}$, МПа	$\Delta\sigma_{0,2}$, %
TN3Z (эта работа)	$\varepsilon = 85$ % + старение 400 °С 4 ч.	$\beta + \alpha_H$	50/58*	58/65*	14/11	580	1100	47
TN3S (эта работа)	$\varepsilon = 85$ % + старение 400 °С 16 ч.	$\beta + \alpha_H$	54/64*	58/66*	7/3	660	1090	40
Ti-34Nb [78]	$\varepsilon = 90$ % + старение 400 °С 8 ч	$\beta + \alpha$	56	83	33	920	1200	23
Ti-38Nb [128]	$\varepsilon = 89$ % + старение 400 °С 0,5 ч (в воду)	$\beta + \alpha + \omega$	45	59,3	24	~600	~900	33
Ti-36Nb- 5Zr [77]	$\varepsilon = 87,5$ % + старение 400 °С 0,5 ч (в воду)	$\beta + \alpha + \omega$	40	75,3	47	660	1100	40
Ti-25Nb- 2Mo-4Sn [76]	$\varepsilon = 70$ % + старение 400 °С 2 ч (в воду)	$\beta + \alpha$	~50	78	36	815	1060	23

* представлены значения E_{IT}/E_r

Сравнивая полученные значения модуля упругости и предела текучести после старения холоднокатаных сплавов TN3Z и TN3S с другими β -титановыми сплавами на базе системы Ti-Nb со схожими обработками (см. табл. 5.5), можно сделать вывод, что за счет выделения наночастиц промежуточной α_H -фазы в исследуемых сплавах был достигнут наименьший прирост значений модуля упругости (14 / 11 %, ΔE_{IT} и ΔE_r соответственно, у сплава TN3Z; 7 / 3 % у сплава TN3S) и наибольший прирост значений предела текучести (47 и 40 % соответственно) по сравнению со сплавами из других работ, у которых прирост модуля упругости достигает 24...47 %, а предела текучести на 33...47 % при формировании отличного от данного исследования структурно-фазового состава. Исходя из этого, формируемое при данных режимах НТМО ($\beta + \alpha_H$)-состояние у исследуемых сплавов TN3Z и TN3S обеспечивает достижение минимального прироста модуля упругости при максимальном упрочнении по сравнению по

сравнению с структурно-фазовыми состояниями ($\beta+\alpha$, $\beta+\omega$, $\beta+\alpha$, $\beta+\alpha+\omega$), фиксируемыми в других β -сплавах титана при НТМО.

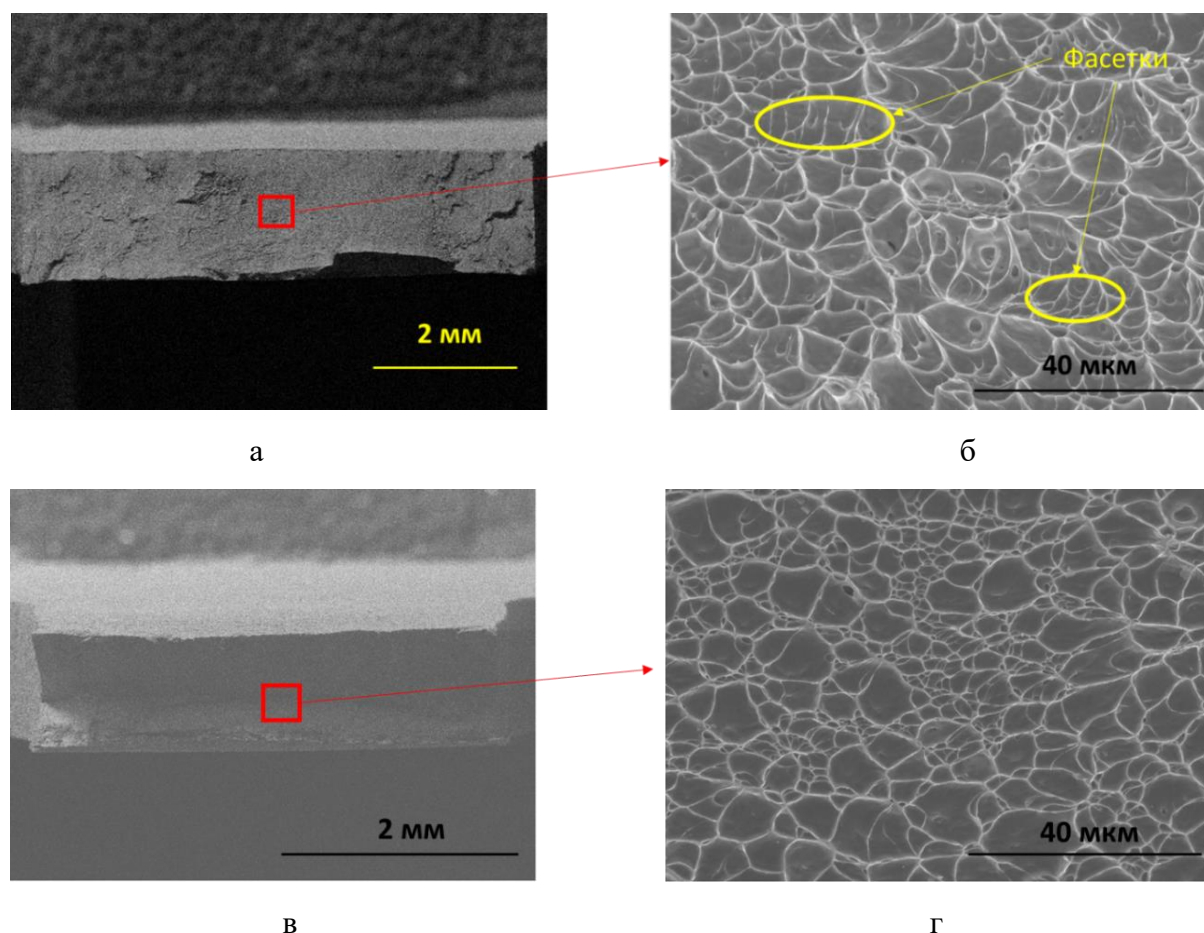


Рис. 5.6 Макро – (а, в) и микрорельеф (б, г) изломов после растяжения холоднокатаного сплава TN3Z (а, б) и TNZS (в, г) с $\varepsilon = 85\%$ состаренные при температуре $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 4 и 16 часов соответственно

Анализ изломов образцов после растяжения сплавов TN3Z и TNZS при старении 4 и 16 ч соответственно показал, что микрорельеф у обоих сплавов подобен холоднокатаным образцам (рис. 4.15), имеет сотовую структуру, однако наблюдаются фасеточные зоны в микрообъемах рельефа, что говорит об переходе из квазивязкого к хрупкому разрушению на отдельных участках. У сплава TN3Z данные фасетки наблюдаются в большем количестве (рис. 5.6 б), чем у сплава TNZS (рис. 5.6 г). Анализ относительного сужения (ψ) показал, что после проведения старения в течение 4 ч у сплава TN3Z с $\varepsilon = 85\%$ ψ снижается с 28 до 11 %, т.е на 60 %, что говорит о значительной потере запаса пластичности и,

следовательно, к предрасположенности перехода из квазивязкого к хрупкому механизму разрушения. У сплава TNZS с $\varepsilon = 85\%$ после старения в течение 16 ч ψ снижается с 46 до 18 %, т.е. также на 60 %, однако значение относительного сужения у данного сплава больше, чем у сплава TN3Z, следовательно, данный сплав имеет больший запас вязкости.

Сравнительный анализ параметров H/E_r и H^3/E_r^2 , используемых для оценки износостойкости сплавов (рис. 5.7) с уровнем этих параметров для наиболее широко используемого в медицине сплава титана Ti-6Al-4V (0,04 и 0,0089 ГПа [101] соответственно) показал, параметры H/E_r и H^3/E_r^2 у сплавов TN3Z и TNZS после старения при 400°C в течение 4 и 16ч соответственно выше, чем у сплава Ti-6Al-4V (на 35...38 % параметр H/E_r и почти в два раза параметр H^3/E_r^2), что указывает на потенциально более высокую износостойкость исследуемых холоднокатаных сплавов TN3Z и TNZS после старения при 400°C в течение 4 и 16ч соответственно по сравнению со сплавом Ti-6Al-4V. Соотношения H/E_r и H^3/E_r^2 для других β -титановых сплавов (закаленных или холоднокатаных) после старения при 400 °C получены как меньше [79], так и выше [72, 74], чем у сплава Ti-6Al-4V. При этом в данных работах при старении β -титановых сплавов формируется двухфазная ($\alpha+\beta$)-состояние с модулем упругости 70...84 ГПа, что выше, чем у исследуемых в данной работе состаренных сплавов.

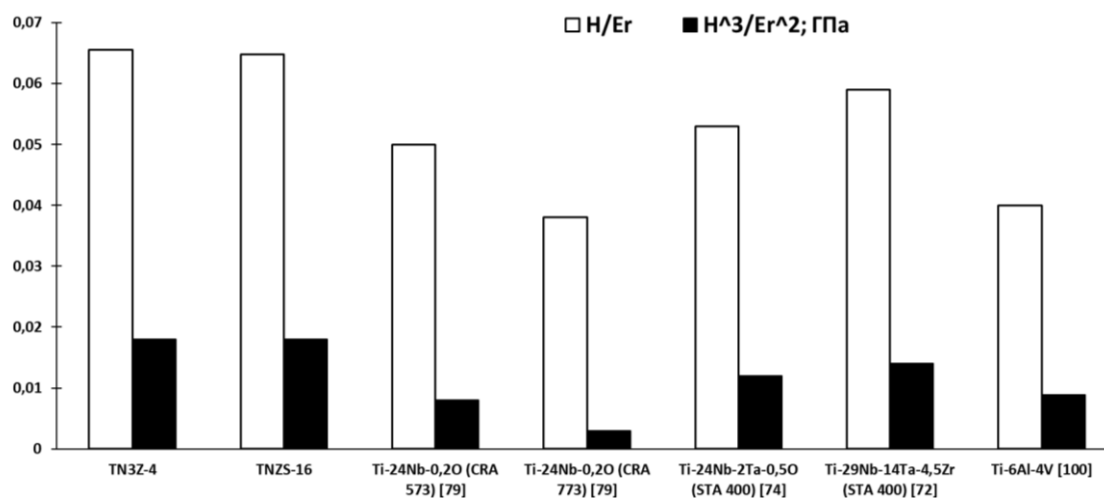


Рис. 5.7 Соотношения H/E_r (а) и H^3/E_r^2 (б) холоднокатаных сплавов после старения (CRA – старение холоднокатаного сплава; STA – старение закаленного сплава)

Таким образом, проведение старения холоднокатаных сплавов при 400°C в течение 4...64 ч приводит к росту модуля упругости и микротвердости за счет выделения дисперсных частиц α_n -фазы. Для использования, исходя из комплекса упруго-прочностных характеристик, можно рекомендовать сплав TNZS – Ti₃₉Nb₅Zr₂Sn (в мас. %), обработанный по режиму НТМО – закалка 700 °С + + холодная прокатка с $\varepsilon = 85\%$ + старение 400 °С 16 ч) и имеющий модуль упругости 58 ± 1 ГПа, что ниже чем в исходном горячекатаном состоянии – 62 ± 2 ГПа и ниже значения E ($\alpha+\beta$)-титанового сплава Ti-6Al-4V – 112 ГПа [1]. Уровень характеристик прочности и износостойкости – условный предел текучести $\sigma_{0,2} = 1090$ МПа; параметры H/E_r и H^3/E_r^2 $0,065 \pm 0,002$ и $0,018 \pm 0,002$ ГПа соответственно сплава TNZS после НТМО оказались выше, чем у широко используемого в медицине сплава Ti-6Al-4V, что создает предпосылки использовать сплав TNZS в качестве имплантатов для биомедицинского применения.

5.2 Влияние повышения степени холодной прокатки с 85 до 90% на протекание процесса распада β -твердого раствора при старении сплавов TN3Z, TNZS и TNZST

Известно, что по мере увеличения степени деформации при холодной прокатке происходит повышение плотности дислокаций в материале, и, следовательно, увеличение мест гетерогенного зарождения (дислокаций), что благоприятно сказывается на протекание в β -титановых сплавах $\beta \rightarrow \alpha$ превращения, блокируя при этом $\beta \rightarrow \omega$ превращение [56, 76]. Плотность дислокаций у исследуемых сплавов при прокатке с увеличением степени деформации с 85 до 90 % увеличилась, как и было показано ранее (см. табл. 4.4), и, следовательно, увеличилось количество мест гетерогенного зарождения, благоприятные для α -фазы, и распад β -твердого раствора предположительно должен протекать активнее. Данные суждения были подтверждены в ходе проведения старения холоднокатаных сплавов TN3Z, TNZS и TNZST со степенью

деформации 90 %, режим которого был аналогичен, по сравнению с сплавами, холоднокатаными с $\varepsilon = 85$ % (раздел 5.1).

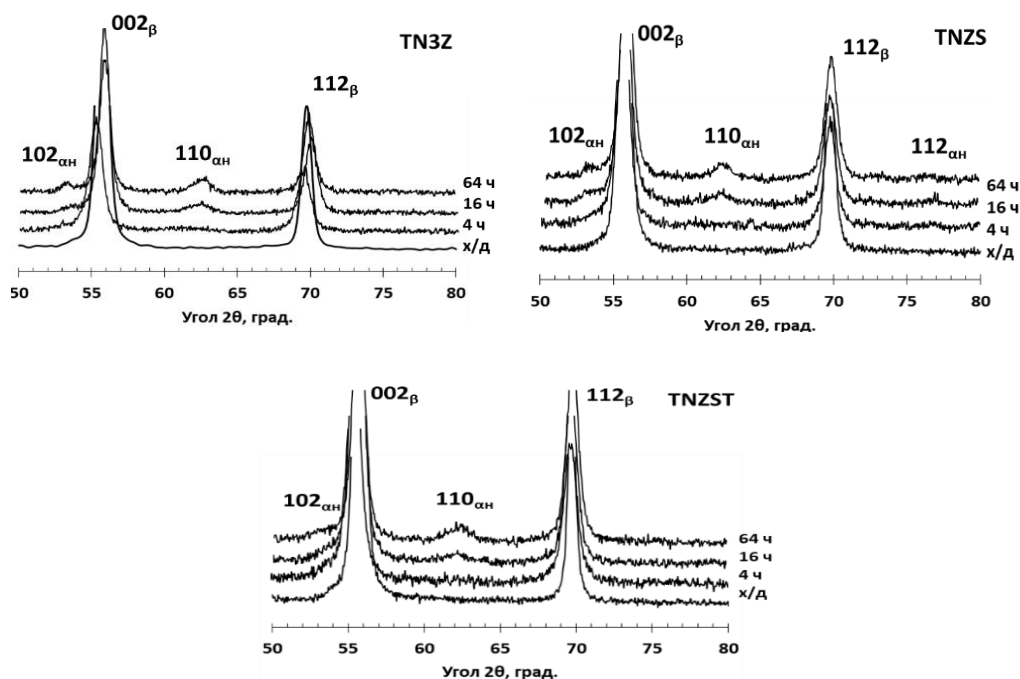


Рис. 5.8 Дифрактограммы холоднокатаного сплава TN3Z, TNZS, TNZST с $\varepsilon = 90$ % после старения при 400 °C

Анализ дифрактограмм (рис. 5.8) показал, что в сплавах с повышением степени деформации с 85 до 90% происходит ускорение процесса распада β -твердого раствора с образованием α_H -фазы, что отражается в увеличении параметра « c/a ». Например, параметры решетки α_H -фазы в наименее стабильном среди исследуемых сплаве TN3Z после 64 ч старения составляют – $a_{\alpha H} = 0,2966$ нм; $c_{\alpha H} = 0,47$ нм; $c/a = 1,5846$. Полученный параметр c/a несколько больше, чем было получено при старении с степени деформации 85% (1,584; см. табл. 5.2), однако равновесной α -фазе (с параметром c/a не менее 1,5873 [17]) выделяемая фаза при распаде β -твердого раствора еще не соответствует. Рассчитанный средний размер ОКР частиц α_H -фазы по методу Вильямсона-Холла у состаренных сплавов TN3Z, TNZS и TNZST, холоднокатаных с выше $\varepsilon = 90$ %, чем у состаренных после холодной прокатки с $\varepsilon = 85$ % (табл. 5.5). Это также указывает на рост активности протекания процесса распада при повышении степени деформации до 90 %. Увеличение отношения относительной интенсивностей линий $110_{\alpha H}$ к линии 002_{β}

после старения сплавов, прокатанных с $\varepsilon = 90 \%$, также подтверждает данный вывод (таб. 5.6).

Табл. 5.6 Средний размер ОКР частиц α_n и отношение относительной интенсивности линии $110_{\alpha n}$ к линии 002_{β} у холоднокатанных сплавов TN3Z, TNZS и TNZST с $\varepsilon = 85; 90 \%$ после старения при $400 \text{ }^\circ\text{C}$

Сплав	Время старения, ч.	Размер ОКР, нм		$I_{110_{\alpha n}}/I_{002_{\beta}}$, %	
		$\varepsilon = 85 \%$	$\varepsilon = 90 \%$	$\varepsilon = 85 \%$	$\varepsilon = 90 \%$
TN3Z	4	36	не определен	6	5,3
	16	65	84	10	12
	64	178	200	13	15
TNZS	16	36	65	5	6
	64	70	90	8	9,6
TNZST	16	24	38	1,6	2,7
	64	46	78	6	7

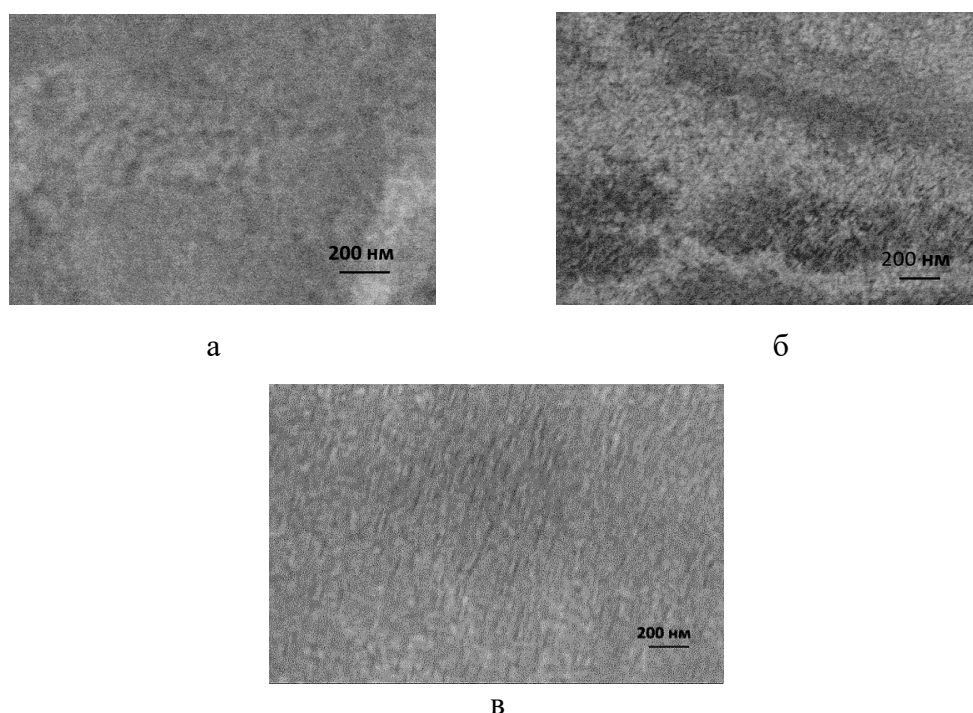


Рис. 5.9 Микроструктура холоднокатаного сплава TN3Z с $\varepsilon = 90 \%$ после старения с временем выдержки 4 (а), 16 (б) и 64ч (в)

Анализ микроструктуры сплавов, полученной с помощью РЭМ, показал на сходную морфологию и процессы образования и роста частиц α_n -фазы в ходе старения холоднокатанных сплавов с $\varepsilon = 90 \%$ (рис. 5.9), что и описанные для состаренных холоднокатанных сплавов с $\varepsilon = 85 \%$ (рис. 5.2).

Стоит отметить, что при увеличении степени деформации с 85 до 90 % наблюдалось снижение модуля упругости в данных сплавах (см. главу 4). Однако, снижение значения модуля упругости в НН для всех сплавов составило около 2...4 %, что является незначительным изменением, чтобы рассматривать проведение старения после холодной прокатки с $\epsilon = 90\%$ существенно более выгодной обработкой по достижению оптимальных упруго-прочностных свойств по сравнению со старением после холодной прокатки с $\epsilon = 85\%$.

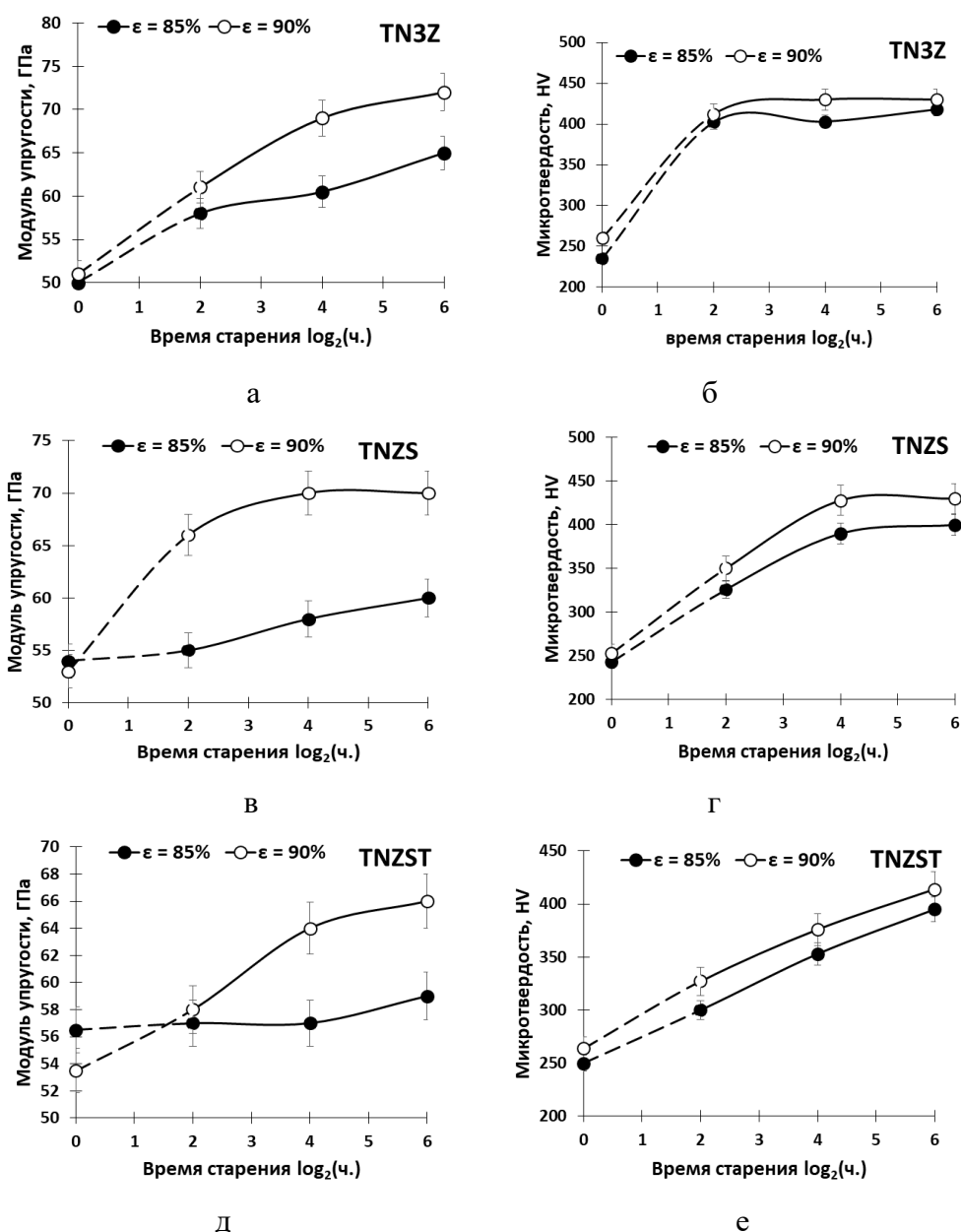


Рис. 5.10 Модуль упругости и микротвердость холоднокатаных сплавов TN3Z (а, б), TNZS (в, г) и TNZST (д, е) с различной степень деформации после старения

По полученным значениям модуля упругости (рис. 5.10 а, в, д) после старения у холоднокатаных сплавов с $\epsilon = 90\%$ наблюдается более резкий рост значений E по

сравнению с $\varepsilon = 85 \%$. У сплавов TN3Z и TNZST разница в значениях между различными степенями деформации составила 10...12 % при 16 и 64 ч; у сплава TNZS – 15...20 %. Данная разница очевидно связана с увеличением объемной доли выделяющихся при распаде частиц α_n -фазы которое оказывает более существенное влияние на модуль упругости сплавов за счет ускорения протекания распада β -твердого раствора, что согласуется с данными структурных исследований (см. табл. 5.5). Значения микротвердости также дали несколько более высокие значения по сравнению с состаренными холоднокатаными сплавами с $\varepsilon = 85 \%$ (рис. 5.10 б, г, е), а получаемые параметры, характеризующие износостойкость - H/E_r и H^3/E_r^2 , имеют близкие значения, как и у холоднокатаных сплавов с $\varepsilon = 85 \%$, и, следовательно, также значения выше, чем у сплава Ti-6Al-4V.

Исходя из проведенного выше сравнения можно констатировать, что получаемый уровень значений E при старении холоднокатаных сплавов с $\varepsilon = 90 \%$ превышает 60 ГПа (за исключением сплава TNZST – старение 4 ч, однако микротвердость меньше 350 HV) и поэтому режим обработки <закалка+холодная прокатка с $\varepsilon = 90 \%$ + старение 400 °С 4-64 ч> не дает удовлетворительных свойств для использования данных сплавов в качестве имплантатов, поэтому большие перспективы имеет отмечается сплав TNZS и режим НТМО <закалка+холодная прокатка с $\varepsilon = 85 \%$ + старение 400 °С 4-16 ч>, который был рассмотрен в предыдущем разделе. Предложенные сплав и режим обработки прошли опытное опробование в клинических условиях, что подтверждается актами внедрения и использования от ООО «Предприятие «Сенсор» и филиала акционерного общества «ЦИТО» в городе Кургане имени академика Г.А. Илизарова (см. приложение А и Б).

Выводы по главе 5

1. Проведение многопроходной холодной прокатки с накопленной степенью деформации 85 и 90% у сплавов TN3Z; TN5Z; TN6Z, TNZS и TNZST, в отличие от только закаленных сплавов, способствует при температуре старения 400°С подавлению развития $\beta \rightarrow \omega$ превращения и способствует к распаду β -твердого

раствора с образованием промежуточной α_n -фазы. Скорость распада снижается как по мере увеличения концентрации циркония (сплавы TN3Z, TN5Z, TN6Z), так и при дополнительном легировании оловом и/или танталом (сплавы TNZS и TNZST). Увеличение степени холодной деформации с 85 до 90 % способствует повышению скорости распада β -твердого раствора в исследованных сплавах.

2. По мере увеличения времени старения при 400 °С с 4 до 64 часов происходит повышение значения модуля упругости в сплавах за счет увеличения объемной доли в структуре высокомодульной α_n -фазы. Рост значений E зависит от легирования и стабильности β -твердого раствора. Так при увеличении содержания циркония с 3 до 6 ат. % при 64 ч старения у холоднокатаных сплавов с $\varepsilon = 85$ % наблюдалось увеличение значения E на 23 (TN3Z), 17 (TN5Z) и 15 % (TN6Z) по сравнению с холоднокатаным состоянием, а для сплавов TNZS и TNZST – на 10 и 3 % соответственно. У холоднокатаных сплавов TN3Z, TNZS, TNZST с $\varepsilon = 90$ % прирост значений модуля упругости при старении 64 ч составил 30; 25 и 17 % соответственно, что свидетельствует об увеличении объемной доли образовавшейся α_n -фазы, вследствие ускоренного распада β -твердого раствора.

3. Отмечено, что образование дисперсных выделений α_n -фазы при старении холоднокатаных сплавов приводит к повышению микротвердости. Максимальный уровень значений у тройных сплавов системы Ti-Nb-Zr составил ~420 HV; для сплавов TNZS и TNZST - ~400 HV. При увеличении степени деформации с 85 до 90 % фиксируется небольшой относительный рост микротвердости.

4. Наиболее высокий комплекс свойств (контактный модуль упругости, микротвердость, параметры H/E_r и H^3/E_r^2 , используемые для оценки износостойкости) получен в сплаве TNZS (Ti-39%Nb-5%Zr-2%Sn – в мас. %) после обработки по следующему режиму: «закалка из β -области в воду с 700°C + холодная прокатка ($\varepsilon = 85$ %) + старение 400 °С 16 ч». При данном режиме в сплаве получено сочетание низкого контактного модуля упругости ($58 \pm 1,5$ ГПа) с высокой микротвердостью (390 ± 8 HV), пределом текучести (1090 МПа) и параметрами, характеризующими износостойкость ($H/E_r \approx 0,065 \pm 0,002$ и $H^3/E_r^2 \approx 0,018 \pm 0,002$ ГПа), которые выше чем у сплава Ti-6Al-4V

(0,04 и 0,0089 ГПа соответственно). Данный сплав и предложенный режим НТМО могут быть рекомендованы для опробования и дальнейшего использования в качестве имплантата.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Обоснованы системы легирования (Ti-Nb-Zr-(Sn,Ta)), конкретные составы биосовместимых низко модульных сплавов титана на основе механически стабильного β -твердого раствора и режимы их термомеханической обработки, имеющие потенциал для получения механических и эксплуатационных характеристик, требуемых в медицинских имплантатах.

1. Определены с помощью аналитического расчета характеристики упругости (c_{ij} (s_{ij}) B , G , E и ν) для ОЦК решетки β -твердого раствора сплавов TN3Z; TN5Z; TN6Z; TNZS, TNZST с учетом квазиизотропии и анизотропии упругих свойств, формируемых на различных этапах НТМО (закалка, холодная деформация, старение).

2. С использованием рассчитанных коэффициентов Пуассона методом микроиндентирования установлены экспериментальные значения модуля упругости сплавов, которые, в пределах ошибки, совпадают с расчетными значениями, что подтверждает адекватность предложенного метода расчета упругих характеристик биосовместимых β -сплавов титана.

3. Показано, что увеличение стабильности β -твердого раствора (рост $[Mo]_{эKB}$) за счет повышения содержания в сплавах циркония, либо замены части циркония оловом / оловом с танталом способствует повышению значений упругих модулей (G , E), снижению коэффициента Пуассона (ν) при закалке.

4. Обнаружено, что как холодная прокатка сплавов, так и повышение ее степени деформации (с 85 до 90%) способствует, по сравнению с закаленным состоянием, снижению модуля упругости E в плоскости прокатки в результате усиления текстурной компоненты $\{001\}_{HH} <110>_{HP}$. Усиление текстурованности исследованных сплавов (повышение рассчитанного в работе значения фактора анизотропии A) при проведении холодной прокатки сопровождается ростом анизотропии модуля упругости ($\Delta E = E_{HH} - E_{HP}$). Минимальный уровень значений E (52 ГПа в HH, 62 ГПа в HP) получен в сплаве TNZS.

5. Установлено, что использование холодной прокатки закаленных сплавов приводит к подавлению $\beta \rightarrow \omega$ -превращения и развитию распада β -твердого раствора с образованием промежуточной α_n -фазы в ходе старения 400°C с выдержками от 4 до 64 часов. Повышение стабильности β -твердого раствора исследованных сплавов способствует снижению скорости протекания $\beta \rightarrow \alpha_n$ -превращения и замедлению роста значений модуля упругости при увеличении времени старения. Использование совместного дополнительного легирования сплавов Zr+Sn (сплав TNZS), Zr+Sn+Ta (сплав TNZST) взамен дополнительного легирования только Zr (соответственно сплавы TN5Z; TN6Z) обеспечивает более благоприятное соотношение изменения свойств при старении – снижение скорости роста модуля упругости по сравнению с скоростью роста прочностных свойств сплавов.

6. Предложен биосовместимый сплав TNZS (Ti-39%Nb-5%Zr-2%Sn, мас. %) и режим его НТМО (закалка из β -области в воду с 700°C + холодная прокатка ($\varepsilon = 85\%$) + старение 400 °C 16 ч), обеспечивающий сочетание низкого модуля упругости (58 ± 1 ГПа), высокого уровня микротвердости (390 ± 8 HV), предела текучести (1090 ± 10 МПа), параметров, характеризующих износостойкость ($H/E_r \approx 0,065 \pm 0,002$, $H^3/E_r^2 \approx 0,018 \pm 0,002$ ГПа).

Перспективы дальнейшей разработки темы

Перспективным направлением дальнейших исследований является более подробное изучение влияния термического и деформационного воздействия на усталостные характеристики исследуемых биосовместимых β -титановых сплавов с целью оптимизации режима НТМО.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chen Q.* Metallic implant biomaterials / *Chen Q., Thouas G.A.* // *Materials Science and Engineering R.* 2005. V.87. P. 1-57.
2. *Biesiekierski A., Wang J., Abdel-Hady G. M., Wen C.* A new look at biomedical Ti-based shape memory alloys // *Acta Biomaterialia.* 2012. V. 8. I. 5. P. 1661-1669.
3. *Li Y., Yang C., Zhao H., Qu S., Li X., Li Y.* New Developments of Ti-Based Alloys for Biomedical Applications // *Materials.* 2014. V 7. P. 1709-1800.
4. *Miyazaki S., Kim H.Y., Hosoda H.* Development and characterization of Ni-free Ti-base shape memory and superelastic alloys // *Materials Science and Engineering A.* 2006. V. 438–440. P. 18–24.
5. *Majumdar P., Singh S.B., Chakraborty M.* Elastic modulus of biomedical titanium alloys by nano-indentation and ultrasonic techniques—A comparative study // *Mater. Sci. Eng. A.* 2008. V. 489. P. 419–425.
6. *Bignon M., Bertrand E., Rivera-Díaz-del-Castillo P.E.J., Tancret F.* Martensite formation in titanium alloys: Crystallographic and compositional effects // *Journal of Alloys and Compounds.* 2021. V. 872. 159636.
7. *Хлусов И.А., Пичугин В.Ф., Рябцева М.А.* Основы биомеханики биосовместимых материалов и биологических тканей: учебное пособие // Томск: Издательство Томского политехнического университета, 2007. 149 с.
8. *Liang S.* Review of the design of titanium alloys with low elastic modulus as implant materials // *Adv. Eng. Mater.* 2020. V. 22. 2000555.
9. *Weng W., Biesiekierski A., Li Y, Wen C.* Effects of selected metallic and interstitial elements on the microstructure and mechanical properties of beta titanium alloys for orthopedic applications // *Materialia.* 2019. V. 6. 100323.
10. *Kim K. M., Kim H. Y., Miyazaki S.* Effect of Zr Content on Phase Stability, Deformation behavior, and Young’s Modulus in Ti–Nb–Zr Alloys // *Materials.* 2020. V 13. 476.

11. *Morales P.E.L., Contieri R.J., Lopes E.S.N., Robin A., Caram R.* Effects of Sn addition on the microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of Ti–Nb–Sn alloys // *Materials Characterization*. 2014. V. 96. P. 273-281.
12. *Hao Y.L.* Super-elastic titanium alloy with unstable plastic deformation / Y.L. Hao, S.J. Li, S.Y. Sun et. al. // *Applied Physics Letters*. 2005. V.87. 091906.
13. *Inamura T., Shimizu R., Kim H.Y., Miyazaki S., Hosoda H.* Optimum rolling ratio for obtaining {001} recrystallization texture in Ti–Nb–Al biomedical shape memory alloy // *Mater. Sci. Eng. C*. 2016. V. 61. P. 499–505.
14. *Hao Y.L., Niinomy N., Kuroda D., Fukunaga K., Zhou Y.L., Yang R., Suzuki A.* Aging Response of the Young's Modulus and Mechanical Properties of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr for Biomedical Applications // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2003. V. 34A. P. 1007-1012.
15. *Williams D. F.* On the mechanisms of biocompatibility // *Biomaterials*. 2008. V. 29. 2941-2953.
16. *Kaur M., Singh K.* Review on titanium and titanium-based alloys as biomaterials for orthopedic applications // *Materials Science and Engineering: C*. 2019. V. 102. P. 844-862.
17. *Bauer S., Schmuki P., von der Mark K., Park J.* Engineering biocompatible implant surface: Part 1: material and surfaces // *Progress in material science*. 2013. V.58. P. 261-326.
18. *Agarwal S., Curtin J., Duffy B., Jaiswal S.* Biodegradable magnesium alloys for orthopedic applications: A review on corrosion, biocompatibility and surface modifications // *Materials Science and Engineering C*. 2016. V. 68. P. 948–963.
19. *Колачѐв Б.А., Елагин В.И., Ливанов В.А.* Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов: Учебник для вузов. – 4 изд., перераб. и доп. – М.: МИСИС, 2005, 432с.;
20. *Abdel-Hady M., Fuwa H., Hinoshita K., Kimura H., Shinzato Y., Morinaga M.* Phase stability change with Zr content in β -type Ti–Nb alloys // *Scripta Materialia*. 2007. V. 57. P. 1000–1003.

21. Гриб С.В., Илларионов А.Г., Попов А.А., Ивасишин О.М. Разработка и исследование структуры, физико-механических свойств низко модульных сплавов системы Ti-Zr-Nb / ФММ. т. 115. №3. 2014. С. 638-647.
22. Abdel-Hady M., Hinoshita K., Morinaga M. General approach to phase stability and elastic properties of β -type Ti-alloys using electronic parameters // Scripta Mater. 2006. V. 55. P. 477–480.
23. Wang C.H., Russell A.M., Cao G. H. A semi-empirical approach to the prediction of deformation behaviors of β -Ti alloys // Scripta Materialia. 2019. V. 158. P. 62–65.
24. Ledbetter H., Ogi H., Kai S., Kim S., Hirao M. Elastic constants of body-centered-cubic titanium monocrystals / Journal of applied physics. 2004. V. 95. №9. P. 4642-4644.
25. Meng Q., Zhang J., Huo Y., Sui Y., Zhang J., Guo S., Zhao X. Design of low modulus β -type titanium alloys by tuning shear modulus C44 // Journal of Alloys and Compounds. 2018. V. 745. P. 579-585.
26. Talling R.J., Dashwood R.J., Jackson M., Kuramoto S., Dye D. Determination of (C_{11} - C_{12}) in Ti–36Nb–2Ta–3Zr–0.3O (wt. %) (Gum metal) // Scripta Materialia. 2008. V. 59. P. 669–672.
27. Золоторевский В.С. Механические свойства металлов. Учебник для вузов - 3-е изд., перераб. и доп. - М.: • МИСИС .1998. -400 с;
28. Бернштейн М.Л., Займовский В.А. Механические свойства металлов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. «Металлургия» 1979. – 496с.;
29. Toda-Caraballo I., Galindo-Nava E. I., Rivera-Díaz-del-Castillo P.E.J. Unravelling the materials genome: Symmetry relationships in alloy properties / Journal of Alloys and Compounds. 2013. V. 566. P. 217–228.
30. Fedotov S. G., Belousov O.K. Elastic properties of multi-component titanium alloys with molybdenum, vanadium and niobium Dokl. Akad. Nauk SSSR 1964. V.155. P. 1387–1390.
31. Matsumoto H., Watanabe S., Masahashi N., Hanada S. Composition Dependence of Young's Modulus in Ti-V, Ti-Nb, and Ti-V-Sn Alloys // Metallurgical and materials transactions A. 2006. V. 37A. P. 3239-3249.

32. *Bönisch M., Calin M., van Hunbeeck J., Skrotzki W., Eckert J.* Factors influencing the elastic moduli, reversible strains, and hysteresis loops in martensitic Ti–Nb alloys // *Materials Science and Engineering C*. 2015. V. 48. P. 511–520.
33. *Ozaki T., Matsumoto H., Watanabe S., Hanada S.* Beta Ti Alloys with Low Young's Modulus // *Materials Transactions*. 2004. V. 45. No. 8. P. 2776-2779.
34. *G. T. Aleixo, C. R. M. Afonso, A. A. Coelho, and R. Caram,* Effects of omega phase on elastic modulus of Ti–Nb alloys as a function of composition and cooling rate // *Solid State Phenom.* 2008. V. 138. P. 393–398.
35. *Илларионов А.Г., Гриб С.В., Илларионова С.М., Попов А.А.* Взаимосвязь между структурой, фазовым составом и физико-механическими свойствами у закаленных Ti-Nb сплавах // *ФММ*. 2019. Т. 120. № 2. С. 150-156.
36. *Zhou Y.L., Niinomy M., Akahori T.* Effects of Ta content on Young's modulus and tensile properties of binary Ti–Ta alloys for biomedical applications / *Materials Science and Engineering A*. 2004. V 371. P. 283–290.
37. *Федотов С.Г., Челидзе Т.В., Ковнеристый Ю.К., Санадзе В.* Фазовое строение, критические точки M_n и A_n мартенситных превращений и упругие свойства метастабильных сплавов системы Ti-Ta// *ФММ*. 1985. Т. 60, № 3. С.567-570.
38. *Штремель М.А.* Прочность сплавов. Часть 1. Дефекты решетки / М. А. Штремель. М. МИСИС. 1999. 384 с;
39. *Bahia P.J.* Beta titanium alloys and their role in the titanium industry // *JOM*. 1994. P. 16-19.
40. *Mehjabeen A., Xu W., Qiu D., Qian M.* Redefining the β -Phase Stability in Ti-Nb-Zr Alloys for Alloy Design and Microstructural Prediction // *JOM*. 2018. V. 70. № 10. P. 2254-2259.
41. *Wang Q., Dong C., Liaw P.K.* Structural Stabilities of β -Ti Alloys Studied Using a New Mo Equivalent Derived from $[\beta/(\alpha + \beta)]$ Phase-Boundary Slopes // *Metallurgical and materials transactions A*. 2015. V. 46A. P. 3440-3447.
42. *Jiang B., Wang Q., Wen D., Xu W., Chen G. Dong C., Sun L. and Liaw P.K.* Effects of Nb and Zr on structural stabilities of Ti-Mo-Sn-based alloys with low modulus // *Materials Science & Engineering A*. 2017. V. 687. P. 1–7.

43. *Li Q., Niinomy M., Nakai M., Cui Z., Zhu S., Yang X.* Effect of Zr on super-elasticity and mechanical properties of Ti–24 at% Nb–(0, 2, 4) at% Zr alloy subjected to aging treatment // *Materials Science and Engineering A*. 2012. V. 536. P. 197– 206.
44. *Zhang J., Sun F., Hao Y, Gozdecki N., Lebrun E., Vermaut P., Portier R., Gloriant T., Laheurte P., Prima F.* Influence of equiatomic Zr/Nb substitution on superelastic behavior of Ti–Nb–Zr alloy // *Materials Science&Engineering A*. 2013. V. 563. P. 78– 85.
45. *Ning C., Ding D., Dai K., Zhai W., Chen L.* The effect of Zr content on the microstructure, mechanical properties and cell attachment of Ti–35Nb–xZr alloys // *Biomed. Mater.* 2010. V. 5. 045006.
46. *Matsumoto H., Watanabe S., Hanada S.* Beta TiNbSn Alloys with Low Young's Modulus and High Strength // *Materials Transactions*. 2005. V. 46. № 5. P. 1070-1078.
47. *Li P., Ma X., Wang D., Zhang H.* Microstructural and Mechanical Properties of β -Type Ti–Nb–Sn Biomedical Alloys with Low Elastic Modulus // *Metals*. 2019. V. 9. P. 712-728.
48. *Hanada S., Matsumoto H., Watanabe S.* Mechanical compatibility of titanium implants in hard tissues; *International Congress Series*. 2005. V. 1284. P. 239– 247.
49. *Miracle D.V., Senkov O.N.* A critical review of high entropy alloys and related concepts // *Acta Mater.* 2017. V. 122. P. 448–511.
50. *Souza S.A., Manicardi R.B., Ferrandini P.L., Afonso C.R.M., Ramirez A.J., Caram R.* Effect of the addition of Ta on microstructure and properties of Ti–Nb alloys // *Journal of Alloys and Compounds*. 2010. V. 504. P. 330–340.
51. *Гольдштейн М.И.* Металлофизика высокопрочных сплавов / М.И. Гольдштейн, В.С. Литвинов, Б.М. Бронфин // М.: Металлургия, 1986. 312с.
52. *Hao Y.L., Li S.J., Prima F., Yang R.* Controlling reversible martensitic transformation in titanium alloys with high strength and low elastic modulus // *Scripta Materialia*. 2012. V. 67. P. 487–490.
53. *Li S.J., Hao Y.L., Yang R., Cui Y., Niinomy M.* Effect of Nb on microstructural characteristics of Ti–Nb–Ta–Zr alloy for biomedical applications // *Materials Transactions*. 2002. V. 43. № 12. P. 2964-2969.

54. *Miyazaki S.* My experience with Ti–Ni-based and Ti-based shape memory alloys // *Shap. Mem. Superelasticity*. 2017. V. 3. P. 279–314.
55. *Новиков И.И.* Теория термической обработки металлов: учебник *Металлургия*, 1966, 480с.
56. *He F., Yang S., Cao J.* Effect of cold rolling and aging on the microstructure and mechanical properties of Ti-Nb-Zr Alloy // *JMEPEG*. 2020. V. 29. P. 3411–3419.
57. *Лобанов М. Л.* Методы исследования текстур в материалах: учеб.-метод. пособие / М. Л. Лобанов [и др.]. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2014. 115с.
58. *Кудрявцев И.П.* Текстуры в металлах и сплавах / Кудрявцев И.П.: *Металлургия* 1965. 276с.
59. *Вишняков Я.Д.* Теория образования текстур в металлах и сплавах / Вишняков Я.Д., Бабарэко А.А., Владимиров С.А. и др.: Издательство «Наука», 1979, 342с.
60. *Sander B., Raabe D.* Texture inhomogeneity in a Ti–Nb-based β -titanium alloy after warm rolling and recrystallization // *Materials Science and Engineering A*. 2008. V. 479. P. 236–247.
61. *Inamura T., Hosoda H., Wakashima K., Miyazaki S.* Anisotropy and temperature dependence of Young’s modulus in textured TiNbAl biomedical shape memory alloy // *Materials Transactions*. 2005. V. 46. № 7. P. 1597-1603.
62. *Tane M., Akita S., Nakano T., Hagihara K., Umakoshi Y., Niinomy M., Nakajima H.* Peculiar elastic behavior of Ti–Nb–Ta–Zr single crystals // *Acta Materialia*. 2008. V. 56. P. 2856–2863.
63. *Shinohara Y., Matsumoto Y., Tahara M., Hosoda H., Inamura T.* Development of $\langle 001 \rangle$ -fiber texture in cold-groove-rolled Ti-Mo-Al-Zr biomedical alloy // *Materialia*. 2018. V. 1. P. 52–61.
64. *Lan C., Wu Y., Guo L., Chen H., Chen F.* Microstructure, texture evolution and mechanical properties of cold rolled Ti-32.5Nb-6.8Zr-2.7Sn biomedical beta titanium alloy // *Journal of Materials Science & Technology*. 2018. V. 34. P. 788–792.
65. *Màlek J., Hnilica F., Veselý J., Kolařík K., Čapek J.* The effect of cold rolling on microstructure and mechanical properties of Ti-35Nb-6Ta alloy // *MeTal*. 2015. P. 1-6.

66. Wang L., Lu W., Qin J., Zhang F., Zhang L. Microstructure and mechanical properties of cold-rolled TiNbTaZr biomedical β -titanium alloy // *Materials Science and Engineering A*. 2008. V. 490. P. 421–426.
67. Jung T.-K., Lee H.-S., Semboshi S., Masahashi N., Abumiya T., Hanada S. A new concept of hip joint stem and its fabrication using metastable TiNbSn alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. 2012. V. 536. P. 582– 585.
68. Niinomy M. Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications // *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials* 2008.V. 1. P. 30-42.
69. Dan A., Angelescu M.L., Serban N., Cojocaru E.M., Zarnescu-Ivan N., Cojocaru V.D., Galbinasu B.M. Evolution of microstructural and mechanical properties during cold-rolling deformation of a biocompatible Ti-Nb-Zr-Ta Alloy // *Materials*. 2022. V. 15. 3580.
70. Dai S., Wang Y., Chen F., Yu X., Zhang Y. Effects of cold deformation on microstructure and mechanical properties of Ti–35Nb–9Zr–6Mo–4Sn alloy for biomedical applications // *Materials Science&Engineering A*. 2013. V. 575. P. 35–40.
71. Ivanov I.V., Emurlaev K.I., Lazurenko D.V., Stark A., Bataev I.A. Rearrangements of dislocations during continuous heating of deformed -TiNb alloy observed by *in-situ* synchrotron X-ray diffraction // *Materials Characterization*. 2020. V. 166. 110403.
72. Acharya S., Bahl S., Dabas S.S., Hassan S., Gopal V., Panicker A.G., Manivasagam G., Suwas S., Chatterjee K. Role of aging induced α precipitation on the mechanical and tribocorrosive performance of a β Ti-Nb-Ta-O orthopedic alloy // *Materials Science & Engineering C*. 2019. V. 103. 109755.
73. Du Z., Guo H., Liu J., Cheng J., Zhao X., Wang X., Liu F., Cui X. Microstructure evolution during aging heat treatment and its effects on tensile properties and dynamic Young's modulus of a biomedical β titanium alloy // *Materials Science & Engineering A*. 2020. V. 791. 139677.
74. Haftlang F., Zarei-Hanzaki A., Reza Abedi H., Kalaei M.A., Nemecek J., Mälek J. The effect of nano-size second precipitates on the structure, apatite-inducing ability and

- in-vitro biocompatibility of Ti-29Nb-14Ta-4.5Zr alloy // *Materials Science & Engineering C*. 2020. V. 109. 110561.
75. *Coakley J., Vorontsov V.A., Littrell K.C., Heenan R.K., Ohnuma M., Jones N.G., Dye D.* Nanoprecipitation in a beta-titanium alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. 2015. V. 623. P. 146–156.
76. *Guo S., Meng Q., Liao G., Hu L., Zhao X.* Microstructural evolution and mechanical behavior of metastable β -type Ti–25Nb–2Mo–4Sn alloy with high strength and low modulus // *Progress in Natural Science: Materials International*. 2013. V. 23. № 2. P. 174–182.
77. *Meng Q.-K., Xu J.-D., Li H., Zhao C.-H., Sui Y.-W., Ma W.* Phase transformations and mechanical properties of a Ti₃₆Nb₅Zr alloy subjected to thermomechanical treatments // *Rare Met.* 2022. V. 41. №1. P. 209–217.
78. *Wu X., Zou W., Huang J., Chen F.* Evolution of microstructure and mechanical properties of cold-rolled Ti-34Nb-(0, 0.3, 0.6)O alloys during aging // *J Mater Sci* 2022. V. 57. P.19088–19106.
79. *Wang J., Xiao W., Fu Y., Ren L., Song B., Liu C., Ma C.* Effects of initial microstructure on the aging behavior and subsequent mechanical properties of Ti–Nb–O titanium alloy // *Journal of Materials Research*. 2022. V. 37. P. 2304–2313.
80. *Гречников Ф.В., Бобровский И.Н., Ерисов Я.А., Хаймович А.И.* Инициатива «Геном материала» в мире и Российской Федерации // *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*. 2017. Т. 19. № 1(3). С. 563-573.
81. *Ling J., Wen Z., Yang G., Wang Y., Chen W.* A CALPHAD-type Young’s modulus database of Ti-rich Ti–Nb–Zr–Mo system // *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*. 2021. V. 73. 102255.
82. *Liu Z.K., Zhang H., Ganeshan S., Wang Y., Mathaudhu S.N.* Computational modeling of effects of alloying elements on elastic coefficients // *Scripta Materialia*. 2010. V. 63. 686–691.
83. *Kiely E., Zwane R., Fox R., Reilly A.M., Guerin S.* Density functional theory predictions of the mechanical properties of crystalline materials // *CrystEngComm*, 2021. V. 23. P. 5697-5710.

84. Wu Z., Zhao E., Xiang H., Hao X., Liu X., Meng J. Crystal structures and elastic properties of superhard IrN₂ and IrN₃ from first principles // PHYSICAL REVIEW B. 2007. V. 76. 054115.
85. Marker C., Shang S.-L., Zhao J.-C., Liu Z.-K. Effects of alloying elements on the elastic properties of bcc Ti-X alloys from first-principles calculations // Computational Materials Science. 2018. V. 142. P. 215–226.
86. Marker C., Shang S.-L., Zhao J.-C., Liu Z.-K. Elastic knowledge base of bcc Ti alloys from first-principles calculations and CALPHAD-based modeling // Comp. Mater. Sci. 2017. V. 140. P. 121–139.
87. Wang X., Zhang L., Guo Z., Liang Y., Tao X., Liu L. Study of low-modulus biomedical β Ti–Nb–Zr alloys based on single-crystal elastic constants modeling // Journal of the mechanical behavior of biomedical materials. 2016. V. 62. P. 310–318.
88. Liao M., Liu Y., Cui P., Qu N., Zhou F., Yang D., Han T., Lai Z., Zhu J. Modeling of alloying effect on elastic properties in BCC Nb-Ti-V-Zr solid solution: From unary to quaternary // Computational Materials Science. 2020. V. 172. 109289.
89. Wang X., Liu L.B., Wang W.F., Shi X., Huang G.X., Zhang L.G. Computational modeling of elastic constants as a function of temperature and composition in Zr–Nb alloys // CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. 2015. V. 48. P.89–94.
90. Panigrahi A., Sulkowski B., Waitz T., et al. Mechanical properties, structural and texture evolution of biocompatible Ti–45Nb alloy processed by severe plastic deformation // Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. 2016. V. 62. P. 93-105.
91. Meng Q., Guo S., Ren X. and et.al. Possible contribution of low shear modulus C₄₄ to the low Young's modulus of Ti-36Nb-5Zr alloy // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 105. 131907.
92. Illarionov A.G., Narygina I.V., Grib S.V. Temperature range definition of phase transformation in experimental biocompatible Ti-Nb-Zr system alloys by various methods // Materials Today: Proceedings 2019. V. 19. P. 2385–2388.
93. Эмсли Дж. ЭЛЕМЕНТЫ: пер. с англ. – М.: Мир, 1993. – 256 с.

94. Кристаллохимия и дефекты кристаллического строения: учебное пособие / К.Ю. Окишев. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2007. – 97 с.
95. Горелик С.С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ: учеб. пос. / С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев. М.: МИСИС. 2002. 360.
96. Иванов И., Сафарова Д., Батаева З., Батаев И. Сравнение подходов, основанных на методе Вильямсона–Холла, для анализа структуры высокоэнтропийного сплава $Al_{10,3}CoCrFeNi$ после холодной пластической деформации // Обработка металлов (технология; оборудование; инструменты). 2022. Т. 24. № 3. С. 90–102.
97. Zhao G.-H., Liang X.Z., Kim B., Rivera-Díaz-del-Castillo P.E.J. Modelling strengthening mechanisms in beta-type Ti alloys // Materials Science & Engineering A. 2019. V. 756. P. 156–160.
98. Jawed S.F., Rabadia C.D., Liu Y.J., Wang L.Q., Qin P., Li Y.H., Zhang X.H., Zhang L.C. Strengthening mechanism and corrosion resistance of beta-type Ti-Nb-Zr-Mn alloys // Materials Science & Engineering C. 2020. V. 110. 110728.
99. Oliver W.C., Pharr G.M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology Pharr // J. Mater. Res. 2004. V. 19. №. 1. P. 3-20.
100. Leyland A., Matthews A. On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimized tribological behavior // Wear. 246. 2000. P. 1–11;
101. Hynowska A., Pellicer E., Fornell J., González S., van Steenberge N., Surinãch S., Gebert A., Calin M., Eckert J., Baró M.D., Sort J. Nanostructured β -phase Ti-31Fe-9Sn and sub- μm structure Ti-39.3Nb-13.3-10.7Ta alloys for biomedical applications: Microstructure benefit on the mechanical and corrosion performances // Material Science and Eng C. 2012. V.32. P.2418-2425.
102. Jeong H.W., Yoo Y. S., Lee Y. T., Park J.K. Elastic softening behavior of Ti–Nb single crystal near martensitic transformation temperature // J. Appl. Phys. 2010. V. 108. 063515.

103. *Tane M., Akita S., Nakano T., Hagihara K., Umakoshi Y., Niinomy M., Mori H., Nakajima H.* Low Young's modulus of Ti–Nb–Ta–Zr alloys caused by softening in shear moduli c' and c_{44} near lower limit of body-centered cubic phase stability // *Scripta Materialia*. 2008. V. 59. P. 669–672.
104. *Mouhat F., Coudert F.-X.* Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems // *PHYSICAL REVIEW B*. 2014. V 90, 224104.
105. *Hermann R.* Elastic constants of single crystalline b-Ti70Nb30 / R. Hermann, H. Hermann, M. Calin, et. al. // *Scripta Materialia*. 2012. V. 66. P. 198–201.
106. *Ranganathan S.I., Ostoja-Starzewski M.* Universal Elastic Anisotropy Index // *Physical Review Letters*. 2008. V. 101. 055504.
107. *Муслов С.А., Шеляков А.В., Андреев В.А.* Сплавы с эффектом памятью формы: свойства, получение и применение в технике и медицине // М.: МГМСУ им. А.И. Евдокимова, 2018. – 254 с.
108. *Paszkievicz T, Wolski S.* Anisotropic properties of mechanical characteristics and auxeticity of cubic crystalline media // *Phys. stat. sol. (b)*. 2007. V. 244. № 3. P. 966–977.
109. *Kovalik M., Wojciechowski K.W.* Poisson's ratio of orientationally disordered hard dumbbell crystal in three dimensions // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2006. V. 352. P. 4269–4278.
110. *Dai J.H., Song Y., Li W., Yang R., Vitos L.* Influence of alloying elements Nb, Zr, Sn, and oxygen on structural stability and elastic properties of the Ti2448 alloy // *Physical review B*. 2014. V. 89. 014103.
111. *Gabrion X., Thibaud S., Zang Y., Charbonnier P., Laheurte P., Gaillard Y.* Effect of a hyper deformation drawing process on mechanical behaviour of thin wires of Ti-26Nb (at.%) alloys // *Materials and Design*. 2017. V. 120. P. 273–279.
112. *da Silva M.R., Gargarells P., Plaine A.H., Pauly S., Bolfarini C.* Influence of oxygen and plastic deformation on the microstructure and the hardness of a Ti–Nb–Ta–Zr–O Gum Metal // *Materials Science & Engineering A*. 2021. V. 828. 142122.

113. *Ossowska A., Olive J.M., Zieliński A., Wojtowicz A.* Effect of double thermal and electrochemical oxidation on titanium alloys for medical applications // *Applied Surface Science*. 2021. V. 563. 150340.
114. *dos Anjos S., da Costa F.H., Sallica-Leva E., Caram R., Amigó V., Fogagnolo J.B.* Laser surface alloying applied on Ti-3Mo and Ti-10Nb sintered parts // *Surface & Coatings Technology*. 2021. V. 407. 126773.
115. *Kent D., Wang G., Dargusch M.* Effects of phase stability and processing on the mechanical properties of Ti–Nb based β Ti alloys // *Mechan. Behavior Biomed. Mater.* 2013. V. 28. P. 15–25.
116. *Aurelio G., Fernandez Guillertmet A., Cuello G.J.* Metastable phases in Ti–V system: Part I. Neutron diffraction study and assessment of structural properties. // *Met. and Mater. Trans. A*. 2002. V. 33 A. P. 1307–1317.
117. *Smirnova E.A., Ponomareva A.V., Syzdykova A.B., Belov M.P.* Ab initio systematic description of thermodynamic and mechanical properties of binary bcc Ti-based alloys // *Materials Today Communications*. 2022. V. 31. 103583.
118. *Трефилов В.И., Мильман Ю.В., Фирстов С.А.* Физические основы прочности тугоплавких металлов // АН УССР, Ин-т проблем материаловедения. - Киев: Наук. думка, 1975. - 315 с.
119. *Шалаев А.А.* Основы физического материаловедения: Учебное пособие. – Иркутск: изд-во Иркут. гос. ун-та, 2014 – 190с.
120. *Khrunyk Y.Y., Ehnert S., Grib S.V., Illarionov A.G., Stepanov S.I., Popov A.A., Ryzhkov M.A., Belikov S.V., Xu Z., Rupp F., Nüssler A.K.* Synthesis and characterization of a novel biocompatible alloy, Ti–Nb–Zr–Ta–Sn // *Intern. J. Molecular Sci.* 2021. V. 22. № 19. 10611.
121. *Илларионов А.Г., Нежданов А.Г., Степанов С.И., Муллер-Камский Г., Попов А.А.* Структурно-фазовое состояние и механические свойства биосовместимых сплавов различных классов на основе титана // *ФММ*. 2020. Т.121. №3. С.411-417.
122. *Лясоцкая В.С.* Термическая обработка сварных соединений титановых сплавов. М.: Экомет. 2003. 352 с.

123. *Попова Л.Е., Попов А.А.* Диаграммы распада аустенита в сталях и бета-раствора в сплавах титана. М.:Металлургия. 1991. 503 с.
124. *Pang E.L., Pickering E.J., Baik S.I., Seidman D.N., Jones N.G.* The effect of zirconium on the omega phase in Ti-24Nb-[0-8] Zr (at.%) alloys // *Acta Materialia*. 2018. V.153. p. 62-70.
125. *Попов А.А., Петров Р.И., Попов Н.А., Нарыгина И.В., Жиликова М.А., Луговая К.И.* Влияние легирования цирконием на структуру и свойства сплавов системы Ti-40% Nb // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2021. №9 (807). С. 45-50.
126. *Murray J.L.* The Nb-Ti (Niobium-Titanium) System // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 1981. V. 2 № 1. P.55-61.
127. *Murray J.L.* The Ti-Zr (Titanium-Zirconium) System // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 1981. V. 2 № 2 P.197-201.
128. *Meng Q.-K., Li H., Zhao C.-H., Wei F.-X., Sui Y.-W., Qi J.-Q.* Synchrotron X-ray diffraction characterization of phase transformations during thermomechanical processing of a Ti38Nb alloy // *Rare Met*. 2021. V. 40. №11. P. 3269–3278.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Приложение А



ПРЕДПРИЯТИЕ
«СЕНСОР»

общество с ограниченной ответственностью

Россия, 640027, г. Курган,
ул. Омская, 78А
тел./факс: (3522) 54-52-37
<http://www.sensor45.ru>
E-mail: prim-sensor@mail.ru

КУРГАНСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ №8599
ПАО СБЕРБАНК Г. КУРГАН
р/с 40702810632000103101, к/с 30101810100000000650
БИК 043735650 ИНН 4501005800
ОКОНХ 71110 ОКПО 22986183



АКТ

внедрения разработанных в диссертационной работе высокопрочных биосовместимых β - сплавов титана на базе системы Ti-Nb-Zr

Результаты диссертационной работы Коренева А.А. на тему «Влияние легирования и термомеханической обработки на структурно-фазовое состояние и свойства биосовместимых β - сплавов титана на базе системы Ti-Nb-Zr» внедрены на ООО «Предприятие «Сенсор» (г. Курган) для изготовления и поставки кастомизированных имплантатов, применяемых при остеосинтезе и остеointegrации в Федеральном государственном бюджетном учреждении «Национальный медицинский исследовательский центр травматологии и ортопедии имени академика Г.А. Илизарова» Министерства здравоохранения Российской Федерации и других лечебных учреждениях.

Первый заместитель
Генерального директора
ООО «Предприятие «Сенсор»



П.В. Аникеев

23.01.24г

Приложение Б



АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «ЦИТО»

Филиал в городе Кургане имени
академика Г.А. Илизарова

640005, Курганская область, г.о. город Курган,

г. Курган, ул. Марии Ульяновой, стр. 6Е

тел.: +7 (3522) 63-0016

e-mail: info.kurgan@cito-pro.ru

ИНН 9713008231/КПП 771301001

ОКПО 81208768/ОГРН 1237700947406

19 февраля 2024 г № _____

АКТ

использования результатов диссертационной работы

Результаты диссертационной работы Коренева А.А. на тему «Влияние легирования и термомеханической обработки на структурно-фазовое состояние и свойства биосовместимых β - сплавов титана на базе системы Ti-Nb-Zr» использованы в Филиале акционерного общества "ЦИТО" в городе Кургане имени академика Г.А. Илизарова для производства имплантантов, применяемых при лечении диабетической стопы Шарко.

Высокая прочность биосовместимых β -сплавов титана на базе системы Ti-Nb-Zr имеет перспективы их широкого использования в производстве медицинских изделий.

Заместитель директора
по производству

А.В. Воронцов