

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

На правах рукописи



Корнев 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

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Екатеринбург – 2024

Работа выполнена на кафедре термообработки и физики металлов Института новых материалов и технологий ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина».

Научный руководитель: – кандидат технических наук, доцент,
ИЛЛАРИОНОВ Анатолий Геннадьевич

Официальные оппоненты: – **ЖЕРЕБЦОВ Сергей Валерьевич**, доктор технических наук, доцент, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Белгородский государственный национальный исследовательский университет», профессор кафедры «Материаловедение и нанотехнологии» Института инженерных и цифровых технологий;

– **БАТАЕВ Иван Анатольевич**, доктор технических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский государственный технический университет», заведующий научно-исследовательской лабораторией «Физико-химические технологии и функциональные материалы»;

– **ДАВЫДОВ Денис Игоревич**, кандидат технических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург, заведующий лабораторией прецизионных сплавов и интерметаллидов.

Защита диссертации состоится «23» мая 2024 г. в 14:00 ч на заседании диссертационного совета УрФУ 2.6.01.04 по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?d=12&rid=5830>

Автореферат разослан « _____ » _____ 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Ольга Владимировна Селиванова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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) 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. Однако уровень значений модуля упругости в данных сплавах варьируется от 100 до 120 ГПа и значительно превышает значение модуля упругости кости (10...30 ГПа), 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. Поэтому, в последнее время особое внимание уделяется разработке биосовместимых β -титановых сплавов, в частности, на базе двойной системы Ti-Nb, с отсутствием в них токсичных элементов и получением в структуре только β -твердого раствора, модуль упругости которого ниже, чем у α -фазы титана, что позволяет снизить «эффект экранирования напряжения». 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. 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; 2) с получением в структуре механически стабильного β -твердого раствора. Первый подход к легированию обеспечивает снижение модуля упругости и повышение обратимой деформации в сплавах, что особенно

важно при жесткой фиксации костных тканей. 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. Холодная пластическая деформация может обеспечить дополнительное снижение модуля упругости этих сплавов в результате формирования текстурного состояния с преобладанием низкомодульной ориентации 100β , а проведение последующего старения - повысить прочность. 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.

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

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, однако, как наиболее перспективная отмечается система Ti-Nb, в частности, за счет реализации сдвиговых превращений при деформации по типу « $\beta \rightarrow \alpha$ » на достаточно широком интервале концентрации ниобия (22 – 27 ат. % Nb). С целью повышения прочностных характеристик двойных Ti-Nb сплавов за счет дополнительного легирования используют, как наиболее перспективные, системы: Ti-Nb-Zr; Ti-Nb-Sn; Ti-Nb-Zr-Sn; Ti-Nb-Zr-Ta; Ti-Nb-Zr-Ta-O. 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 изучается достаточно давно. 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 объемно-центрированной кубической (ОЦК) решетки β -твердого раствора биосовместимых сплавов титана, в основном, рассматривают материал «условно» квазиизотропным, а расчеты с учетом анизотропного состояния, которое формируется в титановых сплавах после холодной деформации, 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 низкомолекулярного 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 холоднокатанных 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, выводов обеспечиваются использованием различных аттестованных, взаимно дополняющих друг друга методов исследования, статистической обработкой полученных результатов и их соответствием данным других авторов там, где они имеются.

Апробация результатов Материалы работы доложены на международных и всероссийских научно-технических конференциях: XX; XXI; XXII Международная научно-техническая Уральской школа-семинар металловедов — молодых ученых (2020, 2021, 2022) – Екатеринбург; VII-IX Международная молодежная научная конференция Физика. Технологии. Инновации ФТИ- (2020; 2021; 2022), Екатеринбург; V Международная школа для молодежи «Материаловедение и металлофизика легких сплавов» 2021 – Екатеринбург.

По теме диссертационного исследования опубликовано 10 научных работ, включая 3 статьи, опубликованные в рецензируемых научных изданиях, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ, индексируемых в Scopus.

Работа выполнена 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.

Структура и объём диссертации

Диссертация изложена на 136 страницах, содержит 26 таблиц, 54 рисунка, 29 формул. Работа состоит из введения, 5 глав, общих выводов, списка литературы из 128 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационного исследования, сформулированы цели и задачи работы, а также положения, выносимые на защиту. Излагается мнение автора о научной новизне и практическом значении полученных результатов.

В **первой главе** представлен аналитический обзор научной литературы по исследуемой теме. Приводятся понятие о биоматериалах, требования, предъявляемые к ним, данные о перспективах использования β -титановых сплавов в ортопедии. Рассмотрены принципы легирования биосовместимых β -титановых

сплавов и влияние легирующих элементов на формирование фазового состава, упругих и прочностных свойств. Проанализированы режимы НТМО, используемые для достижения в β -титановых сплавах удовлетворительного комплекса упруго-механических свойств. Обобщены данные по методам расчета и прогнозирования упругих характеристик β -твердого раствора биосовместимых β -титановых сплавов, перспективы их дальнейшего использования при разработке новых составов сплавов и при экспериментальном изучении упругих характеристик.

Во **второй главе** представлено описание исследуемых материалов, схем режимов НТМО, методик исследований и расчета упругих характеристик. Материалами исследования служили горячекатаные в β -области прутки диаметром 20 мм из опытных сплавов титана на основе β -твердого раствора. Химический состав сплавов представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав плавок исследуемых сплавов, мас.% (в скобках – среднее содержание легирующих элементов – Nb, Zr, Sn, Ta - в ат. %)

Сплав (условное обозначение)	Ti	Nb	Zr	Sn	Ta
TN3Z	Осн.	39,45 (≈ 26)	5,23 (≈ 3)	-	-
TN5Z	Осн.	39,55 (≈ 26)	7,08 (≈ 5)	-	-
TN6Z	Осн.	38,85 (≈ 26)	8,95 (≈ 6)	-	-
TNZS	Осн.	39,4 (≈ 26)	5,36 (≈ 3)	2,18(≈ 1)	0,03
TNZST	Осн.	39,6 (≈ 26)	5,35 (≈ 3)	2,12(≈ 1)	1,98($\approx 0,7$)

В работе реализованы режимы НТМО по схеме <закалка + холодная прокатка + старение>. 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%. Затем, для обеспечения дополнительного упрочнения холоднокатаные образцы старили при температуре 400 °С в течение 4, 16 и 64 ч.

Исследование проведено методами оптической, растровой электронной микроскопии, рентгеноструктурного фазового анализа, микроиндентирования с использованием методики Оливера и Фарра, механических испытаний на растяжение.

Упругие постоянные c_{ij} ОЦК решетки β -твердого раствора сплавов считали по формуле [1]:

$$c_{ij}(x) = \sum x_a c_{ij}(a) + \sum x_a x_b (L_0 + L_1(x_a - x_b)) \quad (1)$$

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. Параметры взаимодействия L для системы на основе титана с добавками ниобия, циркония, олова, тантала и молибдена были взяты из работы [1]. При этом учтено влияние температуры (300К) на расчетные значения c_{ij} при 0К через следующие поправочные коэффициенты: $c_{11(300K)} = 1,022c_{11(0K)}$; $c_{12(300K)} = 0,988c_{12(0K)}$; $c_{44(300K)} = 0,984c_{44(0K)}$.

Третья глава посвящена влиянию закалки на формирование структурно-фазового состояния, модуля упругости и твердости исследуемых сплавов по данным эксперимента и расчета.

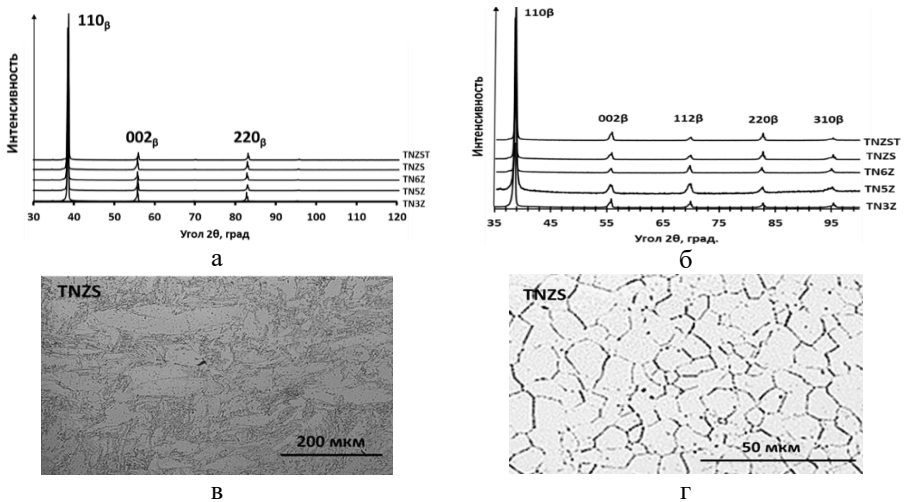


Рис. 1 Дифрактограммы (а, б) и типичные микроструктуры (на примере сплава TNZS) (в, г) горячекатаных (а, в) и закаленных сплавов (б, г), съемка с плоскости для которой НП является нормалью

Анализ дифрактограмм сплавов, снятых в исходном горячекатаном состоянии, 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 – НП (рис. 1 а). В микроструктуре, снятой с поперечного сечения горячекатаных прутков, наблюдаются крупные деформированные β -зерна с окаймляющими их областями первично рекристаллизованных мелких зерен (рис. 1 в).

После закалки из β -области текстура β -фазы менее ярко выражена. Это следует в частности из появления на дифрактограммах, снятых с плоскости, для которой НП является нормалью, более интенсивных линий типа 112, 310 (рис. 1 б). Закалка приводит к формированию в сплавах относительно однородной

рекристаллизованной структуры с полиэдрическими β -зернами (рис. 1 г) со средним размером от 9 до 16 мкм в зависимости от состава сплава.

Микротвердость после горячей прокатки у всех сплавов лежит в интервале значений 215...225 HV. Закалка способствует снижению значений микротвердости до уровня 200...205 HV вследствие формирования полностью рекристаллизованной β -структуры, имеющей пониженную плотность дефектов кристаллического строения. Модуль упругости сплавов, измеренный микроиндентированием с использованием характерной для чистого титана величины коэффициента Пуассона (0,32), имеет значения в пределах 63–71 ГПа. Разница между значениями E в различных направлениях как в горячекатаном, так и закаленном состояниях составила 1...3 ГПа, т.е. в пределах погрешности, что позволяет утверждать об отсутствии у сплавов явной анизотропии упругих свойств в этих состояниях.

Определение по формуле (1) значений c_{ij} сплавов показало, что ОЦК решетка β -твердого раствора титана у всех сплавов, согласно критерию Борна ($c_{11}-c_{12} > 0$; $c_{11} + 2c_{12} > 0$; $c_{44} > 0$) [1], механически стабильна.

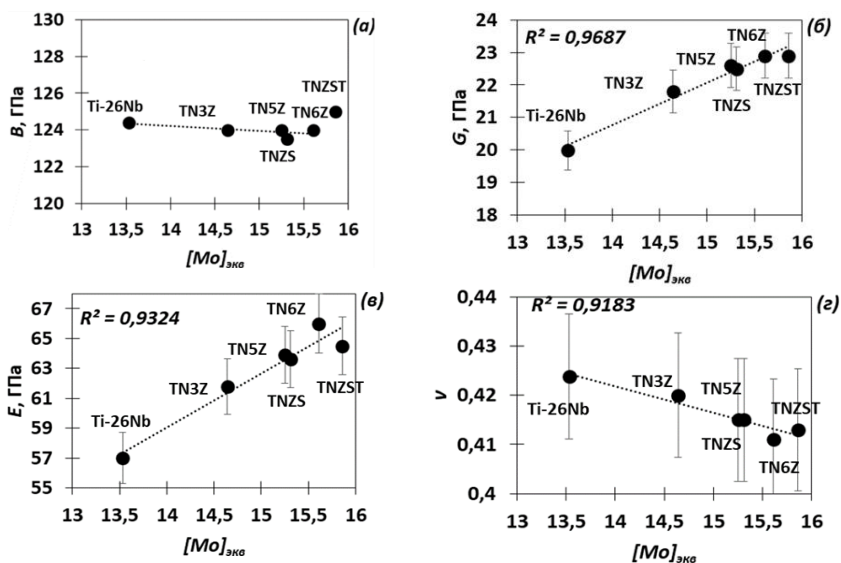


Рис. 2 Расчетные зависимости B (а); G (б); E (в) и ν (г) от $[Mo]_{\text{эко}}$ исследуемых сплавов

Расчет упругих характеристик исследуемых сплавов (объемного модуля упругости – B ; модуля Юнга – E ; модуля сдвига – G ; коэффициента Пуассона – ν) по приближению Фойгта-Рейсса-Хилла (формулы расчета взяты из работы [1]) показал, что величина объемного модуля упругости у всех исследуемых сплавов практически остается неизменной (рис. 2 а). По мере повышения стабильности β -твердого раствора, оцениваемого, исходя из химического состава сплавов, через

молибденовый эквивалент ($[Mo]_{э\kappa\beta} = 0,33\text{мас.}\%Nb + 0,31\text{мас.}\%Zr + 0,25\text{мас.}\%Ta + 0,3\text{мас.}\%Sn + \dots$ [2]), модуль сдвига и упругости постепенно увеличиваются (рис. 2 б, в), а величина коэффициента Пуассона снижается (рис. 2 г). Это объясняется увеличением силы связи между атомами по мере увеличения легирования сплавов цирконием, танталом и оловом. Отмечено, что при частичной замене циркония в сплавах TN5Z и TN6Z на Sn (сплав TNZS) и Sn+Ta (сплав TNZST) соответственно при близкой стабильности их β -твердого раствора значения упругих модулей близки между собой (рис. 2). Наблюдается хорошая линейная корреляция изменения упругих модулей (E , G , ν) с величиной $[Mo]_{э\kappa\beta}$, подтверждаемая высокими значениями коэффициента детерминации R^2 (рис. 2) и критерия Фишера (в доверительном интервале 0,95 отношение $F_m/F_{расч}$ для линейных функций $E = f([Mo]_{э\kappa\beta})$; $G = f([Mo]_{э\kappa\beta})$ и $\nu = f([Mo]_{э\kappa\beta})$ составило 61; 132 и 51 соответственно).

Показано, что при использовании при микроидентировании рассчитанных значений коэффициента Пуассона, отличных от его значения для чистого α -титана (0,32), по мере увеличения значения ν значения инструментального модуля упругости E_{IT} имеют тенденцию к снижению, а приведенный модуль упругости E_r остается практически неизменным (рис. 3 а).

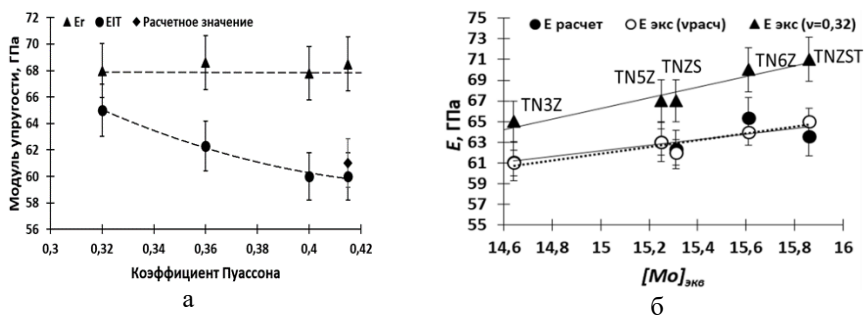


Рис. 3 Зависимость модуля упругости от коэффициента Пуассона при микроидентировании, на примере закаленного сплава TN3Z (а); Связь между величиной $[Mo]_{э\kappa\beta}$ закаленных сплавов и значениями модуля упругости, полученными при микроидентировании и расчете (б)

Если рассматривать полученные значения E_{IT} всех исследуемых сплавов (рис. 3 б), измеренные при значениях коэффициента Пуассона 0,32 и рассчитанных приближением Фойгта-Рейсса-Хилла, то наблюдается хорошее совпадение, получаемых значений модуля упругости с использованием $\nu_{расч}$ с расчётными значениями E . Разница между значениями модуля упругости, определенными при $\nu = 0,32$; и значениями, измеренными при рассчитанных значениях коэффициента Пуассона (рис. 3 б), составила 6–7 % (для сплава TNZST – 10 %). Исходя из этого можно сделать вывод, что предлагаемый расчет значений модуля упругости E перспективен для прогнозирования упругих свойств β -твердого раствора с ОЦК решеткой биосовместимых сплавов титана. Кроме того, используя рассчитанные значений упругих свойств, в частности коэффициента Пуассона, можно более

точно определить упругие характеристики в эксперименте методом микроиндентирования.

В 4 главе рассмотрено влияние холодной прокатки закаленных сплавов на формирование микроструктуры, текстуры и упруго-механических свойств по данным эксперимента и расчета.

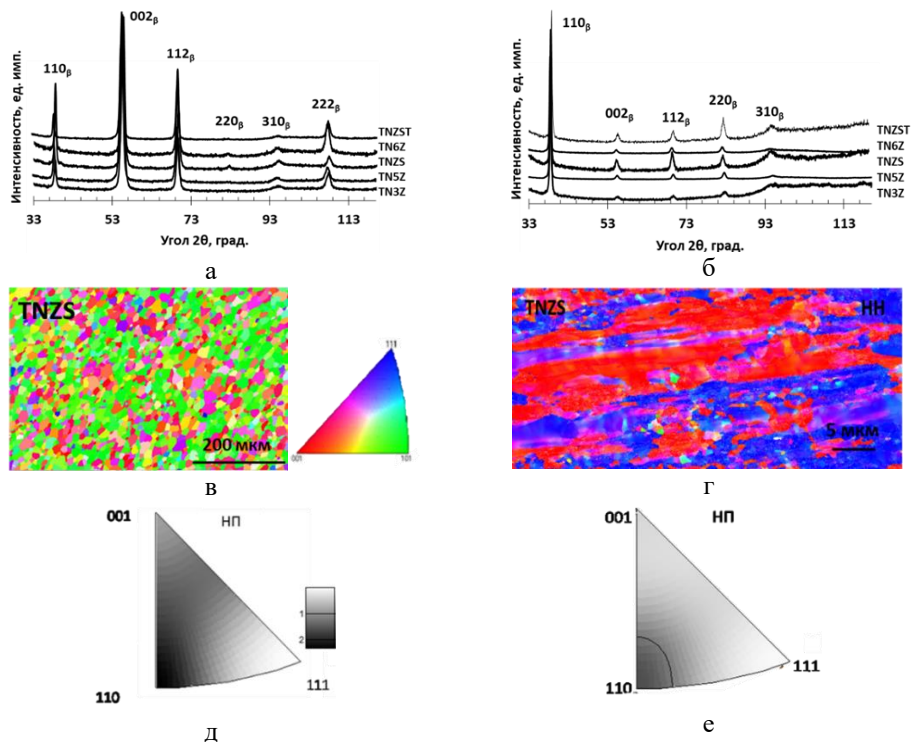


Рис. 4 Дифрактограммы сплавов, снятые с НН (а) и НП (б) после прокатки со степенью деформации 85 %; данные ориентационной микроскопии и обратно полюсные фигуры закаленного (в, д) и холоднокатаного сплава (г, е) TNZS

Сравнение данных РСФА и EBSD показало, что холодная прокатка со степенью деформации 85 и 90 % сходным образом влияет на микроструктуру и текстурное состояние исследуемых сплавов. После холодной прокатки во всех сплавах сохраняется однофазный β -твердый раствор. В направлении прокатки (НП) фиксируется преимущественная ориентировка $\langle 110 \rangle_{\beta}$ (рис. 4 б), как и в закаленном состоянии, что подтверждается данными РСФА (рис 1 б) и ориентационной микроскопии (рис. 4 в, д), а в плоскости прокатки (далее по тексту НН - направление нормали к этой плоскости) главным образом располагаются плоскости $\{001\}_{\beta}$; $\{112\}_{\beta}$ и $\{111\}_{\beta}$ (рис. 4 а, г, е). Увеличение степени деформации

с 85 до 90 % способствует росту интенсивности линии 002_{β} и ослаблению интенсивности линий 112_{β} и 222_{β} в НН (рис. 5), а также повышению интенсивности линии 110_{β} в НП, свидетельствующее об усилении текстурной компоненты $\{001\}$ НН $\langle 110 \rangle$ НП.

В ходе расчетов (формулы взяты из работ [3-4]) получены значения упругих модулей β -твердого раствора исследуемых сплавов в различных направлениях. Коэффициент Пуассона ν увеличивается от 0,41 до 0,44 от направления $\langle 111 \rangle_{\beta}$ к $\langle 001 \rangle_{\beta}$. Для модулей упругости E у исследуемых сплавов выполняется соотношение: $E_{001} < E_{110} < E_{111}$ (рис. 6; в качестве примера представлены сплавы TN3Z и TNZS). По мере увеличения содержания циркония в тройных сплавах TN3Z; TN5Z и TN6Z наблюдается рост значений E в различных направлениях ОЦК решетки β -твердого раствора. Значения модуля упругости для различных направлений в ОЦК решетке β -сплавов TNZS и TNZST имеют схожие значения с близкими им по $[Mo]_{экв}$ сплавами TN5Z и TN6Z соответственно.

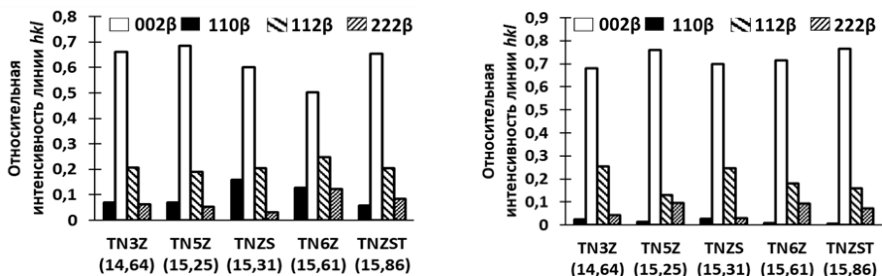


Рис. 5 Относительная интенсивность линий β -фазы по данным РСФА холоднокатаных сплавов при различных степенях деформации: 85 % (а) и 90 % (б), снятых в НН (в скобках указан молибденовый эквивалент сплавов),

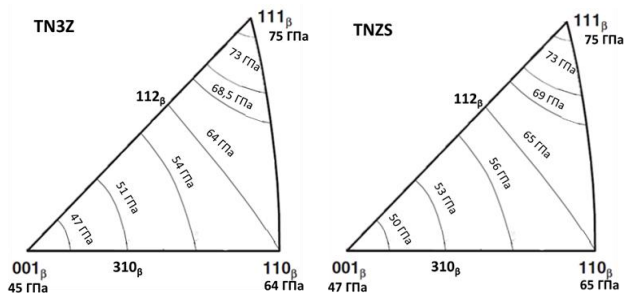


Рис. 6 Рассчитанные значения модули упругости E в различных направлениях ОЦК решетки β -твердого раствора на примере сплавов TN3Z, TNZS

Для оценки модуля упругости и коэффициента Пуассона холоднокатаных сплавов использовали относительные интенсивности линий HKL β -твердого

раствора в НН (рис.5) и НП - I_{hkl} , а также рассчитанные значения E (рис. 6) и ν в направлениях ОЦК решетки, соответствующие линиям HKL на дифрактограммах. В соответствии с правилом аддитивности формулы расчета имели следующий вид:

$$E = \sum I_{HKL} * E_{hkl}; \nu = \sum I_{HKL} * \nu_{hkl} \quad (2)$$

Полученные значения E и ν в НН и НП для сплавов, прокатанных с различной степенью деформации, представлены в табл. 2. Обнаружено, что модуль упругости холоднокатанных сплавов снижается, а коэффициент Пуассона повышается по сравнению с закаленным состоянием. Это 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 $\langle 110 \rangle_\beta$.

Таблица 2 Рассчитанные значения модуля упругости и коэффициента Пуассона сплавов, подвергнутых холодной прокатке с различными степенями

Сплав	$\varepsilon = 85\%$				$\varepsilon = 90\%$			
	НН		НП		НН		НП	
	E , ГПа	ν	E , ГПа	ν	E , ГПа	ν	E , ГПа	ν
TN3Z	53,0	0,430	64,0	0,41	52,0	0,43	64,0	0,41
TN5Z	54,5	0,430	66,0	0,41	53,5	0,43	66,0	0,41
TN6Z	61,0	0,420	68,0	0,41	57,0	0,43	68,0	0,41
TNZS	55,0	0,430	63,0	0,41	53,5	0,43	64,0	0,41
TNZST	54,4	0,425	67,0	0,41	53,5	0,43	67,0	0,41

Разница между экспериментальными значениями модуля упругости у холоднокатанных сплавов с различными степенями деформации относительно невелика (рис. 7).

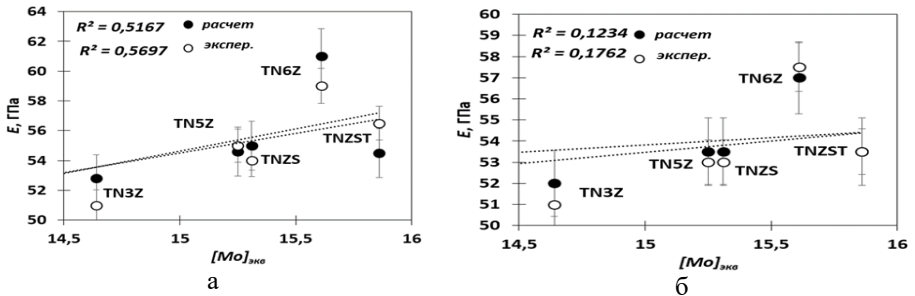


Рис. 7 Расчетные и экспериментальные значения модуля упругости сплавов после холодной прокатки со степенью 85% (а) и 90% (б) в НН

Рассчитанные значения коэффициента Пуассона (табл. 2) использовались в качестве входного параметра при экспериментальном определении E_{IT}

микроиндентированием по методу Оливера и Фарра. Прослеживается хорошая корреляция между рассчитанными и экспериментальными значениями модуля упругости сплавов после холодной прокатки (рис. 7). Несоответствие составляет примерно $\pm 3\%$. Наблюдается преимущественно увеличение модуля упругости при повышении $[Mo]_{экв}$ сплава. Коэффициент линейной детерминации снижается по мере увеличения степени деформации (до $0,12...0,18$ при $\varepsilon = 90\%$), по сравнению с закаленным состоянием (см. рис. 3 б). Критерий Фишера показывает неадекватность линейной зависимости (отношение $F_m/F_{расч}$ меньше 20), тем самым наблюдается нарушение линейной зависимости между модулем упругости и $[Mo]_{экв}$, по нашему мнению, за счет формирования после холодной прокатки текстурного состояния с различными соотношений текстурных компонент $\{001\}_{\beta} < 110 >_{\beta}$; $\{112\}_{\beta} < 110 >_{\beta}$ и $\{111\}_{\beta} < 110 >_{\beta}$ для каждого сплава.

При использовании рассчитанных коэффициентов Пуассона в НП (табл. 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. 3).

В целом, представленный выше подход учета анизотропии при оценке упругих свойств с помощью расчета E и ν в различных направлениях ОЦК решетки β -твердого раствора 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).

Таблица 3 Расчетный модуль упругости и экспериментальный E_{IT} , определенный методом микроиндентирования с входным рассчитанным коэффициентом Пуассона (табл. 2), закаленных и холоднокатаных сплавов в направлении прокатки (НП)

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

Среди сплавов минимальный модуль упругости 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 TNZS после прокатки на $\varepsilon = 85\%$.

При дополнительном изучении анизотропии модуля упругости у закаленных и холоднокатаных сплавов, построена зависимость разницы модуля упругости, измеренного в НП, и модуля упругости, измеренного в НН, от фактора

анизотропии Зенера $A=2c_{44}/(c_{11}-c_{12})$ [4] - количественной оценки анизотропии для кубических кристаллов (рис. 8).

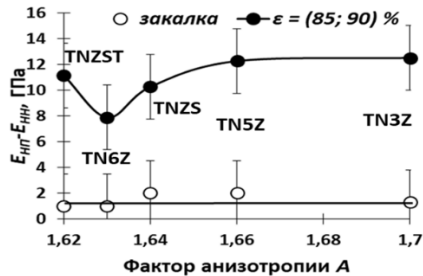


Рис. 8 Зависимость у закаленных (○) и у холоднокатаных сплавов со степенями деформации 85 % и 90 % (●) разницы между модулем упругости, измеренным в НП, и модулем упругости, измеренным в НН, от фактора анизотропии Зенера А

Наблюдается отсутствие анизотропии по модулю упругости у закаленных сплавов. После проведения холодной прокатки фиксируется разница между E , измеренными в НП и НН, которая, в пределах ошибки измерения, при увеличении степени деформации с 85 до 90% остается неизменной. С увеличением фактора анизотропии А от сплава к сплаву преимущественно, за исключением сплава TNZST, растет разница в значениях модуля упругости, измеренного в НП и НН образцов. Это показывает применимость параметра А 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 TNZST можно объяснить формированием при прокатке более выраженной текстуры в этом сплаве по сравнению с ближайшим с ним по значению А сплавом TN6Z (рис.5).

За счет деформационного наклепа микротвердость по Виккерсу сплавов после проведения холодной прокатки повышается с 200...206 (закаленное состояние) до 235...260 (при $\varepsilon = 85\%$) и 255...270 HV (при $\varepsilon = 90\%$). В ходе механических испытаний на растяжение установлено, что предел текучести ($\sigma_{0,2}$) сплавов после прокатки с $\varepsilon = 85\%$ лежит в диапазоне значений 580...700 МПа, а при увеличении степени деформации до 90 % происходит повышение уровня значений $\sigma_{0,2}$ до 680...740 МПа. Относительные удлинение (δ) вне зависимости от степени деформации и состава сплава лежит в диапазоне значений 8...10 % соответственно.

По отношениям H_{IT}/E_r и H_{IT}^3/E_r^2 в НН у исследуемых сплавов, которые характеризуют сопротивление пластической и упругой деформации соответственно и косвенно износостойкость металла, установлено, что проведение холодной прокатки не позволяет получить значений этих параметров, которые превосходили бы значения для широко используемого в медицине сплава титана Ti-6Al-4V ($H/E = 0,04$; $H^3/E^2 = 0,0089$ ГПа) [5].

В 5 главе рассмотрено влияние старения при 400 °С после холодной прокатки на формирование структурно-фазового состава, упругих и механических свойств исследуемых сплавов.

При старении холоднокатаных сплавов наблюдается распад β -твердого раствора с образованием промежуточной фазы α_n -фазы (рис. 9 а). На дифрактограммах положение ее линий аналогично положению линий α -фазы, но линии α_n -фазы имеют большее уширение и часто некоторую асимметрию со стороны меньших и больших углов, указывающих на наличие ромбических искажений в ГПУ-решетке α -фазы. Данные дифракционные эффекты связаны с промежуточным механизмом $\beta \rightarrow \alpha_n$ -превращения из-за относительно низких температур ее образования, не обеспечивающих достаточную скорость диффузии легирующих элементов. Образующаяся α_n -фаза достаточно дисперсна и имеет форму вытянутых пластин (рис. 9 б). ω -фаза, зафиксированная в работе [6] ходе старения при 400 °С закаленных сплавов близкого состава, не была обнаружена нами при анализе РСФА и метода РЭМ. Это свидетельствует о подавлении $\beta \rightarrow \omega$ превращении в ходе старения при 400 °С холоднокатаных сплавов и реализации при распаде метастабильного β -твердого раствора $\beta \rightarrow \alpha_n$ -превращения.

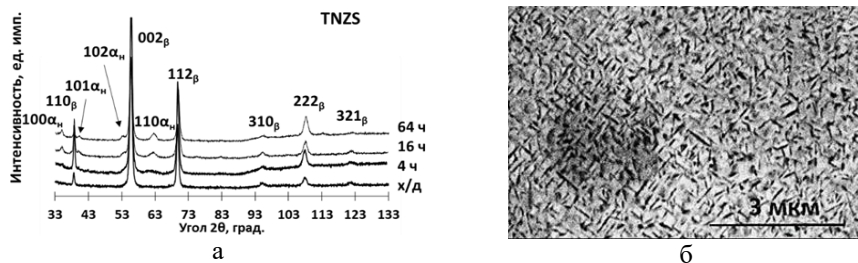


Рис. 9 Дифрактограммы холоднокатаных и состаренных (на примере сплава TNZS) при 400 °С(а) и микроструктура после 64 ч старения (б)

С увеличением содержания циркония в тройных сплавах (сплавы TN3Z, TN5Z, TN6Z) наблюдается снижение, рассчитанного по методу Вильямсона-Холла, среднего размера ОКР α_n -фазы при аналогичных режимах старения (рис. 10 а), и может свидетельствовать об меньшей скорости распада β -твердого раствора при старении. 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. 10 а). То есть 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. При проведении старения холоднокатаных сплавов с $\varepsilon = 90$ % обнаружено, что распад β -твердого раствора протекает более

активно, чем после прокатки с $\varepsilon = 85\%$ и фиксируется промежуточная α_{II} -фаза с большим размером ОКР при аналогичном времени старения (рис. 10 б)

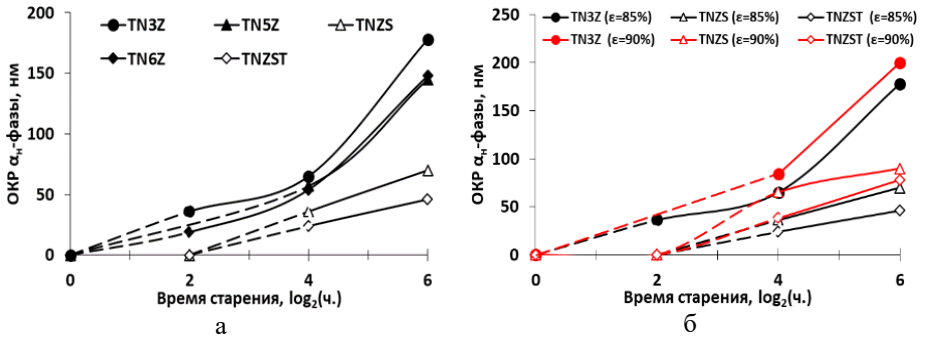


Рис. 10 Средний размер ОКР частиц вторых α_{II} -фазы холоднокатанных сплавов с $\varepsilon = 85\%$ (а) и при различных степенях деформации (б)

Значения модуля упругости сплавов в ходе старения растут относительно холоднокатаного состояния вследствие появления в структуре более высокомодульной, чем β -твердый раствор, α_{II} -фазы и дальнейшего увеличения ее объемной доли в сплавах по мере увеличения времени старения. (рис. 11 а). Микротвердость во всех сплавах вначале растет с увеличением времени старения, а затем выходит на определенный уровень значений после выдержки 16–64 ч (сплавы TN3Z и TN5Z) и 64 ч (сплавы TN6Z, TNZS, TNZST) (рис. 11 б). Практически одинаковый максимальный уровень твердости (~415 HV), на который выходят, сплавы при 64-часовой выдержке при имеющейся разнице в полноте распада мы связываем с различием дисперсности выделяющихся при этом фаз.

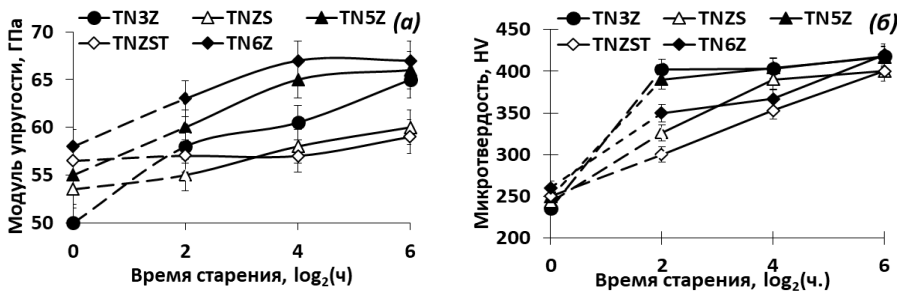


Рис. 11 Модуль упругости и микротвердость холоднокатанных сплавов $\varepsilon = 85\%$ после старения

Рассматривая прирост микротвердости и модуля упругости после старения по отношению к исходному холоднокатаному состоянию установлено, что наибольшая разница прироста микротвердости и модуля упругости ($\Delta\%HV - \Delta\%E_{II}$)

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 близки друг к другу, что свидетельствует о возможности достижения одного уровня значений модуля упругости и микротвердости, варьируя сплав и время старения. Однако, сплав TNZST с точки зрения стоимости (наиболее дорогой из-за легирования дефицитным танталом) и продолжительности старения (наиболее продолжительное, а значит и самое затратное) экономически наименее выгоден.

При старении холоднокатаных сплавов с $\varepsilon = 90\%$ в аналогичных условиях с $\varepsilon = 85\%$ отмечен существенный рост значений модуля упругости (относительная разница значений E составила 10...20%) и незначительный рост микротвердости, за счет увеличения размера ОКР и объемной доли α_n -фазы, по сравнению со старением сплавов после прокатки с $\varepsilon = 85\%$. Поэтому, для получения сбалансированного соотношения низкого модуля упругости и повышенной микротвердости при старении исследуемых сплавов наиболее предпочтительной степенью деформации при холодной прокатке является 85%.

На основании вышеприведенных данных для проведения механических испытаний на растяжение выбраны сплавы TN3Z и TNZS после холодной прокатки с $\varepsilon = 85\%$ с последующего старения в течение 4 и 16 ч соответственно. В ходе испытаний установлено, что предел текучести сплавов TN3Z и TNZS после старения 400 °С 4 и 16 ч соответственно лежит в пределах 1080...1100 МПа, что выше, чем у широко используемого в медицине $\alpha+\beta$ -сплава Ti-6Al-4V после стандартной термообработки (~ 980 МПа). Относительное сужение Ψ после проведения старения снизилось с 28 и 47 % (холоднокатаное состояние) до 11 (сплав TN3Z - 4 ч старения) и 18 % (сплав TNZS – 16 ч старения) соответственно. Относительное удлинение δ уменьшилось с 5...8 % (холоднокатаное состояние) до $\sim 1,5\%$ (сплав TN3Z) и 4 % (сплав TNZS). Фрактографический анализ излома после испытаний показал, что у сплава TN3Z разрушение носит вязко-хрупкий характер, а у сплава TNZS преобладает квазивязкий тип разрушения.

Сопоставление полученных результатов с данными литературы показало, что формируемое в исследованных в работе сплавах TN3Z и TNZS при старении ($\beta+\alpha_n$)-состояние обеспечивает замедленный прирост модуля упругости (на 3...14 %) и максимальный прирост предела текучести (на 40...47 %) по сравнению с структурно-фазовыми состояниями ($\beta+\alpha$, $\beta+\omega$, $\beta+\alpha$, $\beta+\omega+\alpha$) фиксируемыми в других β -сплавах титана при НТМО и обеспечивающими прирост модуля упругости на уровне 25...47%.

Расчет используемых для оценки износостойкости сплавов параметров H/E_r и H^3/E_r^2 показал, что для сплавов TN3Z и TNZS после старения при 400°C в течение 4 и 16ч соответственно параметр H/E_r выше на 35...38 %, а параметр H^3/E_r^2 выше почти в два раза, чем соответствующие параметры у широко используемого в медицине сплава титана Ti-6Al-4V. Это указывает на потенциально более высокую

износостойкость холоднокатаных сплавов TN3Z и TNZS после старения при 400°C в течение 4 и 16ч соответственно по сравнению со сплавом Ti-6Al-4V.

Среди исследованных сплавов, исходя из комплекса упруго-прочностных характеристик, выбран сплав TNZS (Ti-39%Nb-5%Zr-2%Sn, мас. %) и режим его НТМО – закалка 700 °С + холодная прокатка с $\varepsilon = 85\%$ + старение 400 °С 16 ч, который обеспечивает получение в сплаве низкого модуля упругости 58 ± 1 ГПа и высоких значений предела текучести $\sigma_{0,2} = 1090 \pm 10$ МПа, параметров, характеризующих износостойкость $H/E_r = 0,065 \pm 0,002$; $H^3/E_r^2 = 0,018 \pm 0,002$ ГПа. По этому комплексу характеристик после указанного НТМО сплав TNZS существенно превосходит широко используемый в медицине сплав Ti-6Al-4V. Это показывает перспективность применения сплава TNZS для изготовления имплантатов для ортопедии. Предложенные сплав и режим обработки прошли 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.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Обоснованы системы легирования (Ti-Nb-Zr-(Sn,Ta)), конкретные составы биосовместимых низкомолекулярных 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.

2. 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).

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

4. Показано, что увеличение стабильности β -твердого раствора (рост $[Mo]_{экв}$) 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.

5. 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 $\{001\}_{\text{нп}} <110>_{\text{нп}}$. Усиление текстурованности исследованных сплавов (повышение рассчитанного в работе значения фактора анизотропии A) при проведении холодной прокатки сопровождается ростом

анизотропии модуля упругости ($\Delta E = E_{nn} - E_{nn}$). Минимальный уровень значений E (52 ГПа в НН, 62 ГПа в НП) получен в сплаве TNZS.

6. 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.

7. 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 используемой литературы

1. *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.
2. *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.
3. *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*, Vol. 46, No. 7 (2005) P. 1597 - 1603.
4. *Муслов С.А., Шеляков А.В., Андреев В.А.* Сплавы с эффектом памяти формы: свойства, получение и применение в технике и медицине // М.: МГМСУ им. А.И. Евдокимова, 2018. 254 с.
5. *Hynowska A.* 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 / A. Hynowska, E. Pellicer, J. Fornell [et.al.] // *Material Science and Eng.: C.* V.32. 2012. P.2418-2425.
6. *Попов А.А., Петров Р.И., Попов Н.А., Нарыгина И.В., Жилиякова 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.

Список опубликованных работ по теме диссертации

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ:

1. **Korenev A.A.** Evolution of structure, physical and mechanical properties in biocompatible alloys Ti-39Nb-5Zr, Ti-39Nb-5Zr-2Sn, Ti-39Nb-5Zr-2Sn-2Ta under deformation and thermal effects / A.A. Korenev, S.V. Grib, A.G. Illarionov // *AIP Conference Proceedings*. 2020. V. 2313. 060007; (0,3 п.л./0,1 п.л.) (Scopus).

2. **Korenev A.A.** The Calculated and Experimental Elastic Properties of Quenched Biocompatible Ti-Nb, Ti-Nb-Zr, Ti-Nb-Zr-Sn, and Ti-Nb-Zr-Sn-Ta Titanium Alloys / A.A. Korenev, A. G. Illarionov // *The Physics of Metals and Metallography*. 2022. V. 123. №11. P. 1132-1138; (0,5 п.л./0,25 п.л.) (Scopus).

3. **Korenev A.A.** The effect of cold deformation on the structure, texture, elastic and microdurometric properties of biocompatible beta-titanium alloys on the Ti-Nb-Zr system / A.A. Korenev, A.G. Illarionov // *The Physics of Metals and Metallography*, 2023. V. 124. №6. P. 572-582; (0,6 п.л./0,3 п.л.) (Scopus).

Другие публикации

4. **Корнев А.А.** Влияние закалки на формирование структуры и свойств биосовместимых сплавов Ti-39Nb-xZr (x=5; 7;9 мас. %) // **А.А. Корнев, С.В. Гриб** // *Материалы XX Международной научно-технической Уральской школы-семинара металлургов - молодых ученых*. Екатеринбург. 2020 – с. 350-353; (0,12 п.л./0,06 п.л.).

5. **Корнев А.А.** Эволюция структуры и свойств биосовместимых сплавах Ti-39Nb-5Zr, Ti-39Nb-5Zr-2Sn, Ti-39Nb-5Zr-2Sn-2Ta при деформационном и термическом воздействии / **А.А. Корнев, С.В. Гриб, А.Г. Илларионов** // тезисы докладов VII международной молодежной научной конференции «Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2020». 2020 – с. 775-776; (0,12 п.л./0,04 п.л.).

6. **Корнев А.А.** Расчет коэффициента Пуассона β -твердого раствора сплавов системы Ti-Nb / **А.А. Корнев** // сборник материалов конференции V Международной школы для молодежи «Материаловедение и металлофизика легких сплавов». 2021 – с. 31-33; (0,19 п.л./0,19 п.л.).

7. **Корнев А.А.** Влияние температурно-временных параметров отжига на структуру и свойства холоднокатаного сплава биосовместимого сплава титана / **А.А. Корнев, Н.С. Кочешева, А.Г. Илларионов** // тезисы докладов VIII Международной молодежной научной конференции. 2021 – с. 800-801. (0,12 п.л./0,04 п.л.).

8. **Корнев А.А.** Использование соотношений H/E и H^2/E^3 для прогнозирования износостойкости биосовместимого сплава Ti-39Nb-5Zr-2Sn-2Ta / **А.А. Корнев** // *Материалы XXI Международной научно-технической Уральской школы-семинара металлургов - молодых ученых*. Екатеринбург. 2022 – с. 129-131; (0,19 п.л./0,19 п.л.).

9. **Корнев А.А.** Анализ на ауксетичность бета-твердого раствора с ОЦК-решеткой в биосовместимых титановых сплавах // **А.А. Корнев**, Р.Н. Лиштван, А.Г. Илларионов // тезисы докладов IX Международной молодежной научной конференции, посвященной 100-летию со дня рождения профессора С. П. Распопина. 2022 – с. 732-734; (0,12 п.л./0,04 п.л.).

10. Лиштван Р.Н. Влияние комплексного легирования биосовместимого титанового сплава на базе системы Ti-Nb на структуру и свойства, формируемые при отжиге // Р.Н. Лиштван, **А.А. Корнев**, А.Г. Илларионов // тезисы докладов IX Международной молодежной научной конференции, посвященной 100-летию со дня рождения профессора С. П. Распопина. 2022 – с. 751-752; (0,12 п.л./0,12 п.л.).