

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.295:539.26

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ, УПРУГИХ И ДЮРОМЕТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В БИОСОВМЕСТИМЫХ ХОЛОДНОКАТАНЫХ ТИТАНОВЫХ СПЛАВАХ НА БАЗЕ СИСТЕМЫ Ti–Nb–Zr ПРИ СТАРЕНИИ

© 2024 г. А. А. Коренев^a, А. Г. Илларионов^{a, b, *}, М. С. Карабаналов^a

^aУральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

^bИнститут физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН,
ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

*e-mail: a.g.illarionov@urfu.ru

Поступила в редакцию 10.08.2023 г.

После доработки 30.11.2023 г.

Принята к публикации 12.12.2023 г.

Методами растровой электронной микроскопии, рентгеноструктурного фазового анализа, микроиндентирования изучено влияние легирования цирконием (в пределах 3...6 ат. %) и комплексными добавками Zr+Sn, Zr+Sn+Ta на эволюцию структуры, фазового состава и свойств (контактный модуль упругости, твердость, параметры износостойкости) при старении (400 °С, время выдержки 4, 16, 64 часа) после многопроходной холодной прокатки с суммарной степенью деформации 85 % закаленных биосовместимых β -сплавов титана (ат. %) Ti–26 %Nb–3 %Zr, Ti–26 %Nb–5 %Zr, Ti–26 %Nb–6 %Zr, Ti–26 %Nb–3 %Zr–1 %Sn, Ti–26 %Nb–3 %Zr–1 %Sn–0.7Ta. Показано, что холодная прокатка исследуемых сплавов системы Ti–Nb–Zr, по сравнению с закалкой, подавляет протекание в ходе старения $\beta \rightarrow \omega$ -превращения и способствует ускорению процессов распада β -твердого раствора с образованием неравновесной α_t -фазы. Повышение содержания циркония с 3 до 6 ат. % в холоднокатаных тройных сплавах Ti–26 %Nb–x %Zr и введение в сплав Ti–26 %Nb комплексных добавок Zr+Sn, Zr+Sn+Ta вместо добавки только циркония тормозит развитие процессов распада β -фазы при старении, что сказывается на интенсивности изменения значений контактного модуля упругости и микротвердости. Установлено, что старение исследуемых холоднокатаных сплавов позволяет получить в них более высокие значения параметров H/E_t и H^3/E_t^2 (H – твердость, E_t – приведенный модуль упругости), связанных с износостойкостью, чем в широко используемом в медицине сплаве титана Ti–6Al–4V. Определены составы сплавов и режимы их обработки, позволяющие получить наиболее высокий комплекс свойств.

Ключевые слова: биосовместимые сплавы титана системы Ti–Nb–Zr, закалка, холодная прокатка, старение, распад, структура, фазовый состав, контактный модуль упругости, твердость, параметры износостойкости

DOI: 10.31857/S0015323024030102, EDN: WTKAOS

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы титана системы Ti–Nb–Zr со структурой β -твердого раствора являются перспективными материалами для изготовления биосовместимых имплантатов [1, 2]. В отличие от широко применяемых в ортопедии чистого титана и ($\alpha + \beta$)-титановых сплавов (Ti–6Al–4V ELI, Ti–6Al–7Nb и др.), β -титановые сплавы на базе системы Ti–Nb–Zr имеют более низкий модуль упругости, который является важной характеристикой для имплантатов [1, 3]. В работе [4] изучено влияние холодной прокатки на текстурно-фазовое состояние, упругие и микродюрометрические

свойства биосовместимых сплавов титана на базе системы Ti–Nb–Zr. Установлено, что проведение холодной прокатки обеспечивает в закаленных на β -твердый раствор сплавах формирование текстуры с сильной компонентой $\{001\}_\beta \langle 110 \rangle_\beta$, более слабой $\{112\}_\beta \langle 110 \rangle_\beta$ и получение модуля упругости на уровне 50...58 ГПа [4], который в ~2...2.3 раза ниже, чем у широко используемого в ортопедии ($\alpha + \beta$)-титанового сплава Ti–6Al–4V–115 ГПа [5]. Однако, прочностные характеристики, в частности твердость ранее исследованных холоднокатаных β -титановых сплавов (240–250 HV [3]) существенно ниже, чем получаемая в сплаве

Ti–6Al–4V (~474 HV [5]). Вследствие этого эксплуатационные свойства исследованных β -титановых сплавов, такие как износостойкость, которую согласно данным работы [6] можно оценить с помощью параметров H/E_r и H^3/E_r^2 (H – твердость в ГПа, E_r – приведенный модуль упругости, определенный при индентировании), уступают свойствам сплава Ti–6Al–4V [5]. Предложенные параметры характеризуют способность металла/поверхности сопротивляться упругим и пластическим деформациям и, соответственно, при контакте [6].

Для повышения прочностных и эксплуатационных свойств β -титановые сплавы системы Ti–Nb–Zr после холодной прокатки рекомендуется подвергать старению [7]. Однако при старении сплавов повышается модуль упругости из-за образования в структуре более высокомодульных, чем β -твердый раствор, фаз (α , α'' , ω) [8]. В связи с этим необходимо подбирать режим старения, чтобы получить компромисс между упрочнением сплава за счет выделения дисперсных частиц и ростом при этом модуля упругости. Известно [9], что в зависимости от температуры и времени старения в закаленных сплавах возможна реализация распада метастабильной β -фазы с образованием как промежуточных фаз (ω), так и равновесных (α). ω -фаза является нежелательной в структуре имплантатов, так как имеет высокий модуль упругости (~120...160 ГПа) и приводит к их охрупчиванию [9, 10]. α -фаза, получаемая в ходе старения, имеет более низкий модуль упругости (~100–120 ГПа), чем ω -фаза, и в меньшей степени снижает пластичность сплавов [9]. Но образование α -фазы в закаленных β -сплавах титана в ходе старения также способствует повышению модуля упругости [11] (например, после старения в интервале 400–600 °С в течение 4 ч закаленного β -сплава Ti–34Nb–2Ta–0.4O в результате выделения α -фазы в β -матрице модуль упругости повысился с 61 до 81 ГПа [11]).

Проведение перед старением холодной прокатки на большую степень деформации (> 50 %) приводит к увеличению плотности дислокаций

в структуре, которые являются более благоприятными местами зарождения для α -фазы, нежели для ω -фазы [12]. Нао и др. [7] для достижения оптимальных упруго-прочностных свойств в биосовместимом сплаве Ti–29Nb–13Ta–4.6Zr рекомендовали проводить старение при 400 °С, в ходе которого зафиксировано выделение α -фазы и отсутствовало образование ω -фазы. В то же время в работах [13, 14] было продемонстрировано, что в сплавах Ti–38Nb и Ti–34Nb–5Zr, прокатанных на степень деформации ~87.5...89 %, при температуре старения 400 °С формируется (β + ω + α)-структура и достигается максимальное упрочнение сплавов. Т.е. остается не до конца понятен процесс формирования фазового состава и упруго-прочностных свойств в биосовместимых холоднокатаных β -титановых сплавах разного легирования на базе системы Ti–Nb–Zr в ходе старения при температуре 400 °С. Исходя из этого, целью работы является изучение влияния легирования на эволюцию структурно-фазового состояния, контактный модуль упругости, микротвердость по Виккерсу и параметры износостойкости H/E_r и H^3/E_r^2 холоднокатаных биосовместимых титановых сплавов на базе системы Ti–Nb–Zr при температуре старения 400 °С.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКИ

Материалами исследования служили полученные в промышленных условиях на ПАО “Корпорация ВСМПО-АВИСМА” горячекатаные прутки диаметром 20 мм из опытных сплавов титана системы Ti–Nb–Zr–(Sn, Ta) со структурой β -твердого раствора, имеющего разную стабильность при закалке, которую можно охарактеризовать так называемым молибденовым эквивалентом ($[Mo]_{экр}$). Для биосовместимых сплавов титана, исходя из содержания легирующих элементов, предложена следующая формула расчета $[Mo]_{экр}$ [15]: $[Mo]_{экр} = 1.0\%Mo + 0.33\%Nb + 0.31\%Zr + 0.30\%Sn + 0.25\%Ta$ (в мас. %). Обозначение, химический состав и $[Mo]_{экр}$ исследованных сплавов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристика исследуемых сплавов

Сплав (обозначение в статье)	Состав* мас. % / ат. %	$[Mo]_{экр}^{**}$
TN3Z	56Ti39Nb5Zr / 71Ti26Nb3Zr	14.64
TN5Z	54Ti39Nb7Zr / 69Ti26Nb5Zr	15.25
TN6Z	52Ti39Nb9Zr / 68Ti26Nb6Zr	15.62
TNZS	54Ti39Nb5Zr2Sn / 70Ti26Nb3Zr1Sn	15.33
TNZST	52Ti39Nb5Zr2Sn2Ta / 69.3Ti26Nb3Zr1Sn0.7Ta	15.69

* – состав указан с округлением содержания легирующих элементов до 1 мас. %;

** – расчет произведен исходя из среднего плавочного состава сплавов.

Составы сплавов подобраны таким образом, чтобы, с одной стороны, оценить влияние содержания циркония в пределах 3–6 ат. % (сплавы TN3Z, TN5Z, TN6Z), а с другой стороны, комплексного легирования (при сопоставимой величине $[Mo]_{экв}$) с заменой части циркония на олово (сплавы TN5Z и TNZS) или на олово и тантал (сплавы TN6Z и TNZST) на стабильность β -твердого раствора к процессам распада в ходе старения и формируемый комплекс упругих (контактный модуль упругости) и прочностных (микротвердость) свойств.

Горячекатаные прутки подвергали закалке из β -области в воду после выдержки 2 ч при температуре 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 разовой степенью деформации за проход 5% и суммарной степенью обжатия (ϵ) 85%. Холоднокатаные образцы старили при температуре 400 °С в течение 4, 16 и 64 ч.

Микроструктуру сплавов исследовали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) Zeiss CrossBeam Auriga. Рентгеноструктурный фазовый анализ (РСФА) образцов осуществляли на дифрактометре Bruker D8 Advance в $Cu K_{\alpha}$ -излучении. Съемку производили с плоскости прокатки (сокращение в тексте как НН – направление нормали к плоскости прокатки). Периоды решетки β -твердого раствора определяли по линии 222 $_{\beta}$, относительная погрешность составила $\approx \pm 0.0004$ нм. Методом Вильямсона–Холла [16] был проведен расчет средних размеров ОКР (область когерентного рассеяния) частиц, образовавшихся при старении.

Инструментальный контактный модуль (E_{IT}), приведенный модуль упругости (E_r), твердость по Виккерсу сплавов определяли методом микроиндентирования на приборе CSM Instruments по методике Оливера и Фарра [17] при максимальной нагрузке 9 Н. E_r , характеризующий модуль упругости при взаимодействии материала с индентором, определяется по формуле: $E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A}}$,

где A – площадь проекции отпечатка, S – жесткость контакта, а E_{IT} , характеризующий модуль упругости материала без контакта с индентором, из выражения: $\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu^2}{E_{IT}} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}$,

где ν – коэффициент Пуассона материала образца (для исследуемых холоднокатаных сплавов в диапазоне значений 0.42...0.43 [4]); E_i , ν_i – модуль упругости и коэффициент Пуассона инден-

тора Виккерса (1141 ГПа и 0.07 соответственно) [17]. В ходе эксперимента значения E_r получились больше значений E_{IT} на 7...10%. Отметим, что значения E_r могут быть сопоставимы со значениями модуля упругости объемных материалов, полученными при растяжении и ультразвуковым методом, что было продемонстрировано ранее в работах [8, 18]. Проведено по 10 измерений для каждого сплава. Влияние частиц вторых фаз на коэффициент Пуассона не учитывалось.

Для прогнозирования износостойкости сплавов после старения рассчитывали параметры H/E_r и H^3/E_r^2 . В качестве эталона для сравнения использовали сплав Ti–6Al–4V с параметрами $H/E_r = 0.04$ и $H^3/E_r^2 = 0.0089$ ГПа [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На 1-м этапе работы рассмотрено влияние содержания циркония на структуру и свойства холоднокатаных сплавов системы Ti–Nb–Zr, подвергнутых старению при 400 °С. Анализ дифрактограмм (рис. 1) холоднокатаных тройных сплавов TN3Z, TN5Z и TN6Z показал, что в ходе старения при 400 °С в структуре фиксируется распад β -твердого раствора с выделением называемой в литературе [19] низкотемпературной α_n -фазы. Фаза α_n обычно выделяется в сплавах титана на основе β -твердого раствора при температурах обработки ниже 500 °С [20]. На дифрактограммах положение ее линий близко к положению линий α -фазы, но линии α_n -фазы имеют большее уширение (рис. 1), указывающее на наличие ромбических искажений в ГПУ-решетке α -фазы. Фиксируемые при образовании α_n -фазы дифракционные эффекты, согласно данным монографии [19], 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. 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 (табл. 2).

Согласно данных табл. 2, величина параметра “ c/a ” α_n -фазы после всех режимов старения исследованных сплавов оказалась ниже параметра “ c/a ” для α -фазы в чистом титане (1.5873) [21]. В то же время известно [22], что в пределах равновесного содержания ниобия в α -фазе ее параметр практически не меняется по сравнению с параметром чистого титана, а снижение параметра “ c/a ” фиксируется только в случае возникнове-

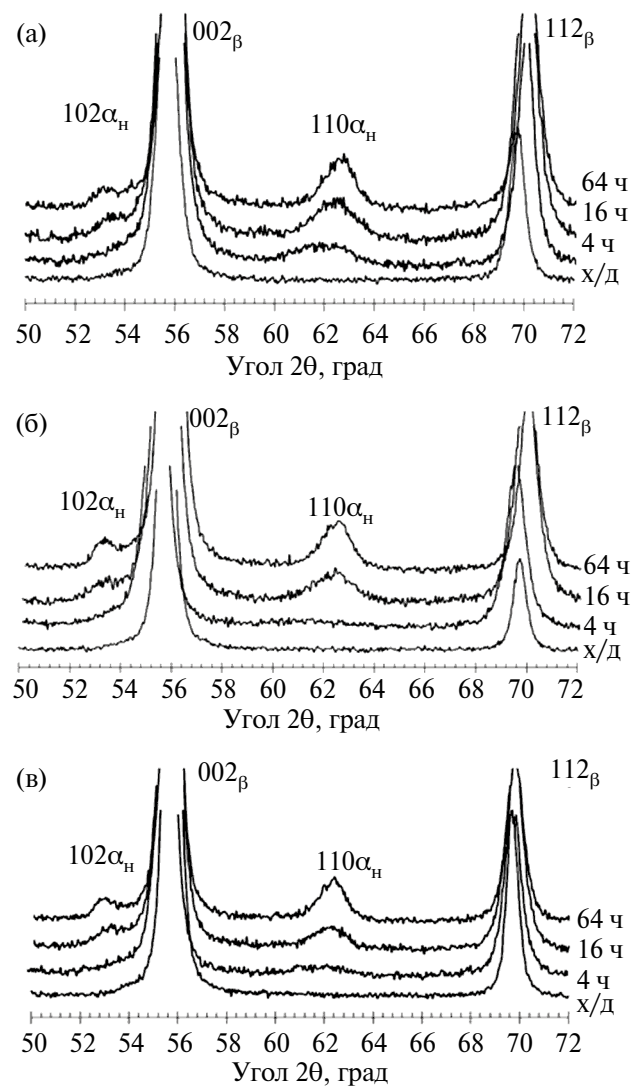


Рис. 1. Дифрактограммы холоднокатаных сплавов TN3Z (а); TN5Z (б); TN6Z (в) до и после старения при 400°С.

Таблица 2. Параметры ГПУ-решетки α_н-фазы холоднокатаных сплавов при проведении старения*

Сплав	Время старения, ч	$a_{\text{сн}}$, нм	$c_{\text{сн}}$, нм	c/a
TN3Z	16	0.2972	0.4696	1.580
	64	0.2967	0.4700	1.584
TN5Z	16	0.2974	0.4688	1.576
	64	0.2975	0.4695	1.578
TN6Z	16	0.2983	0.4683	1.570
	64	0.2979	0.4700	1.578
TNZS	16	0.2974	0.4667	1.570
	64	0.2970	0.4690	1.580
TNZST	16	0.2974	0.4620	1.560
	64	0.2980	0.4640	1.564

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

ния в фазе ромбических искажений, когда содержание ниобия в ней выше, чем в равновесной α-фазе. С увеличением времени старения с 4 до 64 ч линии α_н-фазы на дифрактограмме становятся более узкими и приближаются к положению линий равновесной α-фазы, что свидетельствует о постепенном уменьшении и исчезновении ромбических искажений в ней. При этом с увеличением времени старения до 64 ч рассчитанный параметр a_{α} ГПУ-решетки сплавов снижается, а параметр c_{α} , наоборот, повышается, тем самым соотношение c/a растет, то есть формируемая при распаде α_н-фаза стремится к более равновесному состоянию. Выделений ω-фазы методами структурного анализа не обнаружено.

По данным РЭМ на примере сплава TN6Z (рис. 2а) видно, что после холодной прокатки в структуре фиксируются деформированные β-зерна, вытянутые вдоль направления деформации. После старения в течение 4 ч (рис. 2б) в β-матрице фиксируются очень дисперсные частицы α_н-фазы. При увеличении времени старения до 16 и 64 ч наблюдается рост образующихся пластин α_н-фазы, выделяющихся в теле β-зерен вдоль нескольких направлений (рис. 2в, г). Оценка, по данным РЭМ, среднего размера α_н-пластин показала их увеличение с 100 до 170 нм при повышении времени старения с 16 до 64 часов.

Это согласуется с данными расчета по методу Вильямсона–Холла среднего размера ОКР частиц α_н-фазы в сплавах (рис. 3а), который растет по мере увеличения времени старения с 20...40 нм при выдержке 4 часа до 140...180 нм после 64-часовой выдержки. Анализ отношения интенсивности линии 110_{сн} к интенсивности линии 200_β (рис. 3б) показал, что в ходе старения при всех выдержках наиболее интенсивный распад β-твердого раствора наблюдается в менее стабильном с минимальным [Mo]_{экв} сплаве TN3Z (табл. 1).

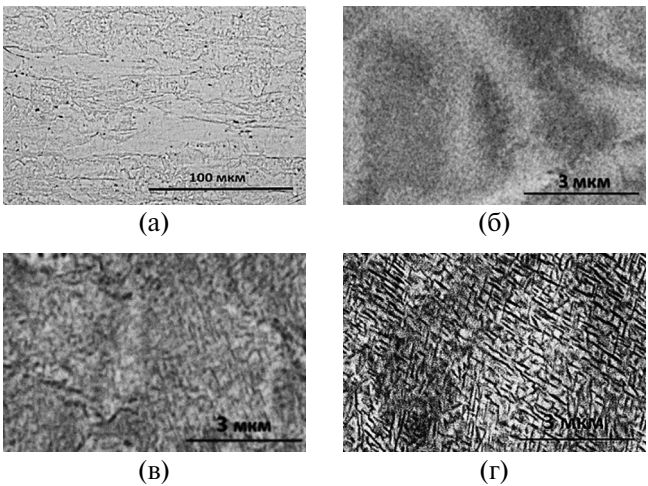


Рис. 2. Структура холоднокатаного сплава (а) TN6Z и после проведения старения 4 ч (б); 16 ч (в); 64 ч (г).

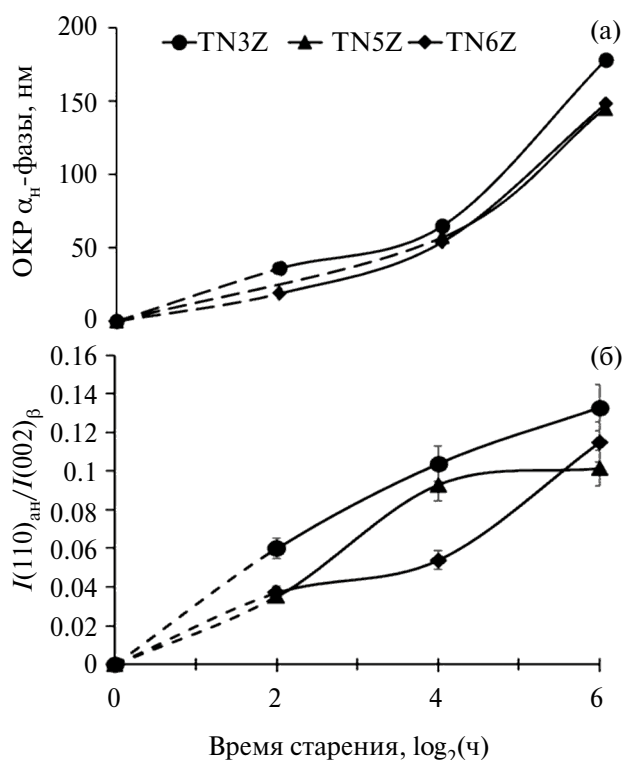


Рис. 3. Средний размер ОКР частиц α_n -фазы (а) и отношение интенсивности линии 110 α_n -фазы к линии 200 β -фазы (б) в зависимости от времени старения холоднокатаных сплавов TN3Z; TN5Z; TN6Z.

Период a_{β} решетки β -фазы после холодной прокатки оказался выше (рис. 4) по сравнению с состоянием после закалки – 0.3291 нм (TN3Z); 0.3298 нм (TN5Z); 0.3304 нм (TN6Z) [4]. Это мы связываем с увеличением концентраций точечных дефектов (междоузельный атом + вакансия) при проведении прокатки на большие степени деформации, которые способствуют повышению периода решетки матрицы [23].

После старения период a_{β} во всех сплавах снизился (рис. 4). Изменение периода a_{β} в ходе старения может быть вызвано несколькими причи-

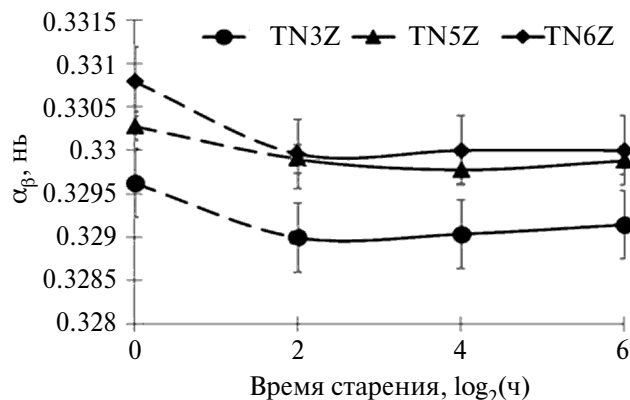


Рис. 4. Влияние времени старения на период решетки β -твердого раствора холоднокатаных сплавов TN3Z, TN5Z, TN6Z.

нами: 1) изменением содержания легирующих элементов в β -твердом растворе; 2) наличием объемных изменений в процессе распада; 3) уменьшением концентраций точечных дефектов при нагреве после холодной прокатки (процесс отдыха) [4, 23]; 4) развитием релаксационных процессов в β -фазе, связанных со снятием напряжений, перераспределением дислокаций. Анализ полученных экспериментальных и литературных данных показал, что наиболее вероятной причиной снижения периода a_{β} в ходе старения является развитие процесса отдыха. Что касается влияния других факторов, то они отпадают по разным причинам. Во-первых, при образовании α_n -фазы в ходе старения β -фаза должна, исходя из диаграмм состояния Ti–Nb, Ti–Zr [24, 25], обогащаться по легирующим элементам – ниобию и цирконию, которые имеют атомные радиусы в ОЦК – решетке β -фазы больше, чем у титана ($R_{Nb} = 142.9$ пм [26]; $R_{Zr} = 155.36$ пм [26]; $R_{Ti} = 142.11$ пм [27]), что должно способствовать росту, а не снижению периода a_{β} . Во-вторых, проведенный расчет объемов элементарных ячеек, приходящихся на 1 атом, α_n и β -фаз, фиксируемых после старения, дал близкие значения для обеих фаз (у β -фазы для всех сплавов он лежит в диапазоне 0.0178...0.0180 нм³/атом, а у α_n -фазы – 0.0177...0.0180 нм³/атом), свидетельствующие о практическом отсутствии объемных изменений. В-третьих, согласно данным работы [28] активное перераспределение дислокаций (полигонизация) в β -твердом растворе холоднодеформированных сплавов системы Ti–Nb, в частности Ti–30 ат. %Nb происходит при температурах 400 °C и выше. В нашем случае температура старения 400 °C соответствует минимальной из указанного диапазона. Но для наших сплавов температура развития полигонизации должна быть выше 400 °C, так как выделение α_n -фазы будет дополнительно тормозить перераспределение дислокаций (в сплаве Ti–30 ат. %Nb при 400 °C выделение вторых фаз не зафиксировано). Что касается снятия остаточных упругих напряжений, то съемка дифрактограмм проводилась с плоскости листа, 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.

Общее увеличение содержания циркония в тройных сплавах от TN3Z к TN6Z приводит к повышению средних значений периода решетки β -фазы (рис. 4), очевидно, из-за обогащения β -твердого раствора атомами циркония с большим атомным радиусом, чем у титана.

Сравнение полученных данных с результатами по фазовому составу этих же сплавов, подвергнутых старению после закалки [29], (табл. 3) показывает, что проведение холодной прокатки после

закалки способствует в ходе старения, очевидно, за счет увеличения количества мест гетерогенного зарождения (линейных и поверхностных дефектов) ускорению 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 [12], что затруднено, как было отмечено и ранее в работах [12–14, 30], из-за высокой плотности дислокаций в холоднокатаных сплавах.

Таблица 3. Фазовый состав закаленных и холоднокатаных сплавов TN3Z, TN5Z, TN6Z после старения

Время, ч	Фазовый состав состаренных сплавов*		
	TN3Z	TN5Z	TN6Z
4	$-\beta + \alpha_n$	$-\beta + \alpha_n$	$-\beta + \alpha_n$
16	$\beta/\beta + \alpha_n$	$\beta/\beta + \alpha_n$	$\beta/\beta + \alpha_n$
32	$\beta + \omega/-$	$\beta/-$	$\beta/-$
64	$\beta + \omega/\beta + \alpha_n$	$\beta + \omega/\beta + \alpha_n$	$\beta/\beta + \alpha_n$

* В числителе после закалки (по данным из [29]), в знаменателе — после закалки и холодной прокатки (по данным этой работы).

После старения наблюдается рост значений модуля упругости сплавов относительно значений в холоднокатаном состоянии (рис. 5а), по-видимому, вследствие появления в структуре более высокомодульной, чем β -твердый раствор α_n -фазы (рис. 1, 2). При выдержках в ходе старения 4, 16 ч уровень значений контактного модуля упругости в тройных сплавах растет при переходе от менее стабильного сплава TN3Z ($[Mo]_{э\text{кв}} = 14.64$) с минимальным содержанием циркония к более стабильному TN6Z ($[Mo]_{э\text{кв}} = 15.62$) с максимальным его содержанием. После старения в течение 64 ч значения модуля упругости сплавов TN3Z, TN5Z, TN6Z оказываются сопоставимы в пределах ошибки измерения (рис. 5а). Но если отталкиваться от значений модуля упругости сплавов в исходном холоднокатаном состоянии (рис. 5а), то максимальный прирост E_{IT} опять характерен для наименее стабильного сплава TN3Z (на 23 % при старении в течение 64 ч), а минимальный прирост у самого стабильного сплава TN6Z (на 15 % при старении в течение 64 ч). Таким образом, вплоть до выдержки в ходе старения 64 часа полнота распада с образованием α_n -фазы и, соответственно, прирост модуля упругости тем выше, чем меньше в сплаве циркония. В целом, это согласуется и с данными РСФА (см. рис. 1, 3).

Твердость всех сплавов вначале растет с увеличением времени старения, а затем выходит на определенный уровень значений при 16–64 ч

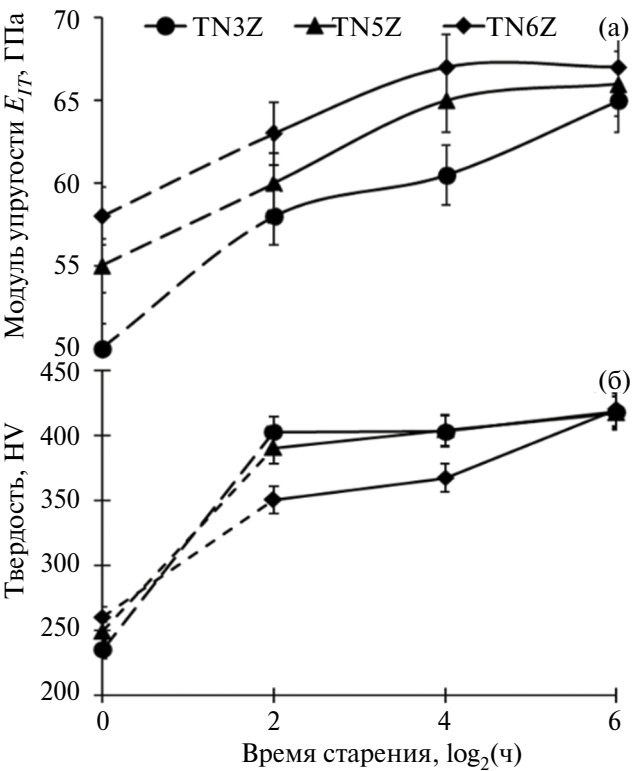


Рис. 5. Модуль упругости (а) и твердость (б) холоднокатаных сплавов TN3Z; TN5Z; TN6Z после проведения старения при 400 °С.

(сплавы TN3Z и TN5Z) и при 64 ч (сплав TN6Z) (рис. 5б). Практически одинаковый максимальный уровень твердости (~415 HV), который характерен для сплавов после 64-часовой выдержки, при имеющейся разнице в полноте распада (рис. 3б) мы связываем с различием дисперсности выделяющихся при этом фаз (рис. 3а).

Таким образом, повышение содержания циркония от сплава TN3Z к TN6Z способствует торможению процессов распада β -твердого раствора при старении холоднокатаных сплавов. Это отражается на кинетике изменения значений модуля упругости и микротвердости сплавов с увеличением времени выдержки с 4 до 64 ч при температуре старения 400 °С. В то же время из-за имеющихся различий у сплавов: 1) величины модуля упругости до старения, который рос с увеличением содержания циркония в сплаве, 2) размера выделяющихся частиц вторых фаз при одинаковом времени старения, который снижался по мере роста содержания циркония в сплаве, они показали близкие значения контактного модуля упругости (~64 ГПа) и микротвердости (~415 HV) после старения при 400 °С в течение 64 часов.

На 2-м этапе работы рассмотрено влияние легирующих добавок Zr+Sn, Zr+Sn+Ta в сравнении с добавкой только Zr на структуру и свойства холоднокатаных сплавов, подвергнутых ста-

рению. Сравнительный анализ дифрактограмм (рис. 1, 6) и рассчитанных по ним отношений интенсивностей линии 110_{α_H} к интенсивности линии 200_{β} (рис. 7) показал, что введение легирующих добавок Zr+Sn (сплав TNZS), Zr+Sn+Ta (сплав TNZST) приводит к снижению интенсивности линий α_H -фазы при одинаковых выдержках по сравнению с добавкой только циркония в сплавах TN5Z и TN6Z соответственно (рис. 7б).

Т.е. при дополнительном легировании двумя (Zr+Sn) и тремя (Zr+Sn+Ta) компонентами вместо легирования только Zr скорость распада β -твердого раствора в ходе старения уменьшается. Наблюдаемый эффект мы связываем с тем, что выступающие в качестве замены Zr добавки Sn и Ta имеют большую атомную массу (91.224 а. е. м. — Zr, 118.71 а. е. м. — Sn, 180.948 а. е. м. — Ta [31]) и меньшую диффузионную подвижность в β -твердом растворе титана [32], что и замедляет процессы распада в ходе старения.

Структура после холодной прокатки и старения с одинаковыми выдержками сплавов TNZS, TNZST подобна и показана на примере сплава TNZS (рис. 8). В целом морфология выделений вторых фаз в сплавах TNZS, TNZST подобна проанализированной ранее на примере состаренного сплава TN6Z (рис. 2). Однако количество, а также размер частиц α_H -фазы, исходя из среднего размера их ОКР, у состаренных сплавов TNZS и TNZST меньше по сравнению со сплавами TN5Z и TN6Z, соответственно (рис. 7а).

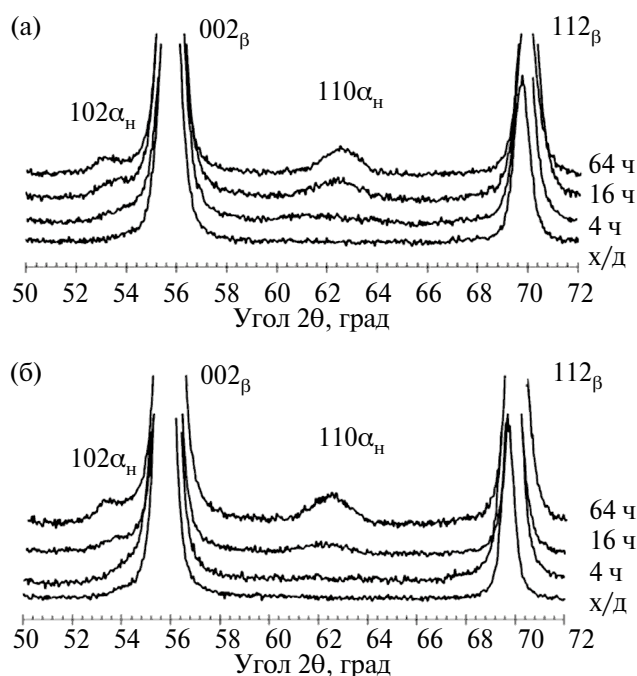


Рис. 6. Дифрактограммы холоднокатаных сплавов TNZS (а); TNZST (б) после старения при 400 °С.

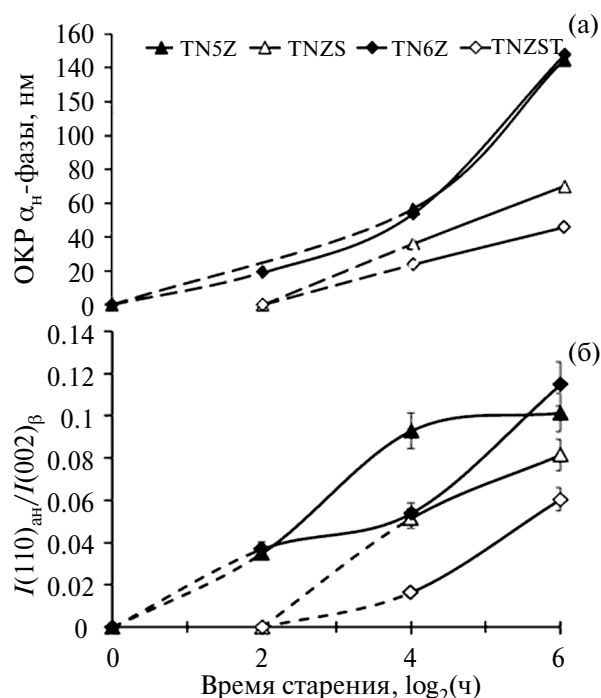


Рис. 7. Средний размер ОКР частиц α_H -фазы (а) и отношение интенсивности линии 110_{α_H} -фазы к линии 200_{β} -фазы (б) в зависимости от времени старения сплавов TN5Z, TN6Z, TNZS, TNZST.

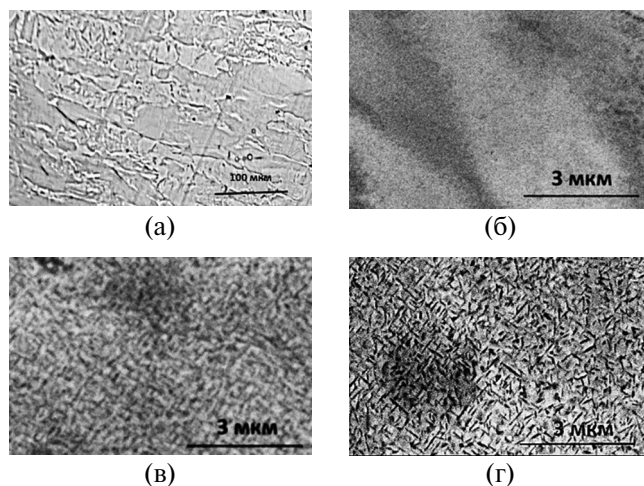


Рис. 8. Структура холоднокатаного сплава TNZS (а) после старения 4 ч (б); 16 ч (в); 64 ч (г).

Изменение периода решетки a_{β} сплавов TNZS и TNZST имеет схожую тенденцию и природу, что и у проанализированных выше сплавов TN5Z; TN6Z (рис. 9). При этом уровень значений периода решетки β -фазы сплавов TNZS и TNZST ниже, чем в сплавах TN5Z; TN6Z.

Изменение в ходе старения модуля упругости и микротвердости сплавов TNZS и TNZST коррелирует с аналогичными зависимостями для сплавов TN5Z, TN6Z и характеризуется ростом этих параметров с увеличением времени выдерж-

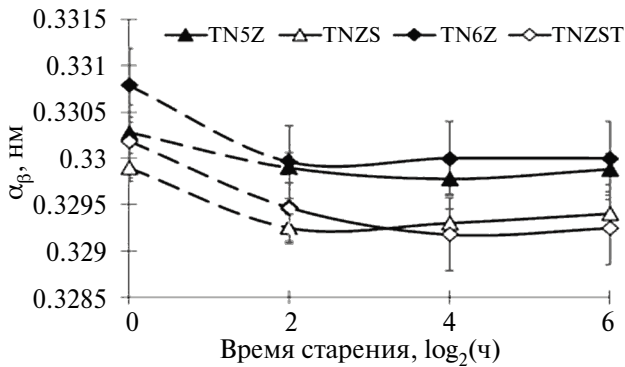


Рис. 9. Влияние времени старения при 400 °С на период решетки β -фазы сплавов TN5Z; TN6Z; TNZS; TNZST.

ки (рис. 10) за счет более полного развития процессов распада β -твердого раствора с выделением дисперсной α_n -фазы (рис. 7), имеющей более высокий модуль упругости, чем β -фаза.

Уровень значений контактного модуля упругости и твердости после одинакового времени выдержки сплавов TNZS и TNZST ниже, чем соответственно сплавов TN5Z, TN6Z (рис. 10). Это связано с отмеченным выше меньшим количеством в сплавах TNZS, TNZST выделяющейся α_n -фазы (рис. 7), отвечающей за дисперсионное упрочнение и рост контактного модуля упругости при старении. В целом, можно отметить, что более многокомпонентное легирование сплавов

TNZS и TNZST способствует в ходе старения при 400 °С относительно меньшему росту контактного модуля упругости (на 4...10%), чем твердости (на 17...30% в зависимости от продолжительности старения) по сравнению со сплавами TN5Z, TN6Z (рис. 10).

Сравнительный анализ связанных с износостойкостью параметров H/E_r и H^3/E_r^2 (относительная погрешность для всех сплавов составила $\approx 6\%$) до и после старения исследуемых сплавов (рис. 11) с уровнем этих параметров для наиболее широко используемого в медицине сплава титана Ti-6Al-4V дал следующие результаты. После холодной прокатки у всех исследованных сплавов параметр H/E_r выше, а параметр H^3/E_r^2 меньше, чем у сплава Ti-6Al-4V. Это свидетельствует о том, что холодная прокатка исследованных сплавов не дает определенных преимуществ по износостойкости по сравнению со сплавом Ti-6Al-4V. Последующее старение при 400 °С приводит к росту параметров H/E_r и H^3/E_r^2 у всех исследуемых сплавов и выходу обоих параметров на более высокий уровень, чем у сплава Ti-6Al-4V (приблизительно на 20...30% и 10...50% соответственно в зависимости от состава сплава и времени старения). Это позволяет прогнозировать получение более высокой износостойкости исследованных сплавов в состаренном состоянии по сравнению со сплавом Ti-6Al-4V.

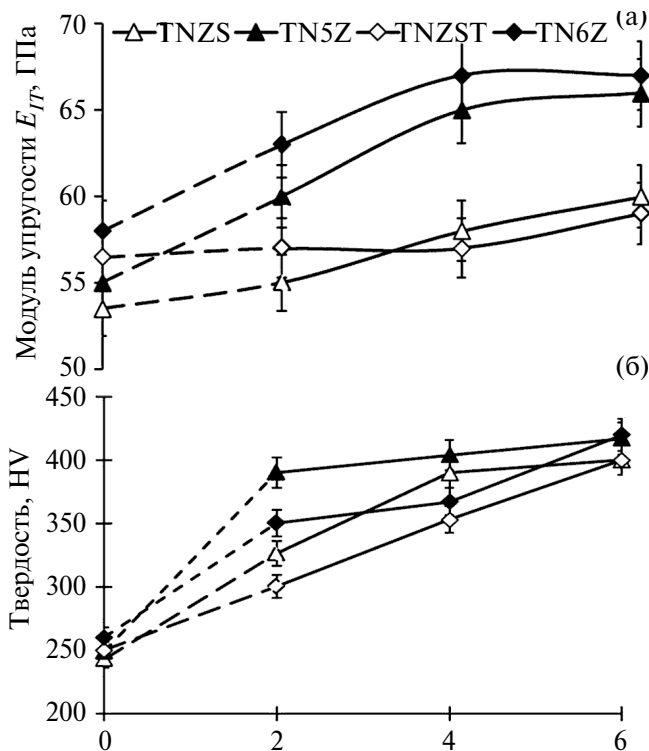


Рис. 10. Влияние времени старения на модуль упругости (а) и твердость (б) холоднокатаных сплавов TN3Z, TN5Z, TN6Z, TNZS, TNZST.

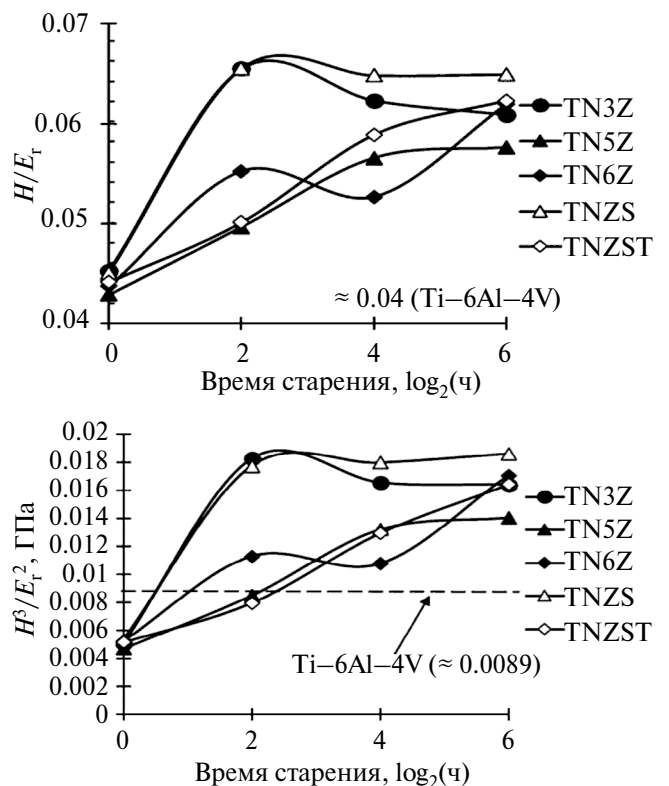


Рис. 11. Соотношения H/E_r (а) и H^3/E_r^2 (б) холоднокатаных сплавов после старения.

Сопоставление всего комплекса изученных свойств (контактный модуль упругости, твердость, параметры износостойкости) для исследованных сплавов показало, что наиболее высокие параметры H/E_r и H^3/E_r^2 , характеризующие износостойкость, при практически минимальном (для состаренного состояния) уровне контактного модуля упругости ($\sim 57...58$ ГПа) и сопоставимом с максимальными значениями уровне твердости ($\sim 390...400$ HV) дает холоднокатаный сплав TN3Z после старения при 400°C в течение 4 ч и сплав TNZS после старения при 400°C в течение 16 ч. Вследствие этого данные сплавы с указанными режимами обработки могут быть рекомендованы для дальнейшего опробования для использования при получении имплантатов взамен сплава Ti–6Al–4V.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исходя из проведенных исследований холоднокатаных β -сплавов титана на базе системы Ti–Nb–Zr(–Sn, Ta), подвергнутых старению при 400°C , можно сделать ряд выводов:

1. Проведение многопроходной холодной прокатки с накопленной степенью деформации 85 % закаленных образцов сплавов TN3Z; TN5Z; TN6Z, в отличие от только закаленных сплавов, способствует при старении подавлению развития β - ω -превращения и способствует интенсификации распада β -твердого раствора с образованием α_n -фазы.

2. При проведении старения в тройных сплавах системы Ti–Nb–Zr обнаружено, что повышение содержания циркония в сплавах с 3 до 6 ат. % приводит к торможению распада β -твердого раствора с образованием α_n -частиц и замедлению роста модуля упругости (при 64 ч старения по сравнению с исходным состоянием значения модуля упругости увеличились на 23, 17 и 15 % у сплавов TN3Z; TN5Z; TN6Z соответственно).

3. Использование легирования сплавов добавками Zr+Sn (сплав TNZS), Zr+Sn+Ta (сплав TNZST) способствует замедлению процесса распада β -твердого раствора при старении по сравнению с добавкой только Zr (соответственно сплавы TN5Z; TN6Z). Это обеспечивает более благоприятное соотношение изменения свойств при старении (более медленный рост модуля упругости – 5...10 % по сравнению с ростом твердости – 15...30 %) сплавов, используемых для имплантатов.

4. Старение обеспечивает получение в исследуемых сплавах характеристик износостойкости, оцениваемых параметрами H/E_r и H^3/E_r^2 , более высоких (на 20...30 и 10...50 % соответственно в зависимости от состава сплава и времени старения), чем у широко используемого в имплантологии сплава титана Ti–6Al–4V.

5. Наиболее высокий комплекс свойств (контактный модуль упругости, твердость, параметры H/E_r и H^3/E_r^2 , характеризующие износостойкость) получен в сплаве TN3Z (Ti–39%Nb–5%Zr – в мас. %) после обработки по режиму: закалка из β -области в воду с 700°C + холодная прокатка ($\epsilon=85\%$) + старение 400°C , 4 ч, и в сплаве TNZS (Ti–39%Nb–5%Zr–2%Sn – в мас. %) после обработки по режиму: закалка из β -области в воду с 700°C + холодная прокатка ($\epsilon=85\%$) + старение 400°C , 16 ч. При данных режимах в сплавах получено сочетание низкого контактного модуля упругости ($(57.0...58.0) \pm 1.5$) с высокой твердостью ($(390...400) \pm 5$ HV) и параметрами, характеризующими износостойкость ($H/E_r \approx 0.065$ и $H^3/E_r^2 \approx 0.018$ ГПа у обоих сплавов), выше чем у сплава Ti–6Al–4V (0.04 и 0.0089 ГПа соответственно).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Программы развития Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина в соответствии с программой стратегического академического лидерства “Приоритет-2030”.

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chen Q., Thouas G.A. Metallic implant biomaterials // Mater. Sci. Eng. R. 2015. V. 87. P. 1–57.
2. Miyazaki S., Kim H.Y., Hosoda H. Development and characterization of Ni-free Ti-base shape memory and superelastic alloys // Mater. Sci. Eng. A. 2006. V. 438–440. P. 18–24.
3. Дубинский С.М., Прокошкин С.Д., Браиловский В., Инаекян К.Э., Коротицкий А.В., Филонов М.Р., Петришук М.И. Структурообразование при термомеханической обработке сплавов Ti–Nb–(Zr, Ta) и проявление эффекта памяти формы // ФММ. 2011. Т. 112. № 5. С. 529–542.
4. Коренев А.А., Илларионов А.Г. Влияние холодной прокатки на структуру, текстуру, упругие и микродюаметрические свойства биосовместимых титановых сплавов на базе системы Ti–Nb–Zr // ФММ. 2023. Т. 124. № 6. С. 492–499.
5. Hynowska A., Pellicer E., Fornell J., González S., van Steenberghe N., Surinãch S., Gebert A., Calin M., Eckert J., Baró M.D., Sort J. Nanostructured β -phase Ti–31.0Fe–9.0Sn and sub- μm structured Ti–39.3Nb–13.3Zr–10.7Ta alloys for biomedical applications: Microstructure benefits on the mechanical and corrosion performances // Mater. Sci. Eng. C. 2012. V. 32. P. 2418–2425.
6. Leyland A., Matthews A. On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating

- approach to optimised tribological behaviour // *Wear*. 2000. V. 246. P. 1–11.
7. 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 // *Mater. Trans. A*. 2003. V. 34A. P. 1007–1012.
 8. 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.
 9. Илларионов А.Г., Гриб С.В., Илларионова С.М., Попов А.А. Связь структуры, фазового состава, физико-механических свойств в закаленных сплавах системы Ti–Nb // *ФММ*. 2019. Т. 120. № 2. С. 161–168.
 10. Tane M., Okuda Y., Todaka Y., Ogi H., Nagakubo A. Elastic properties of single-crystalline ω -phase in titanium // *Acta Mater*. 2013. V. 61. P. 7543–7554.
 11. 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 // *Mater. Sci. Eng. C*. 2019. V. 103. 109755.
 12. 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. 3411–3419.
 13. 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.
 14. 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.
 15. Jiang B., Wang Q., Wen D., Xu W., Chen G., Dong C., Sun L., Liaw P.K. Effects of Nb and Zr on structural stabilities of Ti–Mo–Sn-based alloys with low modulus // *Mater. Sci. Eng. A*. 2017. V. 687. P. 1–7.
 16. Иванов И., Сафарова Д., Батаева З., Батаев И. Сравнение подходов, основанных на методе Вильямсона–Холла, для анализа структуры высокоэнтропийного сплава $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ после холодной пластической деформации // *Обработка металлов (технология; оборудование; инструменты)*. 2022. Т. 24. № 3. С. 90–102.
 17. 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.
 18. 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.
 19. Лясоцкая В.С. Термическая обработка сварных соединений титановых сплавов. М.: Экомет, 2003. 352 с.
 20. Попова Л.Е., Попов А.А. Диаграммы распада аустенита в сталях и бета-раствора в сплавах титана. М.: Металлургия, 1991. 503 с.
 21. Колачев Б.А., Елагин В.И., Ливанов В.А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов: Учебник для вузов / 4-е изд., перераб. и доп. М.: МИСИС, 2005. 432 с.
 22. Moffat D.L., Larbalestier D.C. The Competition between Martensite and Omega in Quenched Ti–Nb Alloys // *Mater. Trans. A*. 1988. V. 19A, № 7. P. 1677–1686.
 23. Трефилов В.И., Мильман Ю.В., Фирстов С.А. Физические основы прочности тугоплавких металлов / АН УССР, Ин-т проблем материаловедения. Киев: Наукова думка, 1975. 315 с.
 24. Murray J.L. The Nb–Ti (Niobium–Titanium) System // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 1981. V. 2. No. 1. P. 55–61.
 25. Murray J.L. The Ti–Zr (Titanium–Zirconium) System // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 1981. V. 2. No. 2. P. 197–201.
 26. Miracle D.V., Senkov O.N. A critical review of high entropy alloys and related concepts // *Acta Mater*. 2017. V. 122. P. 448–511.
 27. 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. P. 10611.
 28. 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 // *Mater. Characteriz*. 2020. V. 166. P. 110403.
 29. 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 термич. обр. металлов*. 2021. № 9 (807). С. 45–50.
 30. 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 // *Mater. Sci. Eng. A*. 2012. V. 536. P. 197–206.
 31. Эмсли Дж. Элементы. М. Мир, 1993. 256 с.
 32. Цвиккер У. Титан и его сплавы. М.: Мир, 1979. 519 с.

Formation of Structural-Phase State and Elastic and Durometric Properties of Biocompatible Cold-Rolled Titanium Ti–Nb–Zr-Based Alloys during Aging

A. A. Korenev¹, A. G. Illarionov^{1, 2, *}, M. S. Karabanalov¹

¹ Ural Federal University Named after the First President of Russia B.N. Yeltsin, Ekaterinburg, 620002 Russia

² Miheev Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620108 Russia

* e-mail: a.g.illarionov@urfu.ru

Abstract – The methods of scanning electron microscopy, X-ray diffraction analysis, and microindentation are used to study the effect of alloying with zirconium (within 3 to 6 at %) and complex Zr + Sn and Zr + Sn + Ta additions on the evolution of the structure, phase composition, and properties (effective modulus of elasticity, hardness, and wear-resistance parameters) of quenched biocompatible β -titanium (at %) Ti–6% Nb–% Zr, Ti–6% Nb–% Zr, Ti–6% Nb–% Zr, Ti–6% Nb–% Zr–% Sn, and Ti–6% Nb–% Zr–% Sn–0.7Ta alloys during aging (at 400°C for 4, 16, and 64 h) after multipass cold rolling with a total degree of strain of 85%. As compared to the quenching, the cold rolling of the studied Ti–b–r alloys is shown to suppress the occurrence of the $\beta \rightarrow \omega$ transformation in the course of aging and to favor the acceleration of the decomposition of β solid solution with the formation of nonequilibrium α phase in the course of aging. The increase in the zirconium content from 3 to 6 at % in the cold-rolled ternary Ti–6% Nb–x% Zr alloys and introduction of complex Zr + Sn and Zr + Sn + Ta additions to the Ti–6% Nb alloy instead of only zirconium addition hinder the decomposition processes of the β phase during aging; this impacts the intensity of variations of the effective modulus of elasticity and microhardness. The aging of the cold-rolled alloys under study was found to allows us to obtain the higher values of the parameters H/Er and (H is the hardness and Er is the resolved modulus of elasticity) associated with the wear resistance as compared to those for the widely used medical Ti–Al–V alloy. The compositions of the alloys and conditions of their treatment are determined, which allow us to obtain the combination of the highest-level properties.

Keywords: biocompatible titanium Ti–Nb–Zr alloys, quenching, cold rolling, aging, decomposition, structure, phase composition, effective modulus of elasticity, hardness, wear-resistance parameters