

Роман Игоревич Петров^{1,2*}, Артемий Александрович Попов^{1,2}, Николай Артемьевич Попов^{1,2}, Илья Андреевич Корелин¹

¹«Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Россия

²Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук г. Екатеринбург, Россия

**petro0695@gmail.com*,

Научный руководитель – проф., д-р техн. наук *А. А. Попов*

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ СВОЙСТВА СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Ti-40Nb

Исследованы процессы распада метастабильной β -фазы в закаленных сплавах системы Ti-40Nb при старении 400 и 500 °С, установлены временные интервалы выделения вторых фаз (α и ω). Проанализировано влияние легирования на изменение структуры, фазового состава и свойств после закалки и старения.

Ключевые слова: Ti-40Nb; закалка; старение; структура; фазовый состав; свойства; распад метастабильного β -твердого раствора; морфология вторых фаз.

Roman I. Petrov^{1,2}, Artemiy A. Popov^{1,2}, Nikolay A. Popov^{1,2}, Ilya A. Korelin¹

¹"Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin", Yekaterinburg, Russia

² M.N. Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia

EFFECT OF ALLOYING PROPERTIES OF Ti-40Nb SYSTEM ALLOYS

The processes of decomposition of the metastable β -phase in hardened alloys of the Ti-40Nb system upon aging at 400 and 500 °C have been studied, and the time intervals for the precipitation of the second phases (α and ω) have been established. The influence of alloying on changes in structure, phase composition and properties after hardening and aging is analyzed.

Key words: Ti-40Nb; hardening; aging; structure; phase composition; properties; decomposition of a metastable β -solid solution; morphology of the second phases.

Титановые сплавы в силу своей биосовместимости активно используются в медицине. В настоящий момент большую необходимость в разработке имеют материалы имеющие низкий модуль Юнга, приближенного к модулю упругости человеческой кости (около 30 ГПа), а также высокую коррозионную стойкость и биосовместимость [1-3]. Минимальный модуль упругости в сплавах Ti-Nb, согласно [4], фиксируется при содержании Nb в сплаве в диапазоне 39...41 масс. %, но его можно снизить дополнительным введением Zr в количестве 4...8 масс. % [5, 6].

В структуре материала готового изделия желательно иметь низкомолекулярную фазу с решеткой ОЦК, рекомендуется исключить появление высокомолекулярных фаз с гексагональной решеткой, таких как α и ω . Достаточно легко избежать появления в структуре диффузионно выделяющейся α -фазы, но избежать, как правило, появления образующейся как по сдвиговому [7, 8], так и по промежуточному механизму [8, 9], ω -фазы невозможно: это может произойти как во время охлаждения, так и во время старения.

Объектами исследования являются полученные по промышленной технологии горячекатаные прутки диаметром 18 мм из сплавов на основе титана с 40 масс. % Nb и различным содержанием легирующих элементов Zr Sn Ta. Температуры полиморфного превращения, определенные методом ДСК с помощью термоанализатора Netzsch «STA 449 C» составили 628, 630, 626 и 620 °C для сплавов Ti-42Nb, Ti-40Nb-5Zr, Ti-40Nb-5Zr-2Sn и Ti-40Nb-5Zr-2Sn-2Ta, соответственно.

Термическая обработка заключалась в нагреве прутков в β -область до температуры 850 °C с выдержкой в течение 1 часа и закалкой в воду, и последующего старения при 400 или 500 °C с выдержками до 100 часов.

Исследование структуры сплавов на микроскопе «JEOL JSM-6490 LV» и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе «JEOL JEM-2100». Рентгеноструктурный фазовый анализ (РСФА) осуществляли на дифрактометре рентгеновском «BRUKER D8 ADVANCE» в медном излучении. ДюрOMETрический анализ проводили на твердомере Роквелла «ZWICK 6187.5 LKV».

Нагрев сплавов под закалку выше температуры полиморфного превращения с выдержкой в 1 час способствует, во-первых, гомогенизации β -твердого раствора и, во-вторых, протеканию процесса собирательной рекристаллизации с формированием полиэдрической зеренной структуры со средним размером зерна 70...75 мкм.

Согласно дифракционным методам анализа вторых фаз после закалки материала (например, таких как α , α' , ω) не обнаружено.

Проводя дополнительное старение при 400 °C до 100 часов выдержки, в структуре сплавов присутствуют не только дифракционные линии от β -фазы, но и фиксируются пики от ω -фазы.

Для получения картин ω -фазы был использован метод ПЭМ с помощью которого были обнаружены частицы ω -фазы в теле β -зерен (рис. 1).

Выделение ω -фазы приводит к повышению дюрOMETрических характеристик сплавов от 160 до 205 НВ при старении до 100 часов выдержки за счет дисперсионного твердения.

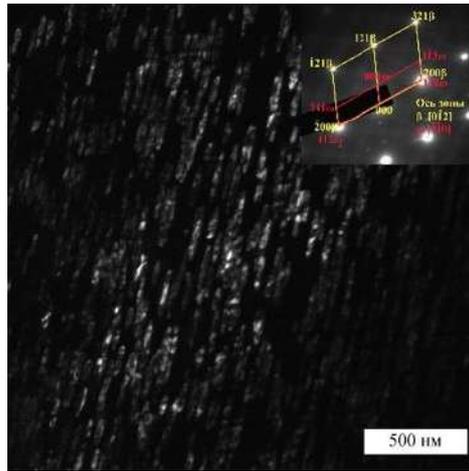


Рис. 1. Структура закаленного и состаренного при 400 °С в течение 32 часов сплава Ti-40Nb-5Zr: темнопольное изображение в свете рефлекса 021 ω

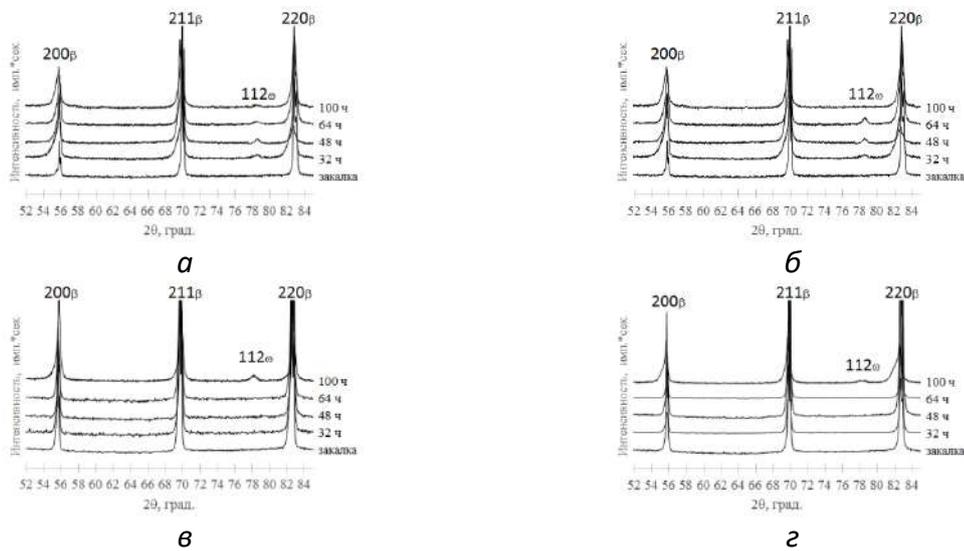


Рис. 2. Участки дифрактограмм сплавов Ti-42Nb (а), Ti-40Nb-5Zr (б), Ti-40Nb-5Zr-2Sn (в) и Ti-40Nb-5Zr-2Sn-2Ta (г), подвергнутых закалке и последующему старению при 400 °С в течение различного времени выдержки

Повышая температуру старения до 500 °С, выделение ω -фазы прекращается (согласно литературным данным [8, 9] интервал выделения ω -фазы для сплавов такого же класса с близким коэффициентом β -стабилизации составляет от 200 до 450 °С), при этом наблюдается выделение α -фазы, которая имеет некоторые ромбические искажения (рис. 3 а, б) на начальных этапах формирования. Кроме того, поскольку интегральная интенсивность дифракционных линий α -фазы повышается при старении от 32 до 100 часов, то наблюдается рост её объемной доли при увеличении времени выдержки.

Выделение α -фазы при старении при 500 °С в ходе выдержки до 100 часов приводит к незначительному повышению твердости (от 160 до 182 НВ) для сплавов Ti-42Nb и Ti-40Nb-5Zr. Для сплавов Ti-40Nb-5Zr-2Sn и Ti-40Nb-

5Zr-2Sn-2Ta при выдержках до 100 часов наличие вторых фаз не наблюдалось, и твердость остается на уровне закаленного состояния.

Тонкие пластинки α -фазы изначально выделяются преимущественно по границам зёрен, а затем при последующей выдержке до 100 часов, когда границы зерен становятся полностью «заселены», их рост начинается и в теле зерна; одновременно наблюдается утолщение α -пластин.

Увеличение содержания количества легирующих элементов приводит к подавлению $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения (рис. 3 в, г).

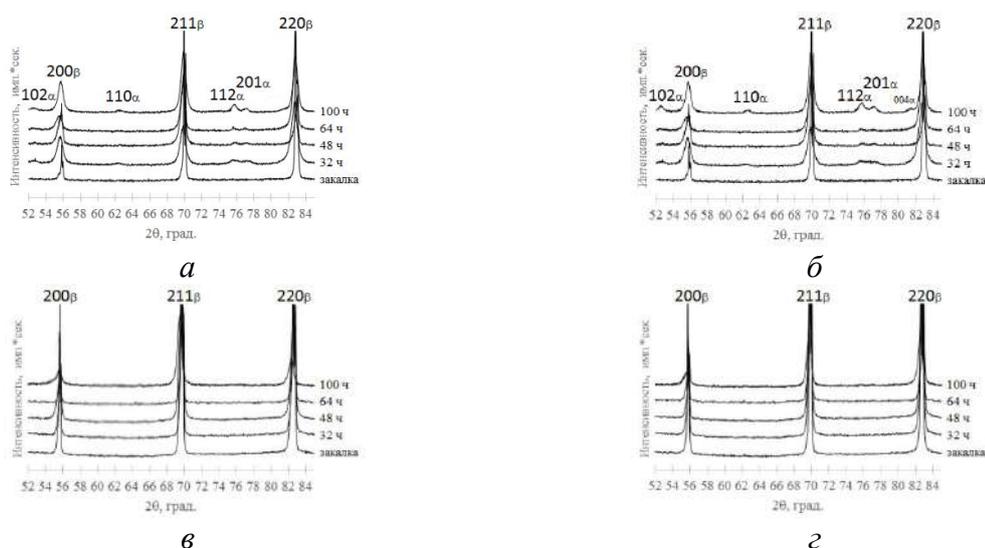


Рис. 3. Участки дифрактограмм сплавов Ti-42Nb (а), Ti-40Nb-5Zr (б), Ti-40Nb-9Zr (в) и Ti-40Nb-5Zr-2Sn-2Ta (г), подвергнутых закалке и последующему старению при 500 °С в течение различного времени выдержки

Установлено, что закалка сплавов Ti-42Nb, Ti-40Nb-5Zr, Ti-40Nb-5Zr-2Sn и Ti-40Nb-5Zr-2Sn-2Ta с температуры β -области приводит к фиксации метастабильного β -твердого раствора, вторых фаз не обнаружено.

Определено, что при последующем старении при 400 °С реализуется распад метастабильного β -твердого раствора с протеканием $\beta \rightarrow \omega$ -превращения, при этом повышая содержание повышение содержания легирующих элементов время начала выделения ω -фазы сдвигается в большую сторону: 32 часа для Ti-42Nb и Ti-40Nb-5Zr, 100 часов для сплавов Ti-40Nb-5Zr-2Sn и Ti-40Nb-5Zr-2Sn-2Ta соответственно. Показано, что распад β -твердого раствора при старении при 500 °С идет с выделением α -фазы. Начало выделения α -фазы для сплавов Ti-42Nb и Ti-40Nb-5Zr происходит после 32 часов, а для сплавов Ti-40Nb-5Zr-2Sn и Ti-40Nb-5Zr-2Sn-2Ta превышает 100 часов.

Работа выполнена в рамках соглашения с Министерством науки и высшего образования № 075-03-2023-006 от 16.01.2023 (номер темы FEUZ-2023-0015)

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Gepreel M. Abdel-Hady. Biocompatibility of Ti-alloys for long-term implantation / M. Abdel-Hady Gepreel, M. Niinomi // *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2013. Vol. 20. P. 407-415. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2012.11.014
2. Weng W. Development of beta-type Ti-Nb-Zr-Mo alloys for orthopedic applications / W. Weng, A. Biesiekierski, J. Lin, S. Ozan, Y. Li, C. Wen // *Applied Materials Today*. 2021. Vol. 22. Paper Number 100968. DOI: 10.1016/j.apmt.2021.100968
3. Stráský J. Achieving high strength and low elastic modulus in interstitial biomedical Ti-Nb-Zr-O alloys through compositional optimization / J. Stráský, D. Preisler, H. Seine, L. Bodnárová, M. Janovská, T. Košutová, P. Harcuba, K. Šalata, K. Halmešová, J. Džugan, M. Janeček. // *Materials Science and Engineering A*. 2022. Vol. 8396. Paper Number 142833. DOI: 10.1016/j.msea.2022.142833
4. Illarionov A. Metallic materials for medical use / A. Illarionov, S. Belikov, S. Grib, A. Yurovskikh. // *MATEC Web of Conferences*. 2017. Vol. 132. Paper Number 03003. DOI: 10.1051/mateccconf/20171c3203003
5. Abdel-Hady M. Phase stability change with Zr content in β -type Ti-Nb alloys / M. Abdel-Hady, H. Fuwa, K. Hinoshita, H. Kimura, Y. Shinzato, and M. Morinaga // *Scripta Materialia*. 2007. Vol. 57. P. 1000-1003. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2007.08.003
6. Sakaguchi N. Effects of alloying elements on elastic modulus of Ti-Nb-Ta-Zr system alloy for biomedical applications / N. Sakaguchi, N. Mitsuo, T. Akahori, T. Saito, T. Furuta. // *Materials Science Forum*. 2004. Vol. 449-452. P. 1269-1272. DOI: 10.4028/www.scientific.net/msf.449-452.1269
7. Pang E.L. The effect of quench rate on the b-a" martensitic transformation in Ti-Nb alloys / E.L. Pang, E.M. Hildyard, L.D. Connor, E.J. Pickering, N.G. Jones. // *Materials Science and Engineering A*. 2021. Vol. 817. Paper Number 141240. DOI: 10.1016/j.msea.2021.141240
8. Pang E.L. The effect of zirconium on the omega phase in Ti-24Nb-[0–8]Zr (at.%) alloys / E.L. Pang, E.J. Pickering, S.I. Baik, D.N. Seidman, N.G. Jones. // *Acta Materialia*. 2018. Vol. 153. P. 62-70. DOI: 10.1016/j.actamat.2018.04.016
9. Banerjee S. Omega phase transformation – morphologies and mechanisms / S. Banerjee, R. Tewari, G.K. Dey // *International Journal of Materials Research*. 2006. Vol. 97. P. 963-977. DOI: 10.1515/ijmr-2006-0154