

УДК 539.3;535.417;620.22

β СПЛАВ Ti–20Nb–10Ta–5Zr СО СТРУКТУРИРОВАННОЙ НА МИКРО- И НАНОМАСШТАБЕ ПОВЕРХНОСТЬЮ

© 2021 г. М. А. Севостьянов¹, А. С. Баикин¹, М. А. Каплан¹, А. Г. Колмаков¹, С. В. Гудков², М. Б. Ребезов^{2,3,*}, член-корреспондент РАН С. В. Гарнов^{2,**}

Поступило 30.11.2020 г.

После доработки 30.11.2020 г.

Принято к публикации 28.12.2020 г.

Показано, что сплав является гомогенным (Ti–65%, Nb–20%, Ta–10%, Zr–5%). Только в близком к поверхности слое толщиной порядка 100 нм наблюдается изменение элементного состава. Поверхность сплава обеднена по содержанию титана (~20%) и обогащена по содержанию тантала (~20%). Также на поверхности присутствует большое количество оксидов (~50%). Сплав является однофазным с кристаллической решеткой типа β-Ti (кубическая сингония, пространственная группа Im3m). Сплав имеет предел текучести около 550 МПа, предел прочности около 700 МПа. Модуль Юнга порядка 50 ГПа. Относительное удлинение сплава около 1.4%. На микромасштабе на поверхности проволоки и пластин из сплава Ti–20Nb–10Ta–5Zr обнаружены складки и продольные гребнеобразные структуры высотой до 0.5 мкм. При анализе нанотопологии установлено, что даже между гребнеобразными структурами или на их вершинах присутствуют неровности высотой вплоть до 100–150 нм.

Ключевые слова: сплав титана, нанотопология, оптическая микрофотография, микроструктурный анализ

DOI: 10.31857/S2686740021010144

Поиск материалов для медицинских имплантатов продолжается уже более двух столетий [1]. Известные материалы, особенно металлические, к сожалению, не являются индифферентными для организма человека [2]. Исторически, титан одним из первых металлов был использован для изготовления медицинских имплантатов [3]. Это произошло благодаря его низкой плотности, высокой коррозионной стойкости, быстрой пассивации, способности к формированию устойчивых оксидов. В настоящее время титан в существенной мере заменили его сплавы. Одним из первых таких сплавов был нитинол. Нитинол – сплав никеля и титана – впервые получен в 1960-х годах в ходе разработки термозащитного покрытия в военно-морской лаборатории [4]. Позднее

нитинол начал эффективно использоваться в хирургии, кардиологии, стоматологии, радиологии, а также в устройствах различного назначения [5]. Такое разнообразие медицинских применений связано с уникальными свойствами нитинола, а именно, эффектом памяти формы и суперэластичностью. Платой за эти свойства стала высокая токсичность никеля. В настоящее время активно проводятся работы по созданию титановых сплавов с эффектом памяти формы и сверхэластичностью. В таких сплавах никель успешно пытаются заменить на менее токсичные металлы [6–10]. Известно большое количество титановых сплавов, обладающих требуемыми характеристиками. Структура поверхностей влияет на ряд свойств сплавов, особенно связанных с механическими свойствами и биосовместимостью. В данной работе получен и исследован (β) Ti–20Nb–10Ta–5Zr сплав со структурированными поверхностями.

Сплав состава Ti–20Nb–10Ta–5Zr (ат. %) получен из йодидного титана, йодидного циркония, технически чистого ниобия и технически чистого тантала. Плавка навесок проводилась в электродуговой вакуумной печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом, как это было описано ранее [11]. Пластины и проволоку со структурированными поверхностями получали с помощью модифицированного реверсивного стана ДУО-300

¹ Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Москва, Россия

² Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, Москва, Россия

³ Московский государственный университет технологий и управления имени К.Г. Разумовского (Первый казачий университет), Москва, Россия

*E-mail: rebezov@yandex.ru

**E-mail: svgarinov@mail.ru

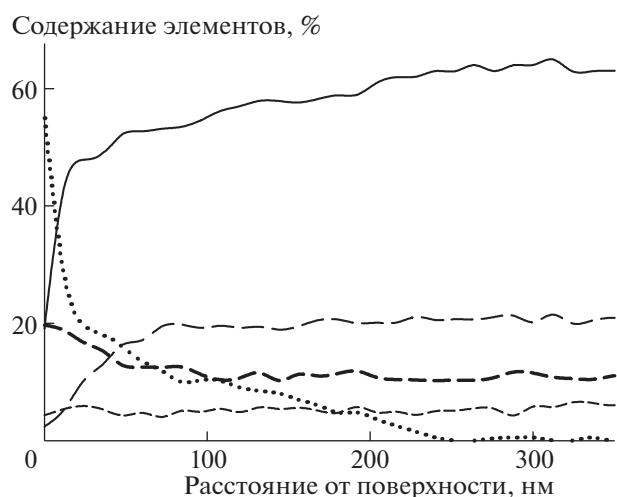


Рис. 1. Послойный элементный анализ сплава Ti-20Nb-10Ta-5Zr.

и специальной полировки [12]. Рентгеновские дифрактограммы получены на приборе ARL X'TRA (излучение $\text{CuK}\alpha$) в геометрии параллельного пучка. Электронно-микроскопические исследования образцов проводились при помощи сканирующего электронного микроскопа JEOL LSM-IT500. Фазовый состав изучали с помощью оже-электронного спектрометра JEOL JAMP-9500F. Для калориметрических исследований использовали дифференциальный сканирующий калориметр Netzsch STA-409PC. Для дилатометрических исследований использовали высокотемпературный дилатометр Netzsch DIL 402 C7G. Визуализацию образцов проводили с помощью оптического микроскопа Olympus GX51. Для исследования топологии поверхности на микро- и наноуровне применяли атомно-силовой микроскоп Nanopics 2000 и лазерный интерференционно-модуляционный микроскоп МИМ 321. Исследование механических свойств проводили на универсальной испытательной машине Instron 3382 со скоростью растяжения 1 мм/мин.

В работе исследован элементный состав сплава. Показано, что элементный состав внутри сплава относительно постоянный: Ti-65%, Nb-20%, Ta-10%, Zr-5% (рис. 1). Содержание циркония на поверхности сплава и внутри слитка также относительно постоянно. В то время как поверхность сплава обеднена по содержанию титана (~20%) и обогащена по содержанию тантала (~20%). На поверхности присутствует большое количество оксидов (~50%). Содержание атомов кислорода на расстоянии 20 нм от поверхности уменьшается до 20%, на расстоянии 100 нм — до 10%. На расстоянии 250–300 нм от поверхности содержатся только следовые количества атомов кислорода.

В работе исследован фазовый состав сплава TiNbTaZr. Все исследованные образцы являются однофазными с кристаллической решеткой типа β -Ti (кубическая сингония, пространственная группа $\text{Im}\bar{3}m$). Параметр кристаллической решетки 3.30982 ± 0.00007 Å. Позиции пиков: 38.6508; 55.6833; 69.6987; 82.5072; 94.9302; 107.5824; 121.1965. Пик с позицией 107.5824 имеет очень малую интенсивность 0.41%. Показано, что все образцы являются поликристаллическими.

Проведены механические испытания сплава. Показано, что предел текучести сплава 550 МПа, предел прочности около 700 МПа. Модуль Юнга около 50 ГПа. Относительное удлинение сплава около 1.4%.

Проведен калориметрический анализ сплава. Исследования образцов проведены при температурах от 400 до 900°C в среде аргона. Нагрев проводился со скоростью 10°C в минуту. Масса образцов по 50 мг. Показано, что при температуре немногим ниже 600°C наблюдается фазовый переход.

Исследована морфология поверхности слитков из сплава Ti-20Nb-10Ta-5Zr. Установлено, что на поверхности слитков присутствуют микрометровые шероховатости (рис. 2а). Полученная из сплава Ti-20Nb-10Ta-5Zr проволока также имеет сложную морфологию поверхности (рис. 2в). После структурирующей полировки как микроструктура слитка (рис. 2б), так и проволока (рис. 2г) содержат меньшее количество шероховатостей. Часть поверхности не имеет явных дефектов. Такие относительно ровные участки поверхности исследованы с помощью атомно-силовой и лазерной модуляционно-интерференционной микроскопии. Показано, что даже на относительно ровных участках присутствуют складки и продольные гребнеобразные структуры (рис. 3а) высотой до 0.5 мкм. При анализе нанотопологии установлено, что даже между гребнеобразными структурами или на их вершинах присутствуют неровности высотой до 100–150 нм (рис. 3б).

Эти данные позволяют утверждать, что полученный нами сплав является гомогенным. Рентгеновское исследование подтверждает получение кристаллической структуры, ответственной за проявление суперэластичности и эффекта памяти формы. При этом, предел прочности сплава Ti-20Nb-10Ta-5Zr оказался порядка 700 МПа, что несколько больше, чем у конкурентов. Например, это на 50 МПа больше, чем у такого сплава, как Ti-33Nb-4Sn [13], и на 100 МПа больше, чем сплава Ti-25Ta [14]. Сплав Ti-20Nb-10Ta-5Zr прекрасно полируется. После полировки поверхность сплава выглядит абсолютной гладкой при микроструктурном анализе, отсутствуют зоны возникновения трещин. При переходе на уровень наноразмеров на поверхности наблюдается выра-

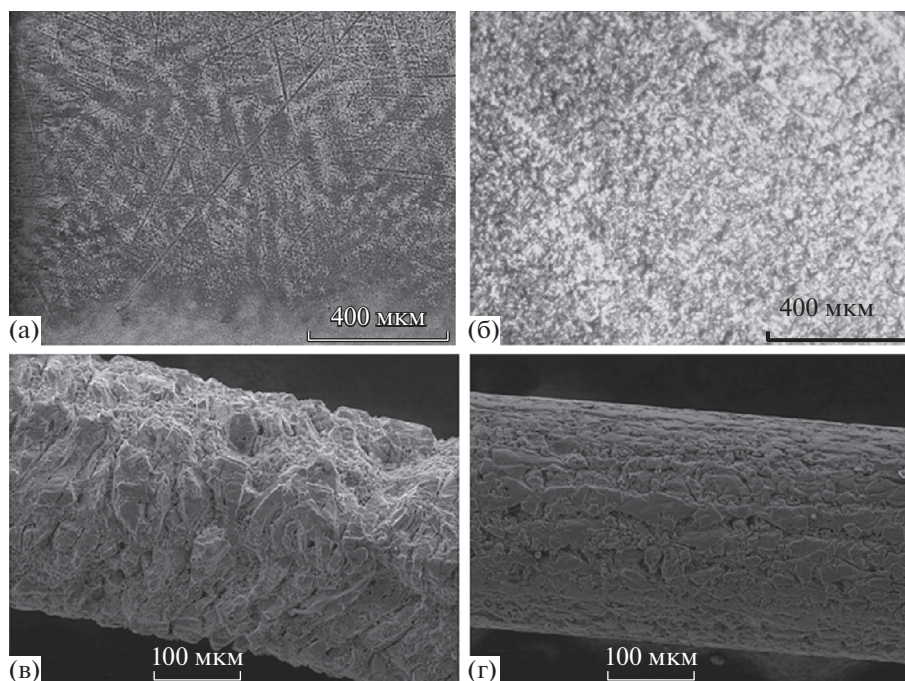


Рис. 2. Фотографии поверхности сплава Ti–20Nb–10Ta–5Zr: а – оптическая микрофотография поверхности сплава после получения; б – оптическая микрофотография поверхности сплава после изготовления пластины и полировки; в – фотография поверхности проволоки из сплава Ti–20Nb–10Ta–5Zr после получения (сканирующая электронная микроскопия); г – фотография поверхности проволоки из сплава Ti–20Nb–10Ta–5Zr после полировки (сканирующая электронная микроскопия).

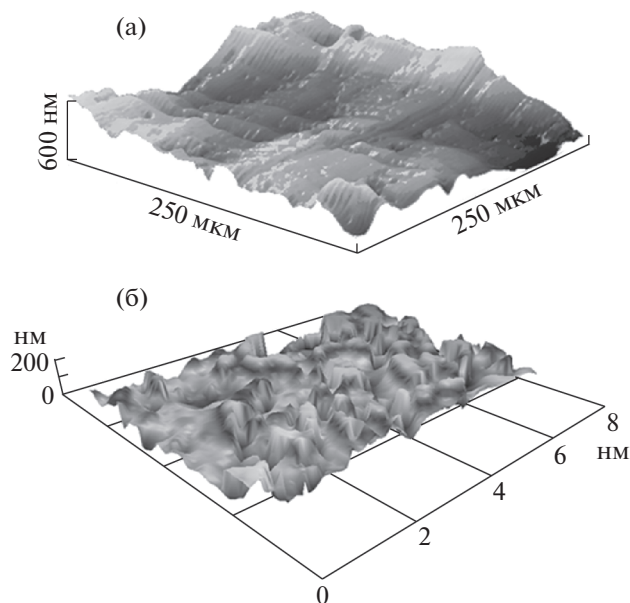


Рис. 3. Топология поверхности сплава Ti–20Nb–10Ta–5Zr: а – исследование топологии поверхности с помощью атомно-силового микроскопа; б – исследование топологии поверхности с помощью лазерного модуляционно-интерференционного микроскопа.

женный рельеф, однако трещин или зон их возникновения не наблюдается. В целом, механические и физико-химические свойства позволяют заключить, что сплав Ti–20Nb–10Ta–5Zr может быть использован в биомедицинских целях и ветеринарии.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта в форме субсидии, ориентированного на проведение крупных научных проектов по приоритетным направлениям научно-технологического развития (соглашение 075-15-2020-774).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Langer R., Tirrell D.A.* // Nature. 2004. V. 428. P. 487–492.
2. *Matassi F., Botti A., Sirleo L., Carulli C., Innocenti M.* // Clin. Cases Miner. Bone. Metab. 2013. V. 10. P. 111–115.
3. *Dehghanhadikolaei A., Fotovvati B.* // Materials. 2019. V. 12. 1795.
4. *Buehler W., Wiley R.* // Trans. Am. Soc. Met. 1962. V. 55. P. 269–276.

5. Ерофеев В.Я., Кабанов М.В. // ДАН. 2019. Т. 484. № 6. С. 682–685.
6. Kuroda P.A.B., Quadros F.F., Sousa K.S.J., Donato T.A.G., Araújo R.O., Grandini C.R. // J. Mater. Sci. Mater. Med. 2020. V. 31. 19.
7. Kaur M., Singh K. // Mater. Sci. Eng. 2019. V. 102. 844.
8. Konushkin S.V., Sergiyenko K.V., Nasakina E.O., Leontyev V.G., Kuznetsova O.G., Titov D.D. et al. // Mater. Chem. Phys. 2020. V. 255. 123557.
9. Sevostyanov M.A., Kolmakov A.G., Sergiyenko K.V., Kaplan M.A., Baikin A.S. // J. Mater. Sci. 2020. V. 55. P. 14516–14529.
10. Nasakina E.O., Konushkin S.V., Sudarchikova M.A., Sergiyenko K.V., Baikin A.S., Tsareva A.M. et al. // Materials. 2020. V. 13. 2187.
11. Gudkov S.V., Simakin A.V., Sevostyanov M.A., Konushkin S.V., Losertová M., Ivannikov A.Yu. et al. // Metals. 2020. V. 10. 1584.
12. Gudkov S.V., Simakin A.V., Konushkin S.V., Ivannikov A.Yu., Nasakina E.O., Shatova L.A. et al. // J. Mater. Res. Tech. 2020. V. 9. P. 16018–16028.
13. Cheng X., Liu S., Chen C., Chen W., Liu M., Li R. et al. // J. Mater. Sci. Mater. Med. 2019. V. 30. 91.
14. Zhou Y.L., Niinomi M. // Mater. Sci. Eng. C. 2009. V. 29. P. 1061–1065.

β Ti–20Nb–10Ta–5Zr ALLOY WITH A SURFACE STRUCTURED ON A MICRO- AND NANOSCALE

**M. A. Sevostyanov^a, A. S. Baikin^a, M. A. Kaplan^a, A. G. Kolmakov^a, S. V. Gudkov^b,
M. B. Rebezov^{b,c}, and Corresponding Member of RAS S. V. Garnov^b**

^a *A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

^b *Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

^c *K.G. Razumovsky Moscow State University of Technologies and Management (the First Cossack University), Moscow, Russian Federation*

The alloy is shown to be homogeneous (Ti-65%, Nb-20%, Ta-10%, Zr-5%). Only in a layer close to the surface with a thickness of about 100 nm is a change in the elemental composition observed. The alloy surface is depleted in titanium content (~20%) and enriched in tantalum content (~20%). There is also a large amount of oxides on the surface (~50%). The alloy is single-phase with a β -Ti type crystal lattice (cubic system, space group Im3m). The alloy has a yield strength of about 550 MPa, and a tensile strength of about 700 MPa. Young's modulus is about 50 GPa. Alloy elongation is about 1.4%. On a microscale, folds and longitudinal comb-like structures up to 0.5 μ m in height were found on the surface of wires and plates made of Ti–20Nb–10Ta–5Zr alloy. When analyzing nanotopology, it was found that even between ridge-like structures or at their tops there are irregularities up to 100–150 nm in height.

Keywords: titanium alloy, nanotopology, optical micrograph, microstructural analysis