

СТРУКТУРА,
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.295:539.25

ВЛИЯНИЕ ХОЛОДНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ
НА СТРУКТУРУ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
БИОСОВМЕСТИМОГО НИЗКОМОДУЛЬНОГО СПЛАВА $Zr_{51}Ti_{31}Nb_{18}$

© 2019 г. С. В. Гриб^а, О. М. Ивасишин^б, А. Г. Илларионов^{а, *}, А. А. Попов^а

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

^бИнститут металлофизики имени Г.В. Курдюмова НАН Украины,
б-р Академика Вернадского, 36, Киев-142, 252680 Украина

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

Поступила в редакцию 27.02.2019 г.

После доработки 05.03.2019 г.

Принята к публикации 14.03.2019 г.

Методами оптической, просвечивающей электронной микроскопии, рентгеноструктурного фазового анализа, дифракции обратно-рассеянных электронов и микроиндентирования изучено влияние степени обжатия в диапазоне 46–84% при холодной прокатке прутков из предварительно закаленного из β -области биосовместимого низко модульного сплава $Zr_{51}Ti_{31}Nb_{18}$ (ат. %) (IMP BAZALM) на формирование его структуры, фазового состава и физико-механических свойств (твердость, модуль упругости). Установлено, что с повышением степени обжатия при холодной прокатке в сплаве происходит переориентация и вытягивание исходно равноосных β -зерен вдоль направления прокатки с образованием в прутках минимального сечения совершенной волокнистой структуры. При этом значения микротвердости стабилизируются в диапазоне 320–325 HV из-за развития процессов динамического возврата, в деформированной структуре обеспечивается и снижение модуля упругости от 68 до 55 ГПа в плоскости прокатки прутка за счет совершенствования текстуры типа $\{001\}$ ПП $\langle 110 \rangle$ НП, формирующей преобладание “низко модульной” ориентировки $\langle 100 \rangle$ в направлении измерения.

Ключевые слова: система Zr–Ti–Nb, холодная деформация, закалка, текстура, модуль упругости

DOI: 10.1134/S0015323019080047

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы на основе метастабильного β -твердого раствора с ОЦК-решеткой, в которых базовыми компонентами являются биосовместимые и нетоксичные элементы – титан, цирконий, ниобий – рассматриваются в качестве перспективных материалов для применения в медицине [1–5]. Преобладание низко модульной метастабильной β -фазы в структуре разработанных на основе этих компонентов сплавов улучшает их биомеханическую совместимость с костными тканями благодаря достаточно низким значениям модуля упругости на уровне 60–70 ГПа и ниже [4–8]. Указанный диапазон значений модуля упругости достигается при определенном соотношении компонентов, которое обеспечивает необходимые характеристики электронной структуры сплава, выражаемые через параметры W_0 (порядок связи) и M_d (характеризует энергию на d -уровне) [9–11]. Одним из таких материалов является разработанный в Институте металлофизики НАН Украины сплав

IMP BAZALM (Institute for Metal Physics Biomedical Application Zirconium Alloy with Low Modulus) состава $Zr_{51}Ti_{31}Nb_{18}$ (ат. %), имеющий хорошее сочетание модуля упругости и величины обратной деформации в процессе нагружения [12]. Ранее нами было показано [13], что в ходе термического воздействия в сплаве $Zr_{51}Ti_{31}Nb_{18}$ происходит изменение структуры, фазового состава, и это влияет на его физико-механические свойства, включая модуль упругости. Известно [14, 15], что изменение модуля упругости биосовместимых сплавов на основе метастабильной β -фазы возможно в результате холодной пластической деформации, но данные по влиянию степени холодной деформации на модуль упругости сплава $Zr_{51}Ti_{31}Nb_{18}$ ограничены [12]. Поэтому в настоящей работе изучено формирование структуры и ее связь с физико-механическими свойствами прутковых полуфабрикатов из закаленного сплава $Zr_{51}Ti_{31}Nb_{18}$, полученных холодной прокаткой с различными степенями обжатия.

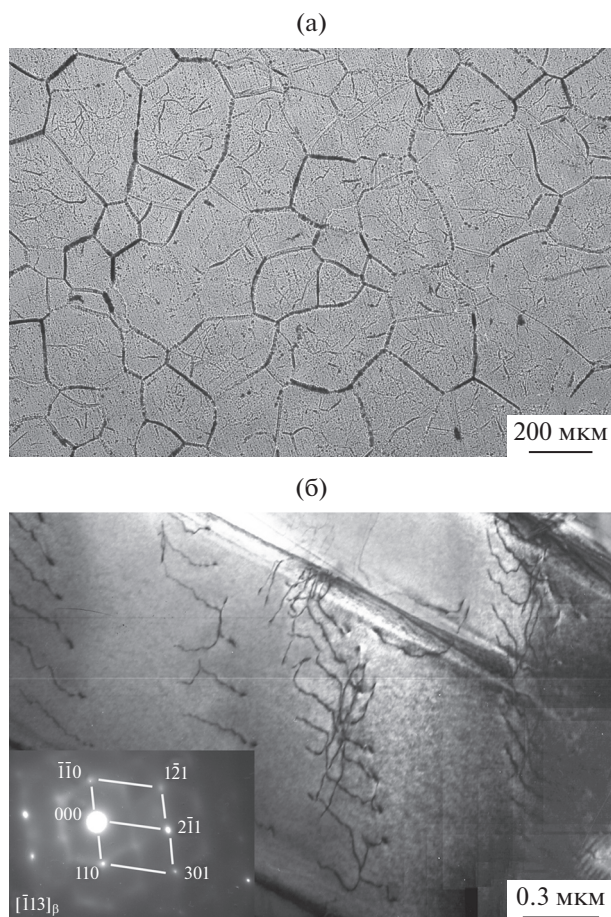


Рис. 1. Микроструктура сплава $Zr_{51}Ti_{31}Nb_{18}$ в исходном состоянии: а – оптическая металлография; б – просвечивающая электронная микроскопия.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКИ

Материалом для исследования служил сплав $Zr_{51}Ti_{31}Nb_{18}$ (ат. %), созданный в Институте металлофизики НАН Украины из йодидных Zr, Ti, и Nb, имеющих чистоту 99.9 мас. %, шестикратным переплавом в электро-дуговой печи с водоохлаждаемым медным подом и нерасходуемым вольфрамовым электродом в атмосфере аргона. После выплавки слитки подвергали гомогенизационному отжигу в вакууме при температуре $1000^{\circ}C$ в течение 2 ч. Затем сплав деформировали прокаткой в ручьевых валках круглого сечения при температуре начала прокатки $600^{\circ}C$ до диаметра 8 мм, отжигали в β -области и закачивали в воду (далее исходное состояние). Дальнейшая обработка осуществлялась прокаткой в ручьевых валках квадратного сечения при температуре $25\text{--}60^{\circ}C$ с поэтапным отрезанием образцов квадратного сечения со стороной 4.3; 3.0; 2.9; 1.8; 1.3 мм, после деформации со степенями обжатия 63; 82; 84; 94; 97% соответственно. Исследования исходного и полученных прутков выполняли методами оптической и просвечиваю-

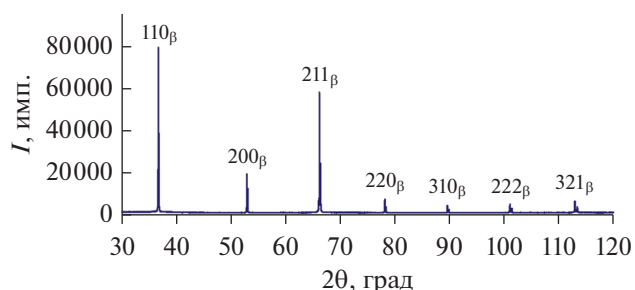


Рис. 2. Рентгенограмма сплава $Zr_{51}Ti_{31}Nb_{18}$ в исходном состоянии.

щей электронной микроскопии с использованием приборов Olympus GX51, JEM-200CX; дифракции обратно-рассеянных электронов (ДОРЭ) с помощью приставки EBSD HKL Inca с системой анализа Oxford Instruments к растровому электронному микроскопу ZEISS CrossBeam AURIGA; рентгеноструктурного-фазового анализа (РСФА) на дифрактометре Bruker D8 Advance; микроиндентирования на установка CSM Instruments, позволяющей определять физико-механические свойства сплава, твердость по Виккерсу и контактный модуль упругости. ДюрOMETрические измерения и определение модуля упругости проводили при нагрузке 9 Н, времени выдержки под нагрузкой 15 с, скорости приложения нагрузки/разгрузки 18 Н/мин. Анализ микроструктуры проводили в продольном (вдоль оси прутков) сечении. Микроиндентирование (не менее шести измерений на пруток) осуществляли в плоскости прокатки (прутки квадратного сечения) и продольном сечении (исходный круглый пруток). Съемку данных РСФА и ДОРЭ выполняли с поперечного сечения прутков.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура сплава в исходном состоянии характеризуется полиэдрическими, близкими к равноосным β -зернами размером около 250 мкм с характерной субзеренной структурой (рис. 1а). При электронно-микроскопическом исследовании на просвет тонкой структуры установлено, что в матричном β -твердом растворе дислокации могут образовывать характерные плоские скопления, но плотность дислокаций в структуре относительно невелика (рис. 1б). Расчет электронограмм (рис. 1б) показал, что сплав после закалки находится в однофазном β -состоянии. На рентгеновской дифрактограмме, снятой с закаленного прутка диаметром 8 мм, также присутствуют только линии β -фазы (рис. 2).

Определение физико-механических характеристик (контактного модуля упругости и микротвердости по Виккерсу) этого же прутка показало, что

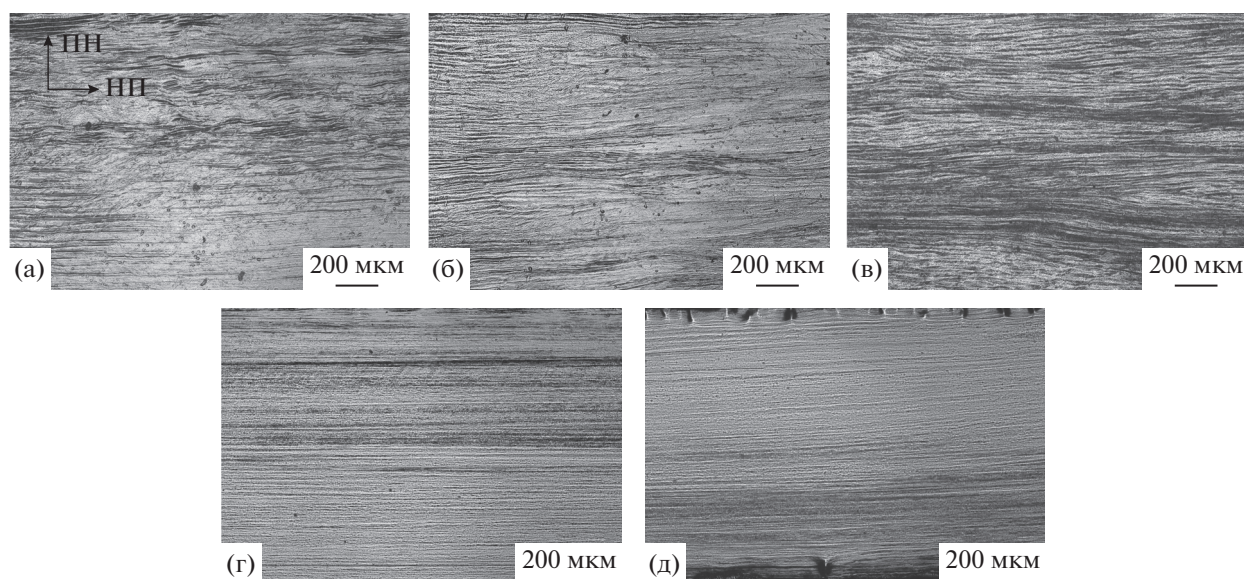


Рис. 3. Структура сплава $Zr_{51}Ti_{31}Nb_{18}$ в продольном сечении холоднокатанных прутков квадратного сечения со стороной квадрата, мм: а – 4.3; б – 3.0; в – 2.9; г – 1.8; д – 1.3.

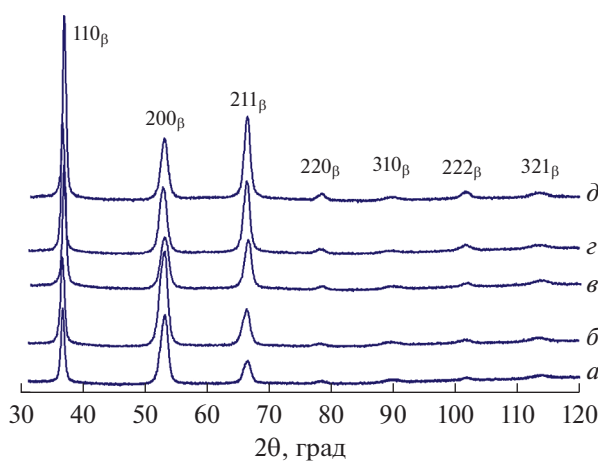


Рис. 4. Рентгенограммы, снятые с поперечного сечения холоднокатанных прутков со стороной квадрата, мм: а – 4.3; б – 3.0; в – 2.9; г – 1.8; д – 1.3.

величина модуля упругости составляет 68 ± 2 ГПа, микротвердость по Виккерсу 300 ± 3 НВ. Близкие значения для закаленного из β -области сплава $Zr_{51}Ti_{31}Nb_{18}$ нами получены в работе [13].

Из анализа структуры методом оптической микроскопии в продольном сечении холоднокатанных прутков квадратного сечения следует, что увеличение степени обжатия при холодной деформации от 63 до 97% способствует постепенной переориентации и вытягиванию исходно равноосных β -зерен вдоль направления прокатки с образованием в прутках минимального сечения совершенной волокнистой структуры (рис. 3).

На рентгеновских дифрактограммах (рис. 4), снятых с поперечного сечения холоднокатанных прутков квадратного сечения, присутствуют только линии β -фазы, как и в исходном состоянии (рис. 2), период решетки $a_{\beta} = 0.34484 \pm 0.00032$ нм. Т.е. холоднокатанные прутки, как и закаленный, характеризуются однофазным β -состоянием.

Отсутствие деформационно-индуцированной ω -фазы, зафиксированной РСФА после холодной деформации волочением данного сплава в работе [12], в холоднокатанных прутках, возможно, связано с использованием различных способов деформации (прокатка в настоящей работе и

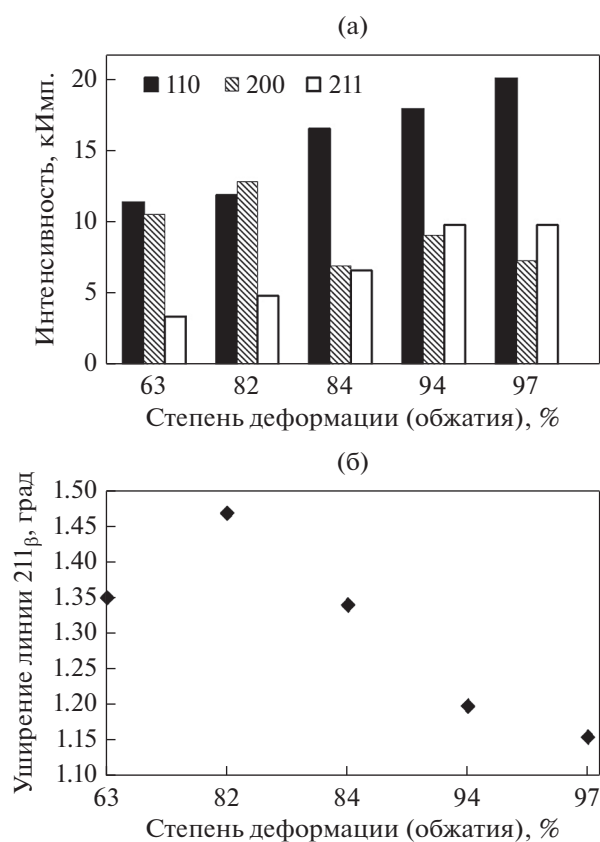


Рис. 5. Зависимость интенсивности линий 110, 200, 211 β -фазы (а) и уширения линии 211 β -фазы (б) от степени обжатия прутков квадратного сечения из сплава $Zr_{51}Ti_{31}Nb_{18}$.

волочение в [12]). Изменение схемы деформации и, соответственно, напряженно-деформированного состояния может способствовать подавлению развития данного фазового превращения.

Анализ относительной интенсивности линий β -фазы на рентгенограммах показал, что с увеличением степени обжатия при холодной деформации прокаткой от 63 до 97% наблюдается постепенный рост интенсивностей линий 110 $_{\beta}$, 211 $_{\beta}$ за счет преимущественного уменьшения интенсивности линии 200 $_{\beta}$ (рис. 5а). Изменения такого рода обычно связаны с формированием и совершенствованием текстуры по мере увеличения степени обжатия. Обоснованность утверждения о развитии текстуры при увеличении степени обжатия при холодной прокатке подтверждают данные ориентационной растровой микроскопии (ДОРЭ), полученные с поперечного сечения прутков (рис. 6). Анализ полученных прямых полюсных фигур холоднокатаного прутка максимального (4.3 мм) и минимального (1.3 мм) сечения показал, что вдоль оси прутка (НП – ось 0Z) выстраивается кристаллографическое направление $\langle 110 \rangle$, как и в поперечном направлении (ПН – ось 0X), а

в плоскости прокатки (ПП – ось 0X является к ней нормалью) лежит плоскость $\{001\}$, формируя достаточно устойчивую в сплавах с ОЦК-решеткой [16–19] текстуру $\{001\}$ ПП $\langle 110 \rangle$ НП. При этом острота текстуры увеличивается по мере уменьшения стороны прутка от 4.3 к 1.3 мм (рис. 6).

Отмечено, что с увеличением степени обжатия при прокатке не наблюдается тенденции к росту уширения линий β -твердого раствора за счет увеличения наклопа и даже, напротив, имеет место некоторое уменьшение этого параметра (рис. 5б). Данный факт позволяет говорить о том, что в ходе холодной прокатки исследуемого сплава $Zr_{51}Ti_{31}Nb_{18}$ со степенями обжатия в диапазоне 63–97% β -матрица не накапливает в значительном количестве дислокаций – основных структурных дефектов, генерируемых при деформации. Это, очевидно, связано с развитием в холоднотвердеваемом сплаве процессов динамического возврата [20], характерных для значительных степеней деформации и обусловленных развитием поперечного скольжения дислокаций в деформированных сплавах, особенно с ОЦК-решеткой, как в нашем случае, из-за относительно высокой энергии дефекта упаковки.

Отсутствие заметного упрочнения сплава $Zr_{51}Ti_{31}Nb_{18}$ при увеличении степени обжатия при холодной прокатке от 63 до 97% подтверждают и микродюрметрические измерения (рис. 7а), проведенные в плоскости прокатки прутков. Видно, что микротвердость по Виккерсу практически остается на постоянном уровне 323 ± 3 HV с повышением степени обжатия в указанном диапазоне.

Известно, что модуль упругости металлического материала изменяется в зависимости от типа кристаллической решетки фаз и ее ориентации в пространстве, что, в свою очередь, определяется термомодеформационным воздействием на материал [21–27]. Данные изменения модуля упругости по результатам микроиндентирования в плоскости прокатки приведены на рис. 7б. Установлено, что с увеличением степени обжатия и нарастанием текстурной компоненты $\{001\}$ ПП $\langle 110 \rangle$ НП модуль упругости в холоднокатаных образцах уменьшается от исходной величины 68 ± 2 до 55 ± 2 ГПа. Такого же рода влияние степени деформации на модуль упругости сплавов на основе системы Ti–Nb–Zr, зафиксированное в работах [21–23], авторы связывали с изменением текстурного состояния.

Действительно, как было показано методами РСФА и ДОРЭ (рис. 5, 6), с увеличением степени обжатия при прокатке в исследуемых холоднокатаных прутках усиливается текстурная компонента $\{001\}$ ПП $\langle 110 \rangle$ НП. Исходя из этого следует, что при определении в плоскости прокатки контактного модуля упругости методом микроиндентирования по мере увеличения степени обжатия прутков все больший вклад в величину модуля упругости вносит компонента вдоль на-

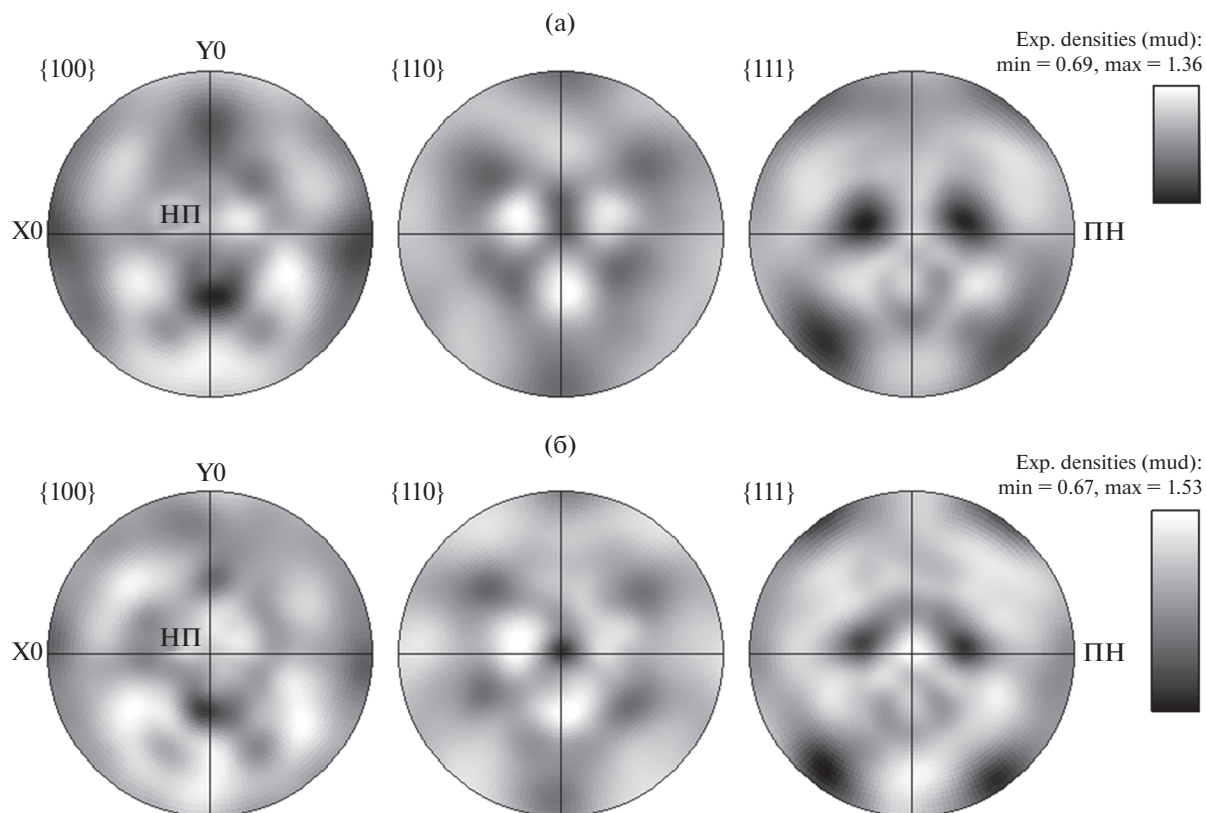


Рис. 6. Прямые полюсные фигуры, полученные с поперечного сечения прутка квадратного сечения со стороной 4.3 мм (а) и 1.3 мм (б) сплава $Zr_{51}Ti_{31}Nb_{18}$.

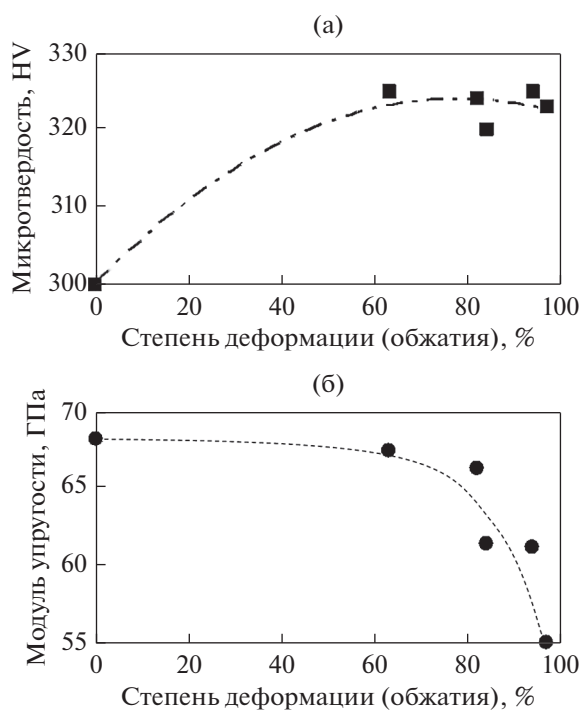


Рис. 7. Зависимость микротвердости (а) и модуля упругости (б) сплава $Zr_{51}Ti_{31}Nb_{18}$ от степени деформации (обжатия).

правления $\langle 100 \rangle$, имеющая минимальное значение модуля в ОЦК-решетке данных биосовместимых сплавов согласно экспериментальным и расчетным данным [24–26].

ВЫВОДЫ

На основании полученных в настоящей работе результатов установлено, что при повышении степени обжатия от 63 до 97% холодной прокаткой в прутках закаленного сплава $Zr_{51}Ti_{31}Nb_{18}$ обеспечиваются:

- переориентация и вытягивание исходно равноосных β -зерен вдоль направления прокатки с образованием в прутках минимального сечения совершенной волокнистой структуры;

- стабилизация величины микротвердости в сплаве в диапазоне 320–325 HV, вследствие развития процессов динамического возврата в деформированной структуре;

- снижение модуля упругости (от 68 до 55 ГПа) в плоскости прокатки прутка за счет совершенствования текстуры $\{001\}$ ПП $\langle 110 \rangle$ НП, обеспечивающей преобладание “низкомодульной” кристаллографической ориентировки $\langle 100 \rangle$ в направлении измерения.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-13-00220).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kuroda D., Niinomi M., Morinaga M., Kato, Y., Yashiro T.* Design and mechanical properties of new β type titanium alloys for implant materials // *Mater. Sci. Eng. A.* 1998. V. 243. № 1–2. P. 244–249.
2. *Geeta M., Singh A.K., Asokamani R., Gogia A.K.* Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopedic implants – A review // *Progress in Mater. Sci.* 2009. V. 54. P. 397–425.
3. *Yuhua Li, Chao Yang, Haidong Zhao, Shengguan Qu, Xiaoqiang Li, Yuanyan Li.* New developments of Ti-Based alloys for Biomedical Applications // *Mater.* 2014. V. 7. № 3. P. 1709–1800.
4. *Biesiekierski A., Wang J., Mohamed Abdel-Hady Gepreel, Wena C.* A new look at biomedical Ti-based shape memory alloys // *Acta Biomaterialia.* 2012. V. 8. № 5. P. 1661–1669.
5. *Dipankar Banerjee, Williams J.C.* Perspectives on Titanium Science and Technology // *Acta Materialia.* 2013. V. 61. № 3. P. 844–879.
6. *Niinomi M.* Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications // *J. Mech. Behavior Biomedical Materials.* 2008. V. 1. № 1. P. 30–42.
7. *Шереметев В.А., Прокошкин С.Д., Браиловский В., Дубинский С.М., Коротыцкий А.В., Филонов М.Р., Петржик М.И.* Исследование стабильности структуры и сверхупругого поведения термомеханически обработанных сплавов с памятью формы Ti–Nb–Zr и Ti–Nb–Ta // *ФММ.* 2014. Т. 116. № 4. С. 437–448.
8. *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.
9. *Masahiko Morinaga.* Alloy design based on molecular orbital method // *Mater. Transactions.* 2016. V. 57. № 3. P. 213–226.
10. *Abdel-Hady M., Fuwa H., Hinoshita K., Kimura H., Shinzato Y., Morinaga M.* Phase stability change with Zr content in β -type Ti–Nb alloys // *Scripta Mater.* 2007. V. 57. P. 1000–1003.
11. *Li You, Xiping Song.* A study of low Young's modulus Ti–Nb–Zr alloys using d electrons alloy theory // *Scripta Materialia.* 2012. V. 67. P. 57–60.
12. *Skyba I.O., Karasevskaya O.P., Mordyuk B.M., Markovsky P.E., Shyvanuyk V.M.* Effect of strain-induced $\beta \rightarrow \omega$ transformation on mechanical behaviour of β -titanium and β -zirconium alloys // *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii.* 2009. V. 31. № 11. P. 1573–1587.
13. *Попов А.А., Илларионов А.Г., Гриб С.В., Елкина О.А., Ивасишин О.М., Марковский П.Е., Скиба И.А.* Влияние термической обработки и пластической деформации на структуру и модуль упругости биосовместимого сплава на основе циркония и титана // *ФММ.* 2012. Т. 113. № 4. С. 404–412.
14. *Gonzalez M., Gil F.J., Manero J.M., Peña J.* Characterization of two Ti–Nb–Hf–Zr alloys under different cold rolling conditions // *J. Mater. Eng. and Performance.* 2011. V. 20. № 4. P. 653–657.
15. *Laheurte P., Prima F., Eberhardt A., Gloriant T., Wary M., Patoor E.* Mechanical properties of low modulus β titanium alloys designed from the electronic approach // *J. Mech. Behavior Biomedical Mater.* 2010. V. 3. № 8. P. 565–573.
16. *Rusakov G.M., Lobanov M.L., Redikul'tsev A.A., Kagan I.V.* Reorientation of body-centered cubic single crystals in cold rolling // *Steel Translation.* 2010. V. 40. № 3. P. 219–224.
17. *Lobanov M.L., Danilov S.V., Pastukhov V.I., Averin S.A., Khrunyk Y.Y., Popov A.A.* The crystallographic relationship of molybdenum textures after hot rolling and recrystallization // *Mater. Design.* 2016. V. 109. P. 251–255.
18. *Демаков С.Л., Водолазский Ф.В., Водолазский В.Ф., Попов А.А.* Текстурующее торможение рекристаллизации в титановом сплаве ТС6 // *Митом.* 2010. № 10. С. 32–38.
19. *Voronova L.M., Chashchukhina T.I., Degtyarev M.V.* Structure and Microtexture of Niobium Recrystallized after Cryogenic Deformation by Shear under Pressure // *Phys. Met. Metallography.* 2018. V. 119. № 10. P. 969–975.
20. *Штремель М.А.* Прочность сплавов. Ч. II. Деформация. М.: МИСиС, 1997. 527 с.
21. *Cojocar V.-D., Raducanu D., Gloriant Thierry, Gordin D.M., Cinca I.* Effects of cold-rolling deformation on texture evolution and mechanical properties of Ti–29Nb–9Ta–10Zr alloy // *Mater. Sci. Eng.: A.* 2013. V. 586. P. 1–10.
22. *Dai S., Wang Y., Chen F., Yu X., Zhang Y.* Effects of cold deformation on microstructure and mechanical properties of Ti–35Nb–9Zr–6Mo–4Sn alloy for biomedical applications // *Mater. Sci. Eng. A.* 2013. V. 575. P. 35–40.
23. *Chunbo Lan, Yu Wu, Lili Guo, Huijuan Chen, Feng Chen.* Microstructure, texture evolution and mechanical properties of cold rolled Ti–32.5Nb–6.8Zr–2.7Sn biomedical beta titanium alloy // *J. Mater. Sci. Technol.* 2018. V. 34. № 5. P. 788–792.
24. *Tane M., Akita S., Nakano T., Hagihara K., Umakoshi Y., Niinomi M.* Peculiar elastic behavior of Ti–Nb–Ta–Zr single crystals // *Act. Mater.* 2008. V. 56. P. 2856–2863.
25. *Karre R., Niranjana M.K., Dey S.R.* First principles theoretical investigations of low Young's modulus beta Ti–Nb and Ti–Nb–Zr alloys compositions for biomedical applications // *Mater. Sci. Eng. C.* 2015. V. 50. P. 52–58.
26. *Xing Wang, Ligang Zhang, Ziyi Guo, Yun Jiang, Xiaoma Tao, Libin Liu.* Study of low-modulus biomedical β Ti–Nb–Zr alloys based on single-crystal elastic constants modeling // *J. Mech. Behavior Biomedical Mater.* 2016. V. 62. P. 310–318.
27. *Kazantseva N.V., Ezhov I.V., Vinogradova N.I., Il'inykh M.V., Fefelov A.S., Davydov D.I., Oleneva O.A., Karabanalov M.S.* Effect of Built Geometry on the Microstructure and Strength Characteristics of the Ti–6Al–4V Alloy Prepared by the Selective Laser Melting // *Phys. Metals Metall.* 2018. V. 119. № 11. P. 1079–1086.