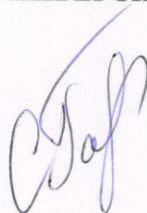


**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
УФИМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АВИАЦИОННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ**



На правах рукописи

Гатина Светлана Азатовна

**ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПСЕВДО- β -СПЛАВА Ti-15Mo, ПОДВЕРГНУТОГО ИНТЕНСИВНОЙ
ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ**

05.16.01 – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:

д.т.н. Семенова И. П.

УФА-2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
Глава 1. Аналитический обзор литературы	9
1.1 Применение титановых сплавов в медицине.....	9
1.2 Структурно-фазовые превращения в псевдо- β -титановых сплавах	17
1.3 Методы повышения механических свойств псевдо- β -титановых сплавов.....	28
1.4 Постановка задач исследования.....	44
Глава 2. Материал и методы исследования.....	46
2.1 Материал исследования.....	46
2.2 Методы интенсивной пластической деформации для формирования УМЗ структуры в сплаве Ti-15Mo.....	47
2.3 Микроструктурные исследования.....	48
2.4 Рентгеноструктурный анализ.....	50
2.5 Дифференциальная сканирующая калориметрия.....	50
2.6 Механические испытания.....	51
2.7 Измерение модуля упругости.....	52
Глава 3. Влияние формирования наноструктуры на фазовые превращения и механические свойства сплава Ti-15Mo	54
3.1 Структурно-фазовые превращения и механические свойства КЗ сплава Ti-15Mo	54
3.2 Формирование наноструктуры в сплаве Ti-15Mo.....	64
3.3 Микротвердость и модуль упругости сплава Ti-15Mo в КЗ и НС состоянии	69
Выводы по Главе 3.....	74
Глава 4. Исследование кинетики старения сплава Ti-15Mo в крупнозернистом и наноструктурном состоянии.....	76

4.1 Особенности роста выделений вторичной α -фазы в процессе старения КЗ и НС сплава при 500 и 550 °С.....	76
4.2 Влияние наноструктуры на форму и размеры выделений α -фазы в процессе старения при 500 и 550 °С.....	79
Выводы по Главе 4.....	84
Глава 5 Формирование УМЗ структуры и повышение механических свойств в объемных заготовках из сплава Ti-15Mo методом РКУП.....	85
5.1 Обоснование выбора условий деформации при РКУП.....	85
5.2 Микроструктура сплава Ti-15Mo после РКУП в зависимости от режимов обработки	88
5.3 Усталостное поведение сплава Ti-15Mo в КЗ и УМЗ состоянии.....	94
5.4 Соотношение прочности и модуля упругости УМЗ сплава Ti-15Mo....	107
Выводы по Главе 5.....	109
Основные результаты и выводы.....	111
Список сокращений и условных обозначений.....	113
Список литературы.....	114
Приложения.....	132

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время 70-80% медицинских имплантатов изготавливается из металлических материалов [1], которые представлены кобальто-хромовыми сплавами, нержавеющей сталью, коммерчески чистым ниобием, танталом, титаном и их сплавами [2,3]. Однако титан и его сплавы являются наиболее предпочтительными, что обусловлено их уникальной биосовместимостью, хорошей коррозионной стойкостью, высокой удельной прочностью и низким модулем упругости (110-125 ГПа) [4] по сравнению с кобальто-хромовыми сплавами (210-253 ГПа) и сталями (190-200 ГПа) [5], а также более низкой стоимостью по сравнению с чистым ниобием и танталом [6-8]. В зависимости от продолжительности, условий эксплуатации и физиологических особенностей пациента различают имплантаты временного, длительного или постоянного применения. Необходимыми требованиями, предъявляемыми ко всем типам имплантатов, являются высокая биосовместимость, усталостная прочность и коррозионная стойкость. Однако для имплантатов постоянного применения существует еще одна проблема – значительная разница в модуле упругости материала имплантата и кости (20-40 ГПа). В частности, для искусственных суставов (эндопротезов) [9] большая разница между упругими модулями материала имплантата и кости может привести к неправильному распределению нагрузки из-за «жесткости» конструкции, резорпции ткани вокруг имплантата и, как следствие, к его расшатыванию, что, в итоге, приводит к дополнительному хирургическому вмешательству [10,11].

В настоящее время существует два основных способа решения этой проблемы. Во-первых, за счет конструкции изделия, в которой снижение «жесткости» соединения достигается путем создания переходного слоя цементной фиксации эндопротеза в кости. Во-вторых, за счет применения титановых материалов с наиболее низким модулем упругости. Поэтому в последнее время в мире большое внимание уделяется разработке псевдо- β -титановых сплавов,

которые обладают свойством изменять свой модуль упругости в зависимости от фазового состава [12-14]. Среди сертифицированных в медицине выпускаемых промышленностью титановых сплавов, Ti-15Mo (ASTM F2066) предназначен для применений в ортопедии, травматологии, сердечно-сосудистой хирургии. Сплав Ti-15Mo в однофазном β -состоянии имеет самый низкий модуль упругости (около 80 ГПа). Однако при этом он характеризуется недостаточной прочностью ($\sigma_b \leq 800$ МПа, $\sigma_{-1} \leq 400$ МПа) [15,16]. Традиционные методы повышения прочности псевдо- β -титановых сплавов термической или термомеханической обработкой, включающей прокатку или волочение в сочетании со старением, обычно приводят к снижению пластичности, неизбежному повышению модуля упругости за счет выделения вторых фаз, а также к формированию острой текстуры и, как следствие, сильной анизотропии свойств [17]. Поэтому имплантаты из сплава Ti-15Mo применяются только для временной фиксации переломов [18].

Одним из эффективных методов повышения усталостной прочности с сохранением пластичности в металлах и сплавах является формирование в них ультрамелкозернистой (УМЗ) или нанокристаллической структуры методами интенсивной пластической деформации (ИПД), позволяющими достичь очень больших деформаций при относительно низких температурах в условиях высоких приложенных давлений [19]. К настоящему времени в работах российских и зарубежных исследователей продемонстрировано, что УМЗ технически чистый титан, обладающий идеальной биосовместимостью и прочностью на уровне прочности титановых сплавов Ti-6Al-7Nb, Ti-6Al-4V ELI (1150-1250 МПа), является перспективным биоматериалом для имплантатов [20-23]. Однако относительно высокий модуль упругости (110-120 ГПа) ограничивает его применение в эндопротезировании.

Таким образом, повышение усталостной прочности псевдо- β сплава Ti-15Mo с сохранением относительно низкого модуля упругости является актуальной проблемой в области создания биомедицинских материалов и искусственных суставов постоянного применения. В данной работе продемонстрирована возможность повышения прочностных и усталостных

свойств сплава Ti-15Mo без значительного повышения модуля упругости за счет формирования в нем УМЗ структуры, используя методы ИПД, которые могут быть реализованы при температурах, ниже температур фазовых превращений в сплаве [24-26].

Научная новизна

1. Показано, что увеличение степени ИПДК при комнатной температуре с 18 до 200 (по Мизесу) приводит к уменьшению размера формирующихся β -зерен/субзерен от 180 до 80 нм. Измельчение зерен сопровождается фазовым превращением $\beta \leftrightarrow \omega$ и немонотонным изменением объемной доли ω -фазы.

2. Установлено, что формирование наноструктуры с повышенной плотностью дислокаций и границ зерен в сплаве привело к изменению кинетики выделения α -фазы при последующем старении, которое характеризовалось:

а) увеличением центров зарождения α -фазы по сравнению с КЗ состоянием и, как следствие, повышением ее объемной доли (в 6 и 4 раза после старения в течение 30 минут при 500 и 550 °С, соответственно);

б) образованием α -частиц преимущественно равноосной формы в отличие от пластинчатой в КЗ сплаве.

3. Показано, что полученная методом РКУП ультрамелкозернистая структура в сплаве Ti-15Mo со средним размером β зерен/субзерен менее 200 нм и малым содержанием частиц ω -фазы ($f_{\omega} < 5\%$) обеспечивает сочетание высокого предела выносливости (640 МПа) и низкого модуля упругости (<100 ГПа).

Основные результаты и положения, выносимые на защиту

1. Результаты исследования особенностей развития фазового превращения $\beta \leftrightarrow \omega$ и изменения размера β -зерен/субзерен с увеличением степени деформации в ходе ИПДК сплава Ti-15Mo.

2. Особенности кинетики фазового превращения $\beta \rightarrow \alpha$ при последующем старении наноструктурного сплава в интервале температур 500-550 °С.

3. Режимы равноканального углового прессования (РКУП) (исходная структура, температура и степень деформации) сплава Ti-15Mo, обеспечивающие сочетание высокой усталостной прочности и низкого модуля упругости.

4. Результаты исследования усталостных свойств и характера разрушения УМЗ сплава Ti-15Mo на гладких образцах в условиях растяжения-сжатия при симметричном цикле нагружения.

Практическая значимость

1. Определены условия РКУП (исходная структура, температура и степень деформации) псевдо- β сплава Ti-15Mo, обеспечивающие повышение предела выносливости до 640 МПа в сочетании с модулем упругости менее 100 ГПа.

2. Разработана и экспериментально подтверждена феноменологическая модель эволюции структуры и фазового превращения $\beta \rightarrow \alpha$ в ходе старения КЗ и УМЗ сплава Ti-15Mo в интервале температур выше 500 °С.

3. Результаты работы использованы для получения опытных прутков-полуфабрикатов на производственной базе ООО Наномет (г.Уфа). Предложены режимы деформационно-термической обработки, включающие термообработку, РКУП-Конформ и волочение. По результатам усталостных испытаний предел выносливости материала полуфабрикатов из сплава Ti-15Mo с УМЗ структурой в 1.5 раза выше по сравнению с пределом выносливости прутков, выпускаемых промышленностью ($\sigma_{-1}=710$ МПа и 500 МПа, соответственно).

4. Результаты диссертационной работы использованы в учебном процессе и вошли в учебные программы дисциплин «Процессы на поверхности раздела фаз» и «Деформационно-термическая обработка» для подготовки бакалавров по специальности 28.03.02 «Наноинженерия» на кафедре нанотехнологий ФГБОУ ВО «УГАТУ».

Степень обоснованности полученных результатов обеспечивается использованием современных методов исследования структуры, включая различные методики просвечивающей и растровой электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа, метода измерения модуля упругости –

наноиндентирование, стандартных методов механических и усталостных испытаний, их статистической обработкой, воспроизводимостью результатов экспериментов и сравнением с имеющимися литературными данными.

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием взаимодополняющих, комплексных методов исследований, а также публикацией в реферируемых журналах и обсуждением на всероссийских и международных конференциях.

Личный вклад соискателя. Все изложенные в диссертации результаты исследований получены либо соискателем лично, либо при его непосредственном участии. Под непосредственным участием автора подразумевается научная постановка задач исследования, получение, обсуждение и интерпретация экспериментальных результатов, подготовка и написание статей.

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 10 научных статей в рецензируемых журналах: из них 5 статей входят в перечень ВАК РФ, 3 статьи имеют Российский индекс научного цитирования (РИНЦ), 4 статьи включены в перечень базы данных SCOPUS и 3 статьи в Web of Science.

Автор признателен сотрудникам Института физики перспективных материалов ФГБОУ ВО «Уфимский государственный авиационный технический университет», где была выполнена большая часть данной работы, а также сотрудникам центра коллективного пользования УГАТУ (Уфа), сотрудникам кафедры сопротивления материалов УГАТУ (Уфа), междисциплинарного ресурсного центра по направлению «Нанотехнологии» Санкт-Петербургского государственного университета (Санкт-Петербург), кафедры физики металлов Карлов университета (Чешская Республика), института физики материалов Мюнстерского университета (Германия).

Глава 1. Аналитический обзор литературы

1.1 Применение титановых сплавов в медицине

В медицинской практике существует два основных вида остеосинтеза: внутренний (погружной) и наружный (аппаратами). Внутренним остеосинтезом называют метод соединения костных отломков путем их оперативного обнажения и фиксации различными имплантатами. Среди множества методов, применяемых для внутреннего остеосинтеза, различают: интрамедуллярный (внутрикостный), накостный и кортикальный остеосинтез. При интрамедуллярном остеосинтезе фиксирующую конструкцию вводят в мозговую полость кости; накостный предусматривает фиксацию отломков путем закрепления конструкции на поверхности кости, и кортикальный – путем проведения конструкции через кортикальный слой кости. Наиболее тяжелые случаи (перелом шейки бедра), особенно у пожилых людей, у которых затруднена регенерация костей, требуют полной замены поврежденной ткани [27]. Основным материалом, применяемым для изготовления имплантатов для остеосинтеза и эндопротезирования, являются металлы и сплавы, при этом к ним предъявляются серьезные требования. Так, они должны обладать: высоким сопротивлением коррозии, хорошими биосовместимостью и биоадгезией, низкой плотностью, благоприятными механическими свойствами (в зависимости от назначения и условий эксплуатации), легкостью обработки, доступностью (низкая стоимость) [28,29]. Число металлических материалов, удовлетворяющих этим требованиям, ограничено нержавеющей сталью (316L), кобальто-хромовыми сплавами (CoCr30Mo6, CoNi35Cr20), коммерчески чистым ниобием, танталом, титаном и его сплавами (Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb) [3,30,31].

Начало применения титана и его сплавов в качестве материалов для изготовления имплантатов относится к 1960 годам [32], окончательное свое распространение они получили в начале 1970 годов [6]. Коммерчески чистый

титан обладает таким уникальным комплексом свойств, как низкая плотность, отличное сопротивление коррозии, относительно низкий модуль упругости, исключительные биосовместимость и биоадгезия, что делает его наиболее предпочтительным при изготовлении имплантатов по сравнению с нержавеющей сталью и кобальто-хромовыми сплавами [3,33]. Низкая стоимость и высокая пластичность титана являются его главным преимуществом перед ниобием и танталом. Однако коммерчески чистый титан уступает по прочностным характеристикам нержавеющей стали, что существенно ограничивает его применение в остеосинтезе [34]. В настоящее время чистый титан широко применяется при изготовлении серкляжной хирургической проволоки, которая используется для фиксации больших фрагментов кости, а также для обеспечения дополнительной устойчивости в косых или винтовых переломах длинных костей, которые уже были зафиксированы с помощью других средств (Рисунок 1.1) [35]. Основными механическими характеристиками, которыми должен обладать материал проволоки – хорошая пластичность, позволяющая хирургу деформировать ее руками во время операции [36].

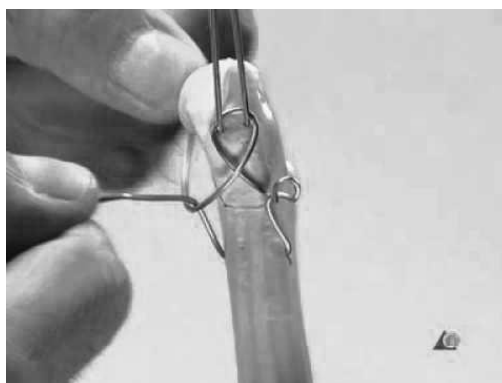


Рисунок 1.1 - Фиксация перелома с помощью серкляжной проволоки

В конце 70 годов широкий интерес получил сплав Ti-6Al-4V, который обладает высокой прочностью и пределом выносливости, что является привлекательным в эндопротезировании при изготовлении тазобедренных и коленных суставов [37,38]. Однако клинические исследования показали, что при длительной эксплуатации происходит выделение ванадия и алюминия в ткани

человека. Ионы ванадия, накапливаясь в тканях, оказывают токсический эффект на организм человека, вызывая ферментативные нарушения и аллергические реакции. Алюминий негативно влияет на нервную систему человека [39-41], провоцируя неврологические расстройства и даже страшное заболевание Альцгеймера [33]. В связи с этим в середине 80-х годов в эксплуатацию ввели сплавы Ti-5Al-2,5Fe и Ti-6Al-7Nb, которые обладают лучшей биосовместимостью по сравнению со сплавом Ti-6Al-4V, не уступая по механическим свойствам, но все еще содержат алюминий [6,42,43]. Кроме того, данные сплавы принадлежат к классу ($\alpha+\beta$)-титановых сплавов, поэтому обладают относительно высоким модулем упругости (115-120 ГПа) по сравнению с костью (20-40 ГПа) [44,45], что при длительной эксплуатации может привести к резорпции кости [46-49]. В этой связи ($\alpha+\beta$)-титановые сплавы целесообразно использовать лишь для временной фиксации переломов, в частности, при изготовлении кортикальных (особенно самонарезающихся) винтов, которые должны обладать высокой прочностью и твердостью при жесткой фиксации переломов с помощью пластин, а также интрамедуллярных эластичных штифтов и спиц, основной характеристикой которых является способность сохранять свою форму (Рисунок 1.2). Жесткость и эластичность изделий определяется поперечным сечением и модулем упругости материалов [2].

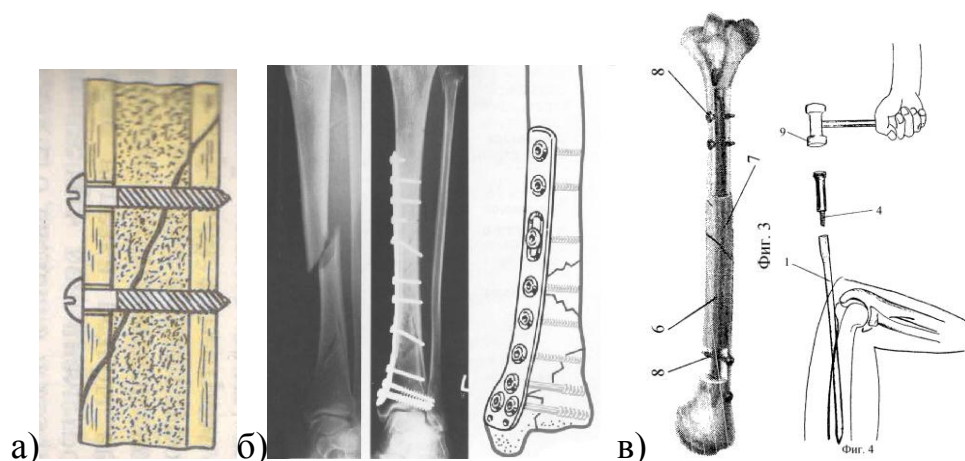


Рисунок 1.2- Фиксация переломов с помощью винтов (а),пластин (б), интрамедуллярных устройств (в)[27]

Конструкция имплантатов для длительной фиксации переломов и для полной замены суставов (эндопротезирование) должна обеспечивать передачу динамической нагрузки между имплантатом и костными или связочно-хрящевыми структурами опорно-двигательного аппарата [11]. Свойства материала, конструкция и методы, используемые для фиксации имплантата, определяют особенности передачи нагрузки. Это одни из наиболее важных характеристик, определяющих долговечность эксплуатации имплантата [50]. С одной стороны, при одной и той же степени деформации имплантата и кости жесткий имплантат будет находиться в перегруженном состоянии (Рисунок 1.3, а), что требует от него высокой статической и циклической прочности, при этом нагрузка на кость будет минимальна, что может привести к нарушению ее питания, атрофии и резорпции (уменьшению плотности). С другой стороны, в отдельных конструкциях может поддерживаться одинаковое напряжение, действующее на имплантат и ткань человека. Тогда, обладая меньшим модулем упругости, кость деформируется с большей степенью (Рисунок 1.3, б), что также приводит к резорпции кости в местах крепления имплантата, его расшатыванию и необходимости проведения повторного хирургического вмешательства [51].

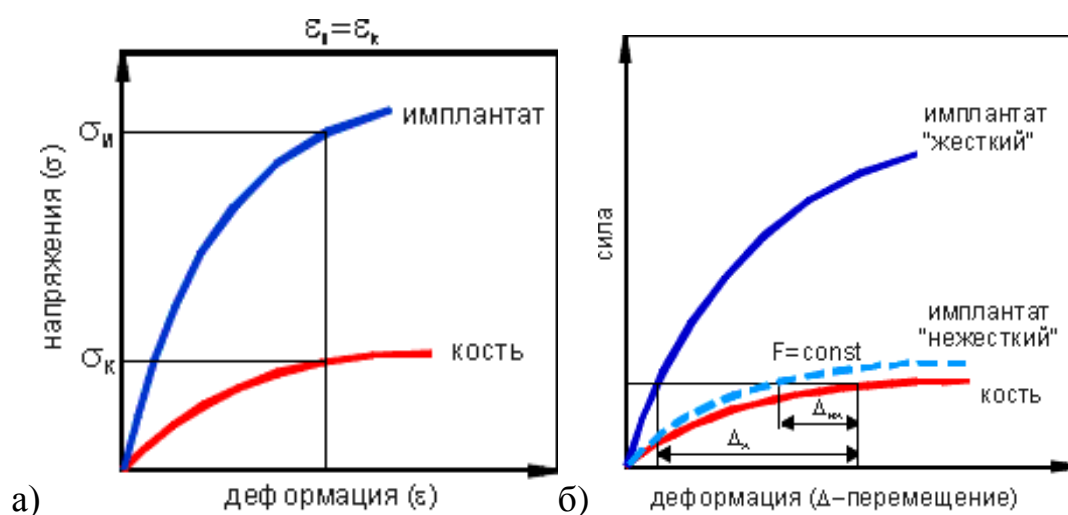


Рисунок 1.3 - Схемы распределения нагрузки между костью и имплантатом: а) при «жесткой» фиксации ($\epsilon_u = \epsilon_k$); б) при «нежесткой» фиксации ($\epsilon_u \neq \epsilon_k$) [51]

Снизить вероятность возникновения этого явления можно, уменьшив разницу между модулем упругости кости и имплантата [52]. Например, при замене тазобедренных суставов эта проблема решается двумя способами: используется цементная фиксация эндопротеза в кости, где цемент имеет переходный модуль упругости или для изготовления имплантата используется материал с низким модулем упругости.

Отличие цементных и бесцементных моделей эндопротезов заключается в принципе их фиксации в кости. Бесцементные ножки имеют шероховатую поверхность, которая позволяет кости врастать в ножку. Они устанавливаются в кость по методу «плотной посадки», т.е. вколачиваются в канал бедренной кости после того, как его форма будет адаптирована под форму ножки специальными рашпилями (Рисунок 1.4, а). Цементные эндопротезы фиксируются в кости специальным полимерным цементом, обычно изготовленным из полиметилметакрилата. Цементные ножки не контактируют непосредственно с костью, а крепятся в цементе (Рисунок 1.4, б). Соответственно, цементная ножка не врастает в кость [53].

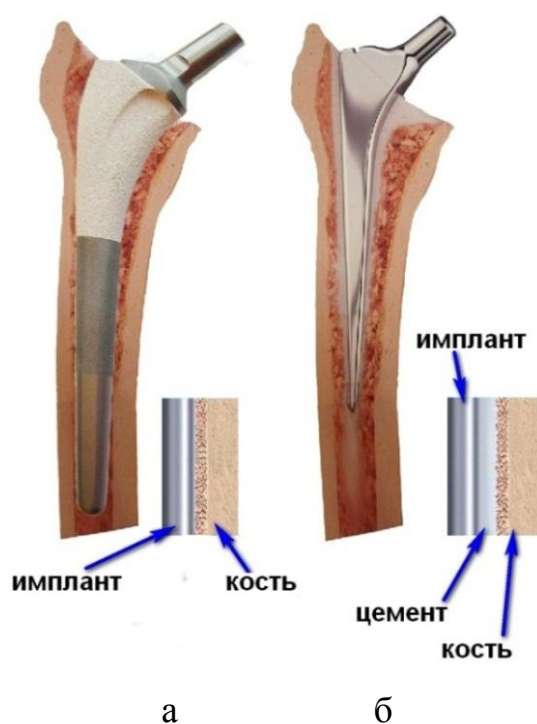


Рисунок 1.4 - а) бесцементная фиксация; б) цементная фиксация ножки искусственного тазобедренного сустава [53]

К преимуществам бесцементной фиксации перед цементной относится большая долговечность имплантата за счет врастания кости в поверхность имплантата и большая легкость в проведении ревизионной операции [54].

Таким образом, материалы для изготовления устройств длительной или постоянной эксплуатации должны удовлетворять трем основным требованиям: биосовместимость, высокая усталостная прочность, низкий модуль упругости [55]. Однако в настоящее время пока не известен материал, имеющий сочетание всех этих характеристик. Одним из эффективных методов повышения прочностных свойств металлов и сплавов является формирование в них УМЗ структуры. Данный метод успешно применен для повышения прочности и предела выносливости биосовместимого чистого титана и медицинского сплава Ti-6Al-4V ELI [56]. Однако модуль упругости, который является неизменной величиной для α и $(\alpha+\beta)$ -титановых сплавов, по-прежнему, остается на высоком уровне (>110 ГПа), кроме того, остается проблема токсичности сплава Ti-6Al-4V ELI при длительном применении.

В связи с этим в последние десятилетия широкое внимание исследователей направлено на развитие титановых сплавов, не содержащих токсичных элементов и обладающих низким модулем упругости, для их применения в качестве устройств для длительной или постоянной эксплуатации в остеосинтезе и эндопротезировании. К таким сплавам относятся метастабильные и стабильные β -титановые сплавы, которые легируются элементами Mo, Nb, Ta, Zr, не оказывающими негативное влияние на организм человека и обладающими низким модулем упругости (до 80 ГПа) [6,12-14,57].

Одним из таких сплавов является метастабильный β -титановый сплав Ti-15Mo. Нетоксичный, не вызывающий аллергических реакций молибден повышает стабильность низко модульной β -фазы, и, кроме того, значительно увеличивает сопротивление коррозии. Сплавы системы Ti-Mo исследовались многими учеными. В работе [58] исследовали серию таких бинарных сплавов с помощью рентгеноструктурного анализа, оптической микроскопии, измерения микротвердости и модуля упругости, было показано, что микроструктурные

параметры сильно зависят от содержания Мо. В работе [59] сравнивали механические свойства и сопротивление коррозии сплавов Ti-7,5Mo, Ti-15Mo, Ti-6Al-4V и коммерчески чистого титана. Было показано, что Ti-15Mo имеет модуль упругости выше, чем Ti-7,5Mo, но ниже чем Ti и Ti-6Al-4V. Кроме того, Ti-15Mo обладает высокой пластичностью, сравнимой с чистым титаном, что является важным аспектом при изготовлении медицинских имплантатов (Таблица 1.1). Также Ti-15Mo обладает отличным сопротивлением коррозии, конкурирующим с Ti и Ti-7,5Mo. В работе [60] исследовали механические свойства сплавов системы Ti-Mo с различной концентрацией молибдена 5, 10, 15, 20 %, было показано, что с увеличением концентрации молибдена уменьшается микротвердость и модуль упругости сплавов. Таким образом, Ti-15Mo является наиболее предпочтительным материалом по сравнению с другими сплавами системы Ti-Mo для применения в медицине не только благодаря его отличному сопротивлению коррозии, но также лучшей комбинации прочности и пластичности, и, следовательно, высокого предела выносливости.

Таблица 1.1 - Сравнительные механические свойства титановых сплавов [59]

	Предел прочности (МПа)	Предел текучести (МПа)	Модуль упругости (ГПа)	Удлинение, (%)
Ti	673	523	108	24
Ti-7.5Mo	1019	737	70	16
Ti-15Mo	921	745	84	25
Ti-6Al-4V	1173	999	113	6

На рисунке 1.5 представлены изображения пластин чистого титана и сплава Ti-15Mo, на которых были культивированы остеобласты. Изображения получены с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) [61]. Видно, что клетки хорошо прижились и распространились на сплаве Ti-15Mo, что свидетельствует об успешном взаимодействии клеток и материала, которое может сравниться с

коммерчески чистым титаном. Кроме того, не было обнаружено модификации морфологии клеток, что говорит о том, что Ti-15Mo не вызывает никаких клеточных цитологических реакций [62]. Данные результаты по клеточной приживляемости подтверждают, что сплав Ti-15Mo не оказывает цитотоксического эффекта.

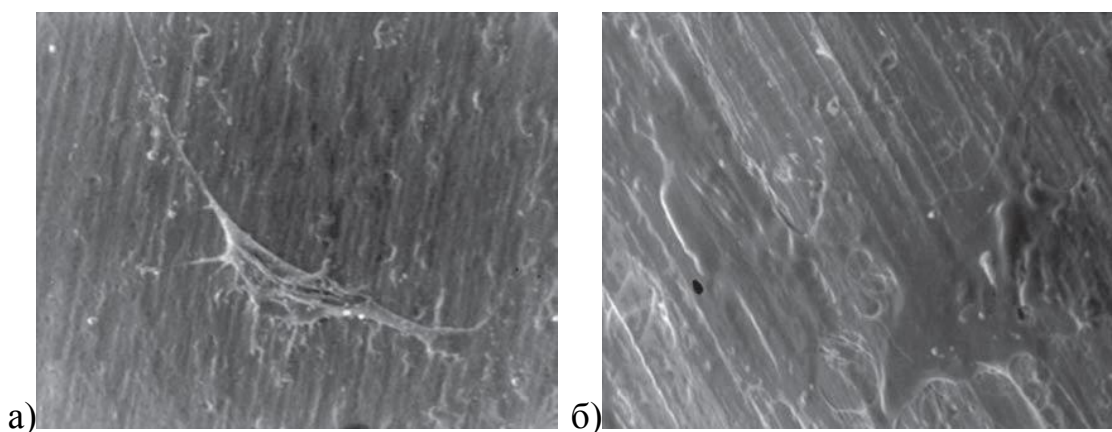


Рисунок 1.5 - РЭМ изображения остеобластов на пластинах из: а) коммерчески чистого титана; б) сплава Ti-15Mo[61]

Вместе с тем, сплав Ti-15Mo, как и большинство псевдо- β -титановых сплавов, используется в однофазном β -состоянии, в котором имеет самый низкий модуль упругости, но при этом он уступает по прочности ($\alpha+\beta$)-титановым сплавам, что ограничивает его применение в ортопедии. Повышение прочности и предела выносливости сплава Ti-15Mo при сохранении низкого модуля упругости позволит использовать его не только в остеосинтезе, но и в эндопротезировании при изготовлении искусственных суставов, подвергающихся длительным циклическим нагрузкам. Стандартные методы обработки таких сплавов, включающие старение, наряду с повышением прочности приводят к повышению модуля упругости за счет выделения частиц вторых фаз [17,18].

Таким образом, повышение прочности и предела выносливости сплава с сохранением минимальной разницы между модулем упругости имплантата и кости, является актуальной задачей. Достичь такого комплекса физико-механических свойств в псевдо- β -титановых сплавах можно с помощью

формирования в них УМЗ и наноструктуры. Данная стратегия была успешно применена к лабораторным сплавам системы Ti-Nb-Ta-Zr (TNTZ) [63,64]. Кроме того, в работе [64] было показано, что наноструктурирование приводит к повышению биосовместимости сплавов. Так, приживляемость клеток гингивальных фибробластов и их распространение на поверхности наноструктурированного β -сплава TNTZ при одинаковых условиях были намного выше, чем на поверхности крупнозернистого чистого титана (Рисунок 1.6).

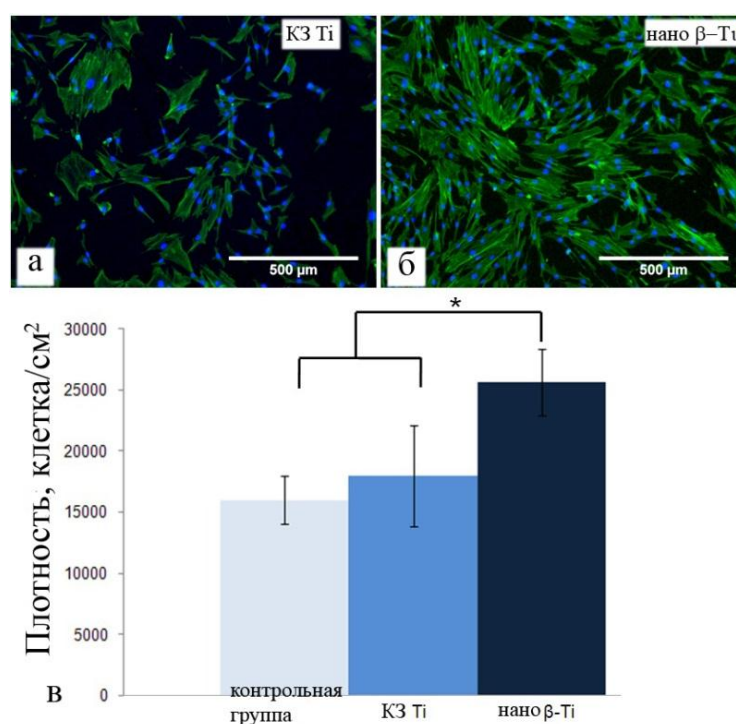


Рисунок 1.6 - Флуоресцентные изображения гингивальных фибробластов человека, культивируемых в течение 5 дней на: а) крупнозернистом Ti; б) наноструктурном TNTZ. в) гистограмма, показывающая плотность гингивальных фибробластов на пластинах контрольной группы, КЗ Ti, наноструктурного β -титанового сплава TNTZ [64].

1.2 Структурно-фазовые превращения в псевдо- β -титановых сплавах

К классу β -титановых сплавов относятся сплавы, содержащие достаточную концентрацию β -стабилизирующих элементов для фиксации 100 % β -фазы с ОЦК решеткой при комнатной температуре после закалки с температуры выше

полиморфного превращения, т.е. в таких сплавах полностью подавляется мартенситное превращение (Рисунок 1.7). Влияние каждого легирующего элемента на стабильность β -фазы в многокомпонентных титановых сплавах может быть оценено с помощью так называемого молибденового эквивалента, определяемого по формуле (1.1) [65]:

$$[Mo]_{\text{ЭКВ}}, \% \text{мас.} = [Mo] + 0,67[V] + 0,44[W] + 0,28[Nb] + 0,22[Ta] + 2,9[Fe] + 1,6[Cr] + 1,25[Ni] + 1,7[Mn] + 1,7[Co] - 1,0[Al] \quad (1.1)$$

С увеличением молибденового эквивалента в титановых сплавах снижаются температуры полиморфного превращения, начала и конца мартенситных превращений, увеличивается длительность старения до получения заданной степени распада β -фазы и прокаливаемость, уменьшается критическая скорость охлаждения [66].

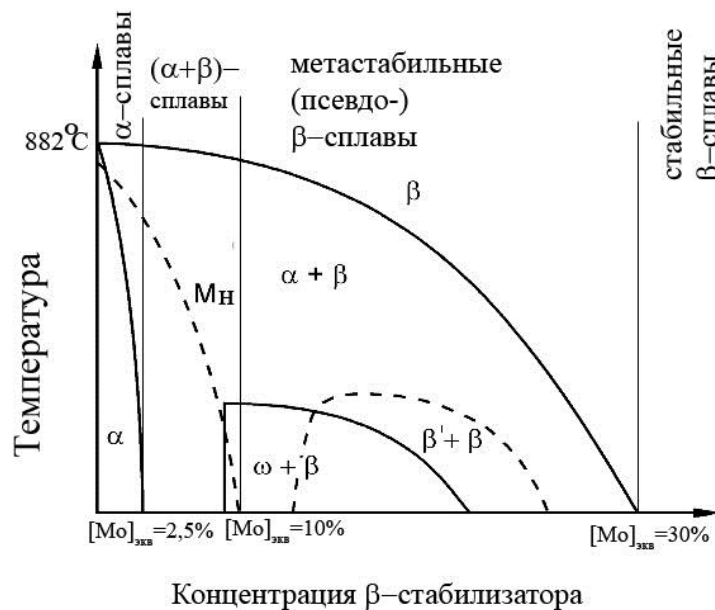


Рисунок 1.7 – Схематичная фазовая диаграмма для бинарных титановых сплавов, легированных β -изоморфными стабилизаторами, отражающая классификацию титановых сплавов [2]

β -сплавы принято делить на метастабильные (псевдо- β) с молибденовым эквивалентом $[Mo]_{\text{ЭКВ}} > 10\%$ и стабильные ($[Mo]_{\text{ЭКВ}} > 30\%$). Эти сплавы обладают высокой технологичностью, которая позволяет осуществлять обработку

давлением даже при комнатной температуре, упрочняются термообработкой, включающей закалку и старение, характеризуются высокой вязкостью разрушения и малой склонностью к водородной хрупкости. К недостаткам сплавов можно отнести невысокую термическую стабильность структуры и механических свойств, неудовлетворительную свариваемость, сильно выраженное отрицательное влияние примесей внедрения на пластичность сплава, относительно высокую плотность [2,66,67].

Титановые сплавы могут быть представлены различными фазами в зависимости от температуры, давления, скорости нагрева и охлаждения, легирования различными элементами. Все эти фазы могут быть классифицированы как равновесные и неравновесные (метастабильные). При постоянных внешних условиях стабильность фаз определяется минимумом свободной энергии Гиббса. Равновесные фазы формируются, когда дано достаточно времени для фазовых превращений для достижения стабильного состояния. Таким образом, при любых температурах и давлениях равновесные фазы обладают самой низкой энергией Гиббса. Неравновесные фазы характеризуются локальным минимумом энергии Гиббса. При термообработке для их образования требуется меньше времени, чем для равновесных фаз. Метастабильные фазы образуются сдвиговым механизмом при высоких скоростях нагрева или охлаждения. При благоприятных условиях при увеличении времени термообработки или повышении энергии системы до достаточного уровня для фазовых превращений, неравновесные фазы трансформируются в равновесные, тем самым понижая общую свободную энергию Гиббса [66].

В псевдо- β -титановых сплавах выделяют равновесные β - и α -фазы, и неравновесные β' , изотермическую ω_{iso} и атермическую ω_{ath} -фазу.

1.2.1 $\beta \rightarrow \alpha$ превращение

Как уже отмечалось выше, в псевдо- β -титановых сплавах β -фаза, имеющая ОЦК решетку, стабильна при комнатной температуре благодаря легированию большим количеством β -стабилизаторов, понижающих температуру полиморфного превращения. α -фаза, обладающая ГПУ решеткой, выделяется при

старении таких сплавов при температуре ниже полиморфного превращения или при медленном охлаждении с β -области. В работе [68] для бинарных сплавов системы Ti-Mo было установлено, что при выделении α -частиц соблюдается ориентационное соотношение Бюргерса по отношению к β -матрице, отвечающее минимуму межфазной энергии: $(1\bar{1}0)_\beta || (0001)_\alpha$, $\langle 111 \rangle_\beta || \langle 11\bar{2}0 \rangle_\alpha$, $\{\bar{1}\bar{1}2\}_\beta || \{\bar{1}100\}_\alpha$. Объемная доля, размеры, морфология α -фазы оказывают значительное влияние на механические свойства псевдо- β -сплавов. В свою очередь распределение и морфология α -частиц напрямую зависят от мест их зарождения. В псевдо- β -титановых сплавах α -фаза выделяется на границах β -зерен, на дислокациях, на ω -частицах, на пластинах α -частиц, выделившихся предварительно [67]. α -фаза в таких сплавах делится на три группы в зависимости от места ее образования. К первой группе относится α -фаза, которая выделяется на границах β/β зерна и растет вдоль них; в работе [69] было установлено, что α -фаза этой группы растет на ступеньках и выступах границы, при этом рост происходит преимущественно по ориентационному соотношению Бюргерса, но так же присутствуют и другие ориентировки [70-72]. Вторую группу представляет внутризеренная α -фаза, выделяющаяся на границах зерен и растущая в виде пластин вглубь β -зерна. Существуют две точки зрения относительно развития внутризеренной α -фазы. Согласно первой, пластины α -фазы формируются по цепной реакции на межфазной α/β -границе, т.е. из-за нестабильности границы α -частицы и β -матрицы. При этом новые пластины будут ориентированы точно также, как α -частицы, на границе которых произошло зарождение, образуя колонии (пакеты), которые будут расти до тех пор, пока не встретятся с другой колонией или с границей β -зерна (Рисунок 1.8, а). Граница между новой образовавшейся внутризеренной α -частицей и «родительской», т.е. на которой началось выделение, формируется на последней стадии путем смыкания [73,74]. Сторонники второй точки зрения предполагают, что внутризеренная α -фаза зарождается на частицах той же фазы [75]. При этом внутризеренная α -фаза будет иметь любую разориентировку относительно первичной α -фазы и граница

формируется автоматически, α -пластины образуют корзиночное плетение внутри β -зерна (рис.1.8, б).

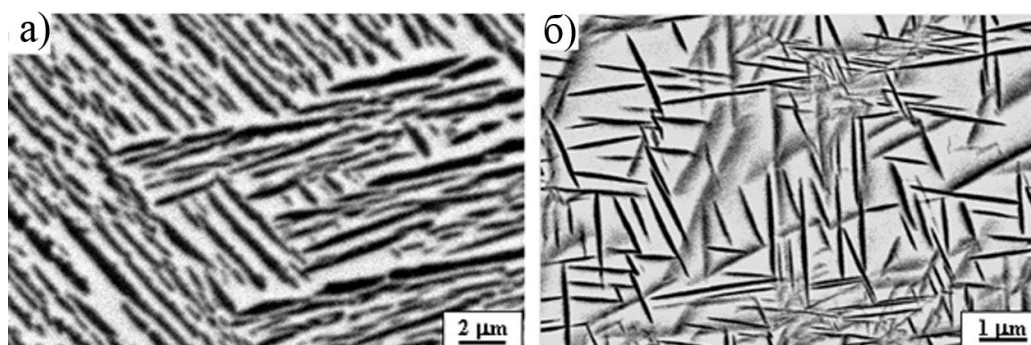


Рисунок 1.8 - а) колонии или пакеты α -пластин; б) пластины α -частиц, образующие корзиночное плетение

К третьей группе относятся α -частицы, образующиеся внутри β -зерна, на дислокациях [76,77], частицах ω -фазы или включениях [78]. Формирование α -фазы этой группы происходит при низких температурах старения (< 500 °C). При этом выделяются мелкие частицы, имеющие морфологию, схожую с ω -частицами [79,80]. Подробнее превращение $\omega \rightarrow \alpha$ будет рассмотрено в разделе 1.2.3.

1.2.2 $\beta \rightarrow \omega$ превращение

Метастабильная ω -фаза может быть классифицирована как обратимая атермическая ω_{ath} и изотермическая (диффузионная) ω_{iso} . Атермическая ω_{ath} -фаза формируется в виде высокодисперсных наноразмерных (2-4 нм) частиц при закалке псевдо- β -сплавов с температур выше полиморфного превращения преимущественно в областях, обедненных β -стабилизаторами. При этом превращение происходит бездиффузионно путем чистого смещения, ω_{ath} -частица сохраняет состав β -матрицы, смежные атомные плоскости ОЦК решетки β -фазы частично смещаются в противоположных направлениях $\langle 111 \rangle_{\beta}$ сдвиговым механизмом [81]. При этом важно отметить когерентность β/ω -границ. Изображение атермической ω_{ath} -фазы можно получить лишь методом высокоразрешающей электронной микроскопии. Атермическая ω_{ath} -фаза имеет тригональную структуру в сплавах с повышенным содержанием

β -стабилизирующего элемента и гексагональную (не плотно упакованную) решетку в сплавах с малой концентрацией растворенного элемента [82]. Изотермическая ω_{iso} -фаза формируется за счет термически активируемых процессов при последующем старении в $(\beta+\omega)$ -области, происходит окончательное сближение плоскостей в направлении $\langle 111 \rangle_{\beta}$ и рост ω -частиц путем диффузионного вытеснения β -стабилизаторов в окружающую β -матрицу [83,84], при этом когерентность границ β/ω фаз сохраняется, что приводит к сильному упругому искажению ОЦК решетки. Таким образом, образование атермической ω_{ath} -фазы является результатом структурной нестабильности β -фазы, а изотермической - результатом конкурирующей структурной с композиционной нестабильностью [85]. Схематично процесс перестройки ОЦК решетки β -фазы в гексагональную ω -фазы представлен на рисунке 1.9 [2].

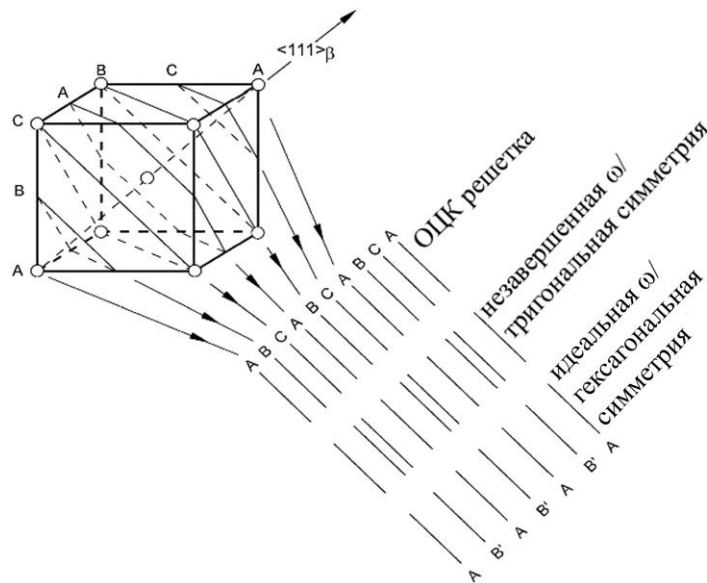


Рисунок 1.9- Схема перестройки ОЦК решетки β -фазы в тригональную и гексагональную решетки ω -фазы [2]

Известно, что ω -фаза в β -матрице образуется согласно соотношению $(0001)_{\omega} \parallel (111)_{\beta}$ и $[11\bar{2}0]_{\omega} \parallel [011]_{\beta}$. Параметры решетки ω -фазы определяются как $a_{\omega} = \sqrt{2}a_{\beta}$ и $c_{\omega} = \frac{\sqrt{3}}{2}a_{\beta}$ [85,86]. Четыре варианта кристаллографической ориентации ω -фазы относительно кубической β -матрицы могут формироваться

вдоль четырех неэквивалентных направлений $\langle 111 \rangle_\beta$ [67]. Рефлексы от всех четырех вариантов ориентации ω -частиц можно идентифицировать на электронограмме в сечениях обратной решетки $[131]_\beta$ и $[10\bar{1}]_\beta$ (Рисунок 1.10). В сплавах с низким содержанием β -стабилизатора ω -фаза (гексагональная решетка) имеет точечные рефлексы, а в сплавах с высоким содержанием (тригональная решетка) электронограммы характеризуются диффузной полосчатостью [87].

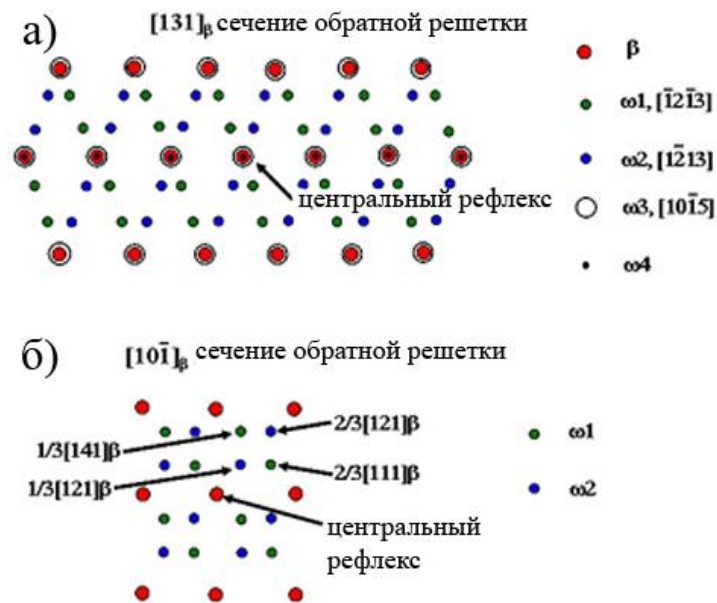


Рисунок 1.10 - Схема электронограмм титановых сплавов с $(\beta+\omega)$ -структурой [88]: а) рефлексы четырех вариантов ω -фазы в сечении $[131]_\beta$ обратной решетки; б) рефлексы двух вариантов ω -фазы в $[10\bar{1}]_\beta$

Формирование обратимой атермической ω -фазы описывается «фононной механистической моделью», развитой Фонтейном [88]. Она предполагает сближение атомных плоскостей родительской ОЦК решетки в направлении $\langle 111 \rangle_\beta$. $\beta \rightarrow \omega$ трансформация рассматривается как результат продольного фонона с максимальной амплитудой $2/3 \langle 111 \rangle_\beta$, распространяющегося вдоль направления $\langle 111 \rangle_\beta$. Длина волны, необходимая для получения нужных смещений атомов А и В, иллюстрируется на рисунке 1.11. Если атомы, выделенные цветом, остаются неподвижными, то атомы А и В должны сместиться в противоположных направлениях на расстояния, равные $1/3 \langle 111 \rangle_\beta$ и $2/3 \langle 111 \rangle_\beta$ [89]. Именно

неустойчивость ОЦК решетки по отношению к этому возмущению является фактором, ответственным за атермический переход, и вызывает так называемый эффект «полосчатости» в обратной решетке, известный также как «диффузная» ω -фаза.

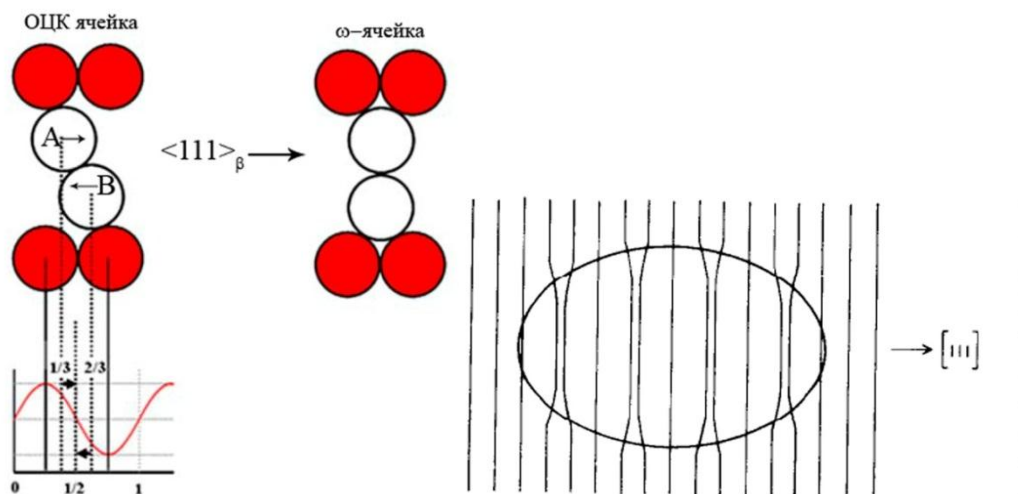


Рисунок 1.11 - Схематическое представление $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения, вызванного волной продольного смещения $2/3 \langle 111 \rangle$ в ОЦК решетке [67].

Следует иметь в виду, что фононная модель является феноменологической в том смысле, что в ней используется приближение виртуального кристалла, а электронные свойства рассматриваются как силовые константы.

Известно, что ω -фаза имеет две типичные морфологии, которые зависят от упругих напряжений, возникающих из-за размерного несоответствия атомных решеток ОЦК титана и β -стабилизатора. В сплавах с переходными 3d-металлами (Ti-V, -Cr, -Mn и Fe), т.е. при большом несоответствии решеток, выделения ω -фазы имеют кубическую форму, а в сплавах титана с переходными 4d-металлами (Ti-Nb и Ti-Mo), с маленьким несоответствием решеток – эллипсоидную [90,91]. Критическое значение несоответствия решеток 0,5 %, ниже этого значения образуется ω -фаза эллипсоидной морфологии, выше – кубической (Рисунок 1.12) [92]. Термическая стабильность ω -фазы также напрямую зависит от несоответствия параметров решеток матрицы и легирующего элемента. ω -фаза с меньшим несоответствием стабильна при более высоких температурах, в отличие

от ω -фазы с большим несоответствием, которая замещается α -фазой при относительно низких температурах [92].

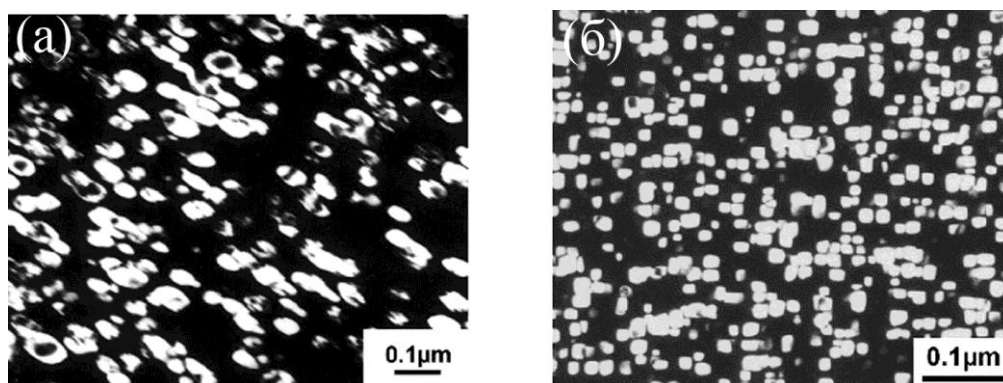


Рисунок 1.12 - Темнопольные изображения частиц ω -фазы: а) эллипсоидной морфологии в сплаве Ti-16Mo; б) кубической морфологии в сплаве Ti-8Fe [2]

Эта метастабильная ω -фаза структурно схожа с термодинамически стабильной ω -фазой, образующейся при высоких давлениях и температурах в чистом титане, цирконии [93-95].

Увеличение продолжительности и температуры старения способствует замене нестабильной ω -фазы на стабильную α -фазу [14,96].

1.2.3 $\omega \rightarrow \alpha$ превращение

Известно, что низкотемпературное старение приводит к значительному упрочнению псевдо- β -сплавов за счет выделения мелких однородно распределенных частиц α -фазы, местами зарождения которых служат высокодисперсные ω -частицы [14]. В первом приближении можно считать, что метастабильная ω -фаза является промежуточным звеном между $\beta \rightarrow \alpha$ превращением. Как отмечалось выше, существуют две морфологии выделений ω -фазы в зависимости от параметра несоответствия атомных радиусов титана и легирующего элемента. В сплавах с ω -фазой, имеющих кубическую морфологию, т.е. с большим несоответствием решеток, местами зарождения α -фазы служат дислокации и выступы межфазной β/ω границы, которые частично теряют свою когерентность [97]. Однако для сплавов с эллипсоидной морфологией вопрос о механизме перехода $(\beta+\omega)$ - в $(\beta+\alpha)$ - структуру является дискуссионным.

Существуют две версии описания формирования α -фазы из ω -фазы. Согласно первой, α -фаза формируется за счет диффузии β -стабилизаторов из областей с уже выделившейся ω -фазой, повышая нестабильность последней и вызывая ее растворение. Согласно второй версии, α -фаза зарождается на межфазной когерентной β/ω -границе, таким образом имеет такое же ориентационное соотношение, что и обе фазы.

В работе [79] с помощью ПЭМ исследований с высоким разрешением было показано, что частица α -фазы зарождается в ядре ω -фазы. Далее происходит рост зародыша α -фазы и растворение ω . Вначале α -частица приобретает эллипсоидную морфологию, схожую с морфологией ω -частицы, далее она растет в виде пластины за счет разной скорости миграции межфазных α/β -границ в зависимости от их когерентности (более когерентная граница имеет меньшую скорость миграции, менее когерентная граница - более подвижна).

Данная модель схематично представлена на рисунке 1.13.

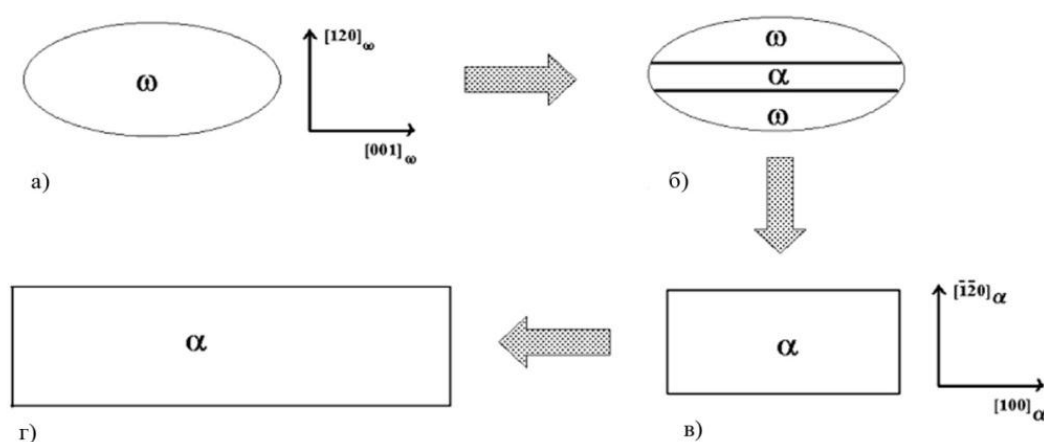


Рисунок 1.13 - Модель зарождения и роста α -фазы: а) ω -фаза действует как гетерогенное место зарождения; б) рост α -частицы за счет растворения ω ; в) полное растворение ω -фазы; г) рост α -пластины, распад β -фазы [79]

Однако также существует ряд работ, показывающих, что зарождение α -фазы происходит на границе β/ω или на определенном расстоянии от нее [98]. В работе [99] в сплаве Ti-6.8Mo-4.5Fe-1.5Al с помощью 3D атомной томографии было показано, что α частица зарождается на некотором расстоянии от границы ω/β в

локальных объемах, обогащенных α -стабилизирующим Al, которые образуются в результате полей упругих напряжений, возникающих рядом с когерентной межфазной β/ω -границей и ускоряющих диффузию растворенных элементов. В работе [14] было показано, что после старения сплава Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-0.5Fe при 350 °C в течение двух часов в нем присутствуют как ω , так и α -фазы, причем ω -фаза имеет более сферическую морфологию, а α -фаза - линзовидную. В работах [90,100] было продемонстрировано, что после старения в температурном интервале 350-450 °C сосуществуют все три фазы (β, α, ω), и их превращения происходят по смешанной моде, включающей диффузионный механизм и механизм смещения. При этом взаимная ориентация выделений хорошо согласуется с классическим ориентационным соотношением Бюргерса:

$$\beta \rightarrow \omega (111)_{\beta} \parallel (0001)_{\omega} \text{ и } [1\bar{1}0]_{\beta} \parallel [11\bar{2}0]_{\omega}$$

$$\omega \rightarrow \alpha (2\bar{1}0)_{\omega} \parallel (002)_{\alpha} \text{ и } [001]_{\omega} \parallel [[100]_{\alpha}$$

1.2.4 $\beta \rightarrow \beta_{\text{обед.}} + \beta_{\text{обог.}}$

В сплавах с высокой концентрацией β -стабилизаторов или при высокой температуре, т.е. в условиях, неблагоприятных для выделения ω -фазы, происходит фазовое расслоение β -твердого раствора на области с двумя несмешиваемыми фазами. Обе эти фазы обладают общей кристаллической структурой (ОЦК), но разными параметрами решеток, в связи с тем, что одна фаза β' обеднена β -стабилизатором [2].

Как и ω -фаза, β' является неустойчивым состоянием, выделение β' -фазы обусловлено химическими различиями атомов матрицы и легирующего элемента. Реакция расслоения фаз $\beta \rightarrow (\beta' + \beta)$ является следствием положительной энтальпии смешения двух элементов в твердом растворе и представляет собой реакцию кластеризации. Морфология β' -выделений варьируется от сферической и кубической в сплавах системы Ti-Nb и Ti-V-Zr до маленьких пластин в системе Ti-Cr (Рисунок 1.14) [101]. В случае увеличения времени или температуры старения сплавов на β/β' межфазной границе начинается выделение α -фазы. Т.е. реакция расслоения фаз является промежуточной стадией перед зарождением однородно распределенной α -фазы в условиях соответствующей термической

обработки. Исследования влияния температуры, состава и добавок третьего элемента к сплавам систем Ti-V и Ti-Mo на относительную стабильность ω и β' -фаз и процесс их выделения позволили сделать интересный вывод о том, что добавка к основному сплаву стабилизирующих α -фазу элементов Al, Sn и O, а также Zr в достаточном количестве повышает стабильность ОЦК решетки, что тормозит процесс образования ω -фазы и способствует расслоению β -фазы [102].

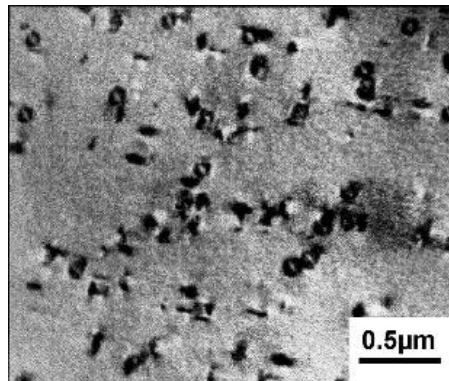


Рисунок 1.14- Когерентные β' -частицы [2]

1.3 Методы повышения механических свойств псевдо- β -титановых сплавов

Как обсуждалось выше, β -титановые сплавы содержат достаточное количество β -стабилизаторов для предотвращения мартенситного превращения во время закалки с β -области до комнатной температуры, т.е. в них фиксируется 100% β -фазы. Минимальное значение молибденового эквивалента, необходимое для полного сохранения ОЦК решетки, 10%. При молибденовом эквиваленте свыше 30 % сплав относится к стабильным β -сплавам, которые практически не упрочняются термической обработкой [66]. Сплавы с молибденовым эквивалентом от 10 до 30 % относятся к псевдо- β -титановым сплавам. Большинство коммерческих β -титановых сплавов имеют концентрацию β -стабилизаторов в этом диапазоне [2].

Финальная горячая деформация при изготовлении прутков обычно выполняется в $(\alpha+\beta)$ -области для сплавов с небольшой концентрацией β -стабилизаторов и в β -области для высоколегированных сплавов с разными скоростями охлаждения. Обработка на твердый раствор (ОТР) с β -области (Рисунок 1.15, область А), включающая закалку, приводит к фиксации крупных рекристаллизованных β -зерен (Рисунок 1.16, а).

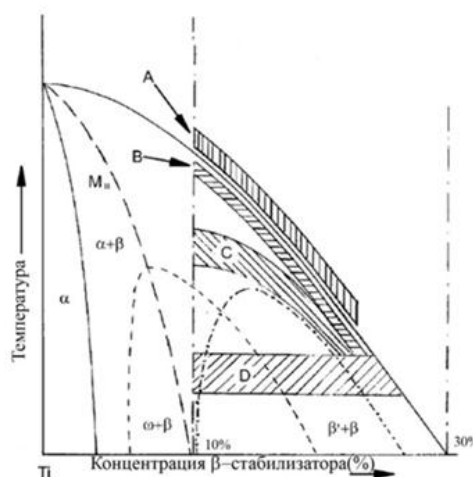


Рисунок 1.15- Схематичная фазовая диаграмма бинарных титановых сплавов, легированных β -изоморфными стабилизаторами, отражающая интервалы температур, в которых проводится термическая обработка [103]

Размер β -зерна контролируется температурой и начальной схемой деформации слитка. ОТР с $(\alpha+\beta)$ -области (Рисунок 1.15, область В) и медленное охлаждение с β -области ведет к выделению так называемой первичной $\alpha_{\text{п}}$ -фазы [2,103], преимущественными местами ее выделения служат границы β -зерен (Рисунок 1.16, б). При этом в ряде сплавов $\alpha_{\text{п}}$ -фаза выделяется по границам β -зерна в виде оторочки, которая оказывает негативное влияние на механические свойства сплавов, являясь более мягкой по сравнению с состаренной при дальнейшей обработке матрицей, она становится предпочтительным местом локализации деформации, что приводит к раннему зарождению трещины [103]. Предотвращение ее выделения является важной металлургической задачей, которую можно решить путем быстрого охлаждения сплава [2]. С помощью

температуры термообработки и скорости нагрева/охлаждения можно управлять объемной долей первичной α -фазы, а с помощью деформации ковкой или прокаткой - ее морфологией. Без деформации развиваются α -частицы игольчатой морфологии, высокая степень деформации приводит к образованию глобулярной α -фазы.

Таким образом, прутки из β -титановых сплавов изготавливают в двух состояниях. Прутки с однофазной β -структурой, полученные быстрой закалкой с β -области, обладают низкими прочностными свойствами (<800 МПа), высокой пластичностью (до 40 %) и низким модулем упругости (<90 ГПа). Прутки с двухфазной ($\alpha+\beta$)-структурой, полученные медленным охлаждением с β -области, характеризуются относительно высокой прочностью (до 1000 МПа), ограниченной пластичностью (не более 20 %) и модулем упругости, сравнимым со сплавами ($\alpha+\beta$)-класса [15].

Свойства псевдо- β -титановых сплавов изменяются в широком диапазоне. К традиционным методам повышения механических свойств псевдо- β -сплавов относятся термические или термомеханические обработки, включающие старение [100,104-106] и традиционные методы деформации (прокатка, волочение, ковка) [107]. Также существует ряд работ, повышение прочности в которых достигается введением в сплав дополнительных элементов (O, Fe, Ta, Zr, B) [108-110].

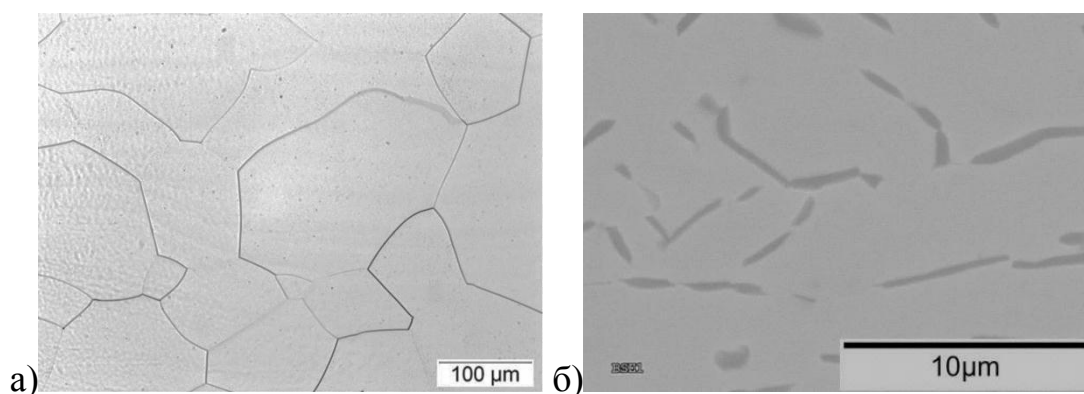


Рисунок 1.16 - Типичная микроструктура метастабильных титановых сплавов, полученная: а) при закалке с β -области; б) при медленном охлаждении с β -области

1.3.1 Влияние термообработки на структуру и физико-механические свойства псевдо- β -титановых сплавов

Термическое упрочнение имеет большой эффект в псевдо- β -титановых сплавах, что связано с большой степенью пересыщения β -фазы при закалке с температур выше полиморфного превращения. Старение таких сплавов приводит к повышению прочности в 1,5 – 1,7 раза [66]. При этом размер, распределение, когерентность, морфология и объемная доля частиц выделяющихся вторых ω - и α -фаз оказывают значительное влияние на механические свойства сплавов. Особенности фазовых превращений в псевдо- β -титановых сплавах при температурах ниже $\alpha \rightarrow \beta$ полиморфного превращения удобно рассматривать с помощью диаграмм изотермического превращения (Рисунок 1.17).

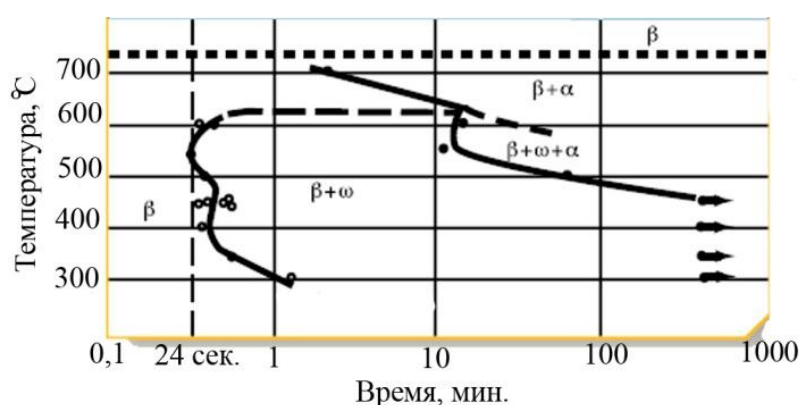


Рисунок 1.17 - Диаграмма изотермического фазового превращения сплава Ti-15Mo [15]

При низких температурах старения (Рисунок 1.15, область D) в закаленных сплавах по всему объему β -зерна выделяются высокодисперсные частицы ω -фазы, их размеры и объемная доля зависят от температуры и времени старения, а морфология - от разницы между атомными радиусами матрицы и легирующего элемента. Упрочняющий эффект дисперсионного упрочнения основывается на взаимодействии частиц с дислокациями [111]. Вокруг когерентных ω -частиц образуются поля упругих напряжений, затрудняющие скольжение дислокаций. При деформации такие частицы перерезаются дислокациями по механизму Мотта-Набарро, при этом затрачивается дополнительная энергия на образование

дислокаций несоответствия или новой поверхности раздела фаз. Вклад дисперсионного упрочнения по данному механизму определяется по формуле (1.2) [112]:

$$\Delta\sigma_{\omega} = 2MGm\varepsilon f \quad (1.2)$$

где M – ориентационный множитель,

G_m – модуль сдвига матрицы,

f – объемная доля частиц ω -фазы,

ε – общий параметр несоответствия, определяемый по формуле (1.3):

$$\varepsilon = \frac{1}{3} \delta \frac{1+\nu}{1-\nu}, \quad (1.3)$$

где ν – коэффициент Пуассона,

δ – классический параметр несоответствия, зависящий от разности размеров атомов легирующего элемента и матрицы.

Следует отметить, что ω -фаза намного тверже матрицы (модули упругости 165 и 82 ГПа для биомедицинского сплава Ti-15Mo) [113], что требует дополнительной работы по прохождению через нее дислокаций и тем самым увеличивает напряжение течения сплава. Таким образом, выделение ω -фазы вызывает значительное упрочнение сплава, но при этом приводит к сильному охрупчиванию, что связано с локализацией полос скольжения дислокаций, которые, пересекая границу зерна, становятся сильными концентраторами напряжений, где зарождается трещина. Кроме того, выделение ω -фазы приводит к значительному повышению модуля упругости [17,100]. В связи с этим, упрочненные псевдо- β -титановые сплавы обычно используют в $(\alpha+\beta)$ -состоянии.

При старении в интервале температур (400-600 °C) (в зависимости от состава сплава) выделяется высокодисперсная вторичная α -фаза (Рисунок 1.15, область С). Она производит довольно большой упрочняющий эффект, значения которого зависят от ее объемной доли и размеров, контролируемых как временем и температурой старения, так и температурой обработки на твердый раствор [114]. На однородность α -фазы также оказывает влияние процедура ступенчатого старения, которая заключается в двухэтапном нагреве. На первом этапе старение

проводят при низких температурах для однородного выделения частиц ω -фазы, которые служат местами для дальнейшего зарождения α -фазы. На втором этапе повышают температуру старения до начала выделения α -фазы. При этом получают структуру с мелкими однородно распределенными α -частицами за счет выделения их на частицах ω -фазы или на границах раздела ω/β [115]. Также используют старение в $(\alpha+\beta)$ -области при медленной скорости нагрева. При этом вначале происходит выделение ω -частиц, которые служат предвыделениями α -фазы, с повышением температуры происходит выделение α -фазы и растворение ω -частиц, т.е. переход $(\beta+\omega)$ в $(\beta+\alpha)$ - структуру. Данный метод приводит к значительному упрочнению сплава при снижении пластичности.

Старение при высоких температурах способствует выделению α -частиц, в первую очередь, на границах β -зерен, далее выделяются внутризеренные частицы пластинчатой морфологии (Рисунок 1.18,а) [116]. При этом наблюдается среднее повышение прочности таких состаренных сплавов при небольшом снижении пластичности. С увеличением продолжительности старения происходит рост α -частиц. Добиться более прочного состояния можно двойным старением, когда на первом этапе старение проводят при высоких температурах в $(\alpha+\beta)$ -области для выделения α -пластин желаемого размера и объемной доли, на втором этапе сплав нагревают до низких температур для выделения мелких недеформируемых α -частиц. Такой метод позволяет получить дуплексную структуру (Рисунок 1.18, б), при этом сплав характеризуется высокой прочностью и пластичностью.

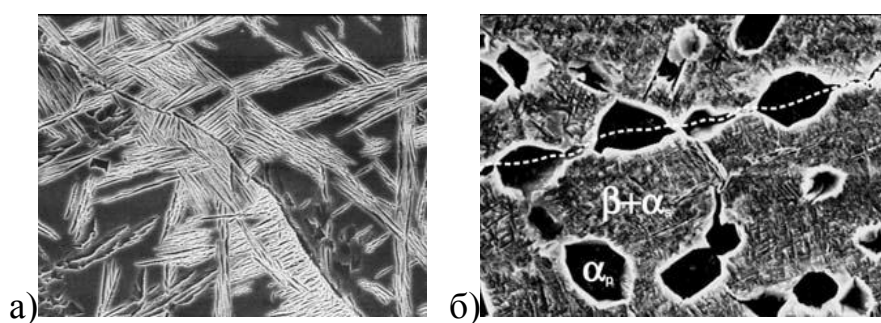


Рисунок 1.18 - Типичные изображения микроструктуры сплава Ti-5Al-5V-5Mo-3Cr: а) подвергнутого старению при 700 °С в течение 10 ч; б) подвергнутого двухэтапному старению [114]

Крупные выделения α -фазы увеличивают долю межфазных границ, которые являются большеугловыми границами. Вклад пластин или глобулей α -фазы в упрочнение в первом приближении можно определить согласно соотношению Холла-Петча [117,118]. Тогда, согласно правилу смеси [119,120], общее выражение Холла-Петча для недеформированных состаренных β -сплавов с крупными α -частицами можно представить в виде формулы (1.4) [121]:

$$\Delta\sigma = (1 - f)(\sigma_1^0 + k_1 d_1^{-\frac{1}{2}}) + f(\sigma_2^0 + k_2 d_2^{-\frac{1}{2}}), \quad (1.4)$$

где d_1 – расстояние между частицами α -фазы в β -зерне (длина свободного пробега дислокаций),

d_2 – ширина α -пластин,

f – объемная доля частиц α -фазы,

k_1, k_2 – коэффициенты упрочнения Холла-Петча для β - и α -титана, соответственно,

σ^0 – сопротивление движению дислокаций со стороны кристаллической решетки.

Мелкие некогерентные α -частицы являются более твердыми по сравнению с β -матрицей и огибаются дислокациями по механизму Орована [122]. При этом получаемый прирост прочности определяется следующей зависимостью:

$$\Delta\sigma = \frac{1}{2\pi} \frac{Gm\vec{b}}{\lambda} \varphi \ln \frac{\lambda}{2\vec{b}}, \quad (1.5)$$

где λ – расстояние между частицами α -фазы,

φ – коэффициент, учитывающий тип дислокации,

b – вектор Бюргера матрицы.

Модуль упругости α -фазы, определенный для сплава Ti-15Mo, равен 124 ГПа [123], т.е. она вносит меньший вклад в модуль упругости сплава по сравнению с ω -фазой, но является более твердой фазой чем β -матрица.

1.3.2 Влияние традиционной термомеханической обработки на структуру и физико-механические свойства сплава

Повышение прочности в β -титановых сплавах, также как и в $(\alpha+\beta)$ -сплавах, достигается комбинированием различных механических и термических обработок. Деформация значительно повышает отклик сплавов на старение,

ускоряет кинетику выделения вторичной α -фазы и приводит к ее более однородному распределению за счет увеличения очагов зарождения, которыми служат дислокации, границы зерен/субзерен и прочие дефекты [124]. Несколько циклов деформации в β и $(\alpha+\beta)$ -области и рекристаллизационных отжигов позволяют добиться формирования структуры с β -зернами, обладающими маленьким размером [116]. Псевдо- β -титановые сплавы характеризуются хорошей деформируемостью даже при комнатной температуре. При этом деформация осуществляется различными механизмами, такими как дислокационное скольжение и переползание, двойникование, вызванные приложенным напряжением фазовые превращения, зависящие от композиционных особенностей сплавов и размера β -зерна [125-127]. В малолегированных псевдо- β -титановых сплавах с низкой стабильностью β -фазы холодная деформация преимущественно реализуется двойникованием $\{332\}\langle 113\rangle$, при этом сплав обладает низким пределом текучести и высоким удлинением до разрушения. Высоколегированные псевдо- β -сплавы деформируются по механизму дислокационного скольжения, при этом значительно повышается прочность сплавов, но снижается пластичность [128].

Наиболее распространенные схемы обработки β -титановых сплавов обобщены на рисунке 1.19. Горячую деформацию в $(\alpha+\beta)$ -области применяют редко, т.к. выделение α -фазы увеличивает напряжение течения материала, что затрудняет обработку. Старение проводят при температурах, превышающих область существования $(\beta+\omega)$ - и $(\beta+\beta')$ -фаз, негативно влияющих на пластичность сплавов. Но для получения более однородного распределения и мелкого размера частиц α -фазы часто применяют двухэтапное старение, когда выделяющиеся при низких температурах метастабильные фазы служат преимущественными местами зарождения α -фазы [125,129-131]. Образцы, состаренные сразу после холодной деформации, характеризуются высокой прочностью, но низкой пластичностью [132]. Для получения хорошего баланса прочности и пластичности применяют короткие рекристаллизационные отжиги при температурах выше полиморфного превращения или близких к нему [133], которые приводят к формированию

структуры с мелкими равноосными β -зернами. Последующее старение в $(\alpha+\beta)$ -области способствует выделению мелких частиц α -фазы пластинчатой морфологии. Степень и температура деформации определяют размер и форму нерекристаллизованных β -зерен и плотность кристаллических дефектов в них. Температурой и временем рекристаллизации контролируется размер β -зерна, а скоростью нагрева, временем и температурой старения - распределение, размер и объемная доля α -фазы.

В работах [18,134] исследовали влияние различных параметров обработки на структуру и механические свойства сплавов, полученных ТМО.

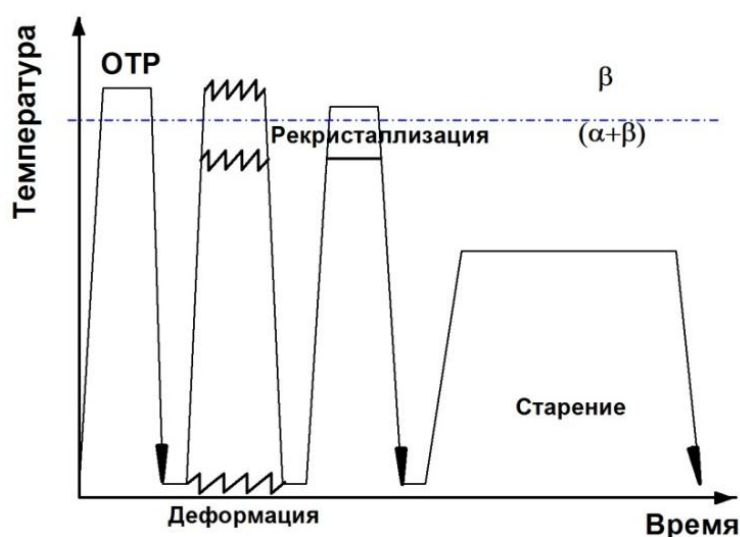


Рисунок 1.19 Схема термомеханической обработки метастабильных β -титановых сплавов

Работа [134] была направлена на повышение механических свойств сплава Ti-15Mo, используемого в ортопедии. Рассматривали несколько двухфазных $(\alpha+\beta)$ -состояний сплава, полученных из прутков круглого и прямоугольного сечения прокаткой в β или $(\alpha+\beta)$ -области, последующим рекристаллизационным отжигом при температуре ниже полиморфного превращения и старением при 480°C в течение четырех часов (Таблица 1.2). Наилучшим сочетанием прочности (1320 МПа) и пластичности (9%) обладало состояние С, полученное прокаткой в $(\alpha+\beta)$ -области и старением. При этом сплав характеризовался полностью

рекристаллизованной однородно измельченной структурой, состоящей из мелких β -зерен размером 2 мкм и равноосных частиц α -фазы размером меньше 1 мкм. Прутки, полученные прокаткой при температуре выше полиморфного превращения (состояние А), имели неоднородную микроструктуру, области с полосовой микроструктурой и вытянутыми частицами чередовались с областями с бездефектными β -зернами и глобулярной α -фазой. Размер зерен был эквивалентен по размеру с состоянием С. Это состояние обладало наибольшей пластичностью 14% при пределе прочности 1280 МПа. Это свидетельствует о влиянии текстуры на свойства сплава. Несмотря на изотропность свойств β -сплавов в связи с их ОЦК решеткой, высокая объемная доля пластинчатой α -фазы с ГПУ решеткой может привести к появлению анизотропии свойств подобно $(\alpha+\beta)$ -титановым сплавам [135,136]. В материале в состоянии В наблюдалась структура с зернами, подвергнувшимися возврату. Предел выносливости образцов в условиях вращения на базе испытаний 10^7 циклов в состояниях А и С был примерно одинаков и составлял 670 МПа.

Таблица 1.2 - Механические свойства сплава Ti-15Mo после различных режимов ТМО

	Геометрия заготовок	Прокатка	Отжиг	Температура старения, °С	σ_B , МПа	$\sigma_{0.2}$, МПа	$\delta_{от}$, %	Предел выносливости, МПа
А	ø25 мм	β	$\alpha+\beta$	480	1280	1210	14	670
В	25x75	β	$\alpha+\beta$	480	1290	1240	9	540
С	25x75	$(\alpha+\beta)$	$\alpha+\beta$	480	1320	1290	9	670

Целью работы [18] было исследование влияния различной степени обжатия волочением (от 0 до 40 %) при комнатной температуре с различным временем (1-24 ч) и температурой (454-538 °С) старения на механические свойства

биомедицинского сплава Ti-15Mo. Было показано, что с увеличением степени деформации увеличивается значение предела прочности сплава, а пластичность снижается по сравнению с закаленным состоянием. 40 % обжатие привело к повышению предела прочности с 762 до 1154 МПа, снижению пластичности с 46,4 до 18%, снижению модуля упругости с 78 до 54 ГПа. При этом структура состояла из деформированных β -зерен с развитой субструктурой, включающей двойники. Последующее старение повысило уровень предела прочности и текучести сплава за счет однородного выделения пластин α -фазы, но при этом снизилось удлинение до разрушения сплава. С увеличением времени и температуры старения происходило снижение прочности и повышение пластичности за счет роста α -частиц. Наиболее упрочненное состояние (1560 МПа) было получено 40 % обжатием при волочении при комнатной температуре и последующим старением в течение часа при температуре 454 °С, при этом пластичность сплава значительно снизилась до 4,7 %, а модуль упругости вырос до 115 ГПа, т.е. до уровня ($\alpha+\beta$)-сплавов [4] (Рисунок 1.20).

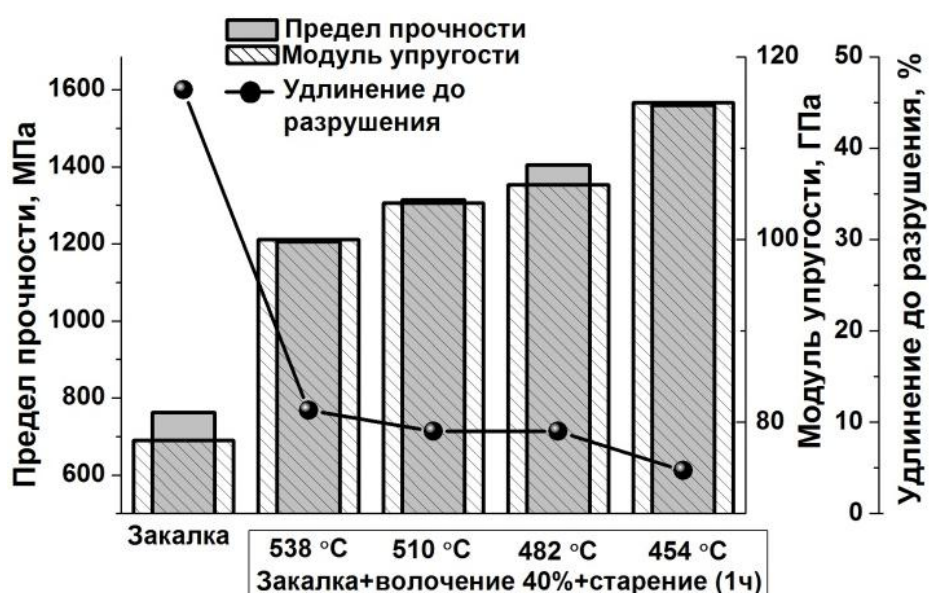


Рисунок 1.20 - Влияние ТМО на свойства сплава Ti-15Mo [18]

В работе [137] проводили различные термомеханические обработки сплава системы Ti-Nb-Ta-Zr (TNTZ), разработанного для изготовления устройств,

фиксирующих позвоночник, включающие: а) прокатку (88 % обжатия) после ОТР; б) ковку (91 % обжатия) и последующее старение при 400 и 450 °С в течение 72 ч (Рисунок 1.21). После обоих видов деформаций в сплаве сформировалась развитая текстура, в структуре наблюдались деформационные полосы. При этом прочность после деформации повысилась по сравнению с закаленным состоянием, а пластичность снизилась. Старение привело к выделению мелких однородно распределенных частиц α -фазы глобулярной и пластинчатой морфологии, с увеличением температуры старения увеличивался размер частиц, при этом снижались микротвердость, модуль упругости и предел прочности сплава, но увеличивалось удлинение.

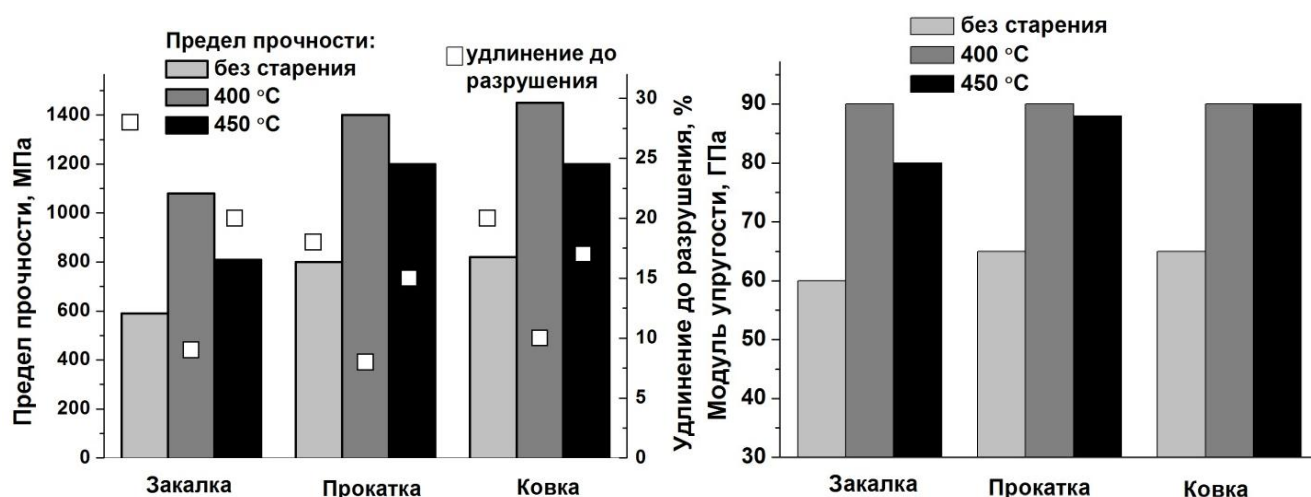


Рисунок 1.21 - Влияние термомеханических обработок на физико-механические свойства сплава TNTZ

В работе [131] сравнивали микроструктура и механические свойства четырех коммерческих β -титановых сплавов (Ti-6,8Mo-4,5Fe-1,5Al, Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn, β -21S (Ti-15Mo-3Nb-3Al-0,2Si) и VT22 (Ti-5Al-5Mo-5V-1Cr-1Fe)) после термомеханических обработок, включающих закалку с температуры выше полиморфного превращения для формирования однофазного β -состояния, холодную деформацию (со степенью обжатия до 90%) для введения в сплав высокой плотности кристаллических дефектов, короткие отжиги при температурах возврата и рекристаллизации для формирования мелкого β -зерна и

прямое или ступенчатое старение в $(\alpha+\beta)$ -области при разных температурах и разных скоростях нагрева для повышения прочности сплавов.

Рекристаллизованные состояния характеризовались однофазной β -микроструктурой с различным размером β -зерна (в зависимости от состава сплава). Состояния после дорекристаллизационного отжига показали неоднородную зеренно/субзеренную микроструктуру с областями, фрагментированными деформационными полосами.

Старение рекристаллизованных состояний привело к повышению прочности сплавов. При увеличении температуры старения прочность снижалась, но повышалась пластичность, что связано с ростом вторичных α -пластин. Исследования показали сильную зависимость механических свойств и микроструктуры сплавов с рекристаллизованной структурой от скорости нагрева до температуры старения. Низкая скорость привела к однородному выделению мелких α -частиц, местами зарождения которых служили предварительно образовавшиеся в результате распада пересыщенной β -матрицы ω -частицы. В результате, сплавы с такой структурой обладали большей прочностью и пластичностью, чем состояния, нагретые до температуры старения с высокой скоростью, что блокировало выделение метастабильной фазы и привело к неоднородному распределению α -частиц игольчатой морфологии и образованию зон, свободных от выделений. Хорошее сочетание прочности и пластичности показали сплавы, подвергнутые двойному старению, где первым этапом служило старение в $(\beta+\omega)$ -области, данная обработка оказала такой же эффект на микроструктуру, что и снижение скорости нагрева.

Образцы после дорекристаллизационного отжига не показали чувствительности к скорости нагрева до температуры старения. Вместе с тем, они имели прочность, превосходящую прочность сплавов после термомеханической обработки по идентичным режимам (включающей рекристаллизационный отжиг), но меньшую пластичность. Это, очевидно, связано с развитой неоднородной субструктурой сплава с присутствием кристаллических дефектов, вносящих вклад

в деформационное упрочнение, и послуживших очагами для неравномерного зарождения и роста частиц α - фазы.

Таким образом, важное влияние на механические свойства сплавов оказывают следующие фазово-структурные факторы: размер β -зерна [138], морфология, объемная доля, размер и распределение первичной, вторичной α -фаз и ω -фазы, твердорастворное упрочнение [103]. При этом установлено, что повышение прочности с помощью традиционных термических и термомеханических обработок неизбежно ведет к снижению пластичности и росту значений модуля упругости, часто до уровня ($\alpha+\beta$)-титановых сплавов [139].

1.3.3 Влияние ИПД на структуру и физико-механические свойства β -титановых сплавов, применяемых в медицине

В настоящее время активно развиваются методы интенсивной пластической деформации (ИПД) металлических материалов, которые позволяют получать объемные заготовки с нанокристаллической или ультрамелкозернистой (УМЗ) структурой [19]. Исследования последних лет свидетельствуют, что данные методы оказывают значительное влияние на развитие фазовых превращений в металлах и сплавах. Например, в наноструктурных материалах (стали, сплавы с памятью формы) мартенситное превращение может быть полностью подавлено [19,140,141]. В стареющих сплавах создание нано- и ультрамелкозернистых структур оказывает сильное влияние на кинетику и морфологию выделения вторых фаз [142,143]. В частности, в β -титановых сплавах наноструктурирование способствует более однородному диффузионному распаду β -фазы, и, вследствие этого, однородному распределению мелких равноосных частиц вторичной α -фазы [144,145].

В работе [144] исследовали влияние деформации сдвигом равноканальным угловым прессованием (РКУП) на морфологию выделяющихся при последующем старении α -частиц в β -сплаве Ti-20Mo. Было продемонстрировано, что в областях с большой плотностью дислокаций образуются равноосные α -частицы, по

сравнению с областями с малой плотностью дефектов, где выделяются α -частицы игольчатой морфологии (Рисунок 1.22). При этом в работе не было исследовано влияние структуры и морфологии частиц α -фазы на механические свойства сплава.

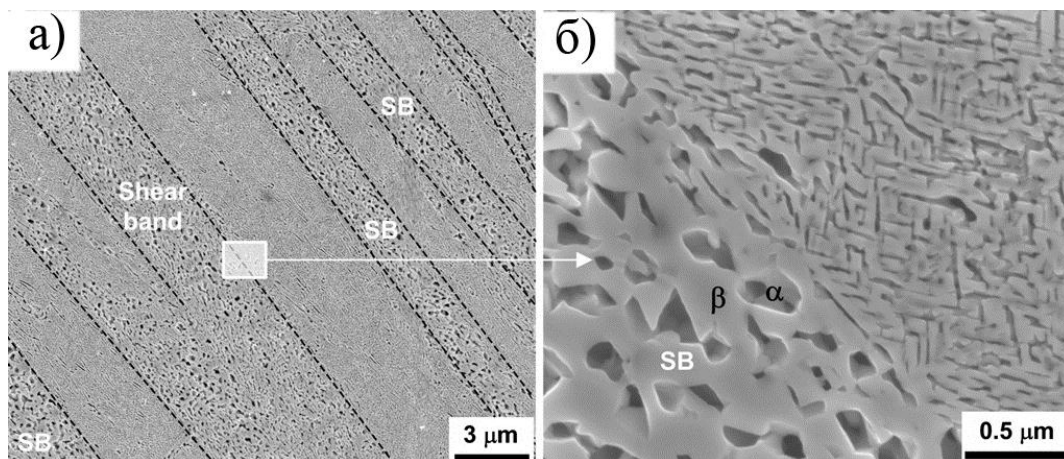


Рисунок 1.22 - Микроструктура сплава Ti-20Mo после трех проходов РКУП при 200 °C и последующего старения при 550 °C в течение 1 часа: а) деформационные полосы сдвига; б) ультрамелкодуплексная структура, состоящая из равноосных частиц α -фазы внутри деформационных полос и игольчатых мелких α -частиц вне их [144]

Работа [146] была посвящена исследованию влияния ИПДК на микроструктуру и твердость сплава TNTZ. Образцы толщиной 0,8 мм и диаметром 20 мм в однофазном β -состоянии подвергали 1, 5, 10, 20 оборотам при комнатной температуре, что привело к формированию наноструктуры со средним размером зерен 155, 72, 49, 44 нм, соответственно, их микротвердость при этом возрастала с уменьшением размера зерна и составила 2350, 2400, 2600, 2800 МПа.

В работе [147] с помощью 3 и 6 проходов РКУП по маршруту Вc при комнатной температуре с углом пересечения каналов 120° были получены заготовки диаметром 10 мм и длиной 60 мм из сплава TNTZ, которые характеризовались УМЗ структурой со средним размером β -зерна 600 и 250 нм, соответственно. Кроме того, в процессе деформации в сплаве выделилась

мартенситная α'' фаза пластинчатой морфологии с шириной пластин 250 и 120 нм после трех и шести проходов, соответственно. Формирование УМЗ структуры привело к повышению прочности сплава с 365 до 692 МПа после трех проходов, до 711 МПа после шести, но при этом пластичность снизилась с 32 до 18 и 19%, соответственно. Повышение уровня пластичности при увеличении степени деформации связано с уменьшением объемной доли мартенсита и увеличением доли большеугловых границ.

Таким образом, управление морфологией и размерами β -зерен и выделений вторых фаз в β -сплавах за счет ИПД-обработки весьма важно для повышения их механических свойств, поскольку можно предположить, что однородное выделение равноосных частиц позволит увеличить не только прочность, но и пластичность этих материалов.

Кроме того, наноструктурирование β -титановых сплавов способствует снижению их модуля упругости. Например, в работе [63] было показано, что в условиях воздействия высоких давлений, в частности, при интенсивной пластической деформации (ИПД) в сплаве TNTZ происходит превращение $\beta \rightarrow \omega$ при комнатной температуре, а при формировании зерен размером менее 100 нм – обратное превращение $\omega \rightarrow \beta$ (Рисунок 1.23).

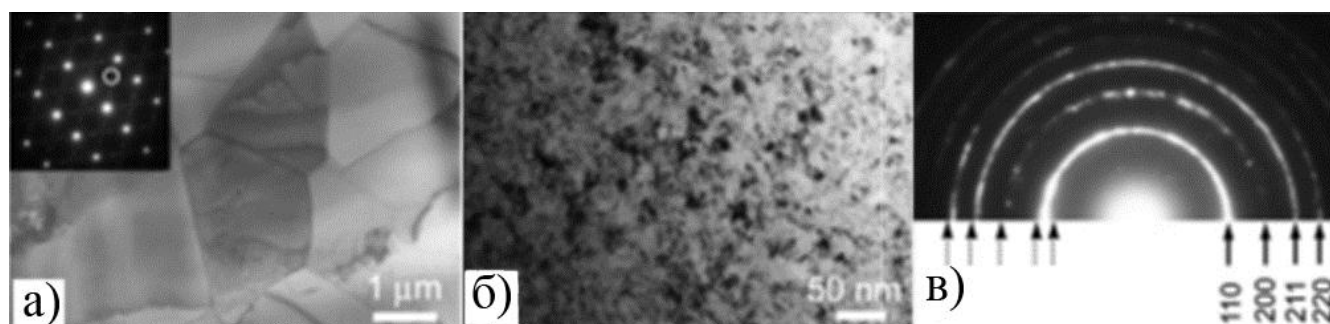


Рисунок 1.23 - ПЭМ изображения сплава TNTZ :а) микроструктура сплава в закаленном состоянии, выделенный рефлекс на дифрактограмме свидетельствует о присутствии в сплаве ω -фазы; б) микроструктура сплава после 10 оборотов ИПДК при комнатной температуре; в) дифрактограмма сплава TNTZ в наноструктурном состоянии, тонкие стрелки показывающие положения рефлексов ω -фазы, подтверждают ее отсутствие [64]

При этом в данном сплаве удалось увеличить прочность с сохранением низкого модуля Юнга за счет формирования наноструктуры с минимальным содержанием ω -фазы методом ИПД кручением (Рисунок 1.23) [64]. Авторы связывали данный феномен также с увеличением протяженности неравновесных границ зерен из-за уменьшения размера зерен в наноструктурном материале, так как известно, что вблизи неравновесных границ зерен с внесенными дислокациями, формирующимися во время ИПД, материал имеет более низкие значения модуля упругости по сравнению с объемом кристалла [148,149].

1.4 Постановка задач исследования

Из литературного обзора следует, что имплантаты для длительного применения должны обладать хорошей биосовместимостью, высокой усталостной прочностью и низким модулем упругости. Наиболее предпочтительным материалом, удовлетворяющим этим требованиям, являются псевдо- β -титановые сплавы с изменяемым модулем упругости, к которым относится сплав Ti-15Mo, имеющий низкие модуль упругости (80 ГПа) и прочность (800 МПа) в β -состоянии. В литературе показано, что повышение прочности псевдо- β -титановых сплавов традиционными методами ТМО неизбежно ведет к повышению модуля упругости и снижению пластичности. Таким образом, повышение прочности β -титановых сплавов с сохранением запаса пластичности и низкого модуля упругости является актуальной проблемой в современной медицине при создании сложнонагруженных имплантатов для длительного и постоянного применения в качестве искусственных суставов. Одним из путей решения этой проблемы является формирование в сплаве УМЗ и наноструктуры методами ИПД. Данный подход успешно применен к технически чистому титану и (α + β)-сплаву Ti-6Al-4V ELI, что позволило существенно повысить прочность и предел выносливости данных материалов. Однако модуль упругости CP Ti и Ti-6Al-4V ELI не зависит от микроструктуры и фазового состава и находится в диапазоне 110-125 ГПа. В

псевдо- β -титановых сплавах с изменяемым модулем упругости оптимизация структурно-фазовых параметров и морфологии вторичных фаз при термомеханической обработке, включающей ИПД, позволит создать биомедицинские материалы нового поколения, обладающие комплексом высоких механических свойств в сочетании с относительно низким модулем упругости. Данный подход был продемонстрирован на примере сплавов системы Ti-Nb-Ta-Zr, полученных интенсивной пластической деформацией кручением (ИПДК), которая позволяет получать очень маленькие образцы в виде тонких дисков диаметром не более 20 мм. В данной работе впервые будет получена УМЗ структура в объемных заготовках сплава Ti-15Mo методом равноканального углового прессования (РКУП), что позволит изучить усталостные характеристики УМЗ сплава Ti-15Mo, их взаимосвязь с модулем упругости, структурными параметрами и фазовым составом.

В связи с этим, целью настоящей работы являлось установление закономерностей структурообразования и фазовых превращений в псевдо- β сплаве Ti-15Mo при интенсивной пластической деформации и повышение его прочности и сопротивления усталости с сохранением низкого модуля упругости за счет формирования УМЗ структуры.

Для достижения поставленной цели решали следующие задачи:

1. Изучить особенности измельчения зерен и фазовых превращений в сплаве Ti-15Mo, подвергнутом обработке методом интенсивной пластической деформации кручением (ИПДК), и определить их влияние на микротвердость и модуль упругости.
2. Установить особенности развития фазовых превращений при старении сплава Ti-15Mo, подвергнутого ИПДК.
3. Исследовать микроструктуру и механические свойства, включая модуль упругости, сплава Ti-15Mo после равноканального углового прессования (РКУП).
4. Изучить усталостное поведение, характер разрушения УМЗ сплава Ti-15Mo при симметричной циклической нагрузке в условиях растяжения-сжатия и оценить влияние УМЗ структуры на модуль упругости сплава.

Глава 2. Материал и методы исследования

2.1. Материал исследования

В качестве материала исследования использовали горячекатанные прутки диаметром $\varnothing 15$ мм из β -титанового сплава Ti-15Mo, произведенного компанией Dynamet Carpenter, США. Химический состав сплава представлен в таблице 2.1.

Таблица 2.1 Химический состав сплава Ti-15Mo

Состав, % масс	Ti	Mo	O	Fe	C	N
Ti- 15Mo	основа	15,2	0,16	0,02	0,008	0,010

Молибденовый эквивалент сплава рассчитывали по формуле (2.1):

$$[Mo]_{\text{экв}}, \% \text{масс} = [Mo] + 2,9[Fe], \quad (2.1)$$

$$[Mo]_{\text{экв}} \approx 15,3 \%$$

Объектом исследования являлись исходные прутки в двухфазном ($\alpha+\beta$) состоянии. В соответствии с данными компании Dynamet Carpenter, прутки с ($\alpha+\beta$)-структурой были получены прокаткой в двухфазной области с последующим медленным охлаждением с температуры 788-982 °C.

Микроструктура сплава Ti-15Mo в исходном двухфазном состоянии представлена на рисунке 2.1. На РЭМ изображениях наблюдаются частицы первичной α -фазы шириной 520 ± 70 нм, объемная доля которой составляет 23 %. Из-за отсутствия четких линий травления границ β -зерен, точно определить их размер невозможно. Учитывая, что преимущественными местами выделения α -частиц являются границы β -зерен, был оценен их средний размер, который составил 2.0 ± 0.5 мкм. В продольном сечении обнаружена ориентация частиц α -фазы в направлении деформации. Такая металлографическая текстура связана с методом получения исходных заготовок.

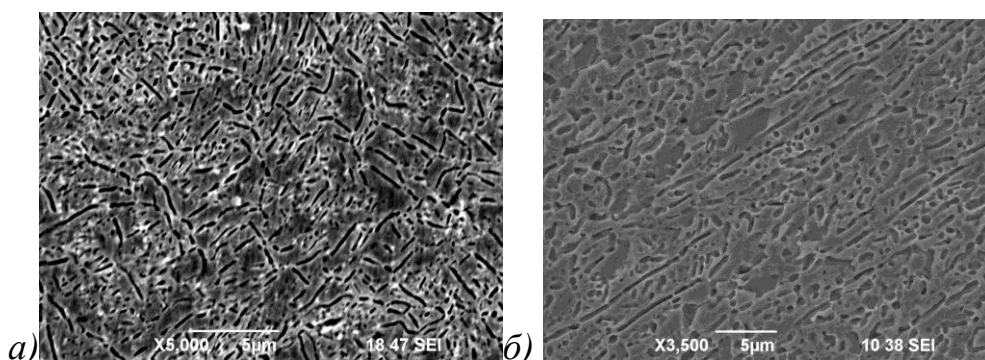


Рисунок 2.1 – Микроструктура сплава Ti-15Mo в исходном ($\alpha+\beta$)-состоянии; а) поперечное сечение; б) продольное сечение. РЭМ.

2.2 Методы интенсивной пластической деформации для формирования УМЗ структуры в сплаве Ti-15Mo

2.2.1 Интенсивная пластическая деформация кручением

Для формирования наноструктуры в сплаве Ti-15Mo применяли метод ИПДК (Рисунок 2.2, а). Для этого из прутков диаметром 15 мм вырезали диски толщиной 3,5 мм, которые подвергали осадке до толщины 2 мм, при этом диаметр осажденных заготовок составлял 20 мм. Далее для создания однофазной β -структуры образцы подвергали закалке в воду с 810 °С при времени выдержки 30 мин. Оксидный слой, образовавшийся при термообработке, снимали с помощью механического шлифования. Деформацию образцов проводили на гидравлическом прессе с максимальным давлением 6 ГПа в бойках с канавкой глубиной 1 мм, диаметром 20 мм. Деформацию проводили при комнатной температуре. Выполняли 1, 5, 10 оборотов, степень деформации в областях, отвечающих середине радиуса дисков, составляла 20, 100 и 200, соответственно. Для сравнения с другими методами ИПД эквивалентную степень деформации рассчитывали с помощью выражения по Мизесу (2.2) [63]:

$$\varepsilon = \frac{2\pi Nr}{\sqrt{3}h}, \quad (2.2)$$

Где N -число оборотов,

r - расстояние от центра образца,

h - толщина диска.

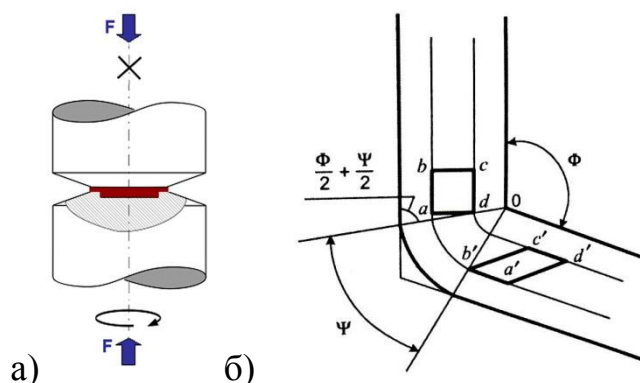


Рисунок 2.2 - Принципиальная схема методов ИПД: а) ИПДК; б) РКУП.

2.2.2 Равноканальное угловое прессование

Для формирования УМЗ структуры в сплаве Ti-15Mo использовали метод РКУП. Прутковые заготовки с однофазной β -структурой диаметром 15 мм и длиной 80 мм подвергали прессованию в специальной штамповой оснастке с пересекающимися под углом $\varphi=135^\circ$ равно-размерными каналами (Рисунок 2.3,б). Прессование проводили по маршруту Вс (перед каждым последующим проходом, заготовка поворачивалась на 90° по часовой стрелке) при температуре 250°C , выполнялось 4 прохода, что соответствовало степени деформации 2,2. Величина деформации за каждый проход ε_n была рассчитана согласно следующему выражению (2.3) [150]:

$$\varepsilon_n = \frac{2}{\sqrt{3}} \operatorname{ctg}\left(\frac{\varphi}{2}\right), \quad (2.3)$$

2.3 Микроструктурные исследования

Микроструктурные исследования образцов из сплава Ti-15Mo проводили методами оптической (ОМ), растровой (РЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Образцы вырезали методом электроэрозионной обработки с помощью электроискрового проволочно-вырезного станка «АРТА-120» в продольном и поперечных сечениях заготовок.

Вырезанные плоскопараллельные образцы для исследований с помощью ОМ и РЭМ подвергали шлифовке на абразивной бумаге с переходом от крупной зернистости к мелкой (от P100 до P4000) на установках «Metasineх» и LaboPol. При этом каждый переход сопровождался сменой направления шлифовки на 90°. Далее поверхность образцов полировали на сукне MDchem с использованием водной суспензии OP-S на основе диоксида кремния. Травление образцов проводили в смеси плавиковой и азотной кислот (4 % HF+20 % HNO₃) на основе глицерина или воды.

Для ПЭМ исследований микроструктуры вырезали тонкие диски диаметром 3 мм и толщиной 300 мкм. Далее с помощью шлифовки на абразивной бумаге с зернистостью P1000 толщину заготовок уменьшали до 100 мкм. Фольги изготавливали методом двусторонней струйной полировки на установке TenuPol 5. При этом использовали электролит для титана (5 % хлорной кислоты, 35 % бутанола и 60 % метанола), полировку проводили в интервале температур -30... -25 °С, при напряжении 20-25 В.

Металлографический анализ микроструктуры образцов после травления из сплава Ti-15Mo проводили с помощью оптического микроскопа «OLYMPUS GX51» с возможностью увеличения до 1000 раз, а также с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6390 в режимах вторичных и отраженных электронов. Исследования тонкой структуры проводили на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM 2100 при ускоряющем напряжении в 200 кВ. Использовали стандартные методики получения светлопольного и темнопольного изображений, а также картин микродифракции. Для идентификации рефлексов на картинах микродифракции использовали формулу (2.4):

$$d_{hkl}=\lambda L/R, \quad (2.4)$$

где d_{hkl} – межплоскостное расстояние,

λ - длина волны электрона ($\lambda=0,00251$ нм для ускоряющего напряжения 200 кВ),

L -дифракционная длина прибора (расстояние между образцом и фотопластинкой),

R -расстояние от точечного рефлекса до центра на электронограмме.

Средний размер зерен/субзерен определяли по темнопольным изображениям методом измерения длин хорд [151]. Для изучения поверхности рельефа разрушенных в ходе усталостных испытаний образцов применяли растровый электронный микроскоп JSM-6390.

2.4 Рентгеноструктурный анализ

Для рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа электроискровым методом вырезались образцы толщиной не более 1,5 мм, которые затем подвергали последовательной шлифовке и полировке с помощью абразивной бумаги и суспензии на основе диоксида кремния до зеркальной поверхности. Съёмку проводили на дифрактометре RigaKu Ultima IV с использованием медного $\text{Cu K}\alpha$ -излучения (40 кВ, 30 мА, размер щели составлял 2×10 мм). Для расчетов использовалась длина волны $\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 1.54060 \text{ \AA}$. Общий вид рентгенограмм снимался с шагом сканирования $0,02^\circ$ и временем экспозиции в каждой точке, равным 3 секундам. Анализ полученных рентгенограмм проводился с помощью программного обеспечения MAUD по методу Ритвельда с выполнением процедуры минимизации отклонения между экспериментальной и рассчитанной рентгенограммами [152]. Плотность дислокаций рассчитывалась путем обработки данных рентгеноструктурного анализа в программном обеспечении MatLab.

2.5 Дифференциальная сканирующая калориметрия

Дифференциальная сканирующая калориметрия – универсальный, надежный и наиболее востребованный метод термического анализа. Приборы NETZSCH ДСК работают по принципу теплового потока и имеют трёхмерную симметричную конструкцию с однородным нагревом. Различные реакции протекают с поглощением или выделением теплоты, с чем связаны соответствующие эндо- и экзопики на кривой ДСК. Для определения

температуры полиморфного превращения ДСК анализ проводили на установке Netzsch Geraetebau STA 409 PC/4/H. Использовался метод обратной калориметрии. Нагрев проводили в интервале температур 30-1200°C с постоянной скоростью нагрева 10 К/мин в среде аргона. Для юстировки прибора был проведен тест на эталонном материале, который показал, что ошибка прибора составляет ± 7 °С.

Образцы для испытания были вырезаны электроискровым методом в виде цилиндров диаметром 4 мм и высотой 2 мм. Далее они подвергались шлифовке и полировке на алмазных пастах.

2.6 Механические испытания

2.6.1 Измерение микротвердости

Для измерения микротвердости вырезались плоские образцы, поверхность которых подвергалась механической шлифовке и полировке. Микротвердость по Виккерсу образцов определяли на приборе Buehler «Omnimet-5101» при нагрузке 3 Н и длительностью выдержки 10 секунд. Расчет микротвердости производился с помощью программного обеспечения «Omnimet Imaging System».

2.6.2 Испытания на статическое растяжение

Для оценки механических свойств проводились испытания на одноосное растяжение по ГОСТ 1497-84 при комнатной температуре на машине Instron 1114 [153]. Скорость перемещения траверсы составляла 1 мм/мин. Точность измерения усилия 1 %. Цилиндрические образцы для испытаний с диаметром рабочей части 3 мм были вырезаны из центральной части прутка в продольном направлении. Схема образцов представлена на рисунке 2.3. Для оценки среднего значения испытывали не менее 3 образцов для каждого состояния.

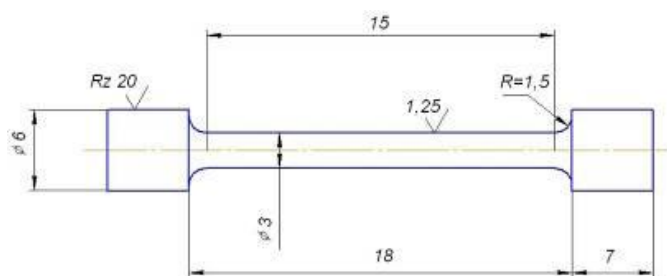


Рисунок 2.3 - Чертеж образцов для механических испытаний при растяжении

2.6.3 Усталостные испытания

Усталостные испытания на растяжение-сжатие проводились на машине Instron 8801 при комнатной температуре в условиях симметричного цикла нагружения $R = -1$ с частотой $f = 30$ Гц и базой 10^7 циклов, согласно международному стандарту для циклических испытаний ASTM E466, который широко применяют для металлических материалов медицинского назначения. Использовались гладкие образцы круглого сечения и диаметром рабочей части 3 мм, схема образцов приведена на рисунке 2.4.

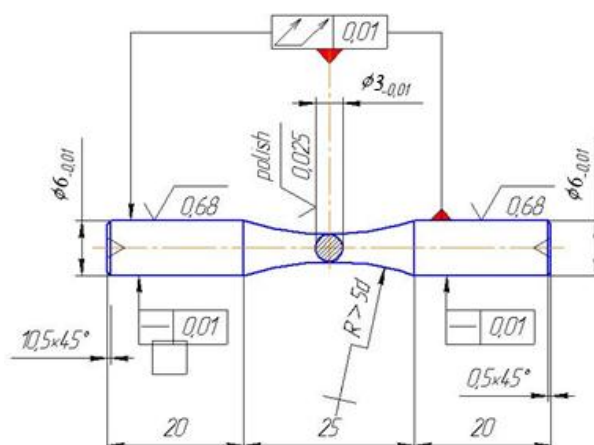


Рисунок 2.4- Чертеж образцов для испытаний усталостных свойств в условиях растяжения-сжатия

2.7 Измерение модуля упругости

Модуль упругости сплава определялся методом наноиндентирования с помощью установки Универсальный-микро-трибометр CETRN с нагрузкой

100 мН, временем нагружения/разгружения 15 сек. Методика наноиндентирования соответствовала стандарту ISO 14577. В среднем было сделано 200 отпечатков в области, соответствующей середине радиусов образцов (Рисунок 2.5). Стандартное отклонение измерения модуля упругости не превышало 5 ГПа.

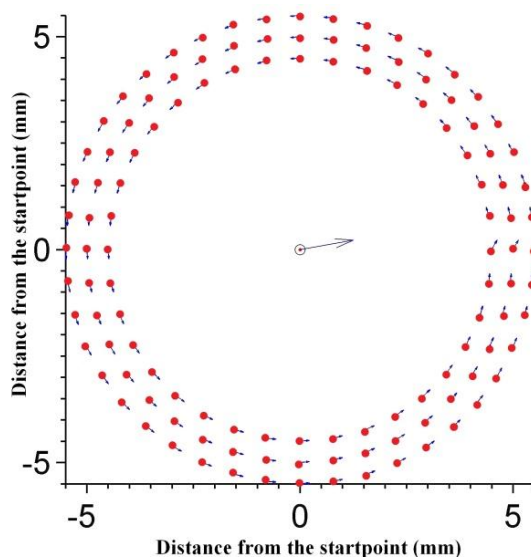


Рисунок 2.5 - Схема наноиндентирования образцов после ИПДК

Глава 3 Влияние формирования наноструктуры на фазовые превращения и механические свойства сплава Ti-15Mo

В данном разделе представлены результаты экспериментального изучения микроструктуры и фазовых превращений в крупнозернистом (КЗ) сплаве Ti-15Mo после обработки на β -твердый раствор и последующего старения. Рассмотрены механизмы $\beta \rightarrow \omega$ и $\beta \rightarrow \alpha$ превращений, форма, размеры и объемная доля выделяющихся из β -матрицы вторичных ω - и α -фаз. Исследовано влияние ИПДК на особенности фазовых превращений и формирование в сплаве наноструктурного состояния (НС).

3.1 Структурно-фазовые превращения и механические свойства КЗ сплава Ti-15Mo

Для определения температурного диапазона фазовых превращений сплава Ti-15Mo был проведен ДСК анализ закаленного с 850 °C образца, результаты которого представлены на рисунке 3.1

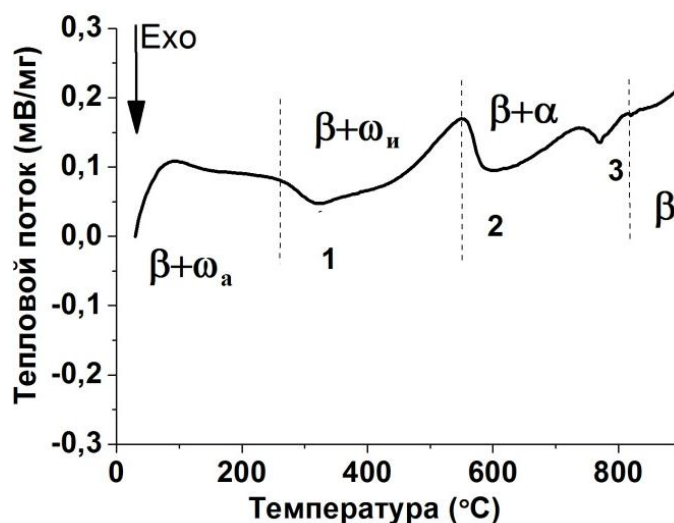


Рисунок 3.1- ДСК кривая сплава Ti-15Mo

На кривой ДСК закаленного сплава Ti-15Mo фиксируется два экзотермических пика. Первый пик, имеющий начало при 265 °С с экстремумом при температуре 300 °С, предположительно, соответствует распаду пересыщенного β -твердого раствора и выделению метастабильной изотермической ω -фазы. Второй экзотермический пик с началом при температуре 500 °С и с максимумом при 600 °С, вероятно, соответствует распаду β -фазы с выделением стабильной α -фазы. Обратное полиморфное $\alpha \rightarrow \beta$ превращение характеризуется эндотермическим пиком в диапазоне 790-800 °С. Выше этих температур сплав находится в однофазном β -состоянии. Данные предположения будут подтверждены в разделе 3.2 с помощью рентгенофазового анализа и микроструктурных исследований образцов, состаренных в температурных диапазонах, которым соответствуют пики на ДСК кривой сплава. Характер полученной ДСК кривой совпадает с характером кривой сплава Ti-LCB (Ti-6,8Mo-4,5Fe-1,5Al), описанной в работе [154]. По результатам данных исследований была выбрана температура под закалку для формирования однофазной β -структуры, равная 810 °С. Время выдержки в печи составляло 30 минут, минимально достаточное время для полного нагрева заготовки диаметром 20 мм и для исключения чрезмерного роста зерна. Для исследования влияния старения на структурно-фазовые параметры и механические свойства сплава был выбран интервал температур 350...600 °С с шагом 50 °С, в котором, предположительно, происходит выделение как ω , так и α -фазы (Рисунок 3.1). Продолжительность старения составляла 2 часа.

На рисунке 3.2 представлено изображение структуры сплава Ti-15Mo после закалки с температуры 810 °С. Сплав характеризуется поликристаллической бимодальной структурой, состоящей из рекристаллизованных β -зерен со средним размером 35 ± 2 мкм и 15 ± 3 мкм (Рисунок 3.2, в). Объемная доля зерен размером больше 35 мкм составляет 55 %.

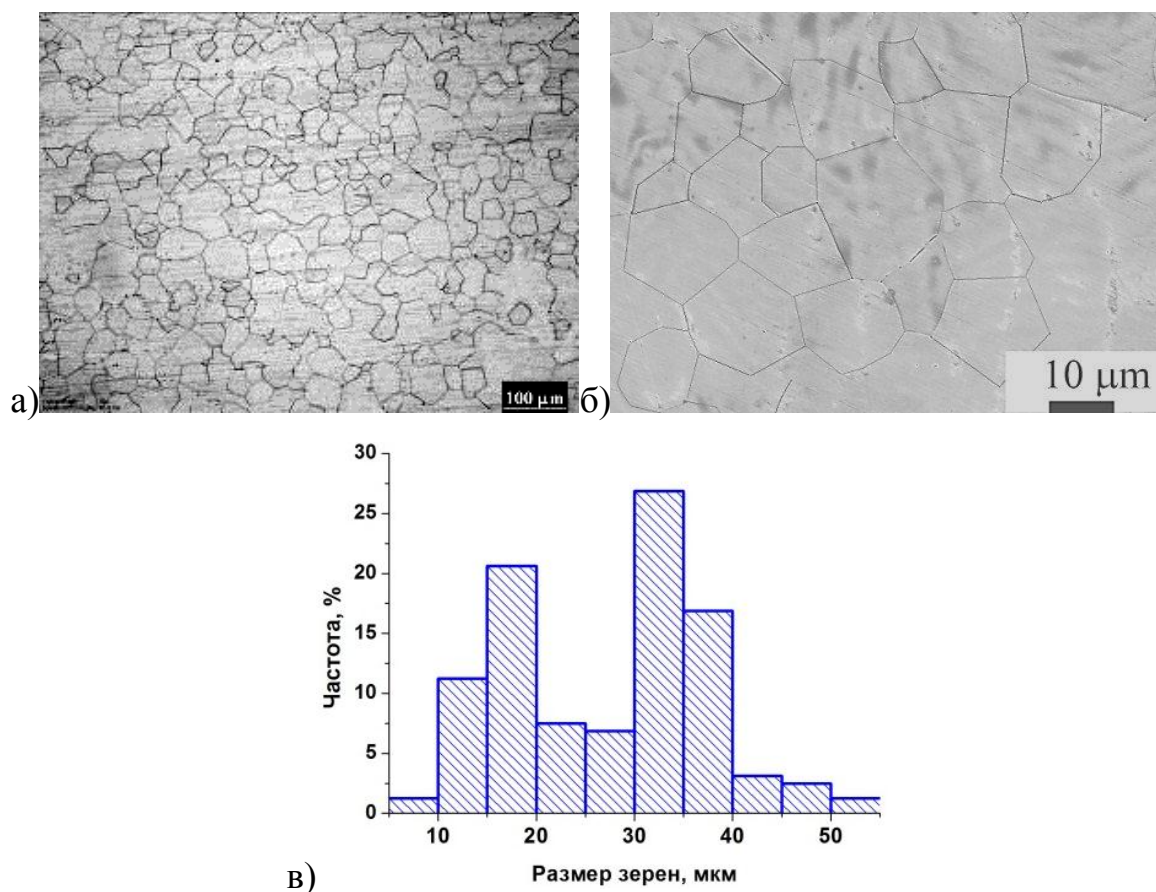


Рисунок 3.2 - Влияние закалки на микроструктуру сплава Ti-15Mo: а) изображение с оптического микроскопа; б) РЭМ изображение; в) гистограмма распределения зерен по размеру

На рисунке 3.3, а приведена картина микродифракции сплава Ti-15Mo, снятая вдоль оси $\langle 110 \rangle$ ОЦК решетки β -фазы. Кроме рефлексов β -фазы на ней четко видны вторичные рефлексы, соответствующие положению $1/3$ и $2/3$ от $\{112\}\beta$, свидетельствующие о присутствии в сплаве ω -фазы. Однако, атермическая ω -фаза, формирующаяся во время быстрой закалки сплавов с β -области, по сути своей является предвыделением изотермической ω -фазы и не имеет четких границ с матрицей, поэтому ее изображение возможно получить лишь с помощью высокоразрешающего сканирующего микроскопа с использованием Z-контраста (Рисунок 3.3, б). В связи с тем, что атермическая ω -фаза образуется в областях, обедненных легирующим элементом (Mo), т.е. в областях, обладающих меньшей атомной массой по сравнению с матрицей, изображение ее частиц (темные области на рисунке 3.3, б) отличаются по

интенсивности и контрасту от матрицы. Кроме того, на изображениях четко различается смещение атомных рядов относительно идеальной ОЦК решетки β -фазы, которое и приводит к формированию зародышей ω -фазы. Частицы имеют эллипсоидную форму, типичную для сплавов системы Ti-Mo. Размер частиц не превышает 10 нм.

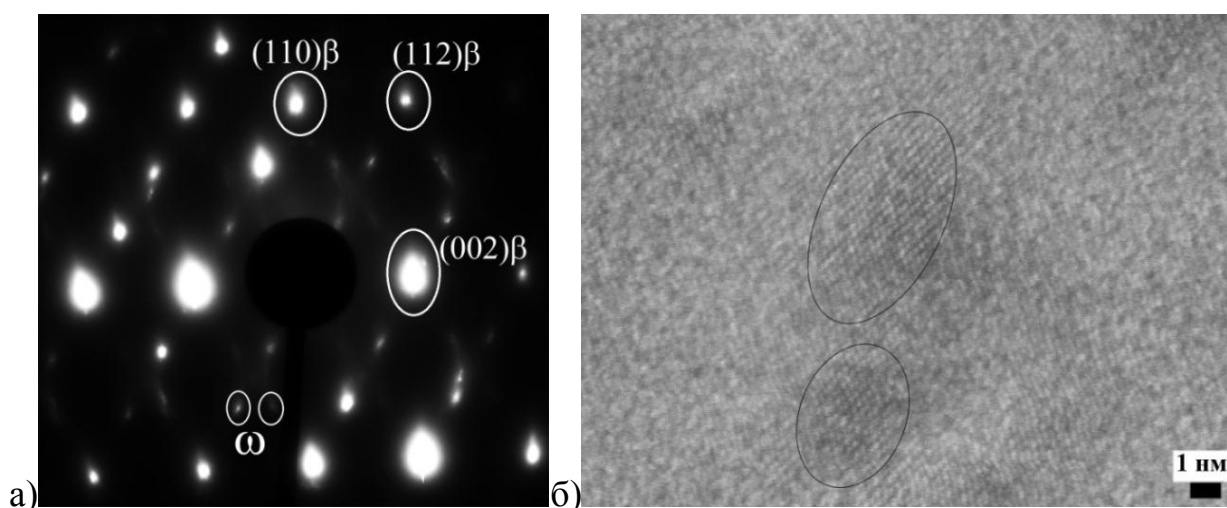


Рисунок 3.3 - а) картина микродифракции сплава Ti-15Mo после закалки в воду с 810 °С (30 мин), снятая вдоль оси $\langle 110 \rangle$ ОЦК решетки β -фазы, показывающая присутствие рефлексов, принадлежащих ω -фазе; б) изображение структуры, снятое вдоль оси $\langle 112 \rangle$ ОЦК решетки β -фазы с помощью высокоразрешающего сканирующего микроскопа; черным обведены выделения частиц атермической ω -фазы, образующиеся за счет сближения атомных плоскостей матрицы

Рентгенограммы сплава до и после ОТР изображены на рисунке 3.4. В исходном состоянии сплав содержит 23% первичной α -фазы, в то время как закаленное состояние включает 5 % атермической ω -фазы, выделение которой характерно для метастабильных β -сплавов при быстром охлаждении с однофазной β -области, и происходит по мартенситному сдвиговому механизму, являясь результатом структурной нестабильности матрицы.

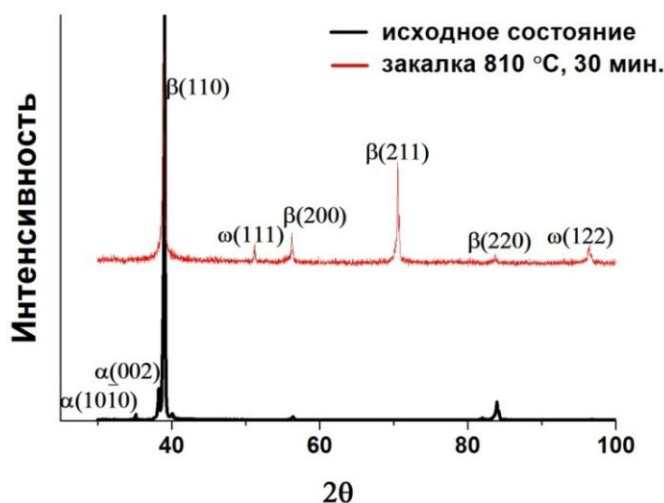


Рисунок 3.4 - Рентгенограммы сплава Ti-15Mo в исходном состоянии и после закалки с 810 °С, при времени выдержки 30 мин

Результаты механических испытаний на растяжение в исходном состоянии и после закалки приведены на графике 3.5 и в таблице 3.1. Кривая растяжения в исходном состоянии характеризуется наличием зуба текучести, что типично для сплавов, обладающих ОЦК решеткой [155]. Закалка привела к повышению пластичности сплава с 17 до 37% и к снижению предела прочности с 1020 до 790 МПа за счет роста β -зерна и полного растворения упрочняющей α -фазы, то есть за счет перехода сплава из двухфазного в однофазное состояние. При этом микротвердость и модуль упругости сплава после закалки снизились до 3200 МПа и 87 ГПа, соответственно, тогда, как в исходном состоянии они составляли 3600 МПа и 105 ГПа (Таблица 3.1), что связано с большей жесткостью α -фазы по сравнению с β -фазой, следовательно, большим вкладом в общий модуль упругости сплава.

Таблица 3.1 - Механические свойства сплава в исходном состоянии и после ОТР

Состояние	$\sigma_{\text{физ/усл}(02)}$, МПа	$\sigma_{\text{в}}$, МПа	δ , %	δ_p , %	H_v , МПа	E , ГПа
исходное	1017± 12	1020± 15	17± 1	5 ± 1	3600±50	105±5
закалка	650± 32	790± 25	37± 1	10 ± 1	3200±30	87±5

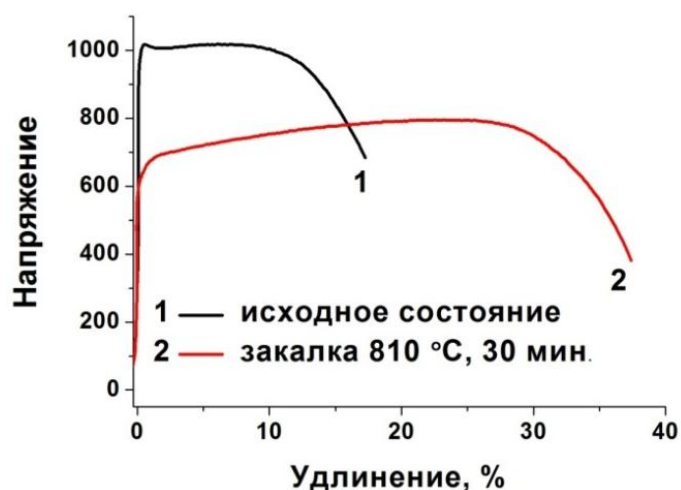


Рисунок 3.5 - Механические свойства сплава Ti-15Mo в исходном состоянии и после закалки

$\beta \rightarrow \omega$ и $\beta \rightarrow \alpha$ превращения

Для исследования влияния температуры старения на структуру, форму, размеры и распределение частиц вторых фаз использовали методы растровой и просвечивающей электронной микроскопии. На РЭМ изображениях микроструктуры образцов, состаренных при 350...500 °С, наблюдаются свободные от выделений зоны. Но частицы вторых фаз трудноразличимы, очевидно, из-за их маленького размера (Рисунок 3.6, а-г). Образование зон, свободных от выделений, вероятно, связано со стоком легирующего элемента (Mo) к границам зерен вместе с вакансиями, образовавшимися при закалке сплава. С повышением температуры старения с 350 до 450 °С увеличивается ширина этих зон (Рисунок 3.6, а-в). При температуре 500 °С диффузия легирующих элементов, вероятно, становится более однородной по всему объему зерна, и границы зон, свободных от выделений, размываются (Рисунок 3.6, г). С увеличением температуры старения до 550 и 600 °С свободные от выделений зоны исчезают, а на РЭМ изображениях обнаружены пластинчатые выделения α -частиц (Рисунок 3.6, д,е). Видно, что с повышением температуры происходит их рост и огрубление. При этом видно, что зарождение α -частиц происходит преимущественно на границах зерен.

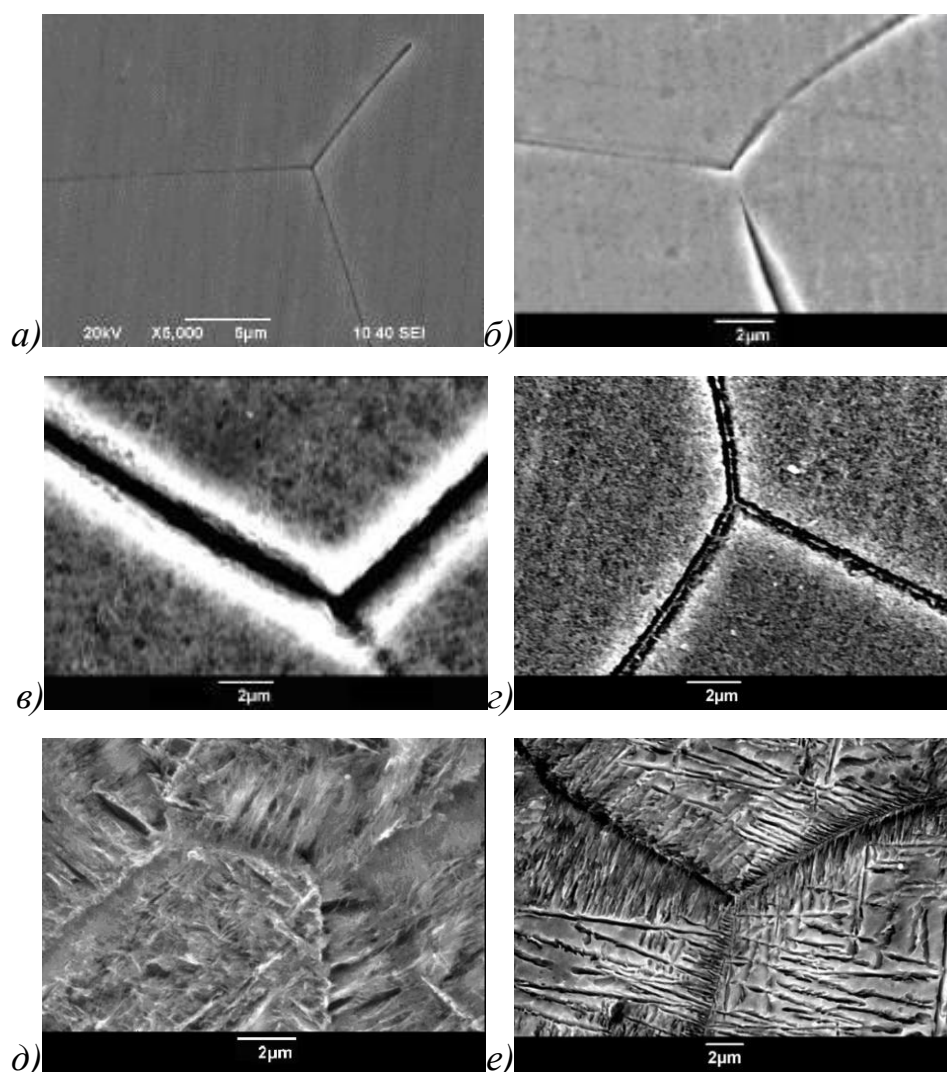


Рисунок 3.6 – Типичные РЭМ изображения микроструктуры сплава Ti-15Mo после старения в течение двух часов при температурах: а) 350 °С; б) 400 °С; в) 450 °С; г) 500 °С; д) 550 °С; е) 600 °С

Для более глубоких структурных исследований был проведен ПЭМ анализ. Типичные изображения микроструктуры сплава после старения, полученные методом ПЭМ, представлены на рисунках 3.7, 3.8. Обнаружено, что в интервале температур $T=350\dots 600$ °С выделение высокодисперсных частиц изотермической ω -фазы происходит равномерно по всему объему зерна, при этом размер частиц увеличивается с повышением температуры. При температурах старения 350, 400 °С наблюдается равноосная изотермическая ω -фаза, размер частиц которой не превышает 15 ± 4 нм, а при температурах 450 и 500 °С структура характеризуется присутствием эллипсоидных частиц ω -фазы размером 52 ± 4 и 60 ± 5 нм,

соответственно. Данная форма ω -частиц характерна для титановых сплавов с небольшим различием в атомных радиусах матрицы и легирующего элемента (Nb, Mo) [81].

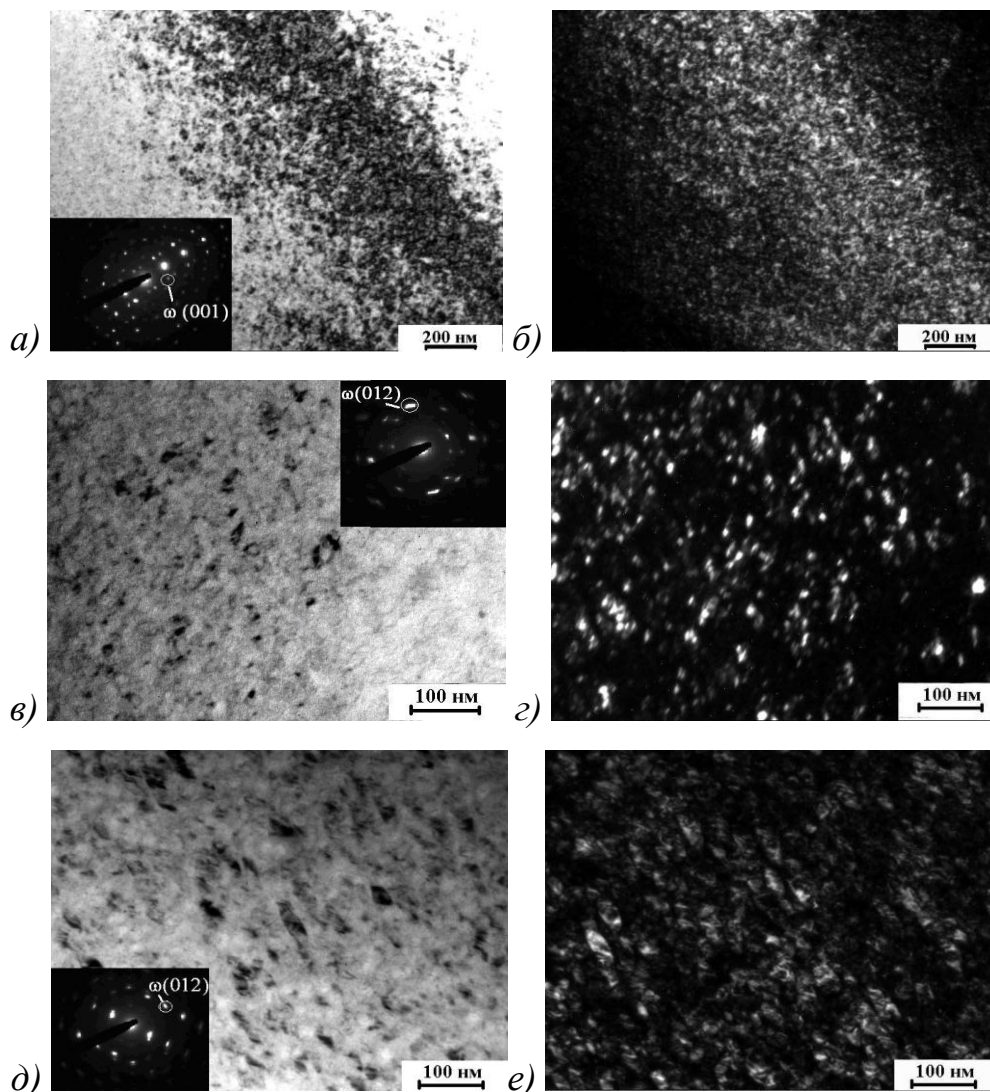


Рисунок 3.7 – Типичные ПЭМ изображения микроструктуры сплава Ti-15Mo после ОТР и последующего старения в течение двух часов при: а,б) 350 °С; в,з) 400 °С; д,е) 450 °С. а,в,д) светлопольные изображения; б,з,е) темнопольные изображения, снятые с рефлексов: б) $(001)\omega$ -фазы; з) $(012)\omega$ -фазы; е) $(012)\omega$ -фазы

На электронограммах, снятых с микроструктуры после старения при 500 °С, обнаружены рефлексы, принадлежащие ω - и α -фазам (Рисунок 3.8, а), одновременное присутствие этих фаз так же было продемонстрировано в работах

[79,80]. Установлено, что старение при 550 °С ведет к выделению как в теле зерна, так и по его границам тонкой пластинчатой α -фазы (Рисунок 3.8, в, г). Повышение температуры старения до 600 °С вызывает рост толщины α -пластин с 30...70 до 150...200 нм и увеличение их длины с 3-5 мкм до 7-12 мкм (Рисунок 3.8, д, е).

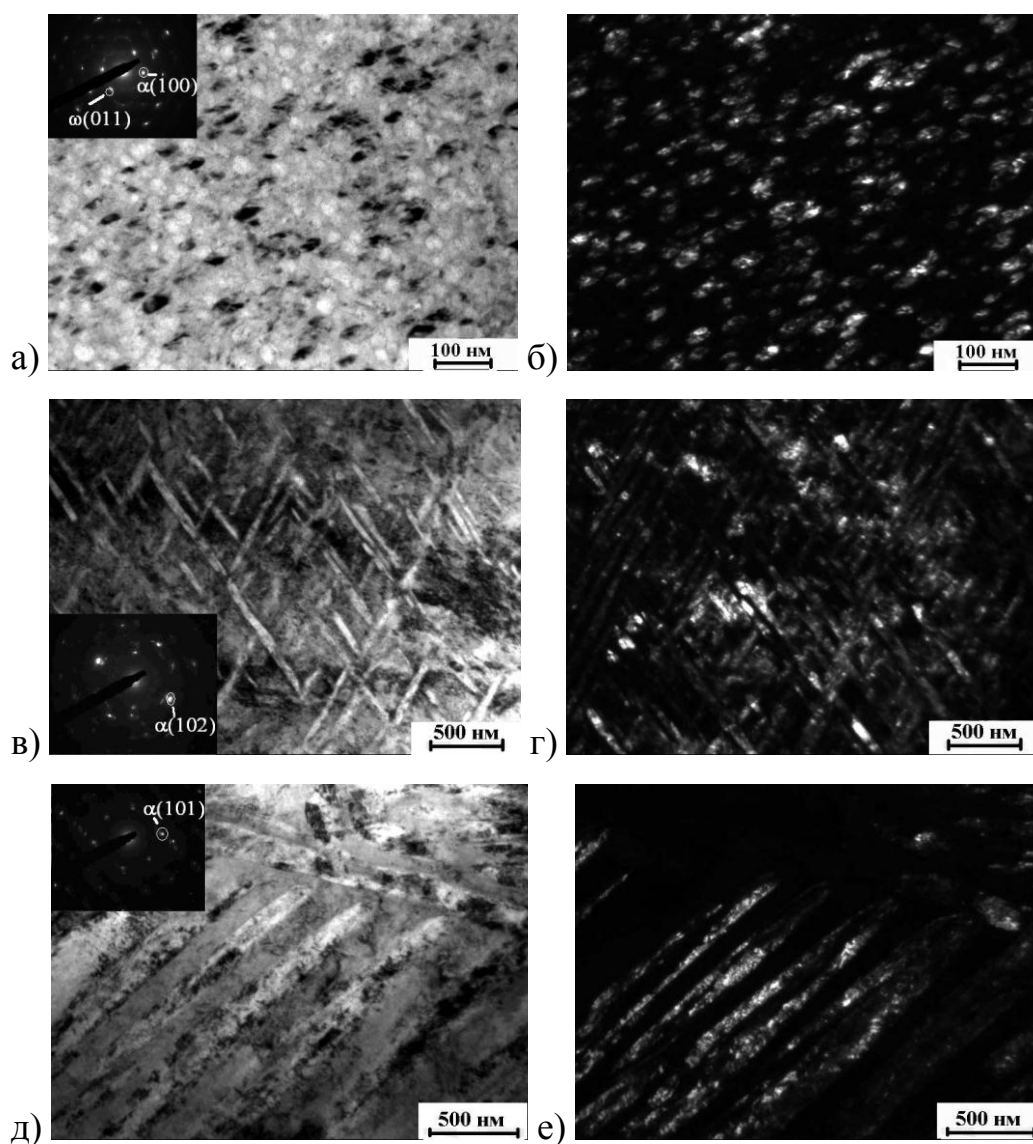


Рисунок 3.8 – Типичные ПЭМ изображения микроструктуры сплава Ti-15Mo после ОТП и последующего старения в течение двух часов при: а,б) 500 °С; в,г) 550 °С; д,е) 600 °С. а,в,д) светлопольные изображения; б,г,е) темнопольные изображения, снятые с рефлексов: б) $(011)\omega$ -фазы; г) $(102)\alpha$ -фазы; е) $(101)\alpha$ -фазы

С целью количественного исследования фазовых превращений был проведен рентгенофазовый анализ (РФА), результаты которого представлены на рисунке 3.10. Данную фазовую диаграмму строили по результатам РФА образцов, состаренных в диапазоне температур 350...600 °С с шагом 50 °С. Реперные точки соединяли плавной линией путем аппроксимации. Видно, что с повышением температуры старения до 400 °С идет увеличение объемной доли ω -фазы до $18,5 \pm 3$ %, далее происходит ее постепенное растворение. При температуре 550 °С одновременно сосуществуют все три фазы (ω - $9,7 \pm 2$ %, α - 10 ± 1 %, β - $80,3 \pm 3$ %). ω -фаза полностью растворяется при температуре старения 550 °С. При 600 °С увеличивается объемная доля α -фазы и достигает $37,5 \pm 1$ %. Полученные данные хорошо объясняют результаты ДСК анализа (Рисунок 3.1).

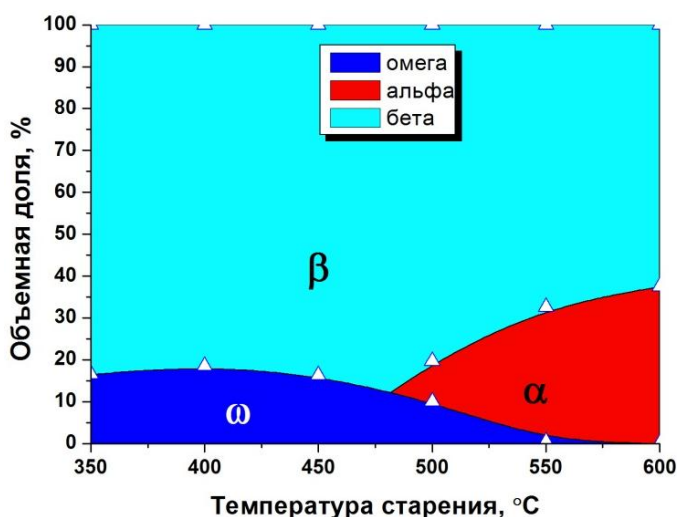


Рисунок 3.9 - Зависимость фазового состава сплава Ti-15Mo от температуры старения

Для исследования влияния структурно-фазового состава КЗ сплава на его механические свойства проводили испытания на растяжение образцов, состаренных в течение двух часов в интервале критических температур, определенных методом ДСК: 350...600 °С (Рисунок 3.10). При температурах старения 350-450 °С образцы обладали высокой прочностью (выше 1500 МПа), но при этом характеризовались нулевой пластичностью, то есть разрушились хрупко

в области упругой деформации, что, вероятно, связано с высокой объемной долей дисперсной ω -фазы (Рисунок 3.9) и образованием зон, свободных от выделений (Рисунок 3.6, а-в), приводящих к локализации деформации и к охрупчиванию сплава. При повышении температуры старения наблюдалось увеличение уровня пластичности сплава (Рисунок 3.10), что, предположительно, вызвано размытием зон, свободных от выделений, и постепенным растворением ω -фазы и выделением более «мягкой» α -фазы (Рисунок 3.6, г-е). При этом благодаря выделению упрочняющей α -фазы образцы характеризовались более высокой прочностью по сравнению с закаленным состоянием.

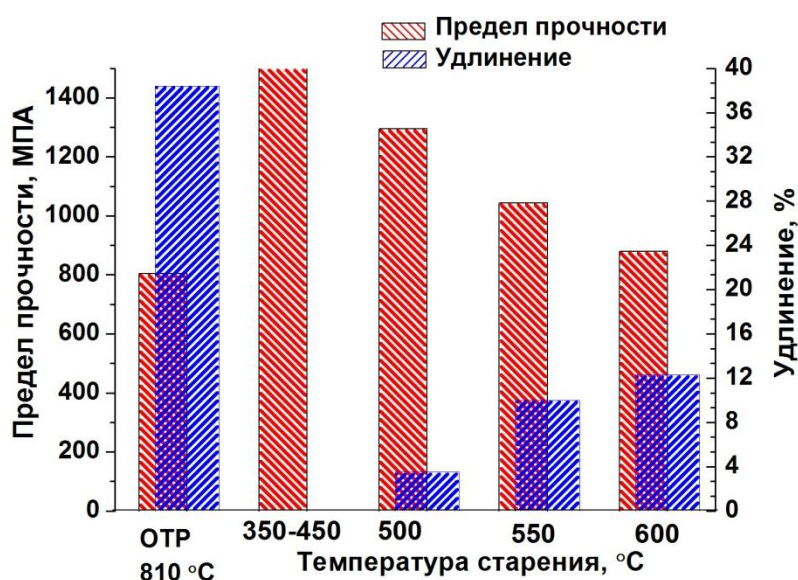


Рисунок 3.10- Влияние температуры старения (350 – 600 °C) в течение двух часов на механические свойства закаленного сплава Ti-15Mo

3.2 Формирование наноструктуры в сплаве Ti-15Mo

Формирование наноструктуры проводили с помощью ИПДК при комнатной температуре сплава Ti-15Mo в закаленном однофазном β -состоянии, в котором он имеет самый низкий модуль упругости.

На рисунке 3.11 представлены типичные ПЭМ изображения микроstructures, полученные с участков, соответствующих середине радиуса образцов из сплава Ti-15Mo после 1, 5, 10 оборотов ИПДК. Сложный неоднородный контраст светлопольных изображений свидетельствует о высокой плотности кристаллических дефектов. По темнопольным изображениям видно, что зерна сильно деформированы. Средний размер зерен/субзерен составил 180 ± 15 , 130 ± 10 и 80 ± 10 нм, соответственно.

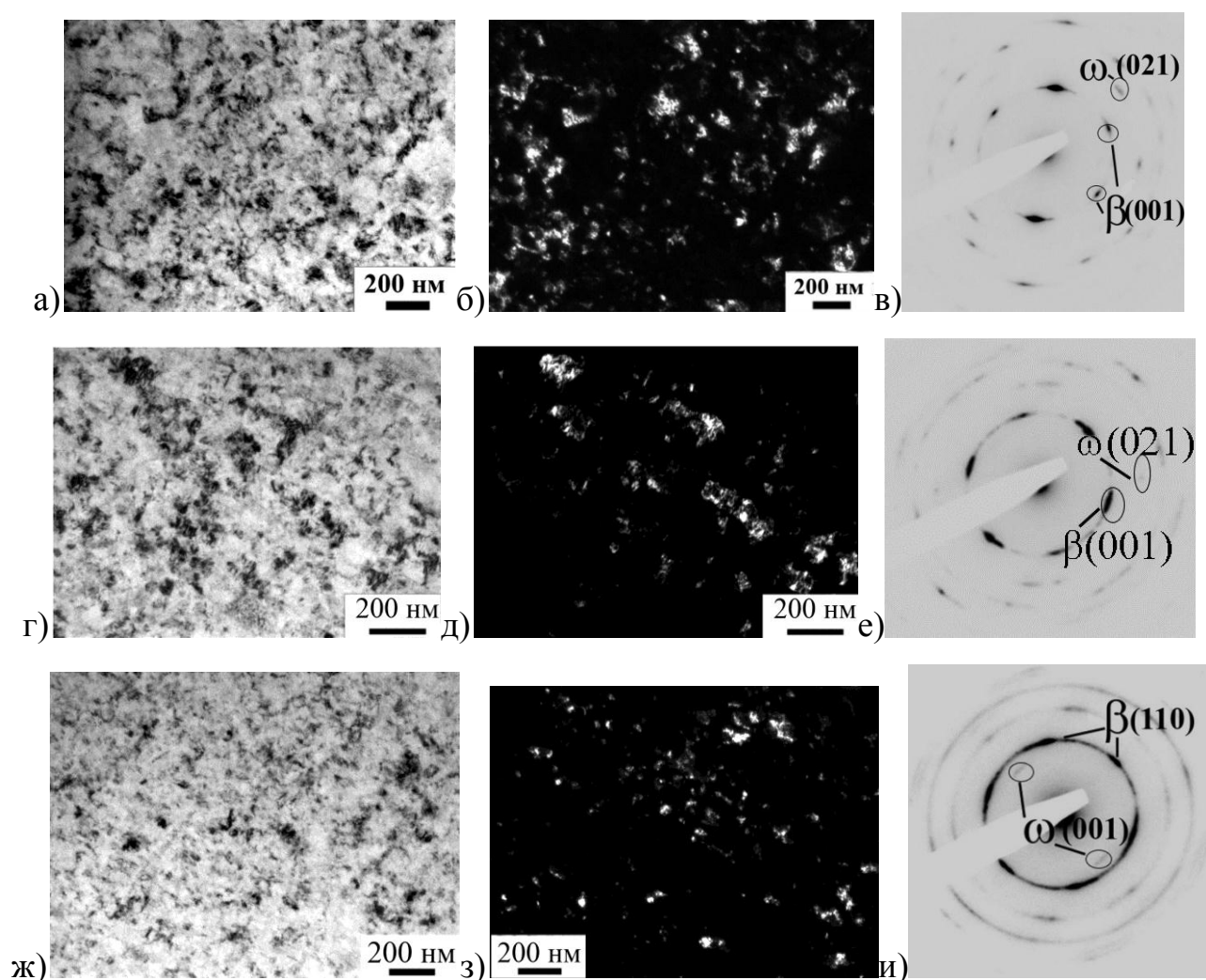


Рисунок 3.11 – Типичные ПЭМ изображения микроstructures сплава Ti-15Mo, подвергнутого: а-в) одному; г-е) пяти; ж-и) десяти оборотам ИПДК. а, г, ж) светлопольные изображения; б, д, з) темнопольные изображения, снятые с рефлексов: б) (001)β-фазы; д) (001)β-фазы; з) (110)β-фазы; в, е, и) картины микродифракции

Дифрактограмма после одного оборота, снятая с площади $4,8 \text{ мкм}^2$, характеризуется точечными рефлексами, располагающимися по окружности (Рисунок 3.11, в), что свидетельствует о преимущественно малоугловых разориентировках границ зерен. С увеличением степени деформации дифрактограммы, снятые с той же площади, становятся кольцевыми, что говорит о высокоугловых разориентировках границ зерен в сильно деформированной структуре (Рисунок 3.11, е,и). Азимутальное размытие рефлексов свидетельствует о высоких внутренних напряжениях. На дифрактограммах после одного и пяти оборотов присутствуют четкие рефлексы, принадлежащие ω -фазе, после 10 оборотов интенсивность рефлексов снижается. Из-за высокой плотности дефектов и сильно деформированной структуры получить ПЭМ изображения ω -частиц было практически невозможно.

На рисунке 3.12 приведен график распределения микротвердости сплава в закаленном состоянии и после ИПДК с различной степенью деформации. Видно, что деформация приводит к существенному повышению значений микротвердости.

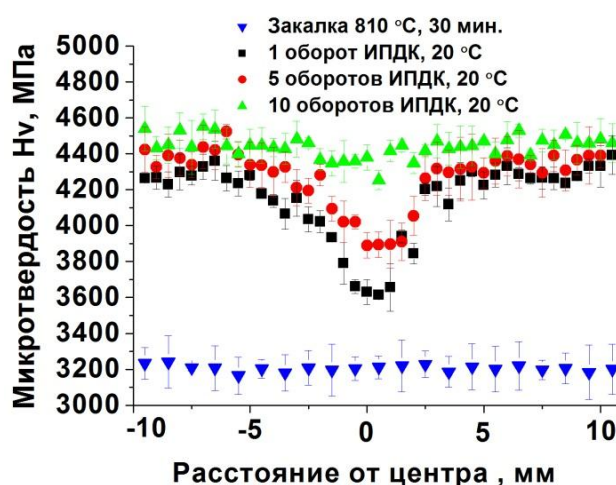


Рисунок 3.12 – Распределение микротвердости сплава Ti-15Mo после закалки и после ИПДК с различной степенью деформации

При этом после 1 и 5 оборотов в области, соответствующей центру образца, наблюдается снижение микротвердости, типичное для образцов, полученных

данным методом ИПД [156]. После 10 оборотов результаты измерений практически одинаковы по всему образцу, что свидетельствует о формировании однородной наноструктуры.

На рисунке 3.13 приведены рентгенограммы сплава Ti-15Mo после обработки на β -твердый раствор (закалка с 810°C) и после ИПДК. Уширение пиков после деформации свидетельствует о наличии внутренних остаточных напряжений в сплаве. Из рентгеноструктурного анализа образцов видно, что с увеличением степени деформации сплава происходит повышение значений среднеквадратичного микроискажения, плотности дислокаций и постепенное уменьшение размеров областей когерентного рассеивания (Таблица 3.2). При этом при увеличении степени деформации по Мизесу со 100 до 200 (5 и 10 оборотов, соответственно) изменения этих параметров становятся незначительными, что, вероятно, свидетельствует об эволюции микроструктуры, связанной с трансформацией малоугловых границ в большеугловые [19].

Таблица 3.2 – Результаты рентгеноструктурного анализа образцов после ИПДК

Степень деформации по Мизесу, ϵ	ОКР, нм	$\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2} \times 10^{-4}$	$\rho \times 10^{14}, \text{м}^{-2}$
18	25 \pm 2	4	3,8
100	17 \pm 1	6,5	9,5
200	14 \pm 1	7	10,3

Также следует отметить, что на рентгенограмме закаленного сплава и после одного оборота ИПДК обнаружены пики, принадлежащие ω -фазе и β -фазе (Рисунок 3.13). В образцах после 5 и 10 оборотов ИПДК присутствуют только пики β -фазы, в то время как на ПЭМ изображениях микродифракции обнаружены рефлексы ω -фазы. Количественный рентгенофазовый анализ показал присутствие в закаленном состоянии около 5% ω -фазы. Очевидно, это атермическая ω -фаза, образующаяся по мартенситному механизму в метастабильных β -титановых

сплавах при закалке с β -области. После одного оборота ИПДК было обнаружено увеличение объемной доли ω -фазы до 10 %, что, вероятно, вызвано ее выделением, индуцированным деформацией пересыщенного твердого раствора матрицы. После пяти и десяти оборотов идентифицировать ω -фазу не удалось. Это может быть связано с несколькими причинами. Во-первых, сильное искажение кристаллической решетки, высокие внутренние напряжения и высокая плотность дефектов, вызванные большой степенью деформации, приводят к физическому уширению пиков и увеличению интегральной интенсивности фона, что затрудняет идентификацию наноразмерных частиц ω -фазы с низкой объемной долей, лежащей за пределами чувствительности рентгеновского метода фазового анализа. Во-вторых, уменьшение количества ω -фазы может свидетельствовать об обратном $\omega \rightarrow \beta$ превращении, вызванном высокой сдвиговой деформацией и уменьшением зерна до критических размеров (80 нм). Подобные результаты были получены после ИПДК в сплавах системы Ti-Nb-Ta-Zr, размер зерен которых был менее 100 нм [63,64]. Ранее $\omega \rightarrow \beta$ превращение наблюдалось при очень высоких давлениях в Zr (30 ГПа) и Hf (71 ГПа) [157].

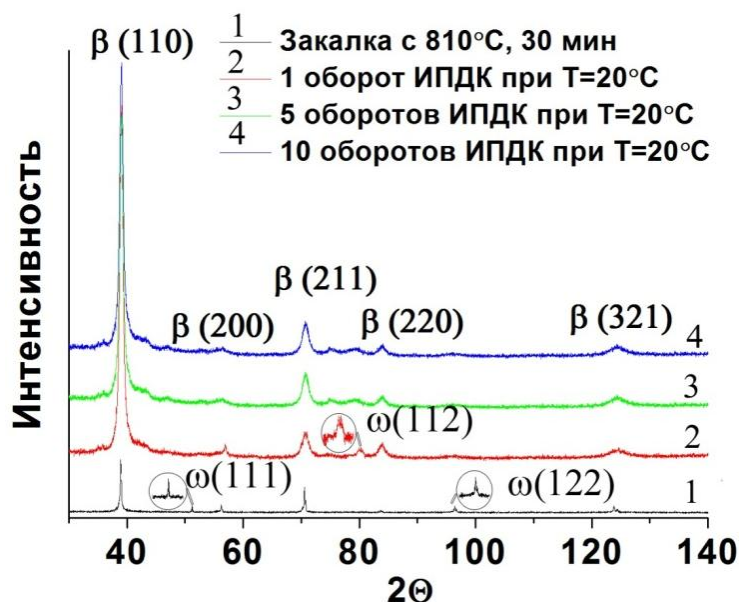


Рисунок 3.13 – Рентгенограммы сплава Ti-15Mo после закалки и после ИПДК с различным числом оборотов

3.3 Микротвердость и модуль упругости сплава Ti-15Mo в КЗ и НС состоянии

На рисунке 3.14 представлены результаты исследования влияния температуры старения на микротвердость и модуль упругости КЗ сплава. Из графика 3.14, а видно, что зависимость микротвердости от температуры старения носит гауссовский характер распределения с максимумом $H_v = 5790 \pm 40$ МПа при температуре $400\text{ }^\circ\text{C}$, которая соответствует наибольшему содержанию изотермической ω -фазы. После закалки, как и ожидалось, сплав обладает наименьшими значениями модуля упругости и микротвердости, что обусловлено ОЦК решеткой β -матрицы. Рост микротвердости с увеличением температуры до $400\text{ }^\circ\text{C}$, связан с выделением и ростом объемной доли дисперсной изотермической ω -фазы, дальнейшее повышение температуры до $500\text{ }^\circ\text{C}$ ведет к увеличению размеров частиц ω -фазы, а также к ее частичному растворению и выделению небольшого количества α -фазы, и соответственно, разупрочнению сплава. В интервале температур $550\text{-}600\text{ }^\circ\text{C}$ происходит дальнейшее выделение α -фазы, увеличение размеров ее частиц и полное растворение ω -фазы, что является причиной снижения микротвердости КЗ сплава.

Из рисунка 3.14, б видно, что выделение 18 % ω -фазы при $350\text{ }^\circ\text{C}$ привело к существенному повышению не только микротвердости, но и модуля упругости с 87 до 134 ГПа. С увеличением температуры старения до $600\text{ }^\circ\text{C}$, при которой в сплаве выделяется 38 % α -фазы, происходит снижение значений модуля упругости. Изменения модуля упругости сплава в зависимости от фазового состава хорошо согласуются с данными по измерению микротвердости. Видно, что наибольший вклад в увеличение модуля упругости сплава вносит ω -фаза, α -фаза несколько уступает ей. Полученные результаты соответствуют данным, полученным в работах [158,159], где было показано, что модули Юнга фаз, содержащихся в титановых сплавах, увеличиваются в следующем порядке $E_\beta < E_\alpha < E_\omega$.

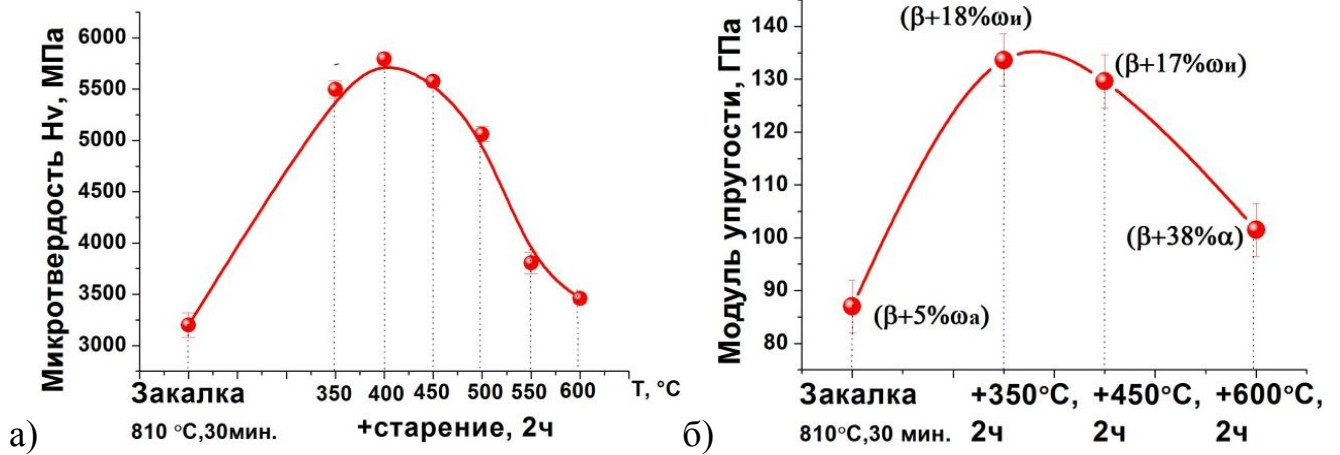


Рисунок 3.14- Влияние термообработки сплава Ti-15Mo на: а) микротвердость; б) модуль упругости

На рисунках 3.15 а, б представлены графики зависимости микротвердости и модуля упругости наноструктурного сплава Ti-15Mo от степени деформации. Из графика 3.15,а видно, что формирование наноструктуры с помощью одного оборота ИПДК приводит к значительному повышению микротвердости сплава (4200 МПа) по сравнению с 3200 МПа в закаленном состоянии. Увеличение степени деформации до 5 и 10 оборотов ведет к дополнительному уменьшению размеров β -зерен (Рисунок 3.10) и, как следствие, к росту микротвердости до 4300 и 4450 МПа, соответственно.

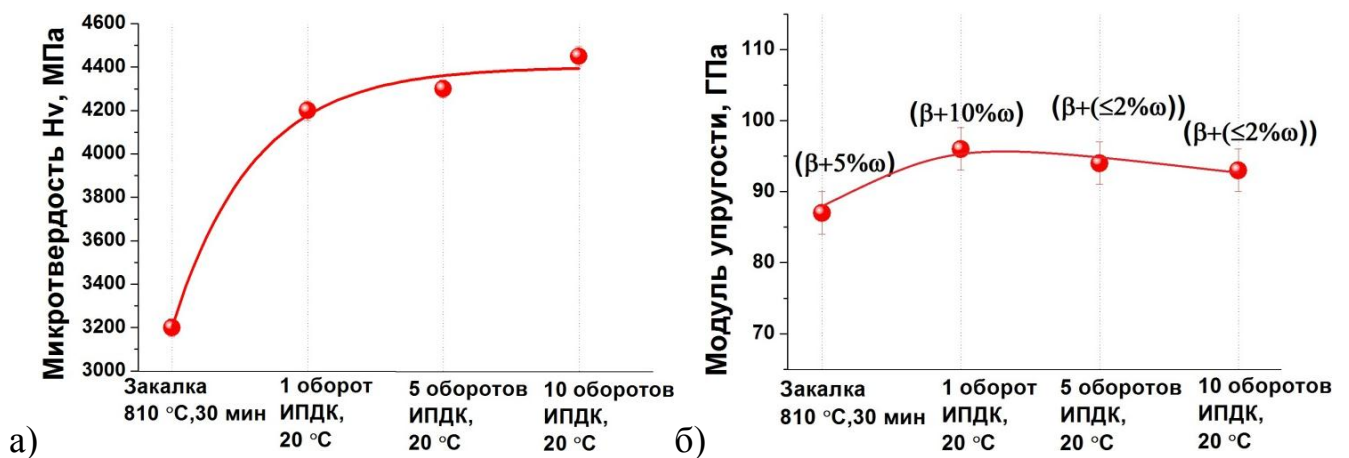


Рисунок 3.15- Влияние ИПДК сплава Ti-15Mo на: а) микротвердость; б) модуль упругости

На графике 3.15,б показано, что один оборот ИПДК приводит к небольшому повышению модуля упругости сплава по сравнению с закаленным состоянием (с 87 до 96 ГПа), что, вероятно, связано с повышением стабильности ω -фазы и с ее дополнительным выделением, индуцированным деформацией. После 5 и 10 оборотов ИПДК наблюдается незначительное снижение значений модуля упругости до 93 ГПа, что может быть вызвано явлением обратного $\omega \rightarrow \beta$ превращения.

Суммируя экспериментальные результаты по измерению микротвердости и модуля упругости, на диаграмме 3.16 и в таблице 3.3 приведено соотношение их значений в сплаве Ti-15Mo в различных структурных состояниях.

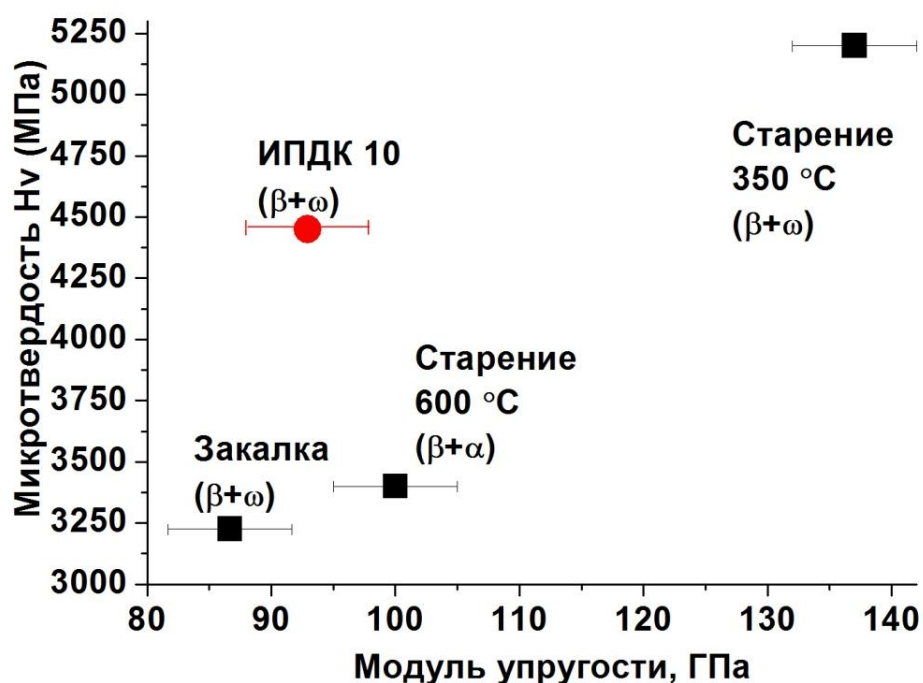


Рисунок 3.16 - Взаимосвязь экспериментальных значений модуля упругости и микротвердости сплава Ti-15Mo после термообработок и ИПДК

Из диаграммы видно, что наименьшими значениями микротвердости и модуля упругости обладает состояние после закалки. Оно характеризуется содержанием небольшого количества атермической ω -фазы, которая образуется за счет частичного сближения плоскостей ОЦК решетки матрицы в направлении $\langle 111 \rangle$, имеет такой же химический состав, что и β -фаза. $(\alpha+\beta)$ -состояние, полученное старением при 600 °C, характеризуется повышенными свойствами,

что связано с присутствием α -фазы, которая является более твердой по сравнению с β -матрицей и вносит большой вклад в значение модуля упругости сплава. Наибольшими значениями микротвердости и модуля упругости обладает образец после старения при 350 °С, содержащий 18 % ω -фазы. Наноструктурный образец после 10 оборотов ИПДК характеризуется наилучшим сочетанием свойств, высокой микротвердостью (4450 МПа) при относительно низком модуле упругости (93 ГПа) (Таблица 3.3).

Таким образом, формирование наноструктуры в сплаве позволило добиться хорошего баланса высоких прочностных характеристик и относительно низкого модуля упругости. Увеличение плотности дислокаций и существенное уменьшение размера зерен сплава (с 35 до 0,08 мкм) внесли основной вклад в упрочнение сплава. Сохранить низкий модуль упругости сплава удалось, с одной стороны, за счет увеличения доли неравновесных границ зерен с внесенными дислокациями, вблизи которых сплав характеризуется более низким модулем упругости по сравнению с телом зерна [64,148], с другой стороны, за счет низкого содержания ω -фазы, вероятно, связанного с обратным $\omega \rightarrow \beta$ превращением, наблюдающимся при уменьшении размеров β -зерен до критических значений (<100 нм) [63].

Как известно, модуль упругости сплава можно оценить через соотношение фаз в соответствии с правилом смеси (3.1) [119]:

$$E = f(\omega/\alpha)E(\omega/\alpha) + f(\beta)E(\beta), \quad (3.1)$$

где E – общий модуль упругости сплава, $f(\omega/\alpha)$ и $E(\omega/\alpha)$ - объемная доля и модуль упругости вторичных ω - и α -фаз, $f(\beta)$ и $E(\beta)$ - объемная доля и модуль упругости β -фазы, соответственно.

В таблице 3.3 суммированы экспериментальные данные по определению объемной доли ω - и α -фазы, микротвердости и модуля упругости образцов после термических обработок и ИПДК с расчетными значениями модуля упругости, полученными с помощью правила смеси (3.1).

Таблица 3.3 - Экспериментальные и расчётные значения модуля упругости образцов после термических обработок и ИПДК

Обработка	ε (на середине радиуса)	$f(\omega/\alpha),\%$	Hv, МПа	$E_{\text{эксп}},$ ГПа	$E_{\text{расч}},$ ГПа
Закалка	0	$\beta+(5\pm 2\%)\omega$	3200±30	87±5	86
Старение 350 °С, 2 ч	0	$\beta+(18\pm 2\%)\omega$	5200±40	137±5	97
Старение 600 °С, 2 ч	0	$\beta+(38\pm 2\%)\alpha$	3400±25	100±5	98
1 оборот ИПДК	≈18	$\beta+(10\pm 2\%)\omega$	4200±15	96±5	90,3
5 оборотов ИПДК	≈100	$\beta+(\leq 2\%)\omega$	4300±30	94±5	82
10 оборотов ИПДК	≈200	$\beta+(\leq 2\%)\omega$	4450±25	93±5	82

Экспериментально полученные значения модулей упругости образцов в закаленном состоянии, после старения в $(\alpha+\beta)$ -области и после одного оборота ИПДК вполне сопоставимы со значениями, рассчитанными в соответствии с правилом смеси (Таблица 3.3). Из полученных результатов видно, что согласно этому правилу наибольший вклад в общий модуль упругости образцов вносит β -фаза. При увеличении степени деформации с 18 до 200 происходит рост отклонения экспериментальных значений от расчётных, что, вероятно, можно объяснить увеличением внутренних напряжений, внесенных ИПД, о чем свидетельствует уширение пиков на рентгенограмме (Рисунок 3.13). В работе [160] показано, что при измерении модуля упругости индентированием в высокопрочных материалах большое влияние на результаты оказывают внутренние напряжения, которые увеличивают упругое восстановление материала во время разгрузки. Кроме того, в повышение значений модуля упругости дополнительный вклад может вносить кристаллографическая текстура, образовавшаяся во время ИПДК, однако в данной работе не проводили текстурных исследований.

В образце, подвергнутом старению при 350 °С, наблюдается существенное отклонение экспериментальных значений модуля упругости от расчётных, что, вероятно, связано с тем, что правило смеси (3.1) не учитывает взаимодействия частиц ω -фазы с окружающей β -матрицей [120]. Известно, что ω -фаза в процессе старения псевдо- β -титановых сплавов оказывает значительный эффект на механические свойства, приводя к существенному повышению прочности и модуля упругости и к сильному охрупчиванию сплавов [81,113]. В данном случае при отжиге при 350 °С происходит выделение изотермической ω -фазы, рост которой связан с диффузионными процессами, протекающими в ходе нагрева сплава. То есть рост частиц изотермической ω -фазы происходит с выделением Мо в окружающую ОЦК β -матрицу, что приводит к изменению параметров решетки обеих фаз. При этом ω -фаза сохраняет когерентность границ с β -фазой, в результате чего возникают упругие напряжения вокруг ω -частиц [85].

Полученные результаты исследования представлены также в наших публикациях [161, 162]

Выводы по Главе 3

1. Исследованы фазовые превращения $\beta \rightarrow \omega$ и $\beta \rightarrow \alpha$ в закаленном сплаве и их влияние на механические свойства и модуль упругости:

а) в интервале температур 350...450 °С выделение ω -фазы из β -матрицы приводит к охрупчиванию сплава, значительному повышению микротвердости и модуля упругости;

б) при старении при температуре 500 °С в сплаве сосуществуют все три фазы (α, β, ω), а при увеличении температуры нагрева выше 550 °С происходит полное растворение ω -фазы, когда сплав находится в двухфазном ($\alpha + \beta$)-состоянии;

2. Установлены основные закономерности формирования наноструктуры в сплаве Ti-15Mo при ИПДК при комнатной температуре:

а) с увеличением степени деформации с 1 до 10 оборотов средний размер β зерен/субзерен достигает 180 и 80 нм, соответственно;

б) эволюция микроструктуры сопровождается превращением $\beta \rightarrow \omega$, в результате которого уже после одного оборота объемная доля частиц ω -фазы составляет 10 %;

в) с увеличением степени деформации и уменьшением размера зерен/субзерен до 80 нм наблюдалось снижение объемной доли ω -фазы (в пределах чувствительности метода РСА), предположительно, за счет ее частичного растворения в результате обратного превращения $\omega \rightarrow \beta$;

3. Показано, что формирование наноструктуры в сплаве Ti-15Mo со средним размером β -зерен/субзерен 80 нм и малым содержанием ω -фазы (<5 %) позволяет достичь комбинации высоких прочностных свойств (микротвердость 4450 МПа) и низкого модуля упругости (93 ГПа) по сравнению с состаренным КЗ состоянием.

4. Проведена оценка вкладов β , α и ω -фаз в соответствии с правилом смеси в величину модуля упругости. Установлено, что наибольший вклад в рост модуля упругости вносит объемная доля изотермической ω -фазы, выделяющейся в β -матрице.

Глава 4. Исследование кинетики старения сплава Ti-15Mo в крупнозернистом и наноструктурном состоянии

В данной главе представлены результаты изучения кинетики старения наноструктурного сплава Ti-15Mo в сравнении с крупнозернистым. Исследовано влияние наноструктуры на форму и размеры выделяющихся частиц α -фазы, ее объемную долю, и микротвердость сплава в зависимости от температуры и продолжительности нагрева.

4.1 Особенности роста выделений вторичной α -фазы в процессе старения КЗ и НС сплава при 500 и 550 °С

Для изучения влияния наноструктуры на особенности выделения частиц вторых фаз в сплаве Ti-15Mo, их распределения и формы, а также их влияния на механические свойства проводили старение сплава в КЗ состоянии, полученном закалкой, и в наноструктурном состоянии после пяти оборотов ИПДК (см. раздел 3.2). Температурами старения были выбраны 500 и 550 °С, т.к. согласно исследованиям, образцы после закалки, состаренные в течение двух часов при данных температурах обладали наилучшими механическими свойствами (Рисунок 3.10). Продолжительность старения сплава в КЗ и НС состояниях составляла 0,5, 2 и 4 часа.

По результатам исследований обнаружены отличительные особенности кинетики выделения α -фазы в КЗ и НС сплаве. На рисунках 4.1, а, б представлена зависимость объемной доли выделившихся частиц α -фазы в КЗ и наноструктурных образцах от продолжительности старения. Видно, что после нагрева в течение 30 минут в НС образцах в отличие от КЗ состояния идет резкий

рост доли α -фазы, что, очевидно, связано с высокой протяженностью границ зерен/субзерен и большой плотностью дислокаций, которые являются очагами ее зарождения. При дальнейшем нагреве скорость роста объемной доли α -фазы снижается в обоих состояниях. По-видимому, в НС сплаве в течение первых 30 минут нагрева количество α -фазы увеличивается за счет зарождения новых частиц, а в дальнейшем - за счет увеличения их размеров [158].

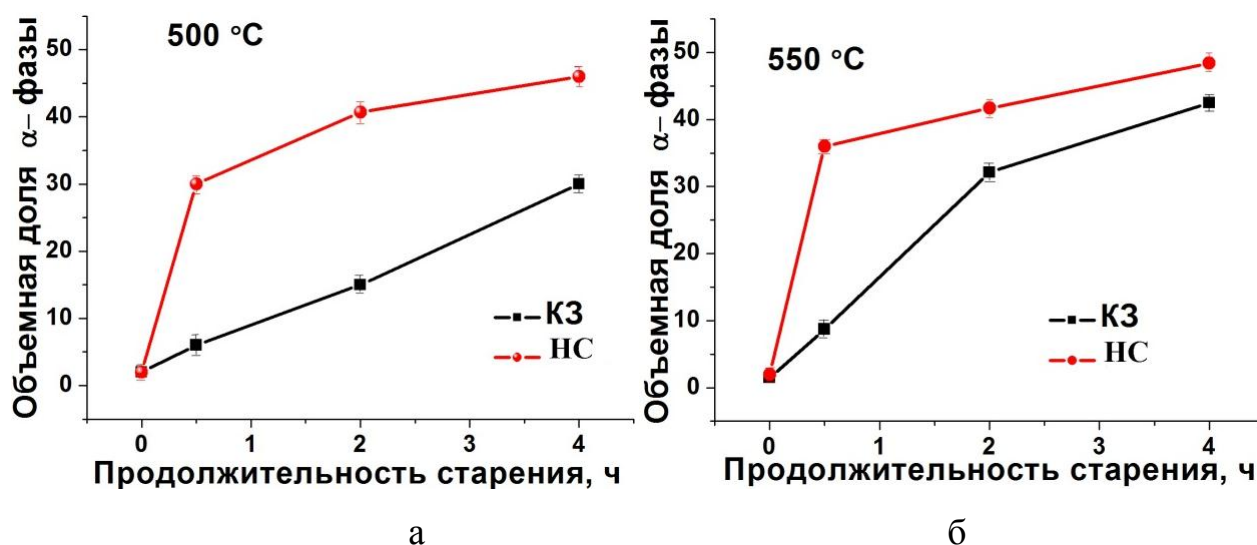


Рисунок 4.1- Влияние времени нагрева на кинетику роста объемной доли α -фазы в КЗ и НС сплаве Ti-15Mo: а) при 500 °C; б) при 550 °C.

На рисунке 4.2 представлены результаты измерения микротвердости образцов в КЗ и НС состояниях после различной продолжительности старения. Видно, что в результате формирования наноструктуры в сплаве методом ИПДК значения микротвердости достигали 4300 МПа по сравнению с 3100 МПа в закаленном состоянии, что типично для металлов, подвергнутых ИПД [19] (Рисунок 4.2). Поведение КЗ и НС сплава в ходе последующего старения значительно различается. Данный феномен, по-видимому, можно объяснить различием в структурных и фазовых превращениях, протекающих в ходе нагрева. В первые 30 мин нагрева при температуре 500 °C микротвердость обоих состояний повышается, что вызвано старением сплава (Рисунок 4.2, а). Причем прирост микротвердости в КЗ образце значительно выше чем в НС, что связано с

выделением в закаленном сплаве при 500 °С не только α , но и ω -фазы, которая вносит большой вклад в упрочнение. В НС сплаве, учитывая сильно наклепанное состояние после ИПД, вероятно, наряду со старением идут конкурирующие процессы возврата и рекристаллизации. Увеличение продолжительности старения НС сплава при 500 °С до 2 и 4 часов ведет к последующему снижению значений микротвердости, что обусловлено укрупнением α -частиц, а также с процессами возврата и рекристаллизации, влияние которых на микротвердость является доминирующим по сравнению с выделением упрочняющих фаз во время старения. При увеличении времени старения сплава в КЗ состоянии до четырех часов также наблюдается некоторое снижение микротвердости, чему способствует рост размеров α -частиц.

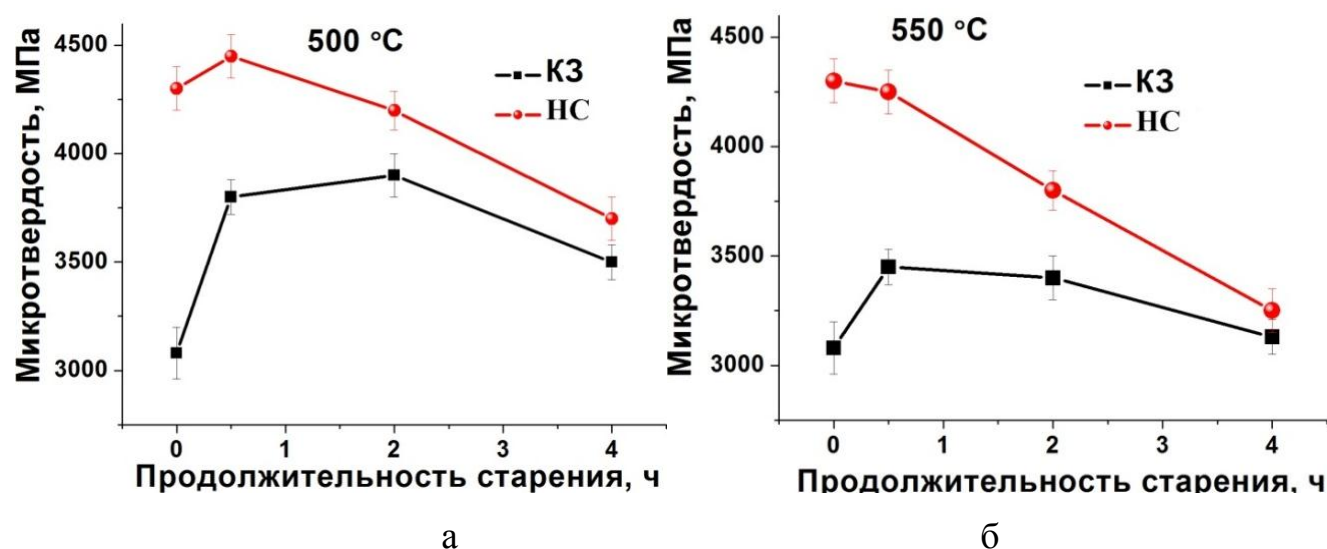


Рисунок 4.2- Зависимость микротвердости сплава Ti-15Mo от времени старения

При нагреве до 550 °С в НС сплаве происходит снижение микротвердости, видимо, процессы возврата и рекристаллизации являются доминирующими (Рисунок 4.2, б). При этом интенсивность этих процессов увеличивается с повышением температуры и времени нагрева, о чем свидетельствует график изменения размеров β -зёрен в сплаве Ti-15Mo, подвергнутом ИПДК (Рисунок 4.3).

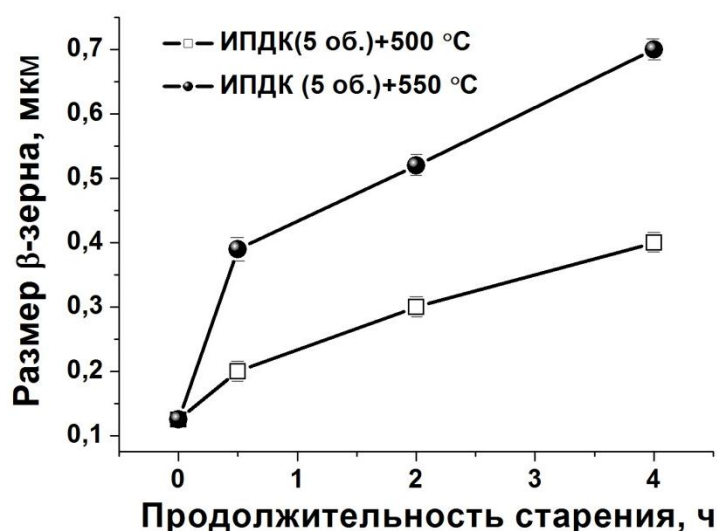


Рисунок 4.3 - Влияние времени и температуры нагрева на рост β -зерен в сплаве Ti-15Mo после 5 оборотов ИПДК

4.2 Влияние наноструктуры на форму и размеры выделений α -фазы в процессе старения при 500 и 550 °C

Результаты микроструктурных исследований представлены на рисунках 4.4 – 4.6. При анализе ПЭМ-изображений микроструктуры образцов после старения были выявлены значительные различия в форме и размерах частиц α -фазы, выделившихся в КЗ и НС состояниях. В частности, уже после 30 минут нагрева при 500 °C в КЗ сплаве наблюдали высокодисперсные частицы α -фазы эллипсоидной формы, схожей с морфологией ω -частиц, границы раздела с β -матрицей которых, вероятно, являлись местами зарождения α -фазы (Рисунок 4.4, а). Причем размер α -частиц составлял не более 60 нм (Рисунок 4.5, а). Кроме того, на картинах микродифракции были обнаружены рефлексы не только α и β -фаз, но и рефлексы, принадлежащие ω -фазе. При увеличении продолжительности старения до двух часов наблюдали рост α -частиц до 100 нм (Рисунок 4.4, б). После 4 часов старения в сплаве наряду с эллипсоидными частицами α -фазы обнаружены α -частицы пластинчатой морфологии, выделяющиеся

преимущественно по границам зерен (Рисунок 4.4, в), их ширина составила 70 нм, а длина 1,5-2 мкм (Рисунок 4.5, а). При этом, по-видимому, происходит растворение ω -фазы, о чем свидетельствует исчезновение ее рефлексов на картинах микродифракции.

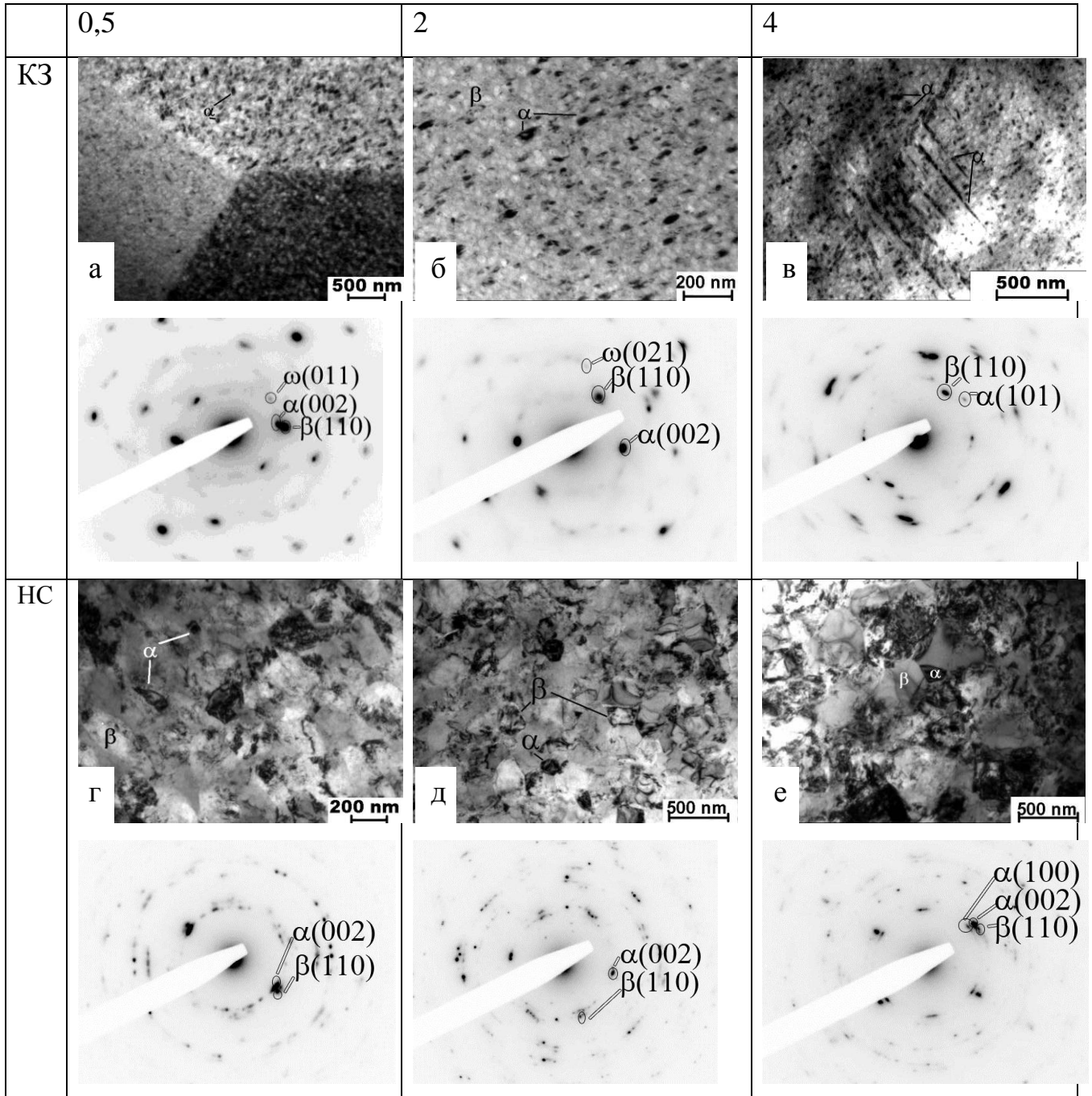


Рисунок 4.4 - Микроструктура сплава Ti-15Mo после старения при 500 °С: а,г) в течение 0,5 часов; б,д) в течение 2 часов; в,е) в течение 4 часов; а,б,в) КЗ-состояние; г,д,е) НС состояние. ПЭМ

В то же время, в отличие от КЗ сплава, в наноструктуре частицы α -фазы имели равноосную форму, а их средний размер был около 150 нм (Рисунок 4.4, г). С увеличением продолжительности старения до 2 и 4 часов наблюдали некоторое укрупнение частиц α -фазы до 200 нм (Рисунок 4.4 д, е, 4.5, а). При этом ω -фаза не была обнаружена уже после первых 30 минут старения, что, вероятно, связано со смещением температур фазовых превращений в сторону меньших значений, вызванном высокими внутренними напряжениями и высокой плотностью дефектов в сплаве после деформации, которые ускоряют диффузию легирующих элементов [130].

На рисунке 4.6 представлены изображения микроструктуры КЗ и НС сплава после старения при 550 °С. После 30 минут нагрева КЗ сплава по границам и в теле β -зерен наблюдали частицы α -фазы пластинчатой морфологии шириной 0,03 – 0,07 мкм (Рисунок 4.5, б, 4.6, а). При этом в НС состоянии частицы α -фазы имели равноосную форму, а их средний размер был около 0,2 мкм (Рисунок 4.5, б, 4.6, г). С увеличением продолжительности старения до 2 и 4 часов наблюдали некоторое укрупнение α -частиц (Рисунок 4.5, б), но при этом они сохраняли свою форму: пластинчатую – в КЗ (Рисунок 4.6, б, в) и равноосную - в НС состояниях (Рисунок 4.6, д,е).

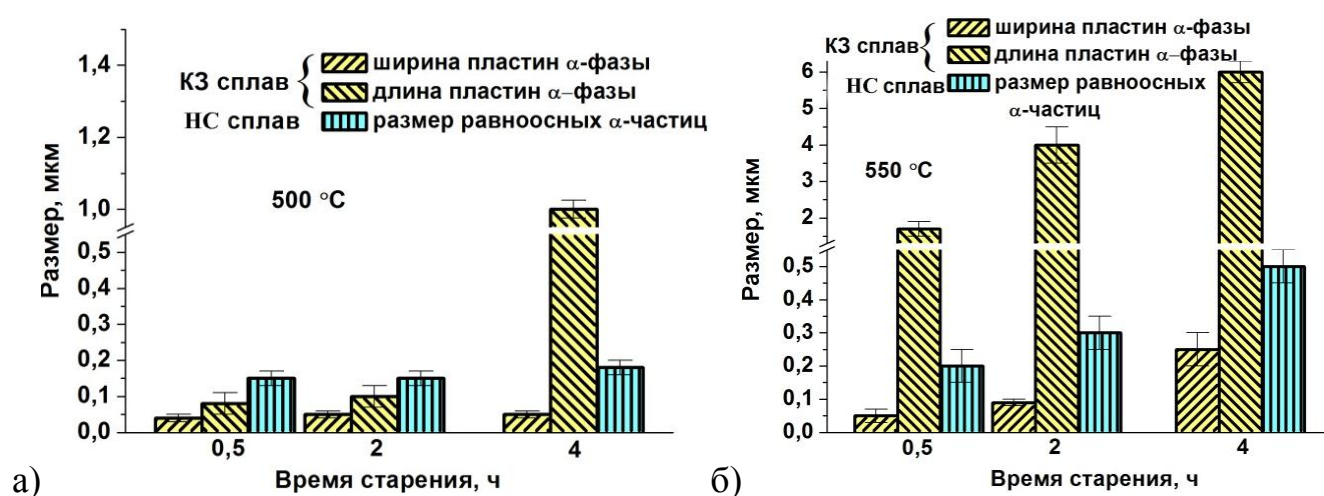


Рисунок 4.5- Влияние времени и температуры старения на размеры частиц α -фазы в сплаве Ti-15Mo в КЗ и НС состояниях

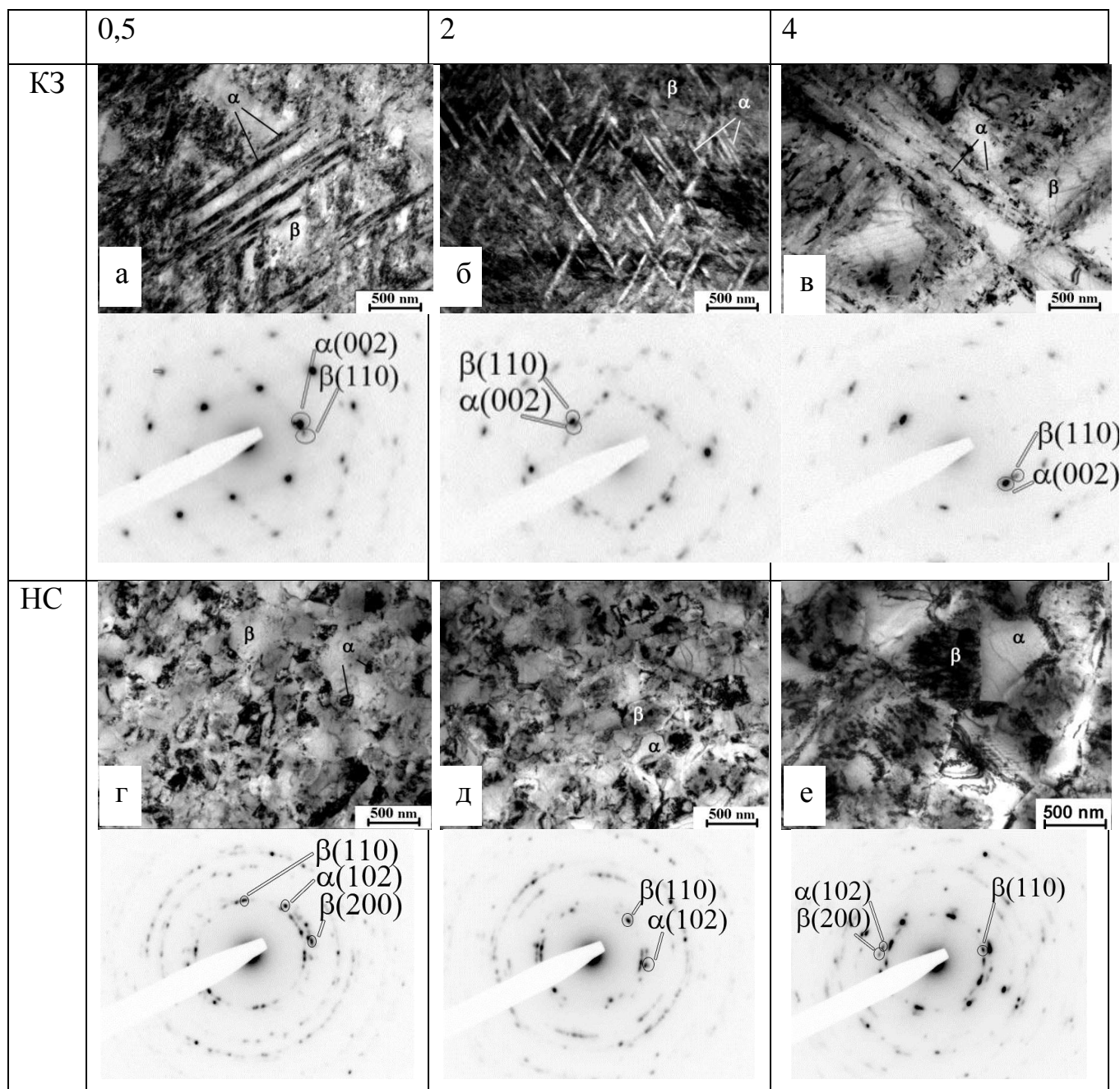


Рисунок 4.6 - Микроструктура сплава Ti-15Mo после старения при 550 °С: а,г) в течение 0,5 часов; б,д) в течение 2 часов; в,е) в течение 4 часов; а,б,в) КЗ-состояние; г,д,е) НС состояние. ПЭМ

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о влиянии интенсивной пластической деформации на механизмы старения псевдо- β -сплавов, выраженном в формировании однородно распределенных ультрамелких равноосных частиц α -фазы, по сравнению с крупными частицами α -фазы

пластинчатой формы в закаленном образце. Феноменологическая модель развития микроструктуры в процессе старения сплава в КЗ и НС состояниях представлена на рисунке 4.7, сеткой изображены дислокационные конфигурации.

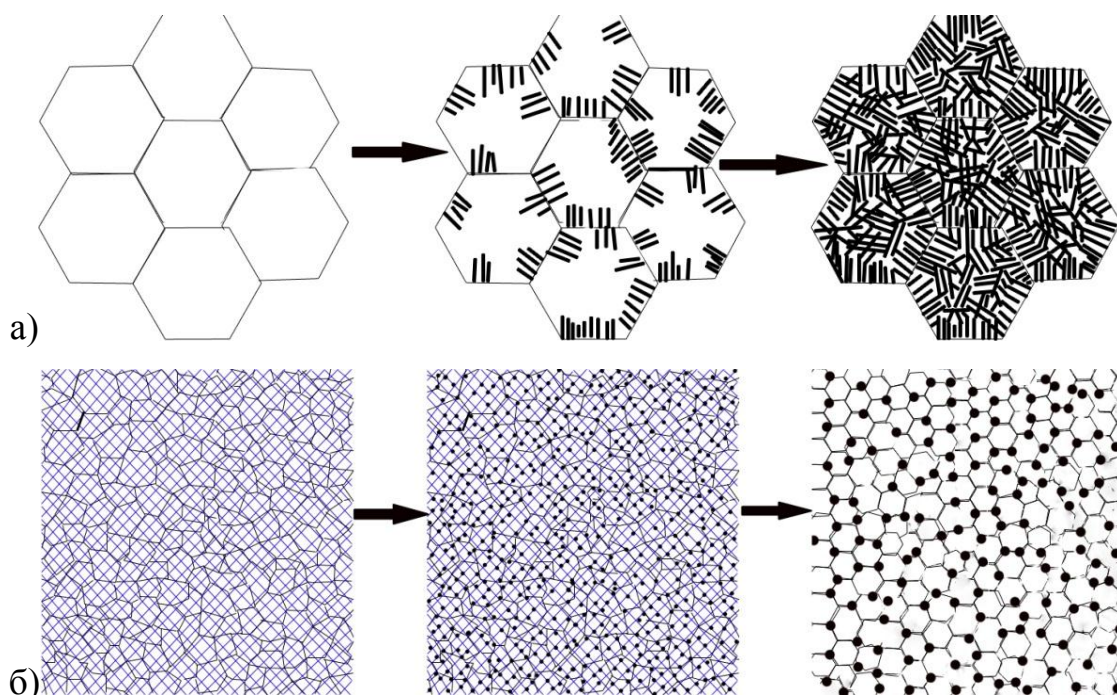


Рисунок 4.7 - Феноменологическая модель развития структуры в процессе старения сплава Ti-15Mo в КЗ (а) и наноструктурном (б) состояниях

Как известно, выделяющаяся в β -сплавах α -фаза характеризуется комбинацией когерентных, полукogerентных и некогерентных границ с β -матрицей, которая связана с минимизацией общей энергии поверхности границ раздела фаз [163]. Рост и форма частиц определяются миграцией этих α/β границ, при этом некогерентные границы мигрируют за счет диффузионных процессов, а полукogerентные и когерентные – путем образования выступов и языков. Поэтому некогерентные границы раздела фаз мигрируют с большей скоростью по сравнению с когерентной или полукogerентной границей, приводя к образованию α -частиц пластинчатой формы (Рисунок 4.7, а) [163]. Однако в наноструктурных образцах, полученных методом ИПДК, высокая плотность дефектов кристаллического строения и внутренние упругие напряжения

значительно влияют на характеристики межфазных α/β границ. По-видимому, высокая плотность дислокаций снижает энергию активации диффузионных процессов, поля упругих напряжений и искажения кристаллической решетки нарушают когерентность границ α -зародышей с β -матрицей. В этом случае все границы α -частиц могут быть некогерентными и мигрировать с одинаковой скоростью, формируя таким образом равноосные частицы (Рисунок 4.7, б). Кроме того, ультрамелкий размер β -зерна и большое количество зарождающихся частиц α -фазы затрудняет их рост. Подобные закономерности наблюдали ранее в сталях и алюминиевых сплавах, подвергнутых РКУП и последующему старению [142,143]. Полученные результаты исследования представлены также в наших публикациях [164, 165].

Выводы по Главе 4

1. Выявлены основные отличия в кинетике старения наноструктурного и КЗ сплава Ti- 15Mo:

а) установлено, при старении наноструктурного сплава идет более интенсивное по сравнению с КЗ выделение α -фазы за счет увеличения центров ее зарождения, которыми являются дислокации и границы зерен;

б) показано, что в наноструктурном сплаве с увеличением продолжительности старения при $T=500$ и 550 °C от 0,5 до 4 часов конкурирующие процессы интенсивного выделения частиц α - фазы, возврата и рекристаллизации приводят к снижению микротвердости в отличие от КЗ сплава, в котором старение сопровождается упрочнением за счет увеличения объемной доли вторичной α -фазы.

2. Показано, что формирование наноструктуры с повышенной плотностью дислокаций влияет на состояние межфазных α/β границ и, как следствие, на механизмы их миграции, что приводит к образованию частиц α -фазы преимущественно равноосной формы в отличие от пластинчатой в КЗ сплаве.

Глава 5 Формирование УМЗ структуры и повышение механических свойств в объемных заготовках из сплава Ti-15Mo методом РКУП

Для получения объемных заготовок с УМЗ структурой в сплаве Ti-15Mo и более подробного исследования механических и усталостных свойств использовали метод РКУП. На основе изложенных в третьей главе экспериментальных данных о структурно-фазовых превращениях в сплаве, подвергнутом ИПДК, были выбраны условия деформационной обработки сплава для получения цельных заготовок. В данной главе исследовано влияние УМЗ структуры на фазовый состав, механические свойства и модуль упругости псевдо- β -сплава Ti-15Mo. Выбраны режимы РКУП (температура, степень деформации) для формирования УМЗ структуры в сплаве с возможно малым содержанием ω -фазы. Представлены результаты исследования усталостного поведения УМЗ сплава.

5.1 Обоснование выбора условий деформации при РКУП

На основе проведенных исследований сплава, подвергнутого ИПДК (глава 3), за исходное было выбрано однофазное β -состояние. Известно, что деформацию β -титановых сплавов возможно проводить при низких температурах [2]. Исходя из проведенных ранее исследований по деформации титановых сплавов методом РКУП был выбран угол пересечения каналов, равный 120° ($\epsilon_1 \approx 0,7$) [166]. Однако при комнатной температуре удалось реализовать лишь один проход РКУП. Увеличить деформационную способность материала можно двумя способами: повысив температуру деформации и увеличив угол пересечения

каналов оснастки. При этом следует учесть, что увеличение температуры деформации старящихся псевдо- β -титановых сплавов приводит к выделению частиц вторых фаз, снижающих пластичность и повышающих модуль упругости, в связи с этим температурой деформации была выбрана 250 °С, при которой еще не происходит выделение ω -фазы (Рисунок 3.1). Увеличение температуры нагрева заготовок позволило реализовать три прохода РКУП и получить бездефектную заготовку. Дальнейшее увеличение угла пересечения каналов оснастки до 135° ($\epsilon_1 \approx 0,5$) позволило снизить степень деформации за один проход, и как следствие, увеличить общее число проходов до 4. Вид цельной бездефектной заготовки после 4 проходов РКУП при 250 °С с углом пересечения каналов 135° приведен на рисунке 5.1.



Рисунок 5.1 - Вид заготовки после РКУП

На рисунке 5.2 и в таблице 5.1 представлены механические свойства сплава после РКУП по трем исследуемым режимам. Кривые растяжения всех образцов характеризовались ранней локализацией деформации (равномерное удлинение 0,5-1 %), что типично для многих металлических материалов, полученных ИПД, и связано с затрудненным зарождением дислокаций в ультрамелком зерне [150,167].

На рис. 5.2.б и в таблице 5.1 представлены механические свойства образцов сплава, подвергнутого РКУП по исследованным режимам. Один проход РКУП при комнатной температуре в оснастке с углом пересечения каналов 120° привел к небольшому повышению прочности сплава с 800 до 1085 МПа, при этом

пластичность сплава снизилась почти в три раза (с 38 до 14 %) (Рисунок 5.2, б). Повышение температуры деформации до 250 °С позволило увеличить число проходов до 3. При этом прочность сплава повысилась до 1330 МПа, а относительное удлинение составило 9 % (Рисунок 5.2). Увеличение угла пересечения каналов оснастки со 120 до 135° привело к снижению степени деформации за один проход с $\epsilon=0,7$ до 0,5, благодаря чему удалось реализовать 4 цикла деформации при температуре 250 °С. При этом прочность сплава Ti-15Mo увеличилась до 1400 МПа при пластичности 8 %. Результаты измерения микротвердости соответствуют результатам испытаний на растяжение (Рисунок 5.2, в). Таким образом, наилучшим сочетанием свойств обладал сплав после четырех проходов РКУП при 250 °С в оснастке с углом пересечения каналов 135°.

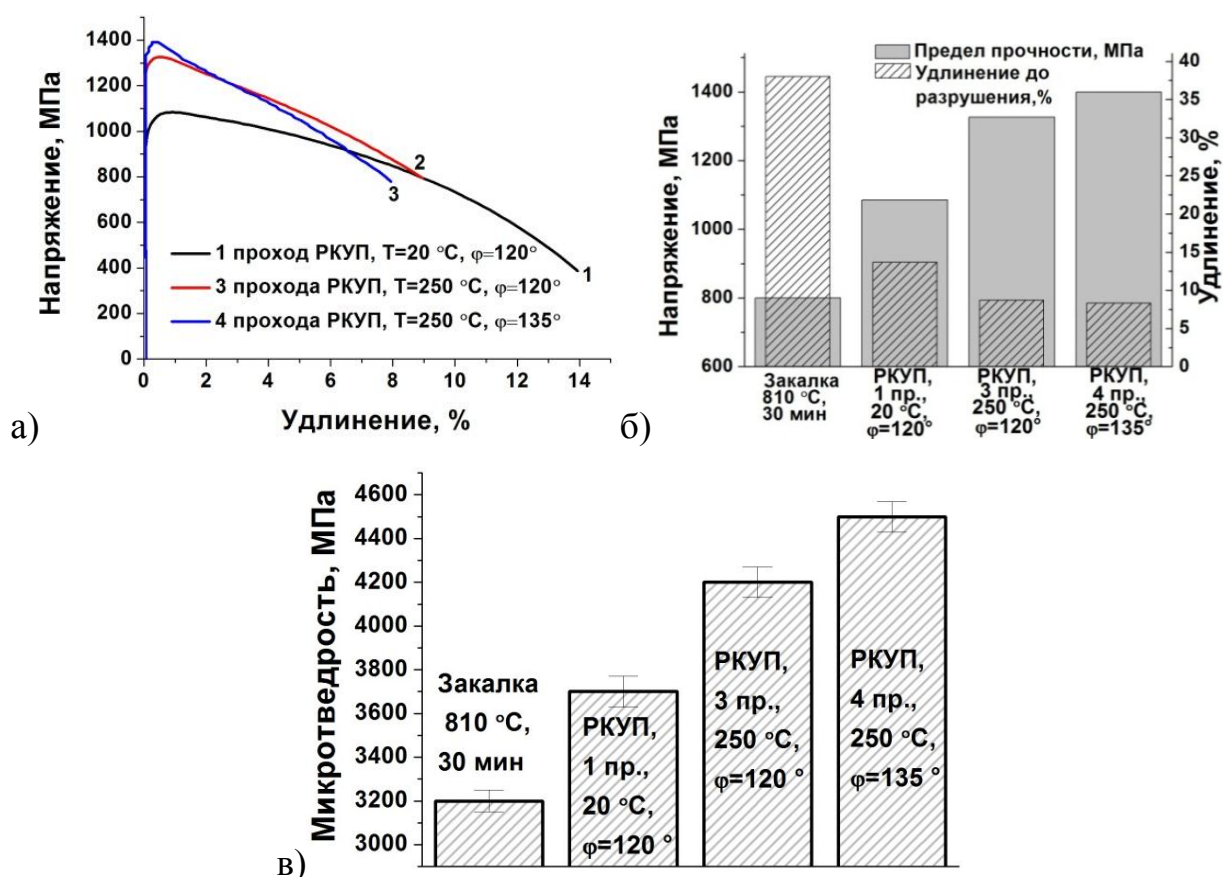


Рисунок 5.2 -Механические свойства сплава Ti-15Mo после закалки и РКУП: а,б) результаты испытания на растяжение; в) результаты измерения микротвердости

Таблица 5.1 Механические свойства сплава Ti-15Mo после закалки и РКУП

Обработка	σ_b (МПа)	$\sigma_{0.2}$ (МПа)	δ_p (%)	$\delta_{от.}$ (%)
Закалка 810 °С, 30 мин (β)	800±10	650±10	25.0±0.5	38.0±0.2
β +РКУП(120°, 1 пр., T=20°C)	1085±20	1042±10	0.8±0.5	13.7±0.5
β +РКУП(120°, 3 пр., T=250°C)	1327±15	1290±20	0.60±0.5	8.7±0.2
β +РКУП(135°, 4 пр., T=250°C)	1400±15	1390±10	0.50±0.8	8.3±0.1

С целью более полного обоснования выбора режимов деформации были проведены детальные исследования микроструктуры, представленные в разделе 5.2.

5.2 Микроструктура сплава Ti-15Mo после РКУП в зависимости от режимов обработки

После одного прохода РКУП при комнатной температуре на оптических изображениях внутри β -зерен наблюдаются системы одинаково ориентированных полос (Рисунок 5.3,а). Часть полос характеризуется неровными оборванными границами и, вероятно, имеет дислокационное происхождение. Часть из них представляет собой двойники, инициированные деформацией. В микроструктуре, полученной после 3 проходов РКУП при 250 °С, наблюдается явно выраженная полосовая структура (Рисунок 5.3, б). Ее граничные поверхности хорошо сформированы и отчетливо выделяются на фоне зерен. Все линии располагаются вполне упорядоченно, эквидистанционно и параллельно друг другу. Некоторые из них обрываются на границах зерен, но, в основном, они переходят одна в другую из зерна к зерну.

Микроструктура сплава Ti-15Mo после 4 проходов РКУП при температуре 250 °С на оснастке с углом пересечения каналов 135° представлена на рисунках

5.3 в, г. Видно, что увеличение числа проходов приводит к некоторому «разбиению» элементов полосовой структуры на отдельные фрагменты.

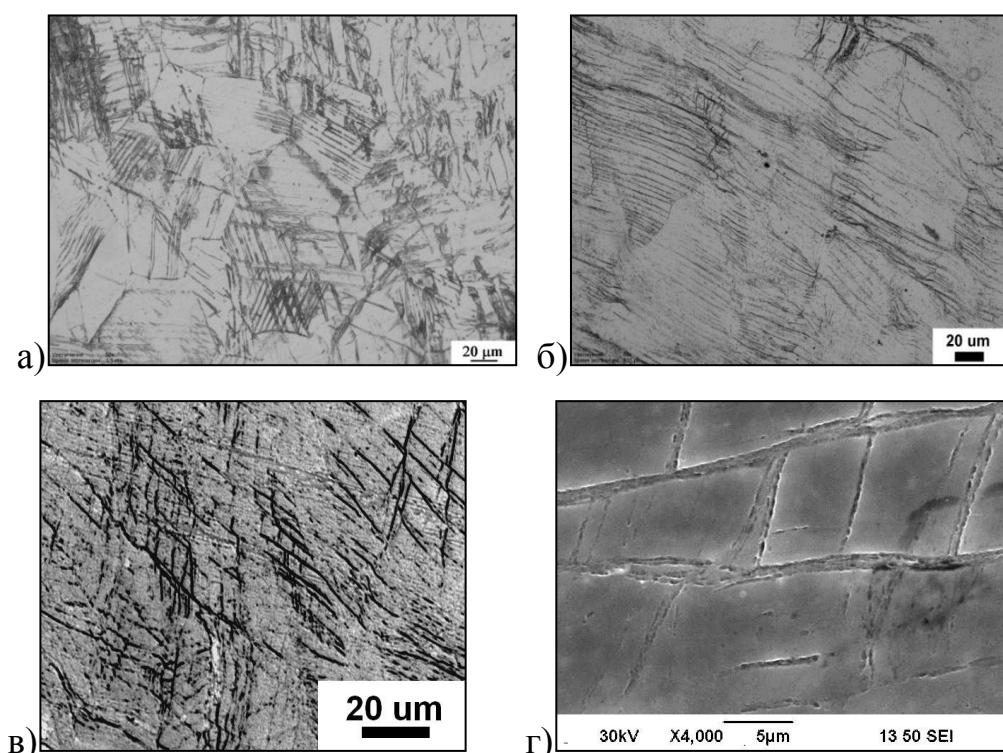


Рисунок 5.3 - Типичные РЭМ изображения сплава Ti-15Mo после: а) 1 прохода РКУП при 20 °С, $\varphi=120^\circ$; б) 3 проходов РКУП при 250 °С, $\varphi=120^\circ$; в, г) после 4 проходов РКУП при 250 °С, $\varphi=135^\circ$

Микроструктурные исследования методом ПЭМ сплава Ti-15Mo, полученного РКУП, позволили выявить одностипные структурные дефекты, сформированные за счет коллективных форм движения дислокаций при интенсивных деформациях. Сложный неоднородный контраст ПЭМ изображений микроструктуры свидетельствует о высоких внутренних напряжениях и высокой плотности дефектов кристаллического строения, что типично для металлических материалов, подвергнутых ИПД [19] (Рисунки 5.4-5.6).

Пластическая деформация в β -титановых сплавах может происходить как скольжением, так и двойникованием. Как правило, это связано с их низкой энергией дефектов упаковки, что не типично для материалов с ОЦК решеткой. Соотношение между вкладом того или иного механизма зависит от

температурно-скоростных условий деформации и характера легирования [158]. Например, авторами в работах [126,168] было показано, что в сплаве Ti-15Mo при холодной деформации преимущественным механизмом является образование $\{332\}\langle 113\rangle$ двойников. При теплой и горячей деформации дислокационное скольжение происходит преимущественно вдоль плоскостей $\{112\}$ и в меньшей степени вдоль плоскостей $\{123\}$ и $\{110\}$ во всех случаях в наиболее плотноупакованном направлении $\langle 111\rangle$, что свойственно для многих β -титановых сплавов.

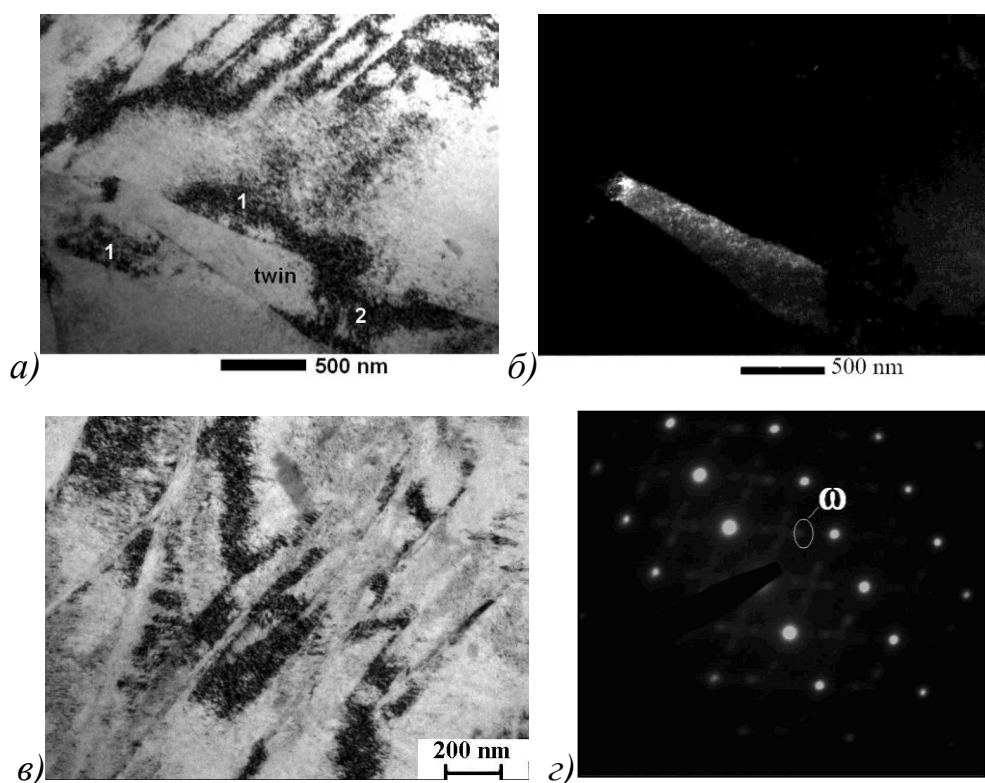


Рисунок 5.4. Типичные изображения микроструктуры сплава Ti-15Mo, полученного после 1 прохода РКУП при комнатной температуре на оснастке с углом пересечения каналов 120° . 1-матрица, 2-двойники. а, в) светлопольные изображения, б) темнопольное изображение. г) дифракционная картина.

Продольное сечение. ПЭМ.

Рассмотрим микроструктуру, полученную после 1 прохода РКУП при комнатной температуре (Рисунок 5.4). В теле β -зерен наблюдаются двойники

деформации линзообразной формы с заостренными концами. Их поперечные размеры варьируются в широких пределах от 100 нм до 1 микрона, длина соизмерима с размерами β -зерна. Также по изображениям ПЭМ качественно можно отметить высокую плотность дислокаций, как в матрице, так и внутри двойников. В дислокационном ансамбле матрицы путем самоорганизации сформировались структурные элементы в виде петлеобразных и слабо разориентированных полосовых структур шириной 150...250 нм (Рисунки 5.4, а, в). На дифракционных картинах наблюдаются рефлексы от ω -фазы, образовавшейся при деформации (Рисунок 5.4, г). Она представляет собой мелкодисперсные образования, выделяющиеся преимущественно вблизи двойниковых границ. Ввиду того, что механизм двойникования включает в себя сдвиговой процесс, предполагается, что образование ω -частиц за счет локального атомного сдвига облегчено вблизи двойников [169].

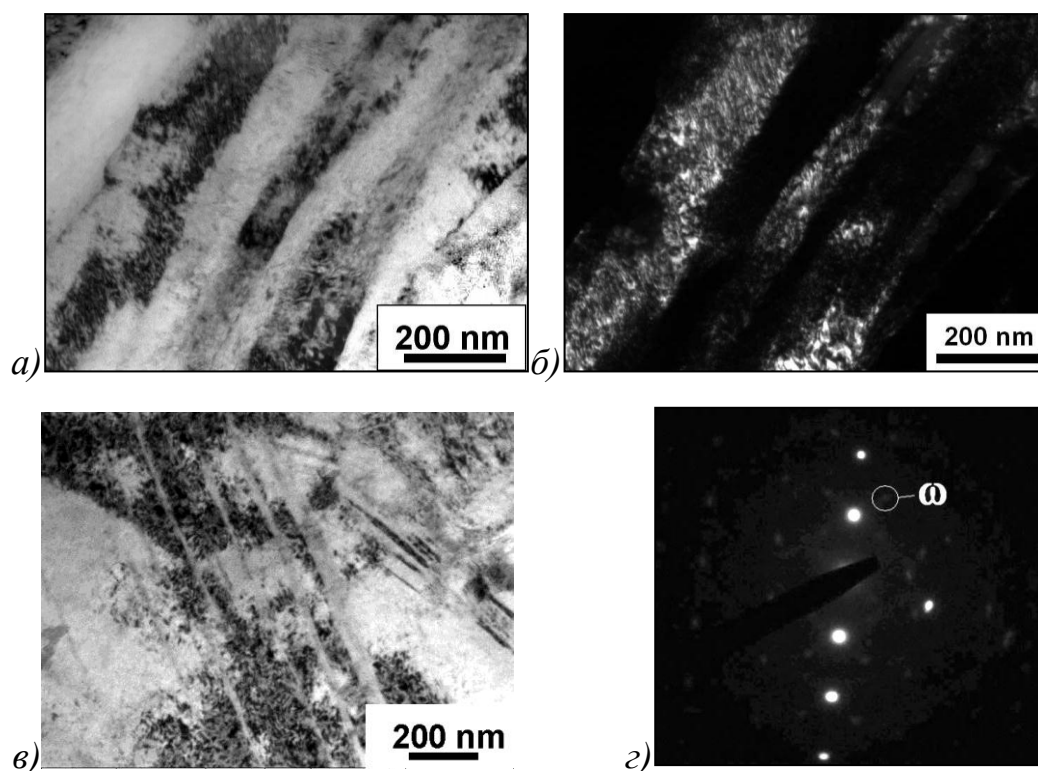


Рисунок 5.5 – Типичные ПЭМ изображения микроструктуры сплава Ti-15Mo, полученного после 3 проходов РКУП при температуре 250 °С ($\varphi = 120$ °С): а, в) светлопольные изображения, б) темнопольное изображение, г) картина дифракции

После 3 проходов РКУП (120°) при температуре 250°C сплав Ti-15Mo преимущественно характеризуется развитой полосовой структурой, представляющей собой протяженные ориентированные в одном направлении элементы деформационного происхождения (Рисунки 5.5, а, б). При этом в рамках одной полосы (мезополосы) можно выделить несколько слабоориентированных микрополос. Следует отметить, что помимо деформационных полос в структуре наблюдались элементы, образованные путем «дробления» двойников на части и сдвига их отдельных частей относительно друга (Рисунок 5.5, в). На дифракционных картинах также были выявлены слабовыраженные рефлексы от ω -фазы (Рисунок 5.5, г). В виду невысокой интенсивности рефлексов получить ее изображение не удалось.

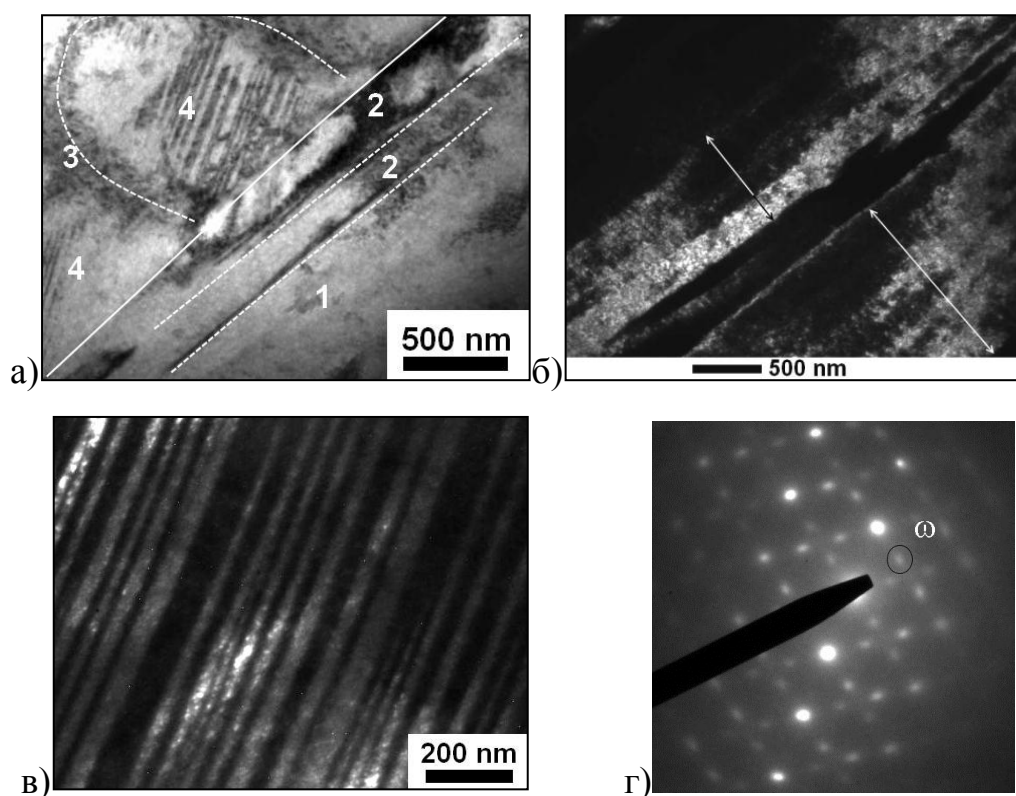


Рисунок 5.6 - Типичные ПЭМ изображения микроструктуры образцов из сплава Ti-15Mo после 4 проходов РКУП при 250°C , $\phi 135^\circ$): а) типичные зоны структуры. Светлопольное изображение. б) мезополосы, состоящие из микрополос, в) микродвойники. Темнопольное изображение. ПЭМ. г) картина микродифракции.

Как было отмечено ранее, увеличение угла пересечения каналов оснастки позволило реализовать 4 прохода РКУП и получить бездефектную заготовку. Анализируя микроструктуру заготовок, можно выделить несколько типичных структурных элементов (Рисунок 5.6, а). Можно предположить, что при температуре 250 °С одновременно реализуются два различных механизма деформации: дислокационное скольжение и двойникование. При достижении определенной плотности дислокаций формируются несколько видов дислокационных самоорганизаций. При исследовании в структуре наблюдались замкнутые (петлеобразные) конфигурации дислокационных границ (Рисунок 5.6, а-3), а также протяженные мезополосы (Рисунок 5.6, а-1), представляющие собой систему параллельных диполей с оборванными дислокационными границами. Внутри мезополос наблюдались микрополосы (Рисунок 5.6, а-2). Слабый контраст между ними свидетельствует о малых углах разориентировки (рис. 5.6, б). Взаимодействие дислокационных и двойниковых границ привело к формированию фрагментированной структуры, состоящей из «перемолотых» двойников и собственно фрагментов с размерами порядка 200 ± 15 нм. Также в структуре наблюдались пакеты микродвойников, ширина которых лежит в диапазоне от 10 до 50 нм (Рисунок 5.6, а-4, в).

Анализ полученных результатов показал, что для реализации многопроходного РКУП и получения целостных заготовок эффективно повышение температуры деформации до 250 °С, а также увеличение угла пересечения каналов с 120 до 135°, что снижает уровень деформационного воздействия за цикл обработки. В результате, на оснастке с углом пересечения каналов 135° были показаны высокие параметры по однородности деформированного состояния и удовлетворительные силовые характеристики при обработке, способствующие стабильному получению годных образцов. При этом на данной оснастке удалось провести 4 цикла прессования, что привело к повышению прочности сплава до 1400 МПа с относительным удлинением 8.3 %. Таким образом, исходя из деформационного поведения сплава при различных температурах, был выбран наиболее оптимальный режим обработки методом

РКУП (угол пересечения каналов оснастки 135° , 4 прохода, $T=250^\circ\text{C}$), который был использован для получения объемных заготовок и дальнейших исследований усталостных свойств (раздел 5.3).

5.3 Усталостное поведение сплава Ti-15Mo в КЗ и УМЗ состоянии

Эндопротезы постоянного пользования (искусственные суставы) в процессе жизнедеятельности человека испытывают длительные циклические нагрузки. Однако в отличие от естественных суставов, способных к саморегенерации и восстановлению, искусственные суставы в процессе эксплуатации накапливают необратимые повреждения. В связи с этим важной характеристикой, которой должны обладать материалы имплантатов, является высокий предел выносливости.

Известно, что на предел выносливости материалов влияет не только их прочность и пластичность, но и внутренние напряжения, высокий уровень которых может привести к локализации деформации и раннему усталостному разрушению. В этой связи, для уменьшения внутренних напряжений были проведены исследования с целью выбора режима отжига, так как температура отжига лимитирована температурой выделения вторых фаз, которые вместе с релаксационными процессами оказывают значительное влияние на механические свойства и модуль упругости сплава.

5.3.1 Выбор режима отжига для снижения внутренних напряжений в УМЗ сплаве Ti-15Mo

Для исследуемого сплава были выбраны температуры нагрева в интервале ниже 250°C в соответствии с кривой ДСК на рисунке 3.1, когда объемная доля ω -фазы минимальна. С этой целью была проведена серия отжигов в интервале температур $100\dots 250^\circ\text{C}$ с различным временем выдержки. На рисунке 5.7,а

представлена диаграмма влияния температуры и продолжительности нагрева РКУП-сплава на прочность и относительное удлинение. Из диаграммы видно, что наилучшие свойства обеспечиваются после отжига при температуре 150 °С в течение 3 часов. По-видимому, при этих условиях достигается баланс между процессами релаксации напряжений и образованием дисперсных частиц ω -фазы, что, в конечном итоге, приводит к повышению равномерного до 1,5 % и относительного удлинения до 10 %, по сравнению с состоянием после РКУП (0,5 и 8,3 %, соответственно) (Рисунок 5.7, б). Увеличение температуры и продолжительности отжига приводит к повышению прочности, но снижению пластичности сплава, вероятно, связанном с выделением частиц изотермической ω -фазы. Температуры ниже 150 °С недостаточны для релаксации напряжений. Таким образом, данный режим отжига (150 °С, 3 ч) был использован для образцов, предназначенных для усталостных испытаний.

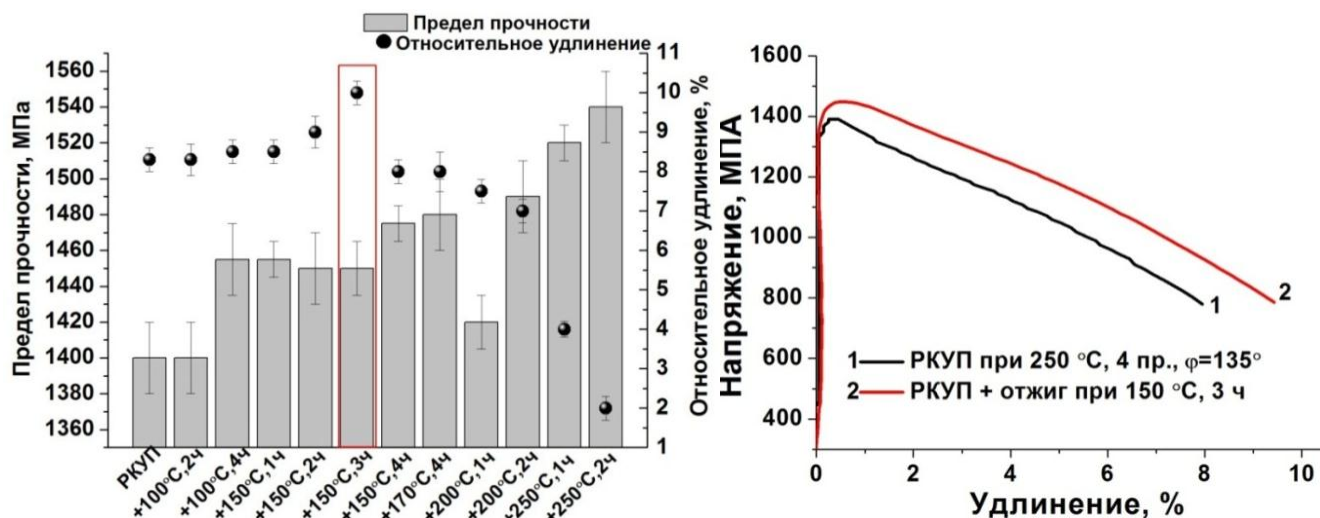


Рисунок 5.7 - Влияние температуры и продолжительности отжига для снятия внутренних напряжений на механические свойства в сплаве Ti-15Mo, полученного РКУП ($T = 250$ °С, 135° , 4 прохода).

После отжига по выбранному режиму микроструктура сплава Ti-15Mo представляла собой ориентированные вдоль оси прутка структурные элементы в

виде дислокационных ячеек, зерен/субзерен размером 200 ± 20 нм (Рисунок 5.8, а,б). На картинах микродифракции, снятых с площади $1,25 \text{ мкм}^2$, обнаружены слабые рефлексы, принадлежащие ω -фазе.

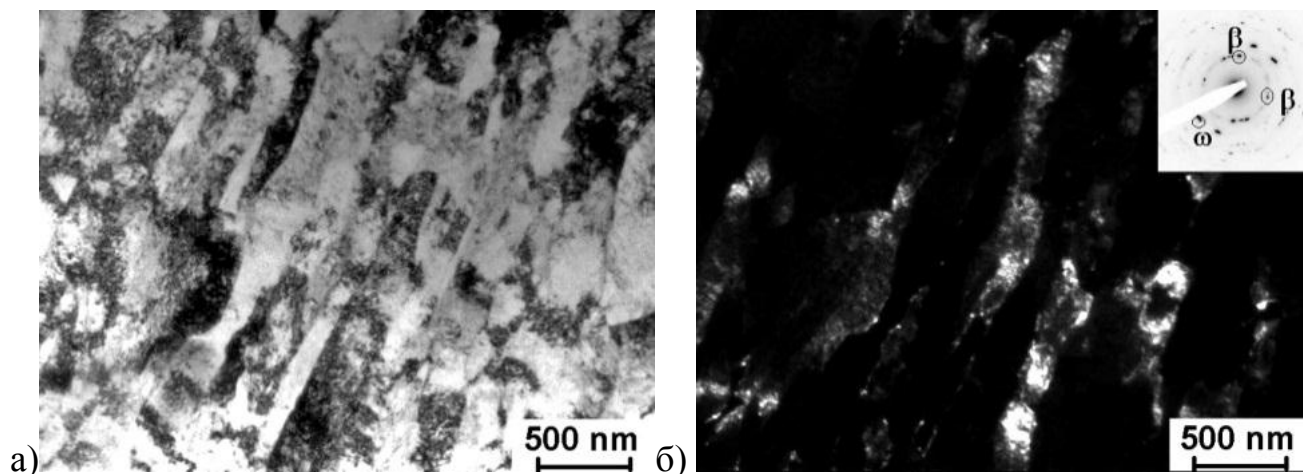


Рисунок 5.8- Типичные ПЭМ изображения микроструктуры сплава Ti-15Mo после РКУП и отжига, ПЭМ: а) светлопольное изображение; б) темнопольное изображение

На рисунке 5.9 представлены результаты рентгенофазового анализа. На рентгенограммах после РКУП удалось идентифицировать лишь пики, принадлежащие β -фазе, однако видно, что при угле 2Θ , равном 80° , присутствует пик слабой интенсивности, принадлежащий $\omega(112)$ -фазе (Рисунок 5.9, а). Вероятно, ее объемная доля настолько мала, что не позволяет ее выявить методом РСА. В данном случае, это, возможно, является следствием малой длительности процесса деформации (не более 10 минут) РКУП при повышенной температуре (250°C), недостаточной для зарождения новых частиц ω -фазы. После отжига наблюдается небольшое увеличение интенсивности этого пика (Рисунок 5.9, б), что свидетельствует о дополнительном выделении ω -фазы. Небольшое увеличение количества ω -фазы после отжига при 150°C связано с зарождением ее частиц в областях, обедненных Mo в результате атомной диффузии [85].

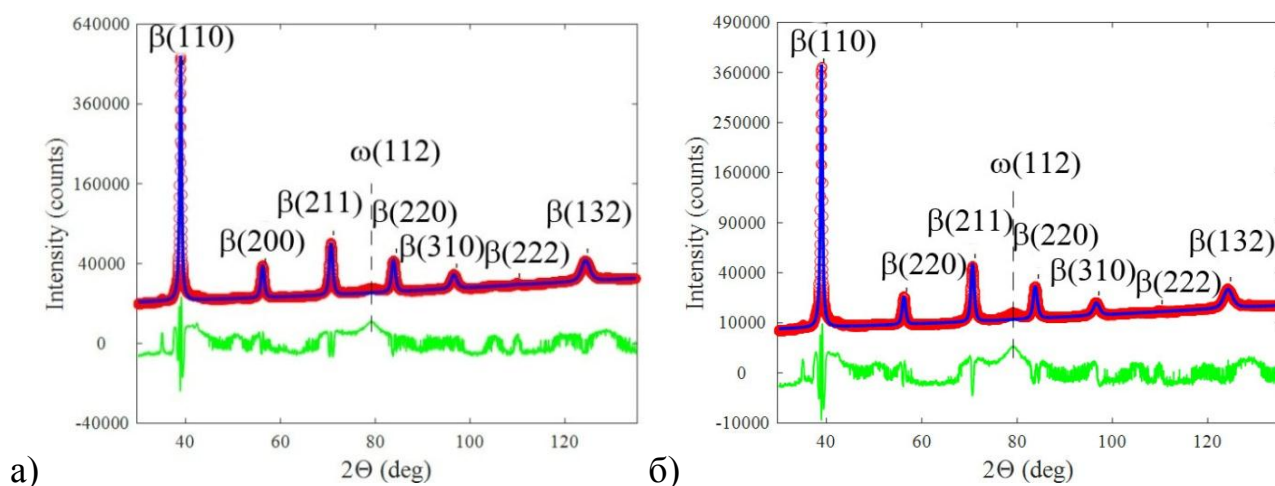


Рисунок 5.9 -Рентгенограммы сплава Ti-15Mo: а) после 4 проходов РКУП при 250 °С, $\varphi=135^\circ$; б) после отжига при 150 °С в течение 3 часов

5.3.2 Усталостные свойства сплава Ti-15Mo в КЗ и УМЗ состоянии

На рисунке 5.10 представлены кривые усталости КЗ и УМЗ состояния, полученные при испытаниях в условиях растяжения-сжатия, на которых можно выделить две основные области: малоциклового и многоциклового усталости. КЗ сплав в закаленном состоянии, в котором он содержит небольшое количество атермической ω -фазы (5 %) в теле крупных зерен (15...35 мкм) и β -фазы с ОЦК решеткой (Рисунок 3.2), характеризуется самым низким пределом выносливости 410 ± 10 МПа при базе испытаний 10^7 циклов (Рисунок 4.10). В исходном ($\alpha+\beta$)-состоянии, в котором по границам β -зерен размером 2 мкм расположены частицы первичной α -фазы (Рисунок 2.1), которые вносят дополнительный вклад в упрочнение, сплав имеет более высокий предел выносливости 500 ± 10 МПа при базе испытаний 10^7 циклов (Рисунок 5.10).

Формирование УМЗ структуры со средним размером β -зерен/субзерен 200 нм (Рисунок 5.8) и с минимальным содержанием ω -фазы в сплаве Ti-15Mo привело к увеличению предела выносливости сплава, который повысился более чем на 50 % по сравнению с закаленным состоянием, и составил 640 ± 10 МПа при базе испытаний 10^7 циклов (Рисунок 5.10).

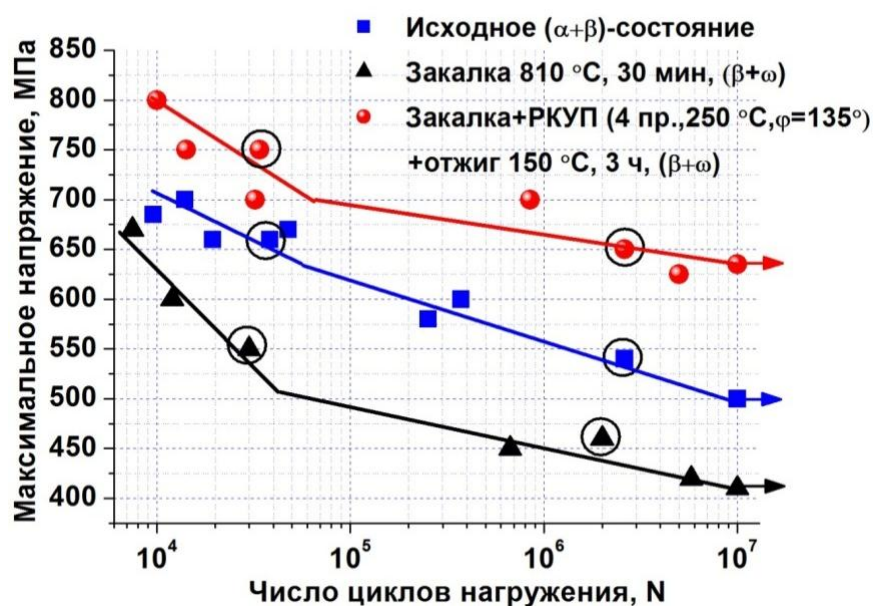


Рисунок 5.10- Результаты циклических испытаний на растяжение-сжатие сплава Ti-15Mo в исходном состоянии, после закалки, после РКУП и отжига

5.3.3 Фрактографический анализ поверхности изломов образцов в КЗ и УМЗ сплаве после усталостных испытаний

Для изучения особенностей усталостного разрушения сплава в исходном двухфазном ($\alpha+\beta$)-состоянии, после закалки и УМЗ состоянии был проведен сравнительный анализ изломов образцов, разрушившихся в областях малоциклового и многоциклового усталости. Установлено, что во всех образцах усталостные трещины зарождались на поверхности образцов и распространялись вглубь перпендикулярно направлению нагружения, о чем свидетельствует шевронный узор на общем виде изломов. На поверхности разрушения образцов можно выделить три типичных зоны: I – область зарождения и стабильного роста трещины; II – область ускоренного роста трещины и III – статический долом.

Область малоциклового усталости

На рисунках 5.11-5.13 представлены РЭМ изображения поверхности разрушения образцов в состоянии поставки, после закалки и в УМЗ состоянии после испытаний в области малоциклового усталости.

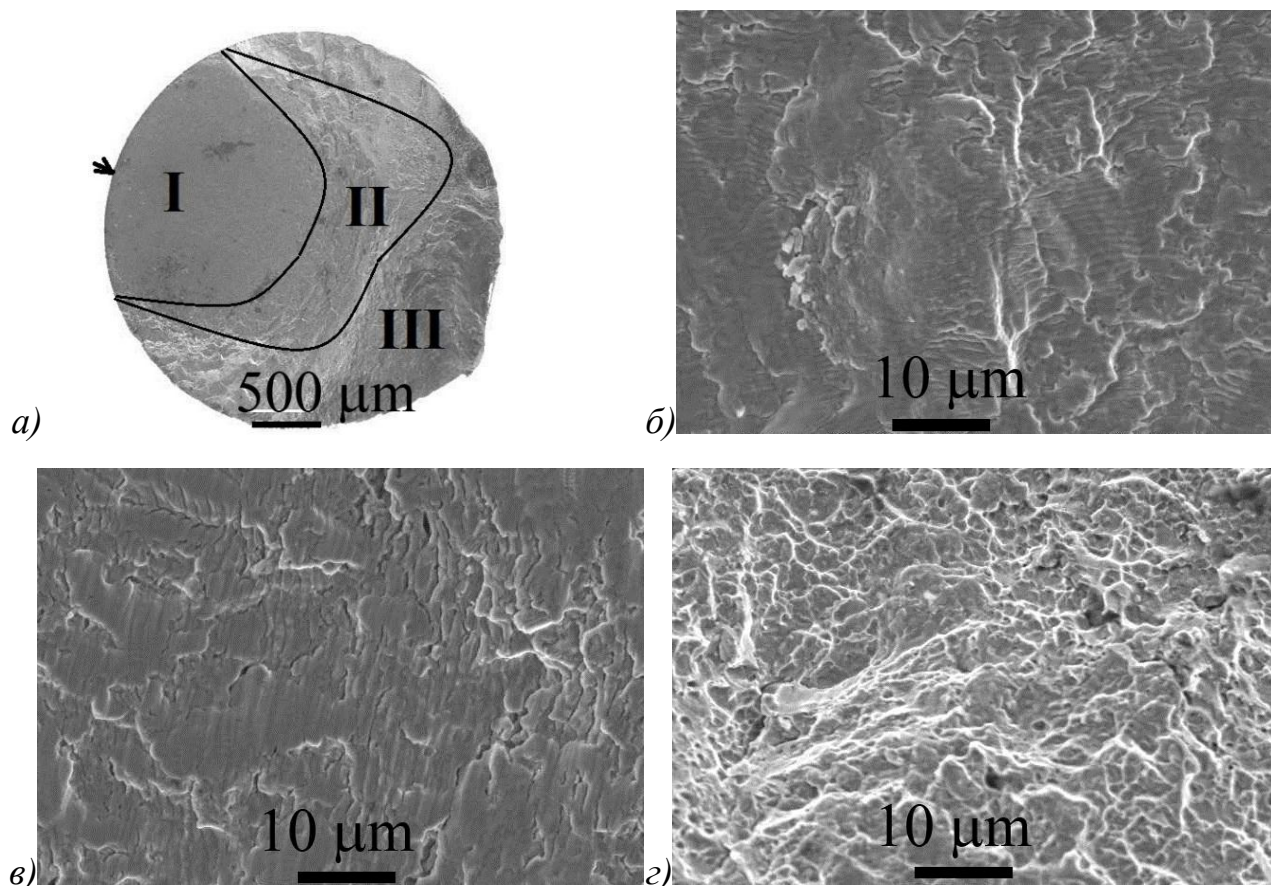


Рисунок 5.11 - Рельеф излома образца из сплава Ti-15Mo в исходном ($\alpha+\beta$)-состоянии, разрушившегося в области малоциклового усталости, $N = 3,2 \times 10^4$:
 а) общий вид излома; б) область зарождения и стабильного роста усталостной трещины; в) область ускоренного роста усталостной трещины; г) область статического долома. РЭМ

Зона зарождения и стабильного роста трещины в исходном КЗ образце характеризуется развитым бороздчатым рельефом (Рисунок 5.11, б). Среднее расстояние между бороздками при этом было 300 нм (Таблица 5.1). В зоне ускоренного роста усталостной трещины наблюдается плоский блочный рельеф с усталостными бороздками, между которыми присутствуют вторичные микротрещины (Рисунок 5.11, в). Среднее расстояние между бороздками составляло 500 нм (Таблица 5.1). Зона статического долома имеет черты вязкого разрушения, но при этом ямки слабо выражены (Рисунок 5.11, г).

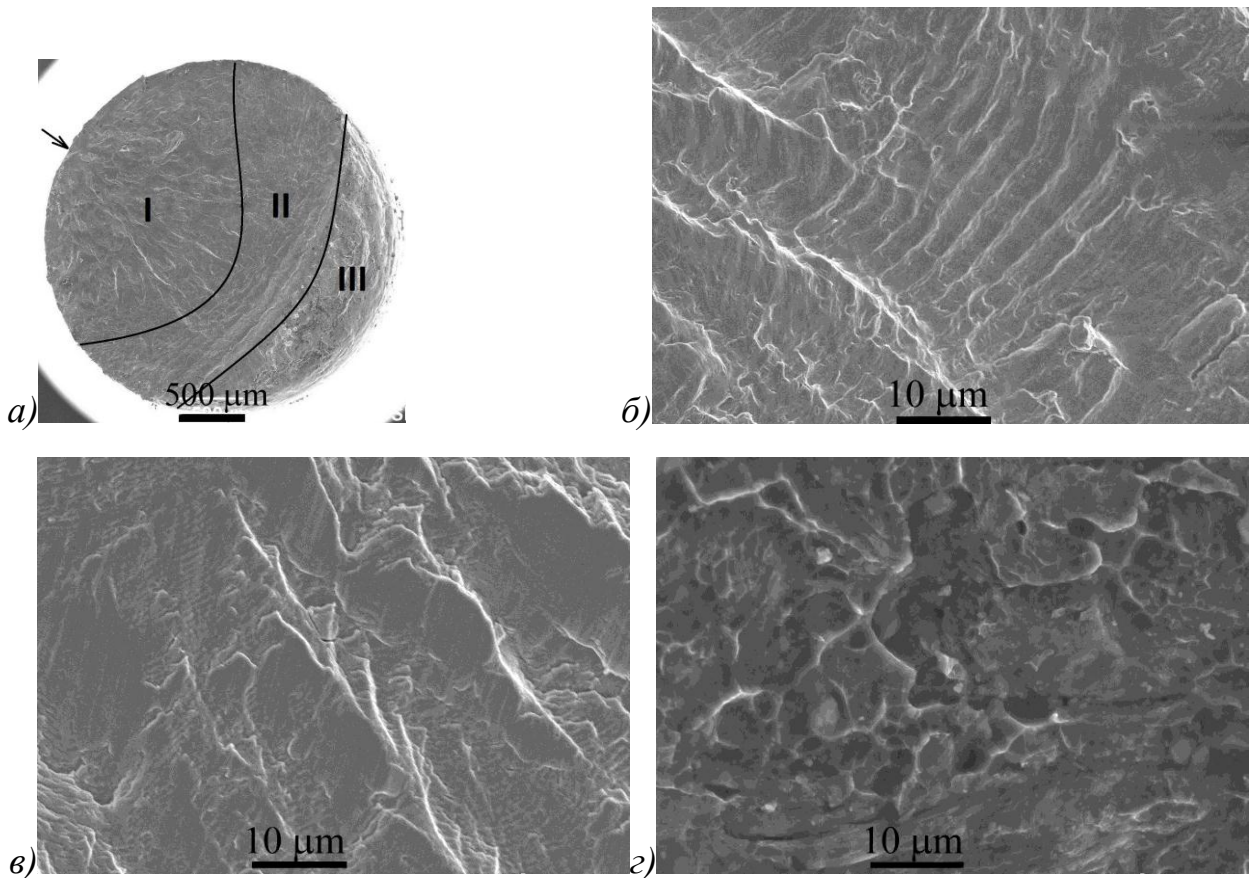


Рисунок 5.12 - Рельеф излома образца из сплава Ti-15Mo после закалки, разрушившегося в области малоциклового усталости, $N = 2 \times 10^4$

а) общий вид излома; б) область зарождения и стабильного роста усталостной трещины; в) область ускоренного роста усталостной трещины; г) область статического долома. РЭМ

Зона зарождения и стабильного роста трещины в закаленном образце характеризуется бороздчатым рельефом (Рисунок 5.12, б), при этом бороздки довольно широкие и находятся на расстоянии друг от друга, равном 450 нм. В зоне ускоренного роста усталостной трещины наблюдаются длинные желобы с плоскими плато, между которыми локализуются участки с усталостными бороздками (Рисунок 5.12, в), расстояние между которыми 550 нм. Вторичные микротрещины не визуализируются. Зона статического долома имеет черты как вязко-ямочного, так и хрупкого разрушения, с плоскостями отрывов и сколов (Рисунок 5.12, г).

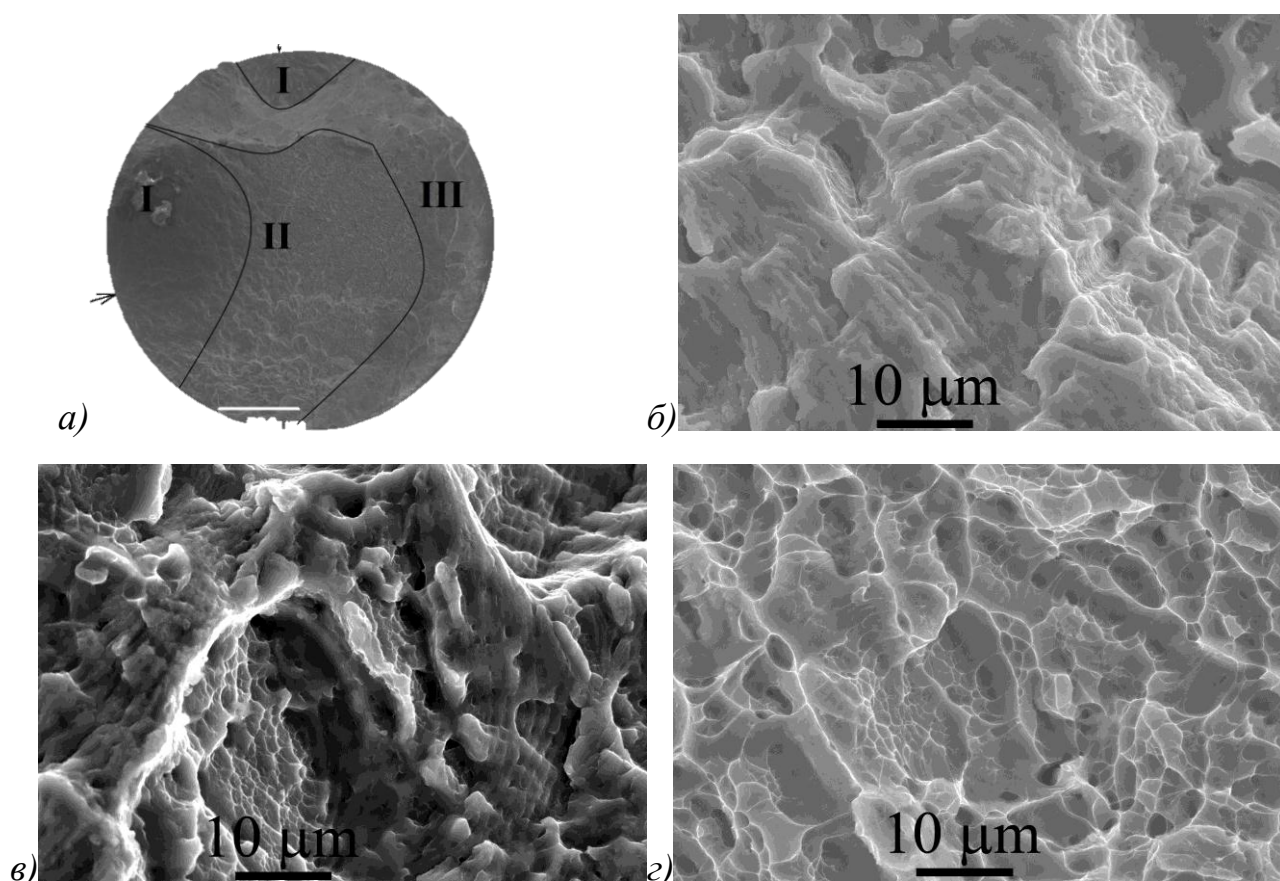


Рисунок 5.13 - Рельеф излома УМЗ образца из сплава Ti-15Mo, разрушившегося в области малоциклового усталости, $N = 3 \times 10^4$: а) общий вид излома; б) область зарождения и стабильного роста усталостной трещины; в) область ускоренного роста усталостной трещины; г) область статического долома. РЭМ

Зона зарождения и стабильного роста усталостной трещины УМЗ образца, разрушившегося в области малоциклового усталости, носит развитый вязкий характер разрушения, наблюдается неровный рельеф с усталостными бороздками (Рисунок 5.13, б), расстояние между которыми 250 нм (Таблица 5.2). В зоне ускоренного роста трещины смешанный тип рельефа: области с вязким ямочным разрушением чередуются с областями усталостного бороздчатого разрушения (Рисунок 5.13, в). Среднее расстояние между бороздками составляло 400 нм (Таблица 5.2). Зона статического долома - типичное вязко-ямочное разрушение. Группы ямок имеют окантовку в виде вязких гребней (Рисунок 5.13, г).

Таблица 5.2 Среднее расстояние между усталостными бороздками сплава Ti-15Mo в КЗ и УМЗ состояниях

Структурное состояние	Малоцикловая усталость		Многоцикловая усталость	
	Расстояние между усталостными бороздками, нм			
	I зона	II зона	I зона	II зона
КЗ ($\alpha+\beta$), исходное	300 ± 50	500 ± 30	600 ± 50	----
КЗ($\beta+\omega$), закалка	450 ± 40	550 ± 40	----	600 ± 30
УМЗ($\beta+\omega$), РКУП	250 ± 30	400 ± 30	500 ± 30	----

Область многоцикловой усталости

Также был проведен сравнительный анализ рельефов изломов образцов в исходном КЗ, закаленном и УМЗ состояниях, разрушившихся в области многоцикловой усталости (Рисунок 5.14-5.16).

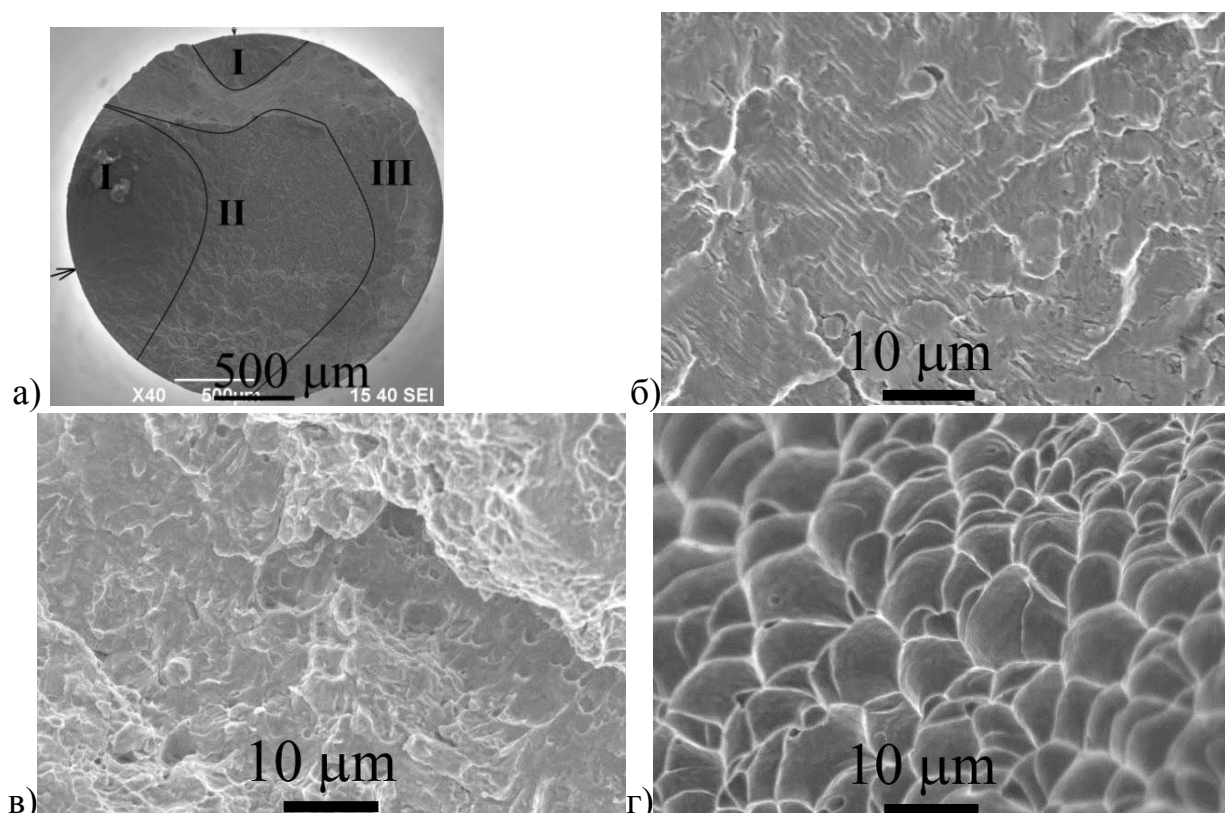


Рисунок 5.14. – Рельеф излома КЗ образца из сплава Ti-15Mo в исходном ($\alpha+\beta$)-состоянии, разрушившегося в области многоцикловой усталости, $N=2, \times 10^6$: а)общий вид излома; б)область зарождения и стабильного роста усталостной трещины; в)область ускоренного роста усталостной трещины; г)область статического долома. РЭМ

Зона зарождения и стабильного роста усталостной трещины в КЗ образце характеризуется довольно плоским блочным рельефом, присутствуют усталостные бороздки со средним расстоянием между ними 600 нм (Таблица 5.2). Также обнаружены вторичные микротрещины (Рисунок 5.14, б). Область ускоренного распространения усталостной трещины носит хрупкий характер с образованием ступенек и хребтов (Рисунок 5.14, в). Зона статического долома – вязко-ямочное разрушение, ямки соизмеримы с размером β -зерна (Рисунок 5.14,г).

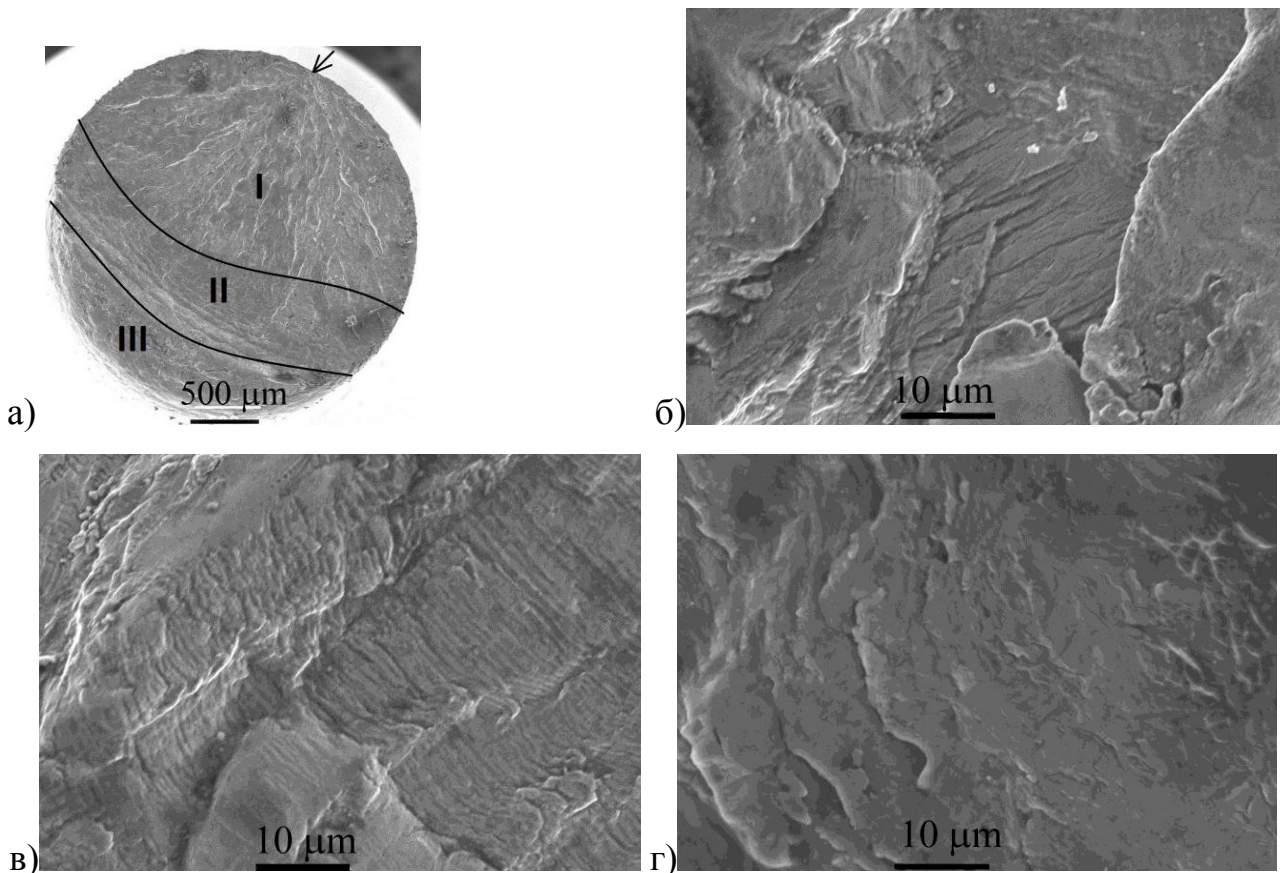


Рисунок 5.15- Рельеф излома КЗ образца из сплава Ti-15Mo после закалки, разрушившегося в области многоциклового усталости, $N = 2,5 \times 10^6$: а) общий вид излома; б) область зарождения и стабильного роста усталостной трещины; в) область ускоренного роста усталостной трещины; г) область статического долома. РЭМ

Зона зарождения и стабильного роста усталостной трещины образца после закалки характеризуется хрупким механизмом разрушения с присутствием

фасеток скола (Рисунок 5.15, б). Область ускоренного распространения усталостной трещины носит смешанный характер от усталостного борозчатого разрушения к хрупкому с образованием ступенек и хребтов (Рисунок 5.15, в). Между бороздками присутствуют вторичные микротрещины. Зона статического долома – хрупкое разрушение с образованием ступенек (Рисунок 5.15, г). Но при этом также присутствуют локальные области с элементами вязко-ямочного разрушения.

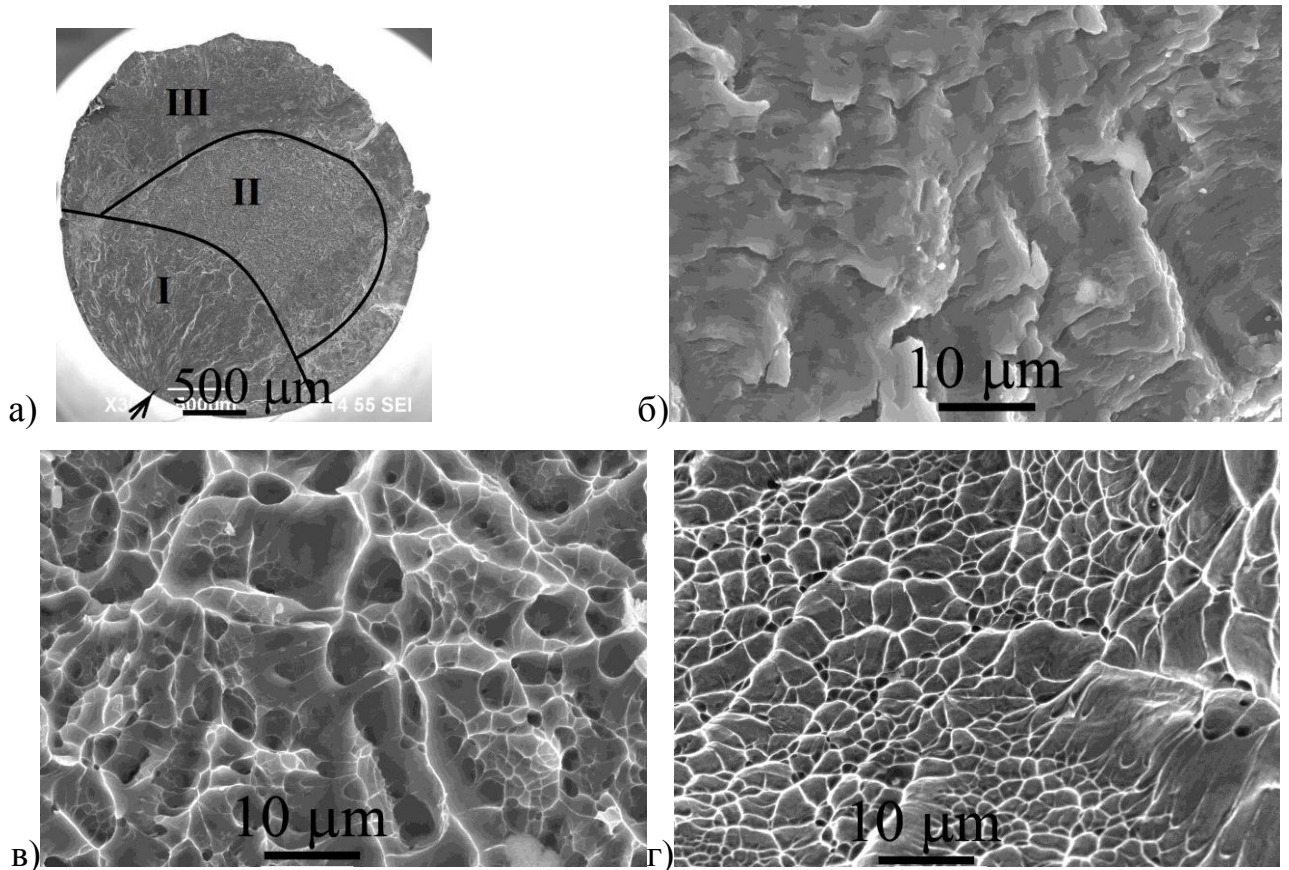


Рисунок 5.16- Рельеф излома УМЗ образца из сплава Ti-15Mo, разрушившегося в области многоциклового усталости, $N = 2,5 \times 10^6$: а) общий вид излома; б) область зарождения и стабильного роста усталостной трещины; в) область ускоренного роста усталостной трещины; г) область статического долома. РЭМ

В зоне зарождения и стабильного роста усталостной трещины УМЗ образца наблюдается вязкий негладкий излом с присутствием усталостных бороздок. Обнаружено вторичное растрескивание вдоль бороздок, перпендикулярных

направлению распространения магистральной усталостной трещины (Рисунок 5.16, б). Среднее расстояние между бороздками составляло 500 нм (Таблица 5.2). В зоне ускоренного развития трещины усталостные бороздки практически отсутствуют, разрушение происходит преимущественно по ямочному механизму (Рисунок 5.16, в). Статический долом – типичное вязко-ямочное разрушение, ямки имеют меньший размер чем в исходном КЗ ($\alpha+\beta$)-состоянии (Рисунок 5.16, г).

Известно, что циклическая долговечность материалов складывается из стадии зарождения и стадии распространения усталостной трещины, причем во время испытаний на растяжение-сжатие первая стадия вносит основной вклад в долговечность образцов [170,171]. Повышение предела выносливости УМЗ сплава до 640 МПа, вероятно, связано с увеличением длительности обеих стадий, т.е. за счет повышения сопротивления материала зарождению трещины и увеличения способности сопротивляться ее развитию. Увеличение стадии зарождения усталостной трещины при переходе от КЗ к УМЗ состоянию может быть обусловлено повышением сопротивления микропластической деформации приповерхностного слоя, которая происходит на стадии микротекучести в начальный период циклических испытаний [172]. На этой стадии циклического деформирования, как и в условиях статического нагружения, изменяется дислокационная структура: на границах зерен генерируются новые дислокации; в отдельных зернах наблюдаются дислокационные сплетения, что приводит к формированию более прочного приповерхностного слоя, который является барьером для выхода дислокаций на поверхность, в результате чего тормозится развитие процессов повреждаемости [172]. В УМЗ материалах образование и передвижение новых дислокаций затруднено вследствие маленького размера зерен и присутствующих полей упругих напряжений, вызванных высокой плотностью дислокаций, внесенных ИПД [173]. В связи с этим напряжение

течения, необходимое для развития микропластической деформации, и величина предела выносливости возрастает с уменьшением размера зерна [172,173].

Увеличение стадии распространения усталостной трещины, вероятно, связано с повышением сопротивления материала ее развитию за счет увеличения протяженности границ зерен, которые являются эффективным барьером при ее распространении [172], а также за счет снижения скорости распространения усталостной трещины, что подтверждается результатами фрактографического анализа поверхности разрушения.

В частности, были выявлены отличительные особенности усталостного разрушения сплава Ti-15Mo в КЗ и УМЗ состояниях. Во-первых, у КЗ образцов наблюдался более плоский излом по сравнению с УМЗ образцами, исходя из этого можно предположить, что путь, проходимый трещиной, и площадь поверхности изломов, необходимая для захлопывания усталостной трещины в УМЗ состоянии, были больше [174].

Во-вторых, среднее расстояние между усталостными бороздками в УМЗ материале было меньше, чем в КЗ (Таблица 5.2), что может свидетельствовать о меньшей скорости распространения усталостной трещины в УМЗ сплаве [175]. Известно, что за каждый цикл испытания образуется одна усталостная бороздка, а среднее расстояние между ними соответствует среднему перемещению фронта трещины за один цикл испытания, что позволяет оценивать локальную скорость роста усталостной трещины [176].

В-третьих, в УМЗ образцах, разрушившихся в области многоциклового усталости, наблюдалось больше вторичных трещин, расположенных вдоль усталостных бороздок, чем в КЗ. Образование вторичных микротрещин, перпендикулярных главным, является одним из механизмов сопротивления распространению усталостной трещины. Появление вторичных трещин снижает движущую силу распространения магистральной трещины, т.к. вызывает снятие напряжений и затормаживает ее развитие [177,178].

В-четвертых, ямки зоны статического долома в УМЗ образцах намного меньше, чем в КЗ и имеют меньшую глубину, что свидетельствует о более плоском рельефе, следовательно, о меньшей вязкости разрушения. Это, вероятно, связано с меньшей пластичностью УМЗ сплава при статическом растяжении.

Полученные результаты исследования частично представлены в работе [179].

5.4 Соотношение прочности и модуля упругости УМЗ сплава Ti-15Mo

На рисунке 5.17 показано соотношение прочности и модуля упругости сплава Ti-15Mo в разных структурно-фазовых состояниях. Самый низкий модуль упругости наблюдали после закалки в β -состоянии (87 ± 5 ГПа). Как было показано в [81], на модуль упругости сплава Ti-15Mo очень сильное влияние оказывает стабильность β -фазы и устойчивость частиц ω -фазы, которые растут с увеличением времени старения. Присутствующая в закаленном сплаве атермическая ω -фаза является предвыделением изотермической, образовавшейся через механизм смещения атомов в решетке β -фазы [81]. Возможно поэтому модуль упругости закаленного сплава Ti-15Mo сохраняется очень низким. Незначительное повышение модуля упругости сплава (до 93 ± 5 ГПа) наблюдали после РКУП при температуре 250 °С. По-видимому, основной причиной может быть очень малое количество ω -фазы после обработки. Кроме того, определенный вклад в сохранение низких значений модуля Юнга вносит формирование в микроструктуре высокой плотности неравновесных границ зерен с внесенными дислокациями, как это было показано в наноструктурированном сплаве TNTZ [64]. Таким образом, формирование УМЗ структуры с минимальным содержанием ω -фазы с помощью РКУП, так же, как и с помощью ИПДК (глава 3), позволило

получить хороший баланс между высокими прочностными характеристиками и относительно низким модулем упругости.

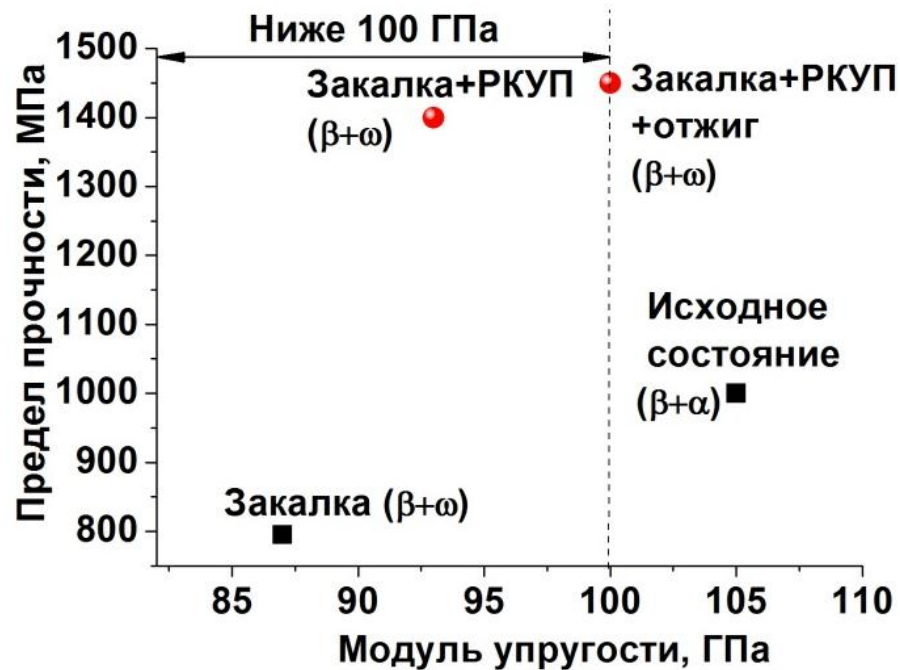


Рисунок 5.17 Соотношение предела прочности и модуля упругости сплава Ti-15Mo в различных структурных состояниях

Последующий длительный отжиг при температуре 150 °С в течение 3 часов способствует переходу УМЗ сплава в более равновесное состояние, при этом выделения частиц ω-фазы становятся более устойчивыми вследствие термически активируемых процессов, когда ее зарождение происходит в областях, обедненных Мо [81]. Как результат, модуль Юнга увеличился с 93±5 до 100±5 ГПа (Рисунок 5.17).

Рисунок 5.18 отражает соотношение между пределом выносливости и модулем упругости для сплава Ti-15Mo, полученного в данной работе, а также для сплавов, которые широко применяются в качестве биоматериалов, в частности, для Ti Grade 4, Ti-6Al-4V ELI после стандартной обработки и ИПД [67]. УМЗ сплав Ti-15Mo демонстрирует наилучший баланс усталостной прочности и модуля упругости по сравнению с известными биомедицинскими сплавами, даже в УМЗ состоянии.

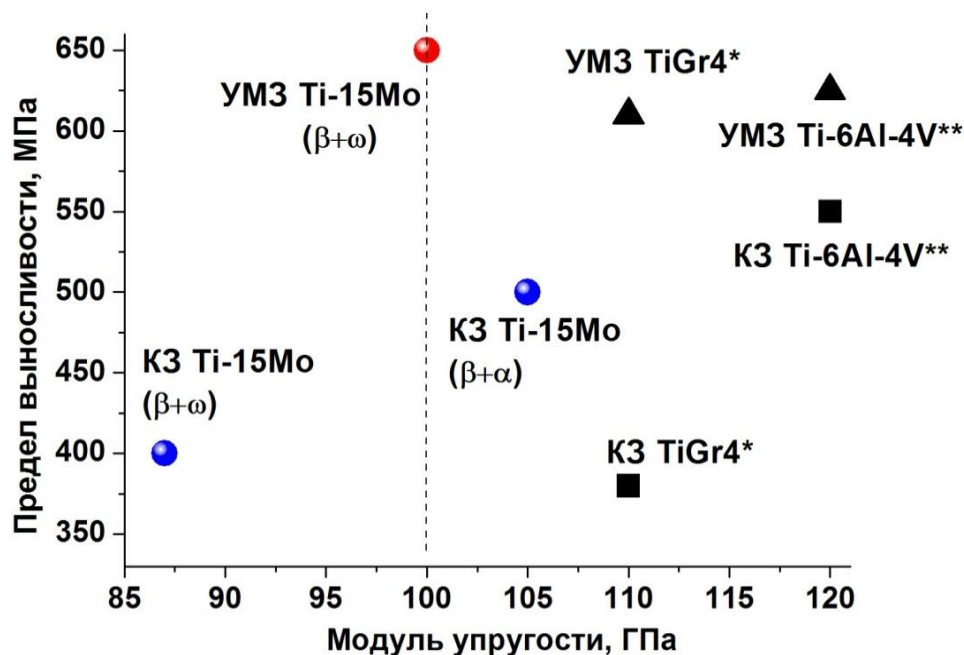


Рисунок 5.18 Соотношение предела выносливости и модуля упругости биомедицинских титановых сплавов.* [21],** [56]

Таким образом, в результате проведенных в настоящей работе исследований установлено, что формирование в сплаве Ti-15Mo нано- или УМЗ структуры с минимальным содержанием ω -фазы с помощью методов ИПД позволяет добиться наилучшего комплекса свойств, включающих высокие прочностные характеристики и относительно низкий модуль упругости. Полученные в данной работе результаты создают реальные условия для разработки имплантатов и фиксирующих конструкций в остеосинтезе, обладающих не только высоким сопротивлением циклическим нагрузкам, но и прекрасными биомеханическими свойствами, которые зависят от модуля упругости материала имплантата.

Выводы по Главе 5

1. Показано, что формирование ультрамелкозернистой структуры со средним размером зерен/субзерен β -фазы 200 нм методом РКУП в

биомедицинском сплаве Ti-15Mo, предварительно обработанном на β -твердый раствор, позволяет увеличить прочность с 800 до 1450 МПа.

2. Модуль упругости сплава Ti-15Mo после деформации методом РКУП при $T=250\text{ }^{\circ}\text{C}$ повышается ненамного с 87 до 93 ГПа по сравнению с состоянием после ОТР, что обусловлено увеличением плотности неравновесных границ зерен/субзерен β -фазы и сохранением относительно малого количества ω -фазы (<5%).

3. Обработка сплава Ti-15Mo РКУП с последующим низкотемпературным отжигом ($T=150\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 часа) не привела к значительному увеличению количества ω -фазы, что позволило достичь баланса между пределом выносливости и модулем упругости УМЗ сплава ($\sigma_{-1}=640\text{ МПа}$ и $E=100\text{ ГПа}$).

4. Выявлены основные особенности усталостного разрушения сплава в КЗ и УМЗ состояниях сплава. Показано, что УМЗ образцы имели повышенное сопротивление распространению усталостной трещины, а также более вязкий характер усталостного разрушения, но при этом более хрупкое статическое разрушение.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Установлены основные закономерности формирования наноструктуры в сплаве Ti-15Mo методом ИПДК при комнатной температуре:

а) с увеличением степени деформации с 1 до 10 оборотов средний размер β зерен/субзерен достигает 180 и 80 нм, соответственно;

б) эволюция микроструктуры сопровождается превращением $\beta \rightarrow \omega$, в результате которого уже после одного оборота ИПДК объемная доля частиц ω -фазы составляет 10 %;

в) с последующим увеличением степени деформации наблюдалось снижение объемной доли ω -фазы за счет ее частичного растворения в результате обратного $\omega \rightarrow \beta$ превращения.

2. Показано, что формирование наноструктуры в сплаве Ti-15Mo со средним размером β -зерен/субзерен 80 нм и малым содержанием ω -фазы (<5%) позволяет достичь комбинации высоких прочностных свойств (микротвердость 4450 МПа) и низкого модуля упругости (93 ГПа).

3. Выявлены основные отличия в кинетике старения наноструктурного и КЗ сплава Ti-15Mo:

а) установлено, при старении наноструктурного сплава идет более интенсивное по сравнению с КЗ выделение α -фазы за счет увеличения центров ее зарождения, которыми являются дислокации и границы зерен;

б) показано, что в наноструктурном сплаве с увеличением продолжительности старения при $T=500$ и 550 °C от 0,5 до 4 часов конкурирующие процессы интенсивного выделения частиц α -фазы, возврата и рекристаллизации приводят к снижению микротвердости в отличие от КЗ сплава, в котором старение сопровождается упрочнением за счет увеличения объемной доли вторичной α -фазы.

4. Показано, что формирование наноструктуры с повышенной плотностью дислокаций влияет на состояние межфазных α/β границ и, как следствие, на

механизмы их миграции, что приводит к образованию частиц α -фазы преимущественно равноосной формы в отличие от пластинчатой в КЗ сплаве.

5. Определены режимы РКУП сплава Ti-15Mo, обеспечивающие формирование УМЗ структуры со средним размером зерен/субзерен ≈ 200 нм и минимально возможным содержанием ω -фазы. Разработанные режимы РКУП обеспечивают получение полуфабрикатов со сбалансированным комплексом свойств: высокой прочностью сплава 1450 МПа, пределом выносливости 640 МПа, пластичностью 10 % и низким модулем упругости 100 ГПа по сравнению с известными УМЗ биоматериалами (Ti Grade4, Ti-6Al-4V ELI)

6. Выявлены основные особенности усталостного разрушения сплава Ti-15Mo в КЗ и УМЗ состояниях. Показано, что УМЗ образцы имели повышенное сопротивление распространению усталостной трещины, обусловленное большой протяженностью границ зерен и, как следствие, увеличением пути развития трещины. В целом, строение изломов УМЗ образцов характеризовалось более вязким характером разрушения по сравнению с КЗ.

Список сокращений и условных обозначений

УМЗ	ультрамелкозернистый
КЗ	крупнозернистый
НС	наноструктурный
ИПД	интенсивная пластическая деформация
ИПДК	интенсивная пластическая деформация кручением
РКУП	равноканальное угловое прессование
ОЦК	объемно-центрированная кубическая
ГПУ	гексагональная плотноупакованная
ОТР	обработка на твердый раствор
ТМО	термомеханическая обработка
ПЭМ	просвечивающая электронная микроскопия
РЭМ	растровая электронная микроскопия
ОМ	оптическая микроскопия

Список литературы

1. Park, J.B. Biomaterials: Introduction. In The Biomedical Engineering Handbook / J.B. Park, R.S. Lakes – Springer Science+Business Media LLC, New York, 2007. – 560 p.
2. Lutjering G. Titanium / G. Lutjering, J. C. Williams. - Berlin Heidelberg, New York: Springer, 2007. – 442 p.
3. Long, M. Titanium alloys in total joint replacement – a materials science perspective / M. Long, H.J. Rack // Biomaterials – 1998. – 19. – P. 1621-1639.
4. Shi, D. Introduction to Biomaterials / D. Shi – Editor Beijing, P.R. China, 2005 – 253 p.
5. Brunski, J.B. Biomaterials Science – An Introduction to Materials in Medicine / J.B. Brunski, B.D. Ratner, A.S. Hoffman, F.J. Schoen, J.E. Lemons – Elsevier Academic Press, San Diego, 2004 – 497 p.
6. Wang, K. The use of titanium for medical applications in the USA / K. Wang // Materials Science and Engineering A – 1996. – 213. – P. 134- 137.
7. Rack, H.J. Titanium alloys for biomedical applications / H.J. Rack, J.I. Qazi // Materials Science and Engineering C – 2006. – 26. – P. 1269-1277.
8. Niinomi, M. Recent metallic materials for biomedical applications / M. Niinomi // Metallurgical and Materials Transactions A – 2002. – 33. – P. 477-486.
9. Batchelor, A.W. Biomedical materials and implants / A.W. Batchelor, M. Chandrasekaran – Imperial college press, London WC2H 9HE, 2004 – 242 p.
10. Gross, S. A finite element analysis of hollow stemmed hip prostheses as a means of reducing stress shielding of the femur / S. Gross, E.W. Abel // Journal of Biomechanics. – 2001. – 34. – P. 995-1003.
11. Ульрих, Э.У. Вертебрология в терминах, цифрах, рисунках / Э.У.Ульрих, А.Ю. Мушкин – Элби-СПБ, Санкт-Петербург, 2002 – 190 с.
12. Niinomi, M. Mechanical characteristics and microstructure of drawn wire of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr for biomedical applications / M. Niinomi, T. Akahori, S. Katsura, K.

- Yamauchi, M. Ogawa // *Material Science and Engineering C*. – 2007. – 27. – P. 154-161.
13. Kuroda, D. Mechanical properties and microstructures of new Ti-Fe-Ta and Ti-Fe-Ta-Zr system alloys / D. Kuroda, H. Kawasaki, A. Yamamoto, S. Hiromoto, T. Hanawa, T. // *Material Science and Engineering C*. – 2005. – 25. – P. 312-320.
14. Nag, S. Microstructural evolution and strengthening mechanisms in Ti-Nb-Zr-Ta, Ti-Mo-Zr-Fe and Ti-15Mo biocompatible alloys / S. Nag, R. Banerjee, H. Fraser // *Material Science and Engineering C*. – 2005. – 25. – P. 357-362.
15. ATI 15Mo™ Titanium Alloy IMI, Technical Data Sheet – Pittsburgh, PA 15222-5479 U.S.A., 2014. – 4 p.
16. ASTM F 2066 Standard Specification for Wrought Titanium-15Molybdenum Alloy for Surgical Implant Applications (UNS R58150) – Annual Book of ASTM Standards, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013 – 5 p.
17. Bowen, A.W. Strength Enhancement in metastable β -titanium alloy: Ti-15Mo / A.W. Bowen // *Journal of materials science*. – 1977. – P.1355-1360
18. Jablovkov, V.R. The Application of Ti-15Mo Beta Titanium Alloy in High Strength Structural Orthopaedic Applications / V.R. Jablovkov, M.J. Nutt, M.E. Richelsoph, H.L. Freese // *Journal of ASTM International*. – 2005. – 2, No.8. – P. 83-100.
19. Валиев, Р.З. Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура, свойства / Р.З. Валиев, И.В. Александров - М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. - 398 с.
20. Stolyarov, V.V. Microstructure and properties of pure Ti processed by ECAP and cold extrusion / V.V. Stolyarov, Y.T. Zhu, T.C. Lowe, R.Z. Valiev // *Materials Science and Engineering*. – 2001. – A 303. – P. 82-89.
21. Semenova, I.P. Enhanced Fatigue Properties of Ultrafine-Grained Ti Rods Processed by ECAP-Conform / I.P. Semenova, A.V. Polyakov, G.I. Raab, T.C. Lowe, R.Z. Valiev // *Journal of Materials Science*. – 2012. – 47(22) – P. 7777-7781.
22. Садикова, Г.Х. Влияние интенсивной пластической деформации и термомеханической обработки на структуру и свойства титана / Г.Х. Садикова,

- В.В. Латыш, И.П. Семенова, Р.З. Валиев // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 2005. – 11(605). – С. 31-34.
23. Valiev, R.Z. Nanostructured titanium for biomedical applications / R.Z. Valiev, I.P. Semenova, V.V. Latysh, H. Rack, T.C. Lowe, J. Petruzelka, L. Dluhos, D. Hrusak, J. Sochova // *Advanced Engineering Materials.* – 2008. – № 8. – P. B15-B17.
24. Valiev, R.Z. Achieving exceptional grain refinement through severe plastic deformation: new approaches for improving the processing technology / R.Z. Valiev, T.G. Langdon // *Metallurgical and Materials Transactions A.* – 2011. – 42. – P. 2942-2951.
25. Ma, E. Eight Routes to Improve the Tensile Ductility of Bulk Nanostructured Materials and Alloys/ E.Ma // *Journal of The Minerals, Metals & Materials Society.* – 2006. – P. 49-53.
26. Koch, C.C. Optimization of strength and ductility in nanocrystalline and ultra-fine grained metals / C.C. Koch // *Scripta Materialia* – 2003. – 49. – P. 657-662.
27. Ткаченко, С.С. Остеосинтез: Руководство для врачей / под ред. С.С.Ткаченко О-76 – Л.: Медицина, 1987. – 272 с.
28. Katti, K.S. Biomaterials in total joint replacement / K.S. Katti // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces.* – 2004. – 39. – P. 133-142.
29. He, G. Ti alloy design strategy for biomedical applications / G. He, M. Hagiwara // *Materials Science and Engineering C.* – 2006. – 26. – P. 14-19.
30. Teoh, S. H. *Engineering Materials for Biomedical Applications, Biomaterials Engineering and Processing Series* / S. H. Teoh – World Scientific, 2004. – 352 p.
31. Niinomi, M. Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods / M. Niinomi // *Science and Technology of Advanced Materials* – 2003 – 4. – P. 445–54.
32. Bannon, B.P. Titanium Alloys for Biomaterial Application: An Overview / B.P. Bannon, E.E. Mild – *Titanium Alloys in Surgical Implants*, ASTM STP 796, H.A. Luckey and F. Kubli, Jr, Eds., American Society for Testing and materials, 1983 – P. 7–15.

33. Geetha, M. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – a review / M. Geetha, A.K. Singh, R. Asokamani, A.K. Gogia // *Progress in Materials Science*. – 2008. – 54. – P. 397–425.
34. Li, Y. New Developments of Ti-Based Alloys for Biomedical Applications / Y. Li, C. Yang, H. Zhao, S. Qu, X. Li, Y. Li // *Materials*. – 2014. – 7. – P. 1709-1800.
35. Мюллер, М.Е. Руководство по внутреннему остеосинтезу / М.Е. Мюллер, М. Алльговер, Р. Шнайдер, Х. Виллинеггер – Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, перевод на русский язык - издательство Ad Marginem, Москва, 1996. – 750 с.
36. Disegi, J.A. Titanium alloys for fracture fixation implants / J.A. Disegi // *International Journal of The Care of the Injured*. – 2000. – 31. – P. D14-D17.
37. Boyer, R.R. An overview on the use of titanium in the aerospace industry / R.R. Boyer // *Materials Science and Engineering A*. – 1996. – 213. – P. 103-114.
38. Ferrero, J.G. Candidate materials for high-strength fastener applications in both the aerospace and automotive industries / J.G. Ferrero // *Journal of Materials Engineering and Performance*. – 2005. – 14. – P. 691-696.
39. Steinemann, S.G. Titanium alloys as metallic biomaterials / S.G. Steinemann, S.Perren // *Titanium Science and Technology, Proceedings of the Fifth International Conference on Titanium, Munich*. – 1984. – 2. – P. 1327-1334.
40. Slanina, P. Influence of dietary factors on aluminum adsorption and retention in brain and bone of rats / P. Slanina, W. Frech, A. Bernhardson, A. Cedergren and P.Mattsson // *Acta Pharmacol Toxicol*. – 1985. – 56. – P. 331-336.
41. Voet, G.B. Aluminum neurotoxicity, Histo and Cyto-Chemist W as a Tool in Environmental Toxicology / G.B. van der Voet, E. Marani, S. Tio, F.A. De Wolff, in W. Graumann and J. Drukker (eds.), Fisher, Stuttgart. – 1991. – P. 235-242.
42. Zwicker, R. Mechanical properties and tissue reactions of a titanium alloy for implant material / R. Zwicker, K. Buehler, R. Mueller // *Titanium'80 Science and Technology, in Proceedings of the Fourth International Conference on Titanium, Kyoto, Japan*. – 1980. – P. 505-514.

43. Semlitsch, M. Titanium-aluminum-niobium alloy, development for biocompatible, high strength surgical implants / M. Semlitsch, F. Staub, H. Webber // *Biomedical Technology*. – 30 (12). –1985. – P. 334-339.
44. Rho, J.Y. Elastic properties of human cortical and trabecular lamellar bone measured by nanoindentation / J.Y. Rho, T.Y. Tsui, G.M. Pharr // *Biomaterials*. – 1997. – 18. – P. 1325–1330.
45. Ding, M. Age variations in the properties of human tibial trabecular bone / M. Ding, M. Dalstra, C.C. Danielsen, J. Kabel, I. Hvid, F. Linde // *The Journal of Bone and Joint Surgery*. – 1997. – 79. – P. 995–1002.
46. Vail, T.P. The effect of hip stem material modulus on surface strain in human femora / T.P. Vail, R.R. Glisson, T.D. Koukoubis, F. Guilak // *Journal of Biomechanics*. – 1998. – 31. – P. 619-628.
47. Niinomi, M. Mechanical properties and cyto-toxicity of new beta type titanium alloy with low melting points for dental applications / M. Niinomi, T. Akahori, T. Takeuchi, S. Katsura, H. Fukui, H. Toda // *Materials Science and Engineering C*. – 2005. – 25. – P. 417-425.
48. Kikuchi, M. Elastic moduli of cast Ti-Au, Ti-Ag, and Ti-Cu alloys / M. Kikuchi, M. Takahashi, O. Okuno // *Dental Materials*. – 2006. – 22. – P. 641-646.
49. Kim, H.S. Microstructure and elastic modulus of Ti-Nb-Si ternary alloys for biomedical applications / H.S. Kim, W.Y. Kim, S.H. Lim // *Scripta Materialia*. – 2006. – 54. – P. 887-891.
50. Narayan, R. *Biomedical Materials* / R. Narayan – Springer Science+Business Media, LLC, 2009 – 545 p.
51. Ashley, Ph. *Skeletal trauma* / Ph. Ashley, D. Lee – Elsevier Science (USA), Second Edition, 1998 – 2882 p.
52. Sumitomo, N., Experiment study on fracture fixation with low rigidity titanium alloy / N. Sumitomo, K. Noritake, T. Hattori, K. Morikawa, S. Niwa, K.Sato, M. Niinomi // *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* – 2008. – 19. – P. 1581–1586.

53. Серeda, А.П. Переломы шейки бедренной кости (переломы "шейки бедра") [электронный ресурс] / А.П. Серeda – Все о переломах. – Режим доступа: http://www.perelomchik.ru/index.php?p=statya&st=perelom_sheyki_bedra
54. Серeda, А. Эндопротезирование тазобедренного сустава: ответы на все вопросы/ А. Серeda – Издательство: Практика, 2014 – 121 с.
55. Brunette, D. M. Titanium in Medicine / D. M. Brunette, P. Tengvall, M. Textor, P. Thomsen. – Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2001. – 1019 p.
56. Saitova, L. R. Fatigue behavior of ultrafine-grained Ti-6Al-4V 'ELI' alloy for medical applications / L. R. Saitova, H. W. Höppel, M. Göken, I. P. Semenova, G. I. Raab, R. Z. Valiev // Materials Science and Engineering A. – 2009. – 503. – P. 145-147.
57. Sakaguchi, N. Relationship between tensile deformation behavior and microstructure in Ti-Nb-Ta-Zr / N. Sakaguchi, M. Niinomi, T. Akahori, J. Takeda, H. Toda // Materials Science and Engineering C. – 2005. – 25. – P. 363–369.
58. Ho, W.F. Structure and properties of cast binary Ti-Mo alloys / W.F. Ho, C.P. Ju, J.H. Chern, J.H. Lin // Biomaterials. – 1999. – 20 (22). – P. 2115-2122.
59. Ho, W.F. A comparison of tensile properties and corrosion behavior of cast Ti-7,5Mo with c.p, Ti-15Mo and Ti-6Al-4V alloys / W.F. Ho // Journal Alloys and Compounds. – 2008. – 464. – P. 580-583.
60. Chen, Y. Microstructures and properties of titanium alloys Ti-Mo for dental use / Y. Chen, L. Xu, Zn. Liu, F. Kong, Z. Chen // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2006. – 16. – P. 824-828.
61. Martins, J. Preparation and Characterization of Ti-15Mo Alloy used as Biomaterial / J.R.S. Martins J., R.A. Nogueira, R. Oliveira, T.A. Donato, V. Elias, A. Claro, J. Moraes, M. Buzalaf, C. Grandini // Materials Research. – 2011. – 14(1). – P. 107-112.
62. Donato, T.A.G. Cytotoxicity study of some Ti alloys used as biomaterial / T.A.G. Donato, L.H. Almeida, R.A. Nogueira, T.C. Niemeyer, C.R. Grandini, R. Caram // Materials Science and Engineering: C. – 2009. – 29(4) – P. 1365-1369.

63. Wang, Y.B. Grain size and reversible beta to omega phase transformation in a Ti alloy / Y.B. Wang, Y.H. Zhao, Q. Lian, X.Z. Liao, R.Z. Valiev, S.P. Ringer, Y.T. Zhu, E.J. Lavernia // *Scripta Materialia*. – 2010. – 63. – P. 613-616.
64. Xie, K.Y. Nanocrystalline B-Ti alloy with high hardness, low Young's modulus and excellent in vitro biocompatibility for biomedical applications / K.Y. Xie, Y. Wang, Y. Zhao, L. Chang, G. Wang, Z. Chen, Y. Cao, X. Liao, E. J. Lavernia, R.Z. Valiev, B. Sarrafpour, H. Zoellner, S.P. Ringer // *Materials Science and Engineering C*. – 2013. – 33(6). – P. 3530-3536.
65. Bania, P.J. Beta titanium alloys and their role in titanium industry / P. J. Bania // *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*. – 1994. – 46(7) – P. 16-19.
66. Колачев, Б.А. Титановые сплавы разных стран, справочник / Б.А. Колачев, И.С. Полькин, В.Д. Талалаев – Москва, ВИЛС, 2000 – 316 с.
67. Boyer, R.R. *Materials Properties Handbook: Titanium Alloys* / R.R. Boyer, G. Welsch, E.W. Collings – ASM Handbook, 1994 – 1060 p.
68. Furuhashi, T. Morphology and Crystallography of α Precipitates in β Ti-Mo Binary Alloys / T. Furuhashi, T. Makino, Y. Idei, H. Ishigaki, A. Takada, T. Maki // *Material Transaction*. – 1998. – 39(1) – P. 31-39.
69. Furuhashi, T. Crystallography and interfacial structure of proeutectoid α grain boundary allotriomorphs in a hypoeutectoid Ti-Cr alloy / T. Furuhashi, H.I. Aaronson // *Acta Metallurgica et Materialia*. – 1991. – 39(11) – P. 2887-2899.
70. Furuhashi, T. Interphase boundary structures associated with diffusional phase transformations in Ti-base alloys / T. Furuhashi, H. J. Lee, E. S. K. Menon, H. I. Aaronson // *Metallurgical Transactions A*. – 1990. – 21(6). – P. 1627-1643.
71. Potter, D.I. The structure, morphology and orientation relationship of V_3N in α -vanadium / D.I. Potter // *Journal of the Less Common Metals*. – 1973. – 31. – P. 299-309.
72. Rong, W. The crystallography of secondary carbide precipitation in high speed steel / W. Rong, G.L. Dunlop // *Acta Metallurgica* – 1984. – 32. – P. 1591-1599.

73. Mullins, W.W. Stability of a planar interface during solidification of a dilute binary alloy / W.W. Mullins, R.F. Sekerka // *Journal of Applied Physics* – 1964. – 35(2). – P. 444-451.
74. Aaronson, H.I. / Sympathetic nucleation – an overview // H.I. Aaronson, G. Spanos, R.A. Masamura, R.G. Vardiman, D.W. Moon, E.S.K. Menon, M.G. Hall // *Materials Science and Engineering B*. – 1995. – 32. – P. 107-123.
75. Menon, E.S.K. Overview no. 57 Morphology, crystallography and kinetics of sympathetic nucleation / E.S.K. Menon, H.I. Aaronson // *Acta Metallurgica*. – 1987. – 35 (3). – P.549-563.
76. Furuhashi, T. Variant selection in heterogeneous nucleation on defects in diffusional phase transformation and precipitation / T. Furuhashi, T. Maki // *Materials Science and Engineering A*. – 2001. – 312. P. 145-154.
77. Makino, T. Microstructure development in a thermomechanically processed Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al alloy / T. Makino, R. Chikaizumi, T. Nagaoka, T. Furuhashi // *Materials Science and Engineering A*. – 1996. – 213. – P.51-60.
78. Bein, S. Phase transformation kinetics and mechanism in titanium alloys Ti-6.2.4.6, beta-CEZ and Ti-10.2.3 / S. Bein, J. Bechet // *Journal De Physique IV*. – 1996. – 6(C1). – P. 99-108.
79. Prima, F. Evidence of α -nanophase heterogeneous nucleation from ω particles in a β -metastable Ti based alloy by high-resolution electron microscopy / F. Prima, P. Vermaut, G. Texier, D. Ansel, T. Gloriant // *Scripta Materialia*. – 2006. – 54. – P. 645-648.
80. Nag, S. ω -Assisted nucleation and growth of α precipitates in the Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-0.5Fe β titanium alloy / S. Nag, R. Banerjee, R. Srinivasan, J.Y. Hwang, M. Harper, H.L. Fraser // *Acta Materialia* - 2009. – 57. – P. 2136–2147.
81. Devaraj, A. Three-dimensional morphology and composition of omega precipitates in a binary titanium–molybdenum alloy / A. Devaraj, R.E.A. Williams, S. Nag, R. Srinivasan, H.L. Fraser and R. Banerjee // *Scripta Materialia*. – 2009 – 61. – P. 701–704.

82. Sass, S.L. The structure and decomposition of Zr and Ti b.c.c. solid solutions / S.L. Saas // *Journal of the Less Common Metals* – 1972. – 28. – P. 157-173.
83. Duerig, T.W. / Phase transformations and tensile properties of Ti-10V-2Fe-3Al // T.W. Duerig, G.T. Terlinde, J.C. Williams // *Metallurgical and Materials Transactions A* – 1980. – 11. – P. 1987-1988.
84. Gloriant, T. Characterization of nanophase precipitation in a metastable β titanium-based alloy by electrical resistivity, dilatometry and neutron diffraction / T. Gloriant, G. Texier F. Sun, I. Thibon, F. Prima, J.L. Soubeyrou // *Scripta Materialia*. – 2008. – 58. – P. 271-274.
85. Devaraj, A. Experimental evidence of concurrent compositional and structural instabilities leading to ω precipitation in titanium–molybdenum alloys / A. Devaraj, S. Nag, R. Srinivasan, R.E.A. Williams, S. Banerjee, R. Banerjee // *Acta Materialia*. – 2012. – 60. – P. 596-609.
86. Ng, H.P. Phase separation and formation of omega phase in the beta matrix of a Ti–V–Cu alloy / H.P. Ng, A. Devaraj, S. Nag, C.J. Bettles, M. Gibson, H.L. Fraser // *Acta Materialia*. – 2011. – 59. – P. 2981–2991.
87. Dobromyslov, A.V. The regularities of phase and structural transformation in binary titanium alloys with metals of IV–VIII groups of the periodic table / A.V. Dobromyslov // *Advances in materials science*. – 2008. – 8 (1,15). – P. 37-42.
88. Fontaine, D. Simple models for the omega phase transformation / D. Fontaine // *Metallurgical transactions A*. – 1998. – 19. – P. 169-175.
89. Fontaine, D. The omega phase transformation in titanium alloys as an example of displacement controlled reactions / D. de Fontaine, N.E. Paton, J.C. Williams // *Acta Metallurgica*. – 1971. – 19. – P. 1153-1162.
90. Langmayr, F. Crossover from ω -phase to α -phase precipitation in bcc Ti-Mo / F. Langmayr, P. Fratzl, G. Vogl, W. Miekeley // *Physical Review B*. – 1994. – 49(17). – P.11759-11766.
91. Moffat, D.L. The competition between the alpha and omega phases in aged Ti-Nb alloys / D.L. Moffat, D.C. Larbalestier // *Metallurgical Transactions A*. – 1988. – 19. – P. 1687-1694.

92. Hickman, B.S. Precipitation of the omega phase in titanium-vanadium alloys / B.S. Hickman *Journal: Institute of Metals*. – 1968. – 96. – P. 330-337.
93. Perez-Prado, M.T. Bulk nanocrystalline ω -Zr by high-pressure torsion / M.T. Perez-Prado, A.A. Gimazov, O.A. Ruano, M.E. Kassner, A.P. Zhilyaev // *Scripta Materialia*. – 2008. – 58. – P. 219–222.
94. Ghosh, P.S. Alpha to omega martensitic phase transformation pathways in pure Zr / P.S. Ghosh, A. Arya, R. Tewari, G.K. Dey // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – 586. – P. 693–698.
95. Todaka, Y. Bulk submicrocrystalline ω -Ti produced by high-pressure torsion straining / Y. Todaka, J. Sasaki, T. Moto, M. Umemoto // *Scripta Materialia*. – 2008. – 59. – P. 615–618.
96. Koul, M.K. Phase transformations in beta isomorphous titanium alloys / M.K. Koul, J.F. Breedis // *Acta metalurgica*. – 1970. – 4(18). – P. 579-588.
97. Takemoto, Y. Mechanism of omega-alpha transformation in beta-Ti alloy / Y. Takemoto, M. Hida, A. Sakakibara // *Journal of the Japan Institute of Metals and Materials*. – 1993. – 57. – P. 261-267
98. Ohmori, Y. Effects of omega-phase precipitation on beta-alpha transformations in a metastable beta titanium alloy / Y. Ohmori, T. Ogo, K. Nakai, S. Kaobayashi // *Materials Science and Engineering A*. – 2001. – 312(1-2). – P. 182-188.
99. Azimzadeh, S. Phase Transformations in Ti-6.8Mo-4.5Fe-1.5Al / S. Azimzadeh, H.R. Rack // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 1998. – 29. – P. 2455-2467.
100. Zhao, J. Microstructure and Mechanical Properties of Biomedical Ti-27Nb-8Zr Alloy with Low Elastic Modulus / J. Zhao, H. Duan, H. Li // *Rare Metal Materials and Engineering*. – 2010. – 39(10). – P. 1707–1710.
101. Williams, J.C. Titanium Technology: Present Status and Future Trends / J.C. Williams, F.H. Froes, D. Eylon, H.D. Bomberger – Titanium Development Association, Dayton, USA, 1985. – 191 p.
102. Коллингз, Е.В. Физическое металловедение титана / Е.В. Коллингз под.ред. Б.И. Веркина, В.А. Москаленко – Москва «Металлургия», 1988. – 223 с.

103. Leyens, C. Titanium and Titanium Alloys. Fundamentals and Applications. / C. Leyens, M. Peters (ed.). – Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2003. – 513 p.
104. Nag, S. Comparison of microstructural evolution in Ti-Mo-Zr-Fe and Ti-15Mo biocompatible alloys / S. Nag, R. Banerjee, J. Stechschulte, H. L. Fraser // Journal of materials science: materials in medicine. – 2005. – 16. – P. 679-685.
105. Ikeda, M. Aging Behavior of the Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr New Beta Alloy for Medical Implants / M. Ikeda, S. Komatsu, I. Sowa, M. Niinomi // Metallurgical and materials transactions A. – 2002. – 33A – P. 487-493.
106. Headley, T.J. Phase transformations in Ti-3Al-8V-6Cr-4Zr-4Mo / T.J. Headley, H.J. Rack // Metallurgical transactions A. – 1979. – 10 A. – P. 909-920.
107. Weiss, I. Thermomechanical processing of beta titanium alloys—an overview / I. Weiss, S.L. Semiatin // Materials Science and Engineering A. – 1998. – 243. – P. 46-65.
108. Qazi, J.I. Phase transformations in Ti-35Nb-7Zr-5Ta-(0.06-0.68)O alloys / J.I. Qazi, T.B. Marquardt, L.F. Allard, H.J. Rack // Materials Science and Engineering C. – 2005. – 25. – P. 389-397.
109. Qazi, I. High-Strength Metastable Beta-Titanium Alloys for Biomedical Applications / I. Qazi, B. Marquardt, H.J. Rack // Journal of the Minerals, Metals & Materials Society. – 2004. – P. 49-51.
110. Tane, M. Low Young's modulus in Ti-Nb-Ta-Zr-O alloys: Cold working and oxygen effects / M. Tane, T. Nakano, S. Kuramoto, M. Hara, M. Niinomi, N. Takesue, T. Yano, H. Nakajima // Acta Materialia. – 2011. – 59. – P. 6975-6988.
111. Ho, W.F. Effect omega phase on mechanical properties of Ti-Mo alloys for biomedical applications / W.F. Ho // Journal of medical and biological engineering. – 2007. – 28 (1). – P. 47-51.
112. Гольдштейн, М.И. Металлофизика высокопрочных сплавов / М.И. Гольдштейн, В.С. Литвинов, Б.М. Бронфин. – Москва, «Металлургия», 1986. – 312 с.
113. Bowen, A.W. Omega phase embrittlement in aged T-15Mo / A.W. Bowen // Scripta Metallurgica. – 1971. – 5. – P. 709-716.

114. Clément, N. Mechanical Property Optimization via Microstructural Control of New Metastable Beta Titanium Alloys / N. Clément, A. Lenain, P.J. Jacques // Processing and Characterizing Titanium Alloys Overview. – 2007. – P. 50-53.
115. Okada, M. Acceleration of α Precipitation and Strengthening of Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al Alloy by Two Step Aging / M. Okada // Tetsu-to-Hagane. – 1991. – 76. – P. 614-621.
116. Furuhashi, T. Microstructure control by thermomechanical processing in β -Ti-15-3 alloy / T. Furuhashi, T. Maki, T. Makino // Journal of Materials Processing Technology. – 2001. – 117(3). – P. 318-323.
117. Petch, N J. The cleavage strength of polycrystals / N. J. Petch // Journal Iron Steel Institute. – 1953. – 174. – 8. - P. 25-28.
118. Hall, E.O. The Deformation and Ageing of Mild Steel: III Discussion of Results / E.O. Hall // Proceedings of the Physical Society. – 1951. – B64. – P. 747-753.
119. Kim, H.S. On the rule of mixtures for predicting the mechanical properties of composites with homogeneously distributed soft and hard particles / H.S. Kim, S.I. Hong, S.J. Kim // Journal of Materials Processing Technology. – 2001. – 112(1). – P. 109-112.
120. Chawla, K.K. On the Applicability of the "Rule-of-Mixtures" to the Strength Properties of Metal-Matrix Composites / K. K. Chawla // Revista Brasileira de Física. – 1974. – 4(3). – P. 411-418.
121. Поздняков В.А. Пластичность нанокристаллических материалов с бимодальной зеренной структурой / В.А. Поздняков // Письма в ЖТФ. – 2007. – 33 (33). – С. 36-42.
122. Ma, A. Mechanical behavior and strengthening mechanisms in ultrafine grain precipitation-strengthened aluminum alloy / K. Ma, H. Wen, T. Hu, T.D. Topping, D. Isheim, D. N. Seidman, E.J. Lavernia, J.M. Schoenung // Acta Materialia. – 2014. – 62. – P. 141–155.
123. Bowen, A. K. On the Strengthening of Metastable β -Titanium Alloy by ω - and α -Precipitation / A. K. Bowen // Titanium'80 Science and Technology, in Proceedings of the Fourth International Conference on Titanium, Kyoto, Japan. – 1980. – P.1317-1326.

124. Ivasishin, O.M. Precipitation and Recrystallization Behavior of Beta Titanium Alloys during Continuous Heat Treatment / O.M. Ivasishin, P.E. Markovsky, Y.V. Matviychuk, S.L. Semiatin // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2003. – 34. – P. 147-158.
125. Karasevskaya, O.P. Deformation behavior of beta-titanium alloys / O.P. Karasevskaya, O.M. Ivasishin, S.L. Semiatin, Yu.V. Matviychuk // *Materials Science and Engineering A*. – 2003. – 354. – P. 121-132.
126. Min, X. Mechanism of twinning-induced plasticity in β -type Ti–15Mo alloy / X. Min, X. Chen, S. Emura, K. Tsuchiya // *Scripta Materialia*. – 2013. – 69. – P. 393-396.
127. Grosdidier, T. Effect of microstructure variations on the formation of deformation-induced martensite and associated tensile properties in a β metastable Ti alloy / T. Grosdidier, Y. Combres, E. Gautier, M.L. Philippe // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2000. – 31. – P. 1095-1106.
128. Mina, X.H Effects of Fe addition on tensile deformation mode and crevice corrosion resistance in Ti–15Mo alloy / X.H. Mina, S. Emura, N. Sekido, T. Nishimura, K. Tsuchiya, K. Tsuzaki // *Materials Science and Engineering A*. – 2010. – 527. – P. 2693-2701.
129. Ankem, S. Recent developments in microstructure: property relationships of beta titanium alloys / S. Ankem, C.A. Greene // *Materials Science and Engineering A*. – 1999. – 263. – P. 127–131.
130. Ivasishin, O.M. Aging response of coarse- and fine-grained titanium alloys / O.M. Ivasishin, P.E. Markovsky, S.L. Semiatin, C.H. Ward // *Materials Science Engineering A*. – 2005. – 405. – P. 296-305.
131. Ivasishin, O.M. A comparative study of the mechanical properties of high-strength β -titanium alloys / O.M. Ivasishin, P.E. Markovsky, Yu.V. Matviychuk, S.L. Semiatin, C.H. Ward, S. Fox // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2008. – 457. – P. 296-309.
132. Morita, T. Influence of Cold Rolling and Short Time Aging on Mechanical Properties of Ti-20V-4Al-1Sn Alloy / T. Morita, W. Takahashi, K. Kawasaki, T. Maeda // *ISIJ International*. – 2006. – 70(10). – P. 797-803.

133. Okada, M. Strengthening of Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al by Thermo-mechanical Treatments / M. Okada // *ISI International*. – 1991. – 31. – P. 834-839.
134. Marquardt, B. Beta Titanium Alloy Processed for High Strength Orthopedic Applications / B. Marquardt, R. Shetty // *Journal of ASTM International*. – 2005. – 2(9). – P. 71-82.
135. Bache, M.R. Impact of texture on mechanical properties in an advanced titanium alloy / M.R. Bache, W.J. Evans // *Materials Science and Engineering A*. – 2001. – 319-321. – P. 409-414.
136. Lütjering, G. Directional Properties of Materials / G. Lütjering, L. Wagner, H.J.Bunge (eds.) – DGM, 1988. – 177 p.
137. Narita, K. Development of thermo-mechanical processing for fabricating highly durable β -type Ti–Nb–Ta–Zr rod for use in spinal fixation devices / K. Narita, M. Niinomi, M. Nakai, J. Hieda, K. Oribe // *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*. – 2012. – 9. – P. 207-216.
138. Málek, J. Microstructure and mechanical properties of Ti-35Nb-6Ta alloy after thermomechanical treatment / J. Málek, F. Hnilica, J. Veselý, B. Smola, S. Bartáková, J. Vaněk // *Materials characterization*. – 2012. – 66. – P. 75-82.
139. Akahori T. Improvement in fatigue characteristics of newly developed beta type titanium alloy for biomedical applications by thermomechanical treatment / T. Akahori, M. Niinomi, H. Fukui, M. Oggawa, H. Toda // *Materials Science and Engineering C*. – 2005. – 25. – P. 248-254.
140. Prokofiev, E. Mechanical behavior and stress-induced martensitic transformation in nanocrystalline Ti_{49.4}Ni_{50.6} alloy / E. Prokofiev, D. Gunderov, A. Lukyanov, V. Pushin, R. Valiev // *Materials Science Forum*. – 2008. – 84-586. – P. 470-474.
141. Waitz, T. Size effects on the martensitic phase transformation of NiTi nanograins / T. Waitz, T. Antretterb, F.D. Fischerb, N.K. Simhad, H.P. Karnthale // *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. – 2007. – 55. – P. 419-444.
142. Kim, J.K. Effect of aging treatment on heavily deformed microstructure of a 6061 aluminum alloy after equal channel angular pressing / J.K. Kim, H.G. Jeong, S.I. Hong, Y.S. Kim, W.J. Kim // *Scripta Materialia*. – 2001. – 45. – P. 901-907.

143. Murashkin, M.Yu. Strength of commercial aluminum alloys after equal channel angular pressing and post-ECAP processing / M.Yu. Murashkin, M.V. Markushev, Yu.V. Ivanisenko, R.Z. Valiev // *Solid State Phenomena*. – 2006. – 114. – P. 91-96.
144. Xu, W. On the formation of an ultrafine-duplex structure facilitated by severe shear deformation in a Ti–20Mo beta-type titanium alloy / W. Xu, X. Wu, M. Stoica, M. Calin, U. Kuhn, J. Eckert, K. Xia // *Acta Materialia*. – 2012. – 60. – P. 5067-5078.
145. Jiang, B. Effect of High-Pressure Torsion Process on Precipitation Behavior of alpha Phase in beta-Type Ti15Mo Alloy / B. Jiang, K. Tsuchiya, S. Emura, X. Min // *Materials Transactions*. – 2014. – 55(6). – P. 877-884.
146. Yilmazer, H. Heterogeneous structure and mechanical hardness of biomedical β -type Ti–29Nb–13Ta–4.6Zr subjected to high-pressure torsion / H. Yilmazer, M. Niinomi, M. Nakai, J. Hieda, Y. Todaka, T. Akahori, T. Miyazaki // *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*. – 2012. – 10. – P. 235-245.
147. Li, Zh. Ultrafine-grained Ti–Nb–Ta–Zr alloy produced by ECAP at room temperature / Zh. Li, B. Zheng, Y. Wang, T. Topping, Y. Zhou, R.Z. Valiev, A. Shan, E.J. Lavernia // *Journal of Materials Science*. – 2014. – 49(19). – P. 1-13.
148. Akhmadeev, N.A. The effect of heat treatment on the elastic and dissipative properties of copper with the submicrocrystalline structure / N.A. Akhmadeev, N.P. Kobelev, R.R. Mulyukov, Y.M. Soifer, R.Z. Valiev // *Acta Metallurgica et Materialia*. – 1993. – 41. – P.1041-1046.
149. Valiev, R.Z. Bulk nanostructured materials / R. Z. Valiev, R.K. Islamgaliev, I. V. Alexandrov // *Progress in Materials Science*. – 2000. – 45, 102(2) – P. 102-189.
150. Valiev, R. Z. Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement / R. Z. Valiev, T. G. Langdon // *Progress in Materials Science*. – 2006. – 51. – P. 881-981.
151. ГОСТ 5639-82 Стали и сплавы. Методы выявления и определения величины зерна. - М.: ИПК издательство стандартов, 2003. – 21 с.
152. Scardi, P. Size-Strain and quantitative analysis by the Rietveld method / P. Scardi, L. Lutterotti, R. Di Maggio // *Advances in X-Ray Analysis*. – 1991. – 35A. – P. 69-76.

153. ГОСТ 1497-84 Металлы. Методы испытаний на растяжение. – М.: ИПК издательство стандартов, 1997. – 37 с.
154. Carton, M. Study of transformations and microstructural modifications in Ti-LCB and Ti-555 alloys using Differential Scanning Calorimetry / M. Carton, P. Jacques, N. Clément, J. Lecomte-Beckers // Proceedings of Ti-2007 Science and technology - 11th World Conference on Titanium (JIMIC 5). – 2007. – P. 491-494.
155. Золоторевский, В.С. Механические свойства металлов. Издание второе / В.С. Золоторевский – Москва «Металлургия», 1983. – 352 с.
156. Estrin, Y. Extreme grain refinement by severe plastic deformation: a wealth of challenging science / Y. Estrin, A. Vinogradov // *Acta Materialia*. – 2013. – 61. – P. 782–817
157. Omega phase in materials / S.K. Sikka, Y.K. Vohra, R. Chidambaram // *Progress in Materials Science*. – 1982. – 27. – P. 245-310.
158. Collings, E.W. The physical metallurgy of titanium alloys / E.W. Collings – American Society for Metals, 1984. – 261 p.
159. Raabe, D. Theory-guided bottom-up design of β -titanium alloys as biomaterials based on first principles calculations: Theory and experiments / D. Raabe, B. Sander, M. Friak, D. Ma, J. Neugebauer // *Acta Materialia*. – 2007. – 55. – P. 4475-4487
160. Chen, X. On the Determination of Residual Stress and Mechanical Properties by Indentation / X. Chen, J. Yan, A.M. Karlsson // *Materials Science and Engineering: A*. - 2006. – 416(1-2). – P. 139-149.
161. Gatina, S.A. Nanostructuring and Phase Transformations in the β -alloy Ti-15Mo during High-Pressure Torsion/Gatina S.A., Semenova I.P., Joern Leuthold, Valiev R.Z.// *Advanced Engineering materials* – 2015. – P. 1742-1747.
162. Janeček, M. Microstructure evolution in solution treated Ti15Mo alloy processed by high pressure torsion/ M. Janeček, J. Čížek, J. Stráský, K. Václavová, P. Hruška, V. Polyakova, S. Gatina, I. Semenova// *Materials Characterization* – 2014. – Vol.98. – P. 233-240.
163. Попов, А.А. Теория превращений в твердом состоянии / А.А. Попов – Екатеринбург, ГОУ ВПО УГТУ-УРИ, 2004. – 168 с.

164. Гатина, С.А. Влияние интенсивной пластической деформации кручением на кинетику старения β -титанового сплава Ti-15Mo/ Гатина С.А., Полякова В.В., Семенова И.П.// Вектор науки ТГУ. - 2013. - № 3 (25). – С.128-131.
165. Gatina, S. Effect of high pressure torsion on the aging kinetics of β -titanium Ti-15Mo alloy/ Svetlana Gatina, Irina Semenova, Milos Janecek, Josef Strasky // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2014. – Vol. 63 – 1. –012068. –doi.org/10.1088/1757-899x/63/1/012068.
166. Semenova, I.P. Influence of severe plastic deformation and ageing on the microstructure and mechanical properties of β -alloy Ti-6.8Mo-4.5Fe-1.5Al / I.P. Semenova, A.E. Medvedev // Materials Science Forum. – 2011. – 667-669. – P. 731-736.
167. Ovid'ko, I.A. Enhanced ductility of nanocrystalline and ultrafine-grained metals / I.A. Ovid'ko, T.G. Langdon // Reviews on advanced materials science – 2012. – 30. – P. 103-111.
168. Zhao, X. Beta type Ti–Mo alloys with changeable Young's modulus for spinal fixation applications / X. Zhao, M. Niinomi, M. Nakai, J. Hieda // Acta Biomaterialia. – 2012. – 8. – P. 1990-1997.
169. Lai, M.J. Origin of shear induced β to ω transition in Ti–Nb-based alloys / M.J. Lai, C.C. Tasan, J. Zhang, B. Grabowski, L.F. Huang and D. Raabe // Acta Materialia. – 2015. – 92. – P. 55–63.
170. Виноградов, А.Ю. Усталость ультрамелкозернистых материалов, полученных равноканальным угловым прессованием / А.Ю. Виноградов, С. Хасимото // Металлы – 2004. – 1. – С. 51-62.
171. Li, R.H. Improved fatigue properties of ultrafine-grained copper under cyclic torsion loading / R.H. Li, Z.J. Zhang, P. Zhang, Z.F. Zhang // Acta Materialia. – 2013. – 61. – P. 5857-5868.
172. Терентьев, В.Ф. Усталость металлических материалов / В.Ф. Терентьев – Москва «Наука», 2002. – 248 с.

173. Estrin, Y. Fatigue behaviour of light alloys with ultrafine grain structure produced by severe plastic deformation: An overview / Y. Estrin, A. Vinogradov // *International Journal of Fatigue*. – 2010. – 32. – P. 898-907.
174. Oguma, H The effect of microstructure on very high cycle fatigue properties in Ti–6Al–4V / H. Oguma, T. Nakamura // *Scripta Materialia*. – 2010. – 63. – P. 32-34.
175. Kim, W. Fatigue strength of ultrafine-grained pure Ti after severe plastic deformation / W. Kim, C. Hyun, H. Ki // *Scripta Materialia*. – 2006. – 54. – P. 1745-1750.
176. Соснин, О.В. Поверхность разрушения стали 60ГС2, подвергнутой усталостным испытаниям в условиях промежуточного электростимулирования / О.В. Соснин, Ю.Ф. Иванов, В.В. Целлермаер // *Физическая мезомеханика*. – 2003. – 6(3). – С. 91-97.
177. Niinomi, M. Long crack growth behavior of implant material Ti–5Al–2.5Fe in air and simulated body environment related to microstructure / M. Niinomi, A. Saga, K. Fukunaga // *International Journal of Fatigue*. – 2000. – 22. – P. 887-897.
178. Штремель, М.А. Прочность сплавов. Часть 2. Деформация: Учебник для вузов / М. А. Штремель - М.: МИСиС, 1997. – 527 с.
179. Гатина, С.А. Особенности усталостного разрушения ультрамелкозернистого сплава Ti-15Mo, полученного интенсивной пластической деформацией/ Гатина С.А., Сулейманов Ф.Г., Семенова И.П.// *Деформация и разрушение материалов* – 2015. – С. 28-34.

УТВЕРЖДАЮ

Проректор ФГБОУ ВО «УГАТУ»
по учебной работе
Н.Г. Зарипов
« 2016 г.


АКТ

об использовании в учебном процессе ФГБОУ ВО «Уфимский государственный авиационный технический университет» результатов кандидатской диссертации Гатиной С.А. «Фазовые превращения и механические свойства псевдо- β -сплава Ti-15Mo, подвергнутого интенсивной пластической деформации»

Настоящим актом подтверждаем, что результаты кандидатской диссертации Гатиной С.А. «Фазовые превращения и механические свойства псевдо- β -сплава Ti-15Mo, подвергнутого интенсивной пластической деформации» использованы в учебном процессе и вошли в учебные программы дисциплин «Процессы на поверхности раздела фаз» и «Деформационно-термическая обработка» для подготовки бакалавров по направлению 28.03.02 «Наноинженерия» на кафедре нанотехнологий.

Начальник учебного управления



Н.Г.Косьяненко

Зам. зав. кафедрой нанотехнологий



В.В.Боткин



Общество с ограниченной ответственностью «НаноMeT»

ИНН 0274124110, КПП 027401001,
ОКПО 84446244
Р/С 40702810607050000096
в Уфимском фил-ле
ПАО "РГС БАНК" г.Уфа
БИК 048073902
К/С 30101810780730000902
Исх. № от

Почтовый адрес:
450077, Республика Башкортостан,
г. Уфа, ул.К.Маркса, 12
Тел./факс: 8 (347) 273-34-22,
сот.т 89033515719
E-mail: Giraab@mail.ru



АКТ

апробации результатов диссертационной работы Гатиной С.А. «Фазовые превращения и механические свойства псевдо-β-сплава Ti-15Mo, подвергнутого интенсивной пластической деформации» в технологическом процессе изготовления длинномерных прутков псевдо-β-титанового сплава Ti-15Mo.

В 2008-2009 годах на созданном при ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный авиационный технический университет» предприятии ООО «НаноMeT» организовано специализированное опытно-промышленное производство длинномерных полуфабрикатов в виде высокопрочных прутков из наноструктурного технически чистого титана для последующего использования при изготовлении хирургических имплантатов. Годовой объем продукции 2,5 тонны в год.

Образцы из промышленного сплава Ti-15Mo в виде прутков диаметром 12 мм были представлены Институтом физики перспективных материалов Уфимского государственного авиационного технического университета. Прутки были использованы для изготовления опытных прутковых полуфабрикатов и их аттестации. При создании опытного технологического процесса были применены научно-обоснованные режимы обработки по результатам проведенных Гатиной С.А. исследований в диссертационной работе «Фазовые превращения и механические свойства псевдо-β-сплава Ti-15Mo, подвергнутого интенсивной пластической деформации». Были изготовлены опытные прутки диаметром 6 мм и длиной 2 м.

По результатам аттестации механических свойств опытных полуфабрикатов из сплава Ti-15Mo (см. протокол испытаний № 309/16 от 16.02.2016 г.), предел выносливости сплава на 30% превышает свойства нанотитана Ti Grade 4, который используется преимущественно в стоматологии. Сплав Ti-15Mo сертифицирован в медицине (ASTM F2066) и предназначен для применений в ортопедии, травматологии, сердечно-сосудистой хирургии. Учитывая его более низкую токсичность по сравнению со сплавом Ti-6Al-4V ELI, он может быть рекомендован для изготовления медицинских имплантатов.

Исполнительный директор

Мустафин Р.Т.

Министерство образования и науки Российской Федерации
 Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
 высшего образования
 «Уфимский государственный авиационный технический университет»
 Лаборатория Центра коллективного пользования «Нанотех»
 Аттестат аккредитации лаборатории РОСС RU 0001.518740,
 дата утверждения 28 октября 2011 г., срок действия: 28 октября 2016 г.
 ФГБОУ ВПО «УГАТУ», 450008, г. Уфа, ул. К.Маркса, 12
 Тел. +7 (347) 2730676, e-mail: f-musin@yandex.ru

Утверждаю:

Проректор по НИИД

О.В. Даринцев

22 апреля 2016 г.

ПРОТОКОЛ № 309/16

Основание проведения работ: Договор № НЧ-ФМ-42-14-ХИ

Марка материала: псевдо-β-титановый сплав Ti-15Mo

Обозначение образца: КЗ – образцы в состоянии поставки, УМЗ – образцы после равноканального углового прессования по схеме «Конформ» (РКУП-К) и волочения, изготовленные в ООО «НаноMeT»

Оборудование: 1. Электро-механическая испытательная машина Instron 5982, свидетельство о поверке № 7/1236 от 21.05. 2015 г.

2. Сервогидравлическая измерительная система для проведения статических и динамических испытаний Instron 8801, свидетельство о поверке № 7/1237 от 21.05.2015 г.

Условия испытания: 1. Одноосное растяжение, скорость движения траверсы 1 мм/мин.

2. Растяжение-сжатие, частота $f=30$ Гц, симметричный цикл нагружения $R=-1$, база испытаний $N=10^7$, температура испытаний 20 °С.

Таблица 1. Результаты проведения статических испытаний

№ образца	Температура испытаний, °С	Предел текучести, $\sigma_{0,2}$, МПа	Предел прочности, σ_b , МПа	Равномерное удлинение, δ_p , %	Относительное удлинение, δ_0 , %
Состояние поставки					
КЗ-1	20	1000	1020	5,0	15
КЗ-2	20	985	1015	6,0	17
КЗ-3	20	1010	1020	5,7	16
Состояние после РКУП-К и волочения					
УМЗ-1	20	1500	1575	1,8	10,0
УМЗ-2	20	1540	1595	1,3	9,5
УМЗ-3	20	1530	1590	1,5	10,0

Результат распространяется на пробу. Копирование документа без разрешения лаборатории запрещается.
 ФГБОУ ВПО «УГАТУ», 450000, г. Уфа, ул. К.Маркса, 12

Таблица 2 Результаты проведения усталостных испытаний

№ образца	Максимальное напряжение, σ_{\max} , кг/мм ²	Число циклов нагружения, N, цикл	Примечание
Состояние поставки			
КЗ-1	700	$1,3 \times 10^4$	Разрушился
КЗ-2	680	$9,0 \times 10^3$	Разрушился
КЗ-3	670	5×10^4	Разрушился
КЗ-4	660	$1,9 \times 10^4$	Разрушился
КЗ-5	650	$3,2 \times 10^4$	Разрушился
КЗ-6	600	$3,9 \times 10^3$	Разрушился
КЗ-7	580	$2,7 \times 10^3$	Разрушился
КЗ-8	540	$2,9 \times 10^6$	Разрушился
КЗ-9	500	$1,0 \times 10^7$	Не разрушился
КЗ-10	500	$1,0 \times 10^7$	Не разрушился
Состояние после РКУП-К и волочения			
УМЗ-1	900	$6,7 \times 10^3$	Разрушился
УМЗ-2	825	$8,7 \times 10^3$	Разрушился
УМЗ-3	810	$2,0 \times 10^4$	Разрушился
УМЗ-4	770	5×10^4	Разрушился
УМЗ-5	770	$2,7 \times 10^4$	Разрушился
УМЗ-6	750	$2,6 \times 10^6$	Разрушился
УМЗ-7	740	$3,2 \times 10^4$	Разрушился
УМЗ-8	725	9×10^5	Разрушился
УМЗ-9	725	$1,5 \times 10^6$	Разрушился
УМЗ-10	720	3×10^6	Разрушился
УМЗ-11	710	1×10^7	Не разрушился
УМЗ-12	710	1×10^7	Не разрушился

Дата испытания: «16» февраля 2016 г.

Руководитель лаборатории:

Ф.Ф. Мусин

Исполнитель:

Б.О. Большаков

Результат распространяется на пробу. Копирование документа без разрешения лаборатории запрещается.
 ФГБОУ ВПО «УГАТУ», 450000, г. Уфа, ул. К.Маркса, 12