

УДК 621.777.1

Бейгельзімер Я. Ю.  
Кулагін Р. Ю.  
Саввакін Д. Г.  
Давиденко О. А.  
Дмитренко В. Ю.  
Оришич Д. В.

## ВПЛИВ ІНТЕНСИВНОЇ ПЛАСТИЧНОЇ ДЕФОРМАЦІЇ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ СПЛАВУ СИСТЕМИ Ti-Zr-Nb

Сплави системи Ti-Zr-Nb перспективні як матеріали конструкцій, що працюють в хімічно-агресивних середовищах [1–5]. Бінарна система Ti-Zr є основою великої кількості сплавів медичного призначення, оскільки ці метали, крім привабливих характеристик міцності, мають високу біосумісність і достатню стійкість по відношенню до лужних і кислотних середовищ. Введення в бінарні сплави Ti-Zr достатньої кількості елементів, що стабілізують при кімнатній температурі високотемпературну  $\beta$ -ОЦК фазу, наприклад, ніобію, танталу та ін., забезпечує необхідний баланс міцності і пластичності, а також дозволяє регулювати в широкому діапазоні модуль пружності даних сплавів. Так, добавки ніобію знижують модуль Юнга з 95–110 ГПа (показник для сплавів цирконію і титану) до 50–60 ГПа і нижче [1, 2, 4, 6], наближаючи його значення до відповідної характеристики кісткової тканини, що необхідно для механічної сумісності матеріалів медичних імплантатів, а також може бути використано в техніці для виготовлення пружних елементів різного призначення.

Створення сплавів Ti-Zr-Nb за порошковими технологіями [7], а саме, формування однорідних матеріалів з гетерогенних порошкових сумішей під впливом дифузійних процесів у твердій фазі, забезпечує низку переваг перед традиційним підходом, заснованому на литті. На відміну від останнього, порошкові технології дозволяють набагато краще контролювати мікроструктуру одержуваних матеріалів і можуть дати значну економічну перевагу [8].

Було показано [7], що сплави системи Ti-Zr-Nb можна отримувати методом холодного пресування і вакуумного спікання порошкових сумішей гідриду титану, гідриду цирконію і ніобію. При використанні порошків гідридів, водень грає роль тимчасового легуючого елемента і видаляється з металів в процесі вакуумного нагріву, одночасно активуючи дифузійно-контрольовані процеси спікання і хімічної гомогенізації порошкової системи, а також очищаючи поверхню титанових частинок від домішок (кисень, хлор, вуглець). Незважаючи на позитивний вплив водню, при спіканні в відсутності деформаційних процесів (без тиску) не вдається знизити об'ємну частку пор нижче 5–8% в залежності від складу сплавів [9], що негативно відбивається, в першу чергу, на втомній міцності, а також характеристиках пластичності і статичної міцності.

Методи інтенсивної пластичної деформації (ІПД) [9] дозволяють подрібнити зерно, підвищити міцність і весь комплекс механічних характеристик, а стосовно пористих матеріалів, дають інструмент зниження їх пористості для забезпечення всього комплексу механічних характеристик в цілому.

Метою даного дослідження є вивчення потенціалу впливу найбільш поширеного методу – крутіння під високим тиском (КВТ) [10], на мікроструктуру і механічні властивості сплавів системи Ti-Zr-Nb, отриманих порошковим шляхом.

Дослідження проводились на низькомодульному сплаві системи Zr-Ti-Nb: 51Zr-31Ti-18Nb, ат.% (59Zr-19Ti-22Nb, мас.%) [11]. Сплав отриманий синтезом з порошкової суміші гідриду титану, гідриду цирконію і ніобію. Для приготування суміші відібрані розмірні фракції порошків обох гідридів менше 100 мкм і ніобію, менше 63 мкм. Порошок змішували

протягом 6 годин. Отримані суміші пресували в прес-формі при 640 МПа в зразки діаметром 10 мм і висотою 10–15 мм і спікали у вакуумі при 1250 °С протягом 4 годин. При цьому відбувалося утворення сплаву, його хімічна гомогенізація і видалення водню. Використані розмірні фракції порошків і параметри спікання забезпечують формування з гетерогенних порошкових пресовок хімічно- і мікроструктурно однорідного сплаву із залишковим вмістом водню менш 0,01 % (мас.). В результаті усадки, діаметр зразків після спікання становив 9 мм. Отримані зразки розрізали на диски, діаметром 9 мм і товщиною 1,5 мм, які потім обробляли методом КВТ.

На рис. 1 приведена схема КВТ ковадл, застосованих нами в експерименті. Деформація здійснювалася на установці (W. Klement GmbH, Lang, Austria), яка знаходиться в Технологічному інституті Карлсруе (Німеччина). Параметри процесу: тиск 5 ГПа, кутова швидкість обертання ковадл – 0,2 рад/сек, число обертів ковадл – 10, температура – кімнатна.

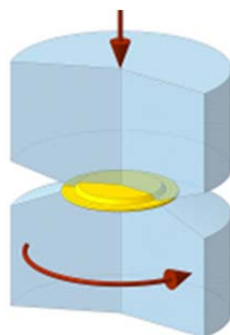


Рис. 1. Схема КВТ

У діаметральному перетині вихідних і деформованих зразків досліджували фазовий склад, просторовий розподіл хімічних елементів, мікроструктуру, питому пористість і мікротвердість.

Рентгенівські дифрактограми вимірювали на порошковому дифрактометрі SIEMENS D500 з випромінюванням Cu-K $\alpha$  при використанні первинного монохроматора. Для аналізу фізичного уширення рентгенівських ліній використовувалась функція Pseudo-Voigt. Параметри решітки оцінювалися за допомогою програмного забезпечення PowderCell [12]. Мікроскопічні дослідження здійснювали за допомогою трансмісійного електронного мікроскопу (ТЕМ) ТІТАН 80-300. Зразки для ТЕМ-досліджень діаметром 3 мм вирізалися з центру КВТ-дисків, з подальшим зменшенням товщини на двопроменевому приладі Strata 400S.

На рис. 2 представлені рентгенограми зразків 51Zr-31Ti-18Nb (ат.%) до та після КВТ.

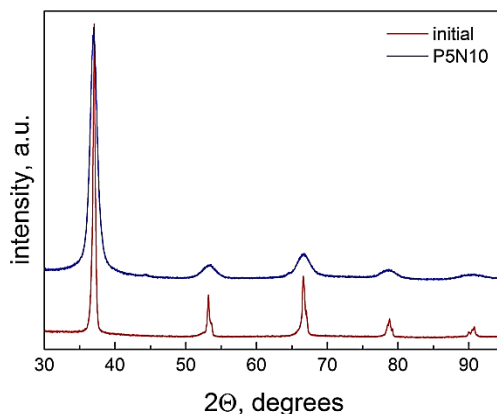


Рис. 2. Рентгенограми зразків 51Zr-31Ti-18Nb (ат.%) спечених при 1250 °С та оброблених КВТ (10 обертів при кімнатній температурі,  $P = 5$  ГПа) (результат отримано спільно з канд. фіз.-мат. наук І. Зверковою, Інститут фізики твердого тіла РАН, РФ)

До деформації бачимо однофазний сплав з ОЦК  $\beta$ -структурою. Рентгенівський профіль показує варіювання за параметром решітки, що говорить про деяку концентраційну неоднорідність в сформованому однофазному  $\beta$ -стані. Після деформації сплав являє собою однорідний твердий розчин з ОЦК  $\beta$ -структурою, ліквідація зникає, піки розширені, що говорить про подрібнення структури.

На рис. 3 приведена структура спеченого сплаву до КВТ. При достатній однорідності мікроструктури з розміром зерен близько 100 мкм, добре видні пори, що залишилися в матеріалі після спікання. Це свідчить про більш швидке протікання дифузійно-контрольованих процесів хімічної гомогенізації порошкової системи, ніж процесів її спікання. Неправильна (далека від сферичної) форма пор, значні їх розміри (до 50–80 мкм) і об'ємний відсоток свідчать, що спікання після 4-х годинної витримки далеко від завершення. Величина відносної пористості, оцінена за питомою площею пор, становить 7,2 %. Істотний внесок в залишкову пористість вносить процес утворення пор внаслідок накопичення вакансій (пористість Кіркендала) в ході дифузійної гомогенізації порошкової системи при значній різниці в дифузійній рухливості елементів в парах ніобій-титан і ніобій-цирконій при 1250 °С [13].

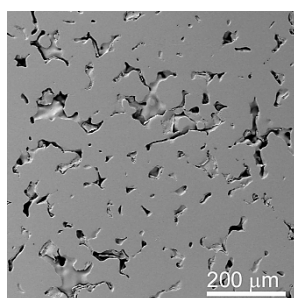


Рис. 3. Структура сплаву 51Zr-31Ti-18Nb (ат.%) в спеченому стані (до КВТ)

Структура сплаву після КВТ (представлена на рис. 4, а) має чітко виражену спрямованість внаслідок плинності металу. Спеціально було обрано ділянку з незалікованими порами, поперечний розмір яких становить 50–100 нм при довжині до 1 мкм. Оцінка залишкової пористості за п'ятьма ділянками дає величину, що не перевищує 0,02 %. Таким чином, деформаційна обробка забезпечує значне зниження як загальної пористості, так і розмірів окремих пор, що має суттєво поліпшити комплекс механічних характеристик матеріалу.

В межах виділеної області на рис. 4, а виконано картування за елементами (рис. 4, б), яке показує однорідний розподіл компонентів. Таким чином, КВТ усуває зазначену вище деяку концентраційну неоднорідність матеріалу, що залишилася після спікання. Цей ефект КВТ обумовлений інтенсивним масопереносом, викликаним вихровим рухом неоднорідних матеріалів при простому зсуві під тиском [14–17].

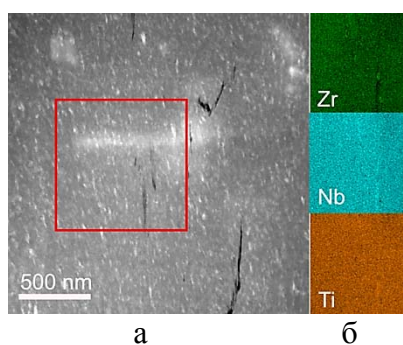


Рис. 4. Структура (а) та розподілення хімічних елементів (б) у сплаві 51Zr-31Ti-18Nb (ат.%) після КВТ, отримані за допомогою STEM HAADF (скануюча трансмісійна електронна мікроскопія з темним полем в електронах, що розсіяні на великі кути) (результат отримано спільно з канд. фіз.-мат. наук О. Мазілікіним, Karlsruhe Institute of Technology (KIT), Institute of Nanotechnology, Germany)

Отриманий вище результат свідчить про те, що метод КВТ має потенціал для усунення хімічних неоднорідностей, що зберігаються після спікання. Це дозволяє істотно знижувати час та/або температуру попереднього спікання порошкових сумішей, застосовуючи потім метод КВТ, для отримання в результаті деформації однорідного хімічно і мікроструктурно матеріалу при відсутності пористості.

На рис. 5 показана мікроструктура сплаву після КВТ. Видно, що інтенсивна пластична деформація призвела до сильного подрібнення зерен до розмірів, порядку 50 нм, тобто приблизно в 2000 разів менших в порівнянні зі спеченим станом. Відомо, що таке подрібнення структурних складових позитивно впливає як на міцність, так і пластичні характеристики [9].

В результаті застосування КВТ спостерігається формування стану з підвищеною дефектністю кристалічної структури, при цьому щільність дислокацій є занадто високою, щоб визначити точне її значення. Однак, за нашими оцінками, щільність дислокацій після КВТ становить не менше  $10^{13} \text{ м}^{-2}$ .

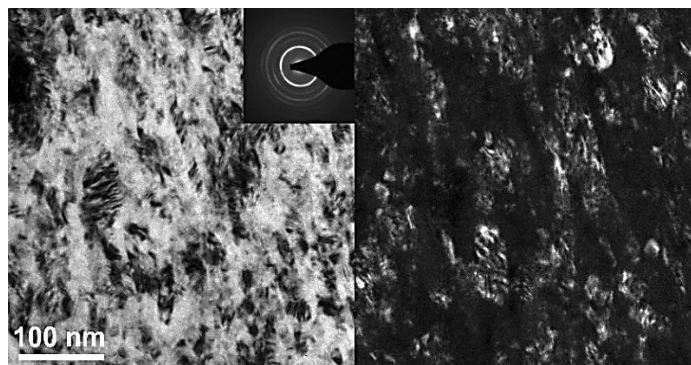


Рис. 5. Мікроструктура сплаву 51Zr-31Ti-18Nb (ат.%) після КВТ: трансмісійна електронна мікроскопія; світле і темне поле, електронна дифракція. Дифракція та ж сама, що і в рентгені (результат отримано спільно з канд. фіз.-мат. наук О. Мазілкиним, Karlsruhe Institute of Technology (KIT), Institute of Nanotechnology, Germany)

Отримані нами результати електронної мікроскопії і рентгенівської дифракції дозволяють зробити висновок про стабільність фазового складу сплаву 51Zr-31Ti-18Nb (ат.%) при КВТ. Це відрізняє даний сплав від  $\alpha$ -ГПУ титану і сплавів систем Ti-Co і Ti-Fe, в яких при КВТ відбувається утворення  $\omega$ -фази [12, 18].

З іншого боку, згідно роботи [19], при деформації волочінням і при одноосьовому розтягуванні, сплави системи Zr-Ti-Nb нестабільні, в них відбувається зсувне  $\beta \rightarrow \omega$  перетворення з виділенням в ОЦК  $\beta$ -матриці нанорозмірної  $\omega$ -фази. Таким чином, можна зробити висновок, що метод КВТ, на відміну від волочіння і одноосьового розтягування, має потенціал позитивного впливу на мікроструктуру і комплекс властивостей сплавів системи Zr-Ti-Nb без зміни їх фазового складу.

Модифікація мікроструктури сплаву методом КВТ сприяє суттєвому підвищенню його механічних характеристик, що видно на прикладі вимірювань твердості за Віккерсом (рис. 6).

Твердість сплаву в деформованому стані зростає приблизно вдвічі (з 170–180 HV до 350–370 HV), причому практично незалежно від відстані до осі деформації. З огляду на даний результат, можна прогнозувати також істотне підвищення інших характеристик міцності (межа плину, межа міцності).

Таким чином, КВТ забезпечує значне зниження як загальної пористості (з 7,2 % до 0,02 %), так і розмірів окремих пор (з 50–80 мкм до 50–100 нм); призводить до значного зростання твердості сплаву 51Zr-31Ti-18Nb (ат.%) з 170–180 HV до 350–370 HV, усуває хімічну неоднорідність сплаву, що зберігається після спікання. Це дозволяє істотно знижувати час і/або температуру попереднього спікання порошкових сумішей, застосовуючи потім метод КВТ, для отримання в результаті деформації однорідного хімічно і мікроструктурно безпористого матеріалу.

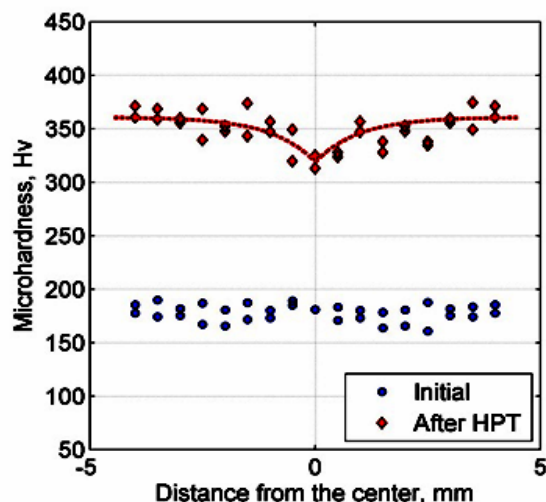


Рис. 6. Розподіл твердості за Віккерсом уздовж діаметра зразка, до і після деформації

На відміну від деформації сплаву 51Zr-31Ti-18Nb (ат.%) методами одноосьового подовження і волочіння, при КВТ не відбувається зсувне  $\beta \rightarrow \omega$  перетворення з виділенням в ОЦК  $\beta$ -матриці нанорозмірної  $\omega$ -фази. З іншого боку, відсутність такого перетворення відрізняє даний сплав від  $\alpha$ -ГПУ титану і сплавів систем Ti-Co і Ti-Fe, в яких при КВТ відбувається утворення  $\omega$ -фази.

Отримані результати вказують на великий потенціал методу КВТ при створенні корозійностійкого і біологічно сумісного сплаву 51Zr-31Ti-18Nb (ат.%), з високим комплексом механічних характеристик, з порошкових сумішей гідриду титану, гідриду цирконію і ніобію.

## ВИСНОВКИ

Крутіння під високим тиском сплаву 51Zr-31Ti-18Nb (ат.%), отриманого шляхом холодного пресування і вакуумного спікання порошкових сумішей гідриду титану, гідриду цирконію і ніобію, забезпечує значне зниження як загальної пористості (з 7,2 % до 0,02 %), так і розмірів окремих пор (з 50–80 мкм до 50–100 нм).

Крутіння під високим тиском усуває хімічну неоднорідність сплаву, що зберігається після спікання. Це дозволяє істотно знижувати час та/або температуру попереднього спікання порошкових сумішей, застосовуючи потім метод крутіння під високим тиском, для отримання в результаті деформації однорідного хімічно і мікроструктурно безпористого матеріалу.

На відміну від деформації сплаву 51Zr-31Ti-18Nb (ат.%) методами одноосьового подовження і волочіння, при крутінні під високим тиском не відбувається зсувне  $\beta \rightarrow \omega$  перетворення з виділенням в ОЦК  $\beta$ -матриці нанорозмірної  $\omega$ -фази. З іншого боку, відсутність такого перетворення відрізняє даний сплав від  $\alpha$ -ГПУ титану і сплавів систем Ti-Co і Ti-Fe, в яких при крутінні під високим тиском відбувається утворення  $\omega$ -фази.

Крутіння під високим тиском призводить до значного зростання твердості сплаву 51Zr-31Ti-18Nb (ат.%) зі 170–180 HV до 350–370 HV, причому практично незалежно від відстані до осі деформації.

Отримані результати вказують на великий потенціал методу крутіння під високим тиском при створенні корозійностійкого і біологічно сумісного сплаву 51Zr-31Ti-18Nb (ат.%), з високим комплексом механічних характеристик, з порошкових сумішей гідриду титану, гідриду цирконію і ніобію.

## REFERENCES

1. Niinomi M. *Biologically and mechanically compatible titanium alloys* / M. Niinomi // *Materials Transactions*. – 2008. – Vol. – № 10. – P. 2170–2178.
2. Niinomi M. *Development of new metallic alloys for biomedical applications* / M. Niinomi, M. Nakai, J. Hieda // *Acta Biomaterialia*. – 2012. – Vol. 8. – № 11. – P. 3888–3903.

3. Ternary Ti-Zr-Nb and quaternary Ti-Zr-Nb-Ta shape memory alloys for biomedical applications : Structural features and cyclic mechanical properties / A. S. Konopatsky, S. M. Dubinskiy, Yu. S. Zhukova, V. Sheremetev, V. Brailovski, S. D. Prokoshkin, M.R. Filonov // *Materials Science and Engineering: A*. – 2017. – Vol. 702. – P. 301–311.
4. Bio-Compatible Properties of Ti-Nb-Zr Titanium Alloy with Extra Low Modulus / Lee Dong-Geun, Mi Xujun, Kwan Eom Tae, Lee Yongtai // *Journal of Biomaterials and Tissue Engineering*. – 2016. – Vol. 6. – № 10. – P. 798–801.
5. Разработка и исследование структуры, физико-механических свойств низкомодульных сплавов системы Ti-Zr-Nb / С. В. Гриб, А. Г. Илларионов, А. А. Попов, О. М. Ивасишин // *Физика металлов и металлургия*. – 2014. – Т. 115. – № 6. – С. 638–647.
6. Timoshevskii A. N. First-principles calculations atomic structure and elastic properties of Ti-Nb alloys / A. N. Timoshevskii, S. Yablonskiy, O. M. Ivasishin // *Functional Materials*. – 2012. – Vol. 19. – № 2. – С. 266–271.
7. Ivasishin O. M. Synthesis of zirconium and titanium-base alloys using hydrides of corresponding metals / O. M. Ivasishin, D. G. Savvakina // *Materials Science Physicochemical mechanics of materials*. – 2015. – Vol. 51. – № 4. – P. 27–35.
8. Froes F.H. Powder metallurgy of titanium alloys / F. H. Froes, D. Eylon // *Inter. Mater. Rev.* – 1990. – Vol. 35, № 3. – P. 162–182.
9. Producing Bulk Ultrafine-Grained Materials by Severe Plastic Deformation : Ten Years Later / R. Z. Valiev, Y. Estrin, Z. Horita, T. G. Langdon, M. J. Zehetbauer, Y. T. Zhu // *JOM*. – 2016. – Vol. 68, № 4. – P. 1216–1226.
10. Zhilyaev A. P. Using high-pressure torsion for metal processing: Fundamentals and applications / A. P. Zhilyaev, T. G. Langdon // *Progress in Materials Science*. – 2008. Vol. 53, № 6. – P. 893–979.
11. Patent UA 102455 (2013) (in Ukrainian). Biocompatible alloy on the base of zirconium-titanium system with low elastic module (variants) / O. M. Ivasishin, I. O. Skyba, O. P. Karasevska, P. E. Markovsky.
12. The  $\alpha \rightarrow \omega$  and  $\beta \rightarrow \omega$  phase transformations in Ti-Fe alloys under high-pressure torsion / A. R. Kilmametov, Yu. Ivanisenko, A. A. Mazilkin, B. B. Straumal, A. S. Gornakova, O. B. Fabrichnaya, M. J. Kriegel, D. Rafaja, H. Hahn // *Acta Materialia*. – 2018. – Vol. 144. – P. 337–351.
13. DICTRA TM Database [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [https://www.thermocalc.com/products-services/software/diffusion-module-\(dictra\)](https://www.thermocalc.com/products-services/software/diffusion-module-(dictra)).
14. Instabilities of interfaces between dissimilar metals induced by high pressure torsion / R. Kulagin, Y. Beygelzimer, Yu. Ivanisenko, A. Mazilkin, B. Straumal, H. Hahn // *Materials Letters*. – 2018. – Vol. 222. – P. 172–175.
15. High Pressure Torsion: from Laminar Flow to Turbulence / R. Kulagin, Y. Beygelzimer, Yu. Ivanisenko, A. Mazilkin, H. Hahn // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. – 2017. – Vol. 194. – P. 012–045.
16. Beygelzimer Y. Vortices and Mixing in Metals during Severe Plastic Deformation / Y. Beygelzimer // *Materials Science Forum* – 2011. – Vol. 683. – P. 213–224.
17. Simple Shear: Double-Stage Deformation / Y. Beygelzimer, Ruslan Z. Valiev, V. Varyukhin // *Materials Science Forum*. – 2011. – Vol. 667–669. – P. 97–102.
18. Diffusive and displacive phase transitions in Ti-Fe and Ti-Co alloys under high pressure torsion / B. B. Straumal, A. R. Kilmametov, Yu. Ivanisenko, A. A. Mazilkin, R. Z. Valiev, N. S. Afonikova, A. S. Gornakova, H. Hahn // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – Vol. 735. – P. 2281–2286.
19. Effect of strain-induced  $\beta \rightarrow \omega$  transformation on mechanical behavior of  $\beta$ -titanium and  $\beta$ -zirconium alloys / I. O. Skyba, O. P. Karasevska, B. M. Mordyuk, P. E. Markovsky, V. M. Shyvanuk // *Metallofizika i novejshe tehnologii*. – 2009. – Т. 31, № 11. – С. 1573–1588.

Бейгельзімер Я. Ю. – д-р техн. наук, проф., голов. наук. співроб. ДонФТІ НАНУ;  
Кулагін Р. Ю. – канд. техн. наук, researcher INT, KIT;  
Саввакін Д. Г. – д-р фіз.-мат. наук, пров. наук. співроб. ІМФ НАНУ;  
Давиденко О. А. – канд. техн. наук, старш. наук. співроб. ДонФТІ НАНУ;  
Дмитренко В. Ю. – канд. техн. наук, наук. співроб. ДонФТІ НАНУ;  
Оришич Д. В. – аспірант ІМФ НАНУ.

ДонФТІ НАНУ – Донецький фізико-технічний інститут ім. О. О. Галкіна НАН України, м. Київ.

INT, KIT – Institute of Nanotechnology, Karlsruhe Institute of Technology, Germany.

ІМФ НАНУ – Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, м. Київ.

E-mail: [yanbeygel@gmail.com](mailto:yanbeygel@gmail.com)