

**EFFECT OF ANNEALING ON THE PHASE COMPOSITION
AND MICROHARDNESS OF B-TI ALLOYS TI-ZR-NB AND TI-10MO-8NB-6ZR**

Dmitry Valeryevich Gunderov^{1,2a}, *Anna Aleksandrovna Churakova*^{1,2},
*Sofia Dmitrievna Gunderova*²

¹ Institute of Molecule and Crystal Physics UFRC RAS, prosp. Oktyabrya 151, Ufa, 450075, Russia

² Ufa State Aviation Technical University, K. Marx str. 12, Ufa, 450008, Russia

^a dimagun@mail.ru

ABSTRACT

This paper presents comparative studies of structural and mechanical properties of new β -titanium alloys Ti-10Mo-8Nb-6Zr and Ti18Zr15Nb subjected to quenching and subsequent annealing. Ti18Zr15Nb and Ti10Mo8Nb6Zr alloys are practically single-phase after quenching. Annealing leads to the appearance of a finely dispersed α -phase, which leads to an increase in the microhardness of Hv. The most intense release of the α -phase occurs at a temperature of 450 °C. In the hardened Ti18Zr15Nb alloy, after annealing 450 °C for 12 hours, up to 25% of the α -phase is released and a significant (up to 70%) increase in Hv occurs as a result of aging. In Ti10Mo8Nb5Zr alloy, after quenching and annealing 450 °C with 12 h, the α -phase is released in an amount of about 4%. This means that the Ti10Mo8Nb6Zr alloy is more stable to annealing compared to Ti18Zr15Nb. After annealing at 450 °C, the microhardness of the Ti10Mo8Nb6Zr alloy increases from about 300 to 500 units, which is also apparently due to the release of a finely dispersed α -phase and ω -phase.

KEYWORDS

β -titanium alloys; structure; properties; heat treatment.

**ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И МИКРОТВЕРДОСТЬ
В-TI СПЛАВОВ TI-ZR-NB И TI-10МО-8NB-6Z**

Дмитрий Валерьевич Гундеров^{1,2a}, *Анна Александровна Чуракова*^{1,2},
*Софья Дмитриевна Гундерова*²

¹ Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, Россия, 450075, Уфа, пр. Октября, 151

² Уфимский государственный авиационный технический университет, Россия, 450008, Уфа, ул. К. Маркса, 12

^a dimagun@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Представлены сравнительные исследования структурных и механических свойств новых β -титановых сплавов Ti-10Mo-8Nb-6Zr и Ti18Zr15Nb, подвергнутого закалкам и последующим отжигам. Сплавы Ti18Zr15Nb и Ti10Mo8Nb6Zr после закалки являются практически однофаз-

ными. Отжиги приводят к появлению мелкодисперсной α -фазы, что приводит к росту микротвердости H_v. Наиболее интенсивное выделение α -фазы происходит при температуре 450 °С. В закаленном сплаве Ti18Zr15Nb после отжига при 450 °С в течение 12 часов выделяется до 25% α -фазы и происходит значительный (до 70%) рост H_v в результате старения. В сплаве Ti10Mo8Nb5Zr после закалки и отжига 450 °С 12 ч α -фаза выделяется в количестве около 4%. Это означает, что сплав Ti10Mo8Nb6Zr является более стабильным к отжигу по сравнению с Ti18Zr15Nb. После отжига при 450 °С микротвердость сплава Ti10Mo8Nb6Zr повышается примерно с 300 до 500 Ед, что, видимо, также обусловлено выделением мелкодисперсной α -фазы и ω -фазы.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

β -титановые сплавы; структура; свойства; термообработка.

Введение

Титан (Ti) и его сплавы широко применяются в качестве материала для медицинских имплантатов, поскольку обладают биосовместимостью, высокой прочностью, коррозионной стойкостью [1]. Упругий модуль чистого Ti и сплавов Ti в состоянии α -фазы (120 ГПа) заметно выше, чем упругий модуль кости (30 ГПа). И при использовании Ti и α -сплавов Ti в качестве материалов имплантатов при нагрузках происходит разнородная упругая деформация кости и имплантата, отсюда происходит резорбция кости вокруг имплантата. Эта проблема решается применением титановых материалов в состоянии β -фазы, с более низким модулем упругости. Это, в частности, такие сплавы, как сплавы системы Ti-Nb-Zr [2–5].

Данные сплавы содержат нетоксичные компоненты, коррозионностойкие и показывают высокую биомеханическую совместимость с костью за счет так называемого эффекта памяти формы (ЭПФ) [4, 5], включая сверхупругость, характерную для данных сплавов. Сверхупругость – это возможность сплавов при нагрузке претерпевать значительную (более 6%) деформацию, и после снятия нагрузки восстанавливать исходную форму. Эффект сверхупругости обуславливается тем, что при нагрузке деформация (изменение формы) идет на начальном этапе за счет перехода кристаллической решетки

из исходной аустенитной фазы в мартенситную фазу с большими параметрами решетки в направлении напряжения. При снятии напряжения происходит обратный процесс – переход мартенситной фазы в исходную аустенитную фазу, материал восстанавливает свою исходную структуру, а вместе с ней и форму.

Наиболее известным среди материалов с ЭПФ по применению и по изученности является нитинол (никелид титан) – сплав состава близ эквиатомного состава Ti50:Ni50 [6]. Однако он содержит никель, который является аллергеном, что ограничивает применение TiNi в имплантах. Отсюда особый интерес вызывают сплавы Ti18Zr15Nb, не содержащие Ni [7]. Данные сплавы развиваются командой проф. С.Д. Прокошкина (НИТУ МИСиС) [7]. Сплавы Ti18Zr15Nb после закалки в воду от температуры 700–800 °С находятся в состоянии β -фазы с ОЦК решеткой [7]. В состоянии β -фазы сплавы Ti18Zr15Nb имеют малый модуль упругости E (80 ГПа), и обладают эффектом сверхупругости. Соответственно, сплавы Ti18Zr15Nb должны применяться в медицинских изделиях в однофазном β -состоянии.

Сплавами β -типа для медицинского применения имеющими низкий модуль упругости являются также сплавы системы Ti-15Mo, которые обладают хорошим сочетанием механических свойств, таких как твердость и износостойкость [8–10].

Среди них для медицинского применения представляет интерес новый β -Ti сплав Ti-10Mo-8Nb-6Zr, разработанный в Бразилии, Университет Сан-Паулу. Данный сплав имеет Модуль Юнга около 80 ГПа, что заметно ниже модуля Юнга α -Ti (105 ГПа).

Однако известно, что в β -Ti сплавах при температурах 300–500 °С β -фаза может распадаться с выделением α -фазы и возможно ω -фазы [2]. Эти фазы повышают упругий модуль E и делают невозможным эффект памяти формы в сплаве Ti18Zr15Nb. Возникает очевидный вопрос стабильности β -фазы при различных температурах. Перспективным методом повышения свойств титана и β -Ti сплавов является интенсивная пластическая деформация [11–17]. Однако равноканальное угловое прессование титана и β -Ti сплавов проводится при повышенных температурах [18–20]. При этом нельзя обрабатывать β -Ti сплавы при температурах, при которых β -фаза распадается с выделением α -фазы и ω -фазы, поскольку понижаются свойства биосовместимости. Отсюда целью работы является сравнение изменения фазовых составов сплавов Ti18Zr15Nb и Ti10Mo8Nb6Zr при термообработках и установление стабильности β -фазы в данных сплавах.

1. Материалы и методики

В качестве первого материала исследования использован сплав Ti18Zr15Nb. Исходный слиток Ti18Zr15Nb был получен в МИСИС и затем был подвергнут термомеханической обработке (ТМО) для получения прутков диаметром 20 мм. Для ликвидации «предыстории» в сплаве, подвергнутого ТМО (наличия наклепа, текстуры, α -фазы), заготовки были подвергнуты отжигу при 700 °С (30 мин) с последующей закалкой в воду. При этой температуре отжига в образце происходит рекристаллизация сплава, и α -, α' - и ω -фазы, присутствие которых возможно после ТМО, полностью трансформируются в основную β -фазу.

Другим исследуемым материалом был сплав Ti-10Mo-8Nb-6Zr (масс.%), полученный в Университете штата Сан-Паулу (Бразилия). Сплав был получен литьем в виде прутков диаметром 15 мм, затем эти прутки подвергали отжигу при 1000 °С (24 ч), далее ротационной ковке до диаметра 10 мм. После холодной ротационнойковки прутки отжигали при 950 °С в течение 1 часа и закаливали в воду (состояние S).

Отжиг образцов проводили при температуре 300–550 °С в муфельной печи Nabertherm V180. После отжига поверхностный слой убирали на шлифовальном станке и полировали. В данной работе микротвердость образцов в различном состоянии измеряли на установке DuraScan 50 (по ГОСТ 2999-75 твердость по Виккерсу), при нагрузке 0,02 кг в течение 10 с. Перед измерением поверхность образца отшлифовали и отполировали.

Фазовый состав анализировался методом РСА на дифрактометре Advance D8 (Bruker) при комнатной температуре (использовалось излучение Cu-K α , съемка проводилась в интервале брэгговских углов 2θ от 20° до 130°). The phase composition of the alloy was determined using the Rietveld method.

Металлографические исследования микроструктуры образцов Ti18Zr15Nb проводили на микроскопе «OLYMPUS GX51». Исследуемую поверхность образцов подвергали механической шлифовке и полировке на алмазных пастах с дисперсностью абразива от 7/5 до 3/2 мкм. Для выявления микроструктуры использовали травитель следующего состава: 60% H_2O + 35% HNO_3 + 5% HF .

2. Результаты

На рис. 1 приведен снимок микроструктур сплава Ti18Zr15Nb после закалки при 700 °С, полученных методом ОМ (оптической металлографии). Размер зерна в закаленном состоянии составляет 100–200 мкм (рис. 1).

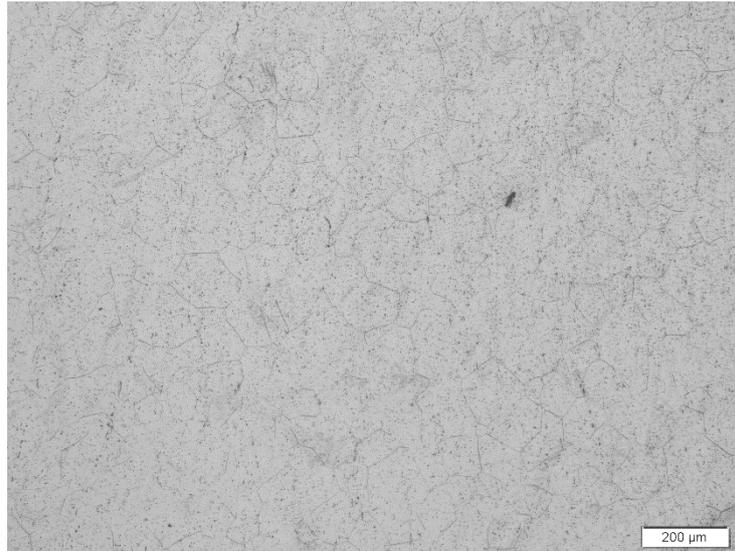


Рис. 1. Микроструктура (ОМ) прутка Ti18Zr15Nb после отжига при 700 °С в течение 30 мин и закалки

Fig. 1. Microstructure (OM) of the Ti18Zr15Nb rod after annealing 700 °С 30 min and quenching

На рис. 2 приведены полученные методом световой микроскопии снимки микроструктур образцов сплава Ti-10Mo-8Nb-6Zr после отжига и закалки. В исходном закаленном состоянии размер зерна сплава Ti-10Mo-8Nb-6Zr составляет около 500 мкм. Большой размер зерна, чем в случае Ti18Zr15Nb. Видимо это связано с более высокой температурой нагрева перед закалкой.

Рентгенограммы сплава Ti18Zr15Nb в исходном состоянии и после отжигов по различным режимам представлены на рис. 1. Как показали РСА исследования (табл. 1), в состоянии после закалки от 700 °С, сплав Ti18Zr15Nb является практически однофаз-

ным (~100% β-фазы). По данным РСА отжиг при 300 °С в течение 30 мин не приводит к изменению фазового состава, а отжиг при 300 °С в течение 3 мин приводит к некоторому росту доли α-фазы до 7%. Однако после отжига при 450 °С в течение 3-х часов в образце появляется заметное количество (около 23%) α-фазы, но при увеличении времени отжига при 450 °С до 12 часов дополнительный прирост количества α-фазы небольшой, ее доля достигает 25%. Можно отметить, что при отжиге-старении увеличивается полуширина FWHM основной линии 110 β α-фазы. Вероятно, это вызвано ростом напряжений при выделении частиц старения.



Рис. 2. Микроструктура образца Ti-10Mo-8Nb-6Zr после закалки

Fig. 2. Microstructure of Ti-10Mo-8Nb-6Zr sample after quenching

В исходном состоянии после закалки 700 °С материал имеет микротвердость ~200 Ед (табл. 1). После отжига при 300 °С микротвердость начинает повышаться примерно до 250 Ед. По-видимому, рост Н_v обусловлен выделением мелкодисперсной α-фазы в β-матрице, старением, и тем, что α-фаза имеет большую твердость, чем β-фаза. Вероятно, при отжиге при 300 °С в течение 30 мин α- и ω-фазы появляются

в небольшом количестве в виде наночастиц и не детектируются РСА. При увеличении температуры отжига до 450 °С 3 часа продолжается рост микротвердости до 345 Ед, что указывает на рост вклада в упрочнение от эффекта старения.

Таким образом, наиболее интенсивное выделение α-фазы в закаленном сплаве Ti18Zr15Nb происходит при температуре 450 °С.

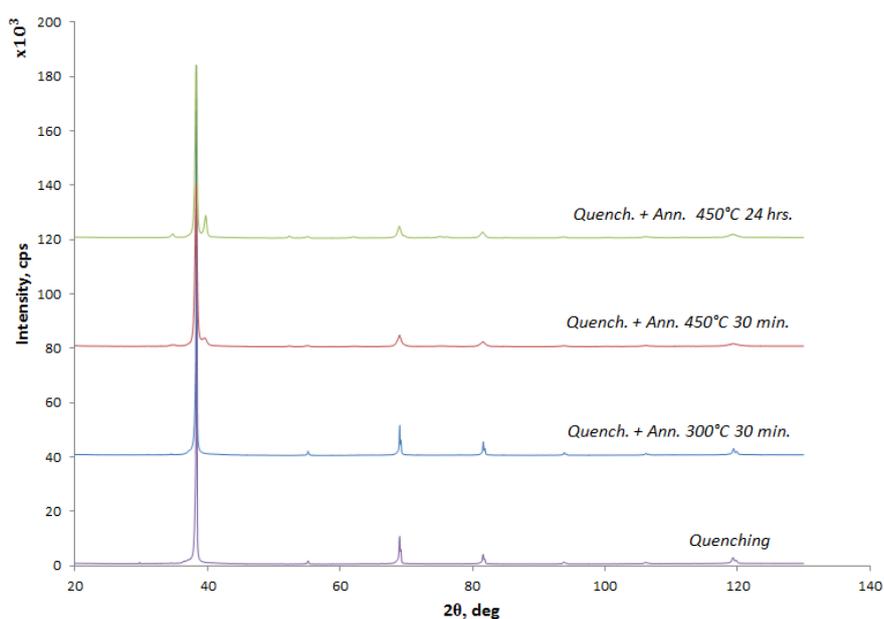


Рис. 3. РСА сплава Ti18Zr15Nb после закалки (Quench.) и отжигов по различным режимам

Fig. 3. PCA of Ti18Zr15Nb alloy after quenching (Quench.) and annealing according to various modes

Таблица 1. Микротвердость, параметры основной линии 110 β-фазы и фазовый состав сплава Ti18Zr15Nb закалки и последующих отжигов при различных температурах

Table 1. Microhardness, parameters of the main line 110 β-phase and phase composition of the Ti18Zr15Nb alloy quenching and subsequent annealing at various temperatures

Состояние/ Condition	HV	110 β FWHM	Доля β-фазы, % / Fraction of the β-phase, %	Доля α-фазы, % / Fraction of the α-phase, %/
Закалка / Quenching	200	0,1166	99,5	0,5
Закалка + 300 °С 30 мин / Quenching + 300 °С 30 min	248	0,0854	99,5	0,5
TZN зак 300 °С 3 ч / TZN quen 300 °С 3 h	375		93	7
закалка 450 °С 3 ч / quenching 450 °С 3 h	345	0,05769	77	23
закалка 450 °С 24 ч / quenching 450 °С 24 h	273	0,3094	74	25

В табл. 1 приведены также параметры основной линии 110 β -фазы Ti18Zr15Nb – полуширина FWHM и межплоскостное расстояние.

Далее рассмотрим сплав Ti10Mo8Nb6Zr. Как можно увидеть из рис. 4 и 5, а также табл. 2 отжиг не приводит к значительному выделению α -фазы. По расчетам из PCA в сплаве Ti10Mo8Nb5Zr после закалки и отжига 450 °C 12 ч α -фаза выделяется в коли-

честве около 4%. Это означает, что сплав Ti10Mo8Nb6Zr является более стабильным к отжигу по сравнению с Ti18Zr15Nb. После отжига при 450 °C микротвердость сплава Ti10Mo8Nb6Zr повышается примерно с 300 до 500 Ед. Рост Hv также, видимо, обусловлен выделением мелкодисперсной α -фазы и ω -фазы в β -матрице. Но ω -фаза мелкодисперсна и сложно обнаруживается при PCA исследованиях.

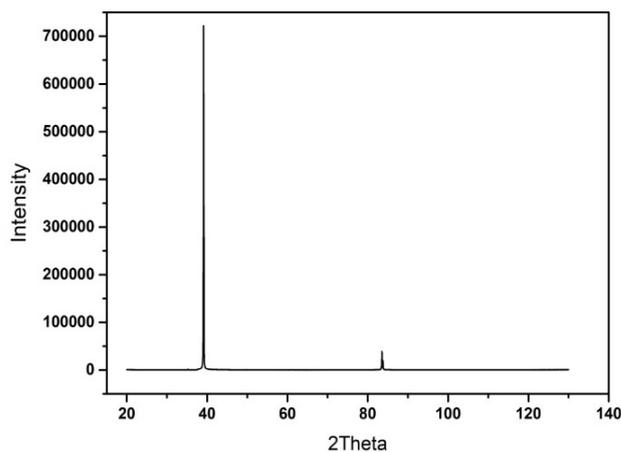


Рис. 4. PCA сплава Ti10Mo8Nb6Zr после закалки

Fig. 4. PCA of Ti10Mo8Nb6Zr alloy after quenching

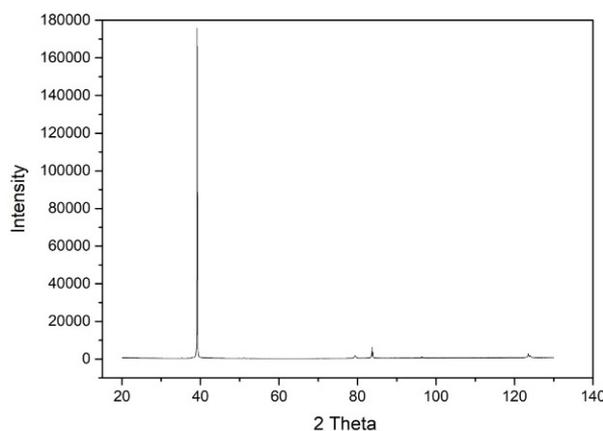


Рис. 5. PCA сплава Ti10Mo8Nb5Zr после закалки и отжига при 450 °C 3ч

Fig. 5. PCA of Ti10Mo8Nb5Zr alloy after quenching and annealing 450 °C 3h

Таблица 2. Микротвердость, параметры основной линии 110 β-фазы и фазовый состав сплава Ti10Mo8Nb6Zr**Table 2.** Microhardness, parameters of the main line 110 β-phase and phase composition of the Ti10Mo8Nb6Zr alloy

	Hv	Betta %	Alfa %	110 β FWHM
Ti10Mo8Nb6Zr	307	98	2	0,063
Ti10Mo8Nb6Zr_S 450 °C 30 min	515	97	3	0,090
Ti10Mo8Nb6Zr_d20 S + 450 °C 12,5 h	500	95	4	0,122

Выводы

Таким образом, сплав Ti18Zr15Nb после закалки от 700 °C является практически однофазным (100% β-фазы). Отжиг при 300 °C приводит к появлению малого количества мелкодисперсной α-фазы, которая не фиксируется РСА, но приводит к росту микротвердости Hv. Наиболее интенсивное выделение α-фазы в закаленном сплаве Ti18Zr15Nb происходит при температуре 450 °C, и после отжига при 450 °C (3 ч) выделяется до 22% α-фазы и происходит значительный (до 70%) рост Hv в результате старения.

Сплав Ti10Mo8Nb6Zr после закалки также является практически однофазным. По расчетам из РСА в сплаве Ti10Mo8Nb5Zr после закалки и отжига при 450 °C (12 ч) α-фаза выделяется в количестве около 4%. Это означает, что сплав Ti10Mo8Nb6Zr является более стабильным к отжигу по сравнению с Ti18Zr15Nb. После отжига при 450 °C микротвердость сплава Ti10Mo8Nb6Zr повышается примерно с 300 до 500 Ед, что также, видимо, обусловлено выделением мелкодисперсной α-фазы и ω-фазы.

Благодарности / Acknowledgments

Авторы выражают благодарность за поддержку данной работы в рамках проекта РФФ № 20-69-47029 и РФФИ № 19-58-80018.

The authors are grateful for the support of this work within the framework of the RSF project № 20-69-47029 and RFBR 19-58-8001.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Titanium in Medicine: material science, surface science, engineering, biological responses, and medical applications / D. M. Brunette et al. // Engineering materials. Berlin, New York: Springer, 2001. Xiii, p. 1019.
2. Crystal Structure, Transformation Strain, and Superelastic Property of Ti-Nb-Zr and Ti-Nb-Ta Alloys / H. Y. Kim et al. // Shape Mem. Superelasticity. 2015. V. 1. P. 107–116. DOI: 10.1007/s40830-015-0022-3.
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 et al. // Mater. Sci. Eng.: A. 2017. V. 702. P. 301–311. DOI: 10.1016/j.msea.2017.07.046.
4. Effect of a combined thermomechanical treatment on the microstructure, texture and superelastic properties of Ti-18Zr-14Nb alloy for orthopedic implants / A. Kudryashova et al. // J. Alloys Compd. 2020. V. 843. Article number 156066. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.156066.
5. Перспективная технология получения прутков из сверхупругого сплава Ti-Zr-Nb медицинского назначения на основе сочетания радиально-сдвиговой прокатки и ротационнойковки / В. А. Шереметьев [и др.] // Металлург. 2019. № 1. С. 45–52.
6. Shape Memory Materials / K. Otsuka and C. M. Wayman (eds.). Cambridge: Cambridge University Press, 1999. P. 284.
7. Effect of Dynamic Chemical Etching on the Pore Structure, Permeability, and Mechanical Properties of Ti-Nb-Zr Scaffolds for Medical Applications // Journal of Manufacturing Science and Engineering. Transactions of the American Society of Mechanical Engineers. 2021. V. 143, Iss. 5. Article number 051004. DOI: 10.1115/1.4048514.
8. Nag S., Banerjee R., Fraser H. Microstructural evolution and strengthening mechanisms in Ti-Nb-Zr-Ta, Ti-Mo-Zr-Fe and Ti-15Mo biocompatible alloys // Material Science and Engineering: C. 2005. V. 25, Iss. 3. P. 357–362. DOI: 10.1016/j.msec.2004.12.013.

9. Bowen A. W. Strength Enhancement in metastable β -titanium alloy: Ti-15Mo // *Journal of materials science*. 1977. V. 12. P. 1355-1360
10. The Application of Ti-15Mo Beta Titanium Alloy in High Strength Structural Orthopaedic Applications / V. R. Jablovkov et al. // *Journal of ASTM International*. 2005. V. 2, Iss. 8. P. 83–100. DOI: 10.1520/JAI13033.
11. Mechanical behavior of nanocrystalline TiNi alloy produced by SPD / R. Z. Valiev et al. // *Journal of Materials Science*. 2012. V. 47, Iss. 22. P. 7848–7853. DOI: 10.1007/s10853-012-6579-8.
12. Prokoshkin S., Dubinskiy S., Brailovski V. Features of a Nanosubgrained Structure in Deformed and Annealed Ti–Ni SMA: A Brief Review // *Shape Mem. Superelasticity*. 2019. V. 5. P. 336–345. DOI: 10.1007/s40830-019-00241-6.
13. Effect of HPT and accumulative HPT on structure formation and microhardness of the novel Ti18Zr15Nb alloy / D. Gunderov et al. // *Mater. Lett.* 2021. V. 283. Article number 128819. DOI: 10.1016/j.matlet.2020.128819.
14. Effect of ECAP and annealing on structure and mechanical properties of metastable beta Ti-18Zr-15Nb (at.%) alloy / V. Sheremetyev et al. // *Materials Letters*. 2021. V. 305. Article number 130760. DOI: 10.1016/j.matlet.2021.130760.
15. Influence of ECAP on the structure and properties of Ti18Zr15Nb and Ti10Mo8Nb6Zr alloys for medical application / A. A. Churakova et al. // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. Synthesis, Structure and Properties of High Entropy Materials. Ser. "Annual School of Young Scientists 2020: "Synthesis, Structure and Properties of High Entropy Materials"". 2021. Article number 012006. DOI: 10.1088/1757-899X/1014/1/012006.
16. Effect of high pressure torsion on the aging kinetics of β -titanium Ti-15Mo alloy / S. Gatina et al. // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2014. V. 63 (1). Article number 012068. DOI: 10.1088/1757-899X/63/1/012068.
17. Перспективы развития новых опытно-коммерческих методов интенсивной пластической деформации / Г. И. Рааб [и др.] // *Materials. Technologies. Design*. 2019. Т. 1, № 1. С. 48–57.
18. Production of Gradient Structures in Metals by Means of Severe Plastic Deformation / I. S. Kodirov et al. // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. 2020. V. 84, No. 5. P. 508–511. DOI: 10.3103/S1062873820050160.
19. Effect of the grain/subgrain size on the strain-rate sensitivity and deformability of Ti–50 at%Ni alloy / A. Kreitchberga et al. // *Materials Science and Engineering: A*. 2015. V. 622. P. 21–29. DOI: 10.1016/j.msea.2014.10.069.
20. Microstructure and martensitic transformation of an ultrafine-grained TiNiNb shape memory alloy processed by equal channel angular pressing / Y. X. Tong et al. // *INTERMETALLICS*. 2014. V. 49. P. 81–86. DOI: 10.1016/j.intermet.2014.01.019.