

СТРУКТУРА ТА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЛИТИХ ТИТАНОВИХ СПЛАВІВ СИСТЕМИ Ti–Nb–Mo

О. М. МИСЛИВЧЕНКО¹, А. А. БОНДАР¹, В. Ф. ГОРБАНЬ¹,
Ю. Ф. ЛУГОВСЬКИЙ¹, В. Б. СОБОЛЄВ², І. Б. ТИХОНОВА¹

¹ Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ;

² Технічний центр НАН України, Київ

Потрійні сплави системи Ti–Nb–Mo отримано методом дугового переплаву з подальшою кристалізацією на мідному водоохолоджуваному поді. В отриманих сплавах за вмісту легувальних елементів, який відповідає молибденовому еквіваленту (Mo_{eqv}) від 3,2 до 4,0, утворюються гексагональний (α') та ромбічний (α'') мартенсити. За більшого Mo_{eqv} (4,6) виникає фаза на основі β -титану замість ромбічного мартенситу. У всіх отриманих сплавах характерної для мартенситу голчастої мікроструктури не виявлено. У них фаза (β -Ti) має вищу твердість та модуль Юнга порівняно із α' та α'' . Литі сплави $Ti_{94}Nb_4Mo_2$ та $Ti_{92,5}Nb_5Mo_{2,5}$ володіють низьким модулем пружності (~ 70 GPa).

Ключові слова: титанові сплави, матеріали для імплантів, структура, механічні властивості.

Вступ. Для розвитку медицини в цілому та імплантології зокрема важливим є розроблення матеріалів для заміни кісткової тканини. На сьогодні найрозповсюдженішими матеріалами для імплантів є нержавні сталі, нітинол, чистий титан та різноманітні титанові сплави. Серед останніх можна виділити Ti–6Al–4V (BT6; UNS R56400), Ti–6Al–7Nb (UNS R56700) і Ti–5Al–2Sn (BT 5-1; UNS R54520). Раніше показано [1] позитивні властивості титану і його сплавів як біоматеріалів: висока корозійна стійкість, немагнетність, низька теплопровідність, малий коефіцієнт лінійного розширення, менша (порівняно зі сталлю) питома вага. Останні дослідження показують, що важливим чинником, який обмежує можливості використання титанових сплавів є алергічні і канцерогенні реакції, викликані проникненням у живий організм йонів таких легувальних елементів титанового імпланту, як ванадій, кобальт, нікель та алюміній. На сьогодні нікель і його сплави заборонені в низці країн для медичного застосування [2]. Таким чином, з точки зору біохімічної сумісності імплантів ряду титанових сплавів потрібна заміна. Такою заміною можуть бути сплави системи Ti–Nb–Mo насамперед тому, що вони не містять токсичних для людського організму компонентів [3–5]. Огляд літературних джерел про фазові рівноваги у системі Mo–Nb–Ti наведено в працях [6, 7]. Діаграми стану побудовані лише для області із фазовими рівновагами у твердому стані [8, 9].

Нижче досліджували структуру та властивості чотирьох литих сплавів системи Ti–Nb–Mo на основі титану.

Методи приготування і дослідження сплавів. Сплави отримані методом дугового плавлення в лабораторній електродуговій печі із безвитратним вольфрамовим електродом. Як вихідні матеріали використали титан йодидний (99,995 mass% Ti);

прутковий молібден високої чистоти (99,97 mass% Mo); компактний ніобій Н6Ш-00 з домішками ((mass%): 0,05 Ta, 0,02 Fe, < 0,03 N, < 0,03 C, < 0,03 O, 0,009 Ti та 0,009 Si). Охолоджували розплав після плавлення на мідному водоохолоджуваному поді зі швидкістю ~80...100°C/s. Всі сплави виплавлені зі суміші чистих металів. Завершивши плавлення, контролювали хімічний склад за втратою маси, яка в кожному випадку була невелика і не перевищувала 0,2 mass%.

Рентгенівські дослідження виконували в $\text{CuK}\alpha$ - та $\text{CoK}\alpha$ -випромінюваннях на дифрактометрі ДРОН-3. Дифрактограми знімали методом покрокового сканування. Крок сканування 0,05°, тривалість експозиції в точці – 4 s. Отримані результати аналізували за допомогою програмного комплексу PowderCell 2.4. Металографічні шліфи досліджені за допомогою оптичного та сканувального мікроскопів МІМ-7 і Jeol Superprobe-8200, відповідно.

Щоб визначити модуль пружності, використали два методи: ультразвукових коливань та мікроіндентування. Метод ультразвукових коливань здійснювали за методикою В. Кузьменка [10]. Зразки мали форму стрижнів квадратного перерізу довжиною 25 mm, шириною і товщиною 2,0 mm. Обрана довжина зразків забезпечувала резонансну частоту поздовжніх коливань ~100 kHz. Модуль пружності визначали так:

$$E = 4 \cdot \rho \cdot l^2 \cdot f^2,$$

де l – довжина зразка; f – частота власних поздовжніх коливань; ρ – густина. Густина досліджуваних матеріалів шукали гідростатичним зважуванням. Модуль пружності визначали як середнє значення вимірювання для двох зразків. Мікроіндентування здійснювали на установці “Мікрон-гамма” за навантаження до $F = 0,3$ N на алмазну пірамідку Берковича з кутом заточування 65°. Навантажували і розвантажували автоматично впродовж 30 s. Одночасно записували діаграми навантаження, витримки і розвантаження в координатах $F-h$ (h – глибина проникнення індентора). Прилад автоматично вираховує такі характеристики матеріалу, як твердість (H), контактний модуль пружності (E_r), пружну деформацію (ϵ_{es}) та границю плинності (σ_{es}) [11].

Результати та їх обговорення. У досліджених сплавах вміст ніобію і молібдену взято у співвідношенні 1:2 і 2:1. Їх загальний вміст не перевищує 7,5 ат.%. Молібденовий еквівалент отриманих сплавів, розрахований за формулою [12]

$$\text{Mo}_{\text{eqv}} = \% \text{Mo} + (\% \text{Nb}/3,3),$$

знаходиться в інтервалі 3,2...4,6.

Таблиця 1. Структурні параметри ідентифікованих фаз

Фаза	Просторова група	Прототип	Атом	Структурні параметри			
				Позиція Вайкоффа	x	y	z
α'	$R\bar{6}_3/mmc$	Mg	Ti або X*	$2c$	1/3	2/3	1/4
α''	$Cmcm$	α -U	Ti або X*	$4c$	0	y	1/4
β	$Im\bar{3}m$	W	Ti або X*	$2a$	0	0	0

*X – легувальні елементи Nb і Mo.

Згідно з результатами рентгеноструктурного аналізу, в сплаві №1 $\text{Ti}_{94}\text{Nb}_4\text{Mo}_2$ у литому стані утворюється два різні типи мартенситу: гексагональний щільноупакований (ГЩУ) α' та ромбічний α'' (структура типу α -U). Кристалграфічні результати знайдених структур наведено в табл. 1. Елементарна комірка α'' -фази має один тип позиції Вайкоффа ($4c$) і вона є невпорядкованою – всі чотири вузли цієї позиції можуть бути заняті будь-яким елементом. Внаслідок накладення диф-

ракційних максимумів рентгенографічно складно відрізнити α'' -фазу від α' та виконати кількісний фазовий аналіз. Оскільки просторова група α'' -фази низькосиметричніша, то для неї характерні особливості, непритаманні α' (рис. 1a, b), а саме: додатковий пік (020) та розщеплення піка в області кутів 2θ 73,0...76,0° на два (200) та (130). Таке розщеплення спостерігаємо на дифрактограмі як один аномально широкий пік.

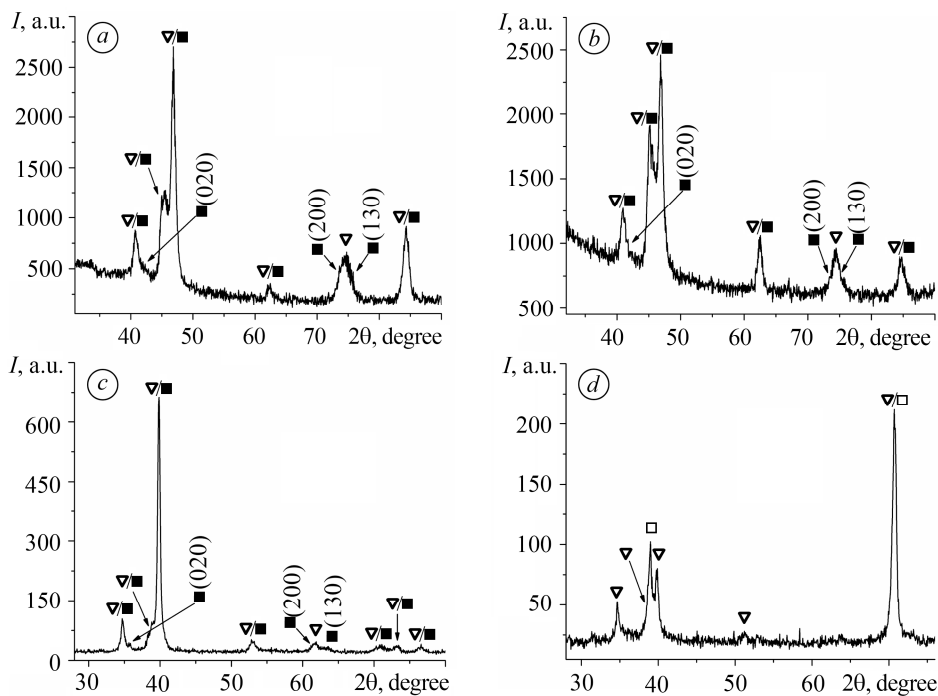


Рис. 1. Дифрактограми литих сплавів № 1 (a); № 2 (b) ($\text{CoK}\alpha$ -випромінювання); № 3 (c); № 4 (d) ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання): ∇ – α' ; \blacksquare – α'' ; \square – βTi .

Fig. 1. XRD patterns of as-cast alloys № 1 (a); № 2 (b) ($\text{CoK}\alpha$ -radiation); № 3 (c); № 4 (d) ($\text{CuK}\alpha$ -radiation): ∇ – α' ; \blacksquare – α'' ; \square – βTi .

Дифрактограма сплаву № 2 $\text{Ti}_{95,5}\text{Nb}_{1,5}\text{Mo}_3$ схожа на попередню. Підвищення вмісту молібдену у сплаві призводить до більшого спотворення кристалічної ґратки і, відповідно, розщеплення піків. Так, у сплаві № 3 $\text{Ti}_{92,5}\text{Nb}_3\text{Mo}_{2,5}$ (рис. 1c) дифракційні максимуми (200) та (130) розділені. Також спостерігаємо текстуру литого стану (інтенсивний дифракційний максимум при $2\theta = 40^\circ$). Поява фази на основі β -титану у сплаві № 4 $\text{Ti}_{94}\text{Nb}_2\text{Mo}_4$ є очікуваною (рис. 1d), оскільки молібденовий еквівалент цього сплаву найвищий (табл. 2). Крім фази (β -Ti), ідентифіковано α' -мартенсит, а також виникає текстура литого стану – інтенсивний дифракційний максимум при $2\theta = 70,7^\circ$.

На рис. 2 наведені мікроструктури, отримані оптичною та растровою електронною мікроскопією. На оптичних мікроструктурах (рис. 2a, c, e, g) спостерігаємо рівновісні зерна. Варто відмітити, що для мартенситних структур цих сплавів не характерна голчата будова. У сплаві № 4 $\text{Ti}_{94}\text{Nb}_2\text{Mo}_4$ фаза (β -Ti) присутня у матриці α' -мартенситу у вигляді хвилястих включень (рис. 2g). Оскільки фазові перетворення у цих сплавах відбуваються за бездифузійним механізмом, на електронномікроскопічних зображеннях у відбитих електронах вони не проявляються (рис. 2b, d, f, h). На мікроструктурах усіх досліджених сплавів, знятих у відбитих

електронах, яскраво виражена лише дендритна ліквіація литого стану. Наведено (табл. 3) хімічний склад світлої дендритної і темної міждендритної областей сплавів системи Ti–Nb–Mo, отриманий за допомогою локального рентгеноспектрального аналізу. Для кожного сплаву різниця вмісту елементів між темними та світлими областями становить ~1 at.%, що і пояснює знайдений слабкий контраст зображень у відбитих електронах.

Таблиця 2. Значення Mo_{eqv} та результати рентгеноструктурного аналізу для досліджених сплавів

№ сплаву	Mo_{eqv}	Наявні фази та їхні періоди ґратки, nm		
		α'	α''	β
1	3,2	$a = 0,2950; c = 0,4679$	$a = 0,3000; b = 0,5060; c = 0,4660$	–
2	3,4	$a = 0,2952; c = 0,4681$	$a = 0,3000; b = 0,4992; c = 0,4651$	–
3	4,0	$a = 0,2959; c = 0,4680$	$a = 0,3015; b = 0,5020; c = 0,4670$	–
4	4,6	$a = 0,2969; c = 0,4679$	–	$a = 0,3250$

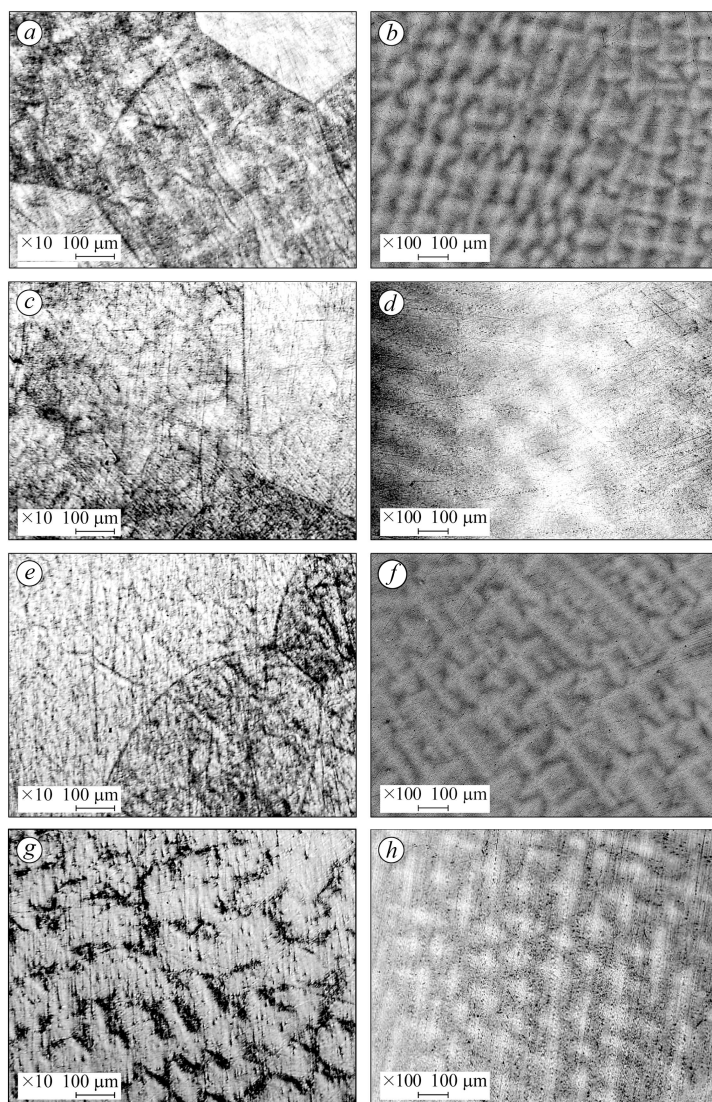


Рис. 2. Оптична (a, c, e, g) та растрова електронна мікроскопія (b, d, f, h) литих сплавів: a, b – № 1 $Ti_{94}Nb_4Mo_2$; c, d – № 2 $Ti_{95,5}Nb_{1,5}Mo_3$; e, f – № 3 $Ti_{92,5}Nb_5Mo_{2,5}$; g, h – № 4 $Ti_{94}Nb_2Mo_4$.

Fig. 2. Optical (a, c, e, g) and scanning electron microscopy images (b, d, f, h) of as-cast alloys: a, b – № 1 $Ti_{94}Nb_4Mo_2$; c, d – № 2 $Ti_{95,5}Nb_{1,5}Mo_3$; e, f – № 3 $Ti_{92,5}Nb_5Mo_{2,5}$; g, h – № 4 $Ti_{94}Nb_2Mo_4$.

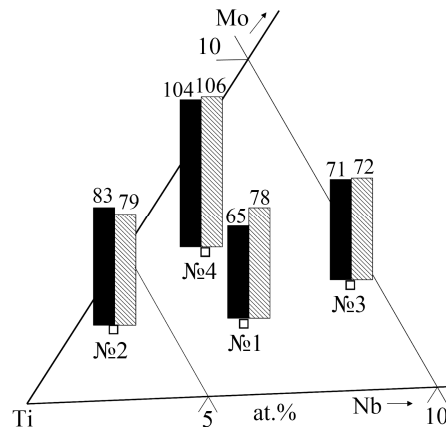
Таблиця 3. Результати локального рентгеноспектрального аналізу литих сплавів системи Ti–Nb–Mo (at.%)

№	Склад сплаву	Місце аналізу	Ti	Nb	Mo
1	Ti ₉₄ Nb ₄ Mo ₂	дендрит	93,8	4,1	2,1
		міждендритна область	94,5	3,6	1,9
2	Ti _{95,5} Nb _{1,5} Mo ₃	дендрит	95,3	1,5	3,2
		міждендритна область	96,0	1,3	2,7
3	Ti _{92,5} Nb ₅ Mo _{2,5}	дендрит	92,3	5,1	2,6
		міждендритна область	93,5	4,6	1,9
4	Ti ₉₄ Nb ₂ Mo ₄	дендрит	93,6	2,1	4,3
		міждендритна область	94,4	1,8	3,8

Модуль пружності досліджених сплавів наведено на рис. 3. Суттєву різницю між значеннями для сплаву № 4 Ti₉₄Nb₄Mo₂, отриманими різними методами, можна пояснити фазовим перетворенням під час деформації матеріалу при заглибленні індентора. Такий процес зафіксовано [13] в аналогічному сплаві Ti₈₃Nb₁₃Mo₄ (at.%) за допомогою in-situ зйомок під час деформації матеріалу. Водночас за вимірювання модуля пружності методом ультразвукових коливань пластична деформація зразка практично відсутня. Згідно з результатами (рис. 3), найменшими модулями пружності володіють сплави № 1 та № 3. Низький модуль пружності сплаву № 3 пояснюється великим вмістом низьколегованої α'-фази. Так, повідомляють [14], що ця фаза у сплавах системи Ti–Mo за вмісту молибдену 3 mass% є найнижкомодульнішою серед усіх наявних фаз. У сплаві № 3 існує велика кількість метастабільної α''-фази, що теж забезпечує йому низький модуль у литому стані. Варто відмітити, що в більшості сучасних праць вважають, що в титанових сплавах найменший модуль має α''-фаза.

Рис. 3. Модуль Юнга литих сплавів: № 1 – Ti₉₄Nb₄Mo₂; № 2 – Ti_{95,5}Nb_{1,5}Mo₃; № 3 – Ti_{92,5}Nb₅Mo_{2,5}; № 4 – Ti₉₄Nb₂Mo₄. □ – склад сплавів; ■ і ▨ – модуль Юнга (GPa) за результатами мікроіндентування та методу ультразвукових коливань, відповідно.

Fig. 3. Young's modulus of as-cast alloys: № 1 – Ti₉₄Nb₄Mo₂; № 2 – Ti_{95,5}Nb_{1,5}Mo₃; № 3 – Ti_{92,5}Nb₅Mo_{2,5}; № 4 – Ti₉₄Nb₂Mo₄. □ is composition of alloys; ■ and ▨ are Young's modulus (GPa) according to microindentation and ultrasonic techniques, respectively.



Значення твердості за Берковичем досліджених сплавів (рис. 4) корелюють із модулями пружності. Найбільшу твердість має сплав № 4, у якому присутня фаза на основі β-Ti (тобто мартенситні структури α' і α'' в системі Ti–Nb–Mo мають меншу твердість порівняно із ОЦК-фазою на основі β-титану). Аналогічні результати вимірювання твердості отримано [15] для литих сплавів системи Ti–Mo.

Показники пружної деформації досліджених сплавів (рис. 5) отримано методом індентування і вони відповідають деформації на рівні 8...10% [16]. Матеріал, з якого виробляють деталі для ушкодженої кістки, повинен мати механічні харак-

теристиками близькі до властивостей кісток. Як відомо, для них характерні низький модуль пружності (до 45 GPa) і досить високі значення пружної деформації – понад 1%. Тому для досягнення таких значень у титанових сплавах зазвичай намагаються отримати дрібнозернисту структуру, використовуючи для цього пластичну деформацію та різноманітні режими термічної обробки. Ці сплави досліджені у литому стані і для них нехарактерні високі значення пружних властивостей. Проте, незважаючи на відсутність дрібнозернистої структури, сплави № 2 та № 4 демонструють вартий уваги результат.

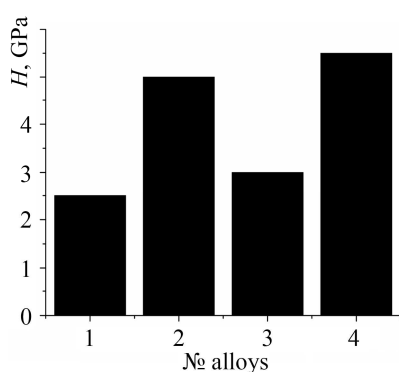


Рис. 4. Fig. 4.

Рис. 4. Мікротвердість литих сплавів.

Fig. 4. Microhardness of as-cast alloys (nos/of alloys).

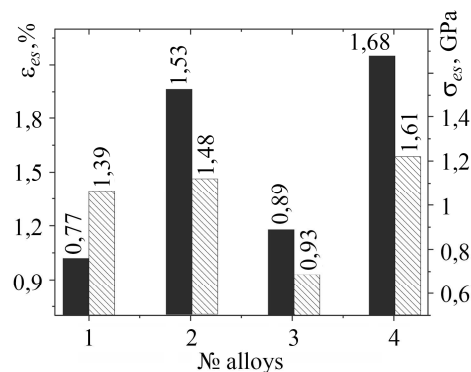


Рис. 5. Fig. 5.

Рис. 5. Пружні властивості литих сплавів:

σ_{es} – границя плинності (■); ϵ_{es} – пружна деформація (▨).

Fig. 5. Elastic properties of as-cast alloys: σ_{es} is yield strength (■); ϵ_{es} is elastic deformation (▨).

ВИСНОВКИ

За результатами дослідження структури литих титанових сплавів системи Ti–Nb–Mo зроблено такі висновки: перехід від мартенситних фаз до фази на основі β -титану призводить до зростання твердості, модуля Юнга та пружних характеристик; метод визначення модуля Юнга мікроіндентуванням, під час якого відбувається пластична деформація матеріалу, дав близький до методу ультразвукових коливань результат. Винятком є лише сплав $Ti_{94}Nb_4Mo_2$ (№ 1), у якому найнижчий молибденовий еквівалент легувальних додатків. Сплави $Ti_{94}Nb_4Mo_2$ та $Ti_{92,5}Nb_5Mo_{2,5}$ (№ 1 та № 3) володіють низьким модулем пружності у литому стані (~70 GPa), що вказує на їх перспективність під час розроблення матеріалів для імплантації кісток.

РЕЗЮМЕ. Тройные сплавы системы Ti–Nb–Mo получено методом дугового переплава с последующей кристаллизацией на медном водоохлаждаемом поде. В полученных сплавах при содержании легирующих элементов, соответствующий молибденовому эквиваленту (Mo_{eqv}) от 3,2 до 4,0, образуются гексагональный (α') и ромбический (α'') мартенситы. При большем Mo_{eqv} (4,6) вместо ромбического мартенсита образуются фазы на основе β -титана. У всех полученных сплавов характерная для мартенсита игольчатая микроструктура не наблюдается. В этих сплавах фаза (β -Ti) имеет большую твердость и модуль Юнга по сравнению с α' и α'' . Литые сплавы $Ti_{94}Nb_4Mo_2$ и $Ti_{92,5}Nb_5Mo_{2,5}$ обладают низким модулем упругости (~70 GPa).

Ключевые слова: титановые сплавы, материалы для имплантов, структура, механические свойства.

SUMMARY. Ternary Ti–Nb–Mo alloys were obtained by arc melting with subsequent solidification on a copper water-cooled hearth. In the obtained alloys, with the content of alloying elements corresponding to the Mo equivalent (Mo_{eqv}) from 3.2 to 4.0, hexagonal (α') and orthorhombic (α'') martensite phases are formed. At greater Mo_{eqv} (4.6), the phase based on β -titanium is formed instead of the orthorhombic martensite. The characteristic martensitic needle microstructure is not observed on the microstructure of all alloys. In these alloys, the phase (β -Ti) has higher hardness and higher Young's modulus in the comparison with α' and α'' . The alloys $Ti_{94}Nb_4Mo_2$ and $Ti_{92.5}Nb_5Mo_{2.5}$ possess low Young's modulus (~ 70 GPa).

Keywords: titanium alloys, implant material, structure, mechanical properties.

1. Thull R. Naturwissenschaftliche Aspekte von Werkstoffen in der Medizin // Naturwissenschaften. – 1994. – **81**, № 11. – P. 481–488.
2. Titanium alloys for implants in medicine / J. Kudrman, J. Fousek, V. Brezina, R. Mikova, and J. Vesely // Kovove Mater. – 2007. – **45**. – P. 199–208.
3. The microstructure and properties of Ti–Mo–Nb alloys for biomedical application / L. J. Xu, Y. Y. Chen, Zh. G. Liu, and F. T. Kong // J. of Alloys and Compounds. – 2008. – **453**, № 1–2. – P. 320–324.
4. Metastable beta Ti–Nb–Mo alloys with improved corrosion resistance in saline solution / R. Chelariu, G. Bolat, J. Izquierdo, D. Mareci, D. M. Gordin, T. Gloriant, and R. M. Souto // Electrochimica Acta. – 2014. – **137**. – P. 280–289.
5. Niinomi M. Recent titanium R&D for biomedical applications in Japan // J. of the Minerals Metals & Materials Society (JOM-US). – 1999. – **51**, № 6. – P. 32–34.
6. Mo–Nb–Ti Ternary Phase Diagram Evaluation / V. Cheverikin, G. Ghosh, A. Makudera, and J.-C. Tedenac // Materials Sci. Int. / Ed.: G. Effenberg. – Stuttgart, 2015. – Document ID 10.21856.1.1 http://www.msi-eureka.com/preview-html/10.21856.1.1/Mo-Nb-Ti_Ternary_Phase_Diagram_Evaluation/
7. Еременко В. Н., Третьяченко Л. А. Тройные системы титана с переходными металлами IV–VI групп. – К.: Наук. думка, 1987. – P. 232.
8. Construction of the Melting Diagram of the Ti–V–Nb–Mo System by the Simplex Lattice Method / N. N. Sobolev, V. I. Levanov, O. P. Elyutin, and V. S. Mikheev // Izvest. Akad. Nauk SSSR. Metally. – 1974. – **2**. – P. 217–221.
9. Корнилов И. Т., Полякова Р.С. Диаграмма состояния тройной системы титан-ниобий-молибден // Журнал неорганической химии. – 1958. – **3**, № 4. – P. 879–888.
10. Кузьменко В. А. Звуковые и ультразвуковые колебания при динамических испытаниях материалов. – К.: Изд-во АН УССР, 1963. – С. 152.
11. Фирстов С. А., Горбань В. Ф., Печковский Э. П. Установление предельных значений твердости, упругой деформации и соответствующего напряжения материалов методом автоматического индентирования // Материаловедение. – 2008. – № 8. – С. 15–21.
12. Ильин А. А., Колачев Б. А., Полькин И. С. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства: Справ. – М.: ВИЛС-МАТИ, 2009. – С. 520.
13. Anomalous temperature dependence of the superelastic behavior of Ti–Nb–Mo alloys / Y. Al-Zain, H. Y. Kim, T. Koyano, H. Hosoda, T. H. Nam, and S. Miyazaki // Acta Materialia. – 2011. – **59**. – P. 1464–1473.
14. Graft W. H. and Rostoker W. The measurement of elastic modulus of titanium alloys // Symposium on Titanium // Second Pacific Area National Meeting. Philadelphia. – ASTM, 1957. – P. 130–144.
15. Ho W. F., Ju C. P., and Lin J. H. Structure and properties of cast binary Ti–Mo alloys // Biomaterials. – 1999. – **20**, № 22. – P. 2115–2122.
16. Горбань В. Ф., Печковский Э. П. Связь параметров упругости, полученных методом инструментального индентирования со структурным состоянием материала // Порошковая металлургия. – 2010. – № 7–8. – С. 54–62.

Одержано 22.05.2019