

Упругопластические свойства низкомодульного β -сплава на основе титана

© В.И. Бетехтин,¹ Ю.Р. Колобов,^{2,3} О.А. Голосова,² Б.К. Кардашев,¹ А.Г. Кадомцев,¹ М.В. Нарыкова,¹ М.Б. Иванов,² Т.Н. Вершинина²

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

² Научно-образовательный и инновационный центр „Наноструктурные материалы и нанотехнологии“,
Белгородский государственный национальный исследовательский университет,
308015 Белгород, Россия

³ Институт проблем химической физики РАН,
142432 Черноголовка, Московская область, Россия
e-mail: Vladimir.Betekhtin@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 10 сентября 2012 г. В окончательной редакции 19 декабря 2012 г.)

Акустическим резонансным методом определены упругопластические свойства (модуль упругости, амплитудно-независимый декремент, напряжение микропластического течения) титанового β -сплава Ti–26Nb–7Mo–12Zr. Проанализировано влияние степени деформации при механотермической обработке на структурные особенности микрокристаллического сплава и, как следствие, на его упругопластические характеристики.

Введение

Интерес к титану и сплавам на его основе обусловлен уникальным сочетанием свойств: высокая прочность, небольшая плотность, низкий модуль упругости. Последнее является актуальным при разработке сплавов биомедицинского назначения, поскольку такие материалы должны обладать не только биохимической совместимостью с тканями организма, заключающейся в отсутствии иммунных реакций и воспалительных процессов, но и биомеханической совместимостью, которая определяет функциональную надежность имплантатов [1–4]. Основной характеристикой биомеханической совместимости имплантируемого материала является модуль упругости, значение которого должно быть приближенным к модулю упругости кости (30 GPa), что позволяет избежать так называемого „stress-shielding“ эффекта (эффекта экранировки напряжений), выражаемого в неизбежной резорбции кости (ее растворения за счет активности клеток–остеокластов) в области отсутствия механических нагрузок и, наоборот, в местах избыточной концентрации напряжений и деформаций, превышающих типичные для нормального функционирования костных структур [5].

С этой точки зрения наибольший интерес для широкого применения в качестве материала для имплантологии представляют титановые β -сплавы с низким модулем упругости, близким к соответствующему для костной ткани [3,6]. Снижение модуля упругости титановых сплавов обеспечивается выбором соответствующих β -стабилизирующих легирующих элементов, исключая такие металлы как V, Al, Ni, Co, оказывающих аллергическое воздействие на живые ткани или общее токсическое воздействие на организм [1,7,8]. В настоящее

время наиболее перспективным является легирование ниобием, молибденом и цирконием. Сплавы на основе титана с указанной системой легирования имеют низкий модуль упругости, высокий уровень коррозионной стойкости, достаточную для большинства применений механическую прочность и при этом пластичны и технологичны в обработке [9].

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния механотермической обработки (прокатка и последующий отжиг) на модуль упругости, амплитудно-независимый декремент, напряжение микропластического течения и плотность титанового β -сплава Ti–26Nb–7Mo–12Zr, проведенные с использованием акустического резонансного метода и денситометрии.

Материал и методика эксперимента

В качестве исходного материала был выбран титановый β -сплав, содержащий 55% Ti, 26% Nb, 7% Mo, 12% Zr (Ti–26Nb–7Mo–12Zr) со средним размером зерен $280 \pm 9 \mu\text{m}$, полученный методом тройного вакуумно-дугового переплава в ОАО „Корпорация ВСМПО-АВИСМА“ (г. Верхняя Салда) и последующейковки при температурах выше температуры рекристаллизации.

Механотермическая обработка исследуемого сплава заключалась в листовой прокатке и последующем рекристаллизационном отжиге. Прокатка осуществлялась без использования нагрева (при комнатной температуре) с обжатием ~ 100 – $200 \mu\text{m}$ за один проход до суммарного обжатия 30, 60 и 90%. Полученные образцы подвергались последующему отжигу при температуре 850°C с закалкой в воду.

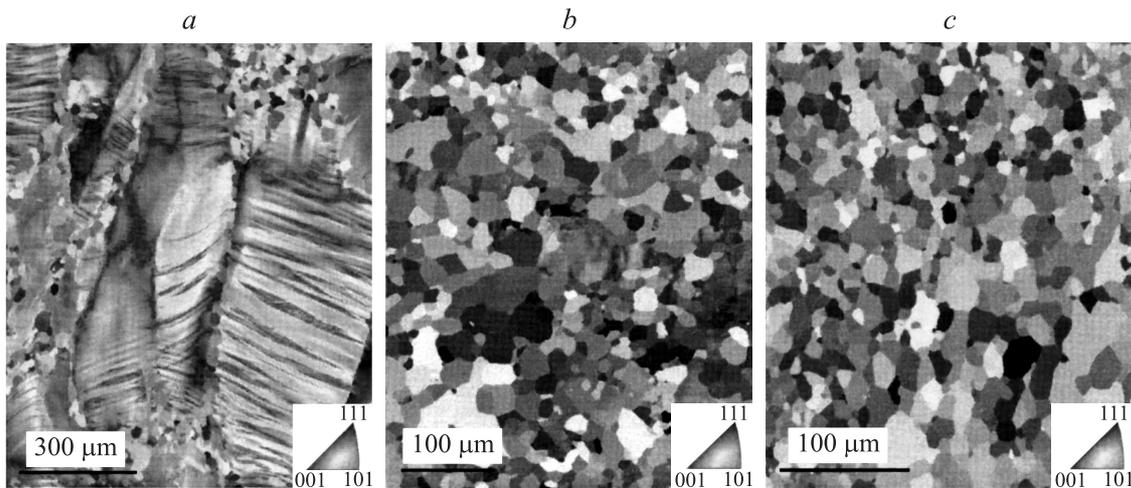


Рис. 1. Карта распределения кристаллографических ориентировок сплава Ti–26Nb–7Mo–12Zr после прокатки со степенью деформации: *a* — 30, *b* — 60, *c* — 90% и отжига под закалку при $T = 850^\circ\text{C}$.

Изучение упругопластических свойств проводилось акустическим резонансным методом составного пьезоэлектрического вибратора при продольных колебаниях на частотах около 100 kHz, при этом измерение модуля упругости и амплитудно-независимого декремента проводилось в широком диапазоне амплитуд колебательных деформаций. Использовались умеренные амплитуды, что позволяет сохранять дислокационную структуру исследуемых образцов; после акустических воздействий плотность дислокаций в образцах не меняется [10].

Образцы имели форму стержней прямоугольного сечения длиной 17 mm, шириной 3 mm и толщиной 0.6 mm. Выбранная длина образцов обеспечивала резонансную частоту продольных колебаний (f) вблизи 100 kHz, модуль упругости определялся как $E = 4\rho l^2 f^2$, где l — длина, ρ — плотность образцов, f — частота колебаний.

Используемый метод позволяет исследовать поглощение ультразвука (внутреннее трение) и неупругие (микропластические) свойства. Данные по неупругим свойствам получали из измерений модуля упругости (E) и декремента упругих колебаний (δ) в широком диапазоне амплитуд колебательной деформации (ε), когда при достаточно больших ε в материале образца возникает нелинейное амплитудно-зависимое поглощение $\delta_h = \delta - \delta_i$ и амплитудно-зависимый дефект модуля упругости $(\Delta E/E)_h = (E - E_i)/E_i$. Здесь E_i и δ_i — значения модуля упругости и декремента, измеряемые при малых амплитудах, где модуль E и декремент δ еще не зависят от ε .

Акустические измерения в широком диапазоне амплитуд позволяют оценить также микропластические свойства материалов в привычных для механических испытаний координатах „напряжение–неупругая деформация“, когда по оси ординат откладывается значение амплитуд колебательных напряжений $\sigma = E\varepsilon$, а по оси абсцисс — нелинейная неупругая деформация $\varepsilon_d = \varepsilon(\Delta E/E)_h$.

Определение плотности образцов титанового β -сплава производилось с помощью метода гидростатического взвешивания. Данный метод позволяет определить плотность образцов с очень высокой точностью, необходимой для оценки изменения плотности образцов после различных термомеханических обработок. Для прецизионного определения плотности использовались образцы титанового β -сплава размером $30 \times 3 \times 0.6$ mm и весом порядка 0.3 g, в качестве жидкости — дистиллированная вода. Относительная погрешность определения плотности $\Delta\rho/\rho$ не превышала 0.01%.

Структурные исследования проводились с помощью сканирующей электронной микроскопии с использованием обратного электронного рассеяния (EBSD-метод) для измерения распределения зерен по разориентациям.

Результаты экспериментов

Холоднокатаные образцы исследуемого сплава с суммарной степенью деформации прокаткой (ε_f) 30 и 60% после отжига имеют частично рекристаллизованную структуру, объемная доля рекристаллизованных зерен составляет 43 и 94% соответственно (рис. 1, *a, b*). На рис. 1, *a* видно, что в структуре преобладают крупные (исходные) деформированные зерна, по границам зерен которых в результате отжига происходят образование и рост зародышей рекристаллизации. С увеличением степени деформации до 60% (рис. 1, *b*) рекристаллизация в исследуемом материале происходит практически полностью, однако в структуре сохраняются нерекристаллизованные области. В результате прокатки до максимальной степени деформации (90%) в отличие от состояний с меньшей степенью деформации рекристаллизация при высокотемпературном отжиге прошла по всему объему. Это привело к формированию однородной мелкозернистой глобулярной структуры со средним размером

Характеристики сплава Ti–26Nb–7Mo–12Zr

Ti–26Nb–7Mo–12Zr	d , μm	$V_{GB\theta} > 15^\circ$, %	ρ , g/cm^3	E , GPa	$\delta, 10^{-5}$, отн. ед.	σ при $\varepsilon_d = 10^{-7}$, МПа
Исходное состояние, ε_r , %	280 ± 9	–	5.71	80.7	212	14
30	20.5 ± 0.9	37	5.68	71.1	298	9
60	10.1 ± 0.3	78	5.72	75.1	275	12
90	9.1 ± 0.3	82	5.78	86.4	67	22

зерен (d) $9.1 \pm 0.3 \mu\text{m}$ (рис. 1, *с*, см. таблицу) [9]. Применение метода EBSD-сканирования показало, что для данного состояния также характерна наиболее высокая доля большеугловых границ зерен ($V_{GB\theta} > 15^\circ$) 82% (см. таблицу).

Систематические измерения плотности проводились как для образцов исходного состояния сплава Ti–26Nb–7Mo–12Zr, так и для образцов после механотермической обработки. Полученные значения плотности представлены в таблице (приведены средние результаты для каждой степени деформации ε_r). Из таблицы видно, что с увеличением степени деформации плотность образцов исследуемого сплава увеличилась с 5.68 до 5.78 g/cm^3 . Отметим, что для получения надежных данных для каждой степени прокатки измерения плотности проводились на 5–7 различных образцах. Оказалось, что разброс плотности от образца к образцу после прокатки 30 и 60% был несколько больше, чем после прокатки 90%. Последнее, очевидно, связано с более заметной структурной неоднородностью образцов после деформаций 30 и 60%.

При измерении упругопластических свойств учитывались результаты измерения плотности, которые, как показано выше, для исследуемых образцов могут заметно отличаться (см. таблицу). На рис. 2–4 представлены амплитудные зависимости модуля упругости и декремента упругих колебаний образцов исследуемого сплава. Приведенные зависимости $E(\varepsilon)$ и $\delta(\varepsilon)$ измерялись последовательно при увеличении и уменьшении амплитуды. Из рисунков видно, что для всех исследуемых образцов наблюдаются амплитудные гистерезисы: кривые, снятые при увеличении и уменьшении амплитуды, не совпадают друг с другом. Однако форма гистерезиса и численные значения модуля упругости E и декремента δ зависят от степени деформации, применяемой при механотермической обработке. Из полученных данных следует, что минимальное значение модуля упругости наблюдается для частично рекристаллизованной структуры при степени деформации 30%. При этом в состоянии с полностью рекристаллизованной структурой (степень деформации 90%) значение модуля упругости наибольшее. Как известно, модуль упругости и декремент, измеряемые с высокой точностью, являются структурно чувствительными параметрами материала. При введении дислокаций в образец с точки зрения любой теории, рассматривающей взаимодействие дислокаций с точечными дефектами, модуль упругости падает, а декремент

растет [10,11]. Уменьшение модуля упругости имеет место также при образовании областей пониженной плотности (нанопор) [12,13]. Поэтому наблюдаемое снижение модуля упругости в образце титанового сплава после деформации 30% относительно исходного состояния представляется естественным. Увеличение объемной доли рекристаллизованных зерен приводит к повышению модуля упругости и к уменьшению декремента. Такое поведение модуля упругости и декремента может быть связано с формированием рекристаллизованной бездефектной структуры. В принципе увеличение модуля упругости при больших пластических деформациях может быть связано с двумя причинами.

Во-первых, с уменьшением длины дислокационных сегментов, на которые делят дислокационную линию центры ее закрепления, среди которых — точечные дефекты различной природы (вакансии, примесные атомы,

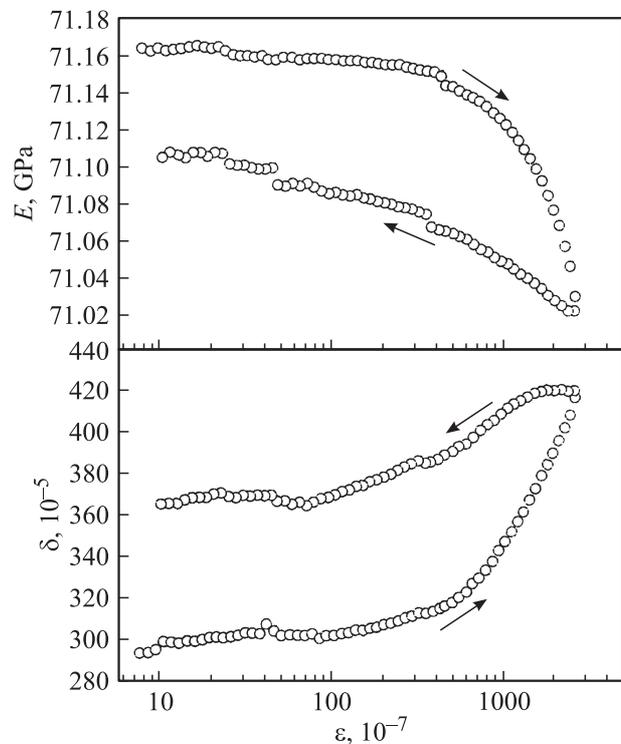


Рис. 2. Амплитудные зависимости модуля упругости и декремента сплава Ti–26Nb–7Mo–12Zr после прокатки со степенью деформации 30% и отжига под закалку при $T = 850^\circ\text{C}$, измеренные последовательно при увеличении и уменьшении ε (стрелки указывают направления изменения ε). $T = 20^\circ\text{C}$.

их скопления) и точки пересечения дислокаций, находящихся в различных системах скольжения; последние обычно появляются при больших степенях пластической деформации.

Во-вторых, с увеличением остаточных внутренних напряжений, что также имеет место при больших деформациях. Этот механизм роста измеряемого модуля действует благодаря упругим постоянным высших порядков и связан с ангармонизмом колебаний атомов в кристаллической решетке. Действительно, как показано в [14], на измеряемый модуль упругости субмикроструктурного алюминия, полученного при интенсивной пластической деформации, могут оказывать влияние дальнедействующие поля высоких внутренних напряжений. Источниками таких напряжений в металлических материалах с микроструктурной структурой могут выступать неравновесные большеугловые границы зерен, тройные стыки и т.д. Действительно, как показали структурные исследования (рис. 1), с увеличением степени деформации существенно растет доля границ зерен с большими разориентациями (таблица). С этой точки зрения именно формирование неравновесных большеугловых границ зерен (78–82%) ведет к появлению высоких внутренних напряжений, оказывающих влияние на изменение модуля Юнга. Обращает на себя внимание и следующий результат: увеличение доли большеугловых границ почти в 2 раза (от 37% при $\epsilon_r = 30\%$

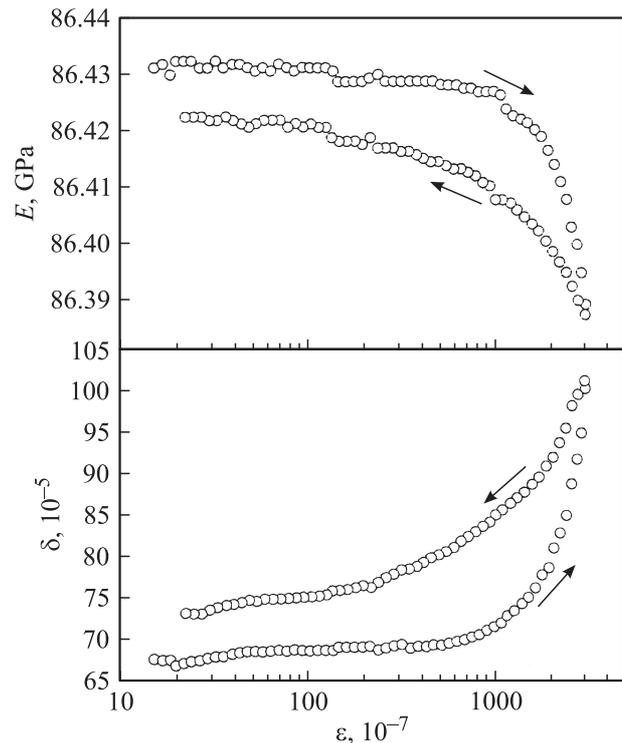


Рис. 4. Амплитудные зависимости модуля упругости и декремента сплава Ti–26Nb–7Mo–12Zr после прокатки со степенью деформации 90% и отжига под закалку при $T = 850^\circ\text{C}$, измеренные последовательно при увеличении и уменьшении ϵ (стрелки указывают направления изменения ϵ). $T = 20^\circ\text{C}$.

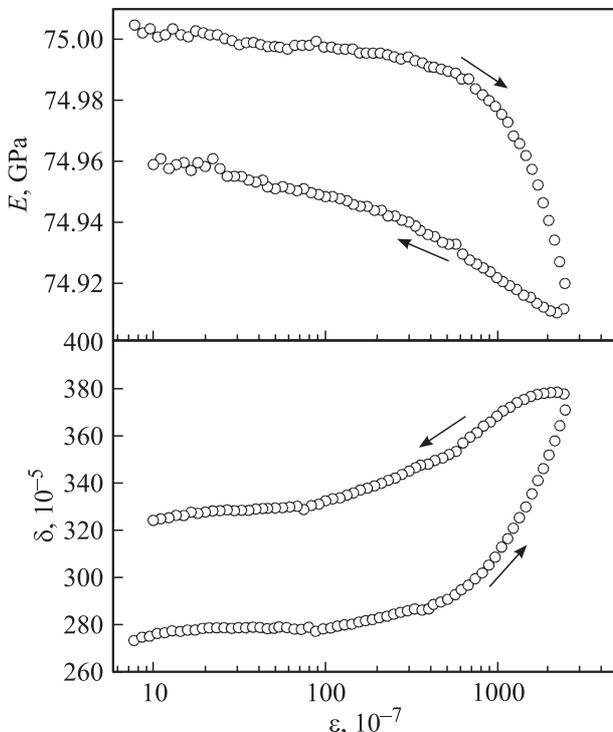


Рис. 3. Амплитудные зависимости модуля упругости и декремента сплава Ti–26Nb–7Mo–12Zr после прокатки со степенью деформации 60% и отжига под закалку при $T = 850^\circ\text{C}$, измеренные последовательно при увеличении и уменьшении ϵ (стрелки указывают направления изменения ϵ). $T = 20^\circ\text{C}$.

до 78% при $\epsilon_r = 60\%$) привело к росту модуля на 6%, а незначительное повышение доли большеугловых границ от 78 до 82% при переходе от $\epsilon_r = 60\%$ к $\epsilon_r = 90\%$ — к более существенному росту модуля — на 15%.

Следует также иметь в виду, что повышение модуля упругости наблюдается также при уменьшении нанопористости (например, за счет ее залечивания под давлением [15,16]).

В принципе, величина плотности является в определенной степени показателем уровня дефектности, включая нанопористость, плотность дислокаций, разориентацию границ и т.д. Особенно четко прослеживается связь пористости и модуля упругости при увеличении степени деформации от 30 до 90%, что приводит к „уплотнению“ сплава и, как следствие, к существенному росту модуля (см. таблицу). Как видно из данных рис. 5, наблюдается закономерная экспоненциальная связь плотности и модуля упругости.

Формирование рекристаллизованной мелкозернистой структуры объясняет и увеличение напряжения микропластического течения σ . Условный предел микротекучести $\sigma = \sigma_s$ определялся для неупругой деформации ϵ_d на уровне 10^{-7} из диаграмм, построенных из зависимостей $E(\epsilon)$, снятых при первом увеличении амплитуды (рис. 6, см. таблицу). В состоянии с полностью рекристаллизованной структурой значение условного

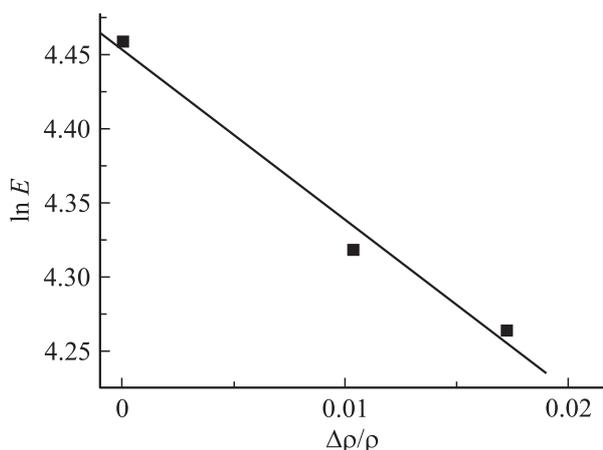


Рис. 5. Зависимость модуля Юнга E от дефекта плотности $\Delta\rho/\rho$ для сплава Ti–26Nb–7Zr–12Mo.

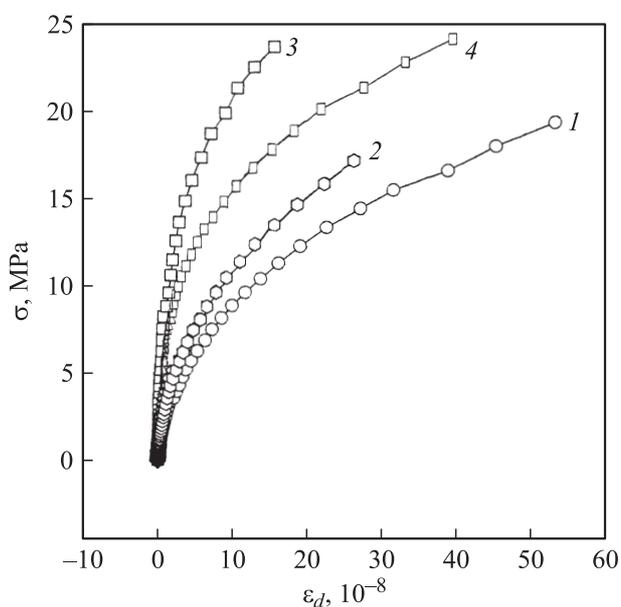


Рис. 6. Кривые „напряжение–микропластическая деформация“, полученные по данным акустических измерений на образцах сплава Ti–26Nb–7Mo–12Zr после прокатки со степенью деформации: 1 — 30%, 2 — 60%, 3 — 90% при комнатной температуре и отжига под закалку при $T = 850^\circ\text{C}$ и 4 — исходное состояние. $T = 20^\circ\text{C}$.

предела микротекучности максимально по отношению к состояниям с частично рекристаллизованной структурой и составляет 22 МПа. В исходном состоянии исследуемого сплава условный предел микротекучности (14 МПа) превышает соответствующее значение для состояний с частично рекристаллизованной структурой, но почти в 2 раза меньше значения состояния с полностью рекристаллизованной структурой. Отметим, что снижение предела микротекучности является показателем того, что кристаллическая структура становится более „мягкой“, т. е. способной к микродеформации при меньших внешних напряжениях (рис. 6).

Таким образом, по данным акустического резонансного метода формирование бездефектной рекристаллизованной ультрамелкозернистой структуры в исследуемом титановом β -сплаве Ti–26Nb–7Mo–12Zr приводит к заметному увеличению условного предела микротекучности и модуля упругости по сравнению с его исходным состоянием. При этом сплав с преимущественно деформированной матрицей (доля рекристаллизованных зерен менее 50%) характеризуется более низкими значениями модуля упругости и условного предела микротекучности.

Отметим, что одним из показателей степени дефектности с точки зрения измеряемых упругопластических свойств является величина декремента упругих колебаний. Как видно из таблицы, минимальное значение декремента наблюдается после деформации $\varepsilon_r = 90\%$.

Во всех случаях, однако, значение модуля упругости титанового β -сплава существенно ниже модуля чистого титана ($\approx 108\text{ GPa}$ [13]) и в этом отношении, ближе к модулю упругости биоматериалов [5].

Выводы

Экспериментальные данные и их анализ показали, что для титанового β -сплава Ti–26Nb–7Mo–12Zr формирование частично рекристаллизованной (преимущественно дефектной) структуры приводит к уменьшению модуля упругости и условного предела микротекучности, при этом декремент затухания увеличивается.

Формирование полностью рекристаллизованной структуры приводит к некоторому увеличению значений модуля упругости и условного предела микротекучности по сравнению с крупнозернистым и частично рекристаллизованными состояниями, при значительном снижении декремента.

Полученные данные позволяют выбрать наиболее оптимальный для формирования нужных биомеханических свойств режим механотермической обработки сплава β -титана, сочетающий либо пониженный модуль и способность к микродеформации при меньших внешних напряжениях, или более высокий модуль упругости и более высокое значение условного предела микротекучности.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ на 2009–2013 гг., а также РФФИ в рамках научного проекта № 12–02–31575 „МОЛ_а“.

Список литературы

- [1] Колобов Ю.Р. // Российские нанотехнологии. 2009. № 11–12. С. 69–81.
- [2] Yaszemski M.J., Trantolo D.J., Lewandrowski K., Hasirci V. et al. Biomaterials in orthopedics. USA, 2004. 457 p.
- [3] Long Marc., Rack H.J. // Biomaterials. 1998. N 19. P. 1621–1639.

- [4] *Маттиас Энгле*. Биоматериалы и биоминерализация. Пер. с нем. / Под ред. В.Ф. Пичугина, Ю.П. Шаркеева, И.А. Хлусова. Томск: Ветер, 2008. 307 с.
- [5] *Geetha M., Singh A.K., Asokamani R., Gogia A.K.* // *Progres. Mater. Sci.* 2009. N 54. P. 397–425.
- [6] *Niinomi M.* // *Science and Technology of Advanced Materials.* 2003. N 4. P. 445–454.
- [7] *Niinomi M., Kuroda D., Fukunaga K.* et al. // *Titanium 99: Science and technology.* Eds. F.H. Froes, Caplan I. The Minerals, Metals & Materials Society. 1999. P. 1195–1201.
- [8] *Kawahara H.* // *Bulletin of the Japan Institute of Metals.* 1992. Vol. 31. N 12. P. 1033–1039.
- [9] *Golosova O.A., Verzhinina T.N., Ivanov M.B.* et al. // *J. Phys.: Conference Series.* 2011. Vol. 291. P. 012 053.
- [10] *Никаноров С.П., Кардашев Б.К.* Упругость и дислокационная неупругость кристаллов. М.: Наука, 1985. 254 с.
- [11] *Gremaud G.* // *Mat. Sci. Forum.* 2001. Vol. 366–368. P. 178–187.
- [12] *Бетехтин В.И., Колобов Ю.Р., Нарыкова М.В.* и др. // *ЖТФ.* 2011. Т. 81. Вып. 11. С. 58–63.
- [13] *Zhou Y.* et al. // *Scr. Mater.* 2003. Vol. 48. P. 825–830.
- [14] *Бетехтин В.И., Кадамцев А.Г., Кардашев Б.К.* // *ФТТ.* 2006. Т. 46. Вып. 6. С. 1421–1427.
- [15] *Черемской П.Г., Слезов В.В., Бетехтин В.И.* Поры в твердом теле. М.: Энергоатомиздат, 1990. 365 с.
- [16] *Бетехтин В.И., Sklenicka V., Кардашев Б.К.* и др. // *ФТТ.* 2010. Т. 52. Вып. 6. С. 1517–1523.