

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Новосибирский государственный технический университет»

На правах рукописи



Тёммес Александр

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА БИОСОВМЕСТИМЫХ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ
СПЛАВОВ Ti-Nb, ПОЛУЧЕННЫХ ЛИТЬЕМ В МЕДНЫЕ ФОРМЫ

Специальность 05.16.09 – Материаловедение (в машиностроении)

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, доцент
Батаев Иван Анатольевич

Новосибирск – 2020

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	7
1 ТИТАН И ДРУГИЕ МАТЕРИАЛЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В МЕДИЦИНЕ (Литературный обзор)	15
1.1 Исторический обзор материалов, используемых в медицине.....	15
1.2 Требования, предъявляемые к биомедицинским материалам	16
1.2.1 Механические свойства.....	17
1.2.2 Коррозионная стойкость	20
1.2.3 Биосовместимость	21
1.3 Современные биомедицинские материалы.....	24
1.3.1 Нержавеющие стали	25
1.3.2 Сплавы на основе кобальта.....	26
1.3.3 Титан и его сплавы	28
1.4 Физические основы металлургии титановых сплавов, легированных β -изоморфными элементами	30
1.4.1 Структурно-фазовое состояние β -изоморфных сплавов титана на примере системы <i>Ti-Nb</i>	30
1.4.2 Стабильная и метастабильная фазовые диаграммы системы <i>Ti-Nb</i>	31
1.4.3 Кристаллическая структура фаз в титановых сплавах.....	36
1.5 Диффузионные преобразования и выделение дисперсных фаз в сплавах системы <i>Ti-Nb</i>	45
1.6 Выводы	49
2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ	51
2.1 Изготовление экспериментальных образцов	53
2.2 <i>Ex-situ</i> и <i>in-situ</i> исследования титан-ниобиевых сплавов с использованием синхротронного излучения	56
2.2.1 Исследования титан-ниобиевых сплавов в режиме <i>in-situ</i>	57

2.2.2	Расчет параметров кристаллической решетки.....	58
2.3	Световая и электронная микроскопия	58
2.3.1	Световая и растровая электронная микроскопия	58
2.3.2	Просвечивающая электронная микроскопия	59
2.4	Механические свойства исследуемых материалов	59
2.4.1	Оценка микротвердости	59
2.4.2	Определение модуля Юнга.....	59
3	СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТИТАН-НИОБИЕВЫХ ЗАГОТОВОК, ПОЛУЧЕННЫХ ПО ТЕХНОЛОГИИ ДУГОВОГО ПЕРЕПЛАВА В АТМОСФЕРЕ АРГОНА.....	61
3.1	Результаты исследований, проведенных методом световой микроскопии	61
3.2	Результаты исследований, выполненных методом растровой электронной микроскопии	69
3.3	Тонкое строение сплавов системы <i>Ti-Nb</i> , полученных методом литья	70
3.4	Выводы	72
4	ИССЛЕДОВАНИЕ ЛИТЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ <i>Ti-Nb</i> МЕТОДОМ ДИФРАКЦИИ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ.....	74
4.1	Параметры кристаллических решеток.....	79
4.2	Объемные изменения кристаллической решетки в титан-ниобиевых сплавах....	82
4.3	Соотношения параметров кристаллических решеток в титан-ниобиевых сплавах	86
4.4	Главные деформации кристаллической решетки при $\beta \rightarrow \alpha'$ и $\beta \rightarrow \alpha''$ фазовых переходах	89
4.5	Главные деформации кристаллической решетки при $\beta \rightarrow \omega$ фазовом переходе.	91
4.6	Выводы	95
5	ИССЛЕДОВАНИЕ ТИТАН-НИОБИЕВЫХ СПЛАВОВ В ПРОЦЕССЕ НАГРЕВА И ОХЛАЖДЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДИФРАКЦИИ РЕНТГЕНОВСКОГО СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В РЕЖИМЕ IN-SITU	97

5.1	Структурно-фазовые преобразования при нагреве и охлаждении сплава <i>Ti-20Nb</i>	98
5.1.1	Структурно-фазовое преобразование $\alpha'' + \beta \rightarrow \alpha'' + \alpha + \beta$ при нагреве сплава <i>Ti-20Nb</i>	101
5.1.2	Распад ω -фазы в процессе нагрева титан-ниобиевых сплавов	104
5.1.3	Преобразование $\beta \rightarrow \alpha' + \beta$ в процессе охлаждения сплава	106
5.2	Структурно-фазовые преобразования при нагреве и охлаждении образцов из сплава <i>Ti-27,5Nb</i>	108
5.2.1	Распад α'' -фазы, формирование фазы $\alpha''_{\text{обед}}$ и преобразование $\alpha + \beta \rightarrow \beta$ в процессе нагрева	112
5.2.2	Структурное преобразование $\beta + \omega \rightarrow \beta$ в процессе нагрева сплава.....	114
5.2.3	Преобразование $\beta \rightarrow \beta + \alpha \rightarrow \beta + \alpha''$ в процессе охлаждения сплава	116
5.2.4	Формирование ω -фазы в процессе охлаждения сплава.....	118
5.3	Структурно-фазовые преобразования при нагреве и охлаждении сплава <i>Ti-35Nb</i>	120
5.3.1	Распад ω -фазы в сплаве <i>Ti-35Nb</i>	122
5.3.2	Формирование ω -фазы в процессе охлаждения сплава	122
5.4	Изменение параметров решетки при нагреве и охлаждении различных сплавов	125
5.4.1	Изменение параметров решетки сплава <i>Ti-20Nb</i> в процессе нагрева	125
5.4.2	Главные деформации растяжения/сжатия решетки в процессе структурных преобразований $\alpha'' + \beta + \omega \rightarrow \alpha'' + \alpha + \beta + \omega \rightarrow \alpha'' + \alpha + \beta \rightarrow \alpha + \beta$ при нагреве сплава <i>Ti-20Nb</i>	128
5.4.3	Изменение параметров решетки в процессе охлаждения сплава <i>Ti-20Nb</i>	130
5.4.4	Изменения параметров решетки различных фаз при нагреве сплава <i>Ti-27,5Nb</i>	133
5.4.5	Изменение параметров решетки различных фаз при охлаждении сплава <i>Ti-27,5Nb</i>	136

5.4.6	Изменения параметров решеток различных фаз в процессе нагрева сплава <i>Ti-35Nb</i>	142
5.4.7	Изменения параметров решетки различных фаз при охлаждении сплава <i>Ti-35Nb</i>	144
5.5	Сравнительный анализ полученных результатов.....	146
5.5.1	Последовательность фазовых преобразований	146
5.5.2	Температуры фазовых превращений	147
5.5.3	Термическое расширение титан-ниобиевых сплавов	153
5.5.4	Температурная зависимость параметра Z_{ω} ω -фазы при нагреве и охлаждении сплавов <i>Ti-Nb</i>	158
5.6	Выводы	163
6	МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТИТАН-НИОБИЕВЫХ СПЛАВОВ	165
6.1	Микротвердость сплавов с различным содержанием ниобия.....	165
6.2	Модуль Юнга титан-ниобиевых сплавов	167
6.3	Выводы	174
7	ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ .	176
7.1	Методические рекомендации по оценке параметров решеток отдельных фаз в процессе нагрева и охлаждения материалов.....	176
7.2	Рекомендации по изменению модуля упругости титановых сплавов, легированных ниобием	177
7.2.1	Рекомендации по выбору содержания ниобия в сплаве в зависимости от требуемой величины модуля Юнга.....	178
7.2.2	Предложения по снижению величины модуля Юнга за счет термической обработки.....	179
7.3	Использование результатов диссертационной работы в учебном процессе	181
7.4	Выводы	182
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	183
	СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	187
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	190

Приложение «А» АКТЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ В ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ УСЛОВИЯХ.....	213
Приложение «Б» МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ	216
Приложение «В» АКТ ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ РЕЗУЛЬТАТОВ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ В УЧЕБНОМ ПРОЦЕССЕ	217

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

В настоящее время титан и его сплавы успешно применяются в биомедицине, самолето- и ракетостроении, химическом машиностроении, энергетике и других отраслях промышленного производства, что обусловлено уникальным сочетанием их химических, механических и эксплуатационных свойств. Многообразие фаз и структурных состояний, формируемых при легировании титановых сплавов и в процессе их термической обработки, дает возможность в широком диапазоне управлять их свойствами.

Материалы системы *Ti-Nb* на сегодняшний день являются одними из наиболее перспективных двухкомпонентных сплавов на основе титана, представляющих большой интерес как с точки зрения фундаментальной науки, так и с позиции их практического применения. Сплавы этой системы являются хорошими модельными материалами, иллюстрирующими влияние β -изоморфных элементов на структуру и свойства титана. В титан-ниобиевых сплавах достаточно легко получать различные метастабильные структуры даже при относительно медленном охлаждении из β -области, что обусловлено низким коэффициентом диффузии ниобия в титане. При использовании современных методов *in-situ* исследований, в частности дифракции синхротронного рентгеновского излучения, отмеченные качества сплавов *Ti-Nb* позволяет изучать особенности кристаллической структуры, механизмы формирования и термическую стабильность α' -, α'' - и ω -фаз. Кроме того, титан-ниобиевые сплавы обладают эффектами памяти формы и сверхупругости, на исследование которых также направлены значительные усилия научного сообщества.

С практической точки зрения повышенный интерес к сплавам этой системы, в первую очередь, связан с началом их применения в медицине в конце 1990-х годов. Одна из важнейших задач, стоящих перед разработчиками материалов для эндопротезов (в частности протезов тазобедренного и коленного суставов), заключается в поиске сплавов, обладающих высокими прочностными свойствами в сочетании с низким модулем Юнга. В последние десятилетия проблема снижения модуля Юнга биомедицинских сплавов становится особенно актуальной. Высокий модуль Юнга широко применяемых в медицине нержавеющей сталей (~ 210 ГПа) и кобальт-хромовых сплавов (~ 240 ГПа) является причиной так называемого «эффекта экранирования напряжений», приводящего к резорбции слабагруженной костной ткани и ослаблению зоны закрепления имплантата. Модуль Юнга ряда метастабильных сплавов *Ti-Nb* может быть менее 80 ГПа, что гораздо ближе к

модулю Юнга кортикальной костной ткани (10...40 ГПа). Применение материалов с таким уровнем упругих свойств существенно снижает эффект экранирования напряжений и увеличивает срок эксплуатации эндопротеза. Кроме того, титан-ниобиевые сплавы обладают отличной коррозионной стойкостью, благодаря чему существенно снижается поток ионов металлов, выходящих из имплантатов в организм человека.

Следует также отметить, что многие из наиболее перспективных титановых сплавов биомедицинского назначения, разработанных в течение двух последних десятилетий (например, сплав *TNzT*), основаны на системе *Ti-Nb*. Таким образом понимание особенностей фазовых превращений, имеющих место в этой системе, имеет принципиальное значение для разработки более сложных многокомпонентных составов с комплексом повышенных механических и эксплуатационных свойств.

Несмотря на значительное количество исследований, посвященных сплавам системы *Ti-Nb*, большая их часть описывает структуру и свойства заготовок, подвергнутых пластической деформации и последующей закалке из β -области, что позволяет получить в материале метастабильную α'' -фазу, отличающуюся низким модулем Юнга. Лишь в относительно малом количестве работ анализируются структура и свойства сплавов *Ti-Nb*, полученных методом литья без последующей термической обработки. В то же время технологии литья широко распространены в производстве различных типов имплантатов. Применяя современные точные виды литья, в частности, литье в водоохлаждаемые кокили, можно добиться высоких скоростей охлаждения материалов и уже на этапе формирования заготовок эндопротезов получить метастабильную структуру, обеспечивающую требуемый комплекс механических свойств. Особый интерес к процессам формирования структуры сплавов *Ti-Nb* на стадии первичной кристаллизации обусловлен быстрым развитием технологий 3D-печати методами послойного сплавления порошков.

Многообразие структур, появление которых возможно в условиях нагрева и охлаждения сплавов *Ti-Nb*, существенно усложняет понимание происходящих в них структурно-фазовых преобразований. В процессе анализа этих материалов методами рентгеновской дифракции специалисты сталкиваются с определенными сложностями. Так, для многофазных сплавов *Ti-Nb* характерно перекрытие пиков различных фаз, для разделения которых целесообразно использовать монохроматические источники рентгеновского излучения. Одна из проблем проявляется при исследовании мелкодисперсных фаз, в том числе ω -фазы. Низкая интенсивность и большая ширина дифракционных максимумов ω -фазы усложняет выделение их на уровне фонового шума. Учитывая отмеченные выше

факты, а также принимая во внимание уникальную возможность исследования структурных преобразований в режиме *in-situ*, большой объем экспериментальных исследований в представленной работе был выполнен с использованием метода дифракции рентгеновского синхротронного излучения.

Работа выполнялась в рамках проекта 2019-0931 «Исследование метастабильных структур, формируемых на поверхностях и границах раздела материалов при экстремальном внешнем воздействии».

Степень разработанности темы исследования

Титан-ниобиевые сплавы в течение длительного времени находятся в центре внимания как зарубежных, так и российских специалистов. Особое внимание следует обратить на ранние результаты исследований групп Ю. А. Багаряцкого, С. Г. Федотова и *D. de Fontaine*, а также на современные исследования новых сплавов, выполненные под руководством А. А. Попова, А. Г. Илларионова, Ю. П. Шаркеева, М. И. Петржика, О.М. Ивасишина, *J. Eckert / M. Bönisch, M. Niinomi* и др.

Исследования влияния β -стабилизаторов на образование фаз в титановых сплавах при быстром и медленном охлаждении начались в середине прошлого века. Одно из первых глубоких исследований, связанных с анализом фаз, возникающих в титановых сплавах, выполнено Ю. А. Багаряцким в 1958 году. С. Г. Федотов и ряд других авторов сосредоточили внимание на влиянии содержания β -стабилизаторов и формируемых фаз на комплекс механических свойств титановых сплавов. В работах *J. Eckert* и *M. Bönisch* рассмотрено влияние ниобия на термическую стабильность метастабильных фаз и их термическое расширение материалов. Ряд работ Ю.П. Шаркеева с соавторами связан с глубоким изучением сплавов, содержащих ~ 40 % *Nb*, получаемых методами 3D-печати и интенсивной пластической деформации. Кинетика фазовых превращений в сплавах *Ti-Nb*, в частности кривые изотермического распада титан-ниобиевых сплавов подробно рассмотрены в работах уральской школы металловедов, в том числе в работах А. А. Попова с соавторами.

Несмотря на большой объем экспериментальных работ, связанных с исследованием влияния ниобия на фазовый состав и механические свойства титановых сплавов, в литературе недостаточно освещены процессы структурных преобразований в процессе нагрева и охлаждения сплавов системы *Ti-Nb*. Кроме того, в представленных в литературе публикациях слабо отражены особенности формирования структуры этих сплавов в литом состоянии.

Цель диссертационной работы заключается в выявлении закономерностей формирования структуры в метастабильных литых сплавах *Ti-Nb* с использованием метода дифракции синхротронного рентгеновского излучения, а также в установлении влияния структурно-фазового состояния на упругие свойства материалов.

Для достижения отмеченной цели решались следующие **задачи**:

1. Проведение металлографических и электронно-микроскопических исследований структуры слитков *Ti-Nb*, синтезированных в защитной среде из чистых элементов путем дугового переплава и последующего литья в медную водоохлаждаемую форму.

2. Анализ влияния ниобия на фазовый состав сплавов *Ti-Nb*, а также на параметры кристаллических решеток обнаруженных фаз с использованием метода дифракции синхротронного рентгеновского излучения в режиме *ex-situ*.

3. Исследование особенностей формирования фаз, их термической стабильности, расширения и сжатия в процессах нагрева и охлаждения отливок из сплавов системы *Ti-Nb* с использованием метода дифракции синхротронного рентгеновского излучения в режиме *in-situ*.

4. Определение влияния структуры и фазового состава на комплекс механических свойств литых метастабильных титан-ниобиевых сплавов.

Научная новизна

1. Методом дифракции синхротронного рентгеновского излучения определены температуры начала образования ω -фазы (Ω_S) при охлаждении сплавов *Ti-Nb* в диапазоне концентраций от 25 до 35 % ниобия.

2. С использованием дифракции синхротронного рентгеновского излучения в метастабильных сплавах *Ti-37,5Nb* и *Ti-45Nb*, полученных методом литья в водоохлаждаемые формы, обнаружено формирование двух разновидностей β -фазы, обусловленных эффектом спиноподобного распада высокотемпературной β -фазы. Показано, что наличие двух типов β -фазы не оказывает существенного влияния на механические свойства сплавов.

3. Установлено, что модуль Юнга в метастабильных сплавах *Ti-Nb*, доминирующей фазой в которых является α'' -мартенсит, тем меньше, чем больше соотношение параметров решетки c/a и чем ближе показатель орторомбичности α'' -фазы к единице. На примере сплава *Ti-17,5Nb* показано, что при степени орторомбичности 0,965 в полученных методом литья заготовках модуль Юнга составляет 48 ГПа.

4. С использованием метода дифракции синхротронного рентгеновского излучения на образцах из сплавов $Ti-xNb$ ($x = 20, 25, 27,5, 30, 32,5, 35$) количественно измерена зависимость фракционной координаты Z_{ω} , характеризующей расположение атомов в решетке ω -фазы, от температуры нагрева предварительно закаленных заготовок. Установлено, что при увеличении температуры нагрева в титан-ниобиевых сплавах всех составов величина Z_{ω} уменьшается вплоть до момента полного растворения ω -фазы.

5. Экспериментальные результаты, полученные методом дифракции синхротронного излучения, свидетельствующие о малых объемных изменениях в процессе $\beta \rightarrow \omega$ превращения в титан-ниобиевых сплавах, подтверждают гипотезу о том, что отмеченный тип преобразования кристаллической решетки не является фазовым превращением исключительно сдвигового типа.

Теоретическая и практическая значимость работы

Полученные экспериментально результаты, характеризующие последовательность структурно-фазовых преобразований при нагреве и охлаждении титан-ниобиевых сплавов, а также определяющие интервалы формирования и распада метастабильных фаз, представляют интерес с научной и прикладной точек зрения. Использование выявленных в работе закономерностей, характеризующих влияние структуры сплавов на их модуль Юнга, открывает новые возможности для поиска низкоимпедансных титановых сплавов биомедицинского назначения, а также оптимизации режимов их термической обработки.

Разработанные при выполнении диссертационной работы экспериментальные методики, в том числе алгоритмы, реализованные на языке *Python*, использованные для анализа фазового состава, параметров решеток, геометрии элементарных ячеек, деформации решеток в процессе фазовых превращений и других параметров структуры сплавов, представляют практическую ценность и могут быть использованы при выполнении синхротронного анализа других сплавов титана, легированных β -изоморфными элементами.

Обоснованные в работе методические рекомендации по оценке параметров структуры титановых сплавов в процессе их нагрева и охлаждения в виде методических пособий переданы в АО «Институт прикладной физики», в базовый учебный научно-производственный центр «Технологии высокоресурсных авиационных конструкций» филиала ПАО «Компания «Сухой» «Новосибирский авиационный завод имени В.П. Чкалова», а также в отдел испытаний материалов и элементов конструкций ФГУП «Сибирский научно-исследовательский институт авиации имени С.А. Чаплыгина». Полученные при

выполнении диссертации результаты используются в учебном процессе на кафедре материаловедения в машиностроении Новосибирского государственного технического университета.

Методология и методы исследования

Двухкомпонентные сплавы системы *Ti-Nb*, исследуемые в настоящей работе, были синтезированы из чистых элементов в дуговой печи производства фирмы *BÜHLER* в атмосфере аргона. Перед плавлением образцов камеру печи трижды откачивали до вакуума не хуже $5 \cdot 10^{-5}$ мбар, после чего продували аргоном высокой чистоты. Непосредственно перед плавкой исследуемого образца проводили плавление слитка титана, используемого в качестве газопоглотителя. Для обеспечения гомогенности химического состава каждый образец переплавляли 16 раз. После каждой второй плавки слиток переворачивали на 180 градусов. Из полученной заготовки методом вакуумного всасывания формировали стержни диаметром 5 мм и длиной 80...100 мм. Микроструктурный анализ образцов проводили с использованием светового микроскопа *Carl Zeiss AxioObersver Z1m* и растрового электронного микроскопа *Carl Zeiss EVO 50*. Элементный состав сплавов определяли с использованием энергодисперсионного детектора *Oxford Instruments X-Act*, установленного на растровом электронном микроскопе. Микротвердость по Виккерсу измеряли на поперечных шлифах с помощью микротвердомера *Wolpert Group 402 MVD*. Для получения статистически достоверных результатов на каждом образце было выполнено 30 измерений при нагрузке 50 г и времени индентирования 10 с. На основании измерений рассчитывали средние значения микротвердости, стандартные отклонения и доверительные интервалы. Измерения модуля упругости образцов проводили с использованием эластомера *Physical Engineering SONELASTIC ATCP*. Фазовый состав материалов определяли методом дифракции синхротронного рентгеновского излучения. Эксперименты проводили в режиме «на просвет» на источнике синхротронного излучения *Petra III* немецкого электронного синхротрона (*Deutsches Elektronen-Synchrotron - DESY*) на линии высокоэнергетического материаловедения (*P07*). Как *ex-situ* так и *in-situ* эксперименты проводили на стержнях (диаметр ~ 5 мм, длина ~ 5 мм). Полученные двумерные картины дифракции были азимутально интегрированы. Интегрирование и анализ дифрактограмм проводили с использованием языка программирования *Python* и пакета с открытым исходным кодом *PyFAI*. При профильном анализе дифрактограмм для определения положения пиков использовали функцию *Pearson VII*.

Положения, выносимые на защиту

1. Большая величина соотношения параметров решетки c/a и близкая к единице орторомбичность α'' -фазы, а также отсутствие ω -фазы в сплаве $Ti-17,5Nb$ являются факторами, обуславливающими его низкий модуль Юнга (48 ГПа), близкий к упругим свойствам кортикальной кости человека (4...30 ГПа), что позволяет считать сплав $Ti-17,5Nb$ перспективным материалом для применения в биомедицине.

2. Спинодальный распад β -фазы, имеющий место в процессе ускоренного охлаждения в медной форме сплавов, содержащих более 35 % Nb , является причиной формирования двух типов β -фазы, значительно отличающихся параметрами решетки.

3. Уменьшение параметра b при одновременном увеличении параметров a и c α'' -фазы в процессе нагрева литых титан-ниобиевых сплавов, содержащих от 20 до 27,5 % ниобия, свидетельствует о возможности проявления в них инвар-эффекта в диапазоне температур от 22 до 385 °С.

4. Зона ускоренного охлаждения слитка, возникающая в процессе литья в медную форму, и слабо поддающаяся химическому травлению увеличивается с ростом содержания ниобия в сплаве, что обусловлено сопутствующим повышением температуры плавления материала и увеличением разницы между линиями ликвидуса и солидуса.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность результатов экспериментальных исследований обеспечивается применением современного аналитического и технологического оборудования, в том числе источника синхротронного излучения с малым эмиттансом, а также использованием взаимодополняющих методов исследования. Представленные в диссертации численные значения результатов обработаны статистически. Полученные при выполнении исследований результаты хорошо согласуются с имеющимися в российской и зарубежной литературе представлениями о структуре и свойствах титановых сплавов и дополняют их.

Основные результаты и положения работы представлены на следующих конференциях: на XX Международной научно-технической Уральской школе-семинаре металлургов – молодых ученых, г. Екатеринбург, 2020 г.; на Международном форуме по стратегическим технологиям (*IFOST* 2019), г. Томск, 2019 г.; на 5-й Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы в машиностроении», г. Новосибирск, 2018 г.; на 6-й Международной научно-технической молодежной конференции «Высокие технологии в современной науке и технике», г. Томск, 2017 г.; на Всероссийских научных конференциях молодых ученых «Наука. Технологии. Инновации», г. Новосибирск, 2016

– 2018 гг.; а также на научных семинарах по материаловедению, проводимых в Новосибирском государственном техническом университете (г. Новосибирск, 2017 - 2020 гг).

По теме диссертации опубликовано 19 печатных научных работ, в том числе 2 статьи в изданиях, соответствующих перечню российских рецензируемых научных журналов, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук (перечень ВАК РФ), 10 статей в научных изданиях, индексируемых в наукометрических базах данных *Scopus* и *Web of Science*, 7 публикаций в сборниках материалов и трудов научных конференций, форумов всероссийского и международного уровня.

Личный вклад автора состоял в формулировании задач, подготовке и проведении экспериментов по синтезу сплавов, проведении структурных исследований, компьютерной обработке результатов дифракции синхротронного рентгеновского излучения, проведении механических испытаний материалов, обобщении экспериментальных данных и сопоставлении их с известными литературными данными, формулировании выводов по результатам исследований.

Соответствие паспорту заявленной специальности

Тема и содержание диссертационной работы соответствуют формуле специальности «Материаловедение (в машиностроении)» и пунктам 1, 3 и 4 паспорта специальности 05.16.09:

п. 1. «Теоретические и экспериментальные исследования фундаментальных связей состава и структуры материалов с комплексом физико-механических и эксплуатационных свойств с целью обеспечения надежности и долговечности материалов и изделий»;

п. 3. «Разработка научных основ выбора материалов с заданными свойствами применительно к конкретным условиям изготовления и эксплуатации изделий и конструкций»;

п. 4. «Разработка физико-химических и физико-механических процессов формирования новых материалов, обладающих уникальными функциональными, физико-механическими, эксплуатационными и технологическими свойствами, оптимальной себестоимостью и экологической чистотой».

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, 7 разделов, заключения, списка сокращений и условных обозначений и 3 приложений. Полный объем диссертации составляет 217 страниц, включая 64 рисунка и 19 таблиц. Список литературы содержит 251 наименование.

1 ТИТАН И ДРУГИЕ МАТЕРИАЛЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В МЕДИЦИНЕ

(Литературный обзор)

На протяжении последних десятилетий разработка новых и совершенствование имеющихся материалов биомедицинского назначения является одним из наиболее перспективных направлений современного материаловедения. В данном разделе обобщены литературные данные о требованиях, предъявляемых к материалам, используемым в биомедицине. Особое внимание уделено сплавам на основе титана. В частности, приведены сведения о фазовых превращениях, развивающихся в титан-ниобиевых сплавах. На основании анализа представленных данных обоснованы цель и задачи диссертационной работы.

1.1 Исторический обзор материалов, используемых в медицине

Совет Университета Клемсона в области биоматериалов был одной из первых организаций, которая дала определение термину «биоматериал». В соответствии с ним, биоматериал - это «системно и фармакологически инертное вещество, предназначенное для имплантации внутрь живых систем или объединения с ними» [1]. Несмотря на то, что термин «биоматериал» используется лишь начиная с 1960-х годов, сами биоматериалы применяются еще с античных времен. Так, уже в римской, китайской и ацтекской цивилизациях для замены зубов применялось золото, а также кусочки дерева. Исторической наукой доказано, что в античные времена для создания искусственных глаз использовалось стекло. Одно из первых применений металлов внутри тела человека заключалось в фиксации фрагментов сломанной плечевой кости. Процедура была выполнена двумя французскими специалистами в 1775 году [2].

Важность материалов для применения в медицине, в особенности тех из них, которые безвредно взаимодействуют с телом человека, стала резко возрастать с началом развития метода асептической хирургии в конце 19 века. Среди известных в то время материалов наименьший эффект на тело человека оказывали такие благородные материалы, как золото, платина и серебро. Благодаря высокой коррозионной стойкости и биосовместимости (определение биосовместимости будет представлено в разделе 1.2.3) эти материалы до сих пор находят применение в медицине. Практическое их использование было ограничено низкими механическими свойствами. Другие материалы, такие как медь,

бронза или стали, обладают более высокими механическими свойствами, но одновременно низкой биосовместимостью и коррозионной стойкостью. Другая проблема, сдерживающая развитие медицины в начале 19 века, заключалась в высоком риске инфекционного заражения при использовании нестерильных инструментов и имплантатов [3; 4]. На рисунке 1.1 показано, что массовое применение металлических имплантатов начинается с 1930-х годов. В это время активно развивается асептическая хирургия. Одним из первых материалов, который начал применяться в это время для эндопротезирования, была сталь V2A фирмы *Krupp*, обладающая высоким уровнем прочности. В 1936 был разработан сплав виталлиум (*Vitallium®*, *Howmedia INC.*) – сплав на основе кобальта, не содержащий железа. После 1943 года сплав виталлиум начинают использовать в США. Его применяют преимущественно для изготовления гвоздей и шурупов для фиксации костных пластин. Наиболее современными металлическими материалами, которые применяют для изготовления эндопротезов, являются титан и сплавы на его основе. В настоящее время они рассматриваются в качестве наиболее перспективных материалов в биоматериаловедении [5; 6].

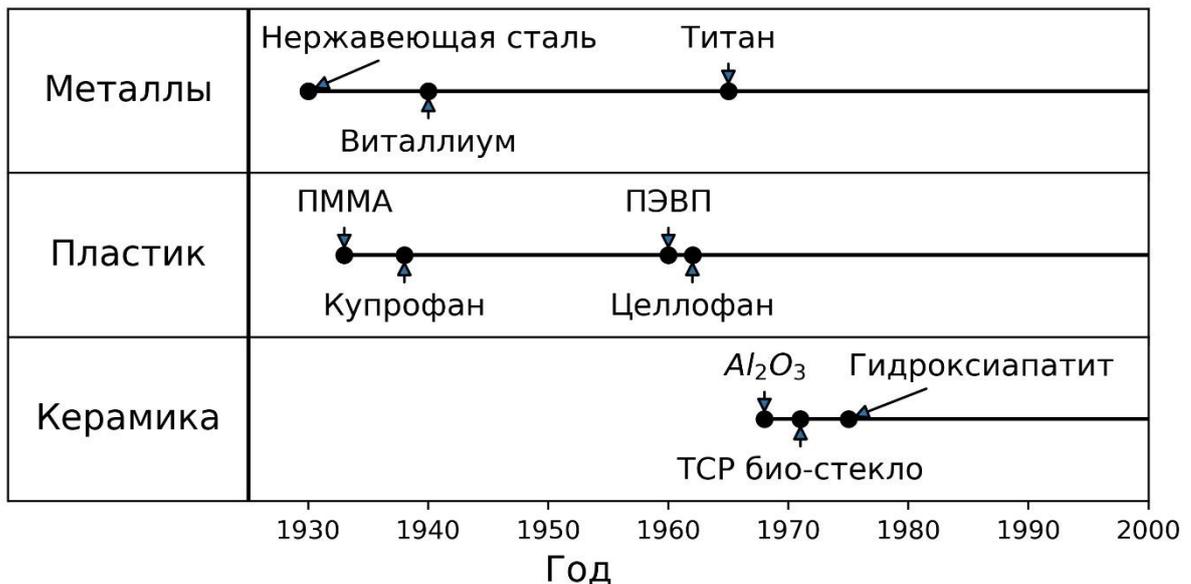


Рисунок 1.1 – Историческая последовательность применения в медицине металлов, пластиков и керамик [5]

1.2 Требования, предъявляемые к биомедицинским материалам

Выбор биомедицинских материалов из числа имеющихся или проектирование новых биоматериалов зависят от конкретной области их применения. Разработка новых биоматериалов в настоящее время представляет собой междисциплинарную задачу, которая

требует тесного сотрудничества ученых-материаловедов и специалистов в области медицины.

Имплантаты должны выдерживать высокий уровень механических нагрузок. Согласно *G. Bergmann* с соавторами [7] уровень нагрузок на тазобедренный сустав находится в диапазоне между 280 и 480 % веса тела человека при скоростях движения 1 км/ч и 5 км/ч соответственно. В процессе бега трусцой нагрузка увеличивается до 550 % от веса тела. В том случае, если человек спотыкается, то уровень нагрузки возрастает до 870 % от веса тела. Крутящий момент, воздействующий на сустав, находится в диапазоне значений между 24 и 40,3 Н·м. Отмеченные особенности обуславливают повышенные требования к механическим свойствам биоматериалов. Другие требования связаны с тем, что имплантат должен служить в течение длительного периода времени (в лучшем случае на протяжении всей жизни), не вызывая отторжения или других вредных реакций в человеческом теле.

Ю.П. Шаркеев с соавторами в работах [8] и [9] отмечали, что металлические материалы, используемые в биомедицине, должны обладать комбинацией высоких физико-механических свойств, коррозионной стойкостью, биосовместимостью и биоинертностью. По данным томских специалистов основным недостатком металлических имплантатов является существенное отличие их механических свойств от свойств костных тканей человека [10]. Одна из основных задач, решаемых в данной работе, заключается в поиске составов металлических сплавов, удовлетворяющих требованиям, описанным в разделах 1.2.1 – 1.2.3.

1.2.1 Механические свойства

Тип материала, который может быть выбран для решения той или иной задачи, в значительной степени определяется уровнем его механических свойств. В свою очередь, механические свойства зависят от кристаллического строения материала, которое определяется совокупностью нескольких факторов. Одним из них является химический состав сплава, который можно изменять путем легирования. Вторым важнейшим фактором, определяющим структуру, является метод внешнего воздействия на материал. Хорошо известно, что имплантаты из нержавеющей стали, полученные методом литья, существенно отличаются по своим свойствам от кованных изделий. Еще одним из факторов является термическая обработка сплава.

Наиболее важными свойствами материалов, используемых для изготовления имплантатов, являются твердость, прочность при растяжении и сжатии, модуль Юнга и усталостная прочность. В идеальном случае твердость имплантата должна быть равна твердости кости. Если твердость имплантата будет существенно выше, то возможно повреждение костных тканей. Как было отмечено выше, при нормальной ходьбе результирующая нагрузка на тазобедренный сустав может достигать 480 % от массы тела. Следует отметить, что эта нагрузка действует циклически. Таким образом, срок службы имплантата в значительной степени определяется уровнем его усталостной прочности. Это свойство, в свою очередь, зависит от состава сплава, а также его термической либо термопластической обработки. Значительное влияние на усталостную прочность оказывает механическая или термическая обработка поверхностных слоев изделий.

На рисунке 1.2 приведено сравнение механических свойств различных биоматериалов, которые в настоящее время используются в биомедицине, или рассматриваются в качестве перспективных материалов для применения в этой области. Костный цемент на основе полиметилметакрилата (ПММА) или диски, выполненные из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), используемые для поддержания зазора между металлическими частями имплантатов коленных суставов, обладают самым низким модулем упругости. При этом модуль Юнга металлических и керамических материалов, применяемых в медицине в 5...10 раз выше по сравнению с костной тканью. В соответствии с используемыми методами измерения модуль Юнга разных видов костей человека находится в диапазоне от 4 до 40 ГПа [11; 12].

Следует отметить, что при разработке новых материалов биомедицинского назначения модуль Юнга необходимо снижать без ущерба для прочностных свойств. Считается, что оптимальное сочетание модуля Юнга и прочностных характеристик можно получить при использовании титан-ниобиевых сплавов.

Известно, что большая разница между модулем Юнга кортикальных костей и керамических или металлических биоматериалов может приводить к так называемому эффекту экранирования напряжений. Заключается он в том, что механические напряжения между костью и имплантатом распределяются неравномерно. Основная часть нагрузки приходится на материал импланта в связи с тем, что его модуль Юнга существенно выше по сравнению с костной тканью.

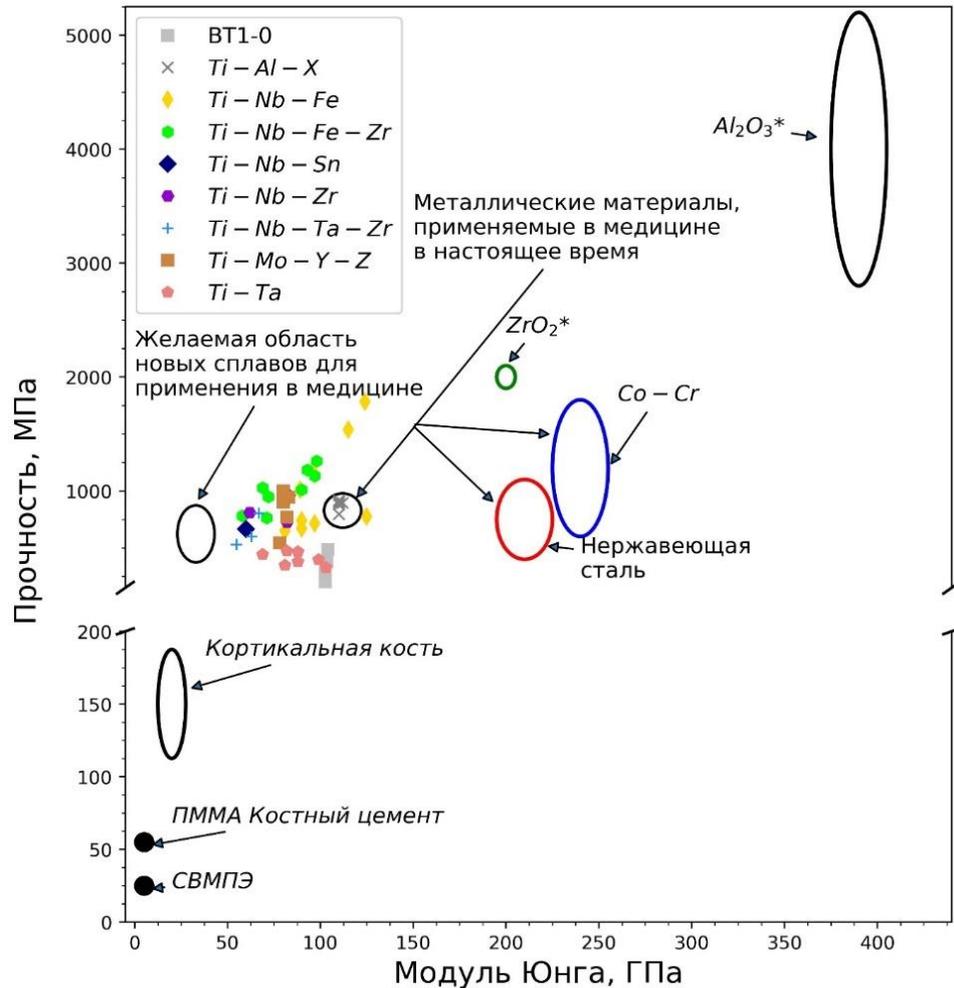


Рисунок 1.2 – Классификация материалов по соотношению между пределом прочности на растяжение и модулем Юнга. Символом X обозначены V , Nb , Fe или B , а буквами Y и Z – Fe , Zr , Al , Si или Al . Прочность керамики (отмечена звездочкой) зафиксирована по схеме сжатия. Построено на основании данных работ [2; 5; 13–16]

В результате такого перераспределения происходит резорбция (то есть растворение) недолуженной костной ткани, приводящая к ослаблению связи между имплантатом и костью [6; 12]. Таким образом, материалы с высоким модулем упругости не рекомендуются для долговременного применения в организме человека (более 10 лет). Как показано в таблице 1.1 модуль Юнга нержавеющей стали 316L и сплавов системы $Co-Cr$ существенно выше, чем у кортикальной кости. По сравнению с ними модуль Юнга сплава $Ti-6Al-4V$, являющегося наиболее распространенным титановым сплавом для изготовления имплантатов, существенно ниже. Тем не менее, модуль Юнга даже этого сплава все еще существенно выше, чем модуль Юнга кортикальной кости. Более подробная информация об упругих свойствах титановых сплавов и влиянии на них β -стабилизирующих легирующих элементов будет представлена в разделе 1.3.3 диссертационной работы.

Таблица 1.1– Свойства различных биоматериалов [17–19]

	Нержавеющие стали	Сплавы на основе <i>Co</i>	Титан и его сплавы
Обозначения типичных сплавов	<i>ASTM F-138</i> (316 <i>LDVM</i>)	<i>ASTM F-75</i> <i>ASTM F-799</i> <i>ASTM F-1537</i> (Литые и кованные)	<i>ASTM F-67</i> <i>ASTM F-136</i> <i>ASTM F-1295</i> (Литые и кованные)
Основные легирующие элементы, мас. %	<i>Cr</i> (17...20) <i>Ni</i> (12...14) <i>Mo</i> (2...4) <i>Fe</i> (остальное)	<i>Cr</i> (19...30) <i>Mo</i> (0...10) <i>Ni</i> (0...37) <i>Co</i> (остальное)	<i>Al</i> (6) <i>V</i> (4) <i>Nb</i> (7) <i>Ti</i> (остальное)
Модуль Юнга, ГПа	200	200...230	100...120
σ_b , МПа	170 ...750	275...1585	921
σ_T , МПа	465...950	600...1795	1024
Достоинства	- Цена - Доступность - Обрабатываемость	- Износостойкость - Коррозионная стойкость - Усталостная прочность	- Биосовместимость - Коррозионная стойкость - Низкий модуль Юнга - Усталостная прочность
Недостатки	- Долгосрочное поведение - Высокий модуль Юнга	- Высокий модуль Юнга - Биосовместимость	- Низкая износостойкость - Низкая прочность на сдвиг
Основное применение	Шурупы, гвозди, гайки	Отливки для стоматологии, ножки протезов	Имплантаты длительного срока службы

1.2.2 Коррозионная стойкость

Коррозионная стойкость является одним из основных свойств, определяющих биосовместимость металлических материалов [20–23]. Известно, что с точки зрения коррозионной активности человеческое тело является весьма агрессивной средой. Поверхность имплантата контактирует с различными жидкостями, такими как кровь, слюна или желудочный сок. Эти жидкости состоят из воды, растворенных солей, протеинов, плазмы, аминокислот [24]. Кроме того, при каждом шаге человека происходит износ имплантата и частицы износа также попадают в коррозионную среду.

Все отмеченные выше вещества могут способствовать коррозии металлических материалов. Например, протеины прикрепляют к себе ионы металлов и распространяют их по организму. Кроме того, адсорбированные на металлической поверхности протеины

снижают диффузию кислорода к отдельным участкам имплантата и приводят к их коррозии.

Нормальный уровень pH человеческого тела в большинстве случаев составляет 7. Однако, после хирургической операции значение pH может изменяться от 5,3 до 5,6. Такие изменения приводят к существенному воздействию на поверхностные оксидные пленки, которые защищают имплантат [25; 26], что также может ускорять коррозионные процессы.

При коррозии имплантатов в организме человека поток электронов из металла вызывает поток ионов в окружающих тканях [27]. Известно, что возникающая при этом разность потенциалов между металлом и тканями живого организма является одной из движущих сил коррозии. Этот процесс может быть замедлен путем формирования защитных оксидных пленок на поверхности имплантатов. Благодаря формированию пассивных пленок металлические биоматериалы приобретают свойство биоинертности и их коррозионная стойкость возрастает [6; 28; 29]. Влияние некоторых элементов, попадающих в организм человека в результате коррозии, представлено в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Негативное влияние некоторых элементов на организм человека [15; 17; 18]

Элемент	Эффект от коррозии
Никель	Поражает кожу, например, вызывает дерматит
Кобальт	Вызывает анемию, связанную со снижением всасывания железа в кровяную систему
Хром	Вызывает язву и нарушения в центральной нервной системе
Алюминий	Приводит к эпилепсии и болезни Альцгеймера
Ванадий	Токсичен в элементном состоянии

1.2.3 Биосовместимость

Биосовместимость является одним из основных свойств, которыми должны обладать все биоматериалы. Исследования, проведенные в период 1940 – 1980 гг., подтвердили интуитивно ожидаемый факт, в соответствии с которым для человеческого организма более безопасными являются химически наименее активные материалы [5; 15; 30–32]. На тот период времени биосовместимость определялась как набор свойств, которые не должны быть присущи биоматериалу. Например, биосовместимый материал должен

был быть нетоксичным, неиммуногенным, и не раздражающим. Этот подход был пересмотрен в связи с тремя причинами. Во-первых, очевидно, что биосовместимость зависит не только от свойств материала, но также от условий его применения. Например, материалы зубных имплантатов находятся в постоянном контакте со слюной, тогда как материалы, используемые при производстве имплантатов тазобедренного сустава, контактируют с совершенно другой средой и испытывают иные нагрузки. Во-вторых, материал должен взаимодействовать с тканями тела человека. Другими словами, он не должен быть полностью отделен от организма. Понимание этого обстоятельства привело к развитию тканевой инженерии. В-третьих, в идеальном случае материал должен постепенно разлагаться и не оставаться в организме человека постоянно. Влияние мелких частиц имплантатов на организм человека упоминалось в предыдущем разделе.

В результате понятие биосовместимости было пересмотрено и в настоящее время в соответствии со словарем биоматериалов Уильямса определяется следующим образом:

Биосовместимость – способность материала выполнять свои функции в заданных условиях, вызывая допустимую реакцию организма [33].

Это определение до сих пор является широко распространенным. И, хотя оно не приводит к всестороннему и однозначному пониманию данного термина, на сегодняшний день оно является одним из наиболее корректных. Тем не менее стоит отметить, что ни одно из существующих определений биосовместимости не подходит для всех возможных случаев использования этого термина.

Основным фактором, определяющим биосовместимость, является реакция организма на имплантированный материал. Реакция организма, в свою очередь, в значительной степени определяется скоростью выхода в организм ионов имплантированных металлов. Классификация биоматериалов в зависимости от реакции на них тканей организма представлена в таблице 1.3. Наиболее предпочтительными являются биоактивные материалы. Они отличаются высокой скоростью интеграции в окружающие ткани. Биотолерантные материалы, такие как титановые сплавы и кобальт-хромовые сплавы, также являются допустимыми.

Таблица 1.3 – Классификация биоматериалов в зависимости от их взаимодействия с тканями организма человека

Группа материала	Реакция организма	Примеры	Эффект
Биотолерантные материалы	Вокруг имплантата образуется тонкая капсула из тканей (0,1-10 мкм), которая не срастается с поверхностью имплантата	Фторопласт, ПММА, сплавы титана, сплавы <i>Co-Cr</i> и т.д.	В редких случаях - отторжение имплантата, приводящее к его разрушению
Биоактивные материалы	Образование костной ткани вокруг имплантата, обеспечивающей хорошее срастание с его поверхностью	Биостекла, синтетические фосфаты кальция, включая гидроксиапатит (ГАП)	Принятие имплантата, приводящее к его благополучному приживлению

Рисунок 1.3 характеризует цитотоксичность чистых металлов, а также связь между биосовместимостью и поляризационным сопротивлением материалов, используемых для производства имплантов. На рисунке 1.3 а представлен коэффициент фибробластического разрастания зародыша ткани сердечной мышцы в зависимости от относительной скорости роста клеток *L929* фибробластической ткани мышей. Можно отметить, что для ряда материалов относительная скорость роста клеток составляет менее единицы, то есть их исходная популяция в течение эксперимента уменьшается, что свидетельствует о токсичности среды. Для таких элементов характерен низкий коэффициент фибробластического разрастания, что также свидетельствует о плохой приживляемости материала. Из рисунка 1.3 а следует, что многие материалы, используемые в хирургических имплантатах (например, *V*, *Fe*, *Co*, *Fe* и *Ag*), являются чрезвычайно токсичными. В соответствии с данными, приведенными на рисунке 1.3 б, материалы могут быть разделены на три группы. К токсичным элементам относятся *Co*, *Ni* и *V*. Материалы, находящиеся во второй группе, вызывают образование оболочки, которая является реакцией организма на их токсичность. К этой группе относятся *Fe*, *Al*, *Mo*, а также нержавеющие стали и сплавы *Co-Cr*. Наименьшую реакцию организма вызывают только материалы, находящиеся в третьей группе (*Ti*, *Nb*, *Ta*, *Zr* и *Pt*).

Основные требования к биосовместимости материалов можно обобщить следующим образом. Материал, используемый для производства имплантатов, должен обладать оптимальной скоростью и качеством присоединения к костной ткани, минимальной скоростью вывода в организм продуктов коррозии, и, в идеальном случае, приводить к минимально возможной реакции организма на продукты коррозии. Кроме того, материал должен обладать высокой износостойкостью (для того, чтобы минимизировать количе-

ство частиц износа, распространяющихся по организму). Основываясь на этих требованиях можно отметить, что следующие поколения металлических материалов для применения в биомедицине должны состоять из элементов, входящих в третью группу (рисунок 1.3 б), таких как *Ti*, *Nb*, *Ta* или *Zr*.

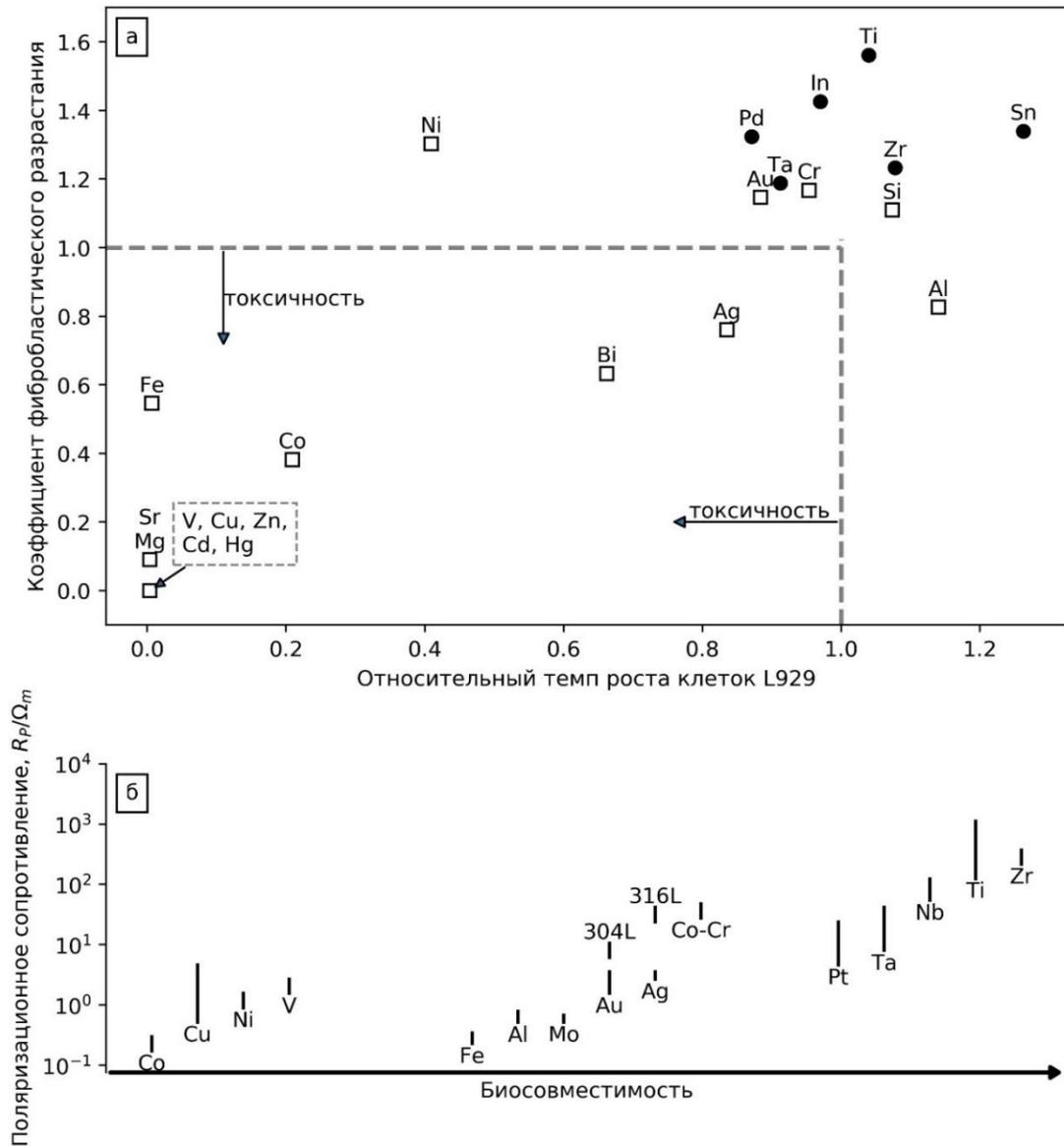


Рисунок 1.3 – Биологическая безопасность некоторых металлов: (а) цитотоксичность чистых металлов; (б) связь между поляризационным сопротивлением и биосовместимостью чистых металлов, сплавов Co-Cr и нержавеющей сталей [34]

1.3 Современные биомедицинские материалы

На сегодняшний день в качестве биоматериалов преимущественно используются нержавеющие стали, сплавы на основе системы *Co-Cr*, а также титановый сплав марки

Ti-6Al-4V. Для всех этих материалов характерны как достоинства, так и недостатки. Ни один из них не обеспечивает абсолютно приемлемую степень биосовместимости, гарантирующую возможность их применения в будущем [35–37]. Этот факт является основной движущей силой, обуславливающей поиск новых, более эффективных биоматериалов.

1.3.1 Нержавеющие стали

В зависимости от микроструктуры нержавеющие стали делятся на три категории: ферритные, мартенситные и аустенитные. При этом токсичный никель в качестве легирующего элемента не применяется лишь в ферритных нержавеющих сталях. С другой стороны, ферритные нержавеющие стали уступают остальным типам нержавеющих сталей по показателям прочности, ударной вязкости, обрабатываемости и коррозионной стойкости [38].

В настоящее время во многих случаях в биомедицине используется аустенитная нержавеющая сталь 316L. Ее химический состав представлен в таблице 1.4. Указанную сталь десятилетиями применяют при изготовлении конструкций для заживления переломов и замены суставов, несмотря на ее более высокую по сравнению с другими металлическими биоматериалами склонность к контактной коррозии. Основное преимущество нержавеющей стали марки 316L заключается в том, что она в 5-10 раз дешевле, чем кобальт-хромовые сплавы, чистый титан и титановые сплавы [39].

Таблица 1.4 – Состав аустенитной нержавеющей стали 316L (мас. %)

Элемент	Содержание
<i>C</i>	не более 0,03
<i>Mn</i>	не более 2,00
<i>P</i>	не более 0,025
<i>S</i>	не более 0,01
<i>Si</i>	не более 0,75
<i>Cr</i>	17,00 – 19,00
<i>Ni</i>	13,00 – 15,00
<i>Mo</i>	2,25 – 3,00
<i>N</i>	не более 0,1
<i>Cu</i>	не более 0,5
<i>Fe</i>	оставшаяся часть

Коррозионная стойкость стали 316L и других нержавеющих сталей обусловлена формированием на их поверхности тонкого слоя, состоящего из оксидов хрома и молибдена. Нержавеющая сталь марки 316L и близкие к ней по составу сплавы являются однофазными материалами и находятся в аустенитном состоянии (ГЦК-структура). Данная

фаза образуется при охлаждении от температурыковки, как правило составляющей ~ 1050 °С, до комнатной. Деформационное и твердорастворное упрочнение, а также малый размер зерна являются причинами высокой прочности стали 316L. При этом свойства конечного изделия существенно зависят от режимов деформации материала при низких температурах.

В процессе коррозии имплантатов, изготовленных из стали 316L, в ткани человеческого организма выделяются ионы *Fe*, *Cr* и *Ni* [40]. Высвобождение ионов никеля является особо вредным фактором и может способствовать отторжению организмом металлической конструкции или расшатыванию имплантата.

1.3.2 Сплавы на основе кобальта

Сплавы на основе кобальта часто применяются в конструкциях имплантатов, подверженных износу. Типичным примером может быть головка эндопротеза тазобедренного сустава [41; 42]. Как правило, данные сплавы основаны на системах *Co-Cr* или *Co-Cr-Mo*, но при их создании могут быть использованы и другие легирующие элементы. Впервые сплавы на основе кобальта как биоматериалы были применены в 1929 году при изготовлении зубных имплантатов. В настоящее время их часто применяют в ортопедической и сердечно-сосудистой хирургии. Все виды сплавов на основе кобальта можно разделить на две категории: литейные и ковочные. В таблице 1.5 приведен краткий их обзор и отражено применение в медицине.

Таблица 1.5 – Клиническое применение сплавов на основе *Co*

Система сплавов	Применение
<i>Co-Cr-Mo</i> (литейный сплав)	Искусственные сердечные клапаны; костные пластины и винты; искусственные тазобедренные, коленные, плечевые, локтевые суставы
<i>Co-Cr-Mo</i> (ковочный сплав)	Эндопротезирование суставов
<i>Co-Cr-W-Ni</i> (ковочный сплав)	Хирургические инструменты, проволока, сердечные клапаны; эндопротезирование суставов
<i>Co-Ni-Cr-Mo</i> (ковочный сплав)	Головки тазобедренных эндопротезов

Структура литейных сплавов *Co-Cr-Mo* представлена ГЦК-матрицей, в которой могут выделяться упрочняющие фазы нескольких типов. Вследствие высокого содержания углерода в литейных сплавах возможно формирование твердых карбидов, которые являются причиной высокой их стойкости к абразивному изнашиванию. Ковочные

сплавы системы *Co-Cr-Mo* имеют более высокие свойства по сравнению с литейными, так как обладают более мелкозернистой структурой и более дисперсным распределением карбидов. По сравнению с литейными сплавами они отличаются вдвое большей усталостной прочностью. Данное свойство определяет их пригодность для изготовления эндопротезов тазобедренного сустава. На территории СНГ сплавы *Co-Cr-Mo* (66Co-27Cr-7Mo) производятся пока лишь в виде небольших цилиндрических заготовок (диаметр и высота 10 мм) для изготовления зубных коронок и паяных протезов [43].

Сплавы системы *Co-Cr-W-Ni*, известные как виталлиум, характеризуются более низким содержанием кобальта по сравнению с литейными сплавами *Co-Cr-Mo*. Их структура представлена мелкими зернами однофазного твердого раствора с ГЦК-решеткой. Применяются они преимущественно при изготовлении эндопротезов или хирургических инструментов.

В таблице 1.6 представлен химический состав различных кобальт-хромовых сплавов. Из сплавов системы *Co-Cr* вследствие коррозионных процессов также выделяются ионы металлов. Эти ионы являются даже более токсичными, чем ионы, выделяемые из сплава *Ti-6Al-4V* [40; 44; 45].

Таблица 1.6 – Химический состав различных кобальт-хромовых сплавов (мас. %)

Элемент	Содержание		
	Литейный сплав <i>Co-Cr-Mo</i>	Ковочный сплав <i>Co-Cr-W-Ni</i>	Ковочный сплав <i>Co-Ni-Cr-Mo</i>
<i>Cr</i>	27,0 – 0,0	19,0 – 21,0	19,0 – 21,0
<i>Mo</i>	5,0 – 7,0	-	9,0 – 10,5
<i>Ni</i>	< 1,0	9,0 – 11,0	33,0 – 37,0
<i>Fe</i>	< 0,75	< 3,0	< 1,0
<i>C</i>	< 0,35	< 0,4	< 0,15
<i>Si</i>	< 1,0	< 0,4	< 0,15
<i>Mn</i>	< 1,0	1,0 – 2,0	< 0,15
<i>P</i>	-	< 0,04	< 0,015
<i>S</i>	-	< 0,03	< 0,01
<i>W</i>	-	14,0 – 16,0	-
<i>Ti</i>	-	-	1,0
<i>Co</i>	оставшаяся часть	оставшаяся часть	оставшаяся часть

1.3.3 Титан и его сплавы

В настоящее время титан и сплавы на его основе представляют собой наиболее перспективные металлические материалы для использования в биомедицине. Первые попытки применения титана в качестве материала для изготовления имплантатов были осуществлены в конце 1930-х годов [6]. Важнейшим преимуществом сплавов титана, используемых в качестве биоматериалов, является более низкий модуль Юнга (от 55 до 110 ГПа) по сравнению с другими металлическими сплавами. Величина этого параметра намного ниже, чем у стали 316L (210 ГПа) и сплавов на основе системы *Cr-Co* (240 ГПа).

На рисунке 1.4 показаны различные биомедицинские сплавы, используемые в настоящее время, значения их модуля Юнга, а также фазовый состав. Можно увидеть, что модуль Юнга титановых сплавов минимум в 1,5 раза выше модуля Юнга кортикальной кости, но при этом намного ниже значений, свойственных нержавеющей стали или сплавам системы *Co-Cr*. Кроме того, модуль Юнга технически чистого титана, равный примерно 100 ГПа, может быть снижен путем добавления в сплав β -стабилизаторов. Известно, что β -титановые сплавы обычно обладают более низким модулем Юнга, чем сплавы на основе смеси α - и β -фаз или α -сплавов титана.

Сплав *Ti-6Al-4V* был и остается наиболее широко используемым биомедицинским материалом на основе титана. Разработан данный материал для применения в авиационно-космической технике [6]. Тем не менее, такие свойства сплава, как хорошая коррозионная стойкость и биосовместимость стали причиной его использования в качестве биоматериала. Прочность сплавов на основе титана близка к прочности стали марки 316L, однако их плотность по сравнению с нержавеющей сталью почти на 43 % ниже. Таким образом удельная прочность (отношение прочности материала к его плотности) титановых сплавов выше удельной прочности любого другого биоматериала.

Сферы применения титановых сплавов обширны. Они успешно используются в качестве материалов для зубных имплантатов [31; 46; 47], эндопротезов тазобедренного сустава, коленного сустава, плечевого сустава, локтевого сустава и запястья [18; 48; 49], крепежных деталей типа винтов, штифтов, болтов и пластин, а также корпусов кардиостимуляторов [50]. Также титановые сплавы используются в производстве различных видов медицинского оборудования, такого как больничные коляски и протезы конечностей.

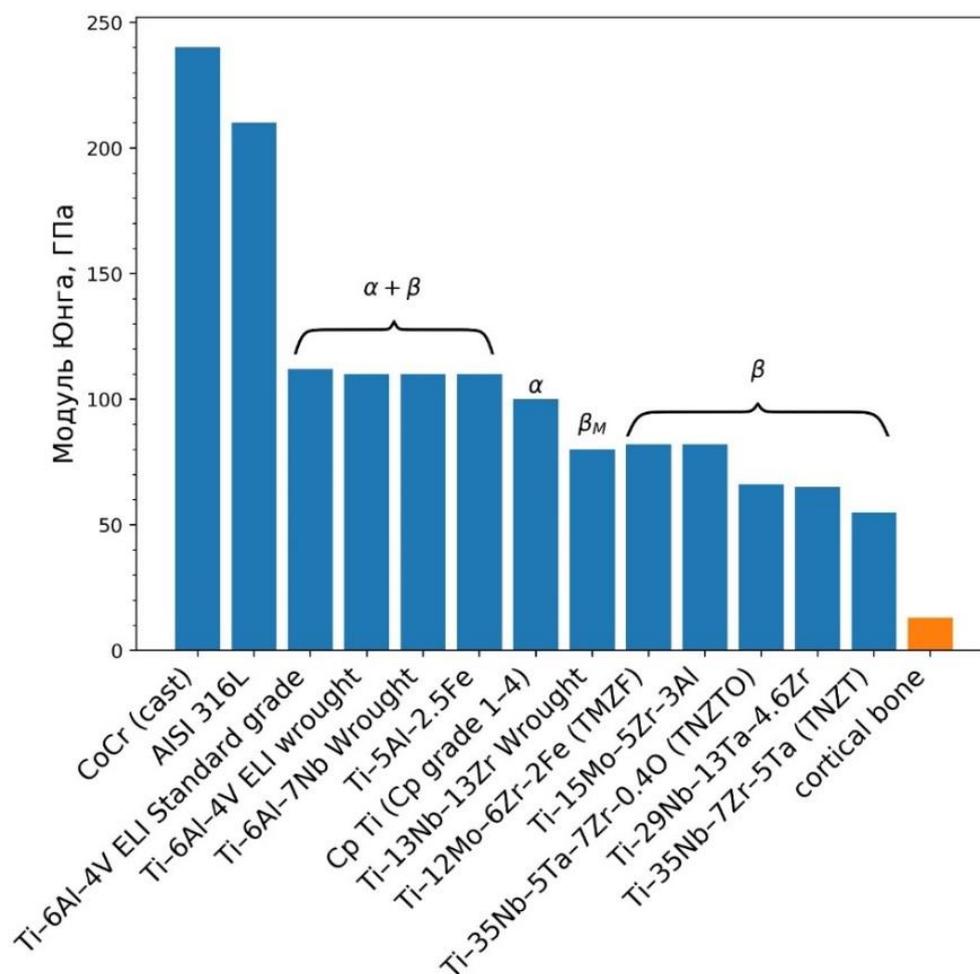


Рисунок 1.4 – Сравнение значений модуля Юнга биомедицинских титановых сплавов [14]

Исследования показали, что в процессе длительной эксплуатации изделий из сплава *Ti-6Al-4V* в организм человека вводятся ионы алюминия и ванадия. Алюминий может служить причиной болезни Альцгеймера, невропатии и остеомалации [51]. Другой недостаток сплава *Ti-6Al-4V* заключается в том, что частицы ванадия токсичны как в элементном, так и в оксидном состояниях. Сплав *Ti-6Al-4V* характеризуется низким пределом прочности на сдвиг, в то время как при изготовлении крепежных деталей костей - штифтов, винтов и т.д. требуются высокие значения данного параметра.

Низкая износостойкость, свойственная титановым сплавам, может являться причиной появления в организме человека продуктов износа. Возможным следствием их образования являются воспалительные реакции, которые в конечном итоге способствуют проявлению болевых ощущений и расшатыванию имплантата [36; 37; 52]. В связи с этим срок службы имплантатов, изготовленных из титановых сплавов, ограничивается 10-15 годами [6].

Ю.П. Шаркеев с соавторами отмечали [8], что одним из основных преимуществ сплавов систем *Ti-Nb* и *Zr-Nb* является отсутствие каких-либо токсичных легирующих элементов, что обеспечивает их высокую биосовместимость. В ряде исследований они рассматривают сплав *Ti-40Nb* как перспективный материал для применения в сфере медицины. Многие из выполняемых работ ориентированы на изучение фазовых превращений, микроструктуры и механических свойств сплава *Ti-40Nb*, полученного селективной лазерной плавкой или другими методами аддитивной печати, а также на анализ процессов фазообразования в условиях внешнего воздействия, таких как интенсивная пластическая деформация [8–10; 53–60]. В большинстве своих работ специалисты Института физики прочности и материаловедения СО РАН получали микроструктуру, представленную, в основном, β -фазой с небольшим количеством α' -фазы. По результатам некоторых исследований отмечали образование дендритной структуры после электродуговой плавки или других методов получения сплава. Полученные авторами данные дают основания полагать, что сплав *Ti-40Nb* является перспективным материалом для применения в биомедицине.

Физические основы металлургии титановых сплавов, легированных β -изоморфными элементами

1.4 Физические основы металлургии титановых сплавов, легированных β -изоморфными элементами

В данном разделе представлено подробное описание известных на сегодняшний день особенностей металлургии титановых сплавов, легированных β -изоморфными стабилизаторами. Описываются как характер фазовых превращений, имеющих место в этих системах, так и фазовый состав сплавов в зависимости от содержания в них легирующих элементов или их термической обработки. Особое внимание уделено сплавам системы *Ti-Nb*.

1.4.1 Структурно-фазовое состояние β -изоморфных сплавов титана на примере системы *Ti-Nb*

При стандартном давлении титан претерпевает аллотропное превращение при температуре ~ 882 °С, при которой низкотемпературная ГПУ α -фаза переходит в высокотемпературную ОЦК β -фазу. Бета-фаза остается стабильной в диапазоне от ~ 882 °С до 1668

°С (температура плавления титана). Легирование титана β -изоморфными элементами приводит к снижению температуры $\alpha \leftrightarrow \beta$ превращения [61–63].

Ниобий является достаточно сильным β -изоморфным стабилизатором титана. Он полностью растворим в β -титане, но в α -титане характеризуется ограниченной растворимостью [64; 65].

Сплавы титана, легированные *Nb*, а также *Mo*, *Ta*, *V* и *W*, отличаются отсутствием интерметаллидов. Таким образом, для них характерно наличие двухфазной области в широком диапазоне концентраций. Среди отмеченных выше элементов *V*, *Mo* и *W* приводят к появлению стабильного разрыва смешиваемости в β -фазе, что выражается в формировании монотектоидных точек на фазовых диаграммах. В то же время *Nb* и *Ta* считаются полностью растворимыми в β -титане [66–68]. Кроме аллотропных преобразований стабильных фаз в чистом титане возможно аллотропное превращение между метастабильной гексагональной ω -фазой и ОЦК β -фазой при температуре 485 °С. Это значение температуры получено путем экстраполяции линии сосуществования ω - и β -фаз при давлениях более 8 ГПа до давления 0 ГПа [69–72]. Присутствие ω -фазы в чистом титане выражается также в появлении $\omega - \beta$ области на метастабильных фазовых диаграммах ряда титановых сплавов [66; 69; 73].

1.4.2 Стабильная и метастабильная фазовые диаграммы системы *Ti-Nb*

На рисунке 1.5 представлена стабильная диаграмма системы *Ti-Nb*, на которой пунктиром показаны линии метастабильной фазовой диаграммы, содержащей ω -фазу. Эти диаграммы построены на основании термодинамических расчетов, выполненных *Y. Zhang* с соавторами [66] с использованием модели регулярных растворов, и, по нашим представлениям на сегодняшний день являются наиболее актуальными для системы *Ti-Nb*. Из стабильной диаграммы состояния следует, что ниобий, который кристаллизуется при 2477 °С в фазу с ОЦК-решеткой, полностью растворим в ОЦК β -титане. В то же время на метастабильной диаграмме состояния можно найти разрыв смешиваемости, который обуславливает формирование монотектоидного превращения. Максимальная растворимость ниобия в ω -титане ($\sim 15,5$ мас. % при 430 °С) примерно в три раза больше, чем в α -титане ($\sim 4,5$ мас. % при 600...650 °С) [66; 67]. Все три твердые фазы, представленные на рисунке 1.5 являются разупорядоченными растворами. Температуры фазовых переходов и соответствующие им составы сплавов для системы *Ti-Nb* представлены в таблице 1.7.

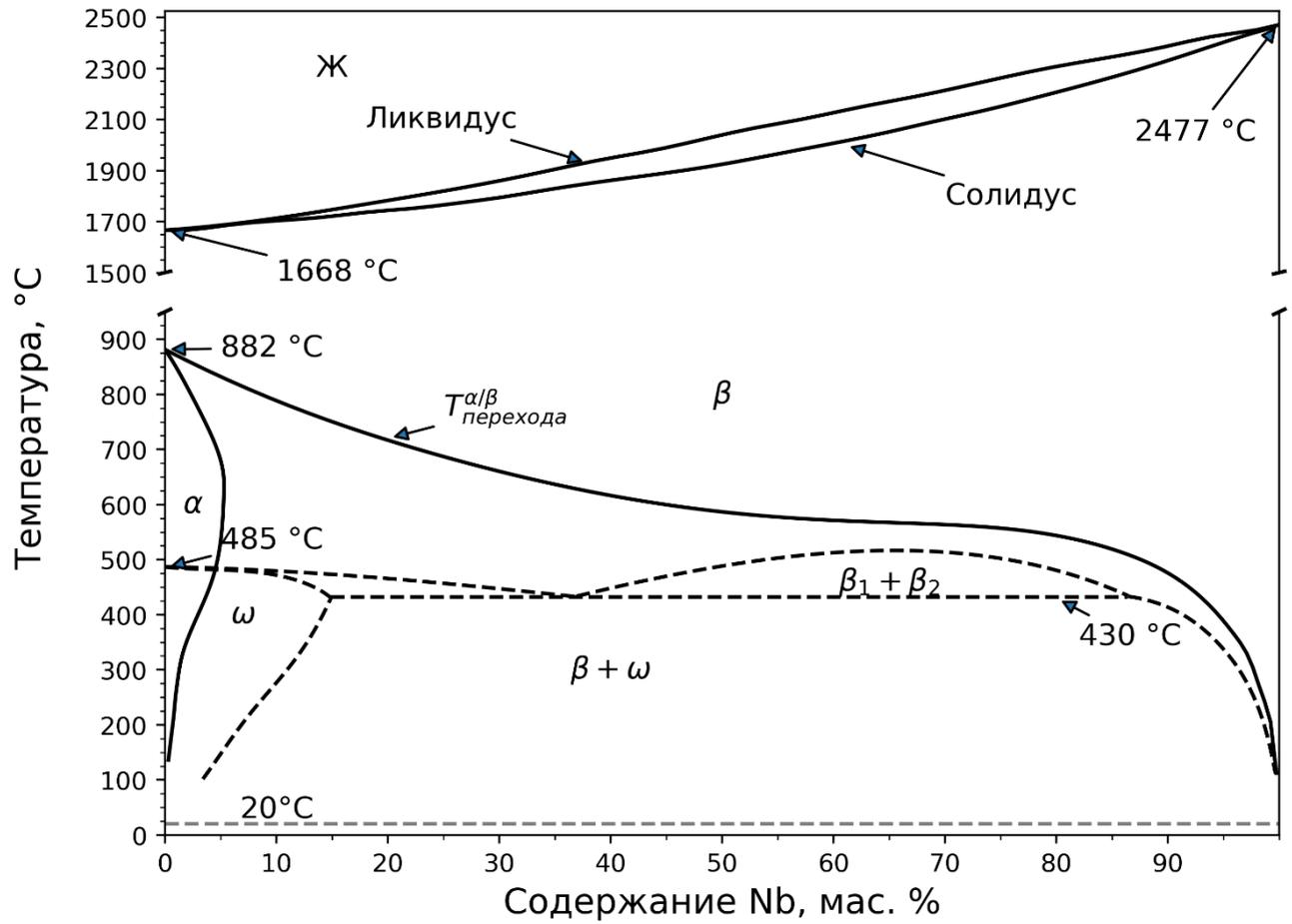


Рисунок 1.5 – Расчетные стабильная и метастабильная фазовые диаграммы системы *Ti-Nb* [66]

Таблица 1.7 – Типичные реакции, температуры и составы для стабильных и метастабильных фаз системы *Ti-Nb* на основании работ [66; 74]. Механизм роста I соответствует диффузионному реконструктивному росту новой фазы, а механизм роста II соответствует агермическому сдвиговому механизму роста новой фазы

Реакция	Тип превращения	Механизм роста	Температура, °С	Содержание Nb		
				мас. %	ат. %	
$\text{Ж} \leftrightarrow \text{Nb}$	Плавление/кристаллизация	I	2477	100	100	Стабильный
$\text{Ж} \leftrightarrow \text{Ti}$	Плавление/кристаллизация	I	1688	0	0	Стабильный
$\beta\text{-Ti} \leftrightarrow \alpha\text{-Ti}$	Аллотропный	I и II	882	0	0	Стабильный
$\beta(\text{Ti-Nb}) \leftrightarrow \beta1(\text{Ti-Nb}) + \beta2(\text{Ti-Nb})$	Спинодальный распад	I	513	66	50	Метастабильный
$\beta\text{-Ti} \leftrightarrow \omega\text{-Ti}$	Аллотропный	Экспериментально не наблюдался	485	0	0	Метастабильный
$\beta(\text{Ti-Nb}) \leftrightarrow \omega(\text{Ti-Nb}) + \beta(\text{Ti-Nb})$	Монотектоидный	I	430	37	23,3	Метастабильный

Аллотропные переходы между стабильными и метастабильными фазами обуславливают наличие различных атермических фаз, формируемых по сдвиговому механизму при закалке β -изоморфных сплавов титана. Такого рода фазы образуются в процессе закалки, когда температура опускается ниже линии T_0 , при которой свободные энергии исходной β -фазы и формируемой из нее фазы становятся одинаковыми.

Одна из первых схематических диаграмм состояния, содержащих атермические метастабильные фазы, формируемые в процессе закалки, была представлена в работах Н.В. Агеева и Л.А. Петровой, опубликованных в 1958 – 1963 гг. [75]. Тем не менее, следует отметить, что в связи с использованием недостаточно чистых исходных материалов экспериментальная часть их работы не полностью согласуется с имеющимися на сегодняшний день представлениями.

На рисунке 1.6 представлена схема фазового состава сплава, получаемого при высокоскоростном охлаждении, в зависимости от содержания в нем β -изоморфных стабилизаторов. С целью упрощения на схеме не представлен стабильный разрыв смешиваемости в β -области, существующий в сплавах $Ti-V$, $Ti-Mo$ и $Ti-W$. Тем не менее, поскольку разделение фаз в пределах разрыва смешиваемости происходит по диффузионному механизму (либо путем обычного зарождения, либо за счет спинодального распада), то формируемый в процессе закалки фазовый состав не зависит от наличия или отсутствия этого разрыва. Таким образом, представленная диаграмма может быть использована для описания большинства сплавов титана, легированных β -изоморфными стабилизаторами.

В верхней части диаграммы представлены фазы, которые могут формироваться или сохраняться при высокоскоростном охлаждении при условии отсутствия диффузии. Содержание ниобия, соответствующее составам, отмеченным на рисунке 1.6 символами C_1 – C_6 , представлено в таблице 1.8.

При низком содержании β -стабилизаторов β -фаза преобразуется в одну из двух гексагональных фаз. Максимальная растворимость ниобия в α -титане находится в диапазоне 2,0...2,5 ат. %, что соответствует 3,81...4,74 мас. %, при температурах между 600 и 650 °С [76]. При содержании ниобия выше отмеченных значений, но менее C_1 формируется метастабильная α' -фаза. Выше C_1 гексагональная решетка искажается и превращается в орторомбическую. Другими словами, формируется α'' -фаза, которая будет характерна для всех составов сплавов вплоть до C_4 . Выше этой концентрации линия $M_S^{\beta \rightarrow \alpha''}$ опускается ниже комнатной температуры.

При высокоскоростном охлаждении сплавов, имеющих состав между C_3 и C_6 (концентрации, при которых температура $M_F^{\beta \rightarrow \alpha''}$ и температура $\beta \rightarrow \alpha$ превращений соответственно равны комнатной температуре) β -фаза сохраняется.

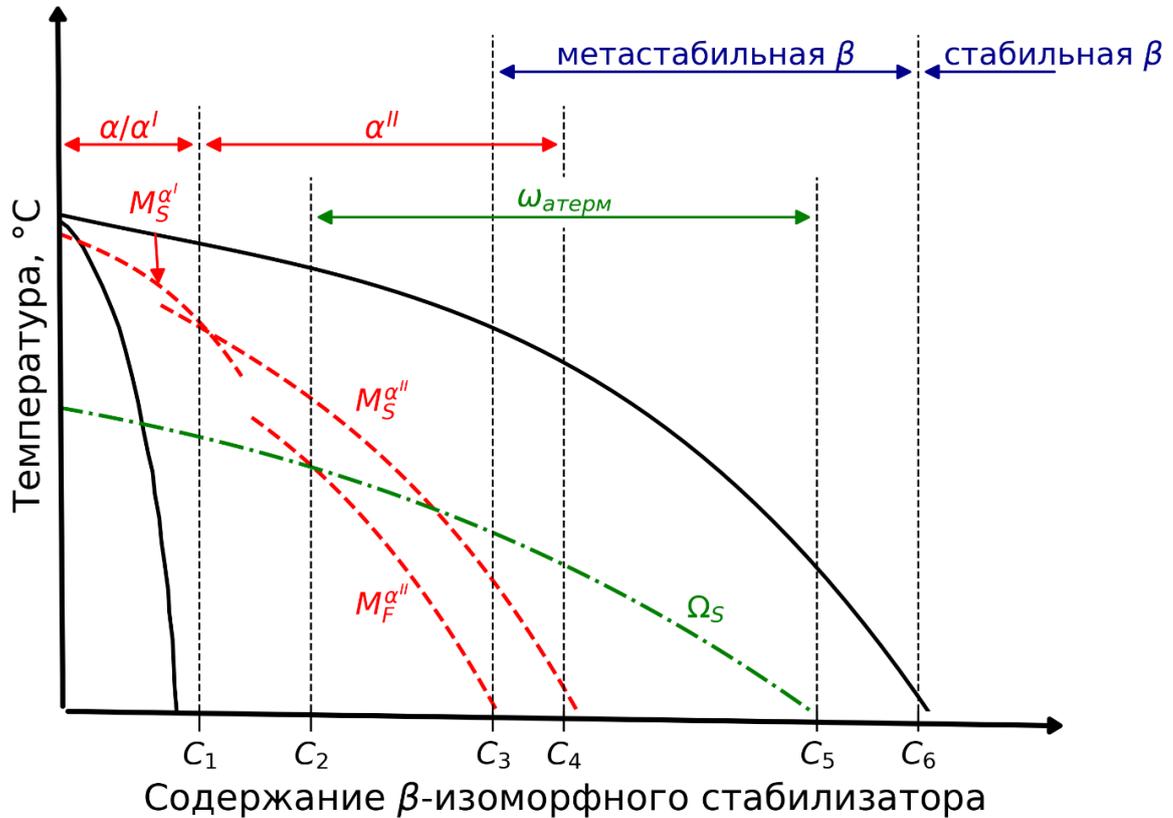


Рисунок 1.6 – Схематическое изображение диаграммы состояния титановых сплавов, легированных β -изоморфными элементами (такими как Nb , V , Ta , Mo и W). Фазы, которые могут возникать в сплавах при высокоскоростном охлаждении, отмечены в верхней части диаграммы [69; 77–80]

Таблица 1.8 – Особые точки на диаграмме состояния системы $Ti-Nb$. Обозначения точек в первом столбце совпадают с обозначениями, представленными на рисунке 1.6

Обозначение точки	Характерная особенность	Содержание Nb		Ссылка
		мас. %	ат. %	
C_1	$M_S^{\beta \rightarrow \alpha'} = M_S^{\beta \rightarrow \alpha''}$	13,1...13,9	7,2...7,7	[81; 82]
C_2	$M_F^{\beta \rightarrow \alpha''} = T_0^{\beta \rightarrow \omega}$	~ 25,5	~ 15	[66]
C_3	$M_F^{\beta \rightarrow \alpha''} = RT$	28,5...35,4	17...22	[83; 84]
C_4	$M_S^{\beta \rightarrow \alpha''} = RT$	39,9	25,5	[85]
C_5	$T_0^{\beta \rightarrow \omega} = 100 \text{ } ^\circ\text{C}$	52	35,8	[66]
C_6	$T_{\text{перехода}}^{\alpha/\beta} = 100 \text{ } ^\circ\text{C}$	~ 100	~ 100	[66]

Для сплавов с содержанием ниобия больше, чем C_6 термодинамически стабильной становится β -фаза. Кроме отмеченных превращений при высокоскоростном охлаждении возможно также формирование атермической ω -фазы, которая, в соответствии с работами Багаряцкого обозначается $\omega_{\text{атерм}}$ [86]. Образование ее существенно влияет на процесс формирования α'' -фазы из β -фазы в процессе охлаждения сплава [82; 87; 88]. Предполагая, что $\omega_{\text{атерм}}$ образуется из β -фазы, она может существовать в интервале концентраций между C_2 и C_5 , в котором $T_0^{\beta \rightarrow \omega} > M_F^{\beta \rightarrow \alpha''}$ и $T_0^{\beta \rightarrow \omega} >$ комнатной температуры [82].

1.4.3 Кристаллическая структура фаз в титановых сплавах

В этом разделе представлен обзор четырех типов кристаллических структур, наиболее часто встречающихся в β -изоморфных титановых сплавах и упоминавшихся в предыдущем разделе. В таблице 1.9 представлены кристаллографические данные об этих фазах.

Таблица 1.9 – Кристаллографические данные о четырех фазах, наиболее часто встречающихся в β -изоморфных Ti -сплавах [62; 81; 89–93]

Фазы	Сингония	Пространственная группа симметрии (ПГС)	№ ПГС	Позиции атомов
α/α'	Гексагональная (ГПУ-структура)	$R63/mmc$	194	$(1/3, 2/3, 1/4)$, $(2/3, 1/3, 3/4)$
α''	Орторомбическая	$Cmcm$	63	$(0, y^*, 1/4)$, $(0, 1-y^*, 3/4)$, $(1/2, 1/2+y^*, 1/4)$, $(1/2, 1/2-y^*, 3/4)$
β	Кубическая (ОЦК-структура)	$Im\bar{3}m$	229	$(0, 0, 0)$, $(1/2, 1/2, 1/2)$
ω	Гексагональная или тригональная	$R6/mmm$ или $R\bar{3}m1$	191 или 164	$(0, 0, 0)$, $(1/3, 2/3, 1/3+Z_\omega^{**})$, $(2/3, 1/3, 2/3-Z_\omega^{**})$

* Индекс y , используемый для описания позиций атомов в решетке α'' -фазы, зависит от содержания ниобия (характеризует положение атомов в плоскости $(002)_{\alpha''}$ [81; 89; 90]).

** Индекс Z_ω , используемый для описания позиций атомов в ω -фазе, определяет будет ли она относиться к тригональной ($0 < Z_\omega < 1/6$) или гексагональной системе ($Z_\omega = 1/6$) [93].

Равновесные фазы

В двухкомпонентных сплавах системы $Ti-Nb$ при нормальном атмосферном давлении существуют только две термодинамически стабильные фазы: ГПУ α -фаза в богатых титаном сплавах и ОЦК β -фаза в богатых ниобием сплавах. Обе эти фазы могут быть описаны с использованием псевдоорторомбической элементарной ячейки, представленной на рисунке 1.7. Далее в тексте при описании кристаллографических элементов, относящихся к псевдоорторомбической элементарной ячейке, будет использоваться индекс *ort*.

Параметры решеток обеих равновесных фаз при увеличении содержания ниобия изменяются слабо [83; 84; 94–97]. В процессе спокойного охлаждения α -фаза формируется из β -фазы по диффузионному механизму в соответствии с определенным ориентационным соотношением (ОС). Соотношения между α - и β -фазами впервые были описаны Бюргесом [98], который исследовал $\beta \rightarrow \alpha$ превращение в сплавах циркония:

$$\begin{aligned} \{110\}_\beta || \{0001\}_\alpha, \\ \langle \bar{1}11 \rangle_\beta || \langle 11\bar{2}0 \rangle_\alpha. \end{aligned} \quad (1.1)$$

Из этих соотношений следует, что между ГПУ α -фазой и ОЦК β -фазой наблюдается соответствие следующего типа. Плотнупакованные плоскости и направления ОЦК-решетки в процессе превращения становятся базальными плоскостями и наиболее плотнупакованными направлениями ГПУ-решетки. Поскольку каждая из 6 плоскостей $\{110\}_\beta$ содержит два направления типа $\langle \bar{1}11 \rangle_\beta$ ОС Бюргерса (выражение (1.1)) обеспечивает формирование 12 эквивалентных вариантов α -фазы [99].

Мартенситные фазы

В процессе быстрого охлаждения в зависимости от содержания ниобия β -фаза может превращаться в один из двух типов мартенсита. В сплавах, содержащих менее ~ 13 мас. % Nb (см. таблицу 1.8) β -фаза при закалке превращается в гексагональную фазу. Кристаллографически она чрезвычайно близка к равновесной ГПУ α -фазе [84; 92; 95; 100] и обычно обозначается α' . Структура α' -фазы представлена на рисунке 1.7 б. Ориентационное соотношение Бюргерса (выражение (1.1)) справедливо также для описания соотношений между α' - и β -фазами [62].

В сплавах, содержащих от ~ 13 до ~ 39 мас. % Nb , при закалке формируется α'' мартенситная фаза [82; 89; 90; 101]. Она образуется и в других системах, содержащих β -

изоморфные элементы типа $Ti-X$ ($X = V, Ta, W$ и Mo) [95; 102–104], а также в сплавах, стабилизированных не β -изоморфными элементами (например, $X = Tc, Ru, Re, Os$ и Ir) [84; 105].

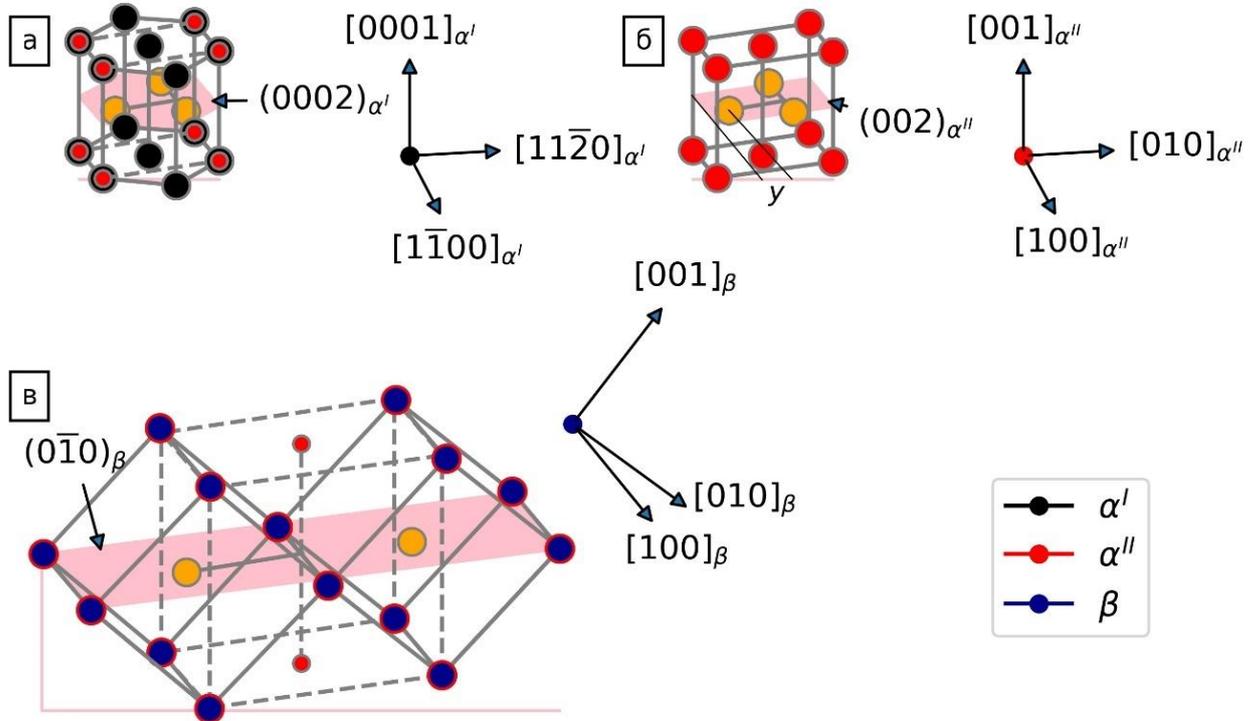


Рисунок 1.7 – (а) кристаллическая структура α' -мартенсита. Одна из плоскостей $(0002)_{\alpha'}$ окрашена розовым цветом. Пунктирные линии обозначают эквивалентную орторомбическую элементарную ячейку. (б) элементарная ячейка орторомбического α'' -мартенсита. Положение атомов на плоскости $(002)_{\alpha''}$ (окрашена розовым) вдоль направления $[010]_{\alpha''}$ определяется величиной y . Начало координат α'' -ячейки сдвинуто в $[0; y; 1/4]$ по отношению к обозначениям, принятым в международных кристаллографических таблицах [106], для более простого графического представления. (в) две элементарных ячейки ОЦК β -фазы. Одна из плоскостей семейства $\{110\}_{\beta}$ окрашена розовым цветом. Пунктирные линии показывают ребра эквивалентной орторомбической ячейки [81; 107]

Элементарная ячейка α'' -фазы, представленная на рисунке 1.7 б, относится к орторомбической пространственной группе симметрии $Cmcm$. Через центр элементарной ячейки проходит ось c . Фракционная координата y определяет положения атомов в плоскости $(002)_{\alpha''}$ вдоль направления $[010]_{\alpha''}$. α'' -фаза является промежуточной между α -фазой в низколегированных сплавах и β -фазой в высоколегированных сплавах. Элементарную ячейку α'' -фазы, относящуюся к ПГС $Cmcm$ с заполненной позицией Вайкоффа $4c$, можно использовать чтобы получить либо ячейку ГПУ α -фазы, либо ячейку ОЦК β -

фазы, изменяя фракционную координату y [108]. Из трех отмеченных фаз α'' -фаза отличается наиболее низкой симметрией [108]. На рисунке 1.7 пунктирными линиями показан выбор орторомбической элементарной ячейки для гексагональной α' - или кубической β -фаз.

Параметры решетки α'' -фазы $a_{\alpha''}$ и $b_{\alpha''}$ в значительной степени зависят от содержания ниобия. При увеличении содержания ниобия $a_{\alpha''}$ возрастает, $b_{\alpha''}$ уменьшается, а $c_{\alpha''}$ изменяется незначительно [81; 96; 109–115]. Кроме того, на основании экспериментальных исследований и численного моделирования было установлено, что положение атомов в плоскости $(002)_{\alpha''}$ зависит от содержания ниобия [90; 116; 117].

Между орторомбической α'' -фазой и кубической β -фазой наблюдается следующее примерное ОС, предложенное в работах *B.A. Hatt* и *V.G. Rivlin* [118] и *T. Inamura* с соавторами [91]:

$$[001]_{\alpha''} || \langle 1\bar{1}0 \rangle_{\beta}, [010]_{\alpha''} || \langle 110 \rangle_{\beta} \text{ и } [100]_{\alpha''} || \langle 100 \rangle_{\beta}, \quad (1.2)$$

$$(001)_{\alpha''} || \{1\bar{1}0\}_{\beta}, [110]_{\alpha''} || \langle 111 \rangle_{\beta} \text{ и } [100]_{\alpha''} || \langle 100 \rangle_{\beta}. \quad (1.3)$$

Для полного соответствия решеток необходимо дополнить отмеченные соотношения небольшим разворотом направлений $[100]_{\alpha''}$ и $[010]_{\alpha''}$ на 2...3 градуса от $\langle 110 \rangle_{\beta}$ и $\langle 011 \rangle_{\beta}$ соответственно [109; 118; 119]. Близкое соответствие структур α' - и α'' -фаз позволяет предположить, что α'' формируется из β -фазы таким же образом, как и фаза α' . Фактически, если не принимать во внимание небольшую разориентировку на 2...3 градуса, то можно обнаружить, что соотношение Бюргера (выражение (1.1)) приводит к ОС между α'' - и β -фазой в том случае, если рассматривать все фазы в вышеупомянутом псевдоорторомбическом пространстве. В процессе превращения базисные векторы орторомбической элементарной ячейки ($[100]_M^{ort}$, $[010]_M^{ort}$ и $[001]_M^{ort}$) могут быть получены из соответствующих векторов кубической ячейки ($[100]_A$, $[011]_A$ и $[0\bar{1}1]_A$). Здесь индекс A обозначает аустенитную фазу (применительно к титановым сплавам – β -фазу), а M – мартенситные α' - или α'' -фазы.

Омега-фаза

Среди метастабильных фаз ω -фаза оказывает наибольшее влияние на механические свойства титановых сплавов и может приводить к существенному охрупчиванию матери-

алов. Уже в первых работах, связанных с исследованием титановых сплавов, было показано, что появление ω -фазы сопровождается ростом их микротвердости и прочности, а также повышением упругих свойств [6; 120; 121].

Омега-фаза является стабильной при высоких давлениях в металлах IV группы, таких как *Ti*, *Zr* и *Hf* [122; 123], металлах V группы – *V*, *Nb* и *Ta* [124–127] и металлов VI группы – *Cr*, *Mo* и *W* [86; 128]. В метастабильном состоянии в этих металлах и их сплавах ω -фаза может возникать и при нормальном атмосферном давлении [71; 129]. В данном разделе описано формирование ω -фазы в титановых сплавах в общем и в сплавах *Ti-Nb*, в частности.

В титановых сплавах ω -фаза может быть сформирована при следующих условиях:

- При приложении достаточного давления к сплаву с α - [130] или β -структурой [131]. Этого можно добиться квазистатическим или ударным нагружением заготовок.
- В процессе закалки некоторых сплавов из β -области [101; 115; 132; 133].
- Путем старения метастабильной β -фазы [134–137].

В данной диссертационной работе эксперименты с повышенным давлением не проводились. В большинстве выполненных экспериментов образование ω -фазы было обусловлено термической обработкой. По этой причине далее будут рассматриваться лишь два последних механизма формирования ω -фазы.

Формирование ω -фазы в процессе закалки подразумевает бездиффузионный (сдвиговой) механизм превращения. Ю.А. Багаряцкий называл его «мартенситным превращением особого типа» [92]. Такое определение часто использовалось в ранних советских работах [138–141]. Вместе с тем *B.S. Hickman* пришел к выводу, что механизм формирования ω -фазы не обладает многими особенностями, присущими типичным фазовым превращениям сдвигового типа [142], в частности:

- Зарождение ω -фазы является гомогенным, а не гетерогенным.
- Претерпевшие превращение области ограничены по размеру и не взаимодействуют друг с другом.
- На поверхности образца не формируется специфического рельефа, что обусловлено малым изменением объема в процессе превращения.

В соответствии с общепринятыми обозначениями ω -фаза, образующаяся в процессе закалки, называется $\omega_{\text{атерм}}$.

Омега фазу, образующуюся при старении, принято называть $\omega_{\text{изо}}$. Принято считать, что фаза $\omega_{\text{изо}}$ формируется путем классического зарождения и роста, что подтверждается следующими причинами:

- В процессе формирования фазы происходит перераспределение химических элементов [143; 144].
- Кинетика процесса старения зависит от температуры процесса, предварительной выдержки и скорости закалки [145]. Этот факт подразумевает, что концентрация вакансий, образующихся при закалке, влияет на зарождение и рост фазы, определяя коэффициент диффузии.

Кристаллические структуры атермической и изотермической разновидностей ω -фаз в целом являются одинаковыми, однако их химический состав может отличаться. Схематическое изображение расположения атомов в гексагональной решетке ω -фазы и ее ориентация по отношению к β -фазе представлены на рисунке 1.8.

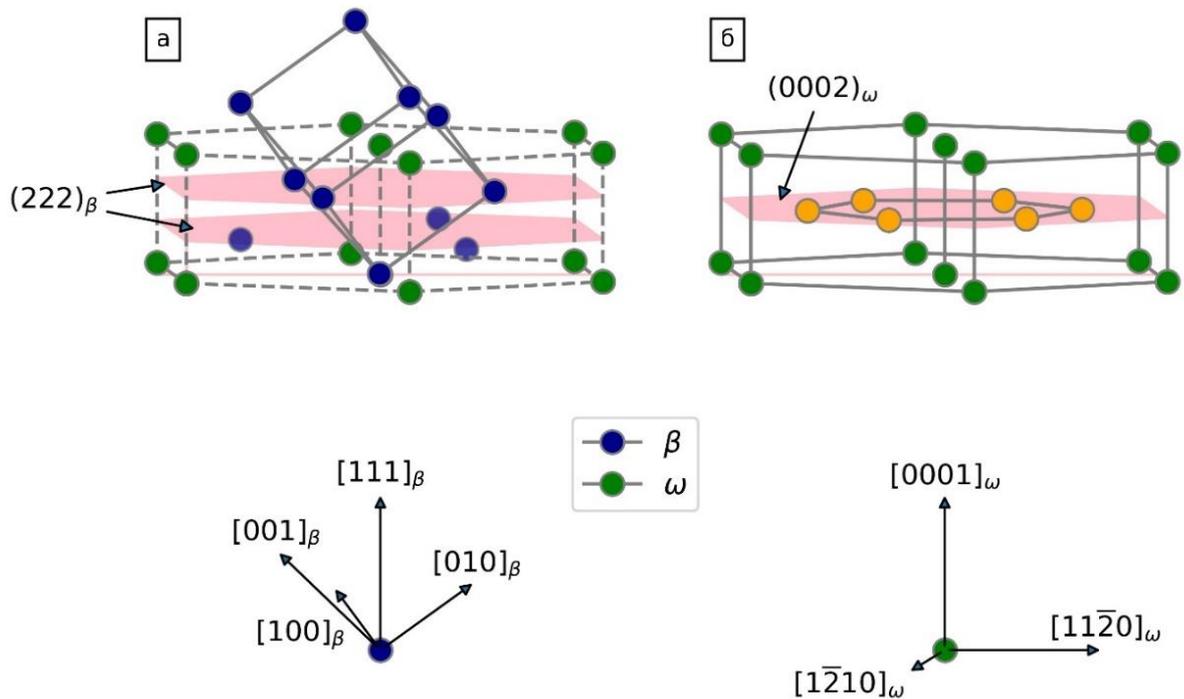


Рисунок 1.8 – (а) элементарная ячейка ОЦК β -фазы (сплошные линии), в которой две соседние плоскости $(222)_{\beta}$ окрашены розовым цветом; пунктирные линии показывают ориентацию ω -фазы по отношению к β -фазе; (б) кристаллическая структура гексагональной ω -фазы; атомы в плоскостях $(222)_{\beta}$, выделенных на рисунке (а), формируют плоскость $(0002)_{\omega}$

Первые предположения о кристаллической структуре ω -фазы были сделаны в работе *P.D. Frost* с соавторами [146], предположившими, что ω -фаза обладает кубической решеткой с параметром 8,00 Å. Результаты работ Ю.А. Багаряцкого с соавторами и *J.M. Silcock* с соавторами были опубликованы позднее. *J.M. Silcock* с соавторами исследовали ω -фазу в состаренном сплаве *Ti-16V* (мас. %) и обнаружили, что она обладает гексагональной структурой (ПГС $P6/mmm$) с параметрами $a_\omega = 4,60$ Å и $c_\omega = 2,82$ Å и позициями атомов $(0, 0, 0)$, $(-2/3, 1/3, 1/2)$, $(2/3, 1/3, 1/2)$ [147]. Ю.А. Багаряцкий с соавторами исследовали ω -фазу в медленно охлажденном сплаве *Ti-5Cr* (мас. %) [86] и в целом согласились с выводами *J.M. Silcock* [147]. При этом Ю.А. Багаряцкий предположил, что позиции атомов должны быть следующими: $(0, 0, 0)$, $(-2/3, 1/3, \mu)$, $(2/3, 1/3, \mu)$, где $\mu = 0,48$. Таким образом, ω -фаза должна обладать ПГС $P\bar{3}m1$ и относиться к тригональной системе. В работе [148], выполненной *A.E. Austin* и *J.R. Doig*, был изучен состаренный сплав *Ti-8Cr* (мас. %). Предполагалось, что ω -фаза обладает ОЦК-структурой с параметрами решетки, втрое превышающими параметр решетки ОЦК-фазы ($a_\omega = 3a_\beta$), а ее элементарная ячейка состоит из 54 атомов и принадлежит ПГС $I\bar{4}3m$. В дальнейшем в работе [149] Ю.А. Багаряцкий показал, что выбор между кубической или гексагональной элементарными ячейками в работе *A.E. Austin* и *J.R. Doig* зависит от наличия очень слабого рефлекса $(10, 3, 1)$.

Механизмы, отвечающие за формирование ω -фазы в двух описанных ранее ситуациях, в целом различны. Тем не менее, они характеризуются одинаковым этапом «схлопывания» (или коллапса) плоскостей, за счет которого ОЦК β -структура превращается в ω -фазу. По этой причине этот механизм будет в подробностях рассмотрен далее.

Структуры, относящиеся как к гексагональной, так и тригональной системам, могут быть получены из ОЦК β -фазы путем смещения атомов, приводящего к попарному коллапсу соседних параллельных плоскостей семейств $\{222\}_\beta$.

Следуя данной системе обозначений, $Z_\omega = 0$ соответствует исходной структуре ОЦК β -фазы. В том случае, если «схлопывание» плоскостей $\{222\}_\beta$ является полным, Z_ω составляет $1/6$. При этом формируется ось симметрии шестого порядка, а ω -фаза характеризуется гексагональной симметрией. При неполном «схлопывании» плоскостей формируется ось симметрии третьего (а не шестого) порядка и образующаяся фаза относится к тригональной системе. При этом значения Z_ω находятся в диапазоне от 0 до $1/6$ [150; 151].

В общем случае «схлопывание» плоскостей $\{222\}_\beta$ может быть описано как «перетасовка» атомов продольного или поперечного типа, как это показано на рисунке 1.9, на котором отражено расположение атомов в ОЦК-структуре при направлении взгляда вдоль $\langle 111 \rangle_\beta$. При движении продольной волны с длиной $(a_\beta\sqrt{3})/2$ параллельно направлению $\langle 111 \rangle_\beta$ позиции каждой третьей плоскости $\{222\}_\beta$ не меняются, тогда как позиции двух других плоскостей сближаются.

Такая же перестройка атомов может быть получена путем поперечных модуляций с длиной волны $a_\beta\sqrt{3}/2$, идущей в направлении $\langle 211 \rangle_\beta$, как это показано на верхней части рисунка 1.9 а. В процессе поперечной модуляции каждая третья плоскость $\langle 211 \rangle_\beta$, нормальная к направлению распространения волны, остается на своем месте, тогда как две другие смещаются в направлении $\langle 111 \rangle_\beta$, ориентированном параллельно плоскостям $\langle 211 \rangle_\beta$.

Как отмечалось ранее, в случае полного «схлопывания» происходит формирование структуры, относящейся к гексагональной системе, представленной на рисунке 1.9 б. Величина смещения при этом равна $\pm 1/12 \langle 111 \rangle_\beta$, что эквивалентно $\pm a_\beta/(4\sqrt{3})$.

Насколько далеко пойдет «коллапс» зависит от химического состава сплавов. Как уже отмечалось, тригональная $\omega_{\text{атерм}}$ появляется в результате неполного коллапса плоскостей [151–153]. *S. Hanada* и *O. Izumi* пришли к выводу [152], что в сплавах *Ti-Nb*, содержащих менее 51 мас. % *Nb* происходит полное «схлопывание» плоскостей и формируется ω -фаза с гексагональной структурой (рисунки 1.8 б и 1.9 б). В процессе старения тригональная ω -фаза постепенно превращается гексагональную $\omega_{\text{изо}}$. Процесс происходит путем перераспределения атомов легирующего элемента, сопровождающегося «схлопыванием» плоскостей в низколегированных участках. Таким образом диффузия позволяет начать процесс перетасовки атомов. По этой причине формирование $\omega_{\text{изо}}$ называют смешанным диффузионно-сдвиговым процессом [154; 155].

Между β - и ω -фазами (независимо от механизма формирования) наблюдается следующее ориентационное соотношение:

$$\{111\}_\beta || \{0001\}_\omega, \quad (1.4)$$

$$\langle 1\bar{1}0 \rangle_\beta || \langle 11\bar{2}0 \rangle_\omega. \quad (1.5)$$

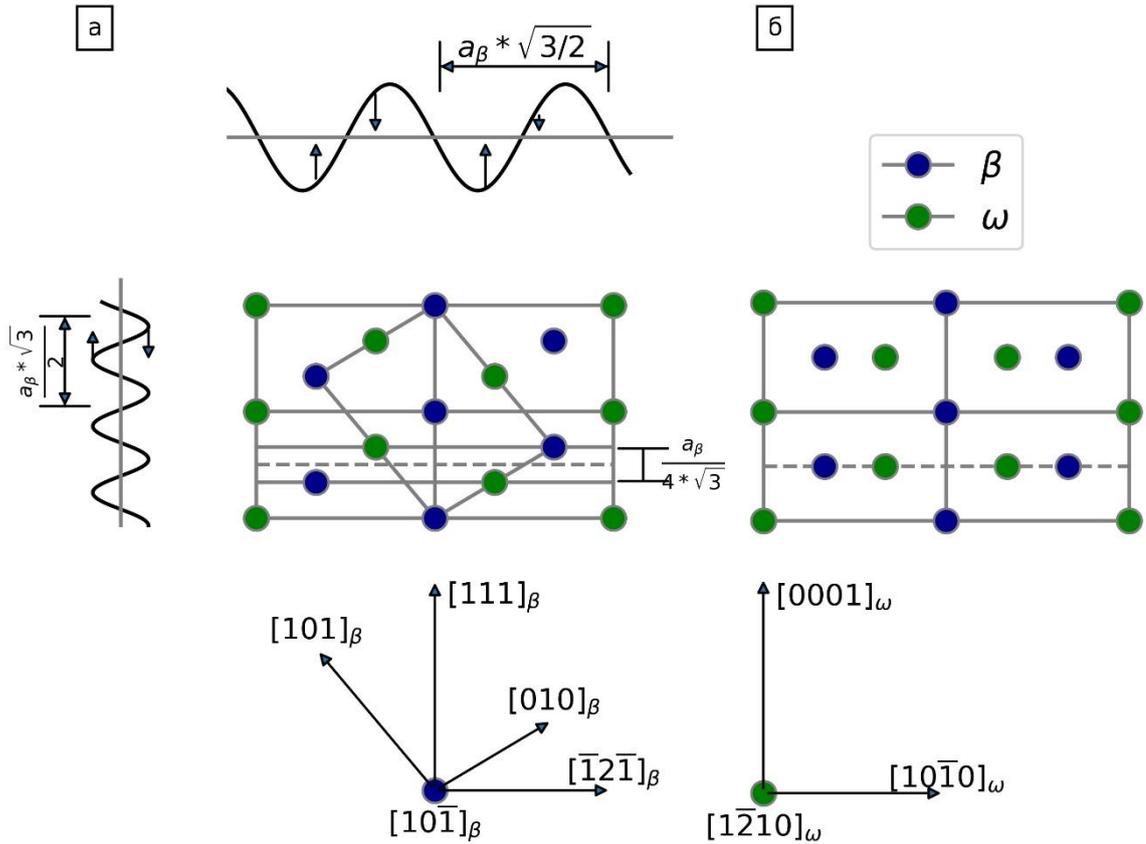


Рисунок 1.9 – (а) схема, показывающая формирование структуры ω -фазы (как тригональной, так и гексагональной) из β -фазы путем продольных модуляций, которые смещают соседние плоскости $\{222\}_\beta$ по направлению друг к другу (показано слева) или путем поперечных модуляций, которые сдвигают атомы на соседних плоскостях $\{222\}_\beta$ вдоль направления $\langle 111 \rangle_\beta$ (показано сверху). (б) Структура гексагональной ω -фазы, при наблюдении вдоль направления $\langle 11\bar{2}0 \rangle_\omega$ [151; 156]

Можно предположить, что базисные плоскости ω -фазы получаются из плоскостей $\{111\}$ β -фазы, что следует из двух описанных ранее механизмов формирования ω -фазы, а диагонали трех граней β -фазы становятся базисными векторами ячейки ω -фазы [142; 150]. Принимая во внимание тот факт, что существует четыре эквивалентные плоскости семейства $\{111\}_\beta$, возможно формирование четырех кристаллографически эквивалентных вариантов ω -фазы, каждый из которых по-разному ориентирован относительно исходной матричной решетки β -фазы.

С учетом ориентационных соотношений, представленных на рисунке 1.9, параметры решетки $\omega_{\text{атерм}}$ можно выразить через параметры решетки β -фазы:

$$a_\omega \cong a_\beta \sqrt{2}, \quad (1.6)$$

$$c_\omega \cong a_\beta \frac{\sqrt{3}}{2}. \quad (1.7)$$

Тем не менее следует отметить, что в силу различных внешних и внутренних сил, сопровождающих процесс формирования ω -фазы, представленные зависимости носят лишь приближенный характер. Реальные параметры решетки ω -фазы могут отличаться от этих идеальных значений, в связи с чем в процессе $\beta \rightarrow \omega$ превращения будут проявляться деформации решетки.

1.5 Диффузионные преобразования и выделение дисперсных фаз в сплавах системы *Ti-Nb*

Для β -изоморфных сплавов титана типично формирование метастабильных структур и наличие конкурирующих реакций выделения различных фаз в процессе термической обработки. В зависимости от содержания β -изоморфного элемента структура, полученная в процессе высокоскоростного охлаждения, может претерпевать различные декомпозиционные реакции, а равновесные α - и β -фазы могут формироваться по различным маршрутам [61; 62; 157].

Среди сплавов титана, стабилизированных β -изоморфными элементами, система *Ti-Nb* выделяется благодаря низкой кинетике фазовых превращений, в результате чего при низких температурах сложно достичь равновесного состояния. *D.L. Moffat* и *U.R. Kattner* на основании различных экспериментальных данных рассчитали коэффициенты диффузии ниобия в титан-ниобиевых сплавах с β -структурой. Их результаты представлены на рисунке 1.10 совместно с метастабильной диаграммой состояния *Ti-Nb*. При постоянной температуре коэффициент диффузии ниобия в сплаве экспоненциально уменьшается.

Состояния, близкого к равновесному, в рамках лабораторного эксперимента достичь трудно. Этот факт был хорошо проиллюстрировали *D.L. Moffat* и *U.R. Kattner* [69]. Они отмечали, что «если состояние равновесия в сплаве с 20 ат. % *Nb* при температуре 500 °С можно было достичь в течение 3-х секунд, то сплав, содержащий 70 ат. % *Nb*, будет достигать состояние равновесия в течение 10 лет». В связи с этим обстоятельством надежные экспериментальные данные о температуре $\beta \rightarrow \alpha$ перехода при температурах ниже 600 °С в литературе отсутствуют. Таким образом, стабильная и метастабильная фазовые диаграммы, показанные на рисунке 1.5, ниже этой температуры и при содержании ниобия

более 55 мас. %, включая метастабильный разрыв в смешиваемости, основаны на термодинамических экстраполяциях измерений, полученных при высоких температурах и низких содержаниях ниобия [66].

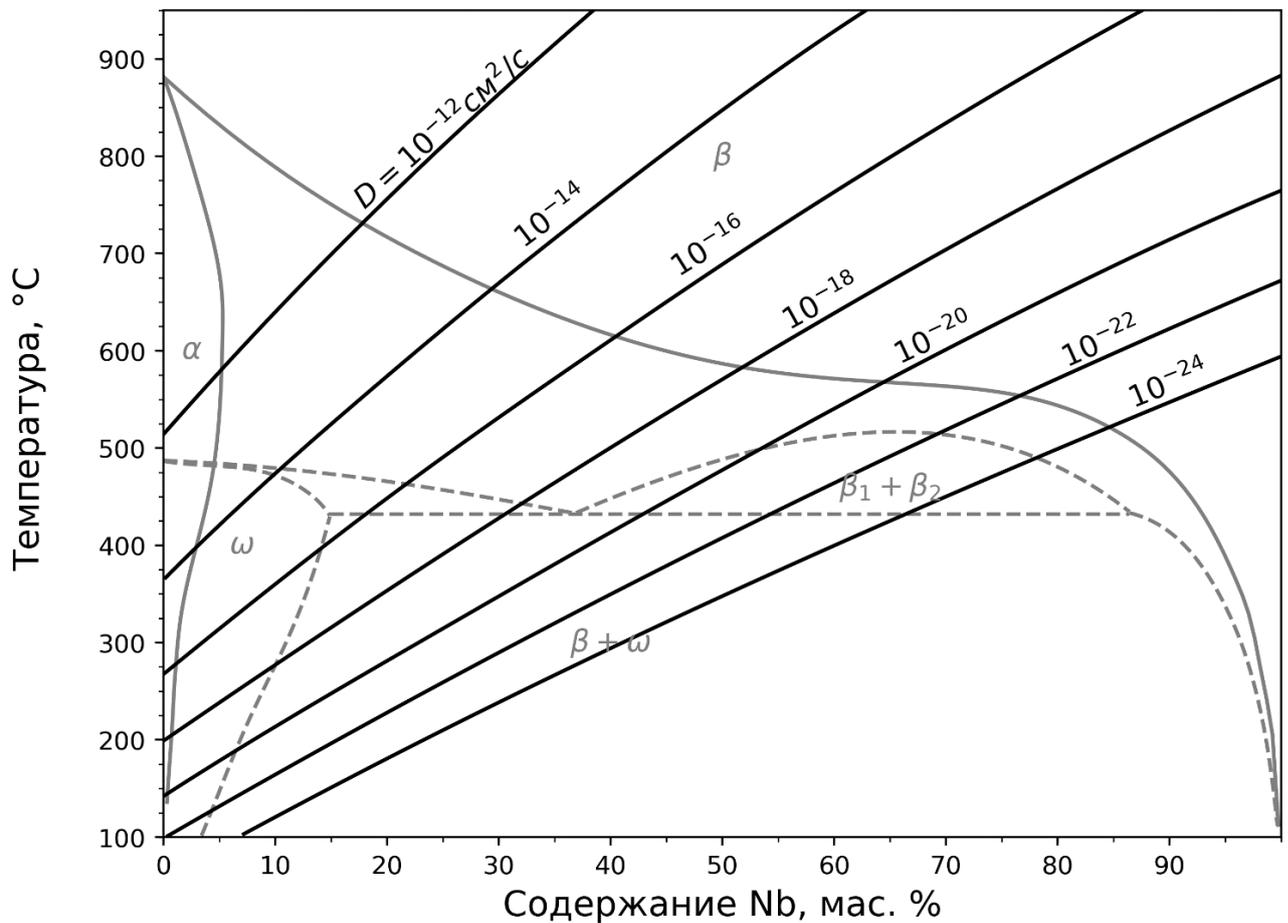


Рисунок 1.10 – Коэффициенты диффузии ниобия в сплавах *Ti-Nb* с β -структурой, представленные на метастабильной диаграмме состояния *Ti-Nb* [66; 69]

Последовательность реакций выделения фаз при разложении метастабильных структур зависит от соотношения кривых свободной энергии фаз, участвующих в реакции. Режим распада – непрерывный или прерывистый – зависит от локальной кривизны линий свободной энергии G для данного состава c или от параметра порядка [62; 157–159]. Если

$$\frac{\partial^2 G}{\partial c^2} < 0, \quad (1.8)$$

система может снизить свободную энергию за счет флуктуаций состава без необходимости преодоления барьера для зарождения. В этом процессе, который называется спиновым распадом, исходная фаза непрерывно превращается в продукты распада. Для интервала концентраций, в котором

$$\frac{\partial^2 G}{\partial c^2} > 0, \quad (1.9)$$

распад сдерживается барьером, необходимым для зарождения. Этот барьер нужно преодолеть, инициируя внешние факторы, такие как давление или термическая активация. Это сопровождается дискретным (прерывистым) изменением состава и дискретным характером процесса распада.

В β -изоморфных системах в зависимости от содержания β -стабилизатора наблюдаются различные реакции распада и выделения фаз, протекающие как по прерывистому, так и по непрерывному режимам. На рисунке 1.11 представлена схема возможных путей распада различных метастабильных фаз в титановых сплавах, построенная на основании работ *R. Davis* с соавторами [77; 160], *M.K. Koul* и *J.F. Breedis* [161] и *M. Bönisch* с соавторами [162]. Учитывая, что в процессе закалки образуется фаза с наименьшей свободной энергией, в соответствии с рисунком 1.11 а можно полагать, что в сплавах с концентрацией ниобия менее C_1 возникает α' -фаза. В сплавах с составами, находящимися между точками C_1 и C_2 , ожидается образование α'' -фазы, а при концентрации более C_2 формируется β -фаза. *R. Davis* с соавторами пришли к выводу, что орторомбическая α'' -фаза в сплавах *Ti-X* (где *X* обозначает *V*, *Mo* и *Nb*) распадается по спинодальному механизму. Таким образом, они заключили, что в определенном интервале концентраций функция свободной энергии $G^{\alpha''}$ обладает отрицательной кривизной. В процессе старения сплава с составом C_3 (структура α''), для которого выполняются условия (1.8), происходит распад с образованием равновесных α - и β -фаз, как это показано на рисунке 1.11. Превращение обедненной ниобием фазы α'' в α или богатой ниобием фазы α'' в β может происходить как дискретно, так и непрерывно в зависимости от параметров наклона свободных энергий $(\partial G^i)/(\partial c)$ в точке их пересечения (где *i* обозначает различные фазы). Если кривые свободной энергии исходной фазы и продукта превращения имеют одинаковые наклоны, то превращение будет происходить непрерывно. *R. Davis* с соавторами предположили, что эта ситуация реализуется при пересечении линий $G^{\alpha''}$ и G^β при содержании ниобия C_1 (показано на рисунке 1.11 а) [160]. В сплавах с составом, соответствующим условию (1.9) (таких как C_4 на рисунке 1.11 а), при высокоскоростном охлаждении будет формироваться α' -мартенсит, который при старении может распадаться на равновесные α - и β -фазы с составами C^α и C^β по механизму зарождения и роста зародышей.

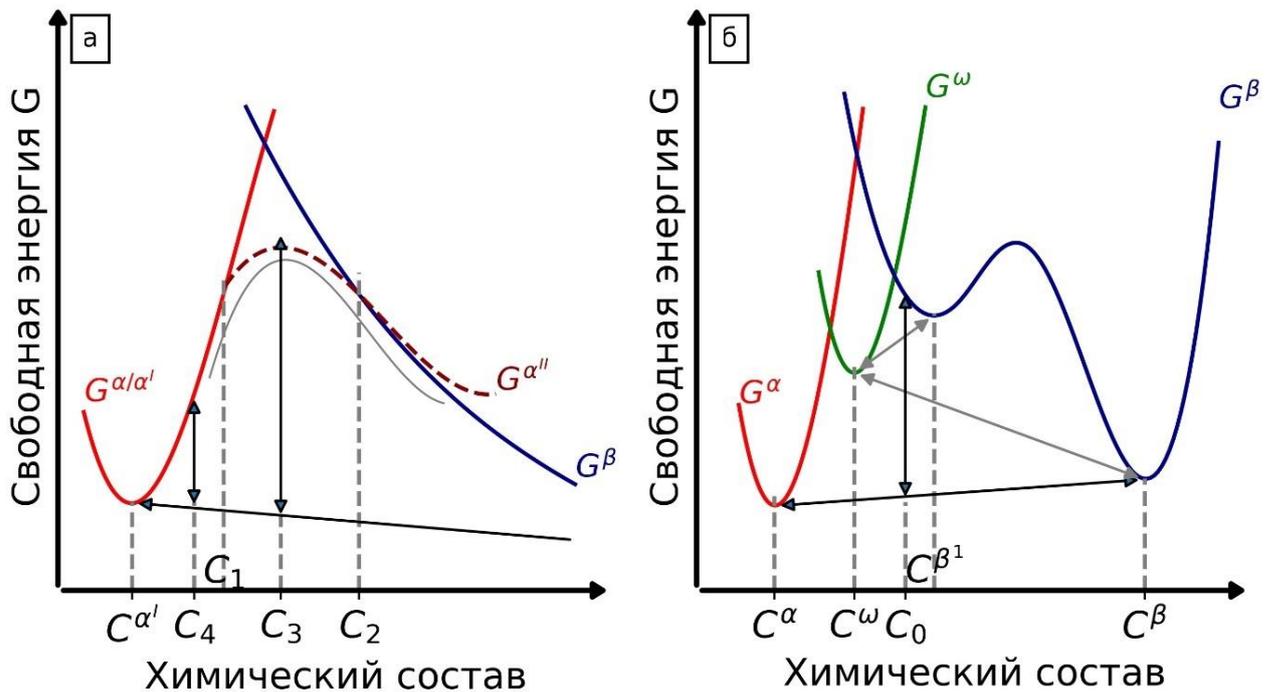


Рисунок 1.11 – Схематическое изображение возможных путей диффузионного распада метастабильных фаз на стабильные α - и β -фазы в титановых сплавах, легированных β -изоморфными элементами. (а) распад мартенситных α' - и α'' -фаз [77; 160]; (б) распад метастабильной β -фазы путем каскадного выделения ω - и α -фаз [161; 162]. Касательные линии показывают положение равновесия в двухфазной области

При содержании β -стабилизатора выше некоторого порогового уровня β -фаза может быть сохранена в метастабильном состоянии при путем высокоскоростного охлаждения (см. рисунок 1.6). Кроме того, метастабильная β -фаза формируется при обратном превращении метастабильной фазы выше температуры A_S . Равновесное состояние обеспечивается выделением из метастабильной β двух фаз, а именно $\omega_{\text{изо}}$ - и α -фаз. В схематическом виде эта ситуация представлена на рисунке 1.11 б. Функция свободной энергии β -фазы (обозначенная G^{β}) в титановых сплавах, стабилизированных β -изоморфными элементами, обладает двумя минимумами, что приводит к формированию метастабильного разрыва смешиваемости [159]. В сплавах $Ti-Nb$ разрыв смешиваемости является метастабильным при всех температурах, таким образом состояние метастабильного равновесия может быть достигнуто только за счет формирования ω -фазы вместо α -фазы в качестве обедненной ниобием фазы. Ниже максимальной температуры стабильного существования ω -фазы (485 °С, см. рисунок 1.5) выделение α -фазы из метастабильной β -фазы может

протекать через формирование промежуточной фазы $\omega_{\text{изо}}$, как это показано для β -фазы с начальным составом C_0 (рисунок 1.11 б).

Выделение ω - и α -фаз из метастабильной β -фазы в сплавах *Ti-Nb* ранее было изучено во многих работах [69; 82; 85; 119; 136; 137; 163; 164]. Важность этого процесса обусловлена тем, что он сопровождается ростом прочностных свойств и твердости материалов [83]. Выделения α -фазы преимущественно возникают на границах β -зерен и дефектах кристаллического строения. В ряде работ было показано, что однородно распределенные в β -зернах частицы $\omega_{\text{изо}}$ могут выступать в роли мест предпочтительного зарождения α -фазы. Это приводит к равномерному распределению частиц α -фазы по объему материала благодаря каскаду реакций $\beta \rightarrow \beta + \omega_{\text{изо}} \rightarrow \beta + \alpha$ [165–168].

В некоторых титановых сплавах, содержащих от 3 до 6 легирующих элементов, полностью или частично сохраняющих β -фазу в процессе закалки, было обнаружено термически активируемое образование фазы, структурно близкой к орторомбической α'' -фазе [169–171]. Тем не менее, экспериментальные данные свидетельствуют о том, что эта фаза является промежуточной при выделении α -фазы из метастабильной β -фазы. Образование указанной фазы, напоминающей α'' -фазу, вероятно, происходит за счет диффузионного перераспределения атомов ниобия и, таким образом, не обусловлено исключительно сдвиговым механизмом.

1.6 Выводы

1. Металлические сплавы, используемые в настоящее время для применения в биомедицине, обладают рядом недостатков и в ближайшем будущем должны быть заменены новыми материалами, в большей степени удовлетворяющими постоянно возрастающим требованиям. Основными требованиями к биомедицинским металлическим материалам являются близость их модуля Юнга к упругим свойствам кортикальной костной ткани, высокая коррозионная стойкость и высокая биосовместимость.

2. Одна из наиболее перспективных групп материалов, удовлетворяющих перечисленным требованиям, представляет собой титановые сплавы. Физические, механические и антикоррозионные свойства титановых сплавов можно изменять и путем легирования оптимизировать с учетом конкретных условий эксплуатации изделий. Выбор ле-

гирующих элементов обуславливается двумя факторами – влиянием элементов на механические или функциональные свойства, а также биосовместимостью элементов. Лишь несколько химических элементов удовлетворяют высоким требованиям по биосовместимости. В эту группу входят такие металлы как *Ti, Zr, Nb, Sn, Ta, Au, Ru*.

3. На практике при разработке новых биомедицинских сплавов часто приходится улучшать механические и функциональные свойства за счет снижения биосовместимости. Тем не менее, в последние годы интенсивно развиваются исследования по разработке биосовместимых титановых сплавов без каких-либо вредных элементов. С учетом результатов проведенных исследований система сплавов *Ti-Nb* находится в центре внимания специалистов.

4. Большинство титановых сплавов, используемых в настоящее время в биомедицине и обладающих перспективными свойствами, получают литьем в сочетании с последующей гомогенизацией в β -области и быстрой закалкой. Таким образом, сплавы представляют различные сочетания стабильной или метастабильной β -фаз, мартенситных α' - или α'' -фаз, а также метастабильной ω -фазы. Прочностные свойства титановых сплавов можно существенно повысить за счет управляемого выделения дисперсных фаз.

5. В последнее десятилетие сплавы *Ti-Nb* с содержанием ниобия ~ 40 мас. % являются своеобразными эталонами, используемыми для сравнения с другими биомедицинскими титановыми сплавами, что обусловлено их низким модулем Юнга. Однако высокое содержание ниобия в таких сплавах приводит к существенному увеличению их стоимости и росту плотности.

2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В данном разделе описаны методы получения и последующих исследований сплавов системы *Ti-Nb*. Приведена детальная характеристика процесса изготовления экспериментальных образцов. Описаны особенности применяемых методов исследования структуры, термической стабильности фаз и механических свойств сплавов системы *Ti-Nb*.

На рисунке 2.1 представлена общая схема получения и последующего экспериментального исследования титан-ниобиевых сплавов, анализируемых в диссертационной работе. В общей сложности было получено и исследовано 13 сплавов системы *Ti-Nb* различного состава (10; 13; 15; 17,5; 20; 22,5; 25; 27,5; 30; 32,5; 35; 37,5 и 45 мас. % *Nb*). Для получения сплавов использовали технически чистые титан и ниобий. Сплавы исследовались в двух состояниях:

1. После аргонодугового переплава и последующего литья всасыванием в водоохлаждаемую медную форму.
2. В термически обработанном состоянии, заключающемся в нагреве заготовок до 900 °С со скоростью 30 °С/мин, выдержке в течение 10 минут и последующем охлаждении до комнатной температуры со скоростью 50 °С/мин (термическая обработка совмещалась с дифракционными исследованиями).

Выбор материалов и методов исследования был выполнен, исходя из цели и задач диссертационной работы. Особое внимание уделялось изучению структуры материалов на различных масштабных уровнях, анализу механических свойств и термической стабильности титан-ниобиевых сплавов с различной долей мартенситной фазы. Основной объем исследований посвящен сплавам после аргонодуговой плавки, совмещенной с литьем всасыванием.

Локальный элементный состав сплавов, полученных методом литья, оценивали на растровом электронном микроскопе (РЭМ), оснащенный приставкой для микрорентгено-спектрального анализа (МРСА). Структуру сплавов как в литом состоянии, так и после термической обработки исследовали методами дифракции синхротронного излучения (СИ), световой (СМ) и растровой электронной микроскопии (РЭМ).

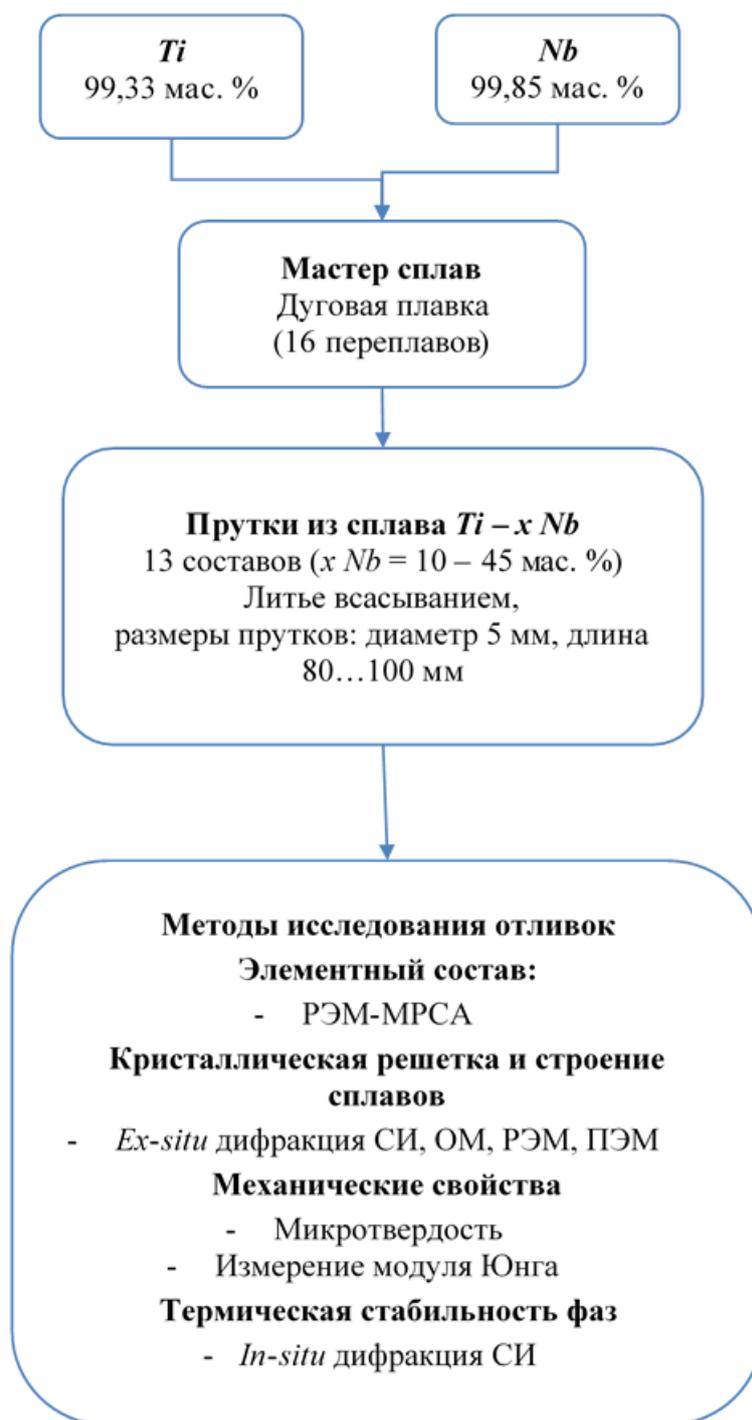


Рисунок 2.1 – Общая схема получения и последующего экспериментального исследования материалов, представленных в диссертационной работе

Детальный анализ результатов дифракционных исследований для получения информации о кристаллографических и структурных особенностях мартенситных фаз был выполнен с использованием языка программирования *Python*. Дополнительная информация об особенностях микроструктуры получена методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Упругие свойства сплавов в литом состоянии изучали путем опре-

деления модуля Юнга. Для оценки прочностных свойств использовали данные дюрOMETрических исследований. Термическую стабильность фаз, их образование и распад в процессе термической обработки исследовали в режиме *in-situ* методом дифракции синхротронного излучения.

2.1 Изготовление экспериментальных образцов

Экспериментальные образцы были изготовлены из технически чистых титана и ниобия методом дуговой плавки в защитной атмосфере и последующим литьем вакуумным всасыванием (рисунок 2.2). В качестве исходных материалов использовали титан марки ВТ1-0 (99,33 % *Ti*, 0,25 % *Fe*, 0,2 % *O*, 0,1% *Si*, 0,07 % *C*, 0,04 % *N*, 0,01 % *H*) и ниобий НБ1 (99,85 % *Nb*, 0,1 % *Ta*, 0,01 % *C*, 0,01 % *N*, 0,01 % *O*, 0,005 % *Fe*, 0,005 % *Si*, 0,001 % *H*).

На первом этапе были получены слитки исследуемых сплавов в форме дисков. Для их изготовления титан и ниобий взвешивались в необходимых пропорциях и очищались от поверхностных загрязнений ультразвуковым методом в ванне с ацетоном. Полученные таким образом материалы помещали на поверхность медного водоохлаждаемого стола в печи аргонодугового переплава *BÜHLER*. Плавку проводили с использованием неплавящегося вольфрамового электрода. Схема установки с медным водоохлаждаемым столом и оснасткой для литья вакуумным всасыванием представлена на рисунке 2.2.

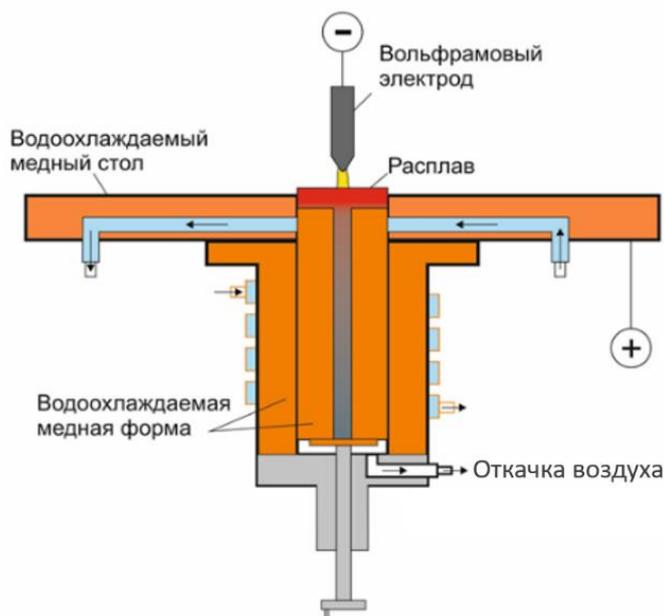


Рисунок 2.2 – Схема установки с медным водоохлаждаемым столом и оснасткой для литья методом вакуумного всасывания

Перед началом плавки экспериментальных образцов камеру печи трижды откачивали до остаточного давления $5 \cdot 10^{-5}$ мбар с промежуточным заполнением аргоном. В процессе плавки давление аргона в камере составляло 0,8...1 мбар. Непосредственно перед нагревом экспериментальных образцов с целью поглощения находящихся в камере остаточных газов плавил слиток титана, используемый в качестве геттера.

Титан и ниобий характеризуются значительной разницей в плотности ($Ti - 4,5$ г/см³, $Nb - 8,57$ г/см³) и температуре плавления ($Ti - 1668$ °С, $Nb - 2477$ °С). Указанная особенность объясняет проблемы получения гомогенного сплава за одну плавку. Для ее решения каждый слиток переплавляли 16 раз. После каждой второй плавки слиток переворачивали на 180°. На рисунке 2.3 представлены снимки получаемых слитков.

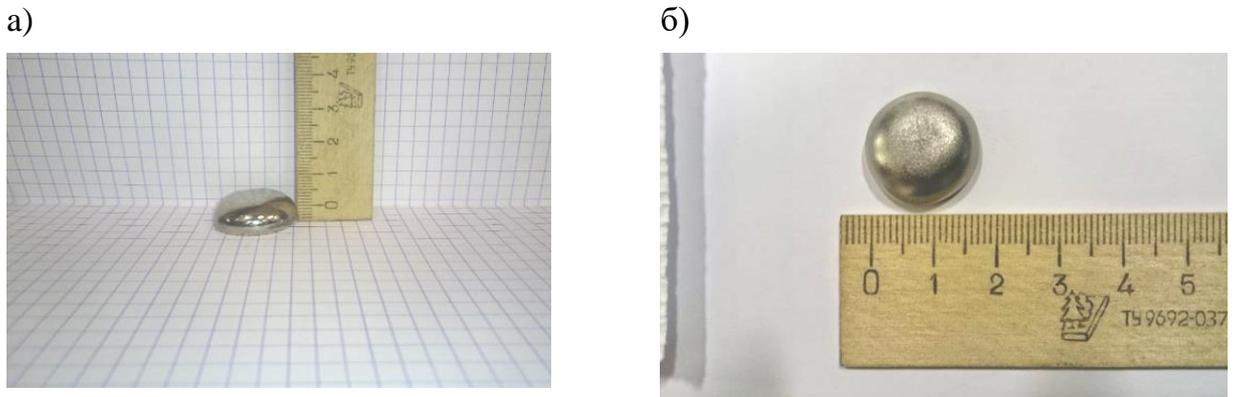


Рисунок 2.3 – Слиток титан-ниобиевого сплава, подготовленный из чистых элементов: (а) вид спереди, (б) вид сверху

На втором этапе из подготовленных заранее слитков методом литья вакуумным всасыванием получали заготовки в форме прутков. Подготовка установки к плавке осуществлялась аналогично описанному ранее методу, включая многократную откачку, промежуточное наполнение камеры аргоном и плавление титанового геттера. Все исследуемые в работе сплавы отливались в медную водоохлаждаемую форму с диаметром отверстия ~ 5 мм. На рисунке 2.4 представлены снимки отливки грибообразной формы. Перед дальнейшими исследованиями от слитка отрезалась верхняя часть («шляпка»). Для исследований использовали оставшуюся часть в форме цилиндрического стержня.



Рисунок 2.4 – Получение прутков из сплавов *Ti-Nb*: (а) отливка внутри литейной формы, (б) отливка, извлеченная из формы

В таблице 2.1 представлены обозначения сплавов системы *Ti-Nb*, исследуемых в работе, и приведен их элементный состав, зафиксированный методом микрорентгено-спектрального анализа.

Таблица 2.1 – Обозначение и фактический элементный состав сплавов системы *Ti-Nb*, исследованных в диссертационной работе

Маркировка	<i>Nb</i> мас. %	<i>Ti</i> мас. %
<i>Ti-10Nb</i>	10,1	
<i>Ti-13Nb</i>	13,2	
<i>Ti-15Nb</i>	14,9	
<i>Ti-17,5Nb</i>	18,0	
<i>Ti-20Nb</i>	20,4	
<i>Ti-22,5Nb</i>	23,1	
<i>Ti-25Nb</i>	24,2	остальное
<i>Ti-27,5Nb</i>	27,4	
<i>Ti-30Nb</i>	29,3	
<i>Ti-32,5Nb</i>	32,5	
<i>Ti-35Nb</i>	34,7	
<i>Ti-37,5Nb</i>	36,7	
<i>Ti-45Nb</i>	45,3	

Число в маркировке сплава означает номинальное содержание ниобия в полученной отливке (здесь и далее используются мас. %, если не указано иное). В тексте работы для обозначения материалов использована маркировка, представленная в таблице 2.1. На части рисунков и диаграмм, представленных в работе, концентрация ниобия указана в атомных процентах (для сравнения его влияния с влиянием других химических элементов).

2.2 *Ex-situ* и *in-situ* исследования титан-ниобиевых сплавов с использованием синхротронного излучения

Для определения фазового состава литых образцов использовали метод дифракции высокоэнергетического синхротронного излучения. Эксперименты проведены в просвечивающем режиме на линии P07 «Материаловедение высоких энергий» накопителя PETRA III в немецком центре синхротронного излучения DESY (г. Гамбург, Германия). Параметры съемки представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Параметры съемки дифракционных картин в режимах *ex-situ* и *in-situ*

Энергия (кэВ)	Длина волны (Å)	Размер пучка в поперечном сечении (мм ²)	Детектор	Разрешение детектора (пиксель ²)	Расстояние от детектора до образца (мм)
<i>Ti-aNb</i> (где $a = 25; 27,5; 30; 32,5; 35$ % Nb) <i>ex-situ</i> и <i>in-situ</i>					
100	0,124	1 × 1	16-inch XRD1621 PerkinElmer	2048 × 2048	1836,936
<i>Ti-bNb</i> (где $b = 10; 13; 15$ % Nb) <i>ex-situ</i>					
87	0,142	1 × 1	16-inch XRD1621 PerkinElmer	2048 × 2048	1533,085
<i>Ti-cNb</i> (где $c = 17,5; 20; 22,5; 37,5; 45$ % Nb) <i>ex-situ</i>					
87	0,142	1 × 1	16-inch XRD1621 PerkinElmer	2048 × 2048	1795,0
<i>Ti-dNb</i> (где $d = 20$ % Nb) <i>in-situ</i>					
103,32	0,119	1 × 1	16-inch XRD1621 PerkinElmer	2048 × 2048	1992,385

Оба типа экспериментов (*ex-situ* и *in-situ*) были проведены на цилиндрических образцах диаметром 5 мм и высотой 5 мм. Образцы отрезали от литых прутков, шлифовали абразивными шкурками (SiC) и промывали в ацетоне для удаления поверхностных загрязнений. Инструментальный вклад в дифракционные картины определяли с использованием стандартного образца – порошка LaB₆ с известными параметрами решетки и микроструктуры. С целью минимизации эффектов, связанных с текстурой материалов, полученные 2D дифракционные картины азимутально интегрировали в диапазоне 0°...360°

Интегрирование осуществляли с помощью языка программирования *Python* с использованием пакета *PuFAI* [172; 173]. Для улучшения видимости слабых рефлексов, полученные в работе дифрактограммы приведены в полулогарифмических координатах.

2.2.1 Исследования титан-ниобиевых сплавов в режиме *in-situ*

Основная задача, решаемая с использованием синхротронного излучения в режиме *in-situ*, была связана с детальным анализом процесса распада орторомбической мартенситной фазы α'' при повышенных температурах. Кроме того, с использованием этого подхода были получены данные о структурно-фазовых изменениях, регистрация которых стандартным методом рентгеноструктурного анализа затруднительна.

Эксперимент заключался в нагреве, выдержке и последующем охлаждении сплавов в среде аргона. В ходе эксперимента дифракционные картины снимали 6 раз в минуту. Нагрев до температуры 900 °С осуществляли со скоростью 30 °С/мин. По достижении 900 °С образцы выдерживали при постоянной температуре в течение 10 минут, после чего охлаждали до комнатной температуры со скоростью 50 °С/мин. Схема *in-situ* эксперимента представлена на рисунке 2.5.

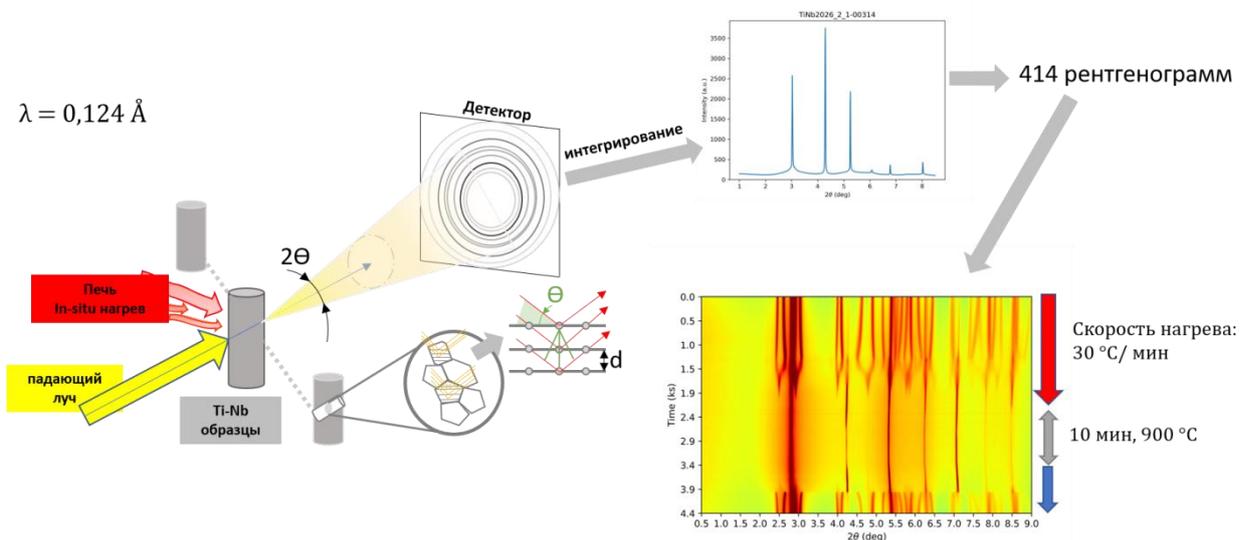


Рисунок 2.5 – Схема проведения дифракционных исследований в режиме *in-situ* с использованием синхротронного излучения

2.2.2 Расчет параметров кристаллической решетки

Возникновение и положение брэгговских отражений в результате дифракции на кристаллическом материале зависит от геометрии кристаллической решетки, в частности от размеров, углов и типа центрирования элементарной ячейки.

Для проведения точных расчетов параметров кристаллической решетки было выбрано несколько рефлексов, соответствующих каждой фазе. Выбор рефлексов проводился таким образом, чтобы квадраты отдельных индексов были примерно равны ($h^2 \approx k^2 \approx l^2$). Для расчетов параметров кристаллической решетки использовали минимум 3 рефлекса.

Рефлексы были извлечены из дифрактограммы, а фон моделировали серией линейных сегментов, которые были включены в уточнение. После вычитания фона профильный анализ проводили с использованием функции *Pearson-VII*. Параметры решетки были рассчитаны методом наименьших квадратов.

2.3 Световая и электронная микроскопия

2.3.1 Световая и растровая электронная микроскопия

Анализ микроструктуры сплавов проводили методами световой и растровой электронной микроскопии.

Полученные литьем образцы отрезали в поперечном сечении и запрессовывали в фенольную смолу. На следующем этапе образцы механически обрабатывали шлифовальными шкурками (*SiC*) с постепенным уменьшением размера абразивных частиц (до дисперсности *grade* 1000). Предварительное полирование осуществляли суспензией на базе абразива Al_2O_3 . Операцию финишного полирования выполняли с использованием коллоидного раствора SiO_2 (с размером частиц 0,05 мкм).

Микроструктуру образцов выявляли методом химического травления в растворе Кролла, состоящем из 5 об. % HF , 10 об. % HNO_3 и 85 об. % H_2O для образцов с содержанием ниобия менее 22,5 % и 7,5 об. % HF , 12,5 об. % HNO_3 и 80 об. % H_2O для образцов с большим содержанием ниобия.

Металлографические исследования проводили на оптическом микроскопе *Carl Zeiss AxioObersver Z1m* (с увеличением до $\times 1000$) и растровом электронном микроскопе

Carl Zeiss EVO 50. Элементный состав исследуемых материалов определяли методом энергодисперсионного микрорентгеноспектрального анализа с использованием приставки *Oxford Instruments X-Act*.

2.3.2 Просвечивающая электронная микроскопия

Исследования материалов с применением методов просвечивающей электронной микроскопии проводили на микроскопе *FEI Tecnai G20 TWIN*. На первом этапе из заготовки на электроискровом станке *Sodick AD 325 L* вырезали цилиндры диаметром 3 мм. Полученный таким образом цилиндр с использованием станка для малодеформационной резки *Struers Minitom* делили на диски толщиной 200...300 мкм. С целью предотвращения структурных изменений резку образцов осуществляли при постоянной подаче охлаждающей жидкости. С использованием шлифовальных шкурочек полученные заготовки сошлифовывали до толщины ~ 100 мкм. Дальнейшую подготовку выполняли по стандартной методике с применением установки для вышлифовывания лунок *Gattan Dimple Grinder 656* и установки для ионного утонения *Gattan PIPS 659*.

2.4 Механические свойства исследуемых материалов

2.4.1 Оценка микротвердости

Микротвердость материалов по Виккерсу измеряли на поперечных микрошлифах с использованием микротвердомера *WOLPERT Group 402 MVD*. Для получения статистически достоверных результатов на каждом образце было выполнено 30 измерений с нагрузкой на индентор 50 г и временем индентирования 10 с. На основании полученных результатов рассчитывали средние значения твердости, стандартные отклонения и доверительные интервалы.

2.4.2 Определение модуля Юнга

Для определения значений модуля упругости титан-ниобиевых сплавов использовали метод импульсного воздействия. Суть данного метода заключается в измерении па-

раметров импульса, переданного образцу путем механического удара. Амплитуду и частоту данного импульса определяли акустическим методом. Последующая математическая обработка полученного акустического сигнала заключается в его Фурье-преобразовании. Расчет модуля упругости проводится на основании полученного частотного спектра с использованием стандарта *ASTM E28*, учитывающего как параметры образца (масса, геометрия и др.), так и используемого оборудования [174]. В рамках данной работы использовали цилиндрические образцы длиной 20 мм и диаметром 5 мм. Измерения значений модуля упругости образцов проводили на установке *SONELASTIC* производства компании *ATCP Physical Engineering*. Схема установки представлена на рисунке 2.6.

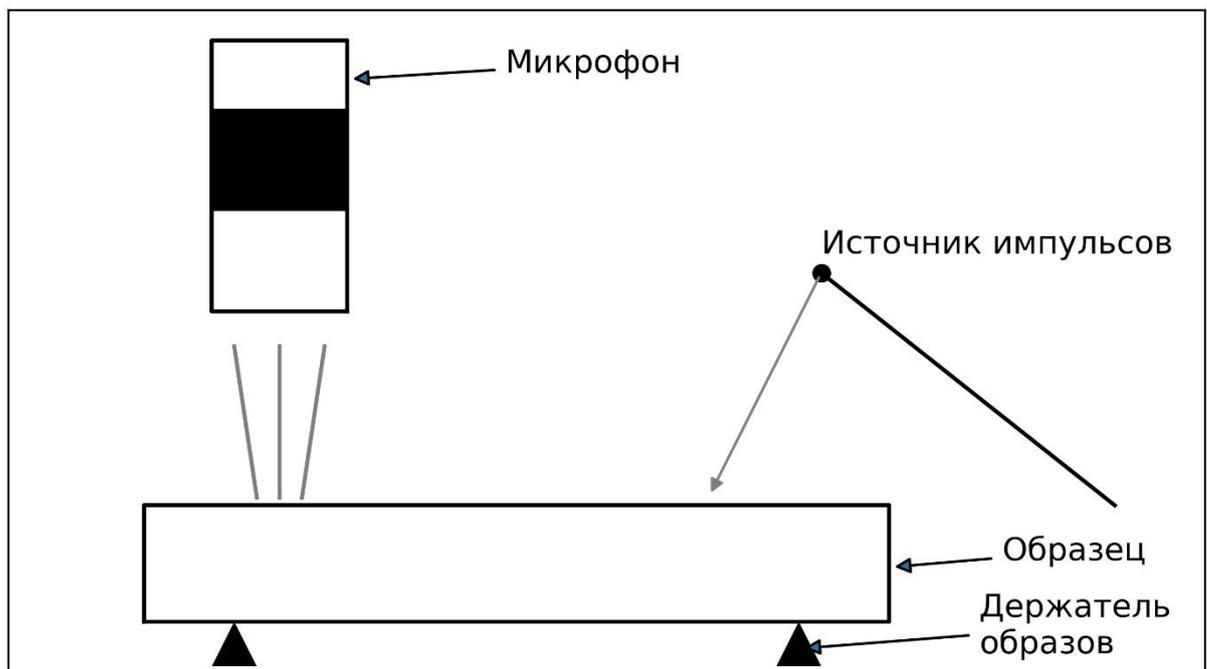


Рисунок 2.6 – Установка для определения упругих характеристик стержня с использованием метода импульсного возбуждения в режиме изгибных колебаний

3 СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТИТАН-НИОБИЕВЫХ ЗАГОТОВОК, ПОЛУЧЕННЫХ ПО ТЕХНОЛОГИИ ДУГОВОГО ПЕРЕПЛАВА В АТМОСФЕРЕ АРГОНА

3.1 Результаты исследований, проведенных методом световой микроскопии

Результаты структурных исследований, представленные в данном разделе, разделены на две части. В первой части анализируется морфология дендритных кристаллов, возникших в процессе кристаллизации цилиндрических отливок, во второй – микроструктура сплавов, сформированная в процессе твердофазных превращений.

О характерном строении цилиндрических образцов, полученных методом литья вакуумным всасыванием, можно судить по снимкам, приведенным на рисунке 3.1. Результаты структурных исследований позволили выявить ряд особенностей кристаллизации и образования дендритов на стадии охлаждения отливок. На полученных снимках выделены зоны, в которых кристаллизация протекала различным образом (рисунок 3.1, е). Для периферийных зон отливок характерно ускоренное охлаждение материала и формирование множества центров кристаллизации. В ряде сплавов эти зоны визуально не проявляются. На большей площади поперечных сечений наблюдаются дендритные построения, главные оси которых ориентированы преимущественно в направлении теплоотвода.

Все анализируемые в работе сплавы системы *Ti-Nb* разделены на три группы. Первая группа включает в себя материалы, содержащие до 25 % *Nb* (рисунок 3.1 а, б). Сплавы, соответствующие диапазону от 25 до 35 % *Nb*, отнесены ко второй группе (рисунок 3.1 в, г). В третью группу входят сплавы, содержание ниобия в которых превышает 35 % (рисунок 3.1 д). Структура сплавов, отнесенных к первой группе, практически полностью представлена столбчатыми построениями, растущими от поверхности отливок в направлении их осей. Для построений такого рода характерна различная травимость. Наблюдаемые металлографически кристаллы формируются при контакте расплава с медной водоохлаждаемой формой и растут в направлении температурного градиента.

Для большинства кубических кристаллов основным направлением роста на этапе первичной кристаллизации является направление $\langle 100 \rangle$. Учитывая, что в сплавах системы *Ti-Nb* в первую очередь кристаллизуется β -фаза, обладающая решеткой ОЦК типа, можно предположить, что направлением роста кристаллов, формирующих столбчатые построения (рисунок 3.1 а и б), является $\langle 100 \rangle$ [65].

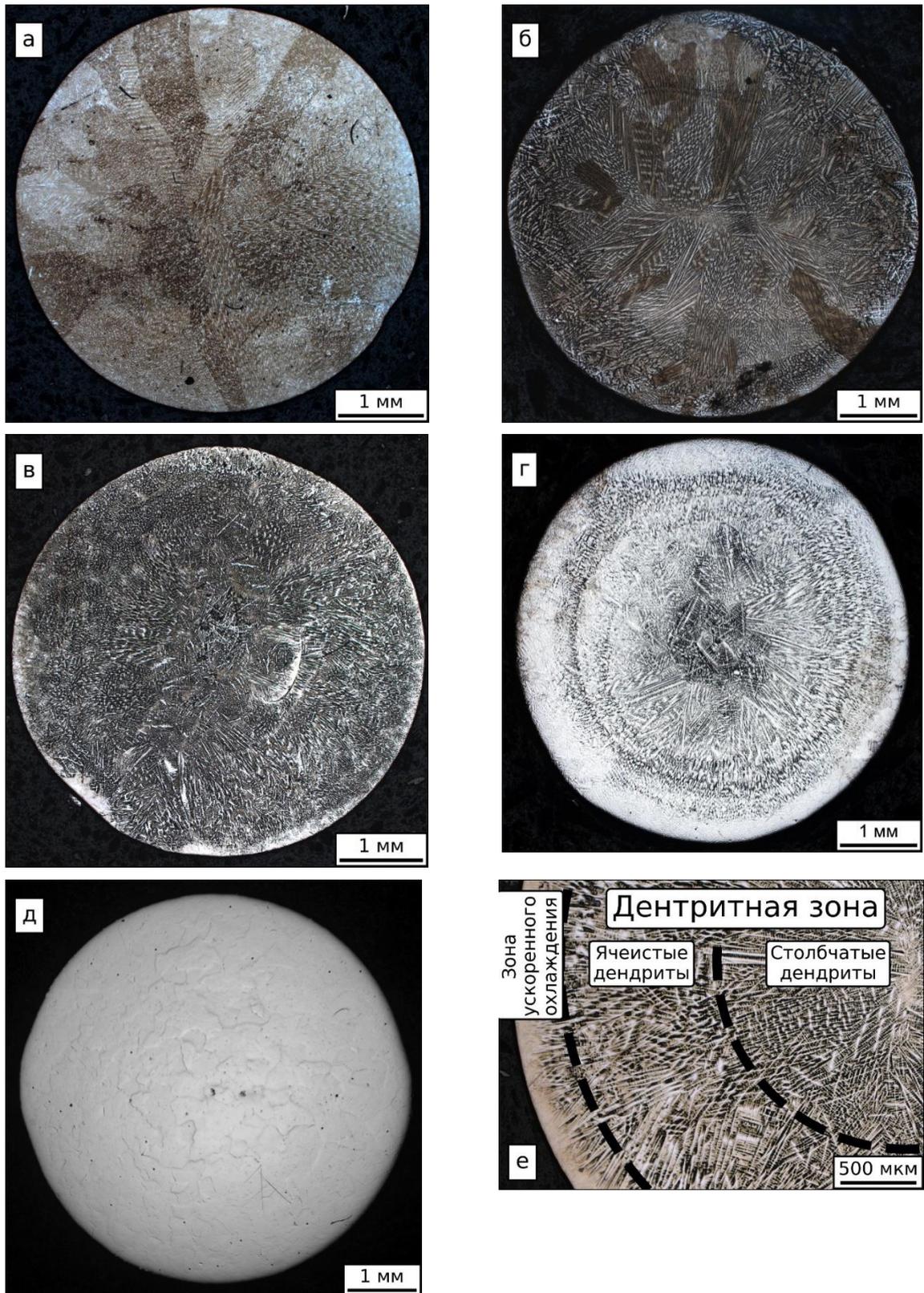


Рисунок 3.1 – Строение отливок из сплавов $Ti-10Nb$ (а), $Ti-25Nb$ (б), $Ti-27,5Nb$ (в), $Ti-35Nb$ (г) и $Ti-37,5Nb$ (д) в поперечном сечении и выделение характерных зон в отливке на примере сплава $Ti-30Nb$ (е). Снимки получены методом световой микроскопии

Кристаллы, ориентированные параллельно теплоотводу, т. е. в направлении стенок медной формы, имели максимальную скорость роста. Предполагается, что они могли расти быстрее соседних зерен с менее благоприятной ориентацией. Методами структурных исследований наблюдали также дендриты с осями второго и третьего порядков. Отмеченный характер роста кристаллов объясняет причины доминирования ориентированной в пространстве структуры.

Структура образцов из сплавов, соответствующих второй группе (от 25 до 35 % *Nb*), заметно отличается от структуры образцов первой группы. На поперечных сечениях образцов наблюдаются светлые каемки – периферийные полосы, характеризующиеся пониженной травимостью материала.

В процессе заливки расплава в охлаждаемую форму могут проявляться различные факторы, определяющие тонкое строение титан-ниобиевых слитков. Одним из наиболее важных является степень легирования титана ниобием, от которой зависит температура плавления и кристаллизации сплавов, фазы, образующиеся при охлаждении, а также соотношение их объемных долей. Некоторые особенности поведения анализируемых материалов на этапе охлаждения отражены ниже. При заливке расплава в медную форму жидкость, контактирующая со стенкой формы, кристаллизуется в первую очередь. Поскольку ее температура быстро снижается ниже точки ликвидуса, образуется большое количество зародышей твердой фазы, растущих от стенки формы в жидкий расплав. По мере того, как градиент температуры между застывшим материалом и жидкостью уменьшается, часть кристаллов под действием турбулентности, возникающей в расплаве, может отделиться от стенки.

Если температура расплава достаточно высока, то жидкость, находящаяся на некотором расстоянии от стенки формы, может в течение определенного времени оставаться нагретой выше температуры ликвидуса. Тепловое излучение приводит к тому, что большинство отделившихся кристаллов снова переплавляется и переходит в расплав. При дальнейшем охлаждении и снижении температуры тепловое излучение от расплава, находящегося на некотором расстоянии от стенок формы, оказывается недостаточным для плавления кристаллов, что приводит к формированию периферийной зоны охлаждения [158; 175].

Строение образцов дает основание полагать, что с повышением содержания ниобия анализируемая зона расширяется. Это можно объяснить влиянием ряда факторов. Один из них обусловлен повышением температуры расплава при увеличении содержания ниобия. Второй фактор заключается в том, что область, соответствующая составу « β -фаза –

жидкость», на диаграмме состояния *Ti-Nb* имеет линзовидную форму. Таким образом, с увеличением содержания ниобия не только повышаются значения ликвидуса и солидуса, но также возрастает разница температур между ними. Следовательно, при кристаллизации сплавов, в большей степени обогащенных ниобием, продолжительность временного интервала, в котором происходит отрыв зародышей твердой фазы от стенок формы, возрастает.

На рисунке 3.1 д показано строение сплава третьей группы, содержащего 37,5 % ниобия. Даже после травления раствором Кролла, являющегося сильным химическим травителем, различий в микроструктуре по сечению образцов этого типа выявлено не было. Методом оптической металлографии структурные построения в форме дендритов не обнаружены. Далее будет показано, что микроструктура данного сплава является однофазной и полностью состоит из зерен β -фазы, характеризующейся относительно равномерным распределением титана и ниобия. Формирование структуры такого типа привело к повышению коррозионной стойкости материала вследствие отсутствия гальванического взаимодействия между различными фазами, присутствующими в сплавах других составов. Экспериментальные данные о высокой коррозионной стойкости β -титана приведены во многих литературных источниках [23; 176–182].

На рисунке 3.1 е представлена схема строения поперечного сечения образца из сплава *Ti-30Nb*, на которой выделены три характерные для него зоны. Периферийная зона (светлая каемка) отличается пониженной травимостью материала. Зоны с дендритным строением располагаются ближе к оси цилиндра. Для средней из отмеченных зон характерна повышенная доля дендритов ячеистого типа.

Процессы формирования дендритов ячеистой и столбчатой формы зависимы друг от друга. Они тесно связаны с рядом факторов, основными из которых являются скорость охлаждения материала, градиент температур и скорость роста кристаллов. Все эти факторы определяют детали тонкого строения кристаллов по мере продвижения их от стенок формы к центру слитка. Элементный состав является еще одним важным фактором, который необходимо учитывать при анализе процессов формирования микроструктуры титан-ниобиевых слитков. Увеличение содержания ниобия от 10 до 45 % приводит к повышению температуры плавления от 1691 °С до 1834 °С. Температура кристаллизации при этом возрастает более чем на 100 °С. Как уже упоминалось, линзовидная форма двухфазной области (β + жидкость) является причиной нелинейного изменения значений ликви-

дуса и солидуса. Разница между температурами ликвидуса и солидуса с увеличением содержания ниобия возрастает до максимума, соответствующего 78 % *Nb*, а затем начинает снижаться.

Когда в процессе охлаждения расплав достигает температуры ликвидуса, проявляется эффект задержки начала процесса кристаллизации, поскольку необходимым условием его инициирования является переохлаждение материала. На границе раздела твердой и жидкой фаз при этом формируются выступы, которые могут расти только в условиях концентрационного переохлаждения. Выступы растут в переохлажденном расплаве и развиваются в дендриты, если степень концентрационного переохлаждения продолжает повышаться. Образование ячеистых дендритов возможно лишь в определенном диапазоне значений температурного градиента. При слишком низком его значении на дендритах образуются оси второго порядка и ячеистые дендриты трансформируются в столбчатые построения. Дальнейшее снижение температурных градиентов может сопровождаться формированием дендритов с осями третьего порядка.

В структуре образцов, содержащих 27...35 % ниобия, зона ячеистых дендритов четко различима. Эта зона занимает почти половину образца состава *Ti-27,5Nb*, простираясь от относительно небольшой зоны ускоренного охлаждения до зоны столбчатых дендритов, расположенной ближе к центру слитка. Точно измерить площадь зоны, занятой дендритами с ячеистым строением, затруднительно, поскольку ее форма зачастую отличается от окружности. В некоторых случаях столбчатые дендриты формируются ближе к стенке литейной формы. Такой характер преобразований может быть связан с локальным увеличением концентрационного переохлаждения сплава в связи с присутствием в нем примесей.

На рисунке 3.2 показана дендритная структура образца из сплава с 25 % ниобия при более высоких увеличениях. Результаты микрорентгеноспектрального анализа свидетельствуют о том, что среднее содержание ниобия в дендритных ветвях (29,4 % *Nb*) значительно выше, чем в окружающих их объемах (19,7 % *Nb*).

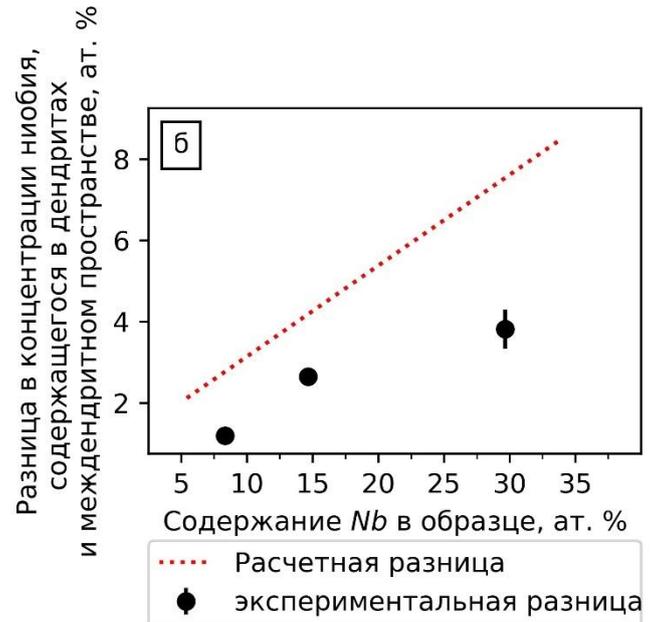
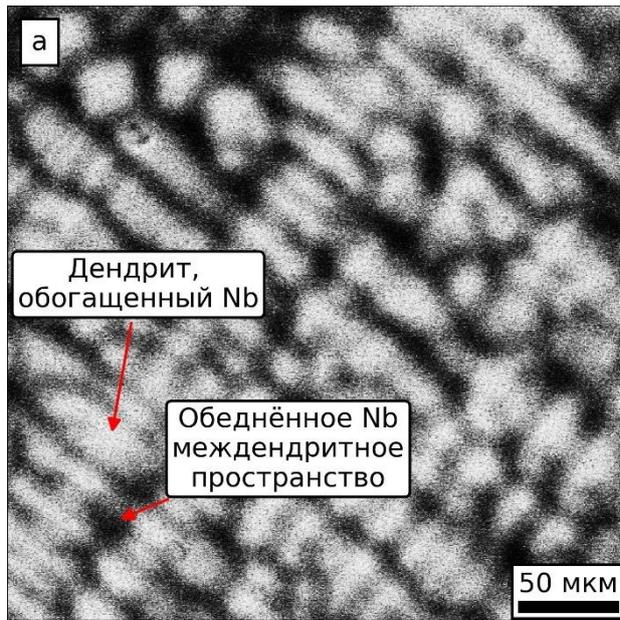


Рисунок 3.2 – (а) карта распределения ниобия в образце $Ti-25Nb$, построенная методом микрорентгеноспектрального анализа, (б) расчетные и экспериментальные значения различий в концентрации ниобия, содержащегося в дендритах и междендритном пространстве

Зафиксированные экспериментально различия в составе смежных зон можно объяснить с использованием коэффициента эффективного распределения элементов (k_e), величина которого определяется в соответствии с соотношением:

$$k_e = \frac{c_S}{c_L}, \quad (3.1)$$

где c_S – содержание элемента, находящегося в твердой фазе при температуре ликвидуса, c_L – содержание элемента, находящегося в жидкой фазе при температуре ликвидуса.

Значения c_S и c_L были определены по фазовой диаграмме, предложенной *J.L. Murray* [74; 183], с учетом того, что в системе присутствует один тип жидкой фазы и единственная кристаллическая фаза с ОЦК-решеткой. В таблице 3.1 представлены расчетные значения коэффициентов эффективного распределения для ниобия и титана в различных сплавах.

Таблица 3.1 – Эффективные коэффициенты распределения для ряда сплавов системы $Ti-Nb$

Содержание Nb, мас. %	Содержание Nb, ат. %	$k_e Nb$	$k_e Ti$
45	29,66	1,25	0,75
35	21,72	1,27	0,73
25	14,66	1,28	0,72
15	8,34	1,33	0,67

Элементы с коэффициентом k_e , меньшим единицы, (например, титан) вытесняются из твердого раствора с ОЦК-решеткой в остаточную жидкость. При этом кристаллизующийся твердый раствор с ОЦК-решеткой обогащается элементами, значения k_e которых выше единицы (ниобий). Такой характер перераспределения приводит к формированию дендритов, обогащенных ниобием.

Различия между содержанием ниобия внутри дендритов и в междендритном пространстве отражены на рисунке 3.2 б. Теоретические значения, соответствующие содержанию элементов, были взяты из предложенной *J.L. Murray* фазовой диаграммы *Ti-Nb* [74; 183]. Как расчетные, так и экспериментальные различия, характеризующие содержание элементов в дендритах и окружающей их матрице, с увеличением содержания ниобия возрастают. Линзовидная форма двухфазной области свидетельствует о том, что при увеличении содержания ниобия до определенного максимального значения, разница между значениями C_S и C_L возрастает. В результате коэффициент k_e , характеризующий распределение ниобия, уменьшается, в то время как k_e , соответствующий титану, увеличивается. Чем меньше разница между эффективными коэффициентами распределения, тем выше различия между содержанием ниобия в дендритах и междендритном пространстве.

Аппроксимация прямой линией значений, характеризующих различия между содержанием ниобия в дендритах и междендритном пространстве (ΔC_{Nb}), дает уравнение следующего вида:

$$\Delta C_{Nb} = 0,224 \cdot C_{Nb}^{\text{номинальн.}} + 0,901, \quad (3.2)$$

где $C_{Nb}^{\text{номинальн.}}$ – номинальное содержание ниобия в сплаве (ат. %).

Далее рассматриваются особенности формирования микроструктуры при температуре ниже $\beta \rightarrow \alpha$ превращения. Скорость охлаждения образцов, составляющая $\sim 10^2$ °C/с [184; 185], обеспечивала подавление процесса формирования стабильной ($\alpha + \beta$) структуры. В этих условиях возникал ряд метастабильных фаз, образование которых характерно для титановых сплавов, содержащих β -изоморфные элементы [62; 74; 89]. Микроструктура большинства полученных титан-ниобиевых сплавов, подвергшихся закалке из β -области, состоит из кристаллов «игольчатого» типа. Форма возникших при охлаждении структурных составляющих не позволяет однозначно интерпретировать их с точки зрения

фазового состава. По этой причине микроструктурные исследования, выполненные методами световой и растровой электронной микроскопии, были дополнены анализом картин электронной дифракции, представленных в разделе 3.2.

На рисунках 3.3 а и б приведены два варианта структуры мартенситного типа. Сплав $Ti-13Nb$ представлен колониями, состоящими из линзовидных мартенситных кристаллов (рисунок 3.3 а).

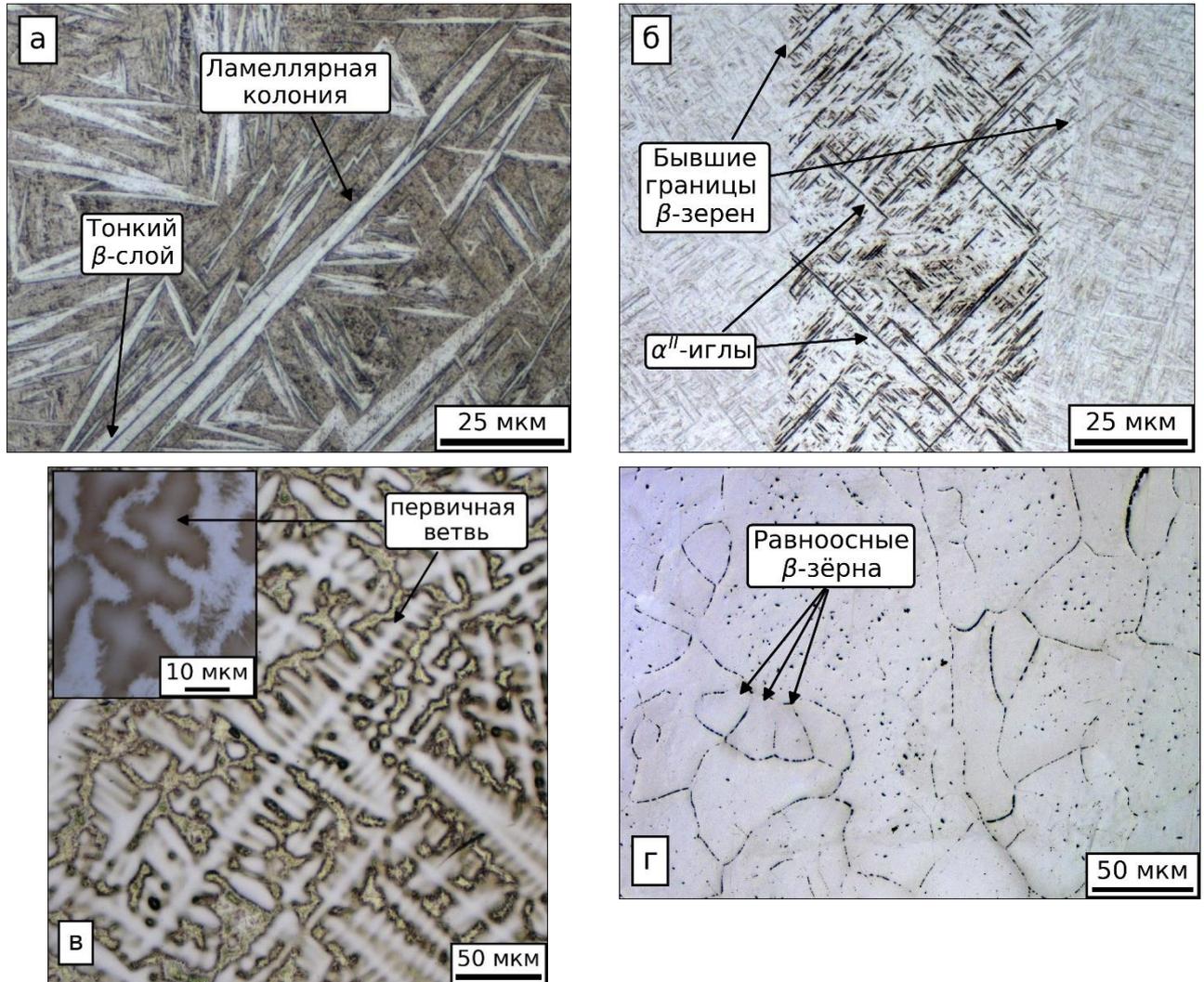


Рисунок 3.3 – Микроструктура сплавов $Ti-13Nb$ (а), $Ti-17,5Nb$ (б), $Ti-27,5Nb$ (в) и $Ti-37,5 Nb$ (г). Снимки получены методом световой микроскопии

С учетом того, что содержание ниобия в такого рода построениях было относительно низким, а размеры кристаллов были достаточно велики, можно предположить, что в анализируемом образце преимущественно присутствует α' -фаза. Структурная составляющая этого типа представляет собой пересыщенную α -фазу, возникшую в процессе бездиффузионного превращения β -фазы при достижении температуры начала мартенситного превращения в процессе относительно быстрого охлаждения сплава с низким содержанием β -стабилизаторов. Внутри колоний кристаллы α' -фазы отделены друг от друга

тонкими прослойками, которые по представлениям *R. Davis* с соавторами возникают при фазовом превращении в результате действия диффузионной компоненты фазового превращения. Образование прослоек связывают с сегрегацией легирующего элемента в β -фазе перед фронтом роста α' -пластин [77].

На рисунке 3.3 б показана микроструктура образца из сплава *Ti-17,5Nb*. Методом световой микроскопии выявлены границы бывших β -зерен, с расположенными внутри дисперсными кристаллами игольчатой формы. Размер кристаллов такого типа намного меньше по сравнению с линзовидными построениями, представленными на рисунке 3.3 а. Принимая во внимание указанные выше особенности строения, и учитывая, что анализируемый сплав содержит повышенное количество ниобия, можно полагать, что основная фаза в данном случае представлена α'' мартенситными кристаллами. Из представленных результатов исследования следует, что с увеличением содержания ниобия в сплавах кристаллы α'' -фазы измельчаются, что хорошо согласуется с литературными данными [77; 90]. Химическая травимость сплавов с повышенным содержанием ниобия достаточно мала, тонкое их строение выявляется крайне слабо. Так, например, в образце из сплава *Ti-27,5Nb* мартенситные кристаллы были выявлены лишь по границам дендритных построений (рисунок 3.3 в).

В том случае, когда содержание ниобия в сплаве становится достаточным для снижения температуры начала формирования α'' мартенсита ниже комнатной, в его структуре металлографическими методами фиксируется лишь β -фаза. Типичное строение такого сплава, представленное крупными и более мелкими равноосными β -объемами, показано на рисунке 3.3 г. Внутри равноосных β -зерен каких-либо дефектов в виде пор или пустот выявлено не было, в то время как крупные зерна β -фазы могут содержать дефекты такого типа. Зафиксированные экспериментально особенности дают основания полагать, что крупные построения в действительности состоят из мелких равноосных β -кристаллитов, границы которых при химическом травлении не были выявлены из-за высокой коррозионной стойкости, обусловленной повышенным содержанием ниобия в сплаве.

3.2 Результаты исследований, выполненных методом растровой электронной микроскопии

На рисунках 3.4 а и б приведены снимки микроструктуры мартенситного типа в образцах из сплавов с 10 и 17,5 % ниобия, полученные методом растровой электронной

микроскопии. Среднее значение толщины кристаллов составляет 1-2 мкм, толщина наиболее крупных из них достигает 4-5 мкм. Отмеченные различия в размерах кристаллов связаны и с тем, что плоскость шлифа пересекает пачки линзовидных кристаллов под различными углами. На рисунке 3.4 б представлена микроструктура образца из сплава $Ti-17,5Nb$. Наличие кристаллов, значительно меньших по длине и толщине (0,3...0,8 мкм) по сравнению с α' -фазой свидетельствует о преобладании в структуре данного материала α'' -фазы.

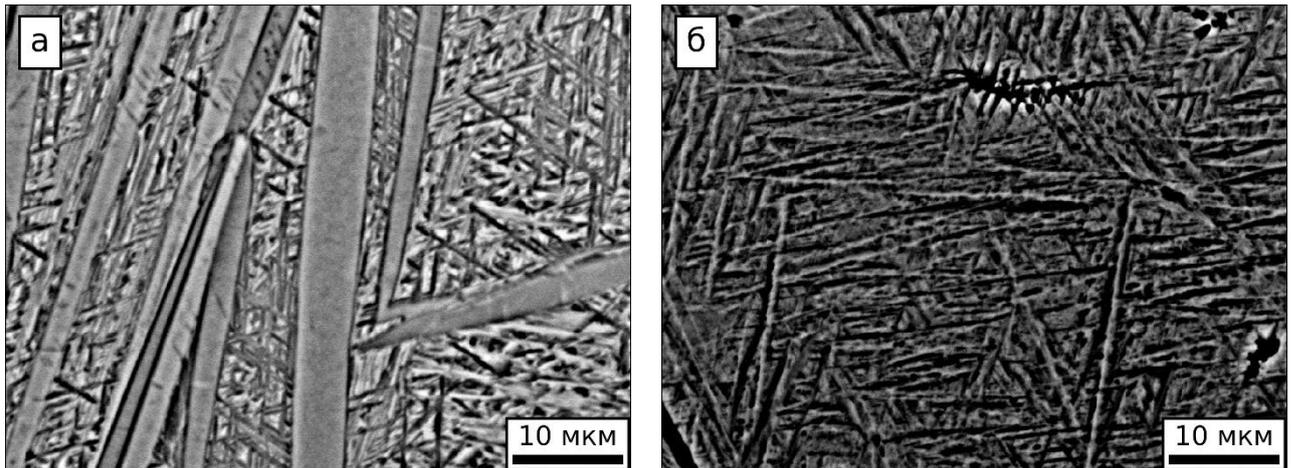


Рисунок 3.4 – Изображения микроструктуры сплавов $Ti-10Nb$ (а) и $Ti-17,5Nb$ (б), зафиксированные методом растровой электронной микроскопии

3.3 Тонкое строение сплавов системы $Ti-Nb$, полученных методом литья

Высокая коррозионная стойкость, а, следовательно, слабая химическая травимость сплавов с повышенным содержанием ниобия, является фактором, препятствующим надежному выявлению отдельных элементов их структуры. Эффективным решением этой проблемы является использование метода просвечивающей электронной микроскопии. Структура образца из сплава $Ti-27,5Nb$ в виде крупных зерен β -фазы показана на рисунке 3.5 а.

Расшифровка картины электронной дифракции, полученной при анализе указанного сплава (рисунок 3.5 б), свидетельствует о том, что помимо β -фазы анализируемый участок содержит различно ориентированные микрообъемы ω -фазы. Отсутствие диффузного рассеяния и наличие четких рефлексов от ω -фазы указывает на то, что «схлопывание» плоскостей β -фазы в процессе формирования ω -фазы было полностью завершено [153].

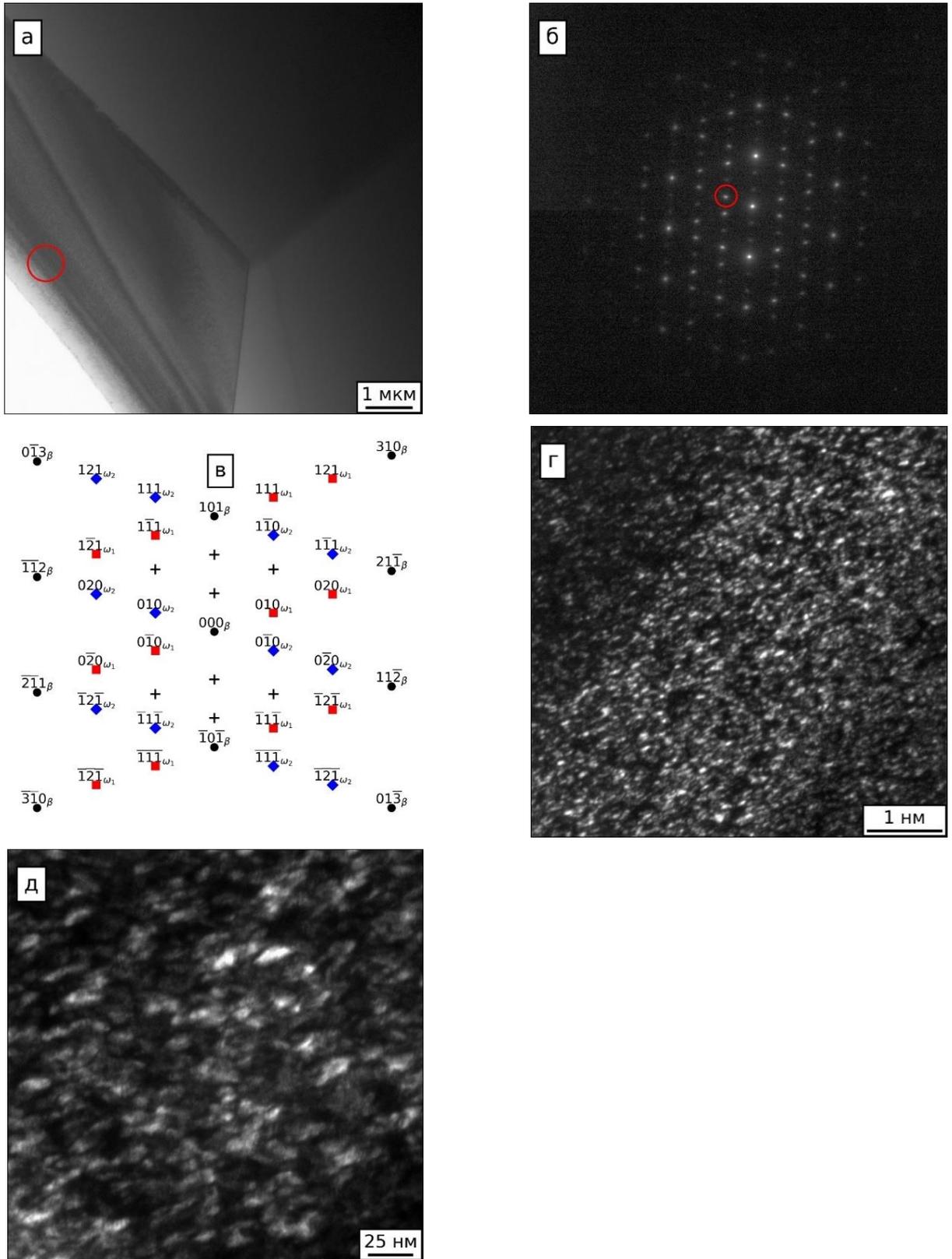


Рисунок 3.5 – Результаты исследований, проведенных методом просвечивающей электронной микроскопии: (а) светлопольное изображение микроструктуры сплава *Ti-27,5Nb*; (б) электронная дифракция, соответствующая области, выделенной окружностью на рисунке (а); (в) схема расположения рефлексов ω- и β-фаз; (г) и (д) – темнопольные изображения, полученные в рефлексе ω-фазы

Рефлексы, отмеченные крестиками на схеме, (рисунок 3.5 в) являются результатом двойной дифракции, широко обсуждаемой в литературе [153; 186; 187]. По сравнению с рефлексами, соответствующими β - и ω -фазам, они имеют меньшую интенсивность, а их возникновение обусловлено наложением решеток выделившейся ω -фазы и матричной β -фазы.

В зависимости от размерного фактора и ориентации по отношению к матричной β -фазе морфология частиц выделяющейся ω -фазы может быть кубической или эллипсоидной. *V. S. Nickman* [143] показал, что если несоответствие между решетками ω - и β -фаз не превышает 1 %, выделения ω -фазы будут иметь эллипсоидную форму, при степени несоответствия более 1 % – кубическую. При этом малые степени несоответствия характерны для сплавов, содержащих сильные изоморфные β -стабилизаторы, такие, как молибден и ниобий.

Добавление в сплав более слабых изоморфных стабилизаторов β -фазы (например, ванадия) или β -эвтектоидных стабилизаторов приводит к повышению степени несоответствия решеток кристаллических фаз [143]. Учитывая, что частицы ω -фазы, зафиксированные в анализируемом материале, имеют эллипсоидную форму, можно полагать, что степень несоответствия между решетками ω - и β -фаз была невелика (рисунок 3.5, г-д).

3.4 Выводы

В данном разделе были представлены результаты исследования влияния содержания ниобия на микроструктуру отливок из сплавов системы *Ti-Nb*. Исследования микроструктуры образцов состава *Ti-xNb* (где *x* варьируется в пределах от 10 до 45 % *Nb*) методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии, свидетельствуют о явно выраженной зависимости строения сплавов от содержания в них β -изоморфного стабилизатора. На основании проведенных исследований были сделаны следующие выводы:

1. Все образцы *Ti-Nb* сплавов с содержанием до 35 % ниобия, полученные методом литья, имеют дендритное строение. Структура сплавов, содержащих менее 25 % *Nb*, состоит из сонаправленных столбчатых дендритов, формирующих ориентированные в направлении осей отливок крупные структурные составляющие в форме колоний различной травимости. Выявленная методом химического травления структура такого типа является однородной, без выделяющихся по каким-либо признакам зон. Для слитков с

содержанием более 25 % ниобия характерно образование слаботравящихся зон в виде светлых периферийных колец. При увеличении концентрации ниобия до 35 % ширина слаботравящихся колец возрастает. Размер мартенситных кристаллов с увеличением степени легирования титана снижается. В сплавах с содержанием ниобия более 35 % формируется химически стойкая структура из крупных равноосных зерен β -фазы.

2. С увеличением содержания ниобия в сплавах системы $Ti-Nb$ разница (ΔC_{Nb}) между обогащенными ниобием дендритами и обедненным междендритным пространством возрастает. Количественно эта связь описывается зависимостью вида: $\Delta C_{Nb} = 0,224 \cdot C_{Nb}^{\text{номинальн.}} + 0,901$.

3. Методом просвечивающей электронной микроскопии в сплаве $Ti-27,5Nb$ зафиксировано несколько кристаллографически эквивалентных вариантов ω -фазы. Эллипсоидная форма частиц ω -фазы является результатом низкой степени несоответствия решеток β - и ω -фаз. Отсутствие диффузного рассеяния и появление на электронограммах четких рефлексов от ω -фазы свидетельствует о полном «схлопывании» плоскостей $\{222\}_{\beta}$ в процессе $\beta \rightarrow \omega$ превращения.

4 ИССЛЕДОВАНИЕ ЛИТЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ *Ti-Nb* МЕТОДОМ ДИФРАКЦИИ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Быстроохлажденные сплавы системы *Ti-Nb* характеризуются сложным фазовым составом. Основными факторами, определяющими строение материалов этого типа, являются содержание ниобия и скорость их охлаждения. Как показано на рисунке 3.1 все полученные литьем образцы имеют дендритное строение. По содержанию ниобия дендриты и окружающая их матрица существенно различаются. При охлаждении из жидкого состояния в сплавах системы *Ti-Nb* в первую очередь возникает β -фаза. Впоследствии она может претерпевать разнообразные фазовые превращения, результат которых зависит от локального химического состава материала. Так при низком содержании ниобия развивается $\beta \rightarrow \alpha'$ мартенситное превращение. В объемах с более высоким локальным содержанием ниобия происходит $\beta \rightarrow \alpha''$ превращение, в результате чего возможно образование смесей α'' -, β - и ω -фаз.

В сплавах с высоким содержанием ниобия фазовые переходы могут отсутствовать (β -фаза полностью сохраняется). Возможно также формирование смеси β - и ω -фаз. В дендритной структуре отливок присутствуют все мартенситные фазы, а также остаточная β -фаза (в том числе в сочетании с ω -фазой). При этом относительно низкая концентрация легирующего элемента, характерная для междендритных зон, может явиться причиной образования иных фаз.

Для выявления особенностей структурообразования в полученных литьем образцах с использованием метода дифракции синхротронного излучения была проведена подробная идентификация фаз. Целью данной главы являлось установление взаимосвязи между содержанием β -стабилизирующего ниобия и образованием метастабильных мартенситных фаз α' , α'' и ω в титан-ниобиевых сплавах.

Дифракционные картины отливок из сплавов системы *Ti-Nb* представлены на рисунке 4.1. Полученные экспериментально данные свидетельствуют о том, что фазовый состав изученных материалов существенно зависит от их химического состава. В сплавах, содержащих менее 17,5 % ниобия, основной является α' -фаза.

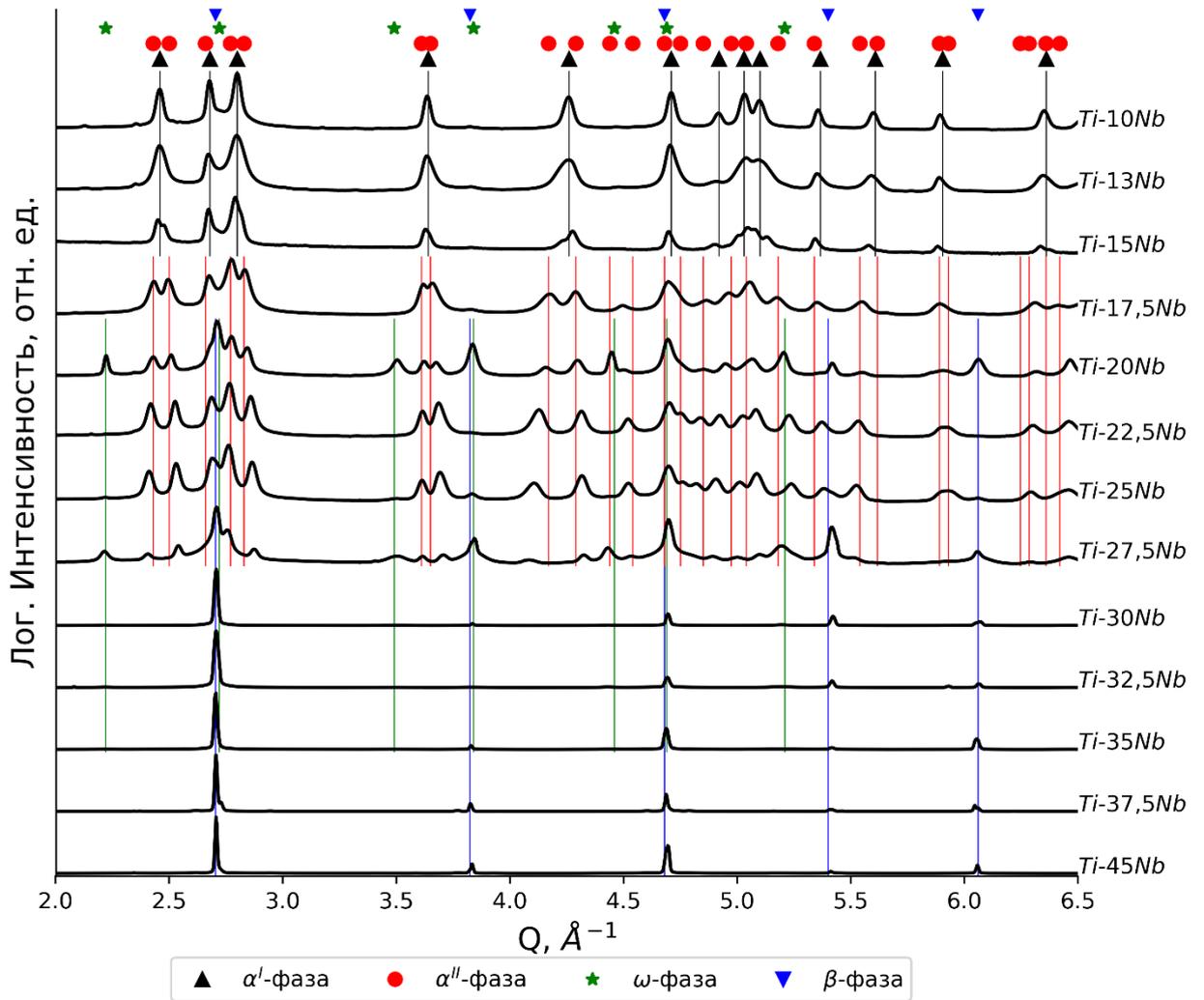


Рисунок 4.1 – Дифрактограммы отливок из сплавов системы $Ti-Nb$ с различным содержанием ниобия

При содержании в сплаве 17,5 % Nb в его составе преобладает α'' -фаза. Стоит отметить, что граница композиции между α' - и α'' -фазами, найденная авторами других работ, находится в диапазоне от 13,8 до 17,7 % Nb [92; 95; 96]. Благодаря высокой яркости синхротронного излучения во всех исследуемых в данной работе сплавах удалось зафиксировать небольшое количество β -фазы титана. Полученные экспериментальные данные, соответствующие сплаву $Ti-17,5Nb$, также не позволяют однозначно утверждать об его однофазном составе. Объясняется это тем, что дифракционные максимумы β - и ω -фаз расположены близко к рефлексам мартенситной α'' -фазы, интенсивность которой для данного состава относительно высока. По нашим данным в сплаве $Ti-17,5Nb$ содержание β - и ω -фаз не превышает 2-5 %. Данное предположение подтверждается также результатами работы А.Г. Илларионова с соавторами [188], в которой было показано, что в сплаве с 17 % ниобия доля мартенситной α'' -фазы составляет ~ 90 %, однако при увеличении

концентрации ниобия доля этой фазы снижается до 5 %. При этом объемная доля ω -фазы возрастает от 0 % при содержании 17 % Nb до 90 % для сплава типа $Ti-23Nb$.

Структура полученных в работе сплавов с 20...30 % ниобия представляла собой смесь α'' -, β - и ω -фаз. При содержании ниобия выше 32,5 % происходило подавление образования α'' -фазы, таким образом сплав состоял из β -фазы с небольшим количеством ω -фазы.

Последовательный переход сплава от α'' -фазы к смеси ($\beta+\omega$)-фаз через состояние ($\alpha'' + \beta + \omega$) можно объяснить, если рассмотреть изменение начальной и конечной температур $\beta \rightarrow \alpha''$ мартенситного превращения. Начальная температура мартенситного превращения обозначается как $M_S^{\beta \rightarrow \alpha''}$, а конечная – $M_F^{\beta \rightarrow \alpha''}$. Схематичное представление зависимости фазового состава сплава от содержания в нем β -стабилизатора показано на рисунке 4.2 Известно, что $\beta \rightarrow \omega$ превращение частично подавляет образование α'' -фазы [82; 189]. С увеличением содержания ниобия температура $M_S^{\beta \rightarrow \alpha''}$ уменьшается. Одновременно снижается и начальная температура $\beta \rightarrow \omega$ фазового перехода, которая обозначается символом Ω_s . Пересечение прямых $M_S^{\beta \rightarrow \alpha''}$, $M_F^{\beta \rightarrow \alpha''}$ и Ω_s позволяет определить первую (C'_{Cr}) и вторую (C''_{Cr}) критические концентрации легирующего элемента.

Согласно результатам дифракции синхротронного излучения (рисунок 4.1) в рамках данного исследования точка C'_{Cr} составляла 20 %, в то время как точка C''_{Cr} соответствовала концентрации 30 % Nb .

При охлаждении сплавов с содержанием ниобия выше C''_{Cr} в первую очередь развивается $\beta \rightarrow \omega$ превращение. Результатом такого преобразования является формирование двухфазной ($\beta + \omega$) структуры, характеризующейся снижением температур начала и конца мартенситного превращения $M_S^{\beta+\omega \rightarrow \alpha''}$ и $M_F^{\beta+\omega \rightarrow \alpha''}$. Для сплавов с содержанием ниобия меньше C'_{Cr} характерна однофазная α'' -структура, поскольку значения температуры $M_S^{\beta \rightarrow \alpha''}$ и $M_F^{\beta \rightarrow \alpha''}$ выше Ω_s . При содержании легирующего элемента больше C'_{Cr} , но меньше C''_{Cr} сперва происходит образование ω -фазы, после чего начинается мартенситное превращение $\beta \rightarrow \alpha''$, которое, как правило завершается не полностью, и структура представляет смесь фаз ($\alpha'' + \beta + \omega$).

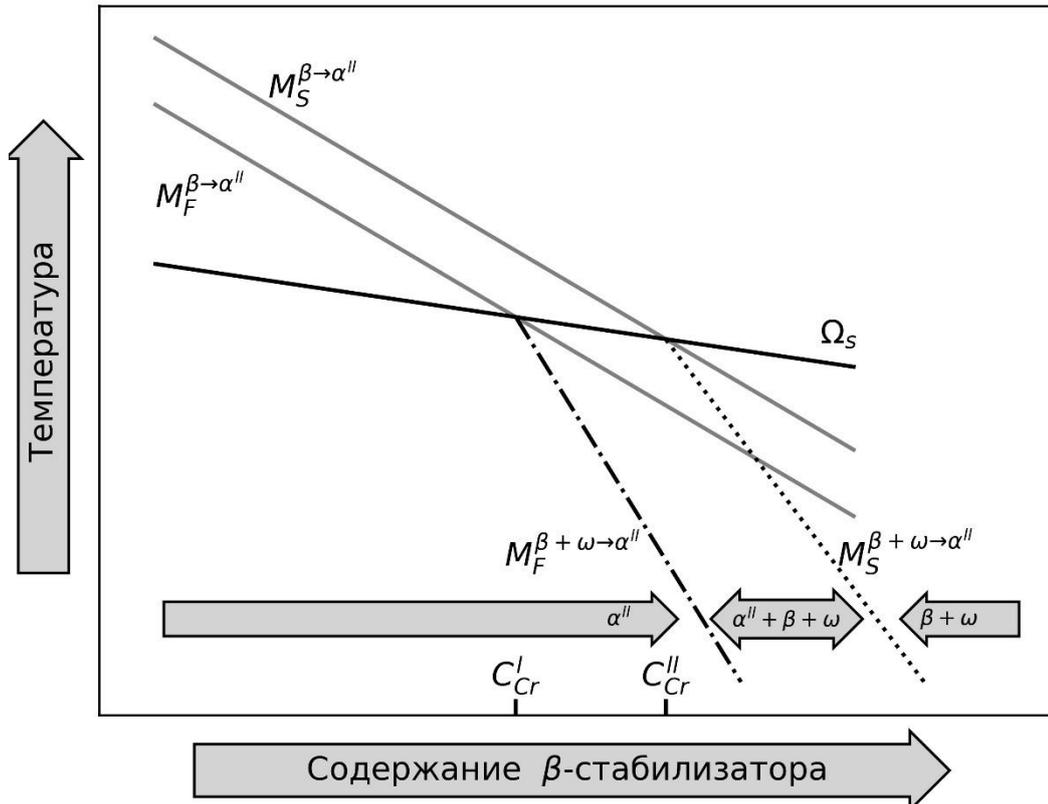


Рисунок 4.2 – Схематическое представление диапазонов образования различных фаз в системе *Ti-Nb* в зависимости от содержания легирующего элемента. C'_{Cr} – концентрация, соответствующая пересечению линий $M_F^{\beta \rightarrow \alpha''}$ и Ω_S . C''_{Cr} – концентрация, соответствующая пересечению линий $M_S^{\beta \rightarrow \alpha''}$ и Ω_S [190]

Из рисунка 4.1 следует, что в структуре сплавов с содержанием 37,5 и 45 % ниобия доминирует β -фаза. Следует, однако отметить, что для дифрактограмм данных сплавов характерно присутствие рефлексов низкой интенсивности, расположенных левее максимумов β -фазы. Зафиксированная экспериментально особенность указывает на присутствие в структуре сплава малого количества фазы β_{minor} , особенности появления которой будут рассмотрены ниже.

На рисунке 4.3 а-г приведены отдельные участки дифрактограммы сплава *Ti-45Nb*. Видно, что слева от каждого дифракционного максимума β -фазы наблюдается максимум меньшей интенсивности. Данная особенность указывает на факт образования дополнительной фазы с ОЦК-решеткой. Очевидно, что эта фаза имеет больший параметр решетки по сравнению с β -фазой. Из-за меньшей интенсивности по сравнению с дифракционными максимумами основной β -фазы в литературе эта фаза называется β_{minor} .

Детальный анализ показывает, что наблюдаемые на дифрактограммах слабые отражения не относятся ни к одной из описанных в данном разделе фаз. Другими словами,

существование анализируемых дифракционных максимумов не может быть объяснено присутствием α' -, α' - или ω -фаз даже с учетом того, что из-за дендритной ликвации одна и та же фаза может иметь разные параметры решетки. Модуль упругости анализируемых сплавов (см. раздел б) близок по значениям к модулю других β -сплавов, что косвенно подтверждает отсутствие ω -фазы. Присутствие слабых рефлексов не может быть объяснено также наличием в сплавах интерметаллидов и образованием упорядоченной ОЦК-фазы.

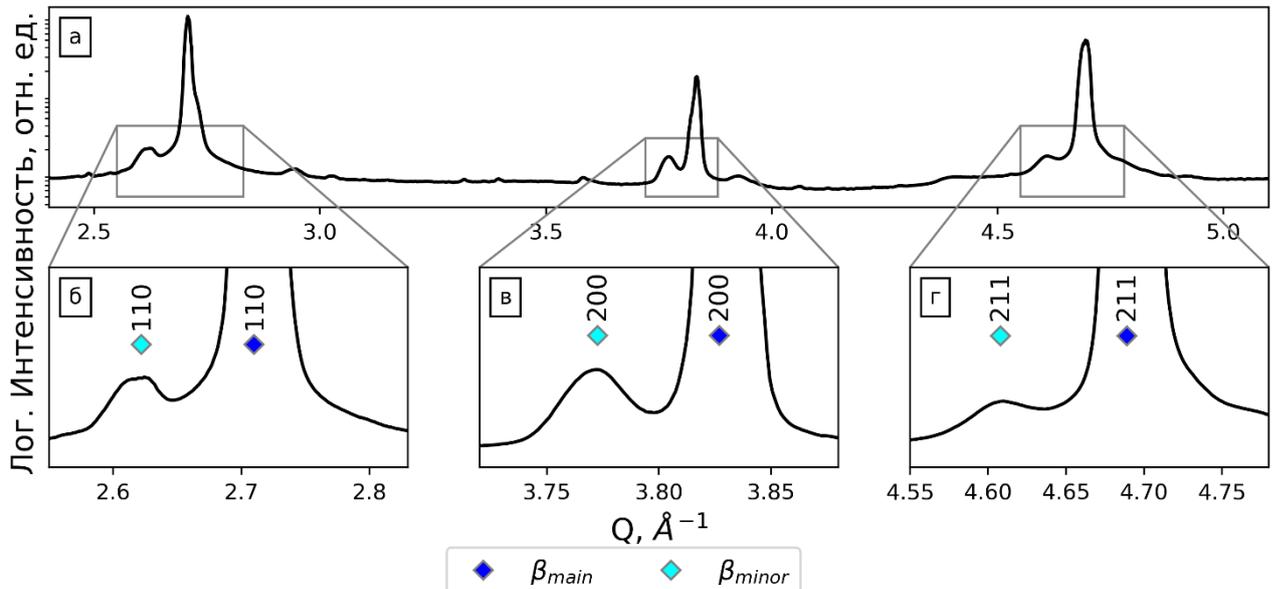


Рисунок 4.3 – Отдельные участки дифрактограммы сплава $Ti-45Nb$, иллюстрирующие образование побочной β -фазы (β_{minor})

Принимая во внимание приведенные выше аргументы, можно предположить, что анализируемые дифракционные максимумы соответствуют второй фазе с ОЦК-решеткой. Подобные результаты представлены в работе *T. Nagase* с соавторами, в которой наличие двух ОЦК-фаз было зафиксировано в полученном литьем сплаве $Ti-Nb-Ta-Zr-Mo$ [191]. В дальнейшем, в данной работе эти фазы будут называться как главная и побочная и обозначаться соответственно β_{main} и β_{minor} .

В сплавах $Ti-37,5Nb$ и $Ti-45Nb$ параметры решетки a β_{minor} -фазы равны 3,336 и 3,334 Å соответственно. В литературных данных зафиксированы близкие к ним значения. Так, в работе *S.P. Wang* с соавторами [192] сообщается, что для β_{minor} -фазы в полученном литьем сплаве $Ti-Zr-Nb-Ta-Mo$ значение данного параметра составляет 3,338 Å. Согласно работе *T. Nagase* с соавторами [191] значение параметра решетки побочной β -фазы сплава $Ti-Nb-Ta-Zr-Mo$ равно 3,33 Å.

Для объяснения причин образования β_{main} - и β_{minor} -фаз может быть предложено два механизма. В первом случае их появление обусловлено сегрегацией в процессе кристаллизации, результатом которой является формирование дендритной структуры. Присутствие во внедендритных областях сплава ниобия в количестве примерно на 3,7 ат. % меньше, чем в самих дендритах (рисунок 3.2 б) является свидетельством перераспределения элементов сплава при кристаллизации. Однако ввиду того, что при изменении концентрации ниобия параметр решетки β -фазы изменяется незначительно, различие в атомной концентрации в 3,7 ат. % не объясняет разницы в параметрах решеток β_{main} - и β_{minor} -фаз и не может являться основной причиной подобного разделения дифракционных максимумов. Более того, принимая во внимание линейную интерполяцию параметра решетки β -фазы (таблица 4.2, раздел 4.1 диссертационной работы), можно показать, что для достижения экспериментально определенных параметров решетки β_{minor} содержание ниобия в сплаве должно приближаться к 100 %.

Второй механизм образования β_{main} - и β_{minor} -фаз заключается в распаде исходной ОЦК-фазы из-за имеющегося в системе *Ti-Nb* разрыва смешиваемости. Различие атомных радиусов *Ti* и *Nb*, а также положительная теплота смешения приводят к разделению фаз по механизму спинодального распада. Разрыв смешиваемости сплавов системы *Ti-Nb* подробно изложен в технической литературе. Описание данного явления можно встретить в работах *D. Banerjee* и *J.C. Williams* [61], *P.J. Bania* [193], *R. Kolli* и *A. Devaraj* [194]. Результаты калориметрического анализа, проведенного в рамках работ *M. Bönisch* с соавторами [186], *B. Hu* с соавторами [195], а также *D.L. Moffat* и *U.R. Kattner* [69] подтвердили присутствие разрыва смешиваемости в системе *Ti-Nb*. *T. Nagase* с соавторами в работе [191] показали, что значения энтальпии смешения *Ti* и *Nb* оптимальны для ускорения разделения фаз твердых растворов с ОЦК-решеткой.

4.1 Параметры кристаллических решеток

Объяснение фазовых превращений, происходящих в сплавах системы *Ti-Nb*, может быть получено при сравнении кристаллических решеток наблюдаемых фаз. Обсуждение этого вопроса целесообразно начать с описания изменений параметров кристаллических решеток фаз в зависимости от содержания ниобия (рисунок 4.4).

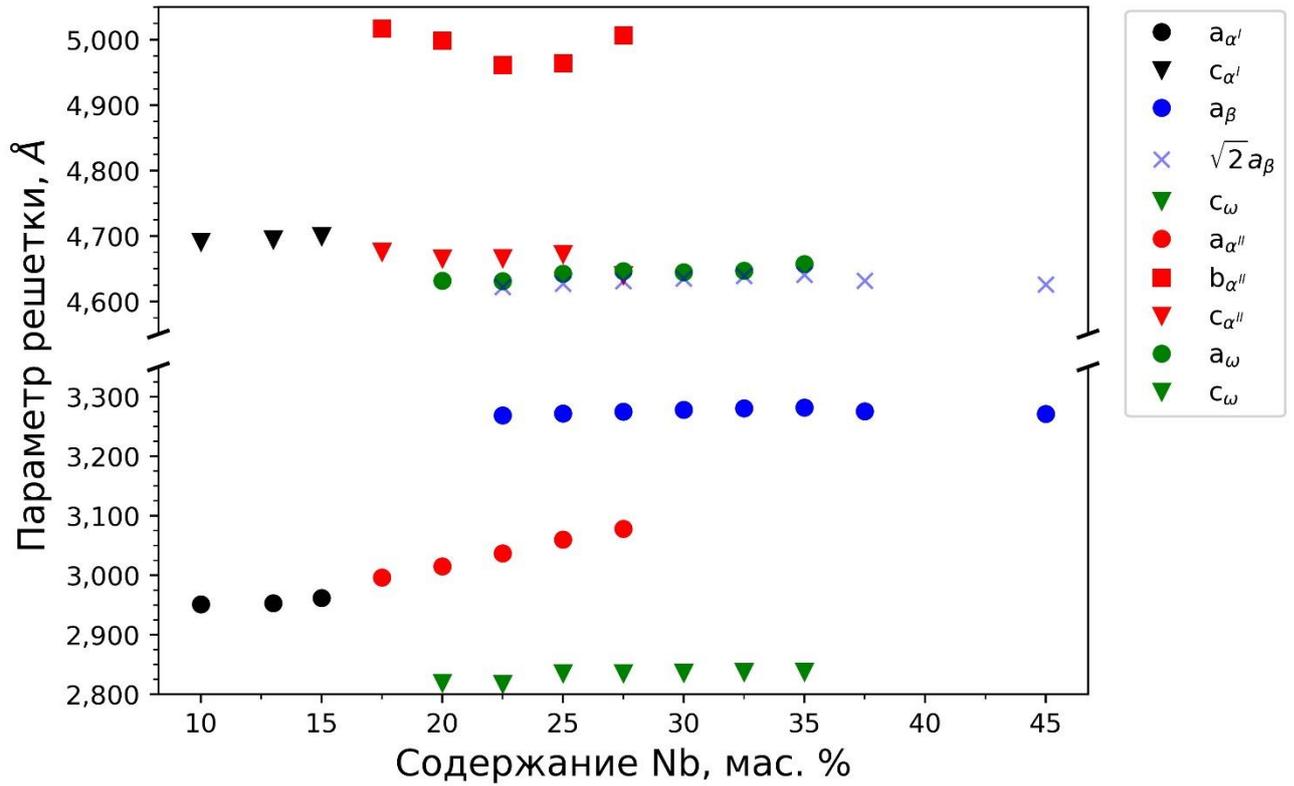


Рисунок 4.4 – Параметры решеток α' -, α'' -, ω - и β -фаз сплавов системы $Ti-Nb$ после литья в зависимости от содержания ниобия

Следует отметить, что параметры решеток большинства фаз возрастают с повышением концентрации ниобия, что связано с большим атомным радиусом этого легирующего элемента по сравнению с радиусом атома титана. Так, например, оба параметра решетки α' -фазы ($a_{\alpha'}$ и $c_{\alpha'}$) возрастают при повышении концентрации ниобия. Подобная картина сохраняется также и для параметров $a_{\alpha''}$ и $c_{\alpha''}$ α'' -фазы. Малые различия между параметрами a и c этих фаз ($\Delta a = 1,16\%$ и $\Delta c = 6,74\%$) объясняют часто встречающиеся представления об α'' -мартенсите как о разупорядоченной α' -фазе.

С ростом концентрации ниобия искажения гексагональной кристаллической решетки α' -фазы постепенно возрастают, однако в определенный момент симметрия кристаллической системы изменяется на орторомбическую. В данной работе такое изменение симметрии происходит при концентрации ниобия 17,5%. Последующее повышение концентрации легирующего элемента приводит к постепенному росту искажений возникшей орторомбической решетки, в результате чего различия между параметрами решеток начальной α' -фазы и возникшей α'' -фазы становятся более существенными. Характер изменения параметров решетки α'' -фазы указывает на тот факт, что интенсивный рост величины $a_{\alpha''}$ от 2,996 до 3,077 Å напрямую связан с повышением концентрации ниобия от

17,5 до 27,5 %. Причина данного явления становится понятной если предположить, что форма элементарной ячейки α'' -фазы постепенно приближается к кубической элементарной ячейке β -фазы.

Согласно работе *B.A. Hatt* и *V.G. Rivlin* [118] α'' - и β -фазы титана характеризуются следующим ориентационным соотношением: $[100]_{\beta} \parallel [100]_{\alpha''}$. Для того чтобы решетку α'' -фазы сделать более близкой к решетке β -фазы, а также уменьшить разность свободной энергии Гиббса между ними при высоком содержании ниобия, параметр $a_{\alpha''}$ необходимо увеличить, приблизив его к параметру a_{β} .

Известно, что для α'' - и β -фаз также выполняется ориентационное соотношение $[1\bar{1}1]_{\beta} \parallel [001]_{\alpha''}$, из которого следует, что диагональ грани кубической кристаллической решетки β -фазы примерно равна параметру c α'' -фазы ($c_{\alpha''} \approx \sqrt{2}a_{\beta}$). Выполненный по этой формуле расчет показывает, что различие между «идеальным» параметром $c_{\alpha''}$ и значением, полученным из дифрактограмм, уменьшается с ростом концентрации ниобия. Так, при содержании ниобия, равном 17,5 %, различие составляет 1,12 %, тогда как при 27,5 % *Nb* оно равно 0,2 %. Таким образом, с ростом концентрации ниобия различие между орторомбической и ОЦК-решетками титана уменьшается. В связи с тем, что различие между $c_{\alpha''}$ и $\sqrt{2}a_{\beta}$ мало даже при низких концентрациях ниобия, наклон прямой, советующей изменению параметра $c_{\alpha''}$ (рисунок 4.1) незначителен.

С увеличением концентрации ниобия оба параметра решетки ω -фазы повышаются. Параметр решетки β -фазы возрастает при увеличении содержания легирующего элемента до 35 %. Необходимо отметить, что ω -фаза присутствует в сплавах, содержащих вплоть до 35 % ниобия. Поэтому предполагается, что снижение a_{β} для сплавов с содержанием легирующего элемента больше 35 % связано с отсутствием в их структуре ω -фазы.

Все рассчитанные параметры фаз исследуемых сплавов отражены в таблице 4.1. Кроме весового указано атомное содержание ниобия, а также приведено отношение e/a (эффективное количество валентных электронов, приходящееся на атом). Титан и ниобий обладают 4 и 5 валентными электронами соответственно. Таким образом, отношение e/a рассчитывается по следующей формуле:

$$e/a = 4c_{Ti} + 5c_{Nb}, \quad (4.1)$$

где c_{Ti} и c_{Nb} обозначают атомные доли титана и ниобия соответственно.

Таблица 4.1 – Параметры решеток сплавов системы *Ti-Nb*, полученных методом литья всасыванием. Все параметры решеток указаны в ангстремах

<i>Nb</i> , мас. %	<i>Nb</i> , ат. %	<i>e/a</i>	$a_{\alpha'}$	$c_{\alpha'}$	$a_{\alpha''}$	$b_{\alpha''}$	$c_{\alpha''}$	a_{β}	a_{ω}	c_{ω}
10	5,42	4,05	2,950	4,691						
13	7,15	4,07	2,952	4,694						
15	8,34	4,08	2,961	4,699						
17,5	9,85	4,10			2,996	5,016	4,676			
20	11,41	4,11			3,014	4,998	4,665	3,267	4,631	2,819
22,5	13,01	4,13			3,036	4,961	4,666	3,268	4,631	2,817
25	14,66	4,15			3,059	4,963	4,672	3,271	4,642	2,835
27,5	16,35	4,16			3,077	5,006	4,639	3,274	4,646	2,835
30	18,09	4,18						3,277	4,644	2,836
32,5	19,88	4,20						3,280	4,647	2,837
35	21,72	4,22						3,281	4,657	2,837
37,5	23,62	4,24						3,275		
45	29,66	4,30						3,271		

В таблице 4.2 представлены данные о линейной регрессии параметров решеток как равновесных α - и β -фаз, так и неравновесных α' -, α'' - и ω -фаз в зависимости от содержания ниобия. Угловым коэффициентом наклона и ординатой точки пересечения с осью y , отображающие теоретическое значение параметра решетки для чистого титана, даны в значениях, кратных 10^{-3} \AA .

Таблица 4.2 – Параметры линейной аппроксимации

	α / α'		α''			β
	a	c	a	b	c	a
Среднее изменение на мас. % <i>Nb</i> , 10^{-3} \AA						
Для литых сплавов	2,0	1,7	8,3	-2,2	-2,6	0,3
Ордината точки пересечения с осью y , \AA						
Для литых сплавов	2,929	4,674	2,845	5,039	4,723	3,265

4.2 Объемные изменения кристаллической решетки в титан-ниобиевых сплавах

Анализ объемных изменений кристаллической решетки дает важную информацию, позволяющую объяснить поведение сплавов при реализации фазовых превращений. Часто используемые для этой цели дилатометрические исследования характеризуют поведение образца в целом. Понимание поведения отдельных фаз в процессе их преобразова-

ний может быть дополнено геометрическими представлениями о кристаллических решетках структурных составляющих. Зависимость объема фаз от содержания ниобия может быть проанализирована с использованием известных параметров решеток.

На рисунке 4.5 представлены результаты расчетов атомных объемов и их относительных изменений, обусловленных фазовыми переходами $\beta \rightarrow \alpha'$, $\beta \rightarrow \alpha''$ и $\beta \rightarrow \omega$, развивающимися при быстром охлаждении сплавов. Атомный объем был рассчитан как отношение объема элементарной ячейки к числу атомов, соответствующих каждой из фаз (ячейкам α' - и β -фаз соответствует два атома, ω -фазе – три атома, α'' -фазе – четыре атома).

Изменение объема, связанное с превращениями β -фазы, рассчитывалось как:

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{V_X - V_\beta}{V_\beta}, \quad (4.2)$$

где индекс «X» связан с атомным объемом α' -, α'' - или ω -фаз.

Полученные расчетом значения объемов представлены на рисунке 4.5. Атомные объемы изменялись в диапазоне от $17,45 \text{ \AA}^3$ до $17,68 \text{ \AA}^3$. Для всех сплавов, в которых из-за малой доли β -фазы определение параметров β -решетки было невозможно, атомные объемы были рассчитаны с использованием линейной регрессии, представленной в таблице 4.2.

Атомный объем образцов с содержанием ниобия в диапазоне от 10 до 15 % увеличился от $17,68 \text{ \AA}^3$ до $17,85 \text{ \AA}^3$, что соответствует относительному изменению на $\sim 1 \%$. В данных сплавах доминирующей является α' -фаза. В уравнении объема элементарной ячейки гексагональной решетки параметр $a_{\alpha'}$ возведен в квадрат. Следовательно, даже небольшие изменения $a_{\alpha'}$ оказывают существенное влияние на результаты расчетов.

При изменении содержания ниобия в пределах от 17,5 до 27,5 % атомные объемы α'' -, β - и ω -фаз увеличиваются. Причина этого связана со значительным ростом параметров $a_{\alpha''}$ и $b_{\alpha''}$, вносящих квадратичный вклад в значение объема.

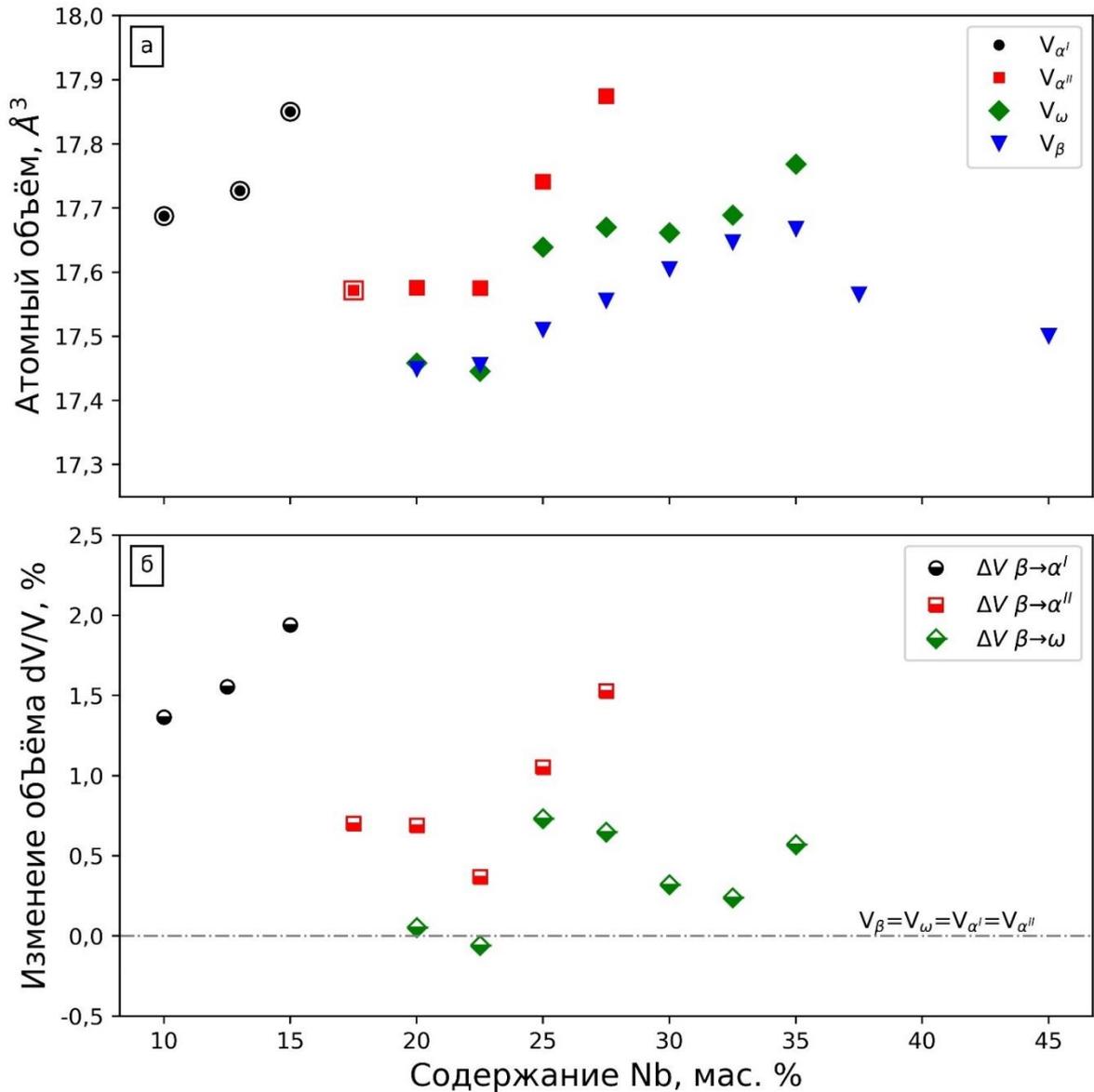


Рисунок 4.5 – Изменения атомного (а) и относительных объемов (б), обусловленные превращением β -фазы в α' -, α'' - или ω -фазы в литых сплавах системы $Ti-Nb$

Атомные объемы β - и ω -фаз увеличиваются вплоть до концентрации ниобия 35 %. Небольшой рост параметра a_{β} компенсируется тем, что его величина вносит вклад в V_{β} в кубической степени. В образцах, в которых β -фаза является основной, атомный объем уменьшается, что соответствует тенденции, отмеченной рядом специалистов, изучавших различные системы титановых сплавов [77; 196; 197].

Изменение относительного объема различных фаз (рисунок 4.5 б) соответствует тенденции, показанной на рисунке 4.5 а. Следует отметить, что в сплавах с относительно низким содержанием ниобия (20 и 22,5 %) образование ω -фазы приводит к гораздо меньшему изменению объема, чем в сплавах с более высокой долей легирующего элемента.

Литературные данные об изменении объема решетки при $\beta \rightarrow \omega$ превращении противоречивы. Некоторые исследователи полагают, что $\beta \rightarrow \omega$ превращение происходит по бездиффузионному, исключительно сдвиговому механизму [151; 155]. При его реализации структура формируется путем перегруппировки атомов из β - в ω -фазу без изменения объема или плотности. *D. de Fontaine* отмечает, что волна смещения, ответственная за формирование ω -фазы, является граничной волной зоны Бриллюэна, таким образом изменения объема довольно малы [198]. *B.S. Hickman* [143], а также *J.C. Williams* и *M.J. Blackburn* [199], основываясь на изменениях объемов, рассчитали несоответствие решеток между β - и ω -фазами для нескольких двухкомпонентных титановых сплавов и связали их с особенностями формы выделений ω -фазы в этих системах. *G.K. Deу* с соавторами наблюдали изменение объема ($\sim 1\%$) при $\beta \rightarrow \omega$ превращении в образце из сплава *Zr-20Nb*, подвергнутого ударной деформации. Они пришли к выводу, что для полного понимания механизмов фазового перехода необходимо учитывать не только атомные перестановки, но и деформацию решетки, которая объясняется изменением объема [129].

Расчеты, проведенные в данной работе, показали, что изменение объема при $\beta \rightarrow \omega$ превращении характерно не только для превращений, индуцированных повышением давления, но также может происходить и в процессе $\beta \rightarrow \omega$ превращения при охлаждении двухкомпонентных сплавов. Так, согласно проведенным в данной работе вычислениям, $\beta \rightarrow \omega$ переход приводит к небольшому, но измеримому изменению объема, что противоречит представлениям некоторых исследователей, утверждавших, что преобразование $\beta \rightarrow \omega$ является исключительно сдвиговым.

Судя по небольшому изменению объема, можно предположить, что $\beta \rightarrow \omega_{ath}$ фазовый переход осуществляется за счет «перетасовки» атомов как это отмечалось в разделе 1 диссертационной работы. Интересно отметить, что исследовавшие изотермическую ω -фазу *S. Banerjee* и *P. Mukhopadhyay* обнаружили, что при $\beta \rightarrow \omega_{изо}$ переходе происходит уменьшение объема на величину до 15 % [62]. Причина такого значительного изменения объема может заключаться в том, что для получения фазы $\omega_{изо}$ требуется длительная термообработка. Длительная выдержка образцов при повышенной температуре способствует диффузии атомов на значительные расстояния.

4.3 Соотношения параметров кристаллических решеток в титан-ниобиевых сплавах

На рисунке 4.6 представлены соотношения c/a и (или) b/a в зависимости от содержания ниобия для различных фаз ($c_{\alpha'}/a_{\alpha'}$, $c_{\alpha''}/a_{\alpha''}$, $b_{\alpha''}/a_{\alpha''}$ и c_{ω}/a_{ω}) в образцах, полученных методом литья. Соотношения параметров решетки образующихся фаз отражают их форму и характеризуют изменение симметрии низкотемпературных фаз от гексагональной сингонии через орторомбическую к кубической, происходящее при увеличении содержания ниобия. Пороговые значения соотношений на рисунке 4.6 представлены сплошными линиями.

Рисунок 4.6 показывает, что при увеличении содержания ниобия отношение $b_{\alpha''}/a_{\alpha''}$ уменьшается линейно. Значение $b_{\alpha''}/a_{\alpha''} = \sqrt{3} \approx 1,73$ является максимально возможным для α'' -фазы. При данном значении происходит переход α'' - в α' -фазу, в связи с чем эту линию можно назвать «ГПУ-границей» для $b_{\alpha''}/a_{\alpha''}$. Используя линейную аппроксимацию полученных экспериментально значений $b_{\alpha''}/a_{\alpha''}$ можно обнаружить, что пересечение «ГПУ-границы» происходит при содержании ниобия, равном 5,61 %. Стоит отметить, что *A.R.G. Brown* с соавторами [89] получили аналогичные результаты. Они зафиксировали тенденцию к снижению отношения b/a от 1,73 для гексагональной ячейки до 1,53 для сплава с 32,66 % ниобия.

Аналогичная тенденция наблюдается и при анализе отношения $c_{\alpha''}/a_{\alpha''}$. В случае применения к этим значениям линейной регрессии интерполированная линия пересекает теоретическую границу ГПУ ($\sqrt{8/3} \approx 1,63$) в точке, соответствующей 3,42 % ниобия. Несоответствие значений содержания ниобия для двух отмеченных вариантов пересечений связано, вероятно, особенностями выполнения эксперимента. Среднее арифметическое значение содержания ниобия для двух пересечений составляет 4,52 %. *J.L. Murray* [74] отмечал, что максимальная растворимость ниобия в ГПУ α -фазе находится в диапазоне от 3,8 до 4,7 %. Таким образом, среднее значение предельной растворимости ниобия в α -фазе, полученное в работе *J.L. Murray* (4,27 %), близко к данным, полученным в настоящей диссертационной работе.

Анализируя тенденции изменения $c_{\alpha''}/a_{\alpha''}$ и $b_{\alpha''}/a_{\alpha''}$ (рисунок 4.6), можно предположить, что сплавы, содержащие менее $\sim 4,27$ % ниобия, имеют гексагональную решетку, которая является более плотно упакованной по сравнению с идеальной ГПУ-решеткой.

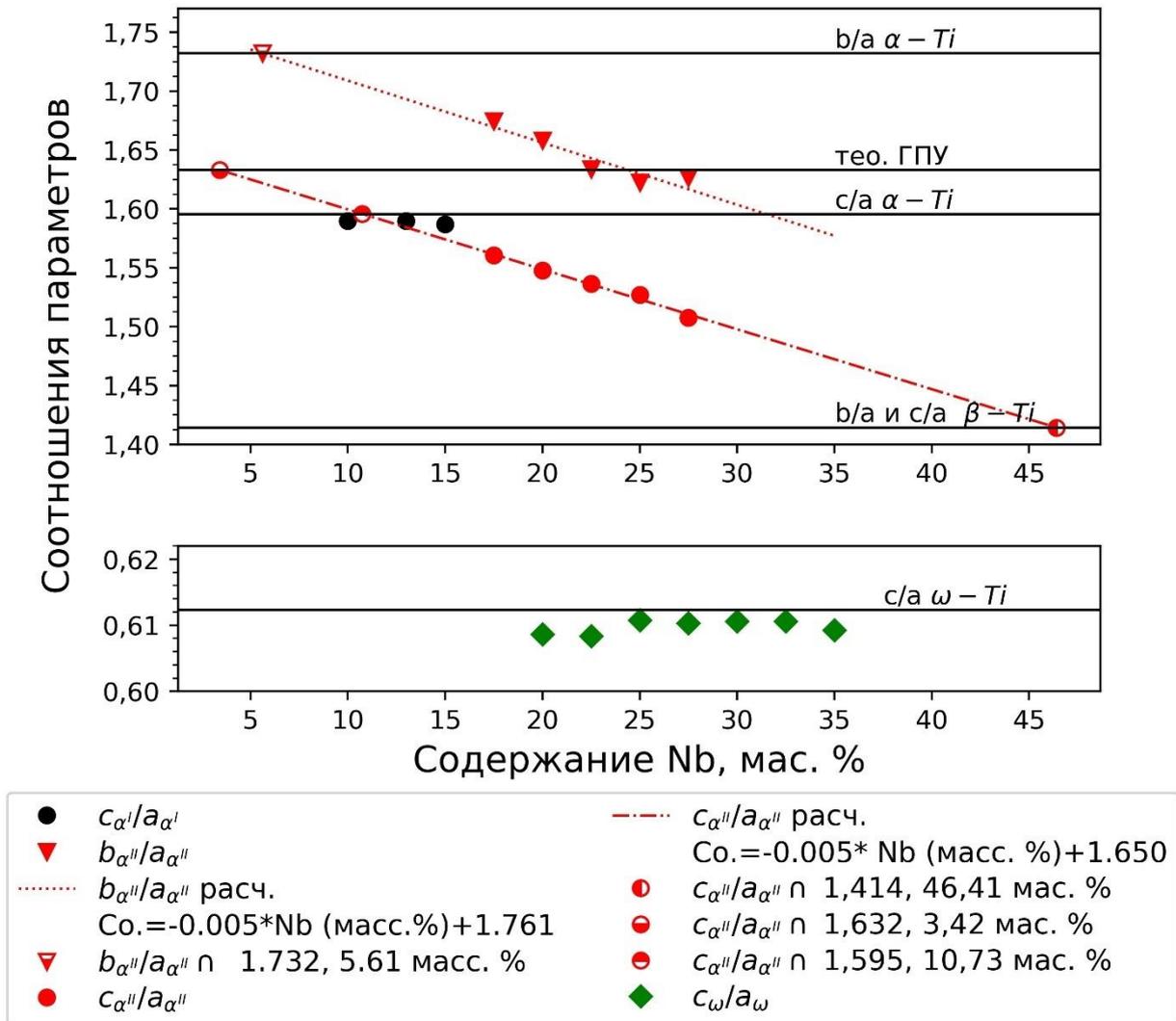


Рисунок 4.6 – Соотношение параметров решеток различных фаз литых сплавов системы $Ti-Nb$ в зависимости от содержания ниобия

Разница между отношениями c/a для идеальной ГПУ-фазы (1,63) и низколегированной α' -фазы (1,58) обычно хорошо объясняется сильным ковалентным вкладом в химические связи. В частности, предполагается, что ковалентность химической связи вносит существенный вклад в притяжение между атомами на соседних базисных плоскостях, что приводит к уменьшению параметра c . При содержании ниобия, составляющем $\sim 4,27...4,52\%$, решетку можно рассматривать как идеальную ГПУ-решетку с отношением $c/a \sqrt{8/3} \approx 1,63$. Сплавы с содержанием ниобия более $4,52\%$ обладают менее плотно упакованной решеткой. Продолжая полученную регрессией линию $c_{\alpha''}/a_{\alpha''}$ в сторону больших концентраций ниобия, можно обнаружить, что она пересечется с линией c/a чистого α -титана (1,58) при $12,46\%$ ниобия. В этом диапазоне концентраций формируется гексагональная решетка, которая соответствует α' -фазе. На рисунке 4.1 было показано,

что превращение $\alpha' \rightarrow \alpha''$ начинается, когда содержание ниобия превышает 13 %. Этот факт хорошо согласуется с отмеченным в данном параграфе наблюдением.

При содержании ниобия 46,41 % линия регрессии $c_{\alpha''}/a_{\alpha''}$ достигает величины $\sqrt{2} \approx 1,41$, что соответствует значениям b/a и c/a для β -фазы. Другими словами, при такой концентрации ниобия искажение орторомбической решетки α'' -фазы настолько велико, что образуется кубическая решетка. Исходя из этого результата можно предположить, что вплоть до содержания 46,41 % Nb β -фаза, которая формируется при быстром охлаждении, является метастабильной. *A.R.G. Brown* с соавторами предположили, что небольшая разница в атомных радиусах между титаном и ниобием не может в полной мере объяснить возрастание искажений орторомбической решетки при увеличении концентрации последнего. Они полагают, что наблюдаемое в экспериментах искажение может отражать тенденцию ниобия сохранять восьмикратную координацию, характерную для ОЦК-структуры [89].

Отношение параметров c/a и b/a для α'' - и α' -фаз постепенно уменьшается при повышении концентрации ниобия (наклон аппроксимационной линии составляет -0,005). Подобную тенденцию наблюдали *C.X. Li* с соавторами [116].

В соответствии с полученными в экспериментах данными, отношение параметров c_{ω}/a_{ω} изменяется в относительно узком диапазоне, а их значения близки к отношению c/a , соответствующему идеальной решетке ω -фазы. Параметры решетки для идеальной ω -фазы могут быть выведены с использованием ориентационного соотношения между β - и ω -фазами, приведенного в работе [200]. Из этого соотношения следует, что $a_{\omega} = \sqrt{2}a_{\beta}$ и $c_{\omega} = \sqrt{3}/2 a_{\beta}$, что приводит к идеальному отношению $c_{\omega}/a_{\omega} \approx 0,613$. Основываясь на результатах, полученных другими исследователями, *B.S. Hickman* отмечал, что отношение c_{ω}/a_{ω} составляет 0,613 для всех концентраций легирующего элемента, хотя абсолютные значения параметров c и a могут изменяться [142].

Из представленных на рисунке 4.6 данных, тем не менее, следует, что для образцов с содержанием менее 25 % Nb отношение c_{ω}/a_{ω} ниже, чем для образцов с более высоким содержанием ниобия. На рисунке 4.5 было показано, что в образцах $Ti-20Nb$ и $Ti-22,5Nb$ изменение объема, сопутствующее $\beta \rightarrow \omega$ превращению, близко к нулю. Принимая во внимание этот факт, а также то, что значение отношения c/a немного ниже идеального, можно сделать вывод о том, что ω -фаза в этих двух образцах имеет более плотную упаковку, чем в образцах, содержащих более 25 % ниобия.

4.4 Главные деформации кристаллической решетки при $\beta \rightarrow \alpha'$ и $\beta \rightarrow \alpha''$ фазовых переходах

В ходе фазовых превращений между решетками исходной и конечной фаз в большинстве случаев наблюдается некоторое несоответствие, которое принято описывать с использованием так называемых главных деформаций решетки. Величины главных деформаций решетки во многом определяют особенности мартенситных превращений, оказывая влияние на форму и кристаллографические особенности образующихся при охлаждении фаз. Необходимо отметить, что представления о главных деформациях кристаллической решетки могут быть использованы также для заключения о возможности материала проявлять эффект памяти формы.

Главные деформации решетки, возникающие при реализации фазовых переходов из β - в мартенситные фазы, проще всего анализировать в такой трехмерной системе координат, которая способна в полной мере отразить орторомбическую форму α'' -фазы. Поэтому пространство в такой системе можно рассматривать как псевдоорторомбическое.

Главные деформации решетки η_i вычислялись по трем основным направлениям в псевдоорторомбическом пространстве. Эти основные направления выглядят следующим образом:

$$[100]^{ort} \triangleq a_{\alpha''}, \quad (4.3)$$

$$[010]^{ort} \triangleq b_{\alpha''}, \quad (4.4)$$

$$[001]^{ort} \triangleq c_{\alpha''}. \quad (4.5)$$

При реализации фазового перехода из β - в мартенситные α' - или α'' -фазы главные деформации решетки могут быть рассчитаны с использованием уравнения, предложенного *R. Davis* с соавторами [77]:

$$\eta_1^i = \frac{a_i^{ort} - a_{\beta}^{ort}}{a_{\beta}^{ort}}, \quad (4.6)$$

$$\eta_2^i = \frac{b_i^{ort} - b_{\beta}^{ort}}{b_{\beta}^{ort}}, \quad (4.7)$$

$$\eta_3^i = \frac{c_i^{ort} - c_{\beta}^{ort}}{c_{\beta}^{ort}}, \quad (4.8)$$

где $i = \alpha'$ или α'' , $a_{\beta}^{ort} = a_{\beta}^{cubic}$ и $b_{\beta}^{ort} = c_{\beta}^{ort} = \sqrt{2} a_{\beta}^{cubic}$.

На рисунке 4.7 представлена зависимость главных деформаций кристаллической решетки от содержания ниобия в сплаве. В материалах, в которых β -фаза не была обнаружена методом рентгеновской дифракции, для расчета параметра решетки a_{β}^{cubic} и последующего расчета главных деформаций использовались уравнения линейной регрессии, полученные по данным, представленным в таблице 4.2. В остальных случаях использовались только экспериментально измеренные значения, указанные в таблице 4.1. Главные деформации решетки, полученные на основе экстраполированных параметров a_{β}^{cubic} , отмечены на рисунке 4.7.

При фазовом переходе $\beta \rightarrow \alpha'$ все главные деформации решетки с ростом содержания ниобия изменялись незначительно. Обусловлено это тем, что параметры решеток α' - и β -фаз с увеличением содержания ниобия одновременно увеличиваются с практически одинаковой скоростью. В случае фазового перехода $\beta \rightarrow \alpha''$ значения главных деформаций решетки во всех трех направлениях были более значительными. Этот факт согласуется с тем, что, во-первых, α'' -фаза является переходной между α' - и β -фазами, и, во-вторых, форма обогащенной ниобием решетки α'' -фазы приближается к решетке β -фазы.

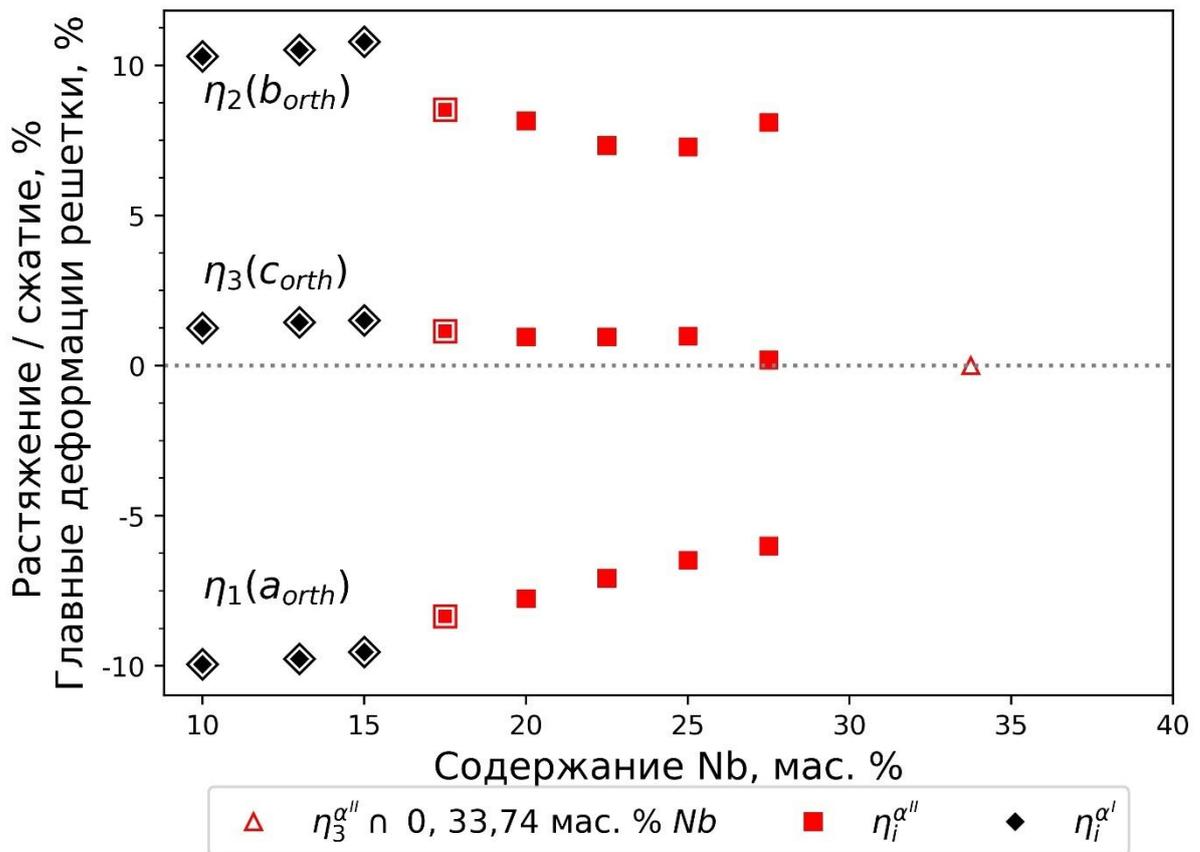


Рисунок 4.7 – Главные деформации решетки при фазовых переходах $\beta \rightarrow \alpha'$ и $\beta \rightarrow \alpha''$. Обведенные квадратами точки в области низких концентраций ниобия рассчитаны путем линейной экстраполяции параметра решетки β -фазы

При увеличении содержания ниобия главные деформации решетки $\eta_1^{\alpha''}$ и $\eta_2^{\alpha''}$ уменьшаются. В образце из сплава *Ti-27,5Nb* они составили $\eta_1^{\alpha''} = -6,00\%$ и $\eta_2^{\alpha''} = 0,19\%$. Для обеих метастабильных мартенситных фаз главные деформации решетки η_3^i были незначительны. При содержании ниобия в диапазоне от 17,5 до 27,5 % значение $\eta_3^{\alpha''}$ плавно снижалось. Линейная регрессия показывает, что линия $\eta_3^{\alpha''}$ пересечется с линией нулевой деформации при содержании ниобия равном 33,74 %. Близкие величины были получены ранее *M. Bönisch* с соавторами [196], а также *H.Y. Kim* и *S. Miyazaki* [201]. Можно отметить, что главные деформации решетки $\eta_1^{\alpha''}$ и $\eta_2^{\alpha''}$ имеют одинаковые абсолютные значения, но противоположны по знакам. При этом известно, что, если одна из главных деформаций решетки равна нулю, а две другие имеют почти равные значения с противоположными знаками, сплавы могут обладать эффектом памяти формы [189; 190].

Из рисунка 4.7 следует, что в сплаве *Ti-27,5Nb* главная деформация решетки $\eta_3^{\alpha''}$ имеет наименьшие значения (близка к нулю).

4.5 Главные деформации кристаллической решетки при $\beta \rightarrow \omega$ фазовом переходе

Для расчета главных деформаций решетки при $\beta \rightarrow \omega$ превращении было построено псевдоорторомбическое пространство, включающее в себя кристаллические решетки β - и ω -фаз. Исходя из кристаллографических соотношений $[111]_{\beta} \parallel [0001]_{\omega}$ и $[1\bar{1}0]_{\beta} \parallel \langle 11\bar{2}0 \rangle_{\omega}$ [200] и предположения о том, что преобразования являются полностью когерентными, следует, что главная диагональ β -ячейки равна двум параметрам c ω -ячейки ($2c_{\omega} = \sqrt{3}a_{\beta}$). Поэтому псевдоорторомбическое пространство строилось на двух ячейках ω -фазы, совмещенных друг с другом. Аналогичные построения для расчета главных деформаций решетки были сделаны *G. Aurelio* с соавторами [154], а также *D. Choudhuri* с соавторами [202]. Куб, построенный с использованием единичных векторов такого псевдоорторомбического пространства, на рисунке 4.8 отмечен красными линиями.

Параметры решетки a_k^{ort} , b_k^{ort} и c_k^{ort} , описывающие три оси полученного псевдоорторомбического пространства, могут быть получены с использованием соотношений, приведенных в таблице 4.3. Индекс « k » здесь означает β - или ω -фазу соответственно.

Таблица 4.3 – Отношения, описывающие параметры решеток β - или ω -фаз

Фазы	$a_k^{ort} \triangleq [100]^{ort}$	$b_k^{ort} \triangleq [010]^{ort}$	$c_k^{ort} \triangleq [001]^{ort}$
β	$\sqrt{2}a_\beta^{bcc}$	$\sqrt{6}a_\beta^{bcc}$	$\sqrt{3}a_\beta^{bcc}$
ω	a_ω^{hex}	$\sqrt{3}a_\omega^{hex}$	$2c_\omega^{hex}$

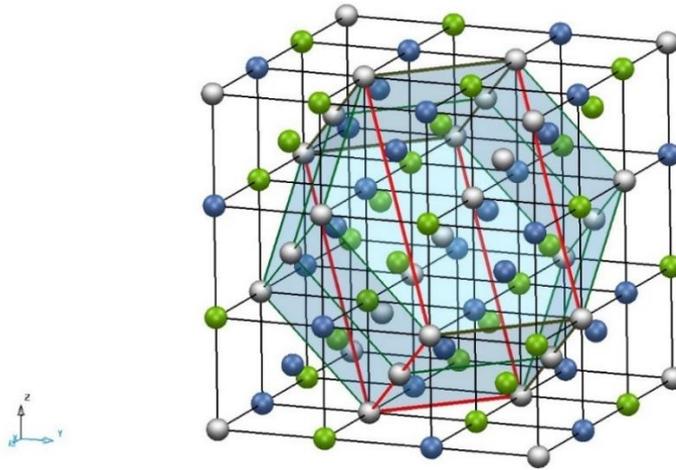


Рисунок 4.8 – Псевдоорторомбическое пространство, построенное для расчета главных деформаций при $\beta \rightarrow \omega$ преобразовании. Черные и зеленые линии относятся к решеткам β - и ω -фаз соответственно. Красные линии обозначают ромбическую решетку, которая использовалась для проведения расчетов

Главные деформации кристаллической решетки, возникающие при $\beta \rightarrow \omega$ фазовом переходе, рассчитанные согласно уравнениям (4.6) – (4.8), показаны на рисунке 4.9. Следует отметить, что описанное выше кристаллографическое соотношение предполагает равенство главных деформаций решетки η_1^ω и η_2^ω . Это означает, что основные деформации решетки в направлениях $[100]^{ort}$ и $[010]^{ort}$ одинаковы, поэтому на рисунке 4.9 они обозначены как $\eta_{1,2}^\omega$. Для возможности сравнения полученных результатов с другими двухкомпонентными сплавами в верхней части рисунка 4.9. представлена дополнительная ось x со значениями величины e/a .

По сравнению с деформациями, соответствующими превращению $\beta \rightarrow \alpha''$, главные деформации решетки, возникающие в результате преобразования $\beta \rightarrow \omega$, малы. Из-за высокого модуля Юнга ω -фазы деформации компенсируются в основном в матрице сплава. В зависимости от состава сплава матрица представлена смесью $(\alpha'' + \beta)$ -фаз или чистой β -фазой. По сравнению с ω -фазой обе упомянутые выше фазы обладают меньшим модулем Юнга [203; 204].

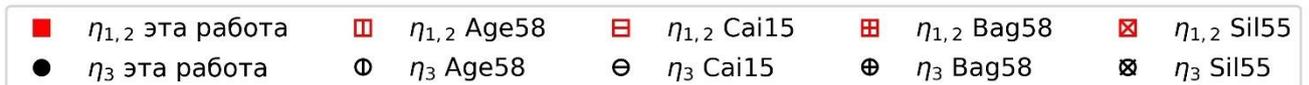
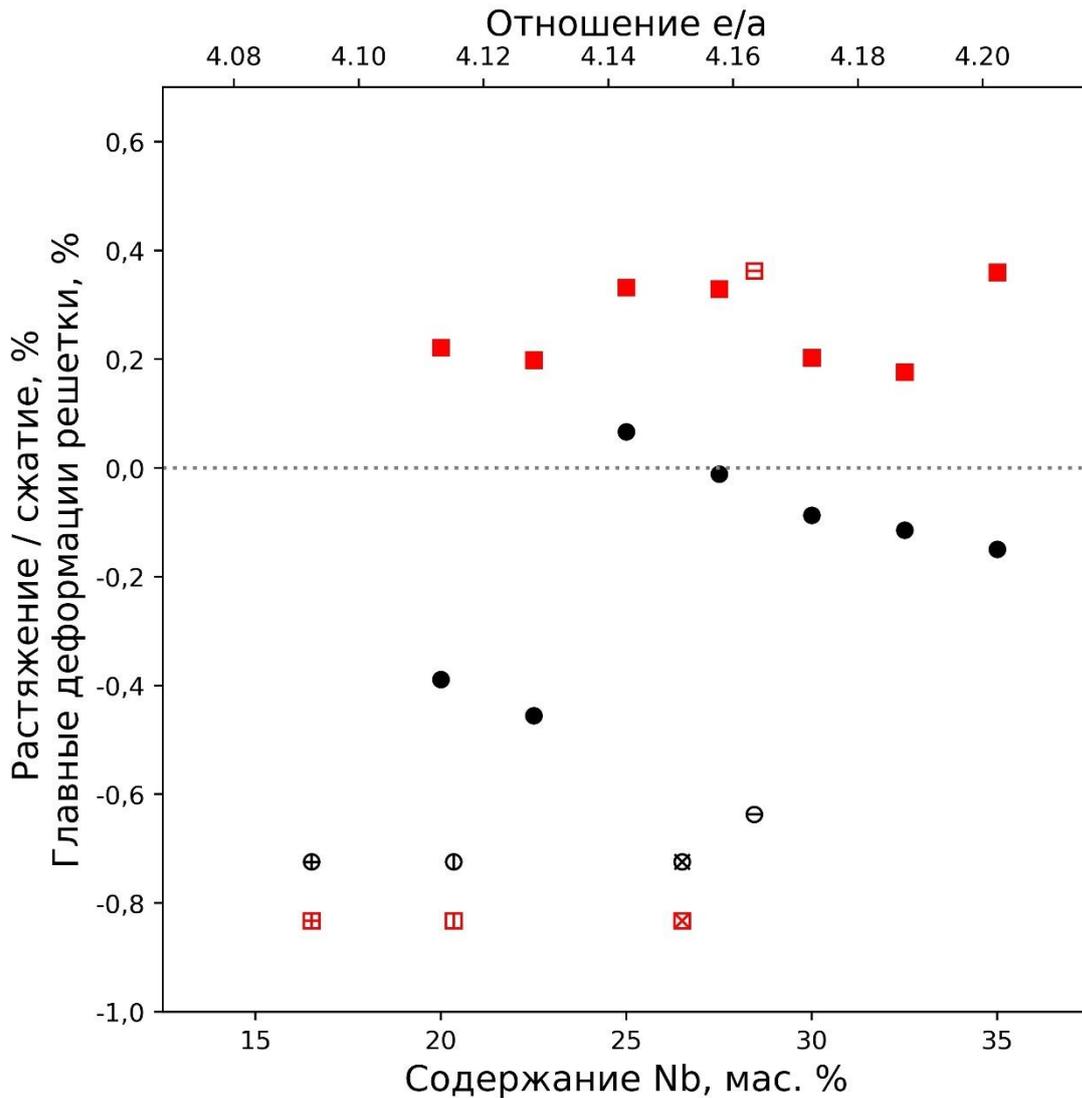


Рисунок 4.9 – Главные деформации решетки, обусловленные $\beta \rightarrow \omega$ превращением в литых сплавах системы *Ti-Nb*, в зависимости от содержания ниобия. Литературные данные, приведенные на этом рисунке, соответствуют работам Н.В. Агеева и Л.А. Петровой ([75], Age58), S. Cai с соавторами ([205], Cai15), Ю.А. Багаряцкого с соавторами ([92], Bag58) и J. M. Silcock ([147], Sil55)

Данные, представленные на рисунке 4.9, можно разделить на две группы. Первая из них включает сплавы с содержанием до 22,5 % ниобия, а вторая соответствует сплавам с содержанием ниобия более 25 %. В первой группе оба анализируемых в работе сплава (20 % и 22,5 % Nb) характеризуются небольшими положительными главными деформациями решетки $\eta_{1,2}^\omega$, в то время как деформация η_3^ω для сплавов этой группы является самой низкой среди всех исследуемых сплавов. Согласно полученным результатам,

наибольшее сжатие при $\beta \rightarrow \omega$ превращении в этих двух сплавах происходит в направлении $[001]^{ort}$. При этом главная деформация решетки сплава $Ti-22,5Nb$ в этом направлении меньше по сравнению со сплавом $Ti-20Nb$. Можно ожидать, что большое различие между деформациями $\eta_{1,2}^{\omega}$ и η_3^{ω} , характерное для этих двух сплавов, по сравнению с аналогичной разницей для сплавов с содержанием более 22,5 % Nb , должно оказывать более сильное влияние на механические свойства исследуемых материалов. Данный факт будет в дальнейшем проиллюстрирован в разделе 6 диссертационной работы.

Для сплава в $Ti-25Nb$, соответствующего второй группе (рисунок 4.9), все главные деформации решетки больше нуля. Это означает, что при переходе от β - к ω -фазе ω -решетка расширяется в направлениях a , b и c псевдоорторомбического пространства. В результате этого имеет место положительное изменение удельного объема.

При содержании ниобия, равном 27,5 %, главные деформации решетки $\eta_{1,2}^{\omega}$ не изменяются по сравнению с аналогичными деформациями в сплаве $Ti-25Nb$. Главная деформация решетки η_3 близка к нулю. Это означает, что в направлении $[001]^{ort}$ сжатия или расширения решетки при $\beta \rightarrow \omega$ превращении не происходит.

Анализ взаимного расположения решеток ω - и β -фаз, представленных на рисунке 4.8, показывает, что $[001]^{ort} \parallel [0001]_{\omega}$. Кроме того, из ориентационного соотношения между ω - и β -фазами следует, что направление $[0001]_{\omega}$ соответствует $[111]_{\beta}$. Это означает, что при η_3^{ω} , близком или равном нулю, переход плоскости $(222)_{\beta}$ в соответствующую ей плоскость ω -фазы происходит без расширения или сжатия вдоль направления $[0001]_{\omega}$, а расстояние между плоскостями $(222)_{\beta}$ и $(0002)_{\omega}$ будет соответствовать идеальному значению $2/3$. Отсюда следует, что кристаллографически ω - и β -фазы идеально сопоставимы друг с другом.

На сплавах с содержанием от 30 до 32,5 % ниобия проявляется аналогичная тенденция. Все главные деформации решетки уменьшаются во всех направлениях.

Одно из возможных объяснений увеличения параметра $\eta_{1,2}^{\omega}$ сплава $Ti-35Nb$ состоит в том, что в структуре этого материала присутствует небольшая объемная доля β_{minor} -фазы. Разница в параметрах решеток двух β -фаз может привести к повышению главных деформаций решетки при реализации $\beta \rightarrow \omega$ превращения.

Главные деформации решетки, рассчитанные в этом исследовании, сравнивались с данными, полученными *J.M. Silcock* с соавторами [147], Ю.А. Багаряцким с соавторами [92], *S. Cai* с соавторами [205], а также Н.В. Агеевым и Л.А. Петровой [75]. Согласно работам Ю.А. Багаряцкого, *J.M. Silcock* и Н.В. Агеева главные деформации решетки

имеют примерно одинаковые значения $\eta_{1,2}^{\omega}$ и η_3^{ω} . Причина этого заключается в эквивалентных параметрах решетки сплавов на основе титана.

Следует подчеркнуть, что все деформации решетки в отмеченных выше исследованиях демонстрируют сильное сжатие в направлении $[001]^{ort}$. Как ранее отмечалось, этот факт может оказывать влияние на механические свойства материалов. Например, Н.В. Агеев и Л.А. Петрова показали, что для образца с ω -фазой значение твердости составило 320 *HV* по сравнению с 260 *HV* для образца того же состава, но без ω -фазы.

S. Cai с соавторами для получения рентгенограмм использовали синхротронное излучение [205]. Главная деформация решетки $\eta_{1,2}$, полученная в указанном исследовании, близка к полученным в нашей работе данным. С другой стороны, величина сжатия в направлении $[001]^{ort}$ была больше, чем для исследуемых в диссертационной работе образцов.

4.6 Выводы

Влияние содержания ниобия на фазовый состав, параметры кристаллической решетки и связанные с этим изменения в геометрии элементарной ячейки, а также на главные деформации решетки было изучено с использованием метода дифракции синхротронного излучения в режиме «*ex-situ*». Все образцы исследованы при комнатной температуре. Основные выводы заключаются в следующем.

1. Экспериментально показано, что $\beta \rightarrow \omega$ превращение в сплавах, содержащих от 20 до 35 % ниобия, сопровождается слабым, но измеримым изменением объема кристаллической решетки. Это дает основания полагать, что этот тип преобразования не является фазовым превращением исключительно сдвигового типа.

2. В сплавах с 20 и 22,5 % ниобия значения интенсивности дифракционных максимумов ω -фазы свидетельствуют о ее более высокой объемной доле по сравнению с другими сплавами.

3. Сплавы, содержащие более 35 % ниобия, состоят из смеси β_{main} - и β_{minor} -фаз. Параметры решетки β_{minor} составляют 3,336 Å для *Ti-37,5Nb* и 3,334 Å для *Ti-45Nb*. Образование двух типов β -фазы может быть связано с наличием в системе *Ti-Nb* метастабильного разрыва смешиваемости, приводящего к спинодальному распаду.

4. Деформации решетки при $\beta \rightarrow \alpha'$ и $\beta \rightarrow \alpha''$ превращениях существенно больше по абсолютной величине, чем при $\beta \rightarrow \omega$ превращении. При $\beta \rightarrow \alpha'$ превращении деформации решетки с ростом содержания ниобия изменяются незначительно, тогда как при превращении $\beta \rightarrow \alpha''$ деформации более чувствительны к изменениям состава. Для обоих преобразований максимальная деформация решетки соответствует направлению $b_{ort}([011]_{\beta})$. При превращении $\beta \rightarrow \alpha''$ деформация решетки с ростом содержания ниобия уменьшается.

5. В сплавах с 20 и 22,5 % ниобия наиболее высокий уровень деформации сжатием, обусловленный развитием $\beta \rightarrow \omega$ превращения, соответствует направлению $[0001]_{\omega}$. Присутствие ω -фазы в структуре *Ti-Nb* сплавов может являться фактором, способствующим повышению прочностных и упругих свойств материалов.

5 ИССЛЕДОВАНИЕ ТИТАН-НИОБИЕВЫХ СПЛАВОВ В ПРОЦЕССЕ НАГРЕВА И ОХЛАЖДЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДИФРАКЦИИ РЕНТГЕНОВСКОГО СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В РЕЖИМЕ *IN-SITU*

Процессы термической обработки титановых сплавов сопровождаются различными фазовыми превращениями, в том числе, связанными с образованием и распадом различных метастабильных фаз. Определение последовательности этих преобразований, а также особенностей эволюции микроструктуры в процессе термической обработки представляет большой интерес как с научной, так и прикладной точек зрения. Использование *in-situ* подходов, основанных на дифракции синхротронного рентгеновского излучения, позволяет надежно определять температуры начала и завершения фазовых превращений, наблюдать за термическим расширением или сжатием отдельных фаз, а также, анализируя форму профилей рентгеновских пиков, делать выводы об эволюции микроструктуры сплавов.

При анализе титановых сплавов одной из важных причин, определяющих целесообразность использования синхротронного излучения, является возможность детального изучения особенностей формирования и распада ω -фазы. С момента открытия ω -фазы одним из основных методов ее исследования является дифракция рентгеновского излучения [65; 92; 103; 142; 143; 206]. Однако его практическое применение сопряжено с рядом сложностей. Так, например, наиболее сильные дифракционные максимумы ω -фазы на рентгенограммах перекрываются с рефлексами β -фазы, которые во многих случаях являются гораздо более интенсивными. Кроме того, даже анализ рефлексов ω -фазы, которые не перекрываются с максимумами β -фазы, может представлять сложность в связи с их большим уширением, обусловленным малым размером частиц [153].

В связи с ограниченностью по времени и невысоким соотношением сигнал/шум большинства лабораторных рентгеновских дифрактометров анализ слабых и широких пиков представляет существенную проблему [170], решить которую можно с использованием рентгеновского синхротронного излучения и современных двумерных детекторов, характеризующихся высоким соотношением сигнал/шум. Так, время получения дифракционной картины с использованием современных источников синхротронного излучения на несколько порядков меньше по сравнению с лабораторными дифрактометрами и измеряется секундами или даже долями секунды. Это позволяет использовать синхротронное

излучение для анализа структурно-фазовых превращений в режиме *in-situ*, например, в процессе нагрева или охлаждения титановых сплавов.

Другой важный метод исследования ω -фазы – это просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ). Однако, он позволяет анализировать лишь локальные микрообъемы материалов и характеризуется высокой трудоемкостью подготовки объектов исследования. Кроме того, формирование ω -фазы и других метастабильных фаз в титановых сплавах может быть подвержено так называемым «эффектам тонких фольг» (*thin-foil effects*) [128], которые необходимо учитывать при подготовке объектов исследования. Исследование ω -фазы с использованием ПЭМ также осложняется эффектом двойной дифракции, широко описанным в литературе [151; 187; 207; 208] и показанным ранее в данной работе [см. раздел 3.3].

Таким образом, с учетом описанных выше обстоятельств можно сделать вывод о том, что одним из наиболее рациональных подходов к проблеме изучения структурно-фазовых преобразований в титановых сплавах является использование дифракции высокоинтенсивного рентгеновского синхротронного излучения в режиме *in-situ*. Такой подход позволяет наблюдать за структурными изменениями, реализующимися в узких температурных и временных интервалах в непосредственной близости от критических точек.

В данном разделе представлен подробный анализ эволюции структуры и особенностей развития фазовых превращений при нагреве и охлаждении трех сплавов, содержащих 20, 27,5 и 35 % ниобия. Отмеченный метод анализа применялся также к сплавам, содержащим 25, 30 и 32,5 % ниобия. Однако, с целью краткости изложения в рамках данной диссертационной работы результаты исследования этих сплавов будут представлены лишь в разделе 5.5, посвященном сравнительному анализу материалов.

5.1 Структурно-фазовые преобразования при нагреве и охлаждении сплава *Ti-20Nb*

В первоначальном состоянии сплав *Ti-20Nb* был представлен смесью α'' -, β - и ω -фаз, сформированной в процессе кристаллизации и последующего охлаждения материала в медной форме. Последовательность изменения дифракционных картин при нагреве сплава до 900 °С, выдержке при этой температуре и последующем охлаждении представлена на рисунке 5.1.

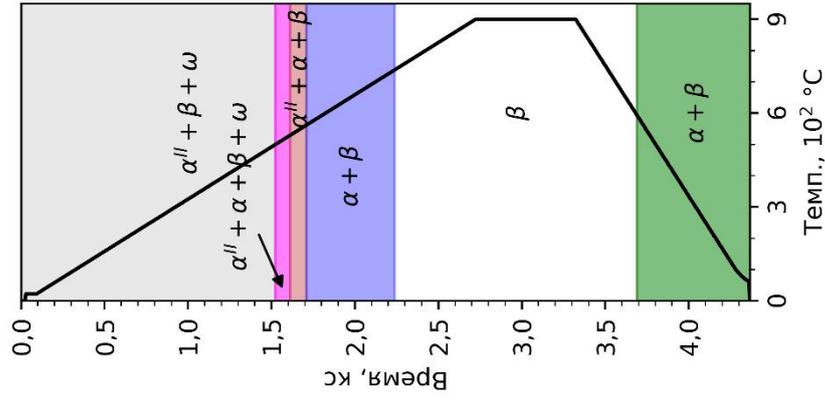
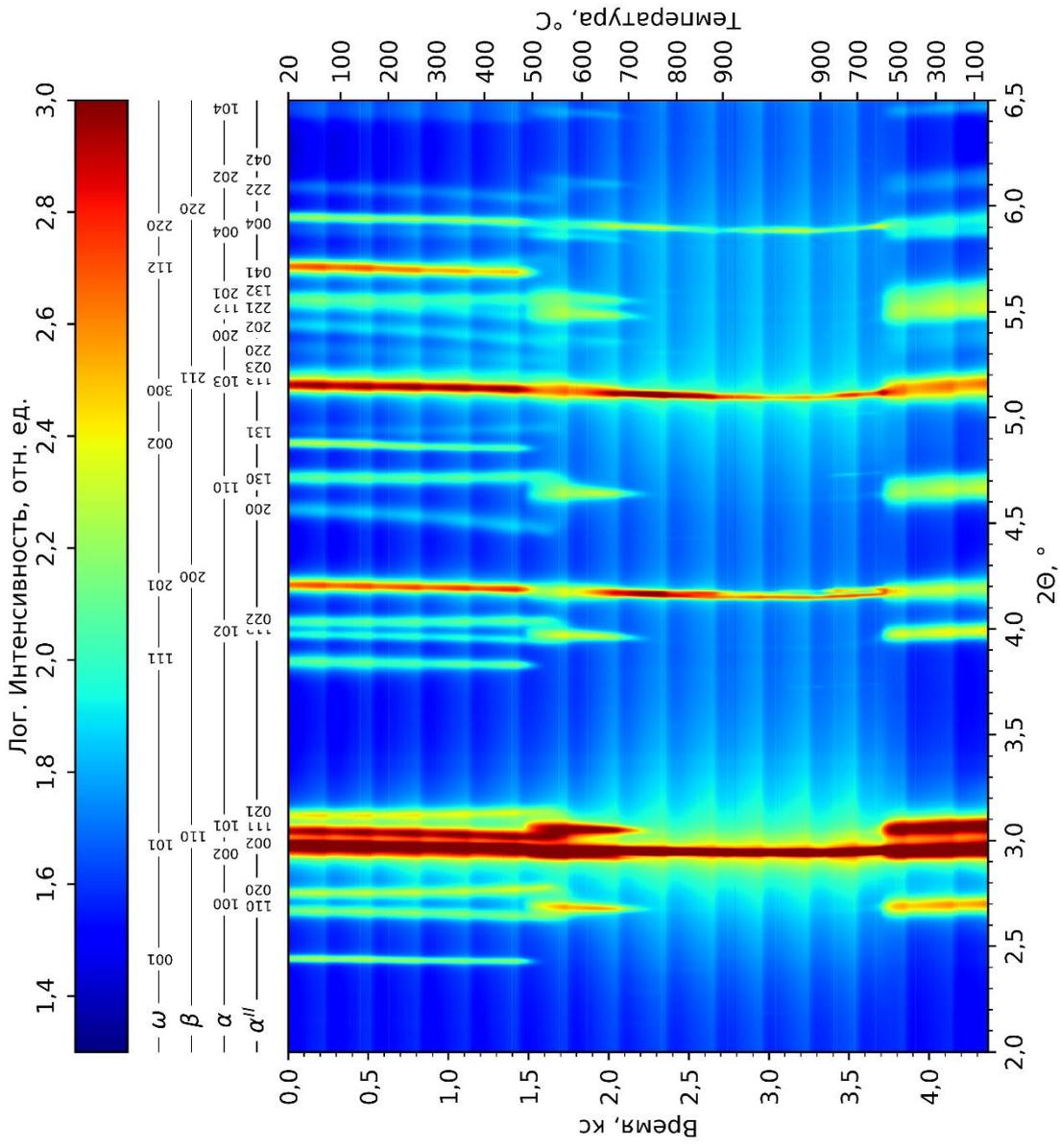


Рисунок 5.1 – Изменение дифракционных картин сплава *Ti-20Nb* при нагреве до 900 °С (скорость нагрева 30 °С/мин), выдержки в течение 10 минут и охлаждении до комнатной температуры (скорость охлаждения 50 °С/мин)

В начале нагрева вплоть до момента времени 1600 с (~ 530 °C) наблюдается относительно небольшое изменение положения всех рефлексов, в том числе рефлексов α'' -фазы. Качественный анализ сопутствующих изменений параметров решетки будет представлен в дальнейших разделах. Следует отметить, что рефлекс {200} α'' -фазы, располагавшийся ранее в позиции $2\theta = 4,5$ °, характеризуется более существенным отклонением в область низких углов по сравнению с другими рефлексами этой фазы. Такое поведение обусловлено более значительным изменением величины $a_{\alpha''}$ по сравнению с другими параметрами решетки α'' -фазы. При этом в течение всего процесса нагрева параметр $a_{\alpha''}$ постепенно возрастает. Далее будет показано, что для двух других параметров решетки α'' -фазы такое поведение не характерно.

При дальнейшем нагреве в интервале между 1500 с и 1600 с ($\sim 490...530$ °C) начинают появляться рефлексы, соответствующие α -фазе, и в определенном температурном интервале обе фазы сосуществуют. Необходимо отметить, что рефлексы α -фазы появляются на новых позициях 2θ , не соответствующих положению рефлексов распадающейся α'' -фазы. Из этого можно сделать вывод о том, что превращение $\alpha'' \rightarrow \alpha$ не может быть объяснено лишь диффузионным процессом, в котором за счет обеднения α'' -фазы ниобием происходит постепенная ее перестройка в решетку α -фазы. В соответствии с имеющимися литературными данными формирование α -фазы происходит путем появления новых зародышей и их роста [198; 209]. При этом большая часть имеющихся в литературе работ посвящена выделению α -фазы из β -фазы в процессе охлаждения сплава. В таком случае α -фаза, как правило, зарождается гетерогенно, а участками ее возникновения являются границы бывших β -зерен, границы раздела между β - и ω -фазами, границы раздела между β - и β' -фазами, а также различные дефекты кристаллического строения, в том числе дислокации. Поскольку в процессе нагрева α -фаза выделяется одновременно с распадом α'' -фазы, можно предположить, что основными местами ее зарождения являются границы α'' -фазы, однако данный факт требует более тщательного анализа с применением методик, основанных на *in-situ* ПЭМ, и в рамках данной диссертационной работы подробно обсуждаться не будет. Кроме того, в соответствии с работами [166; 210] местами зарождения α -фазы могут быть частицы ω -фазы.

В момент времени 2200 с (~ 750 °C) уровень интенсивности рефлексов α -фазы достигает минимального значения, поскольку она полностью растворяется в β -фазе. В процессе дальнейшего нагрева структура образца полностью представлена β -фазой. При этом дифракционные максимумы β -фазы в процессе нагрева сдвигаются в сторону меньших

углов 2θ , что соответствует постепенному росту параметра решетки a_β , обусловленному процессом термического расширения материала. При охлаждении наблюдается обратный процесс: в результате термического сжатия материала рефлексы β -фазы сдвигаются в сторону больших углов 2θ . Появление рефлексов α' -фазы начинается в момент времени 3700 с (~ 600 °C). По мере охлаждения образца происходит их постепенный сдвиг в сторону больших углов 2θ . При появлении α' -фазы интенсивность рефлексов $\{220\}_\beta$ ($2\theta \approx 5,9^\circ$) и $\{200\}_\beta$ ($2\theta \approx 4,18^\circ$) начинает уменьшаться. Это обусловлено, очевидно, повышением объемной доли α' -фазы и соответствующим снижением доли β -фазы в процессе охлаждения. В результате этого процесса после охлаждения до комнатной температуры образец почти полностью состоит из α' -фазы с небольшим количеством остаточной β -фазы.

О возможности формирования ω -фазы в процессе охлаждения можно судить по наличию (или отсутствию) рефлексов $\{001\}_\omega$ и $\{002\}_\omega$, располагающихся на углах $2\theta \approx 2,5^\circ$ и $2\theta \approx 4,9^\circ$. В отличие от остальных рефлексов ω -фазы эти два пика не совпадают с рефлексами β -фазы, поэтому при проведении анализа по их присутствию можно зафиксировать даже минимальное содержание ω -фазы в сплаве. Тем не менее, из анализа представленной на рисунке 5.1 карты следует, что указанные рефлексы в процессе охлаждения не появляются, а, значит, при данных условиях ω -фаза не формируется, либо ее количество ниже предела обнаружения использованного метода анализа. В дальнейших разделах будут более подробно рассмотрены особенности отдельных структурных изменений, происходящих при нагреве и охлаждении сплава *Ti-20Nb*.

5.1.1 Структурно-фазовое преобразование $\alpha'' + \beta \rightarrow \alpha'' + \alpha + \beta$ при нагреве сплава *Ti-20Nb*

На рисунке 5.2 представлены цветные карты, иллюстрирующие эволюцию нескольких типичных дифракционных максимумов в диапазоне температур 229...724 °C. Сначала проанализируем рисунки 5.2 а, б, иллюстрирующие эволюцию положений и уровня интенсивности пиков $\{110\}_{\alpha''}$ и $\{020\}_{\alpha''}$ и их постепенное «преобразование» в пик $\{100\}_\alpha$.

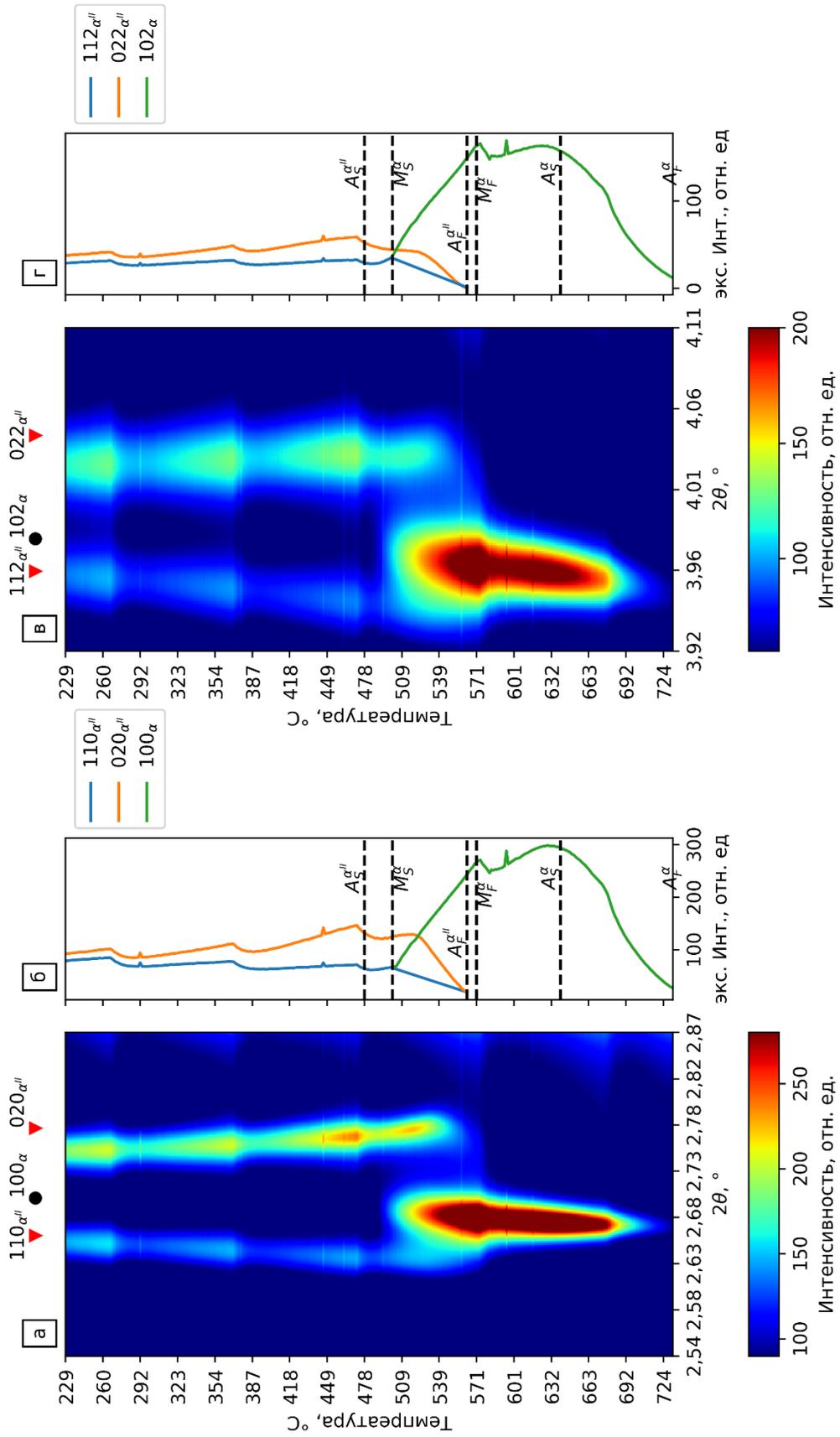


Рисунок 5.2 – (а, в) - цветové карты, иллюстрирующие $\alpha'' \rightarrow \alpha'' + \alpha \rightarrow \alpha$ преобразование в сплаве Ti-20Nb в диапазоне температур 229 – 724 °C; (б, г) – изменение интенсивности нескольких пиков α'' - и α -фаз

Вплоть до температуры 476,9 °С интенсивность рефлексов $\{110\}_{\alpha''}$ и $\{020\}_{\alpha''}$ изменяется незначительно. Небольшие циклические колебания интенсивности объясняются особенностями функционирования источника синхротронного излучения. Снижение интенсивности пучка обусловлено постепенным снижением тока на кольце источника, а повышение – инъекцией новой порции электронов.

Дальнейшее повышение температуры приводит к снижению значений интенсивности обоих рефлексов. Таким образом температура 476,9 °С была принята соответствующей точке $A_S^{\alpha''}$, т.е. точке, при которой α'' -фаза начинает распадаться. По достижении температуры 562,4 °С интенсивность рефлексов α'' -фазы уменьшается почти до нуля. Таким образом, следуя принятым ранее обозначениям, эта температура описывается символом $A_F^{\alpha''}$.

При температуре 499,6 °С появляются рефлексы α -фазы (например, $\{100\}_{\alpha}$ на рисунке 5.2 а и $\{102\}_{\alpha}$ на рисунке 5.2 в). Можно отметить, что углы, соответствующие рефлексам α -фазы, ближе к углам, на которых располагались рефлексы α'' -фазы при низких температурах. Например, положение пика $\{100\}_{\alpha}$ близко к первоначальному положению $\{110\}_{\alpha''}$, а положение $\{102\}_{\alpha}$ - к первоначальному положению $\{112\}_{\alpha''}$.

Следует отметить, что α'' - и α -фазы сосуществуют в диапазоне температур между 499,6 и 562,4 °С. Интенсивность рефлексов α -фазы возрастает при нагреве до температуры 570,2 °С (M_F^{α}), а в диапазоне от 570,2 °С до 638,4 °С она изменяется незначительно. При температурах выше 638,4 °С интенсивность рефлексов α -фазы начинает уменьшаться и достигает нуля при 738,4 °С.

5.1.2 Распад ω -фазы в процессе нагрева титан-ниобиевых сплавов

На рисунке 5.3 представлены участки дифрактограмм, иллюстрирующие изменение нескольких рефлексов ω -фазы в типичных для них диапазонах углов 2θ в температурном интервале 387...692 °С. Так, на рисунках 5.3 а и б представлены изменения интенсивности рефлекса $\{001\}_\omega$, который располагается в диапазоне углов 2,36°...2,55°. Можно отметить, что при его исчезновении рефлексы β -фазы в указанном диапазоне углов не появляются. На рисунках 5.3 в и д в аналогичном виде представлено изменение интенсивности рефлекса $\{201\}_\omega$ (диапазон углов 4,10°...4,34 °) и формирование в этом же диапазоне углов рефлекса $\{200\}_\beta$.

Из рисунков 5.3 а и б можно сделать вывод о том, что интенсивность рефлекса $\{001\}_\omega$ сначала возрастает (до температуры 469,0 °С), а затем убывает (т.е., $A_S^\omega = 469,0$ °С) и достигает минимума при 529,6 °С (A_F^ω). При внимательном анализе рисунков 5.3 в и г можно отметить, что интенсивность рефлекса $\{201\}_\omega$ уменьшается, но не достигает нуля, как это наблюдается в случае рефлекса $\{001\}_\omega$. Связано это с тем, что в данном диапазоне углов рефлексы $\{201\}_\omega$ и $\{200\}_\beta$ перекрываются (см. рисунок 5.1).

Анализ *ex-situ* данных рентгеновской дифракции (см. раздел 4) с учетом чрезвычайно высокого модуля Юнга и микротвердости сплава *Ti-20Nb* (см. раздел б) позволяет отметить, что объемная доля ω -фазы в этом сплаве чрезвычайно высока. Можно предположить, что в определенном диапазоне температур β - и ω -фазы сосуществуют и при температуре немного выше A_F^ω , а именно, выше 545,7 °С, объемная доля β -фазы начинает быстро увеличиваться.

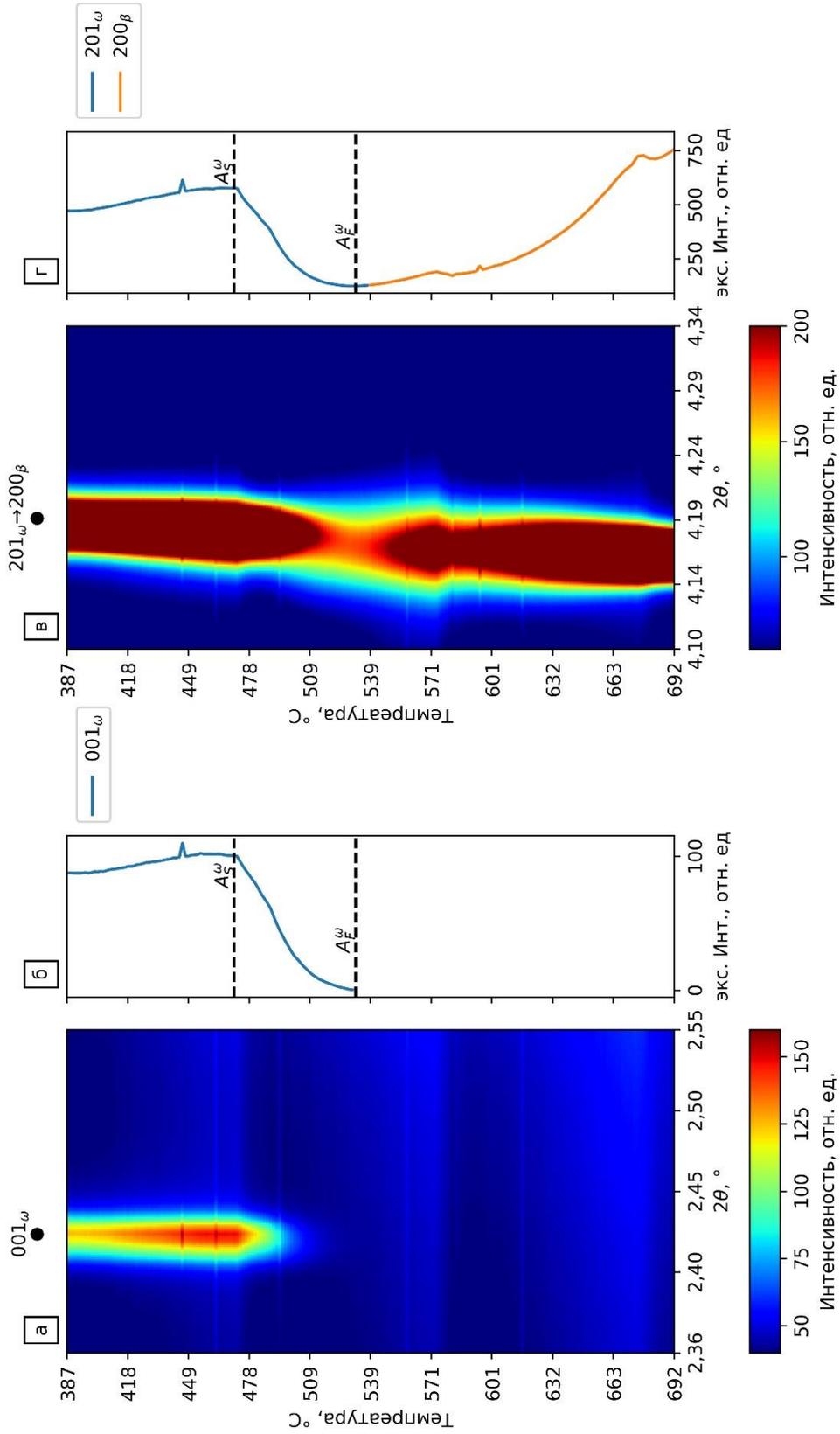


Рисунок 5.3 – Цветовые карты и диаграммы, иллюстрирующие распад ω -фазы (а,б), а также распад ω -фазы и начало роста β -фазы (в,г) в диапазоне температур 387...692 $^{\circ}\text{C}$ и в диапазоне углов 2θ 2,36°...2,55° и 4,10°...4,34° для образца из сплава Ti-20Nb

5.1.3 Преобразование $\beta \rightarrow \alpha' + \beta$ в процессе охлаждения сплава

На рисунке 5.4 представлены цветовые диаграммы, иллюстрирующие эволюцию нескольких рефлексов α' -фазы при охлаждении сплава *Ti-20Nb* в диапазоне температур 602...78 °С. Анализируя рисунки 5.4 а-г, можно отметить, что при охлаждении сплава рефлексы α' -фазы начинают появляться при температуре ниже 594,8 °С ($M_S^{\beta \rightarrow \alpha'}$). Быстрый рост их интенсивности заканчивается при температуре $M_F^{\beta \rightarrow \alpha'} = 532,7$ °С и в процессе дальнейшего охлаждения зафиксированы лишь незначительные изменения интенсивности.

Следует подчеркнуть, что в течение короткой выдержки (10 минут при 900 °С) и охлаждении со скоростью 50 °С/мин в сплаве *Ti-20Nb* формируется не α'' -фаза (которая была характерна для образца до нагрева), а только α' -фаза. Наиболее очевидной причиной этого является недостаточно высокая скорость охлаждения материала. Так, согласно некоторым оценкам, скорость охлаждения при литье всасыванием составляет ~ 100 °С/с, т.е. практически на порядок превышает скорость охлаждения, реализованную в эксперименте с использованием синхротронного излучения. Другая причина может заключаться в частичной гомогенизации сплава в процессе его выдержки при 900 °С. При этом произошло обеднение богатых ниобием дендритов, в результате чего содержание ниобия в них стало ниже порога формирования α'' -фазы.

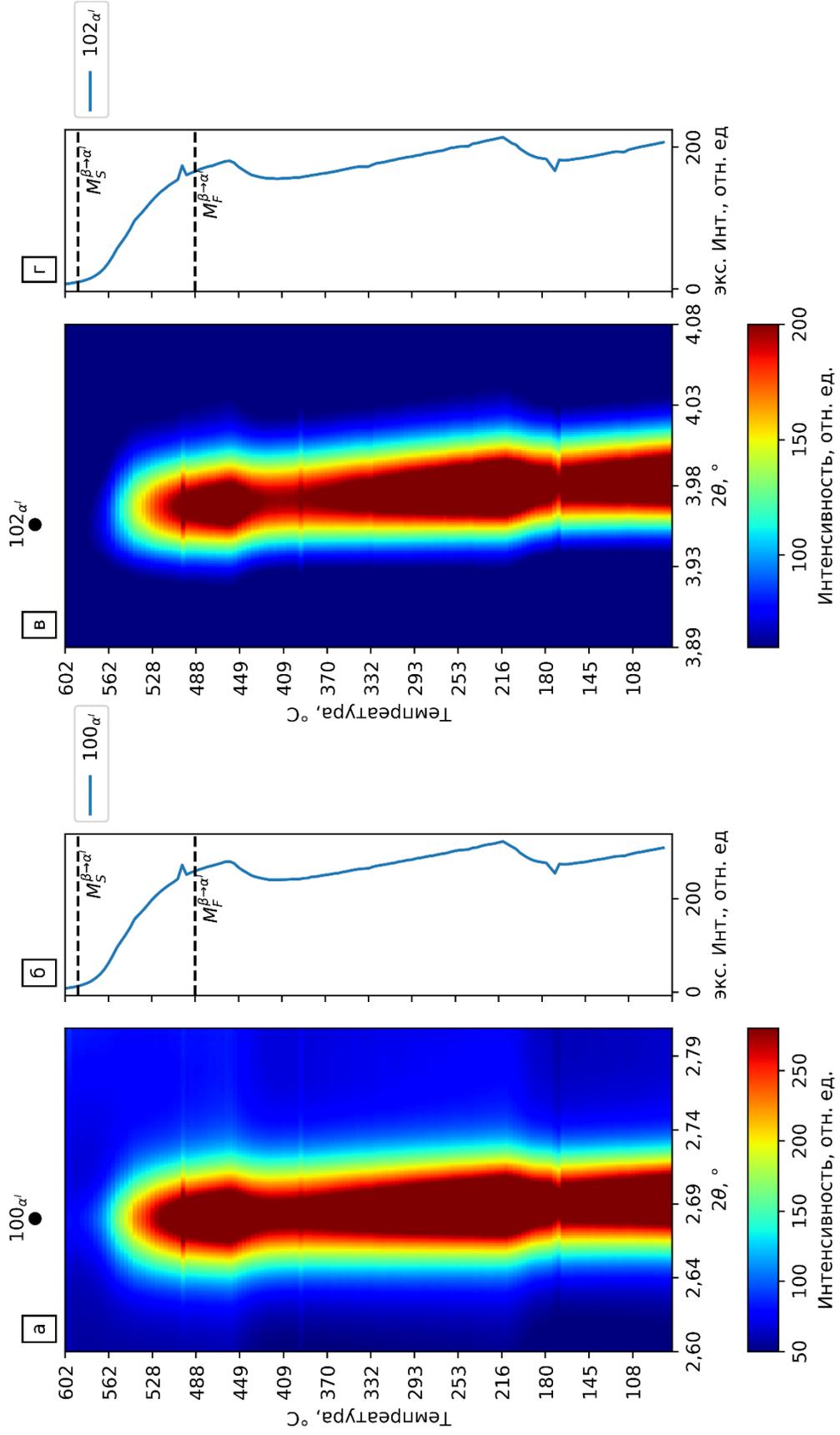


Рисунок 5.4 – Цветовые карты, иллюстрирующие преобразование $\beta \rightarrow \alpha' + \beta$ в диапазоне температур 602...78 $^\circ\text{C}$ и диапазоне углов $2,60^\circ \dots 2,79^\circ$ и $3,89^\circ \dots 4,08^\circ$ в образце из сплава *Ti-20Nb*

5.2 Структурно-фазовые преобразования при нагреве и охлаждении образцов из сплава $Ti-27,5Nb$

На рисунке 5.5 представлена эволюция картин дифракции образца из сплава $Ti-27,5Nb$ в процессе нагрева, выдержки и охлаждения. В начальном состоянии материал состоял из смеси α'' -, β - и ω -фаз. С начала эксперимента и вплоть до полного растворения ω -фазы в момент времени 1600 секунд ($\sim 516^\circ C$) наблюдается изменение интенсивности пиков ω -фазы. Особенно хорошо это заметно при анализе рефлекса $\{111\}_\omega$, соответствующего углу $2\theta \approx 3,95^\circ$. Начиная с момента времени 950 секунд ($\sim 300^\circ C$) и вплоть до 1400 секунд ($\sim 450^\circ C$), наблюдается рост интенсивности этого пика. При дальнейшем нагреве интенсивность рефлекса снижается вплоть до полного его исчезновения (1600 секунд, $\sim 516^\circ C$).

В процессе нагрева сплава рефлексы α'' -фазы с различными индексами $\{hkl\}$ по-разному изменяют свое положение. При этом можно выделить два временных интервала. Первый – от 0 до 1200 с (т. е. от комнатной температуры до $\sim 380^\circ C$), второй – от 1200 до 1600 с ($\sim 380\dots 530^\circ C$). Рассмотрим первый интервал.

В диапазоне температур $20\dots 380^\circ C$ рефлексы $\{hkl\}$, в значительной степени определяющиеся индексом « k », сдвигаются в сторону больших углов 2θ . Это хорошо видно на примере рефлекса $\{020\}_{\alpha''}$, находящегося вблизи угла $2\theta \approx 2,83^\circ$. Из этого можно сделать вывод о том, что при нагреве параметр решетки $b_{\alpha''}$ уменьшается. В то же время для рефлексов от плоскостей $\{h00\}_{\alpha''}$ (например, $\{200\}_{\alpha''}$ на угле $\sim 4,6^\circ$) характерно противоположное поведение. Другими словами, в диапазоне $20\dots 380^\circ C$ рефлексы сдвигаются в сторону меньших углов 2θ , что соответствует увеличению параметра $a_{\alpha''}$.

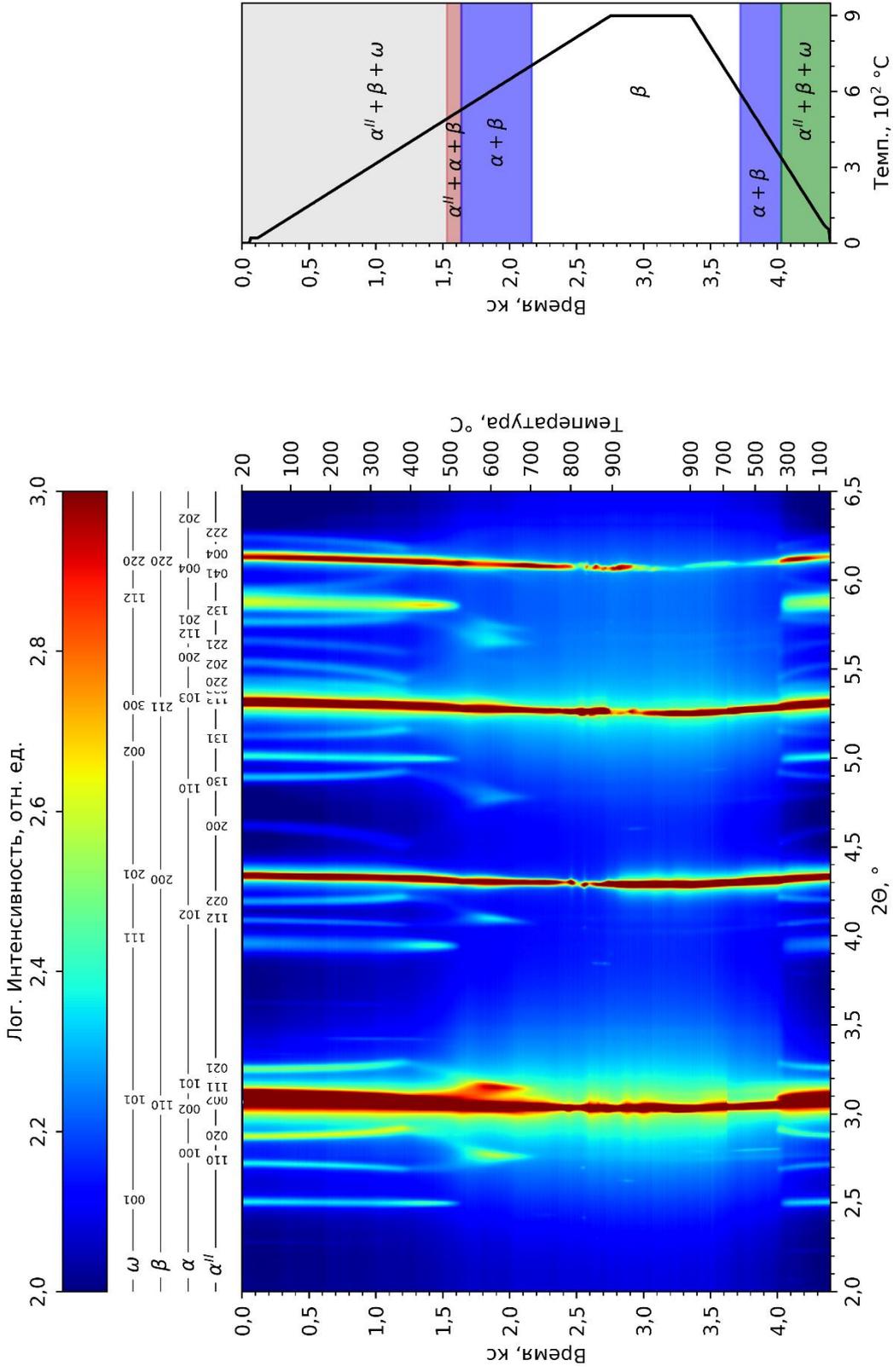


Рисунок 5.5 – Изменение картин дифракции сплава Ti-27,5Nb при нагреве до 900 °С (скорость нагрева 30 °С/мин), выдержке при температуре 900 °С в течение 10 минут и охлаждении до комнатной температуры (скорость охлаждения 50 °С/мин)

Очевидно, что два вышеупомянутых процесса действуют одновременно, оказывая при этом противоположный эффект на положение рефлексов $\{hk0\}_{\alpha''}$. При этом сдвиг рефлекса при нагреве определяется одним из двух факторов:

- 1) наибольшим индексом (например, если $k > h$, то рефлекс будет смещаться в сторону больших углов, что наблюдается для $\{130\}_{\alpha''}$, находящегося на угле $2\theta \approx 4,8^\circ$);
- 2) более быстрым изменением одного из параметров решётки в процессе нагрева. Примером действия последнего фактора является сдвиг рефлекса $\{110\}_{\alpha''}$, находящегося на угле $2\theta \approx 2,7^\circ$, для которого $h = k = 1$.

Рефлексы от плоскостей $\{00l\}_{\alpha''}$ анализировать достаточно сложно. В связи с особенностями кристаллографических соотношений между различными фазами в титановых сплавах рефлексы такого типа перекрываются с рефлексами нескольких других фаз (см. например, рефлексы $\{002\}_{\alpha''}$ вблизи $2\theta \approx 3,03^\circ$ и $\{004\}_{\alpha''}$ вблизи $2\theta \approx 6,06^\circ$). С другой стороны, рассматривая сдвиг рефлексов $\{022\}_{\alpha''}$ ($2\theta \approx 4,15^\circ$) и сравнивая его со сдвигом рефлексов $\{020\}_{\alpha''}$ ($2\theta \approx 2,83^\circ$), можно отметить, что при повышении температуры оба сдвигаются в сторону больших углов. Сравнивая таким же образом рефлексы $\{200\}_{\alpha''}$ ($2\theta \approx 4,57^\circ$) и $\{202\}_{\alpha''}$ ($2\theta \approx 5,48^\circ$), можно сделать вывод о том, что оба рефлекса при нагреве сдвигаются в сторону меньших углов. Это свидетельствует о том, что параметр решетки $c_{\alpha''}$ при нагреве изменяется незначительно.

Во втором температурном интервале ($\sim 380...530^\circ\text{C}$, $1200...1600$ с) наблюдается иное поведение рефлексов $\{hk0\}_{\alpha''}$. Рефлексы, для которых значение « h » больше нуля, смещаются в сторону больших углов (например, $\{110\}_{\alpha''}$ вблизи $2\theta \approx 2,7^\circ$ или $\{112\}_{\alpha''}$ вблизи $2\theta \approx 4,05^\circ$). Одна из причин, обуславливающих этот факт, связана с уменьшением параметра $a_{\alpha''}$.

Рефлексы, которые сильно зависят от индекса « k » (например $\{020\}_{\alpha''}$ вблизи $2\theta \approx 2,83^\circ$, $\{022\}_{\alpha''}$ вблизи $2\theta \approx 4,15^\circ$, или $\{130\}_{\alpha''}$ вблизи $2\theta \approx 4,8^\circ$), в свою очередь, сдвигаются в сторону меньших углов 2θ в связи с увеличением параметра $b_{\alpha''}$. Причиной изменения положения 2θ во втором температурном интервале является постепенное приближение к превращению $\alpha'' \rightarrow \alpha$, происходящему в диапазоне $\sim 480...520^\circ\text{C}$ ($1500...1600$ с). Кроме того, можно отметить, что, начиная с $\sim 380^\circ\text{C}$ (1200 с), интенсивность всех рефлексов α'' -фазы начинает снижаться.

В разделе 4 было показано, что метастабильную α'' -фазу можно рассматривать как промежуточное звено между равновесными α - и β -фазами. Кроме того, хорошо известно,

что α'' -фаза формируется вместо α' -фазы, когда гексагональная решетка не способна вместить большее количество атомов ниобия, имеющих больший атомный радиус, чем у титана. Это приводит к тому, что гексагональная решетка сплава искажается и переходит в орторомбическую. Таким образом, можно заключить, что решетка, соответствующая α'' -фазе получается из решетки α' путем ее искажения. Соответственно, при распаде α'' -фазы в процессе нагрева и образовании α -фазы ожидаемым является постепенный процесс превращения орторомбической решетки в гексагональную. На рентгенограмме это будет сопровождаться сближением некоторых пиков α'' и объединением их в один пик α -фазы.

Изменение положений рефлексов α'' -фазы на втором температурном интервале связано с диффузионным распадом этой метастабильной фазы и формированием стабильной α -фазы. Превращение $\alpha'' \rightarrow \alpha$ происходит вблизи температуры ~ 520 °C (1600 с). В интервале 520...715 °C образец состоит из смеси α - и β -фаз. Из рисунка 5.5 следует, что сразу после $\alpha'' \rightarrow \alpha$ превращения рефлексы α -фазы являются достаточно широкими, однако в процессе дальнейшего нагрева их ширина снижается. Более значительная ширина рефлексов обусловлена, вероятно, несколькими факторами. Во-первых, первоначально рефлексы α -фазы появляются при слиянии пары рефлексов α'' -фазы и точный момент, когда два пика сливаются и образуют один зафиксировать достаточно сложно. Во-вторых, можно предположить, что в начальный момент времени зародыши α -фазы достаточно малы, что приводит к дополнительному уширению пиков. В таком случае, в процессе последующего роста зародышей α -фазы происходит сужение соответствующих им пиков.

В процессе нагрева положения рефлексов α -фазы изменяются незначительно, из чего можно сделать вывод, что параметры решетки этой фазы также почти не изменяются. Это обусловлено коротким температурным интервалом существования α -фазы. Выше температуры ~ 714 °C (2200 с) она растворяется и сплав состоит преимущественно из β -фазы. Анализируя рисунок 5.5, можно отметить, что в районе угла $2\theta \approx 3,08^\circ$ некоторые дифракционные максимумы α -, α'' -, β - и ω -фаз перекрываются и образуют один широкий пик. При повышении температуры и, в особенности, при достижении такой ее величины, когда единственной фазой является β -фаза, этот широкий рефлекс постепенно сужается. Кроме того, в процессе нагрева все рефлексы β -фазы сдвигаются в область меньших углов, что связано с увеличением параметра решетки a_β , обусловленного термическим расширением материала.

В процессе охлаждения рефлексы β -фазы начинают сдвигаться в сторону высоких углов, что обусловлено уменьшением параметра a_β в связи с процессом термического

сжатия. При охлаждении сплава фазы формируются обратным образом по отношению к представленной выше последовательности преобразования фаз при нагреве. Так, сначала возникает α -фаза, являющаяся промежуточной фазой в процессе $\beta \rightarrow \alpha''$ превращения. Альфа-фаза начинает выделяться при ~ 590 °С (3700 с) и исчезает при ~ 360 °С (4000 с). Следует подчеркнуть, что в процессе охлаждения объемная доля α -фазы существенно меньше, чем в процессе нагрева. На рисунке 5.5 рефлекс α -фазы, соответствующие охлаждению сплава, почти не видны. Наиболее четко различим рефлекс $\{100\}_\alpha$, расположенный вблизи $2\theta \approx 2,8^\circ$. Одной из причин такого поведения материала является разница между скоростями нагрева (30 °С/мин) и охлаждения (50 °С/мин) при постоянной скорости записи картин дифракции. Таким образом, при нагреве одна дифракционная картина записывалась приблизительно в интервале 4 °С, тогда как при охлаждении – в интервале ~ 9 °С. Это привело к тому, превращение $\beta \rightarrow \alpha \rightarrow \alpha''$, происходящее в узком интервале температур, было зафиксировано лишь на нескольких дифракционных картинах.

Из рисунка 5.5 следует, что выделение как α'' -, так и ω -фаз начинается при одной и той же температуре (~ 360 °С, 4000 с). Это значит, что для сплава *Ti-27,5Nb* температуры $M_S^{\beta \rightarrow \alpha''}$ и Ω_S близки друг к другу. При этом следует ожидать, что для сплавов с большим содержанием ниобия образование ω -фазы будет происходить до начала формирования α'' -фазы [82].

Изменение положений пиков α'' -фазы при снижении температуры противоположно тому, которое наблюдалось при нагреве в первом температурном интервале. Такое поведение характерно для термического сжатия образца в процессе охлаждения

5.2.1 Распад α'' -фазы, формирование фазы $\alpha''_{\text{обед}}$ и преобразование $\alpha + \beta \rightarrow \beta$ в процессе нагрева

На рисунке 5.6 более детально представлено преобразование $\alpha'' + \beta \rightarrow \alpha + \beta \rightarrow \beta$. Для его иллюстрации использованы диапазоны углов $2,64^\circ \dots 2,94^\circ$ (иллюстрация преобразования рефлексов $\{110\}_{\alpha''} + \{020\}_{\alpha''} \rightarrow \{100\}_\alpha$) и углов $4,01^\circ \dots 4,25^\circ$ (иллюстрация преобразования рефлексов $\{112\}_{\alpha''} + \{022\}_{\alpha''} \rightarrow \{102\}_\alpha$). Значения температуры находятся в диапазоне $375 \dots 707$ °С, что соответствует временному интервалу $1180 \dots 2240$ с.

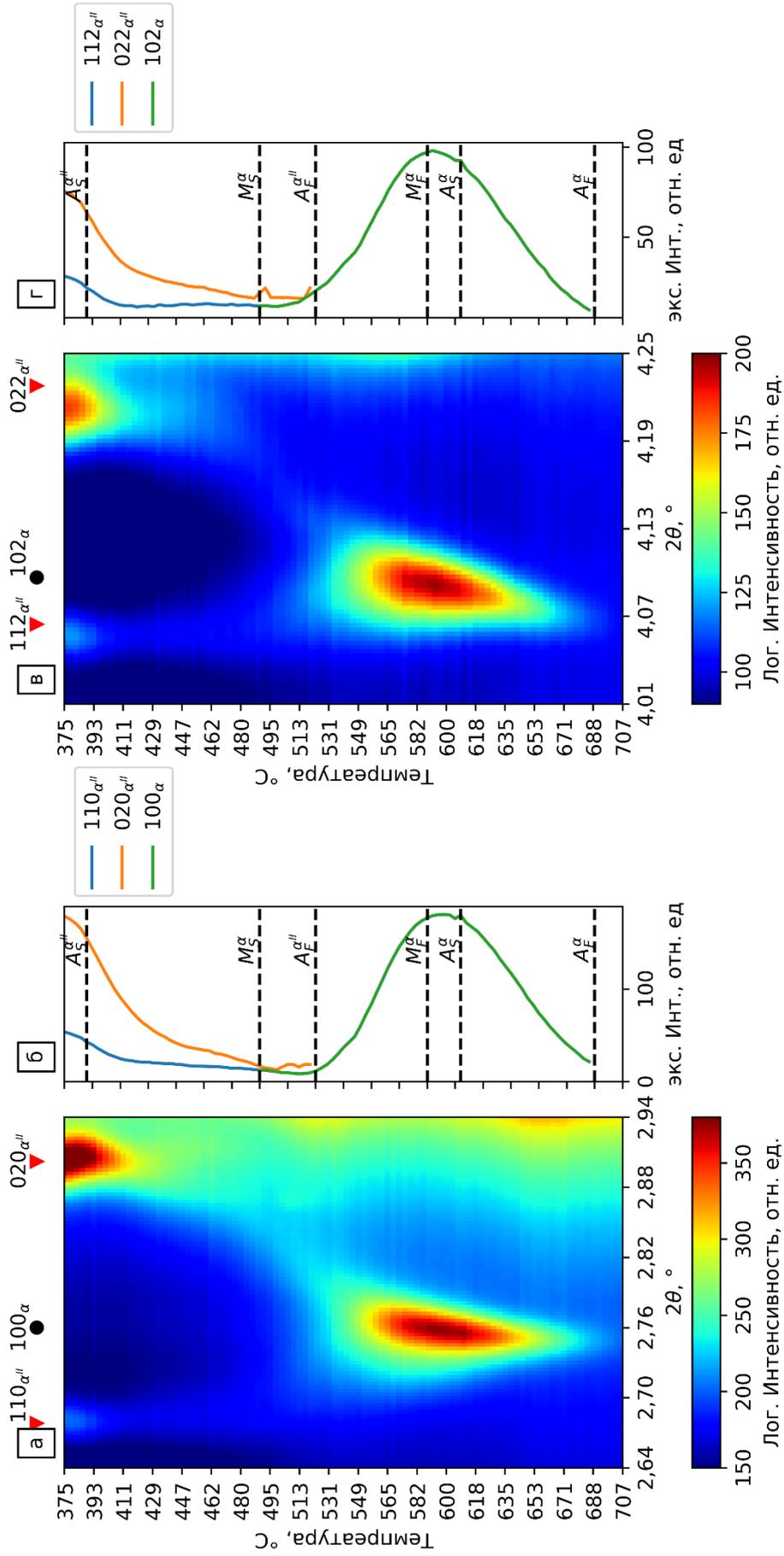


Рисунок 5.6 – Цветовые карты (а,в) и графики изменения интенсивности отдельных пиков (б,г), иллюстрирующие преобразование $\alpha'' \rightarrow \alpha' + \alpha' \rightarrow \alpha$ в интервале температур 375...707 °С в диапазонах углов дифракции 2,64°...2,94° и 4,01°...4,25° в образце из сплава Ti-27,5Nb

Следует обратить внимание на то, что, начиная с температуры $386,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ $A_S^{\alpha''}$, значения интенсивности рефлексов α'' -фазы начинают снижаться. Этот эффект сопровождается также изменением позиций рефлексов α'' -фазы. При этом рефлексы $\{110\}_{\alpha''}$ и $\{112\}_{\alpha''}$ на рисунках 5.6 а и в изменяются в меньшей степени, чем $\{020\}_{\alpha''}$ и $\{022\}_{\alpha''}$. Причиной более слабого изменения является тот факт, что плоскости $\{110\}_{\alpha''}$ $\{112\}_{\alpha''}$ являются кристаллографически более близкими к плоскостям $\{100\}_{\alpha}$ и $\{102\}_{\alpha}$, чем плоскости $\{020\}_{\alpha''}$ и $\{022\}_{\alpha''}$.

При температуре $M_S^{\alpha} = 492,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ в позиции $2\theta \approx 2,75^{\circ}$ можно различить только один рефлекс $\{100\}_{\alpha}$. Вплоть до $527,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ ширина этого рефлекса увеличивается, а затем начинает снижаться. Его интенсивность продолжает расти до $M_F^{\alpha} = 597,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ и далее выходит на плато. Однако уже при температуре $618,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ (A_S^{α}) интенсивность рефлексов α -фазы начинает уменьшаться и достигает нуля при $703,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (A_F^{α}).

В диапазоне температур между M_S^{α} и A_F^{α} 2θ позиции пиков α -фазы немного сдвигаются в сторону меньших углов в результате роста параметров ее решетки, обусловленного тепловым расширением материала. При этом смещение рефлекса $\{102\}_{\alpha}$, показанное на рисунке 5.6 в, является более значительным, чем смещение рефлекса $\{100\}_{\alpha}$ (рисунок 5.6 а). Такое поведение свидетельствует о том, что параметр c_{α} увеличивается в большей степени, чем a_{α} .

5.2.2 Структурное преобразование $\beta + \omega \rightarrow \beta$ в процессе нагрева сплава

На рисунке 5.7 представлен процесс растворения ω -фазы при нагреве сплава на примере двух пиков $\{001\}_{\omega}$ и $\{002\}_{\omega}$ в диапазонах углов 2θ $2,43^{\circ} \dots 2,55^{\circ}$ и $4,94^{\circ} \dots 5,06^{\circ}$ в температурном интервале $266 \dots 614\text{ }^{\circ}\text{C}$. Следует отметить, что оба рефлекса ω -фазы, представленные на рисунке 5.7, начинают сужаться при температуре около $301\text{ }^{\circ}\text{C}$, что, вероятно, связано ростом частиц ω -фазы.

Максимальная интенсивность рефлексов соответствует температуре $\sim 443,8\text{ }^{\circ}\text{C}$. При более высокой температуре интенсивность пиков ω -фазы начинает снижаться. Еще до момента полного растворения ω -фазы (при температуре $A_F^{\omega} = 527,9\text{ }^{\circ}\text{C}$) начинает формироваться α -фаза ($M_S^{\alpha} = 492,3\text{ }^{\circ}\text{C}$). Таким образом, существует интервал величиной по крайней мере $35,6\text{ }^{\circ}\text{C}$, когда α - и ω -фазы сосуществуют.

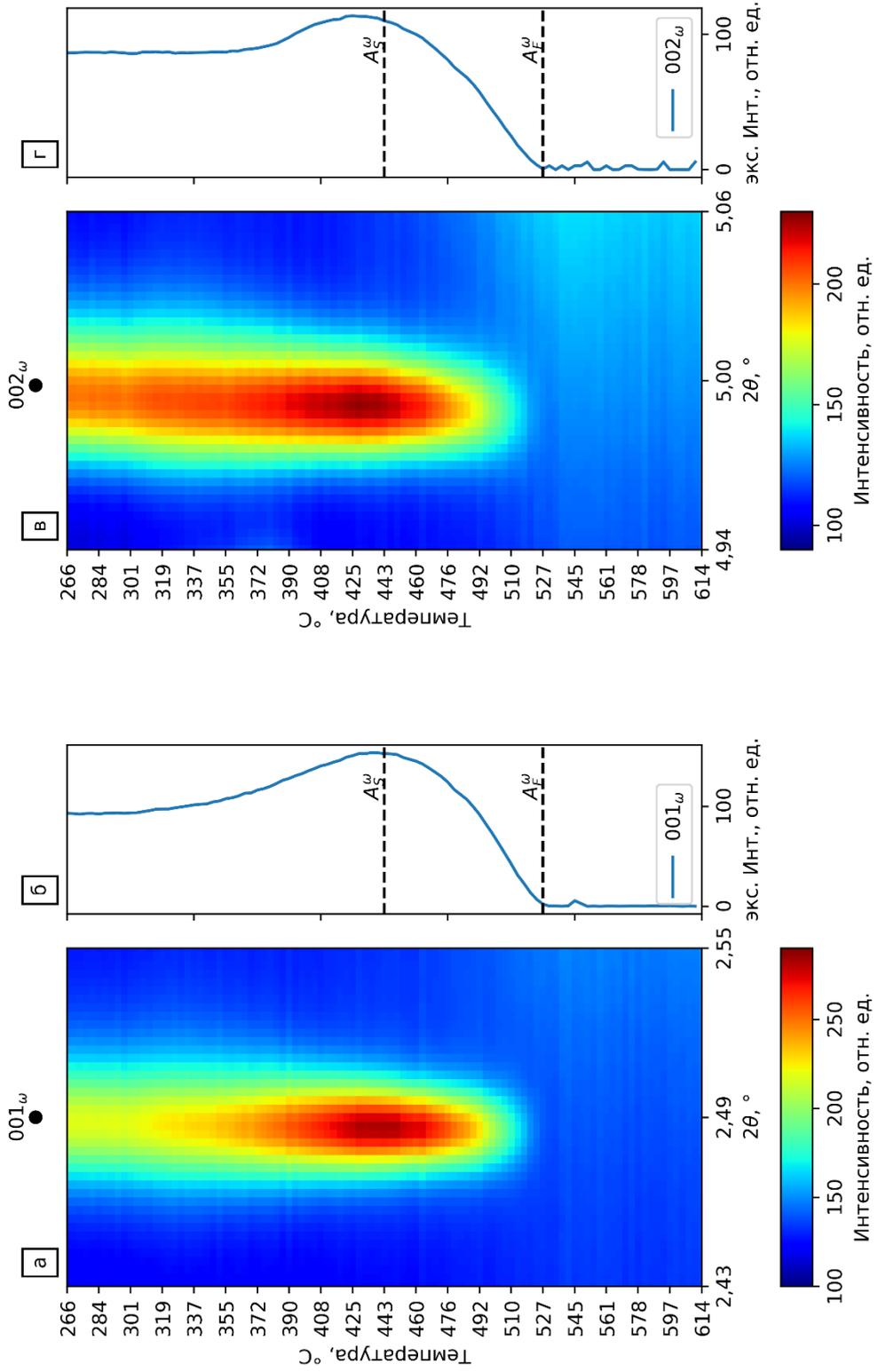


Рисунок 5.7 – Цветовые карты (а,в) и диаграммы изменения интенсивности (б,г), иллюстрирующие распад ω -фазы в интервале температур 266...614 °С, построенные для углов дифракции 2,43°...2,55° и 4,94°...5,06° в образце из сплава *Ti-27,5Nb*

Очевидно, что при температурах вблизи A_F^ω ω -фаза должна полностью превращаться в β -фазу [211]. Еще один факт, который можно отметить, сравнивая рисунки 5.6 и 5.7, заключается в том, что существует короткий интервал температур, в котором сплав состоит из смеси α'' -, α -, β - и ω -фаз. В пределах этого интервала α -фаза зарождается гетерогенно и после потери когерентности с матричной фазой она растет по традиционному диффузионному механизму. Наблюдаемый на рисунке 5.7 сдвиг рефлекса $\{001\}_\omega$ в сторону меньших углов свидетельствует об увеличении параметра c_ω .

5.2.3 Преобразование $\beta \rightarrow \beta + \alpha \rightarrow \beta + \alpha''$ в процессе охлаждения сплава

На рисунке 5.8 представлен процесс $\alpha \rightarrow \alpha''$ преобразования в процессе охлаждения образца в интервале температур $602 \dots 69$ °С для углов 2θ в диапазонах $2,64^\circ \dots 2,94^\circ$ (иллюстрация расщепления рефлекса $\{100\}_\alpha$ на $\{110\}_{\alpha''}$ и $\{020\}_{\alpha''}$) и $4,44^\circ \dots 4,92^\circ$ (иллюстрация расщепления $\{110\}_\alpha$ на $\{200\}_{\alpha''}$ и $\{130\}_{\alpha''}$).

При температуре $593,6$ °С ($M_S^{\beta \rightarrow \alpha}$) появляются рефлексы α -фазы. Их интенсивность возрастает вплоть до $514,2$ °С ($M_F^{\beta \rightarrow \alpha}$). В процессе дальнейшего охлаждения наблюдаются лишь незначительные изменения интенсивности этих рефлексов. При температуре $A_S^{\beta \rightarrow \alpha} = 411,9$ °С их интенсивность начинает снижаться и достигает минимума при $A_F^{\beta \rightarrow \alpha} = 360,4$ °С. В этом температурном интервале рефлексы α -фазы сдвигаются в сторону более высоких углов, что связано с термическим сжатием, приводящим к уменьшению параметров решетки.

При достижении температуры $376,7$ °С ($M_S^{\beta \rightarrow \alpha''}$) возникают рефлексы α'' -фазы. В интервале между $M_S^{\beta \rightarrow \alpha''}$ и $M_F^{\beta \rightarrow \alpha''} = 342,7$ °С интенсивность рефлексов быстро нарастает.

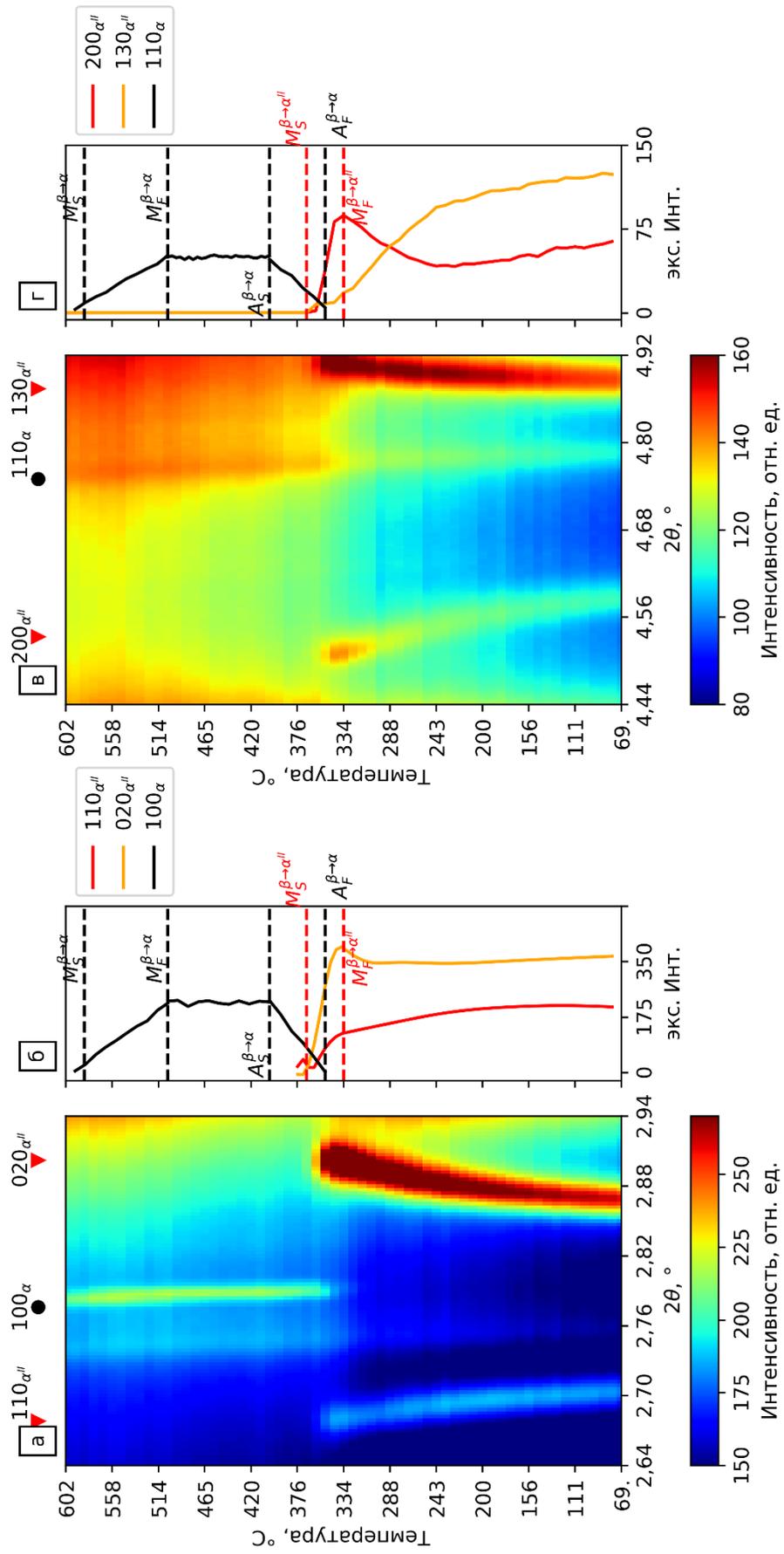


Рисунок 5.8 – Цветовая карта, соответствующая фазовому превращению $\beta \rightarrow \alpha$ в диапазоне температур 602...69 °С для углов 2θ 2,64°...2,94° и 4,44°...4,92° в образце из сплава *Ti-27,5Nb*

5.2.4 Формирование ω -фазы в процессе охлаждения сплава

На рисунке 5.9 отражены особенности формирования ω -фазы в процессе охлаждения сплава в интервале температур 566...76 °С для углов диапазонов 2,43°...2,55° (рефлекс $\{001\}_\omega$) и 4,94°...5,06° (рефлекс $\{002\}_\omega$). Анализируя рисунки 5.9 а,б, можно отметить, что рефлекс $\{001\}_\omega$ появляется при температуре $\Omega_S = 360,4$ °С. Такое же поведение характерно для рефлекса $\{002\}_\omega$ (рисунки 5.9 в,г). При охлаждении сплава значения интенсивности обоих рефлексов возрастают, что свидетельствует о быстром выделении ω -фазы и увеличении ее объемной доли. Столь быстрое образование ω -фазы является одной из причин, в связи с которыми фазовое превращение $\beta \rightarrow \omega$ в ранних работах называли «мартенситным превращением особого типа» [63; 88; 92; 103].

Быстрое увеличение интенсивности рефлексов ω -фазы хорошо согласуется с известным механизмом ее формирования. В соответствии с литературными данными, образование частиц ω -фазы происходит в обедненных ниобием зонах β -фазы в результате частичного «схлопывания» (или «коллапса») плоскостей $\{222\}_\beta$ при высокоскоростном охлаждении из однофазной β -области. В процессе охлаждения атомы ниобия выводятся из локальных объемов β -фазы по диффузионному механизму, формируя зародыши ω -фазы. В сплаве *Ti-27,5Nb* этот процесс сопровождается полным «схлопыванием» пар плоскостей $\{222\}_\beta$, что приводит к образованию плоскостей $\{002\}_\omega$.

Другим фактом, подтверждающим полное «схлопывание» пар плоскостей $\{222\}_\beta$, является присутствие отдельных, хорошо различимых дифракционных максимумов на электронограммах, которые обсуждались в разделе 3.

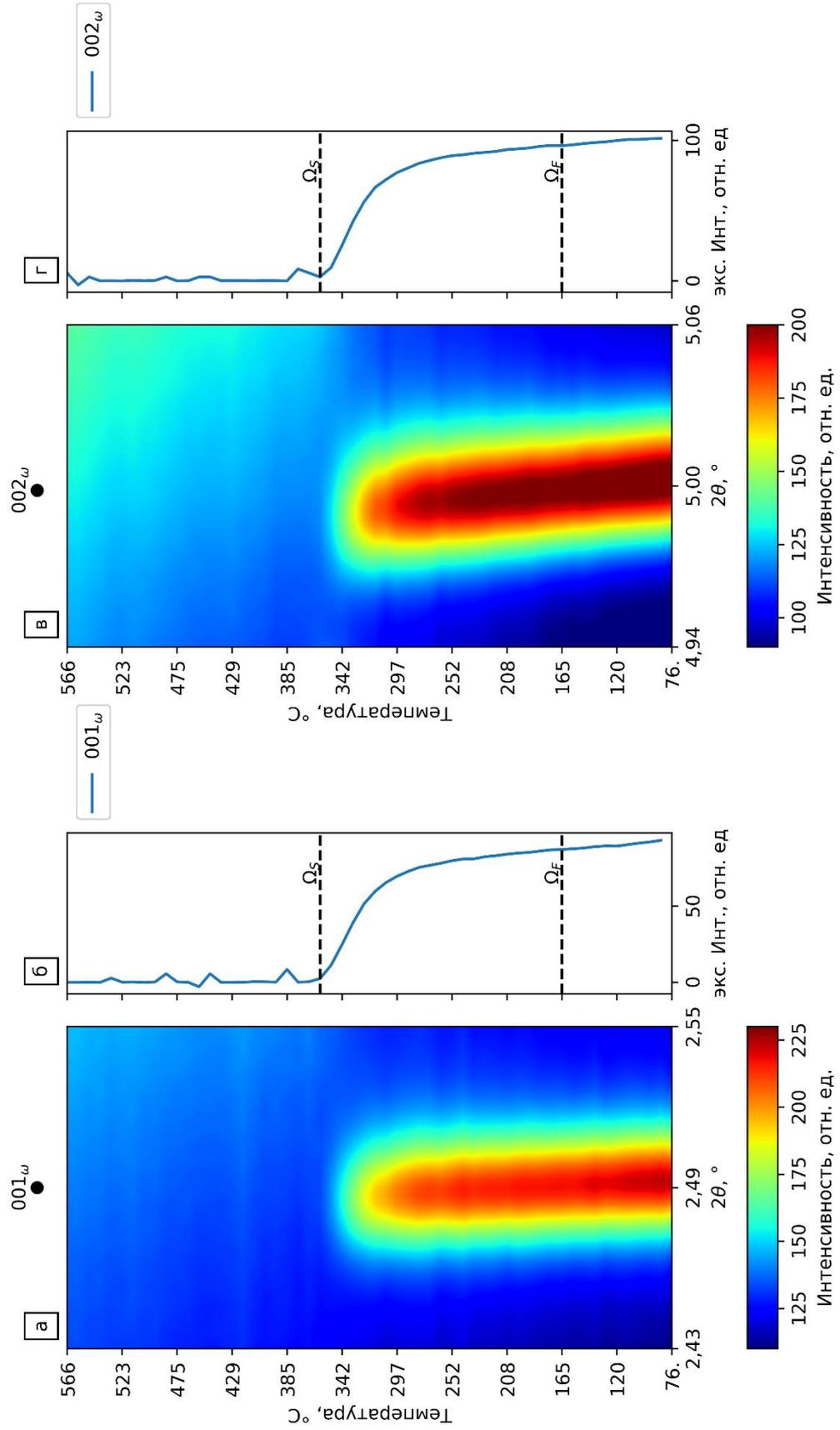


Рисунок 5.9 – Цветовая карта, иллюстрирующая $\beta \rightarrow \omega$ превращение в температурном интервале 566...76 °C в диапазоне углов 2,43°...2,55° и 4,94°...5,06° в образце из сплава Ti-27,5Nb

5.3 Структурно-фазовые преобразования при нагреве и охлаждении сплава *Ti-35Nb*

На рисунке 5.10 представлена последовательность изменения картин дифракции синхротронного рентгеновского излучения, иллюстрирующая структурно-фазовые преобразования в сплаве *Ti-35Nb* при его нагреве и охлаждении. До начала эксперимента сплав состоял из смеси β - и ω -фаз. При нагреве вплоть до ~ 490 °C (первые 1500 с эксперимента) существенных изменений в фазовом составе не наблюдалось. Однако, можно отметить, что для отдельных рефлексов ω -фазы (вблизи углов $2,49^\circ$, $4,0^\circ$, $4,4^\circ$ и $5,09^\circ$), не совпадающих с рефлексами β -фазы, с повышением температуры заметно увеличение интенсивности. В тот момент, когда ω -фаза исчезает при температуре ~ 490 °C (1500 с), интенсивность рефлекса $\{200\}$ β -фазы ($2\theta \approx 4,3^\circ$) слегка уменьшается. Такое поведение является вполне ожидаемым, поскольку в этой области углов рефлексы $\{200\}_\beta$ и $\{201\}_\omega$ перекрываются.

В процессе охлаждения ω -фаза начинает выделяться при температуре ~ 250 °C (4100 с). При этом ширина пиков ω -фазы анализируемого сплава существенно больше по сравнению с пиками ω -фазы, зафиксированными при охлаждении сплавов с меньшим содержанием ниобия.

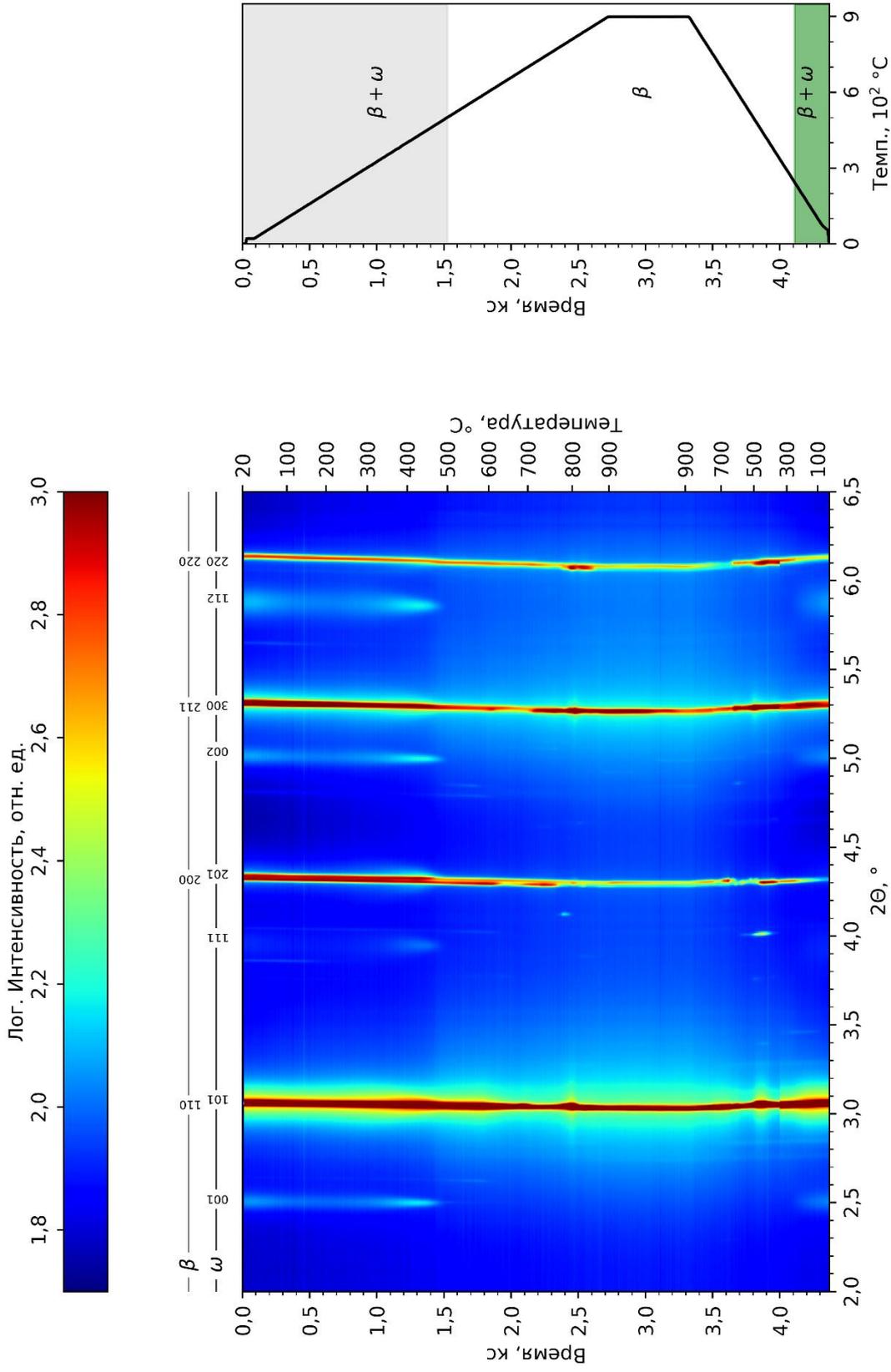


Рисунок 5.10 – Изменение картин дифракции синхротронного рентгеновского излучения сплава *Ti-35Nb* в процессе нагрева до 900 °C (скорость нагрева 30 °C/мин), выдержки в течение 10 минут при 900 °C и охлаждения до комнатной температуры (скорость охлаждения 50 °C/мин)

5.3.1 Распад ω -фазы в сплаве *Ti-35Nb*

На рисунке 5.11 отражены особенности распада ω -фазы в процессе нагрева сплава в интервале температур между 270 и 553 °С для рефлексов $\{001\}_\omega$ и $\{002\}_\omega$, которые не перекрываются с пиками β -фазы. Повышение температуры приводит к сдвигу этих рефлексов в сторону меньших углов, что вызвано ростом параметра a_ω (более подробно данный эффект рассматривается в разделе 5.4.6). Одновременно с этим происходит повышение интенсивности рефлексов, что хорошо наблюдается на рисунках 5.11 б и г. Наблюдаемые изменения интенсивности связаны, вероятно, с увеличением объемной доли ω -фазы и укрупнением ее частиц, а также со снижением микроискажений кристаллической решетки. Кроме того, изменение интенсивности может быть обусловлено изменением положений атомов внутри решетки ω -фазы. Однако для проверки этого факта необходимо анализировать рефлексы, принадлежащие другим семействам плоскостей.

В температурном диапазоне между $A_S^\omega = 428,0$ °С и $A_F^\omega = 500,6$ °С ω -фаза растворяется и происходит структурное преобразование $\omega + \beta \rightarrow \beta$.

5.3.2 Формирование ω -фазы в процессе охлаждения сплава

На рисунке 5.12 отражены особенности структурного преобразования $\beta \rightarrow \beta + \omega$ в процессе охлаждения сплава в температурном диапазоне между 550 и 75 °С. Для иллюстрации этого процесса были проанализированы рефлексы $\{001\}_\omega$ и $\{002\}_\omega$. Из рисунков 5.12 б и г можно сделать вывод о том, что ω -фаза начинает выделяться при температуре 260,5 °С (Ω_S). При дальнейшем охлаждении вплоть до комнатной температуры интенсивность рефлексов $\{001\}_\omega$ и $\{002\}_\omega$ постоянно возрастает. Это говорит о том, что процесс выделения ω -фазы не был завершен, а температура Ω_F не достигнута.

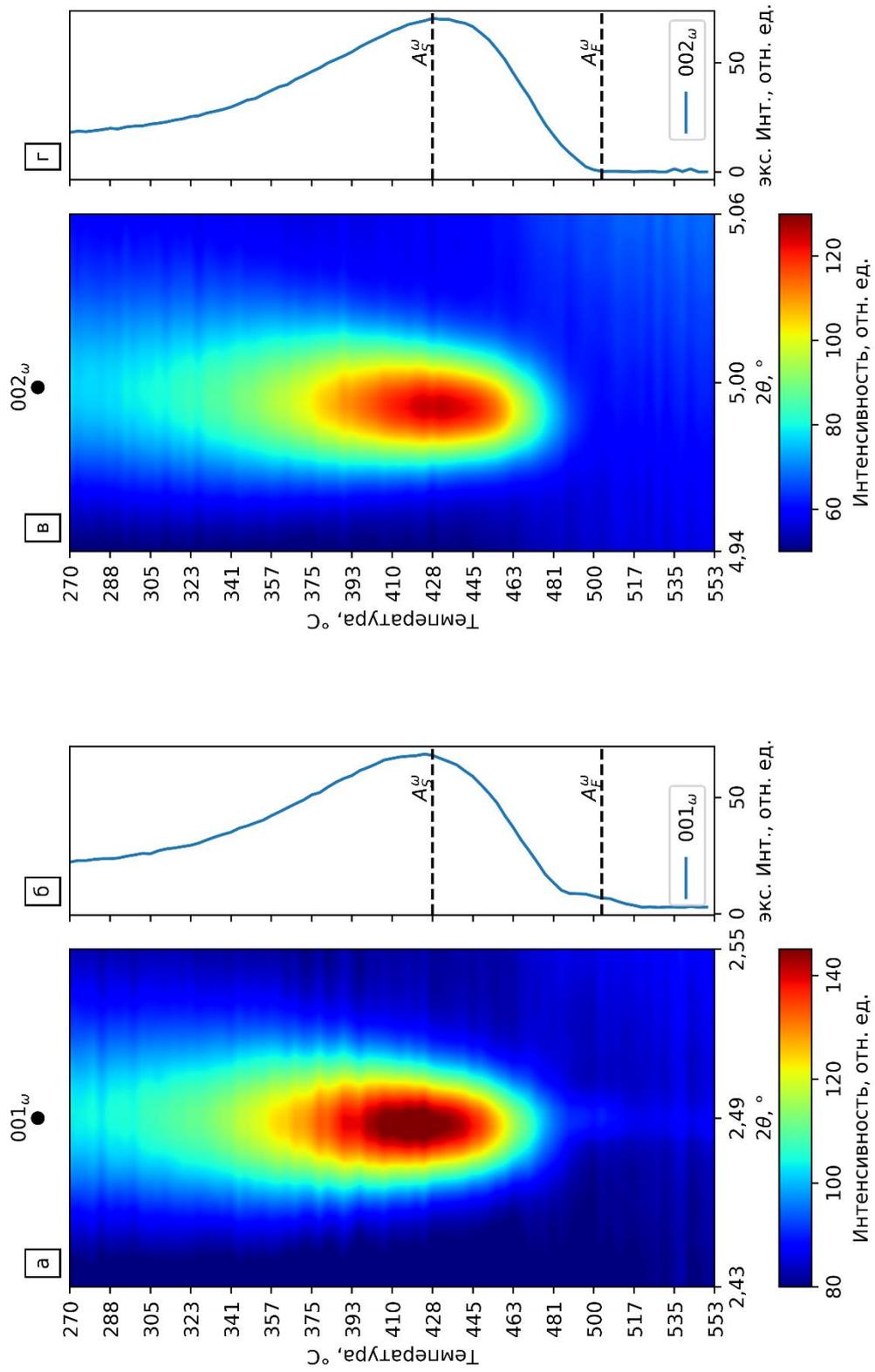


Рисунок 5.11 – Цветовая диаграмма, иллюстрирующая процесс растворения ω -фазы в диапазоне температур 270...533 °C для интервалов углов 2θ 2,43° ... 2,55° и 4,94° ... 5,06° в сплаве Ti-35Nb

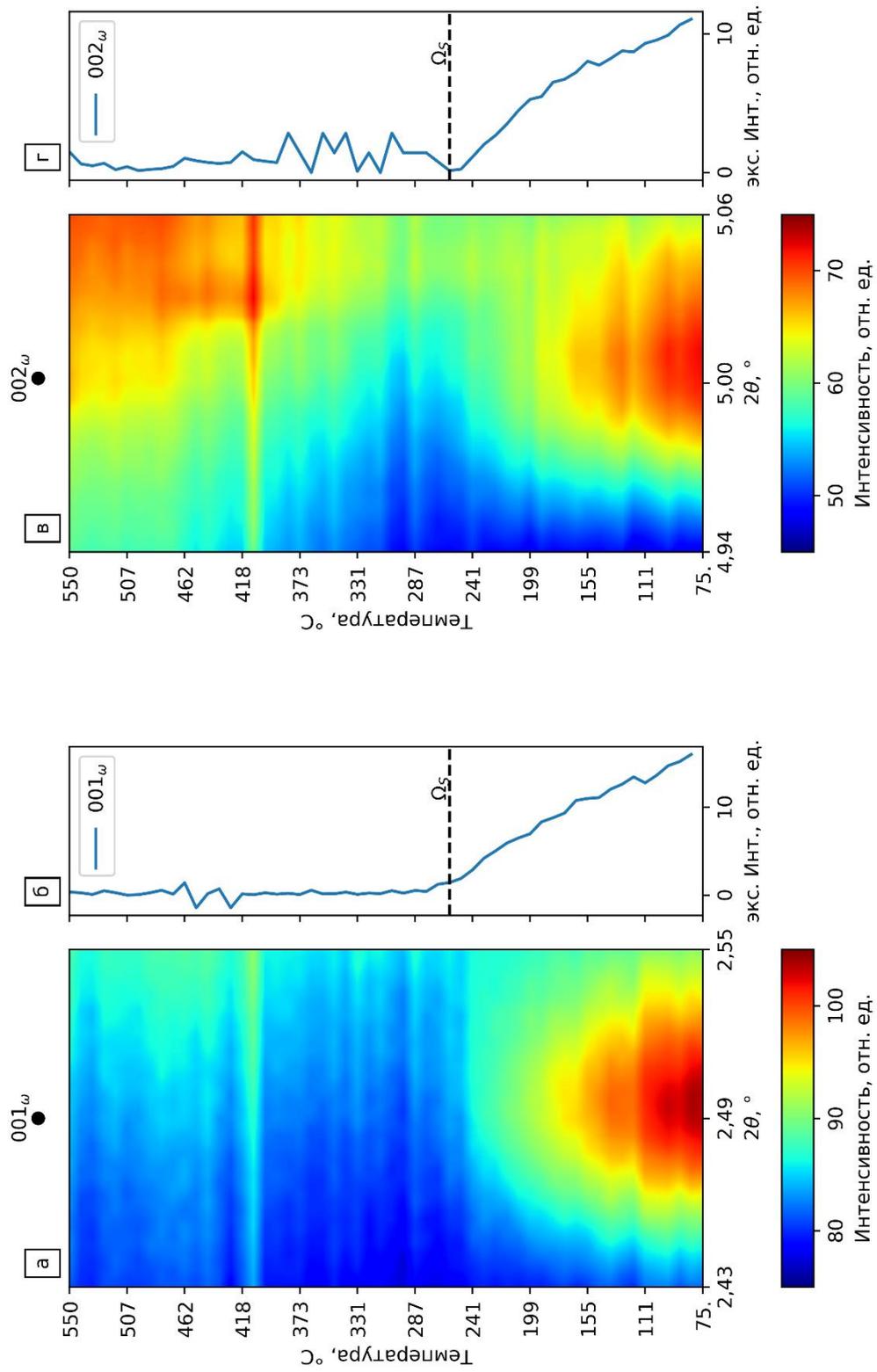


Рисунок 5.12 – Цветовая карта, представляющая превращение $\beta \rightarrow \omega$ в температурном интервале 550...75 °C для диапазонов углов $2,43^\circ \dots 2,55^\circ$ и $4,94^\circ \dots 5,06^\circ$ в образце из сплава *Ti-35Nb*

5.4 Изменение параметров решетки при нагреве и охлаждении различных сплавов

Глубокий анализ изменений параметров решетки в процессе нагрева и охлаждения, а также изменений в геометрии элементарной ячейки различных фаз является одной из ключевых задач теории термической обработки различных сплавов. Применительно к титановым сплавам понимание отмеченных выше процессов позволит осознанно выбирать режимы термической обработки и оценивать диапазоны температурной стабильности материалов. Данный вопрос является чрезвычайно актуальным также для понимания фазовых преобразований в сплавах системы *Ti-Nb*.

Вплоть до настоящего момента в литературе отсутствует четкая информация об особенностях структурных преобразований и сопряженных с ними изменений параметров решетки различных фаз в процессе нагрева сплавов *Ti-Nb*, состоящих в начальный момент времени из смеси $\alpha'' + \beta + \omega$ (например, сплавов *Ti-20Nb* и *Ti-27,5Nb*) или $\beta + \omega$ (например, *Ti-35Nb*). Одна из задач, решаемых в данной работе, связана с оценкой влияния ниобия и термического воздействия на характер изменения параметров решетки различных сплавов системы *Ti-Nb*.

5.4.1 Изменение параметров решетки сплава *Ti-20Nb* в процессе нагрева

Рисунок 5.13 дает представления об изменении параметров решетки α'' -, β - и ω -фаз, а также промежуточной α -фазы в условиях нагрева. Также на рисунке отражены особенности изменения геометрии элементарных ячеек, в частности, показано изменение параметров c/a , b/a и орторомбичности α'' -фазы. Параметры решетки α'' -фазы в значительной степени зависят от температуры. Из рисунка 5.13 следует, что параметры $a_{\alpha''}$ и $c_{\alpha''}$ в диапазоне от комнатной температуры до температуры M_S^α возрастают, в то время, как параметр $b_{\alpha''}$ в этом интервале температур уменьшается.

Скачкообразное изменение параметров решетки происходит в начале выделения α -фазы при температуре M_S^α . При этом наибольший скачок характерен для параметра $b_{\alpha''}$, который снижается от 5,02 Å при 499,6 °C до 4,96 Å при 507,0 °C, что соответствует уменьшению его на $\sim 1\%$. Данный факт также хорошо наблюдается при анализе положения рефлексов, как это было показано ранее на рисунке 5.2.

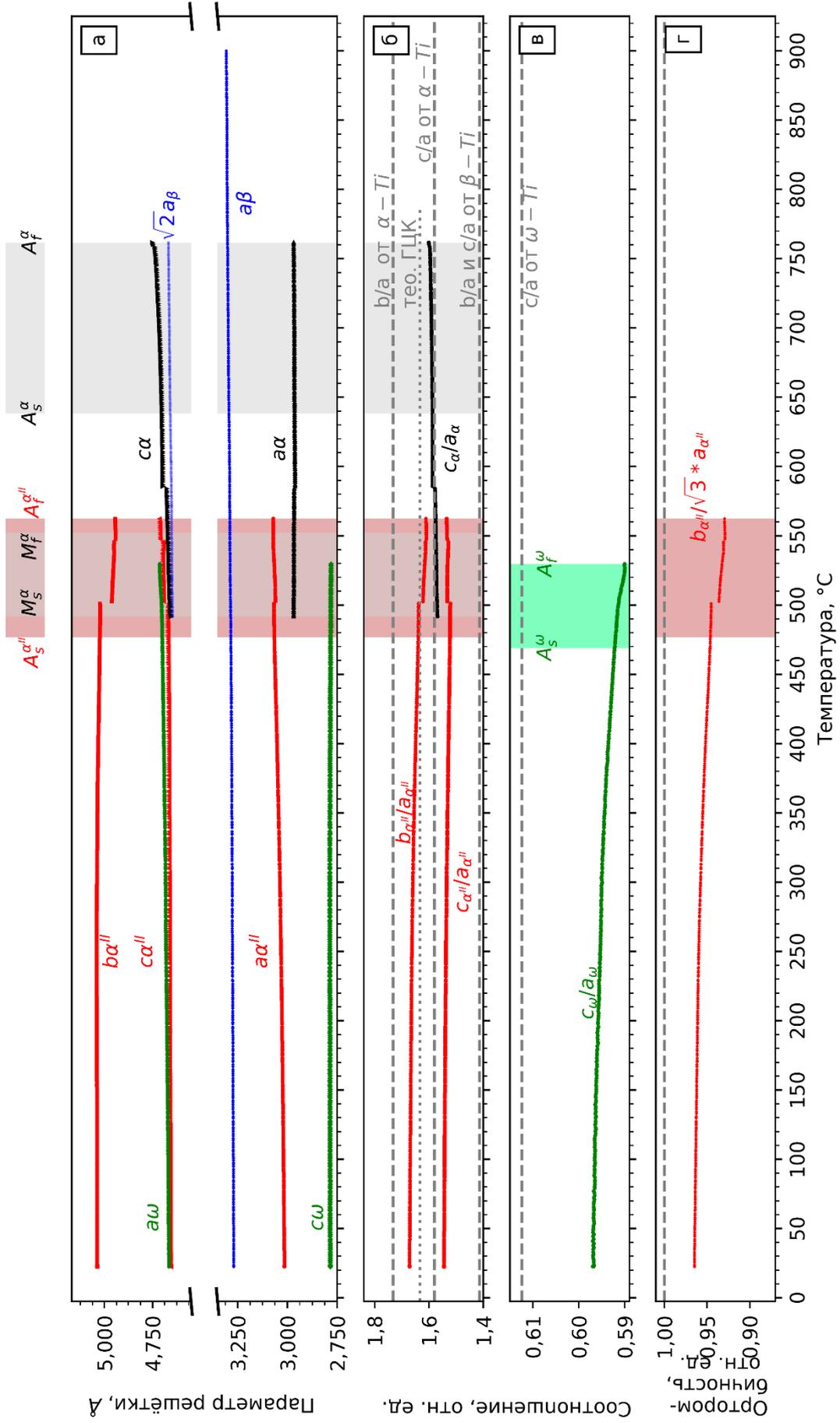


Рисунок 5.13 – Изменение параметров решетки и геометрии элементарной ячейки различных фаз при нагреве сплава Ti-20Nb

В связи с особенностями природы α'' -фазы значительная часть ее рефлексов, наблюдаемых на рентгенограмме, имеет большое значение параметра k (больше, чем l и h). Таким образом даже небольшие изменения в позиции рефлексов α'' -фазы свидетельствуют о существенных изменениях параметра решетки $b_{\alpha''}$. Это хорошо видно на рисунке 5.2, свидетельствующем о том, что в температурном интервале, в котором α'' - и α -фазы сосуществуют, рефлексы $\{020\}_{\alpha''}$ и $\{022\}_{\alpha''}$ сдвигаются в сторону больших углов значительно быстрее, чем до начала момента выделения α -фазы.

Анализируя изменения параметров решетки α -фазы, можно также наблюдать скачкообразное изменение параметров решетки в температурном интервале 560...570 °С. В его пределах рефлексы α'' -фазы становятся слишком слабыми чтобы надежно определить параметры решетки. При анализе интенсивностей рефлексов α'' -фазы, представленных на рисунках 5.2 а и в (в особенности рефлексов $\{020\}_{\alpha''}$ и $\{022\}_{\alpha''}$), можно отметить, что в отмеченном интервале температур некоторое количество α'' -фазы все еще остается, приводя к небольшому искажению α -фазы. При полном растворении α'' -фазы при температуре $A_F^{\alpha''}$ решетка α -фазы становится менее искаженной и дальнейший рост ее параметров связан с тепловым расширением образца.

Отношения параметров b/a и c/a α'' -фазы уменьшаются в процессе нагрева образца до температуры M_S^{α} и постепенно приближаются к значению 1,414, соответствующему β -фазе. В то же время отношение c/a α -фазы увеличивается. Таким образом, геометрия элементарной ячейки α'' -фазы становится ближе к β -фазе, тогда как выделения α -фазы становятся ближе к низкотемпературной α -фазе. Рассматривая орторомбичность, можно отметить, что ее значения уменьшаются во всем интервале температур, в котором существует α'' -фаза. Учитывая, что показатели орторомбичности α - и β -фаз равны единице, можно сделать вывод о том, что геометрия элементарной ячейки α'' -фазы в процессе ее растворения не приближается к геометрии элементарных ячеек α - и β -фаз. Другими словами, если бы переход α'' -фазы был связан с приближением ее решетки к α - или β -фазам, то орторомбичность должна была увеличиваться и стремиться к единице.

Параметры решетки ω -фазы при увеличении температуры изменяются незначительно. При этом параметр a_{ω} возрастает быстрее, чем c_{ω} . Отношение c/a ω -фазы при комнатной температуре составляет 0,596, тогда как при температуре A_F^{ω} оно равно 0,590. Сравнивая эти два значения, можно заключить, что при повышении температуры ω -фаза становится более плотно упакованной. Такое поведение можно связать с особенностями

термического расширения ω -фазы. Параметры решетки β -фазы возрастают в течение всего процесса нагрева.

5.4.2 Главные деформации растяжения/сжатия решетки в процессе структурных преобразований $\alpha'' + \beta + \omega \rightarrow \alpha'' + \alpha + \beta + \omega \rightarrow \alpha'' + \alpha + \beta \rightarrow \alpha + \beta$ при нагреве сплава *Ti-20Nb*

На рисунке 5.14 представлены изменения главных деформаций решетки при нагреве образца из сплава *Ti-20Nb*. Главные деформации, характеризующие α'' -, α - и ω -фазы в процессе их преобразования в β -фазу, изменяются в течение всего процесса нагрева. Деформации решетки для ω -фазы в направлении c_{orth} (η_3^ω) возрастают от 1,67 при комнатной температуре до 2,39 при $A_F^\omega = 529,6$ °C. При этом деформации в направлениях a_{orth} и b_{orth} ($\eta_{1,2}^\omega$) изменяются в том же температурном интервале от -0,89 до 1,34.

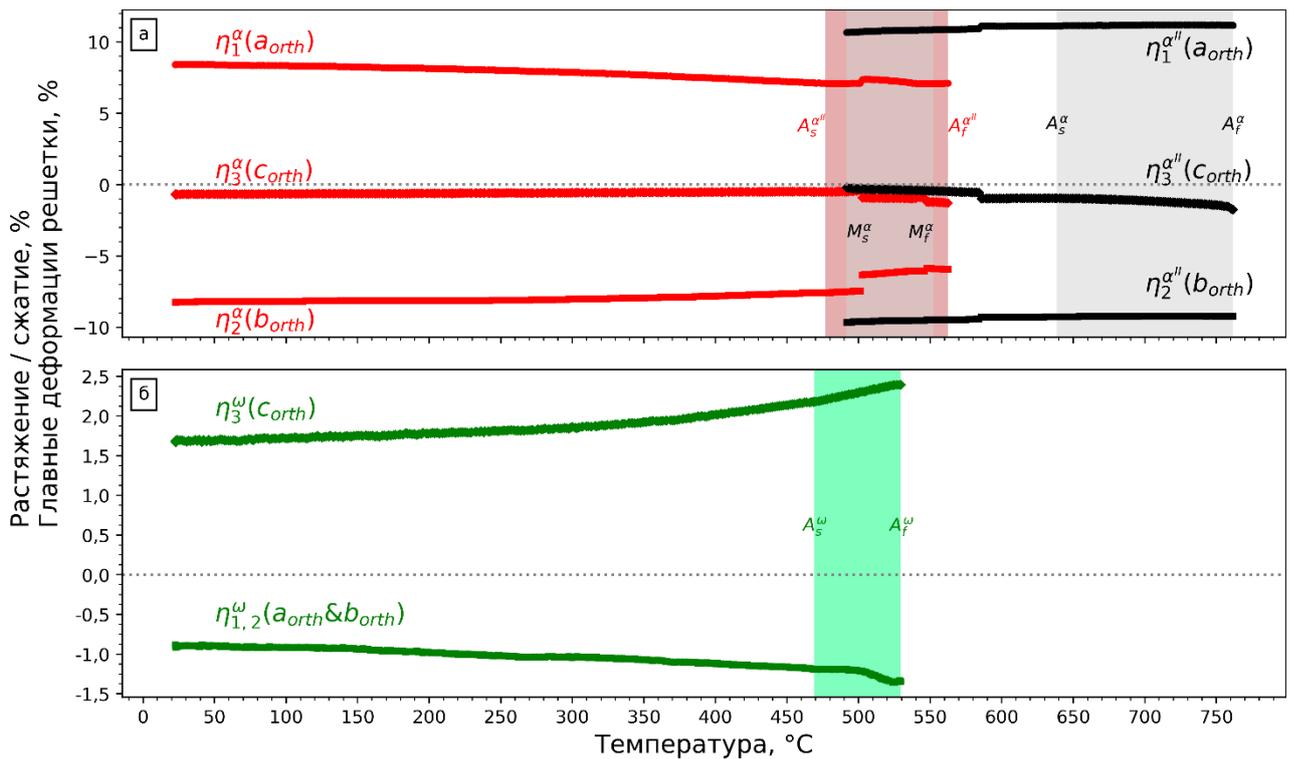


Рисунок 5.14 – Главные напряжения растяжения/сжатия решетки различных фаз при нагреве образца из сплава *Ti-20Nb*

Обычно, в системах, имеющих значительные деформации (иными словами, несоответствие решеток) между β - и ω -фазами, α -фаза зарождается на неровностях межфазной границы или дислокациях несоответствия между двумя этими фазами [166; 199]. Кроме

того, хорошо известно, что морфология частиц ω -фазы связана с отмеченными деформациями, как это было отмечено в разделе 3.3. В системах с большим несоответствием между фазами ω -фаза имеет форму, близкую к кубической. При нагреве таких сплавов когерентность межфазной границы ω/β нарушается в связи с ростом частиц. Считается, что такие частицы ω -фазы являются местами зарождения α -фазы в процессе последующего нагрева. Одним из примеров такой системы являются двухкомпонентные сплавы $Ti-V$ [93; 210].

С другой стороны, для таких сплавов, как $Ti-Mo$ или $Ti-Nb$, в которых главные деформации решетки относительно малы, выделения ω -фазы имеют форму, более близкую к сферической [77; 143]. Недавние исследования многокомпонентной системы $Ti-10V-2Fe-3Al$, выполненные *Y. Ohmori* с соавторами, показали, что даже в сплавах с невысокими главными деформациями решетки выделения ω -фазы могут служить местами гетерогенного зарождения частиц α -фазы [212]. Тем не менее, в таких системах влияние выделений ω -фазы на зарождение и рост частиц α -фазы остается неясным.

В литературе представлены две конкурирующие научные идеи относительно влияния ω -фазы на зарождение α -фазы в системах с низкими главными деформациями решетки:

1. Детальные исследования сплава $Ti-6,8Mo-4,5Fe-1,5Al$, выполненные *S. Azimzadeh* и *H. J. Rack* [168], свидетельствуют о том, что α -фаза зарождается вблизи границы β/ω , но все же на некотором расстоянии от нее. Локальный выход легирующих элементов из ω -фазы в процессе изотермического старения способствует выделению частиц α -фазы. Этому в особенности способствует выход из ω -фазы алюминия, который дестабилизирует ω -фазу, но является α -стабилизатором. Явление локального перераспределения алюминия, зафиксировано методом атомно-зондовой томографии, было отмечено также в работе [213].

2. Используя метод темнопольной просвечивающей электронной микроскопии и ПЭМ высокого разрешения *F. Prima* с соавторами предложили другой механизм зарождения α -фазы [165]. Они обнаружили, что сдвиговое преобразование, имеющее место в ядре частиц ω -фазы, приводит к формированию пластинок α -фазы. Кроме того, прямое $\omega \rightarrow \alpha$ превращение наблюдалось *B. S. Hickman* [144] и *F. Langmeyer* с соавторами [167]. В обеих работах подразумевалось, что в процессе фазовых превращений возможны лишь небольшие диффузионные перемещения легирующих элементов.

Принимая во внимание тот факт, что в данной работе анализируются двухкомпонентные сплавы $Ti-Nb$, в которых отсутствуют дестабилизирующие ω -фазу и стабилизирующие α -фазу элементы (такие, как алюминий), первый из описанных выше механизмов можно исключить и предположить, что $\omega \rightarrow \alpha$ превращение в сплаве $Ti-20Nb$ происходило по второму механизму. Сосуществование фаз α'' , α , β и ω (см. рисунок 5.1) при нагреве в интервале температур $499,6 \dots 529,6$ °С и последующее фазовое превращение, происходящее в результате комбинации сдвигового и диффузионного переходов, хорошо согласуются с ориентационными соотношениями между α -, β - и ω -фазами, предложенными *S. K. Sikka* [200]:

$$(0001)_{\alpha} \parallel (011)_{\beta} \parallel (11\bar{2}0)_{\omega}, \quad (5.1)$$

$$(11\bar{2}0)_{\alpha} \parallel (11\bar{1})_{\beta} \parallel (0001)_{\omega}. \quad (5.2)$$

Рисунок 5.14 а позволяет сделать вывод, что решетка α -фазы может быть получена из решетки β -фазы путем 1) сжатия на ~ 10 % вдоль b_{orth} , 2) растяжения на ~ 10 % вдоль a_{orth} . Формирование решетки β -фазы из решетки ω -фазы (см. рисунок 5.14 б) связано сжатием всего на 1 % вдоль a_{orth} и b_{orth} и растяжением на 1,8 % вдоль c_{orth} . Эти значения находятся в хорошем соответствии со значениями, полученными *J.M. Silcock* [150], который установил, что для подобного преобразования требуется сжатие на 1,1 % вдоль a_{orth} и b_{orth} , а также растяжение на 2,2 % вдоль c_{orth} . Из представленного выше обсуждения можно сделать вывод, что ω -фаза в значительной степени связана с β -фазой и превращение $\omega \rightarrow \alpha$ происходит в последовательности $\omega \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$.

5.4.3 Изменение параметров решетки в процессе охлаждения сплава $Ti-20Nb$

На рисунке 5.15 отражено изменение параметров решетки α' - и β -фаз сплава $Ti-20Nb$ в процессе охлаждения, а также, соответствующие изменения в геометрии элементарной ячейки (соотношение c/a α' -фазы).

Очевидно, что в процессе охлаждения параметры решетки α' - и β -фаз уменьшаются при снижении температуры. Анализируя подробно изменения, происходящие с α' -фазой, можно обратить внимание на то, что в процессе охлаждения параметр $c_{\alpha'}$ изменяется сильнее по сравнению с $a_{\alpha'}$, что продолжается до температуры $M_F^{\beta \rightarrow \alpha'} = 532,7$ °С. Этот

процесс сопровождается также ростом интенсивности пиков α' -фазы (см. рисунок 5.4). Из кристаллографических ориентационных соотношений между α - и β -фазами, предложенных Бюргерсом (см. выражение (1.1)), следует, что $c_{\alpha'} \approx \sqrt{2}a_{\beta}$. Для того, чтобы сделать решетку α' -фазы более похожей на β -фазу и уменьшить разницу в энергии Гиббса между этими фазами параметр $c_{\alpha'}$ должен уменьшаться и приближаться к значению $\sqrt{2}a_{\beta}$.

Отношение c/a α' -фазы уменьшается от 1,593 при $M_S^{\beta \rightarrow \alpha'}$ до 1,587 вблизи комнатной температуры. Другими словами, α' -фаза является практически идеально упакованной и степень ее упаковки практически не изменяется в процессе последующего охлаждения. Из этого можно сделать вывод, что геометрия кристаллической решетки α' -фазы приобретает свою окончательную форму практически с момента ее зарождения при высоких температурах.

Как уже отмечалось ранее, формирование при охлаждении смеси α' - и β -фаз вместо смеси α'' -, β - и ω -фаз, характерной для образца в состоянии после литья, может быть в первую очередь связано с меньшей скоростью охлаждения при проведении экспериментов, связанных с *in-situ* синхротронным анализом по сравнению со скоростью охлаждения при литье всасыванием.

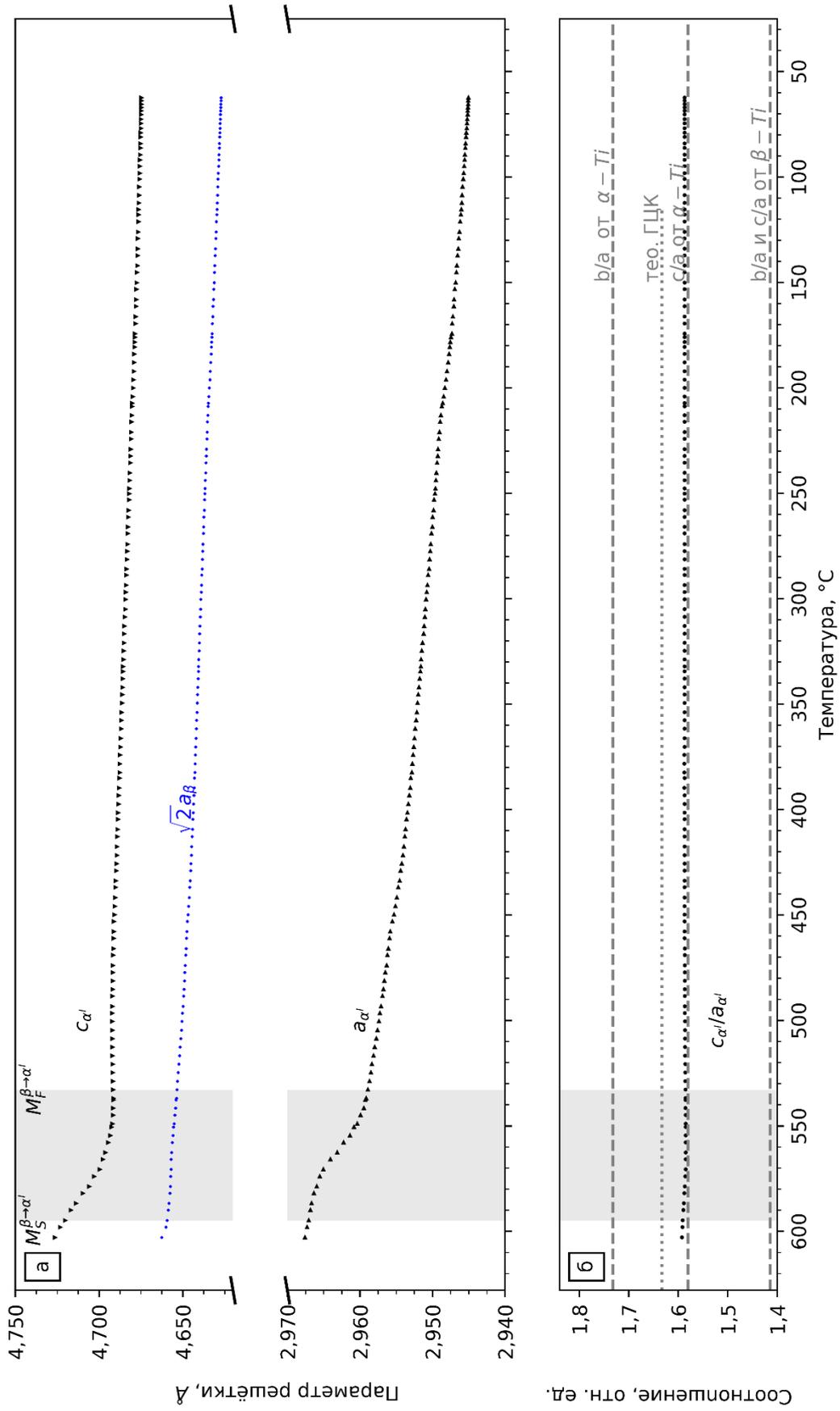


Рисунок 5.15 – Изменение параметров решетки и соответствующие им изменения геометрии элементарной ячейки при охлаждении сплава Ti-20Nb

5.4.4 Изменения параметров решетки различных фаз при нагреве сплава *Ti-27,5Nb*

На рисунке 5.16 представлены изменения параметров решетки различных фаз при нагреве сплава *Ti-27,5Nb* до 900 °С, а также соответствующие изменения геометрии элементарных ячеек. Вплоть до температуры $A_S^{\alpha''}$ (386,9 °С) параметры решетки α'' -фазы непрерывно изменяются. Параметры $a_{\alpha''}$ и $c_{\alpha''}$ увеличиваются, в то время как параметр $b_{\alpha''}$ уменьшается. Предполагая, что от комнатной температуры вплоть до $A_S^{\alpha''}$ термическое расширение играет ключевую роль в изменении параметров решетки, можно ожидать, что все параметры решетки α'' -фазы должны увеличиваться. Аномальное поведение параметра $b_{\alpha''}$, который в процессе нагрева уменьшается, ранее наблюдалось и другими исследователями [163; 169; 214; 215]. Такой характер изменений приводит к тому, что орторомбическая решетка α'' по мере роста температуры до 386,9 °С по форме приближается все ближе к кубической. Так, соотношения c/a и b/a α'' -фазы, представленные на рисунке 5.16 б, приближаются к значению $\sqrt{2}$, при котором орторомбическая решетка становится кубической. Подобный эффект наблюдали *P. Barrioberro-Vila* с соавторами в процессе исследования структурных изменений при нагреве сплава *Ti-10V-2Fe-3Al*, обладавшего после закалки частично мартенситной структурой [171].

Такой характер изменения параметров решетки α'' -фазы в процессе непрерывного нагрева (величина $b_{\alpha''}$ уменьшается, в то время как значения $a_{\alpha''}$ и $c_{\alpha''}$ возрастают) аналогичен поведению параметров решетки этой фазы при комнатной температуре при увеличении содержания ниобия в сплаве, о чем ранее сообщалось в разделе 4. В обоих случаях приближение к линии $T_0^{\beta \rightarrow \alpha''}$ приводит к уменьшению соотношений c/a и b/a , что выражается в приближении формы элементарной ячейки α'' к форме элементарной ячейки β -фазы.

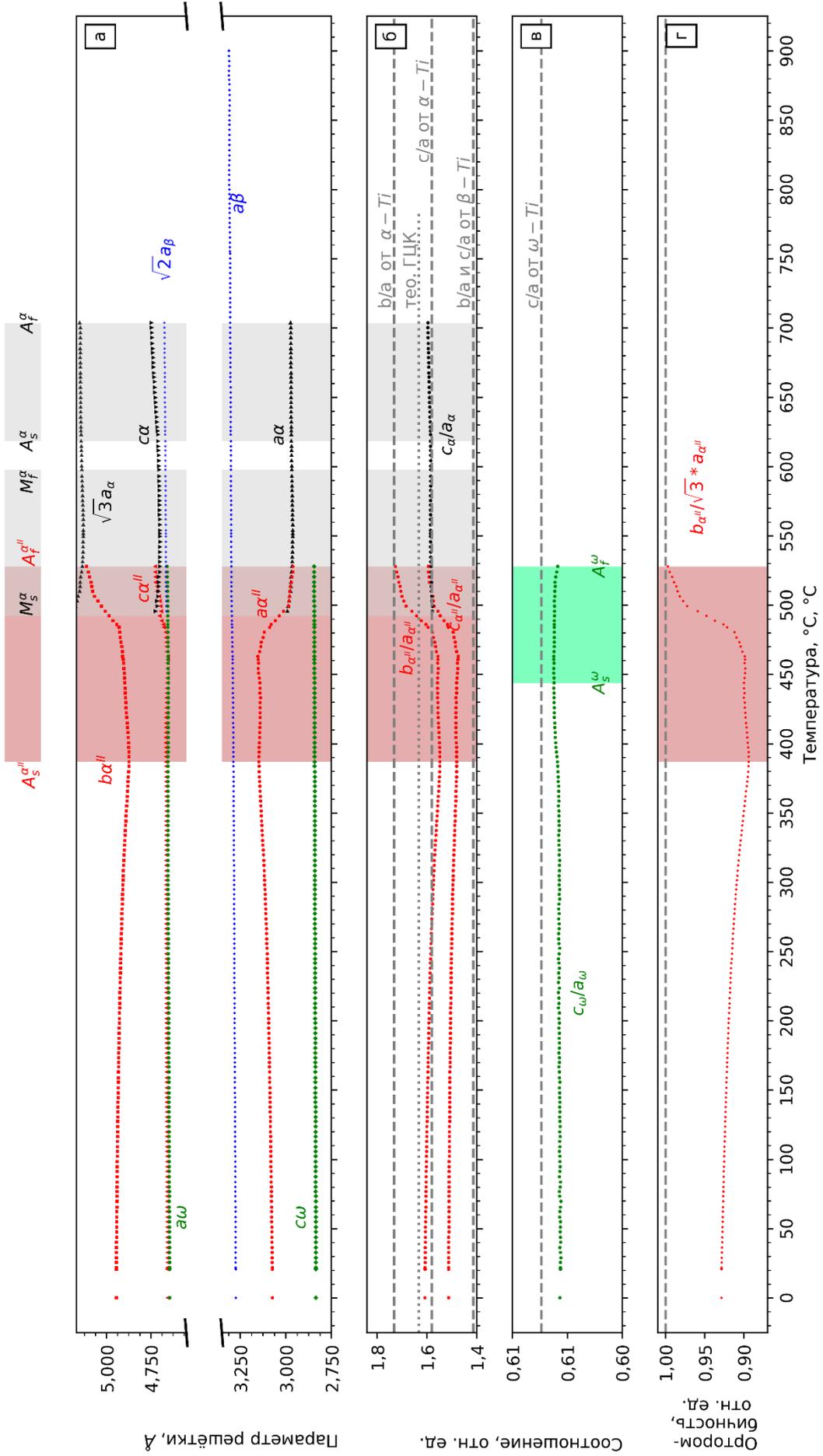


Рисунок 5.16 – Изменение параметров решеток различных фаз при нагреве сплава Ti-27,5Nb

В интервале между 386,9 и 527,9 °С параметры решетки α'' изменяются быстрее и характер их изменений не совпадает с тем, которое наблюдалось в диапазоне температур от комнатной до 386,9 °С. Другими словами, происходит увеличение значений $b_{\alpha''}$ и $c_{\alpha''}$ и уменьшение $a_{\alpha''}$. Это значит, что соотношения c/a и b/a α'' -фазы больше не стремятся к величине $\sqrt{2}$, а приближаются к значению $\sqrt{3}$, характерному для гексагональной элементарной ячейки. Как отмечалось в разделе 3, параметры решетки α'' -фазы в значительной степени зависят от содержания ниобия. Сравнивая параметры α'' -фазы, наблюдаемые *in-situ* при нагреве сплава *Ti-27,5Nb* выше температуры 386,9 °С с различными сплавами системы *Ti-Nb* при комнатной температуре (см. рисунок 4.4), можно предположить, что α'' -фаза постоянно теряет ниобий, который переходит β -фазу, формируя $\alpha''_{\text{обед}}$. Таким образом α'' приближается к равновесной α -фазе, что наблюдалось ранее в сплавах с близким значением $Mo_{\text{эКВ}}$ [92; 216].

Во время этого процесса параметр $a_{\alpha''}$ приближается к a_{α} , $b_{\alpha''}$ – к $\sqrt{3}a_{\alpha}$, а $c_{\alpha''}$ – к c_{α} . Такое поведение наглядно демонстрируется на примере параметра орторомбичности, представленного на рисунке 5.16 г. Орторомбичность α -фазы равна единице, а α'' -фаза достигает этого значения при температуре 527,9 °С, полностью переходя в α -фазу. Подобное поведение параметров решетки наблюдалось ранее в работах [72; 217]. При температурах выше, чем 527,9 °С сплав состоит из смеси α - и β -фаз. Величина c/a (рисунок 5.16 б) α -фазы лишь незначительно отличается от отношения c/a α -фазы чистого титана (1,59).

Кроме того, анализируя рисунок 5.16 а, можно отметить соответствие между a_{ω} и $c_{\alpha''}$, а также между c_{α} и $\sqrt{2}a_{\beta}$. Значения a_{ω} и $c_{\alpha''}$ близки друг к другу вплоть до момента появления α -фазы при температуре $M_S^{\alpha} = 492,3$ °С. Схожесть значений является индикатором того, что формирование $\alpha''_{\text{обед}}$ может быть напрямую связано с распадом ω -фазы. В процессе дальнейшего нагрева вплоть до полного растворения α'' - и ω -фаз при температуре $A_F^{\omega} = A_F^{\alpha''} = 527,9$ °С параметр a_{ω} постепенно приближается к $\sqrt{2}a_{\beta}$, что может быть объяснено на основании ориентационного соотношения между β - и ω -фазой. На основании ориентационных соотношений между α -, β - и ω -фазами, предложенных *S.K. Sikka* (см. выражения (5.1) и (5.2)), можно прийти к следующим примерным соотношениям: $a_{\omega} \approx \sqrt{2}a_{\beta} \approx c_{\alpha}$. Заметная разница между значениями c_{α} и $\sqrt{2}a_{\beta}$ на рисунке 5.16 позволяет предположить появление больших деформаций решетки. В то же время разница между

a_ω и $\sqrt{2}a_\beta$ является достаточно низкой, что будет приводить к меньшим, но все же заметным деформациям решетки. Отношение параметров решетки ω -фазы изменяется незначительно, как это показано на рисунке 5.16 в. Из этого следует, что в процессе непрерывного нагрева параметры решетки ω -фазы изменяются с одинаковой скоростью, что позволяет сохранить исходную форму элементарной ячейки.

На основании результатов данного исследования можно предположить, что в сплаве $Ti-27,5Nb$ формирование промежуточной α -фазы происходит в последовательности: $\alpha'' \rightarrow \alpha''_{обед} \rightarrow \alpha$. При этом формирования фазы $\alpha''_{изо}$ не наблюдается.

5.4.5 Изменение параметров решетки различных фаз при охлаждении сплава $Ti-27,5Nb$

На рисунке 5.17 отражен характер изменения параметров решетки различных фаз при охлаждении образцов из сплава $Ti-27,5Nb$.

В процессе охлаждения сплава при достижении температуры $M_S^{\beta \rightarrow \alpha} = 593,62$ °C начинается быстрое превращение β -фазы в α - (или α')-фазу. В разделе 4 было показано, что для α' -фазы соотношение c/a находится в диапазоне между 1,58 и 1,57. Следует отметить, что в данном случае соотношение c/a составляет $\sim 1,60$. Таким образом, в данном случае гексагональная решетка ближе к α -, чем к α' -фазе. Возникает вопрос о механизме формирования этой фазы (мартенситный или диффузионный), однако он не может быть решен в рамках данной диссертационной работы и требует проведения дополнительных исследований.

Отношение c/a α -фазы в процессе последующего охлаждения уменьшается лишь незначительно (на 0,26 %). Превращение ОЦК \rightarrow ГПУ в ОЦК-металлах описывается хорошо известным механизмом Бюргерса. Ориентационные соотношения Бюргерса между ОЦК- и ГПУ-решетками ранее были представлены в выражении (1.1) и схематически показаны на рисунке 5.18. Этот рисунок показывает смещение атомов вдоль направления b_{orth} псевдоорторомбического пространства, описанного в разделе 4. При этом гексагональные α - и α' -фазы могут сформироваться из ОЦК β -фазы (рисунок 5.18 а) за два этапа: (1) смещение атомов, лежащих в плоскостях $(0002)_\alpha$ (рисунок 5.18 б) и (2) сжатие и растяжение получившейся решетки в определенных направлениях (рисунок 5.18 в).

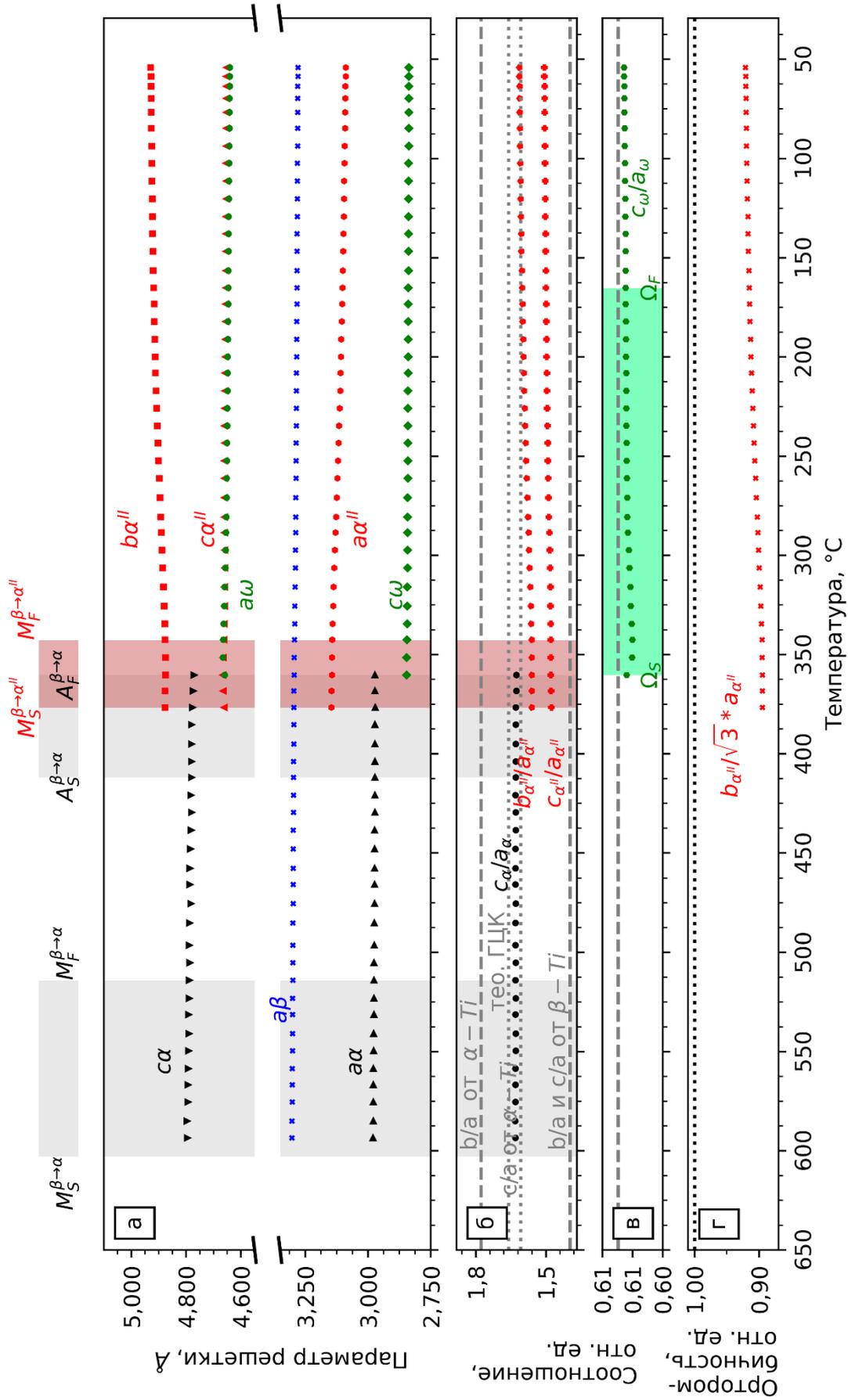


Рисунок 5.17 – Изменение параметров решетки, а также соответствующие изменения геометрии элементарной ячейки при охлаждении сплава Ti-27,5Nb

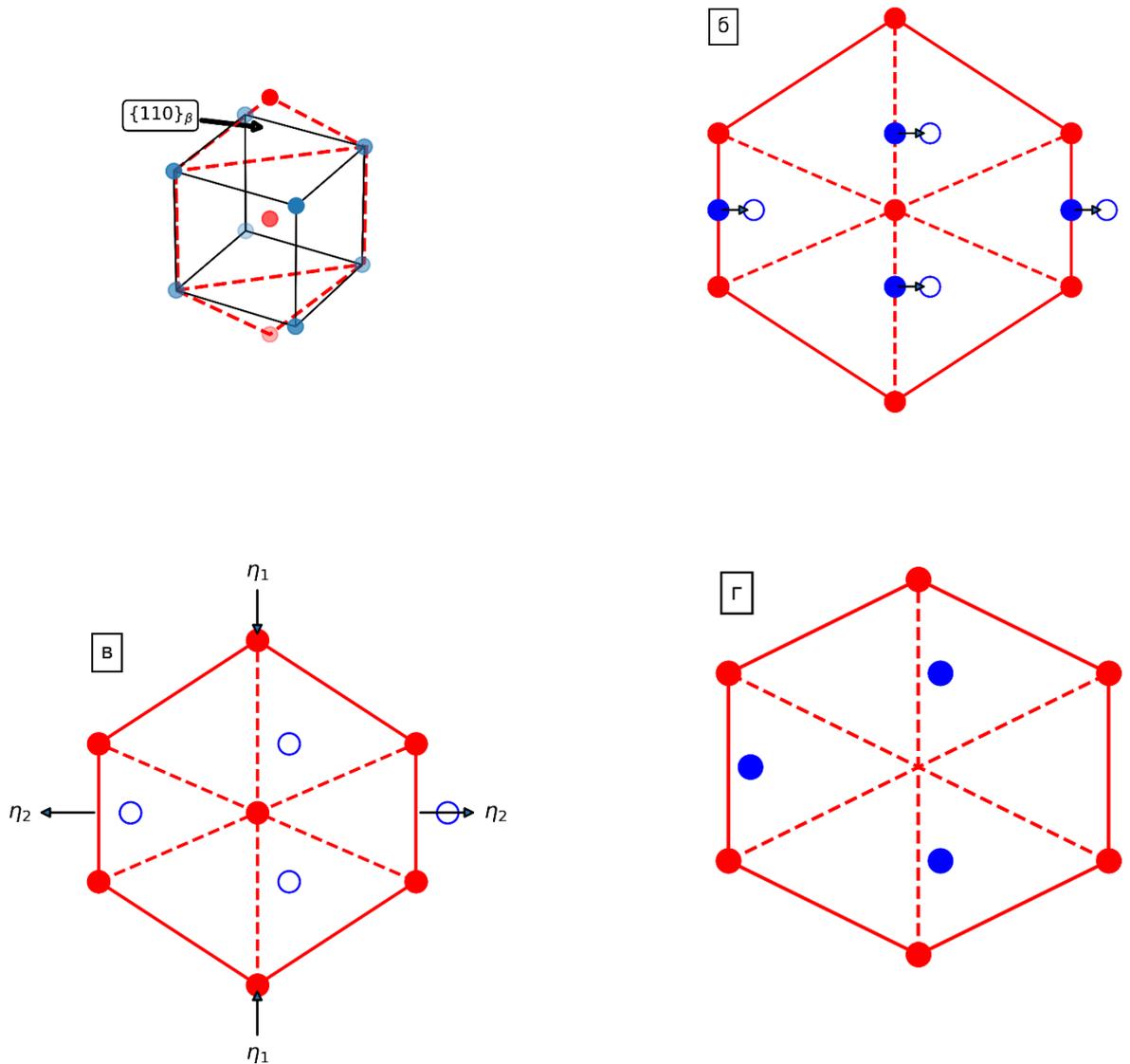


Рисунок 5.18 – Схема, иллюстрирующая механизм мартенситного превращения ОЦК β -фазы в гексагональную α/α' -фазу. (а) первоначальная ОЦК-структура β -фазы (голубые кружки) и плоскости $\{0001\}_{\alpha/\alpha'}$; (б) смещение атомов $\beta \rightarrow \alpha/\alpha'$; (в) направления главных деформаций решетки в процессе превращения; (г) плоскости гексагональной фазы после смещения атомов и деформации решетки

Следует отметить, что ОЦК-структура β -титана склонна к модуляциям $\{110\} \langle 110 \rangle$ [218; 219]. Причиной такой механической неустойчивости ОЦК-структур является их необычайно низкий модуль сдвига $C' = (C_{11} - C_{12})/2$, который характеризует сдвиговое движение в плоскостях $\{110\}_\beta$ вдоль направлений $\langle \bar{1}10 \rangle_\beta$.

При снижении температуры до $M_S^{\beta \rightarrow \alpha}$ решетка начинает «подготавливаться» к мартенситному превращению и модуль сдвига C' уменьшается [220]. Это явление иногда называют «размягчением» решетки. Снижение температуры ниже $M_S^{\beta \rightarrow \alpha}$ приводит к началу перемещения атомов в плоскостях $\{110\}_\beta$ в направлениях $\langle \bar{1}10 \rangle_\beta$, которое можно описать в виде поперечной волны, бегущей в направлении $\langle \bar{1}10 \rangle$ и имеющей длину $a_\beta \sqrt{2}$ и амплитуду:

$$u_0 = \left(\frac{1}{4} - y \right) a_\beta \sqrt{2}. \quad (5.3)$$

При *ex-situ* исследованиях сплавов *Ti-xNb* показано, что амплитуда перемещения атомов при $\beta \rightarrow \alpha'$ превращении уменьшается с увеличением содержания ниобия и наоборот – максимальна для диапазона концентраций, в котором происходит образование α -фазы. Развивая аналогичную последовательность рассуждений применительно к *in-situ* исследованиям, описываемым в данной главе, можно отметить, что амплитуда перемещения атомов снижается с уменьшением температуры.

Учитывая, что для α -фазы величина $y = 1/6$, и подставляя это значение в выражение (5.4), можно оценить, что в диапазоне температур, в котором существует α -фаза, амплитуда задается выражением [81; 221]:

$$u_0 = \frac{1}{12} a_\beta \sqrt{2}. \quad (5.4)$$

Направления, в которых деформируются исходные плоскости $\{110\}_\beta$, представлены на рисунке 5.18 в. Значения главных деформаций, вычисленные на основании данных дифракции синхротронного излучения, представлены на рисунке 5.19.

Из представленных данных становится очевидным, что $\beta \rightarrow \alpha$ превращение происходит за счет деформации растяжением $\eta_2 = 11\%$ и деформации сжатием $\eta_1 = 10\%$. Деформации решетки в направлении c_{orth} равны $2,5\%$ (растяжение). В процессе последующего охлаждения деформации решетки, описывающие $\beta \rightarrow \alpha$ превращение, практически не изменяются.

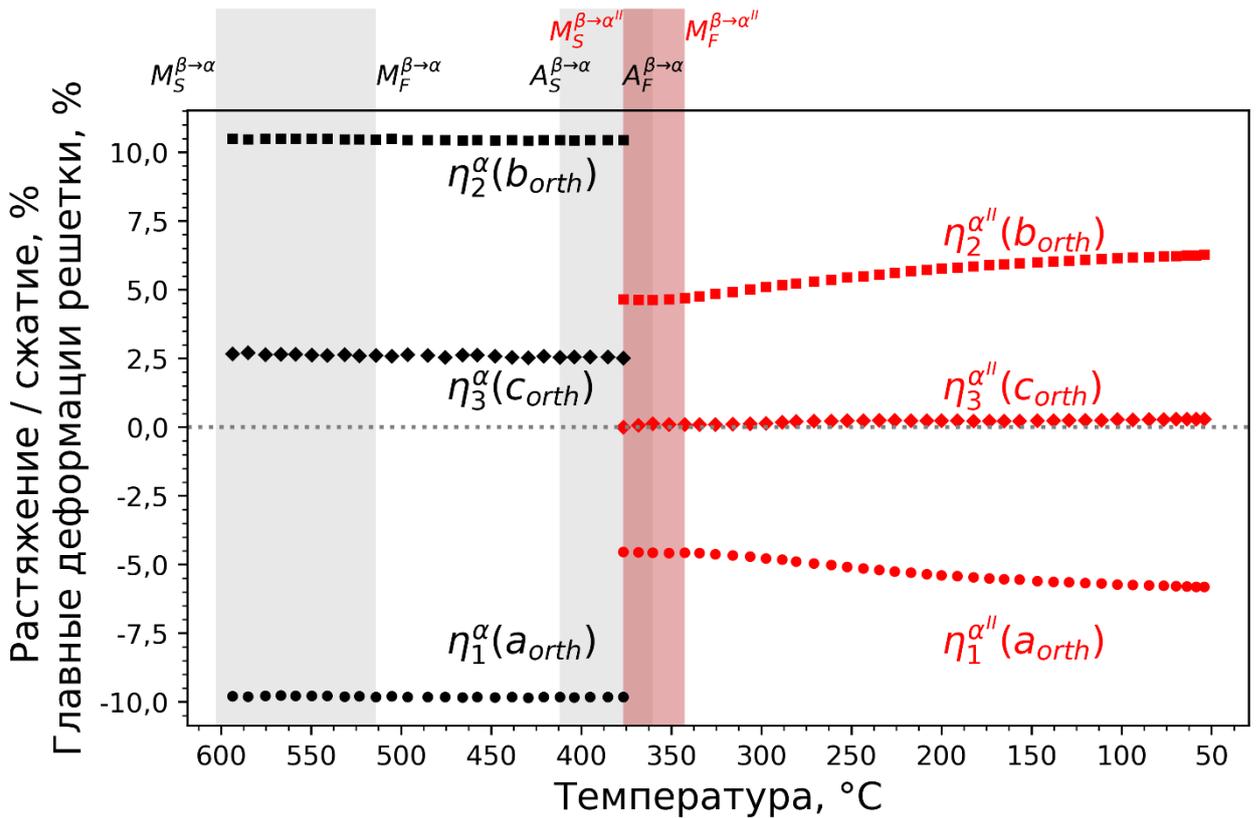


Рисунок 5.19 – Изменение главных деформаций решетки в процессе охлаждения сплава $Ti-27,5Nb$

Следует отметить, что значения деформаций решетки η_1 и η_2 , имеющих место в процессе $\beta \rightarrow \alpha''$ превращения при температуре $M_S^{\beta \rightarrow \alpha''}$, на $\sim 45\%$ ниже, чем деформации решетки при $\beta \rightarrow \alpha$ превращении при температуре $A_F^{\beta \rightarrow \alpha}$. Объяснение этого может быть основано на том, что $\beta \rightarrow \alpha''$ превращение является кристаллографически незавершенным превращением $\beta \rightarrow \alpha$. Другая причина заключается в том, что решетка β -фазы уже является слегка искаженной и перемещения, которые необходимы для $\beta \rightarrow \alpha$ превращения (в идеальном случае значение u изменяется от 0,25 для β -фазы до 0,16 для α -фазы) больше, чем необходимы для $\beta \rightarrow \alpha''$ превращения (u для α'' -фазы находится в диапазоне $0,16 < u < 0,25$ [67; 197]).

Когда температура снижается до значений менее $M_S^{\beta \rightarrow \alpha''}$, формирование α'' -фазы также происходит путем смещения типа $\{110\} \langle 110 \rangle_\beta$. Это смещение представлено на рисунке 5.20 и его можно представить как поперечную волну смещения, бегущую в направлении $\langle 110 \rangle_\beta$ с длиной волны, равной $a_\beta \sqrt{2}$. Амплитуда смещения так же задается выражением (5.3).

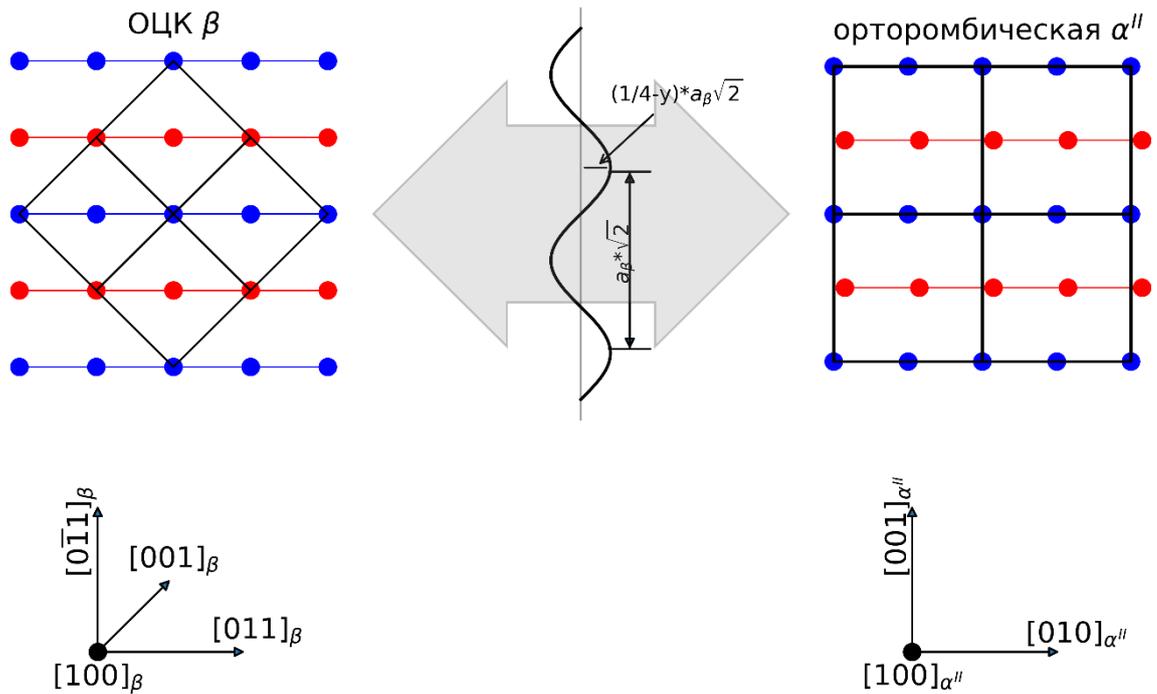


Рисунок 5.20 – Поперечное смещение атомов в процессе мартенситного превращения из ОЦК β -фазы в орторомбическую α'' -фазу (построено на основании работы [62])

Омега-фаза начинает выделяться из β -фазы практически при той же температуре, что и α'' -фаза. Этот факт свидетельствует о том, что в сплаве $Ti-27,5$ кривые $M_S^{\beta \rightarrow \alpha''}$ и Ω_S достаточно близки друг к другу. Соотношение c/a ω -фазы близко к идеальному значению 0,613. Некоторый его рост в процессе охлаждения свидетельствует о том, что схлопывание плоскостей $\{222\}_\beta$ в процессе формирования ω -фазы было полным. Это подтверждает предположение, выдвинутое ранее с использованием данных просвечивающей электронной микроскопии о том, что неполный коллапс плоскостей приведет к формированию линий диффузного рассеяния вместо острых рефлексов ω -фазы [152; 222].

Параметр $b_{\alpha''}$ увеличивается, тогда как значения $a_{\alpha''}$ и $c_{\alpha''}$ уменьшаются. Такое поведение может быть объяснено при рассмотрении решеток α -, α'' - и β -фаз. С этой целью удобно обратиться к рисунку 1.7, на котором показаны решетки всех трех фаз в случае отсутствия между ними каких-либо размерных несоответствий. Из существующих между ними ориентационных соотношений можно сделать следующие выводы. Параметр $a_{\alpha''}$ уменьшается, поскольку он пытается приблизиться к параметру a_α . Параметр $b_{\alpha''}$ увеличивается, пытаясь приблизиться к величине $\sqrt{3}a_\alpha$. Параметр $c_{\alpha''}$ практически не изменяется, поскольку он изначально близок к идеальному значению, равному $\sqrt{2}a_\beta$.

5.4.6 Изменения параметров решеток различных фаз в процессе нагрева сплава *Ti-35Nb*

На рисунке 5.21 представлены изменения параметров решеток β - и ω -фаз при нагреве сплава *Ti-35Nb*, а также соответствующие изменения геометрии элементарной ячейки ω -фазы. При нагреве сплава *Ti-35Nb* не формируется никаких промежуточных фаз, таких, например, как α -фаза, которая наблюдалась при нагреве сплавов *Ti-20Nb* и *Ti-27,5Nb*.

В процессе нагрева от комнатной температуры до 428 °С (что соответствует точке A_S^ω) параметры a_ω и c_ω постоянно увеличиваются. Поскольку рост параметров решетки не прекращается, то можно предположить, что в этом интервале он связан с термическим расширением материала. Следует отметить, что величина a_ω возрастает быстрее, чем c_ω . Это хорошо согласуется с результатами *ex-situ* исследований, представленных в разделе 4, в котором было показано, что такого рода изменения могут быть обусловлены также увеличением температуры.

В диапазоне между температурами A_S^ω и $A_F^\omega = 500,6$ °С оба параметра (a_ω и c_ω) увеличиваются быстрее, чем при более низких температурах. Известно, что в идеальной ω -фазе, не имеющей деформаций решетки относительно β -фазы, параметр a_ω должен быть равен $\sqrt{2}a_\beta$. Этот параметр представлен на рисунке 5.21. Из разницы между a_ω и $\sqrt{2}a_\beta$ можно сделать вывод, что деформации решетки ω -фазы относительно β -фазы для данного сплава существуют, и они увеличиваются в интервале между A_S^ω и A_F^ω . В течение всего нагрева a_β увеличивается с небольшими колебаниями скорости роста. Из соотношения c/a , соответствующего ω -фазе, следует, что вплоть до температуры A_S^ω элементарная ячейка становится менее плотной, что обусловлено термическим расширением материала.

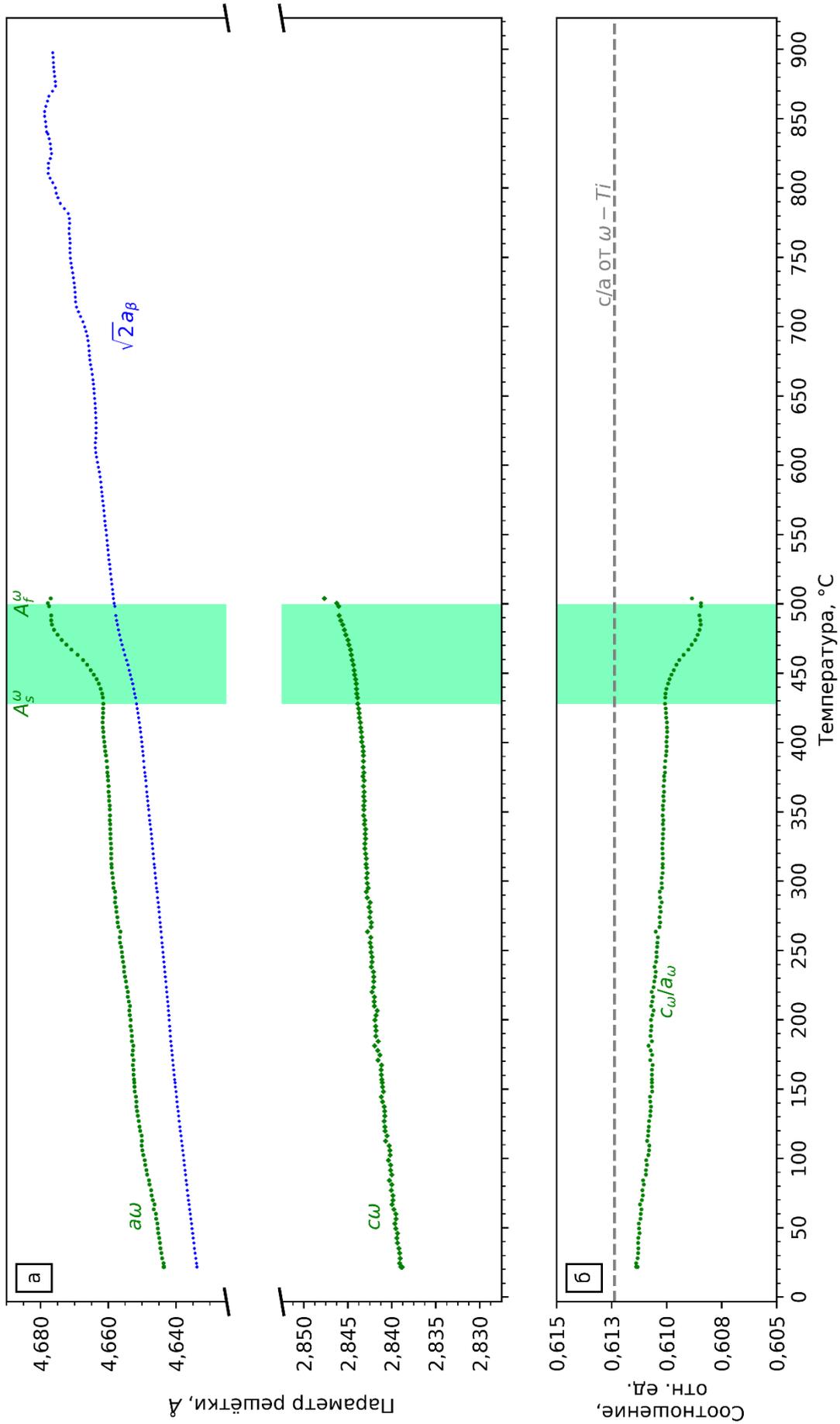


Рисунок 5.21 – Изменение параметров решеток и геометрии элементарных ячеек различных фаз при нагреве образцов из сплава $Ti-35Nb$

5.4.7 Изменения параметров решетки различных фаз при охлаждении сплава *Ti-35Nb*

На рисунке 5.22 представлены изменения параметров решетки β - и ω -фаз, а также изменение соотношения c/a ω -фазы при охлаждении образца. Параметр $\sqrt{2}a_\beta$, также как и параметры a_ω и c_ω , постоянно уменьшается в процессе охлаждения. Следует отметить, что в отличие от a_ω в менее легированных сплавах (показанных на рисунке 5.17), в сплаве *Ti-35Nb* параметр a_ω является прямым продолжением величины $\sqrt{2}a_\beta$. Кроме того, можно обратить внимание на то, что отношение c/a ω -фазы при температуре Ω_S очень близко к идеальной величине 0,611 и уменьшается при охлаждении до 245 °С. Однако при дальнейшем охлаждении до комнатной температуры оно изменяется незначительно. Как ранее отмечалось в разделе 1.4.3, в идеальной гексагональной решетке ω -фазы, формирующейся из β -фазы, параметр a_ω должен быть равен приблизительно $\sqrt{2}a_\beta$. Такая ситуация представлена на рисунке 5.22 а. Кроме того, анализируя соотношение c/a ω -фазы (рисунок 5.22 в), можно отметить, что при температуре Ω_S оно чрезвычайно близко к идеальной величине 0,611.

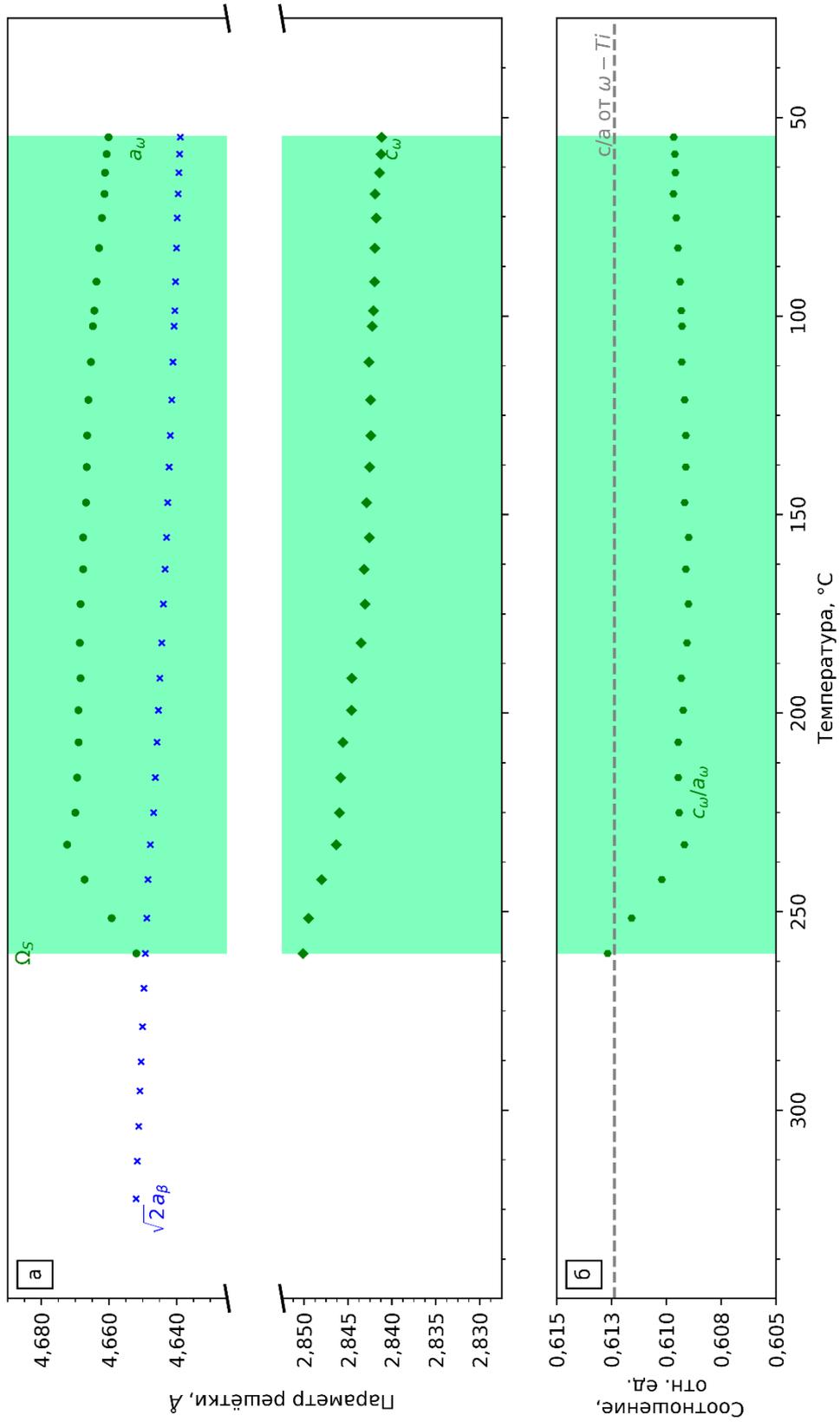


Рисунок 5.22 – Изменение параметров решеток и соответствующие изменения геометрии элементарных ячеек различных фаз при охлаждении сплава $Ti-35Nb$

5.5 Сравнительный анализ полученных результатов

В дальнейшем представлено обсуждение результатов, приведенных в разделах 5.1 – 5.4. Кроме того, с целью сравнения приведены данные, полученные при анализе сплавов, содержащих 25, 30 и 32,5 % *Nb*.

5.5.1 Последовательность фазовых преобразований

Основываясь на полученных данных, можно представить несколько вариантов структурно-фазовых преобразований в сплавах *Ti-Nb* при их нагреве и охлаждении. При низком содержании ниобия (*Ti-20Nb*) α -фаза формируется путем вывода ниобия из ω -фазы в β -фазу. Этот процесс и обеспечивает частичное превращение ω -фазы в α -фазу. Таким образом, в коротком интервале температур сосуществуют α'' - и α -фазы. При повышении температуры α -фаза превращается в β -фазу. При охлаждении из β -фазы выделяется α' -фаза и после охлаждения сплав состоит из смеси α' - и β -фаз. С учетом изложенного выше для сплава *Ti-20Nb* можно предложить следующие схемы процессов структурно-фазовых преобразований:

- нагрев: $\alpha'' + \beta + \omega \rightarrow \alpha'' + \alpha + \beta + \omega \rightarrow \alpha'' + \alpha + \beta \rightarrow \alpha + \beta \rightarrow \beta$;

- охлаждение: $\beta \rightarrow \beta + \alpha'$.

При нагреве сплавов с промежуточной концентрацией ниобия (25 и 27,5 %) α'' -фаза плавно распадается и преобразуется в α -фазу. В коротком интервале температур (между $M_S^\alpha = 492,3$ °С и $A_F^{\alpha''} = 527,9$ °С) α'' - и α -фазы сосуществуют. Омега-фаза растворяется при той же температуре, что и α'' -фаза. В процессе дальнейшего нагрева α -фаза превращается в β -фазу. В процессе охлаждения из β -фазы выделяется α -фаза, которая при дальнейшем охлаждении исчезает, в результате чего формируется α'' -фаза. При этом, незадолго до образования α'' -фазы начинает выделяться ω -фаза. После охлаждения образец состоит из смеси α'' -, β - и ω -фаз. Таким образом, для сплава *Ti-27,5Nb* могут быть предложены следующие схемы преобразований:

- нагрев: $\alpha'' + \beta + \omega \rightarrow \alpha'' + \alpha + \beta + \omega \rightarrow \alpha + \beta \rightarrow \beta$;

- охлаждение: $\beta \rightarrow \alpha + \beta \rightarrow \alpha'' + \beta + \omega$.

При высоких содержаниях ниобия (более 30 %) формирования дополнительных фаз в процессе нагрева сплавов не происходит. В диапазоне температур от 440 °С до 525

°С наблюдается распад ω -фазы. В процессе охлаждения при достаточно низкой температуре (в интервале 321 °С...233 °С) происходит $\beta \rightarrow \omega$ превращение. Таким образом, для богатых ниобием сплавов можно предложить следующие схемы структурно-фазовых изменений:

- нагрев: $\beta + \omega \rightarrow \beta$;
- охлаждение: $\beta \rightarrow \beta + \omega$.

5.5.2 Температуры фазовых превращений

Температуры начала фазовых превращений, зафиксированные в данной работе с использованием дифракции синхротронного рентгеновского излучения, а также данные других авторов ([85; 89; 96; 164; 223–231]) представлены на рисунке 5.23. Данные представлены для титанового угла метастабильной диаграммы состояния системы *Ti-Nb*, описанной ранее в работах *M. Bönisch* с соавторами [162] и *Y. Zhang* с соавторами [232].

Значения температуры $M_S^{\beta \rightarrow \alpha'}$, полученные в данной работе, на рисунке 5.23 обозначены черными кружками. Черная пунктирная линия отражает аппроксимацию данных, представленных в литературе. Следует отметить, что линия $M_S^{\beta \rightarrow \alpha'}$ убывает быстрее, чем линия $M_S^{\beta \rightarrow \alpha''}$.

Значения $M_S^{\beta \rightarrow \alpha''}$, полученные в данной работе (красные квадраты на рисунке 5.23), находятся в зоне до 20 °С от линии $M_S^{\beta \rightarrow \alpha''}$, полученной в работе *K.S. Jepsen* с соавторами [96]. Скорости охлаждения, реализованные в отмеченном исследовании, соответствуют диапазону от 100 до 10000 °С/мин. Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод о том, что скорость охлаждения не оказывает существенного влияния на положение температуры $M_S^{\beta \rightarrow \alpha''}$. К такому же выводу пришел *P. Duwez* в работе [230]. Значения $M_S^{\beta \rightarrow \alpha''}$, определенные в данной работе, находятся чуть ниже, чем линия $M_S^{\beta \rightarrow \alpha''}$, построенная на основании литературных данных (красная пунктирная линия на рисунке 5.23). Линии аппроксимации $M_S^{\beta \rightarrow \alpha'}$ и $M_S^{\beta \rightarrow \alpha''}$ пересекаются в точке, соответствующей 10 % *Nb*, и вплоть до концентрации ~ 13 % *Nb* практически совпадают. Содержание ниобия, равное 13 %, хорошо совпадает с границей между фазами α' и α'' , представленной в литературных данных.

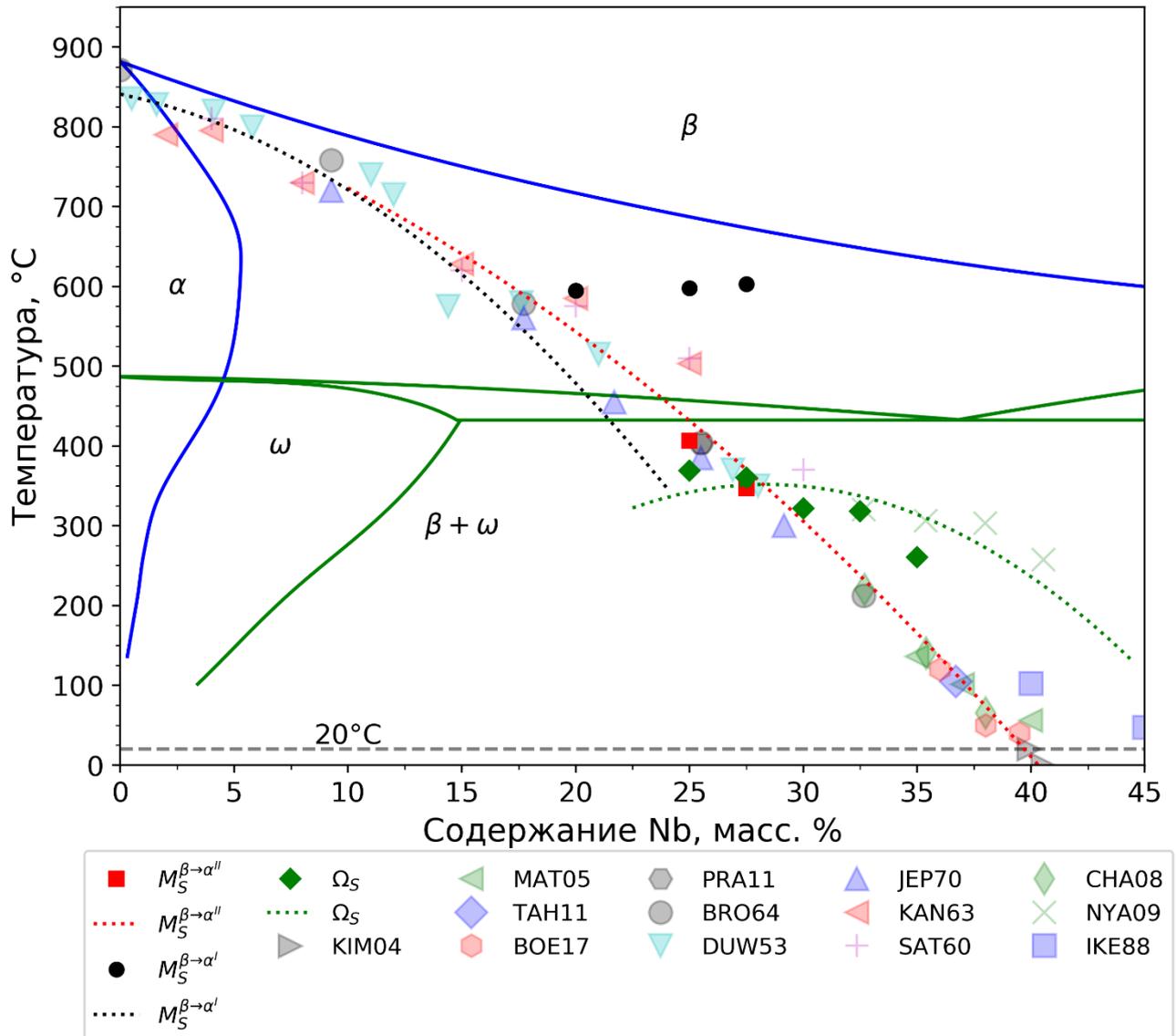


Рисунок 5.23 – Влияние содержания ниобия на температуры начала фазовых превращений $\beta \rightarrow \alpha$, $\beta \rightarrow \alpha'$, $\beta \rightarrow \alpha''$ и $\beta \rightarrow \omega$ при охлаждении образцов из сплавов *Ti-Nb*. Литературные данные: *H. Y Kim* с соавторами ([223], KIM04), *H. Matsumoto* с соавторами ([225], MAT05), *M. Tahara* с соавторами ([227], TAN11), *M. Bönisch* с соавторами ([233], BOE17), *J. Prabha* с соавторами ([85], PRA11), *A. R. G. Brown* с соавторами ([89], BRO64), *P. Duwez* ([230], DUW52), *K. S. Jepsen* с соавторами ([96], JEP70), *H. Kaneko* с соавторами ([231], KAN63), *T. Sato* с соавторами ([229], SAT60), *Y. W. Chai* с соавторами ([224], CHA08), *A. Nyayadish* с соавторами ([164], NYA09), *M. Ikeda* с соавторами ([226], IKE88)

Начальные значения температуры $\beta \rightarrow \omega$ превращения на рисунке 5.23 представлены зелеными ромбами. Из анализа рисунка можно сделать вывод, что температура Ω_S для сплава *Ti-25Nb* находится на $\sim 37,2$ °C ниже температуры $M_S^{\beta \rightarrow \alpha''}$, а для сплава *Ti-27,5Nb* температура Ω_S на ~ 16 °C выше по сравнению с $M_S^{\beta \rightarrow \alpha''}$. При увеличении содержания ниобия разница между Ω_S и $M_S^{\beta \rightarrow \alpha''}$ возрастает и в богатых ниобием сплавах α'' -фаза при охлаждении не наблюдается. Другими словами, это значит, что линия $M_S^{\beta \rightarrow \alpha''}$ прерывается при пересечении с линией Ω_S , ниже которой формируется атермическая ω -фаза, препятствующая развитию мартенситного превращения. Эта конкуренция между выделениями двух метастабильных фаз была ранее схематически объяснена на рисунке 4.2.

Значения температуры начала и конца прямого и обратного превращений $\beta \leftrightarrow \alpha/\alpha'$, $\beta \leftrightarrow \alpha''$ и $\beta \leftrightarrow \omega$, полученные в данной работе, представлены в таблице 5.1 и таблице 5.2.

Таблица 5.1 – Значения температуры начала и конца различных фазовых превращений в сплавах системы *Ti-Nb* в процессе нагрева

	<i>Ti-20Nb</i>	<i>Ti-25Nb</i>	<i>Ti-27,5Nb</i>	<i>Ti-30Nb</i>	<i>Ti-32,5Nb</i>	<i>Ti-35Nb</i>
$A_S^{\alpha''}$	476,9	399,1	386,9			
$A_F^{\alpha''}$	562,4	528,0	527,9			
M_S^{α}	499,6	490,6	492,3			
M_F^{α}	570,2	551,7	597,7			
A_S^{α}	638,4	551,7	618,4			
A_F^{α}	738,4	683,0	703,5			
A_S^{ω}	469,0	409,8	443,8	447,6	517,8	428,0
A_F^{ω}	529,6	466,3	527,92	517,8	515,6	500,6

Таблица 5.2 – Значения температуры начала и конца различных фазовых превращений в исследованных сплавах системы *Ti-Nb* в процессе охлаждения

	<i>Ti-20Nb</i>	<i>Ti-25Nb</i>	<i>Ti-27,5Nb</i>	<i>Ti-30Nb</i>	<i>Ti-32,5Nb</i>	<i>Ti-35Nb</i>
$M_S^{\beta \rightarrow \alpha/\alpha'}$	594,8	585,4	593,6			
$M_F^{\beta \rightarrow \alpha/\alpha'}$	532,7	515,2	514,2			
A_S^{α}		406,6	411,9			
A_F^{α}		330,7	360,4			
$M_S^{\beta \rightarrow \alpha''}$		406,3	346,7			
$M_F^{\beta \rightarrow \alpha''}$		359,5	342,7			
Ω_S		369,1	360,4	321,6	317,9	260,5
Ω_F		190,5	165,3	154,0	129,4	

При реализации непрерывного охлаждения сплавов *Ti-Nb* процессы формирования α -фазы, мартенситных фаз (α' и α'') и ω -фазы «конкурируют» между собой. Для понимания того, какое из возможных превращений будет доминировать, необходимо рассматривать кривые T_0 , соответствующие превращениям типа $\beta \rightarrow \alpha$, $\beta \rightarrow \alpha'$, $\beta \rightarrow \alpha''$ и $\beta \rightarrow \omega$. Эти кривые состоят из точек, для которых при данном составе и данной температуре энергии Гиббса двух фаз равны между собой. Значения температур T_0 были рассчитаны исходя из экспериментально определенных величин M_S , M_F , A_S и A_F . Температура, при которой энергии Гиббса β -фазы и выделяющейся из нее фазы равны, рассчитывалась с использованием выражения $T_0 = (M_S + A_F)/2$ [234; 235]. Полученные данные представлены на рисунке 5.24 совместно со значениями температуры превращений.

Анализ кривой T_0 позволяет сделать вывод лишь о том, при каких условиях разница в химических потенциалах двух фаз равна нулю. Среди других обстоятельств, определяющих начало фазового перехода, в качестве особо важного следует отметить факт появления в ходе превращения деформаций, обусловленных несоответствием решеток. Для преодоления отмеченного фактора требуется дополнительная движущая сила. Это значит, что в процессе охлаждения реальная температура превращения будет ниже T_0 . Такую особенность можно наблюдать для всех кривых T_0 и M_S . На рисунке 5.23 было показано, что α/α' - и α'' -фазам соответствуют различные кривые M_S . Тем не менее, с целью упрощения дальнейшей дискуссии предположим, что $M_S^{\beta \rightarrow \alpha''}$ совпадает с $M_S^{\beta \rightarrow \alpha/\alpha'}$. Таким образом, $T_0^{\beta \rightarrow \alpha''} = T_0^{\beta \rightarrow \alpha/\alpha'}$.

С учетом кривых T_0 титановый угол метастабильной диаграммы системы *Ti-Nb*, представленный на рисунке 5.24, может быть разделен на четыре участка. Первый участок соответствует диапазону концентраций ниобия от 0 до 17,5 % (точка пересечения кривых $M_S^{\beta \rightarrow \alpha''}$ и $T_0^{\beta \rightarrow \omega}$).

Вплоть до этой концентрации кривая $M_S^{\beta \rightarrow \alpha''}$ находится выше линии $T_0^{\beta \rightarrow \omega}$. Это значит, что при комнатной температуре сплав будет обладать мартенситной структурой. Следует отметить, что отмеченная концентрация ниобия совпадает с его содержанием в образце *Ti-17,5Nb*, который был исследован в режиме *ex-situ* и отличался очень высоким содержанием α'' -фазы (см раздел 4).

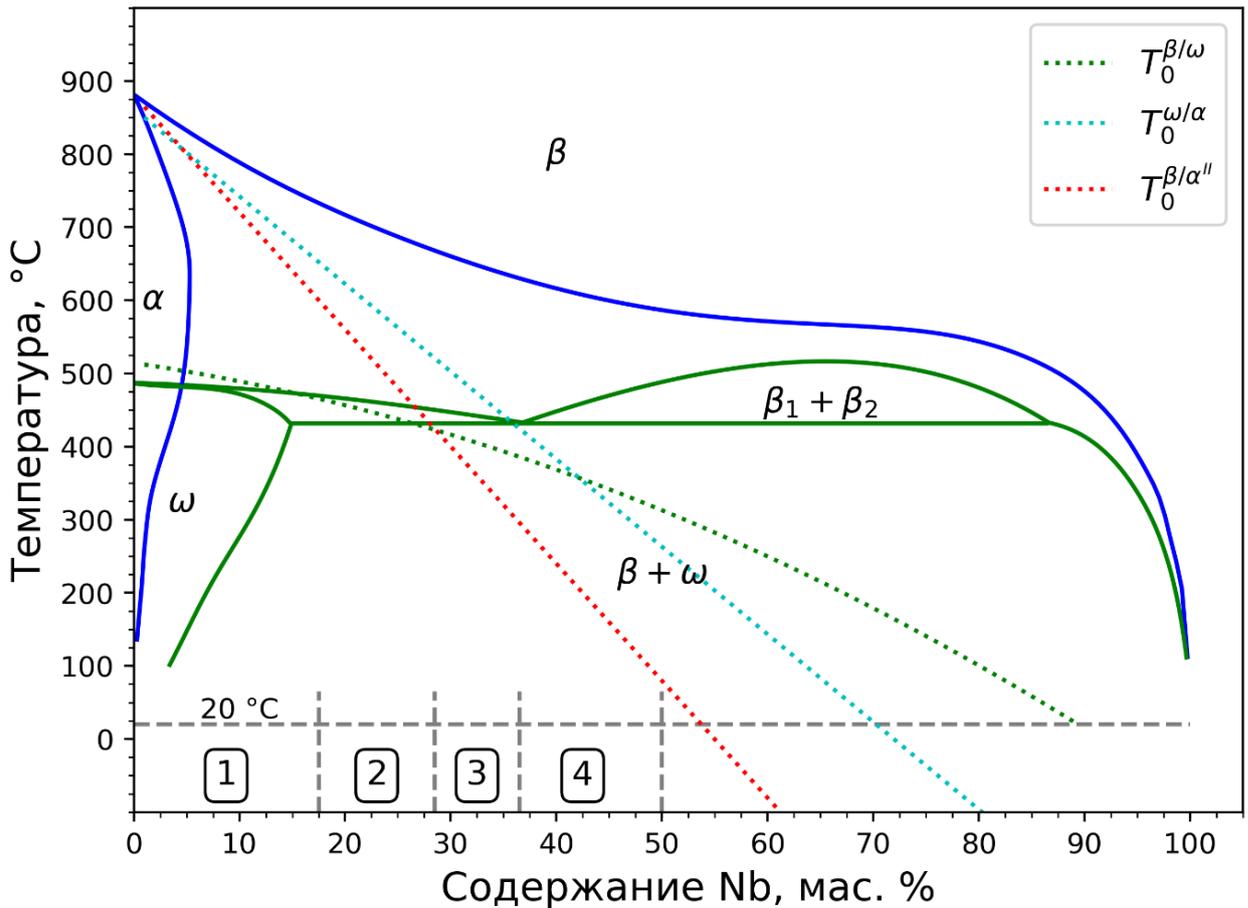


Рисунок 5.24 – Кривые T_0 для различных сплавов в титановом угле метастабильной диаграммы состояния $Ti-Nb$

Второй участок соответствует диапазону концентраций от $\sim 17,5\%$ до $\sim 28,5\%$ Nb . Линия $T_0^{\beta \rightarrow \alpha''}$ при этом находится выше $T_0^{\beta \rightarrow \omega}$. В указанном диапазоне концентраций при охлаждении до комнатной температуры происходит формирование смеси α'' -, β - и ω -фаз.

Начало третьего участка соответствует пересечению линий $T_0^{\beta \rightarrow \alpha''}$ и $T_0^{\beta \rightarrow \omega}$ (при $\sim 28,5\%$ Nb). С термодинамической точки зрения в сплавах с большим содержанием ниобия более предпочтительным является образование ω -фазы, поскольку по сравнению α'' -фазой она является более стабильной [82]. Такая ситуация, в частности, соответствовала образцам, описанным в разделе 3. Важно отметить, что точки пересечения кривой T_0 с кривыми $M_S^{\beta \rightarrow \alpha''}$ и Ω_S практически совпадают. Тем не менее, формирование α'' -фазы в этом случае все еще остается возможным, однако вероятность такого развития зависит от скорости охлаждения материала. Так, в источниках [82; 118; 119] было показано, что при

достаточно высокой скорости охлаждения в сплавах, содержащих до 40 % *Nb*, возможно формирование α'' - и ω -фаз. В противном случае в них выделяется лишь ω -фаза.

Окончание третьего участка соответствует концентрации ниобия $\sim 36,5$ %, при достижении которой кривая $M_S^{\beta \rightarrow \alpha''}$ опускается ниже комнатной температуры. Это значит, что для сплавов, содержащих более $\sim 36,5$ % *Nb*, не будет наблюдаться мартенситной структуры в виде кристаллов α'' -фазы. Зафиксированная нами концентрация ниобия 36,5 % хорошо коррелирует с результатами, полученными авторами работ [96; 223; 224].

Четвертому участку соответствует диапазон концентраций 36,5...50 % *Nb*, на правой границе которого кривая Ω_S пересекает линию комнатной температуры. На этом участке в процессе охлаждения сплава возможно формирование ω -фазы.

Кроме кривых T_0 на основании значений M_S , M_F , A_S и A_F можно вычислить интервалы превращений, значения переохлаждений и ширину гистерезиса температуры превращения.

Проведенные измерения показывают, что величина переохлаждения, вычисляемая для $\beta \rightarrow \alpha''$ превращения как $T_0 - M_S$, возрастает с увеличением содержания ниобия в сплавах. Г.И. Носова предположила [92], что размер кристаллов мартенсита зависит от величины переохлаждения. В разделе 3 было показано, что их длина и толщина уменьшаются с увеличением содержания ниобия. Можно предположить, что эта особенность связана с увеличением степени переохлаждения, необходимого для начала превращения при увеличении содержания ниобия. Величина переохлаждения для $\beta \rightarrow \omega$ превращения увеличивается от ~ 48 °С для образцов из сплава *Ti-25Nb* до ~ 120 °С для сплава *Ti-35Nb*. При исследовании сплава *Ti-20Nb* величина переохлаждения, соответствующего $\beta \rightarrow \omega$ превращению, не была определена, поскольку при охлаждении выделения ω -фазы не происходило. Тем не менее, анализ рисунка 5.24 позволяет предположить, что степень переохлаждения для этого сплава будет меньше, чем для других исследованных сплавов системы *Ti-Nb*.

Следует отметить, что кривые $T_0^{\beta \rightarrow \omega}$ и $M_S^{\beta \rightarrow \alpha''}$ пересекаются при содержании ниобия, равном ~ 20 %. С термодинамической точки зрения это означает, что, начиная с указанной концентрации ниобия, ω -фаза становится более стабильной по сравнению с α'' -фазой. Степень переохлаждения относительно Ω_S влияет на объемную долю и кристаллическую структуру ω -фазы. Исходя из представленных фактов, а также принимая во внимание более высокую скорость охлаждения при литье всасыванием (существенно выше,

чем 50 °С/мин, характерной для *in-situ* экспериментов), можно объяснить высокую объемную долю ω -фазы и значительное несоответствие решеток ω - и β -фаз в сплаве *Ti-20Nb* (см. раздел 4). Подобное поведение ранее наблюдалось в работах *J.M. Silcock* [204] и *D. L. Moffat, и D. C. Larbalestier* [82].

Диапазон температур, в котором происходят фазовые изменения при прямом превращении (в данном случае – в процессе нагрева) задается параметрами $M_S - M_F$, а при обратном – $A_S - A_F$. Интервалы прямых и обратных превращений для различных фаз существенно отличаются. Так, для $\beta \leftrightarrow \omega$ перехода интервал обратного превращения составляет $181 \pm 8,3$ °С, что существенно выше, чем интервал прямого превращения (75 ± 10 °С). Полученные данные свидетельствуют о том, что выделение фазы происходит существенно медленнее, чем ее растворение при нагреве. Это может быть связано с тем, что в богатых ниобием сплавах объемная доля ω -фазы продолжает расти вплоть до окончания процесса охлаждения при комнатной температуре. Для $\beta \leftrightarrow \alpha''$ перехода наблюдается противоположная ситуация. Так, интервал превращения при охлаждении составляет 40 ± 11 °С, тогда как при нагреве α'' -фаза преобразуется в β в интервале 118 ± 36 °С.

Ширина термического гистерезиса, которая напрямую связана с рассеиваемой в процессе превращения энергией и задается как разница температур прямого и обратного превращений (например, $A_S - M_F$ или $A_F - M_S$), равна 42 ± 4 °С для прямого $\beta \rightarrow \alpha''$ превращения и 176 ± 15 °С для обратного $\alpha'' \rightarrow \beta$ превращения. Большой гистерезис для обратного превращения свидетельствует об увеличении рассеиваемой энергии при движении межфазных границ в *Ti-Nb* сплавах.

5.5.3 Термическое расширение титан-ниобиевых сплавов

Как было показано в предыдущих разделах, параметры решеток различных фаз существенно зависят как от содержания ниобия, так и от температуры. Кроме того, концентрация ниобия и температура материала также сильно влияют на геометрию элементарной ячейки. Например, отношения b/a и c/a элементарной ячейки орторомбической α'' -фазы существенно изменяются в процессе нагрева, как это представлено на рисунках 5.1 и 5.5.

Увеличение содержания ниобия снижает температуру, до которой при нагреве сохраняется α'' -фаза. Рисунки 5.2 и 5.6 показывают, что рефлекс α'' -фазы и, соответственно, параметры ее решетки при повышении температуры изменяются в результате

термического расширения. Наблюдаемый сдвиг тем сильнее, чем больше содержание ниобия в сплаве. Из рисунков 5.13 и 5.16 следует, что термическое расширение α'' -фазы характеризуется сильной анизотропией и зависит от содержания ниобия. Для всех исследованных составов при увеличении температуры параметры $a_{\alpha''}$ и $c_{\alpha''}$ возрастают, тогда как $b_{\alpha''}$ уменьшается. Параметры решеток β -, а также ω -фазы сплавов всех составов в процессе нагрева увеличиваются

Коэффициенты термического расширения (α_L) любых материалов в диапазоне температур от T_{low} до T_{high} можно найти в соответствии со следующим выражением:

$$\alpha_L = \frac{1}{x_{T_{low}}} \frac{x_{T_{high}} - x_{T_{low}}}{T_{high} - T_{low}}, \quad (5.5)$$

где x обозначает параметр решетки анализируемой фазы.

Результаты вычислений, проведенных для всех фаз и различных сплавов, представлены в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Коэффициенты термического расширения различных фаз в сплавах $Ti-Nb$, соответствующие различным направлениям кристаллической решетки. Указаны температурные интервалы, в которых проводились измерения коэффициентов термического расширения

Содержание Nb, %	Температурный интервал, °C	Коэффициент термического расширения, 10^{-6} 1/К					
		Вдоль $a_{\alpha''}$	Вдоль $b_{\alpha''}$	Вдоль $c_{\alpha''}$	Вдоль a_{ω}	Вдоль c_{ω}	Вдоль a_{β}
20	22 – 528	40,2	-8,06	4,53	19,3	-2,01	11,3
25	22 – 450	56,7	-32,8	4,30	11,9	9,08	11,0
27,5	20 – 386	64,1	-39,2	5,30	5,10	6,50	10,1
30	21 – 517				14,1	7,26	12,7
32,5	23 – 392				12,4	4,30	10,9
35	21 – 428				9,49	4,22	9,53

На рисунке 5.25 представлены значения коэффициента α_L α'' -фазы в сравнении с результатами, полученными в работах *M. Bönisch* с соавторами [215]. Можно отметить, что для α'' -фазы коэффициент α_L вдоль направления $a_{\alpha''}$ больше, чем вдоль $c_{\alpha''}$ и положителен для всех исследованных составов. Вместе с тем вдоль $b_{\alpha''}$ коэффициент α_L является отрицательным для всех образцов, исследованных в данной работе, а также в работе *M. Bönisch* с соавторами для образцов с содержанием ниобия более 16,1 %. Значение α_L вдоль $a_{\alpha''}$ и $b_{\alpha''}$ возрастает при увеличении содержания ниобия, в то же время вдоль $c_{\alpha''}$ этот коэффициент практически не изменяется. Такое поведение, которое иногда называют инвар-эффектом, ранее наблюдалось на ряде высоколегированных титановых сплавов, называемых «резиновыми» металлами (от англ. «*gum metals*») с молибденовым эквивалентом $Mo_{\text{экв}} \approx 12$ [236; 237]. Оно также часто сопровождается проявлением у сплава эффекта памяти формы [238].

В работе *H.Y. Kim* с соавторами [239] было выдвинуто предположение, что в процессе холодной деформации «резинового» металла (сплава $Ti-23Nb-2Zr-0,7Ta-1,2O$) формируются наноразмерные домены α'' -фазы. В процессе последующего нагрева в температурном интервале, соответствующем проявлению эффекта памяти формы, происходит $\alpha'' \rightarrow \beta$ превращение. Это обратное мартенситное превращение сопровождается инвар-эффектом, наиболее явно выраженным в направлении деформации, что может быть связано с влиянием текстуры. Так, С.Л. Демаков с соавторами предположили [240], что при наличии преимущественной ориентировки зерен типа $\langle 010 \rangle_{\alpha''}$ (направление вдоль $b_{\alpha''}$) в процессе нагрева образца будет наблюдаться небольшое или даже отрицательное термическое расширение. Кроме того, они предположили, что аномальное поведение коэффициента термического расширения связано не с особенностями атомных вибраций при повышении температуры, а с перегруппировкой атомов в орторомбической решетке α'' -фазы. Эта перегруппировка может рассматриваться как изменение параметра u и заключается в том, что чем ближе параметр u α'' -фазы приближается к значению 0,25 (характерному для идеальной ОЦК-ячейки), тем больше будет значение α_L [241].

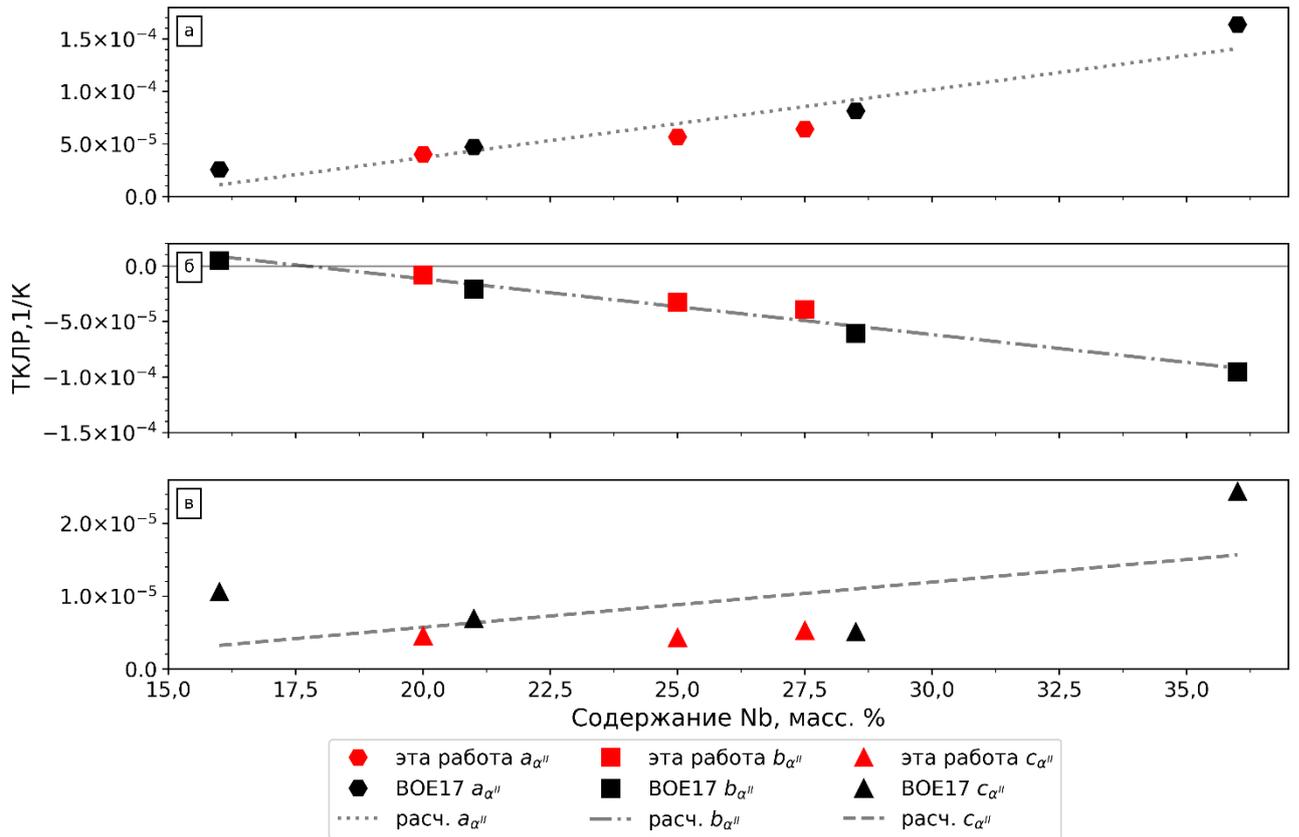


Рисунок 5.25 – Значения ТКЛР α'' -фазы, полученные в данной работе, в сравнении с данными *M. Bönisch* с соавторами [215]

Аппроксимируя представленные на рисунке 5.25 результаты линейной функцией, можно получить следующие зависимости для коэффициентов термического линейного расширения, соответствующих различным направлениям кристаллической решетки:

$$\text{ТКЛР } a_{\alpha''} = 6,49 \cdot 10^{-6} \cdot xNb - 9,28 \cdot 10^{-5}, \quad (5.6)$$

$$\text{ТКЛР } b_{\alpha''} = -5,01 \cdot 10^{-6} \cdot xNb + 8,86 \cdot 10^{-5}, \quad (5.7)$$

$$\text{ТКЛР } c_{\alpha''} = 6,49 \cdot 10^{-7} \cdot xNb - 9,28 \cdot 10^{-6}, \quad (5.8)$$

где xNb – содержание ниобия в мас. %, а величина ТКЛР измеряется в 1/К.

На рисунке 5.26 представлены значения α_L для β - и ω -фаз. Из представленных данных следует, что изменение термического расширения β -фазы при увеличении содержания ниобия относительно невелико. Вплоть до 27,5 % Nb значения α_L изменяются незначительно. Для сплавов, состоящих из смеси β - и ω -фаз (т. е. при содержании ниобия более 30 %) с ростом содержания ниобия значение коэффициента α_L β -фазы сначала увеличивается, а затем уменьшается.

Значения α_L , соответствующие направлению a_ω (представлены на рисунке 5.26 б), при снижении содержания ниобия в сплаве уменьшаются. Наибольшее термическое расширение вдоль направления a_ω наблюдалось в сплаве $Ti-20Nb$, минимальное - в сплаве, содержащем 27,5 % Nb ($5,1 \cdot 10^{-6}$ 1/К). Из данных, представленных на рисунке 5.26, следует, что наименьшее значение коэффициента α_L вдоль направления c_ω соответствует сплаву $Ti-20Nb$ ($-2 \cdot 10^{-6}$ 1/К). Для сплавов, содержащих от 25 до 35 % Nb , характерен положительный коэффициент термического расширения, величина которого при добавлении ниобия в сплав постепенно уменьшается.

Аппроксимируя представленные на рисунке 5.26 результаты линейной функцией, можно получить следующие зависимости для коэффициентов термического линейного расширения:

$$\text{ТКЛР } a_\beta = -6,46 \cdot 10^{-8} \cdot xNb + 1,28 \cdot 10^{-5}, \quad (5.9)$$

$$\text{ТКЛР } a_\omega = -4,57 \cdot 10^{-7} \cdot xNb + 2,50 \cdot 10^{-5}, \quad (5.10)$$

$$\text{ТКЛР } c_\omega = 2,69 \cdot 10^{-7} \cdot xNb - 2,73 \cdot 10^{-5}. \quad (5.11)$$

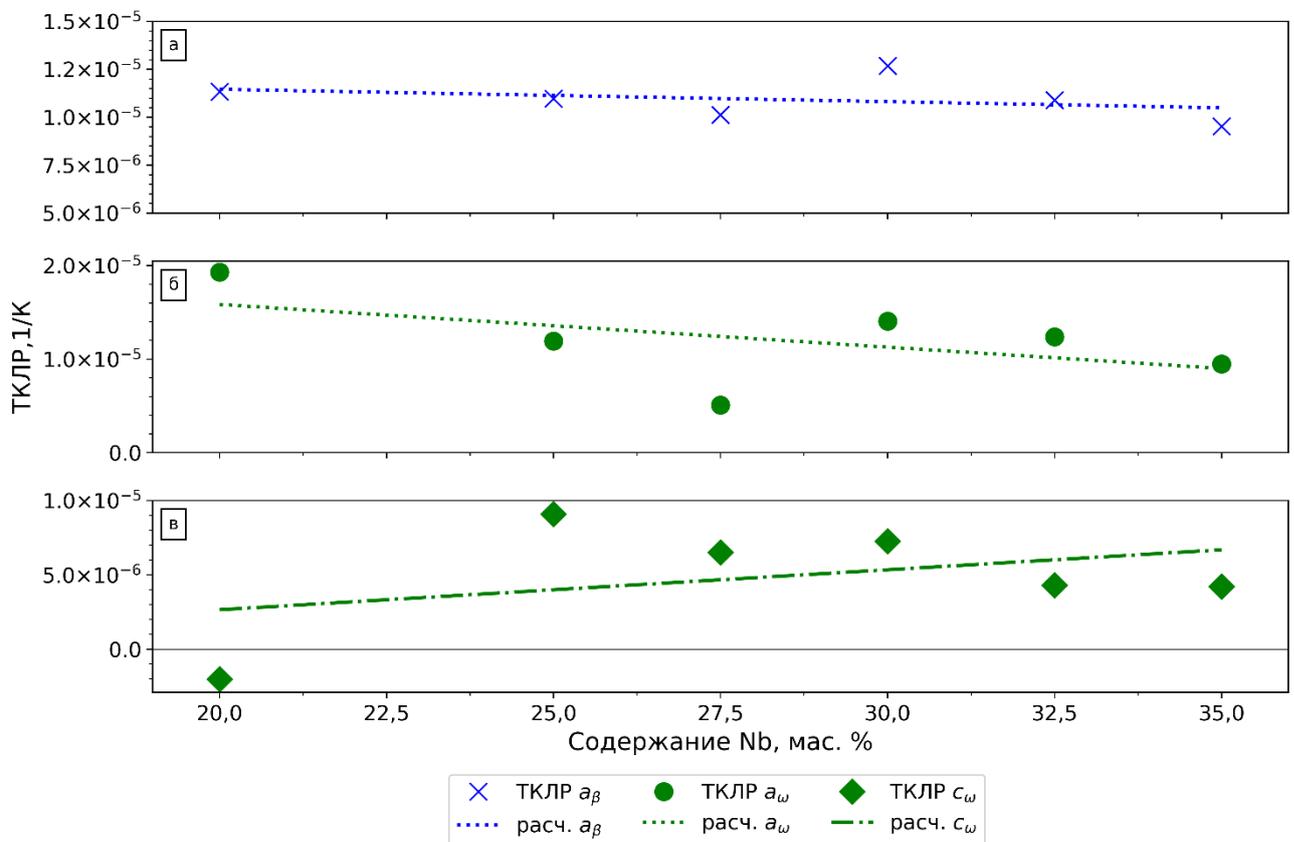


Рисунок 5.26 – Термический коэффициент линейного расширения ω - и β -фаз в зависимости от содержания ниобия в сплавах

Изменяя состав титан-ниобиевых сплавов, коэффициенты их термического расширения можно изменять в широком диапазоне. Эта особенность является существенным преимуществом материалов на основе сплавов *Ti-Nb* по сравнению с керамическими материалами, термическим расширением которых управлять чрезвычайно сложно. Эффект, обусловленный термическим сжатием в процессе нагрева, представляет особый практический интерес, поскольку он позволяет разрабатывать сплавы с нулевым (или близким к нулевому) термическим расширением.

5.5.4 Температурная зависимость параметра Z_{ω} ω -фазы при нагреве и охлаждении сплавов *Ti-Nb*

В разделе 1.4.3 было показано, что $\beta \rightarrow \omega$ превращение осуществляется путём попарного «схлопывания» (в англоязычной литературе этот процесс называют «коллапсом») двух из каждых трёх параллельных плоскостей семейства $\{111\}_{\beta}$. Процесс «схлопывания» может быть полным, приводя к образованию гексагональной ω -фазы и неполным, приводя к образованию тригональной разновидности ω -фазы. Степень завершенности процесса «схлопывания» принято характеризовать с использованием фракционных координат z , описывающих позиции атомов внутри элементарной ячейки. Эти координаты в свою очередь связаны с параметром Z_{ω} , который показан на рисунке 5.27 для трех типов решеток: ОЦК-решетки β -фазы, тригональной ω -фазы и гексагональной ω -фазы. Для идеальной ОЦК-фазы величина Z_{ω} равна нулю. Таким образом разница фракционных координат z между атомами, находящимися на соседних параллельных плоскостях $\{111\}_{\beta}$ равна $1/3$. В процессе $\beta \rightarrow \omega$ превращения две соседние параллельные плоскости $\{111\}_{\beta}$ постепенно приближаются друг к другу. При этом значение Z_{ω} постепенно увеличивается. Согласно рисунку 5.27 максимальная величина Z_{ω} может составлять $1/6 \approx 0,167$, что соответствует полностью завершенному коллапсу плоскостей $\{111\}_{\beta}$ и формированию ω -фазы гексагонального типа. Для тригональной ω -фазы Z_{ω} находится в интервале $0 \dots 1/6$ (не включая крайние точки).

В ранних исследованиях, посвященных титановым сплавам давались разные оценки значения Z_{ω} [86; 92; 149; 150]. Однако уже в работе [242] Ю. А. Багаряцкого с соавторами было показано, что различия в величине параметра Z_{ω} , полученного в их исследованиях и в исследованиях *J. M. Silcock* [150], были обусловлены тем фактом, что

коллектив Ю. А. Багаряцкого исследовал закаленные сплавы, тогда как работа *J. M. Silcock* была посвящена сплавам, подвергнутым старению.

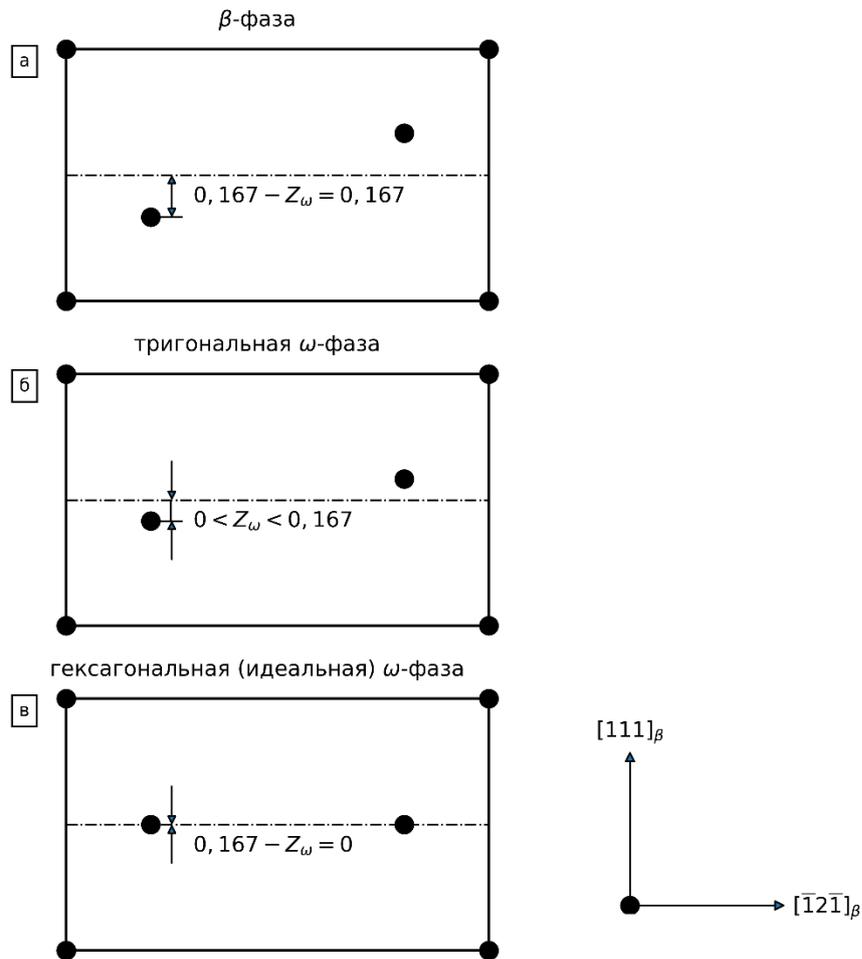


Рисунок 5.27 – Схематическое изображение ОЦК β -фазы ($Z_\omega = 0$) (а); тригональной ω -фазы ($0 < Z_\omega < 0,167$) (б); гексагональной ω -фазы ($Z_\omega \approx 0,167$) (в)

Зависимость параметра Z_ω от содержания легирующего элемента была впервые исследована *S. L. Sass* и *B. Borie* [243], которые исследовали сплавы $Zr-xNb$ (где $x = 8, 15, 20$ мас. % Nb) методом электронной дифракции. Они обнаружили, что при увеличении содержания ниобия симметрия изменяется от гексагональной к тригональной, что сопровождалось отклонением величины параметра Z_ω от значения $0,167$.

На рисунке 5.28 представлены литературные данные о величине Z_ω для различных титановых сплавов. Все представленные данные были получены методом дифракционного анализа при комнатной температуре.

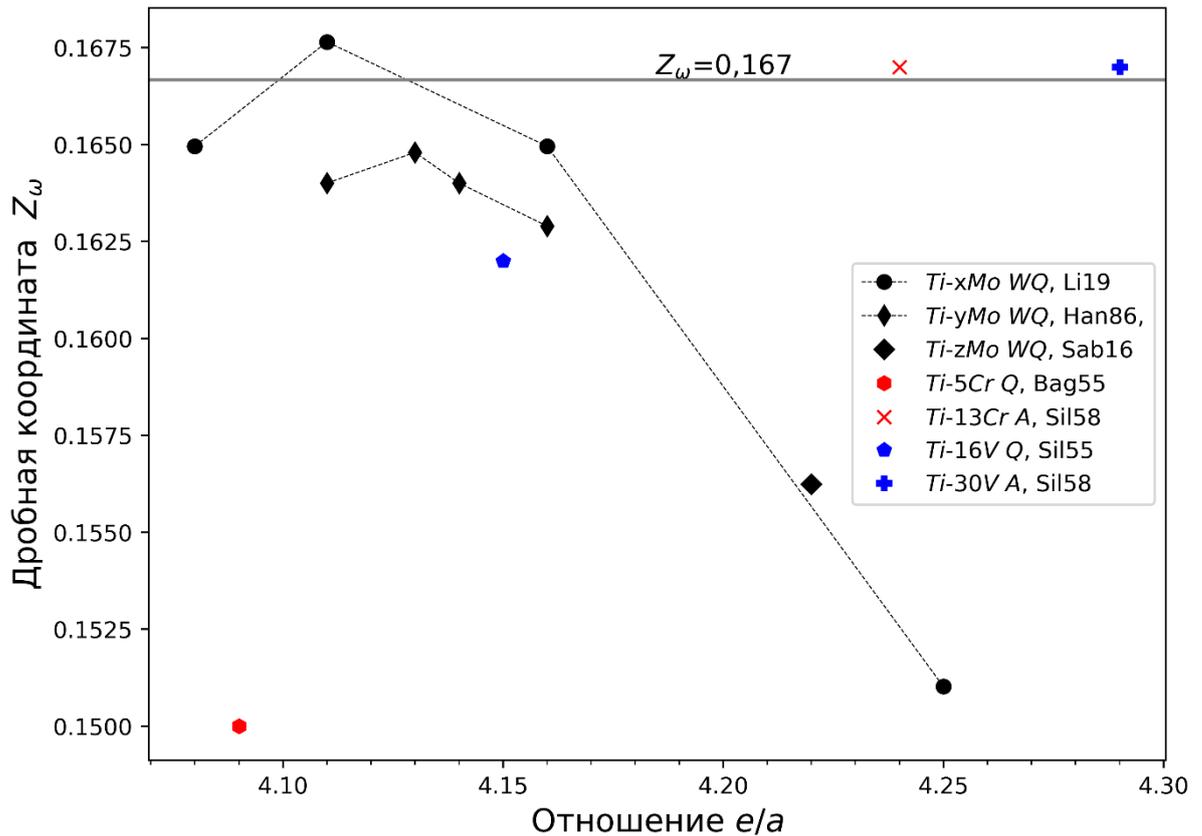


Рисунок 5.28 – Представленные в литературе значения величины Z_ω для различных сплавов.

Горизонтальная линия соответствует значению $Z_\omega = 0,167$, характерному для ω -фазы с идеальной гексагональной симметрией. Литературные данные, приведенные на этом рисунке, соответствуют работам *M. Li* с соавторами ([244], Li19), *S. Hanada* и *O. Izumi* ([152], Han86), *M. Sabeena* с соавторами ([245], Sab16), Ю.А. Багаряцкого с соавторами ([86], Bag55), *J. M. Silcock* ([150], Sil58), *J. M. Silcock* с соавторами ([147], Sil55). В легенде использованы следующие обозначения: *WQ* – закалка в воду, *Q* – закалка, *A* – отжиг

Можно отметить, что при увеличении содержания легирующих элементов (т. е. при увеличении отношения e/a) параметр Z_ω уменьшается, что является логичным, поскольку легирование приводит к стабилизации β -фазы. Поскольку для β -фазы величина $Z_\omega = 0$, стабилизация β -фазы ожидаемо приводит к уменьшению Z_ω .

Проведенный литературный обзор показал, что на сегодняшний день в литературе не представлены данные о температурной зависимости параметра Z_ω как для титановых сплавов в целом, так и для сплавов *Ti-Nb* в частности. В то же время эти данные можно получить на основании экспериментов, проведенных в данной работе.

В соответствии с работой *M. Li* с соавторами параметр Z_ω можно вычислить, зная параметры решеток β - и ω -фаз с использованием следующего выражения [244]:

$$Z_\omega = \frac{1}{2} - \frac{a_\beta}{2\sqrt{3}c_\omega}. \quad (5.12)$$

На рисунке 5.29 представлены результаты вычисления параметра Z_ω при нагреве и охлаждении сплавов, исследованных в данной работе. Для всех исследованных образцов параметр Z_ω уменьшался с увеличением температуры. Таким образом увеличение температуры приводило к такому же эффекту, как увеличение содержания легирующего элемента (см. рисунок 5.29). Это также можно объяснить стабилизацией β -фазы при увеличении температуры. Можно также отметить, что изменение параметра Z_ω в процессе нагрева недостаточно велико, чтобы привести к формированию явно выраженной тригональной модификации ω -фазы. Об этом, в частности, свидетельствует отсутствие рефлексов тригональной ω -фазы на дифракционных картинах.

В процессе охлаждения параметр Z_ω увеличивается для сплавов, содержащих менее 35 % *Nb*, что хорошо согласуется с представленными выше рассуждениями. Для сплава *Ti-35Nb* сразу после появления ω -фазы величина Z_ω близка к идеальному для гексагональной структуры значению.

Изменение фракционной координаты Z_ω

при нагреве

при охлаждении

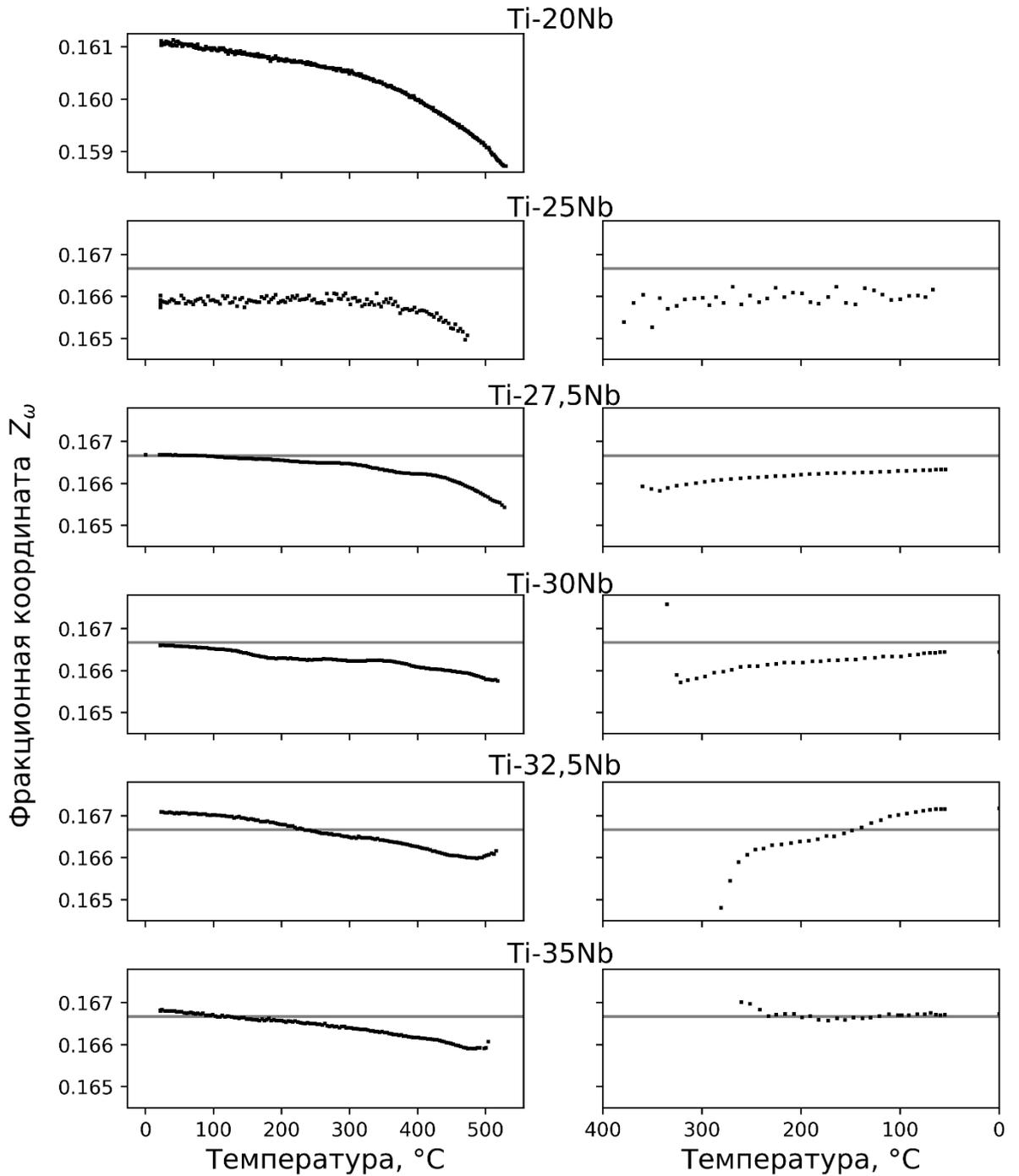


Рисунок 5.29 – Температурная зависимость параметра Z_ω при нагреве и охлаждении сплавов $Ti-xNb$, где $x = 20; 22,5; 25; 27,5; 30; 32,5; 35$

5.6 Выводы

В данном разделе представлены результаты исследования влияния термической обработки (нагрев со скоростью 30 °С/мин, выдержка в течение 10 мин при 900 °С и охлаждение со скоростью 50 °С/мин) на структуру сплавов *Ti-Nb*. Особое внимание уделяли изменению параметров решетки и фазового состава в процессе нагрева и охлаждения сплавов. На основании полученных в работе экспериментальных данных можно сделать следующие выводы:

1. При низком содержании ниобия (сплав *Ti-20Nb*) α -фаза в процессе нагрева появляется путем преобразования $\omega \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ за счет механизмов, основанных на диффузии. В сплавах с промежуточным содержанием ниобия (*Ti-25Nb* и *Ti-27,5Nb*) α -фаза постепенно выделяется из обедненной ниобием $\alpha''_{\text{обед}}$ фазы. Сплавы с высоким содержанием ниобия после полного цикла термообработки обладают таким же фазовым составом (смесь β - и ω -фаз), как и перед ее началом. Формирования промежуточных фаз в этих сплавах не наблюдалось.

2. С использованием дифракции синхротронного рентгеновского излучения определены температуры начала и окончания формирования метастабильных фаз в титан-ниобиевых сплавах. В частности, определено положение температур начала выделения ω -фазы (Ω_S) в зависимости от содержания ниобия в сплавах. Показано, что температура начала $\beta \rightarrow \alpha''$ превращения ($M_S^{\beta \rightarrow \alpha''}$) в процессе охлаждения титан-ниобиевых сплавов снижается при добавлении ниобия быстрее, чем температура начала выделения ω -фазы.

3. На основании положения кривых T_0 и линий начала и конца различных фазовых превращений титановый угол метастабильной диаграммы состояния *Ti-Nb* может быть разделен на несколько участков, различающихся фазовым составом. Показано, что для сплавов, содержащих от 17,5 до 28,5 % ниобия, α'' -фаза является более стабильной по сравнению с ω -фазой. При большем содержании ниобия наблюдается обратная ситуация.

4. Для сплавов, содержащих от 20 до 35 % ниобия значения термических коэффициентов линейного расширения α'' -фазы в направлении $b_{\alpha''}$ являются отрицательными. Наименьшая величина ТКЛР в направлении $b_{\alpha''}$ характерна для сплава *Ti-27,5Nb* и составляет $-39,2 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$. При этом коэффициенты термического расширения в других направлениях положительны.

5. С использованием метода дифракции синхротронного рентгеновского излучения в режиме *in-situ* впервые показано изменение параметра Z_{ω} при нагреве и охлаждении титан-ниобиевых сплавов. В процессе нагрева параметр Z_{ω} уменьшается, что приближает ω -фазу к тригональному типу. При охлаждении сплава из β -области наблюдается обратная ситуация – параметр Z_{ω} увеличивается, а выделяющаяся ω -фаза постепенно приближается к идеальному гексагональному типу.

6 МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТИТАН-НИОБИЕВЫХ СПЛАВОВ

6.1 Микротвердость сплавов с различным содержанием ниобия

На рисунке 6.1 отражены результаты исследования микротвердости и модуля Юнга сплавов системы *Ti-Nb*. Анализ представленной зависимости позволяет сделать вывод о том, что увеличение концентрации ниобия до 15 % не приводит к существенным изменениям уровня микротвердости образцов, основной структурной составляющей в которых является α' -фаза.

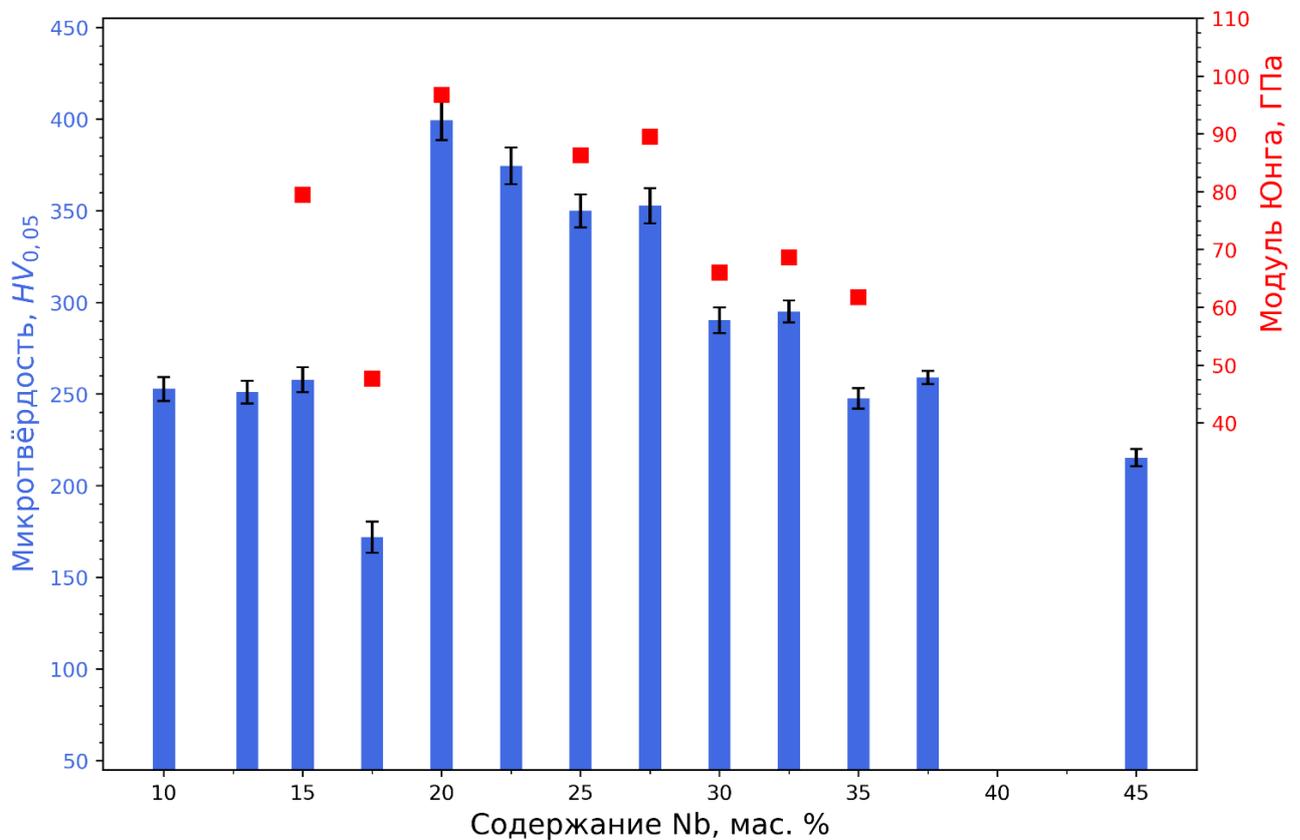


Рисунок 6.1 – Микротвердость и модуль Юнга сплавов системы *Ti-Nb*, полученных методом дугового переплава в среде аргона и последующего литья вакуумным всасыванием

Минимальный уровень микротвердости зафиксирован при исследовании сплава *Ti-17,5Nb*, в структуре которого присутствует лишь α' -фаза. Полученные при этом данные хорошо коррелируют с результатами измерения модуля Юнга сплавов.

Микротвёрдость образцов, содержащих от 20 % до 27,5 % ниобия существенно выше, чем у низколегированных или высоколегированных сплавов. Твёрдость сплавов,

соответствующих этому диапазону, достигает 350...400 *HV*, что на 38...56 % выше по сравнению с образцами, содержащими меньшее или большее количество ниобия. Максимальное значение твердости (400 *HV*), а также модуля Юнга соответствует образцам с 20 % ниобия. Полученная в диссертационной работе зависимость хорошо согласуется с приведенными в разделе 4.5 представлениями о том, что высокие значения главных деформаций кристаллической решетки, возникающих при $\beta \rightarrow \omega$ превращении, обеспечивают высокий уровень модуля Юнга и микротвердости материала. Приведенные на рисунке 4.1 данные дают основания полагать, что в образце из сплава *Ti-20Nb* количество ω -фазы должно быть максимальным по сравнению с другими исследуемыми сплавами.

В образце *Ti-22,5Nb* главные деформации кристаллической решетки несколько меньше по сравнению с образцом *Ti-20Nb*, что соответствующим образом отражается на снижении микротвердости сплава. Можно предположить, что модуль Юнга сплава *Ti-22,5Nb* также будет ниже. По данным экспериментальных исследований для образцов, содержащих 25 и 27,5 % ниобия, также характерно снижение микротвердости. Причина проявления такой тенденции при изучении отмеченных сплавов может объясняться уменьшением объемной доли ω -фазы.

J.M. Silcock связывал повышение предела текучести и эффект охрупчивания, характерный для образцов, содержащих ω -фазу, с рядом факторов [150].

1. Для скольжения материала в направлении $[111]_{\beta} \parallel [0001]_{\omega}$ необходимо чтобы связь между некоторыми атомами в структуре ω -фазы была разорвана, в то же время эта связь считается достаточно прочной.

2. Существует лишь один кристаллографический вариант ω -фазы, в соответствии с которым направление $[0001]_{\omega}$ параллельно заданному направлению $[111]_{\beta}$ в отдельно взятом зерне β -фазы. При реализации остальных трех вариантов ω -фазы заданному направлению $[111]_{\beta}$ будут параллельны направления с иррациональными индексами. Таким образом, эти варианты ω -фазы сдерживают движение дислокаций, распространяющихся в β -матрице.

3. Омега-фаза является когерентной к матричной β -фазе. Таким образом в сплаве могут возникать деформации, связанные с изменением параметров решетки β -фазы. Параметры решетки ω -фазы зависят от решетки β -фазы исходного состава. Изменение элементного состава β -фазы приводит к изменению параметра a_{β} , а при гистерезисе также и параметров решетки ω -фазы, что приведет к повышению главных деформаций решетки.

При увеличении содержания ниобия более 30 % микротвердость анализируемых сплавов плавно снижается. В диапазоне от 27,5 до 30 % ниобия проявляется скачкообразное снижение твердости. Такой характер изменений можно объяснить тем, что в структуре образца $Ti-30Nb$ отсутствует α'' -фаза. Как было отмечено ранее, α'' -фаза обладает минимальной твердостью, но это характерно только для материалов, в которых ее доля близка к 100 %.

На основании выводов *J.M. Silcock*, а также результатов измерения микротвердости и модуля Юнга можно предположить, что, когда в структуре образца кроме β - и ω -фаз содержится также и α'' -фаза, скольжение в направлении $[110]_{\alpha''} \parallel [111]_{\beta} \parallel [0001]_{\omega}$ потребует разрыва прочных связей между ближайшими атомами, принадлежащими разным фазам. Кроме того, в разделе 3.3 было показано, что для сплава $Ti-27,5Nb$ характерно появление нескольких вариантов ω -фазы, из чего следует, что по крайней мере при один из них будет создавать барьеры для скольжения дислокаций. Снижение микротвердости и модуля Юнга, наблюдаемое в сплавах со смешанной $\beta + \omega$ структурой, согласуется с этой точкой зрения и предположением о том, что объемная доля ω -фазы уменьшается с увеличением содержания ниобия.

N.A. Vanderpuye и *A.P. Miodownik* исследовали сплавы типа $Ti-X$ (где $X = V, Cr, Mn$ и Fe) и предположили, что пики твердости сплавов на основе титана соответствуют точкам пересечения кривых M_S и Ω_S , где M_S – линия начала образования мартенситной фазы, а Ω_S – линия начала образования ω -фазы [246] следует, что кривая $M_S^{\beta \rightarrow \alpha''}$ пересекается с кривой Ω_S в точке $\sim 27,5$ % Nb . При этом пересечение кривых $M_S^{\beta \rightarrow \alpha'}$ и Ω_S наблюдается в точке $\sim 22,5$ % Nb . Таким образом, результаты, полученные в диссертационной работе, подтверждают представления *N.A. Vanderpuye* и *A.P. Miodownik*

6.2 Модуль Юнга титан-ниобиевых сплавов

В последние десятилетия исследования титановых сплавов в области повышения механических свойства, в частности, обеспечения требуемых значений модуля Юнга связаны в основном с β - и псевдо- β -титановыми сплавами. Объем исследований упругих свойств титановых сплавов с большой долей мартенситных α' - и α'' -фаз или ω -фазы относительно мал. В представленной к защите работе изучению упругих свойств этих сплавов уделено особое внимание.

На рисунке 6.2 представлено сравнение значений модуля Юнга сплавов, исследованных в работе, с литературными данными [134; 203; 233; 247–250]. Сопоставление материалов позволяет сделать вывод о том, что результаты, представленные в данной работе, хорошо согласуются с опубликованными ранее данными.

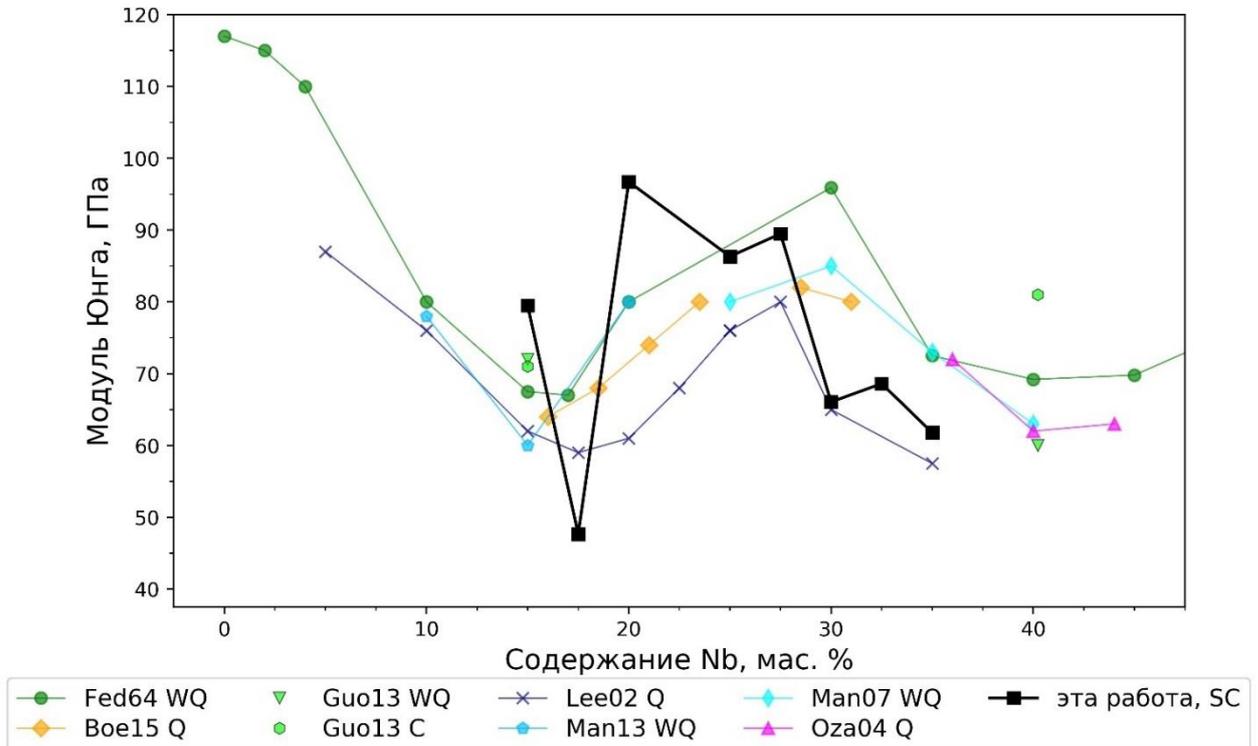


Рисунок 6.2 – Зависимость модуля Юнга от элементного состава сплавов системы Ti-Nb. Черная линия – результаты диссертационной работы. Цветные линии – литературные данные: С.Г. Федотов и П.К. Белоусов ([203], Fed64 WQ), М. Bönisch с соавторами ([233], Boe15 Q), X. Guo с соавторами ([247], Guo13 C / Guo13 WQ), С. М. Lee с соавторами ([248], Lee02 Q), Y. Mantani и K. Kudou, ([249], Man13 WQ), Y. Mantani и M. Tajima, ([134], Man07 Q), T. Ozaki с соавторами ([250], Oza04 Q), где WQ = закалка в воде (от английского *water quenching*), Q = Закалка (от английского *quenching*), C = Литьё (от английского *cast*), SC = Литьё всасыванием (от английского *suction cast*)

Зависимость величины модуля Юнга от количества ниобия, полученная в диссертационной работе, носит W-образную форму. Подобный характер кривой отмечался также в работах [134; 203; 233; 247–250]. Он типичен не только для сплавов системы Ti-Nb, но также и для сплавов титана с другими легирующими элементами, являющимися β -стабилизаторами. Отмеченная кривая имеет два локальных минимума. Для сплавов системы Ti-Nb первый минимум соответствует границе между α' - и α'' - фазами (концентрация Nb 13 % – 17,5 %). В общем случае, чем сильнее легирующий элемент стабилизирует

β -фазу, тем меньшие степени легирования необходимы для достижения первого минимума. Второй минимум наблюдается в диапазоне концентраций ниобия от 37,5 % до 40 %, что является границей существования α'' -фазы

С.Г. Федотов и П.К. Белоусов показали [203], что максимальный модуль Юнга (117 ГПа) соответствует технически чистому титану (α -фаза). При этом добавка ниобия приводит к некоторому снижению величины модуля Юнга. Для сплавов системы $Ti-Nb$ с концентрацией ниобия менее 10 % характерны достаточно высокие значения модуля Юнга. Легирование однофазного сплава с ГПУ-структурой ниобием в количестве 4 % приводит к снижению модуля Юнга со 117 ГПа до 110 ГПа. Дальнейшее повышение концентрации ниобия, сопровождающееся формированием α'' -фазы, приводит к резкому снижению величины модуля Юнга.

В данной работе величина модуля Юнга снижалась от 79,5 ГПа для сплава $Ti-15Nb$ до 47,5 ГПа для сплава $Ti-17,5Nb$. Объясняется такой характер поведения материалов изменением их фазового состава. Структура сплава $Ti-15Nb$ преимущественно состоит из α' -фазы, в то время как в сплаве $Ti-17,5Nb$ доминирует α'' -фаза, характеризующаяся более низкими значениями модуля Юнга. Аналогичные результаты в своих исследованиях наблюдали С.М. Lee с соавторами [248]. В своей работе они измеряли модуль Юнга на изгиб отливок из сплава $Ti-Nb$ в диапазоне концентраций 0 % – 35 % ниобия. На основании исследований был сделан вывод о том, что модуль Юнга разных фаз уменьшается в последовательности: $\omega > \alpha > \alpha' > \alpha'' > \beta$. Первый локальный минимум значений модуля Юнга С.М. Lee с соавторами объясняют присутствием α'' -фазы, а второй связывают с образованием β -фазы. Более детальный анализ результатов их исследований показывает, что доверительные интервалы значений модуля Юнга, соответствующих сплавам $Ti-17,5Nb$ (60 ГПа) и $Ti-35Nb$ (58 ГПа), могут перекрываться. Это позволяет предположить, что минимальное значение модуля Юнга в работе С.М. Lee с соавторами также соответствует сплаву $Ti-17,5Nb$. Обобщая полученные в настоящей диссертационной работе результаты, можно предположить, что значения модуля Юнга титановых фаз уменьшаются в следующем порядке: $\omega > \alpha > \alpha' > \beta > \alpha''$.

Максимальное значение модуля Юнга (96 ГПа), зафиксированное в диссертационной работе, соответствует сплаву $Ti-20Nb$. Это значение примерно в два раза выше по сравнению со сплавом $Ti-17,5Nb$. Один из факторов, объясняющих упругие свойства сплава с 20 % ниобия, связан с высокой долей ω -фазы. Из рисунка 4.1 следует, что пло-

щадь пика 001_{ω} для сплава $Ti-20Nb$ значительно больше по сравнению с другими исследованными сплавами. Можно предположить, что доля ω -фазы в данном сплаве максимальна. При увеличении количества ниобия свыше 20 % содержание ω -фазы снижается.

Модуль Юнга сплавов, содержащих 30 % и 35 % ниобия, составил 62 ГПа и 69 ГПа соответственно. Данные значения хорошо согласуются с результатами дифракционных исследований и отмеченной ранее зависимостью модуля Юнга от фазового состава титан-ниобиевых сплавов.

Таким образом, несмотря на сложность точного количественного анализа полученных рентгенограмм, можно утверждать, что объемная доля ω -фазы достигает максимума в сплаве, содержащем 20 % Nb , и постепенно снижается при увеличении степени легирования сплавов. Найденная в работе зависимость границ существования и объемной доли ω -фазы от степени легирования находится в хорошем согласии с литературными данными о метастабильных фазах в двойных и многокомпонентных титановых сплавах [154; 171; 188].

В данной и в большинстве опубликованных другими авторами работ максимум значений модуля Юнга соответствует концентрации $\sim 27,5$ % Nb (рисунок 6.2). Незначительные различия позиции максимума относительно состава сплавов можно объяснить дендритной ликвацией в сплавах системы $Ti-Nb$ и сложностью получения однородного фазового состава. Проявление ликвации объясняет присутствие смеси α'' -, β - и ω -фаз вплоть до концентраций 37,5...40 % Nb .

В качестве второго фактора, объясняющего полученные значения модуля Юнга, можно рассматривать представления А.Г. Илларионова с соавторами [188], полагающих, что параметром, связывающим величину модуля Юнга и кристаллическую решетку сплава, является кратчайшее межатомное расстояние, которое может быть выражено как минимальный эффективный радиус атомов (R_i).

Для расчета R_i (i – тип фазы) структуру следует рассматривать с использованием модели твердых сфер. Величина R_i при этом определяется как расстояние между атомами в наиболее плотноупакованной плоскости (направления $\langle 110 \rangle_{\alpha''}$; $\langle 111 \rangle_{\beta}$; $\langle 0001 \rangle_{\omega}$), деленное на количество атомов элементарной ячейки в этом направлении. С учетом этого обстоятельства для расчета использовались следующие формулы

$$R_{\alpha''} = \frac{\sqrt{a^2 + b^2}}{4}, \quad (6.1)$$

$$R_{\beta} = \frac{a\sqrt{3}}{4}, \quad (6.2)$$

$$R_{\omega} = \frac{c}{2}, \quad (6.3)$$

где a , b и c параметры элементарной ячейки соответствующей фазы. Число, указанное в знаменателе, соответствует количеству атомов, лежащих в обозначенном выше направлении наиболее плотноупакованной плоскости. Результаты расчета минимального эффективного радиуса представлены в таблице 6.1.

Таблица 6.1 – Минимальный эффективный радиус различных фаз в титан-ниобиевых сплавах. Предполагаемая основная фаза указана первой во втором столбце. Значение, соответствующее основной фазе, выделено жирным шрифтом

Nb , %	Фазовый состав	$R_{\alpha''}$, Å	R_{β} , Å	R_{ω} , Å
17,5	α''	1,461		
20,0	$\omega + \alpha'' + \beta$	1,459	1,4150	1,418
25,0	$\alpha'' + \omega + \beta$	1,458	1,417	1,418
27,5	$\alpha'' + \omega + \beta$	1,469	1,418	1,417
30,0	$\beta + \omega$		1,419	1,416
32,5	$\beta + \omega$		1,420	1,416
35,0	$\beta + \omega$		1,421	1,416

Как было отмечено выше, резкий скачок значений модуля Юнга соответствует переходу от 17,5 % к 20 % ниобия. Сравнения значения минимального эффективного радиуса основных фаз исследуемых сплавов, следует обратить внимание на его резкое снижение от значения от 1,461 Å до 1,416 Å. Анализируемая здесь корреляция имеет глубокий смысл, поскольку уменьшение минимального эффективного радиуса означает уменьшение расстояния между соседними атомами, что, в свою очередь, должно приводить к более сильному межатомному взаимодействию. В сплавах с содержанием ниобия в диапазоне 20...27,5 % параметр R_{ω} изменяется незначительно. Данные результаты подтверждаются малым удельным объемом (рисунок 4.5), рассчитанным для ω -фазы в сплавах $Ti-20Nb$ и $Ti-22,5Nb$.

А.Г. Илларионов и др. отмечают, что связь между минимальным эффективным радиусом и модулем Юнга не выполняется для титановых сплавов, в которых преобладает β -фаза. Для сплавов, исследуемых в данной работе, β -фаза начинает доминировать при легировании ниобием в количестве более 30 %. В соответствии с таблицей 6.1 между сплавами $Ti-27,5Nb$ и $Ti-30Nb$ наблюдается незначительная разница в значении минимального радиуса, но при этом имеет место существенное снижение величины модуля Юнга. Причина резкого снижения модуля упругости заключается в том, что его значения

зависят не только от минимальных эффективных радиусов R_i , но также от парного потенциала взаимодействия атомов. А.Г. Илларионов и др. объясняют это тем, что увеличение концентрации ниобия в сплаве сопровождается уменьшением расстояния между атомами ниобия в решетке β -фазы. Это, в свою очередь, приводит к увеличению прочности связей типа $Nb-Nb$ по сравнению со связями $Ti-Ti$ и $Ti-Nb$.

Учитывая отмеченное выше, можно сделать вывод о том, что уменьшение значения R_i сопровождается повышением плотности упаковки атомов в решетке и, следовательно, повышением модуля Юнга. Данный вывод подтверждается тем, что объем элементарной ячейки β - и ω -фаз в образцах из сплавов $Ti-20Nb$ и $Ti-22,5Nb$ наименьший из всех исследованных в данной работе (см. рисунок 4.5). *Y.L. Zhou* с соавторами [251] отмечают, что чем меньше объем элементарной ячейки, тем больше силы взаимодействия между атомами основы и легирующего элемента.

На рисунке 6.3 представлены данные, характеризующие связь модуля Юнга с соотношением c_i^{ort}/a_i^{ort} (где i – индекс, обозначающий фазу α' , α'' или β). *M. Bönisch* и др. провели измерение параметров кристаллических решеток различных фаз и модуля Юнга сплавов $Ti-Nb$ в широком диапазоне концентраций [81; 233]. Сравнение полученных ими результатов с экспериментальными данными, зафиксированными в данной работе, также представлено на рисунке 6.3. Цвет точек характеризует величину орторомбичности кристаллической решетки.

Расчет параметра c_i^{ort}/a_i^{ort} был проведен в псевдоорторомбическом пространстве, описанном ранее в разделе 4.3. Для всех сплавов, в которых основной является β -фаза, отношение c/a было равно $\sqrt{2} = 1,41$. Для сплавов с низкой концентрацией ниобия, в которых доминирует α' - фаза, соотношение c/a изменялось в небольшом диапазоне и составляло $\sim 1,59$.

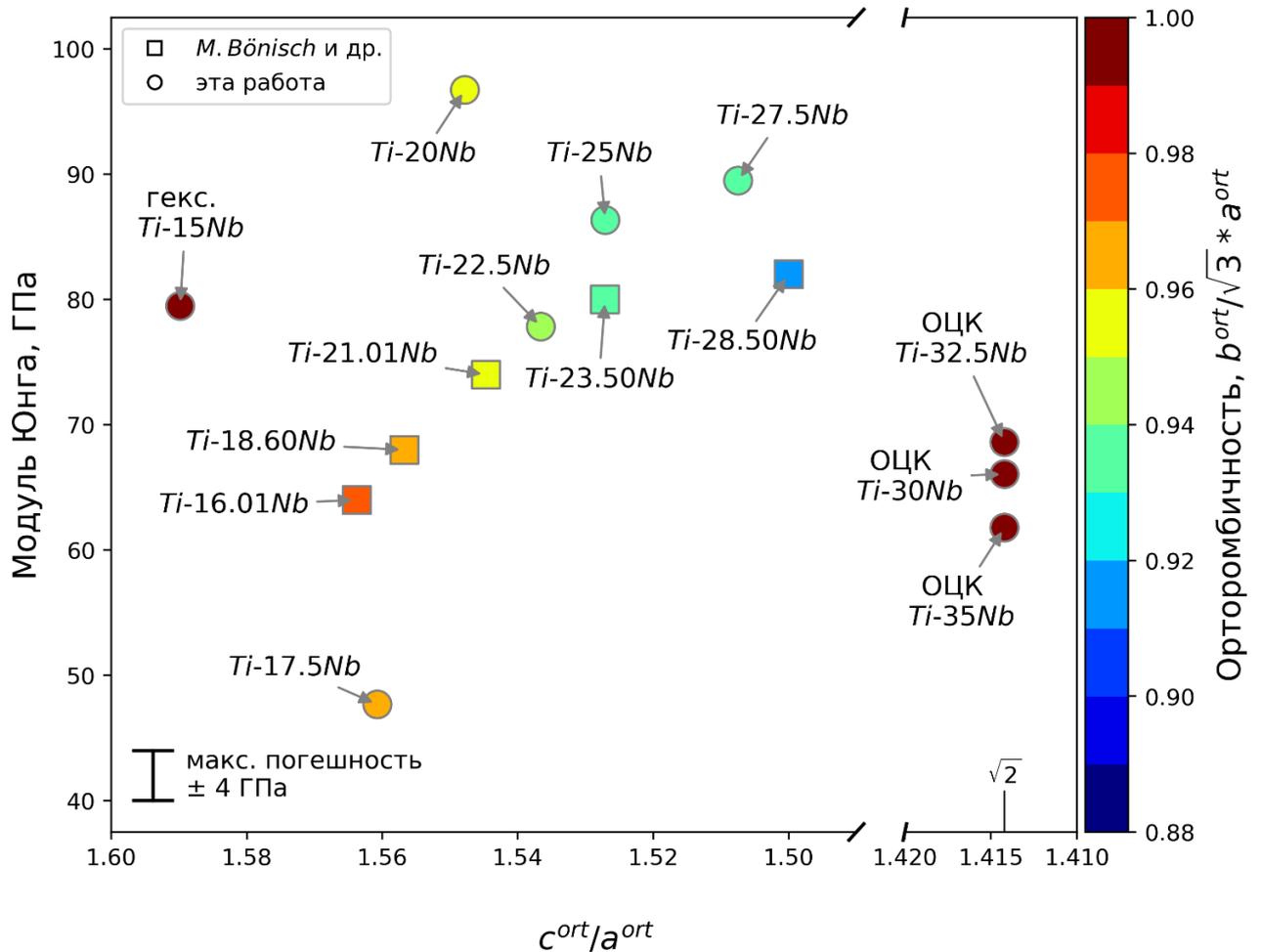


Рисунок 6.3 – Соотношение между модулем Юнга, степенью орторомбичности и соотношением c/a сплавов системы $Ti-Nb$, исследованных в данной работе и работе *M. Bönisch* и др. [81; 233]

Степень орторомбичности сплавов с доминирующими α' -фазой ($Ti-15Nb$) и β -фазой ($Nb > 30\%$) составляла 1. Данные сплавы обладают преимущественно высоким модулем Юнга. В сплавах с содержанием от 17,5 % до 30 % Nb степень искажений уменьшается с увеличением концентрации ниобия. Такой характер изменений объясняется уменьшением соотношений c/a и b/a .

Модуль Юнга образца с 15 % Nb (80 ГПа), в котором основной является α' -фаза, по сравнению со сплавом с 17,5% Nb выше (48 ГПа). В сплаве с 17,5 % Nb присутствует только α' -фаза. Наличие ω - или β -фаз методами дифракции синхротронного излучения зафиксировано не было. Степень орторомбичности этого сплава составила 0,965, что очень близко к единице. *M. Bönisch* с соавторами наиболее низкий модуль Юнга получили также при максимально близкой к единице орторомбичности (в их случае искажения решетки сплава $Ti-16Nb$ составили 0,985) [233].

Один из факторов, позволяющих объяснить более низкие значения модуля Юнга сплава $Ti-17,5Nb$, зафиксированные в данной работе, по сравнению с данными *M. Bönisch*

с соавторами, связан с методом получения образцов. Исследуемые в диссертационной работе образцы выдерживались в жидком состоянии несколько секунд, после чего заполняли медный тигель, что сопровождалось проявлением дендритной ликвации. В работе *M. Bönisch* с соавторами образцы, полученные литьем, выдерживали при температуре 1000 °С в течение 24 часов и охлаждали в воде. Длительная термическая обработка при высоких температурах приводит к более гомогенному распределению титана и ниобия по объему материала, в то время как в образцах, исследованных в данной работе, наблюдается ярко выраженная дендритная ликвация.

Как было показано в разделе 3.2, ветви дендритов обогащены ниобием, а междендритное пространство обеднено этим элементом. Можно предположить, что в междендритном пространстве образуется α'' -фаза с меньшим, чем средний состав, содержанием ниобия. В соответствии с выражениями, представленными в таблице 4.2, α'' -фаза, обедненная ниобием, должна обладать большими параметрами элементарной ячейки $a_{\alpha''}$ и $b_{\alpha''}$, а соответственно иметь орторомбичность, более близкую к единице, что в свою очередь будет влиять на величину модуля Юнга.

6.3 Выводы

Представленные в разделе результаты свидетельствуют о том, что механические свойства титан-ниобиевых сплавов в значительной степени определяются содержанием ниобия и фазовым составом материалов, а также геометрией и количественными параметрами кристаллических решеток фаз, составляющих сплавы. Полученные в работе экспериментальные данные позволяют сделать следующие выводы.

1. Изменение фазового состава титан-ниобиевых сплавов от α' - к α'' -фазе в диапазоне концентраций ниобия от 15 до 17,5 % сопровождается резким снижением микротвердости материалов. Максимальный уровень микротвердости зафиксирован в сплаве *Ti-20Nb*, характеризующемся большой объемной долей ω -фазы. В сплавах с содержанием ниобия от 25 до 27,5 % *Nb* микротвердость изменяется незначительно. При дальнейшем увеличении содержания ниобия микротвердость материалов снижается, что может быть связано с уменьшением объемной доли ω -фазы. Микротвердость сплавов, содержащих более 35 % ниобия, составляет ~ 250 HV. Присутствие в структуре сплавов двух типов β -фазы не оказывает существенного влияния на их твердость.

2. Низкий модуль Юнга сплава $Ti-17,5Nb$ (48 ГПа) обусловлен высоким соотношением параметров кристаллической решетки c/a и орторомбичностью α'' -фазы, близкой к единице. Полученные результаты могут быть использованы при разработке новых биомедицинских сплавов с низким модулем Юнга.
3. Максимальное значение модуля Юнга (96 ГПа) характерно для сплава $Ti-20Nb$, характеризующегося максимальной объемной долей ω -фазы, соотношением c/a равным 1,548 и орторомбичностью 0,957.
4. Подтверждена корреляция между модулем упругости и минимальным межатомным расстоянием в различных метастабильных фазах, образующихся в титан-ниобиевых сплавах. Показано, что минимальный эффективный радиус в однофазном α'' -сплаве $Ti-17,5Nb$ значительно выше, чем в высоколегированных образцах, структура которых представлена смесью фаз $\alpha''+\beta+\omega$ или $\beta+\omega$.

7 ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

7.1 Методические рекомендации по оценке параметров решеток отдельных фаз в процессе нагрева и охлаждения материалов

Детальный анализ рентгенограмм титановых сплавов является нетривиальной задачей по причине того, что дифракционные максимумы различных фаз располагаются на близких значения угла 2θ . Данная особенность в совокупности с достаточно высоким фоновым шумом, получаемым на лабораторном дифрактометре, в значительной степени затрудняет расчет параметров кристаллической решетки титановых сплавов. Проблемы точного определения позиций пиков мелкодисперсных фаз, связанные с фоновым шумом, можно нивелировать использованием синхротронного излучения для получения рентгенограмм. Кроме того, использование современных детекторов на станциях синхротронного излучения позволяет разрешать отдельные пики с более высокой точностью, соответственно повышая точность анализа.

Значительное количество рентгенофазовых и рентгеноструктурных исследований, проведенных автором настоящей диссертационной работы, позволили разработать ряд методических рекомендаций по использованию синхротронного излучения для анализа эволюции структуры титан-ниобиевых сплавов при реализации различных методов внешнего воздействия. Особую ценность представляют разработанные на языке программирования *Python* алгоритмы, предназначенные для автоматической обработки большого количества дифракционных картин. В частности, эти алгоритмы позволяют проводить азимутальное интегрирование, профильный анализ (определение интенсивностей, позиций и полуширины дифракционных максимумов), а также представлять результаты вычислений в удобном для анализа графическом виде. В дальнейшем разработанные подходы могут быть использованы для анализа структурно-фазовых превращений в других титановых сплавах и сплавах на основе других элементов. Разработанные подходы представляют ценность как для фундаментальной науки, так и могут быть использованы в высокотехнологичном промышленном производстве для контроля за структурой и свойствами материалов на различных этапах технологического процесса. Кроме того, предложенные решения целесообразно использовать для обучения студентов и аспирантов, получающих образование в области материаловедения и в смежных отраслях науки.

Представленные в данном разделе методические рекомендации были выпущены в виде методического пособия (приложение Б) и переданы в АО «Институт прикладной физики», в базовый учебный научно-производственный центр «Технологии высокоресурсных авиационных конструкций» Филиала ПАО «Компания «Сухой» «Новосибирский авиационный завод имени В.П. Чкалова », а также в отдел испытаний материалов и элементов конструкций ФГУП «Сибирский научно-исследовательский институт авиации имени С.А. Чаплыгина » (приложение В).

7.2 Рекомендации по изменению модуля упругости титановых сплавов, легированных ниобием

Благодаря сочетанию таких свойства как высокая удельная прочность, широкий диапазон рабочих температур (от $-269\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $600\text{ }^{\circ}\text{C}$), высокая коррозионная стойкость и достаточно хорошая технологичность, титановые сплавы находят широкое применение в авиации и аэрокосмической промышленности. Активное изучение и разработка новых титановых сплавов в последние десятилетия привели к тому, что их доля на рынке авиационных материалов в настоящее время достигает 50 %. Кроме того, титановые сплавы являются перспективными для замены ряда материалов, используемых в настоящее время в биомедицинской отрасли. Использование титановых сплавов в медицине является целесообразным благодаря их низкому модулю Юнга при сохранении высокой прочности и биосовместимости.

Область применения того, или иного титанового сплава определяется его комплексом свойств, и, в частности, величиной модуля упругости. Так, при использовании титановых сплавов в качестве конструкционных материалов имеет смысл выбирать высоко-модульные сплава, что позволяет минимизировать величину упругих деформаций деталей машин и механизмов. Для биомедицинских применений, как уже отмечалось ранее, целесообразно использовать низко-модульные титановые сплавы, что позволяет минимизировать эффект экранирования напряжений и повышает предельный срок эксплуатации имплантатов.

В диссертационной работе было показано, что модуль упругости титан-ниобиевых сплавов может изменяться в широком диапазоне (от 48 до 96 ГПа). Управлять величиной

модуля упругости титан-ниобиевых сплавов возможно путем изменения их фазового состава, которое можно обеспечить за счет легирования или термической обработки.

7.2.1 Рекомендации по выбору содержания ниобия в сплаве в зависимости от требуемой величины модуля Юнга

В диссертационной работе показано, что механические свойства (микротвердость, модуль упругости) сплавов системы $Ti-Nb$ в состоянии после литья в значительной степени зависят от фазового состава, который, в свою очередь, зависит от количества вводимого в сплав ниобия. Таким образом, управлять величиной модуля Юнга возможно за счет изменения степени легирования сплава. Как было показано в разделе 3 в сплавах, с содержанием ниобия до 4 % формируется α -фаза, для которой характерная величина модуля упругости составляет ~ 100 ГПа. В сплавах с содержанием ниобия от 4 % до 15 %, за счет быстрого охлаждения расплава при литье всасыванием, доминирующей является мартенситная α' -фаза, модуль упругости которой слабо меняется в зависимости от содержания ниобия.

Сплав, с содержанием 17,5 % Nb преимущественно состоит из α' -фазы. Его модуль упругости составляет 48 ГПа, что достаточно близко к величине модуля упругости костей человека (4...30 ГПа). Сплав такого состава может быть рекомендован для применения в биомедицине.

Структура титановых сплавов, полученных методом литья вакуумным всасыванием, с содержанием ниобия в диапазоне 20...30 % представлена смесью α'' -, β - и ω -фаз. В данном диапазоне концентраций величина модуля Юнга снижается с 96 ГПа при 20 % Nb до ~ 88 ГПа при 25...27,5 % Nb . Известно, что ω -фаза в титановых сплавах приводит к повышению прочности и упругих свойств, при одновременном охрупчивании сплавов. На основании измерений модуля Юнга и результатов, представленных в разделе 4 можно сделать вывод, что увеличение концентрации ниобия в диапазоне от 20 до 30 % приводит к постепенному снижению количества ω -фазы. Таким образом, сплав с содержанием ниобия 27,5 % может быть рекомендован в том случае, если необходима достаточно высокая прочность, несмотря на некоторое снижение характеристик надежности.

В сплавах с содержанием Nb в диапазоне 30...35 % формируется смесь β - и ω -фаз. Их модуль упругости изменяется в диапазоне 60...70 ГПа. Модуль Юнга сплавов с содержанием более 35 % Nb в данной работе не измерялся, однако, основываясь на корреляции

величин микротвердости и модуля упругости, представленной на рисунке 6.1, можно предположить дальнейшее снижение характеристик упругости. Основываясь на литературных данных, можно предположить, что модуль Юнга сплавов с содержанием ниобия более 35 % будет немного выше, чем у сплава $Ti-17,5Nb$. Следует учитывать, что ниобий является достаточно дорогим легирующим элементом, а производство сплавов с высоким содержанием ниобия сопровождается сложностями, связанными с их высокой температурой плавления (~ 1950 °C при содержании ниобия 35 %). С другой стороны, преимуществом сплавов с высоким содержанием ниобия перед сплавом $Ti-17,5Nb$ является их большая термическая стабильность, что позволяет рекомендовать их для применения в тех случаях, когда нужен сплав с низким модулем Юнга и возможен его нагрев.

На основании вышеизложенного можно сформулировать следующие рекомендации по выбору состава титан-ниобиевых сплавов в литом состоянии в зависимости от требуемого значения модуля упругости:

1. В случае, если необходим сплав с высоким значением модуля Юнга и достаточно высокими прочностными свойствами, рекомендуется легирование ниобием в количестве 27,5 %.
2. Если необходим сплав с низким значением модуля Юнга, то рекомендуемое количество ниобия составляет 17,5 %.
3. Использование сплавов с содержанием ниобия более 35 % может быть целесообразно, если предполагается нагрев изделия в процессе эксплуатации или их взаимодействие с химически агрессивными средами.

7.2.2 Предложения по снижению величины модуля Юнга за счет термической обработки

Как было отмечено ранее, изменять модуль упругости возможно не только путем легирования сплава, но также и за счет изменения его фазового состава дополнительной термической обработкой. Далее описаны предложения по реализации термической обработки, направленной на снижение модуля Юнга, на примере сплава с содержанием 20 % Nb . Сплав $Ti-20Nb$ выбран по нескольким причинам:

1. Такое содержание ниобия является относительно низким, что позволяет получить сплав с достаточно низкой плотностью, что, в свою очередь, благоприятно сказывается на весе конечного изделия.

2. Содержание ниобия на уровне 20 % является оправданным с экономической точки зрения при производстве сплавов системы *Ti-Nb*.

Известно, что быстрое охлаждение в воде приводит к фиксации структурного состояния, получаемого в процессе старения сплавов. На основании данного факта, и результатов, представленных в разделе 5, для снижения величины модуля Юнга предложена следующая термическая обработка:

1. Нагрев со скоростью 30 °C/мин до температуры 540 °C.
2. Выдержка в течение 5 минут при температуре 540 °C.
3. Охлаждение в воде.

Нагрев со скоростью 30 °C/мин позволяет прогнозировать фазовые превращения, протекающие в сплаве (в частности температуры начала и конца фазовых превращений) на основании результатов исследований, представленных в данной работе.

Температура изотермической выдержки 540 °C выбрана с учетом результатов, представленных в разделе 5.1. Было показано, что в сплаве *Ti-20Nb* полный распад ω -фазы происходит при температуре ~ 530 °C, в то время как α'' -фаза, обладающая наиболее низким значением модуля Юнга, полностью распадается при температуре ~ 562 °C. Другим параллельно идущим процессом, является образование α -фазы, которое начинается при температуре 490 °C. Таким образом выдержка при 540 °C позволяет получить лишь небольшое количество α -фазы, которое не должно оказать сильного влияния на величину модуля упругости, и в тоже время приведет к повышению прочностных характеристик материала. Длительность выдержки, равная 5 минутам, выбрана для предотвращения значительных фазовых превращений за счет диффузионного перераспределения легирующих элементов. Схема предлагаемой термической обработки представлена на рисунке 7.1.

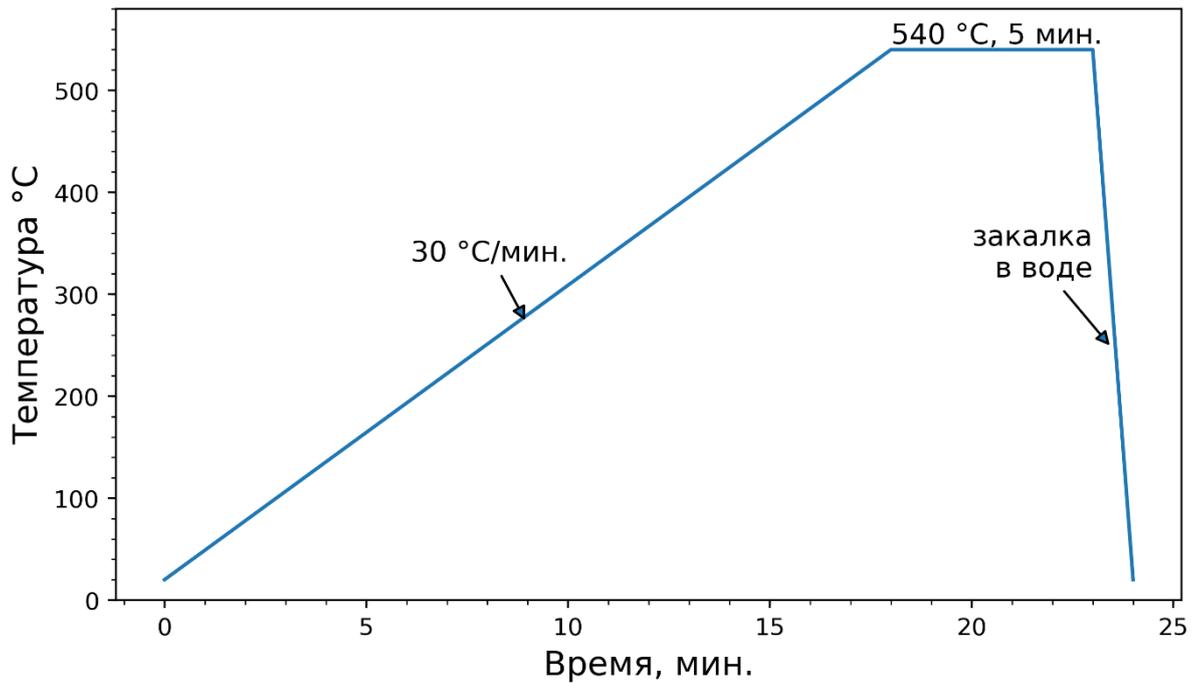


Рисунок 7.1 – Схема термической обработки, направленной на снижение модуля Юнга сплава *Ti-20Nb*, полученного методом литья в медную форму

7.3 Использование результатов диссертационной работы в учебном процессе

Результаты исследований, представленные в диссертации, используются в учебных курсах «Материаловедение», «Физические методы исследования материалов» и «Математическое моделирование и современные проблемы наук о материалах и процессах», читаемых в Новосибирском государственном техническом университете (приложение Е). В частности, они используются для обучения бакалавров и магистрантов кафедры материаловедения в машиностроении основам рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа, а также методам обработки больших объемов данных с помощью языка программирования *Python*.

7.4 Выводы

1. На основании результатов исследований, выполненных в диссертационной работе, разработаны методические рекомендации по расчету параметров решеток титановых сплавов с орторомбической, гексагональной и кубической кристаллической решеткой. Методические рекомендации переданы в акционерное общество «Институт прикладной физики», в филиал ПАО «Компания «Сухой» «Новосибирский авиационный завод им. В. П. Чкалова» и в Сибирский научно-исследовательский институт им. С. А. Чаплыгина.

2. Даны рекомендации по выбору состава и назначению режима термической обработки титан-ниобиевых сплавов в зависимости от требуемого сочетания прочностных свойств и величины модуля Юнга. Для получения максимально низкого модуля Юнга рекомендуется сплав с содержанием ниобия 17,5 %. При необходимости получения высоких значений модуля Юнга рекомендуется сплав с содержанием ниобия 27,5 %. Для получения сплава, сочетающего достаточно низкое значения модуля Юнга и повышенные характеристики прочности, рекомендована термическая обработка сплав $Ti-20Nb$ по следующей схеме: нагрев со скоростью 30 °С/мин. до температуры 540 °С, выдержка 5 минут и закалка в воду.

3. Полученные в работе результаты и подходы к исследованию структуры и анализу полученных данных используются в учебном процессе Новосибирского государственного технического университета при подготовке бакалавров и магистров, обучающихся по направлению 22.03.01– «Материаловедение и технологии материалов» и 28.03.02 – «Наноинженерия» (дисциплины «Материаловедение», «Физические методы исследования материалов» и «Математическое моделирование и современные проблемы наук о материалах и процессах»).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе подробно рассмотрены структура и свойства литых метастабильных титан-ниобиевых сплавов в диапазоне концентрации ниобия от 10 до 45 %. С использованием метода дифракции синхротронного рентгеновского излучения в режимах *ex-situ* и *in-situ* детально изучены фазовый состав сплавов, а также параметры решетки формирующихся фаз как при комнатной температуре, так и в процессе термической обработки. Подробно проанализированы температуры фазовых переходов, их механизмы, характер деформации решеток в процессе различных структурных преобразований. Изучено влияния ниобия на микротвердость и модуль упругости полученных материалов. Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

1. Металлографические исследования сплавов, содержащих от 10 до 45 % ниобия, показали, что в зависимости от состава заготовок, полученных литьем в медные водоохлаждаемые формы, возможно формирование трех типов структур. При содержании ниобия от 10 до 25 % цилиндрические отливки состоят из столбчатых дендритов, вытянутых от периферийных зон к центру. В отливках такого типа не наблюдается явно выраженных отличий в поперечных сечениях образцов. В периферийных зонах отливок, содержащих от 27,5 % до 35 % ниобия выявляются слаботравящиеся зоны ускоренного охлаждения, размеры которых возрастают с увеличением содержания ниобия в сплаве. В средних и центральных частях образцов этой группы наблюдаются дендриты различной морфологии. При содержании ниобия более 37,5 % отливки полностью состоят из слаботравящихся относительно равноосных зерен β -фазы.

2. С использованием дифракции синхротронного рентгеновского излучения в режиме *ex-situ* было показано, что при содержании в отливках от 37,5 до 45 % ниобия, в процессе их быстрого охлаждения в медной форме за счет спинодального распада формируются два типа β -фазы, отличающиеся параметрами решетки на ~ 1 %. Основной объем материала занимает β -фаза, параметр решетки которой (3,271...3,275 Å) близок к параметрам решетки β -фазы в низколегированных сплавах системы *Ti-Nb*. Объемная доля β -фазы с параметром (3,334...3,336 Å) в этих сплавах мала, что подтверждается низкой интенсивностью ее рефлексов. Показано, что формирование двух типов β -фазы не оказывает существенного влияния на микротвердость сплавов *Ti-37,5Nb* и *Ti-45Nb*.

3. На основании результатов экспериментов по дифракции синхротронного рентгеновского излучения в режиме *ex-situ* установлено, что параметры решеток α' -, β - и ω -фаз

слабо изменяются при изменении состава сплавов. В то же время параметры решетки α'' -фазы в значительной степени определяются содержанием ниобия в отливках. При $\beta \rightarrow \alpha'$ превращении деформации решетки слабо изменяются с ростом содержания ниобия, тогда как при превращении $\beta \rightarrow \alpha''$ превращении деформации более чувствительны к изменениям состава. С увеличением содержания ниобия при $\beta \rightarrow \alpha''$ превращении деформации решетки вдоль $[100]_{\alpha''}$ увеличиваются, вдоль $[010]_{\alpha''}$ – уменьшаются, вдоль $[001]_{\alpha''}$ – изменяются слабо. Показано, что при увеличении содержания ниобия от 17,5 % до 27,5 % параметры решетки α'' -фазы изменяются разнонаправленно таким образом, что ее элементарная ячейка изменяется от формы, близкой к α' -фазе, к форме, соответствующей β -фазе.

4. Экспериментально показано, что деформации решетки при $\beta \rightarrow \omega$ превращении по абсолютной величине существенно меньше, чем при $\beta \rightarrow \alpha'$ и $\beta \rightarrow \alpha''$ мартенситных превращениях. Зафиксированные экспериментально слабые изменения объема кристаллической решетки при $\beta \rightarrow \omega$ превращении подтверждают гипотезу о том, что отмеченный тип преобразования в титан-ниобиевых сплавах не является фазовым превращением исключительно сдвигового типа.

5. С использованием дифракции синхротронного рентгеновского излучения в режиме *in-situ* определены коэффициенты термического расширения α'' -, β - и ω -фаз в интервалах температур от 22 до 528 °С. Показано, что в процессе нагрева сплавов, содержащих от 20 до 27,5 % ниобия, наблюдается увеличение параметров a и c и уменьшение параметра b α'' -фазы, свидетельствующее о возможности проявления в них инвар-эффекта в диапазоне температур от 22 до 385 °С. При более высоких температурах будет происходить растворение α'' -фазы.

6. С использованием метода дифракции синхротронного рентгеновского излучения при нагреве и охлаждении образцов из сплавов $Ti-xNb$ ($x = 20; 25; 27,5; 30; 32,5; 35$) изучено изменение фракционной координаты Z_{ω} , характеризующей тип ω -фазы. Показано, что в процессе нагрева величина Z_{ω} уменьшается независимо от состава сплава, отдаляясь от гексагонального и приближаясь к тригональному типу. В процессе охлаждения всех образцов, кроме $Ti-35Nb$ наблюдается обратная ситуация: Z_{ω} увеличивается, приближая ω -фазу к идеальному гексагональному типу. При этом в сплаве $Ti-35Nb$ в коротком интервале температур формируется «идеальная» гексагональная ω -фаза после чего параметр Z_{ω} практически не изменяется.

7. Методом дифракции синхротронного излучения определены температуры начала и окончания формирования метастабильных фаз при охлаждении титан-ниобиевых сплавов, зафиксированы температурный гистерезис фазовых превращений, а также температуры T_0 термодинамического равновесия между β -фазой и выделяющимися из нее метастабильными фазами. Уточнены температуры начала образования ω -фазы (Ω_S) при охлаждении сплавов $Ti-Nb$ в диапазоне концентраций от 25 до 35 % ниобия.

8. Сопоставляя результаты измерения модуля Юнга, полученные с использованием метода возбуждения импульсов, с результатами анализа параметров решеток фаз, образующихся в системе $Ti-Nb$, было установлено, что наименьшими значениями модуля Юнга обладают сплавы, показатель орторомбичности α'' -фазы в которых близок к единице, а соотношение параметров c/a близко аналогичному соотношению в α' -фазе. На примере сплава $Ti-17,5Nb$ показано, что при степени орторомбичности 0,965 в полученных методом литья заготовках модуль Юнга составляет 48 ГПа. Данное значение близко к модулю Юнга кортикальной кости человека (4...30 ГПа), что позволяет считать сплав $Ti-17,5Nb$ перспективным для дальнейшего применения в медицине.

9. Показано, что максимальным модулем Юнга (96 ГПа) и высокой твердостью ($\sim 400 HV$) обладает сплав $Ti-20Nb$, содержащий максимальное количество ω -фазы и обладающий соотношением c/a α'' -фазы, равным 1,548. Это позволяет считать его перспективным для применения в изделиях конструкционного назначения, к которым предъявляются повышенные требования по коррозионной стойкости.

10. Обоснованные при выполнении работы технические предложения переданы в виде методических пособий в АО «Институт прикладной физики», в базовый учебный научно-производственный центр «Технологии высокоресурсных авиационных конструкций» филиала ПАО «Компания «Сухой» «Новосибирский авиационный завод имени В.П. Чкалова», а также в отдел испытаний материалов и элементов конструкций ФГУП «Сибирский научно-исследовательский институт авиации имени С.А. Чаплыгина». Полученные в работе результаты используются в учебном процессе Новосибирского государственного технического университета при подготовке бакалавров и магистров, обучающихся по направлениям 22.03.01 – «Материаловедение и технологии материалов» и 28.03.02 – «Наноинженерия» (дисциплины «Материаловедение», «Физические методы исследования материалов» и «Математическое моделирование и современные проблемы наук о материалах и процессах»).

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы

На основании исследований, проведенных в рамках диссертационной работы, анализа полученных результатов и их сопоставления с имеющимися в литературе данными, можно сделать следующие рекомендации по продолжению исследований титан-ниобиевых сплавов.

Во-первых, практически неисследованным остается вопрос об анизотропии упругих свойств орторомбической α'' -фазы. Получение однофазных α'' -сплавов системы *Ti-Nb*, обладающих заданной кристаллографической текстурой, является перспективным способом дальнейшего снижения модуля Юнга титановых сплавов биомедицинского назначения.

Во-вторых, используя разработанные в данной работе подходы, целесообразно исследовать особенности деформации кристаллических решеток и изменения объемов при $\beta \rightarrow \alpha' / \alpha''$ мартенситных превращениях в других двухкомпонентных титановых сплавах, легированных β -изоморфными стабилизаторами (например, *Ti-V*, *Ti-Ta*, *Ti-Mo*, *Ti-W*), а также в многокомпонентных титановых сплавах. Полученные результаты будут иметь важное значение с фундаментальной точки зрения, так как позволят дополнить имеющиеся представления о мартенситных превращениях в титановых сплавах. Кроме того, с фундаментальной точки зрения интерес представляет исследование кинетики и механизмов формирования изотермической ω -фазы в процессе старения метастабильных титан-ниобиевых сплавов и других сплавов титана, легированных β -изоморфными элементами.

В-третьих, с практической точки зрения важным является дальнейшее исследование сплава *Ti-17,5Nb*, отличающегося низким модулем Юнга (48 ГПа). Легирование этого сплава другими элементами, возможно, позволит дополнительно снизить его упругие характеристики и приблизить их к свойствам костной ткани человека.

В-четвертых, весьма важной задачей является оценка инвар-эффекта титан-ниобиевых сплавов, доминирующей фазой в которых является α'' -мартенсит. В частности, интерес представляет сохранение инвар-эффекта в процессе циклического нагрева и охлаждения сплавов.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

Список символов

Символ	Значение	Единицы измерения
u_0	Величина смещения	
A_S^x, A_F^x	Температуры начала и конца фазового превращения в процесс нагрева, сопровождающееся переходом низкотемпературной фазы в высокотемпературную. Символ x соответствует различным фазам.	°C
$A_S^{\beta \rightarrow x}, A_F^{\beta \rightarrow x}$	Температуры начала и конца выделения новой фазы из β -титана в процессе охлаждения сплава. Символ x соответствует различным фазам.	°C
M_S	Температура начала мартенситного превращения	°C
M_S^x, M_F^x	Температуры начала и конца мартенситного превращения в процессе нагрева. Символ x соответствует различным фазам.	°C
$M_S^{\beta \rightarrow x}, M_S^{\beta \rightarrow x}$	Температуры начала и конца мартенситного превращения в процессе охлаждения. Символ x соответствует различным фазам.	°C
Ω_S, Ω_F	Температуры начала и конца формирования ω -фазы в процессе охлаждения	°C
$Mo_{\text{ЭКВ}}$	Молибденовый эквивалент	-
T_0	Температуры, при которых свободные энтальпии двух фаз одинакового состава равны друг другу	°C
$T_0^{\beta \rightarrow x}$	Температуры, при которых свободные энтальпии β -фазы и другой фазы такого же состава, обозначаемой символом x , равны друг другу	°C
Z_ω	Фракционная координата некоторых атомов в элементарной ячейке ω -фазы (см. таблицу 1.9)	-
$a_{\alpha'}, c_{\alpha'}$	Параметры решетки гексагонального мартенсита (α' -фаза)	Å
$a_{\alpha''}, b_{\alpha''}, c_{\alpha''}$	Параметры решетки орторомбического мартенсита (α'' -фаза)	Å
$a_{\text{orth}}, b_{\text{orth}}, c_{\text{orth}}$	Параметры решетки в псевдоорторомбическом пространстве	Å
a_α, c_α	Параметры решетки гексагональной α -фазы титана	Å

a_β	Параметры решетки ОЦК-титана (β -фаза)	Å
a_ω, c_ω	Параметры решетки гексагональной ω -фазы титана	Å
$\langle uvw \rangle_x, \{hkil\}_x$	Семейства кристаллографически эквивалентных направлений (в угловых скобках) и плоскостей (в фигурных скобках) в четырехиндексной системе обозначений для гексагональных решеток, где x обозначает α -, α' - или ω -фазу	-
$\langle uvw \rangle_x, \{hkl\}_x$	Семейства кристаллографически эквивалентных направлений (в угловых скобках) и плоскостей (в фигурных скобках), где x обозначает тип фазы	-
η_1, η_2, η_3	Главные деформации растяжения/сжатия в процессе фазового превращения	%
$[uvw]_x, (hkil)_x$	Определенные кристаллографические направления (в прямоугольных скобках) и плоскости (в круглых скобках) в четырехиндексной системе обозначений для гексагональных решеток, где x обозначает α -, α' - или ω -фазу	-
$[uvw]_x, \{hkl\}_x$	Определенные кристаллографические направления (в прямоугольных скобках) и плоскости (в круглых скобках), где x обозначает фазу	-
e/a	Количество электронов, приходящихся на один атом, вычисленное на основании суммарного количества s и d валентных электронов в состоянии свободного атома	-
HV	Микротвердость по Виккерсу	$HV_{0,05}$
Q	Величина вектора дифракции	Å^{-1}
$T, \Delta T$	Температура, разность температур	$^\circ\text{C}$
$V, \Delta V$	Объем, разность объемов	Å^3
y	Дробная часть координаты некоторых атомов в элементарной ячейке α'' -фазы (см. таблицу 1.9)	-
λ	Длина волны рентгеновского излучения	Å

Список сокращений

Аббревиатура	Значение
$\alpha''_{\text{обед}}$	Обедненная ниобием α'' -фаза
$\omega_{\text{атерм}}$	Атермическая ω -фаза
$\omega_{\text{изо}}$	Изотермическая ω -фаза
<i>A</i>	Аустенит
<i>AN</i>	Отжиг
ОЦК	Объемно-центрированная кубическая
МРСА	Микрорентгеноспектральный анализ
ГПУ	Гексагональная плотно упакованная
<i>HQ</i>	Гомогенизированный и закаленный в воде или гомогенизация и закалка в воде
<i>IET</i>	Метод импульсного возбуждения
<i>M</i>	Мартенсит
СМ	Световая микроскопия
<i>orth</i>	Орторомбический
<i>RT</i>	Комнатная температура
<i>SC</i>	Литье всасыванием (от английского <i>suction casting</i>)
РЭМ	Растровая электронная микроскопия
ПЭМ	Просвечивающая электронная микроскопия
<i>WQ</i>	Закаленный в воду (от английского <i>water quenched</i>)
α	Гексагональная α -фаза
α'	Гексагональная мартенситная α' -фаза
α''	Орторомбическая мартенситная α'' -фаза
β	ОЦК β -фаза
ω	Ω -фаза
ОС	Кристаллографическое ориентационное соотношение
α_L , ТКЛР	Температурный коэффициент линейного расширения
ПММА	Полиметилметакрилат
ПЭВП	Полиэтилен высокой плотности
СВМПЭ	Сверхвысокомолекулярный полиэтилен
ПГС	Пространственная группа симметрии
СИ	Синхротронное излучение

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Biomaterials* [Text] / ed.: J. Park, R. S. Lakes. – New York : Springer Science : Business Media LLC, 2007. – 562 p.
2. *Medizintechnik* [Text] / ed.: E. Wintermantel, S.-W. Ha. – Berlin ; Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2009. – 1778 p.
3. Ratner, B. D. *A history of biomaterials* [Text] / B. D. Ratner // *Biomaterials science*. – Amsterdam ; Boston : Elsevier Academic Press, 2004. – P. 10–23.
4. *How smart do biomaterials need to be? A translational science and clinical point of view* [Text] / B. M. Holzapfel, J. C. Reichert, J.-T. Schantz [et al.] // *Advanced drug delivery reviews*. – 2013. – Vol. 65, iss. 4. – P. 581–603.
5. Niinomi, M. *Recent metallic materials for biomedical applications* [Text] / M. Niinomi // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2002. – Vol. 33, iss. 3. – P. 477–486.
6. *Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants* [Text] / M. Geetha, A. K. Singh, R. Asokamani, A. K. Gogia // *Progress in Materials Science*. – 2009. – Vol. 54, iss. 3. – P. 397–425.
7. Bergmann, G. *Hip joint loading during walking and running, measured in two patients* [Text] / G. Bergmann, F. Graichen, A. Rohlmann // *Journal of Biomechanics*. – 1993. – Vol. 26, iss. 8. – P. 969–990.
8. *Special aspects of microstructure, deformation and fracture of bioinert zirconium and titanium-niobium alloys in different structural states* [Text] / Y. P. Sharkeev, V. A. Skripnyak, V. P. Vavilov [et al.] // *Russian Physics Journal*. – 2019. – Vol. 61, iss. 9. – P. 1718–1725.
9. *Microstructure and mechanical properties of Ti-40 mass % Nb alloy after megaplastic deformation effect* [Text] / Y. P. Sharkeev, A. Y. Eroshenko, I. A. Glukhov [et al.] // *AIP Conference Proceedings*. – 2015. – Vol. 1683, iss. 1. – Art. 020206.
10. *Phase transformations of the Ti-40% Nb alloy under external influence* [Text] / Y. P. Sharkeev, Z. G. Kovalevskaya, M. A. Khimich [et al.] // *Key Engineering Materials*. – 2016. – Vol. 683. – P. 174–180.
11. *Currey, J. Cortical bone* [Text] / J. Currey // *Handbook of Biomaterial Properties* / ed.: J. Black, G. Hastings. – Boston : Springer US, 1998. – P. 3–15.

12. *Functional adaptation and ingrowth of bone vary as a function of hip implant stiffness* [Text] / D. R. Sumner, T. M. Turner, R. Igloria [et al.] // *Journal of Biomechanics*. – 1998. – Vol. 31, iss. 10. – P. 909–917.
13. *Niinomi, M. Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods* [Text] / M. Niinomi // *Science and Technology of Advanced Materials*. – 2003. – Vol. 4, iss. 5. – P. 445–454.
14. *Niinomi, M. Mechanical properties of biomedical titanium alloys* [Text] / M. Niinomi // *Materials Science and Engineering: A*. – 1998. – Vol. 243, iss. 1-2. – P. 231–236.
15. *Gepreel, A.-H. M. Biocompatibility of Ti-alloys for long-term implantation* [Text] / M. A.-H. Gepreel, M. Niinomi // *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*. – 2013. – Vol. 20. – P. 407–415.
16. *He, G. Ti alloy design strategy for biomedical applications* [Text] / G. He, M. Hagiwara // *Materials Science and Engineering: C*. – 2006. – Vol. 26, iss. 1. – P. 14–19.
17. *A study on the microstructural property and thermal property of Ti-alloys without Al as biomaterials* [Text] / J.-S. Ban, K.-W. Lee, S.-J. Kim, K.-Z. Cho // *Journal of Mechanical Science and Technology*. – 2008. – Vol. 22, iss. 8. – P. 1447–1450.
18. *Long, M. Titanium alloys in total joint replacement – a materials science perspective* [Text] / M. Long, H. J. Rack // *Biomaterials*. – 1998. – Vol. 19, iss. 18. – P. 1621–1639.
19. *Fatigue life prediction of biomedical titanium alloys under tensile/torsional stress* [Text] / E. Kobayashi, H. Mochizuki, H. Doi [et al.] // *Materials transactions*. – 2006. – Vol. 47, iss. 7. – P. 1826–1831.
20. *Aksakal, B. Metallurgical failure analysis of various implant materials used in orthopedic applications* [Text] / B. Aksakal, Ö. S. Yildirim, H. Gul // *Journal of Failure Analysis and Prevention*. – 2004. – Vol. 4, iss. 3. – P. 17–23.
21. *Corrosion aspects of metallic implants* [Text] / A. Balamurugan, S. Rajeswari, G. Balossier [et al.] // *Materials and Corrosion*. – 2008. – Vol. 59, iss. 11. – P. 855–869.
22. *Kamachimudali, U. Corrosion of bio implants* [Text] / U. Kamachimudali, T. M. Sridhar, B. Raj // *Sadhana*. – 2003. – Vol. 28, iss. 3-4. – P. 601–637.
23. *Ivanov, I. V. The influence of the crystallographic texture of titanium on its corrosion resistance in biological media* [Text] / I. V. Ivanov, A. Thoemmes, A. A. Kashimbetova // *Key Engineering Materials*. – 2018. – Vol. 769. – P. 42–47.

24. *Korrosion [Text] // Medizintechnik / ed.: E. Wintermantel, S.-W. Ha. – Berlin ; Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2009. – P. 187–193.*
25. *Manivasagam, G. Biomedical implants [Text] / G. Manivasagam, D. Dhinasekaran, A. Rajamanickam // Recent Patents on Corrosion Science. – 2010. – Vol. 2, iss. 1. – P. 40–54.*
26. *Williams, D. F. On the mechanisms of biocompatibility [Text] / D. F. Williams // Biomaterials. – 2008. – Vol. 29, iss. 20. – P. 2941–2953.*
27. Влияние плотности мощности электронного пучка на структуру титана при вневакуумной электронно-лучевой обработке / И.В. Иванов, А. Тёммес, В.Ю. Скиба, А.А. Руктуев, И.А. Батаев // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 2018. – Т. 10 (760). – С. 10-17.
28. *Zhen, Z. A review on in vitro corrosion performance test of biodegradable metallic materials [Text] / Z. Zhen, T.-f. Xi, Y.-f. Zheng // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2013. – Vol. 23, iss. 8. – P. 2283–2293.*
29. *Degradation of materials in the biological environment [Text] / A. J. Coury, R. J. Levy, B. D. Ratner [et al.] // Biomaterials science / ed.: B. D. Ratner, A. S. Hoffman, F. J. Schoen, J. E. Lemons. – Amsterdam ; Boston : Elsevier Academic Press, 2004. – P. 411–453.*
30. *Niinomi, M. Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications [Text] / M. Niinomi // Journal of the mechanical behavior of biomedical materials. – 2008. – Vol. 1, iss. 1. – P. 30–42.*
31. *Niinomi, M. Japanese research and development on metallic biomedical, dental, and healthcare materials [Text] / M. Niinomi, T. Hanawa, T. Narushima // JOM. – 2005. – Vol. 57, iss. 4. – P. 18–24.*
32. *Advances in metallic biomaterials [Text] / ed.: M. Niinomi, T. Narushima, M. Nakai. – Berlin ; Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2015. – 351 p.*
33. *Definition biocompatibility [Text] // The Williams dictionary of biomaterials / ed. D. F. Williams. – Liverpool : Liverpool University Press, 1999. – P. 39.*
34. *Effect of alloying elements on mechanical properties of titanium alloys for medical implants [Text] / Y. Okazaki, Y. Ito, A. Ito, T. Tateishi // Materials Transactions, JIM. – 1993. – Vol. 34, iss. 12. – P. 1217–1222.*

35. *Effects of alloying elements on the cytotoxic response of titanium alloys* [Text] / A. Cremasco, A. D. Messias, A. R. Esposito [et al.] // *Materials Science and Engineering: C*. – 2011. – Vol. 31, iss. 5. – P. 833–839.
36. *Cytotoxicity of commercial and novel binary titanium alloys with and without a surface-reaction layer* [Text] / I. Watanabe, J. C. Wataha, P. E. Lockwood [et al.] // *Journal of Oral Rehabilitation*. – 2004. – Vol. 31, iss. 2. – P. 185–189.
37. *Cytotoxicity of titanium and titanium alloying elements* [Text] / Y. Li, C. Wong, J. Xiong [et al.] // *Journal of dental research*. – 2010. – Vol. 89, iss. 5. – P. 493–497.
38. *Ivanov, I. V. Corrosion resistance of medical stainless steel obtained by non-vacuum electron beam cladding* [Text] / I. V. Ivanov, E. I. Tkachenko, A. Thoemmes // *Material Science Forum*. – 2019. – Vol. 946. – P. 73–78.
39. *Sumita, M. Development of nitrogen-containing nickel-free austenitic stainless steels for metallic biomaterials* [Text] / M. Sumita, T. Hanawa, S. H. Teoh // *Materials Science and Engineering: C*. – 2004. – Vol. 24, iss. 6-8. – P. 753–760.
40. *Characterization and cytotoxicity of ions released from stainless steel and nickel-titanium orthodontic alloys* [Text] / T. Eliades, H. Pratsinis, D. Kletsas [et al.] // *American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics*. – 2004. – Vol. 125, iss. 1. – P. 24–29.
41. *Pilliar, R. M. Metallic biomaterials* [Text] / R. M. Pilliar // *Biomedical materials* / ed. R. Narayan. – Boston : Springer US, 2009. – P. 55–58.
42. *Functional materials and biomaterials* [Text] / ed.: X. Dong Liu, A. R. Esker, M. Häußler [et al.] – Berlin ; Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2007. – 244 p.
43. *Ильюшенко, А. Ф. Модификация поверхности титановых имплантатов и ее влияние на их физико-химические и биомеханические параметры в биологических средах* [Текст] / А. Ф. Ильюшенко. – Минск : Беларуская навука, 2012. – 244 с.
44. *Perl, D. P. Relationship of aluminum to Alzheimer's disease* [Text] / D. P. Perl // *Environmental Health Perspectives*. – 1985. – Vol. 63. – P. 149–153.
45. *In vitro evaluation of cell/biomaterial interaction by MTT assay* [Text] / G. Ciapetti, E. Cenni, L. Pratelli, A. Pizzoferrato // *Biomaterials*. – 1993. – Vol. 14, iss. 5. – P. 359–364.
46. *Characteristics microstructure and microhardness of cast Ti-6Al-4V ELI for biomedical application submitted to solution treatment* [Text] / Damisih, I. N. Jujur, J. Sah, Agustanhakri, D. H. Prajitno // *AIP Conference Proceedings* – 2018. – Vol. 1964. – Art. 020037.

47. *Baino, F. Biomaterials and implants for orbital floor repair [Text] / F. Baino // Acta Biomaterialia. – 2011. – Vol. 7, iss. 9. – P. 3248–3266.*
48. *Plitz, W. Problems and complications in knee joint endoprosthesis from a material-testing point of view [Text] / W. Plitz // Der Orthopäde. – 2000. – Vol. 29, iss. 8. – P. 727–731.*
49. Влияние отжига на структуру и свойства титанового сплава медицинского назначения с ячеистой архитектурой / С. И. Степанов, Ю. Н. Логинов, В. П. Кузнецов, А. А. Попов // *Металловедение и термическая обработка металлов. – 2018. – Т. 5 (755). – С. 42–48.*
50. *Biomedical applications of titanium and its alloys [Text] / C. N. Elias, J. H. C. Lima, R. Valiev [et al.] // JOM. – 2008. – Vol. 60, iss. 3. – P. 46–49.*
51. *Comparison of microstructural evolution in Ti-Mo-Zr-Fe and Ti-15Mo biocompatible alloys [Text] / S. Nag, R. Banerjee, J. Stechschulte [et al.] // Journal of Materials Science: Materials in Medicine. – 2005. – Vol. 16, № 7. – P. 679–685.*
52. *Relationship between phase composition and wear resistance of titanium alloys [Text] / I. V. Ivanov, A. Thoenes, K. I. Emurlaev [et al.] // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2020. – Vol. 795, iss.15. – Art. 012009.*
53. *Grain characteristics and mechanical properties of bioinert Ti-40 wt. % Nb alloy [Text] / Q. Zhu, Y. Sharkeev, A. Eroshenko [et al.] // AIP Conference Proceedings. – 2019. – Vol. 2167. – Art. 020401.*
54. *Biocompatible Ti-Nb alloys produced via relativistic electron beam in air atmosphere [Text] / I. A. Glukhov, M. G. Golkovski, A. M. Mairambekova [et al.] // AIP Conference Proceedings. – 2019. – Vol. 2167. – Art. 020113.*
55. *Phase Composition and Microstructure of Ti-Nb Alloy Produced by Selective Laser Melting [Text] / Y. P. Sharkeev, A. Y. Eroshenko, Z. G. Kovalevskaya [et al.] // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2016. – Vol. 140, iss. 1. – Art. 012020.*
56. *The investigation of the influence of formation conditions on the structure of Ti-40Nb alloy [Text] / Z. Kovalevskaya, Y. Sharkeev, M. Khimich [et al.] // AIP Conference Proceedings. – 2016. – Vol. 1772. – Art. 030010.*
57. *Features of the Ti-40Nb alloy prototype formation by 3D additive method [Text] / Y. P. Sharkeev, Z. G. Kovalevskaya, M. A. Khimich [et al.] // AIP Conference Proceedings. – 2016. – Vol. 1783. – Art. 020206.*

58. *Structure and phase composition of ultrafine-grained TiNb alloy after high-temperature annealings* [Text] / A. Y. Eroshenko, I. A. Glukhov, A. Mairambekova [et al.] // *AIP Conference Proceedings*. – 2017 – Vol. 1909. – Art. 020046.
59. *Microstructure of ultrafine-grained Ti-40 wt.% Nb alloy after annealing* [Text] / A. Eroshenko, Y. Sharkeev, M. Khimich [et al.] // *Letters on Materials*. – 2020. – Vol 10, iss. 1. – P. 54–59.
60. *The influence of dimensions and phase state of structural elements on mechanical properties of binary alloys of the Ti–Nb and Zr–Nb systems* [Text] / A. Y. Eroshenko, Y. P. Sharkeev, I. A. Glukhov [et al.] // *Russian Physics Journal*. – 2019. – Vol 61, iss. 10. – P. 1899–1907.
61. *Banerjee, D. Perspectives on titanium science and technology* [Text] / D. Banerjee, J.C. Williams // *Acta Materialia*. – 2013. – Vol. 61, iss. 3. – P. 844–879.
62. *Banerjee, S. Phase transformations* [Text] / S. Banerjee, P. Mukhopadhyay. – Amsterdam, Oxford – Elsevier, 2007. – 813 p.
63. *Bogachev, I. N. Diffusion and diffusionless transformations in titanium alloys* [Text] / I. N. Bogachev, M. A. D'yakova // *Metal Science and Heat Treatment*. – 1966. – Vol. 8, iss. 1. – P. 68–72.
64. *Titanium* [Text] / ed.: G. Lütjering, J. C. Williams. – Berlin, New York : Springer, 2007. – XII, 442 p.
65. *Banerjee, D. Substructure in titanium alloy martensite* [Text] / D. Banerjee, K. Muraleedharan, J. L. Strudel // *Philosophical Magazine A*. – 1998. – Vol. 77, iss. 2. – P. 299–323.
66. *Zhang, Y. Thermodynamic assessment of the Nb-Ti system* [Text] / Y. Zhang, H. Liu, Z. Jin // *Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*. – 2001. – Vol. 25, iss. 2. – P. 305–317.
67. *Yan, J.-Y. Computational thermodynamics and kinetics of displacive transformations in titanium-based alloys* [Text] / J.-Y. Yan, G.B. Olson // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – Vol. 673. – P. 441–454.
68. *Murray, J.L. The Ta–Ti (Tantalum–Titanium) system* [Text] / J. L. Murray // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. – 1981. – Vol. 2, iss. 1. – P. 62–66.
69. *Moffat, D.L. The stable and metastable Ti-Nb phase diagrams* [Text] / D. L. Moffat, U. R. Kattner // *Metallurgical Transactions A*. – 1988. – Vol. 19, iss 10. – P. 2389–2397.

70. Kaufman, L. *Computer calculation of phase diagrams. With special reference to refractory metals* [Text] / L. Kaufman, H. Bernstein. – New York : Academic Press, 1970.
71. Ming, L.-C. *Phase transformations in the Ti-V system under high pressure up to 25 GPa* [Text] / L.-C. Ming, M. H. Manghnani, K. W. Katahara // *Acta Metallurgica*. – 1981. – Vol. 29, iss. 3. – P. 479–485.
72. Vohra, Y. K. *Novel gamma-phase of titanium metal at megabar pressures* [Text] / Y. K. Vohra, P. T. Spencer // *Physical review letters*. – 2001. – Vol. 86, iss. 14. – P. 3068–3071.
73. Moffat, D. L. *Phase transformations in the titanium-niobium binary alloy system* [Text] : thesis / D. L. Moffat. – USA : [S. p.], 1985. – 244 p.
74. Murray, J. L. *The Nb–Ti (Niobium-Titanium) system* [Text] / J. L. Murray // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. – 1981. – Vol. 2. – P. 55–61.
75. Стабильность бета-фазы в сплавах титана с молибденом / Н.В. Агеев, Л.А. Петрова // *Титановые сплавы, сборник работ*. – 1958. – С. 3–16.
76. Hansen M. *Systems Titanium-Molybdenum and Titanium-Columbium* [Text] / M. Hansen, E. L. Kamen, H. D. Kessler // *JOM*. – 1951. – Vol. 3, iss. 10. – P. 881–888.
77. Davis. R. *Martensitic transformations in Ti-Mo alloys* [Text] / R. Davis, H. M. Flower, D. R. F. West // *Journal of Materials Science*. – 1979. – Vol. 14, iss. 3. – P. 712–722.
78. Связь диаграмм изотермических и анизотермических превращений с диаграммой фазового состава закаленных титановых сплавов / Колачев Б.А., Лясоцкая В.С. // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 2003. – Т. 4. – С. 3–9.
79. Метастабильные фазы в титановых сплавах и условия их образования / Лясоцкая В.С., Князева С.И. // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 2008. – Т. 63. ч. 8. – С. 15–19.
80. Kolachev, B. A. *Characteristics of the structure and properties of quenched titanium alloys* [Text] / B. A. Kolachev, F. S. Mamonova, V. S. Lyasotskaya // *Metal Science and Heat Treatment*. – 1975. – Vol. 17, iss. 8. – P. 695–697.
81. *Composition-dependent magnitude of atomic shuffles in Ti–Nb martensites* [Text] / M. Bönisch, M. Calin, L. Giebeler [et al.] // *Journal of Applied Crystallography*. – 2014. – Vol. 47, iss. 4. – P. 1374–1379.
82. Moffat, D. L. *The competition between martensite and omega in quenched Ti-Nb alloys* [Text] / D. L. Moffat, D. C. Larbalestier // *Metallurgical Transactions A*. – 1988. – Vol. 19, iss. 7. – p. 1677–1686.

83. *Martensitic transformation, shape memory effect and superelasticity of Ti–Nb binary alloys [Text] / H. Y. Kim, Y. Ikehara, J. I. Kim [et al.] // Acta Materialia. – 2006. – Vol. 54, iss. 9. – P. 2419–2429.*
84. *Dobromyslov, A. V. Martensitic transformation and metastable β -phase in binary titanium alloys with d-metals of 4–6 periods [Text] / A. V. Dobromyslov, V. A. Elkin // Scripta Materialia. – 2001. – Vol. 44, iss. 6. – P. 905–910.*
85. *Thermodynamics of $\alpha'' \rightarrow \beta$ phase transformation and heat capacity measurements in Ti–15 at. % Nb alloy [Text] / A. J. Prabha, S. Raju, B. Jeyaganesh [et al.] // Physica B: Condensed Matter. – 2011. – Vol. 406, iss. 22. – P. 4200–4209.*
86. О Кристаллической структуре и припоре ω -фазы в сплавах титана с хромом / Ю.А. Багаряцкий, Г.И. Носова, Т.В. Тагунова // Доклады Академии наук СССР. – 1955. – Т. 105 ч. 6. – С. 1225–1228.
87. Влияние термической обработки и пластической деформации на структуру и модуль упругости биосовместимого сплава на основе циркония и титана / Попов А.А., А.Г. Илларионов, С.В. Гриб, О.А. Елкина, О.М. Ивасишин, П.Е. Марковский, И.А. Скиба // физика металлов и металловедение. – 2012. – Т. 113. ч. 4 – С. 404–413.
88. *Lokshin, F. L. The question of the formation of metastable phases in titanium alloys / F. L. Lokshin // Metal Science and Heat Treatment. – 1966. – Vol. 8, iss. 9. – P. 743–745.*
89. *The Titanium–Niobium System [Text] / A. R. G. Brown, D. Clark, J. Eastabrook [et al.] // Nature. – 1964. – Vol. 201, iss. 4922. – P. 914–915.*
90. *Banumathy, S. Structure of orthorhombic martensitic phase in binary Ti–Nb alloys [Text] / S. Banumathy, R. K. Mandal, A. K. Singh // Journal of Applied Physics. – 2009. – Vol. 106, iss. 9. – Art. 093518.*
91. *Composition dependent crystallography of α'' -martensite in Ti–Nb-based β -titanium alloy [Text] / T. Inamura, J. I. Kim, H. Y. Kim [et al.] // Philosophical Magazine. – 2007. – Vol. 87, iss. 23. – P. 3325–3350.*
92. Закономерности образования метастабильных фаз в сплавах на основе титана / Ю.А Багаряцкий., Г.И. Носова, Т.В. Тагунова // Доклады Академии наук СССР. – 1958. Т. 122 ч. 4. – С. 593–596.
93. *Mei, W. A first-principles study of displacive β to ω transition in Ti–V alloys [Text] / W. Mei, J. Sun, Y. Wen // Progress in Natural Science: Materials International. – 2017. – Vol. 27, iss. 6. – P. 703–708.*

94. Zwicker, U. *Titan und Titanlegierungen [Text]* / U. Zwicker. – Berlin ; Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, – 1974. – 717 p.
95. Dobromyslov, A. V. *The orthorhombic α'' -phase in binary titanium-base alloys with d-metals of V–VIII groups [Text]* / A. V. Dobromyslov, V. A. Elkin // *Materials Science and Engineering: A*. – 2006. – Vol. 438-440. – P. 324–326.
96. Jepson, K. S. *The effect of cooling rate on the beta transformation in titanium–niobium and titanium-aluminium alloys [Text]* / K. S. Jepson, A. R. G. Brown, J. A. Gray ; ed.: R. I. Jaffee, N. E. Promisel // *The science, technology, and application of titanium*. – Oxford, New York : Pergamon Press, 1970. – P. 677–690.
97. Thoemmes, A. *Microstructure and mechanical properties of annealed, quenched and suction cast Ti-6Al-4V [Text]* / A. Thoemmes, I. V. Ivanov, A. A. Ruktuev // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2019. – Vol. 511. – Art. 12020.
98. Burgers, W. G. *On the process of transition of the cubic-body-centered modification into the hexagonal-close-packed modification of zirconium [Text]* / W. G. Burgers // *Physica*. – 1934. – Vol. 1, iss. 7-12. – P. 561–586.
99. McHargue, C. J. *The crystallography of the titanium transformation [Text]* / C. J. McHargue // *Acta Crystallographica*. – 1953. – Vol. 6, iss. 6. – P. 529–530.
100. Srivastava, D. *The crystallography of the BCC to HCP (orthohexagonal) martensitic transformation in dilute ZR-NB alloys. Pt. 1: Lattice Strain and Lattice Invariant Shear [Text]* / D. Srivastava, S. Banerjee, S. Ranganathan // *Transactions of the Indian Institute of Metals*. – 2004. – Vol. 57, iss. 3. – P. 205–223.
101. *Influence of cooling rate on microstructure of Ti–Nb alloy for orthopedic implants [Text]* / C. R. M. Afonso, G. T. Aleixo, A. J. Ramirez, R. Caram // *Materials Science and Engineering: C*. – 2007. – Vol. 27, iss. 4. – P. 908–913.
102. Dobromyslov, A. V. *Phase Transformation in Binary Titanium-Base Alloys with Metals of the I, IV–VIII Groups [Text]* / A. V. Dobromyslov // *Materials Science Forum*. – 2007. – Vol. 546-549. – P. 1349–1354.
103. Федотов, С. Г. *Метастабильные фазы в сплавах титана, механизм и кинетика их образования [Текст]* / С. Г. Федотов // *Исследования металлов в жидком и твердом состояниях*. – Москва : Наука, 1964. – С. 207–238.

104. *Phase Structure, Critical Points Ms and As of Martensitic Transformation and Elastic Properties of Metastable Alloys of the Ti-Ta System [Text]* / S.G. Fedotov, T. V. Chelidze, Y. K. Kovneristy, V. V. Sanadze // *Physics of Metals and Metallography*. – 1985. – Vol. 60, iss. 3. – P. 139–143.
105. Агеев Н. В. Общие закономерности стабилизации бета-твердого раствора в сплавах титана / Н. В. Агеев, Л. А. Петрова // Доклады Академии наук СССР. – 1961. – Т. 138 ч. 2. – С. 359–360.
106. *International Tables for Crystallography [Text]* / T. Hahn, H. Fuess, H. Wondratschek [et al.]. – Chester : International Union of Crystallography, 2006. – P *.
107. Носова, Г. И. Фазовые превращения в сплавах титана [Текст] / Г. И. Носова. – Москва : Металлургия, 1968. – 181 с.
108. *Bendersky, L. A. Phase transformations in the (Ti, Al) 3 Nb section of the Ti-Al-Nb system—I. Microstructural predictions based on a subgroup relation between phases [Text]* / L.A. Bendersky, A. Roytburd, W.J. Boettinger // *Acta Metallurgica et Materialia*. – 1994. – Vol. 42, iss. 7. – P. 2323–2335.
109. *Ahmed, T. Martensitic transformations in Ti-(16-26 at. %) Nb alloys [Text]* / T. Ahmed, H. J. Rack // *Journal of Materials Science*. – 1996. – Vol. 31, iss. 16. – P. 4267–4276.
110. Особенности формирования омега-фазы в сплавах титана при закалке / А.Г. Илларионов, А.А. Попов, С.В. Гриб, О.А. Елкина // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 2010. – Т. 10 (664). – С. 39–44.
111. *Effect of Nb on the Properties of Ti-Nb Random Alloys from First-Principles [Text]* / M. J. Lai, X. Y. Xue, C. S. Meng [et al.] // *Materials Science Forum*. – 2013. – Vol. 747-748. – P. 890–898.
112. *D'yakonova, N. B. Orthorhombic martensite and the ω phase in quenched and deformed titanium alloys with 20–24 at. % Nb [Text]* / N. B. D'yakonova, I. V. Lyasotskii, Y. L. Rodionov // *Russian Metallurgy (Metally)*. – 2007. – Vol. 2007, iss. 1. – P. 51–58.
113. Влияние термоциклирования на структуру закаленных сплавов *Ti-Ta-Nb* / М.И. Петржик, С.Г. Федотов, Ю.К. Ковнеристый, Н.Ф. Жебынева // *металловедение и термическая обработка металлов*. – 1992. – Т. 3. – С. 25–27
114. *Vodolazskiy, F. V. Influence of Heating Temperature and Cooling Conditions on Structure and Properties of Two-Phase Titanium Alloy [Text]* / F. V. Vodolazskiy, A. V. Zhloba, A. A. Popov // *Solid State Phenomena*. – 2017. – Vol. 265. – P. 646–651.

115. Структура и фазовый состав биомедицинских сплавов системы $\text{Ti} - \text{Nb}$ в литом состоянии и после термической обработки / А. Тёммес, И.В. Иванов, А.А. Руктуев, Д.В. Лазуренко, И.А. Батаев // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 2018. – Т. 10 (760). – С. 44-51.
116. *Lattice parameters and relative stability of α' phase in binary titanium alloys from first-principles calculations* [Text] / C.-X. Li, H.-B. Luo, Q.-M. Hu [et al.] // *Solid State Communications*. – 2013. – Vol. 159. – P. 70–75.
117. *Mei, W. Martensitic transformation from β to α' and α'' phases in Ti–V alloys: A first-principles study* [Text] / W. Mei, J. Sun, Y. Wen // *Journal of Materials Research*. – 2017. – Vol. 32, iss. 16. – P. 3183–3190.
118. *Hatt, B. A. Phase transformations in superconducting Ti-Nb alloys* [Text] / B. A. Hatt, V. G. Rivlin // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 1968. – Vol. 1, iss. 9. – P. 1145–1149.
119. *Morniroli, J. P. Investigation of the conditions for omega phase formation in Ti-Nb and Ti-Mo alloys* [Text] / J. P. Morniroli, M. Gantois // *Mémoires et Études Scientifiques de la Revue de Métallurgie*. – 1973. – Vol. 70. – P. 831–842.
120. *Niinomi, M. Development of new metallic alloys for biomedical applications* [Text] / M. Niinomi, M. Nakai, J. Hieda // *Acta Biomaterialia*. – 2012. – Vol. 8, iss. 11. – P. 3888–3903.
121. *Metastable phases in titanium alloys* [Text] // *Metal Science and Heat Treatment*. – 1965. – Vol. 7, iss. 8. – P. 538–542.
122. *Zhou, Y.-L. Changes in mechanical properties of Ti alloys in relation to alloying additions of Ta and Hf* [Text] / Y.-L. Zhou, M. Niinomi, T. Akahori // *Materials Science and Engineering: A*. – 2008. – Vol. 483-484. – P. 153–156.
123. *Structural properties and stability of the bcc and omega phases in the Zr-Nb system. I. Neutron diffraction study of a quenched and aged Zr-10 wt. % Nb alloy* [Text] / G. J. Cuello, A. Fernández Guillermet, G.B. Grad [et al.] // *Journal of Nuclear Materials*. – 1995. – Vol. 218, iss. 2. – P. 236–246.
124. *Afonso, C. R. M. Hardening Mechanism through Phase Separation of Beta Ti-35Nb-7Zr-5Ta and Ti-35Nb-7Ta Alloys* [Text] / C. R. M. Afonso, P. L. Ferrandini, R. Caram // *MRS Proceedings*. – 2012. – Vol. 1487. – 7 p.

125. *An investigation of the mechanical and microstructural evolution of a TiNbZr alloy with varied ageing time* [Text] / A. Biesiekierski, J. Lin, K. Munir [et al.] // *Scientific reports*. – 2018. – Vol. 8, iss. 1. – Art. 5737.
126. *Effects of omega phase on elastic modulus of Ti-Nb alloys as a function of composition and cooling rate* [Text] / G. T. Aleixo, C. R. M. Afonso, A. A. Coelho, R. Caram // *Solid State Phenomena*. – 2008. – Vol. 138. – P. 393–398.
127. *High resolution transmission electron microscopy study of the hardening mechanism through phase separation in a beta-Ti-35Nb-7Zr-5Ta alloy for implant applications* [Text] / C. R. M. Afonso, P. L. Ferrandini, A. J. Ramirez, R. Caram // *Acta Biomaterialia*. – 2010. – Vol. 6, iss. 4. – P. 1625–1629.
128. *Observation of a new B2 structured phase in Ti-15Mo (wt. %) [Text]* / J. M. Bennett, E. J. Pickering, J. S. Barnard [et al.] // *Materials Characterization*. – 2018. – Vol. 142. – P. 523–530.
129. *Formation of a shock deformation induced ω phase in Zr-20Nb alloy* [Text] / G. K. Dey, R. Tewari, S. Banerjee [et al.] // *Acta Materialia*. – 2004. – Vol. 52, iss. 18. – P. 5243–5254.
130. *Preparation of pure α' -phase titanium alloys with low moduli via high pressure solution treatment* [Text] / Y. Zhang, Z. Liu, Z. Zhao [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – Vol. 695. – P. 45–51.
131. *Williams, J. C. The effect of ternary additions on the decomposition of metastable beta-phase titanium alloys* [Text] / J. C. Williams, B. S. Hickman, D. H. Leslie // *Metallurgical Transactions*. – 1971. – Vol. 2, iss. 2. – P. 477–484.
132. *Thoemmes, A. Comparison of Mechanical Properties and Microstructure of Annealed and Quenched Ti-Nb Alloys* [Text] / A. Thoemmes, I. V. Ivanov, A. A. Kashimbetova // *Key Engineering Materials*. – 2018. – Vol. 769. – P. 29–34.
133. *Microstructure and mechanical properties of binary Ti-Nb alloys for application in medicine* [Text] / A. Thoemmes, I. A. Bataev, N. S. Belousova, D. V. Lazurenko // *11 International Forum on Strategic Technology (IFOST), Novosibirsk, 1–3 June 2016*. – 2016. Vol. 1. – P. 26–29.
134. *Mantani, Y. Effect of ageing on internal friction and elastic modulus of Ti-Nb alloys* [Text] / Y. Mantani, M. Tajima // *Materials Science and Engineering: A*. – 2006. – Vol. 442, iss. 1-2. – P. 409–413.

135. *In situ analysis of the phase transformation kinetics in the β -water-quenched Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-1Zr alloy during ageing after fast heating [Text] / R. P. M. Guimarães, B. Callegari, F. Warchomicka [et al.] // *Quantum Beam Science*. – 2020. – Vol. 4, iss. 1. – 12 p.*
136. *Correlations between aging heat treatment, ω phase precipitation and mechanical properties of a cast Ti–Nb alloy [Text] / A. Cremasco, P. N. Andrade, R. J. Contieri [et al.] // *Materials and Design*. – 2011. – Vol. 32, iss. 4. – P. 2387–2390.*
137. *Effects of double aging heat treatment on the microstructure, Vickers hardness and elastic modulus of Ti–Nb alloys [Text] / E. S. N. Lopes, A. Cremasco, C. R. M. Afonso, R. Caram // *Materials Characterization*. – 2011. – Vol. 62, iss. 7. – P. 673–680.*
138. *Bagarjatskij, J. A. On the nature of the omega phase in quenched titanium alloys [Text] / J. A. Bagarjatskij, G. I. Nosova, T. V. Tagunova // *Acta Crystallographica*. – 1961. – Vol. 14, iss. 10. – P. 1087–1088.*
139. *Метастабильные фазы в сплавах Ti с переходными элементами / Ю.А. Багаряцкий, Т.В. Тагунова, Г.И. Носова // Проблемы металловедения и физики металлов. – М. : Metallurgizdat. – 1958. С. 210–234.*
140. *Kurdyumov, G. V. Nature of martensitic transformations [Text] / G. V. Kurdyumov. – Moscow : AN SSSR, 1958. – * p.*
141. *Kurdyumov, G.V. Diffusion-free (martensitic) transformations in alloys [Text] / G. V. Kurdyumov // *Zhurnal tekhniceskoj fiziki*. – 1949. – Vol. 18. – P. 999–1025.*
142. *Hickman, B. S. The formation of omega phase in titanium and zirconium alloys [Text] / B. S. Hickman // *Journal of Materials Science*. – 1969. – Vol. 4, iss. 6. – P. 554–563.*
143. *Hickman, B. S. Omega phase precipitation in alloys of titanium with transition metals [Text] / B. S. Hickman // *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*. – 1969. – Vol. 245, iss 6. – P. 1329–1336.*
144. *Hickman, B. S. Precipitation of the omega-phase in titanium-vanadium alloys [Text] / B. S. Hickman // *Journal of the Institute of Metals*. – 1968. – Vol. 96, iss. 11. – P. 330–337.*
145. *Picklesimer, M. L. Theory of Alloying [Text] / M. L. Picklesimer, P. L. Rittenhouse, R. L. Stephenson. – Oak Ridge, 1960 : [S. p.]. – * p.*
146. *Isothermal transformation of titanium-chromium alloys [Text] / P. D. Frost, W. M. Parris, L. L. Hirsch [et al.] // *Trans. Asm*. – 1954. – Vol. 46. – P. 231–256.*

147. *Silcock, J. M. Structure of the ω -Precipitate in Titanium–16 per cent Vanadium Alloy [Text] / J. M. Silcock, M. H. Davies, H. K. Hardy // Nature. – 1955. – Vol. 175. – P. 731.*
148. *Austin, A. E. Structure of the transition phase omega in Ti-Cr alloys [Text] / A. E. Austin, J. R. Doig // JOM. – 1957. – Vol. 9, iss. 1. – P. 27–30.*
149. Багаряцкий Ю.А. Определение элементарной ячейки фазы выделения по одному снимку вращения монокристалла исходной фазы с частицами новой / Ю.А. Багаряцкий // Кристаллография. – 1958. – Т. 31. – С. 10–16.
150. *Silcock, J. M. An X-ray examination of the ω phase in TiV, TiMo and TiCr alloys [Text] / J. M. Silcock // Acta Metallurgica. – 1958. – Vol. 6, iss. 7. – P. 481–493.*
151. *Banerjee, S. Omega phase transformation – morphologies and mechanisms [Text] / S. Banerjee, R. Tewari, G. K. Dey // International Journal of Materials Research. – 2006. – Vol. 97, iss. 7. – P. 963–977.*
152. *Hanada, S. Transmission electron microscopic observations of mechanical twinning in metastable beta titanium alloys [Text] / S. Hanada, O. Izumi // Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science. – 1986. – Vol. 17, iss. 8. – P. 1409–1420.*
153. *Balcerzak, A. T. The formation of the ω phase in Ti-Nb alloys [Text] / A. T. Balcerzak, S. L. Sass // Metallurgical Transactions. – 1972. – Vol. 3, iss. 6. – P. 1601–1605.*
154. *Metastable phases in the Ti-V system. Pt. 1: Neutron diffraction study and assessment of structural properties [Text] / G. Aurelio, A. Fernández Guillermet, G. J. Cuello, J. Campo // Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science. – 2002. – Vol. 33, iss. 5. – P. 1307–1317.*
155. *Experimental evidence of concurrent compositional and structural instabilities leading to ω precipitation in titanium–molybdenum alloys [Text] / A. Devaraj, S. Nag, R. Srinivasan [et al.] // Acta Materialia. – 2012. – Vol. 60, iss. 2. – P. 596–609.*
156. *Antiphase boundary-like stacking fault in α'' -martensite of disordered crystal structure in β -titanium shape memory alloy [Text] / T. Inamura, H. Hosoda, H. Y. Kim, S. Miyazaki // Philosophical Magazine. – 2010. – Vol. 90, iss. 25. – P. 3475–3498.*
157. *Heo, T. W. Kinetic Pathways of Phase Transformations in Two-Phase Ti Alloys [Text] / T. W. Heo, D. S. Shih, L.-Q. Chen // Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science. – 2014. – Vol. 45, iss. 8. – P. 3438–3445.*

158. Porter, D. A. *Phase Transformations in Metals and Alloys* [Text] / D. A. Porter, K. E. Easterling. – [USA] : Chapman & Hall, 1992. – 528 p.
159. Gullberg, R. B. *On the decomposition of the beta phase in titanium alloys* [Text] / R. B. Gullberg, R. Taggart, D. H. Polonis // *Journal of Materials Science*. – 1971. – Vol. 6, iss. 5. – P. 384–389.
160. Davis, R. *The decomposition of Ti-Mo alloy martensites by nucleation and growth and spinodal mechanisms* [Text] / R. Davis, H. M. Flower, D. R. F. West // *Acta Metallurgica*. – 1979. – Vol. 27, iss. 6. – P. 1041–1052.
161. Koul, M. K. *Phase transformations in beta isomorphous titanium alloys* [Text] / M. K. Koul, J. F. Breedis // *Acta Metallurgica*. – 1970. – Vol. 18, iss. 6. – P. 579–588.
162. Bönisch, M. *Routes to control diffusive pathways and thermal expansion in Ti-alloys* [Text] / M. Bönisch, M. Stoica, M. Calin // *Scientific reports*. – 2020. – Vol. 10, iss. 1. – Art. 3045.
163. Williams, J. C. *Tempering behavior of orthorhombic martensite in titanium alloys* [Text] / J. C. Williams, B. S. Hickman // *Metallurgical Transactions*. – 1970. – Vol. 1, iss. 9. – P. 2648–2650.
164. Nyayadhish, A. *Martensitic transformation, omega transformation and pseudoelasticity in aged Ti-24 at% Nb alloy* [Text] / A. Nyayadhish, B. C. Maji, M. Krishnan // *12 International Conference on Martensitic Transformations (ICOMAT-2008) : proc., United States, Santa Fe, 29 June 2008 – 5 July 2008*. – Warrendale : TMS, 2009. – P. 493–497.
165. *Evidence of α -nanophase heterogeneous nucleation from ω particles in a β -metastable Ti-based alloy by high-resolution electron microscopy* [Text] / F. Prima, P. Vermaut, G. Texier, D. Ansel, T. Gloriant // *Scripta Materialia*. – 2006. – Vol. 54, iss. 4. – P. 645–648.
166. *ω -Assisted nucleation and growth of α precipitates in the Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-0.5Fe β titanium alloy* [Text] / S. Nag, R. Banerjee, R. Srinivasan, J. Y. Hwang, M. Harper, H. L. Fraser // *Acta Materialia*. – 2009. – Vol. 57, iss. 7. – P. 2136–2147.
167. *Crossover from ω -phase to α -phase precipitation in bcc Ti-Mo* [Text] / F. Langmayr, P. Fratzl, G. Vogl, W. Miekeley // *Physical Review B*. – 1994. – Vol. 49, iss. 17. – P. 11759–11766.
168. Azimzadeh, S. *Phase transformations in Ti-6.8Mo-4.5Fe-1.5Al* [Text] / S. Azimzadeh, H. J. Rack // *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*. – 1998. – Vol. 29, iss. 10. – P. 2455–2467.

169. *Isothermal α " formation in β metastable titanium alloys [Text] / E. Aeby-Gautier, A. Settefrati, F. Bruneseaux [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – Vol. 577, suppl. 1. – P. 439–443.*
170. *Influence of phase transformation kinetics on the formation of α in a β -quenched Ti–5Al–5Mo–5V–3Cr–1Zr alloy [Text] / P. Barriobero-Vila, G. Requena, S. Schwarz [et al.] // *Acta Materialia*. – 2015. – Vol. 95. – P. 90–101.*
171. *Phase transformation kinetics during continuous heating of a β -quenched Ti–10V–2Fe–3Al alloy [Text] / P. Barriobero-Vila, G. Requena, F. Warchomicka [et al.] // *Journal of Materials Science*. – 2015. – Vol. 50, iss 3. – P. 1412–1426.*
172. *Kieffer, J. PyFAI: a Python library for high performance azimuthal integration on GPU [Text] / J. Kieffer, J. P. Wright // *Powder Diffraction*. – 2013. – Vol. 28, suppl. 2. – P. 339–350.*
173. *The fast azimuthal integration Python library: pyFAI [Text] / G. Ashiotis, A. Deschildre, Z. Nawaz [et al.] // *Journal of applied crystallography*. – 2015. – Vol. 48, suppl. 2. – P. 510–519.*
174. *ASTM C1198–20. Standard test method for dynamic Young's modulus, shear modulus, and poisson's ratio for advanced ceramics by sonic resonance [Text]. – Instead of ASTM C1198-09(2013) : introduced 01.01.2020. – [USA] : ASTM Intern., 2020. – 12 p.*
175. *Dossett, J. L. Steel Heat Treating Technologies [Text] / J. L. Dossett, G. E. Totten. – USA : ASM International, 1990. – 2733 p.*
176. *Shankar, A. R. Refractory metal coatings on titanium to improve corrosion resistance in nitric acid medium [Text] / A. R. Shankar, U. K. Mudali // *Surface and Coatings Technology*. – 2013. – Vol. 235. – P. 155–164.*
177. *Comparative corrosion study of Ti–Ta alloys for dental applications [Text] / D. Mareci, R. Chelariu, D.-M. Gordin [et al.] // *Acta Biomaterialia*. – 2009. – Vol. 5, iss. 9. – P. 3625–3639.*
178. *Corrosion resistance and biocompatibility of Ti–Ta alloys for biomedical applications [Text] / Y. L. Zhou, M. Niinomi, T. Akahori [et al.] // *Materials Science and Engineering: A*. – 2005. – Vol. 398, iss. 1-2. – P. 28–36.*
179. *Electrochemical corrosion behavior of a Ti–35Nb alloy for medical prostheses [Text] / A. Cremasco, W. R. Osório, C. M .A. Freire [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2008. – Vol. 53, iss. 14. – P. 4867–4874.*

180. *Mechanical properties and corrosion behaviour of nanocrystalline Ti–5Ta–1.8Nb alloy produced by cryo-rolling* [Text] / P. Bhaskar, A. Dasgupta, V. S. Sarma [et al.] // *Materials Science and Engineering: A*. – 2014. – Vol. 616. – P. 71–77.
181. *Corrosion resistance of multilayer Ti-Ta coatings obtained by electron beam cladding in the atmosphere* [Text] / A. A. Ruktuev, M. G. Golkovski, V. V. Samoylenko [et al.] // *Advanced Materials Research*. – 2014. – Vol. 1040. – P. 759–763.
182. *Effect of Nb on the microstructure, mechanical properties, corrosion behavior, and cytotoxicity of Ti-Nb Alloys* [Text] / M.-K. Han, J.-Y. Kim, M.-J. Hwang [et al.] // *Materials*. – 2015. – Vol. 8, iss. 9. – P. 5986–6003.
183. *Nb-Ti Binary Phase Diagram 0-100 at % Ti* [Electronic resource] / ed. P. Villard // *Pauling file Multinaries Edition*. – 2012. – Mode of access: https://materials.springer.com/isp/phase-diagram/docs/c_0908247. – Title from screen.
184. *Cooling rate evaluation for bulk amorphous alloys from eutectic microstructures in casting processes* [Text] / R. M. Srivastava, J. Eckert, W. Löser [et al.] // *Materials transactions*. – 2002. – Vol. 43, iss. 7. – P. 1670–1675.
185. *Koziel, T. Estimation Of Cooling Rates In Suction Casting And Copper-Mould Casting Processes* [Text] / T. Koziel // *Archives of Metallurgy and Materials*. – 2015. – Vol. 60, iss. 2A. – P. 767–771.
186. *Thermal stability and phase transformations of martensitic Ti–Nb alloys* [Text] / M. Bönisch, M. Calin, T. Waitz [et al.] // *Science and Technology of Advanced Materials*. – 2013. – Vol. 14, iss. 5. – Art. 055004.
187. *Complexion-mediated martensitic phase transformation in titanium* [Text] / J. Zhang, C. C. Tasan, M. J. Lai [et al.] // *Nature communications*. – 2017. – Vol. 8. – Art. 14210.
188. *Связь структуры, фазового состава, физико-механических свойств в закаленных сплавах системы Ti–Nb* / А.Г. Илларионов, С.В. Гриб, С.М. Илларионова, А.А. Попов // *физика металлов и металловедение*. – 2019. – Т. 120. ч. 4 – С. 161–168.
189. *Kim, H. Y. Several issues in the development of Ti–Nb-based shape memory alloys* [Text] / H. Y. Kim, S. Miyazaki // *Shape Memory and Superelasticity*. – 2016. – Vol. 2, iss. 4. – P. 380–390.
190. *Kim, H. Y. Ni-free Ti-based shape memory alloys* [Text] / H. Y. Kim, S. Miyazaki. – [Oxford] : Butterworth-Heinemann, 2018. – 219 p.

191. *Microstructure of equiatomic and non-equiatomic Ti-Nb-Ta-Zr-Mo high-entropy alloys for metallic biomaterials* [Text] / T. Nagase, M. Todai, T. Hori, T. Nakano // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – Vol. 753. – P. 412–421.
192. Wang, S.-P. *TiZrNbTaMo high-entropy alloy designed for orthopedic implants: As-cast microstructure and mechanical properties* [Text] / S.-P. Wang, J. Xu // *Materials science and Engineering: C*. – 2017. – Vol. 73. – P. 80–89.
193. Bania, P. J. *Beta titanium alloys and their role in the titanium industry* [Text] / P. J. Bania // *JOM*. – 1994. – Vol. 46, iss. 7. – P. 16–19.
194. Kolli, R. *A Review of Metastable Beta Titanium Alloys* [Text] / R. Kolli, A. Devaraj // *Metals*. – 2018. – Vol. 8, iss. 7. – Art. 506.
195. *Thermodynamic calculation of the T₀ curve and metastable phase diagrams of the Ti–M (M = Mo, V, Nb, Cr, Al) binary systems* [Text] / B. Hu, Y. Jiang, J. Wang [et al.] // *Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*. – 2018. – Vol. 62. – P. 75–82.
196. *Tailoring the Bain strain of martensitic transformations in TiNb alloys by controlling the Nb content* [Text] / M. Bönisch, T. Waitz, M. Calin [et al.] // *International Journal of Plasticity*. – 2016. – Vol. 85. – P. 190–202.
197. Yan, J.-Y. *Molar volumes of bcc, hcp, and orthorhombic Ti-base solid solutions at room temperature* / J.-Y. Yan, G. B. Olson // *Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*. – 2016. – Vol. 52. – P. 152–158.
198. de Fontaine, D. *Simple models for the omega phase transformation* / D. de Fontaine // *Metallurgical Transactions*. – 1988. – Vol. 19, iss. 2. – P. 169–175.
199. Williams, J. C. *The influence of misfit on the morphology and stability of the omega phase in titanium-transition metal alloys* [Text] / J. C. Williams, M. J. Blackburn // *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*. – 1969. – Vol. 245. – P. 2352–2355.
200. Sikka, S. K. *Omega phase in materials* [Text] / S. K. Sikka, Y. K. Vohra, R. Chidambaram // *Progress in Materials Science*. – 1982. – Vol. 27, iss. 3-4. – P. 245–310.
201. Kim, H. Y. *Martensitic transformation and superelastic properties of Ti-Nb base alloys* [Text] / H. Y. Kim, S. Miyazaki // *Materials Transactions*. – 2015. – Vol. 56, iss. 5. – P. 625–634.
202. *Coupled experimental and computational investigation of omega phase evolution in a high misfit titanium-vanadium alloy* [Text] / D. Choudhuri, Y. Zheng, T. Alam, R. Shi [et al.] // *Acta Materialia*. – 2017. – Vol. 130. – P. 215–228.

203. Федотов С.Г. Упругие константы сплавов системы титан-ниобий / С.Г. Федотов, О.К. Белоусов // Физика металлов и металловедение. – 1964. – Т. 17 ч. 5. – С.732–736.
204. *Silcock, J. M. Note on the Structure of the Omega Phase [Text] / J. M. Silcock // The science, technology, and application of titanium : proc. of an intern. conf., London, 21–24 May 1968. – Oxford ; New York : Pergamon Press, 1970. – P. 731–732.*
205. *Cai, S. Deformation of a Ti-Nb alloy containing α' -martensite and omega phases [Text] / S. Cai, J. E. Schaffer, Y. Ren // Applied Physics Letters. – 2015. – Vol. 106, iss. 13. – Art. 131907.*
206. *In situ detection of stability limit of ω phase in Ti–15Mo alloy during heating [Text] / P. Zháňal, P. Harcuba, M. Hájek [et al.] // Journal of Applied Crystallography. – 2019. – Vol. 52, iss. 5. – P. 1061–1071.*
207. *Sass, S. L. Double diffraction between Bragg reflections and planes of diffuse intensity observed with high energy electron diffraction [Text] / S. L. Sass // Journal of applied crystallography. – 1971. – Vol. 4, iss. 3. – P. 252–254.*
208. *A metastable β -type Ti–Nb binary alloy with low modulus and high strength [Text] / S. Guo, J. Zhang, X. Cheng, X. Zhao // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – Vol. 644. – P. 411–415.*
209. *de Fontaine, D. Mechanical instabilities in the b.c.c. lattice and the beta to omega phase transformation [Text] / D. de Fontaine // Acta Metallurgica. – 1970. – Vol. 18, iss. 2. – P. 275–279.*
210. *Blackburn, M. J. Phase transformations in Ti-Mo and Ti-V alloys [Text] / M. J. Blackburn, J. C. Williams // Transactions of the Metallurgical Society of AIME. – 1968. – Vol. 242. – P. 2461–2469.*
211. *New insights into the phase transformations to isothermal ω and ω -assisted α in near β -Ti alloys [Text] / T. Li, D. Kent, G. Sha, L. T. Stephenson [et al.] // Acta Materialia. – 2016. – Vol. 106. – P. 353–366.*
212. *Effects of ω -phase precipitation on $\beta \rightarrow \alpha$, α' transformations in a metastable β titanium alloy [Text] / Y. Ohmori, T. Ogo, K. Nakai, S. Kobayashi // Materials Science and Engineering: A. – 2001. – Vol. 312, iss. 1-2. – P. 182–188.*

213. *Beta titanium alloys in the 1980's [Text] : proc. of the symp., Atlanta, 8 March 1983 / ed.: R. R. Boyer, H. W. Rosenberg. – Warrendale, PA – TMS-AIME Publications, 1983. – 505 p.*
214. *Tracking the α " martensite decomposition during continuous heating of a Ti-6Al-6V-2Sn alloy [Text] / P. Barriobero-Vila, V. Biancardi Oliveira, S. Schwarz [et al.] // Acta Materialia. – 2017. – Vol. 135. – P. 132–143.*
215. *Giant thermal expansion and α -precipitation pathways in Ti-alloys [Text] / M. Bönisch, A. Panigrahi, M. Stoica [et al.] // Nature communications. – 2017. – Vol. 8. – Art. 1429.*
216. *Formation and reversion of stress induced martensite in Ti-10V-2Fe-3Al [Text] / T. W. Duerig, J. Albrecht, D. Richter, P. Fischer // Acta Metallurgica. – 1982. – Vol. 30, iss. 12. – P. 2161–2172.*
217. *Akahama, Y. New delta (distorted-bcc) titanium to 220 GPa [Text] / Y. Akahama, H. Kawamura, T. Le Bihan // Physical Review letters. – 2001. – Vol. 87, iss. 27. – Art. 275503.*
218. *Dai, Y. Microstructural evolution and phase transformation of a Ti-5Nb-5Al alloy during annealing treatment [Text] / Y. Dai, M. Song // Materials Research. – 2019. – Vol. 22, iss. 5. – Art. e20190507.*
219. *Zener, C. Contributions to the theory of beta-phase alloys [Text] / C. Zener // Physical Review. – 1947. – Vol. 71, iss.12. – P. 846–851.*
220. *Otsuka, K. Martensitic transformations in nonferrous shape memory alloys [Text] / K. Otsuka, X. Ren // Materials Science and Engineering: A. – 1999. – Vol. 273-275. – P. 89–105.*
221. *Origin of shear induced β to ω transition in Ti-Nb-based alloys [Text] / M. J. Lai, C. C. Tasan, J. Zhang [et al.] // Acta Materialia. – 2015. – Vol. 92. – P. 55–63.*
222. *de Fontaine, D. The omega phase transformation in titanium alloys as an example of displacement controlled reactions [Text] / D. de Fontaine, N. E. Paton, J. C. Williams // Acta Metallurgica. – 1971. – Vol. 19, iss. 11. – P. 1153–1162.*
223. *Mechanical properties and shape memory behavior of Ti-Nb alloys [Text] / H. Y. Kim, S. Hashimoto, J. I. Kim [et al.] // Materials Transactions. – 2004. – Vol. 45, iss 7. – P. 2443–2448.*
224. *Interfacial defects in Ti–Nb shape memory alloys [Text] / Y. W. Chai, H. Y. Kim, H. Hosoda, S. Miyazaki // Acta Materialia. – 2008. – Vol. 56, iss. 13. – P. 3088–3097.*

225. *Matsumoto, H. Beta TiNbSn alloys with low young's modulus and high strength [Text] / H. Matsumoto, S. Watanabe, S. Hanada // Materials Transactions. – 2005. – Vol. 46, № 5. – P. 1070–1078.*
226. *Temperature Range of Formation of Athermal ω Phase in Quenched β Ti-Nb Alloys [Text] / M. Ikeda, S.-Y. Komatsu, T. Sugimoto, K. Kamei // Journal of the Japan Institute of Metals and Materials. – 1988. – Vol. 52, iss. 12. – P. 1206–1211.*
227. *Lattice modulation and superelasticity in oxygen-added β -Ti alloys [Text] / M. Tahara, H. Y. Kim, T. Inamura [et al.] // Acta Materialia. – 2011. – Vol. 59, iss. 16. – P. 6208–6218.*
228. *Thermal stability and latent heat of Nb-rich martensitic Ti-Nb alloys [Text] / M. Bönisch, A. Panigrahi, M. Calin [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – Vol. 697. – P. 300–309.*
229. *Sato, T. The Ms points of binary titanium alloys [Text] / T. Sato, S. Hukai, Y. C. Huang // Journal of the Australian Institute of Metals. – 1960. – Vol. 5. – P. 149.*
230. *Duwez, P. The martensite transformation temperature in titanium binary alloys [Text] : 3 tech. report / P. Duwez. – Pasadena, 1952. – 15 p.*
231. *Kaneko, H. Allotropic transformation characteristics of titanium alloys during continuous cooling [Text] / H. Kaneko, Y.C. Huang // Journal of the Japan Institute of Metals. – 1963. – Vol. 27, iss. 8. – P. 387–393.*
232. *Zhang, Y. Thermodynamic assessment of the Nb-Ti system [Text] / Y. Zhang, H. Liu, Z. Jin // Calphad. – 2001. – Vol. 25, iss. 2. – P. 305–317.*
233. *Factors influencing the elastic moduli, reversible strains and hysteresis loops in martensitic Ti-Nb alloys [Text] / M. Bönisch, M. Calin, J. van Humbeeck [et al.] // Materials science and Engineering: C. – 2015. – Vol. 48. – P. 511–520.*
234. *Otsuka, K. Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys [Text] / K. Otsuka, X. Ren // Progress in Materials Science. – 2005. – Vol. 50, iss 5. – P. 511–678.*
235. *Tong, H. C. Characteristic temperatures and other properties of thermoelastic martensites [Text] / H. C. Tong, C. M. Wayman // Acta Metallurgica. – 1974. – Vol. 22, iss. 7. – P. 887–896.*
236. *Anomalous Thermal Expansion of Cold-Rolled Ti-Nb-Ta-Zr Alloy [Text] / M. Nakai, M. Niinomi, T. Akahori [et al.] // Materials Transactions. – 2009. – Vol. 50, iss. 2. – P. 423–426.*

237. *Strain glass transition in a multifunctional β -type Ti alloy* [Text] / Y. Wang, J. Gao, H. Wu [et al.] // *Scientific reports*. – 2014. – Vol. 4. – Art. 3995.
238. *The characterization of shape memory effect for low elastic modulus biomedical β -type titanium alloy* [Text] / L. Wang, W. Lu, J. Qin [et al.] // *Materials Characterization*. – 2010. – Vol. 61, iss. 5. – P. 535–541.
239. *Nanodomain structure and its effect on abnormal thermal expansion behavior of a Ti–23Nb–2Zr–0.7Ta–1.2O alloy* [Text] / H. Y. Kim, L. Wei, S. Kobayashi [et al.] // *Acta Materialia*. – 2013. – Vol. 61, iss. 13. – P. 4874–4886.
240. Анизотропия термического расширения орторомбического мартенсита в двухфазном титановом сплаве / С.Л. Демаков, С.И. Степанов, А.Г. Илларионов, М.А. Рыжков // *физика металлов и металловедение*. – 2017. – Т. 118 ч. 3. – С. 278–285.
241. *Negative thermal expansion* [Text] / G. D. Barrera, J. A. O. Bruno, T. H. K. Barron, N. L. Allan // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2005. – Vol. 17, iss. 4. – P. 217–252.
242. Багаряцкий Ю.А. Превращение в титановых сплавах при закалке - мартенситные превращения особого рода / Ю.А. Багаряцкий, Г.И. Носова // *Физика металлов и металловедение*. – 1962. – Т. 13 ч. 3. – С. 415–425.
243. *Sass, S. L. The symmetry of the structure of the omega phase in Zr and Ti alloys* [Text] / S. L. Sass, B. Borie // *Journal of applied crystallography*. – 1972. – Vol. 5, iss. 3. – P. 236–238.
244. *Novel insight into the formation of α'' -martensite and ω -phase with cluster structure in metastable Ti-Mo alloys* [Text] / M. Li, X. Min, K. Yao, F. Ye // *Acta Materialia*. – 2019. – Vol. 164. – P. 322–333.
245. *Microstructural characterization of transformation products of bcc β in Ti-15Mo alloy* [Text] / M. Sabeena, A. George, S. Murugesan [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – Vol. 658. – P. 301–315.
246. *Vanderpuye, N. A. The stability of the omega phase in titanium and zirconium alloys* [Text] / N. A. Vanderpuye, A. P. Miodownik // *The science, technology, and application of titanium : proc. of an intern. conf., London, 21–24 May 1968*. – Oxford ; New York : Pergamon Press, 1970. – P. 719–729.

247. *On the mechanical properties of TiNb based alloys [Text] / Y. Guo, K. Georgarakis, Y. Yokoyama, A. R. Yavari // Journal of Alloys and Compounds. – 2013. – Vol. 571. – P. 25–30.*
248. *Lee, C. M. Structure-property relationship of cast Ti-Nb alloys [Text] / C. M. Lee, C. P. Ju, J. H. Chern Lin // Journal of Oral Rehabilitation. – 2002. – Vol. 29, iss. 4. – P. 314–322.*
249. *Mantani, Y. Effect of plastic deformation on material properties and martensite structures in Ti–Nb alloys [Text] / Y. Mantani, K. Kudou // Journal of Alloys and Compounds. – 2013. – Vol. 577. – P. S448-S452.*
250. *Beta Ti Alloys with low Young's modulus [Text] / T. Ozaki, H. Matsumoto, S. Watanabe, S. Hanada // Materials Transactions. – 2004. – Vol. 45, iss. 8. – P. 2776–2779.*
251. *Zhou, Y. L. Effects of Ta content on Young's modulus and tensile properties of binary Ti–Ta alloys for biomedical applications [Text] / Y. L. Zhou, M. Niinomi, T. Akahori // Materials Science and Engineering: A. – 2004. – Vol. 371, iss.1-2. – P. 283–290.*

ПРИЛОЖЕНИЕ «А» АКТЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ В ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ УСЛОВИЯХ



Акционерное общество

«ИНСТИТУТ ПРИКЛАДНОЙ ФИЗИКИ»

(АО «ИПФ»)

Арбузова ул., д.1/1, г. Новосибирск, 630117, РОССИЯ,
Тел.: (383) 332-18-50, факс: (383) 332-18-56, E-mail: kliuz@ipfn.ru, www.ipfn.ru
ОКПО 07501706 ОГРН; 1025403638831; ИНН/КПП 5408106299/540801001

№ 60/838 от 18.06.2020

«УТВЕРЖДАЮ»

Генеральный директор

АО «Институт прикладной физики»



А.В.Барышев

2020 г.

АКТ

использования результатов диссертационных работ

Диссертационные работы аспирантов кафедры «Материаловедение в машиностроении» Новосибирского государственного технического университета И.В. Иванова и А. Теммеса связаны с исследованием структуры и механических свойств титановых сплавов, легированных ниобием, алюминием и марганцем. Авторами разработаны современные подходы к определению структурно-фазового состояния сплавов в процессе их нагрева и пластической деформации. Особенность использованных в работе подходов, основанных на дифракции рентгеновского излучения, заключается в высокой точности получаемых результатов. Результаты работ переданы в АО «Институт прикладной физики» в виде:

- рекомендаций по оценке дислокационного состояния сплавов в процессе их холодной пластической деформации (автор И.В. Иванов),
- рекомендаций по изменению модуля упругости титановых сплавов, легированных ниобием (автор А. Теммес).

Нашим предприятием планируется использовать методические рекомендации в технологических процессах раскатки трубных заготовок на давольно-раскатном оборудовании.

Главный технолог

М.Ю.Жданов

«УТВЕРЖДАЮ»

Технический директор
 Филиала ПАО «Компания
 «Сухой» «НАЗ им.

В.П. Чкалова»

А.Б. Социховский

18.02.2020

АКТ

внедрения результатов научно-исследовательской работы аспиранта НГТУ
 Тёммеса Александра

Комиссия в составе директора совместного с НГТУ базового учебного научно-производственного центра «Технологии высокоресурсных авиационных конструкций» (Базового центра) Рынгача Н.А., начальника Центральной заводской лаборатории (ЦЗЛ) Корелиной О.В., инженера ЦЗЛ Семеновой А.А. составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы Тёммеса Александра «Синтез биосовместимых материалов системы Ti-Nb и исследование их структуры с использованием синхротронного излучения», представляемой на соискание ученой степени кандидата технических наук, могут быть использованы в проектно-конструкторской и проектно-технологической деятельности Филиала ПАО «Компания «Сухой» «Новосибирский авиационный завод имени В.П. Чкалова» в виде:

- Методических рекомендаций «Методика оценки дефектного состояния и фазового состава металлических сплавов с гексагональной и кубической кристаллической решеткой, а также композиционных материалов на их основе при нагреве и пластической деформации», предназначенных для характеристики материалов в различных условиях внешнего воздействия.

- Программных кодов, предназначенных для представления и анализа данных, полученных методом дифракции рентгеновского синхротронного излучения, которые позволяют строить карты, отражающие изменение фазового состава при нагреве/охлаждении, определять с высокой точностью температуры структурно-фазовых преобразований, происходящих в материалах, вычислять изменения параметров ячеек, оценивать размеры кристаллитов, определять плотность дислокаций и размеры областей упругих искажений при температурном и деформационном воздействии на материалы.

Переданные сотрудниками НГТУ методические рекомендации и программные коды приняты предприятием для оценки состояния, структуры и фазового состава материалов, используемых при проведении на базе базового учебного научно-производственного центра «Технологии высокоресурсных авиационных конструкций» опытных и исследовательских работ, необходимых для подготовки производства перспективной авиационной техники.

Директор Базового центра
 Начальник ЦЗЛ
 Инженер ЦЗЛ

Н.А. Рынгач
 О.В. Корелина
 А.А. Семенова

Примечание: Акт не является основанием для перечисления денежных средств.

«УТВЕРЖДАЮ»

Научный руководитель
Сибирского научно-
исследовательского института
авиации имени С.А. Чаплыгина
д.т.н., профессор



С. Н. Серьезнов
01 _____ 2020 г.

АКТ

внедрения результатов научно-исследовательских работ
аспирантов НГТУ И.В. Иванова, А. Теммеса и докторанта Д.В. Лазуренко

Сотрудниками кафедры материаловедения в машиностроении Новосибирского государственного технического университета докторантом Д.В. Лазуренко, аспирантами И.В. Ивановым и А. Теммесом при выполнении диссертационных работ разработаны методические рекомендации по исследованию дислокационной структуры пластически деформированных сплавов на основе титана и железа, а также по анализу структурно-фазовых преобразований в процессе нагрева материалов. Используемые диссертантами подходы основаны на дифракции рентгеновского излучения. Переданные в СибНИА рекомендации содержат разделы по оценке дислокационного состояния сплавов (автор И.В. Иванов), изменению модуля упругости титановых сплавов (автор А. Теммес), анализу структурно-фазовых превращений непосредственно в процессе нагрева материалов (автор Д.В. Лазуренко).

Переданные сотрудниками НГТУ методические рекомендации и программные коды приняты СибНИА им. С.А. Чаплыгина для проведения структурных исследований используемых в институте металлических материалов.

Рудзей Галина Фёдоровна, д.т.н.
начальник отдела испытаний
материалов и элементов конструкций

Рудзей Г.Ф.

ПРИЛОЖЕНИЕ «Б» МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Новосибирский государственный технический
университет»



УТВЕРЖДАЮ
Проректор НГТУ по научной работе

А.Г. Вострцов

03 2020 г.

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ

**по оценке дефектного состояния и фазового состава металлических
сплавов с гексагональной и кубической кристаллической решеткой, а
также композиционных материалов на их основе при нагреве и
пластической деформации**

г. Новосибирск - 2020

ПРИЛОЖЕНИЕ «В» АКТ ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ РЕЗУЛЬТАТОВ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ В УЧЕБНОМ ПРОЦЕССЕ

УТВЕРЖДАЮ

Первый проректор



Новосибирского государственного

технического университета

к.т.н., доцент

В.В. Янпольский

«5» сентября 2020 г.

АКТ

использования результатов диссертационной работы
аспиранта А. Тёммеса в учебном процессе

Диссертационная работа Александра Тёммеса посвящена изучению фазового состава и механизмов фазовых превращений при нагреве и охлаждении сплавов Ti-Nb. В работе показано влияние содержания ниобия на микроструктуру и комплекс механических свойств сплавов Ti-Nb, полученных по технологии литья вакуумным всасыванием.

В процессе подготовки диссертационной работы А. Тёммесом проведен комплекс теоретических и экспериментальных исследований, посвященных анализу закономерностей эволюции микроструктуры сплавов Ti-Nb в процессе нагрева и охлаждения с использованием дифракции синхротронного рентгеновского излучения. Результаты исследований опубликованы в российских журналах, рекомендованных ВАК, в международных журналах, индексируемых в базах Scopus и WoS, а также представлены на всероссийских и международных конференциях.

Результаты диссертационной работы, полученные А. Тёммесом, используются в учебном процессе на механико-технологическом факультете Новосибирского государственного технического университета при подготовке бакалавров, обучающихся по направлению «Материаловедение и технологии материалов» и «Наноинженерия» (в лекционных курсах, а также на практических занятиях по дисциплинам «Материаловедение», «Физические методы исследования материалов» и «Математическое моделирование и современные проблемы наук о материалах и процессах»).

Декан механико-технологического
факультета, к.т.н., доцент

А.Г. Тюрин