

УДК 620.186.1

**О. М. Ивасишин, А. А. Попов, О. П. Карасевская, П. Е. Марковский,
Ю. В. Матвийчук, И. А. Скиба, С. Г. Илларионов**

ФАЗОВЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В НИЗКОМОДУЛЬНОМ ZrTiNb-СПЛАВЕ ПРИ ДОПОЛНИТЕЛЬНОМ ЛЕГИРОВАНИИ Hf

Вивчено вплив легування Hf (1–10% (ат.)) на фазовий склад, мікроструктуру, механічні властивості та ін. сплаву Zr–Ti–Nb. Показано, що в загартованому від температур однофазної β -області стані усі сплави Zr–Ti–Nb–Hf системи знаходяться в метастабільному β -стані з невеликою кількістю наноструктурної ω -фази. Такий же фазовий склад спостерігається після 96%-ної холодної пластичної деформації в сплавах, що містять до 8% Hf, тоді як вищі концентрації призводять до появи мартенситних фаз. Встановлена немонотонна залежність параметрів ОЦК β -фази і модуля пружності від вмісту Hf. Сплави із вмістом Hf до 4% мають оптимальне поєднання механічних властивостей із підвищеною рентгенконтрастністю і нижчою магнітною чутливістю порівняно з наявними медичними матеріалами.

***Ключові слова:** β -сплави цирконію і титану, метастабільний стан, низький модуль пружності, обернена деформація, механічна біосумісність.*

Введение

В настоящее время проблема создания металлических материалов для имплантатов длительного применения вызывает значительный интерес [1–5]. Успешное ее решение требует от материала помимо биологической и химической совместимости с человеческим организмом, максимального приближения его механических характеристик к аналогичным показателям биологических тканей. Для механической совместимости с биотканями необходимы материалы с низким значением модуля упругости (E), высокими показателями обратимой деформации ($\epsilon_{обр}$) и достаточным уровнем прочности ($\sigma_{0,2}$). При недостаточной механической совместимости имеет место значительное сокращение срока действия имплантатов вследствие возникновения рестеноза, окклюзии, ригидности и т. п. [2, 4]. Кроме того, в настоящее время к металлическим имплантатам предъявляются и особые требования, такие как необходимая контрастность в условиях прямого рентгеновского контроля при эндоваскулярном оперативном вмешательстве, а также незначительная магнитная восприимчивость при проведении МРТ-

© *Ивасишин Орест Михайлович*, академік НАН України, заступник директора Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, *Карасевська Ольга Павлівна.*, старший науковий співробітник, канд. фіз.-мат. наук, *Марковський Павло Євгенович*, старший науковий співробітник, канд. техн. наук, *Матвійчук Юрій Васильович*, науковий співробітник, канд. техн. наук, *Скіба Ігор Олександрович*, інженер, співробітники того ж інституту; *Попов Артемій Олександрович*, проректор Уральського державного технічного університету ім. Першого Президента Росії Б. М. Єльцина, професор, доктор технічних наук, *Илларионов Анатолий Геннадійович*, доцент, канд. техн. наук того ж університету.

II. Результати наукових досліджень

диагностики. Биологическую и химическую совместимость с биологическими тканями обеспечивают использованием исключительно биосовместимых химических элементов, число которых весьма ограничено [1] — это: Pt, Zr, Ti, Hf, Nb, Ta, Mo. Однако эти металлы не обладают необходимой механической совместимостью с биотканями, поскольку значения модуля упругости E для них составляют: Zr_{α} ~95 ГПа, Nb ~105 ГПа, Ti_{α} ~110 ГПа, Hf ~135 ГПа, Pt ~150 ГПа, Ta ~175 ГПа, Mo ~290 ГПа, в то время как у человеческой кости E ~20–30 ГПа. Поэтому для получения необходимых показателей E и $\epsilon_{обр.}$ для металлических имплантатов необходимо создание специальных сплавов, в которых физико-механические свойства формировались бы за счет образования особого фазового и структурного состояния [2]. В работах [3, 6] было показано, что в сплаве из биосовместимых металлов Zr–Ti в α -состоянии при аномальном изменении параметров кристаллической решетки, в частности, отношения c/a , можно получить значения E ~85 ГПа, а за счет стабилизации электронной структуры сплава легированием Nb, снизить его величину путем фиксации метастабильного β -состояния до E ~47–50 ГПа с одновременным достижением значения обратимой деформации $\epsilon_{обр.}$ ~2,8–2,9. Биосовместимость и механические свойства β -метастабильного сплава ZrTiNb позволяют использовать его в конструкциях имплантатов для использования в кровеносных сосудах с малым диаметром проволоки, что предъявляет дополнительное требование более высокой контрастности в условиях рентгеновского контроля при эндоваскулярном оперативном вмешательстве. В связи с этим в работе изучались фазовые превращения и механические характеристики сплава ZrTiNb при дополнительном легировании Hf, который проявляет подобные Zr свойства высокой коррозионной стойкости и биосовместимости (рис. 1), характеризуется бóльшим сродством к кислороду чем у Zr и Ti, имеет аналогичные средние значения параметров Bo^{\ddagger} и Md^{\S} , и при этом сильнее ослабляет рентгеновское излучение.

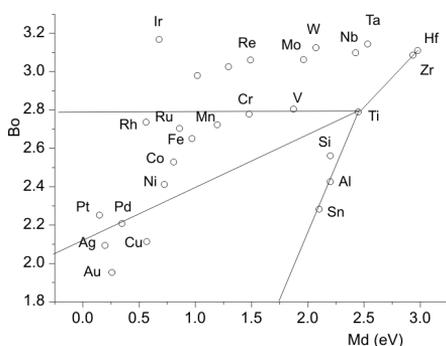


Рис. 1. Влияние легирующих элементов на значения параметров Bo и Md [7, 8]

Материал и методика эксперимента

В работе исследовали сплавы системы Zr–Ti–Nb–Hf, в которых Zr заменяли Hf в соотношении 1 : 1 и диапазоне концентраций от 0 до 10% (ат.). Сплавы в виде слитков массой 30–35 граммов выплавляли, используя йодидные цирконий, титан и гафний, а также ниобий с чистотой 99,9%, путем 6-ти кратного переплава в электродуговой печи с водоохлаждаемым медным подом и нерасходуемым

[‡] the average bond order between atoms – среднее значение энергии связи между атомами;

[§] the average d- orbital energy level (eV) of the elements in the alloy – среднее значение энергии на d- орбитальном уровне [7.8].

вольфрамовым электродом в атмосфере гетерированного аргона. После выплавки слитки подвергали гомогенизирующему отжигу в вакууме 10^{-3} Па при температуре 1000 °С в течение 2-х ч с последующим охлаждением с печью; скорость охлаждения от температуры отжига до 400 °С составляла ~ 15 °С/мин. После отжига сплавы запаивали в ампулы с аргоном, нагревали выше температуры полиморфного превращения (до 700 °С), выдерживали 1 ч и закаливали в воду. Затем слитки обтачивали до диаметра 12 мм и деформировали волочением при комнатной температуре до конечного диаметра 1 мм, при этом суммарная деформация составила 96%. Проволочные образцы испытывали на растяжение до разрушения, а также подвергали одноосной циклической нагрузке и полной, либо частичной, разгрузке с постепенным увеличением степени деформации на установке ИНСТРОН-3376. Скорость растяжения составляла $1 \cdot 10^{-5}$ сек⁻¹. Модуль упругости определяли двумя методами — методом динамического механического анализа и методом микроиндентирования на приборе CSM МНТ. С помощью стандартных методов рентгеновского анализа и трансмиссионной электронной микроскопии выполняли структурные исследования на закаленных и деформированных образцах. Ослабление рентгеновского излучения проволоками изучаемых сплавов и некоторых стандартных материалов проведено на рентгенохирургической системе фирмы AXIOM-Artis VB23G при напряжении 57 кВ, токе 125 мА и выдержке 0,33с. Магнитную восприимчивость измеряли при переменном токе частотой 1–100кГц в магнитном поле напряженностью 2,2–11,2 эрстеда.

Результаты и обсуждение

На « Θ – 2Θ » рентгенограммах всех сплавов в закаленном состоянии наблюдаются линии метастабильной β - фазы и иногда слабые рефлекссы ω - фазы (рис. 2, а). Эти рефлекссы на « Θ – 2Θ » рентгенограммах выявляются при благоприятном кристаллографическом положении крупных зерен, образовавшихся в образцах при выплавке и высокотемпературном отжиге. Замена части Zr на Hf не привела к изменению фазового состояния закаленных сплавов по сравнению с тройным сплавом Zr–Ti–Nb, в котором в закаленном состоянии наблюдали аналогичный фазовый состав [3]. В закаленных сплавах Zr–Ti–Nb–Hf всех составов после деформации со степенью 96% при содержании 0–5% (ат.) Hf не наблюдали изменения фазового состава по сравнению с тройным сплавом Zr–Ti–Nb (рис. 2, б). При повышении содержания Hf от 5 до 10% (ат.) после деформации увеличивается объемная доля ω -фазы и появляются рефлекссы α'' - и α' -фаз. Следовательно, увеличение в сплаве Zr–Ti–Nb–Hf содержания Hf до 10% (ат.) приводит к понижению стабильности β -твердого раствора по отношению к $\beta \rightarrow \omega$ -, $\beta \rightarrow \alpha''/\alpha'$ -превращениям. В таблице 1 и на рис. 3, а приведены значения параметра решетки a_{β} ОЦК-фазы в закаленном и деформированном состояниях. В сплавах Zr–Ti–Nb–Hf при концентрациях 1–4% (ат.) Hf значения a_{β} в закаленном и деформированном состояниях совпадают (с точностью эксперимента 0,005 Å) с его значением для тройного сплава Zr–Ti–Nb. В сплаве с 6% (ат.) Hf не превышает, а в сплавах ZrTiNbHf (7–10% (ат.) Hf) значения a_{β} меньше, чем в базовом тройном сплаве. При увеличении содержания Hf значения параметра решетки a_{β} в закаленном состоянии повышается, в деформированных состояниях рост a_{β} не обнаружен до концентрации 8% (ат.) Hf. По-видимому, это связано с выделением ω - и α'' -фаз и близостью атомных размеров циркония и гафния. В сплаве с 10% (ат.) Hf

II. Результати наукових досліджень

наблюдается максимальная объемная доля ω -, α'' - и α' -фаз (рис. 2, б) и при этом период решетки β -фазы и увеличивается от 3,4485 до 3,4587 Å . Расчеты периодов решетки указанных фаз (табл. 2) позволяют предполагать, что они имеют более высокое содержание Ti, чем β -твердый раствор. При этом не превратившаяся часть твердого раствора обедняется Ti, который имеет наименьший атомный радиус среди всех легирующих элементов, что и способствует росту периода β -фазы в деформированном состоянии. Повышение значения a_β в закаленном состоянии для сплавов с содержанием 8–10% (ат.) Hf, возможно, отвечает повышению содержания Hf в ОЦК твердом растворе аналогично двойным сплавам Ti–Hf и Zr–Hf [9, 10].

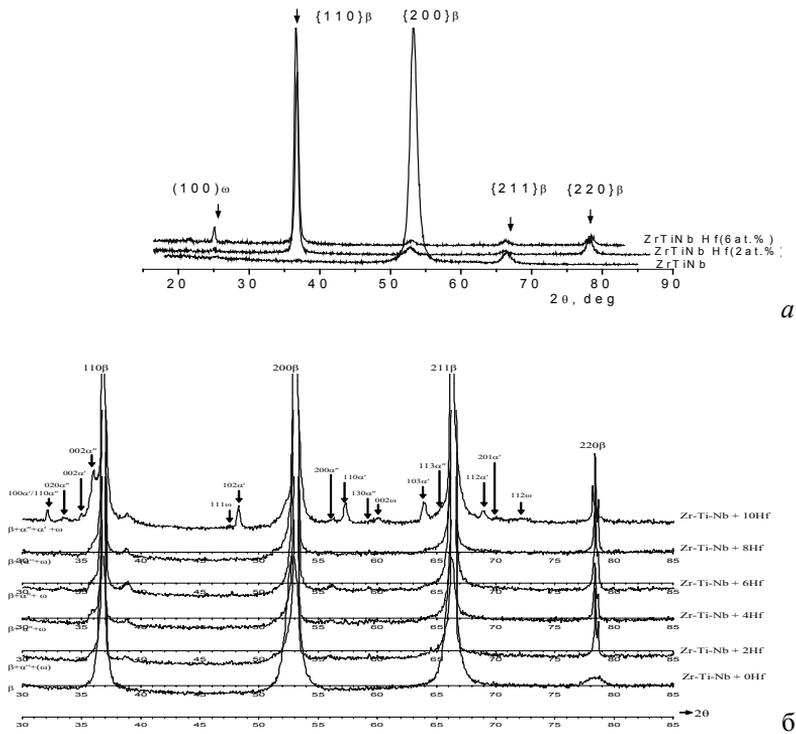


Рис. 2. « Θ – 2Θ » рентгенограммы сплавов Zr–Ti–Nb–Hf в закаленном (а) и деформированном (б) состояниях

Таблица 1

Фазовый состав исследованных сплавов в разных состояниях

Сплав, Hf ат. %	Закалка		Деформация		E, ГПа, проволока, закалка	
	Фазовый состав после закалки	a_β , Å	Фазовый состав после деформации	a_β , Å	Метод микроинденти- рования (после деформации)	Деформа- ционный метод
Zr–Ti–Nb–0 Hf	β	3,462	β	3,4614	59,7	48–52
Zr–Ti–Nb–2 Hf	β	3,444	$\beta + \alpha'' + (\omega)$ сл	3,4485	60	47–52
Zr–Ti–Nb–4 Hf	$\beta + \omega$ (сл)	3,451	$\beta + \alpha'' + \omega$	3,4485	61,2	48–54
Zr–Ti–Nb–6 Hf	$\beta + \omega$ (сл)	3,461	$\beta + \alpha'' + \omega$	3,4485	65	53–58
Zr–Ti–Nb–8 Hf	$\beta + \omega$ (сл)	3,465	$\beta + (\alpha'' + \omega)$ сл	3,4485	64	53–56
Zr–Ti–Nb–10 Hf	$\beta + \omega$ (сл)	3,468	$\beta + \omega + \alpha'' + \alpha'$	3,4587	71	55–61

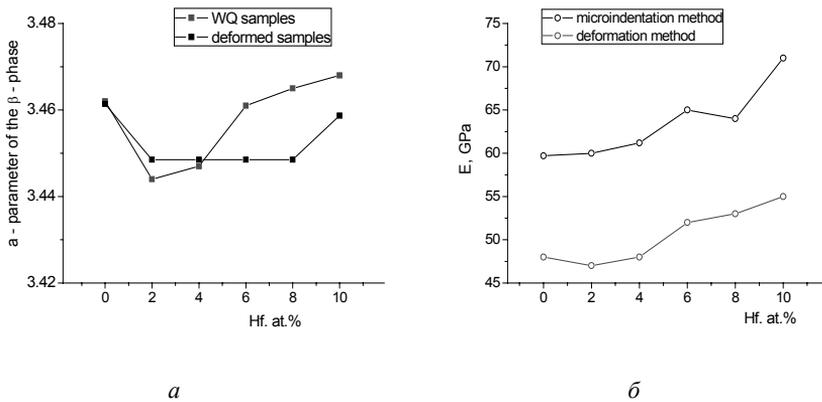


Рис. 3. Параметр решетки $\beta_{мет.}$ -фазы сплавов Zr-Ti-Nb-Hf в закаленном и деформированном состояниях (а); их модуль упругости в деформированном состоянии, полученный двумя различными методами (б)

Таблица 2

Параметры кристаллических решеток фаз, наблюдаемых в изученных сплавах

Периоды *, Å ⁰						
ω		α''			α'	
a	c	a	b	c	a	c
2 Θ = 36,14 011 ω	2 Θ = 60,16 002 ω	2 Θ = 56,07 200 α''	2 Θ = 59,32 130 α''	2 Θ = 36,00 002 α''	2 Θ = 32,16 100 α'	2 Θ = 48,35 102 α'
4,87	3,076	3,28	5,311	4,989	3,214	5,111

* Расчет периодов осуществлялся по дифрактограмме сплава с 10% Hf. Нормированная электронная концентрация β -фазы — 4,18, α'' -фазы — 4,08, ω -фазы — 4,11 эл/ат

Исследование сплавов, содержащих Hf 1–10% (ат.) в деформированном состоянии методом просвечивающей электронной микроскопии показало наличие вытянутой ячеистой структуры с высокой плотностью дислокаций (рис. 4, а, б). В матричной β -фазе сплава хорошо видны наноразмерные частицы, аналогичные тем, что ранее наблюдали в структуре трехкомпонентного деформированного сплава Zr-Ti-Nb [11]. Расчет кольцевых электронограмм и анализ темнопольного изображения позволил определить их как частицы ω -фазы эллипсоидальной формы (рис. 4, в, з). На кольцевых электронограммах сплавов с 4–10% (ат.) Hf присутствовали так же рефлексы от α'' -фазы, но получить темнопольное изображение этой фазы не удалось. Возможно, частично α'' -фаза появляется при приготовлении фольг.

Эффективность влияния легирующих элементов на фазовые превращения сложнелегированных закаленных сплавов на основе титана и циркония можно объяснить изменением электронной концентрации n при легировании ($n = e / m$, где e — количество валентных электронов, m —

число атомов в сплаве) [12, 13]. Известно, что образование термодинамически стабильного, или метастабильного при комнатной температуре β -твердого раствора, а также ω -, α' - и α'' -фаз наблюдают в узком интервале значений n при легировании Ti или Zr одним из β -стабилизаторов. Так, термодинамически стабильную при комнатной температуре β -фазу получают, когда за счет легирования β -стабилизатором n принимает значения $>4,2$ эл./ат. При $n < 4,2$ эл./ат. закалкой от температур выше температуры окончания полиморфного превращения $T_{пп}$ получают метастабильную β -фазу; ω -фаза образуется в интервале $n \sim 4,13 \pm 0,05$ эл./ат, а мартенситные фазы α' или α'' — при $n < 4,1$ эл./ат. Образование аналогичных фаз в сплавах на основе Zr при легировании β -стабилизаторами зависит от значения параметра n , но его значения несколько снижены по сравнению со сплавами Ti. Кроме того, образование метастабильной ω -фазы наблюдали и при $n = 4$ эл./ат. в чистых титане, цирконии и сплавах Ti–Zr при высоком давлении в результате образования направленных ковалентных связей [9, 10, 14–16]. Все исследованные сплавы Zr–Ti–Nb–Hf характеризовались одинаковым значения электронной концентрации $n \sim 4,18$ эл./ат., что в соответствии с общепринятыми данными о влиянии данного параметра на фазовые превращения в сплавах Zr и Ti хорошо согласуется с образованием при закалке метастабильной β -фазы и некоторого количества частиц ω -фазы. Размеры этих частиц не превышают нескольких нанометров, что, возможно, связано с отсутствием трансляционной симметрии при ОЦК $\rightarrow \omega$ перестройке кристаллической решетки при равновероятном смещении атомов вдоль 4 направлений $\langle 111 \rangle$, приводящее к возникновению периодических искажений в ОЦК решетке.

Возникающие при этом напряжения ограничивают рост частиц ω -фазы при $\beta_{мет} \rightarrow \omega$ превращении также вследствие разности объемов элементарных ячеек кристаллических решеток метастабильной ОЦК β -фазы ($\Omega_{\beta_{мет}}$) и ω -фазы (Ω_{ω}), поскольку $\Omega_{\beta_{мет}} > \Omega_{\omega}$. После деформации волочением с увеличением содержания Hf увеличивается объемная доля частиц ω -фазы также наноразмерной величины, и, кроме того, появляются мартенситные α' -, α'' -фазы. Образование этих фаз в сплавах со значением $n \sim 4,18$ эл./ат. является неожиданным, поскольку не отвечает среднему значению электронной концентрации сплавов, которое достаточно надежно предсказывает фазовые превращения при закалке сплавов. По-видимому, формирование ω -, α' -, α'' -фаз может быть связано с наличием в очаге деформации областей растяжения и сжатия, поскольку объемный эффект от фазовых превращений $\beta_{мет} \rightarrow \omega$ - и $\beta_{мет} \rightarrow (\alpha', \alpha'')$ противоположный. Принимая во внимание особенности соотношения объемов элементарных ячеек кристаллических решеток метастабильной ОЦК $\beta_{мет}$ -фазы ($\Omega_{\beta_{мет}}$) и мартенситных α' -, α'' -фаз ($\Omega_{\alpha', \alpha''}$) $\Omega_{\beta_{мет}} < \Omega_{\alpha', \alpha''}$, можно заключить, что $\beta_{мет} \rightarrow \alpha''$ или $\beta_{мет} \rightarrow \alpha'$ -превращения будут реализовываться в области растягивающих напряжений, тогда как $\beta_{мет} \rightarrow \omega$ при сжимающих напряжениях. Появление мартенситных фаз при деформации сплавов с повышенным содержанием Hf (8–10% (ат.)), на наш взгляд, может быть связано с замедлением диффузионных процессов при увеличении в сплаве количества введенных в сплав элементов замещения и, как результат, формированием по сечению образцов неоднородного концентрационного состояния, то есть — локальной химической неоднородности, характеризуемой различными значениями электронной концентрации.

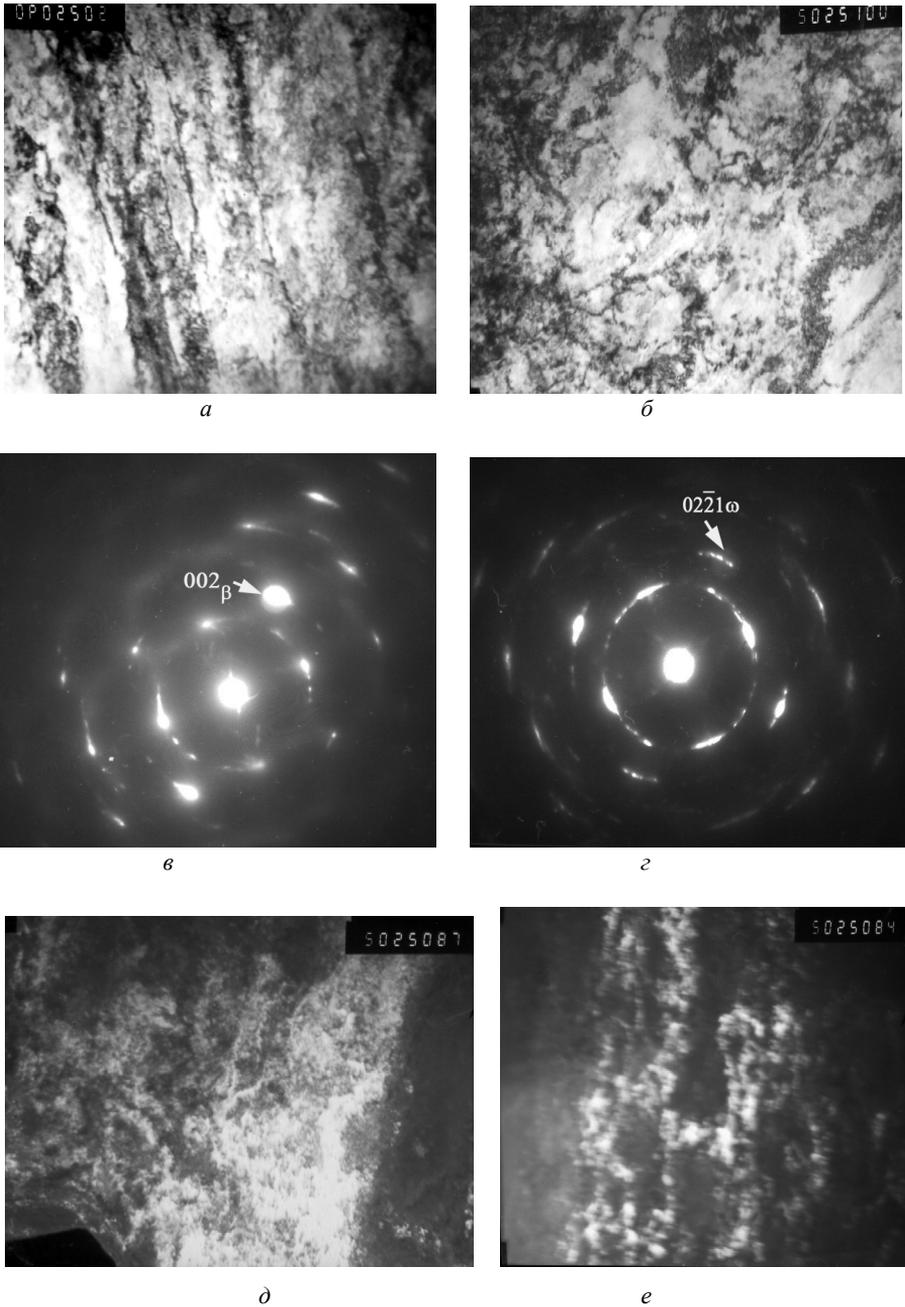


Рис. 4. Микроструктура сплава Zr–Ti–Nb — 4% (ат.), Hf: (а, б) — светлое поле ($\times 50\,000$), (в, г) — электронограммы, (д, е) — темнопольное изображение в рефлексах β и ω -фаз соответственно ($\times 50\,000$)

На рис. 5, а представлены кривые при растяжении и циклической нагрузке-разгрузке (рис. 5, б, в) проволоочных образцов сплавов Zr–Ti–Nb–Hf. В табл. 3 приведены механические характеристики при растяжении сплавов в отожженном состоянии и на рис. 3, б — значения модуля упругости этих сплавов в деформированном состоянии, измеренный двумя разными методами. Частичная

II. Результати наукових досліджень

замена Zr на Hf в тройном сплаве Zr–Ti–Nb приводит к росту значений $\sigma_{0,2}$ в отожженных проволочных образцах сплава с 10% (ат.) Hf от 720 МПа до 850 МПа. Значения модуля упругости E в сплавах, содержащих до 4% (ат.) Hf, практически не возрастает по сравнению с тройным сплавом, а при 1–3% (ат.) Hf наблюдается некоторое его снижение, аналогично уменьшению параметра решетки β -фазы. С ростом концентрации Hf в диапазоне 5–10% (ат.) значения E возрастают от 48 до 61 ГПа согласно данным, полученным деформационным методом. Методом идентифицирования были получены аналогичные, но несколько завышенные по сравнению с деформационным методом значения модуля упругости E в зависимости от содержания Hf в сплаве. Возможно, это связано с точностью вычисления диагонали отпечатка индентора при его несимметричности в текстурированных сплавах. Кривые нагрузки — разгрузки проволочных деформированных образцов в сплавах Zr–Ti–Nb–Hf аналогичны характеристикам тройного сплава. При этом величина упругой деформации сплава Zr–Ti–Nb–Hf с 2% (ат.) Hf при испытаниях с полной разгрузкой находится в области значений 2,8–2,95, а при ограничении напряжения разгрузки ее величина может возрастать до 3,5–3,9. Увеличение содержания Hf свыше 4% (ат.) величина упругой деформации при полной разгрузке снижается до значений 1,8–2,05.

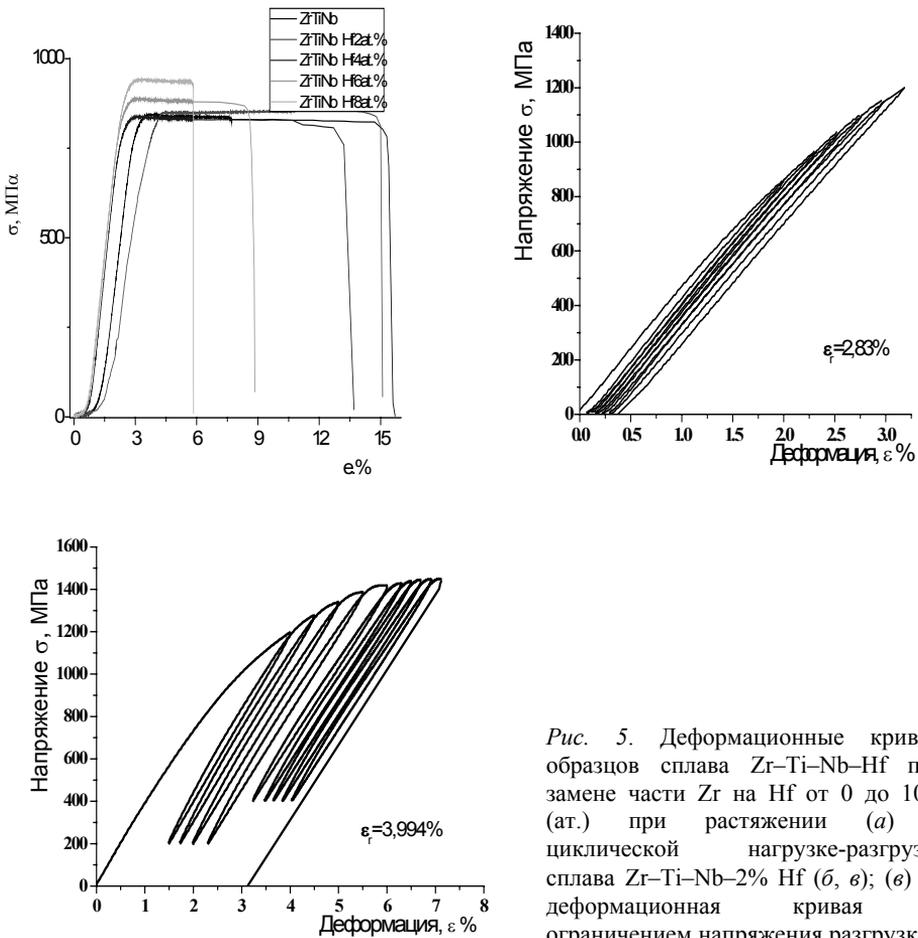


Рис. 5. Деформационные кривые образцов сплава Zr–Ti–Nb–Hf при замене части Zr на Hf от 0 до 10% (ат.) при растяжении (а) и циклической нагрузке-разгрузке сплава Zr–Ti–Nb–2% Hf (б, в); (в) — деформационная кривая с ограничением напряжения разгрузки

Таблиця 3

Механические характеристики проволоки Ø0,5мм из сплавов ZrTiNb + Hf после отжига 700 °С, 1 ч и охлаждения с печью

№№, п/п	Содержание Hf, % (ат.)	E, ГПа	$\sigma_{0,2}$ МПа,	ε , %
1	0	48–54	720–740	15
2	2	47–54	720–750	15
3	4	48–54	720–750	13,8
4	6	55–62	780–810	9
5	10	57–68	800–850	7,5

В сплавах Zr–Ti–Nb–Hf при содержании до 4% (ат.) Hf были получены высокие значения обратимой деформации, аналогичные тройному сплаву Zr–Ti–Nb [3], видимо за счет обеспечения равномерного по объему прохождения $\beta_{мет} \rightarrow \omega$ (и, возможно, $\beta_{мет} \leftrightarrow \omega$ [11, 17]) превращения с контролируемой величиной объема наноразмерных частиц ω -фазы. Образование ω -включений в ОЦК β -фазе сопровождается не только за счет напряжений возникающих при искажении кристаллической решетки, но и локальным изменением распределения электронной плотности в этих областях. При этом формируется ковалентная составляющая энергии связи атомов, изменяющая зонную структуру всего сплава и позволяющая сравнительно устойчиво сохранять метастабильное $\beta_{мет} + \omega$ -состояние. Расчет упругих постоянных в β -фазе титановых и циркониевых сплавов при легировании d-металлами показывает существенное их изменение по сравнению с чистыми титаном и цирконием (в β -состоянии) и снижение модуля упругости в концентрационной области образования ω -фазы [18].

Наблюдаемое уменьшение параметра ОЦК решетки β -фазы в сплавах Zr–Ti–Nb–Hf при замене части Zr на Hf до 3% (ат.) может быть связано, как со значительной раскислительной способностью Hf, так и очисткой сплава по кислороду, поскольку кислород в сплавах Zr и Ti приводит к росту параметра решетки a_β и модуля упругости [12]. Также уменьшение параметра может быть вызвано более сильной по сравнению с Zr стабилизацией β -фазы титана малыми добавками Hf.

Расчет коэффициента линейного ослабления рентгеновского излучения в соответствии с атомарной концентрацией компонентов для сплавов Zr–Ti–Nb–Hf (при содержании 1–10% (ат.) Hf) и для некоторых других металлов и медицинских материалов [19] показал, что добавка Hf увеличивает его значение. Уровень, аналогичный широко используемому в эндоваскулярной хирургии стальным имплантатом “coil” с платиновым покрытием, достигается в сплавах при концентрации Hf > 7% (ат.).

Магнитная восприимчивость сплавов Zr–Ti–Nb при добавлении 1–10% (ат.) Hf снижается и находится на уровне металлов с наименьшими значениями данного параметра. При этом для всех сплавов системы Zr–Ti–Nb–Hf всех составов она в 1,5–2 раза меньше, чем у широко используемого в эндоваскулярной хирургии стального имплантата “coil” с платиновым покрытием.

Таким образом, дополнительное легирование Hf сплава ZrTiNb позволяет получать при создании специальных наноструктурных состояний значение модуля упругости $E \sim 47\text{--}50$ ГПа, величину обратимой деформации в условиях растяжения 2,8–3%, предел прочности $\sigma \sim 800$ МПа при достаточном ослаблении рентгеновского излучения и незначительной магнитной восприимчивости. В основе создания таких состояний лежит процесс контролируемого развития фазового превращения $\beta_{мет} \rightarrow \omega$ ($\beta_{мет} \leftrightarrow \omega$) при дозированной деформации сплава,

II. Результати наукових досліджень

закаленного на метастабильную ОЦК β -фазу с выделениями ω -фазы с размерами 10–50 нм. Структурные состояния сплавов Zr–Ti–Nb–Hf рассматриваются как особые наноструктуры, стабилизированные электронным взаимодействием.

Данная работа выполнялась при финансовой поддержке программы “Совместные проекты НАН Украины и Российского фонда фундаментальных исследований” в рамках проектов №15-08-10 и №10-08-90413 с украинской и российской стороны соответственно.

Изучено влияние легирования Hf (1–10% (ат.)) на фазовый состав, микроструктуру, механические характеристики и др. сплава Zr–Ti–Nb. Показано, что в закаленном от температур однофазной β -области состоянии все сплавы Zr–Ti–Nb–Hf системы находятся в метастабильном β -состоянии с небольшим количеством наноструктурной ω -фазы. Такой же фазовый состав наблюдается после 96%-й холодной пластической деформации в сплавах, содержащих до 8% Hf, выше 8% Hf отмечено появление мартенситных фаз. Установлена немонотонная зависимость параметров ОЦК β -фазы и модуля упругости от содержания Hf. Сплавы с содержанием до 4% Hf сочетают оптимальные механические свойства с повышенной рентгенконтрастностью и более низкой магнитной восприимчивостью по сравнению с имеющимися медицинскими материалами.

Ключевые слова: β - сплавы циркония и титана, метастабильное состояние, низкий модуль упругости, обратимая деформация, механическая биосовместимость.

The influence of additional alloying with Hf (within the range 1–10% (at.)) of earlier developed alloy for medical application from Zr–Ti–Nb system on phase composition, microstructure, elastic modulus, reversible deformation, X-ray contrast and magnetic susceptibility was studied. It was shown that in as-quenched from temperature of single-phase β -field condition all studied Zr–Ti–Nb–Hf alloys have metastable β -phase with a small amount of nanostructured ω -particles. After 96% cold deformation alloys containing up to 8% Hf have the same phase composition, while in the alloy containing 10% Hf appearance of martensitic phases was observed. Non-monotonic dependence of β -phase h.c.p. lattice parameter and elastic modulus vs. Hf content was found. It was established that containing up to 4% Hf alloy is characterized by optimal balance of mechanical properties and increased X-ray contrast as well as lowered in comparison with now employed for implants materials magnetic susceptibility.

Keywords: β -alloys on the base of titanium and zirconium, metastable conditions, low elastic modulus, reversible deformation, mechanical biocompatibility.

1. Kuroda D. Design and Mechanical properties of new β type titanium alloys for implant materials / Kuroda D., Niinomi M., Morinaga M. et al. // Mater. Sci. Eng. – 1998. – Vol. A243. – P. 244.
2. Geetha M. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review / M. Geetha, A. K. Singh, R. Asokamani et al. // Progress in Materials Science. – 2009. – Vol. 54. – P. 397–425.

3. *Скиба И. А.* Влияние инициируемого деформацией $\beta \rightarrow \omega$ превращения на механическое поведение β -сплавов титана и циркония / И. А. Скиба, О. П. Карасевская, Б. Н. Мордюк и др. – *Металлофиз. Новейшие технол.*, 2009. – Т. 31, № 11. – С. 1573–1586.
4. *Niinomi M.* Mechanical biocompatibilities of titanium for biomedical applications // *J. Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. – 2008. – No. 1. – P. 30–42.
5. *Илларионов А. Г.* Разработка подходов по созданию сплавов на основе титана, механически совместимых с биотканями / А. Г. Илларионов, С. В. Гриб, Е. В. Колосова и др. // Сб. науч. ст. “Материаловедение и металлофизика легких сплавов”. – Екатеринбург: УрФУ. – 2010. – С. 5–7.
6. *Травин О. В.* Структура и механические свойства монокристаллов гетерофазных сплавов / О. В. Травин, Н. Т. Травина. – М.: Металлургия. – 1985. – С. 183.
7. *Saito T.* Multifunctional Alloys Obtained via a Dislocation-Free Plastic Deformation Mechanism / T. Saito, T. Furuta, Y. Hwang et al. // *Science*. – 2003. – Vol. – 300. – P. 464.
8. *Abdel-Hady M.* General approach to phase stability and elastic properties of β -type Ti-alloys using electronic parameters / M. Abdel-Hady, K. Hinoshita, M. Morinaga // *Scr. Mat.* – 2006. – No. 55. – P. 477–480.
9. *Добромыслов А. В.* Структура циркония и его бинарных сплавов / А. В. Добромыслов, Н. И. Талуц // ФММ. – 1995. – Т. 79. – Вып. 6 – С. 3–27.
10. *Талуц Н. И.* Закономерности структурных и фазовых превращений в цирконии и его сплавах с переходными металлами IV–VIII групп периодической системы элементов: автореф. докт. дис. – Екатеринбург, 2006.
11. *Ивасишин О. М.* Образование наноструктурной ω -фазы в деформированных метастабильных β -сплавах на основе Ti и Zr / О. М. Ивасишин, А. А. Попов, О. П. Карасевская и др. // *Металлофиз. и новейшие технол.* – 2011. – Т. 34, № 5. – С. 41–52.
12. *Колачев Б. А.* Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов / Колачев Б. А., Ливанов В. А., Елагин В. И. – М.: Металлургия, 1972. – 413 с.
13. *Ezaki H.* Electronic and atomic-size effects on the ω phase formation in transition-metal based B.C.C. alloys / Ezaki H., Morinaga M., Kato M. et al. // *Acta Metal. Mater.* – 1991. – Vol. 39, No. 8. – P. 1755–1761.
14. *Багаряцкий Ю. А.* Превращение в титановых сплавах при закалке — мартенситное превращение особого рода / Ю. А. Багаряцкий, Г. И. Носова // ФММ. – 1962. – Т. 13. – Вып. 3. – С. 415–425.
15. *Гриднев В. Н.* Новый тип метастабильных фаз в сплавах переходных элементов (ω -фаза) / В. Н. Гриднев, В. И. Трефилов // *Вопросы физики металлов и металловедения*. – 1962. – Т. 14, № 5. – С. 23–26.
16. *Grad G. B.* Bond-length analysis of the omega structure in Ti, Zr, Hf and their alloys: experimental data, new correlations and implications for chemical bonding models. *Materials Science and Engineering* / G. B. Grad, G. M. Benites, G. Aurelio et al. // *Mater. Sci. Eng.* – 1999. – Vol. A273–275. – P. 175–180.
17. *Wang Y. B.* Grain size and reversible beta-to-omega phase transformation in a Ti alloy / Y. B. Wang, Y. H. Zhao, Q. Lian // *Scripta mater.* – 2010. – Vol. 63. – P. 613–616.
18. *Ikeda H.* First-principles calculations for development of low elastic modulus Ti alloys / H. Ikeda, N. Nagasako, T. Furuta et al. // *Phys. Rev.* – 2004. – No. B 70. – P. 174113(1–8).
19. *Hubbell J. H. and S. M. Seltzer.* Ionizing Radiation Division, Physics Laboratory, NIST. Tables of X-Ray Mass Attenuation Coefficients and Mass Energy-Absorption Coefficients. Available: <http://physics.nist.gov/xaamdi>. Institute of Standards and Technology, Gaithersburg.