

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ И ДЕГРАДАЦИИ МИКРОСТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ НОВЫХ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫХ НИЗКОМОДУЛЬНЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Ti–Nb–Mo–Zr

© 2018 г. Ю.Р. Колобов, О.А. Голосова, С.С. Манохин

Белгородский государственный национальный исследовательский университет (НИУ БелГУ)

Институт проблем химической физики (ИПХФ) РАН, г. Черноголовка

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения
им. А.Г. Мержанова РАН (ИСМАН), г. Черноголовка

Статья поступила в редакцию 02.10.17 г., доработана 07.11.17 г., подписана в печать 10.11.17 г.

Исследованы закономерности формирования ультрамелкозернистой (УМЗ) и субмикроструктурной (СМК) структур в новых безникелевых низко модульных титановых β -сплавах системы Ti–Nb–Mo–Zr в условиях воздействия пластической деформации. Определены температурно-временные интервалы развития процессов динамической рекристаллизации при одновременном влиянии температуры и пластической деформации. На примере сплава Ti–28Nb–8Mo–12Zr построена и проанализирована диаграмма рекристаллизации второго рода. В изучаемых титановых сплавах с использованием растровой электронной микроскопии и метода дифракции обратно-рассеянных электронов установлена возможность получения УМЗ-структуры с размером зерен не более 7 мкм при высокой доле большеугловых границ зерен. Показано, что формирование УМЗ-структуры приводит к заметному увеличению прочностных и пластических характеристик исследуемых сплавов. Изучены закономерности формирования УМЗ- и СМК-структур при воздействии пластической деформации в сплаве Ti–28Nb–8Mo–12Zr (метод продольной прокатки) и в промышленном β -сплаве ВТ30 (метод поперечно-винтовой прокатки). Поперечно-винтовая прокатка позволяет получить однородное УМЗ-состояние в сплаве ВТ30, в отличие от разработанного β -сплава Ti–28Nb–8Mo–12Zr, в котором данный метод приводит к разуплотнению структуры в центральной области с образованием микропор и микротрещин. Для этого сплава удается сформировать наноструктурированное состояние со средним размером зерен порядка 100 нм при использовании обработки методом кручения под высоким давлением.

Ключевые слова: низко модульный титановый сплав, ультрамелкозернистая структура, наноструктурированное состояние, механические свойства, поперечно-винтовая прокатка, интенсивная пластическая деформация.

Колобов Ю.Р. – докт. физ.-мат. наук, проф., зав. кафедрой наноматериалов и нанотехнологий НИУ БелГУ на базе Научного центра РАН в Черноголовке (308034, г. Белгород, ул. Королева, 2а), зав. лабораторией физико-химической инженерии композиционных материалов ИПХФ РАН (142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр. Академика Семенова, 1). E-mail: kolobov@bsu.edu.ru.

Голосова О.А. – мл. науч. сотр. ИСМАН (142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипяна, 8). E-mail: golosova@ism.ac.ru.

Манохин С.С. – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. лаборатории физико-химической инженерии композиционных материалов ИПХФ РАН. E-mail: manohin@bk.ru.

Для цитирования: Колобов Ю.Р., Голосова О.А., Манохин С.С. Закономерности формирования и деградации микроструктуры и свойств новых ультрамелкозернистых низко модульных сплавов системы Ti–Nb–Mo–Zr // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2018. No. 3. С. 36–48. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-3-36-48.

Kolobov Yu.R., Golosova O.A., Manokhin S.S.

Regularities of formation and degradation of the microstructure and properties of new ultrafine-grained low-modulus Ti–Nb–Mo–Zr alloys

Regularities of the formation of ultrafine-grained (UFG) and submicrocrystalline (SMC) structures in new nickel-free low-modulus Ti–Nb–Mo–Zr titanium β alloys under the action of plastic deformation were studied. Temperature-time ranges of the development of dynamic recrystallization processes under the simultaneous action of temperature and plastic deformation were determined. The recrystallization diagram of II type of the Ti–28Nb–8Mo–12Zr alloy was constructed and analyzed. It was shown using scanning electron microscopy and electron backscatter diffraction method that the UFG structure with an average grain size of no more than 7 μm and high fraction of high-angle grain boundaries is formed in the investigated alloys as a result of longitudinal rolling followed by annealing for

quenching. It was found that the formation of the UFG structure leads to a significant increase in the strength and plastic characteristics of these alloys. The regularities of the formation of UFG and SMC structures in the titanium β alloys Ti–28Nb–8Mo–12Zr and VT30 widely used in industry under the action of plastic deformation by the helical rolling method were studied. It was shown that the helical rolling of the VT30 alloy leads to the formation of the homogeneous UFG state as opposite to the developed Ti–28Nb–8Mo–12Zr β alloy where this method causes structure softening with micropores and microcracks formed in the central region. It is possible to form a nanostructured state with an average grain size of about 100 nm in Ti–Nb–Mo–Zr titanium β alloys using high-pressure torsion method.

Keywords: low-modulus titanium alloy, ultrafine-grained structure, nanostructured state, mechanical properties, helical rolling, severe plastic deformation.

Kolobov Yu.R. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), prof., head of the Department of the nanomaterials and nanotechnologies of the Belgorod State National Research University on the basis of the Scientific Center of RAS in Chernogolovka (308034, Russia, Belgorod, Korolev str., 2a), head of the Laboratory of the physico-chemical engineering of composite materials of the Institute of Problems of Chemical Physics of RAS (142432, Russia, Chernogolovka, Academician Semenov pr., 1). E-mail: kolobov@bsu.edu.ru.

Golosova O.A. — junior researcher of the Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of RAS (142432, Russia, Chernogolovka, Academician Osipyan pr., 8). E-mail: golosova@ism.ac.ru.

Manokhin S.S. — Cand. Sci. (Tech.), senior researcher of the physico-chemical engineering of composite materials, Institute of Problems of Chemical Physics of RAS. E-mail: manokhin@bk.ru.

Citation: Kolobov Yu.R., Golosova O.A., Manokhin S.S. Zakonomernosti formirovaniya i degradatsii mikrostruktury i svoystv novykh ul'tramelkozernistykh nizkomodul'nykh splavov sistemy Ti–Nb–Mo–Zr. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2018. No. 3. P. 36–48. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-3-36-48.

Введение

В последние годы имеет место постоянно возрастающая потребность в медицинских имплантатах для применения их в различных областях медицины (челюстно-лицевая хирургия, стоматология, ортопедия, травматология и др.). Несмотря на существовавшие долгое время прогнозы сокращения областей использования и доли имплантатов и эндопротезов из небиodeградируемых металлических материалов в общем числе медицинских изделий рассматриваемого назначения, до сих пор наиболее распространенными во всем мире материалами для изготовления костных медицинских и других имплантатов остаются титан и титановые сплавы. При этом постоянно ужесточаются требования к таким биоматериалам по повышению их прочности и надежности в условиях работы в живом организме, что, как известно, зависит от уровня их биохимической и биомеханической совместимости [1–5]. Это и определяет актуальность научных исследований и инновационных разработок в рассматриваемой области.

Широкое использование титана и титановых сплавов для изготовления имплантатов и эндопротезов обусловлено уникальным сочетанием их свойств: высокая прочность, легкий вес и низкий модуль упругости. Последний особенно актуален при разработке металлических материалов биомедицинского назначения, поскольку они должны обладать не только биохимической совместимостью с тканями живого организма (отсутствие иммунных реакций и воспалительных процессов),

но и биомеханической совместимостью, которая во многом определяет функциональную надежность имплантатов [1, 6–8]. Основной характеристикой биомеханической совместимости имплантируемого материала является модуль упругости (E), значение которого должно быть максимально приближенным к соответствующему для костной ткани ($E = 30\div 35$ ГПа) [9–11]. Это позволяет перераспределить значительную часть нагрузок между костью и имплантатом таким образом, чтобы данная система работала как естественный композит [5, 12, 13]. С этой точки зрения наибольший интерес для широкого применения в качестве материала для имплантологии представляют титановые β -сплавы с низким модулем упругости, близким к таковому для костной ткани, а следовательно, обеспечивающим биомеханическую совместимость. Последнее предполагает минимальную степень или отсутствие перегрузок и микросдвигов на поверхности раздела имплантат–ткань. Достижение полной биосовместимости основано на использовании имплантатов из низко модульных материалов, не содержащих вредных для живого организма элементов [7, 14]. Кроме этого важным является возможность проявления у таких материалов сверхэластичности и так называемого эффекта памяти формы. Он реализуется, например, у β -сплавов систем Ti–Nb [15, 16], Ti–Nb–Zr(Ta) [17], Ti–Nb–Ta–Zr [18–20], Ti–Nb–Hf–Zr [21] и Ti–Nb–Sn [22, 23] в определенных условиях в зависимости от термомеханической обработки

или содержания легирующих элементов. Однако снижение модуля упругости за счет применения различных систем легирования (с учетом использования β -стабилизирующих элементов, не оказывающих вредного влияния на живой организм) ведет к ухудшению прочностных характеристик. Это требует поиска способов их повышения при сохранении низкого уровня модуля упругости.

Одним из развиваемых в последние годы подходов, обеспечивающих достижение высоких прочностных свойств в металлах и сплавах, является формирование ультрамелкозернистого (УМЗ), субмикроструктурного (СМК) или наноструктурированного (НС) состояний воздействием пластической деформацией. Согласно принятой еще в 80-е годы прошлого века терминологии, к УМЗ-материалам относятся металлы и сплавы с размером зерен в интервале 1–10 мкм, СМК — 0,1–1 мкм, НС — менее 100 нм (принято в последние десятилетия в период широкого развития исследований в области нанотехнологий и наноматериалов) [1]. Важно отметить, что в многочисленных исследованиях научных коллективов из различных стран мира обоснована перспективность формирования таких структур в металлах и сплавах, в том числе и в титановых β -сплавах, для кардинального улучшения их механических свойств, в особенности повышения таких важных для практического применения характеристик, как пределы текучести и прочности, сопротивление усталостному разрушению и износостойкость, в том числе необходимых для использования таких материалов в имплантологии [1, 24–26]. Так, на примере β -сплавов Ti–19,7Nb–5,8Ta [27] и Ti–24Nb–4Zr–8Sn [28], проявляющих эффект памяти формы, и Ti–15Mo [29–31], Ti–29Nb–13Ta–4,6Zr [32] показана возможность формирования СМК- и НС-состояний путем воздействия пластической деформации, в том числе и интенсивной, с высокими прочностными характеристиками и микротвердостью.

В результате выполнения совместной работы сотрудниками Центра «Наноструктурные материалы и нанотехнологии» Белгородского государственного национального исследовательского университета и ЦНИИ КМ «Прометей» (г. Санкт-Петербург) были разработаны и выплавлены в ОАО «Корпорация ВСМПО-Ависма» (г. Верхняя Салда) новые титановые β -сплавы с системой легирования Nb–Mo–Zr. Теоретический расчет и анализ выбора химического состава новых тита-

новых сплавов системы Ti–Nb–Mo–Zr представлены в работе [33].

Имеющиеся в литературе данные по исследованию титановых β -сплавов близкой системы легирования позволяют лишь только прогнозировать уровень свойств, поскольку комплексных исследований закономерностей формирования структуры и свойств на сплавах этой системы легирования в России и за рубежом ранее не проводилось. В связи с этим вызывает значительный интерес изучение закономерностей формирования и деградации микроструктуры и свойств новых ультрамелкозернистых низко модульных сплавов системы Ti–Nb–Mo–Zr. В настоящей работе представлен обзор результатов оригинальных исследований авторов, в том числе изложенных в ранее опубликованных работах [33–36].

Закономерности формирования и деградация УМЗ-структуры в титановых сплавах при воздействии пластической деформации

В работах авторов [33–36] в качестве материала для исследований закономерностей формирования микроструктуры в условиях воздействия пластической деформации были выбраны новые титановые β -сплавы с различной степенью легирования: Ti–19Nb–7Mo–14Zr и Ti–28Nb–8Mo–12Zr. Эти сплавы в исходном состоянии, полученном в результате литья и последующейковки слитков, представлены полностью β -фазой и характеризуются однородной крупнозернистой структурой со средним размером зерна ~250 и ~350 мкм соответственно (рис. 1).

В продолжение вышеуказанных работ для выявления закономерностей формирования УМЗ-структуры в результате развития процессов рекристаллизации было изучено влияние температуры и степени деформации на структурное состояние на примере сплава Ti–28Nb–8Mo–12Zr при одноосном сжатии при температурах 700, 800 и 900 °С. В результате проведенных металлографических исследований данного сплава после одноосной осадки с разными степенями деформации (30, 50 и 70 %) в изученном интервале температур была построена диаграмма рекристаллизации 2-го рода, которая показывает связь между размером зерна, степенью деформации и температурой отжига (рис. 2). Это позволило прогнозировать температурно-временные условия формирова-

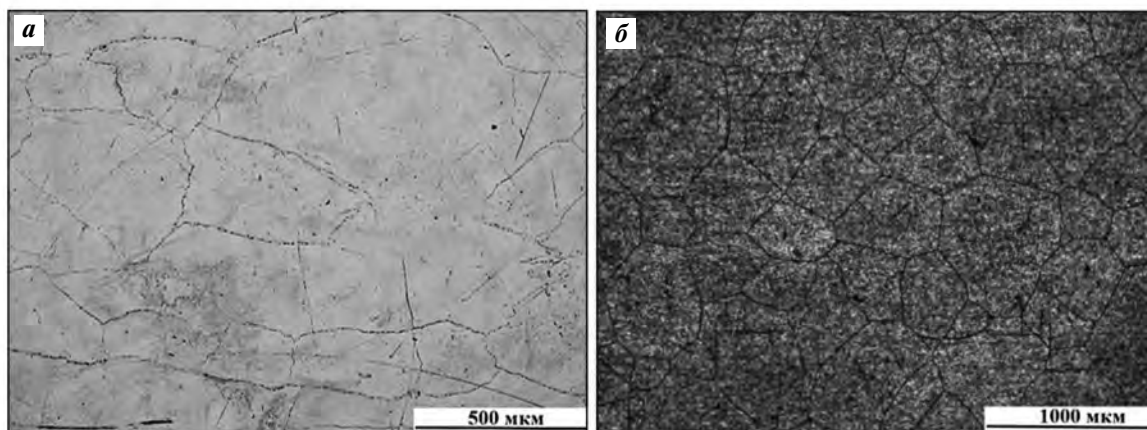


Рис. 1. Микроструктура (оптическая металлография) титановых β -сплавов Ti-19Nb-7Mo-14Zr (*а*) и Ti-28Nb-8Mo-12Zr (*б*) в исходном крупнозернистом состоянии

ния УМЗ-структуры, контролируемого развитием процессов динамической рекристаллизации при горячей деформации.

Из изображений микроструктуры образцов титанового сплава Ti-28Nb-8Mo-12Zr после осадки видно, что при $t = 700^\circ\text{C}$ развитие процессов рекристаллизации не наблюдается (рис. 3, *а*). При этом внутри исходных крупных зерен формируется сетка границ зерен, которые, по-видимому, являются малоугловыми границами зерен, что подтверждается данными анализа картин дифракции обратно-рассеянных электронов (ДОРЭ-анализ). Это свидетельствует о развитии процессов динамической полигонизации с образованием малоугловых субграниц.

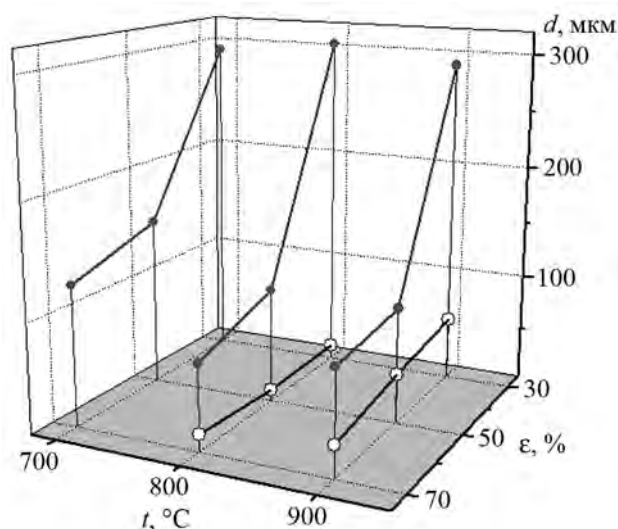


Рис. 2. Диаграмма рекристаллизации 2-го рода титанового β -сплава Ti-28Nb-8Mo-12Zr

—●— крупные деформированные и рекристаллизованные зерна
—○— рекристаллизованные зерна

Повышение температуры деформации до 800°C приводит к появлению новых мелких зерен вдоль исходных большеугловых границ зерен в результате развития процессов динамической рекристаллизации. Следует отметить, что преимущественное образование зародышей рекристаллизации происходит в местах неравновесных тройных стыков зерен, вокруг которых наблюдается увеличенная кривизна границ зерен. Средний размер рекристаллизованных зерен имеет наименьшее значение в состоянии после деформации $\epsilon = 30\%$, а именно $d \sim 17\ \mu\text{м}$. Объемная доля рекристаллизованных зерен составляет лишь $\sim 1\%$. Дальнейшее образование и рост зерен происходят последовательно вдоль границ зерен от тройного стыка (см. рис. 3, *б*). Средний размер рекристаллизованных зерен с повышением степени деформации до 70% достигает $\sim 20\ \mu\text{м}$, а их объемная доля увеличивается до $5,5\%$. При последующем повышении температуры деформации до 900°C мелкие рекристаллизованные зерна, растущие за счет крупных деформированных зерен, занимают значительно больший объем. Средний размер рекристаллизованных зерен увеличивается более чем в 2 раза (см. рис. 3, *в*). Из диаграммы рекристаллизации (см. рис. 2) видно, что с ростом температуры осадки средний размер деформированных зерен существенно снижается. Объемная доля рекристаллизованных зерен в состоянии с наименьшей степенью деформации при данной температуре не превышает 3% . Дальнейшее увеличение степени деформации до 50% приводит к резкому росту доли рекристаллизованных областей (до $17\ \text{об.}\%$). Для состояния с максимальной степенью деформации объемная доля таких областей составля-

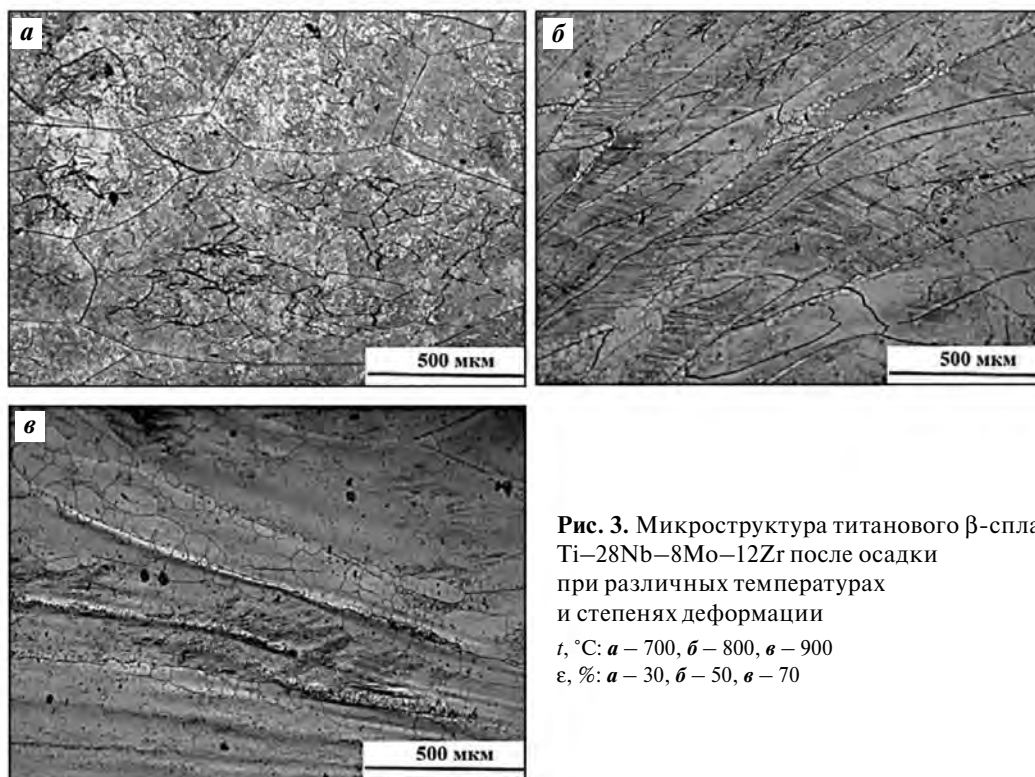


Рис. 3. Микроструктура титанового β -сплава Ti–28Nb–8Mo–12Zr после осадки при различных температурах и степенях деформации
 $t, ^\circ\text{C}$: а – 700, б – 800, в – 900
 $\epsilon, \%$: а – 30, б – 50, в – 70

ет 23 %. Результаты проведенных исследований температурных и временных интервалов развития процессов динамической рекристаллизации использовались для определения оптимальных условий формирования УМЗ-структуры в низко-модульных титановых сплавах при продольной и поперечно-винтовой (перспективной с практической точки зрения) прокатках. С применением последней ранее с участием авторов была отработана опытно-промышленная технология получения наноструктурированного титана медицинского назначения [25].

Метод поперечно-винтовой прокатки (ПВП) позволил на примере низко модульного титанового сплава Ti–11,5Mo–6Zr–4,5Sn (BT30) со средним размером зерен в исходном состоянии ~ 12 мкм сформировать УМЗ- и СМК-состояния. Процесс ПВП сплава BT30 проводили за один проход от диаметра 16 мм до диаметра 9 мм при температурах 500, 600 и 700 $^\circ\text{C}$ и различных скоростях прокатки. Скорость вращения валков регулировалась с помощью частотных преобразователей путем изменения частоты подаваемого тока. Выбор сплава BT30 в качестве модельного связан с тем, что он широко применяется в промышленности (хорошо описаны технологические режимы его обработки) и имеет достаточно высокую пластичность.

Воздействие пластической деформацией методом ПВП до степени деформации $\epsilon = 44$ % оказывает существенное влияние на структурно-фазовое состояние изучаемого титанового β -сплава BT30. Установлено, что уменьшение размера зерен при ПВП сопровождается изменением фазового состояния. В исследованных после прокатки образцах сплава BT30 наблюдается выделение в объеме материала α -фазы. Причем эта особенность влияния ПВП на структурно-фазовое состояние сплава BT30 была выявлена исключительно в случае прокатки при наименьшей скорости ($v \sim 16$ мм/с). Данный эффект деформационного инициирования фазового превращения и выделения α -фазы обнаружен для всех трех температур. При этом объемная доля α -фазы с повышением температуры прокатки увеличивается с 6 до 12 %.

Согласно проведенным электронно-микроскопическим исследованиям, в ходе деформации при температуре прокатки 700 $^\circ\text{C}$ распад β -фазы происходит по всему сечению прутка (рис. 4). При этом объемная доля α -фазы в центральной области существенно меньше, чем в периферийной, для которой характерна более высокая степень сдвиговой деформации. Средний размер β -зерен в периферийной области составляет $\sim 0,29$ мкм. На изображении микроструктуры титанового спла-

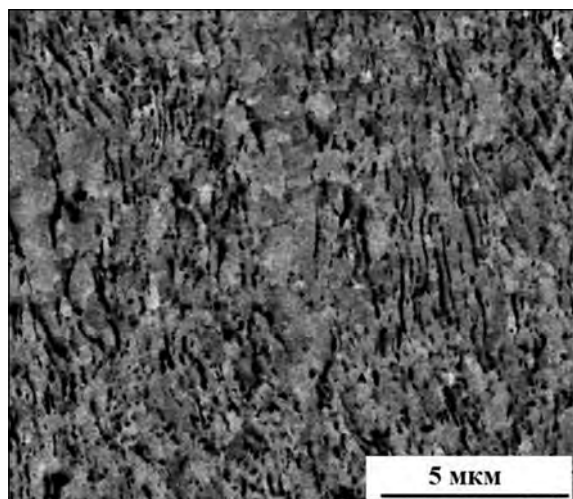


Рис. 4. Микроструктура (РЭМ) титанового сплава Ti—11,5Mo—6Zr—4,5Sn после воздействия ПВП при $t = 700\text{ °C}$ и $v \sim 16\text{ мм/с}$ (периферия)

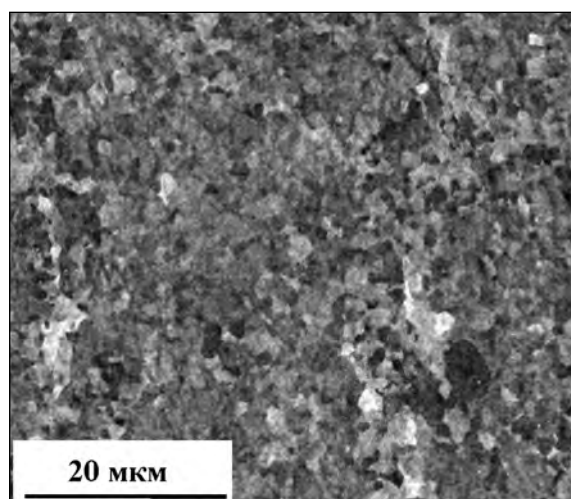


Рис. 5. Микроструктура (РЭМ) титанового сплава Ti—11,5Mo—6Zr—4,5Sn после воздействия ПВП при $t = 700\text{ °C}$ и $v \sim 40\text{ мм/с}$ (центр прутка)

ва ВТ30 после ПВП при $t = 700\text{ °C}$ (рис. 4) α -фаза представлена темными областями.

С увеличением скорости прокатки (до $v \sim 40\text{ мм/с}$) образования α -фазы в объеме сплава ВТ30 не происходит. Исследование структурного состояния сплава ВТ30 после ПВП в данных температурно-скоростных интервалах показало, что прокатка при $t = 500$ и 600 °C приводит к формированию неоднородной по сечению прутка микроструктуры. В центральной области прутка изучаемого сплава наблюдаются крупные, вытянутые вдоль прокатки исходные деформированные зерна с частично фрагментированной внутренней структурой, а в периферийной области образуется глобулярная СМК-структура со средним размером зерен $\sim 0,8\text{ мкм}$.

Повышение температуры прокатки до 700 °C обуславливает формирование в исследуемом сплаве ВТ30 рекристаллизованного однородного УМЗ-состояния со средним размером зерен $\sim 1\text{ мкм}$ (рис. 5).

Полученные данные свидетельствуют об эффективности использования ПВП для формирования УМЗ-состояния в титановом β -сплаве на примере сплава Ti—11,5Mo—6Zr—4,5Sn (ВТ30). При этом исследование результатов ПВП сплава Ti—28Nb—8Mo—12Zr показало, что при данном способе не происходит образования однородной УМЗ-структуры. Обнаружено, что равноосная, динамически рекристаллизованная УМЗ-структура формируется только в периферийной области. Средний размер зерен составляет $\sim 2\text{ мкм}$.

В центральной зоне прутка измельчения структуры практически нет, наблюдаются исходные деформированные (вытянутые вдоль направления прокатки) зерна. При этом в результате электронно-микроскопических исследований установлено, что в центральной зоне прутка сплава Ti—28Nb—8Mo—12Zr поперечно-винтовая прокатка приводит к разуплотнению с образованием пор.

Повышением температуры прокатки до 950 °C и степени деформации до 55 % формирование однородной УМЗ-структуры в данном сплаве не достигается. Поперечно-винтовая прокатка при $t = 950\text{ °C}$ сопровождается разуплотнением в центральной области с образованием микропор и даже микротрещин (рис. 6, а). По изображению структуры, приведенному на рис. 6, б, хорошо видно, что (в отличие от предыдущего состояния) с увеличением температуры прокатки наблюдаются достаточно крупные (несколько десятков микрометров) рекристаллизованные области, размер зерен в которых составляет около 3 мкм . Объемная доля таких областей в центральной зоне незначительна, преимущественно доминируют крупные, вытянутые в направлении прокатки (вдоль оси прутка) зерна с фрагментированной структурой.

Таким образом, полученные данные не позволяют рассматривать данный способ как перспективный для формирования УМЗ- и СМК-состояний в титановых сплавах системы Ti—Nb—Mo—Zr.

Для исследования закономерностей формирования УМЗ-состояния была использована продольная прокатка до степени накопленной дефор-

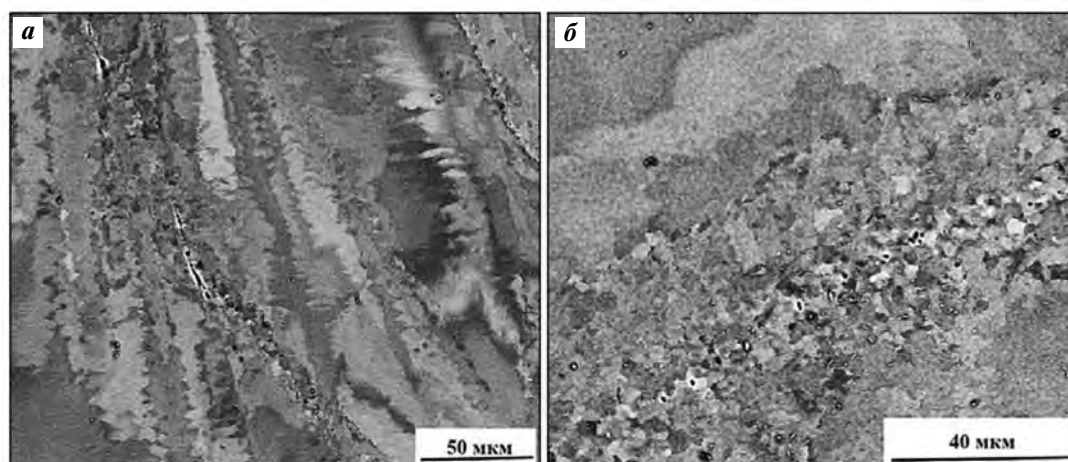


Рис. 6. Микроструктура центра прутка титанового β -сплава Ti–28Nb–8Mo–12Zr после воздействия ПВП при $t = 950^\circ\text{C}$ и $v \sim 40\text{ мм/с}$

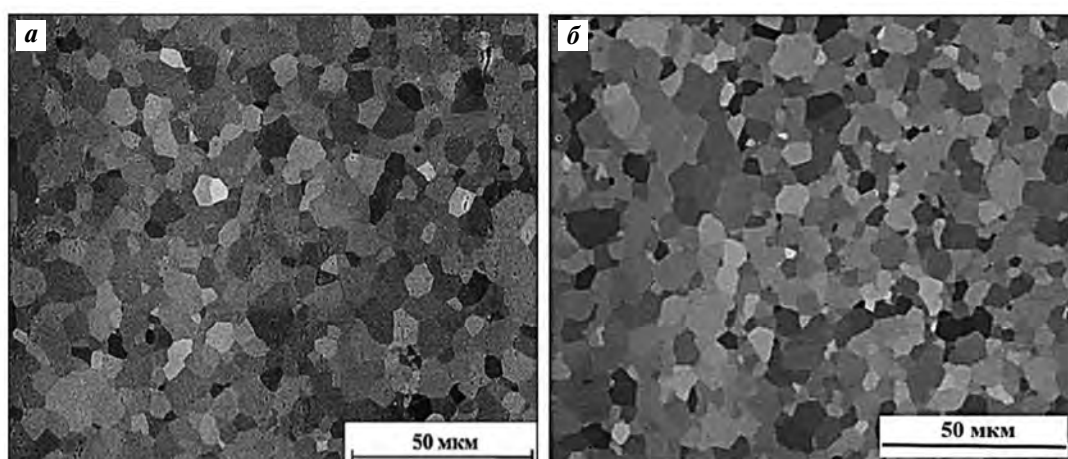


Рис. 7. Микроструктура титановых β -сплавов Ti–19Nb–7Mo–14Zr (a) и Ti–28Nb–8Mo–12Zr (б) после продольной прокатки при $t = 700^\circ\text{C}$ и последующего отжига под закалку

мации 60 % при $t = 700^\circ\text{C}$ с последующим отжигом под закалку при $t = 700$ и 800°C . В результате указанной обработки в сплавах Ti–19Nb–7Mo–14Zr и Ti–28Nb–8Mo–12Zr формируется однородное равноосное УМЗ-состояние со средним размером зерен 4,5 и 6,5 мкм соответственно (рис. 7). Доля большеугловых границ зерен для данных титановых сплавов примерно одинакова и составляет 91 % (Ti–19Nb–7Mo–14Zr) и 87 % (Ti–28Nb–8Mo–12Zr). В работах [33–35] на примере сплава Ti–26Nb–7Mo–12Zr показана возможность формирования однородной глобулярной УМЗ-структуры со средним размером зерен 9 мкм и высокой долей высокоугловых границ зерен в условиях развития статической рекристаллизации после холодной листовой прокатки и последующего высокотемпературного отжига.

Исследование тонкой структуры с использованием просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) показало (рис. 8), что зерна сплавов Ti–19Nb–7Mo–14Zr и Ti–28Nb–8Mo–12Zr имеют тонкую полосчатую субструктуру, которая не выявляется методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) и при ДОРЭ-анализе. Ширина полос, отчетливо наблюдающихся в режиме просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ), варьируется от 20 до 500 нм (рис. 8, a). Из рис. 8, б видно, что ориентация внутризеренной полосчатой структуры в различных зернах отличается. Это обусловлено связью полосчатой структуры с кристаллографической ориентацией. Объяснением формирования тонкой полосовой структуры может быть фазовая неустойчивость ОЦК β -фазы при закалке после рекри-

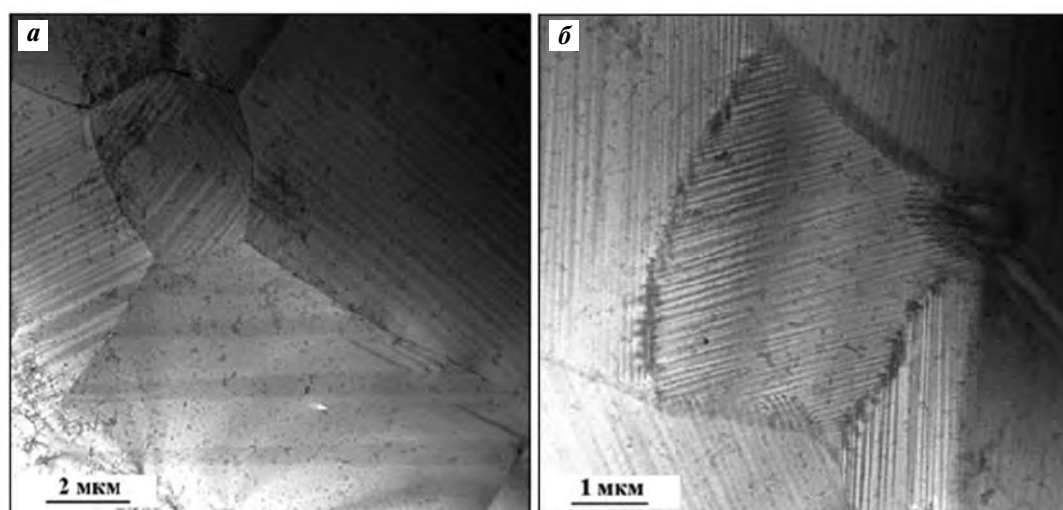


Рис. 8. Микроструктура титанового β -сплава Ti–28Nb–8Mo–12Zr после продольной прокатки при $t = 700^\circ\text{C}$ и последующего отжига под закалку при $t = 800^\circ\text{C}$. Просвечивающая электронная микроскопия в ПРЭМ-режиме

сталлизационного отжига. Образующиеся тонкие прослойки мартенситной фазы (α'' -мартенсит) не обнаруживаются дифракционным методом вследствие малой отражательной способности, однако создают в материале поле напряжений (близкое к периодическому, соответствующее периоду полосовой структуры). Кроме того, α'' -фаза имеет отличный от β -фазы объем на атом и, соответственно, плотность. Таким образом, α'' -фаза хорошо обнаруживается по ПРЭМ-контрасту с регистрацией высокоугловых прошедших электронов.

Формирование наноструктурированного состояния в новых низкомодульных титановых сплавах воздействием интенсивной пластической деформации

Наибольший интерес вызывает формирование СМК- или НС-состояний в изучаемых титановых β -сплавах с целью улучшения комплекса механических свойств с сохранением низкого значения модуля упругости. В настоящей работе для исследования закономерностей формирования СМК- и НС-состояний в титановых β -сплавах воздействием интенсивной пластической деформации использовали кручение под высоким давлением образцов диаметром 7 мм и толщиной 2,2 мм. Образцы были вырезаны из прутка с УМЗ-структурой после продольной прокатки и последующего отжига. В результате кручения (число оборотов 5) под высоким давлением ($P = 5$ ГПа) и при комнатной температуре были получены образцы исследуемого сплава в форме диска диаметром ~ 10 мм и толщиной 0,8 мм.

На примере сплава Ti–19Nb–7Mo–14Zr с использованием ПЭМ показано, что в периферийной области при интенсивной пластической деформации (ИПД) методом кручения под высоким давлением со степенью истинной деформации $\epsilon_{\text{ист}} = 3,6$ происходит формирование НС-состояния (рис. 9). Из темнопольного изображения микроструктуры исследуемого сплава следует, что размер элементов зеренно-субзеренной структуры составляет примерно 50–150 мкм. При этом на изображении микродифракции (см. рис. 9), снятой с области $\sim 1,3$ мкм², виден квазикольцевой характер распо-

дуемого сплава в форме диска диаметром ~ 10 мм и толщиной 0,8 мм.

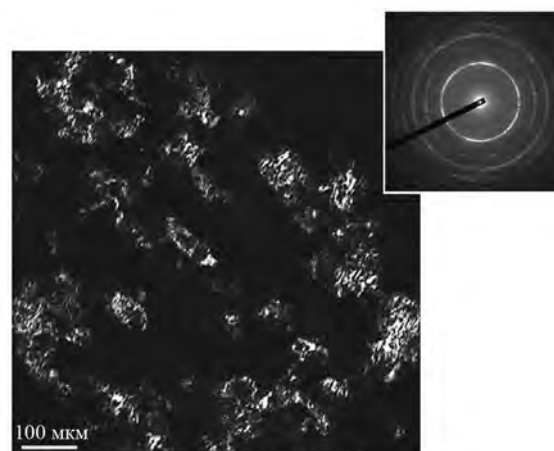


Рис. 9. Электронно-микроскопическое изображение микроструктуры и микродифракция титанового β -сплава Ti–19Nb–7Mo–14Zr после ИПД методом кручения под высоким давлением

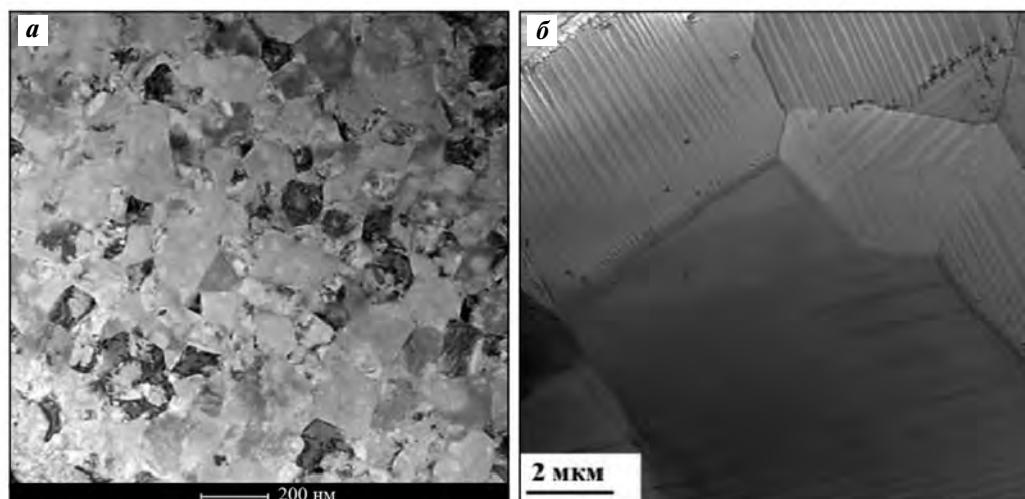


Рис. 10. Микроструктура (ПРЭМ-режим) титанового β -сплава Ti–19Nb–7Mo–14Zr после ИПД методом кручения под высоким давлением и последующего отжига под закалку при $t = 550^\circ\text{C}$

ложения рефлексов, свидетельствующий о большом числе зерен в этой области и, соответственно, о наноструктурированном состоянии.

Последующий отжиг при $t = 550^\circ\text{C}$ β -сплава Ti–19Nb–7Mo–14Zr после воздействия ИПД кручением под высоким давлением приводит к формированию СМК-состояния со средним размером равноосных элементов зеренно-субзеренной структуры ~ 125 нм (рис. 10, а). При дальнейшем увеличении температуры отжига наблюдается существенный рост зерен в результате развития процессов рекристаллизации. Отметим, что зерна, как и в случае УМЗ-состояния данного сплава, имеют полосчатую субструктуру, связанную с контрастом от частиц α'' -фазы (рис. 10, б).

Стоит отметить, что характер получаемой структуры в сплаве Ti–28Nb–8Mo–12Zr с наибольшей концентрацией легирующих элементов в результате воздействия ИПД кручением под высоким давлением близок к соответствующему для формируемой структуры в сплаве Ti–19Nb–7Mo–14Zr. В сплаве Ti–28Nb–8Mo–12Zr после ИПД и отжига при $t = 600^\circ\text{C}$ активно развиваются процессы рекристаллизации с формированием однородного СМК-состояния со средним размером зерен 900 нм.

Механические свойства и модуль упругости новых низко модульных титановых сплавов

Исследования механических свойств при испытаниях на растяжение (см. таблицу) показывают,

что разработанные новые биоматериалы можно отнести к титановым сплавам средней прочности ($\sigma_b = 750\div 1000$ МПа) [33, 35], которые включают также титановый сплав ВТ6 [37]. Однако, к сожалению, рассматриваемые сплавы обладают низким уровнем пластичности (δ), определяемой как максимальное удлинение до разрушения. Так, сплав Ti–28Nb–8Mo–12Zr имеет $\delta \sim 2,5\%$. Получение однородной глобулярной УМЗ-структуры в указанных сплавах приводит к заметному повышению прочностных и пластических характеристик. Сплав Ti–28Nb–8Mo–12Zr с однородной УМЗ-структурой со средним размером зерен 6,5 мкм имеет наиболее высокую пластичность (порядка 16 %). Однако, как показано в работе [34], в сплаве Ti–26Nb–7Mo–12Zr со средней концентрацией легирующих элементов, в котором формирование УМЗ-структуры осуществлялось в условиях холодной листовой прокатки и последующего рекристаллизационного отжига при $t = 850^\circ\text{C}$, наблюдается незначительное уменьшение прочностных свойств: с 800 до 750 МПа.

Измерение модуля упругости (см. таблицу) по наклону упругой части кривой растяжения сплавов в исходном крупнозернистом состоянии показывает, что его значение в исследованных сплавах практически не зависит от концентрации легирующих элементов и составляет $E \sim 70$ ГПа. При этом после формирования УМЗ-структуры модуль упругости в сплаве Ti–19Nb–7Mo–14Zr незначительно снижается, а в сплаве Ti–28Nb–8Mo–12Zr немного увеличивается.

Стоит отметить, что появление УМЗ-структу-

Механические свойства титановых β -сплавов в исходном крупнозернистом (КЗ) и мелкозернистом (МЗ) состояниях и в состояниях (УМЗ) после воздействия термомеханических обработок с различными степенями накопленной деформации (ϵ)

Сплав	Состояние сплава	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	E , ГПа
Ti–19Nb–7Mo–14Zr	КЗ	802 ± 31	806 ± 28	$3,4 \pm 0,7$	71
	УМЗ ($\epsilon = 60\%$)	948 ± 2	958 ± 3	$7,5 \pm 0,6$	69
Ti–28Nb–8Mo–12Zr	КЗ	650 ± 31	654 ± 23	$2,4 \pm 0,2$	69
	УМЗ ($\epsilon = 60\%$)	792 ± 9	798 ± 7	$16 \pm 0,9$	74
BT30	МЗ	941 ± 13	947 ± 12	$7,3 \pm 0,3$	71
	УМЗ ($\epsilon = 55\%$)	979 ± 4	1009 ± 7	$5,6 \pm 0,4$	76

ры в титановом β -сплаве BT30 в результате воздействия ПВП также приводит к повышению прочностных свойств и модуля упругости, а изменение пластичности незначительно.

Для исследования механических свойств образцов низкомодульных сплавов в НС-состоянии после воздействия ИПД кручением под высоким давлением проводились измерения микротвердости. У сплава Ti–19Nb–7Mo–14Zr в НС-состоянии ее величина составила ~ 450 HV, что на 140 HV выше, чем у этого же сплава с УМЗ-структурой (310 HV). Известно, что в общем случае величина предела текучести соотносится со значением микротвердости как 3 : 1. Исходя из этого можно предположить, что низкомодульный титановый β -сплав Ti–19Nb–7Mo–14Zr в НС-состоянии обладает высоким значением предела текучести — примерно 1200–1300 МПа. Таким образом, формирование такого состояния в низкомодульном титановом β -сплаве системы Ti–Nb–Mo–Zr приводит к заметному увеличению прочностных характеристик ($\sim 1,5$ раза) по сравнению с УМЗ-состоянием. Аналогичные результаты, демонстрирующие повышение прочностных свойств и сохранение низкого модуля упругости, представлены в работах [30–32]. Для β -сплава Ti–15Mo с достаточно низким модулем упругости (93 ГПа) в НС-состоянии, полученном в результате воздействия ИПД методом кручения под высоким давлением, наблюдается увеличение прочностных свойств, в частности микротвердости до 4200 МПа (~ 430 HV) [30, 31]. Для широко известного титанового β -сплава Ti–29Nb–13Ta–4,6Zr медицинского назначения формирование НС-состояния воздействием ИПД позволило также улучшить прочностные характеристики (предел текучести ~ 800 МПа, предел прочности ~ 1100 МПа и твердость ~ 300 HV) при

сохранении низкого значения модуля упругости (60 ГПа) [32].

Выводы

1. Исследованы закономерности и механизмы формирования однородной ультрамелкозернистой структуры в низкомодульных титановых β -сплавах системы Ti–Nb–Mo–Zr. Установлено, что однородное УМЗ-состояние с высокой долей большеугловых границ зерен в сплавах Ti–19Nb–7Mo–14Zr (средний размер зерен $d = 4,5$ мкм) и Ti–28Nb–8Mo–12Zr ($d = 6,5$ мкм) достигается при горячей продольной прокатке и последующем отжиге.

2. На примере β -сплавов BT30 и Ti–28Nb–8Mo–12Zr показано, что образование ультрамелкозернистой структуры ($d \sim 1$ мкм) в условиях воздействия пластической деформации методом поперечно-винтовой прокатки связано с развитием процессов динамической рекристаллизации. Выявлено, что формирование УМЗ-структуры в обоих сплавах приводит как к повышению прочностных и пластических характеристик, так и к незначительному увеличению модуля упругости (до ~ 75 ГПа).

3. Установлено, что результатом воздействия интенсивной пластической деформации кручением под высоким давлением является получение в низкомодульных титановых β -сплавах Ti–19Nb–7Mo–14Zr и Ti–28Nb–8Mo–12Zr наноструктурированного состояния с $d \sim 100$ нм.

4. Использование новых разработанных титановых β -сплавов позволяет существенно снизить модуль упругости (до 75 ГПа) имплантируемого материала по сравнению с широко применяемыми в медицине титановыми сплавами BT1–0 и BT6 с модулем упругости 112 ГПа.

Работа подготовлена при поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 32 «Наноструктуры: физика, химия, биология, основы технологий», тематической карты фундаментальных научных исследований РАН № 0089-2015-0222 и выполнена в рамках Госзадания ИСМАН (№ 45.2).

Литература

1. Колобов Ю.Р. Технологии формирования структуры и свойств титановых сплавов для медицинских имплантатов с биоактивными покрытиями // Российские нанотехнологии. 2009. No. 11—12. С. 69—81.
2. Stráský J., Harcuba P., Václavová K., Horváth K., Landá M., Srba O., Janeček M. Increasing strength of a biomedical Ti—Nb—Ta—Zr alloy by alloying with Fe, Si and O // J. Mechan. Behav. Biomed. Mater. 2017. Vol. 71. P. 329—336.
3. Wong J.Y., Bronzino J.D. Biomaterials. Boca Raton: CRC Pres, Taylor & Francis Group, 2007.
4. Gunawarman B., Niinomi M., Akahori T., Souma T., Ikeda M., Tada H. Mechanical properties and microstructure of low cost β -titanium alloys for healthcare applications // Mater. Sci. Eng. C. 2005. Vol. 25. No. 3. P. 304—311.
5. Geetha M., Singh A.K., Asokamani R., Gogia A.K. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopedic implants: A review // Progr. Mater. Sci. 2009. Vol. 54. P. 397—425.
6. Yaszemski M.J., Trantolo D.J., Lewandrowski K., Hasirci V. Biomaterials in orthopedics. N.Y.: Marcel Dekker, 2004.
7. Long Marc, Rack H.J. Titanium alloys in total joint replacement — a material science perspective // Biomaterials. 1998. Vol. 19. P. 1621—1639.
8. Энгле М. Биоматериалы и биоминерализация / Пер. с нем. под ред. В.Ф. Пичугина, Ю.П. Шаркеева, И.А. Хлусова. Томск: Ветер, 2007.
9. Peterson D.R., Bronzino J.D. Biomechanics principles and applications. Boca Raton: CRC Pres, Taylor & Francis Group, 2008.
10. Niinomi M., Nakai M., Heida J. Development of new metallic alloys for biomedical applications // Acta Biomater. 2012. Vol. 8. I. 11. P. 3888—3903.
11. Leyens C., Peter M. Titanium and titanium alloys: Fundamentals and applications. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
12. Ranter B.D., Hoffman A.S., Schoen F.J., Lemons J.E. Biomaterials science: An introduction to materials in medicine. 2-nd ed. San Diego: Elsevier Academic Press, 2004.
13. Hanawa T., Hiromoto S., Yamamoto A. Metallic biomaterials in body fluid and their surface modification // Structural biomaterials for the 21 century. New Orleans: TMS, 2001. P. 145—154.
14. Niinomi M. Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods // Sci. Technol. Adv. Mater. 2003. Vol. 4. P. 445—454.
15. Lee C.M., C.P. Ju, Lin J.H. Chern. Structure-property relationship of cast Ti—Nb alloys // J. Oral Rehabilitation. 2002. Vol. 29. P. 314—322.
16. Коллеров М.Ю., Ильин А.А., Скворцова С.В. Влияние системы и степени легирования на характеристики эффекта запоминания формы титановых сплавов // Металлы. 2001. No. 2. С. 74—78.
17. Шереметьев В.А., Прокошкин С.Д., Браиловский В., Дубинский С.М., Коротицкий А.В., Филонов С.М., Петржик М.И. Исследование стабильности структуры и сверхупругого поведения термомеханически обработанных сплавов с памятью формы Ti—Nb—Zr и Ti—Nb—Ta // Физика металлов и металловедение. 2015. Т. 116. No. 4. С. 437—448.
18. Конопацкий А.С., Жукова Ю.С., Дубинский С.М., Коробкова А.А., Филонов М.Р., Прокошкин С.Д. Микроструктура слитков сверхупругих сплавов на основе Ti—Nb медицинского назначения // Металлург. 2016. No. 2. С. 89—93.
19. Niinomi M. Metallic biomaterials // Jap. Soc. Artif. Org. 2008. Vol. 11. No. 3. P. 105—110.
20. Sakaguchi N., Niinomi M., Akahori T., Takeda J., Toda H. Relationships between tensile deformation behavior and microstructure in Ti—Nb—Ta—Zr system alloys // Mater. Sci. Eng. C. 2005. No. 25. P. 363—369.
21. Gonzalez M., Pena J., Manero J.M., Arciniegas M., Gil F.J. Design and characterization of new Ti—Nb—Hf alloys // J. Mater. Eng. Perform. 2009. Vol. 18 (5—6). P. 490—495.
22. Nitta K., Watanabe S., Masahashi N. Ni-free Ti—Nb—Sn shape memory alloys // Structural biomaterials for the 21 century. New Orleans: TMS, 2001. P. 25—34.
23. Kawashima A., Watanabe S., Asami K., Hanada S. XPS study of corrosion behavior of Ti—18Nb—4Sn shape memory alloy in a 0,05 mass.% HCl solution // Mater. Trans. 2003. Vol. 44. No. 7. P. 1405—1411.
24. Колобов Ю.Р., Валиев Р.З., Грабовецкая Г.П. Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов. Новосибирск: Наука, 2001.
25. Колобов Ю.Р., Липницкий А.Г., Иванов М.Б., Голосов Е.В. Роль диффузионно-контролируемых процессов в формировании структуры и свойств металлических наноматериалов // Композиты и наноструктуры. 2009. No. 2. С. 5—24.
26. Андриевский Р.А., Глезер А.М. Прочность наноструктур // Успехи физ. наук. 2009. Т. 179. No. 4. С. 337—358.
27. Dubinskiy S., Brailovski V., Prokoshkin S., Pushin V., Inaekyan K., Sheremetyev V., Petrzhik M., Filonov M. Structure and properties of Ti—19,7Nb—5,8Ta shape memory

alloy subjected to thermomechanical Processing including aging // *J. Mater. Eng. Perform.* 2013. Vol. 22. I. 9. P. 2656—2664.

28. Hao Y.L., Zhang Z.B., Li S.J., Yang R. Microstructure and mechanical behavior of a Ti—24Nb—4Zr—8Sn alloy processed by warm swaging and warm rolling // *Acta Mater.* 2012. Vol. 60. P. 2169—2177.
29. Václavová K., Stráský J., Veselý J., Gatina S., Polyakova V., Semenova I., Janeček M. Evolution of microstructure and microhardness in Ti—15Mo β -Ti alloy prepared by high pressure torsion // *Mater. Sci. Forum.* 2016. Vol. 879. I. 9. P. 2555—2560.
30. Gatina S., Semenova I., Leuthold J., Valiev R. Nanostructuring and phase transformations in the β -Alloy Ti-15Mo during high-pressure torsion // *Adv. Eng. Mater.* 2015. Vol. 17. No. 12. P. 1742—1747.
31. Janeček M., Čížek J., Stráský J., Václavová K., Hruška P., Polyakova V., Gatina S., Semenova I. Microstructure evolution in solution treated Ti15Mo alloy processed by high pressure torsion // *Mater. Charact.* 2014. Vol. 98. P. 233—240.
32. Yilmazer H., Niinomi M., Nakai M., Cho K., Hieda J., Toda-ka Y., Miyazaki T. Mechanical properties of a medical β -type titanium alloy with specific microstructural evolution through high-pressure torsion // *Mater. Sci. Eng. C.* 2013. Vol. 33. P. 2499—2507.
33. Golosova O.A., Ivanov M.B., Vershinina T.N., Kolobov Yu.R. Structure and properties of low modulus titanium alloy Ti—26Nb—7Mo—12Zr // *Mater. Sci. Technol.* 2013. Vol. 29. No. 2. P. 204—209.
34. Бетехтин В.И., Колобов Ю.Р., Голосова О.А., Кардашев Б.К., Кадоццев А.Г., Нарыкова М.В., Иванов М.Б., Вершинина Т.Н. Упруго-пластические свойства низко модульного β -сплава на основе титана // *Журн. техн. физики.* 2013. Т. 83. Вып. 10. С. 38—43.
35. Betekhtin V.I., Kolobov Yu.R., Golosova O.A., Dvorak J., Sklenicka V., Kardashev B.K., Kadomtsev A.G., Narykova M.V., Ivanov M.B. Elastic modulus, microplastic properties and durability of titanium alloys for biomedical applications // *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2016. Vol. 45. No. 1/2. P. 42—51.
36. Кудряшов С.И., Голосова О.А., Колобова А.Ю., Колобов Ю.Р., Голосов Е.В. Сравнительное исследование особенностей наноструктурирования поверхностного рельефа α - и β -титановых сплавов при импульсном фемтосекундном лазерном облучении // *Композиты и наноструктуры.* 2014. Т. 6. No. 3. С. 2—11.
37. Колобов Ю.Р., Голосов Е.В., Раточка И.В. Особенности субмикроструктурной структуры и ее влияние на механические свойства титановых сплавов // *Вопр. материаловедения.* 2008. Т. 2 (54). С. 43—50.

References

1. Kolobov Yu.R. Nanotechnologies for the formation of medical implants based on titanium alloys with bioactive coatings. *Nanotechnol. Russ.* 2009. Vol. 4. No. 11—12. P. 758—775.
2. Stráský J., Hrcubaa P., Václavová K., Horváth K., Landa M., Srba O., Janeček M. Increasing strength of a biomedical Ti—Nb—Ta—Zr alloy by alloying with Fe, Si and O. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 2017. Vol. 71. P. 329—336.
3. Wong J.Y., Bronzino J.D. *Biomaterials.* Boca Raton: CRC Pres, Taylor & Francis Group, 2007.
4. Gunawarman B., Niinomi M., Akahori T., Souma T., Ikeda M., Tada H. Mechanical properties and microstructure of low cost β -titanium alloys for healthcare applications. *Mater. Sci. Eng. C.* 2005. Vol. 25. No. 3. P. 304—311.
5. Geetha M., Singh A.K., Asokamani R., Gogia A.K. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopedic implants: A review. *Progr. Mater. Sci.* 2009. Vol. 54. P. 397—425.
6. Yaszemski M.J., Trantolo D.J., Lewandowski K., Hasirci V. *Biomaterials in orthopedics.* N.Y.: Marcel Dekker, 2004.
7. Long Marc, Rack H.J. Titanium alloys in total joint replacement — a material science perspective. *Biomaterials.* 1998. Vol. 19. P. 1621—1639.
8. Epple M. *Biomaterialien und biomineralisation.* Wiesbaden: Vieweg + Teubner Verlag, 2003.
9. Peterson D.R., Bronzino J.D. *Biomechanics principles and applications.* Boca Raton: CRC Pres, Taylor & Francis Group, 2008.
10. Niinomi M., Nakai M., Heida J. Development of new metallic alloys for biomedical applications. *Acta Biomater.* 2012. Vol. 8. I. 11. P. 3888—3903.
11. Leyens C., Peter M. *Titanium and titanium alloys. Fundamentals and applications.* Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
12. Ranter B.D., Hoffman A.S., Schoen F.J., Lemons J.E. *Biomaterials Science: An introduction to materials in medicine.* 2-nd ed. San Diego: Elsevier Academic Press, 2004.
13. Hanawa T., Hiromoto S., Yamamoto A. Metallic biomaterials in body fluid and their surface modification. In: *Structural biomaterials for the 21 century.* New Orleans: TMS, 2001. P. 145—154.
14. Niinomi M. Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2003. Vol. 4. P. 445—454.
15. Lee C.M., C.P. Ju, Lin J.H. Chern. Structure-property relationship of cast Ti—Nb alloys. *J. Oral Rehabilitation.* 2002. Vol. 29. P. 314—322.
16. Kollerov M.Yu., Il'in A.A., Skvortsova S.V. Vliyanie sistemy i stepeni legirovaniya na kharakteristiki effekta zapomi-

- naniya formy titanovykh splavov [Effect of system and degree of alloying on the characteristics of shape memory effect of titanium alloys]. *Metally*. 2001. No. 2. P. 74–78.
17. Sheremet'ev V.A., Prokoshkin S.D., Brailovskii V., Dubinskii S.M., Korotitskii A.V., Filonov S.M., Petrzhik M.I. Investigation of the structure stability and superelastic behavior of thermomechanically treated Ti–Nb–Zr and Ti–Nb–Ta shape-memory alloys. *Phys. Met. Metallogr.* 2015. Vol. 116. No. 4. P. 413–422.
 18. Konopatskii A.S., Zhukova Yu.S., Dubinskii S.M., Korobkova A.A., Filonov M.R., Prokoshkin S.D. Microstructure of superplastic alloys based on Ti–Nb for medical purposes. *Metallurgist*. 2016. Vol. 60. P. 223–228.
 19. Niinomi M. Metallic biomaterials. *Jap. Soc. Artif. Org.* 2008. Vol. 11. No. 3. P. 105–110.
 20. Sakaguchi N., Niinomi M., Akahori T., Takeda J., Toda H. Relationships between tensile deformation behavior and microstructure in Ti–Nb–Ta–Zr system alloys. *Mater. Sci. Eng. C*. 2005. No. 25. P. 363–369.
 21. Conzalez M., Pena J., Manero J.M., Arciniegas M., Gil F.J. Design and characterization of new Ti–Nb–Hf alloys. *J. Mater. Eng. Perform.* 2009. Vol. 18(5–6). P. 490–495.
 22. Nitta K., Watanabe S., Masahashi N. Ni-free Ti–Nb–Sn shape memory alloys. In: *Structural biomaterials for the 21 century*. New Orleans: TMS, 2001. P. 25–34.
 23. Kawashima A., Watanabe S., Asami K., Hanada S. XPS study of corrosion behavior of Ti–18Nb–4Sn shape memory alloy in a 0,05 mass. % HCl solution. *Mater. Trans.* 2003. Vol. 44. No. 7. P. 1405–1411.
 24. Kolobov Yu.R., Valiev R.Z., Grabovetskaya G.P. Grain-boundary diffusion and properties of nanostructured materials. UK: Cambridge Int. Science Publishing, 2007.
 25. Kolobov Yu.R., Lipnitskii A.G., Ivanov M.B., Golosov E.V. Rol' diffuzionno-kontroliruemyykh protsessov v formirovaniy struktury i svoystv metallicheskih nanomaterialov [Role of the diffusion-controlled processes in the formation of structure and properties of metallic materials]. *Composity i nanostructure*. 2009. No. 2. P. 5–24.
 26. Andrievskii R.A., Glezer A.M. Prochnost' nanostruktur [Strength of nanostructures]. *Uspekhi fizicheskikh nauk*. 2009. Vol. 179. No. 4. P. 337–358.
 27. Dubinskiy S., Brailovskii V., Prokoshkin S., Pushin V., Inaekyan K., Sheremetyev V., Petrzhik M., Filonov M. Structure and properties of Ti–19,7Nb–5,8Ta shape memory alloy subjected to thermomechanical Processing including aging. *J. Mater. Eng. Perform.* 2013. Vol. 22. I. 9. P. 2656–2664.
 28. Hao Y.L., Zhang Z.B., Li S.J., Yang R. Microstructure and mechanical behavior of a Ti–24Nb–4Zr–8Sn alloy processed by warm swaging and warm rolling. *Acta Mater.* 2012. Vol. 60. P. 2169–2177.
 29. Václavová K., Stráská J., Veselý J., Gatina S., Polyakova V., Semenova I., Janeček M. Evolution of microstructure and microhardness in Ti-15Mo β -Ti alloy prepared by high pressure torsion. *Mater. Sci. Forum*. 2016. Vol. 879. I. 9. P. 2555–2560.
 30. Gatina S., Semenova I., Leuthold J., Valiev R. Nanostructuring and phase transformations in the β -Alloy Ti-15Mo during high-pressure torsion. *Adv. Eng. Mater.* 2015. Vol. 17. No. 12. P. 1742–1747.
 31. Janeček M., Čížek J., Stráská J., Václavová K., Hruška P., Polyakova V., Gatina S., Semenova I. Microstructure evolution in solution treated Ti15Mo alloy processed by high pressure torsion. *Mater. Charact.* 2014. Vol. 98. P. 233–240.
 32. Yilmazer H., Niinomi M., Nakai M., Cho K., Hieda J., Todaoka Y., Miyazaki T. Mechanical properties of a medical β -type titanium alloy with specific microstructural evolution through high-pressure torsion. *Mater. Sci. Eng. C*. 2013. Vol. 33. P. 2499–2507.
 33. Golosova O.A., Ivanov M.B., Vershinina T.N., Kolobov Yu.R. Structure and properties of low modulus titanium alloy Ti–26Nb–7Mo–12Zr. *Mater. Sci. Technol.* 2013. Vol. 29. No. 2. P. 204–209.
 34. Betekhtin V.I., Kolobov Yu.R., Golosova O.A., Kardashev B.K., Kadomtsev A.G., Narykova M.V., Ivanov M.B., Vershinina T.N. Elastoplastic properties of a low-modulus titanium-based β alloy. *Technical Phys.* 2013. Vol. 58. No. 10. P. 1432–1436.
 35. Betekhtin V.I., Kolobov Yu.R., Golosova O.A., Dvorak J., Sklenicka V., Kardashev B.K., Kadomtsev A.G., Narykova M.V., Ivanov M.B. Elastic modulus, microplastic properties and durability of titanium alloys for biomedical applications. *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2016. Vol. 45. No. 1/2. P. 42–51.
 36. Kydryashov S.I., Golosova O.A., Kolobova A.Yu., Kolobov Yu.R., Golosov E.V. Sravnitel'noe issledovanie osobennosti nanostrukturirovaniya poverkhnostnogo rel'efa α - i β -titanovykh splavov pri impul'snom femtosekundnom lazernom obluchenii [Comparative investigation of the features of the nanostructuring surface relief of α - and β -titanium alloys at pulsed femtosecond laser irradiation]. *Compozity i nanostructure*. 2014. Vol. 6. No. 3. P. 2–11.
 37. Kolobov Yu.R., Golosov E.V., Ratochka I.V. Osobennosti submikrokristallicheskoj struktury i ee vliyanie na mekhanicheskie svoystva titanovykh splavov [Features of submicrocrystalline structure and its effect on mechanical properties of titanium alloys]. *Voprosy materialovedeniya*. 2008. Vol. 2 (54). P. 43–50.