Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

На правах рукописи

Шереметьев Вадим Алексеевич

НАУЧНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ОБРАБОТКИ СВЕРХУПРУГИХ СПЛАВОВ Ti-Zr-Nb МЕТОДАМИ КОМБИНИРОВАННОЙ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ И СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО ПЛАВЛЕНИЯ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ОРТОПЕДИЧЕСКИХ ИМПЛАНТАТОВ

Специальность – 2.6.1.
Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

Диссертация
на соискание ученой степени доктора технических наук

Научный консультант:
д.ф.-м.н., профессор С.Д. Прокошкин

Москва - 2024

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 7
ГЛАВА 1 Аналитический обзор литературы по тематике исследований 19
1.1 Требования к металлическим материалам для ортопедических имплантатов 19
1.2 Современные металлические материалы для ортопедических имплантатов 23
1.3 Биосовместимые метастабильные β-титановые сплавы с памятью формы 25
1.3.1 Влияние структурных факторов на функциональные свойства биосовместимых сплавов с памятью формы 29
1.3.2 Термомеханическая обработка биосовместимых метастабильных β-титановых сплавов с памятью формы 34
1.4 Методы ОМД для получения длинномерных прутковых полуфабрикатов 37
1.5 Методы аддитивных технологий для получения персонализируемых ортопедических имплантатов 43
1.6 Заключение по главе 1 50
ГЛАВА 2 Материалы и методики исследования 52
2.1 Материалы и методы их получения и обработки 52
2.2 Методы исследований и испытаний 61
ГЛАВА 3 Термомеханическое поведение и структурообразование СПФ Ti-Zr-Nb 65
3.1 Исследование низкотемпературного термомеханического поведения СПФ Ti-Zr-Nb в различных температурно-скоростных условиях деформации 65
3.1.1 Влияние температуры деформации 66
3.1.2 Влияние скорости деформации 69
3.1.3 Влияние предварительного старения 71
3.2 Исследование высокотемпературного термомеханического поведения СПФ Ti-Zr-Nb в различных температурно-скоростных условиях 75
3.2.1 Анализ диаграмм напряжение-деформация 75
3.3 Заключение по Главе 3 87
ГЛАВА 4 Конечно-элементное моделирование процессов РСП и сочетания РСП и РК 88
4.1 Моделирование процесса РСП сплава Ti-Zr-Nb в сравнении с Ti-6Al-4V 88
4.1.1 Методика и исходные данные моделирования процесса РСП 89
4.1.2 Напряженно-деформированное состояние 90
4.1.3 Коэффициент жесткости напряженного состояния 95
4.1.4 Скорость деформации 97
4.1.5 Размеры утяжек 98
4.1.6 Усилие и момент прокатки 100
4.2 Моделирование сочетания РСП и РК 101

4.2.1 Методика и исходные данные моделирования комбинации процессов РСП и РК ...102
4.2.2 Анализ пластической деформации ...103
4.2.3 Анализ скорости деформации ...105
4.2.4 Среднее напряжение и интенсивность напряжений ...106
4.3 Заключение по Главе 4 ...107
ГЛАВА 5 Влияние НТМО и ВТМО на структурообразование, механические и функциональные свойства сплава Ti-Zr-Nb ...109
5.1 Методика проведения ТМО ...109
5.2 Влияние ВТМО, включающей РСП и РК на структурообразование сплава Ti-Zr-Nb .111
5.3 Влияние НТМО, включающей ХП и ПДО на структурообразование сплава Ti-Zr-Nb ..117
5.4 Расчет ориентационной зависимости кристаллографического ресурса обратимой деформации сплава Ti-Zr-Nb ...123
5.5 Влияние НТМО и ВТМО на механические свойства сплава Ti-Zr-Nb ...126
5.6 Влияние НТМО и ВТМО на функциональное усталостное поведение сплава Ti-Zr-Nb129
5.7 Заключение по Главе 5 ...133
ГЛАВА 6 Применение схем НТМО и ВТМО в промышленных условиях для получения длинномерных прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-Zr-Nb ...135
6.1 Влияние сочетания РСП, РК и ПДО на структуру и свойства прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-Zr-Nb ...136
6.1.1 Методика проведения ТМО ...136
6.1.2 Влияние сочетания РСП, РК и ПДО на фазо- и структурообразование прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-Zr-Nb ...138
6.1.3 Влияние РСП, РК и ПДО на механические и функциональные свойства прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-Zr-Nb ...150
6.1.4 Влияние РСП, РК и ПДО на функциональное усталостное поведение прутков из сплава Ti-Zr-Nb в условиях трехточечного изгиба ...154
6.1.5 Заключение по разделу 6.1 ...157
6.2 Исследование влияния дополнительных способов термической обработки для повышения комплекса свойств прутков из сплава Ti-Zr-Nb ...159
6.2.1 Методика проведения ТМО ...159
6.2.2 Влияние условий охлаждения и ПДО после ВТМО, на структуру и свойства прутков из сплаваTi–Zr–Nb ...160
6.2.3 Влияние старения на структуру и свойства прутков из сплава Ti–Zr–Nb ...167
6.3 Получение опытной партии прутковых полуфабрикатов из сплава Ti–Zr–Nb с применением схемы ВТМО, включающей РСП и РК ...177

6.4 Влияние схемы ВТМО с применением продольной прокатки в трехвалковом калибре на структурообразование, механические и функциональные свойства прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-Zr-Nb 183
6.4.1 Методика проведения ТМО.....183
6.4.2 Влияние ВТМО с применением продольной прокатки в трехвалковом калибре на структурообразование прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-Zr-Nb 184
6.4.3 Влияние ВТМО с применением продольной прокатки в трехвалковом калибре на механические и функциональные свойства прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-Zr-Nb 191
6.4.4 Выводы по разделу 6.4 194
6.5 Получение опытной партии прутковых полуфабрикатов из сплава Ti–Zr–Nb с применением схемы ВТМО, включающей ГПП в трехвалковом калибре 195
6.6 Заключение по Главе 6.....198
ГЛАВА 7 Влияние ТМО методом РКУП на структурообразование, механические и функциональные свойства сплава Ti-Zr-Nb.....201
7.1 Методика проведения ТМО.....201
7.2 Влияние низкотемпературного РКУП на структурообразование сплава Ti-Zr-Nb 202
7.3 Влияние ПДО после низкотемпературного РКУП на структурообразование сплава Ti-Zr-Nb 205
7.4 Влияние сочетания низкотемпературного РКУП и ПДО на механические и функциональные свойства сплава Ti-Zr-Nb.....213
7.5 Влияние высокотемпературного РКУП на структурообразование сплава Ti-Zr-Nb....218
7.6 Влияние высокотемпературного РКУП на механические и функциональные свойства сплава Ti-Zr-Nb 223
7.7 Функциональное усталостное поведение сплава Ti-Zr-Nb после низкотемпературного и высокотемпературного РКУП 225
7.8 Заключение по Главе 7.....227
ГЛАВА 8 Разработка научно-технологических основ получения сплавов Ti-Zr-Nb методом селективного лазерного плавления и термической обработки 229
8.1 Разработка режимов СЛП сплава Ti-Zr-Nb.....230
8.1.1 Методика проведения СЛП 230
8.1.2 Влияние режимов СЛП на химический состав.....233
8.1.3 Влияние режимов СЛП на дефектную пористость 234
8.1.4 Влияние режимов СЛП на точность геометрии и шероховатость поверхности.....235
8.1.5 Влияние режимов СЛП на структурообразование 236
8.1.6 Карты зависимости относительной плотности и размеров зерна от режимов СЛП..241
8.1.7 Влияние режимов СЛП на структурообразование при ТО 243
8.2 Влияние термической обработки после СЛП на структуру и свойства сплава Ti-Zr-Nb ..247

8.2.1 Методика проведения СЛП и ТО.....247
8.2.2 Влияние термической обработки на фазо- и структурообразование сплава Ti-Zr-Nb после СЛП.....249
8.2.3 Влияние термической обработки после СЛП на механические и функциональные свойства сплава Ti-Zr-Nb.....256
8.2.4 Влияние термической обработки после СЛП на функциональное усталостное поведение сплава Ti-Zr-Nb.....261
8.3 Исследование свойств сплава Ti-Zr-Nb из порошкового материала скорректированного состава после СЛП и ТО.....264
8.3.1 Материалы и методика проведения СЛП.....264
8.3.2 Исследование химического состава, механических и функциональных свойств сплава Ti-Zr-Nb из порошкового материала скорректированного состава после СЛП и ТО.....267
8.3.3 Заключение по Главе 8.....270
Глава 9 Исследование биосовместимости сплава Ti-Zr-Nb после ТМО и СЛП.....273
9.1 Исследование адгезии, пролиферации и жизнеспособности остеобластоподобных клеток MG-63 на поверхности сплава Ti-Zr-Nb после ТМО и СЛП.....273
9.2 Исследование состояния цитоскелета и оценка изменения уровня щелочной фосфатазы в остеобластоподобных клетках MG-63 на поверхности сплава Ti-Zr-Nb после ТМО и СЛП.277
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....281
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....286

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

АТ – аддитивные технологии;

ВДП – вакуумно-дуговой переплав;

ВТМО – высокотемпературная термомеханическая обработка;

ГПП – горячая продольная прокатка;

ГРК – горячая ротационная ковка;

ДДС – динамическое деформационное старение;

ИПД – интенсивная пластическая деформация;

МКД – микродифракция;

МКЭ – метод конечных элементов;

НЗС – нанозеренная структура;

НВ – наравление вытяжки;

НС – наноструктурный;

НСС – наносубзеренная структура;

НТМО – низкотемпературная термомеханическая обработка;

ОМД – обработка металлов давлением;

ПДО – последеформационный отжиг;

ПП – продольная прокатка;

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия;

РК – ротационная ковка;

РКМ – ротационно-ковочная машина;

РКУП – равноканальное угловое прессование;

РСП – радиально-сдвиговая прокатка;

СЛП– селективное лазерное плавление;

СМК – субмикрокристаллический;

СП – светлопольное;

СПФ – сплав с памятью формы;

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;

ТМО – термомеханическая обработка;

ТО – термическая обработка;

ТП – темнопольное;

ТЦО – термоциклическая обработка;

ХП – холодная прокатка;

ХРК – холодная ротационная ковка.

ВВЕДЕНИЕ

Увеличение продолжительности жизни, запрос общества на повышение ее качества, а также активное развитие травматологии и ортопедии увеличивают спрос на новые материалы для имплантатов с высоким комплексом функциональных свойств, обеспечивающим оптимальную механическую и биологическую совместимость с тканями и жидкостями организма человека. Металлические биоматериалы наиболее перспективны для изготовления ортопедических имплантатов, применяемых для восстановления функций скелета. Поэтому в последние десятилетия большое внимание уделяется разработке новых сплавов и подходов к их изготовлению. Выбор подходящего химического состава сплава, оптимизация методов его получения и обработки, как возможностей управления структурой и свойствами, играет решающую роль в обеспечении оптимальной функциональности медицинских изделий. Для решения этой междисциплинарной задачи металловедения и инженерии для медицины необходимы комплексные и систематические исследования, устанавливающие причинно-следственную связь между составом, обработкой, структурой и свойствами наиболее перспективных металлических биоматериалов.

Благодаря усилиям ученых с начала 2000-х годов разработан новый класс металлических биоматериалов на основе двух-, трех- и четырехкомпонентных метастабильных β-сплавов на основе систем Ti-Nb, Ti-Zr, Ti-Ta, Ti-Mo, Ti-Hf, проявляющих эффект сверхупругости и состоящих только из биосовместимых/инертных элементов. Ключевым преимуществом таких сплавов с точки зрения применения в качестве материалов для ортопедических имплантатов является снижение модуля Юнга (40–60 ГПа) до уровня, близкого к плотной костной ткани (5–30 ГПа). Такое уменьшение жесткости материала имплантата существенно снижает риск возникновения эффекта «экранирования напряжений», приводящего к резорбции костной ткани. Сплавы с памятью формы (СПФ) на основе системы Ti-Zr-Nb обладают наибольшим потенциалом среди биосовместимых метастабильных β-титановых сплавов с точки зрения повышения кристаллографического ресурса обратимой деформации и реализации сверхупругости при температуре человеческого тела. В качестве объекта настоящего диссертационного исследования выбрана одна из наиболее перспективных композиций Ti-18Zr-(14–15)Nb в ат. %, обеспечивающая значительный кристаллографический ресурс обратимой деформации – около 6 %.

Комплекс механических и функциональных свойств сверхупругих сплавов Ti-Zr-Nb определяется их структурой, фазовым состоянием и кристаллографической текстурой.

Наиболее распространенным и эффективным инструментом для управления фазо- и структурообразованием этих сплавов является термомеханическая обработка (ТМО). Применение ТМО, кроме формирования структуры для реализации оптимального комплекса свойств, решает задачу формообразования заготовки из сплава путем использования рационального метода обработки металлов давлением (ОМД) с целью получения полуфабриката, требуемого для изготовления имплантатов и прочих медицинских изделий. В подавляющем большинстве опубликованных исследований, посвященных ТМО сверхупругих сплавов Ti-Zr-Nb, применяется низкотемпературная схема ТМО – НТМО, включающая холодную деформацию прокаткой (ХП) или волочением и последеформационный отжиг (ПДО). Эти исследования выполнены в лабораторных условиях и не решают задачу получения полуфабрикатов для медицинской промышленности. Стоит отметить, что сведения о закономерностях влияния высокотемпературных схем ТМО на структурообразование и свойства сплавов Ti-Zr-Nb, включающих горячую ОМД, в литературе отсутствуют.

К наиболее востребованным полуфабрикатам для изготовления ортопедических имплантатов относятся длинномерные (более 2000 мм) прутковые заготовки диаметром 3–8 мм. Высокие требования к точности геометрии, предъявляемые к таким прутковым полуфабрикатам, обусловливают необходимость их финальной обработки на станках продольного точения с числовым программным управлением. Среди методов ОМД, эффективных при изготовлении длинномерных прутковых полуфабрикатов, можно выделить следующие: радиально-сдвиговая прокатка (РСП), ротационная ковка (РК) и продольная прокатка (ПП) в калибрах. Нужно иметь ввиду, что для разработки сквозной технологии (от слитка до изделия) необходимо применение высокотемпературной термомеханической обработки (ВТМО), включающей комбинированное применение высокотемпературной ОМД с использованием указанных выше методов в разных сочетаниях. При отсутствии знаний о термомеханическом поведении нового сплава, эффективным подходом для выявления благоприятных режимов обработки в промышленных условиях, обеспечивающих получение требуемых полуфабрикатов, является сочетание физического и математического моделирования процесса ТМО

Радикальное повышение прочностных характеристик металлов и сплавов может быть достигнуто путем формирования ультрамелкозернистого и наноструктурного состояния методами интенсивной пластической деформации (ИПД), в частности, равноканальным угловым прессованием (РКУП) и его промышленно-перспективной модификацией РКУП-Конформ. Эффективность данных методов была доказана при создании нанокристаллического состояния для повышения механических свойств титана и

обычных титановых сплавов медицинского применения, а также функциональных свойств традиционных СПФ на основе Ti-Ni. Исследований влияния ИПД на процессы фазо- и структурообразования, механические и функциональные свойства сверхупругих сплавов Ti-Zr-Nb до настоящего времени не проводили, поэтому потенциал повышения их свойств, заложенный в применении ИПД, до настоящего времени не раскрыт. В этой связи актуальность исследований, нацеленных на выявление оптимальных термомеханических условий и режимов РКУП для получения объемных наноструктурных заготовок из этих СПФ, не вызывает сомнений.

Активное развитие аддитивных технологий открыло новые возможности для создания персонализируемых имплантатов и пористых материалов из титановых сплавов с повышенной биомеханической совместимостью за счет более низкого (1-10 ГПа) модуля Юнга. Лучшее по точности управление наружной геометрией изделий и параметрами его внутренней поверхности может быть достигнуто методом селективного лазерного плавления (СЛП), который среди методов послойного построения металлических изделий отличается универсальностью, точностью и высоким уровнем детализации. Для получения качественных изделий из нового сплава, в частности Ti-Zr-Nb, методом СЛП, на начальной стадии необходимо определить оптимальные режимы синтеза. Перспективным подходом для определения режимов СЛП является сочетание математического моделирования и экспериментальной верификации, направленной на оценку уровня дефектной пористости и структуры сплава. Последующая термическая обработка (ТО), как инструмент для эффективного управления структурно-фазовым состоянием СПФ, может способствовать реализации высокого комплекса механических и функциональных свойств в готовом изделии.

Таким образом, очевидна необходимость в разработке сквозных (от слитка до изделия) технологий получения и обработки материалов и полуфабрикатов для изготовления ортопедических имплантатов, в том числе персонализируемых, из биосовместимых сверхупругих титановых сплавов, обладающих высокой биомеханической и биохимической совместимостью с костной тканью человека. Такая технология должна быть обеспечена адекватной научной базой, поэтому в основе решения этой прикладной научной проблемы лежит установление взаимосвязи между технологическими, термомеханическими условиями получения и обработки, структурно-фазовым состоянием, кристаллографической текстурой, комплексом механических и функциональных свойств сверхупругих сплавов Ti-Zr-Nb.

Актуальность выбранной темы исследований подтверждена ее выполнением в научно-исследовательских проектах в рамках Федеральной целевой программы

«Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы» (соглашение №14.575.21.0158), грантов Российского научного фонда (соглашения № 22-79-10299, № 20-79-00299, 18-79-00247, 20-63-47063), гранта РФФИ (договор № 18-02-00752/18) и договора с ООО «КОНМЕТ» №010/20-50.

Изложенные предпосылки позволяют сформулировать **цель работы:** Создание и практическая реализация научно-технологической основы для разработки ортопедических имплантатов из новых сверхупругих сплавов Ti-Zr-Nb на базе изучения закономерностей влияния условий комбинированной термомеханической обработки, включающей радиально-сдвиговую прокатку, ротационную ковку, продольную прокатку, равноканальное угловое прессование и последеформационный отжиг в различных сочетаниях, и селективного лазерного плавления с термической обработкой, на их структурно-фазовое состояние, кристаллографическую текстуру, механические и функциональные свойства.

Для реализации поставленной цели работы необходимо было решить следующие **основные задачи:**

1. Изучить термомеханическое поведение сплава Ti-Zr-Nb в условиях осадки в широком интервале температур и скоростей деформаций и установить закономерности изменения параметров диаграмм деформации, твердости, формирования структуры и фазового состояния.

2. С применением моделирования методом конечных элементов исследовать влияние условий РСП и ее сочетания с РК на напряженно-деформированное состояние и особенности развития пластической деформации при обработке прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-Zr-Nb в сравнении с серийным сплавом ВТ6.

3. Изучить возможности управления структурой, кристаллографической текстурой и свойствами сплава Ti-Zr-Nb методами комбинированной низкотемпературной и высокотемпературной ТМО, включающей различные сочетания РСП, РК, ХПП и ПДО, реализованных в лабораторных и полупромышленных условиях.

4. Исследовать возможности реализации в промышленных условиях схем НТМО и ВТМО, включающих РСП, РК, ПП и ПДО для получения длинномерных прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-Zr-Nb с высоким комплексом механических и функциональных свойств.

5. Изучить возможности управления структурой и свойствами сплава Ti-Zr-Nb с применением интенсивной пластической деформации методом РКУП с целью

формирования наноструктурного состояния в объемной заготовке, повышения прочностных характеристик и сохранения высокого комплекса функциональных свойств.

6. Изучить возможности управления структурой и свойствами сплава Ti-Zr-Nb методами СЛП и ТО для получения персонализируемых имплантатов с высоким комплексом механических и функциональных свойств.

7. Разработать рекомендации по проведению комбинированной ТМО для получения длинномерных прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-Zr-Nb с высоким комплексом механических и функциональных свойств.

8. Разработать рекомендации по выбору режимов СЛП и ТО для изготовления персонализируемых ортопедических имплантатов из сплава Ti-Zr-Nb с высоким комплексом механических и функциональных свойств.

9. Использовать наиболее перспективную из разработанных технологических схем ТМО с финишной обработкой длинномерных прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-Zr-Nb путем внедрения ее в производство готовой продукции.

Научная новизна

1. Впервые изучено термомеханическое поведение сверхупругих сплавов Ti-Zr-Nb нового поколения в условиях деформации сжатием в широком интервале температур (от 20 до 1000 °С) и скоростей (от 0,1 до 10 $с^{-1}$) деформации и установлены закономерности изменения параметров диаграмм деформации, твердости, формирования структуры и фазового состояния. Получены реологические модели, являющиеся основой для проведения математического моделирования процессов ОМД

2. С применением моделирования методом конечных элементов выявлены особенности изменения напряженно-деформированного состояния при варьировании угла подачи, коэффициента вытяжки и температуры деформации в ходе РСП заготовок из сплава Ti-Zr-Nb. Установлены закономерности развития пластической деформации в комбинированном процессе получения прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-Zr-Nb, сочетающем РСП и РК, и показана его эффективность для обеспечения равномерного распределения напряжений и деформаций по сечению.

3. Установлены закономерности структурообразования и связанного с ним изменения механических и функциональных свойств сплава Ti-Zr-Nb в результате НТМО, включающей холодную прокатку со степенями деформации от умеренной (e=0,3) до интенсивной (e=3) и ПДО при температурах 450–600 °С. Показано, что формирование в сплаве полигонизованной субмикросубзеренной структуры β-фазы в результате умеренной холодной прокатки и ПДО при 550 °С обеспечивает наилучший комплекс механических и функциональных свойств среди других вариантов ТМО по схеме НТМО.

4. Экспериментально показано, что сплавы Ti-Zr-Nb со смешанной динамически полигонизованной и динамически рекристаллизованной структурой β-фазы, сформированной в результате горячей деформации в цикле ВТМО, демонстрируют повышение функциональной усталостной долговечности в 1,5 и более раза по сравнению со структурой, сформированной в результате развития статических процессов при ПДО в цикле НТМО. При этом наибольшая усталостная долговечность достигается в случае образования преимущественно динамически полигонизованной субструктуры.

5. Впервые установлены закономерности формирования структуры, фазового состояния и кристаллографической текстуры в длинномерных прутковых полуфабрикатах из сплавов Ti-Zr-Nb в результате комбинированной низкотемпературной и высокотемпературной ТМО, сочетающей РСП, РК и ПДО; установлена взаимосвязь перечисленных характеристик с механическими и функциональными свойствами.

6. Экспериментально показана эффективность старения, направленного на контролируемое выделение частиц ω-фазы в сплаве Ti-Zr-Nb, для повышения прочности ($\sigma_в \geq 900$ МПа) и сохранения удовлетворительной пластичности ($\delta \geq 10$ %). Установлено, что эффект дисперсионного упрочнения гораздо больше эффекта деформационного упрочнения. При этом старение приводит к значительному ухудшению функциональных свойств, включающему деградацию сверхупругого поведения и увеличение модуля Юнга.

7. Установлены закономерности формирования структуры, фазового состояния и кристаллографической текстуры длинномерных прутковых полуфабрикатов из сверхупругих сплавов Ti-Zr-Nb в результате комбинированной высокотемпературной ТМО, сочетающей РСП, РК и ПП в трехвалковом калибре; установлена их взаимосвязь с механическими и функциональными свойствами. Показано, что сплав с преимущественно динамически полигонизованной субструктурой внутри зерен β-фазы и преобладающей кристаллографической текстурой в направлении $[011]_\beta$ демонстрирует рекордный комплекс механических и функциональных свойств: низкий модуль Юнга ($E \leq 45$ ГПа), высокие обратимая сверхупругая деформация ($\varepsilon_r{}^{se}{}_{max}=3{,}6$ %), предел прочности ($\sigma_в \geq 725$ МПа) и относительное удлинение до разрушения ($\delta \geq 15$ %).

8. Впервые выявлены закономерности формирования структуры, фазового состояния и кристаллографической текстуры сверхупругих сплавов Ti-Zr-Nb в результате комбинированной низкотемпературной и высокотемпературной РКУП и ПДО и установлена их взаимосвязь механическими и функциональными свойствами. Показано, что РКУП при 500 °С, обеспечивающее технологичность при получении качественных заготовок, способствует формированию в сплаве динамически полигонизованной

субструктуры β-фазы и реализации наилучшего сочетания механических и функциональных свойств с высокой функциональной долговечностью.

9. Впервые установлены закономерности формирования структуры, фазового состава и кристаллографической текстуры сплавов Ti-Zr-Nb, полученных сочетанием СЛП, термической и термоциклической обработки; выявлена их взаимосвязь с полученным комплексом механических и функциональных свойств.

Практическая значимость

1. Разработанная технология комбинированной термомеханической обработки сверхупругих сплавов Ti-Zr-Nb использована при производстве опытных партий длинномерных прутковых полуфабрикатов на производственных площадках НПЦ «ОМД» с применением РСП, ООО «МАТЭК-СПФ» с применением РК и ООО «Мегаметалл» с применением ПП в трехвалковом калибре. Разработаны и утверждены Технические условия (ТУ 24.45.30-001-02066500-2023) на прутки из сплава Ti-Zr-Nb с памятью формы, которые будут использованы при подготовке регистрационных удостоверений на готовые изделия из указанного материала.

2. Из прутковых заготовок сплава Ti-18Zr-15Nb (в ат.%) в ООО «КОНМЕТ» изготовлены балки для систем транспедикулярной фиксации позвоночника, которые успешно прошли стандартизированные испытания. Результаты сравнительных стандартизированных испытаний балок для систем транспедикулярной фиксации позвоночника из сверхупругих сплавов Ti-Zr-Nb, продемонстрировавшие их преимущества в низкой жесткости по сравнению с балками из сплавов Ti-Ni и Ti-Al-Nb, подтвердили перспективность данных сплавов в качестве материалов для спинальных имплантатов.

3. Обоснована корректировка состава исходного слитка, заключающаяся в повышении содержания Ti на 2,5 ат. %, снижении содержания Zr на 1 ат.% и Nb на 1,5 ат.%, для формирования химического состава сплава после СЛП, требуемого для максимальной реализации сверхупругого поведения при температуре эксплуатации. Соответствующая корректировка была успешно осуществлена на практике, она позволила реализовать сверхупругое поведения сплава Ti-Zr-Nb при температуре эксплуатации и обеспечить высокий комплекс функциональных свойств персонализируемых ортопедических имплантатов.

4. Разработаны рекомендации по выбору режимов СЛП и ТО для получения персонализируемых имплантатов из сверхупругих сплавов Ti-Zr-Nb с высоким уровнем функциональных свойств. Разработанные режимы СЛП и ТО использованы в ООО «КОНМЕТ» при изготовлении экспериментальных образцов и прототипа кейджа на основе пористых сверхупругих сплавов Ti-Zr-Nb для замены межпозвоночных дисков.

Разработаны и утверждены Технические условия (ТУ 24.45.30-001-02066500-2023) на порошок из сплава Ti-Zr-Nb с памятью формы, которые будут использованы при подготовке регистрационных удостоверений на готовые изделия из указанного материала.

Положения и результаты, выносимые на защиту

1. Результаты исследования термомеханического поведения сплава Ti-Zr-Nb в условиях деформации сжатием в широком интервале температур (от 20 до 1000 °С) и скоростей (от 0,1 до 10 $с^{-1}$) деформации, выявившие закономерности изменения параметров диаграмм деформации, твердости, формирования структуры и фазового состояния сверхупругих сплавов Ti-Zr-Nb нового поколения.

2. Результаты моделирования методом конечных элементов изменений напряженно-деформированного состояния при варьировании угла подачи, коэффициента вытяжки и температуры в ходе РСП и установленные закономерности развития пластической деформации в комбинированном процессе получения прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-Zr-Nb, сочетающем РСП и РК.

3. Закономерности структурообразования и связанного с ним изменения механических и функциональных свойств сплава Ti-Zr-Nb в результате НТМО, включающей холодную прокатку со степенями деформации от умеренной (e=0,3) до интенсивной (e=3) и последеформационный отжиг при температурах 450–600 °С.

4. Экспериментальные результаты, показывающие, что СПФ Ti-Zr-Nb со смешанной динамически полигонизованной и динамически рекристаллизованной структурой β-фазы, сформированной в результате горячей деформации при ВТМО, демонстрируют повышенную в 1,5 и более раза функциональную усталостную долговечность по сравнению со структурой, сформированной в результате статических процессов в ходе НТМО.

5. Закономерности формирования структуры, фазового состояния, кристаллографической текстуры, механических и функциональных свойств в длинномерных прутковых полуфабрикатах из сплавов Ti-Zr-Nb, подвергнутых комбинированной низкотемпературной и высокотемпературной ТМО, сочетающей РСП, РК и ПДО.

6. Закономерности формирования структуры, фазового состояния, кристаллографической текстуры, механических и функциональных свойств сплавов Ti-Zr-Nb, подвергнутых комбинированной низкотемпературной и высокотемпературной РКУП и ПДО.

7. Закономерности формирования структуры, фазового состава, кристаллографической текстуры, механических и функциональных свойств сплавов Ti-Zr-Nb, полученных сочетанием СЛП, ТО и термоциклической обработки.

8. Результаты, подтверждающие необходимость корректировки состава исходного слитка, заключающейся в повышении содержания Ti на 2,5 ат.%, снижения содержания Zr на 1 ат.% и Nb на 1,5 ат.%, для формирования химического состава сплава после СЛП, требуемого для реализации сверхупругого поведения при температуре эксплуатации и обеспечения соответствующего высокого комплекса функциональных свойств персонализируемых ортопедических имплантатов из сплава Ti-Zr-Nb.

Достоверность результатов подтверждается использованием современных средств и методов исследований и испытаний, статистически обоснованным объемом экспериментальных исследований. Полученные результаты положены в основу статей в рецензируемых журналах, а также включены в отчеты по проектам, представлены и обсуждены на российских и международных конференциях.

Личный вклад автора заключается в формулировке основных идей, целей и постановке задач диссертации, выборе объектов исследований, планировании и проведении экспериментов, анализе и обобщении полученных результатов, написании статей. Диссертация является результатом многолетней работы, выполненной под руководством автора в области металловедения сплавов Ti-Zr-Nb с памятью формы медицинского назначения.

Апробация работы

Основные результаты исследований, обобщенные в диссертационном исследовании, доложены и обсуждены на следующих конференциях и симпозиумах: The 10th World Biomaterials Congress WBC2016 (Montreal, Canada, 2016), Сплавы с эффектом памяти формы. Вторая международная научная конференция к 85-летию со дня рождения В.А. Лихачева (Санкт-Петербург, 2016), Научно-технический семинар «Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов» (Москва, 2016), 24th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (San-Sebastian, Spain, 2017), Международный симпозиум Перспективные материалы и технологии (Витебск, Беларусь, 2017), IX-ая Евразийская научно-практическая конференция «Прочность неоднородных структур» (Москва, 2018), 25th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (Roma, Italy, 2018), Третья Международная научная конференция Сплавы с эффектом памяти формы (Челябинск, 2018), 11th European Symposium on Martensitic Transformations (Metz, France, 2018), Международный симпозиум Перспективные материалы и технологии (Брест, Беларусь,

2019), International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies (Konstanz, Germany, 2019), 6th International Symposium Bulk Nanomaterials: from fundamentals to innovations (Ufa, 2019), Научно-технический семинар «Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов» (Москва, 2019), Международный конгресс Биотехнология: состояние и перспективы развития (Москва, 2019), Международная конференция Получение, структура и свойства высокоэнтропийных материалов (Белгород, 2020), Открытая школа-конференция стран СНГ «Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы» (Уфа, 2020), X-ая Евразийская научно-практическая конференция «Прочность неоднородных структур» (Москва, 2021), Четвёртая международная конференция «Сплавы с памятью формы» (Москва, 2021), LXIV Международная конференция «Актуальные проблемы прочности» (Екатеринбург, 2022) XI-я Евразийская научно-практическая конференция «Прочность неоднородных структур» (Москва, 2023), Евразийский ортопедический форум (Казань, 2023), Международная конференция «Сплавы с памятью формы (Санкт-Петербург, 2023).

Публикации

По результатам диссертационной работы опубликовано 26 статей в рецензируемых журналах, в т.ч. 26 научных публикаций, входящих в перечень ВАК и Scopus. Получено 4 патента на изобретения.

Научно-исследовательские проекты, в которые вошли результаты работы

– Федеральная целевая программа «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы» № 14.575.21.0158 «Разработка технологий создания внутрикостных имплантатов с биополимерным покрытием на основе сверхупругих титановых сплавов» (2017–2020 гг.). В.А. Шереметьев – ответственный исполнитель;

– Грант Российского научного фонда «Разработка технологических основ получения высокобиосовместимых костных имплантатов из сверхупругих сплавов Ti-Zr-Nb методами комбинированной термомеханической обработки», № 18-79-00247 (2018–2020 гг.). В.А. Шереметьев – руководитель;

– Грант Российского фонда фундаментальных исследований «Исследование влияния структурного состояния сплава Ti-Zr-Nb сформированного в результате термомеханической обработки на функциональные и механические свойства», № 18-38-00470\18 (2018–2019 гг.). В.А. Шереметьев – руководитель;

– Грант Российского научного фонда «Разработка научно-технологических основ управления структурно-фазовым состоянием и функциональными свойствами биомедицинских сплавов Ti-Zr-Nb с памятью формы методами селективного лазерного

плавления и термической обработки», № 20-79-00299 (2020–2022 гг.). В.А. Шереметьев – руководитель;

– Грант Российского научного фонда «Наноструктурные сверхупругие сплавы Ti-Zr-Nb для костных имплантатов с повышенной биосовместимостью, достигаемой плазменно-электролитическим оксидированием поверхности», № 20-63-47063 (2020–2023 гг.). В.А. Шереметьев – ответственный исполнитель;

– Грант Российского научного фонда «Разработка научно-технологических основ создания персонализируемых имплантатов из сверхупругих сплавов на основе Ti-Zr-Nb с модифицированной внутренней архитектурой и антибактериальной поверхностью для хирургии позвоночника», № 22-79-10299 (2022–2025 гг.). В.А. Шереметьев – руководитель;

– Грант Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук «Разработка технологии получения заготовок для изготовления костных имплантатов из сверхупругих сплавов Ti-Zr-Nb нового поколения», № 14.Y30.17.971-МК (2017–2018 гг.). В.А. Шереметьев – руководитель;

– Грант Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук «Разработка технологических основ создания плотных, пористых и персонализированных костных имплантатов нового поколения из сверхупругих сплавов Ti-Zr-Nb методами термомеханической обработки и селективного лазерного сплавления», № 075-15-2020-421 (2020–2021 гг.). В.А. Шереметьев – руководитель.

Получены следующие награды:

– Лауреат конкурса «Молодые ученые» XXI Международной Промышленной выставки МЕТАЛЛ-ЭКСПО 2015 г. и 2017 г.

– Победитель конкурса на получение грантов Президента Российской Федерации для поддержки молодых ученых, кандидатов наук, 2017 г. и 2020 г.

– Победитель конкурса преподаватель года-2020 НИТУ МИСИС в номинации «Научный прорыв года».

– Победитель конкурса на получение стипендий Президента РФ для молодых ученых 2021 г.

– Лауреат премии Правительства Москвы молодым ученым за 2023 год в области исследований «Технические и инженерные науки» за значительный вклад в разработку научно-технологических основ получения и обработки сверхупругих сплавов Ti-Zr-Nb методами комбинированной термомеханической обработки и селективного лазерного плавления для изготовления ортопедических имплантатов.

Структура и объем диссертации

Диссертация изложена на 304 страницах машинописного текста, состоит из введения, 9 глав, заключения из 15 выводов. Включает 164 рисунка, 29 таблиц, библиографический список из 239 наименований.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность своим учителям, научному консультанту проф. д.ф.-м.н. Сергею Дмитриевичу Прокошкину и научному консультанту по кандидатской диссертации проф. Владимиру Браиловскому (ВТШ, г. Монреаль, Канада) за многолетнюю поддержку, ценные рекомендации, участие в анализе результатов и подготовке статей, соавторам публикаций, своим аспирантам и студентам (и персонально Анастасии Мурадян, Константину Лукашевичу, Михаилу Деркачу, Максиму Цатурянцу, Та Динь Суану, Отабеку Ахмадкулову, Виктории Калиничевой, Вячеславу Лезину, Эдуарду Александровскому), коллективам кафедры обработки металлов давлением (С.П. Галкину персонально) и лаборатории сплавов с памятью формы (К.А. Поляковой, В.А. Комарову, С.М. Дубинскому, персонально), коллегам по работе в НИТУ МИСИС (А.В. Коротицкому, В.В, Чеверикину, А.А. Комиссарову, Н.Ю. Табачковой, А.А. Токарю персонально), коллективам партнеров ООО «КОНМЕТ» (Д.В. Тетюхину, Н.А. Морозовой, Е.Н. Козлову, С.А. Молчанову персонально), ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ» (В.А. Андрееву персонально), ООО «Мегаметалл» (В.А. Луговскому персонально), НПЦ «ОМД», НИЦ «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ» - «ВИАМ» (Е.Б. Алексееву персонально), ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН, Биологический факультет МГУ (М.М. Мойсеновичу и К.В. Шайтану персонально).

Автор выражает особую благодарность за мотивацию и вдохновение своей супруге Светлане Шереметьевой и дочери Вере Шереметьевой.

ГЛАВА 1 Аналитический обзор литературы по тематике исследований

Старение населения, а также растущие требования к улучшению качества жизни, увеличивают спрос на новые биоматериалы с высоким комплексом функциональных свойств. Металлические биоматериалы являются самыми широко используемыми материалами для имплантатов (около 70-80 %), особенно ортопедических, применяемых для восстановления функций скелета человека [1]. За последние десятилетия разработано множество новых сплавов, обладающих повышеной биологической и механической совместимостью с тканями организма человека [1–3]. Разработка новых подходов к изготовлению и обработке этих материалов, как возможностей управления их структурой и свойствами, играет решающую роль в обеспечении оптимальной функциональности конечных медицинских изделий. Выбор химического состава сплава, оптимизация методов его производства и обработки для создания имплантатов с новой комбинацией свойств, опережающей аналоги, - это приоритетная и междисциплинарная задача металловедения и инженерии для медицины. Чтобы справиться с этой задачей, необходимы комплексные и последовательные исследования, устанавливающие связь между обработкой, структурой и свойствами наиболее перспективных металлических биоматериалов. Глава 1 представляет собой аналитический обзор источников литературы в указанной области исследованй. Рассмотрены требования к материалам для ортопедических имплантатов, преимущества и недостатки современных сплавов для их изготовления. Подробно рассмотрены перспективные безникелевые сплавы с памятью формы на основе Ti-Zr-Nb, являющиеся объектом исследований настоящей работы. Основное внимание уделено методам получения и обработки металлических биоматериалов, включающих методы термомеханической обработки и аддитивных технологий.

1.1 Требования к металлическим материалам для ортопедических имплантатов

Выбор состава, методов получения и обработки металлического биоматериала во многом зависят от конкретного назначения имплантата. Для безопасного и длительного (без отторжения) срока службы, при котором будет обеспечено функциональное поведение, схожее с поведением замещаемой/восстанавливаемой живой ткани, металлический материал имплантата должен соответствовать следующим основным требованиям [2]:

- Химическая биосовместимость (нетоксичность)
- Высокая коррозионная стойкость

- Подходящие механические свойства (биомеханическая совместимость)

- Высокая износостойкость (для некоторых частей имплантатов, используемых в парах трения)

- Склонность к остеоинтеграции (для некоторых частей имплантатов, контактирующих с костью)

Химическая биосовместимость

Биосовместимость чистых металлов, используемых в металлических биоматериалах, и их сплавов сравнивается на рисунке 1.1. В идеале в качестве основных компонентов при разработке биомедицинского сплава следует выбирать нетоксичные элементы. На самом деле нет металлов, которые были бы полностью инертными или нетоксичными. Поэтому для создания металлических имплантатов требуется использование титановых сплавов с практически инертными элементами или теми, которые существуют в организме в виде микроэлементов. Такие элементы, как никель, хром и кобальт, токсичны и могут вызывать аллергические реакции. Наилучшие, с точки зрения биосовместимости элементы для легирования титана: Nb, Zr, Ta, Mo и Sn.

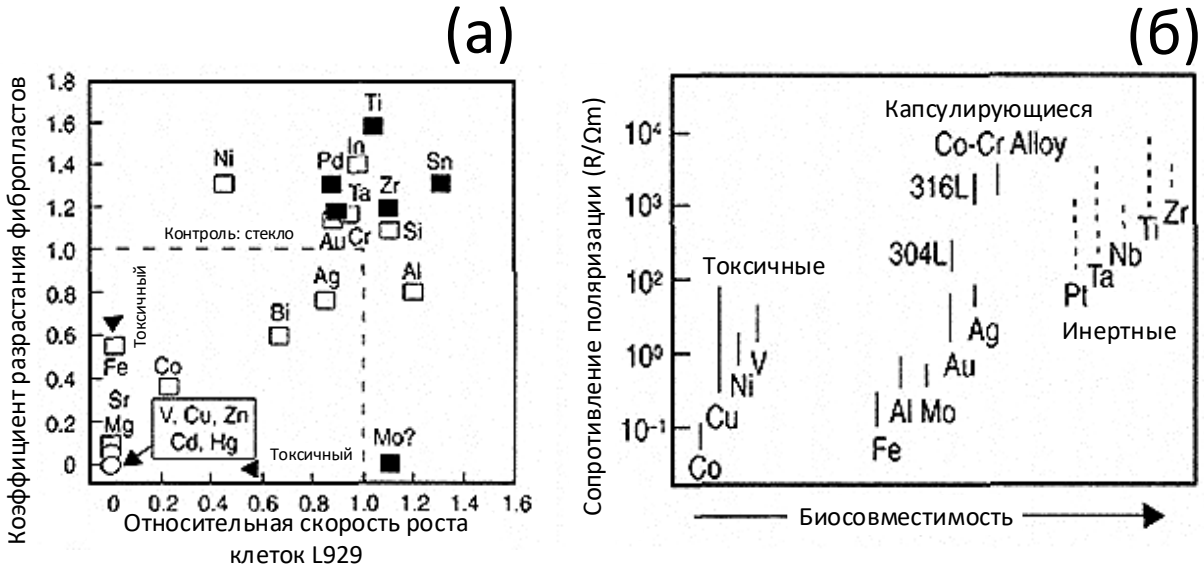

Рисунок 1.1 – Цитотоксичность некоторых чистых металлов (а). Связь между сопротивлением поляризации и биосовместимостью чистых металлов, сплава кобальта и хрома и нержавеющих сталей (б) [4]

Химическая биосовместимость может быть проверена с помощью серии испытаний, начиная с тестирования на цитотоксичность *in vitro*, в соответствии со стандартом ГОСТ ISO 10993-5-2011, которое проводится для изучения токсичности химических веществ, как

правило, путем непосредственного контакта образца биоматериала с культивируемыми клетками млекопитающих. Также, в соответствии со стандартом ГОСТ ISO 10993-18-2011, исследуются поддающиеся выщелачиванию элементы при повышенной температуре. Стандарт ГОСТ ISO 10993-4-2020 используется для оценки гемосовместимости, которая определяет воздействие биоматериала на эритроциты, тромбоциты, свертываемость крови.

Коррозионная стойкость

Поскольку физико-химические условия внутри человеческого организма значительно отличаются от окружающих условий, металл, который является инертным или пассивным на воздухе, может подвергаться коррозии в агрессивной среде организма человека. Коррозионностойкие нержавеющие стали обычно вызывают хроническую аллергию и токсические реакции в организме, которые диагностируются только после достаточно длительного периода после имплантации [5]. В то время коррозионная стойкость определяет долгосрочный успех металлических имплантатов, разные части тела имеют разные значения pH и концентрации кислорода. Поэтому имплантат, успешно функционирующий в одной области тела, может подвергаться коррозии в другом [2].

Коррозия ускоряется водными ионами, как это обычно наблюдается для металлов в окружающем воздухе в прибрежных районах. При нормальных условиях большинство жидкостей в человеческом теле содержат около 0,9 % соли, растворы в основном Na^+, Cl^- и других ионов, а также аминокислоты и ряд растворимых белков. Эти жидкости имеют почти нейтральное значение pH (7,2–7,4 при 37 °C и давлении 1 атм). Однако значение pH жидкости в организме человека может упасть до 3–4 при воспалении, вызванном хирургическим вмешательством или травмой [6]. Низкий уровень кислорода в жидкостях организма ускоряет коррозию металлических имплантатов, замедляя образование защитных пассивных оксидных пленок на поверхности [6]. В наилучшем случае коррозионная стойкость должна быть такой, чтобы выделение металлических ионов из металлического имплантата было минимизировано и оставалось на удовлетворительно низком уровне в течение длительного периода службы (более 30 лет) при нормальных физиологических условиях [2].

Биомеханическая совместимость

Комплекс механических свойств играет ключевую роль при выборе материала для изготовления ортопедического имплантата под конкретное применение. С одной стороны, очевидно, что прочностные характеристики имплантата (твердость, предел текучести, предел прочности), который функционирует под нагрузками в контакте с костной тканью,

должны быть достоточно высокими (значительно выше, чем у кости). Кроме того, способность материала выдерживать многократные циклические нагрузки или деформации, определяемая его усталостной прочностью и усталостной долговечностью, позволяет прогнозировать долгосрочное состоятельное функционирование имплантата, подвергающегося циклической нагрузке. С другой стороны, ожидается, что материал, замещающий кость, будет иметь модуль упругости, эквивалентный модулю кости. Модуль упругости костной ткани варьируется от 0,01 до 30 ГПа в зависимости от типа костной ткани и направления измерения [7]. Современные материалы для имплантатов, которые имеют большую жесткость, чем кость, препятствуют передаче необходимого напряжения на смежную кость, что приводит к резорбции кости вокруг имплантата и, следовательно, к ослаблению их механической связи. Эта биомеханическая несовместимость, которая приводит к гибели костных клеток, называется «эффектом экранирования напряжений» («stress shielding») [8]. Таким образом, для имплантации необходимо использовать материал с отличной комбинацией высокой прочности, усталостной долговечности и низкого модуля упругости, близкого к модулю кости, чтобы избежать потерю имплантатов, увеличить срок их службы, и отложить или исключить повторную операцию [3].

Износостойкость

Низкая стойкость к износу имплантатов в биологической жидкости приводит к опасному процессу выделения ионов металлов в организм. Эти высвобожденные ионы могут стать источником аллергических и токсических реакций [9]. Срок службы имплантатов в основном зависит от его способности противостоять абразивному износу и трению. Низкая стойкость к износу может приводить к ослаблению имплантата со временем. Кроме того, продукты износа могут вызвать целый ряд нежелательных реакций в тканях, где они оседают [10]. Поэтому важность разработки имплантатов с высокой стойкостью к коррозии и износу, имеющей первостепенное значение для обеспечения долговечности этих материалов в условиях использования в человеческом организме, очевидна.

Склонность к остеоинтеграции

Неудачная интеграция поверхности имплантата с окружающими костями и тканями, вызванная микродвижениями, может ослабить имплантат. Это может привести к образованию волокнитой ткани между имплантатом и костью, если имплантат не интегрирован должным образом. Это подчеркивает важность выбора материалов с подходящим рельефом поверхности, чтобы обеспечить эффективную интеграцию

имплантата с костью. Химический состав поверхности, ее шероховатость и топография играют важную роль в формировании качественной остеоинтеграции, что является важным аспектом успешной имплантации [11].

1.2 Современные металлические материалы для ортопедических имплантатов

В настоящее время для изготовления ортопедических имплантатов используют: нержавеющую хромо-никелевую сталь типа 316L, сплавы кобальта и хрома (Co-Cr), а также титан и его сплавы. Сравнение механических свойств (модуль Юнга (E), предел текучести ($\sigma_{0,2}$), предел прочности ($\sigma_в$), относительное удлиннение до рарушения (δ)) этих материалов и костной ткани представлено в таблице 1.1. Известно, что Ni, Cr и Co, высвобождающиеся из нержавеющей стали и сплавов на основе Co-Cr вследствие коррозии, проявляют токсичный и канцерогенный эффекты в организме человека [12,13]. Кроме того, сталь и сплавы Cr-Co имеют модуль, значительно превышающий модуль кости, что приводит к развитию эффекта экранировани напряжений, резорбции кости и ослаблению механической связи имплантат-кость после нескольких лет использования.

Таблица 1.1 – Механические свойства современных материалов для ортопедических имплантатов и костной ткани [2,3]

Материал	Механические свойства			
	E, ГПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	$\sigma_в$, МПа	δ, %
Коррозионностойкие стали	200–210	190–700	490–1350	12–55
Сплавы на основе Co-Cr	210–232	380–862	690–1535	12–35
Сплавы на основе Ti	55–110	585–1060	690–1100	6–22
Плотная кость	7–30	42–176		0,7–1,5
Губчатая кость	0,04–2	0,2–10,5		-

Наиболее перспективными в качестве материала для ортопедических имплантатов являются сплавы на основе титана. К основным преимуществам этих материалов следует отнести: высокую прочность в сочетании с низкой плотностью (высокую удельную прочность), высокую коррозионную стойкость, относительную инертность, повышенную биосовместимость, низкий модуль Юнга и высокую склонность к остеоинтеграции [14]. Подчеркнем, что жесткость сплавов на основе Ti по сравнению с нержавеющей сталью и хром-кобальтовыми сплавами значительно ниже (табица 1.1).

Первый опыт использования титана для изготовления имплантатов относится к концу 1930-х годов. Технически чистый титан, Ti-6Al-4V ELI (Ti64, Extra Low interstitial) и Ti–6Al–7Nb, которые в литературе относят к сплавам первого поколения (см. таблицу 1.2),

являются наиболее распространенными титановыми материалами, применяемыми для изготовления имплантатов. Несмотря на то, что Ti64 изначально разрабатывали для аэрокосмических применений, высокая коррозионная стойкость и отличная биосовместимость способствовали его внедрению в медицину. Прочность сплавов титана очень близка к прочности стали, а его плотность на 55 % меньше, поэтому, если сравнивать по удельной прочности (прочности на единицу плотности), сплавы титана превосходят любой другой материал для имплантатов.

Таблица 1.2 – Механические свойства стандартизированных медицинских титановых сплавов [2,3]

Материал	Стандарт	E, ГПа	$\sigma_в$, МПа	δ, %	Тип сплава
Первое поколение титановых сплавов (1950–1990)					
Ti (Grade 1–4)	ASTM 1341	100	240–550	15–24	α
Ti-6Al-4V ELI	ASTM F136	110	860–965	10–15	α+β
Ti-6Al-7Nb	ASTM F1295	110	900–1050	10	α+β
Второе поколение титановых сплавов (с 1990 по настоящее время)					
Ti-13Nb-13Zr	ASTM F1713	79–84	973–1037	10–16	β
Ti-12Mo-6Zr-2Fe	ASTM F1813	74–85	1060–1100	18–22	β
Ti-15Mo	ASTM F2066	78	800	22	β

Сфера применения титана и его сплавов в медицине очень широка. Это стоматологические имплантаты и детали для ортодонтической хирургии, элементы имплантатов для тазобедренного, коленного, плечевого, локтевого и запястного суставов, имплантаты для хирургии позвоночника, материалы для фиксации костей, такие как спицы, штифты, винты и пластины, корпуса для кардиостимуляторов и искусственных сердечных клапанов, инструменты для хирургии и диагностики [3].

Хотя сплав Ti64 очень широко распространен, долгосрочная работоспособность этого материала вызывает определенные опасения из-за выхода ионов алюминия и ванадия в организм человека. Оба иона, высвобождаемые из сплава Ti64, ассоциируются с долгосрочными проблемами со здоровьем, такими как болезнь Альцгеймера, нейропатия и остеомаляция [15]. Кроме того, ванадий токсичен как в элементарном состоянии, так и в оксидах V_2O_5, которые присутствуют на поверхности [16]. Титановые сплавы также имеет относительно низкую износостойкость при трении в котнакте с металлическими материалами [3].

Из-за вышеупомянутых ограничений сплавов на основе Ti первого поколения срок службы имплантатов, изготовленных из них, ограничен 10–15 годами. Это стимулировало ученых к разработке новых сплавов на основе титана второго поколения, проявляющих более низкий модуль Юнга, в состав которых будут входить только биосовместимые или

инертные компоненты [3]. Для разработки новых сплавов в качестве легирующих компонентов были применены биосовместимые/инертные Nb, Zr, Ta, Mo, Fe и Sn. Все эти элементы, за исключением нейтральных циркония и олова, являются «β-изоморфными» добавками, понижают температуры фазового $\alpha \leftrightarrow \beta$ превращения и стабилизируют высокотемпературную ОЦК β-фазу. Такие сплавы проявляеют более низкий модуль Юнга по сравнению со сплавами нового поколения (таблица 1.2).

Титановые β-сплавы можно классифицировать как стабильные и метастабильные. В метастабильных сплавах возможны фазовые превращения β-фазы в α-, α''-, ω-фазы при воздействии температуры и/или напряжения. Очевидно, что такое преимущество предоставляет более широкий диапазон регулирования механических и функциональных свойств метастабильных β-титановых сплавов. Ключевым преимуществом таких сплавов с точки зрения применения в качестве материалов для ортопедических имплантатов является снижение модуля Юнга вследствие метастабильного состояния. Это связано с «размягчением» кристаллической решетки β-фазы в предпереходном состоянии. Кроме того, в некоторых двух-, трех- и четырехкомпонентных метастабильных β-сплавах на основе Ti-Nb. Ti-Zr, Ti-Ta, Ti-Mo, Ti-Hf, состоящих только из биосовместимых/инертных элементов, протекает обратимое термоупругое мартенситное $\beta \leftrightarrow \alpha''$ превращение, которое лежит в основе проявления эффектов памяти формы и сверхупругости [17–26]. Эти сплавы с памятью формы (СПФ), разработке которых уделяется особое внимание с начала 2000-х годов, можно отнести к группе биосовместимых сплавов на основе титана для имплантатов третьего поколения. Особенности выбора химического состава, структурообразования, фазовых состояний, кристаллографической текстуры, механического и функционального поведения, так же как и современных подходов к получению и обработке этих сплавов, требуют отдельного рассмотрения и анализа. Этому будут посвящены следующие разделы.

1.3 Биосовместимые метастабильные β-титановые сплавы с памятью формы

К настоящему времени сплавы никелида титана с повышенным до 51 ат.% содержанием никеля имеют наиболее широкое распространение в медицине среди СПФ. Сплавы на основе никелида титана в современной оперативной хирургии и малоинвазивной медицине применяются в качестве различных специализированных инструментов и изделий: сосудистые эндопротезы и фильтры, стенты, брекеты, экстракторы желчных и мочевых камней, клипсы, зажимы и т.д. [27]. Кроме того, сверхупругие сплавы Ti-Ni, работающие при температуре человеческого тела, используют при изготовлении ортопедических имплантатов для хирургии позвоночника. Это пористые кейджи для

замены межпозвонковых дисков и тел позвонков, а также балки для систем транспедикулярной фиксации позвоночника и спицы для коррекции сколиоза [27,28]. Использование низкомодульных балок из Ti-Ni, проявляющих сверхупругость, обеспечивает динамическую стабилизацию, сохраняя функциональную подвижность оперированного позвоночника [28,29]. Однако наличие токсичного никеля [4,12], а также повреждения, вызванные коррозией от трения [30], ограничивают применение Ti-Ni для таких целей, но открывают новые возможности для разработки безникелевых сверхупругих метастабильных β-титановых сплавов.

Впервые для метастабильных безникелевых β-титановых сплавов эффект памяти формы был обнаружен Бейкером в 1971 г в сплаве Ti-35Nb [31]. Затем в работе Дьюрига и соавторов на сплаве Ti-10V-2Fe-3Al было показано, что в основе этого эффекта лежит обратимое термоупругое $\beta \leftrightarrow \alpha''$ превращение [32]. При образовании орторомбического α''-мартенсита из кубической β-фазы справедливы следующие ориентационные соотношения, определенные Багаряцким [33]: $(110)_\beta \| (001)_{\alpha''}$, $[111]_\beta \| [110]_{\alpha''}$. Схема Багаряцкого, показанная на рисунке 1.2, демонстрирует эти ориентационные соотношения между решетками β-, $\alpha(\alpha')$- и α''-фаз [33]. α''-мартенсит в этой интерпретации рассматривается как промежуточная фаза в $\beta \rightarrow \alpha'$ превращении, что приводит к неполному атомному сдвигу в средней плоскости (002) орторомбической ячейки (рисунок 1.2) [33]. Этот сдвиг требует значительно меньших атомных смещений, чем происходящие при формировании α'-фазы в ходе охлаждения.

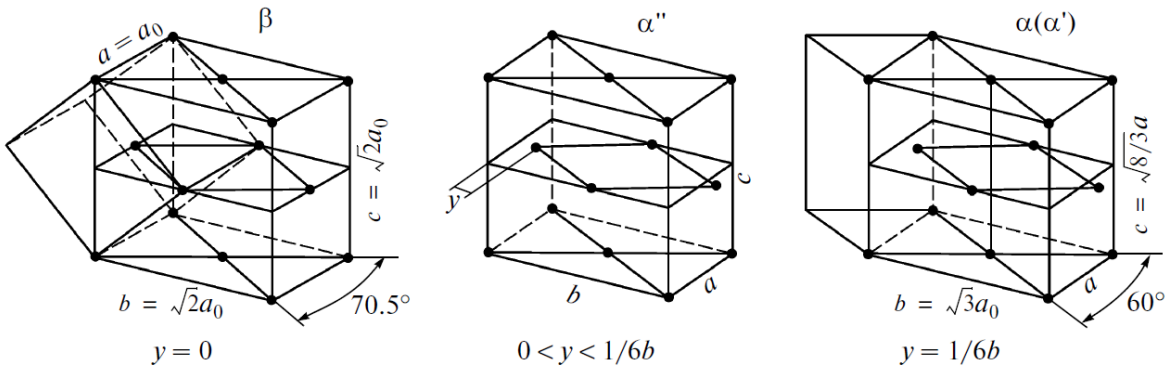

Рисунок 1.2 – Расположение атомов кристаллических решеток β-, α''- и α (α') – фаз в элементарной ячейке с орторомбической симметрией (схема Багаряцкого) [33]

Активное развитие разработок в области безникелевых сверхупругих метастабильных β-титановых сплавов началось только в 2002–2005 годах с работ японских ученых [17–19]. В течение последних двадцати лет исследования сплавов тройных и

четверных систем на основе Ti-Nb. Ti-Zr, Ti-Ta, Ti-Mo, Ti-Hf вызывают все больший интерес ученых со всего мира в качестве перспективных заменителей никелида титана [34–43]. Однако сплавы на основе Ti-Nb, легированные Zr, Ta, Sn и Mo, получили более широкое распространение среди всех остальных материалов этого широкого семейства. В основе принципа выбора составов этих сплавов лежит выполнение двух условий. Во-первых, сплав должен проявлять эффект сверхупругости при температуре эксплуатации, что определяется положением характеристических температур мартенситных превращаний. В частности, интервал температур, в котором реализуется совершенное сверхупругое поведение, ограничен снизу температурой окончания обратного мартенситного превращения (A_f), а сверху – температурой $M_н^σ$ – максимальной температурой, при которой неупругая деформация начинается с образования мартенсита напряжений. А они, в свою очередь, привязаны к температуре начала прямого мартенситного превращения (M_s). Во-вторых, у сплава должен быть высокий кристаллографический ресурс обратимой деформации, определяемый величиной максимальной деформации (растяжения) кристаллической решетки (ε_{max}) при $\beta \leftrightarrow \alpha''$ превращении, которая для такой кристаллогеометрии мартенситного превращения равна главной деформации Бейна η_2. Первое отвечает за реализацию функциональных свойств при температуре человеческого тела, а второе за величину этих свойств. Оба фактора зависят, во-первых, от химического состава сплава [44].

Влияние добавления легирующих элементов на температуру начала мартенситного превращения и величину кристаллографического ресурса обратимой деформации в сплавах на основе Ti–Nb, проявляющих сверхупругое поведение при комнатной температуре, обобщены в таблице 1.3 [44]. Для двойных сплавов Ti-Nb M_s уменьшается примерно на -40 °C с увеличением содержания Nb на 1 ат. %, и сверхупругость наблюдается при составе в области Ti-(26–27)Nb. При этом ресурс обратимой деформации уменьшается на -0,34 %/ат. % до 2,6 %. Все легирующие элементы, действие которых описано в литературе, снижают M_s и ε_{max} сплавов на основе Ti-Nb. Добавка Ta снижает M_s и ε_{max} сплава Ti-22Nb на 30 °C и на 0,28 %/ат. %, соответственно. Легирование Zr сплава Ti-22Nb также уменьшает M_s и кристаллографический ресурс обратимой деформации на 35 °C и 0,13 %/ат. %, соответственно. Однако, стоит отметить, что Zr влияет на ε_{max} гораздо слабее, а снижает температуру M_s с эффектом, сопоставимым с Nb. Таким образом, замена Nb на Zr при сохранении той же температуры мартенситного превращения увеличивает кристаллографический ресурс обратимой деформации, что подтверждается экспериментальными данными (рисунок 1.3) [26]. Таким образом, среди всех тройных биосовместимых сверхупругих титановых сплавов наибольшим потенциалом с точки

зрения реализации обратимой деформации при температуре эксплуатации обладают сплавы на основе Ti-Zr-Nb.

Таблица 1.3 – Влияние легирующих элементов на положение температуру начала мартенситного превращения (M_s) и величину кристаллографического ресурса обратимой деформации при легировании системы Ti-Nb

Легирующий элемент	Изменение положения M_s, (°C/ат. %)	Изменение величины ε_{max}, (%/ат. %)	Состав сплава, проявляющего сверхупругость при комнатной температуре
Nb	-40	-0,34	Ti-(26,27)Nb
Ta	-30	-0,28	Ti-22Nb-(6,7)Ta
Mo	-120	-0,89	Ti-24Nb-1Mo, Ti-21Nb-2Mo, Ti-18Nb-3Mo
Pt	-160	-0,95	Ti–19Nb-2Pt
Cu	-100	-	Ti–18Nb-4Cu
Zr	-35	-0,13	Ti–22Nb–6Zr, Ti–15Nb–18Zr
Sn	-150	-	Ti–16Nb–4.9Sn
Al	-40	-0,27	Ti–24Nb–3Al

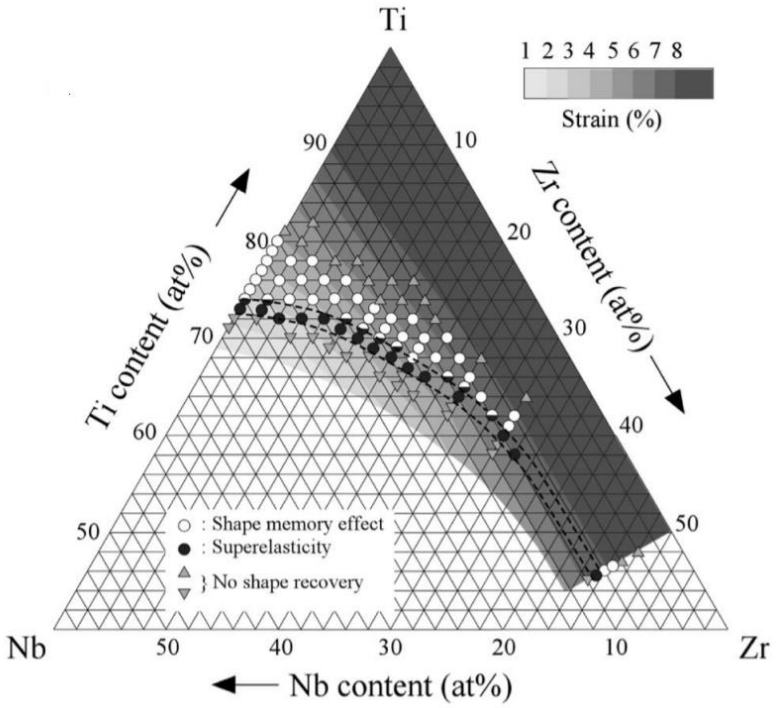

Рисунок 1.3 – Фазовая диаграмма системы Ti-Zr-Nb с указанием склонности к реализации эффектов памяти формы и сверхупругости и величины кристаллографического ресурса обратимой деформации [26]

Таким образом, на основании анализа литературных данных [26] в качестве объекта исследования в данной дисссертационной определена композиция сплава на основе Ti-Nb-

Zr, который обладает наибольшим кристаллографическим ресурсом обратимой деформации вблизи комнатной температуры, а потому наиболее интересен с точки зрения проявления максимального эффекта сверхупругости при комнатной температуре: Ti-18Zr-(14–15)Nb. Следует иметь ввиду, что выбор этого сплава был осуществлен в 2016 году на основании анализа современных на тот момент источников литературы. В 2016–2024 годах активное исследование влияния химического состава на величину кристаллографического ресурса метастабильных β-титановых обратимой деформации привело к разработке новых сплавов с повышенным содержанием Zr [45–48] и дополнительно легированных Sn [40,49–51].

1.3.1 Влияние структурных факторов на функциональные свойства биосовместимых сплавов с памятью формы

Как уже было упомянуто, к базовым функциональным свойствам сплавов системы Ti-Zr-Nb относятся: температуры мартенситного превращения, в частности, температуры начала прямого мартенситного превращения M_s и кристаллографический (теоретический) ресурс обратимой деформации. Количественной характеристикой практической реализации второго свойства является величина обратимой деформации, реализуемой за счет эффектов памяти формы (ε_r^{sme}) и сверхупругости (ε_r^{se}). Эффект памяти формы в сплавах этих систем, в отличие от сплавов Ti-Ni, реализуется слабо из-за широкого температурного интервала мартенситного превращения и вялого его протекания при изменении температуры. Кроме того, учитывая предполагаемое применение в качестве материала для изготовления ортопедических имплантатов, наиболее важным является именно сверхупругое поведение этих сплавов, поэтому далее при анализе функциональных свойств будет сделан акцент на максимальной величине обратимой сверхупругой деформации ($\varepsilon_r^{se}{}_{max}$). Степень реализации сверхупругости во многом определяет величину накопления остаточной деформации при циклических испытаниях (ε_{acc}), которая также критически важна с точки зрения применения. Чем она ниже, тем выше эксплуатационный потенциал сплава, который функционирует при циклических нагрузках с повышенными деформациями. В рамках общего подхода к разработке материалов для ортопедических имплантатов стоит помнить о важности низкого модуля Юнга, а также общем высоком уровне прочностных и усталостных свойств сплава. Известно, что в непосредственной близости к $\alpha''+\beta$ границе в сплавах Ti-Zr-Nb наблюдается уменьшение модуля Юнга, связанного с «размягчением» кристаллической решетки в предверии обратимого $\beta \leftrightarrow \alpha''$

мартенситного превращения [52]. Поэтому, при реализации условий для проявления сверхупругого поведения стоит ожидать снижения величины модуля упругости.

Базовые функциональные свойства (M_s и ε_{max}) биосовместимых метастабильных сверхупругих β-титановых сплавов задаются преимущественно химическим составом, а их реализация, так же как и уровень механических свойств, определяется структурным состоянием материала. К структурным факторам, определяющим комплекс функциональных и механических свойств сплавов Ti-Zr-Nb с памятью формы, относятся: кристаллографическая текстура, фазовый состав, микроструктура (характер распределения и концентрация дефектов кристаллического строения, размер зерна/субзерна).

Кристаллографическая текстура является одним из наиболее важных структурных факторов, поскольку величина теоретического ресурса обратимой деформации проявляет сильную кристаллографическую анизотропию. Известно, что макимальная деформация решетки β-фазы при обратимом мартенситном превращении реализуется в направлении $[011]_\beta$, а минимальная в направлении $[111]_\beta$. На рисунке 1.4 показана кристаллографическая зависимость максимального кристаллографического ресурса для сплава Ti-18Zr-15Nb [25]. В экспериментальных исследованиях на двухкомпонентном сверхупругом сплаве Ti-27Nb показано, что после интенсивной пластической деформации холодной прокаткой в сплаве формируется сильная кристаллографическая текстура $\{100\}_\beta\langle 011\rangle_\beta$, а после отжига деформированного состояния сильная кристаллографическая текстура рекристаллизации $\{211\}_\beta\langle 011\rangle_\beta$ [44]. В двух- и трехпомпонентных сплавах с достаточно большим содержанием Nb (>20 %) также наблюдали текстуру рекристаллизации $\{211\}_\beta\langle 011\rangle_\beta$ [53,54]. Оба типа формирующейся кристаллографической текстуры являются благоприятными для реализации максимальной деформации при обратимом $\beta\leftrightarrow\alpha''$ мартенситном превращении. Известно, что уменьшение содержания Nb с целью повышения функциональных свойств приводит к изменению текстуры рекристаллизации. В частности, в сплаве Ti-18Zr-15 Nb после интенсивной деформации прокаткой и высокотемпературного отжига формируется слабая кристаллографическая текстура с основной компонентой, близкой к $\{211\}_\beta\langle 120\rangle_\beta$, которая нежелательна для реализации большой обратимой деформации [25].

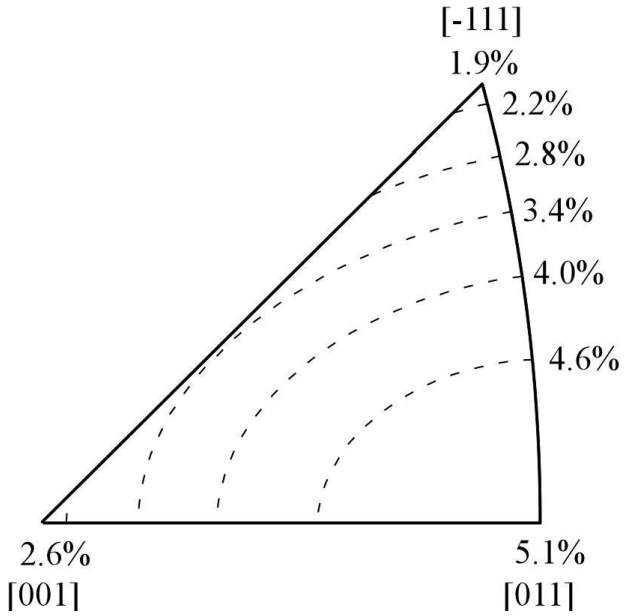

Рисунок 1.4 – Кристаллографическая зависимость кристаллографического ресурса для сплава Ti-18Zr-15Nb [25]

Модуль упругости также проявляет значительную кристаллографическую анизотропию. Известно, что минимальное значение модуля упругости для ОЦК β-фазы проявляется в направлении $[001]_\beta$, а максимальное в направлении $[111]_\beta$ [55,56]. В экспериментальных исследованиях с применением наноиндентирования на сплаве Ti-24Nb-4Zr-8Sn (в масс. %) кристаллографическая зависимость модуля упругости была определена количественно (рисунок 1.5) [57]. Показано, что величина модуля Юнга увеличивается от 26 ГПа в направлении $[001]_\beta$ до 87 ГПа в направлении $[111]_\beta$. Таким образом, обобщая наблюдаемую в β-титановых СПФ ориентационную зависимость теоретического ресурса обратимой деформации и модуля Юнга, можно сделать вывод, что с точки зрения реализации максимально высокого комплекса функциональных свойств предпочтительной является кристаллографическая текстура с преимущественной ориентацией в направлении $[011]_\beta$. Важно отметить, что благоприятная преимущественная ориентация должна быть параллельна оси приложения нагрузок в процессе эксплуатации.

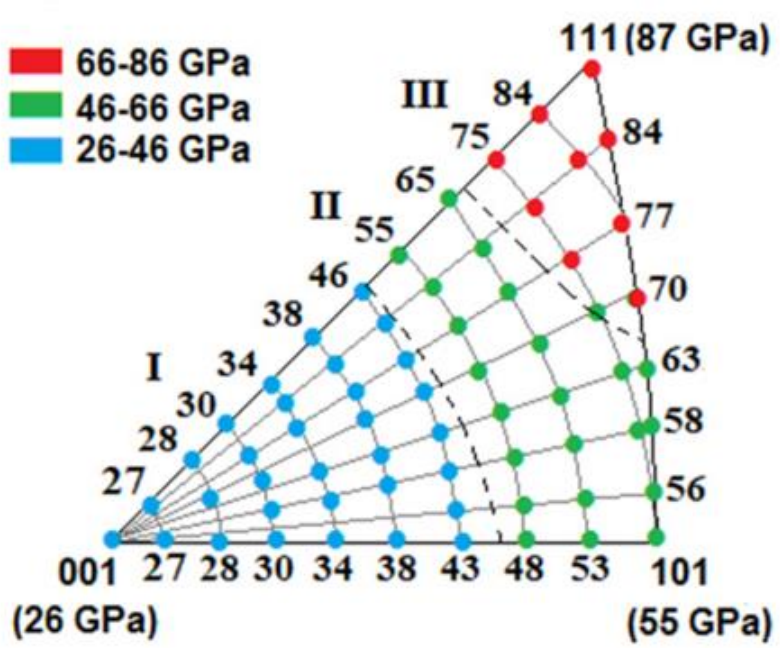

Рисунок 1.5 – Кристаллографическая зависимость модуля Юнга для сплава Ti-24Nb-4Zr-8Sn (в масс. %) [57]

Сплавы на основе Ti-Zr-Nb многофазны. Кроме двух стабильных (высокотемпературная β-фаза и низкотемпературная α-фаза), в этих сплавах при различных термомеханических условиях могут образовываться также α'-, α''- и ω-фазы [21]. Реализация потенциала обратимого $\beta \leftrightarrow \alpha''$ мартенситного превращения при сверхупругом фомовосстановлении, определеяемая величиной обратимой деформации, зависит от объема исходной β-фазы, который будет преобразован в α''-фазу. Поэтому предпочтительно однофазное β-состояние. Однако, некоторые исследования демонстрируют возможности повышения сверхупругих характеристик за счет контролируемого выделения ω-фазы.

Различают два типа ω-фазы с гексагональной решеткой: (1) формирующаяся при охлаждении «атермическая» ω_{at}-фаза и (2) формирующаяся в ходе выдержки при температуре выше комнатной, т.е. при старении, «изотермическая» ω_{iso}-фаза. Интервал образования ω-фазы зависит от состава сплава и составляет примерно 200–500 °C в зависимости от склонности к образованию ω-фазы [21]. Старение часто применяется для увеличения прочности β-титановых сплавов [58], но также может приводить к охрупчиванию [59–61]. Механические и функциональные свойства сверхупругих сплавов β-титановых сплавов после старения зависят от морфологии, размеров, объема и когерентности частиц ω_{iso}-фазы [58]. Эти характеристики можно регулировать, выбирая подходящее время и температурные условия старения, исходя из химического состава и начального структурного и фазового состояния сплава.

Во многих исследованиях [19–21,51,62,63] показано, что старение сверхупругих сплавов на основе Ti-Nb и Ti-Zr приводит к повышению их механических и функциональных свойств. Например, сплав Ti-26Nb с мелкими субзернами и высокой плотностью дислокаций после дополнительного старения при 300 °C в течение 60 минут, демонстрирует отличную сверхупругость с максимальной обратимой деформацией до 3,3 % [21]. Высокая плотность мелких (<15 нм) частиц ω_{iso}-фазы увеличивает разность между дислокационным и фазовым пределами текучести, что обеспечивает хорошую сверхупругость [21]. С другой стороны, в некоторых исследованиях [64–66] сообщается о негативном эффекте старения на сверхупругость сплавов Ti-Nb-Zr. Установлено, что старение сплава Ti-22Nb-6Zr с полигонизованной дислокационной субструктурой β-фазы приводит к чрезмерному дисперсионному упрочнению ("перестаривание"), охрупчиванию материала, снижению температуры начала мартенситного превращения и уменьшению функциональной усталостной долговечности [64]. Даже короткое время старения отрицательно влияет на функциональные свойства сплава из-за быстрого роста частиц и потери когерентной связи с матрицей β-фазы уже существующих наночастиц ω_{iso}-фазы.

Особенности структуры, такие как плотность дислокаций, концентрация и распределение малоугловых и высокоугловых границ определяют баланс прочности и пластичности, а также функциональные свойства биосовместимых метастабильных сверхупругих β-титановых сплавов. В частности, уменьшение размера зерна β-фазы (увеличение количества высокоугловых границ) в сплавах на основе Ti-Zr-Nb приводит к повышению дислокационного предела текучести и увеличению обратимой деформации [67,68]. Радикальное повышение комплекса функциональных свойств путем форимирования нанозеренного сосотояния ранее наблюдали и в традиционных СПФ на основе Ti-Ni [69]. Однако формирование наноструктур в СПФ не всегда приводит к повышению функциональных свойств, и, фактически, чрезмерное измельчение зерна в нанометровом диапазоне размеров может даже вызвать деградацию этих свойств [70,71]. Деградация формовосстановления обусловлена тем, что чрезмерное измельчение зерна высокотемпературной фазы до критического может препятствовать протеканию обратимого мартенситного превращения [71]. Малоугловые границы (границы субзерен, субграницы), в отличие от высокоугловых границ зерен, проницаемы для растущих мартенситных кристаллов, и, следовательно, менее вредны для сверхупругого поведения этих сплавов [72]. На сверхупругом сплаве Ti-22Nb-6Zr было экспериментально показано превосходство полигонизованной (наносубзеренной) субструктуры β-фазы над рекристаллизованной и наклепанной структурами по усталостной долговечности в сочетании с другими функциональными свойствами при механоциклировании с

максимальной деформацией в цикле 0,3 % и выше [73]. Такое превосходство объясняется увеличением вклада механизма сверхупругости (псевдоупругости), обусловленного обратимым $\beta \leftrightarrow \alpha''$ мартенситным превращением, в процесс деформации [73,74].

Наиболее распространенным и эффективным инструментом для управления всеми перечисленными структурными факторами, определяющими комплекс функциональных и механических свойств сверхупругих сплавов Ti-Zr-Nb, является термомеханическая обработка (ТМО). Опыт применения ТМО для повышения комплекса свойств биосовместимых метастабильных сверхупругих β-титановых сплавов будет рассмотрем в следующем разделе.

1.3.2 Термомеханическая обработка биосовместимых метастабильных β-титановых сплавов с памятью формы

Согласно М.Л. Бернштейну [75] классическая ТМО определяется как совокупность операций деформации, нагрева и охлаждения (в различной последовательности), в результате которых формирование окончательной структуры металлического сплава, а следовательно и его свойств, происходит в условиях повышенной плотности и закономерного распределения несовершенств кристаллического строения, созданных пластической деформацией. Выделяют две основных схемы ТМО. Классическая низкотемпературная термомеханическая обработка (НТМО) подразумевает пластическую деформацию аустенита ниже порога рекристаллизации с последующим последеформационным отжигом (ПДО). Классическая высокотемпературная термомеханическая обработка (ВТМО) заключается в горячей пластической деформации стабильной высокотемпературной фазы (аустенита) и последующем быстром охлаждении. Температура деформации, в этом случае выше порога статической рекристаллизации сплава, а быстрое охлаждение проводится с целью предотвращения статической рекристаллизации аустенита и таким образом сохранения в нем дислокационной субструктуры сформированной горячей деформацией.

В настоящее время НТМО является наиболее распространенной схемой ТМО биосовместимых метастабильных β-титановых сплавов с памятью формы и применяется в подавляющем большинстве исследований [19-26, 34-40, 44,49,57,67,68]. Обычно схема НТМО, особенно популярная в Японии, включет холодную прокатку или волочение с большой степенью накопленной деформации ($\varepsilon \geq 95$ %) и ПДО при высоких температурах (600–1000 °С). В некоторых исследованиях к этой НТМО добавляют дополнительное старение при температурах 200–400 °С. Применение такого подхода обусловлено его

эффективностью при формировании в сверхупругих сплавах на основе Ti-Nb и Ti-Zr благоприятной кристаллографической текстуры и соответстующей максимальной реализации заложенного химическим составом сплава теоретического ресурся обратимой деформации. Этот подход зарекомендовал себя при экспериментальной оптимизации химического состава сплавов путем варьированиии содержания легирующих элементов с малым шагом ~1 ат. %. Однако, он реализуется в лабораторных условиях на тонких (0,1–1 мм толщиной) фольгах/пластинах и не предполагает масштабирование ТМО на реальное промышленное производство полуфабрикатов, требуемых для изготовления ортопедических имплантатов. Кроме того, отсутствие вариантов ТМО с разными деформационно-термическими условиями продольной прокатки существенно ограничивает дапазон возможных структурно-фазовых состояний.

Сведения о влиянии ВТМО на структуру и свойства сверхупругих метастабильных β-титановых сплавов ограничены лабораторными исследованиями четырехкомпонентных СПФ Ti-Zr-Nb-Ta [38,63], в которых изучали влияние отжига на структуру и свойства горячедеформированных листов. То есть, исследования влияния именно высокотемпературной горячей деформации, проводимой с применением разных методов ОМД и деформационно-термических условий, на структуру и свойства биосовместимых метастабильных β-титановых сплавов с памятью формы до сих пор не проводились.

Наиболее систематические исследования влияние НТМО, включающие ХП в широком интервале степеней деформаций и ПДО по разным режимам для изучения особенностией структурообразования, фазовых превращений, функциональных и механических свойств выполнены на сплаве СПФ Ti-22Nb-6Zr [65,73–78]. Установлено, что умеренная холодная пластическая деформация (e=0,3) прокаткой формирует в сплаве Ti-Nb-Zr развитую дислокационную субструктуру β-фазы. После повышения степени деформации до интенсивной (e=2) наряду с развитой дислокационной субструктурой наблюдается локальное формирование нанокристаллической структуры; аморфизация структуры не происходит. В деформированном состоянии также в малом количестве присутствуют α''-мартенсит, α- и ω-фазы.

Исследование влияния термической обработки холоднодеформированного СПФ Ti-22Nb-6Zr показало, что в результате ПДО при 500 °С после умеренной ХП (e~0,3) формируется полигонизованная субструктура («наносубзеренная»: размер субзерен 20–100 нм). При повышении температуры ПДО до 550 °С субзерна растут до нано- и субмикронного размера (средний размер около 100 нм), а после ПДО при 600 °С, 1 ч их размер увеличивается до субмикронного (200–500 нм). После ТО при 600 °С в структуре наблюдаются отдельные рекристаллизованные зерна β-фазы размером несколько микрон.

После ПДО при 750 °С наблюдается уже полностью рекристаллизованная структура β-фазы. α-фазу наблюдали в интервале температур ПДО 450–600 °С, в отличие от ω-фазы, частицы которой после ПДО при 600 °С в структуре отсутствуют [75–78]. ПДО после интенсивной пластической деформации при температурах 500-700 °С формирует смешанную наносубзеренную+нанозеренную структуру: преимущественно формируется полигонизованная наносубзеренная структура β- и α-фаз.

В этом же цикле работ [75–78] методами измерения микротвердости, статических и циклических механических испытаний определяли комплекс свойств сплава с целью оптимизации режима ТМО. Установлено, что НТМО, включающая умеренную холодную пластическую деформацию с ПДО при 600 °С в течение 30 мин, формирующим преимущественно паносубзеренную структуру β-фазы, позволяет эффективно повысить комплекс функциональных свойств СПФ Ti-Nb-Zr для достижения наилучшей биомеханической совместимости: понизить модуль Юнга до 25-40 ГПа, уменьшить накопленную при механоциклировании остаточную деформацию до =1 % после 100 циклов и увеличить более чем в 10 раз усталостную долговечность по сравнению с исходном состоянием. Кроме того, в работе [74], показано, что этот режим НТМО сплава Ti-Nb-Zr обеспечивает наибольшие стабильность комплекса функциональных свойств и сопротивление усталости в сочетании с формированием благоприятных свойств поверхностного оксидного слоя. Подход к выбору условий НТМО, реализованный на сплавах Ti-22Nb-6Zr может быть применен для сплавов Ti-18Zr-(14–15)Nb, которые являются объектами данной работы.

Все рассмотренные работы, посвященные исследованию влияния ТМО на структурно-фазовое состояние, кристаллографическую структуру, механических и функциональных свойств биосовместимых метастабильных β-титановых сплавов с памятью формы выполнены в лабораторных условиях и на малых образцах. Важной задачей является масштабированние полученных результатов в промышленных условиях для получения требуемых полуфабрикатов для изготовления ортопедических имплантатов. К наиболее востребованным полуфабрикатам для изготовления ортопедических имплантатов относятся длинномерные (более 2000 мм) прутковые заготовки диаметром от 3 до 8 мм. Высокие требования к точности геометрии, предъявляемые к таким прутковым полуфабрикатам, обусловливают необходимость их финальной обработки на станках продольного точения с числовым программным управлением. Для изготовления таких полуфабрикатов необходимо применение различных методов ОМД и их сочетаний, обеспечивающих эффективное преобразование слитка в длинномерный прутковый полуфабрикат. Следующий раздел посвящен анализу таких методов.

1.4 Методы ОМД для получения длинномерных прутковых полуфабрикатов

Современные технологии ОМД включают множество способов пластического деформирования, обеспечивающих решение различных задачи получения полуфабрикатов и металлоизделий из металлов и сплавов, в том числе длинномерных прутковых полуфабрикатов из титановых сплавов медицинского назначения. Традиционные способы, широко применяемые в металлургической промышленности, включают прессование, ковку и прокатку [79–81]. Эти процессы ориентированы на получение металлопродукции заданной геометрической формы (профиля) и размеров. Все доступные методы в контексте этого диссертационного исследования следует рассматривать с точки зрения возможности получения длинномерных (≥2000 мм) прутковых полуфабрикатов малого сечения (3-8 мм) путем рационального и последовательного их применения для эффективного преобразования слитка большого диаметра (более 100 мм) в требуемую продукцию.

В решении проблемы эффективного преобразования заготовок, в т.ч. слитков, существенный прогресс может быть достигнут с помощью применения процессов винтовой, и ее частного случая, радиально-сдвиговой прокатки. Винтовая (поперечно-винтовая, косая) прокатка является методом пластического деформирования заготовки приводными валками, вращающимися в одну сторону, оси которых скрещены с осью прокатки. Деформируемая заготовка и все её структурные элементы при этом совершают движение по винтовой траектории. Эта технология распространилась при производстве бесшовных труб [82] и сплошных заготовок и прутков [83]. Второе наиболее актуально в контексте описанной проблемы и, поэтому, подробно рассмотрено далее.

Назначение процесса винтовой прокатки заключается в измельчении структуры и уплотнении металла по всему сечению проката, с получением уникального структурного строения и повышением свойств. В основе процесса лежит достижение И. Н. Потапова и П. И. Полухина с сотрудниками [83,84], об определяющем влиянии траекторий винтового движения прокатываемой заготовки на условия деформации металла. При переходе к большим углам подачи β_1=18-24° создаются условия для уплотнения и интенсивной проработки структуры металла. Ранее такой обратный эффект считался невозможным для винтовой прокатки. Качественное своеобразие способов винтовой прокатки в области больших углов подачи и отличие от прошивки выделено авторским термином «радиально-сдвиговая прокатка (РСП)». Схемы очага деформации при РСП, отражающие ключевые особенности процесса представлены на рисунке 1.6. Развитие РСП позволило создать технологии и станы, специально ориентированные на реализацию управляемой деформации с большими степенями в длинномерных изделиях [84–90].

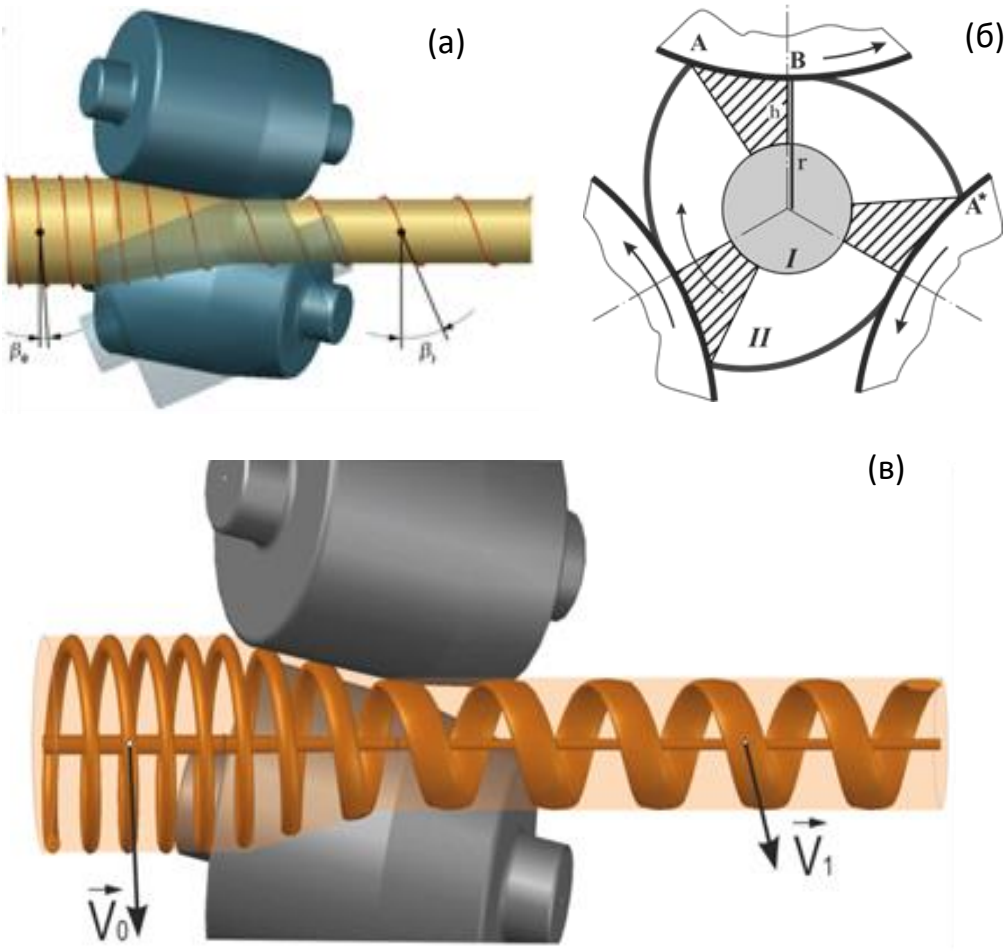

Рисунок 1.6 – Схема очага деформации при РСП с углами подъема винтовых траекторий (а), характерные зоны в поперечном сечении очага деформации при РСП (б), схема торможения внешних слоев заготовки и образования расширяющихся трубок тока (в)

В процессе РСП металл совершает геликоидальное течение по траекториям спирального типа (рисунок 1.6). Угол подъема (наклона к плоскости поперечного сечения) траекторий увеличивается от периферии к центру, достигая 90° на оси прокатки. При этом формируется весьма своеобразное деформированное состояние металла с характерной неоднородностью. Математическая модель, рассмотренная в [85], схематизирует эту неравномерность выделением двух зон с качественно различными условиями деформации. В центральной зоне I металл радиально сжимается и растягивается вдоль центральной оси, соответственно коэффициенту вытяжки. В зоне II развивается радиальная деформация, с областями сжатия и растяжения. Степень деформации в зоне II в 8–10 раз выше уровеня, определенного изменением площади поперечного сечения заготовки.

Кинематика течения металла характеризуется выраженной траекторно-скоростной градиентностью [86]. Во внешнем слое течение замедляется, а во внутреннем - ускоряется (рисунок 1.6 в). Взаимодействие разнонаправленных потоков металла создает объемный макросдвиг, способствующий проработке структуры материала. Уменьшение скорости внешнего слоя обусловлено образованием трубок тока, в которых элементы структуры металла сжимаются и растягиваются. Скорость частиц на осевом волокне увеличивается пропорционально коэффициенту вытяжки, так же, как и при продольной прокатке. Структура сплавов прорабатывается по типу продольной прокатки. На нейтральном слое скорость частиц не изменяется, площадь сечения трубок тока остается постоянной. Формирование трубок тока в очаге деформации - одна из ключевых особенностей РСП. Преимущества способа обусловлены наличием этой зоны, отсутствующей в других процессах получения прутков. Получаемый прокат имеет функционально градиентную структуру, что может быть, как преимуществом, так и недостатком. Неравномерность деформации и температуры в заготовках после РСП может быть проблематичной для термообрабатываемых сплавов, поэтому требуется исследование этих явлений перед применением РСП к новым сплавам.

Получение методом РСП пруткового полуфабриката малого сечения ограничено сверху диаметром около 10 мм. Это ограничение диаметра проката обусловлено особенностями конструкции современных станов РСП. В контексте решаемой проблемы получения длинномерных прутковых полуфабрикатов малого сечения необходимо рассматривать комбинацию РСП с другими процессами ОМД. Одним из перспективных подходов является применение ротационной ковки (РК). Эффективность этого метода ОМД была продемонстрирована при получении прутков диаметром 2–20 мм из СПФ на основе никелида титана [91–93].

РК обычно используют для уменьшения диаметров сплошных или трубчатых металлических полуфабрикатов с постоянного или переменного сечения [80,94]. На рисунке 1.7 показана схема ковочного узла двухбойковой машины ротационной ковки прутков. Обработка заготовки реализуется небольшими по степени деформации шагами при высокочастотном возвратно-поступательном движении калиброванных бойков [95]. Рабочая поверхность байков охватывает практически весь внешний контур очага деформации. Деформирующие усилия радиального направления равномерно сжимают прутковую заготовку по периметру, что приводит к повышению однородности распределения пластической деформации по поперечному сечению.

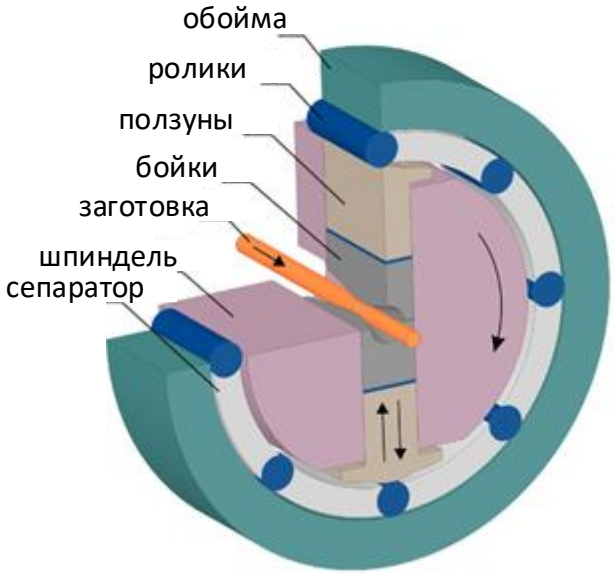

Рисунок 1.7 – Схема ковочного узла двухбойковой машины РК

Наиболее подробно сочетание РК с другими методами ТМО, такими как РСП и РКУП, изучено применительно к сплавам на основе Ti-Ni в работах [96,97], выполненных в ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ» и на опытно-производственной базе ИМЕТ РАН. В частности, на основании выявленных закономерностей и особенностей структурообразования и формирования функциональных свойств разработаны рекомендации по оптимизации параметров технологии и режимов ПДО для получения объемных и длинномерных заготовок околоэквиатомных СПФ Ti-Ni с повышенным комплексом функциональных свойств [98]. Успешный опыт реализации схем комбинированной ТМО обладает перспективой: может быть применен к биосовместимым сверхупругим сплавам Ti-Zr-Nb.

В разработке промышленных технологий получения структурированных прутков весьма перспективны комбинированные схемы деформации, сочетающие радиально-сдвиговую прокатку продольную прокатку и/или ротационную ковку [84,89]. В этом случае процесс пластической деформации разбивается на две последовательные стадии. Радиально-сдвиговая прокатка на первой стадии формирует градиентную структуру с мелкодисперсным периферийным слоем и высоким уровнем вязкопластических свойств. Последующая продольная прокатка и/или РК выравнивает структуру по всему сечению и повышает свойства металла в целом.

Перспективность комбинированной ТМО, включающей РСП и продольную прокатку, была показана при производстве длинномерных прутковых полуфабрикатов из титана для медицинского назначения. Так, в центре наноструктурных материалов и

нанотехнологий БГУ (Белгород) создано малотоннажное производство длинномерных прутков из нелегированного титана марки ВТ1-0 в субмикрокристаллическом (СМК) и наноструктурном (НС) состояниях [88]. Технологическую основу производства составляет сочетание РСП с традиционными методами продольной прокатки и механо-термической обработки. Сочетание радиально-сдвиговой и продольной прокатки обнаруживает явно выраженный синергетический эффект в проработке структуры и повышении свойств металлов [88,89]. Достигнутые характеристики механических свойств СМК и НС-титана соответствуют полному комплексу требований к материалам для медицинских имплантатов, применяемых в травматологии, ортопедии и стоматологии. Показано, что формирование субмикронной зеренно-субзеренной структуры в металлических материалах с преимущественно большеугловыми границами зерен в прутках из нелегированного титана ВТ1-0 приводит к значительному (практически в два раза) повышению пределов текучести и прочности по сравнению с исходным состоянием [88]. Отмечается, что для титана ВТ1-0 в НС состоянии прочностные характеристики только на 5–10 % ниже, чем у легированных сплавов ВТ6 и ВТ16, в то же время пластичность (максимальное удлинение до разрушения) у НС ВТ1-0 существенно выше.

Способы интенсивной пластической деформации (ИПД) направлены на получение материалов с рекордными уровнями прочности и пластичности, за счет измельчения структурных элементов [99]. Основным условием построения процессов ИПД является достижение (накопление) больших степеней истинной деформации (6-8 и более) в теплом или холодном состоянии при минимальных изменениях габаритных размеров деформируемых объемов. Теоретически и практически это возможно только при высоком уровне сдвиговых или знакопеременных линейных деформаций, поскольку требуемые степени эквивалентны деформации при простой прокатке с обжатием более 99,96 %. Среди всех методов ИМД можно выделить следующие: равноканальное угловое прессование (РКУП) [99,100], винтовая экструзия [101], мультиосевая (всесторонняя) ковка [102], осадка с кручением [103], аккумулятивная прокатка [104].

РКУП – это из наиболее распространенных методов интенсивной пластической деформации, позволяющий получать объемные наноматериалы [105]. Схема этого метода представлена на рисунке 1.8 а. Металлический образец помещают в верхней части и прессуется в канал. Образец изгибается при прохождении через канал, достигая точки изменения угла. После реализации деформации, образец выдавливают из другого конца пресс-формы. Интенсивность деформации зависит от угла наклона канала. На рисунке 1.8 б показаны основные маршруты, используемые в процессе РКУП. Каждый из этих маршрутов создает различные поля напряжений в образце. Эти маршруты могут включать:

(1) поворот образца на 180° вокруг основной оси; (2) поворот образца на 90° при симметрии; и (3) переворот образца.

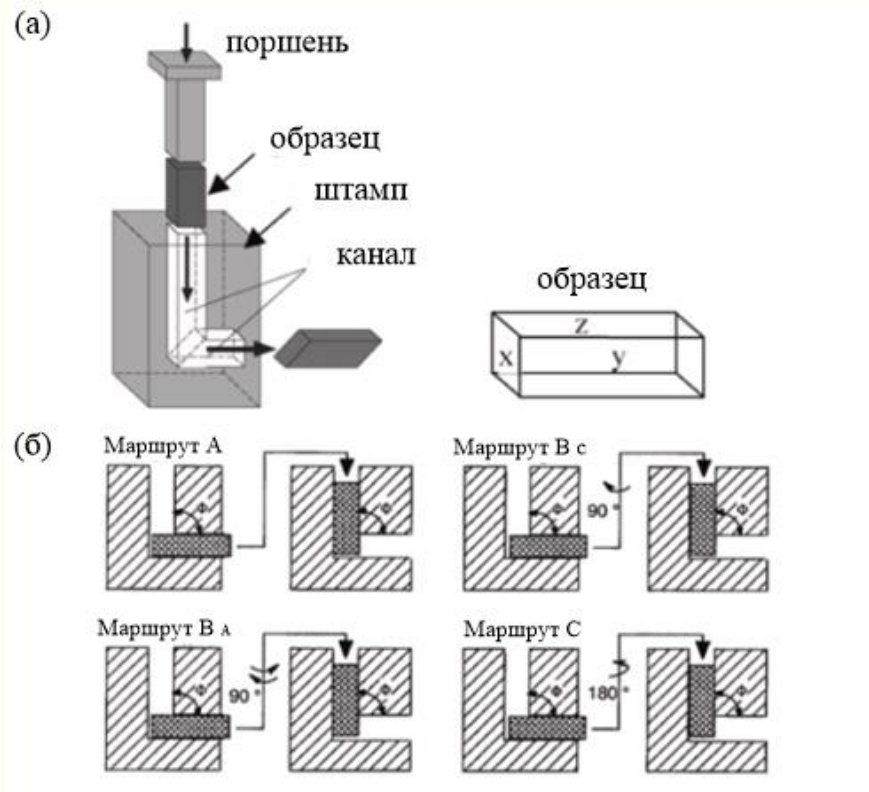

Рисунок 1.8 – Схема процесса РКУП (а), схемы основных маршрутов РКУП (б) [105]

Излом траектории течения металла на стыке каналов в процессе РКУП создает в очаге деформации интенсивный макросдвиг, что позволяет достигать больших степеней накопленной деформации практически без изменения размеров сечения заготовки. А это обеспечивает возможность многократного воспроизведения процесса для одного и того же объема металла и практически неограниченного увеличения результирующей степени деформации. К проблемным, и пока нерешенным, вопросам РКУП и винтовой экструзии относится масштабный фактор и невозможность структурирования металла в длинномерных объемах. Для решения указанной проблемы может быть реализовано 2 подхода. Первый заключается в применении ИПД методом РКУП в качестве промежуточной операции перед прокаткойи или волочением. Второй представляет собой реализацию промышленно-ориентированной модификации РКУП метода РКУП-Конформ. Оба подхода были эффективно реализованы при обработке титановых сплавов медицинского назначения [106–109].

Как показали исследования, в результате РКУП в технически чистом титане формируется структура с размером зерен/субзерн примерно 200 нм, предел прочности

титана марки Gr4 возрастает с 700 до 1100 МПа [107]. Последующая деформация волочением или прокаткой до e~1 прутков РКУП позволяет дополнительно измельчить зерно титана до 100 нм и, соответственно, повысить предел прочности в Gr-4 до 1300 МПа. Полученные по разработанной технологии прутки НС Ti выпускаются мелкосерийными партиями на созданном коллективом ООО НаноМет и поставляются заказчикам в Чехии и США. Более 10 000 дентальных имплантов из уфимского НС Ti уже установлены пациентам в Чехии и США [110]. ИПД обработки низкомодульных Ti- сплавов, в частности, сплавов Ti-15Mo, так же позволяет сформировать наноструктурное состояние и значительно повысить их служебные свойства [111,112]. Установлены режимы РКУП сплава Ti-15Mo, обеспечивающие формирование НС структуры со средним размером зерен/субзерен ≈200 нм. Разработанные режимы РКУП обеспечивают получение полуфабрикатов со сбалансированным комплексом свойств: высокой прочностью сплава (1450 МПа), пределом выносливости при усталостных испытаниях ≈640 МПа, пластичностью 10 % и низким модулем упругости [112].

За последние 30-40 лет исследования, поосвященные наноструктурированию различных металлов и сплавов методами ИПД получили широкое распространение. Однако, систематических исследований влияния ИПД на фазо- и структурообразование биосовместимых метастабильных сверхупругих β-титановых сплавов до сих пор не проведено.

1.5 Методы аддитивных технологий для получения персонализируемых ортопедических имплантатов

Активное развитие аддитивных технологий (АТ) открыло новые возможности для создания персонализруемых ортопедических имплантатов [113,114]. АТ – это технологии выращивания объектов, которые за последние 15 лет стали одним из самых быстро развивающихся рынков. Благодаря применению систем автоматизированного проектирования и АТ промышленность получила возможность изготовления персонализированных под конкретного пациента имплантатов, имеющих различную сложную геометрическую конфигурацию. Кроме того, применение высокоточных методов АТ позволяет создавать пористые материалы из биосовместимых титановых сплавов на основе ячеистых структур с управляемой внутренней поверхностью. Такие материалы обладают повышенной биомеханической совместимостью за счет более низкого (1–10 ГПа) модуля Юнга, а также обеспечивают условия для врастания костной ткани внутрь пористой

структуры за счет развития остеоинтеграции, что повышает прочность механической связи имплантата и кости [115–117].

В 2010 году Американское общество испытаний и материалов «ASTM F42-Additive manufacturing» сформулировало список стандартов, которые разделяют различные типы аддитивного производства в семь категорий [118]: стереолитография (фотополимеризация), струйное распыление материала, распыление связующего компонента, экструзия материала, сплавление в порошковом слое, листовое ламинирование, направленное выделение энергии (направленный синтез).

Наиболее широкое распространение при изготовлении ортопедических имплантатов из металлических материалов получили методы плавления в порошковом слое, которые разделяются на 2 способа по типу источника энергии: лазерный или электронный пучок («selective laser melting» (SLM)/селективное лазерное плавление (СЛП) и «electron beam melting» (EBM)) [114]. Применение лазерного пучка обеспечивает более высокую точность изготовления, обусловленную малым диаметром пучка лазера (20-80 мкм) по сравнению с электронным пучком (100 мкм). Высокая разрешающая способность СЛП, позволяет получать наилучшую геометрическую точность и качество поверхности изделий по сравнению с остальными аддитивными технологиями [119]. Поэтому далее этот метод будет рассмотрен подробнее.

Схематическая иллюстрация процесса СЛП представлена на рисунке 1.9. Источник энергии – лазерный луч направлен на порошок, который распределён по поддерживающей платформе. Луч проходит («сканирует») по слою порошка и плавит его в соответствии с заданной стратегией сканирования. После полного прохождения и проплавления слоя порошка, платформа опускается на заданную величину и специальный скребок (ракель/рекотер) распределяет новый слой порошка из подающей ёмкости, затем процесс плавления нового слоя повторяется. В большинстве случаев платформа нагревается для уменьшения температурного градиента, снижая внутренние напряжения, которые могут привести к повреждениям. Процесс СЛП происходит в закрытой камере, наполненной инертным газом (аргон или азот) для исключения окисления [113,119].

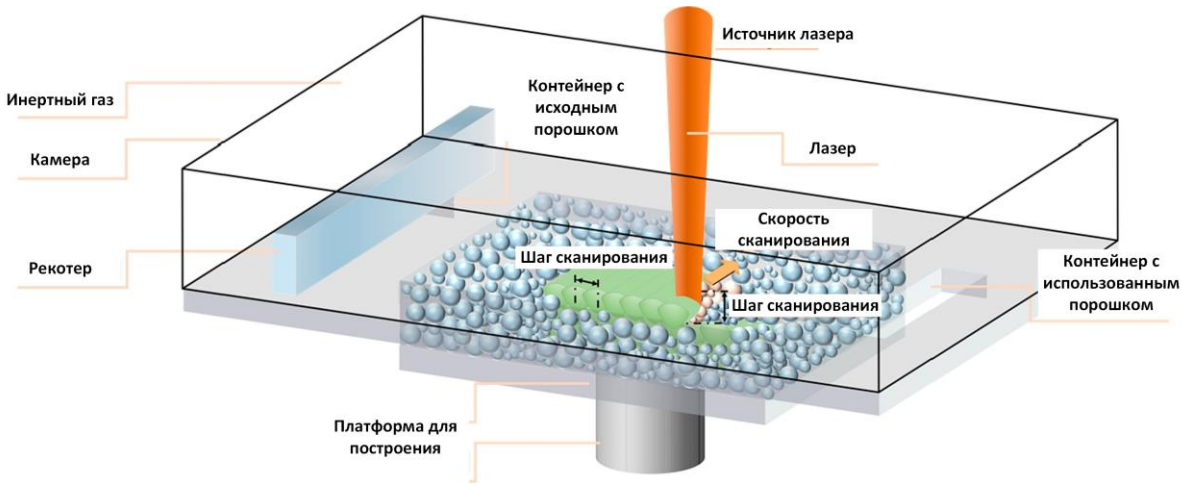

Рисунок 1.9 – Схема процесса СЛП [119]

Успешное получение качественных металлических изделий методом СЛП зависит от множества параметров, которые в упрощенном представлении могут быть разделены на две категории: характеристики материала и параметры процесса (рисунок 1.10) [119].

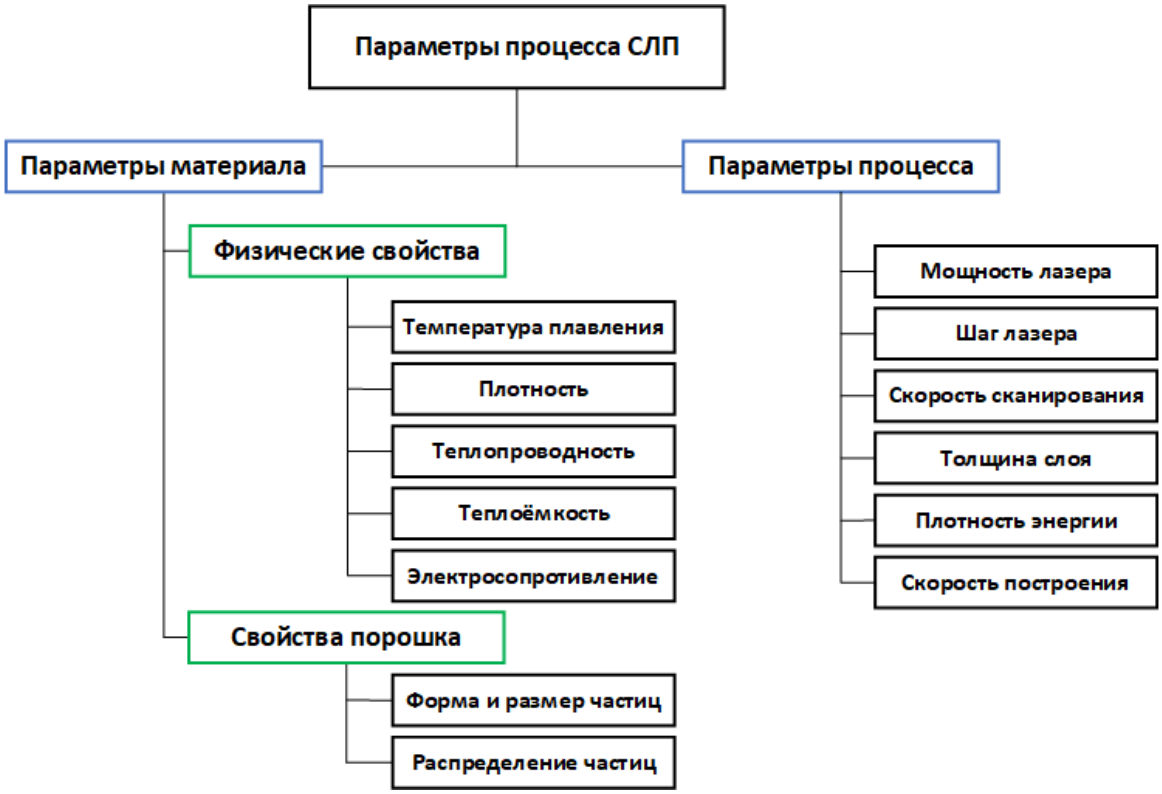

Рисунок 1.10 – Параметры, влияющие на процесс СЛП (адаптировано из [119])

Свойства порошкового материала зависят от химического состава сплава, определяющего его физические свойства, и геометрических характеристик порошка, определяющих его технологические характеристики. Физические свойства материала,

которые напрямую влияют на процесс СЛП, включают плотность, температуру плавления, теплопроводности, теплоемкость и электросопротивление. Эти параметры во многом определяют условия, необходимые для качественного проплавления сплава. На технологические характеристики порошкового материала, его текучесть и насыпную плотность, влияют морфология, форма, размер частиц, химический состав и т. д. К примеру, форма и гранулометрический состав порошка существенно влияют на его текучесть. Чем выше текучесть, тем лучше распределение частиц по площади всего слоя и, следовательно, выше плотность материала после его расплавления и затвердевания. Геометрические параметры порошка, такие как его морфология, распределение, насыпная плотность и т. д., зависят прежде всего от метода получения порошка [120–122].

Процесс СЛП регулируется путем изменения четырёх базовых параметров:

- Мощность лазера (P)
- Скорость сканирования (скорость перемещения лазерного луча) (v)
- Шаг сканирования (расстояние между проходами лазера) (h)
- Толщина слоя (t)

Основными расчетными параметрами, которые применяют для оптимизации режимов СЛП [123,124], являются:

- Объемная плотность энергии (E) – $E=P/v \cdot h \cdot t$ (Дж/мм^3)
- Скорость построения (BR) – $BR=v \cdot h \cdot t$ (см^3/ч)

Механические свойства, качество поверхности и точность изделий, получаемых методом СЛП, зависят от множества параметров, которые необходимо оптимизировать. В настоящее время существует два основных способа реализации этой оптимизации для новых сплавов. Чаще всего эту оптимизацию осуществляют экспериментальным путем варьируя режимы СЛП, которые охватывают различные комбинации базовых параметров, стратегии послойного синтеза и ориентации деталей [125–129]. После синтеза образцов оцениваются их относительная плотность, микроструктура и механические свойства. На основании результатов анализе делается заключение о влиянии различных параметров СЛП на геометрические и эксплуатационные характеристики конечного изделия. Этот подход дает удовлетворительные результаты, но отличается высокой трудоемкостью, поскольку требует нескольких циклов СЛП и большого времени для экспериментальной работы.

Другой способ введения нового материала для СЛП – это применение численного моделирования с целью поиска подходящих параметров синтеза [130–133]. Однако из-за большого количества переменных эти модели требуют значительного времени и ресурсов

для моделирования одного прохода лазера, не говоря уже о сложной детали с множеством проходов. Более того, чем сложнее модель, тем более трудоемка процедура экспериментальной калибровки.

Перспективным и эффективным представляется подход, сочетающий использование упрощенной математической модели ванны расплава и экспериментально-калибровочной процедуры, позволяющий реализовать контроль уровня дефектной пористости изделий, полученных методом СЛП [123]. Ключевое преимущество этого метода в сокращении времени, количестве циклов СЛП и объеме экспериментальной работы по оценке образцов, необходимых для оптимизации процесса для любого исходного порошкового материала и установки СЛП. В развитии этого подхода была опубликован работа [124], демонстрирующая его эффективность в предсказании микроструктуры сплавов после СЛП. Они основаны на том, что микроструктура изделий, изготовленных методом СЛП, в основном зависит от скорости охлаждения и термического градиента вблизи ванн расплава, формируемых лазерным лучом [134,135]. Показана зависимость размера зерна и фактора формы зерна (соотношения высоты к ширине зерен в плоскоти, параллельной направлению построения) от конкретной комбинации параметров СЛП (мощность лазера, скорость сканирования, толщина слоя и расстояние между ячейками) [124].

К биосовместимым сверхупругим β-титановым сплавам подход, основанный только на эксперименте, был применен впервые в работе [136] для определения оптимальных режимов СЛП. Двадцать семь калибровочных образцов из сплава с памятью формы Ti-Zr-Nb были получены методом СЛП на лазерной установке EOSINT M280 с применением различных параметров синтеза: мощность лазера (P=125, 200, 280 Вт), скорость сканирования (v=700, 950, 1200 мм/с), расстояние между проходами (h=80, 140, 200 мкм) и толщина слоя (t=60 мкм). Исследование показало, что оптимальное значение объемной плотности энергии, которое соответствует наибольшей относительной плотности материала (низкой дефектной пористости), являются 25 и 45 Дж/мм^3 (рисунок 1.11).

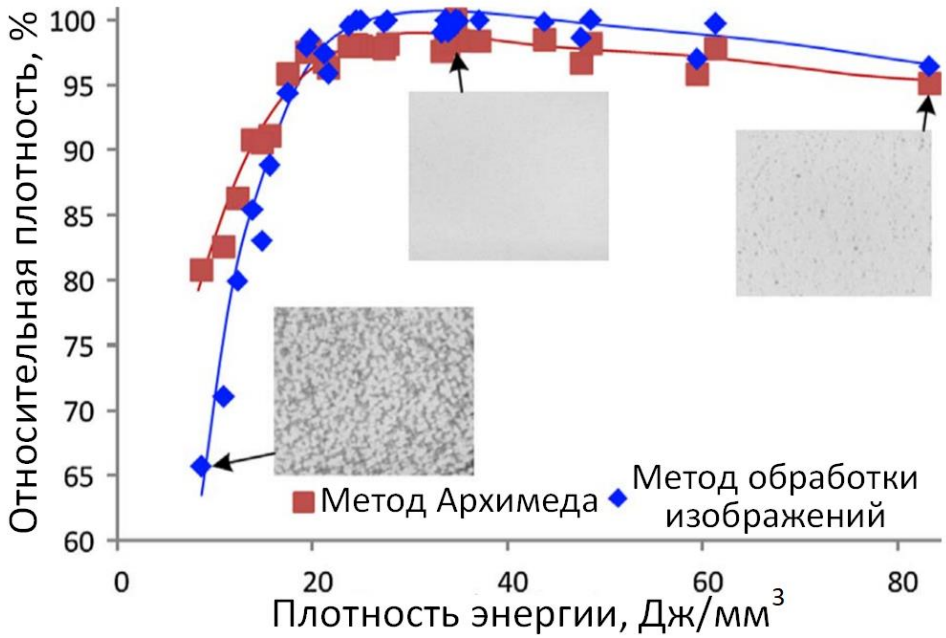

Рисунок 1.11 – Относительная плотность по отношению к объемной плотности энергии лазера (снимки компьютерной томографии, соответствующие трём выбранным точкам плотности энергии) [136]

На основании исследования была составлена карта параметров СЛП, которая представлена на рисунке 1.12. Она разделена на 4 зоны, где отражены выбранные параметры СЛП. Зоны с низкими значениями плотности энергии или скорости построения были исключены, т. к. при данных параметрах недостаточно энергии для расплавления материала. В зоне I относительная плотность материала меньше 99 %. Комбинация высокой плотности энергии и низкой скорости построения приводит к переплаву, формированию газовых пор и испарению материала. Зона II имеет плотность энергии и скорость построения E=25–45 Дж/мм^3 и 10–50 см^3/ч, соответственно. Данные параметры оптимальны для изготовления образцов с наибольшей относительной плотностью материала. Для достижения наилучшего качества поверхности скорость построения должна быть уменьшена до 10–25 см^3/ч. В зоне III комбинация низкой плотности энергии и низкой скорости построения приводит к минимальному пересечению ванн расплава и формированию пор. С увеличением скорости построении, как видно из зоны IV, происходит дальнейшее уменьшение относительной плотности материала.

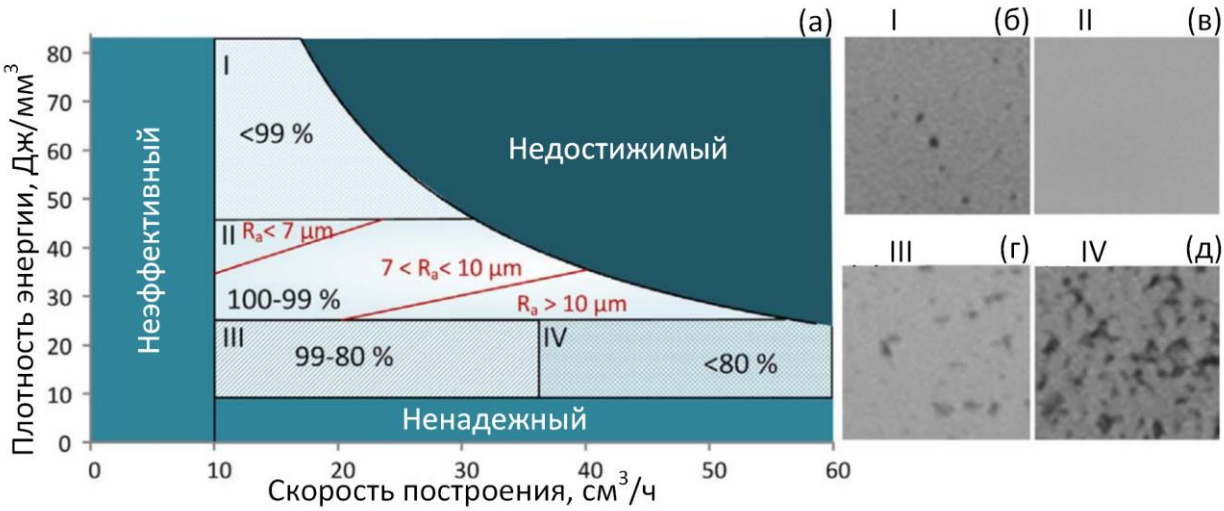

Рисунок 1.12 – Карта параметров процесса СЛП для сплава Ti-Zr-Nb к соответствующим зонам I (б) II(в) III(г) IV(д), значения соответствуют параметру относительной плотности материала [136]

Очевидно, что применение СЛП для изготовления изделий из СПФ предоставляет широкий спектр возможностей для промышленного использования. Однако существуют сложности, которые должны быть учтены. Первая – это невозможность использовать ТМО, как способ управления структурой изделий, что существенно снижает возможности повышения комплекса механических и функциональных свойств. Вторая сложность – это анизотропия структуры и кристаллографической текстуры, которую практически нельзя избежать даже с усовершенствованием стратегии сканирования и оптимизации параметров процесса СЛП. Из-за этих ограничений необходимо анализировать существующие подходы к термической обработке, которые показали положительные результаты в предыдущих исследованиях.

К наиболее эффективным видам термической обработки СПФ относятся отжиг, старение и термоциклирование. Если первые два применимы к множеству других металлических материалов, то третий возможно реализовать только при условии протекания в сплаве обратимого термоупругого превращения превращения при измененеии температуры. Термоциклическая обработка (ТЦО), заключающаяся в многократном повторении цикла нагрев-охлаждение и обеспечивающая протекание обратимого мартенстиного превращения, приводит к эффективному повышению плотности дислокаций, что было показано на традиционных СПФ на основе Ti-Ni [137–140]. Этот структурный эффект способствует повышению прочностных характеристик СПФ за счет дислокационного упрочнениея, вызванного превращением.

К настоящему времени большие успехи достигнуты в изучении влияния различных режимов ТО на структуру и свойства СПФ Ti-Ni, полученных методом СЛП [141–143]. В частности, показано, что высокотемпературный отжиг при 900–1300 ℃ сплавов Ti-Ni после СЛП, приводит к значительному снижению их прочностных характеристик [142,143]. С другой стороны, низкотемпературное старение (350–450 ℃) сплавов Ti-Ni, обогащенных никелем, способствует увеличению их прочностных и функциональных свойств [143]. Было показано, что старение при 350 ℃ сплава Ti-50,8Ni (в ат. %) приводит к значительному увеличению реактивного напряжения (с 1200 до 1800 МПа), обратимой деформации деформации (с 3,15 до 5,50 %) по сравнению с исходным состоянием после СЛП [143]. Эффективность ТЦО и ее сочетания с ТО для управления комплексом функциональных свойств сплава Ti-50,2Ni (в ат. %) после СЛП была показана в работе [144]. Установлено, что ТЦО (10 циклов) приводит к снижению температур мартенситного превращения на 10-15 ℃, повышению плотности дислокаций и сооответствующему увеличению предела текучести. А сочетание ТЦО с ТО способствует повышению обратимой деформации и реактивного напряжения [144].

Исследования влияния ТО на структуру и свойства биосовместимых безникелевых метастабильных β-титановых сплавов с памятью формы, полученных методом СЛП весьма ограничены [145]. В литературе находятся считанное количество исследований трехкомпонентных СПФ на основе Ti-Zr-Nb [136,146] и четырехкомпонентных на основе Ti-Zr-Nb-Sn [147,148] и Ti-Zr-Nb-Ta [149,150], полученных методом СЛП и подвергнутых последующей ТО. В основном в этих исследованиях представлены измерения твердости или результаты испытаний на сжатие, а часть из них ориентирована на создании пористых материалов. Показаны возможности получения биосовместимых и низкомодульных материалов и изделий сложной геометрии из новых сплавов на основе Ti-Zr-Nb. Существенный пробел этих исследованиях заключается в том, что до настоящего времени отстуствуют результаты, демонстрирующие сверхупругое поведение, характеризующееся относительно высокими обратимыми деформациями, СПФ на основе Ti-Zr-Nb, полученных методом СЛП.

1.6 Заключение по главе 1

В результате анализа современных источников литературы в выбранной области исследованй показана перспективность безникелевых сплава с памятью формы на основе Ti-Zr-Nb и обоснован наиболее оптимальный химический состав. На основании сопоставления требований к материалам для ортопедических имплантатов с свойствами

сплавов Ti-Zr-Nb подтверждена их востребованность в качестве материалов для имплантатов, функционирующих под нагрузкой. Анализ современных методов получения и обработки металлических биоматериалов, включающих методы термомеханической обработки и аддитивных технологий, подтвердил перспективу разработки технологического процесса для изготовления полуфабрикатов и изделий из сплавов Ti-Zr-Nb. Вместе с тем, продемонстрирован существенный пробел в прикладных научных исследованиях, посвященных решению описанной задачи.

Таким образом, очевидна необходимость в разработке сквозных (от слитка до изделия) технологий получения и обработки материалов и полуфабрикатов для изготовления ортопедических имплантатов, в том числе персонализируемых, из биосовместимых сверхупругих титановых сплавов, обладающих высокой биомеханической и биохимической совместимостью с костной тканью человека. Такая технология должна быть обеспечена адекватной научной базой, поэтому в основе решения этой прикладной научной проблемы лежит установление взаимосвязи между технологическими, термомеханическими условиями получения и обработки, структурно-фазовым состоянием, кристаллографической текстурой, комплексом механических и функциональных свойств сверхупругих сплавов Ti-Zr-Nb.

ГЛАВА 2 Материалы и методики исследования

Глава 2 посвящена описанию общего подхода к получению объектов диссертации, их обработке, исследованиям и испытаниям, обеспечивающим достижение цели работы. Приведено описание методов выплавки слитков большого развеса, оценки их химического состава и методов первичной ТМО, направленной на получения заготовок для последующих обработок. В заключительной части главы описан общий подход к исследованию структуры и свойств сплава Ti-Zr-Nb после различных обработок на последовательных стадиях развития технологического процесса, позволяющий установить взаимосвязь фазо- и структурообразования с комплексом механических и функциональных свойств.

2.1 Материалы и методы их получения и обработки

Объектами исследования в данной работе были слитки большого развеса сплава Ti-Zr-Nb и материалы, полученные на разных стадиях их обработки. Номер, масса и химический состав слитков с указанием главы, в которой использован материал из пронумерованного слитка, представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Химический состав слитков сплава Ti-Zr-Nb

№ слитка	Масса, кг	Содержание элементов в ат. %			Содержание элементов в масс. %				Глава, в которой используется
		Ti	Zr	Nb	O	C	H	N	
1	10	осн	18,0±0,2	14,4±0,2	0,09	0,01	0,003	0,01	5, 8, 9
2	30		19,0±0,5	14,0±0,5	≤0,15	≤0,05	≤0,02	≤0,02	3, 6, 9
3	20		17,8±0,5	15,1±0,5					6
4	14		18,3±0,5	15,5±0,5					3, 6, 7
5	15		17,9±0,5	15,1±0,5					6
6	14		18,3±0,5	15,3±0,5					6
7	15		17,5±0,5	13,8±0,5					8

Слиток 1 диаметром 50 мм и длиной около 660 мм выплавлен в 2015 году методом индукционной гарнисажной плавки компанией Flowserve Corporation (США). Химический состав слитка предоставлен компанией-производителем при поставке. Следует отметить, что полученный химический состав в достаточной степени соответствует заданному (Ti-18Zr-14Nb (ат. %)) и наиболее перспективному на тот момент времени. После выплавки слиток был подвергнут горячему изостатическому прессованию при температуре 900 °С и

давлении 100 МПа. Часть слитка длиной около 160 мм была подвергнута ТМО с применением РСП. Остаток был диспергирован для получения порошкового материала.

Все остальные слитки (2-7) были получены и впоследствии обработаны на территории Российской Федерации в период 2017–2022 гг. Целевой состав был скорректирован в 2016 году на Ti-18Zr-15Nb (ат. %) на основании уточнения положения характеристических температур мартенситного превращения в сплавах системы Ti-Zr-Nb по данным работы [26]. Выплавка слитков была реализована в НИЦ «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ» - «ВИАМ». Далее описаны особенности выплавки и оценки качества полученных слитков.

Сплавы системы Ti-Zr-Nb обладают сравнительно низкой технологичностью, что обусловлено значительной разницей в плотности (ρ) и температуре плавления ($T_{пл}$) основных компонентов сплава: Ti – ρ=4,54 г/см^3, $T_{пл}$=1668 °C, Zr – ρ=6,506 г/см^3, $T_{пл}$=1855 °C, Nb – ρ=8,57 г/см^3, $T_{пл}$=2477 °C. Данные физические свойства компонентов сплава и, что не менее важно, их соотношение играют критическую роль при выборе метода выплавки. Так, значительное разничие в температуре плавления может наложить ограничения на время переплава - привести к его нежелательному увеличению для того, чтобы избежать появления химической неоднородности: более тугоплавкий компонент должен успеть раствориться в менее тугоплавких. Это в свою очередь может повлечь за собой повышенный угар менее тугоплавких компонентов, что не позволит достичь хорошего соответствия номинального химического состава заданному. Различие в плотности компонентов существенно влияет на возможность достижения требуемого уровня однородности их распределения по телу слитка. Так, более плотные компоненты склонны скапливаться в нижней части слитка, оставляя верхнюю его часть обедненной по данному компоненту. Все компоненты сплава системы Ti-Zr-Nb являются высокореакционными металлами, а основное функциональное свойство (сверхупругость) самого сплава в значительной степени зависит от содержания неметаллических примесей, к примеру, кислорода. Это связано с тем, что успешная реализация сверхупругого поведения в титановых сплавах во много зависит от их фазового, а, следовательно, и от химического составов. Так, кислород может не только оказать негативное влияние на пластические характеристики материала, упрочняя его по твердорастворному механизму, но, являясь α-стабилизатором, способен сдвинуть границу мартенситного $\beta \leftrightarrow \alpha''$ превращения в область повышенных температур. Принимая во внимание описанные особенности исследуемых сплавов, были выбраны способы их выплавки. В качестве основного метода был выбран вакуумно-дуговой переплав (ВДП), являющийся традиционным способом получения высокореакционных, тугоплавких сплавов на основе

титана. С целью исключения возможности загрязнения сплава материалом нерасходуемого электрода в ходе его эрозии, был выбран метод ВДП с расходуемым электродом. Как правило, применение данного метода позволяет достичь достаточно низкого содержания неметаллических примесей в сплаве, однако для достижения необходимой степени однородности распределения компонентов может потребоваться проведение нескольких переплавов. Для выплавки слитков сплавов системы Ti-Zr-Nb была составлена следующая технологическая схема:

1. Подготовка шихтовых материалов, включающая: дробление, измельчение легирующих элементов, формирование порционных навесок;
2. Прессование расходуемого электрода с последующей обязательной просушкой для удаления влаги при температуре 100–150 °С;
3. Проведение переплава слитка;
4. Проведение механической обработки полученного слитка в ходе обточки с целью удаления дефектного поверхностного слоя;
5. Аттестация качества полученного слитка.

В качестве шихтовых материалов были использованы: титан губчатый марки ТГ90, йодидный цирконий и лигатура ниобия и титана марки НТ47. Как было отмечено выше, именно ниобий в наибольшей степени отличается по своим физическим свойствам от других компонентов сплава, обуславливает введение этого элемента в сплав через лигатуру.

С целью обеспечения высокой степени однородности распределения основных компонентов сплава по слитку действия по пунктам 3–5 в представленной технологической схеме повторяли три раза. Для проведения трехкратного переплава каждого из слитков были выбраны три медных водоохлаждаемых кристаллизатора с различным диаметром: 100, 130 и 160 мм при первом, втором и третьем переплавах соответственно. Это позволило устранить химическую ликвацию и достичь однородности структуры слитка в его донной, средней и литниковой частях. Основные технологические параметры в ходе процесса выплавки варьировались в следующих диапазонах: плотность тока (j) 10,0–37,0 А/см^2, напряжение (U) 22–30 В.

При визуальном контроле полученных слитков не были обнаружены непроплавы, затеки, либо окисленные участки поверхности. К неизбежным и характерным для ВДП дефектам слитка относят т.н. «корону» и усадочную раковину. Наличие анодного пятна электрической дуги на поверхности ванны расплава приводит к значительному перегреву металла в данной области, что является причиной угара и разбрызгивания расплава. Брызги, попадающие на стенки кристаллизатора и края слитка, приводят к образованию тонкого слоя быстро кристаллизующегося сплава, выступающего над телом слитка по всему его

периметру и называемого «короной». В ходе переплава «корона» постоянно нарастает и поглощается слитком, постепенное наплавление жидкого металла на тонкий кристаллизовавшийся слой обуславливает формирование дефектного слоя в готовом слитке, для устранения которого прибегают к обточке. На рисунке 2.1 а в верхней части слитка можно видеть образовавшуюся «корону», а на рисунке 2.1 б – усадочную раковину. Данные дефекты были устранены в ходе резки слитка на ленточной пиле. Также была отрезана донная часть слитка, непосредственно контактировавшая с затравкой с целью недопущения попадания материала затравки в переплавы. Затем слиток был механически обработан на токарном станке для устранения боковых дефектов (рисунок 2.1 в).

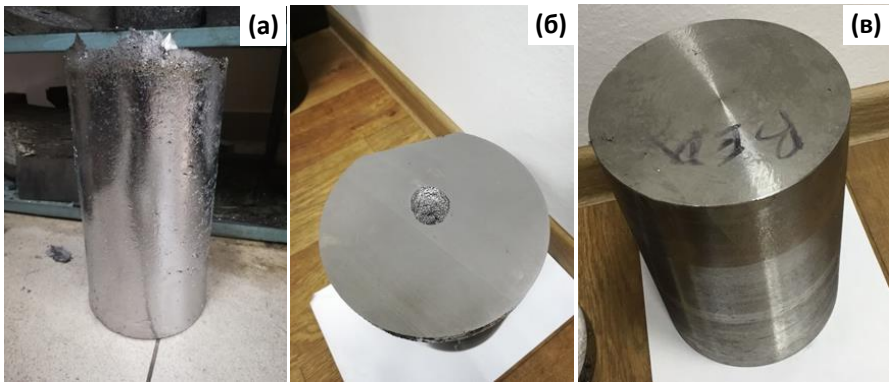

Рисунок 2.1 – Внешний вид слитка 2 после выплавки (а), усадочная раковина после удаления «короны» (б), внешний вид слитка 2 после механической обработки (в)

Химический состав слитков был изучен методом энерго-дисперсионного анализа. Для анализа каждого слитка были отобраны и подготовлены образцы из нижней, средней и верхней частей слитка. Результаты анализа по основным компонентам из разных частей слитка усредняли. Содержание кислорода, углерода, азота и водорода в полученных слитках определяли методом восстановительного плавления согласно ГОСТ 28052–97, ГОСТ 9853.1-96, ГОСТ 9853.21-96 с использованием газоанализаторов TC 600, CS 600, RHEN-602. Усредненные результаты анализа химического состава всех слитков представлены в таблице 2.1. Как можно видеть из приведенных данных, содержание примесей находится на низком уровне. Усредненное содержание основных компонентов сплава в целом соответствует заданному, за исключением слитка 2, в котором содержание Zr превышено на 1 %, а содержание Nb занижено на 1 %. Для слитка 7 состав по основным компонентам был скорректирован на основании результатов, представленных в Главе 8.

Все слитки после механической обработки были подвергнуты различным технологическим операциям в соответствии с задачами исследования. Технологические

маршруты реализации операций обработки всех слитков в соответствии с присвоенными номерами (таблица 2.1) схематически представлены на рисунке 2.2.

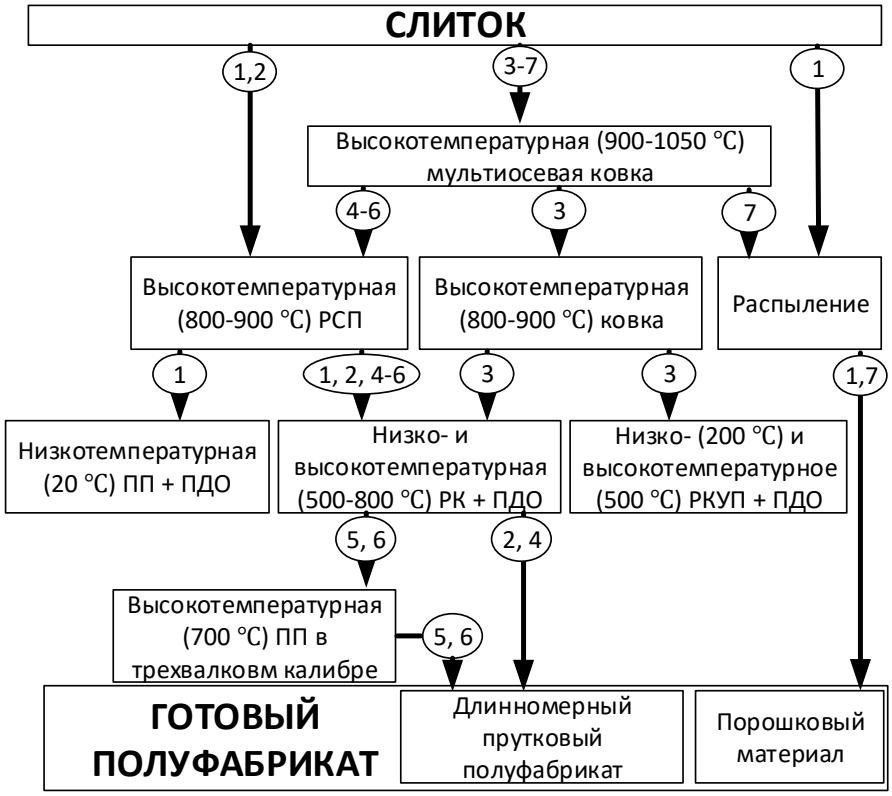

Рисунок 2.2 – Технологические маршруты реализации операций обработки слитков сплавов Ti-Zr-Nb в соответствии с присвоенными номерами от 1 до 7

Для устранения литой структуры и формирования геометрии заготовок, пригодных для последующего передела, к слиткам 3–7 применяли высокотемпературную многоосевую ковку со сменой осей деформации (рисунок 2.2). В частности, для РСП важно соотношение длины к диаметру исходной заготовки: чем оно выше, тем меньше потери материала на обрезку концов прутковых полуфабрикатов для удаления сформированных утяжек. Требования к электродам для распыления и получения порошкового материала ограничивают диаметр в диапазоне 50–90 мм. Диаметр слитка после механической обработки около 155 мм, поэтому необходима его деформационная обработка для повышения выхода годного материала.

Мультиосевую ковку слитков проводили в три этапа. Опытный режим мультиосвевой ковки для слитка 3 приведен в таблице 2.2. На первом этапе слитки нагревали в печи в течение 2 ч с температуры 700 °С до 1000 °С с последующей выдержкой 1 ч при температуре 1000 °С. Далее была произведена осадка заготовки при 1000 °С в торец на 25–30 %. После осадки производили ковку на квадрат □120 мм со сменой оси

деформации. На втором этапе заготовки нагревали до 950 °С с последующей выдержкой 40 мин. Далее, аналогично первому этапу, была произведена осадка заготовок в торец на 25–30 %. После производили ковку на квадрат □105 мм. На третьем этапе заготовки загружали в разогретую до 950 °С печь, затем печь с заготовками была переключена на температуру 900 °С, время выдержки составило 40 мин. В момент выгрузки заготовок для деформации температура печи опустилась до 920 °С. Осадка при температуре 920 °С в торец также составляла 25–30 %. Далее производили ковку на квадрат □92 мм и □87 мм, после чего осуществляли сбивание граней на круг Ø92 мм.

Таблица 2.2 – Опытный режим мультиосевой ковки

Вид операции	Слиток 3		
	$h_н$, мм	$h_к$, мм	ε, %
Выдержка при температуре 1000 °С, 1 час			
Осадка 1 (30 %)	160	112	30,0
Ковка (вытяжка) на □120 мм	192	120	37,5
	140	120	14,3
	127	120	5,5
Подогрев при температуре 950 °С, 40 минут			
Осадка 2 (30 %)	235	164	30,2
Ковка (вытяжка) на □105 мм	164	100	35,9
	180	95	47,2
	150	95	36,7
	128	95	25,8
	116	105	9,5
	107	105	1,9
Подогрев: загрузка заготовок в печь, разогретую до 950 °С, перевод печи с загруженными заготовками на температуру 900 °С, выдержка 40 мин.			
Осадка 3 (30 %)	305	216	29,2
Ковка (вытяжка) на □92 и □87 мм	123	100	18,7
	150	95	36,7
	144	89	38,2
	137	83	39,4
	120	84	30,0
	119	87	26,9
	110	87	20,9
	102	87	14,7
	97	87	10,3
Ковка на Ø92 мм (сбивание граней)	120	90	25,0
	128	92	28,1
	97	92	5,2
	103	92	10,7
	107	92	14,0
	103	92	10,7
	93	92	1,1
	99	92	7,1

Размер кованых заготовок, одна из которых показана на рисунке 2.3 а: диаметр 90–110 мм, длина 250–450 мм. После ковки слитки обтачивали на токарном станке, как показано на рисунке 2.3 б.

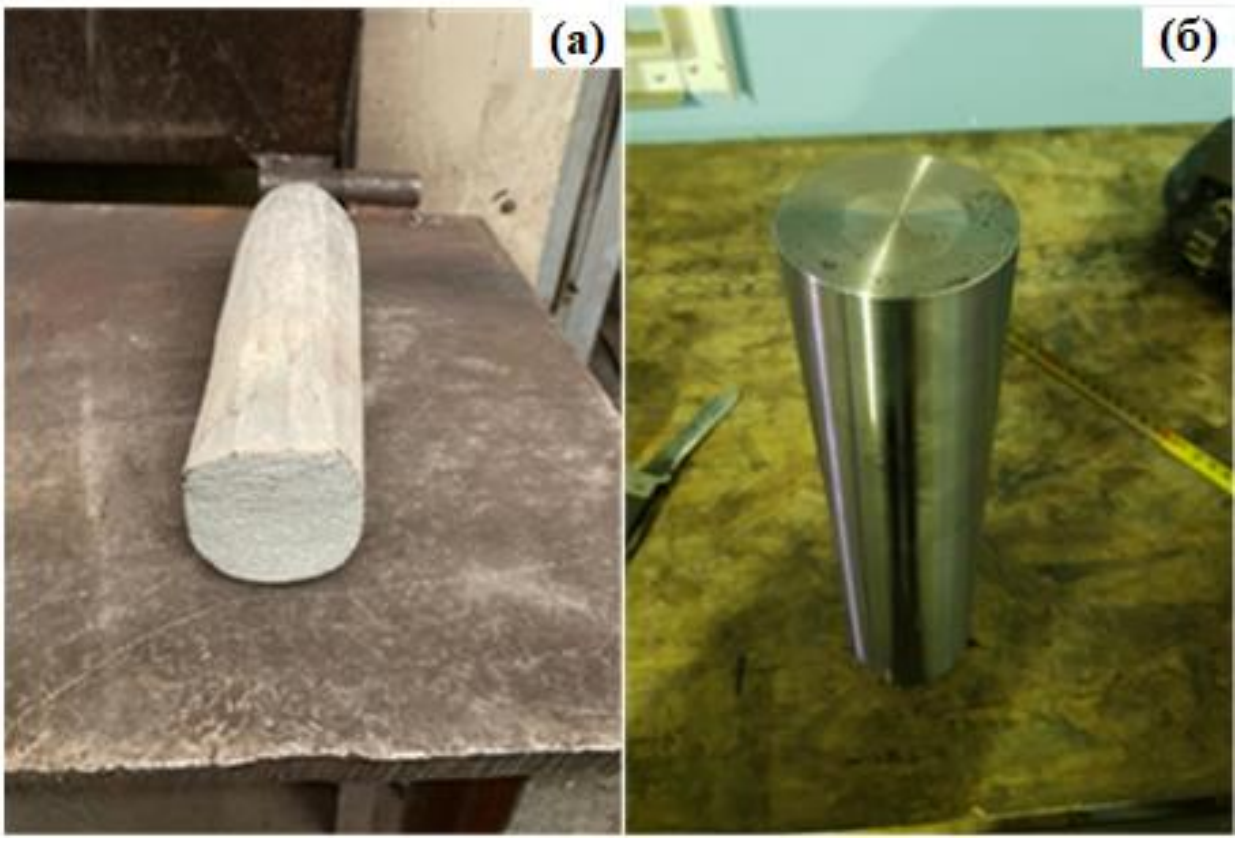

Рисунок 2.3 – Внешний вид слитка сплава Ti-Zr-Nb после: ковки (а), обточки (б)

Далее, для реализации высокотемпературной ковки с целью получения прутковых заготовок для РК и РКУП, заготовка после мультиосевой ковки из слитка 3 была разрезана на прутки № 1, 2. 3, 4 длиной 65–67 мм. Прутки нагревали в печи 1 час 45 минут до температуры 870 °С с последующей выдержкой 1 час. Заготовки ковали на квадрат 30–32 мм с сохранением оси деформации, т.е. осуществляли вытягивание заготовки с одного конца (рисунок 2.4 а). Затем производили завалку углов и ковку на оправке Ø28 мм сначала с одного, затем с другого конца (рисунок 2.4 б). Последующая ковка с кручением вокруг своей оси приводит к выравниванию прутка на оправке по всей длине (рисунок 2.5 в). Между операциями заготовки подогревали в печи в течение 10 минут. Температура в печи во время выгрузки-загрузки падает до 830–820 °С. Всё время ковки 4-х прутков – 1 час 10 мин. Деформационные режимы ковки представлены в таблице 2.3.

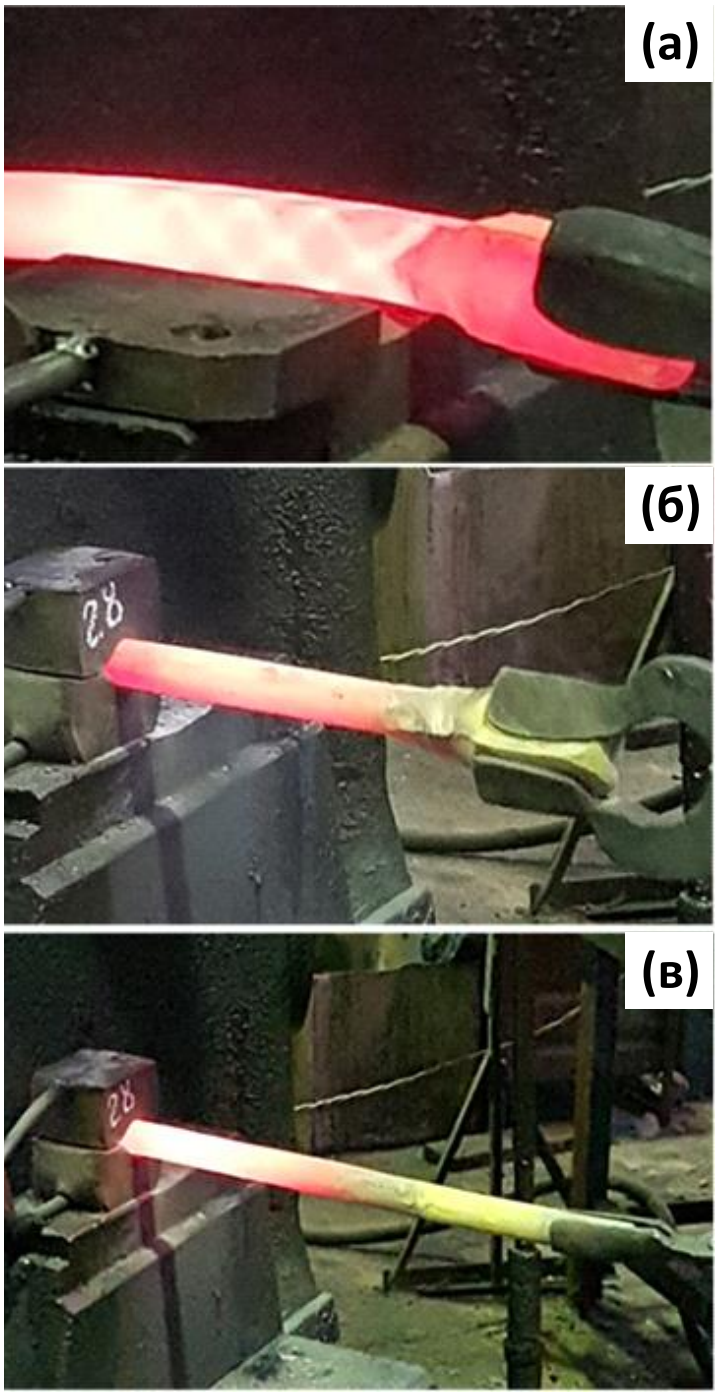

Рисунок 2.4 – Процессы ковки: ковка на квадрат (а), завалка углов (б), ковка с кручением вокруг своей оси (в)

Таблица 2.3 – Деформационные режимы высокотемпературной ковки

Вид операции	Пруток Ø 85 х 65–67 мм		
	$d_н$	$d_к$	коэффициент вытяжки
Ковка на квадрат	85	32	1,95
Завалка углов и ковка на оправке	32	28	0,27

После ковки прутки были подвергнуты обточке на токарном станке. Конечные габариты прутков составили: диаметр 19,9 мм, длина 556–622 мм. Внешний вид прутков после обточки представлен на рисунке 2.5.



Рисунок 2.5 – Внешний вид прутков № 1–4 после обточки

Для получения порошкового материала из слитка необходимо подготовить электрод, который будет использован для распыления. Способ подготовки зависит от особенностей способа распыления и, соответственно, предъявляемых к электроду геометрических требований. Электрод должен быть надежно закреплен в подвижном штоке, осуществляющем подачу электрода в конический индуктор; расплавление электрода должно происходить в нижней части конического индуктора. Требования к геометрии электрода определяются чертежом, представленным на рисунке 2.6 а. Из слитка 7 после высокотемпературной мультиосевой ковки методом механической обработки на токарном станке был изготовлен электрод, внешний вид которого представлен на рисунке 2.6 б.

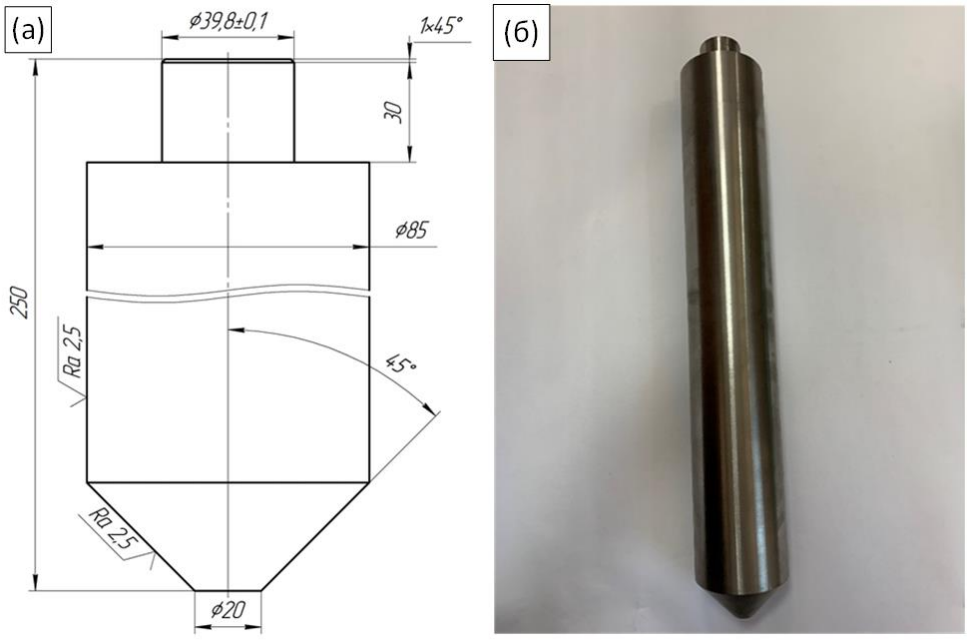

Рисунок 2.6 – Электрод для распыления: чертёж (а), заготовка после обточки (б)

Режимы ТМО, включающие РСП, РК, ПП, РКУП, также, как и результаты распыления заготовок, будут далее подробно описаны в соответствующих Главах диссертационного исследования.

2.2 Методы исследований и испытаний

Научный подход, реализованный в диссертации для достижения цели и задач исследования, основан на традиционной в металловедении триаде: «Обработка-Структура-Свойства». В этой последовательности использованы различные методы исследований и испытаний.

Исследование низкотемпературного и высокотемпературного термомеханического поведения сплава Ti-Zr-Nb в условиях сжатия выполнено для получения совокупной экспериментальной зависимости параметров диаграмм и структурообразования от условий деформации (скорости, степени и температуры деформации). Установленные закономерности позволяют осуществить разработку рекомендаций для корректировки режимов деформации в цикле ТМО с точки зрения технологической оптимизации процесса.

Термомеханические испытания сплава Ti-Zr-Nb на сжатие проводили со скоростями деформации 10 $с^{-1}$; 1 $с^{-1}$; 0,1 $с^{-1}$ при температурах 20–1000 °С. Для испытаний были использованы цилиндрические образцы диаметром 5 мм и высотой 12 мм. Смазку на основе графита и нитрида бора применяли для снижения трения и устранения вклада растягивающих напряжений на поверхности деформированного образца. Осадку образцов из слитка 3 при температурах 20–600 °С проводили на комплексе физического моделирования деформации Gleeble System 3800 [151]. Нагрев образцов осуществляли прямым пропусканием тока в течение 10 с до достижения требуемой температуры. Для контроля температуры применяли контактную термопару. Осадку образцов из слитка 2 при температурах 600–1000 °С проводили на комплексе физического моделирования деформации WUMSI. Для проведения высокотемпературной осадки образцы помещали в стаканы с закрепленными с торцов бойками из карбида вольфрама. Для контроля температуры в отверстие стаканов помещали термопару. Нагрев образцов в стакане был осуществлен в печи в течение 10 мин. Деформированный образец вынимали из стакана и подвергали закалке. Истинная степень деформации образцов составила 0,7 [151].

Всестороннее исследование структурно-фазового состояния и кристаллографической текстуры сплавов Ti-Zr-Nb после всех видов обработки проводили с использованием методов световой микроскопии, рентгеноструктурного анализа, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с анализом дифракции обратного рассеяния электронов (EBSD), просвечивающей электронной микроскопии. Световая

микроскопия служит в качестве метода оценки зеренной структуры, ее морфологии и определения размера зерна. Рентгеноструктурный анализ позволяет получить интегральную оценку структуры и субструктуры, фазового состава сплава, кристаллической структуры фаз, оценить теоретический (кристаллографический) ресурс обратимой деформации сплавов с памятью формы. Сканирующая электронная микроскопия с анализом дифракции обратного рассеяния электронов (EBSD) позволяет произвести более детальное исследование микроструктуры и субструктуры, а также кристаллографической текстуры. Просвечивающая электронная микроскопия позволяет провести локальный анализ фазового состояния, структуры и субструктуры, уточнить те их детали, которые не могут быть выявлены другими методами.

Для всех видов структурных исследований кроме ПЭМ поверхность сплава подвергали комбинированной шлифовально-полировальной обработке, включающей шлифовку на абразивной бумаге с зернистостью от 320 до 4000 и полировку на суспензии на основе оксида кремния с размером частиц 0,05–0,1 мкм в течение 10-20 мин, при нагрузке 30 Н. В процессе полировки в суспензию добавляются растворы аммиака, перекиси водорода и жидкое мыло. После полировки образцы очищали в ультразвуковой ванне с изопропиловым спиртом в течение 10 минут. Для выявления границ зерен и для снятия наклепанного механической обработкой слоя осуществляли химическое травление поверхности с применением раствора $1HF:3HNO_3:6H_2O$ в течение 10–120 с.

Морфологию зереной структуры изучали с помощью светового оптического микроскопа «Versamet-2» (Union), оснащенного камерой «Nikon D90». Средний размер зерен измеряли с использованием метода направленных секущих по ASTM E112–13.

Рентгеноструктурный анализ проводили при комнатной температуре с использованием рентгеновских дифрактометров «PANalytical X'pert Pro», «DRON-3» и «Rigaku Ultima IV» при использовании Cu-K_α излучения в интервале брэгговских углов 30–90° 2θ. По дифрактограммам определяли условную ширину рентгеновских линий β-фазы, измеряя ее на половине высоты (B_{hkl}). Расчет параметров решетки α'' и β- фаз проводили с использованием метода наименьших квадратов и экстраполяции параметров решетки β-фазы на θ=90°, как это показано в [152].

Анализ дифракции обратного рассеяния электронов с использованием сканирующего электронного микроскопа «TESCAN VEGA LMH», оснащенного блоком EBSD. Эволюцию кристаллографической текстуры анализировали с использованием программного обеспечения «Aztec v3.1» (Oxford instruments) путем построения обратных полюсных фигур в заданном направлении.

Исследование тонкой структуры образцов при комнатной температуре проводили методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием просвечивающего электронного микроскопа «JEM-2100» при ускоряющем напряжениии 200 кВ. Тонкие фольги для ПЭМ были изготовлены из пластин толщиной 0,1 мм методом электролитической полировки при температуре -38 °С с использованием 15 %-ного раствора HNO_3 и системы «TENUPOL-5».

Определение комплекса механических и функциональных свойств сплава Ti-Zr-Nb проводили с применением измерения твердости по Виккерсу, статических и циклических механических испытаний по схемам растяжения и/или изгиба. Измерения твердости служат для экспресс-оценки уровня прочностных свойств и их однородного распределения по поверхности заготовки. Статические и циклические механические испытания по схемам растяжения и/или изгиба с возможностью построения диаграммы деформации-напряжения позволяют определить характеристики механического поведения и функциональные свойства, а также эволюцию этих свойств при увеличении числа циклов.

Твердость измеряли при комнатной температуре с использованием твердомера «Metkon Metallography» по методу Виккерса с нагрузкой 1 кг и выдержкой под нагрузкой в течение 10 с. Для каждого образца проводилось не менее десяти измерений.

Механические свойства изучали методом статического растяжения/изгиба, с использованием испытательных машин MTS «MiniBionix 858», «Instron 5569», оснащенного видеоэкстензометром, и «Instron 5966». По полученным в результате испытаний кривым «напряжение–деформация» графическим методом были определены следующие механические характеристики: инженерный модуль Юнга (E), относительное удлинение до разрушения (δ), условный предел текучести ($\sigma_{0,2}$), фазовый предел текучести ($\sigma_ф$), дислокационный предел текучести ($\sigma_д$), предел прочности ($\sigma_в$). Схема определения указанных характеристик представлена на рисунке 2.7а.

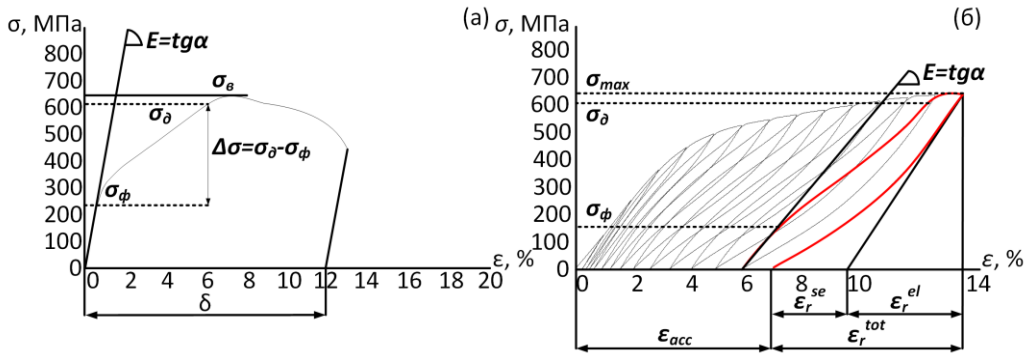

Рисунок 2.7 – Схема определения параметров на кривы деформации после статических испытаний (а) и функциональных испытаний (б)

Функциональные циклические и усталостные испытания на растяжение и изгиб проводили с использованием тех же испытательных машин, что и при статических испытаниях. Функциональные циклические испытания на растяжение проводили по схеме: растяжение на 1 % – разгрузка, с последующим увеличением наводимой деформации в каждом цикле на 0,5–1 % до заданной деформации или до разрушения. Функциональные усталостные испытания на растяжение проводили при комнатной температуре по схеме «деформация растяжением на 2 % – разгрузка» до разрушения. По полученным в ходе испытаний диаграммам «напряжение–деформация» графическим методом были определены следующие функциональные характеристики: инженерный модуль Юнга (E), упругая обратимая деформация (ε_r^{el}), сверхупругая обратимая деформация (ε_r^{se}), общая обратимая деформация (ε_r^{tot}), накопленная остаточная деформация (ε_{acc}), фазовый предел текучести ($\sigma_ф$), дислокационный предел текучести ($\sigma_д$), максимальное напряжение в каждом цикле (σ_{max}). Схема определения указанных характеристик представлена на рисунке 2.7б.

Функциональные усталостные испытания на изгиб проводили при комнатной температуре по схеме трехточечного изгиба с отношением минимального напряжения к максимальному в цикле R<0,01 при напряжении 25 %, 50 % и 75 % от максимального напряжения σ_{max} при статических испытаниях на изгиб. Все функциональные усталостные испытания проводили с использованием не менее трех образцов на одну экспериментальную точку. Было рассчитано среднее число циклов до разрушения (N_{max}), определяющего функциональную усталостную долговечность, для каждой экспериментальной точки, и определены доверительные интервалы.

Следует иметь ввиду, что в данном разделе приведено описание общего подхода к исследованию структуры и свойств сплава Ti-Zr-Nb. Особенности применения этого подхода, включающие конкретные условия проведения испытаний, геометрические характеристики экспериментальных образцов и их расположение в заготовке, а также параметры специфических методов исследований и испытаний, описаны в соответствующих Главах диссертации или статьях, приведенных в списке источников.

ГЛАВА 3 Термомеханическое поведение и структурообразование СПФ Ti-Zr-Nb

При деформации сплавов для формирования требуемой структуры основными инструментами управления являются температура, скорость, степень и дробность деформации. Следует иметь в виду, что динамические процессы структурообразования часто развиваются в сплаве одновременно [151]. Это усложняет изучение их закономерностей, а, следовательно, и управление структурой и свойствами металла. Структурные и фазовые изменения в ходе деформации взаимосвязаны с изменением деформирующего напряжения. Поэтому для прогнозирования свойств структурные изменения в ходе деформации целесообразно изучать в совокупности с анализом диаграмм деформации $\sigma(\varepsilon)$ [151]. При этом непосредственное наблюдение изменения структуры и фазового состояния при повышенной температуре и высоких скоростях деформации прямыми методами ограничено и возможно только в особых экспериментальных условиях. Поэтому, при изучении особенностей динамических процессов структурообразования обычно сочетают исследование структуры и фазового состояния при комнатной температуре до и после деформации с анализом диаграмм деформации в различных температурно-скоростных условиях [153].

Для разработки технологий ТМО сплавов Ti-Zr-Nb с применением разных методов ОМД, позволяющей получать полуфабрикаты, пригодные для изготовления ортопедических имплантатов, необходимо установить взаимосвязь между структурообразованием и видом диаграмм деформации, полученных в разных температурно-скоростных условиях. Кроме того, реологические модели, получаемые в результате такого исследования, являются основой для проведения математического моделирования процессов ОМД. В данной главе рассмотрены результаты экспериментальных исследований низкотемпературного и высокотемпературного термомеханического поведения СПФ Ti-Zr-Nb в различных температурно-скоростных условиях деформации сжатием [153].

3.1 Исследование низкотемпературного термомеханического поведения СПФ Ti-Zr-Nb в различных температурно-скоростных условиях деформации

Изучение низкотемпературного (при деформации ниже 600 °С) термомеханического поведения СПФ Ti-Zr-Nb усложняется протеканием динамического деформационного старения (ДДС), связанного с образованием ω- и α-фаз. Протекание процессов ДДС в СПФ Ti-Zr-Nb с большей вероятностью можно ожидать при деформации в интервале температур

200-500 °C, когда происходит наиболее интенсивное выделение вторичных фаз [154]. Исследование, рассматриваемое в данном разделе, направлено на определение благоприятных термомеханических условий для проведения низкотемпературной деформации сплава с применением различных методов ОМД, в т.ч. ИПД [153].

3.1.1 Влияние температуры деформации

Общий вид диаграмм «напряжение – деформация» $\sigma(e)$ и их увеличенные фрагменты, полученные при осадке образцов сплава Ti-Zr-Nb (слиток 3) в диапазоне температур 20–600 °C со скоростью 0,1 $с^{-1}$, представлены на рисунке 3.1 а, б. Выбор скорости деформации обусловлен, тем, что она сопоставима с деформацией методом РКУП по величине. Зависимости предела текучести $\sigma_{0,2}$, максимального напряжения σ_{max} и степени деформации e_{max}, соответствующей достижению σ_{max}, от температуры деформации приведены на рисунке 3.1 в. Максимальное сопротивление деформации, характеризующееся значениями $\sigma_{0,2}$ и σ_{max}, достигается при температурах 20 °C и 100 °C. При этом пластичность сплава при комнатной температуре в два раза ниже. Повышение температуры до 200 °C приводит к резкому снижению сопротивления деформации, а при дальнейшем повышении температуры до 300 °C, из-за предполагаемого выделения частиц избыточной ω-фазы, значения σ_{max} возрастают. Дальнейшее повышение температуры до 600 °C сопровождается монотонным снижением максимального сопротивления деформации (рисунок 3.1 в). Условный предел текучести с повышением температуры деформации выше 200 °C уменьшается монотонно, что объясняется минимальным вкладом эффекта ДДС в упрочнение материала за короткое время (≤12 с) воздействия нагрева до заданной температуры. Значение деформации e_{max}, соответствующей достижению σ_{max}, при температурах деформации от 100 до 400 °C достигается при максимальной в рамках испытания истинной деформации e=0,7. При дальнейшем повышении температуры сжатия максимальное сопротивление деформации достигается при меньших значениях деформации (при 500 °C e_{max}=0,6, при 600 °C e_{max}=0,35). При этом возникает стадия установившегося напряжения (рисунок 3.1 а), свидетельствующая об установлении динамического равновесия процессов динамического упрочнения и разупрочнения, вероятно, динамической полигонизации [153,155].

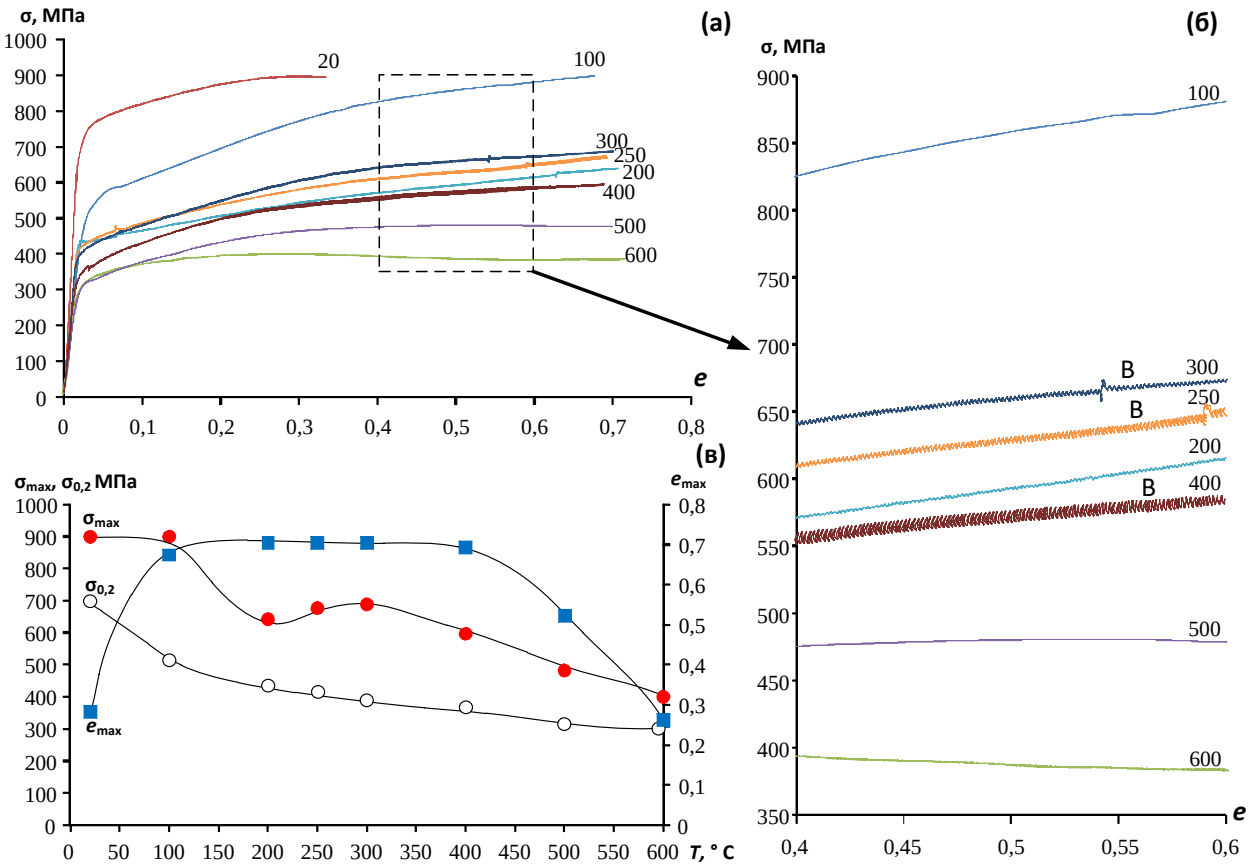

Рисунок 3.1 – Кривые течения сплава Ti-Zr-Nb в диапазоне температур 20 – 600 °C при скорости деформации ξ=0,1 c^{-1} (а); увеличенные фрагменты кривых течения (б); параметры кривых течения в зависимости от температуры деформации: условный предел текучести $\sigma_{0,2}$, максимальное напряжение деформации σ_{max}, деформация e_{max}, соответствующая достижению σ_{max} (в) [153]

Увеличенные фрагменты кривых деформации (рисунок 3.1 б) иллюстрируют систематические колебания напряжений в диапазоне температур от 200 до 400 °C. При температурах выше и ниже указанного диапазона такие колебания не возникают. С повышением температуры деформации от 200 °C до 400 °C амплитуда колебаний возрастает. Появление колебаний, множественных повторяющихся зубьев текучести, на деформационной кривой, соответствующее эффекту Ле-Шателье [156], характерно для протекания процессов динамического деформационного старения. Наблюдаемые колебания, повторяющиеся с высокой частотой, формируются в результате взаимодействия примесей или вакансий с дислокациями вследствие диффузии атомов растворенного вещества, что приводит к повторению циклов закрепления подвижных дислокаций (полуцикла упрочнения) и освобождения их из окружающих атмосфер атомов примеси (полуцикла разупрочнения) [153,156–158].

Эффект Ле-Шателье наблюдается при температурах активного выделения ω-фазы. Банержи и др. предложили следующий механизм «зубчатого течения»: падение нагрузки объясняется резким течением, связанным с образованием полос деформации, внутри которых разрушаются частицы ω-фазы, а последующий рост нагрузки происходит в результате закрепления дислокаций динамически сформированными частицами ω-фазы [159]. Несмотря на то, что эффект Ле-Шателье наблюдается при температуре активного выделения ω-фазы, для надежного объяснения природы возникновения прерывистой текучести было необходимо провести дополнительные структурные исследования [153].

Рентгеновские дифрактограммы сплава в исходном состоянии и после осадки при температурах 200-400 °С представлены на рисунке 3.2 а. Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что сплав при данных режимах обработки находится в однофазном β-состоянии. Линии вторичных фаз на приведенных рентгенограммах не заметны. При этом, следует иметь в виду, что отсутствие следов линий ω- и α-фаз на рентгеновских дифрактограммах не свидетельствует об отсутствии этих фаз в составе. Во многих исследованиях сплавов на основе Ti-Zr-Nb, проведенных с применением одновременно ПЭМ и рентгеноструктурного анализа, показано наличие наноразмерных частиц ω- и α-фаз на темнопольных и светлопольных изображениях и отсутствие их линий на рентгеновских дифрактограммах [51,160]. Деформация приводит к значительному уширению рентгеновской линии 110_β по сравнению с исходным состоянием сплава, что свидетельствует об увеличении дефектности кристаллической решетки (очевидно, плотности дислокаций, микронапряжений) (рисунок 3.2 б). Период решетки β-фазы в результате термомеханического воздействия в пределах погрешности измерения не изменяется [153].

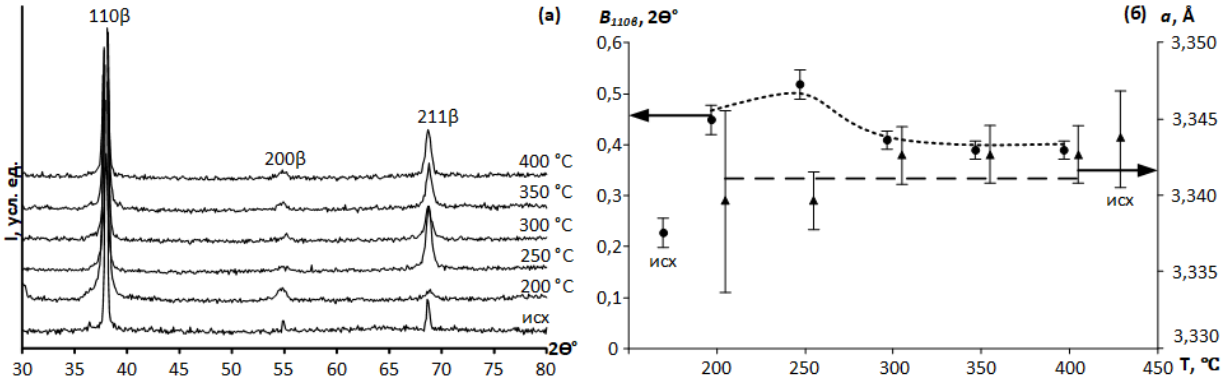

Рисунок 3.2 – Рентгеновские дифрактограммы (а), зависимость периода решетки и ширины рентгеновских линий β-фазы (б) сплава Ti-Zr-Nb после деформации со скоростью 0,1 $с^{-1}$ в интервале температур 200 °С – 400 °С [153]

Твердость сплава возрастает с 220 HV перед деформацией до ≈250 HV после осадки при 20 °С и медленно снижается после деформации при температурах от 20 °С до 300 °С (рисунок 3.3). Повышение температуры осадки до 350 °С снижает твердость на 10 %, вследствие ускорения процессов динамического разупрочнения (возврата) - до уровня исходного состояния сплава. После осадки при 500–600 °С твердость сплава оказывается даже немного ниже уровня исходного состояния [153].

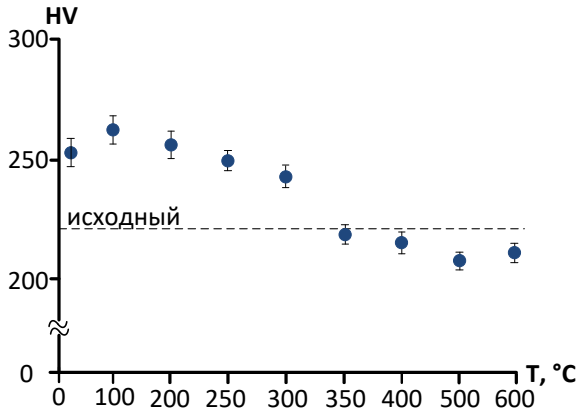

Рисунок 3.3 – Влияния температуры деформации со скоростью $\dot{\xi}$=0,1 $с^{-1}$ на твердость сплава Ti-Zr-Nb [153]

3.1.2 Влияние скорости деформации

Изучение влияния скорости деформации, сопровождаемой старением, проводили для температур осадки 250 и 300 °С, соответствующих наиболее интенсивному образованию ω-фазы. Деформационные кривые и изменение формы в зависимости скорости деформации при температурах 250 и 300 °С и скоростях 0,1, 1 и 10 $с^{-1}$ представлены на рисунке 3.4 а, б. В обоих случаях при скорости 0,1 $с^{-1}$ температура процесса изменяется незначительно. Несмотря на некоторое повышение температуры образцов при скорости деформации $\dot{\xi}$=1 $с^{-1}$, обуславливающее уменьшение скорости упрочнения по сравнению с $\dot{\xi}$=0,1 $с^{-1}$ параболическая форма кривых течения сохраняется. С увеличением скорости деформации до $\dot{\xi}$=10 $с^{-1}$ температура образца повышается явно, вследствие чего как при 250 °С, так и при 300 °С происходит скачкообразное снижение напряжения, начиная с e≈0,3. Характер колебаний напряжений на кривых течения (рисунок 3.4 в, г) можно определить классификацией в соответствии с предложенной в [157,161,162]. При низкой скорости деформации 0,1 $с^{-1}$ наблюдаются высокочастотные колебания относительно среднего уровня значений нагрузки - зубья текучести типа В. Они возникают при многократном торможении и освобождении дислокаций. При скорости

деформации 10 $с^{-1}$ после достижения максимального напряжения пластическое течение имеет волнообразную форму с низкой частотой повторений – зубья текучести типа D, появление которых обусловлено повышением скорости и температуры деформации [153].

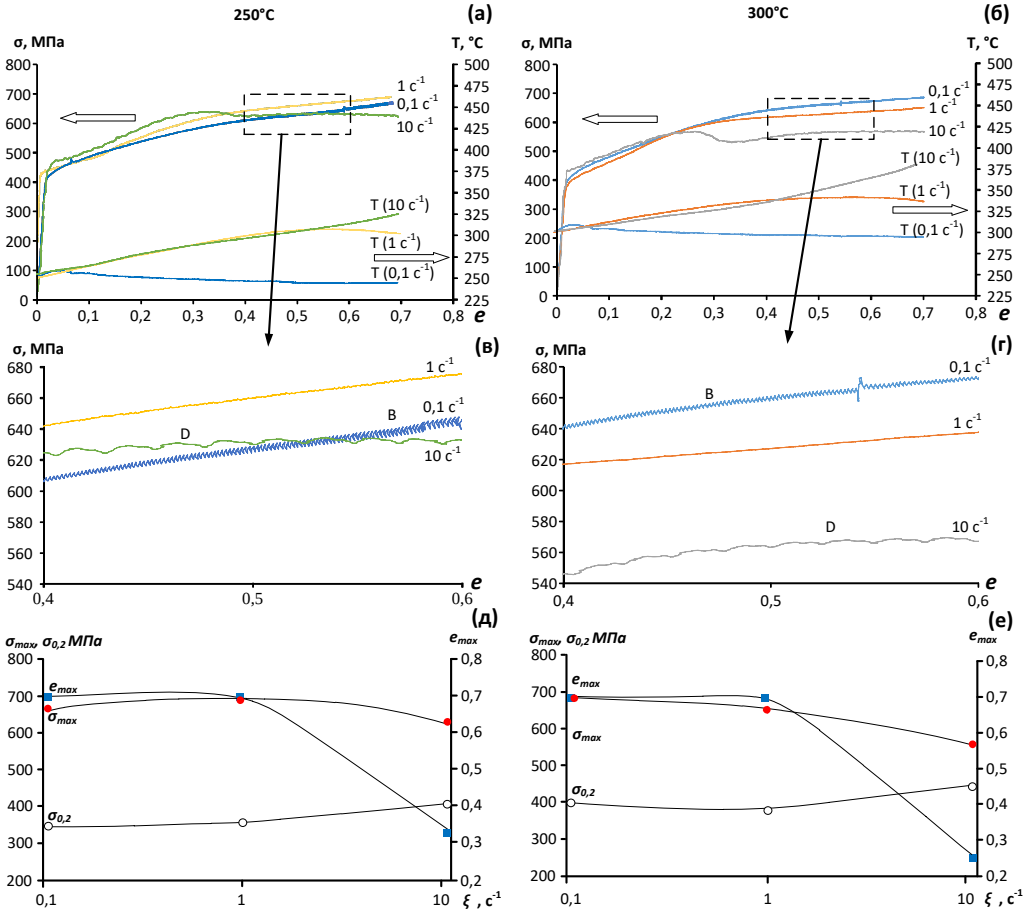

Рисунок 3.4 – Кривые течения сплава Ti-Zr-Nb при скоростях 0,1, 1 и 10 $с^{-1}$ при температурах: 250 °С (а); 300 °С (б); увеличенные фрагменты кривых течения (в-г). Параметры кривых течения (e_{max}, σ_{max}, $\sigma_{0,2}$) в зависимости от скорости деформации при температурах деформации: 250 °С (д); 300 °С (е) [153]

Изменение параметров кривых течения в зависимости от скорости деформации представлено на рисунке 3.4 д, е. С увеличением скорости деформации при температуре деформации 300 °С σ_{max} постепенно снижается в связи с постепенным ростом разогрева образца. При температуре деформации 250 °С максимальное сопротивление деформации, в отличие от понижения при температуре деформации 300 °С, незначительно возрастает при повышении скорости до $\dot{\xi}$=1 $с^{-1}$, затем уменьшается с повышением скорости до $\dot{\xi}$=10 $с^{-1}$. Отличие закономерности изменения сопротивления деформации на начальной стадии при 250 °С обусловлено меньшей скоростью диффузионных процессов разупрочнения по сравнению с деформацией при 300 °С. С увеличением скорости деформации условный

предел текучести $\sigma_{0,2}$ возрастает как при 250 °С, так и при 300 °С. При скорости деформации ξ=10 $с^{-1}$ вне зависимости от температуры осадки e_{max} снижается до 0,3. Исходя из характера кривых течения очевидно, что сплав Ti-Zr-Nb проявляет высокую чувствительность к скорости деформации при температурах 250–300 °С. Поскольку деформационное поведение сплава при ξ=10 $с^{-1}$ нестабильно, что подтверждается наличием на значительного деформационного разогрева и соответствующими скачками на кривых течения, обработка давлением сплава методами, для которых характерна высокая скорость деформации (ковка, штамповка), не рекомендуется при температурах 250–300 °С [153].

3.1.3 Влияние предварительного старения

При реализации процессов ОМД в условиях теплой деформации на практике полуфабрикаты подвергают предварительному разогреву в печи, поэтому знания о термомеханическом поведении предварительно состаренного сплава приобретают отдельное значение. Для исследования термомеханического поведения предварительно состаренного сплава образцы перед началом испытаний выдерживали при температуре 300 °С в течение 10–1200 с. На рисунке 3.5 представлены полученные кривые деформации и зависимость параметров кривых течения (e_{max}, σ_{max}, $\sigma_{0,2}$) от времени старения. Максимальные напряжения σ_{max} достигнуты при максимальной деформации e=0,7 после всех режимов старения (рисунок 3.5 а). Увеличение времени старения способствует постепенному упрочнению сплава и соответствующему росту σ_{max} и $\sigma_{0,2}$. Наибольшее упрочнение достигается после наиболее длительного старения в течение 1200 с (рисунок 3.5 б) [153].

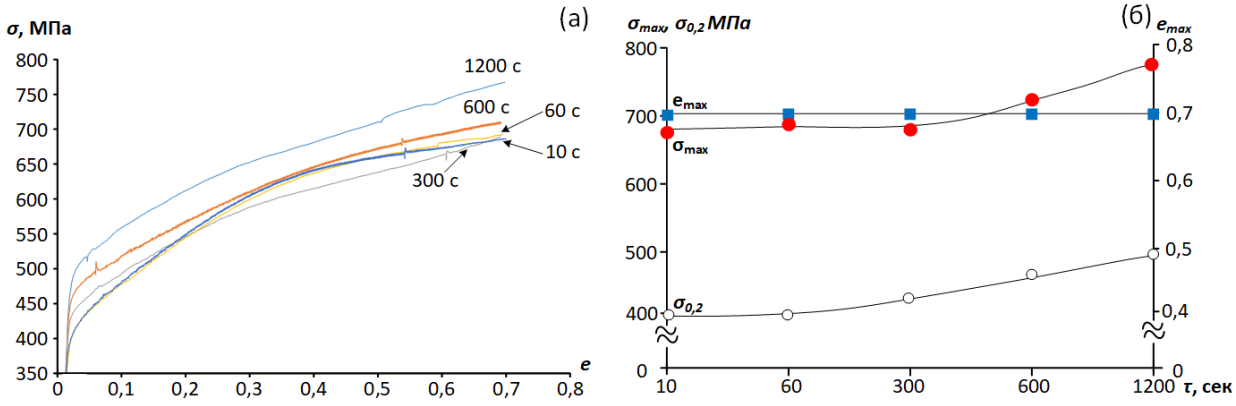

Рисунок 3.5 –Кривые течения сплава Ti-Zr-Nb после старения при 300 °С с выдержкой 10–1200 с при скорости деформации ξ=0,1 $с^{-1}$ (а); зависимость σ_{max}, e_{max} и $\sigma_{0,2}$ от времени старения при 300 °С (б) [153]

На рисунке 3.6 представлены рентгеновские дифрактограммы, полученные с поверхности образцов после старения при 300 °С с выдержкой 10–1200 с до деформации и после деформации состаренных по этим режимам со скоростью 0,1 $с^{-1}$ при температуре 300 °С до e=0,7. Отметим, что величина периода решетки β-фазы во всех случаях сохраняется в пределах 3,340 – 3,348 Å [153].

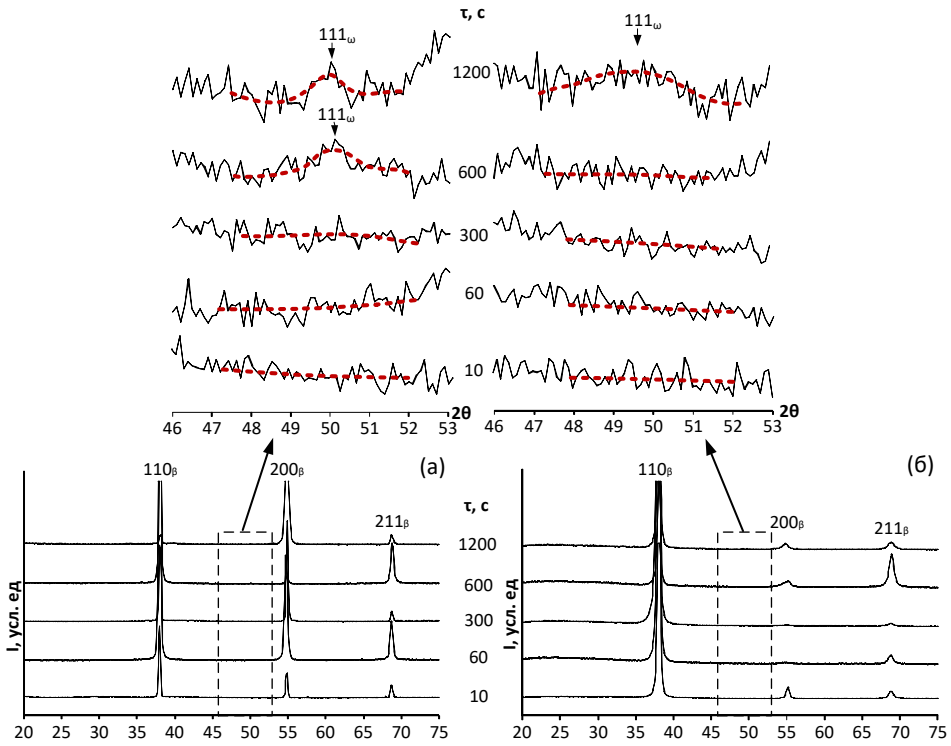

Рисунок 3.6 – Рентгеновские дифрактограммы сплава Ti-Zr-Nb и их выделенные фрагменты после: отжига в течение 10–1200 с при температуре 300 °С (а); отжига при 300 °С и деформации при температуре 300 °С (б) [153]

С повышением времени старения ширина рентгеновских линий β-фазы непрерывно увеличивается (рисунок 3.7), что следует связать с увеличением искажения ее кристаллической решетки вследствие выделения когерентных частиц ω-фазы. Деформация при 300 °С после старения приводит к значительному уширению линий β-фазы в случае кратковременного старения. Затем ширина рентгеновской линии стабилизируется и мало изменяется в зависимости от предшествующей ТО (рисунок 3.7). Следует отметить, что ширина линии β-фазы, не деформированной после длительного старения, соответствует её уровню после такого старения и последующей деформации. Также рентгеноструктурный анализ показал, что при отжиге до деформации начиная с выдержки 300 с наблюдаются очень слабые линии ω-фазы (рисунок 3.6 а), а для деформированных после старения сплавов слабая и значительно уширенная линия $\{111\}_\omega$ наблюдается только в случае предварительного старения 1200 с. Из сравнения ширины профилей линии $\{111\}_\omega$ можно

сделать вывод о значительно меньшем размере частиц ω-фазы в деформированном после старения сплаве (в том числе, возможно, за счет диспергирования существовавших до деформации частиц) и большем искажении ее решетки по сравнению со статическим старением. Количественная оценка ω-фазы по полученным рентгеновским дифрактограммам не представляется возможной [153].

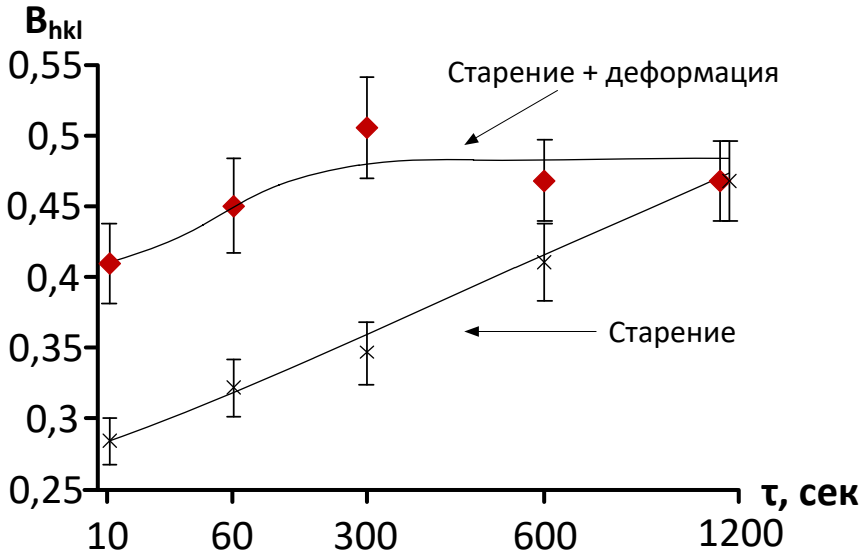

Рисунок 3.7 – Зависимости ширины рентгеновской линии 110_β от времени старения при 300 °С сплава непосредственно после старения и подвергнутого деформации при 300 °С после старения [153]

Твердость сплава закономерно увеличивается с ростом времени старения как у деформированного, так и у недеформированного сплава (рисунок 3.8). У сплава после деформации уровень твердости систематически выше. Значительное увеличение твердости недеформированного сплава наблюдается после старения в течение 600 с. Она приближается к уровню деформированного состояния после старения в течение 1200 с и достигает его в случае старения в течение 3600 с. Отмеченные закономерности изменения твердости хорошо согласуются с изменениями ширины рентгеновской линии β-фазы (рисунок 3.7) [153].

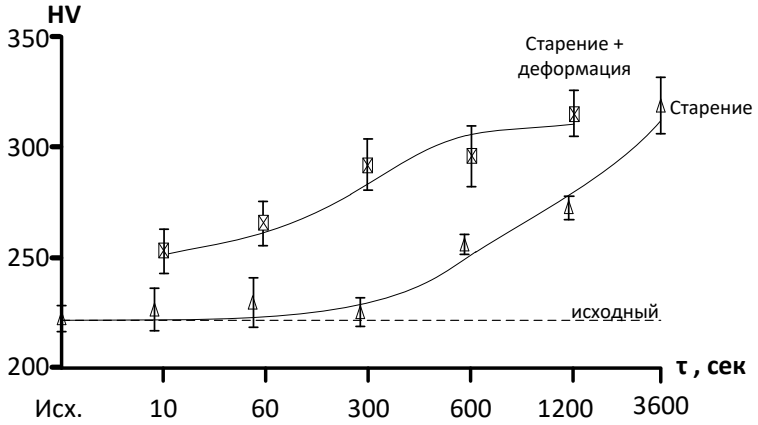

Рисунок 3.8 – Изменение твердости в зависимости от времени старения деформированного и недеформированного сплава [153]

По результатам исследования термомеханического поведения сплава Ti-Zr-Nb с памятью формы при температурах 20 °C–600 °C можно сделать следующие выводы [153]:

1. Максимальное сопротивление деформации со скоростью 0.1 $с^{-1}$ достигается при температурах 20 °C и 100 °C. С дальнейшим повышением температуры деформации условный предел текучести $\sigma_{0.2}$ непрерывно снижается. При этом в интервале температур деформаций 250–300 °C наблюдается увеличение максимального напряжения σ_{max} со слабым пиком при 300 °C, связанное с протеканием динамического деформационного старения, сопровождающегося выделением частиц избыточной ω-фазы.

2. В диапазоне температур от 200 °C до 400 °C при деформации со скоростью 0.1 $с^{-1}$ на кривых течения наблюдаются колебания, возникающие вследствие многократного торможения и освобождения подвижных дислокаций из-за высокой подвижности атомов растворенного вещества. Амплитуда колебаний увеличивается с повышением температуры испытания до 400 °C.

3. Повышение скорости деформации при температурах 250–300 °C оказывает сильное влияние на деформационное поведение сплава из-за значительного повышения температуры в процессе деформации. С увеличением скорости деформации до ξ = 10 $с^{-1}$ наблюдается явное скачкообразное снижение напряжения, начиная с $e \approx 0.3$, после чего кривая пластического течения приобретает волнообразную форму с низкой частотой колебаний напряжения.

4. Рентгеноструктурный анализ показал, что в результате отжига при температуре 300 °C и выдержке более 300 с наблюдаются слабые линии ω-фазы, а при деформации после старения выделяется мелкодисперсная ω-фаза и, по-видимому, диспергируется исходная. Этим можно объяснить наблюдение слабой и значительно уширенной рентгеновской линии $\{111\}\omega$ только после длительной выдержки (1200 с).

5. Повышение времени выдержки при 300 °C приводит к постепенному упрочнению сплава за счет выделения и роста дисперсной ω-фазы и, как следствие, повышению его твердости до уровня деформированного состояния при этой температуре [153].

3.2 Исследование высокотемпературного термомеханического поведения СПФ Ti-Zr-Nb в различных температурно-скоростных условиях

Изучение высокотемпературного (600–1000 °C) термомеханического поведения сверхупругого сплава Ti-Zr-Nb, реализуемого в β-фазной области, преимущественно связано с анализом протекания «конкурирующих» процессов разупрочнения (возврат/полигонизация/рекристаллизация) и деформационного упрочнения. Исследование направлено на определение благоприятных термомеханических условий для проведения горячей деформации сплава с применением различных методов ОМД, в т.ч. ковка, РСП, РК, ПП [163].

3.2.1 Анализ диаграмм напряжение-деформация

Общий вид диаграмм напряжение–деформация $\sigma(e)$ сплава Ti-Zr-Nb (слиток 2) при скоростях деформации сжатием 0,1; 1; 10 $с^{-1}$ в диапазоне температур 600–1000 °C показан на рисунке 3.9. При температурах 600 °C и выше исследуемый сплав находится в однофазной β-области, о чем можно судить по результатам исследования фазового состава после выдержки при высоких температурах и быстрого охлаждения [164]. При температуре 600 °C и скорости деформации 0,1 $с^{-1}$, а также при температурах 600–800 °C и скоростях деформации 1–10 $с^{-1}$ на кривых не наблюдается отчетливый максимум на ранних стадиях деформации, что говорит о вероятном протекании процессов динамического возврата и/или полигонизации. Такое деформационное поведение характерно для металлов и сплавов с ОЦК решеткой, отличающихся высокой энергией дефекта упаковки и наибольшим числом систем скольжения [165]. Повышение температуры деформации приводит к проявлению явного максимума на ранних стадиях деформации при температурах 800–1000 °C, что может быть связано с развитием разупрочнения по механизму динамической рекристаллизации [163,166].

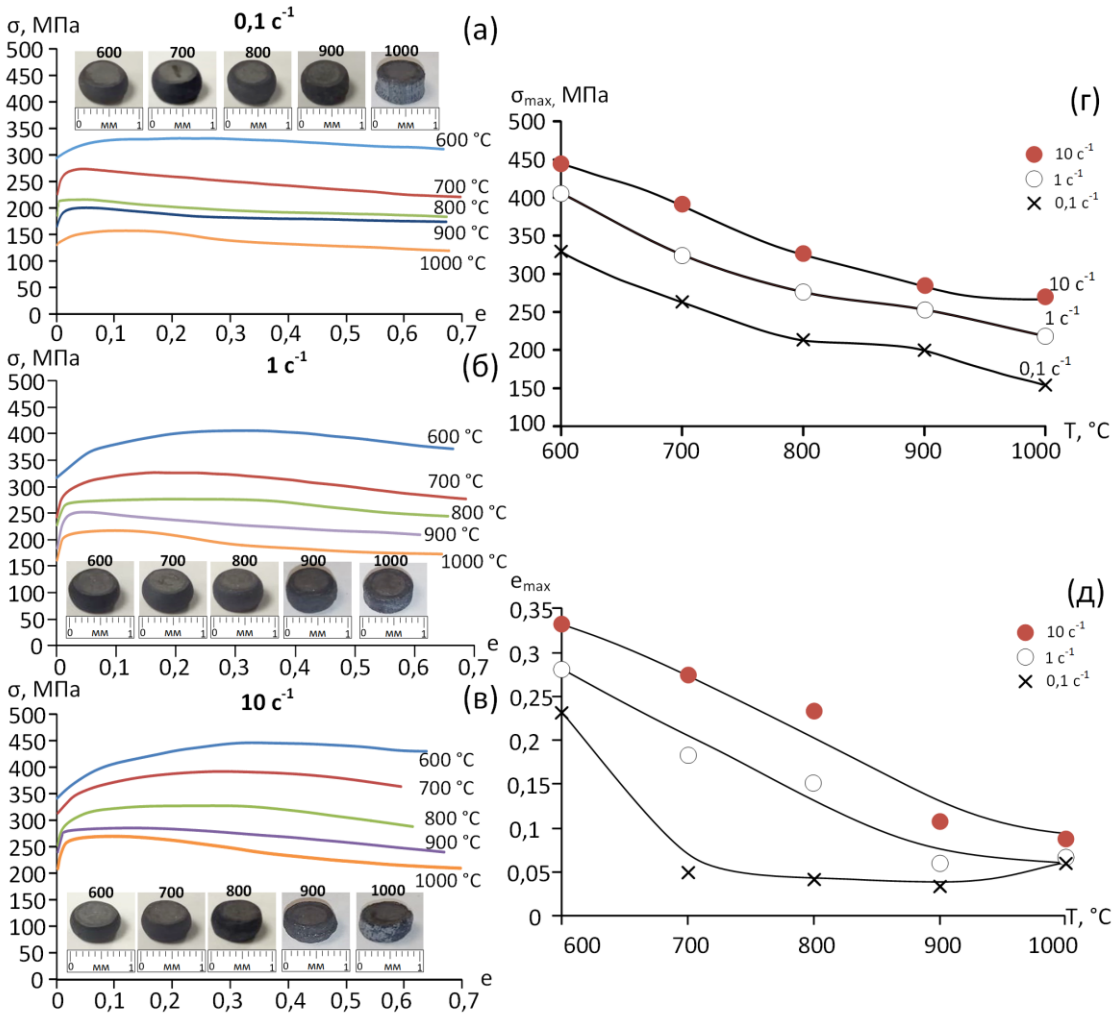

Рисунок 3.9 – Диаграммы деформации при скоростях деформации 0,1; 1; 10 $с^{-1}$ и фотографии образцов после осадки (а-в) соответственно; влияние температуры и скорости деформации на σ_{max} (г); влияние температуры и скорости деформации на ε_{max} (д) [163]

Анализ диаграмм деформации выявил обычные закономерности изменения сопротивления деформации в зависимости от изменения ее параметров. Так, максимальное сопротивление деформации σ_{max} уменьшается с повышением температуры при одинаковой скорости деформации и с понижением скорости деформации при одинаковой ее температуре (рисунок 3.9 г). Установившаяся стадия деформации на диаграммах деформации в исследованном ее диапазоне надежно не выявляется. Такое термомеханическое поведение сплава может говорить о склонности его к локализации деформации в ходе ТМО. Например, после осадки при 1000 °С со скоростью деформации 0,1 $с^{-1}$ формируется образец с классическим рюмкообразным дефектом (рисунок 3.9 а), характерным для неоднородного распределения деформаций, которое может быть следствием образования толстого оксидного слоя на поверхности бело-серого цвета (рисунок 3.9 а-в). Зависимость степени деформации ε_{max}, соответствующей достижению

σ_{max}, от температуры и степени деформации приведены на рисунке 3.9 д [151]. Из рисунка 3.9 д видно, что этот параметр диаграммы деформации изменяется при изменении параметров деформации так же, как и σ_{max}: увеличивается с увеличением скорости и уменьшением температуры деформации. Указанные закономерности соответствуют классическим закономерностям изменения параметров диаграммы деформации при изменении параметров деформации металлов и сплавов [163,167].

3.2.2. Исходная микроструктура

Для изучения действительного изменения зеренной структуры в процессе осадки образцы нагревали и выдерживали в течение 10 мин при соответствующей температуре деформации, после чего резко охлаждали в воде. Зеренная структура сплава в исходном состоянии и после такой термообработки при температурах 600–1000 °С показана на рисунке 3.10. Такая термическая обработка воспроизводит условия формирования структуры образцов непосредственно перед деформацией, а быстрое охлаждение в воде фиксирует сформированную структуру. В исходном состоянии образцы имеют однородную структуру со средним размером зерна около 10 мкм (таблица 3.1). Основная часть зёрен имеет равноосную форму и является результатом рекристаллизации. При этом вследствие предварительной ковки при 600 °С часть зерен не имеет равноосной формы, но их вытянутость не имеет преимущественного направления. Вероятно, в деформированных зернах сформирована полигонизованная дислокационная субструктура, как это показано в [168,169]. Последующий отжиг при 600 °С не приводит к изменению зеренной структуры сплава, средний размер зерна сохраняется. Повышение температуры отжига до 700 °С приводит к статической рекристаллизации нерекристаллизованных областей и росту исходных рекристаллизованных зерен. В результате формируется равноосная зеренная структура со средним размером зерна около 17 мкм. Дальнейшее повышение температуры отжига сопровождается монотонным увеличением среднего размера зерна до 120 мкм при 1000 °С (таблица 3.1) [163].

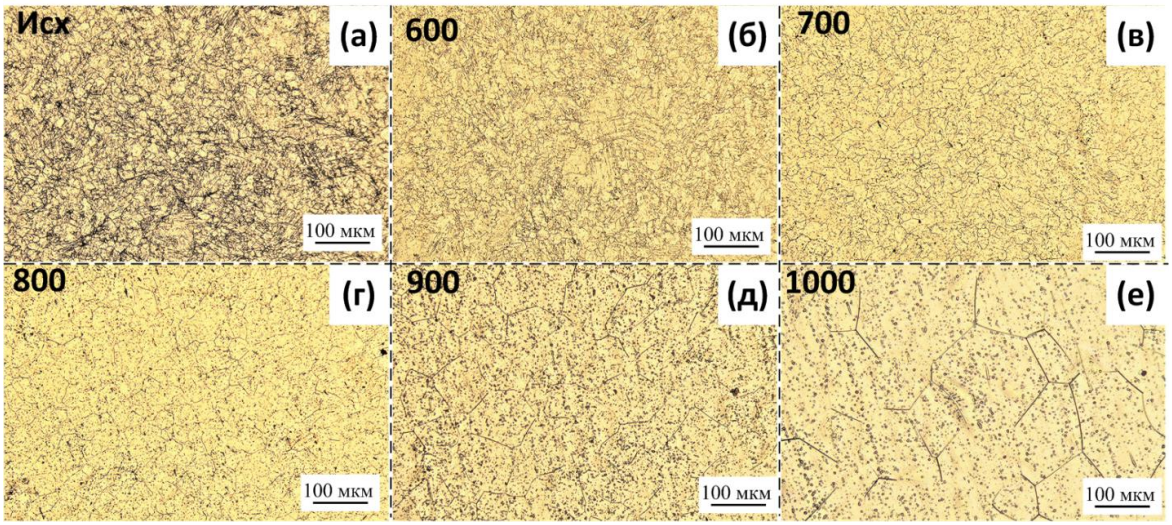

Рисунок 3.10 – Зеренная структура сплава в исходном состоянии (а) и после отжига при температурах 600 °С (б), 700 °С (в), 800 °С (г), 900 °С(д), 1000 °С (е). Световая микроскопия [163]

Таблица 3.1 – Средний размер зерна после отжига [151]

Температура отжига, °С	Средний размер зерна, мкм
исходный образец	10,0±0,5
600	11,1±0,5
700	16,5±0,9
800	31,6±3,1
900	67±10
1000	121±24

3.2.3. Деформационная микроструктура

Микроструктуры деформированных до e=0,7 в различных температурно-скоростных условиях и резко охлажденных образцов сплава в зоне действия кольцевых тангенциальных растягивающих напряжений (1), в периферийной (2) и в центральной (3) частях зоны локализованной деформации показаны на рисунках 3.11–3.13 соответственно [151]. Результаты статистической оценки размеров зерен в соответствующих зонах металлографического анализа, проведенной для двух направлений относительно оси сжатия, представлены на рисунке 3.14. Из представленных изображений микроструктуры видно, что осадка при температурах 600–700 °С с любой скоростью деформации приводит к деформации зерен путем уменьшения их размеров по оси деформации и увеличения перпендикулярно ей. Этот эффект наиболее явно отражается в центральной части зоны локализованной деформации (рисунок 3.13 а-в) [163].

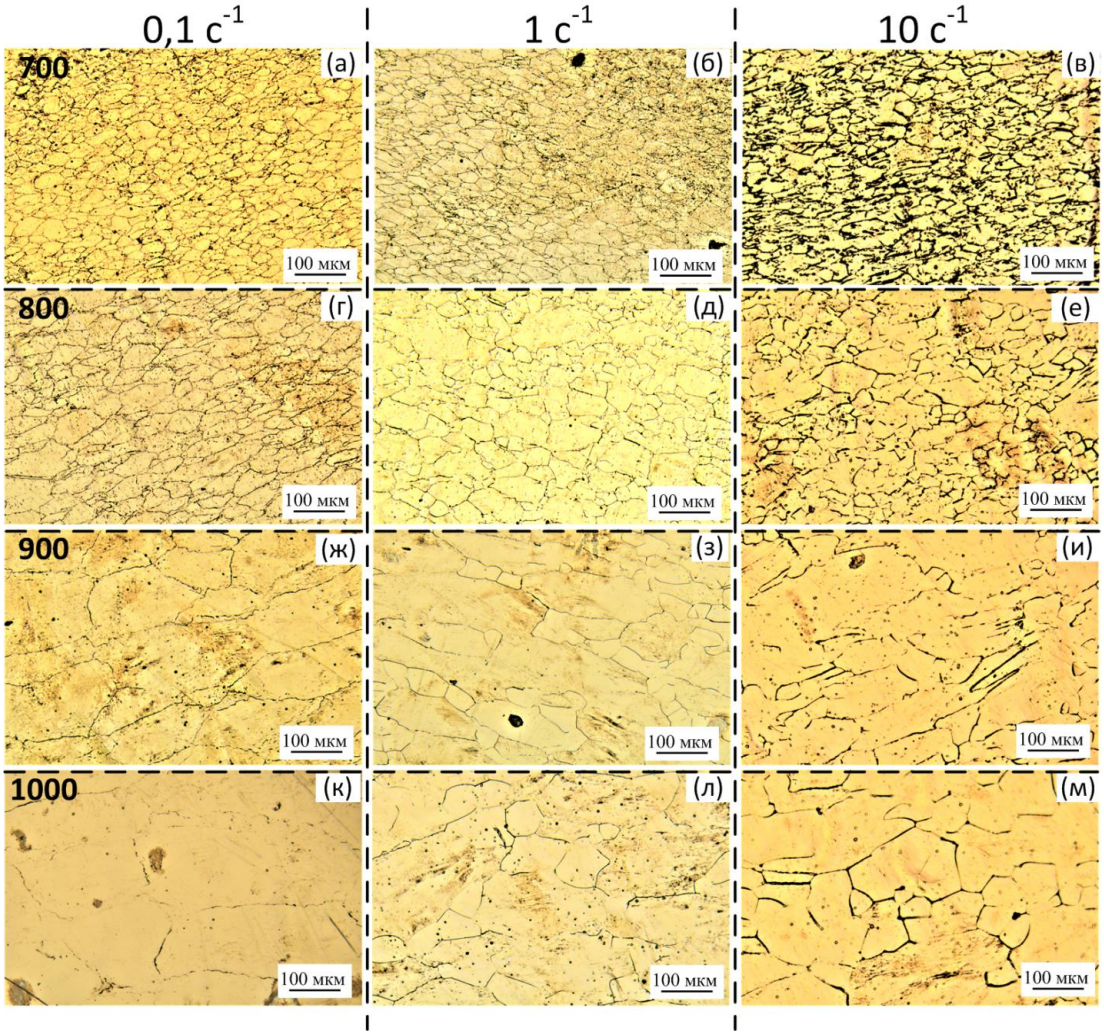

Рисунок 3.11 – Микроструктура образцов в зоне действия кольцевых тангенциальных растягивающих напряжений после деформации до e=0,7 со скоростями 0,1 $с^{-1}$ (а, г, ж, к), 1 $с^{-1}$ (б, д, з, л), 10 $с^{-1}$ (в, е, и, м) при температурах 700 °С (а-в), 800 °С (г-е), 900 °С (ж-и), 1000 °С(к-м). Световая микроскопия [151,163]

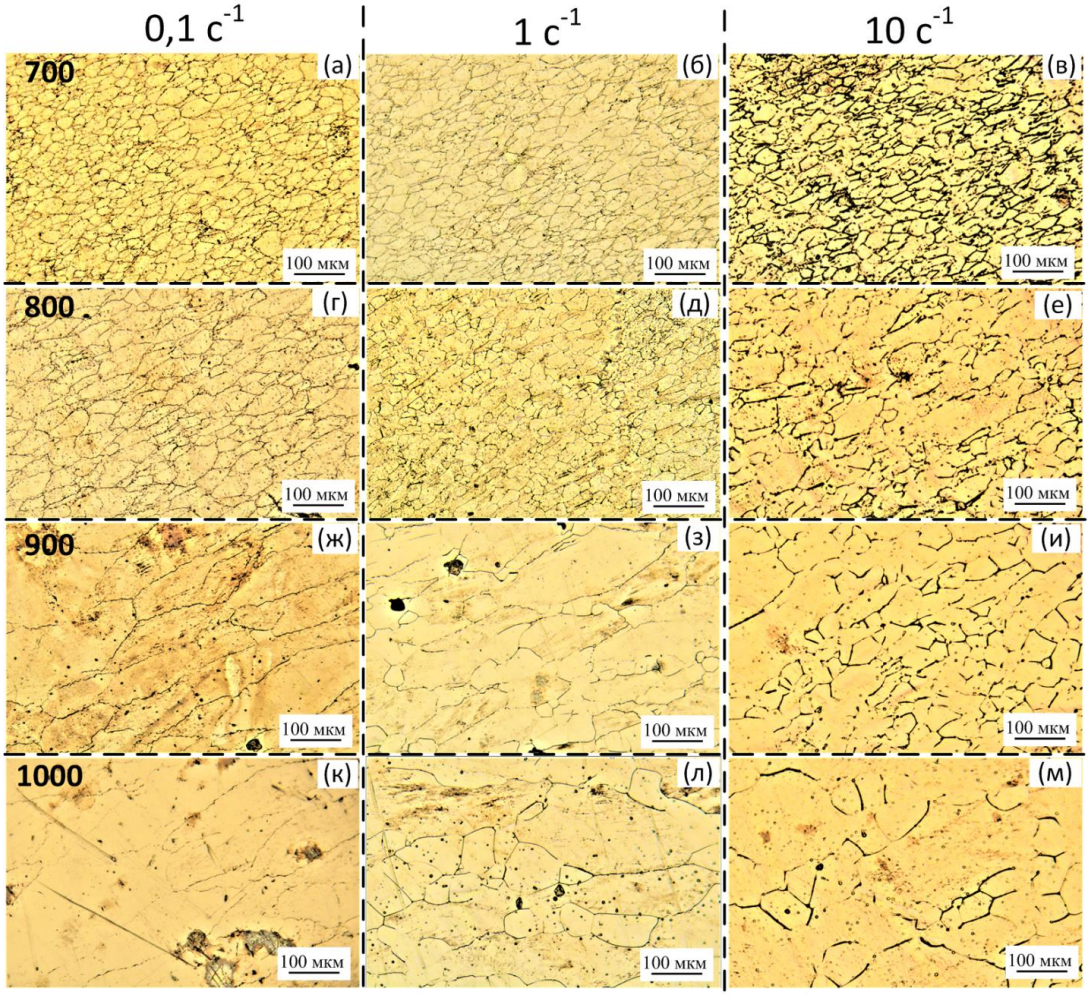

Рисунок 3.12 – Микроструктура образцов в периферийной части зоны локализованной деформации после деформации до *e*=0,7 со скоростями 0,1 $с^{-1}$ (а, г, ж, к), 1 $с^{-1}$ (б, д, з, л), 10 $с^{-1}$ (в, е, и, м) при температурах 700 °С (а-в), 800 °С (г-е), 900 °С (ж-и), 1000 °С(к-м). Световая микроскопия [151,163]

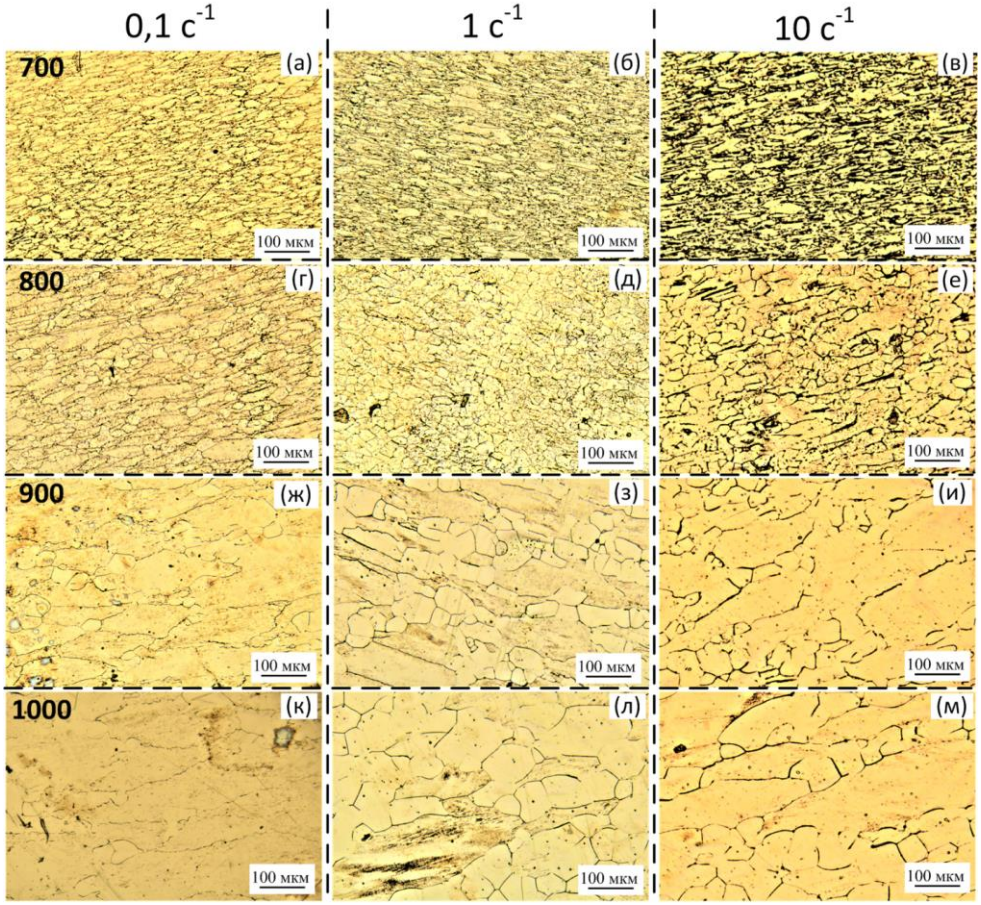

Рисунок 3.13 – Микроструктура образцов в центральной части зоны локализованной деформации после деформации e=0,7 со скоростями 0,1 $с^{-1}$ (а, г, ж, к), 1 $с^{-1}$ (б, д, з, л), 10 $с^{-1}$ (в, е, и, м) при температурах 700 °С (а-в), 800 °С (г-е), 900 °С (ж-и), 1000 °С(к-м). Световая микроскопия [151,163]

При температуре 800 °С и скоростях деформации 1-10 $с^{-1}$ в зоне действия кольцевых тангенциальных растягивающих напряжений (зона 1, рисунок 3.11 д, е) и в периферийной части зоны локализованной деформации (зона 2, рисунок 3.12 д, е) среди деформированных зерен наблюдаются более мелкие равноосные рекристаллизованные зерна. Эти новые равноосные зерна скорее всего возникли в результате динамической рекристаллизации, хотя нельзя исключать вклад статической рекристаллизации при высоких температурах непосредственно после завершения деформации. При повышении температуры до 1000 °С и при скоростях деформации 1-10 $с^{-1}$ динамически рекристаллизованные зерна присутствуют в микроструктуре рассматриваемых зон 1 и 2 образца. Их размер, как и размер деформированных нерекристаллизованных зерен увеличивается с ростом температуры деформации. После деформации со скоростью 0,1 $с^{-1}$ равноосные зерна в микроструктуре зон 1 и 2 во всем интервале температур не наблюдаются (рисунки 3.11 и 3.12), очевидно, вследствие недостаточно высокой для развития рекристаллизации

накопленной энергии деформации при столь низкой ее скорости [167]. В центральной части образца (зона 3), вероятно за счет наибольшей величины сжимающих напряжений, процесс динамической рекристаллизации проходит и при минимальной скорости деформации, начиная с температуры 800 °С, о чем можно судить по наличию в микроструктуре малого количества мелких равноосных зерен (рисунок 3.14 ж, к, н). Сигмоидальное изменение размера зерна при увеличении температуры деформации (рисунок 3.14 б-ж, и, к) также указывает на протекание процессов динамической рекристаллизации при температурах выше 800 °С [166] и подтверждает заключение, сделанное на основании анализа диаграмм деформации (рисунок 3.9) [151,163].

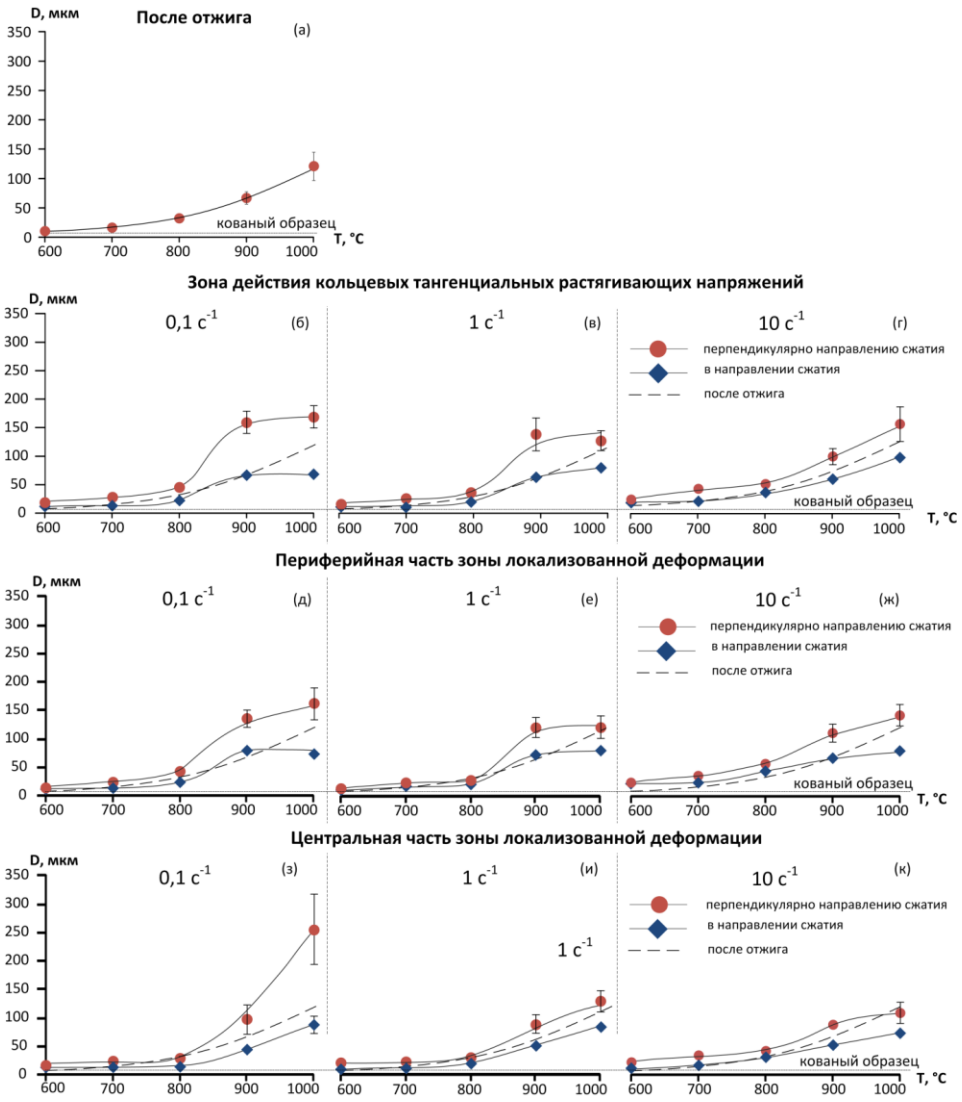

Рисунок 3.14 – Средний размер зерна образцов: в исходном состоянии и после 10 мин отжига при разных температурах (а); в зоне действия кольцевых тангенциальных растягивающих напряжений (б-г); в зоне локализованной деформации (д-ж); в центральной части локализованной деформации (з-к). При скоростях деформации: 0,1 $с^{-1}$ (б, д, з); 1 $с^{-1}$ (в, е, и); 10 $с^{-1}$ (з, и, к) [151,163]

Результаты оценки объемной доли рекристаллизованных зерен в зависимости от температуры и скорости деформации приведены на рисунке 3.15. Видно, что после деформации при 800 °С доля рекристаллизованных зерен невелика и находится в пределах 7–10 %. Повышение температуры деформации приводит к неоднозначному поведению этой величины: сохранению ее при 1 и 10 $с^{-1}$ и снижению при 0,1 $с^{-1}$. При этом нужно иметь в виду, что исходный размер зерна при повышении температуры деформации сильно растет, а более крупное зерно менее склонно к рекристаллизации, что объясняет отсутствие увеличения доли равноосных зерен при повышении температуры деформации. Уменьшение же доли рекристаллизованных зерен при повышении температуры в случае наименьшей скорости деформации можно объяснить деформацией динамически рекристаллизованных на начальных стадиях осадки зерен. Этот эффект усиливается с уменьшением скорости деформации [163].

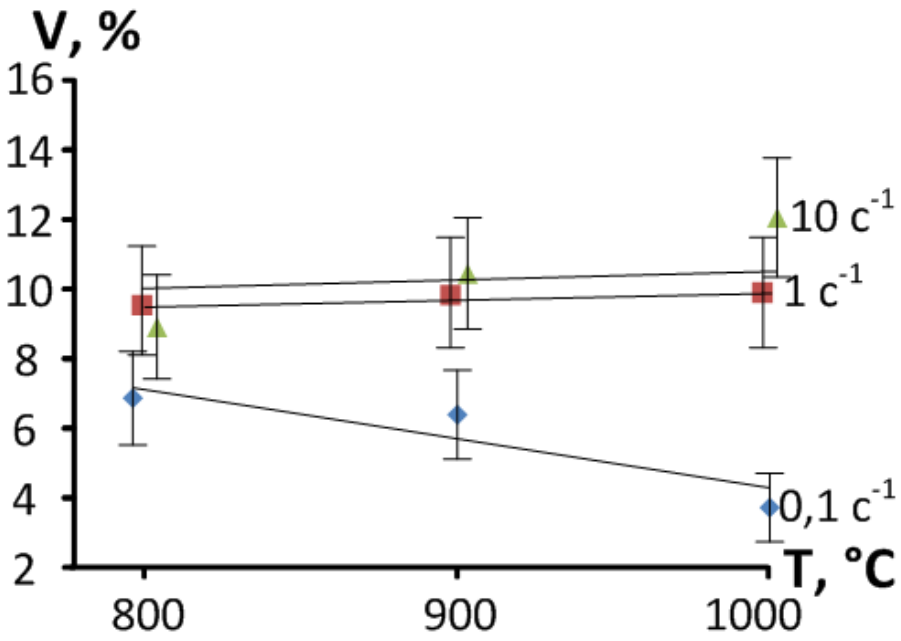

Рисунок 3.15 – Объемная доля рекристаллизованных зерен в образцах после осадки при температурах 800-1000 °С и разных скоростях деформации [151,163]

Таким образом, анализ эволюции зеренной структуры выявил весьма высокую устойчивость ее против рекристаллизации: даже в условиях деформации при температуре 1000 °С при наибольшей скорости деформации 10 $с^{-1}$ во всех зонах образца наблюдается только частичная рекристаллизация, а, следовательно, сохраняется и термомеханическое субструктурное упрочнение [151,163].

3.2.4. Рентгеноструктурное исследование

На рисунке 3.16 а представлены рентгеновские дифрактограммы, полученные с поверхности образцов после осадки со скоростью деформации 0,1 $с^{-1}$ при температурах 600–1000 °С. По результатам анализа видно, что сплав после термомеханических испытаний при всех температурах находится в однофазном β-состоянии. Величина экстраполированного периода решетки β-фазы, определенная по положению линий, составляет 3,340-3,344 Å (рисунок 3.16 б), что вполне соответствует значениям, полученным ранее для сплава с близким химическим составом. Ширина рентгеновской линии {110} β-фазы после деформации при всех температурах превышает 0,3 2Θ°, тогда как для статически рекристаллизованной структуры этого сплава она составляет 0,17±0,1 2Θ° [168]. Это различие свидетельствует о повышенной концентрации дефектов кристаллической решетки (дислокаций и субграниц) в структуре материала после деформаций во всем интервале температур. При этом повышение температуры деформации приводит к незначительному снижению ширины линий (рисунок 3.16) [151,163].

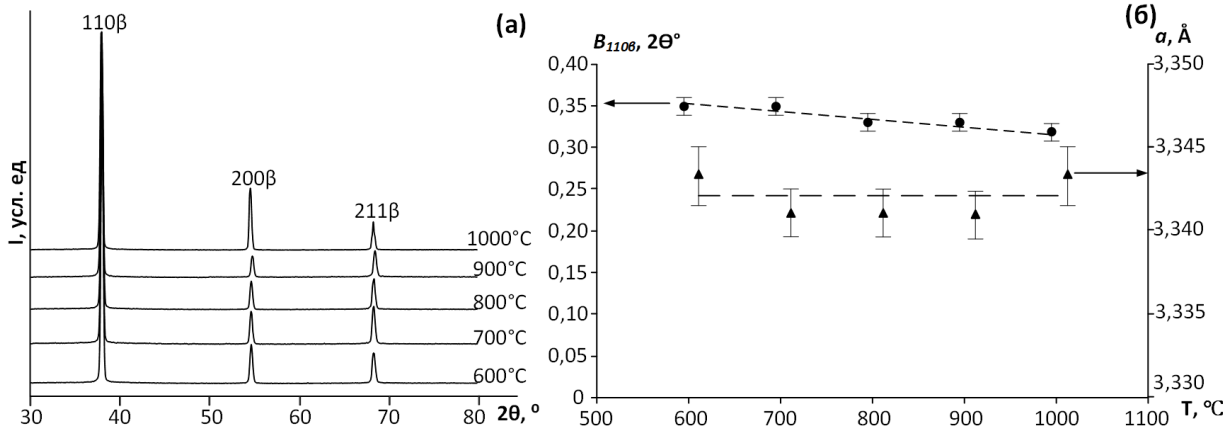

Рисунок 3.16 – Рентгеновские дифрактограммы (а), зависимость периода решетки и ширины рентгеновских линий β-фазы (б) сплава Ti-Zr-Nb после осадки со скоростью деформации 0,1 $с^{-1}$ при температурах 600-1000 °С [151,163]

3.2.5. Изменение твёрдости деформированного сплава

На рисунке 3.17 представлены результаты определения твердости материала в исходном состоянии, после отжига и после осадки. В исходном кованом состоянии сплав проявляет достаточно высокую твердость вследствие упрочнения, достигнутого в ходе ротационной ковки при 600 °С. Дополнительный отжиг при температурах в интервале 600–

1000 °C приводит к снижению твердости до уровня 185-190 HV (рисунок 3.17 а). Этот уровень мало изменяется при изменении температуры отжига [151,163].

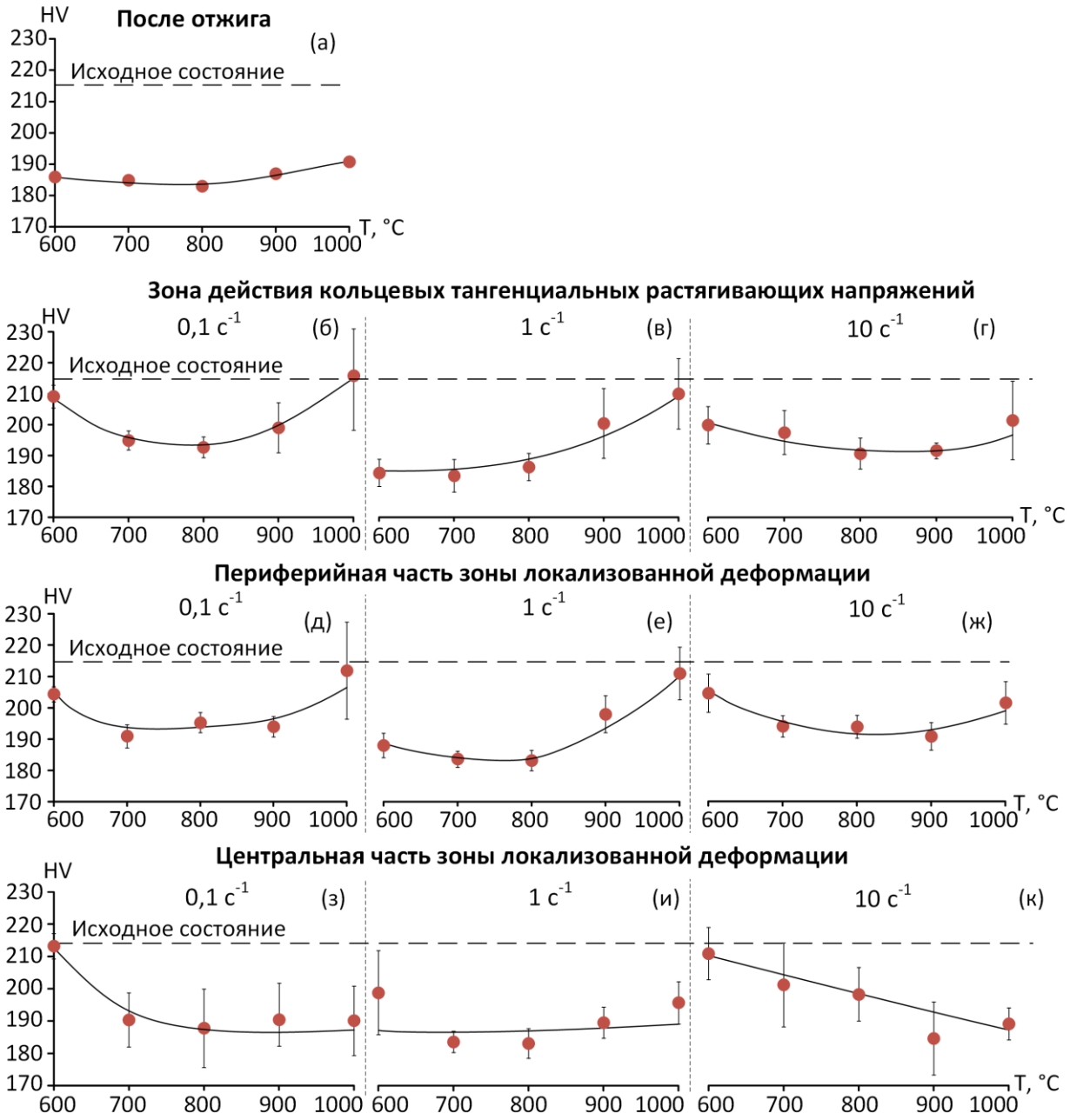

Рисунок 3.17 – Средняя твердость образцов: в исходном состоянии и после 10 мин отжига при разных температурах (а); в зоне действия кольцевых тангенциальных растягивающих напряжений (б-г); в зоне локализованной деформации (д-ж); в центральной части локализованной деформации (з-к). При скоростях деформации: 0,1 $с^{-1}$ (б, д, з); 1 $с^{-1}$ (в, е, и); 10 $с^{-1}$ (з, и, к) [151,163]

Характер изменения твердости при изменении температуры и скорости деформации неоднозначен (рисунок 3.17б-к). Такая неоднозначность характерна для безникелевых

титановых СПФ при повышении температуры отжига после холодной деформации [77,170], она обусловлена одновременным воздействием нескольких факторов и зависит от их сочетания и степени реализации. К этим факторам относятся: остаточное деформационное упрочнение (концентрация и распределение дефектов решетки); дисперсионное упрочнение частицами ω-, α- и α''-фаз; склонность к развитию мартенситного превращения (в данном случае $\beta \rightarrow \alpha''$) под нагрузкой (фазовый предел текучести, определяемый положением температуры деформации, наводящей эффект памяти формы, относительно температуры начала мартенситного превращения M_s, а также остаточным деформационным и дисперсионным упрочнением); степень неоднородности твердого β-раствора; легированность твердого раствора; загрязненность элементами внедрения. В соответствии с этими представлениями и данными работ [76,77] логично приписать начальное снижение твердости при повышении температуры деформации до ~700–800 °C уменьшению концентрации дефектов решетки и повышению однородности твердого раствора. Увеличение или неизменность твердости при последующем повышении температуры деформации определяется сочетанием воздействия этих и других факторов, вклад которых трудно разделить. Следует также отметить, что повышение твердости после осадки при 1000 °C в зоне действия кольцевых тангенциальных растягивающих напряжений (рисунок 3.17 б-г) и в периферийной части зоны локализованной деформации (рисунок 3.17 д-ж) может быть связано с упрочнением приповерхностных слоев из-за насыщения их газообразующими примесями (O, N, C, H). Этот эффект не наблюдается в центральной части образца (рисунок 3.17 з-к) [151,163].

В результате описанных исследований было выявлено, что СПФ Ti-Zr-Nb в исследуемом интервале температур легко поддается деформированию и его сопротивление деформации не проявляет высокую скоростную чувствительность. Показано, что сплав на основе Ti-Zr-Nb устойчив против динамической рекристаллизации. Частичная рекристаллизация (объемная доля рекристаллизованных зерен в пределах 4–12 %) наблюдается в условиях деформации при температурах 800–1000 °C во всех зонах образца. Для формирования и сохранения в основном нерекристаллизованной структуры, предположительно с динамически полигонизованной субструктурой, которая благоприятно сказывается на функциональном усталостном поведении [169], следует деформировать материал при температурах 600–800 °C. Деформация при 600 °C будет способствовать повышению прочностных характеристик. Повышение температуры до 700–800 °C, вероятно, позволит увеличить склонность сплава к развитию мартенситного превращения под нагрузкой и снизить модуль Юнга. Последнее предположение требует подтверждения путем проведения дополнительного экспериментального исследования механического и

функционального поведения полуфабрикатов из СПФ Ti-Zr-Nb, деформированных при указанных температурах, что показано в следующих разделах [163].

3.3 Заключение по Главе 3

По результатам исследования термомеханического поведения в условиях осадки в широком интервале температур и скоростей деформаций установлены закономерности изменения параметров диаграмм деформации, твердости, формирования структуры и фазового состояния сплава Ti-Zr-Nb, суть которых сформулирована в ходе описания полученных данных [151]. На основании установленных закономерностей можно сформулировать следующие основные рекомендации по выбору методов и режимов термомеханической обработки сплавов Ti-Zr-Nb для разработки сквозной технологии от слитка до готового полуфабриката.

1. ТМО слитка с целью устранения литой структуры и формирования требуемой геометрии заготовки для последующей ОМД рекомендуется проводить при температурах ≥900 °С, поскольку сплав проявляет достаточно высокую стойкость против динамической рекристаллизации и низкое сопротивления деформации. При этом можно применять как прессование с низкой скоростью деформации, так и ковку с высокой скоростью деформации, т. к. сплав не проявляет скоростной чувствительности деформации деформационного поведения при ξ=0,1–10 $с^{-1}$.
2. Последующую ВТМО заготовки рекомендуется проводить с понижением температуры до 500–800 °С для уменьшения уровня поверхностного окисления и формирования преимущественно динамически полигонизованной субструктуры β-фазы. В указанном интервале температур доступен широкий спектр методов ОМД благодаря низкой скоростной чувствительности параметров деформации.
3. НТМО сплава, включающую холодную/теплую деформацию методами ОМД, в т. ч. ИПД, рекомендуется проводить при температурах ≤200 °С, поскольку в интервале температур 250–400 °С сплав демонстрирует нестабильное течение, характеризуемое скачками на диаграммах напряжение – деформация и объясняемое протеканием динамического деформационного старения. В указанном интервале температур сплав демонстрирует высокую скоростную чувствительность деформационного поведения и значительный деформационный разогрев при повышении скорости деформации.

ГЛАВА 4 Конечно-элементное моделирование процессов РСП и сочетания РСП и РК

Глава 4 посвящена исследованию влияния условий РСП и ее сочетания с РК на напряженно-деформированное состояние и особенности развития пластической деформации при обработке прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-Zr-Nb в сравнении с сплавом ВТ6 (аналог Ti-6Al-4V ELI медицинского назначения) с применением конечно-элементного моделирования. В частности, будет проведено исследование влияния угла подачи, коэффициента вытяжки и температур деформации на напряженно-деформированное состояние и другие параметры (утяжка, усилие) РСП прутковых заготовок. Будут изучены особенности развития пластической деформации в комбинированном процессе получения прутков мелких сечений из сплава Ti-Zr-Nb на основе сочетания РСП и РК. Полученные данные конечно-элементного моделирования процесса РСП и сочетания РСП и РК обладают высокой практической значимостью, поскольку позволят прогнозировать качество получаемых прутковых полуфабрикатов и определять рациональные технологические режимы для их ТМО.

4.1 Моделирование процесса РСП сплава Ti-Zr-Nb в сравнении с Ti-6Al-4V

При решении задачи ОМД применяют различные методы исследования, включая метод линий скольжения и жестких блоков, инженерный метод, энергетический метод, метод визиопластичности, метод конечных разностей, метод граничного элемента, метод конечных элементов и метод функции тока. Каждый из этих методов имеет свои достоинства и недостатки. Метод конечных элементов (МКЭ) широко используется для исследования поведения твердых тел, конструкций, жидкостей и процессов теплопередачи. МКЭ является инструментом для моделирования технологических процессов обработки металлов давлением и имеет ряд преимуществ. Он использует интегральную формулировку для создания системы алгебраических уравнений и аппроксимирует неизвестную величину с помощью непрерывных кусочно-гладких функций. Применение метода конечных элементов позволяет моделировать различные процессы ОМД, сократить затраты на проведение испытаний и ускорить процесс проектирования и внедрения новой технологии.

С развитием вычислительной техники появились универсальные программные комплексы для моделирования процессов обработки металлов давлением, такие как ANSYS, Abaqus, SuperForge и Forge3D, а также специализированные программы, такие как Deform, QForm, Simufact.Forming и HyperForm. QForm – это программный комплекс, предназначенный для моделирования процессов формоизменения металла. Он использует

метод конечных элементов для моделирования технологических процессов обработки металлов давлением с учетом термомеханических процессов нагрева, охлаждения, деформации и взаимодействия деформирующейся заготовки с инструментом и оборудованием. Программа QForm эффективна при исследовании процессов обработки металлов давлением, таких как ковка, штамповка, прокатка, прессование профилей и другие. В данном исследовании программный комплекс QForm применен для моделирования РСП и РК сплава Ti-Zr-Nb.

4.1.1 Методика и исходные данные моделирования процесса РСП

Моделирование процесса РСП в Qform осуществляли при угле раскатки δ=10 °, угле подачи валков β_1=10 °; β_2=15 °; β_3=20 °; β_4=25 ° и скорости вращения валков n=60 об/мин. Размеры заготовки, валков и схемы РСП с разными коэффициентами вытяжки (μ=1,31–4) представлены на рисунке 4.1 [171,172].

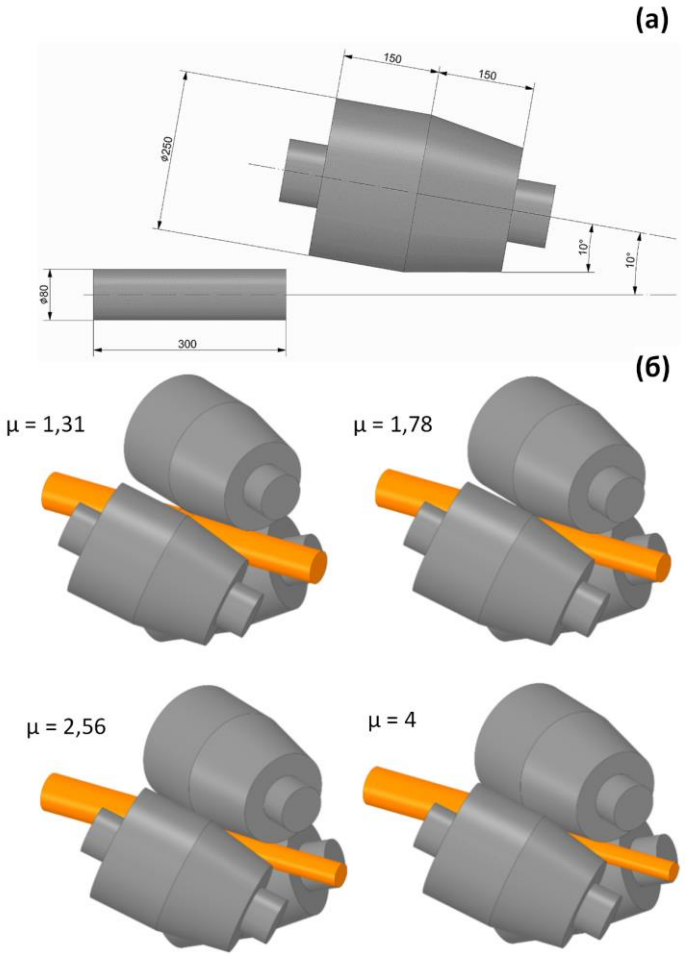

Рисунок 4.1 – Геометрические размеры заготовки и валка (а) и схемы РСП с коэффициентами вытяжки от 1,31 до 4 (б) [171,172]

Для моделирования в библиотеку QForm были загружены значения сопротивления деформации сплава Ti-Zr-Nb, определенные по кривым течения, полученным в Главе 3. Из библиотеки материалов для сравнительного исследования был выбран сплав ВТ6 (Ti-6Al-4V). Температура инструмента принята постоянной и равной 70 °С, а температура заготовки перед РСП составляет T_1=930 °С, T_2=1000 °С и T_3=1070 °С. РСП заготовкидиаметром 80 мм и длиной 300 мм осуществли до диаметра 70 мм; 60 мм; 50 мм и 40 мм [171,172].

На поверхностях контакта заготовки и инструмента использован закон трения скольжения Зибеля. Напряжение трения скольжения по Зибелю, τ, определяется следующим образом:

$$\tau = m\frac{\sigma_s}{\sqrt{3}}, \qquad (1)$$

где σ_s – сопротивление деформированию материала; m – коэффициент трения (фактор трения). При радиально-сдвиговой прокатке фактор трения принят равным m=1 [171,172].

4.1.2 Напряженно-деформированное состояние

При обработке металлов давлением, напряженно-деформированное состояние процесса значительно влияет на структурообразование сплава.

Распределение накопленной пластической деформации по поперечному сечению заготовки в ходе РСП при температуре 930 °С с разными углами подачи и коэффициентами вытяжки сплавов Ti-Zr-Nb и ВТ6 представлены на рисунках 4.2 и 4.3 соответственно. В используемой версии программы конечно-элементного моделирования QForm, термином «пластическая деформация» обозначена величина, которая тождественна «накопленной степени деформации» в механике сплошных сред и теории обработки металлов давлением. А термин «скорость деформации» обозначает интенсивность скорости деформации в формулировке [173].

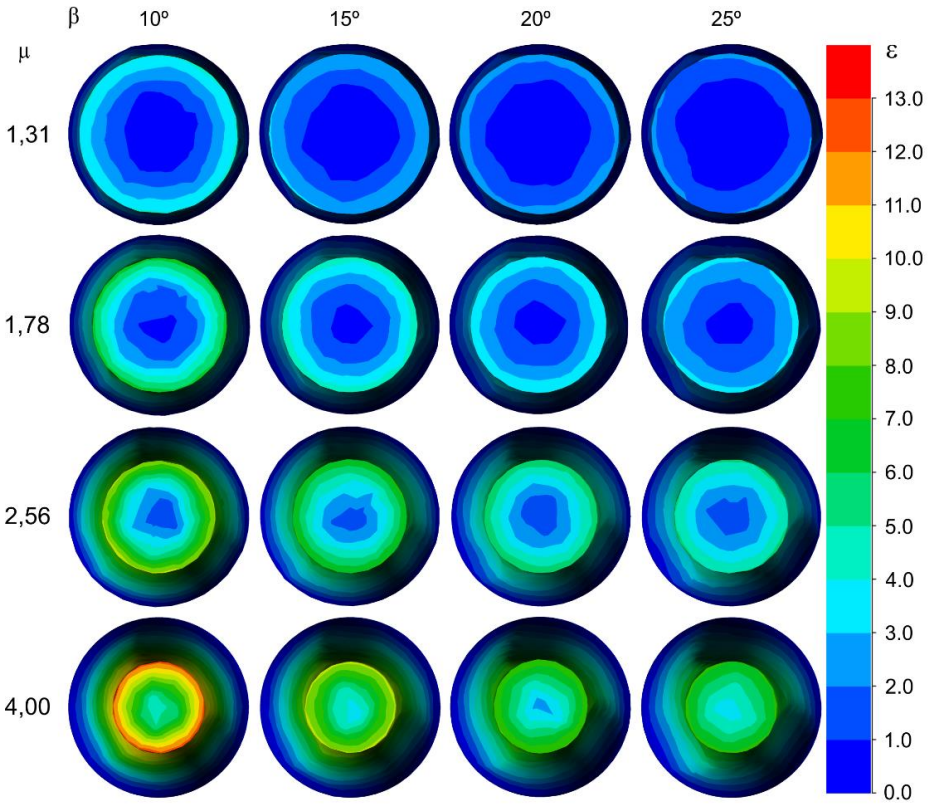

Рисунок 4.2 – Распределение накопленной деформации по поперечному сечению заготовки в ходе РСП сплава Ti-Zr-Nb при температуре 930 °С [171,172]

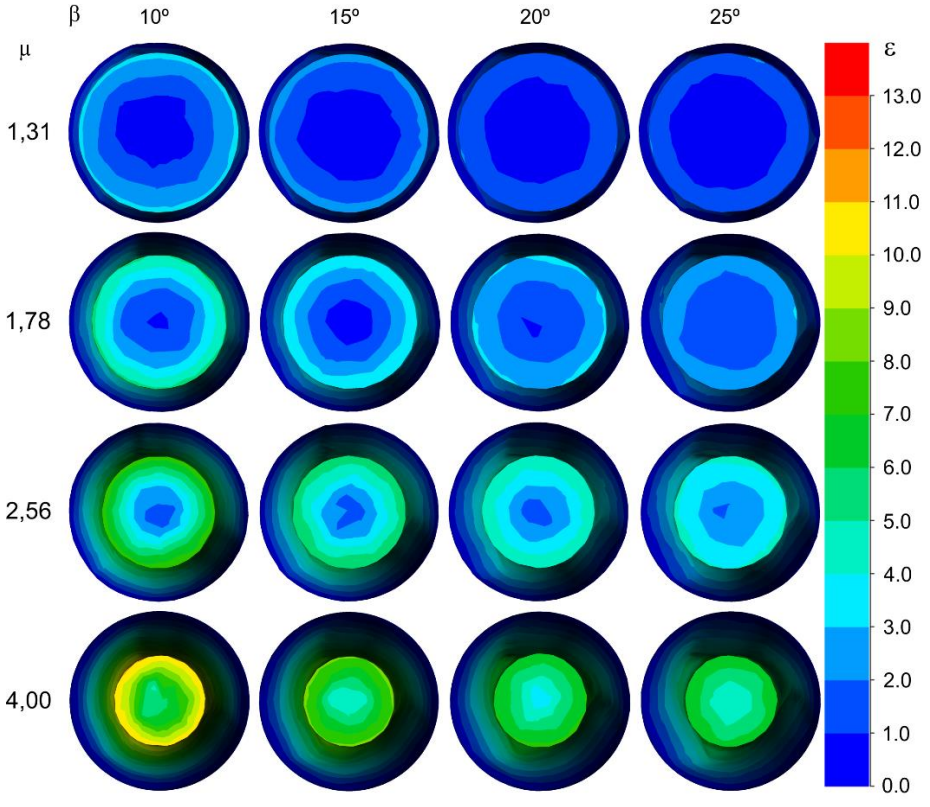

Рисунок 4.3 – Распределение накопленной деформации по поперечному сечению заготовки в ходе РСП сплава ВТ6 при температуре 930 °С [171,172]

Результаты расчетов (рисунки 4.2 и 4.3) показывают, что степень накопленной деформации распределяется неравномерно по сечению заготовки. Значение степени накопленной деформации уменьшается от поверхности заготовки к ее оси. С увеличением угла подачи *b* происходит уменьшение неравномерности пластической деформации. При этом максимальное значение на поверхности, и одновременно увеличивается минимальное. Повышение коэффициента вытяжки приводит к повышению как абсолютной величины деформации, так и разницы между максимальным и минимальным значением. Стоить особо отметить, что при минимальных коэффициентах вытяжки (μ=1,31–1,78) деформация в центральной части заготовки сплава Ti-Zr-Nb не превышает 1 %, а при максимальном коэффициенте вытяжки (μ=4) достигает 4 %. Следовательно, РСП сплава Ti-Zr-Nb с малыми коэффициентами вытяжки может не обеспечить достаточно глубокую проработку структуры заготовки. Сравнительный анализ распределения степени деформации по поперечному сечению показал, что для сплава Ti-Zr-Nb заметно, деформация выше, чем для сплава ВТ6. Для более детального сравнения градиента деформаций двух сплавов по сечению заготовки при температурах 930, 1000 и 1070 °С были построены поверхности изменения максимальной и минимальной накопленной деформации в зависимости от угла подачи и коэффициента вытяжки (рисунок 4.4) [171,172].

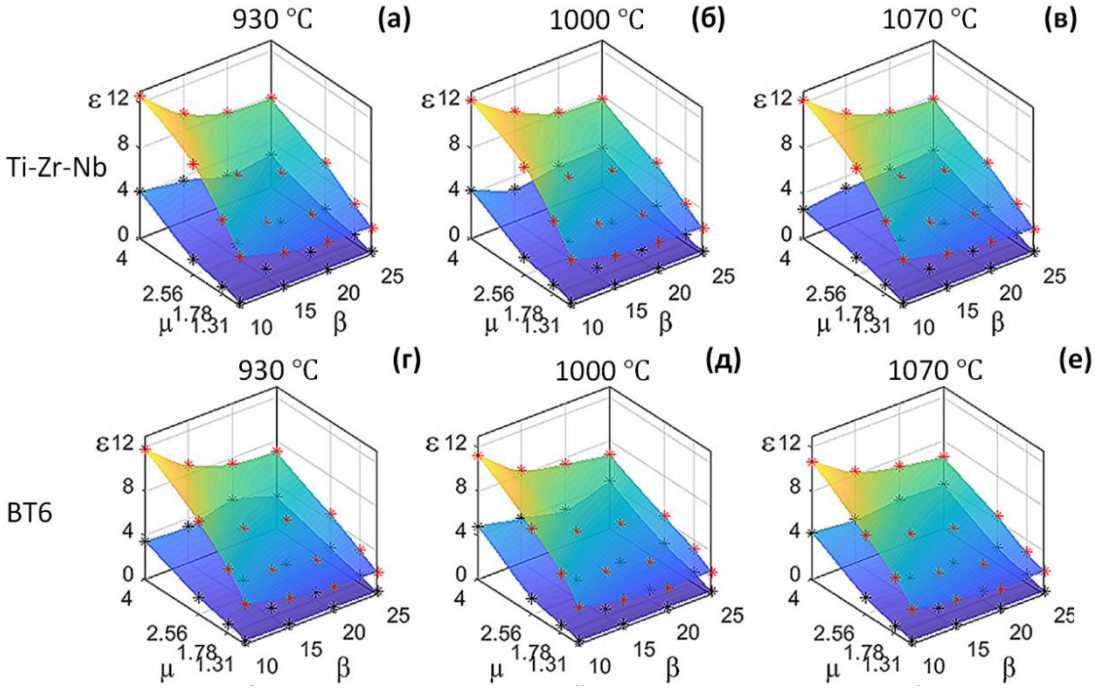

Рисунок 4.4 – Максимальное и минимальное значение накопленной деформации по поперечному сечению заготовки в зависимости от угла подачи и коэффициента вытяжки для сплавов Ti-Zr-Nb (а-в) и ВТ6 (г-е) при температурах 930 °С (а, г), 1000 °С (б, д) и 1070 °С (в, е) [171,172]

РСП сплава Ti-Zr-Nb с минимальным углом подачи и наибольшим коэффициентом вытяжки приводит к наибольшей разнице накопленной деформации в осевой и периферийной зоне заготовки. При повышении температуры деформации от 930 °С до 1070 °С эта разница возрастает от 8,4 до 9,7 % (рисунок 4.4 а-в). Повышение угла подачи до 25° при том же коэффициенте вытяжки приводит к снижению градиента деформации до 4,5–5 % вне зависимости от температуры деформации. При уменьшении коэффициента вытяжки при минимальном угле подачи закономерно снижается разница между максимальной и минимальной накопленной деформацией с 8,4 до 3,8–4,0 %. Повышение угла подачи в этом случае, при минимальной абсолютной деформации, приводит к снижению градиента распределения накопленной деформации в меньшей степени. Изменения градиента накопленной деформации по сечению заготовки из сплава ВТ6 в зависимости от угла подачи и коэффициента вытяжки схожи с описанными для сплава Ti-Zr-Nb. Однако, разница между максимальной и минимальной накопленной деформацией для сплава ВТ6 систематически ниже (3,3–8,3 %). Следовательно, сплав Ti-Zr-Nb проявляет большую склонность к локализации деформации по сравнению с ВТ6 при РСП в исследуемом интервале температур [171,172].

На рисунке 4.5 а показано распределение среднего напряжения по поперечному сечению заготовки в результате РСП сплава Ti-Zr-Nb при температуре 930 °С. Видно, что в осевой зоне заготовки формируется положительное среднее напряжение, которое может быть причиной возникновения трещин в заготовке. Площадь среднего напряжения около 50 МПа составляет ≈ 20 % (рисунок 4.5 б). В том числе красная зона, имеющая среднее напряжение больше нуля, достигает 40 % по площади поперечного сечения заготовки. В осевой зоне большим значениям положительных средних напряжений соответствуют меньшие значения коэффициента вытяжки и меньшие углы подачи. С увеличением β и μ зона положительного среднего напряжения уменьшается [171,172].

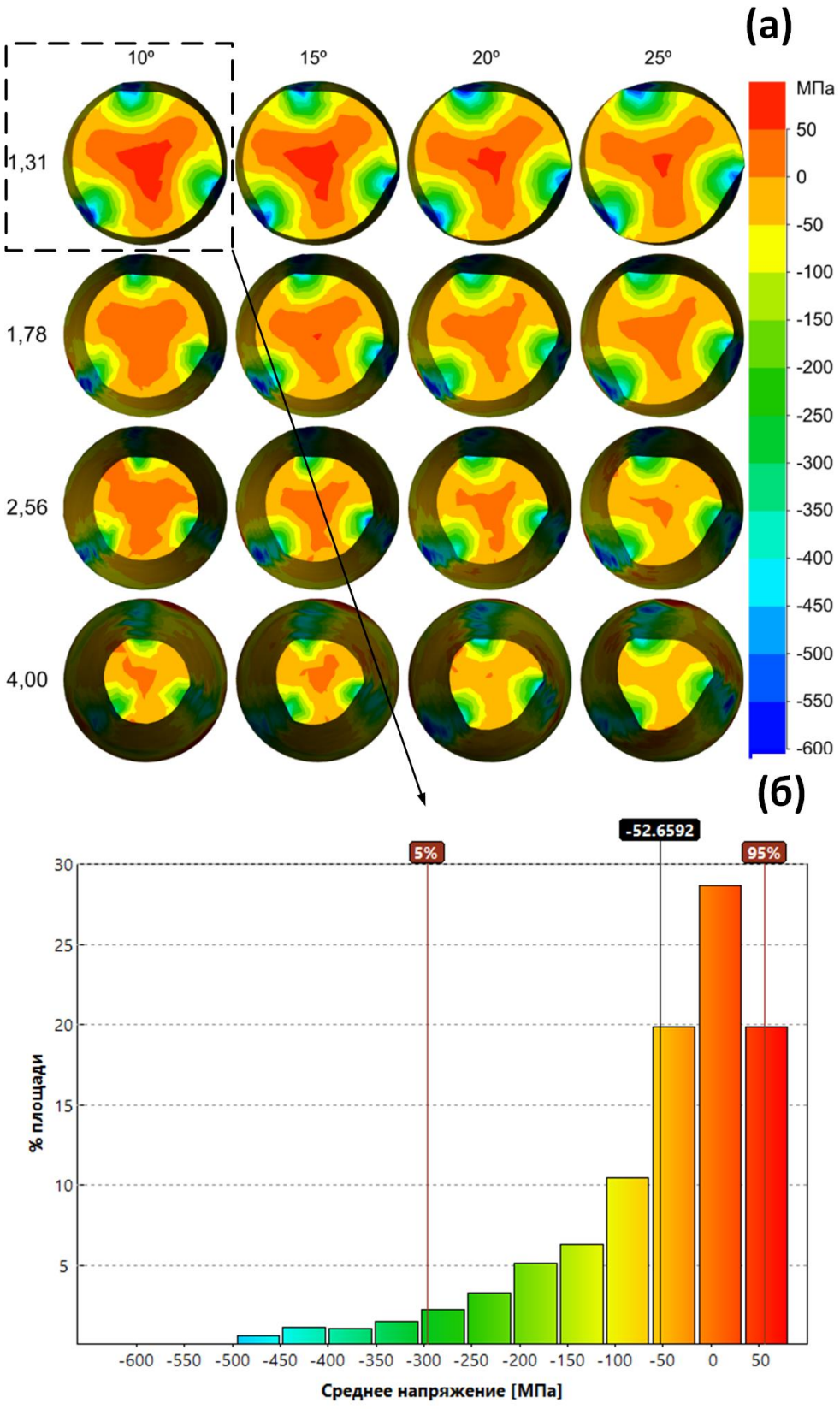

Рисунок 4.5 – Поля среднего напряжении по поперечному сечению заготовки в результате РСП сплава Ti-Zr-Nb при температуре 930 °С (а) и диаграмма распределения среднего напряжения по площади сечении результате РСП с углом подави 10° и коэффициентом вытяжки 1,31 сплава Ti-Zr-Nb при температуре 930 °С (б) [171,172]

4.1.3 Коэффициент жесткости напряженного состояния

Для характеристики способности заготовок к пластической деформации в конкретных процессах ОМД используют термины «деформируемость» или «технологическая пластичность». Экспериментально установлено, что чем больше уровень сжимающих напряжений, тем больших пластических деформаций можно достигнуть, т. е. тем больше деформируемость. Численно, уровень сжимающих напряжений оценивают по величине коэффициента жесткости напряженного состояния (η), который представляет собой отношение среднего нормального напряжения к интенсивности напряжений в рассматриваемой точке деформируемого тела. Характерный вид распределения коэффициента жесткости напряженного состояния и его зависимость, угла подачи и коэффициента вытяжки для исследуемых сплавов представлены на рисунках 4.6 и 4.7 [171,172].

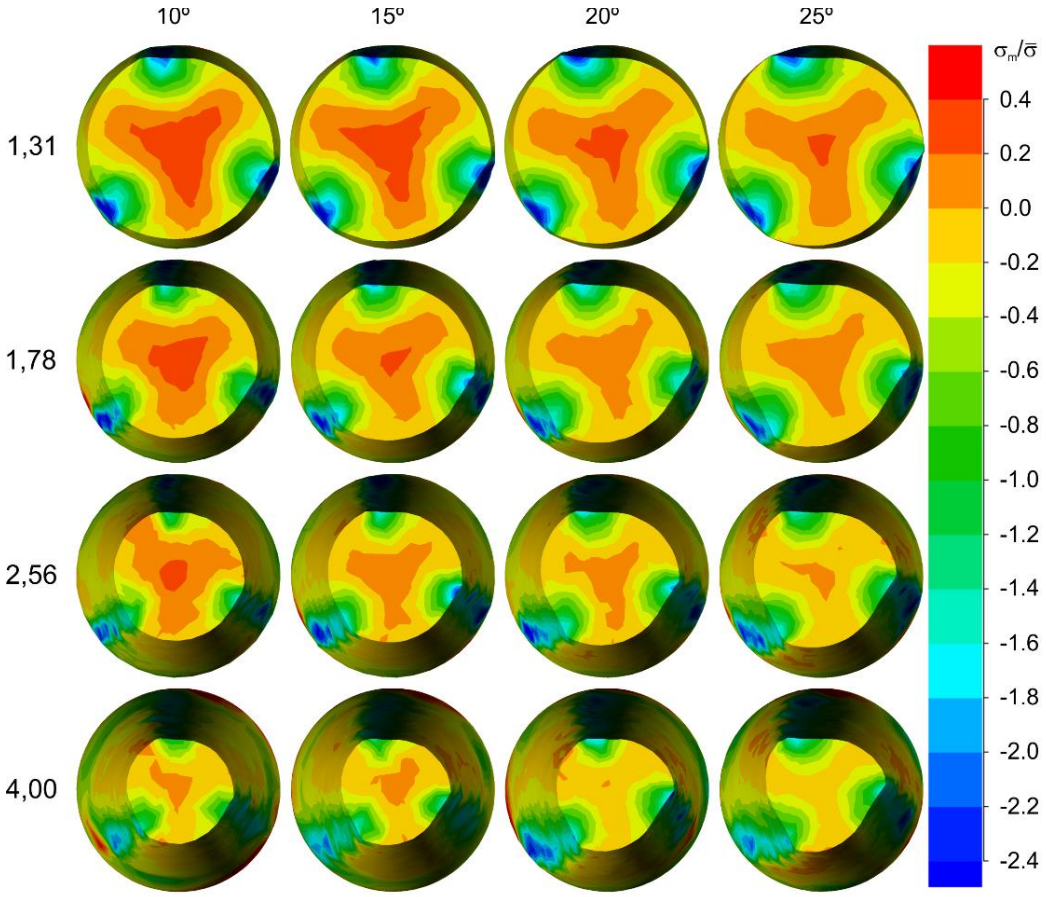

Рисунок 4.6 – Поля коэффициента жёсткости напряженного состояния при РСП сплава Ti-Zr-Nb при температуре 930 °С в зависимости от угла подачи и коэффициента вытяжки [171,172]

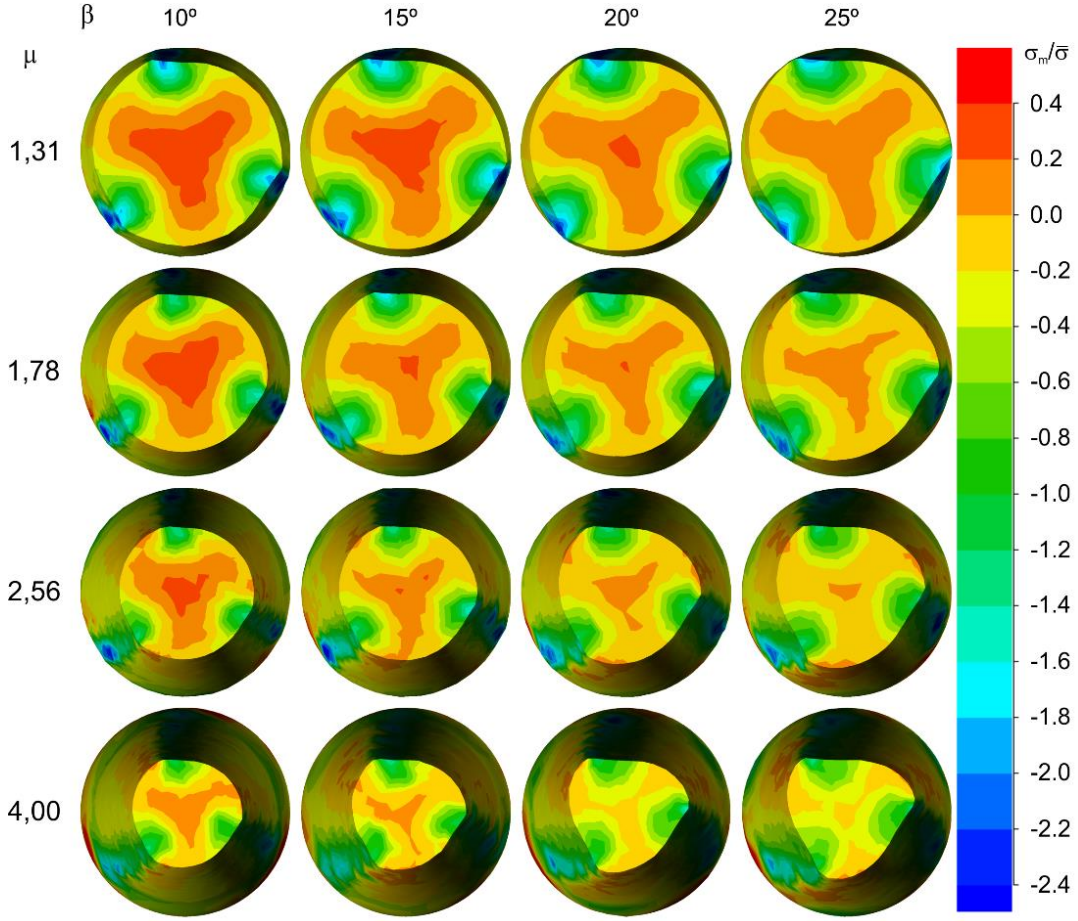

Рисунок 4.7 – Поля коэффициента жёсткости напряженного состояния при РСП сплава ВТ6 при температуре 930 °С в зависимости от угла подачи и коэффициента вытяжки [171,172]

Из рисунков 4.6 и 4.7 видно, что при увеличении угла подачи значения η смещаются в область алгебраически меньших величин, что благоприятно для увеличения технологической пластичности. Эта тенденция сохраняется при увеличении коэффициента вытяжки. Приконтактная зона деформируемой заготовки в случае обоих сплавов находится под действием отрицательного среднего напряжения сжатия, превышающего в 1,6–1,8 раз интенсивность напряжений. В центральной части заготовки среднее напряжение положительно и имеет существенно более низкий уровень абсолютных значений. С увеличением угла подачи и коэффициента вытяжки за проход область с положительным (растягивающим) средним напряжением сокращается. Видно, что сплав Ti-Zr-Nb проявляет бóльшую склонность к локализации сжимающих напряжений от валков в приконтакной зоне, ограничивая их распространение в центр. Одной из причин этого явления может быть наличие экстремума на кривых течения сплава Ti-Zr-Nb при температуре 900–1000 °С. Начальная температура прокатки не оказывает существенного влияния на рассматриваемые поля [171,172].

4.1.4 Скорость деформации

Поля интенсивности скоростей деформаций используют для оценки структуры фактического очага деформации и определения застойных зон при обработке металлов давлением. Присущие РСП картины распределения интенсивности скорости деформации в зависимости от сплава, угла подачи и коэффициента вытяжки представлены на рисунках 4.8 и 4.9 [171,172].

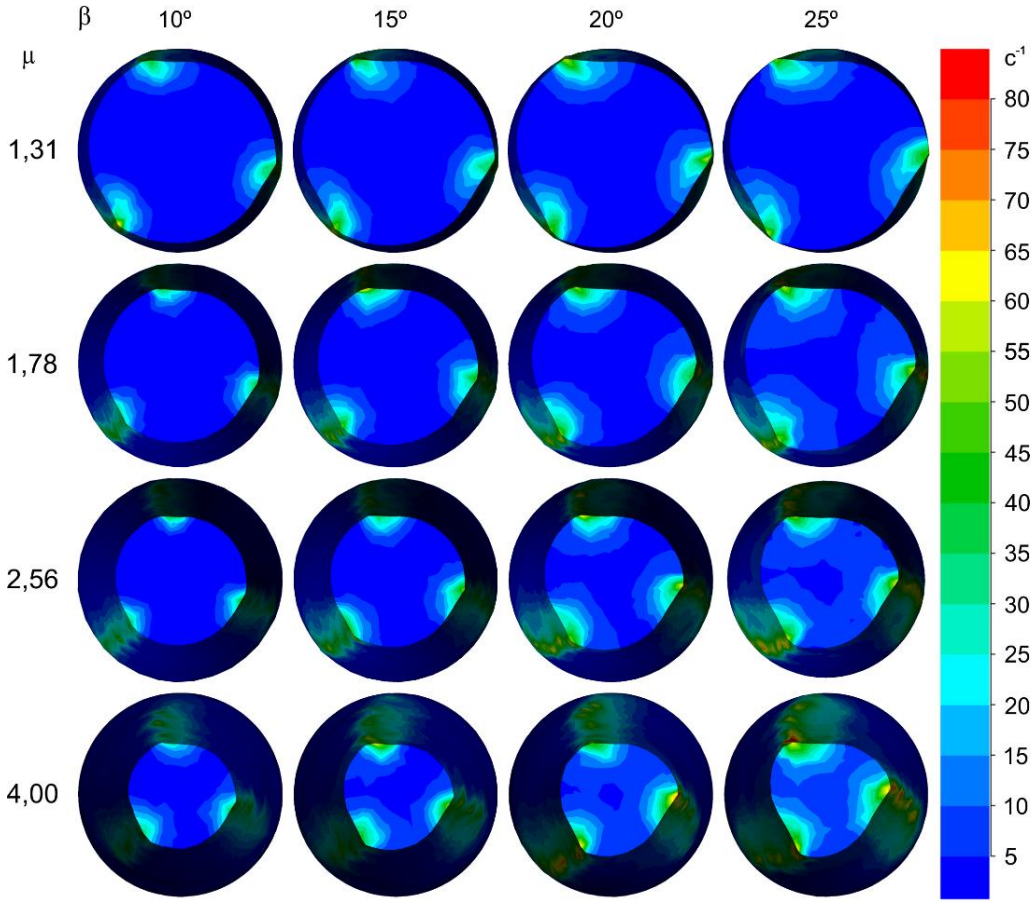

Рисунок 4.8 – Поля интенсивности скорости деформации при РСП сплава Ti-Zr-Nb при температуре 930 °С в зависимости от угла подачи и коэффициента вытяжки [171,172]

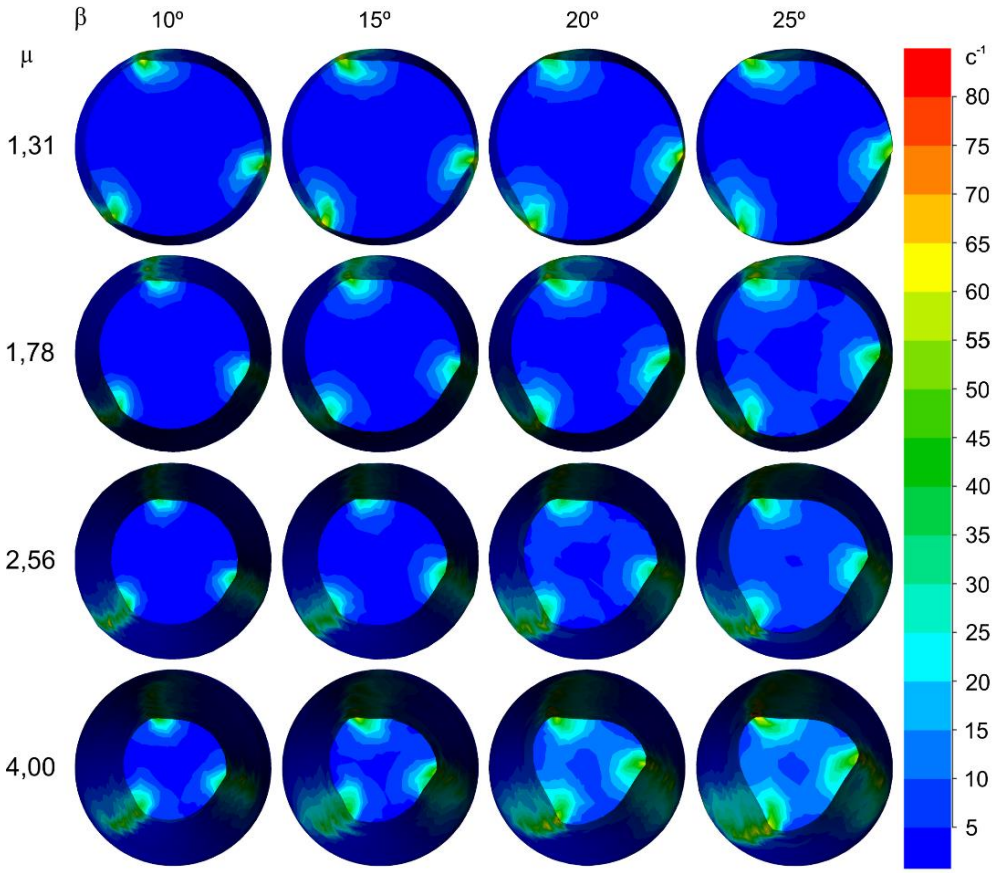

Рисунок 4.9 – Поля интенсивности скорости деформации при РСП сплава ВТ6 при температуре 930 °С в зависимости от угла подачи и коэффициента вытяжки [171,172]

Поле скоростей деформаций характеризуется неоднородностью по всему сечению, которая незначительно снижается при увеличении угла подачи и коэффициента вытяжки (рисунки 4.8 и 4.9). В приконтактных зонах между валками и заготовкой скорость деформации достигает 60–70 $с^{-1}$. В то время как в осевой зоне скорость деформации близка к нулю. Сравнение полей скорости деформации двух сплавов в целом развивает положение о том, что основная отличительная особенность сплава Ti-Zr-Nb относительно сплава ВТ6 состоит в бóльшей склонности первого к локализации деформации в периферийных слоях. Это различие усиливается с ростом коэффициента вытяжки и особенно отчётливо наблюдается в режимах с μ=2,56 и 4,00 [171,172].

4.1.5 Размеры утяжек

Внешним проявлением и косвенным свидетелем неравномерности распределения параметров напряженно-деформированного состояния металла может служить величина и форма депланации торцевых поверхностей заготовки (утяжки). На рисунках 4.10 и 4.11

показаны продольные разрезы концевых участков заготовок после прокатки при различных углах подачи и коэффициентах вытяжки [171,172].

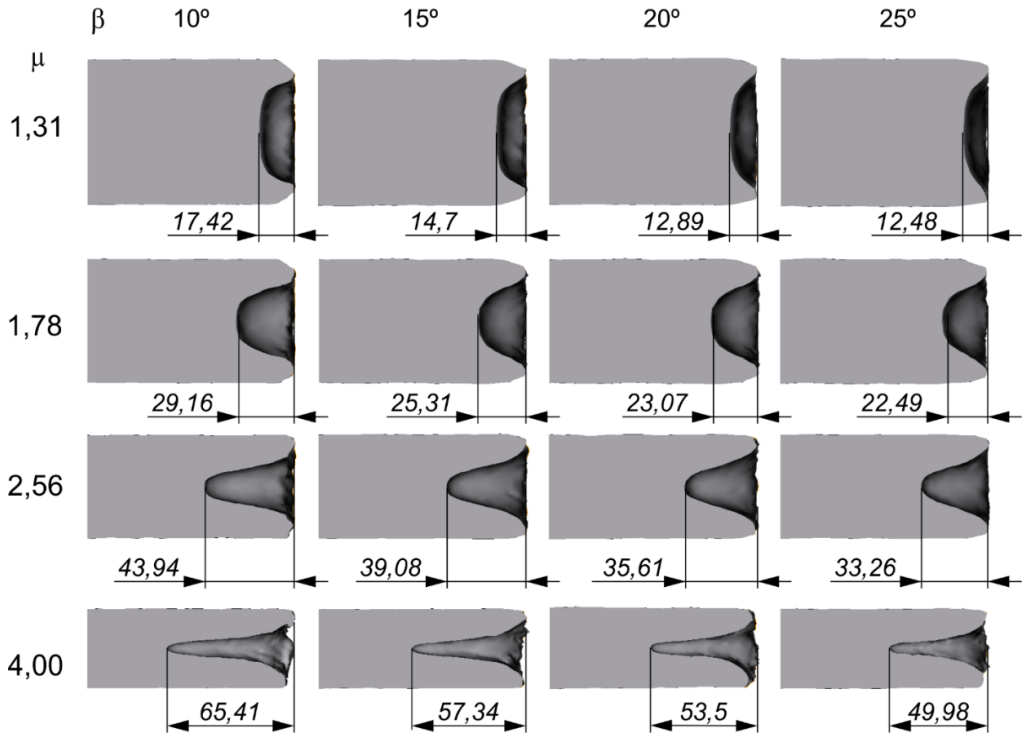

Рисунок 4.10 – Торцевые утяжки при прокатке заготовок из сплава Ti-Zr-Nb при температуре 930 °С в зависимости от угла подачи и коэффициента вытяжки [171,172]

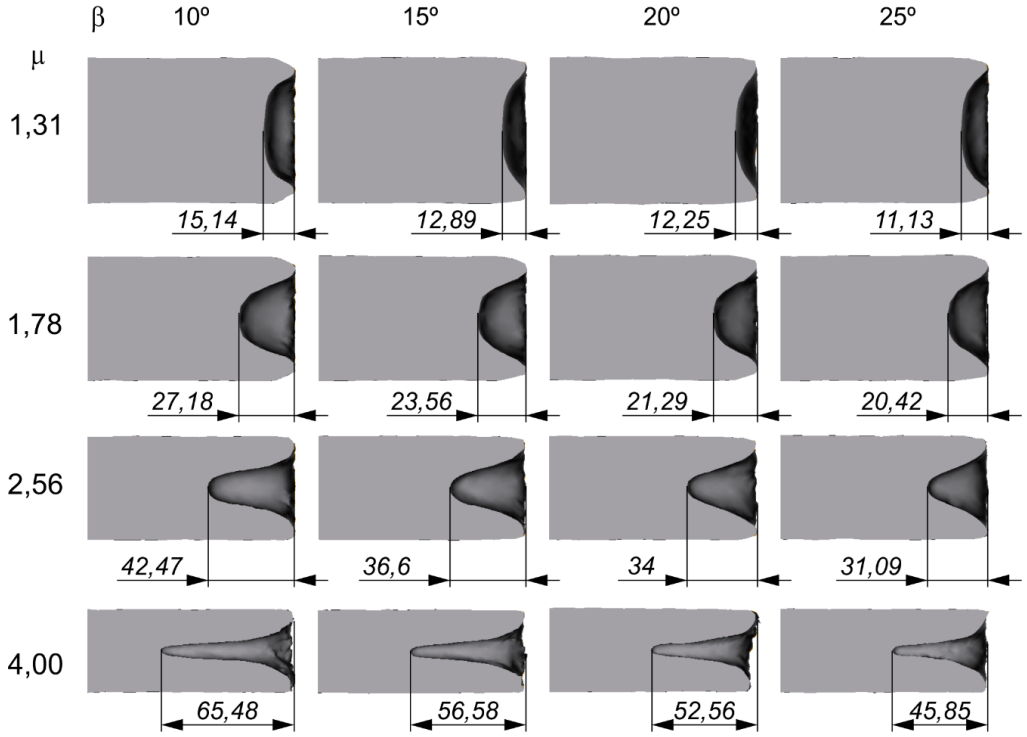

Рисунок 4.11 – Торцевые утяжки при прокатке заготовок из сплава ВТ6 при температуре 930 °С в зависимости от угла подачи и коэффициента вытяжки [171,172]

Глубина утяжки уменьшается с увеличением угла подачи, что является свидетельством повышения равномерности распределения параметров напряженно-деформированного состояния по сечению заготовки. Повышенная склонность сплава Ti-Zr-Nb к локализации пластической деформации закономерно проявляется в образовании более глубокой утяжки по сравнению со сплавом ВТ6 при всех исследованных режимах прокатки. Увеличение глубины утяжки составляет 3,5–9,6 % в зависимости от режима прокатки [171,172].

4.1.6 Усилие и момент прокатки

На рисунке 4.12 приведены зависимости, для усилия и момента, полученные в результате моделирования. Усилие и момент прокатки возрастают с уменьшением температуры практически пропорционально увеличению сопротивления деформации. Наиболее нагруженные режимы деформации зафиксированы при температуре 930 °С [171,172].

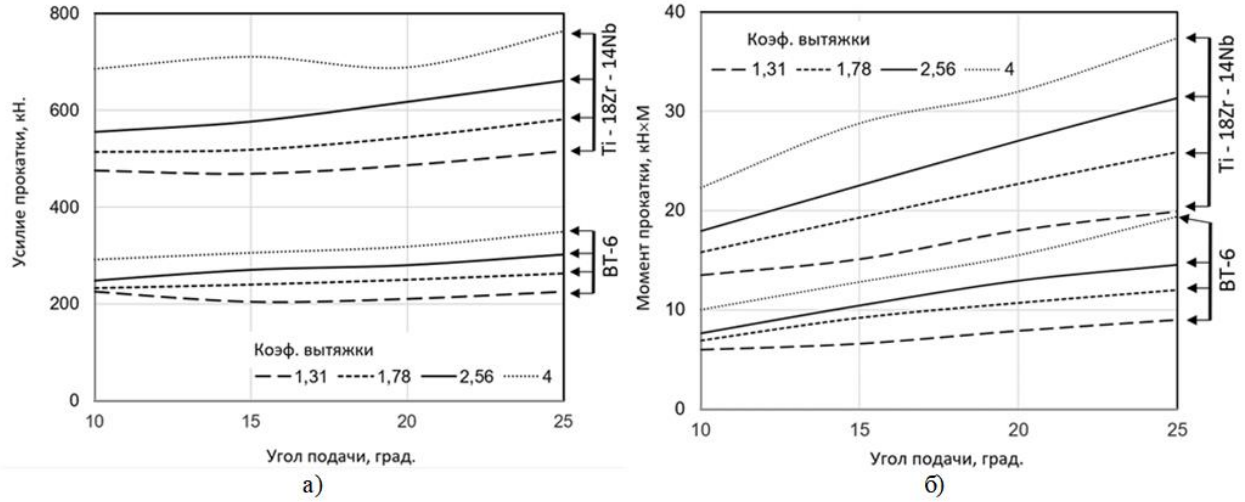

Рисунок 4.12 – Зависимости усилия металла на валок (а) и момента прокатки (б) от угла подачи и коэффициента вытяжки при T_1=930 °С [171,172]

Момент прокатки в большей степени зависит от угла подачи, чем усилие прокатки. Это связано с тем, что угол подачи увеличивает ширину контактной поверхности металла с валками и, соответственно, плечо приложения усилия. В свою очередь, усилие прокатки практически прямо пропорционально ширине контакта, а момент прокатки пропорционален второй степени ширины. Согласно рисунку 4.12 уровень силовых параметров, требуемый для прокатки сплава Ti-Zr-Nb, превышает значения для сплава ВТ6.

Это обстоятельство необходимо учитывать в процессе практической реализации технологии [171,172].

Таким образом, сравнительное Qform моделирование 48 вариантов горячей РСП прокатки опытного сплава Ti-Zr-Nb и серийного ВТ6 позволило выявить отличительные особенности развития пластической деформации. Моделирование сплава Ti-Zr-Nb выполнялось с использованием реологических кривых, полученных в Главе 3. Особенность термомеханического поведения сплава Ti-Zr-Nb, заключающаяся в наличии выраженного максимума на начальной стадии деформирования при температурах 900-1000 °С, проявляется в его большей склонности к локализации деформирующего воздействия валков вблизи контактной поверхности и увеличении неравномерности деформации по сечению заготовки. Уменьшается развитие области интенсивности скорости деформации с высокими значениями и области отрицательных значений средних сжимающих напряжений (коэффициента жесткости напряженного состояния). Как следствие, на 3,5–9,6 % увеличивается глубина утяжки, образующаяся на концах проката. Для прокатки опытного сплава требуются усилия и момент прокатки, которые в 1,6–2,4 раза больше, чем в случае сплава ВТ6. Установлено, что увеличение угла подачи вызывает значительное повышение однородности распределения деформации по поперечному сечению заготовки. Кроме того, увеличение угла подачи и коэффициента вытяжки приводит к снижению положительного среднего напряжения в осевой зоне и повышению уровня сжимающих напряжений. В результате чего увеличивается деформируемость без разрушения металла.

4.2 Моделирование сочетания РСП и РК

Исследования РСП и РК сложны из-за трехмерных траекторий движения инструментов и деформируемого металла. Однако эти процессы успешно исследуются с помощью МКЭ. В предыдущих работах использовались различные программы для моделирования процессов РСП и РК по отдельности [95,174–178]. Однако до сих пор не проводились исследования сочетания РСП и РК с использованием трехмерного конечно-элементного метода, особенно для получения прутков малого диаметра из титановых сплавов. В данной работе была разработана комплексная 3D-модель для моделирования сочетания РСП и РК в горячем состоянии с учетом изменения температуры, движения заготовки и инструмента. Задачей исследования является определение полей пластической деформации, скорости деформации и напряжений в прутках малого диаметра с использованием QForm VX.

4.2.1 Методика и исходные данные моделирования комбинации процессов РСП и РК

Процесс моделирования включает в себя два основных этапа. На первом этапе, обозначенном РСП1, заготовка прокатывается с диаметра 15 (длина – 60 мм) до диаметра 12 мм на стане радиально-сдвиговой прокатки «10-30» (МИСИС) при температуре 900 °С. Второй этап состоит из двух операций РК при температуре 800 °С. Последовательность обработки следующая: первая операция (РК1) уменьшает диаметр с 12 мм до 11 мм, вторая операция (РК2) также уменьшает диаметр с 11 мм до 10 мм. Для сравнения была смоделирована другая схема обработки заготовки диаметром 12 мм до прутка диаметром 10 мм только с помощью радиально-сдвиговой прокатки (РСП2). Напряженно-деформированное состояние заготовки после каждой операции фиксировалось и передавалось на следующую операцию в качестве исходного состояния. Частота вращения валков при РСП составляла 90 об/мин. Диаметр валков – 57 мм. Угол скрещивания осей валков и прокатки 20°. Тангенциальное смещение оси валка от оси прокатки 30 мм [171,179].

Для моделирования процесса РК предусматривается вращение и подача заготовки в паузе между ударами, что эквивалентно в отношении параметров напряженно-деформированного состояния. По факту процесс РК моделировался при осевой подаче заготовки 0,95 мм и её повороте после каждого удара на 45°. Время между ударами составляло 0,029 с. Эти параметры были выбраны на основе характеристики реального оборудования РСП и РК, которое доступно для применения в производстве в настоящее время. Схема инструмента с заготовкой при РК представлена на рисунке 4.13 [171,179].

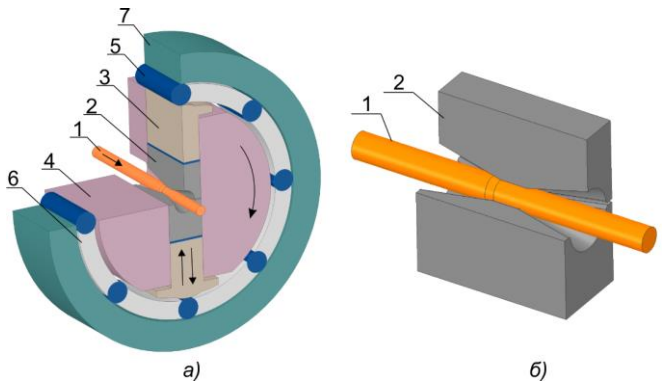

Рисунок 4.13 – Схема инструмента с заготовкой при РК:
схема ковочного узла двухбойковой машины (а); заготовка и бойки (б).
1 – заготовка; 2 – бойки; 3 – ползуны; 4 – вращение шпинделя; 5 – ролики; 6– сепаратор; 7 – обойма; а – рабочий узел; б – бойки и заготовка [171,179]

На рисунке 4.14 показаны сечения, выбранные для построения полей пластической деформации, напряжений и скорости деформации. Сечение 1-1 расположено в начале зоны обжатия, 2-2 - в середине и 3-3 в конце обжимного участка. Сечение 4-4 находится в готовом прутке, на расстоянии *b*=25 мм от выхода из очага деформации. Напряжение и скорость деформации были измерены на участке 2-2, пластическая деформация была измерена на участке 4-4.

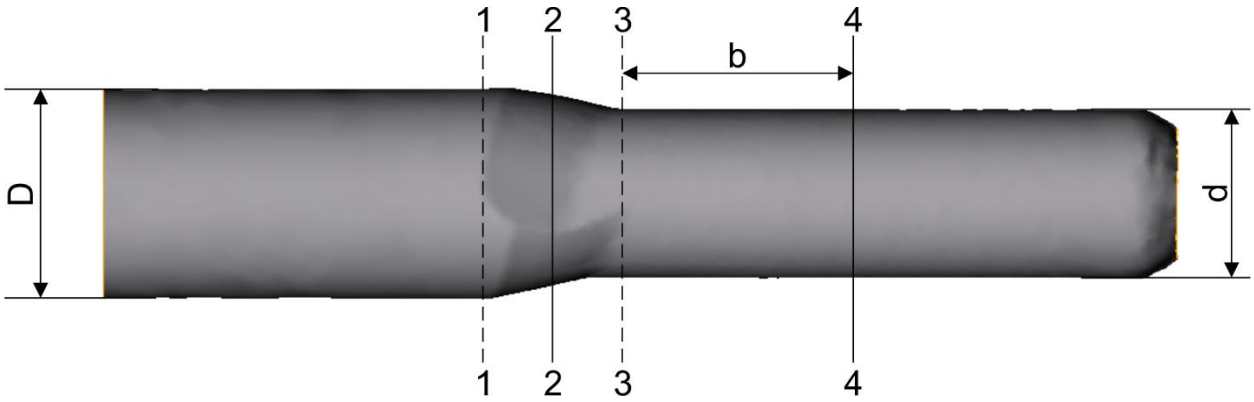

Рисунок 4.14 – Характерные сечения в заготовке для построения полей пластической деформации, напряжений и скорости деформации [171,179]

На основе МКЭ осуществляется расчет процесса, подобно тому, как это сделано в работе [180], т.е. сначала была проведена радиально-сдвиговая прокатка, затем выполняется другая операция. Разница между этими способами заключается в том, что в настоящей работе моделирование происходит при высокой температуре и следующей операцией является РК.

4.2.2 Анализ пластической деформации

На рисунке 4.15 представлены результаты расчета пластической деформации для четырех вариантов обработки обоих материалов ВТ6 и Ti-Zr-Nb. Для графической иллюстрации пластическая деформация была измерена в точках сечения по схеме на рисунке 4.16 и построены соответствующие зависимости [171,179].

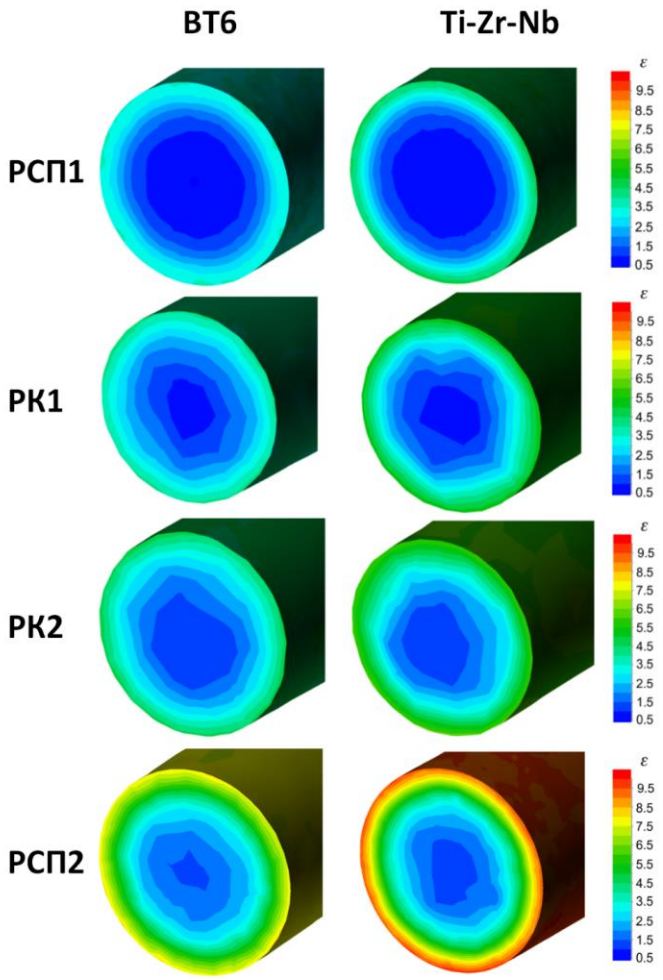

Рисунок 4.15 – Распределение накопленной деформации по поперечному сечению заготовки в ходе РСП и РСП+РК сплавов ВТ6 и Ti-Zr-Nb [171,179]

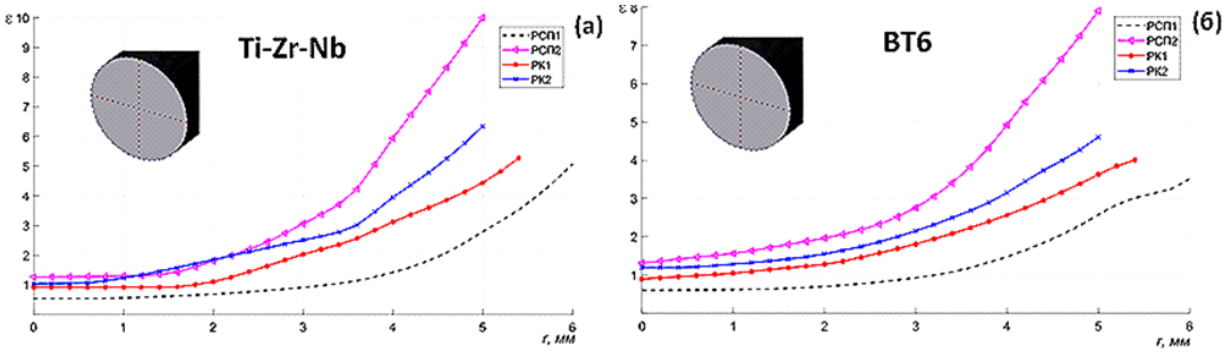

Рисунок 4.16 – Зависимость пластической деформации от радиуса заготовки при различных схемах деформирования для сплавов Ti-Zr-Nb (а) и ВТ6 (б) [171,179]

После РСП1 (рисунки 4.15 и 4.16) имеет место характерная картина с выраженным градиентом. Во внешнем периферийном слое толщиной около 2 мм пластическая деформация достигает максимальных значений 3 и более. По мере приближения к оси прутка значения пластической деформации снижаются. В центральной зоне образуется

круглая область диаметром порядка 6 мм, где пластическая деформация минимальна и составляет меньше 1 и практически совпадает с натуральным логарифмом коэффициента вытяжки. После одной и двух операций РК1 и РК2 поле пластической деформации становится более равномерным, несмотря на небольшое обжатие по диаметру. Процесс РК1 с диаметра 12 мм до 11 мм уменьшает центральную зону минимальной пластической деформации ($\varepsilon \leq 1$) с 6 мм до 2 мм. РК2 с диаметра 11 мм до 10 мм повышает минимальный уровень пластической деформации в центре на 20 % до значения 1,2. При выполнении такого же обжатия $\varnothing 12 \rightarrow \varnothing 10$ мм только радиально-сдвиговой прокаткой (РСП2) наблюдается совершенно иная деформационная картина. Резко возрастает пластическая деформация в периферийных слоях до ε=8,1, а в центре изменяется незначительно. Неравномерность по сечению существенно усиливается. Что в контексте решаемой задачи, крайне нежелательно [171,179].

Полученные результаты согласуются с исследованиями [180] для процесса РСП и для процесса РК [181]. Также установлено, что сочетание процесса радиально-сдвиговой прокатки и ротационной ковки повышает равномерность распределения пластической деформации в поперечном сечении, особенно в центральной зоне.

4.2.3 Анализ скорости деформации

Распределение скорости пластической деформации по сечению заготовки в процессах РСП1 и РК1 показано на рисунке 4.17. В процессе РСП расчетное поле неравномерно. Максимальная скорость деформации, локализуется в достаточно узкой приконтактной зоне и составляет более 220 $с^{-1}$. Минимальные значения зафиксированы в центре - 4 $с^{-1}$. Наблюдаются значительно более высокие скорости деформации, которые практически на всей площади поперечного сечения достигают значений 110–210 $с^{-1}$. В зоне приложения ударной нагрузки скорость деформации локально возрастает до уровня 300 $с^{-1}$ [171,179].

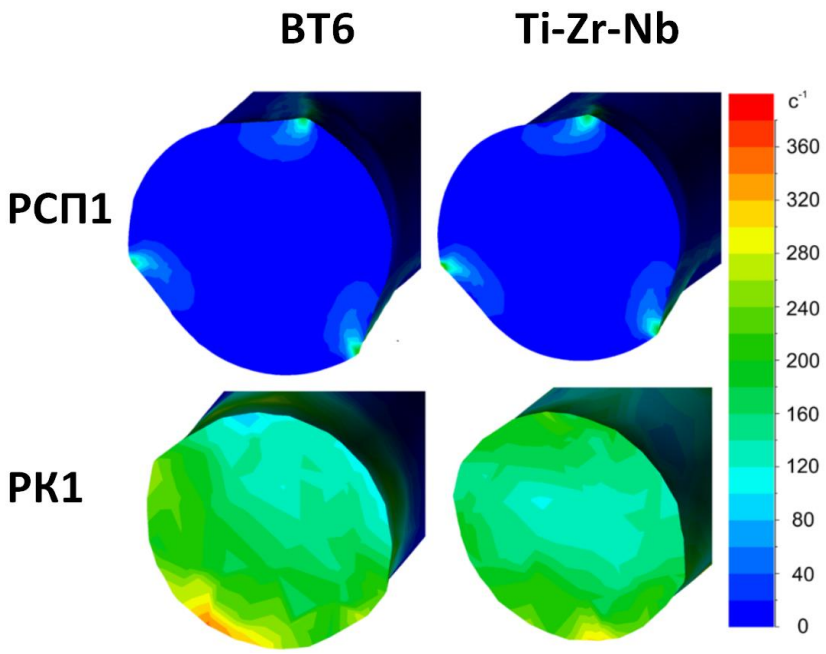

Рисунок 4.17 – Поля интенсивности скорости деформации при различных схемах деформирования для сплавов Ti-Zr-Nb и ВТ6 [171,179]

Повышение равномерности распределения скорости деформации при сочетании РСП1 и РК1 позволяет прогнозировать улучшение комплекса механических свойств в отношении равномерности по сечению прутка. Аналогичный результат доказан исследованием [182], в котором для улучшения качества полых железнодорожных осей после винтовой прошивки применяется радиальная ковка с достаточно равномерным распределением скорости деформации при минимальном уровне 110 $с^{-1}$.

4.2.4 Среднее напряжение и интенсивность напряжений

Распределение среднего напряжения показано на рисунке 4.18, где напряжение, в том числе с положительными и отрицательными значениями, возникает в процессе РСП, а поле напряжения представляет собой полное сжатие в кованой заготовке. Наблюдается, что напряжение представляет собой сжатие, минимум которого равен -430 МПа в зоне контакта между заготовкой и валком в ходе процесса РСП, при этом растягивающее напряжение наблюдалось в центральной зоне, равное 30 МПа. Напротив, среднее распределение напряжений в объеме после ковки является полностью отрицательным в диапазоне от -70 МПа до -550 МПа [171,179].

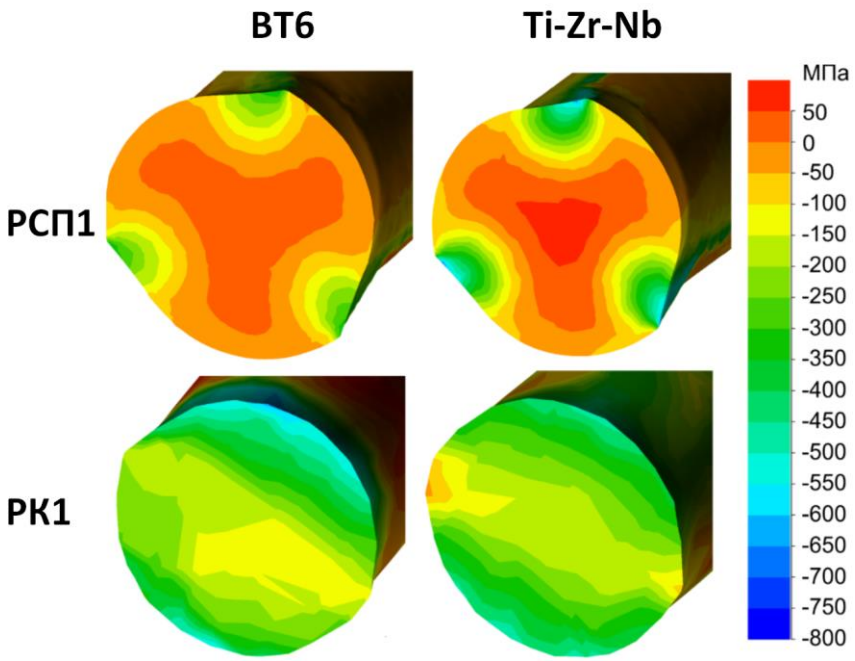

Рисунок 4.18 – Поля среднего напряжении по поперечному сечению заготовки при различных схемах деформирования для сплавов Ti-Zr-Nb и ВТ6 [171,179]

Хорошо известно, что растягивающие напряжения в центральной зоне и их неоднородное распределение обычно вызывает остаточное напряжение в готовом продукте. Остаточное напряжение становится более значительным в случае РСП. При помощи комбинации процессов РСП и РК может быть получен продукт с минимальным уровнем остаточных напряжений растяжения или даже без него [171,179].

Таким образом, метод конечных элементов, реализованный в программе QForm, применен для моделирования сочетания процессов РСП и РК с целью предсказания распределения пластической деформации в изделии по сечению, а также скорости деформации и полей напряжений. Установлено, что по сравнению с РСП, преимущества комбинированного процесса РСП и РК заключаются в более равномерном распределении пластической деформации и скорости деформации. Высокий уровень сжимающих напряжений в процессе РК позволяет избежать остаточных растягивающих напряжений в заготовке, которые могут возникнуть в центральной зоне при РСП.

4.3 Заключение по Главе 4

Глава 4 представляет собой исследование влияния условий РСП и ее сочетания с РК на напряженно-деформированное состояние и особенности развития пластической деформации при обработке прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-Zr-Nb в сравнении с

сплавом ВТ6. По результатам исследования установлено несколько ключевых выводов.

1. Повышение коэффициента вытяжки и угла подачи при РСП способствуют более однородному распределению деформации по поперечному сечению заготовки.
2. Комбинированный процесс РСП и РК приводит к более равномерному распределению пластической деформации, среднего напряжения и скорости деформации по сравнению с РСП.
3. Сплав Ti-Zr-Nb проявляет более высокую склонность к развитию неравномерности деформации по сечению заготовки по сравнению с ВТ6, что связано с особенностями реологического поведения и обуславливает необходимость сочетания РСП и РК при термомеханической обработке.

В целом, проведенные исследования и результаты моделирования имеют важную практическую значимость. Они позволяют прогнозировать качество получаемых прутковых полуфабрикатов и определять рациональные технологические параметры для их обработки, что в конечном итоге может привести к улучшению структурного состояния и механических свойств изделий из сплава Ti-Zr-Nb.

ГЛАВА 5 Влияние НТМО и ВТМО на структурообразование, механические и функциональные свойства сплава Ti-Zr-Nb

Глава 5 посвящена изучению возможностей управления структурой и свойствами исследуемого сплава Ti-Zr-Nb методами низкотемпературной и высокотемпературной ТМО, включающей РСП, РК, ХП и ПДО в различных сочетаниях, реализованных в лабораторных и полупромышленных условиях. Лабораторные условия НТМО, включающие ХП и ПДО, реализованы с использованием лабораторного двухвалкового прокатного стана и муфельной печи, расположенных на кафедре ОМД НИТУ МИСИС. Полупромышленные условия ВТМО, включающей РСП и РК, реализованы с использованием станов РСП, расположенных в Научно-производственном центре Обработка металлов давлением, и ротационно-ковочной машины, расположенной в Лаборатории пластической деформации металлических материалов, ИМЕТ РАН. В главе представлены результаты исследования фазо- и структурообразования сплава Ti-Zr-Nb в зависимости от режимов ТМО, а также влияние сформированных структурно-фазовых состояний на комплекс механических и функциональных свойств. Проведённое исследование представляет особый научный интерес, поскольку определяет основные закономерности изменения структуры и свойств сплава Ti-Zr-Nb в результате применения современных методов ОМД в широком диапазоне термомеханических условий. Результаты исследований взяты за основу для разработки режимов ТМО, реализуемых в полупромышленных условиях и описанных в последующих главах.

5.1 Методика проведения ТМО

Для реализации схемы ВТМО, включающей РСП и РК, слиток 1 сплава Ti-Zr-Nb после горячего изостатического прессования диаметром 45 мм был нагрет в камерной печи сопротивления при 900 °С в течение 60 мин. РСП производили в два этапа. Первый этап (РСП1): прокатка на стане МИСИС "14-40" до прутка диаметром 36 мм за четыре прохода с промежуточными выдержками в печи при 900 °С в течение 3–5 мин для перенастройки калибра. После первого этапа пруток охлаждали на воздухе и подвергали токарной обработке. На втором этапе (РСП2) проводили прокатку прутка на стане МИСИС "10-30" до диаметра 12,7 мм за три прохода с промежуточными выдержками в печи в течение 3–5 мин. Полученный пруток также охлаждали на воздухе. После каждого этапа проводили отбор контрольных образцов для анализа зеренной структуры и свойств. Далее полученный пруток был подвергнут ротационной ковке на окончательный размер. Для этого пруток-

заготовку нагревали в проходной электропечи сопротивления при температуре 800 °С в течение 25 мин и затем проводили РК на ротационно-ковочной машине (РКМ) РКМ-2 до получения прутка диаметром 7,2 мм за 5 проходов. После каждого прохода пруток помещали в печь с температурой 800 °С на 5–10 мин для замены бойков под очередное обжатие. Изменение размерных параметров прутков в ходе ВТМО представлены в таблице 5.1.

Таблица 5.1. – Размерные параметры прутков при ВТМО по режиму РСП и РК

Номер прохода	Диаметр раската, мм		Коэффициент вытяжки		Истинная степень деформации	
	до прохода	после прохода	за проход	суммарный	за проход	накопленная
Первый этап (РСП1), мини-стан 14–40, температура разогрева 900 °С						
1	45	44	1,04	1,04	0,04	0,04
2	44	40,7	1,17	1,22	0,16	0,20
3	40,7	38	1,15	1,40	0,14	0,34
4	38	36	1,11	1,56	0,11	0,44
Второй этап (РСП2), мини-стан 10–30, температура разогрева 900 °С						
1	23	19,5	1,39	1,39	0,33	0,33
2	19,5	15,3	1,62	2,26	0,49	0,82
3	15,3	12,7	1,45	3,28	0,37	1,19
Второй этап (РК), машина РКМ-2, температура разогрева 800 °С						
1	12,6	11	1,31	1,31	0,27	0,27
2	11	10,2	1,16	1,53	0,15	0,42
3	10,2	9,2	1,23	1,88	0,21	0,63
4	9,2	7,7	1,43	2,68	0,36	0,98
5	7,7	7,2	1,14	3,06	0,13	1,12

Для проведения НТМО из промежуточной зоны поперечного сечения заготовки после РСП1 методом электроэрозионной резки были вырезаны пластины размером 2×10×50 мм. Далее пластины были подвергнуты холодной прокатке при комнатной температуре с умеренной (e=0,3) или интенсивной (e=3) деформацией. После этого пластины были нарезаны для последующих исследований и подвергнуты ПДО при температурах 450–600 °С в течение 30 мин для умеренной деформации и 500-550 °С в течение 5 мин для интенсивной деформации. Термообработку проводили в защитной атмосфере аргона с последующим охлаждением в воде. Выбор в пользу кратковременного (5 мин) ПДО для формирования нано- и ультрамелкозернистой структуры при интенсивной ХП был сделан из-за высокой накопленной энергии деформации, провоцирующей ускоренное развитие процессов разупрочнения (возврат/полигонизация/рекристаллизация/рост зерна).

5.2 Влияние ВТМО, включающей РСП и РК на структурообразование сплава Ti-Zr-Nb

Изображения зеренной структуры поперечного сечения заготовок в исходном состоянии, после РСП1, РСП2 и РК представлены на рисунке 5.1. Результаты расчета среднего размера зерна в разных зонах поперечного сечения заготовок представлены на рисунке 5.2.

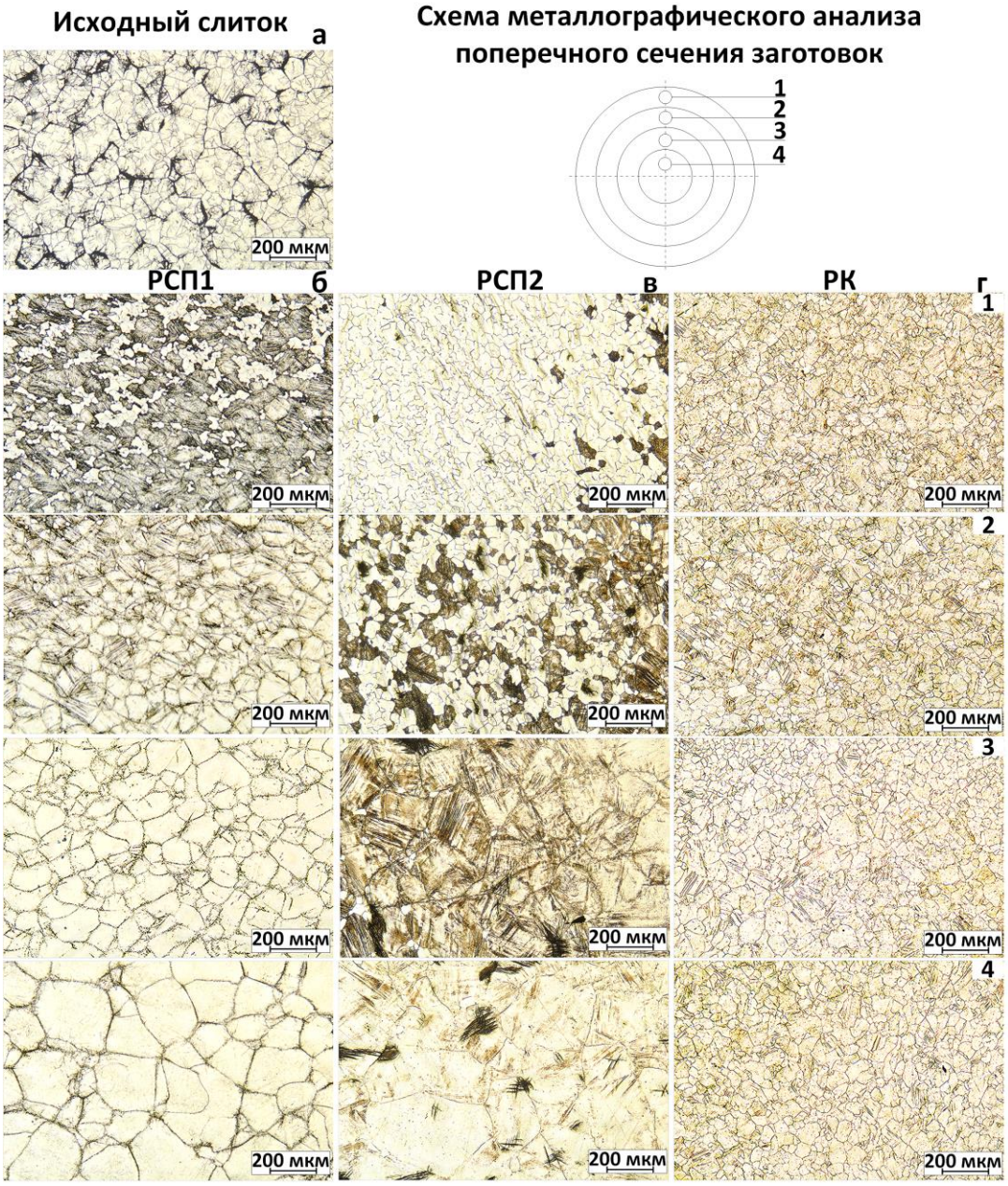

Рисунок 5.1 – Микроструктура заготовок в исходном состоянии (а), после РСП1 (б), РСП2 (в) и РК (г) от периферийной к центральной части поперечного сечения заготовок (зоны 1-4). Световая микроскопия [183]

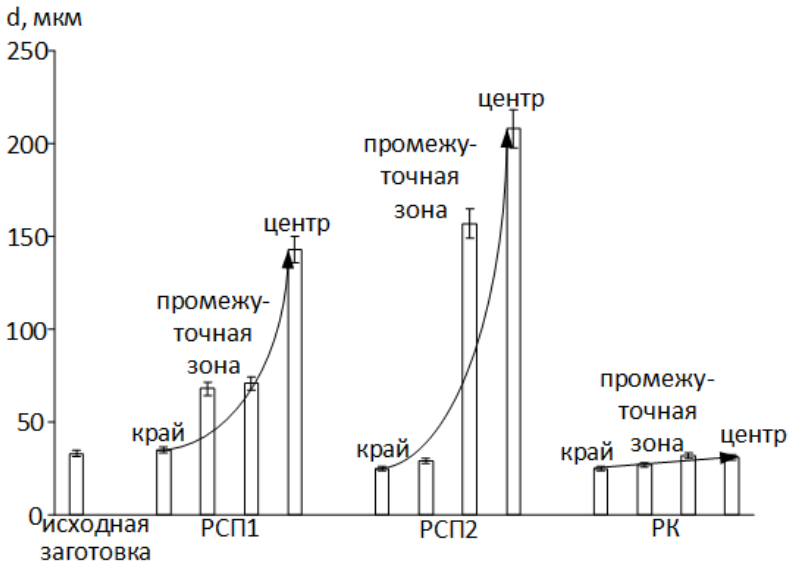

Рисунок 5.2 – Средний размер зерна по сечению заготовки в исходном состоянии, после РСП1, РСП2 и РК [183,184]

Зеренная структура исходной заготовки представляет собой смесь равноосных зерен размером d=42 мкм внутри областей размером 100–250 мкм, обрамленных прерывистыми утолщенными «границами» (рисунок 5.1 а). Мелкие зерна сформированы, очевидно, в результате рекристаллизации в ходе горячего изостатического прессования слитка. Утолщенные же границы не являются границами зерен в кристаллографическом смысле. Они имеют повышенную травимость вследствие скопления примесей на этих исходных (бывших до рекристаллизации) границах зерен и таким образом представляют собой «следы» первичных границ, формируя типичную картину «зернограничной наследственности» [167,183,184].

РСП1 приводит к существенному изменению зеренной структуры (рисунок 5.1 б). По периметру поперечного сечения заготовки структура представляет собой смесь мелких (менее 15 мкм) рекристаллизованных зерен и более крупных зерен, в которых, судя по их субструктуре, выявленной в результате травления (фигуры, соответствующие, по-видимому, малоугловым границам), процесс структурообразования достиг стадии динамической полигонизации. При движении от края к центру сечения заготовки средний размер зерна увеличивается от 35 до 85 мкм (рисунок 5.2). Такое изменение размера зерна по сечению заготовки обусловлено существенным различием степени деформации на периферии и в центре заготовки при РСП, как было показано в Главе 4. Предполагается, что процесс динамической (а, возможно, и статической) рекристаллизации по мере приближения к центру сечения сменяется процессом динамической полигонизации в соответствии с изменением условий деформации. Схожий характер неоднородности

структуры проявляется и после РСП2. В отличие от РСП1, на периферии сечения заготовки после РСП2 значительно больше мелких рекристаллизованных зерен, их можно наблюдать и в зоне 2 (рисунок 5.1 в). Стоит особо отметить гораздо большее изменение размера зерна по сечению: от 25 до 215 мкм. Это объясняется различными условиями деформации: значительно более высокими значениями степени и скорости деформации в проходе (таблица 5.1). Изучение микроструктуры показало, что последующая РК приводит к выравниванию размера зерна (до значений ≈40 мкм) по сечению заготовки (рисунок 5.1 г). Такой эффект достигается благодаря другим, в отличие от РСП, условиям деформации в ходе РК, при которых центральная часть заготовки подвергается большим локальным деформациям [183,184].

Предположение о протекании динамической полигонизации в ходе ВТМО было подтверждено при изучении структуры сплава в центральной части заготовки после РСП1 методом ПЭМ (рисунок 5.3). На рисунке 5.3 приведены светлопольное (СП) и темнопольное (ТП) изображения, вместе с микродифракцией от выбранной площадки (МКД). Светлая правая часть ТП изображения принадлежит одному зерну, разделенному малоугловыми границами (субграницами) на субзерна размером 1–2 мкм. О близкой ориентировке субзерен свидетельствует не только их одинаковая светимость в ТП, но и отсутствие заметного азимутального размытия рефлексов на МКД картине. Наблюдаемые довольно крупные субзерна сформировались в результате динамической полигонизации. Темная левая часть ТП изображения принадлежит другому динамически полигонизованному зерну [168,184].

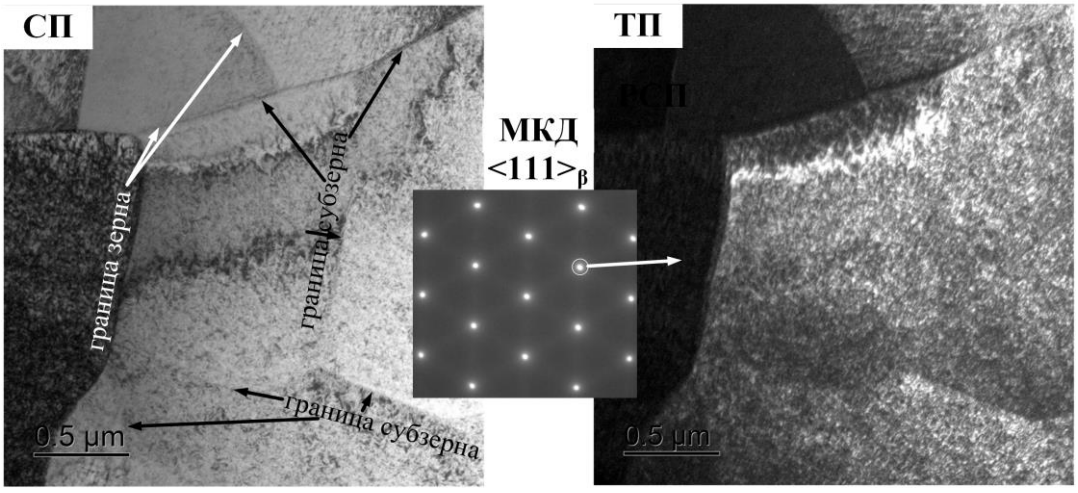

Рисунок 5.3 – Микроструктура сплава после РСП1 в центральной части поперечного сечения заготовки (ПЭМ) [168,184]

Рентгеновские дифрактограммы поверхности сплава после РСП1, РСП2 и РК показаны на рисунке 5.4. Все видимые на дифрактограммах линии принадлежат β-фазе, а линии вторичных α-, α''- и ω-фаз не проявляются. Ширина рентгеновской линии 110_β после ВТМО во всех случаях соответствует 0,22–0,25 2Θ°, что свидетельствует о наличии повышенной концентрации дефектов кристаллического строения (дислокаций, субграниц) и соответствующего субструктурного упрочнения при сопоставлении с типичной для рекристаллизованного состояния этого сплава величиной около 0,18 2Θ° [168,169,184].

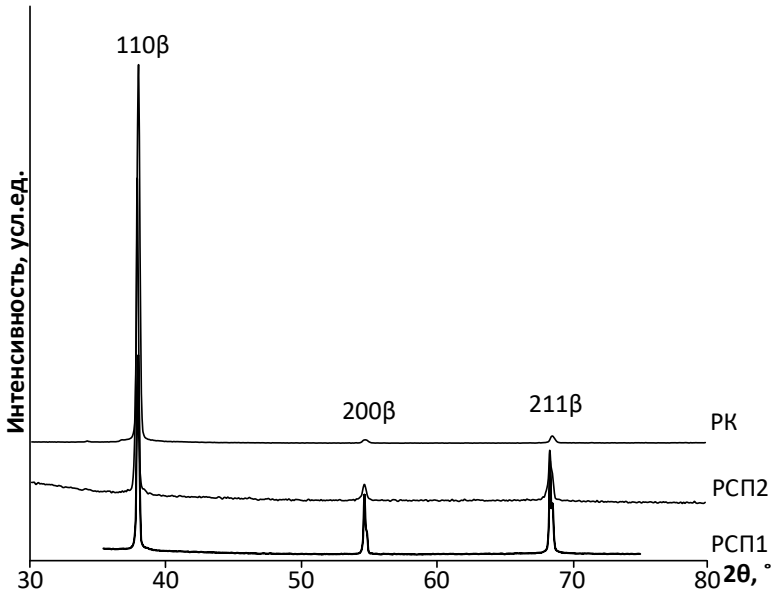

Рисунок 5.4 – Рентгеновские дифрактограммы поверхности сплава после ВТМО [168,169,184]

EBSD-карты, приведенные на рисунке 5.5, позволяют провести анализ кристаллографической текстуры и уточнить данные о микроструктуре сплава после РСП2 в трех зонах поперечного сечения: в крайней (рисунок 5.5 а), промежуточной (рисунок 5.5 б) и центральной (рисунок 5.5 в); после РК – в двух зонах: крайней (рисунок 5.5 г) и центральной (рисунок 5.5 д). Черными линиями на картах указаны высокоугловые границы (разориентировка>15°). Белые линии соответствуют малоугловым границам (2-15°). Количественная сравнительная оценка плотности малоугловых границ на каждой EBSD-карте, проведенная путем расчета числа их пересечений с случайными секущими*, представлена на рисунке 5.5 е (*Число пересечений границ субзерен с секущими не пересчитывали в размер субзерен, так как метод EBSD выявляет не все субграницы, но для сравнительного анализа может быть использован). Зеренная структура по морфологии и среднему размеру зерна в целом соответствует данным световой микроскопии.

Микроструктура крайней зоны заготовки после РСП2 состоит из динамически рекристаллизованных зерен со средним размером 25 мкм. В промежуточной зоне распределение размера зерна проявляет бимодальный характер: структура состоит из более крупных (~150 мкм) и более мелких (~30 мкм) зерен. В центральной зоне бóльшая часть зерен более крупная (~200 мкм). С учетом данных результатов, можно констатировать, что динамические процессы формирования структуры эволюционируют из крайней зоны, через промежуточную, в центральную зону в следующей последовательности: полная динамическая/статическая рекристаллизация, частичная динамическая/статическая рекристаллизация вместе с динамической полигонизацией и динамическая полигонизация внутри изначально крупных зерен [169,184].

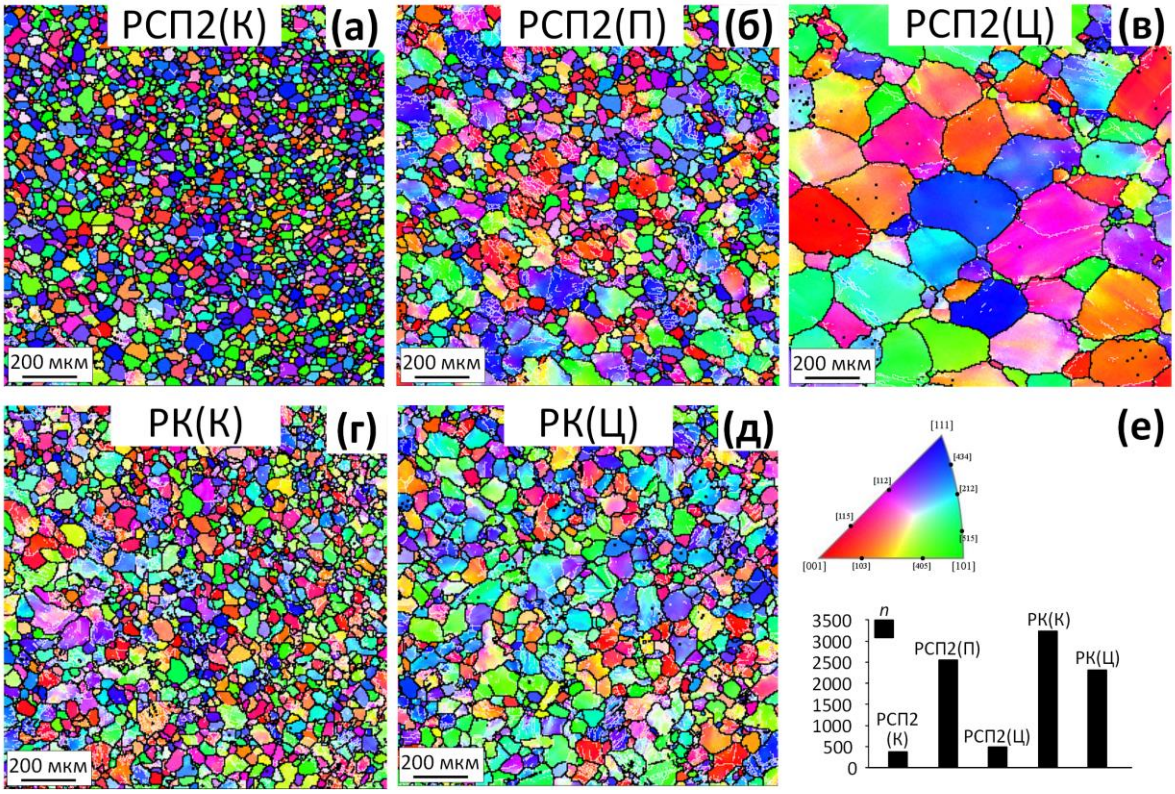

Рисунок 5.5 – EBSD-карты микроструктуры прутка после РСП2 в крайней (а), промежуточной (б) и центральной (в) зонах поперечного сечения; после РК в крайней зоне (г), центральной зоне (д); количество пересечений случайных секущих с малоугловыми границами (е) [169,184]

После РК зеренная структура сплава становится более однородной. Структура крайней зоны мелкозернистая со средним размером зерна 29 мкм. Она состоит из небольших рекристаллизованных зерен и нерекристаллизованных зерен, содержащих динамически полигонизованную субструктуру со значительным количеством малоугловых

границ. По мере приближения к центру размер зерна увеличивается до 32 мкм, а распределение по размерам зерен похоже на бимодальное распределение после РСП2 в промежуточной зоне. Это означает, что во время РК рекристаллизованная структура распространяется по всему поперечному сечению прутка при сохранении динамически полигонизованной субструктурой внутри нерекристаллизованных зерен [169,184].

Кристаллографическую текстуру сплава после РСП2 и РК определяли с помощью анализа обратных полюсных фигур, построенных в направлении вытяжки (рисунок 5.6). После РСП2 в крайней зоне поперечного сечения формируется текстура с преимущественным направлением <111> (рисунок 5.6 а). По мере приближения к центру поперечного сечения заготовки преимущественная ориентировка ослабевает (рисунок 5.6 б, в). В результате последующей РК возникает слабый текстурный максимум в направлении <212>$_\beta$ (рисунок 5.6 г), усиливающаяся к центру образца (рисунок 5.6 д). Такую кристаллографическую текстуру можно считать благоприятной, поскольку, согласно литературным данным [26] она может обеспечить кристаллографический ресурс обратимой деформации около 4-5 %. Однако для более точной оценки необходим расчет ориентационной зависимости теоретического ресурса обратимой деформации для конкретного сплава, который будет проведен в работе далее [169,184].

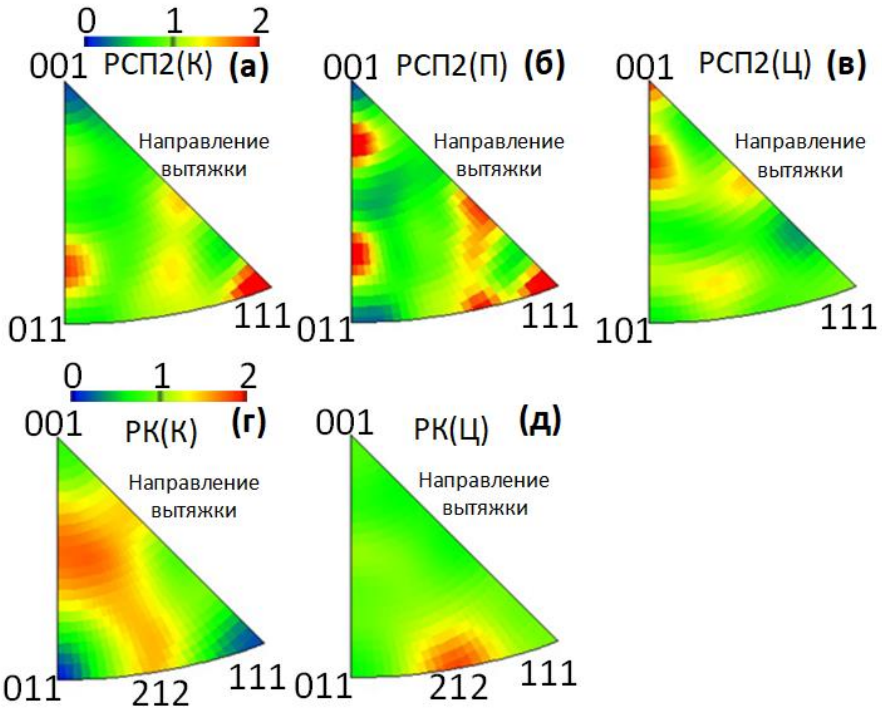

Рисунок 5.6 – Обратные полюсные фигуры, полученные для сплава Ti-Zr-Nb после РСП2 в крайней (а), промежуточной (б) и центральной (в) зонах поперечного сечения; после РК в крайней (г) и центральной зонах (д) [169,184]

5.3 Влияние НТМО, включающей ХП и ПДО на структурообразование сплава Ti-Zr-Nb

Результаты ПЭМ сплава после НТМО, включающей умеренную пластическую деформацию, представлены на рисунке 5.7. После холодной прокатки с умеренной степенью деформации ($e = 0{,}3$) кроме основной β-фазы присутствует значительное количество α''-фазы (рисунок 5.7 а). Последняя представляет собой мартенсит напряжений, образовавшийся на начальных стадиях деформации и стабилизированный последующей пластической деформацией [185–187]. α''-фаза присутствует в виде группировок параллельных мартенситных кристаллов, разделенных матрицей β-фазы. Рефлексы β- и α''-фаз на соответствующих микродифракционных картинах (рисунок 5.7 а) проявляют малоугловое азимутальное размытие, вызванное несовершенством ориентировки кристаллической решетки вследствие высокой плотности дислокаций, введенных пластической деформацией как матрицы, так и мартенситной фазы (СП и ТП на рисунке 5.7 а) [188].

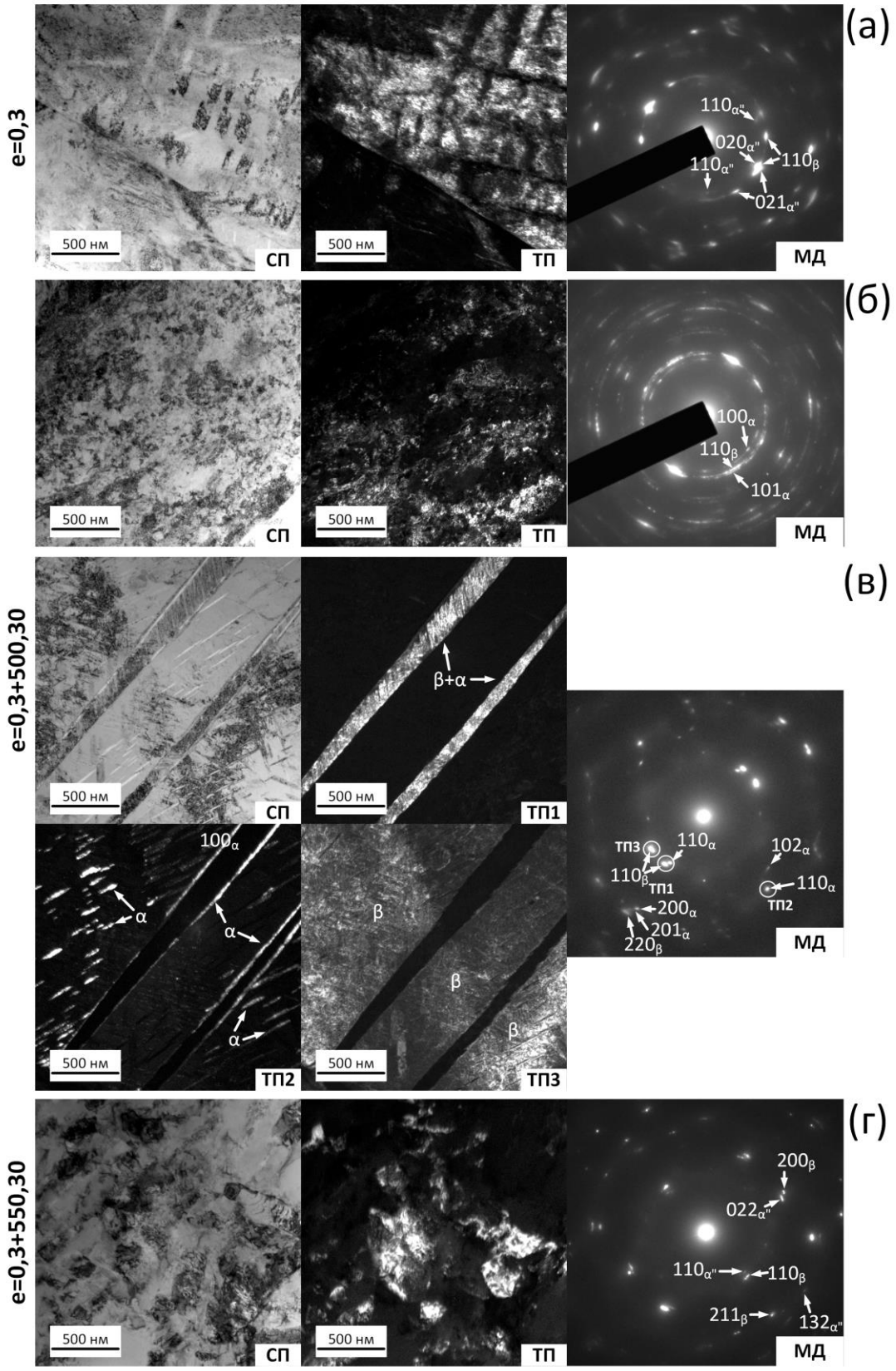

Рисунок 5.7 – Микроструктура сплава после ХП (е=0,3) (а), ХП (е=0,3)+ПДО500 (б, в) и ХП (е=0,3)+ПДО550 (г). ПЭМ [188]

Высокая плотность дислокаций, сформировавшаяся в результате ХП, создает предпосылки для статической полигонизации дислокационной субструктуры и образования наносубзеренной структуры (НСС) в ходе ПДО [185,189,190]. В результате ПДО при температуре 500 °С (30 мин) образуется НСС β-фазы, состоящая из близко ориентированных наноразмерных субзерен, сгруппированных в яркие скопления, видимые на темнопольных изображениях (рисунок 5.7 б). Также видны отдельные точечные рефлексы от нанозерен на микродифракционных картинах (рисунок 5.7 б) и остатки областей с высокой плотностью дислокаций. Основным фазовым компонентом остается β-фаза, в то время как α-фаза, образованная в процессе отжига, становится вторым фазовым компонентом вместо α''-мартенсита, который обратимо превращается в β-фазу при нагреве. На микродифракционных картинах наблюдается малоугловое азимутальное размытие рефлексов как β-фазы, так и α-фазы (рисунок 5.7 б), т. е. и β-фаза, и α-фаза содержат высокую плотность дислокаций, при этом они визуально неотличимы на СП изображении. Сравнительный анализ МКД и темнопольных изображений показывает, что кристаллы α-фазы, образовавшиеся внутри деформационных полос β-фазы, имеют различные кристаллографические ориентации по сравнению с теми, которые образовались в матрице β-фазы, в то время как кристаллографические ориентации кристаллов α-фазы, образовавшихся вдоль границ деформационных полос β-фазы и в матрице β-фазы схожи, но их морфология различна (рисунок 5.7 в). Пластинчатые кристаллы α-фазы ориентированы вдоль границ β-фазы, в то время как в матрице β-фазы наблюдаются линзообразные одиночные кристаллы α-фазы [188].

Повышение температуры ПДО до 550 °С (30 мин) приводит к изменениям фазового состава. β-фаза остается основной фазой, α-фаза растворяется и образуется небольшое количество α''-мартенсита (рисунок 5.7 г). Последняя α''-фаза, в отличие от α''-фазы после ХП, образовавшейся под действием напряжений, формируется при охлаждении до $T_{комн}$ или подготовке тонких фольг при отрицательных температурах. Субзерна β-фазы растут, их размер увеличивается до субмикронного (рисунок 5.7 г). Повышенная плотность дислокаций вызывает азимутальное размытие рефлексов β- и α''-фаз [188].

Переход от умеренной к интенсивной пластической деформации значительно влияет на фазовые и структурные превращения, происходящие в ходе ХП и ПДО. После ХП (e=3) наряду с основной β-фазой и редкими областями, содержащими α''-мартенсит, присутствуют признаки частичной аморфизации сплава (рисунок 5.8 а). На выбранном участке преобладает нанозеренная структура (НЗС) β-фазы с размером зерна 5–25 нм (рисунок 5.8 а). Микродифракционная картина состоит из точечных колец,

состоящих из отдельных, часто накладывающимися друг на друга отражений от индивидуальных зерен β-фазы на фоне слабого аморфного гало (рисунок 5.8 а) [188].

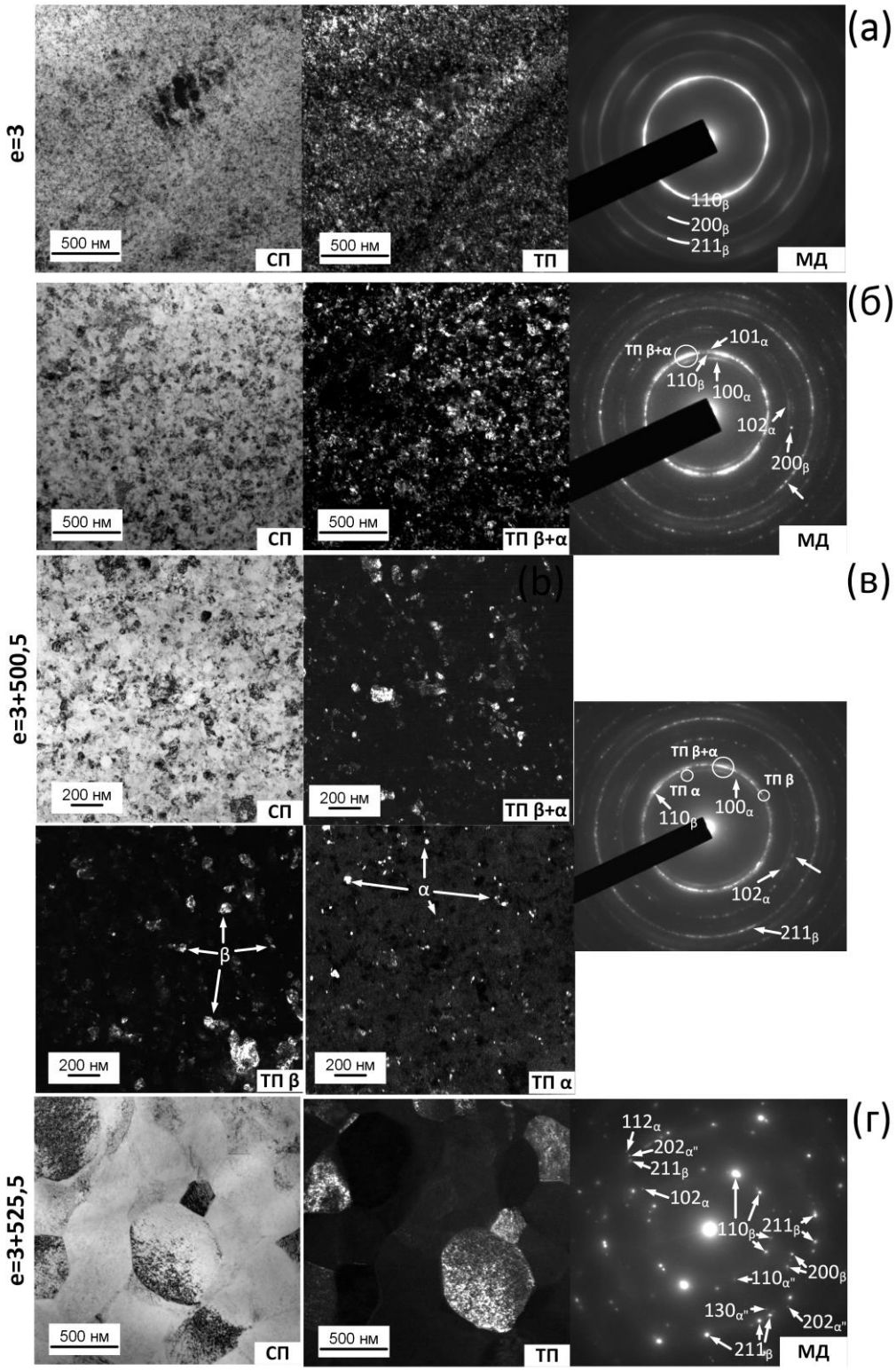

Рисунок 5.8 – Микроструктура сплава после ХП (е=3) (а), ХП (е=3)+ПДО500 (б, в) и ХП (е=3)+ПДО525 (г) [188]

Смешанная нанозеренная и частично аморфизированная структура, сформированная в результате ХП с интенсивной деформацией, создает предпосылки для формирования преимущественно нанозеренной структуры (с высокоугловыми границами) в результате кристаллизации аморфной структуры и роста нанозерен в ходе последующего ПДО [185,189,190]. Действительно, после ПДО при 500 °С (5 мин) формируется преимущественно нанозеренная структура со средним размером зерна 10–20 нм (рисунок 5.8 б). Фазовый состав в этом случае включает в основном β-фазу с некоторым количеством α-фазы. На МКД присутствуют отмеченные дифракционные кольца β-фазы и менее интенсивные отражения α-фазы (рисунок 5.8 б, в). Анализ темнопольных изображений показывает, что α-фаза представлена, как и β-фаза, глобулярными зернами, размер которых меньше или сравним с размерами зерен β-фазы (рисунок 5.8 б, в). Повышение температуры ПДО до 525 °С (5 мин) после интенсивной деформации приводит к резкому росту зерна до 450 нм, то есть к образованию субмикрозеренной структуры (рисунок 5.8 г) [188].

Результаты интегральной оценки фазового состава термомеханически обработанного сплава с помощью рентгенофазового анализа представлены на рисунке 5.9.

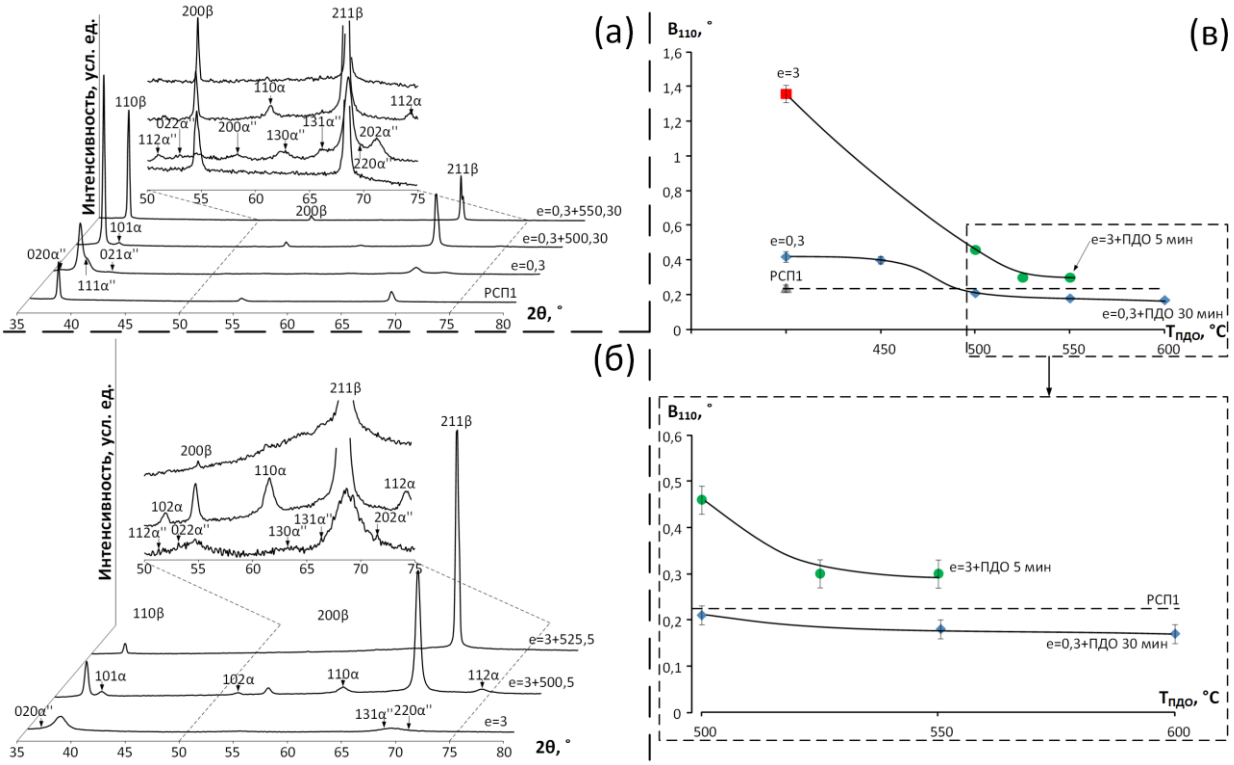

Рисунок 5.9 – Рентгеновские дифрактограммы сплава Ti-Zr-Nb после НТМО с умеренной (а) и интенсивной (б) пластической деформацией, зависимость ширины рентгеновских линий β-фазы от температуры ПДО (в) [188]

В целом полученные результаты коррелируют с особенностями формирования структуры, выявленными в ходе исследования методом ПЭМ. Анализ рентгенограмм показывает, что основной фазой после ТМО по всем режимам является β-фаза. ХП с умеренной степенью деформации (e=0,3) приводит к образованию α''-мартенсита (рисунок 5.9 а). После ПДО при 500 °С наблюдается некоторое количество низкотемпературной α-фазы, в то время как линии α''- или ω-фаз не обнаружены. После повышения температуры ПДО до 550 °С отчетливые линии α-фазы исчезают (рисунок 5.9 б). Непосредственно после ХП (e=0,3) рентгеновские линии β-фазы уширены. Увеличение температуры ПДО умеренно деформированного сплава от 450 до 600 °С приводит к уменьшению ширины линии 110_β сначала быстрому, а затем замедленному. Эти наблюдения интерпретируются как результаты процессов, происходящих во время отжига: возврат (ниже 500 °С) и полигонизация (500–550 °С) дислокационной субструктуры, за которыми следует рекристаллизация (550–600 °С). Сразу после ХП с интенсивной деформацией (e=3) рентгеновские линии β-фазы уширены гораздо больше, чем после умеренной ХП, что связано с формированием нанозеренной структуры и частичной аморфизацией материала (рисунок 5.9 в). Повышение температуры ПДО после интенсивной ХП вызывает схожие изменения в фазовом составе с наблюдаемыми после умеренной прокатки (рисунок 5.9 б). Отдельно следует отметить изменения относительной интенсивности рентгеновских линий $\{110\}_\beta$, $\{200\}_\beta$ и $\{211\}_\beta$ бета-фазы. Рост интенсивности линии $\{211\}_\beta$, сопровождаемый резким ослаблением $\{110\}_\beta$ и $\{200\}_\beta$, с увеличением температуры отжига указывает на преимущественный рост зерен β-фазы, в которых ось $<211>_\beta$ ориентирована перпендикулярно плоскости прокатки. Такой ориентационно зависимый рост нанозерен, сформировавшихся в результате интенсивной деформации, фактически усиливающий кристаллографическую текстуру деформации, требует дополнительного исследования (рисунок 5.9 б) [188].

Таким образом, исследования методами ПЭМ и рентгеноструктурного анализа позволили выявить закономерности фазо- и структурообразования в ходе НТМО сплава Ti-Zr-Nb, включающей умеренную и интенсивную холодную деформацию прокаткой перед ПДО. НТМО умеренной деформацией и ПДО при 500 °С приводит к формированию преимущественно наносубзеренной структуры β-фазы с небольшим количеством α-фазы, а повышение температуры термообработки до 550 °С способствует росту субзерен до субмикронного размера и растворению α-фазы. После интенсивной ХП характер изменения фазового состава и размера структурных элементов схож, но преимущественно нанозеренная структура формируется уже в результате деформации, после ПДО 500 °С

(5 мин) размер зерен остается в нанометровом диапазоне, а после ПДО 525 °С (5 мин) он переходит в субмикронный диапазон.

5.4 Расчет ориентационной зависимости кристаллографического ресурса обратимой деформации сплава Ti-Zr-Nb

Для корректной оценки вклада кристаллографической текстуры в реализуемый комплекс функциональных свойств, обеспечиваемых обратимым термоупругим мартенситным $\beta \leftrightarrow \alpha''$ превращением важно количественно определить ориентационную зависимость теоретического (кристаллографического) ресурса обратимой деформации. Для выполнения этой задачи с использованием параметров решеток β и α''-фаз (таблица 5.2), определенным по положениям линий соответствующих фаз на рентгеновской дифрактограмме сплава Ti-Zr-Nb после ХП (e=0,3) (рисунок 5.9), был рассчитан теоретический ресурс обратимой деформации, а также его ориентационная зависимость для растяжения/сжатия в монокристалле аустенита [169,184].

Таблица 5.2 – Параметры решеток фаз сплава TZN после РСП+ХП

Параметры решеток фаз образца		
Параметр	Значение, Å	Погрешность, Å
a_β	3,340	0,004
$a_{\alpha''}$	3,170	0,005
$b_{\alpha''}$	4,991	0,005
$c_{\alpha''}$	4,735	0,010

Максимальную деформацию решетки при мартенситном превращении (ε_{max}) рассчитывали в приближении монокристалла по основным компонентам (ε_i) тензора деформации решетки при ее превращении, т. е. по относительным удлинениям/сокращениям вдоль главных осей деформации (рисунок 5.10). Тензор деформации решетки рассчитывали по компонентам метрических тензоров конечной и исходной решеток, используя методику, аналогичную описанной в [191].

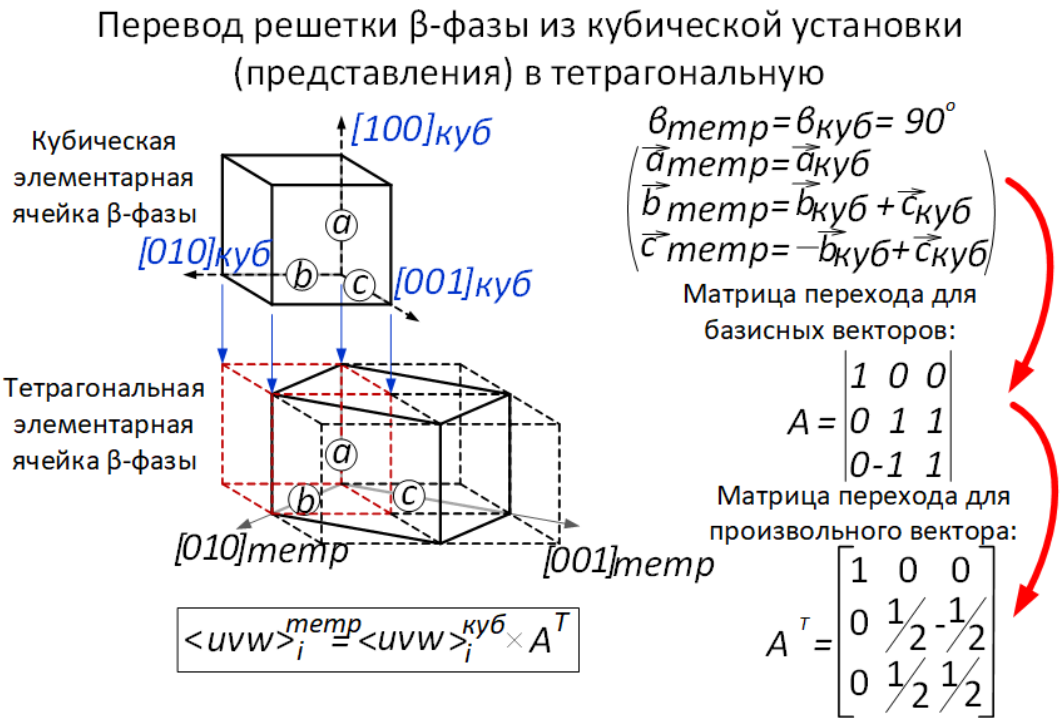

Рисунок 5.10 – Изменение системы трансляций при переходе из кубической установки (представления) решетки в тетрагональную. Адаптировано из [169]. При $\beta \rightarrow \alpha''$ превращении тетрагональная ячейка β-фазы превращается в орторомбическую

ε_{max} была получена как максимальное относительное удлинение вдоль одной из трех основных осей деформации, когда тетрагональная ячейка решетки β-фазы (с параметрами $\alpha=\beta=\gamma=90^{o}$ и $a \neq b=c=a\sqrt{2}$) преобразуется в соответствующую орторомбическую решетку α''-фазы ($a \neq b \neq c$ и $\alpha=\beta=\gamma=90^{o}$). Кристаллографическое направление максимальной деформации превращения $\beta \rightarrow \alpha''$ в кубическом монокристалле β-аустенита определяется как направление, вдоль которого решетка β-фазы (в эквивалентном тетрагональном представлении) претерпевает максимальную относительную деформацию при $\beta \rightarrow \alpha''$ мартенситном превращении. Это направление <011> в кубическом, оно же <010> в тетрагональном и орторомбическом представлениях, т.е. параллельное оси b в ОЦТ и ОР решетках. Оно прямо следует из рассмотрения изменения геометрии элементарной ячейки при превращении [169,184]. В других направлениях деформация решетки будет меньше, но в любом направлении <uvw> она может быть рассчитана по следующей формуле:

$$\varepsilon_{<uvw>}^{A \rightarrow M} = \varepsilon_{ij}^{A \rightarrow M} = \frac{(r_{ij}^{r\,hom\,b} - r_{ij}^{tetr})}{r_{ij}^{tetr}} \quad (5.1)$$

где r_{ij} – расстояние между «i»-ым и «j»-ым узлами кристаллической решетки вдоль определенного кристаллографического направления <*uvw*> в тетрагональной и ромбической решетке,

$$r_{ij}^{rhomb} = \sqrt{a^2(x_i - x_j)^2 + b^2(y_i - y_j)^2 + c^2(z_i - z_j)^2} \qquad (5.2)$$

$$r_{ij}^{tetr} = \sqrt{a^2[(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2] + c^2(z_i - z_j)^2} \qquad (5.3)$$

Матрица перехода для определения индексов <*uvw*> эквивалентных кристаллографических направлений после изменения трансляций системы с кубического на тетрагональный имеет вид:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1/2 & -1/2 \\ 0 & 1/2 & 1/2 \end{bmatrix} \qquad (5.4)$$

Эта операция позволяет сравнить результаты расчетов для любых возможных $<uvw>_i$, построить стереографическое распределение деформации кристаллической решетки в системе кубической решетки аустенита, в которой происходит деформация, и определить деформацию решетки $\varepsilon_{<uvw>}^{A\to M}$ в любом направлении <*uvw*> [192]. Максимальные значения деформации решетки при мартенситном превращении во время растяжения и сжатия для определенных кристаллографических направлений в монокристалле β-аустенита показаны в таблице 5.3 для систем кубической и тетрагональной трансляций [169,184].

Таблица 5.3 – Кристаллографическая зависимость деформации решетки (теоретического ресурса обратимой деформации) для сплава Ti-Zr-Nb (в монокристалле аустенита) [169,184]

Индексация в кубическом и тетрагональном представлениях некоторых кристаллографических направлений <*uvw*>, выбранных в монокристалле β-аустенита			$MTLS_{max}$, %
Кубическая система трансляций		Тетрагональная система трансляций	
Направления растяжения	< 0 0 1 >	< 0 1/2 1/2 >	2,99
	< 0 1 1 >	< 0 1 0 >	5,66
	< 1 1 1 >	< 1 1 0 >	2,21
	< 1 2 2 >	< 1 2 0 >	4,52
	< 0 1 3 >	< 0 2 1 >	4,60
Направления сжатия	< 1 0 0 >	< 1 0 0 >	- 5,09
	< 1 1 0 >	< 1 1/2 -1/2 >	- 0,97
	< 1 1 -1 >	< 1 0 -1 >	- 1,50
	< 2 2 -1 >	< 2 1/2 -3/2 >	- 1,77
	< 3 1 0 >	< 3 1/2 -1/2 >	- 4,25

На основании таблицы 5.3 был построен треугольник ориентационной зависимости деформации решетки при $\beta \rightarrow \alpha''$ превращении, являющейся теоретическим (кристаллографическим) ресурсом обратимой деформации, для сплава Ti-Zr-Nb (рисунок 5.11) [169,184].

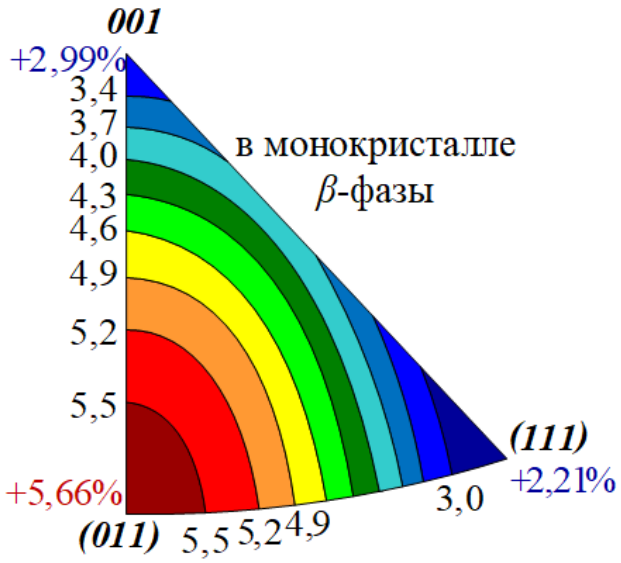

Рисунок 5.11 – Ориентационная зависимость кристаллографического ресурса обратимой деформации, рассчитанная для сплава Ti-Zr-Nb (в монокристалле β-фазы) [169,184]

Согласно расчетам, максимальная величина кристаллографического ресурса обратимой деформации составляет 5,66 % в направлении $<011>_{\beta}$, а наименьшая 2,21 % в направлении $<111>_{\beta}$. Усредненный по всем направлениям в соответствии с методикой [192] ресурс для нетекстурованного поликристалла составляет 5,16 %. Полученная ориентационная зависимость теоретического ресурса обратимой деформации будет использована для оценки вклада кристаллографической текстуры в обратимую деформацию сплавов Ti-Zr-Nb, подвергнутых ТМО, в следующих главах [169,184].

5.5 Влияние НТМО и ВТМО на механические свойства сплава Ti-Zr-Nb

Для оценки механических свойств в условиях растяжения до разрушения после ВТМО образцы после РСП, учитывая их структурную неоднородность по сечению, вырезали из трех характерных зон поперечного сечения: краевая (РСП(К)), промежуточная (РСП(П)) и центральная (РСП(Ц)). Образцы после РК, имевшие однородную структуру по сечению, исследовали без учета их отношения к поперечному сечению. Соответствующие диаграммы деформации растяжением сплава после РСП2 и РК представлены на

рисунке 5.12 а. По полученным диаграммам деформации растяжением до разрушения определяли условный модуль Юнга E, удлинение до разрыва δ, предел текучести $\sigma_{0,2}$, разность между дислокационным и фазовым пределами текучести $\Delta\sigma=\sigma_д-\sigma_ф$ и предел прочности $\sigma_в$. (рисунок 5.12 б). В результате многопроходной РСП2 сплав демонстрирует высокую пластичность (удлинение до разрушения δ=27–37 %) с минимумом в центральной части заготовки и максимумом в крайней части, что с одной стороны свидетельствует о его хорошей деформируемости, а с другой о неоднородности высоких пластических характеристик по сечению заготовки. Прочностные характеристики сплава после РСП мало меняются в зависимости от места отбора проб. После РК сплав демонстрирует повышенную прочность ($\sigma_в$=618 МПа) и низкий предел текучести ($\sigma_{0,2}$=404 МПа). Следует отметить, что наименьшее значение модуля Юнга (E=41 ГПа) и максимальная разность между дислокационным и фазовым пределами текучести наблюдается после РК [169,184].

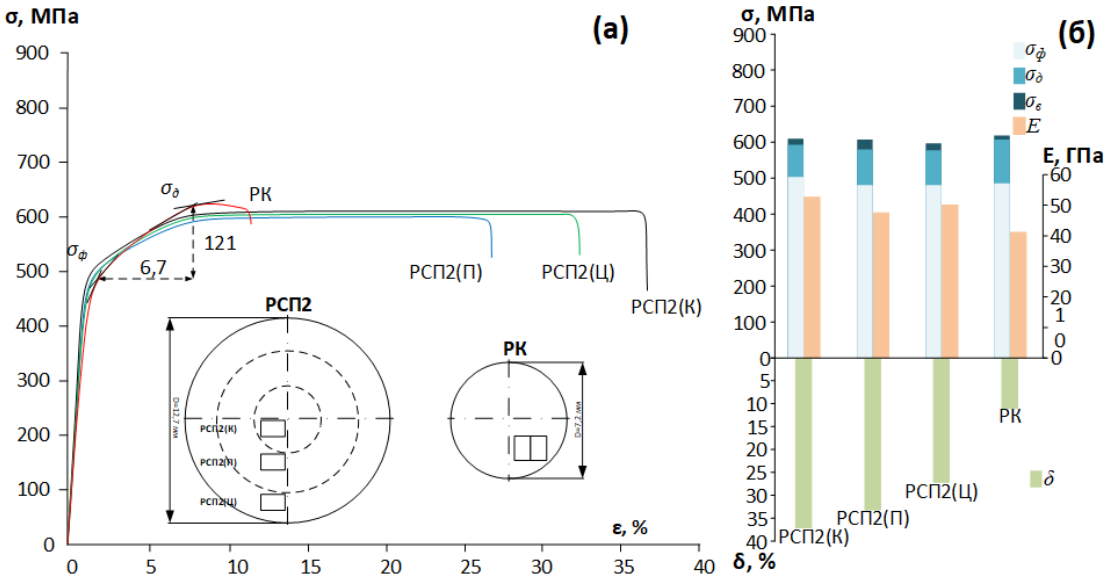

Рисунок 5.12 – Диаграммы деформации растяжением сплава Ti-Zr-Nb после РСП2 в центре заготовки (Ц), промежуточной (П) и краевой (К) частях заготовки после РК (а). Механические свойства сплава Ti-Zr-Nb после РСП2 и РК (б) [169,184]

На рисунке 5.13 а представлены диаграммы деформации растяжением сплава Ti-Zr-Nb после НТМО, включающей умеренную или интенсивную ХП с ПДО. Механические свойства, определенные по результатам испытаний после каждого режима НТМО, представлены на рисунке 5.13 б. Статические испытания на растяжение до разрушения показали, что сплав в нанозеренном состоянии после ХП (e=3) и после e=3+ПДО500 проявляет наибольшую прочность ($\sigma_в$=800-850 МПа) и наименьшую пластичность (относительное удлинение до разрушения ($\delta\leq$2 %)). Повышение температуры отжига после

интенсивной ХП до 525 °С приводит к снижению прочности и повышению пластичности (δ=6 %). В этом состоянии на диаграмме деформации проявляется эффект «двойной текучести» – в отчетливом различии между фазовым и дислокационным пределами текучести, что свидетельствует о протекании мартенситного превращения под напряжением. Схожее изменение особенностей кривой деформации наблюдается при повышении температуры ПДО от 500 °С до 550 °С после умеренной ХП. Отсутствие эффекта двойной текучести после отжига при 500 °С может быть связано с наличием α-фазы, препятствующей протеканию мартенситного превращения. Применение НТМО с умеренной степенью ХП приводит к значительному снижению прочности, но реализации удовлетворительной пластичности. Стоит особо отметить наименьшую величину модуля Юнга (E<40 ГПа) после ПДО при температуре 550 °С [168,184,188].

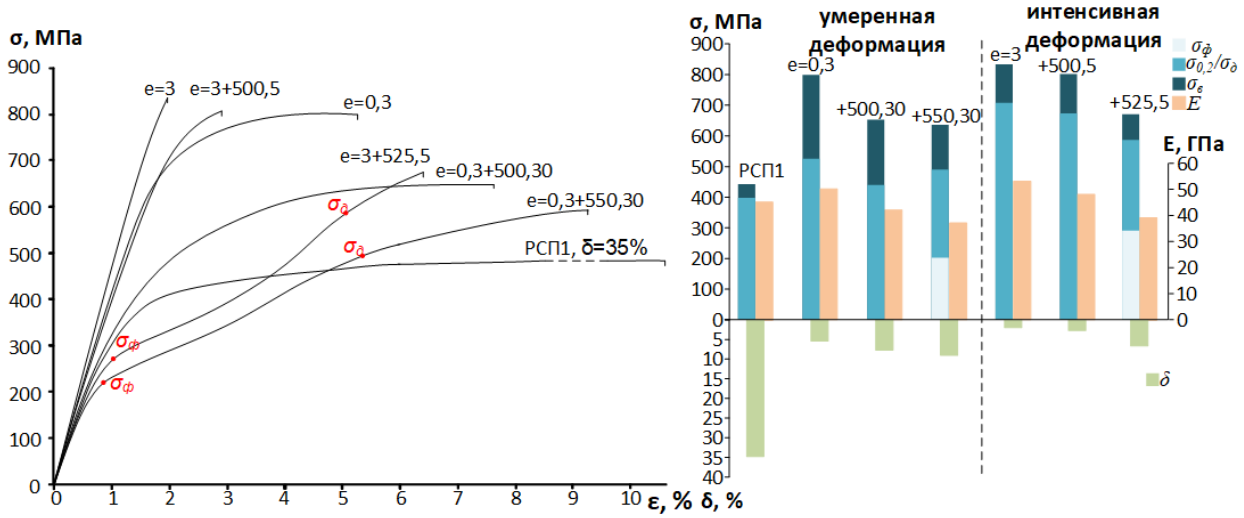

Рисунок 5.13 – Диаграммы деформации растяжением сплава Ti-Zr-Nb после НТМО (а). Механические свойства сплава Ti-Zr-Nb после НТМО (б) [168,184,188]

Таким образом, результаты исследования механических свойств в условиях растяжения выявили преимущества ВТМО в значительном (особенно после РСП) повышении пластичности сплава Ti-Zr-Nb. Сочетание РСП и РК приводит к реализации достаточно хорошего баланса прочности и пластичности наряду с проявлением эффекта дфойной текучести, характеризуюещего склонность сплава к проявлению сверхупругости. НТМО приводит к снижению пластичности сплава, особенно при применении ХП с интенсивной степенью деформацию. Наиболее оптимальное сочетание механических и функциональных свойств сплава с использованием схемы НТМО достигается после e=0,3+ПДО550.

5.6 Влияние НТМО и ВТМО на функциональное усталостное поведение сплава Ti-Zr-Nb

Для изучения функционального усталостного поведения сплава после примененных режимов ТМО была использована традиционная для безникелевых СПФ схема циклических испытаний: «деформация растяжением на 2 % - разгрузка» до разрушения [185]. На рисунке 5.14 представлены типичные диаграммы деформации-разгрузки, полученные в результате функциональных усталостных испытаний сплава Ti-Zr-Nb после выбранных режимов ВТМО и НТМО. По форме представленных диаграмм видны существенные различия в сверхупругом поведении сплава после ТМО по разным режимам. Во всех случаях, за исключением РСП1+ХП+ПДО450, в первых циклах наблюдается несовершенное сверхупругое поведение – незамкнутая сверхупругая «петля». По мере увеличения количества циклов сверхупругое поведение сплавов совершенствуется – недовозврат деформации в каждом цикле сокращается. Основным результатом функциональных усталостных испытаний является количество циклов до разрушения N_{max} (таблица 5.4) [168,169,184].

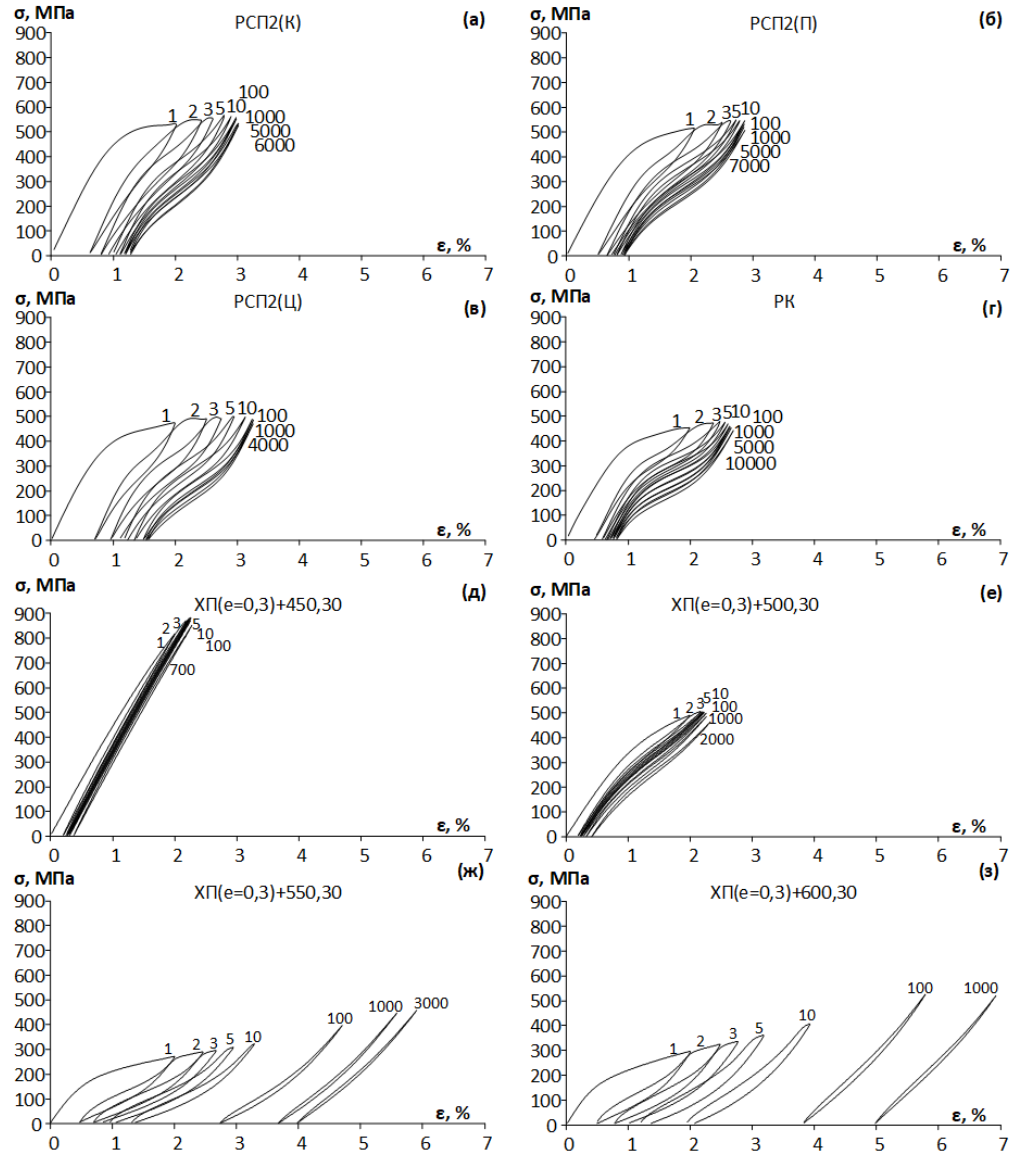

Рисунок 5.14 – Типичные диаграммы деформации-разгрузки сплава Ti-Zr-Nb после РСП2(К) (а), РСП2(П) (б), РСП2(Ц) (в), РК (г), НТМО с умеренной ХП+ПДО при 450 °С (д), 500 °С (е), 550 °С (ж), 600 °С (з) [168,169,184]

Таблица 5.4 – Функциональная усталостная долговечность сплава Ti-Zr-Nb после различных режимов ТМО [168,169,184]

ТМО	N_{max}, циклов
РСП1	7799±1958
РСП2 (К)	6650±900
РСП2 (П)	7580±1030
РСП2 (Ц)	4420±1530
РК	12960±3070
ХП(e=0,3)+ПДО450	737±297
ХП(e=0,3)+ПДО500	2843±735
ХП(e=0,3)+ПДО550	2795±479
ХП(e=0,3)+ПДО600	1205±474

Видно, что после всех видов ВТМО сплав Ti-Zr-Nb показывает самое высокое функциональное усталостное поведение (N_{max}=4420–12960 циклов). После НТМО по всем режимам число циклов до разрушения систематически ниже (737–2843). Относительно низкую функциональную усталостную долговечность сплава после НТМО можно объяснить более интенсивным накоплением концентраторов напряжений в ходе холодной прокатки и их неполной релаксации во время ПДО. Наибольшие значения N_{max} после НТМО соответствуют режимам ХП+ПДО500 и ХП+ПДО550 [168,169,184].

Различия особенностей сверхупругого поведения объясняются различными изменениями следующих функциональных свойств в ходе механоциклирования: модуль Юнга (E), фазовый предел текучести ($\sigma_ф$) и накопленная остаточная деформация (ε_{acc}). По изменению этих параметров в процессе механоциклирования можно косвенно судить об изменениях эксплуатационных характеристик материала в процессе многократных циклических нагрузок. На рисунках 5.15 и 5.16 показаны зависимости характеристик функционального усталостного поведения от количества циклов до разрушения сплава после ТМО [168,169,184].

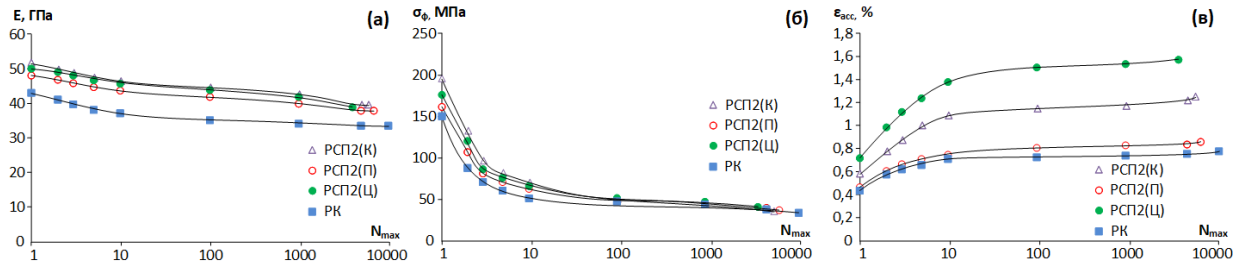

Рисунок 5.15 – Изменение модуля Юнга E (а), фазового предела текучести $\sigma_ф$ (б) и накопленной остаточной деформации ε_{acc} (в) сплава Ti-Zr-Nb после ВТМО[168,169,184]

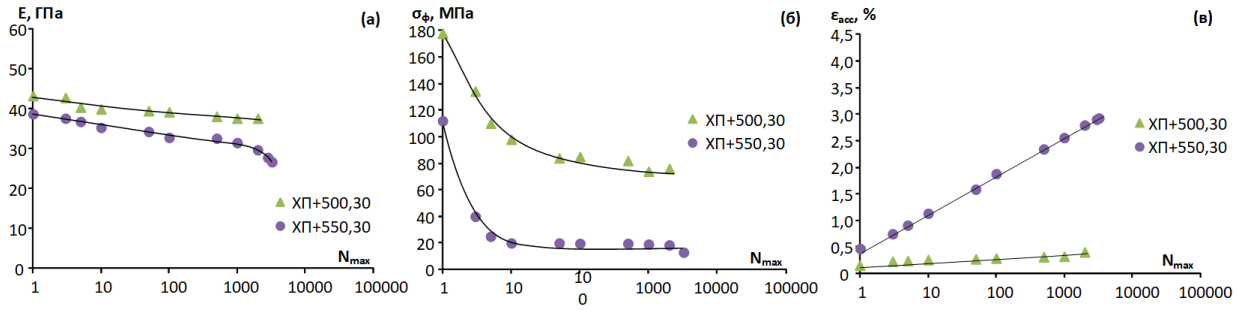

Рисунок 5.16 – Изменение модуля Юнга E (а), фазового предела текучести $\sigma_ф$ (б) и накопленной остаточной деформации ε_{acc} (в) сплава Ti-Zr-Nb после НТМО [168,169,184]

После ВТМО функциональные свойства сплава имеют схожий характер изменения. При циклировании модуль Юнга уменьшается монотонно (рисунок 5.15 а), а фазовый предел текучести – резко и быстро стабилизируется (рисунок 5.15 б), что отражает возрастающий вклад механизма сверхупругости в процесс деформации [185]. Самые высокие значения накопленных деформаций наблюдаются в образцах после РСП2 в центральной части (рисунок 5.15 в). Во всех случаях фазовый предел текучести быстро уменьшается и достигает самого низкого уровня при ~ 35 МПа. Наименьшие накопленная деформация и модуль Юнга получены на образцах после РК, которые, наряду с наибольшей долговечностью, демонстрируют и лучшее сверхупругое поведение.

После НТМО по режимам, проявляющим наибольшее количество циклов до разрушения (ПДО при 500 °С и 550 °С), эволюция функциональных свойств в ходе механоциклирования значительно отличается (рисунок 5.16). После ПДО при 550 °С наблюдается значительное накопление остаточной деформации, а фазовый предел текучести снижается до минимальных значений (около 20 МПа). При этом модуль Юнга достигает самых минимальных значений среди всех режимов ТМО (уменьшается с 37 до 27 ГПа) (рисунок 5.13 а). Данное различие в функциональном усталостном поведении можно связать с присутствием значительного количества α-фазы, наличие которой, с одной стороны, упрочняет сплав, а с другой, препятствуя развитию мартенситного превращения в локальных объемах материала, стабилизирует накопление остаточной деформации.

В работах [65,185,193] была исследована функциональная усталостная долговечность одних из наиболее перспективных сплавов исследуемой системы: Ti-18Zr-14Nb, Ti-21,8Nb-6Zr и Ti-18Zr-15Nb. Сплавы были подвергнуты традиционной НТМО, включающей ХП (e=0,3) и ПДО при температуре 600 °С с последующей закалкой в воду. Сравнение функциональной усталостной долговечности, определенной для этих материалов в таких же условиях, представлено на рисунке 5.17. Наибольшее число циклов до разрушения сплава для сплава Ti-21,8Nb-6Zr – 878±245 [65], для Ti-18Zr-14Nb – 826±198 [193], а для Ti-18Zr-15Nb – 3275±542 [185]. Все эти результаты ниже полученных в данной работе, поэтому необходимо отметить, что достигнутая величина количества циклов до разрушения сплава Ti-Zr-Nb после ВТМО в условиях таких испытаний является максимальной для безникелевых СПФ на данный момент.

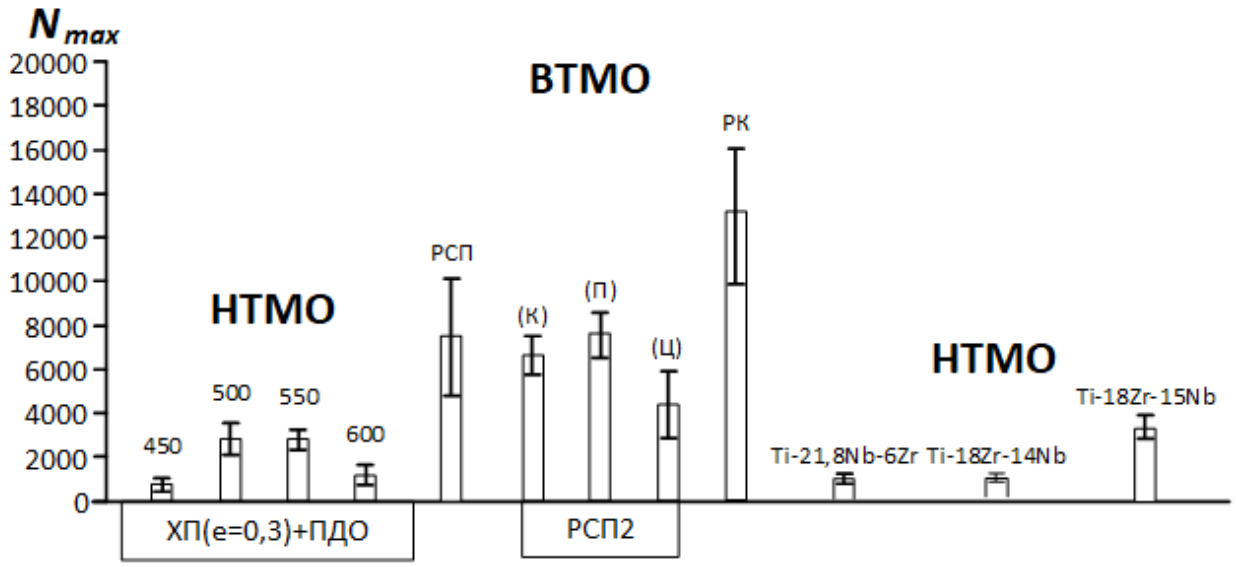

Рисунок 5.17 – Сравнение функциональной усталостной долговечности сплава Ti-Zr-Nb после различных режимов ТМО с другими сплавами системы Ti-Zr-Nb после НТМО

5.7 Заключение по Главе 5

В результате исследования процессов фазо- и структурообразования сплава Ti-Zr-Nb в зависимости от режимов низкотемпературной и высокотемпературной ТМО, включающей сочетания РСП, РК, ХП и ПДО, реализованных в лабораторных и полупромышленных условиях, а также влияния сформированных структурных состояний на комплекс механических и функциональных свойств можно сделать следующие выводы:

1. Многопроходная горячая радиально-сдвиговая прокатка СПФ Ti-18Zr-14Nb (в ат. %) приводит к формированию неоднородной структуры β-фазы вдоль радиуса поперечного сечения деформированного прутка. В приповерхностной зоне формируется динамически рекристаллизованная структура с размером зерна 25 мкм. По мере приближения к центру размер зерна увеличивается до 200 мкм, при этом динамически рекристаллизованная структура сменяется преимущественно динамически полигонизованной субструктурой с размером субзерна 1-2 мкм. В результате такой обработки сплав приобретает самую высокую пластичность (δ=27-37 %), что свидетельствует о его хорошей деформируемости и пригодности для дальнейшей деформации. Причем характеристика пластичности неоднородна по сечению заготовки, что сочетается с общей гетерогенностью структуры после РСП.

2. В результате последующей горячей ротационной ковки в сплаве формируется смешанная динамически полигонизованная и рекристаллизованная структура β-фазы с однородным распределением размера зерна (d≈25-30 мкм) в поперечном сечении,

возникает слабая текстура в направлении <212>$_{\beta}$. После сочетания РСП и РК сплав демонстрирует лучшую комбинацию механических свойств: низкий модуль Юнга (E=41 ГПа), высокую функциональную усталостную долговечность (N_{max}=12960±3070) и малую накопленную деформацию в ходе механоциклирования с деформацией 2 % в цикле. Достигнутое количество циклов до разрушения является максимальным в условиях таких испытаний для безникелевых Ti-Zr-Nb сплавов с памятью формы на данный момент.

3. НТМО, включающая умеренную холодную прокатку (e=0,3) с ПДО при 500 °С, формирует в сплаве статически полигонизованную наносубзёренную субструктуру β-фазы с размером субзерна менее 100 нм и некоторое количество α-фазы. Повышение температуры ПДО до 550 °С приводит к развитию процесса полигонизации и росту субзерен β-фазы от нано- до субмикрометрового размера и исчезновению α-фазы. Сплав после НТМО проявляет более высокий по сравнению с ВТМО комплекс статических свойств: высокая прочность и низкий модуль Юнга.

4. В результате НТМО с интенсивной холодной прокаткой (e=3) образуется преимущественно нанозеренная структура β-фазы при частичной аморфизации. После отжига при 500 °С (5 мин) формируется нанозеренная структура β-фазы с некоторым количеством α-фазы и средним размером зерна 10-20 нм. Повышение температуры ПДО до 525 °С приводит к росту среднего размера зерна до 450 нм, то есть формируется субмикрокристаллическая структура.

5. СПФ Ti-Zr-Nb после ВТМО со смешанной динамически полигонизованной и динамически рекристаллизованной структурой β-фазы, сформированной в результате горячей деформации, демонстрируют повышенную в 1,5–4 раза функциональную усталостную долговечность по сравнению со структурой, сформированной в результате статических процессов ПДО в ходе НТМО. При этом наибольшая усталостная долговечность достигается в случае образования преимущественно динамически полигонизованной субструктуры.

ГЛАВА 6 Применение схем НТМО и ВТМО в промышленных условиях для получения длинномерных прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-Zr-Nb

Глава 6 посвящена исследованию результатов реализации в промышленных условиях схем НТМО и ВТМО, включающих РСП, РК и ПДО, для получения длинномерных прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-Zr-Nb с высоким комплексом механических и функциональных свойств. Промышленные условия ТМО реализованы с использованием станов РСП, расположенных в Научно-производственном центре «Обработка металлов давлением», а также ротационно-ковочных, правильных и шлифовальных машин, расположенных на производственной площадке ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ». В главе представлены результаты исследования фазо- и структурообразования сплава Ti-Zr-Nb в зависимости от режимов ТМО, а также влияния сформированных структурных состояний на комплекс механических и функциональных свойств. На основании исследований установлены наиболее перспективные режимы ТМО для изготовления прутков из сплава Ti-Zr-Nb, которые впервые были подвергнуты функциональным усталостным испытаниям в условиях трехточечного изгиба. По результатам испытаний установлен наиболее перспективный с точки зрения функциональной усталостной долговечности режим ТМО для изготовления длинномерных прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-Zr-Nb. В дополнение к изученным схемам ТМО представлены результаты исследования дополнительных возможностей повышений уровня свойств длинномерных прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-Zr-Nb с применением разных режимов охлаждения, отжига и старения, реализуемых в промышленных условиях. В результате этих исследований разработан и применен оптимальный режим ТМО для изготовления опытной партии длинномерных прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-Zr-Nb. В заключительной части главы представлены результаты применения горячей продольной прокатки в трехвалковом калибре в условиях производственной площадки ООО «Мегаметалл», включающие исследование влияния процесса на структурообразование, механические и функциональные свойства длинномерных прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-Zr-Nb. В главе представлены результаты сравнительных усталостных испытаний балок для систем транспедикулярной фиксации позвоночника в сборках по международному стандарту, изготовленных на производственной базе ООО «КОНМЕТ» из этой партии.

6.1 Влияние сочетания РСП, РК и ПДО на структуру и свойства прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-Zr-Nb

6.1.1 Методика проведения ТМО

С целью изучения влияния ВТМО и НТМО на структуру и свойства сплава Ti-Zr-Nb из слитка 2 были вырезаны две заготовки диаметром 55 мм и длиной 200 мм. Полученные заготовки были подвергнуты комбинированной ТМО по режимам, выбранным на основании исследований, представленных в Главах 3-5.

Режим НТМО (рисунок 6.1 а). Первую заготовку подвергали РСП при температуре 900 °С на прокатных станах МИСИС "14-40" и МИСИС "10-30" для получения заготовки прутка диаметром 14 мм (e=2,85). Затем пруток разрезали на части и подвергали сначала ротационной ковке на ротационно-ковочной машине РКМ-2 при 600 °С (e=1,35), а затем холодной ротационной ковке (ХРК) при 20 °С (e=0,3). Прутки после ХРК подвергали ПДО в диапазоне температур от 500 до 750 °С в атмосфере аргона с охлаждением в воде. Таким образом, были получены четыре прутка диаметром 6 мм и длиной 1500 мм: (РСП+РК600+ХРК)+ПДО500 (550, 600, 750). Следует отметить, что только заключительный этап обработки, ХРК+ПДО, мы рассматриваем как НТМО, этапы РСП и горячей РК являются подготовительными [194,195].

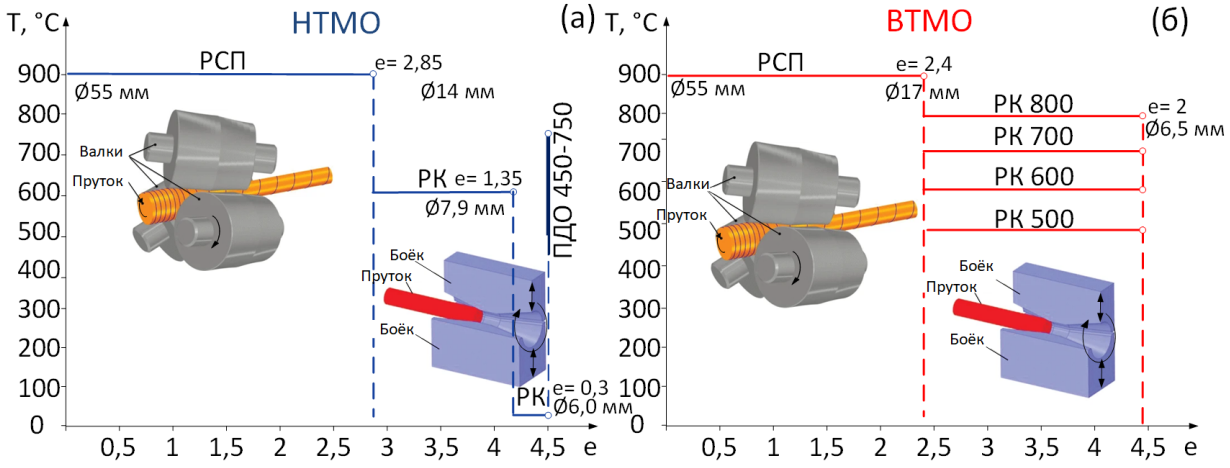

Рисунок 6.1 – Схема ТМО для получения прутков с целью изучения влияния НТМО (а) и ВТМО (б) на структуру и свойства сплава Ti-Zr-Nb [195]

Режим ВТМО (рисунок 6.1 б). Вторую заготовку подвергали РСП при температуре 900 °С на прокатных станах МИСИС "14-40" и МИСИС "10-30" для получения заготовки прутка диаметром 17 мм (e=2,4). Затем пруток разрезали на части и подвергали РК (e=2) на

ротационно-ковочной машине РКМ-2 в диапазоне температур от 500 до 800 °С с последующим охлаждением на воздухе. Таким образом, были получены четыре прутка диаметром 6,5 мм и длиной 1500 мм: (РСП)+РК500 (600, 700, 800). Технологические параметры процесса получения прутка в ходе РСП и РК представлены в таблице 6.1.

Таблица 6.1 – Режим получения прутковых полуфабрикатов с применением ВТМО и НТМО [195,196]

ТМО	Т, °С	Проход №	Диаметр прутка		Относительная деформация *ε, %*		Истинная деформация *e*	
			d_0	d_1	За проход	Общая	За проход	Общая
НТМО	РК при 600 °С	1	13,5	13,0	7,3	7,3	0,08	0,08
		2	13,0	12,6	6,1	12,9	0,06	0,14
		3	12,6	12,0	9,3	21,0	0,10	0,24
		4	12,0	11,6	6,6	26,2	0,07	0,30
		5	11,6	10,8	13,3	36,0	0,14	0,45
		6	10,8	10,3	9,0	41,8	0,09	0,54
		7	10,3	9,8	9,5	47,3	0,10	0,64
		8	9,8	9,5	6,0	50,5	0,06	0,70
		9	9,5	9,0	10,2	55,6	0,11	0,81
		10	9,0	8,2	17,0	63,1	0,19	1,00
		11	8,2	7,2	22,9	71,6	0,26	1,26
		12	7,2	6,9	8,2	73,9	0,09	1,34
	РК при 20 °С	1	6,9	6,6	8,5	8,5	0,09	0,09
		2	6,6	6,3	8,9	16,6	0,09	0,18
		3	6,3	6,2	3,1	19,3	0,03	0,21
		4	6,2	6,0	6,3	24,4	0,07	0,28
ВТМО	РК при 500–800 °С	1	17,6	17,0	6,7	6,7	0,07	0,07
		2	17,0	16,0	11,4	17,4	0,12	0,19
		3	16,0	15,4	7,4	23,4	0,08	0,27
		4	15,4	14,0	17,4	36,7	0,19	0,46
		5	14,0	13,0	13,8	45,4	0,15	0,61
		6	13,0	12,0	14,8	53,5	0,16	0,77
		7	12,0	11,0	16,0	60,9	0,17	0,94
		8	11,0	10,3	12,3	65,8	0,13	1,07
		9	10,3	9,8	9,5	69,0	0,10	1,17
		10	9,8	8,9	17,5	74,4	0,19	1,36
		11	8,9	8,0	19,2	79,3	0,21	1,58
		12	8,0	7,2	19,0	83,3	0,21	1,79
		13	7,2	6,5	18,5	86,4	0,20	1,99

Все полученные прутковые полуфабрикаты были подвергнуты холодной правке на косовалковой правильной машине. Затем проводили шлифовку прутков на станке бесцентровой шлифовки до диаметра 5,5 мм. Стоит отметить, что прутковый полуфабрикат

после РК500 в ходе выполнения правки разрушился в средней части, поэтому последующей шлифовке не был подвергнут. Прутковый полуфабрикат после РК800 успешно прошел правку, но в результате шлифовки до требуемого диаметра на его поверхности сохранялись цвета побежалости желтых оттенков. Это следствие формирования толстого дефектного оксидного слоя в процессе многократных промежуточных выдержек в печи в ходе РК. Указанные особенности результатов ВТМО ограничивают технологические возможности получения высококачественных прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-Zr-Nb с применением ротационной ковки при температурах 500 °С снизу и 800 °С сверху.

6.1.2 Влияние сочетания РСП, РК и ПДО на фазо- и структурообразование прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-Zr-Nb

На рисунках 6.2 и 6.3 представлены изображения микроструктуры в разных частях поперечного сечения прутковых полуфабрикатов после НТМО и ВТМО соответственно. Количественная оценка среднего размера зерна в зависимости от ТМО и зоны поперечного сечения пруткового полуфабриката представлена на рисунке 6.4.

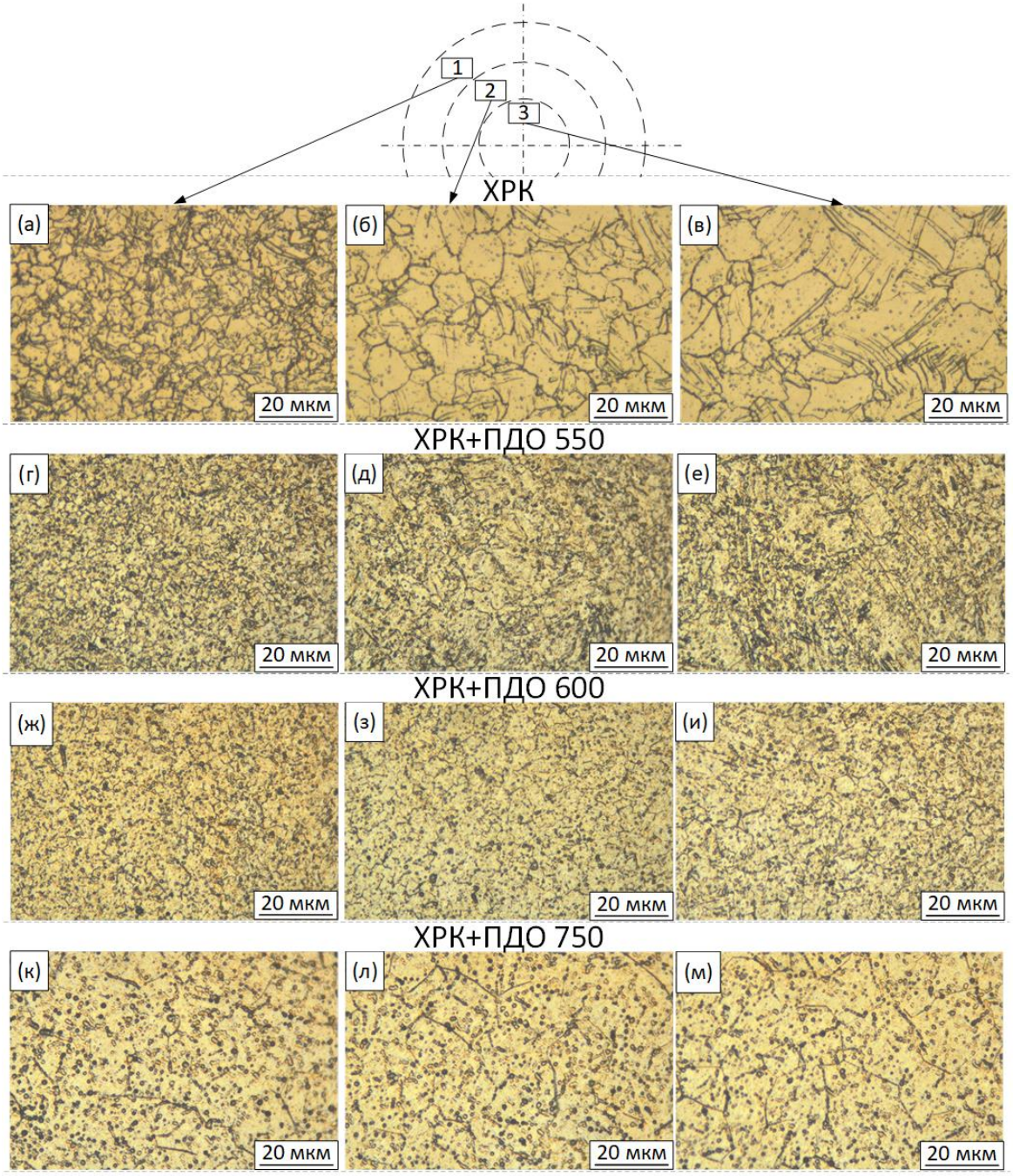

Рисунок 6.2 – Микроструктура сплава Ti-Zr-Nb после ХРК (а-в), ХРК+ПДО 550 (г-е), ХРК+ПДО 600 (ж-и) и ХРК+ПДО 750 (к-м) [197]

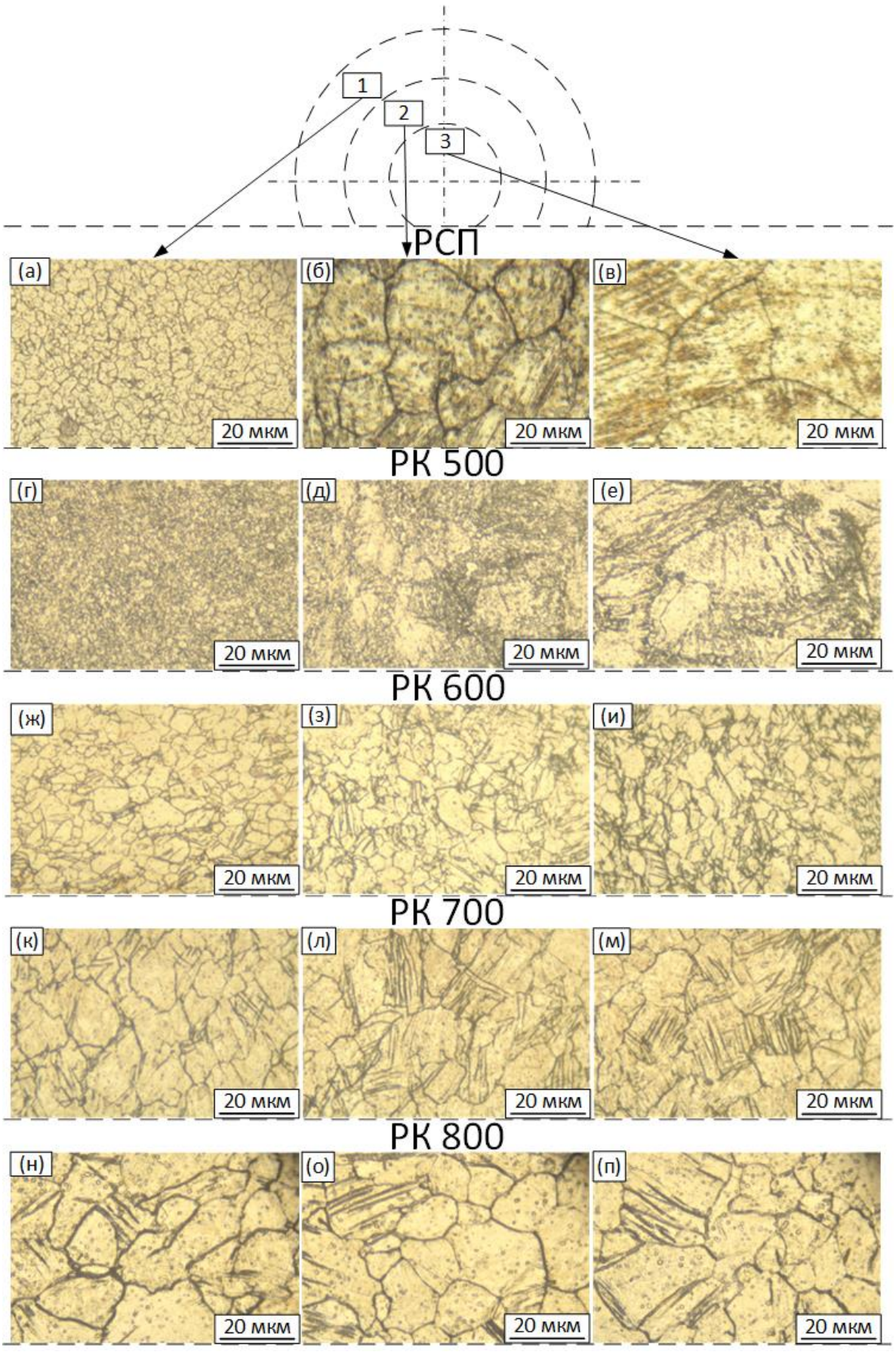

Рисунок 6.3 – Микроструктура сплава Ti-Zr-Nb после РСП (а-в) и РК 500 (г-е), РК 600 (ж-и), РК 700 (к-м) и РК 800 (н-п) [195]

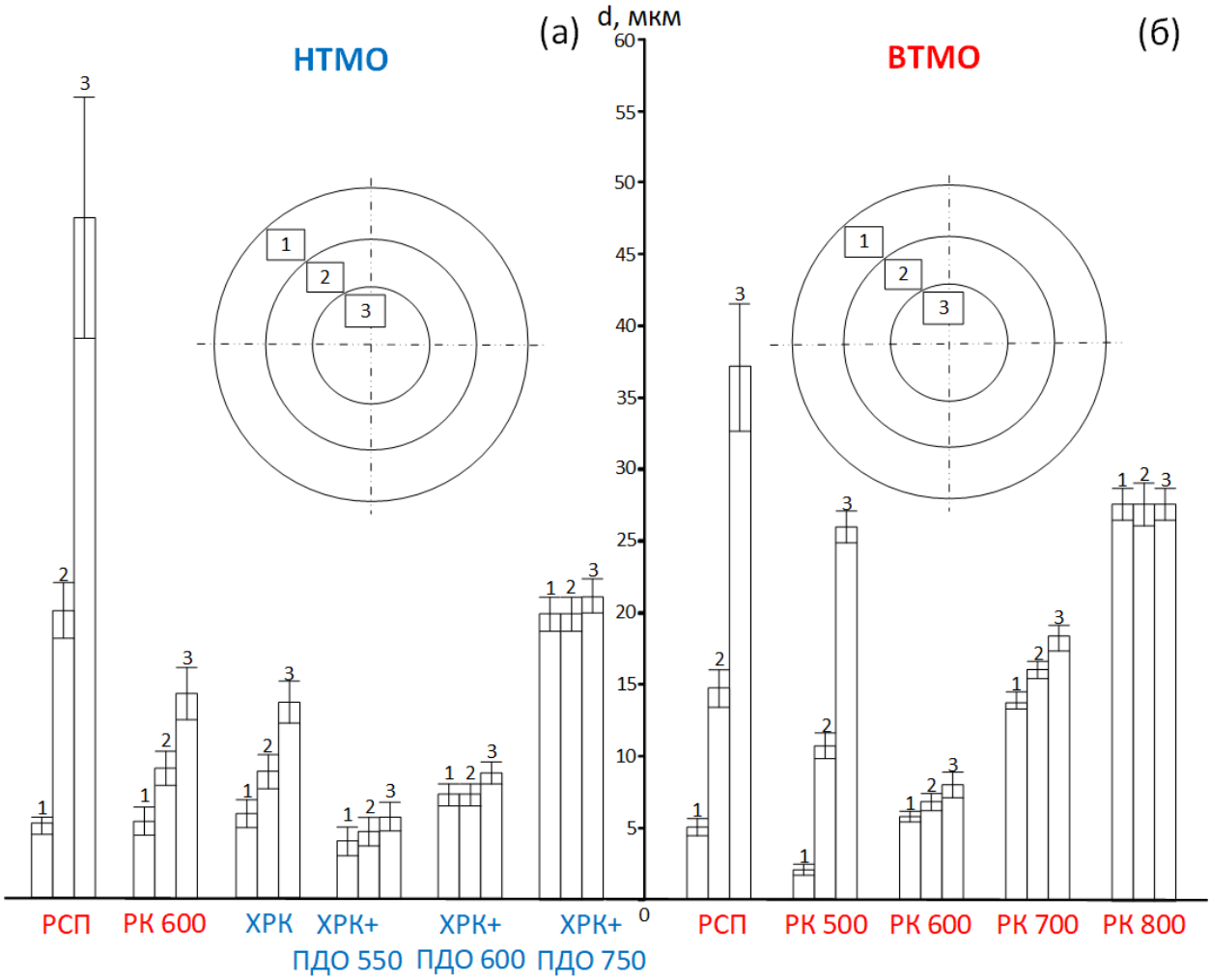

Рисунок 6.4 – Распределение размера зерна (d) по зонам поперечного сечения образцов прутковой заготовки после различных режимов ТМО: НТМО (результаты ПДО500 не показаны, поскольку они идентичны полученным по режиму ПДО550) (а), ВТМО (б) [194]

Как было подробно рассмотрено в Главе 5, РСП приводит к формированию значительной неоднородности зеренной структуры по сечению заготовки. Причем уровень неоднородности, выражаемый в различии размера зерна на краю заготовки и в центре, зависит от степени накопленной деформации при РСП: чем она выше, тем большего различия (рисунок 6.1 и 6.4). Последующая РК при 600 °С способствует снижению уровня неоднородности (рисунок 6.4) за счет статической рекристаллизации, происходящей в процессе нагрева и промежуточных подогревов между проходами. При подготовке заготовки к реализации схемы НТМО после РК неоднородность среднего размера зерна в поперечном сечении сохраняется: около 5 мкм на в периферийной части и около 15 мкм в центре (рисунок 6.4). Последующая ХРК не приводит к значительному изменению распределения размера зерна в поперечном сечении (рисунок 6.2). После ПДО при 550 °С можно наблюдать значительное количество малых статически рекристаллизованных зерен

на локальном уровне, но исходная неоднородность микроструктуры частично сохраняется (рисунки 6.2 г-е и 6.4). С увеличением температуры ПДО до 600 °С процесс рекристаллизации распространяется на всё поперечное сечение заготовки (рисунки 6.2 ж-и и 6.4). ПДО при 750 °С приводит к интенсивному росту зерен, и распределение зерен по линии сечения становится равномерным (рисунок 6.2 к-м) [194].

В случае схемы ВТМО, РК при 500 °С после РСП не приводит к устранению неоднородности, однако средний размер зерна уменьшается во всех трех зонах. При этом средний размер зерна уменьшается в большей степени в периферийной зоне (с 5 до 2 мкм), чем в центральной (с 32 до 26 мкм) и промежуточной (с 14 до 11 мкм) зонах, что свидетельствует о развитии процесса первичной статической рекристаллизации во время промежуточного нагрева при этой температуре. РК при 600 °С и 700 °С приводит к гомогенизации микроструктуры по сечению пруткового полуфабриката и формированию зеренной структуры со средним размером ~7 мкм (РК600) и ~12 мкм (РК700). Следует отметить, что зеренная структура достаточно однородна по длине заготовок, так как во время РК достигается небольшой градиент температуры, не превышающий 25 °С [194].

Рентгеноструктурный анализ показал, что основной фазой после НТМО и ВТМО является β-фаза (рисунок 6.5 а, б). После всех видов ТМО, за исключением ХРК+ПДО750, наблюдается малое количество α''-мартенсита напряжения (после ХРК) или охлаждения. Наличие мартенсита охлаждения объясняется отклонением химического состава от заданного (Ti-19Zr-14Nb вместо Ti-18Zr-15Nb). После ПДО при 500 °С также присутствует некоторое количество α-фазы (рисунок 6.5 а) вследствие выдержки при температуре, отвечающей двухфазной $\beta+\alpha$ области. Различия в содержании α-фазы в образцах ХРК + ПДО500 и РК500 является результатом разной кинетики $\beta\rightarrow\alpha$ превращения в образцах после горячей РК и холодной РК и ПДО. Изменения ширины рентгеновских линий β-фазы, показанные на рисунке 6.5 в, г, отражают эволюцию дефектности решетки (плотности дислокаций, концентрации субграниц) в результате применения различных схем и режимов ТМО. Наиболее широкие линии β-фазы, ожидаемо, характерны для сплава в состоянии холодного наклепа после ХРК. ПДО при 500 °С приводит к резкому уменьшению ширины линий и постепенной ее стабилизации с повышением температуры, что является следствием быстрого протекания статической полигонизации и рекристаллизации. В случае ВТМО заметно замедленное постепенное уменьшение ширины линий β-фазы с повышением температуры РК (рисунок 6.5 г), что обусловлено замедлением указанных процессов статического разупрочнения вследствие гораздо меньшей накопленной энергии деформации при высоких температурах [194].

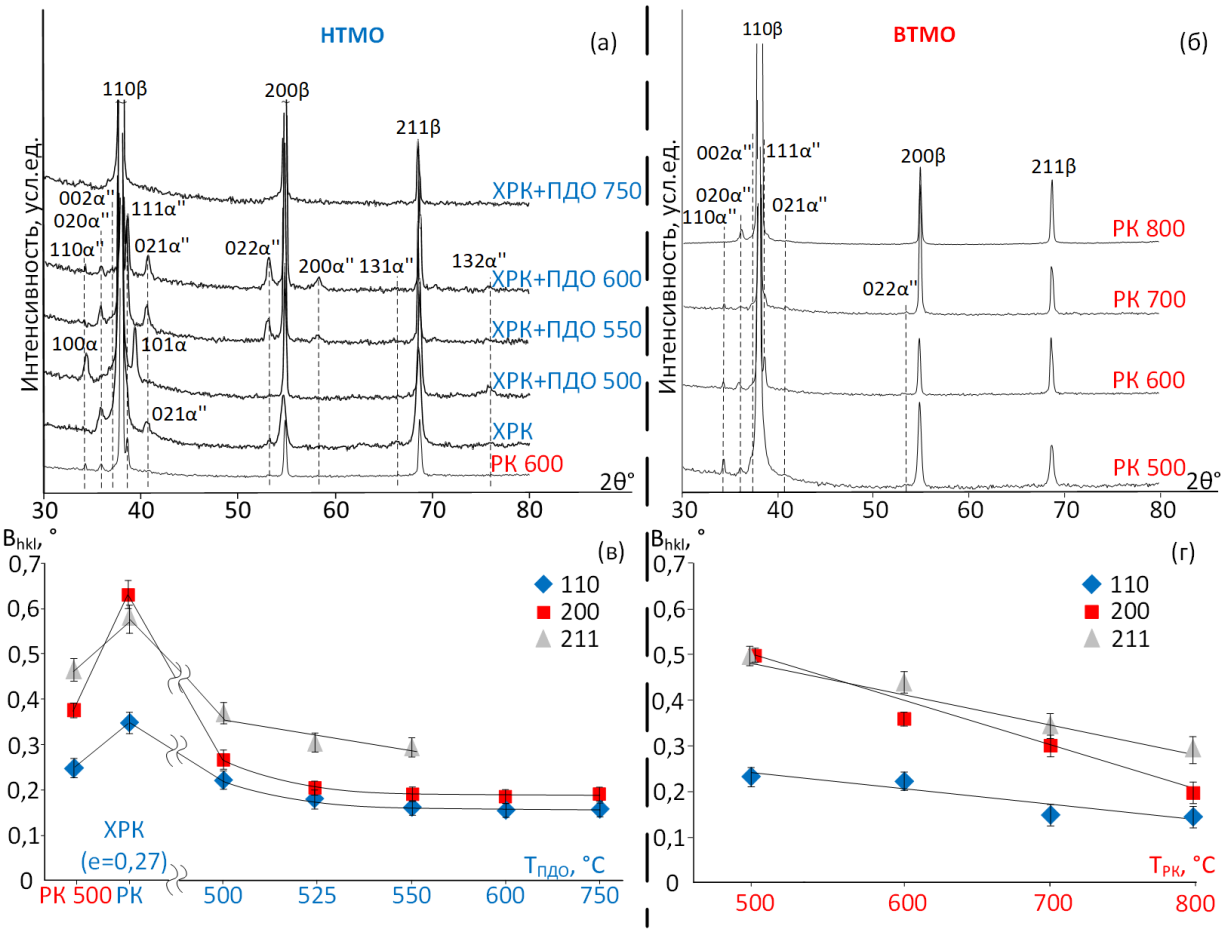

Рисунок 6.5 – Результаты рентгеноструктурного анализа: рентгеновские дифрактограммы сплава Ti-Zr-Nb после НТМО (а) и ВТМО (б); изменения ширины рентгеновских линий *β*-фазы после НТМО (в) и ВТМО (г) [194]

EBSD-карты образцов после НТМО, включая ПДО при 550 и 750 ° С, представленные на рисунке 6.6, демонстрируют микроструктуру прутков в трёх зонах, расположенных от периферии к центру поперечного сечения. После ХРК + ПДО550 периферийной зоны поперечного сечения микроструктура состоит в основном из мелких рекристаллизованных зерен, а отношение количества малоугловых границ к количеству высокоугловых относительно низкое (0,36). Области с большей долей малоугловых границ появляются в промежуточной и центральной зонах поперечных сечений (рисунок 6.6 а-в). Чем ближе к центру поперечного сечения, тем выше отношение количества малоугловых к количеству высокоугловых границ: 0,66 в промежуточной зоне и 0,86 в центральной. На рисунке 6.6 б видна область с большим количеством субзерен и небольшим количеством равноосных зерен одинаковой формы и размера. Очевидно, что в этой части образца после ПДО при 550 °С процесс полигонизации дислокационной субструктуры, заключающийся в

образовании и росте субзерен, происходит одновременно с процессом образования зерен из этих субзерен (рекристаллизация). Повышение температуры ПДО до 750 °С способствует завершению процессов рекристаллизации и сопровождается ростом зерен (собирательная рекристаллизация) (рисунок 6.6 г-е). В этом случае области с малоугловыми границами не наблюдаются на EBSD-картах [194].

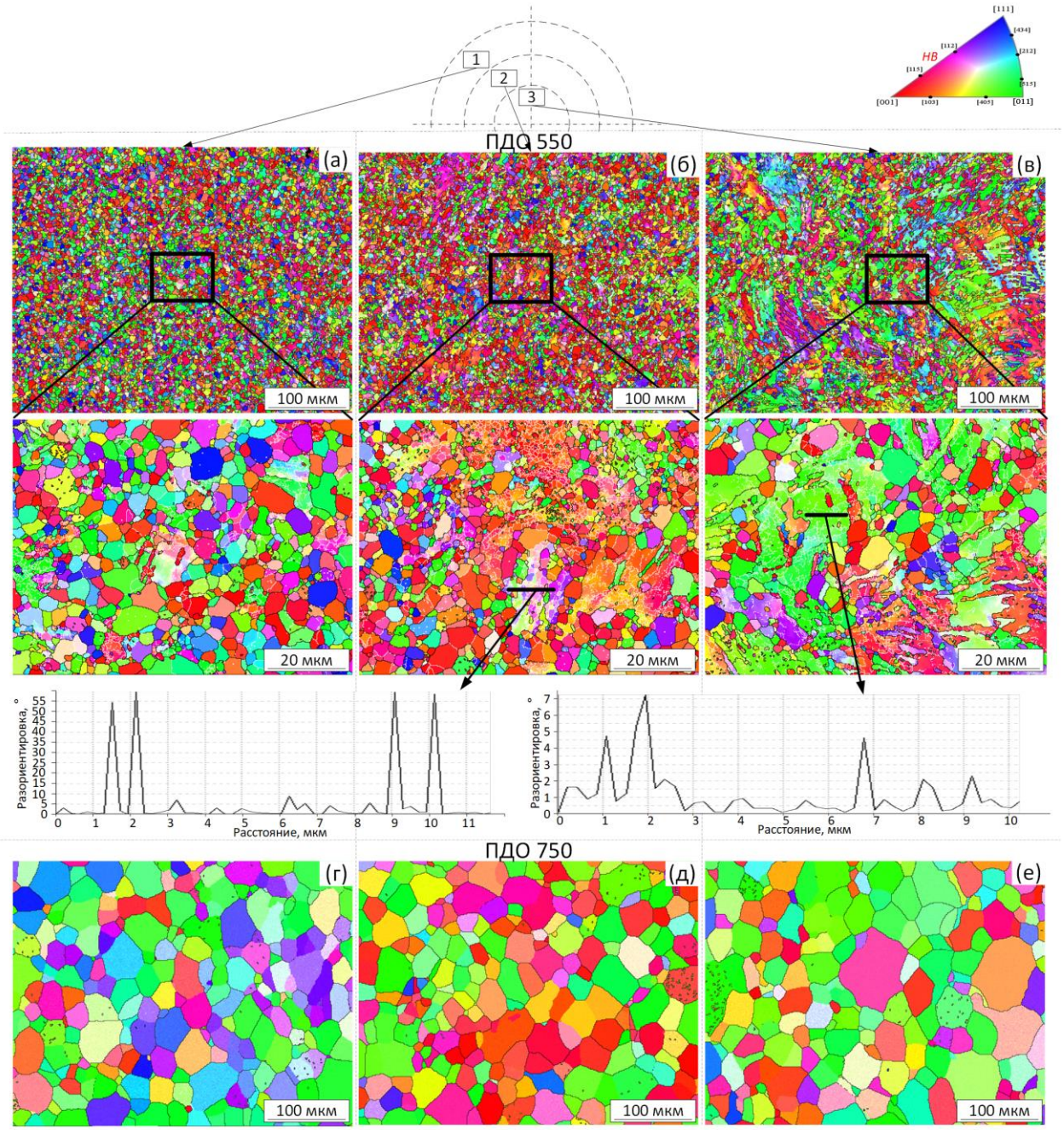

Рисунок 6.6 – EBSD-карты после ПДО при температурах 550 °С (а-в) и 750 °С (г-е): (а, г), (б, д) и (в, е) соответствуют зонам 1, 2 и 3 поперечных сечений прутков; для некоторых областей (выделенных жирной линией) представлены графики «расстояние-угол разориентировки». НВ – направление вытяжки [194]

На рисунках 6.7 и 6.8 представлены EBSD-карты прутковых полуфабрикатов после РК при 600 и 700 °С соответственно. Как видно на рисунке 6.7, после РК600 структура состоит преимущественно из неравноосных деформированных зерен как в периферийной части, так и в центре поперечного сечения пруткового полуфабриката. Внутри этих зерен присутствует множество малоугловых границ, что указывает на протекание процессов динамического возврата и/или полигонизации. Углы разориентировки в такой дислокационной субструктуре не превышали 7°. По различию в цвете структурных элементов видно, что кристаллографическая текстура по поперечному сечению прутка после РК при 600 °С сильно неоднородна [194].

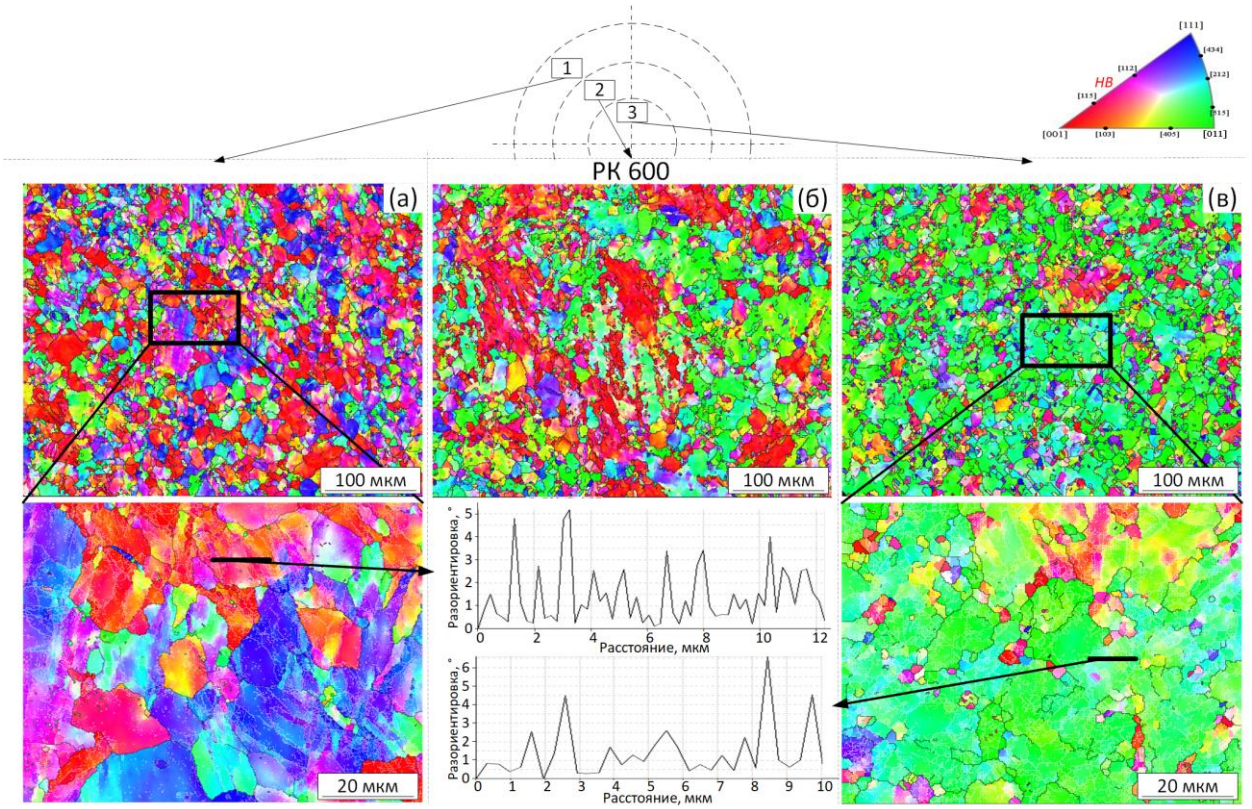

Рисунок 6.7 – EBSD-карты после РК при 600 °С: (а), (б) и (в) соответствуют зонам 1, 2 и 3 поперечного сечения прутка; для некоторых областей (выделенных жирной линией) представлены графики «расстояние-угол разориентировки». НВ – направление вытяжки [194]

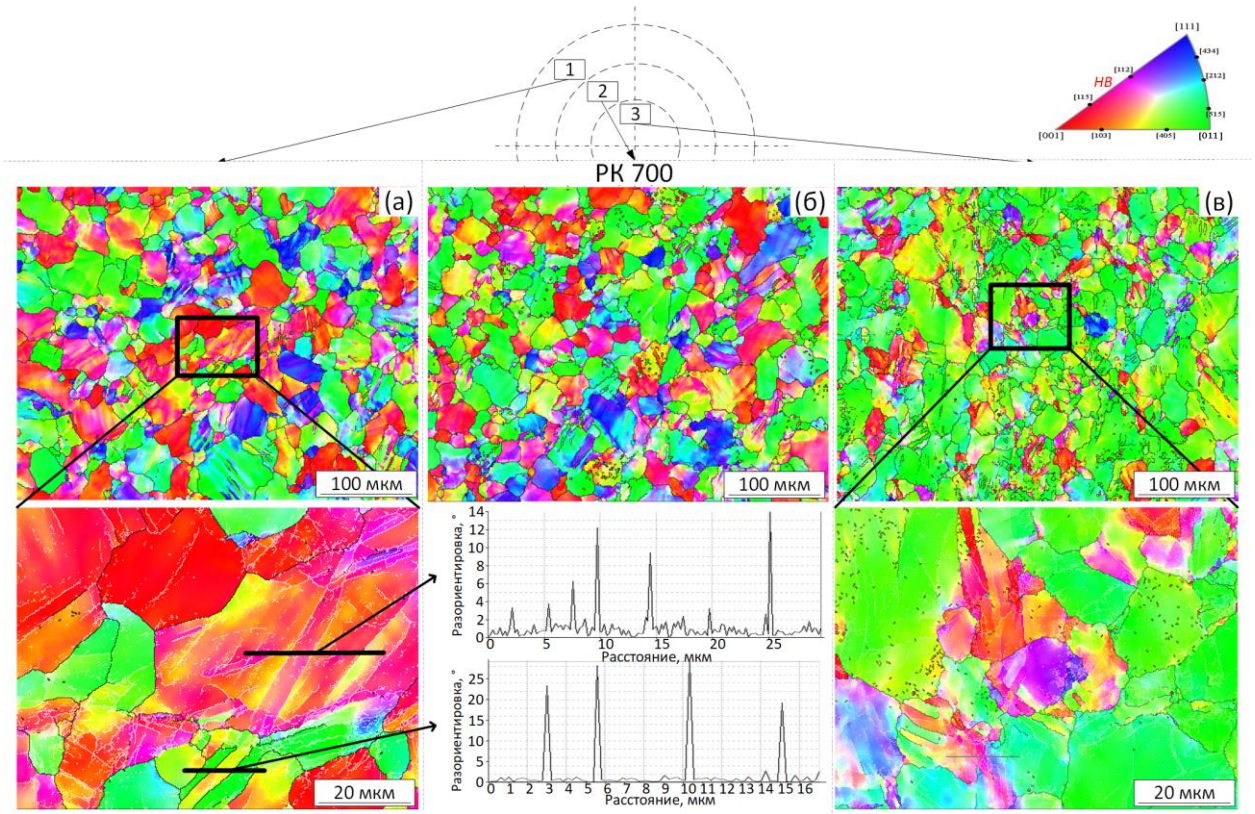

Рисунок 6.8 – EBSD-карты после РК при 700 °С: (а), (б) и (в) соответствуют зонам 1, 2 и 3 поперечного сечения прутка; для некоторых областей (выделенных жирной линией) представлены графики «расстояние-угол разориентировки». НВ – направление вытяжки [194]

После повышения температуры РК до 700 °С морфология зеренной структуры сохраняется; она также состоит преимущественно из неравноосных зерен, но большего размера. Структура внутри деформированных зерен значительно изменяется при повышении температуры РК с 600 до 700 °С. После РК700 наблюдаются удлиненные структурные элементы, окруженные параллельными малоугловыми границами по бокам (рисунок 6.8 а, изображение с большим увеличением) с углами разориентировки в диапазоне от 10° до 14°. Внутри этих структурных элементов наблюдаются субзерна с меньшими углами разориентации (<6°). Кроме того, в соседних зернах с разной кристаллографической ориентацией наблюдаются удлиненные структурные элементы со схожей морфологией, но окруженные высокоугловыми границами (угол разориентировки более 15°). Это непрерывное увеличение угла разориентировки субграниц, их слияние, свидетельствует о протекании процесса непрерывной динамической рекристаллизации [198,199]. Таким образом, во время ВТМО при 700 °С в сплаве одновременно происходят два процесса: динамическая полигонизация, которая заключается в образовании субзерен и увеличению угла разориентировки на субграницах, и динамическая рекристаллизация, при

которой разориентировка на субграницах возрастает выше 15° и она превращается в высокоугловую границу, т.е. границу зерна [194].

Стоит отметить, что морфология зеренной структуры, сформированной во время ВТМО, значительно отличается от той, что получена в ходе НТМО. Специфика ВТМО обусловлена одновременным воздействием температуры и деформации, что предполагает динамический характер процессов возврата, полигонизации и рекристаллизации. Поскольку степень реализации этих процессов зависит от температуры и условий деформации в отдельном объеме материала, трудно разделить их индивидуальный вклад в конечное структурное состояние [200]. Необходимо также иметь ввиду, что, поскольку РК выполнялась за 13 проходов с перерывами между проходами по 5–10 минут при температуре печи, при каждой такой выдержке при повышенных температурах в сплаве происходит статическая рекристаллизации деформированной структуры материала. Таким образом, окончательная микроструктура образцов после ВТМО является результатом двух процессов рекристаллизации: статической, происходящей во время перерывов между проходами в ходе РК, и динамической, происходящей во время последнего прохода ротационной ковки (e=0,2) [194].

Обратные полюсные фигуры, показанные на рисунке 6.9, иллюстрируют кристаллографическую текстуру сплава после НТМО, включая ПДО при 550 и 750 °C и после РК при 600 и 700 °C в тех же областях, что и на EBSD-картах. Для более полного представления полученных результатов эти кристаллографические текстуры были дополнены кристаллографическими зависимостями ключевых функциональных свойств, полученных для сплавов близкого состава: максимального кристаллографического ресурса обратимой деформации, рассчитанного для сплава Ti-18Zr-14Nb в Главе 5 (рисунок 6.9 н) и модулей Юнга, измеренных для сплава Ti-24Nb-4Zr-8Sn в [57] (рисунок 6.9 о). Предположительно кристаллографические зависимости модуля Юнга Ti-24Nb-4Zr-8Sn качественно аналогичны кристаллографическим зависимостям исследуемого сплава [194]. На основании сопоставления и анализа представленных ориентационных зависимостей можно предположить, что кристаллографическая текстура с максимумом в направлении [011] наиболее благоприятна для проявления более высокого комплекса функциональных свойств: высокой обратимой деформации и относительно низкого модуля Юнга.

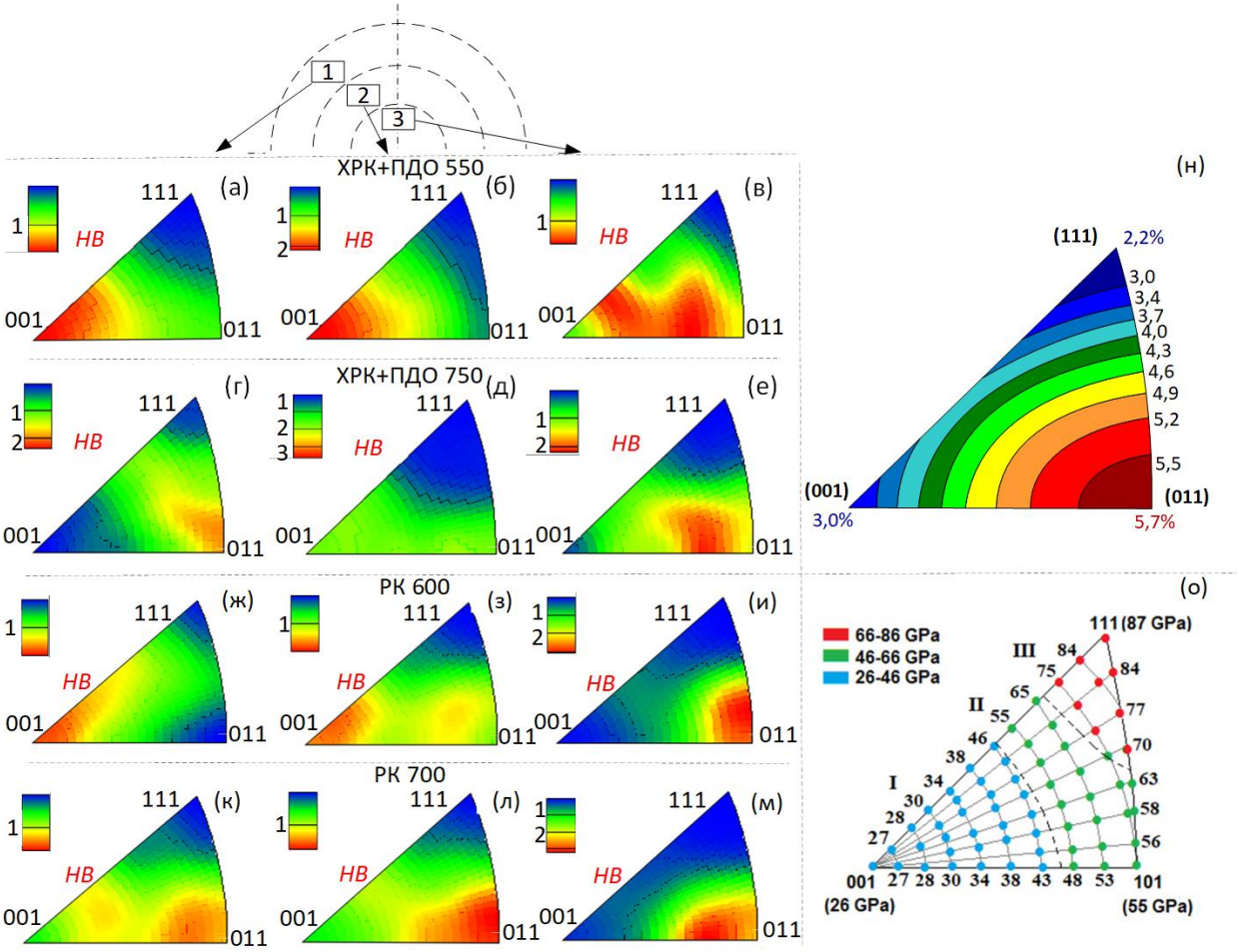

Рисунок 6.9 – Обратные полюсные фигуры зон 1, 2 и 3 поперечного сечения прутковой заготовки: (НВ - направление вытяжки) после ПДО при 550 °С (а–в) и 750 °С (г-е), РК при 600 °С (ж-и) и 700 °С (к-м); кристаллографические зависимости максимального кристаллографического ресурса для Ti-18Zr-14Nb (н) и модуля Юнга для Ti-24Nb-4Zr-8Sn [57] (о) [194]

После ПДО при 550 °С в периферийной и промежуточной зонах поперечного сечения в результате статической рекристаллизации образуется текстура с максимальной интенсивностью в направлении [001], параллельном направлению вытяжки (НВ) (рисунок 6.9 а, б). В центральной части поперечного сечения (рисунок 6.9 в) текстура не имеет четкого максимума интенсивности (рисунок 6.9 в). Повышение температуры ПДО до 750 °С способствует ослаблению кристаллографической текстуры (рисунок 6.9 г-е). После ВТМО текстура становится более однородной. После РК при 600 °С относительно слабая текстура с максимальной интенсивностью в направлении [001] меняется на относительно сильную текстуру с максимальной интенсивностью в направлении [011] при пересечении поперечного сечения образцов от периферии к центру (рисунок 6.9 ж-и). Обе эти кристаллографические текстуры приемлемы с точки зрения функциональных свойств

материалов для имплантатов, поскольку они должны обеспечивать материалу относительно низкий модуль Юнга и относительно высокую обратимую деформации (рисунок 6.9 н, о). После РК700 образуется наиболее однородная кристаллографическая текстура по поперечному сечению с максимальной интенсивностью, близкой к направлению [011], параллельному НВ прутка (рисунок 6.9 к-м). Это направлению отвечает максимальный кристаллографический ресурс обратимой деформации сплава ($\varepsilon_r{}^{011}{}_{max}$=5,7 %, рисунок 6.9 н) [194].

Причины различий в формировании кристаллографической текстуры после НТМО и ВТМО могут быть связаны с различиями в фазовом составе сплава и температурных условий ТМО. Так, в случае НТМО кристаллографическая текстура формируется при нагреве холоднодеформированного сплава, содержащего α''-мартенсит напряжения, и новообразованные зерна β-фазы могут наследовать кристаллографическую текстуру α''-мартенсита. В случае ВТМО процесс формирования текстуры в областях чистой β-фазы происходит во время перерывов между проходами горячей РК. Следует отметить, что до настоящего времени большинство исследований формирования кристаллографической текстуры в метастабильных β-титановых сплавах проводили для различных комбинаций процессов холодной прокатки и высокотемпературного отжига [26,36,57,201,202]. Гораздо меньше исследований, посвященных формированию текстуры при горячей деформации сжатием этих сплавов [203,204]. Поскольку в этой работе процесс формирования текстуры во время операций РК и РСП происходит в еще более сложных условиях напряженно-деформированного состояния и температуры, этот аспект, безусловно, требует отдельного изучения [194].

Таким образом можно сделать вывод о том, что в результате НТМО, сочетающей холодную РК и ПДО при 550 °С, в периферийных зонах формируется статически рекристаллизованная мелкозеренная структура (размер зерна<5 мкм) с максимальной интенсивностью текстуры в направлении [001], параллельном направлению вытяжки, в то время как в центральной части поперечного сечения прутка образуется смешанная статически рекристаллизованная структура (средний размер зерна ~5 мкм) и полигонизованная субструктура β-фазы. Повышение температуры ПДО до 750 °С усиливает процессы рекристаллизации и роста зерен, тем самым способствуя ослаблению кристаллографической текстуры.

ВТМО, включая РК при 600–700 °С, приводит к образованию более однородных, по сравнению с НТМО, динамически полигонизованных субструктур внутри зерен среднего размера 5–10 мкм после РК при 600 °С и 15–20 мкм после РК при 700°С. Эти субструктуры характеризуются наличием удлиненных малоугловых границ, углы разориентации на

которых увеличиваются до 15° и более градусов во время РК700, что является признаком динамической рекристаллизации. РК при температуре 700 °С образует наиболее однородную кристаллографическую текстуру по поперечному сечению с максимальной интенсивностью, близкой к направлению [011], которое параллельно направлению вытяжки пруткового полуфабриката. Этот режим ВТМО можно считать наиболее перспективным среди всех рассмотренных в этом разделе с точки зрения формирования кристаллографической текстуры.

6.1.3 Влияние РСП, РК и ПДО на механические и функциональные свойства прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-Zr-Nb

Результаты исследования механических свойств прутковых полуфабрикатов после ТМО приведены на рисунке 6.10. Измерения твердости (рисунок 6.10 а) показали, что после ХРК сплав находится в наиболее упрочненном состоянии (HV≈230 МПа). ПДО при температуре 500–600 °С приводит к быстрому разупрочнению сплава в результате процессов полигонизации и рекристаллизации. РСП, а также РК при температуре 500–600 °С приводят к деформационному упрочнению на уровне HV≈210 МПа. Повышение температуры РК до 700–800 °С приводит к разупрочнению материала до уровня твердости рекристаллизованного состояния (рисунок 6.10 а). В целом, закономерности изменения твердости при повышении температуры ПДО (в цикле НТМО) и РК (в цикле ВТМО) соответствуют изменениям ширины рентгеновской линии β-фазы (рисунок 6.5 в, г) и отражают различие в кинетике процессов разупрочнения при ПДО и РК [194].

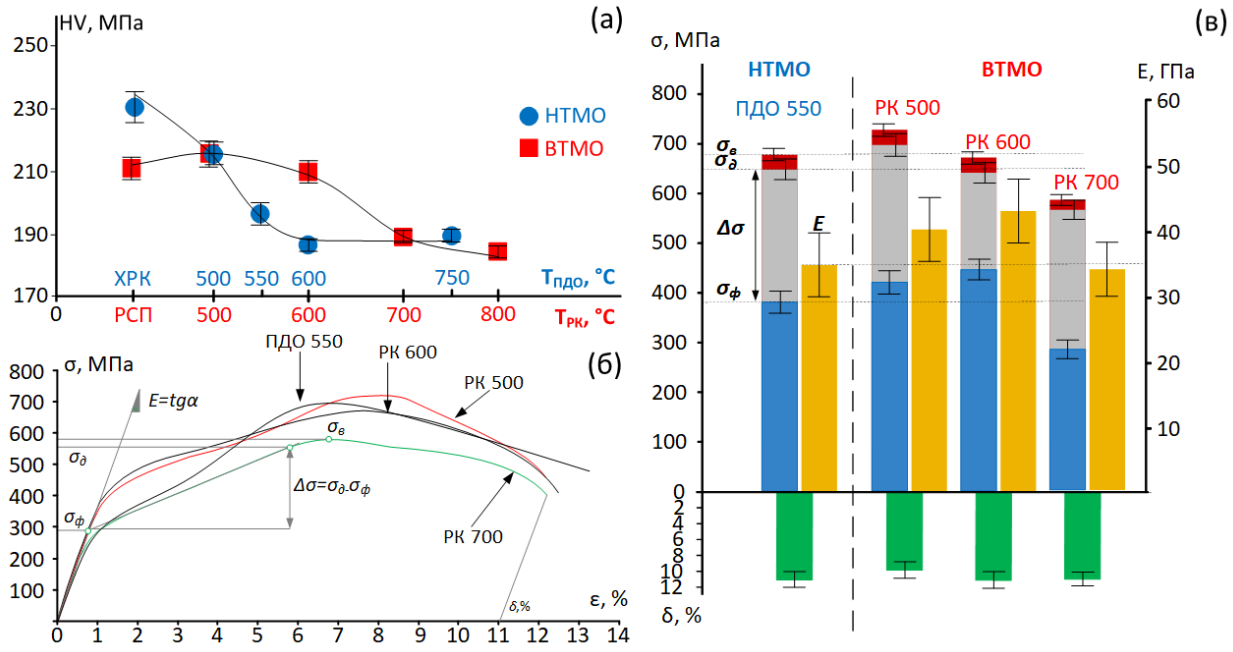

Рисунок 6.10 – Механические свойства Ti–Zr–Nb после НТМО и ВТМО: результаты измерений твердости в зависимости от температуры ПДО/РК (а); типичные диаграммы «напряжение-деформация» (б); результаты статических испытаний на растяжение до разрушения (в) [194]

По диаграммам «напряжение-деформация» (рисунок 6.10 б), полученным в ходе статических испытаний сплава Ti-Zr-Nb после НТМО и ВТМО, определены механические свойства, представленные в виде гистограмм на рисунке 6.10 в. Прочностные свойства ($\sigma_в$ и $\sigma_д$), определенные по результатам испытаний на статическое растяжение, коррелируют с измерениями твердости. Следует отметить, что, несмотря на значительные изменения значений прочности, пластичность остается на том же уровне после испытаний образцов после всех видов ТМО ($\delta \geq 10$ %). Модуль Юнга для всех образцов после всех видов ТМО составляет менее 45 ГПа, а наименьшие значение модуля Юнга E≈35 ГПа достигается после НТМО, включающую ПДО при 550 °С, и после РК при 700 °С [194].

На рисунке 6.11 показаны диаграммы «напряжение-деформация», полученные в ходе циклических механических испытаний прутков после различных видов ТМО. Значения общей обратимой деформации ε_r и ее сверхупругой компоненты ε_r^{se}, накопленной остаточной деформации ε_{acc}, фазового $\sigma_ф$ и дислокационного $\sigma_д$ пределов текучести, а также «инженерного» модуля Юнга E, определенного из этих диаграмм, для каждого цикла представлены на рисунке 6.12 [194].

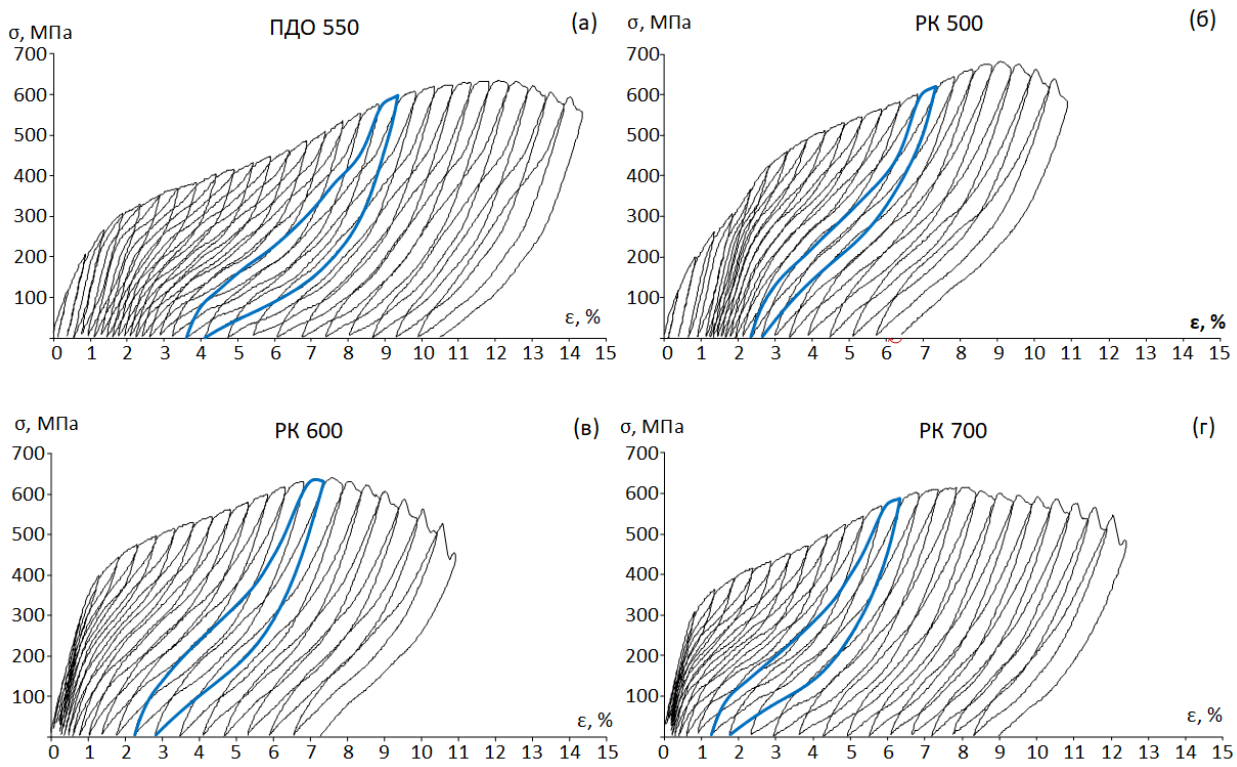

Рисунок 6.11 – Типичные циклические диаграммы «напряжение-деформация» после НТМО и ВТМО: ПДО при 550 °С (а), РК при 500 °С (б), РК при 600 °С (в) и РК при 700 °С (г). Циклы с максимальными значениями обратимой сверхупругой деформации выделены жирными линиями синего цвета [194]

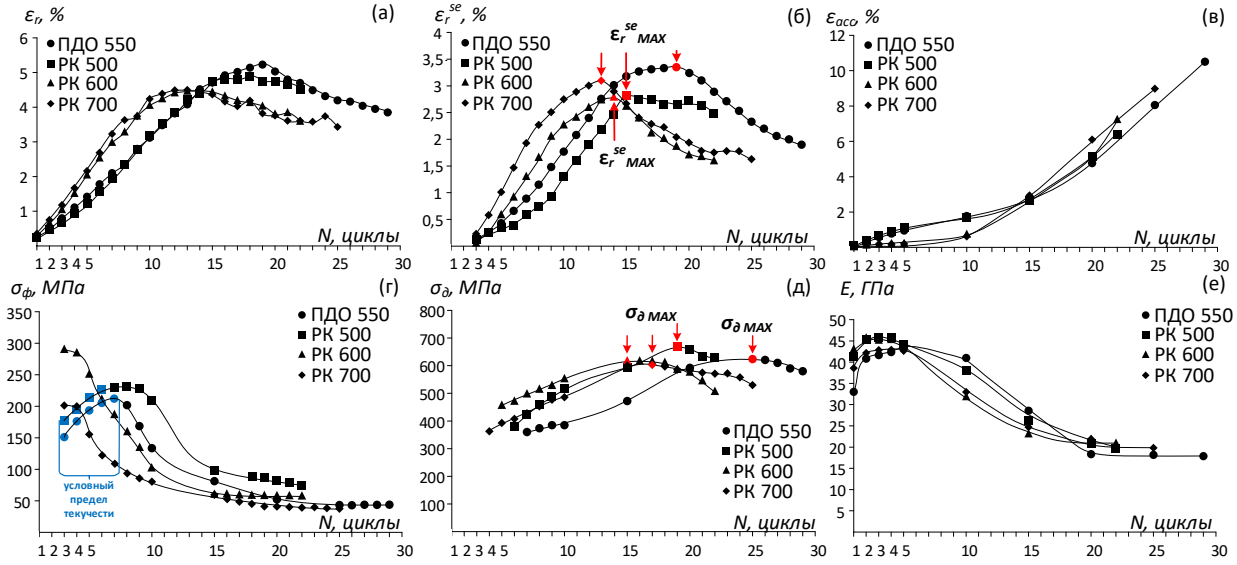

Рисунок 6.12 – Значения общей обратимой деформации (а), сверхупругой обратимой деформации (б), накопленной деформации (в), фазового предела текучести (г), дислокационного предела текучести (д) и «инженерного» модуля Юнга (е) в ходе механического циклирования после ТМО [194]

После РК600 и РК700 (ВТМО) значения ε_r быстро увеличиваются в течение первых 10 циклов (рисунок 6.12 а), что сопровождается медленным накоплением остаточных деформаций ε_{acc} (рисунок 6.12 в). Следует отметить, что после РК700 ε_r увеличивается быстрее, чем ε_r^{se}, а сверхупругая обратимая деформация достигает своего максимума в 13-м цикле ($\varepsilon_r^{se}{}_{max}$=3,1 %). Изменения обратимых деформаций сплава после РК500 и НТМО, с ПДО550 схожи: вслед за значительным увеличением остаточных деформаций в ходе первых нескольких циклов следует постепенное увеличение сверхупругих обратимых деформаций в ходе механоциклирования до 10-го цикла (рисунок 6.12 б, в). После НТМО, включая ПДО550 сверхупругая обратимая деформация достигает наибольшей из всех обработок величины в 19-м цикле ($\varepsilon_r^{se}{}_{max}$=3,4 %) [194].

Различные изменения механического поведения во время циклирования коррелируют с изменениями фазовых пределов текучести в результате разных видов ТМО (рисунок 6.12 г). Более совершенное сверхупругое поведение наблюдается после РК600 и РК700 и сопровождается снижением фазового предела текучести $\sigma_ф$ в течение первых 10 циклов (рисунок 6.12 г). После НТМО с ПДО550 и РК500 критические напряжения, видимые как точки перегиба на циклических диаграммах «напряжение-деформация» в течение первых 4–5 циклов (рисунок 6.12 г, д), значения выделены синим цветом), не могут быть определенно отнесены к фазовому $\sigma_ф$ или дислокационному $\sigma_д$ пределам текучести. Когда циклирование продолжается и дислокационный предел текучести $\sigma_д$ превышает фазовый предел текучести $\sigma_ф$, возникает сверхупругая петля и значение $\sigma_ф$ уменьшается (рисунок 6.12 г). Следует иметь ввиду, что достижение максимального дислокационного предела текучести, отмеченного красным цветом на рисунок 6.12 д, указывает на переход от процесса упрочнения к процессу разупрочнения вследствие накопления дефектов материала во время циклирования. Модуль Юнга и его стабильность в ходе циклических испытаний, представленные на рисунок 6.12 е, характеризуются увеличением значений модуля Юнга в первых 3-х циклах до 30–45 ГПа с последующим постепенным снижением до 20–25 ГПа во время циклирования и стабилизацией на этом уровне после 20-го цикла. Это явление, которое отражает постепенно возрастающее вовлечение механизмов сверхупругости в процесс деформации, ранее описано в Главе 5. Обобщая результаты функциональных циклических испытаний на растяжение, можно сделать вывод о том, что прутковые полуфабрикаты после ВТМО (РК600 и РК700) проявляют наилучшую стабильность функциональных свойств [194].

Известно, что балки для систем транспедикулярной фиксации позвоночника, которые будут изготовлены из длинномерных прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-Zr-Nb функционируют в условиях циклического нагружения по схеме изгиба. В этой связи

очень важным является изучение усталостного поведения разрабатываемых материалов в условиях близких к эксплуатационным. Поэтому в следующем подразделе представлены результаты исследования функционального усталостного поведения прутков из сплава Ti-Zr-Nb, полученных с применением НТМО и ВТМО в условиях трехточечного изгиба.

6.1.4 Влияние РСП, РК и ПДО на функциональное усталостное поведение прутков из сплава Ti-Zr-Nb в условиях трехточечного изгиба

На рисунке 6.13 показаны диаграммы «напряжение-перемещение», полученные в ходе испытаний на трехточечный изгиб сплава после НТМО и ВТМО. Сплав после НТМО показывает наименьший видимый предел текучести при изгибе, что, очевидно, соответствует фазовому пределу текучести. После ВТМО на диаграммах изгиба «напряжение-перемещение» не было найдено точек перегиба, соответствующих фазовому пределу текучести. Различия в механическом поведении для образцов после различных видов ТМО учитываются при выборе уровня напряжений (значения 0,75, 0,5 и 0,25$\sigma_{max,}$ отмечены цветом на увеличенном фрагменте на рисунке 6.13), которые будут приложены в ходе усталостных испытаний. Выбор этих значений осуществлен по аналогии со стандартом ASTM F1717 (Стандартные методы испытаний конструкций спинальных имплантатов в модели вертебрэктомии). При сравнении диаграмм деформации после РК700 и НТМО с ПДО550, видно, что различие в приложенном напряжении 0,75 σ_{max} всего в 100 МПа приводит к существенному различию в перемещении при изгибе: ~1,5 мм. Максимальные значения прочности на изгиб для образцов после всех видов ТМО находятся в диапазоне 1400–1700 МПа, который выше, чем у наноструктурированного чистого титана CP-Ti (1275 МПа [204]) и сопоставим с другими биомедицинскими титановыми сплавами β-типа Ti-13Zr-13 Nb (1600-1800 МПа [205]), Ti-10Zr (1000-1500 МПа[206], [207]) и Ti-10Zr-(1-20)Mo (1700-2100 МПа [205]) (в масс. %) [194].

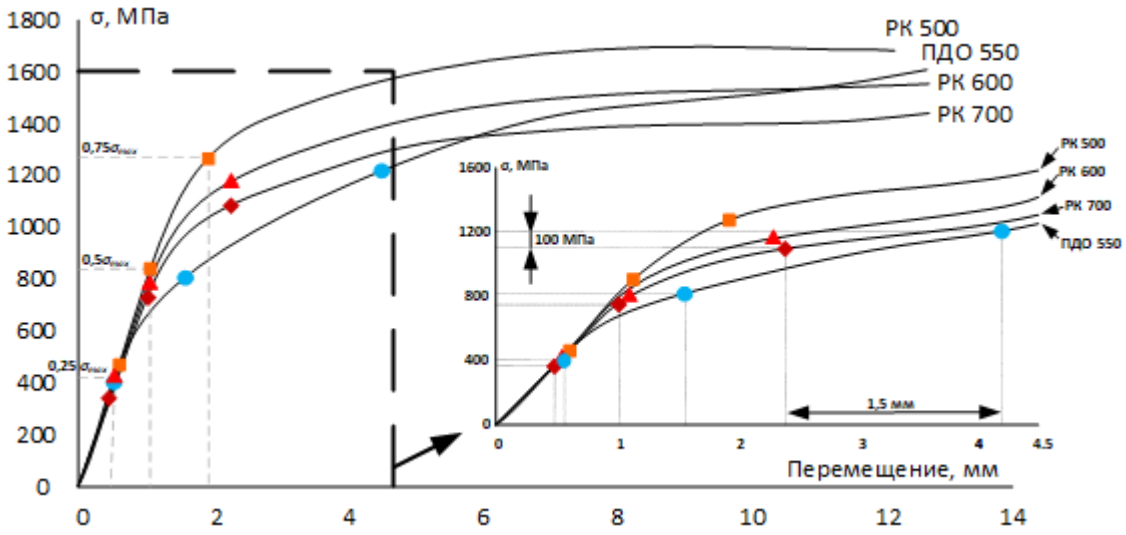

Рисунок 6.13 – Диаграммы «напряжение-перемещение», полученные в ходе статических испытаний на трёхточечный изгиб сплава Ti–Zr–Nb после НТМО и ВТМО [194]

Полученные в ходе усталостных испытаний в условиях трёхточечного изгиба с контролем по напряжению диаграммы «напряжение-перемещение» для прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-Zr-Nb после НТМО и ВТМО представлены на рисунке 6.14. Из приведенных диаграмм видно, что сплав после ВТМО при нагрузке 0,5 и 0,25σ_{max} проявляет преимущественно упругое механическое поведение: характерные признаки сверхупругости не проявляются (рисунок 6.14 г, д, ж, з, к, л). Сплав после НТМО демонстрирует характерную сверхупругую петлю при нагрузке 0,5σ_{max} (рисунок 6.14 б). Это связано с более низким фазовым пределом текучести у сплава после НТМО, установленным при статических испытаниях на изгиб, и, соответственно, более ранним включением сверхупругости в процесс деформации. В ходе циклирования с максимальной нагрузкой 0,75σ_{max} во всех случаях проявляется сверхупругое поведение (рисунок 6.14 в, е, и, м). Стоит отметить, что после ВТМО накопленная остаточная деформация в процессе механоциклирования систематически ниже, чем после НТМО [194].

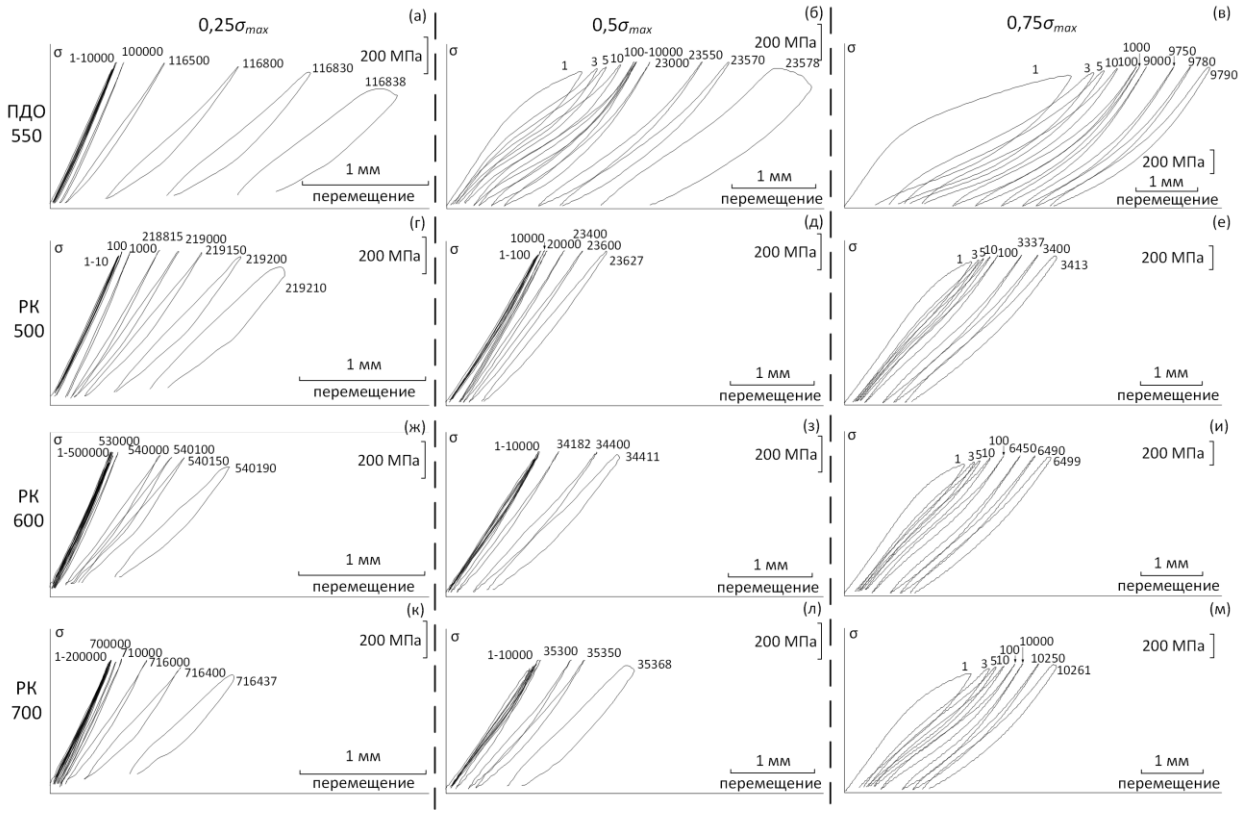

Рисунок 6.14 – Диаграммы «напряжение-перемещение», полученные в ходе циклических испытаний в условиях трёхточечного изгиба сплава Ti-Zr-Nb после НТМО и ВТМО [194]

Основные результаты усталостных испытаний, выражаемые в количестве циклов до разрушения N_{max} (усталостная долговечность), представлены на рисунке 6.15 в виде диаграммы Веллера. При самых высоких напряжениях $0{,}75\sigma_{max}$ наибольшая усталостная долговечность (среднее число циклов до разрушения $N_{max}\approx 9{,}5*10^3$циклов) наблюдается после ПДО550 и РК700, но напряжение, приложенное к образцам после НТМО, выше, чем напряжение приложенное к образцам после ВТМО (~1200 МПа против ~1100 МПа). Когда величина напряжения уменьшается (не более $0{,}5\sigma_{max}$), количество циклов до разрушения после ВТМО (РК600 и РК700) становится выше, чем после НТМО (~$35*10^3$ цикла против ~$21*10^3$ циклов). Уменьшение величины напряжения до минимума ($0{,}25\sigma_{max}$) увеличивает преимущество в усталостной долговечности обработок РК600/РК700 ($\geq 500*10^3$ циклов) над ПДО550/РК500 (~$200*10^3$ циклов). Наибольшую усталостную долговечность (~10^6 циклов до разрушения) проявляет сплав после РК700 при напряжении 400 МПа [194]. Это преимущество в функциональной усталостной долговечности сплава Ti-Zr-Nb после ВТМО согласуется с результатами исследований, представленными в Главе 5.

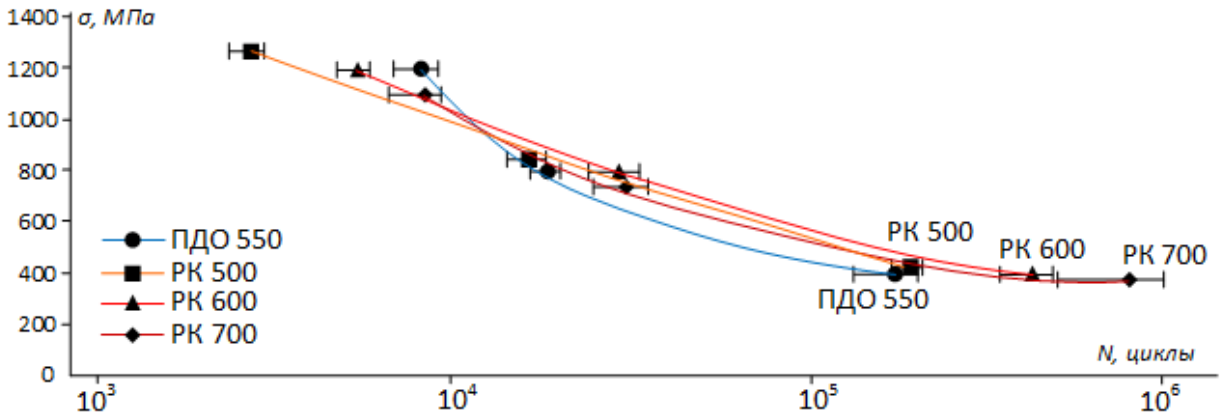

Рисунок 6.15 – Зависимость количества циклов до разрушения от величины напряжения при испытании сплава Ti-Zr-Nb на усталость при трехточечном изгибе после НТМО и ВТМО [194]

6.1.5 Заключение по разделу 6.1

В результате описанных в разделах 6.1-6.4 исследований была выявлена взаимосвязь между механическим/функциональным поведением, структурно-фазовым состоянием, и кристаллографической текстурой сплава после НТМО и ВТМО. После указанных ТМО основной фазовой составляющей является β-фаза с небольшим количеством α''-мартенсита. В результате НТМО формируется статически рекристаллизованная мелкозернистая (<5 мкм) структура в периферийных зонах и смешанная статически рекристаллизованная структура и полигонизованная субструктура (средний размер субзерен ~5 мкм) в центральной части прутка. В периферийной зоне поперечного сечения микроструктура характеризуется выраженной кристаллографической текстурой с максимальной интенсивностью в направлении [001] (параллельно НВ), в то время как в центральной части поперечного сечения текстура не проявляет четкого максимума. ВТМО приводит к образованию более однородной динамически полигонизированной субструктуры внутри зерен среднего размера 5–10 мкм после РК600 и 15–20 мкм после РК700. Эти субструктуры характеризуются наличием удлиненных малоугловых границ, угол разориентации на которых увеличивается до 15° и более градусов после РК700, что является признаком динамической рекристаллизации. После РК700 в прутке формируется наиболее однородная кристаллографическая текстура по поперечному сечению с максимальной интенсивностью, близкой к направлению [011], наиболее благоприятному для реализации обратимой деформации.

После НМТО с ПДО550 сплав демонстрирует наилучшее сочетание статических механических и функциональных свойств: относительно высокой прочности ($\sigma_в$≈680 МПа), низкого «инженерного» модуля Юнга (E<40 ГПа) и высокой максимальной обратимой сверхупругой деформации ($\varepsilon_r{}^{se}{}_{max}$=3,4 %). Повышенная прочность после указанной ТМО обусловлена большим количеством дефектов решетки (границы зерен и субзерен), в то время как улучшенные функциональные свойства обусловлены формированием преимущественно полигонизованной дислокационной субструктуры в центральной части прутков. При испытаниях на трехточечный изгиб сплав после НТМО также демонстрирует высокую прочность (максимальная прочность на изгиб около 1550 МПа), однако условный предел текучести при изгибе после НТМО ниже, чем после ВТМО (~600 МПа по сравнению с 900–1100 МПа). Прочность сплава после ВТМО сильно зависит от температуры РК ($\sigma_в$≈670 МПа для РК600 и ≈590 МПа для РК700), что связано с уменьшением концентрации дефектов решетки. Снижение прочности после РК700 компенсируется более высокой обратимой сверхупругой деформацией ($\varepsilon_r{}^{se}{}_{max}$=3,4 %) и более низким модулем Юнга (E<40 ГПа) по сравнению с $\varepsilon_r{}^{se}{}_{max}$=2,7 % и E≈45 ГПа после РК600. Стоит отметить, что прямое сравнение результатов испытания на одноосное растяжение и испытания на трехточечный изгиб затруднено из-за различий в распределении напряжений и микроструктуры по поперечному сечению образца во время испытания. При испытаниях на одноосное растяжение весь объем материала, распределенный по поперечному сечению образца, подвергается равномерным напряжениям, в то время как при трехточечном изгибе напряжения по поперечному сечению образца изменяются от нуля в нейтральной зоне до максимальных значений растяжения и сжатия в периферийных зонах.

Главным результатам является то, что сплав, подвергнутый ВТМО, демонстрирует стабильное поведение при циклических испытаниях на растяжение (более медленное накопление остаточных деформаций в течение первых 10 циклов по сравнению с другими видами ТМО) и превосходную функциональную усталостную долговечность при изгибе. Эти явления связаны с образованием преимущественно динамически полигонизованной субструктуры, характеризующейся малоугловыми границами, которые проницаемы для растущих кристаллов мартенсита. В случае РК700 усталостная долговечность выше, а сверхупругие характеристики лучше, чем после РК600, из-за формирования кристаллографической текстуры с максимальной интенсивностью, близкой к направлению [011] (параллельному НВ), что соответствует максимальному кристаллографическому ресурсу обратимой деформации.

* *

*

Таким образом, схема ВТМО, включающая РК при 700 °С на заключительной стадии, выбрана как наиболее оптимальная из исследованных схем ТМО. Влияние дополнительных способов повышения свойств, реализуемых в промышленных условиях, пока не изучено. К таким способам относятся: изменение условий охлаждения прутка после заключительного прохода горячей РК, применение дополнительной термической обработки после ВТМО, включающей ПДО, в т.ч. старение при низких температурах. Все перечисленные способы ранее эффективно применяли к безникелевым СПФ в схемах НТМО для повышения комплекса механических и функциональных свойств [41,42,64,208–210]. Следующий раздел посвящен исследованию влияния таких дополнительных способов на структуру и комплекс свойств прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-Zr-Nb как после НТМО, так и ВТМО.

6.2 Исследование влияния дополнительных способов термической обработки для повышения комплекса свойств прутков из сплава Ti-Zr-Nb

6.2.1 Методика проведения ТМО

Для исследования влияния условий охлаждения, ПДО и старения после ВТМО, на структуру и свойства сверупругого сплава на основе Ti–Zr–Nb слиток 3 был подвергнут комбинированной ТМО по следующей схеме. Слиток деформирован методом мультиосевой ковки в диапазоне температур 950–1050 °С (e=3,5). Полученная заготовка была механически обработана до диаметра 21,5 мм для удаления оксидного слоя и зачистки дефектов поверхности. Затем прутки подвергали РК (e=3,1) при 700 °С с последующим охлаждением в воде (РК700+Вода) или на воздухе (РК700+Воздух). Для сравнения в качестве контрольной обработки сплав подвергали НТМО. Для этого прутки, полученные в ходе РК700, были подвергнуты РК при комнатной температуре в последнем проходе (РК700+ХРК, e=0,3). Затем полученные прутковые полуфабрикаты отжигали при 525 °С (РК700+Вода/Воздух/ХРК+ПДО525) и 750 °С(РК700+Вода/Воздух/ХРК+ПДО750) в течение 30 мин в атмосфере аргона, с последующим охлаждением в воде. Температура ПДО 525 °С выбрана с целью получения однофазного β-состояния с минимальным разупрочнением по механизму рекристаллизации. Схема ТМО показана на рисунке 6.16 [211].

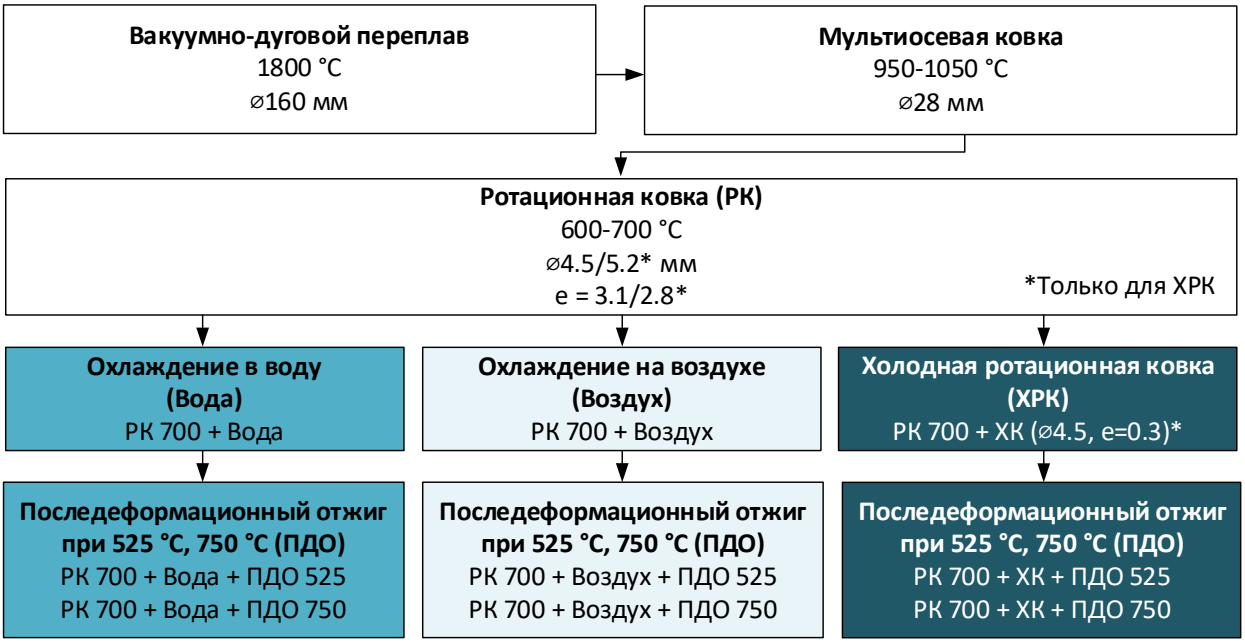

Рисунок 6.16 – Схема ТМО [211]

6.2.2 Влияние условий охлаждения и ПДО после ВТМО, на структуру и свойства прутков из сплаваTi–Zr–Nb

На рисунке 6.17 представлена микроструктура поперечных и продольных сечений образцов прутковых полуфабрикатов после трех разных маршрутов ТМО без ПДО. Результаты измерений среднего размера зерна в двух сечениях для всех режимов ТМО представлены на рисунке 6.18. РК при 700 °C приводит к образованию однородной микроструктуры в поперечном сечении со средним размером зерен 10–20 мкм. Стоит отметить, что средний размер зерна в образцах с воздушным охлаждением систематически выше, чем для образцов с водным охлаждением, из-за более низкой скорости охлаждения, которая увеличивает время для миграции границ зерен при повышенной температуре. Из рисунка 6.18 видно, что РК независимо от температуры и скорости охлаждения, приводит к образованию вытянутой в направлении вытяжки микроструктуры. Так, средний размер зерна, измеренный по секущим параллельным направлению вытяжки (||НВ) заметно выше, чем средний размер, измеренный по секущим перпендикулярным направлению вытяжки (⊥НВ). В результате ХРК образуются наиболее удлинённые зерна со средним размером зерна (||НВ×⊥НВ)=40×18 мкм. После ХРК + ПДО525 вследствие статической рекристаллизации микроструктура становится мелкозернистой со средним размером зерна ≤10 мкм. ПДО при температуре 525 °C после ВТМО с воздушным и водным охлаждением изменяет форму зерен на более равноосную по сравнению с состоянием, предшествующим ПДО, без изменения среднего размера зерна (рисунок 6.18). Как и

ожидалось, после ПДО при 750 °С образуется статически рекристализованная микроструктура с зернами, имеющими средний размер 29–35 мкм, независимо от условий охлаждения (рисунок 6.18) [211].

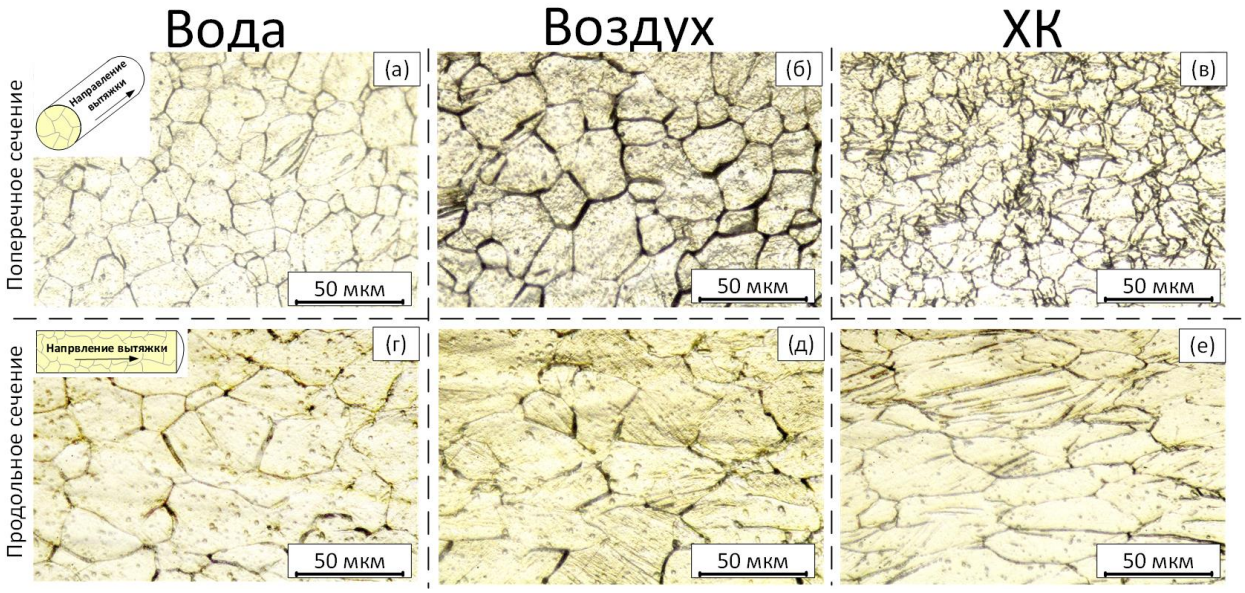

Рисунок 6.17 – Микроструктура сплава Ti-Zr-Nb после ТМО по трем маршрутам без дополнительного ПДО. Световая микроскопия [211]

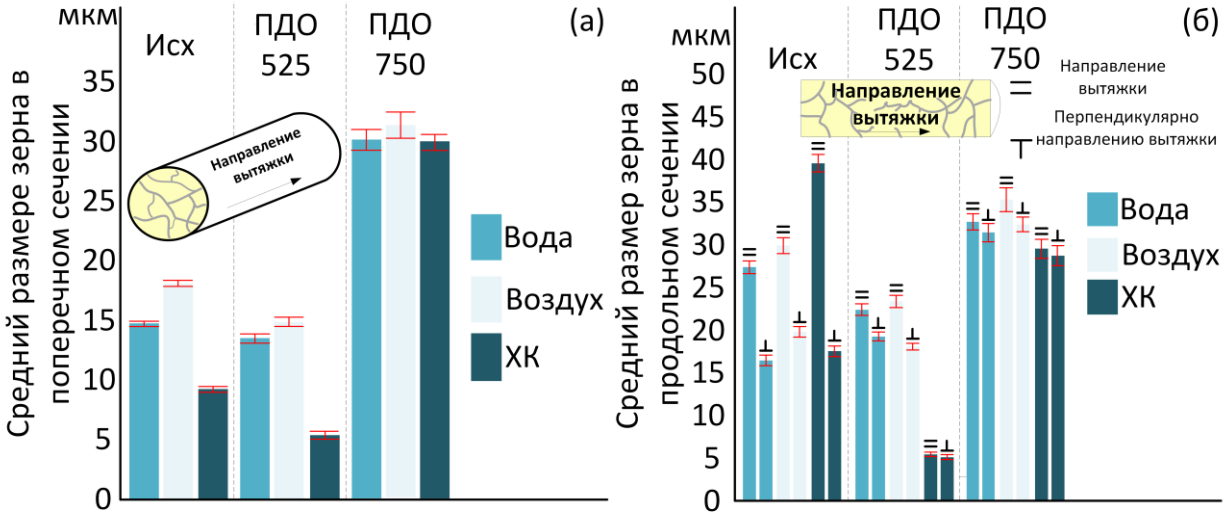

Рисунок 6.18 – Средний размер зерен β-фазы сплава Ti-Zr-Nb: поперечное сечение (а); продольное поперечное сечение (б) [211]

На рисунке 6.19 а показаны рентгенограммы после различных видов ТМО. β-фаза является основной фазовой составляющей после всех видов ТМО. ХРК приводит к образованию небольшого количества, наведенного напряжением и стабилизированного

пластической деформацией α''-мартенсита. Изменения условий охлаждения не приводят к выделению вторичных α- или ω-фаз. Изменения ширины рентгеновской линии β-фазы, показанные на рисунке 6.19 б, отражают изменение дефектности решетки в результате применения различных методов ТМО. Непосредственно после ХРК линии сильно уширены вследствие резкого повышения концентрации дефектов решетки (рисунок 6.19 а, б). Заметных различий в ширине линии B_{110} между образцами прутковых полуфабрикатов, охлажденными в воде и на воздухе, не обнаружено, следовательно изменение условий охлаждения существенно не влияет на субструктурное упрочнение. Уменьшение ширины линии после ПДО указывает на разупрочнение материала, по механизмам полигонизации и рекристаллизации, что коррелирует с результатами световой микроскопии [211].

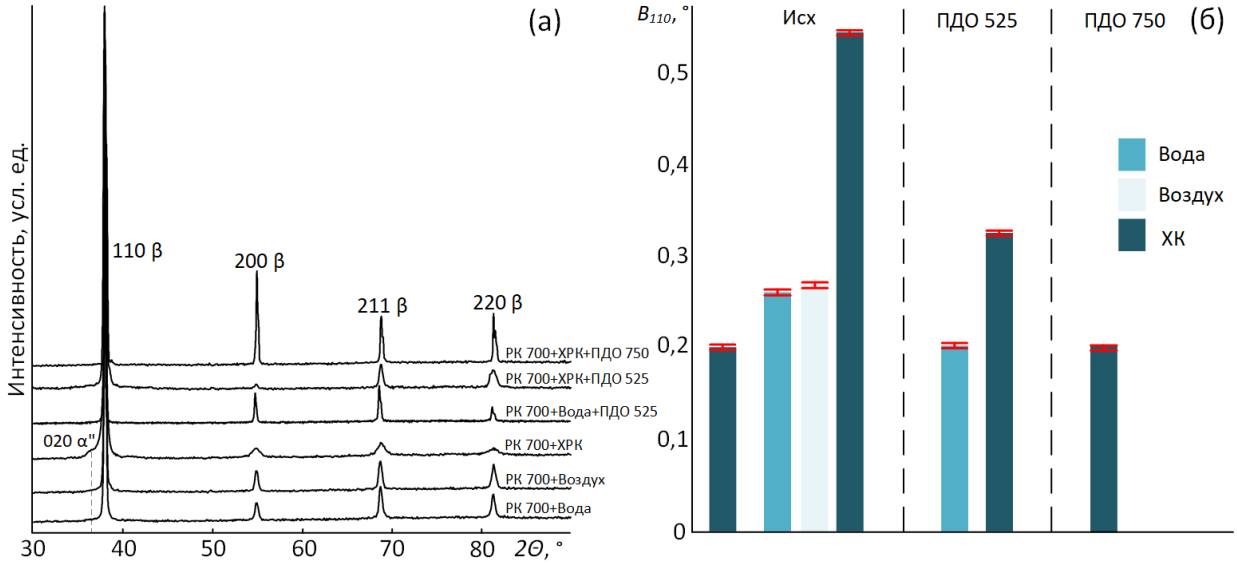

Рисунок 6.19 – Рентгеновские дифрактограммы (а); ширина линии β-фазы (б) сплава Ti-Zr-Nb после различных видов ТМО [211]

Для более детального анализа эволюции микроструктуры, субструктуры, а также для уточнения особенностей процессов рекристаллизации или миграции границ зерен, были проанализированы EBSD-карты образцов после обработок РК 700 + Вода и РК 700 + Вода + ПДО525, представленные на рисунке 6.20 а, б. По полученным изображениям были построены гистограммы распределения среднего размера зерна (рисунок 6.20 в) и графики зависимости угла разориентировки. После РК при 700 °С (рисунок 6.20 а) микроструктура зерна состоит из сильно вытянутых зерен с четко видимой субструктурой. Границы субзерен в этом случае, по-видимому, образовались при перераспределении дислокаций в энергетически более выгодные субграницы. Некоторые области состоят из структурных элементов, разделенных параллельными малоугловыми

границами (угол разориентировки 10–14°) и высокоугловыми границами (угол разориентировки 15–17°) (рисунок 6.20 а). Эти наблюдения согласуются с результатами Раздела 6.1.2, они отражают непрерывное увеличение угла разориентировки на субграницах, сопровождающее рост субзерен, и, таким образом, представляют собой начальную стадию непрерывной динамической рекристаллизации. После ПДО при 525 °С количество таких смешанных областей значительно уменьшается, а углы разориентировки на сохранившихся параллельных границах увеличиваются и достигают 20–40° (рисунок 6.20 б). Размер неравноосных зерен немного увеличился во всех направлениях из-за миграции высокоугловых границ (рисунок 6.20 в). Таким образом, ПДО при 525 °С после РК при 700 °С приводит к развитию процессов полигонизации и рекристаллизации, о чем свидетельствует увеличение разориентировки на субграницах и миграция образовавшихся из них высокоугловых границ [211].

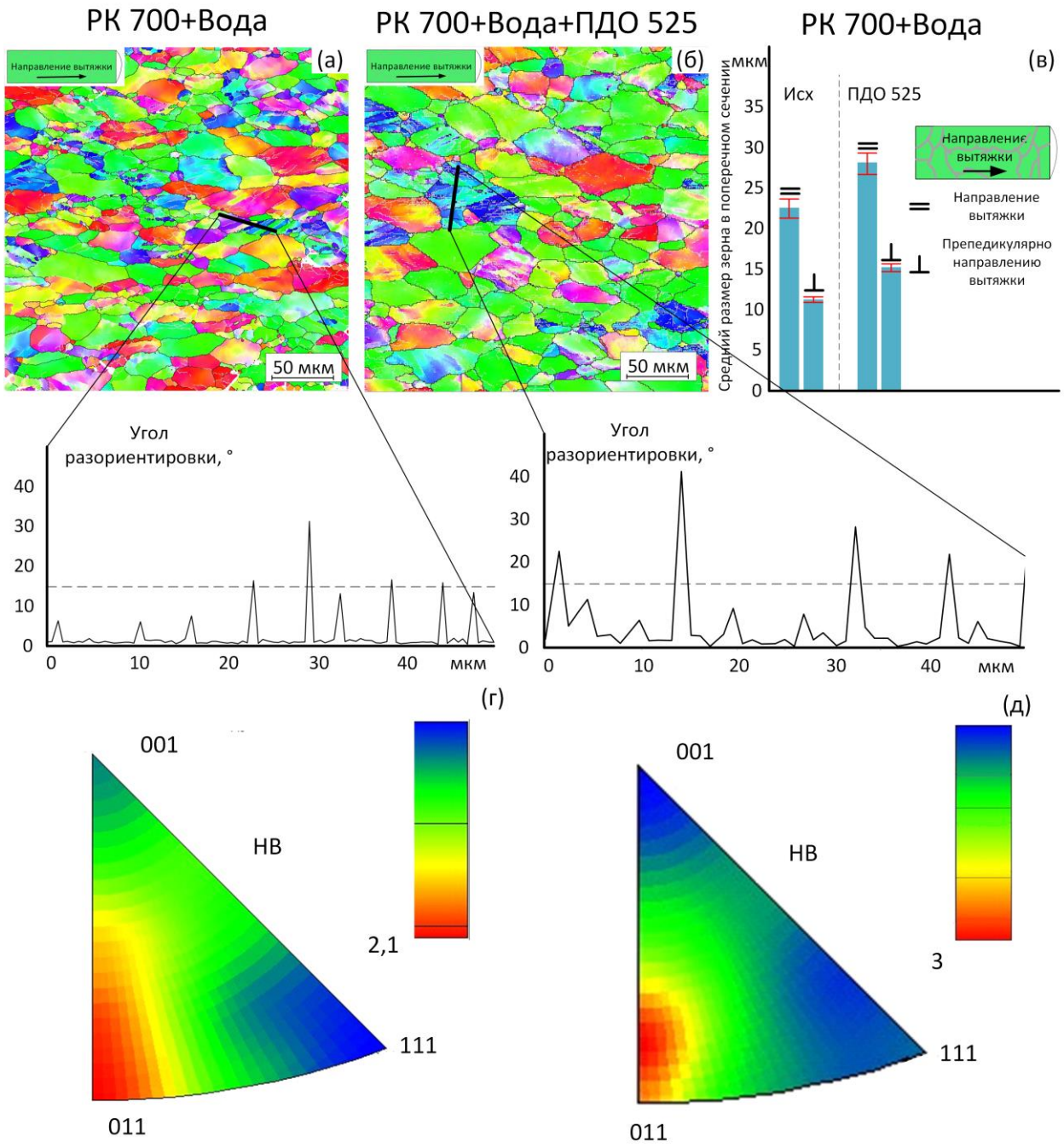

Рисунок 6.20 – Изображения EBSD образцов после обработок РК700+Вода (а), РК700+Вода+ПДО525 (б). График изменения углов разориентировки на выбранных отрезках, изображенных жирной черной линией; средний размер зерна β-фазы, измеренный в продольных и поперечном сечениях с использованием изображений EBSD (в); обратные полюсные фигуры для образцов после обработок РК700+Вода (г), РК700 +Вода+ ПДО525(д) [211]

Обратные полюсные фигуры со шкалами интенсивности, рассчитанные по EBSD-картам показаны на рисунке 6.20 г, д. Для образцов после РК700 и после ПДО при 525 °С формируется кристаллографическая текстура с максимумом в направлении $[011]_{\beta}$,

параллельном направлению вытяжки, что коррелирует с результатами, представленными в Разделе 6.1.2.

Кривые «напряжение–деформация», полученные в ходе статических испытаний на растяжение, показаны на рисунке 6.21 а, а соответствующие механические свойства представлены в виде гистограмм на рисунке 6.21 б. После РК при 700 °С образцы демонстрируют предел прочности около 630 МПа. ХРК после РК700 приводит к увеличению значений предела прочности $\sigma_в$ (с 632 до 801 МПа). После ПДО при температуре 525 °С предел прочности снижается до 635–685 МПа и мало зависит от условий охлаждения. После ПДО при температуре 750 °С образцы характеризуются более низкой прочностью (540–570 МПа). Явление «двойной текучести», видимое на диаграмме «напряжение-деформаци» типично для всех состояний, за исключением образцов после ХРК перед отжигом, как показано на рисунке 6.21 а. Стоит отметить, что фазовый предел текучести систематически выше для образцов с воздушным охлаждением по сравнению с водным охлаждением. ПДО приводит к снижению предела прочности, фазового и дислокациоого пределов текучести. После всех ТМО относительное удлинение до разрушения составляет более 10 %. После ПДО пластичность увеличивается независимо от условий охлаждения, а максимальное удлинение до разрушения на 15–20 % наблюдается после ПДО при 750 °С [211].

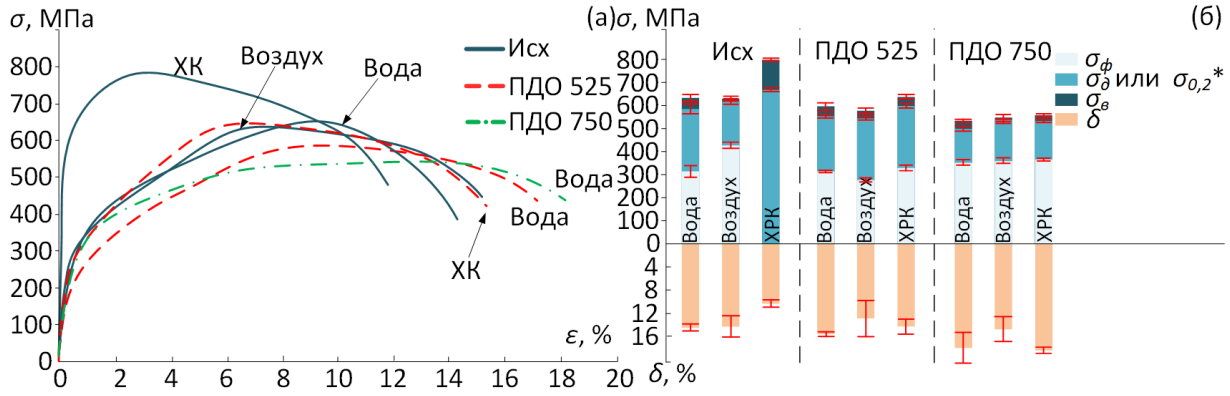

Рисунок 6.21 – Кривые «напряжение–деформация» (а); механические свойства (б) сплава Ti-Zr-Nb после различных видов ТМО [211]

На рисунке 6.22 показаны кривые «напряжение–деформация», полученные в ходе циклических испытаний по схеме: «нагрузка на 1 %–разгрузка с увеличением деформации на 1 % в каждом последующем цикле до 14 %», после различных видов ТМО. На рисунке 6.23 показаны следующие функциональные характеристики, рассчитанные для цикла с максимальной обратимой сверхупругой деформацией ε_r^{se}: упругая обратимая

деформация ε_r^{el}, сверхупругая обратимая деформация ε_r^{se}, общая обратимая деформация ε_r^{tot}, остаточная деформация ε_f [211].

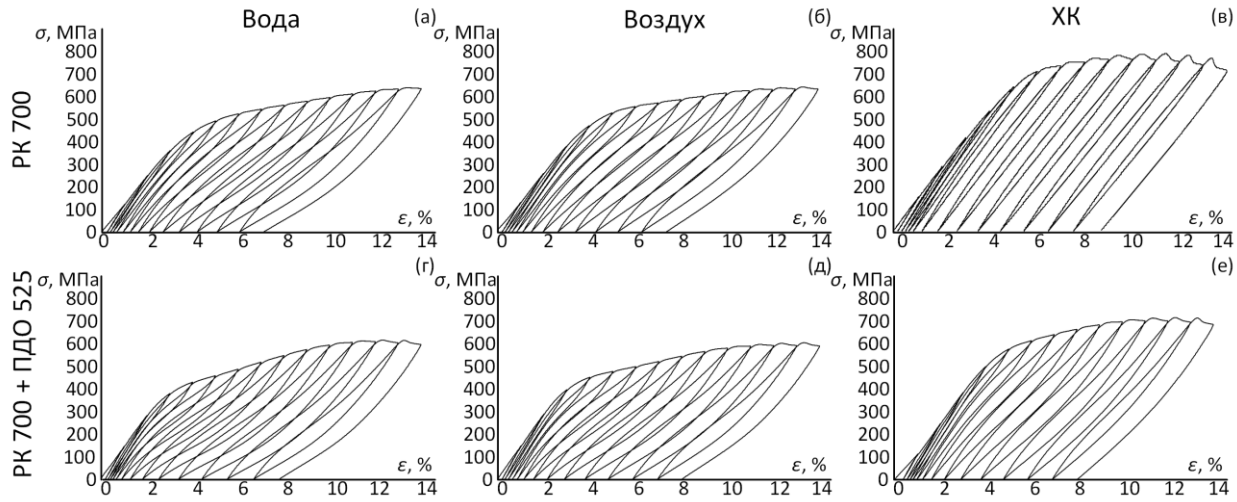

Рисунок 6.22 – Кривые «напряжение–деформация», полученные при циклических испытаниях на растяжение для образцов после: РК700 (а-в); РК700+ПДО525 (г-е) [211]

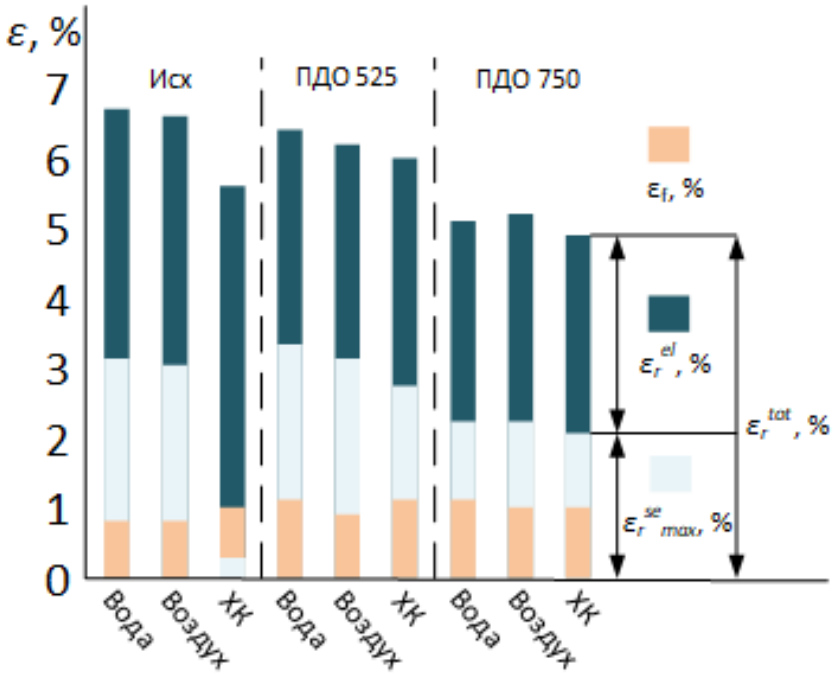

Рисунок 6.23 – Функциональные свойства сплава Ti-Zr-Nb после различных видов ТМО [211]

Сплав после ХРК практически не проявляет сверхупругости (ε_r^{se}<1 %). В этом состоянии материал при циклических испытаниях деформируется в основном за счет механизмов упругой и пластической деформаций. Для всех остальных образцов отчетливо

наблюдается эффект сверхупругости. Максимальное значение ε_r^{se} характерно для образца после РК700 + Вода + ПДО525 и составляет ~3,4 %. Без ПДО сверхупругая обратимая деформация после РК при 700 °С составляет 3,1–3,2 %. Зависимости сверхупругой обратимой деформации от условий охлаждения не обнаружено. ПДО при температуре 750 °С после РК700 снижает величину ε_r^{se}, и составляет 1,9–2,3 %. После ПДО при 525 °С общая обратимая деформация варьируется в пределах 6–6,7 % для образцов с водным и воздушным охлаждением [211].

В результате описанных в данном разделе исследований установлено, что условия охлаждения (водное или воздушное) прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-Zr-Nb в схеме ВТМО незначительно влияют на фазо- и структурообразование и, следовательно, на механическое поведение сплава. ПДО при 525 °С после РК при 700 °С было недостаточно, чтобы инициировать появление центров первичной рекристаллизации. В ходе этого ПДО неравноосные зерна незначительно увеличиваются в размерах, за счёт миграции высокоугловых границ. Это приводит к разупрочнению материала без существенных изменений сверхупругих свойств. После ПДО при 750 °С во всех образцах формируется рекристаллизованная структура β-фазы со средним размером зерна ~30 мкм [211].

6.2.3 Влияние старения на структуру и свойства прутков из сплава Ti–Zr–Nb

Для исследования влияния старения были выбраны три режима ТМО, формирующие в сплаве различные исходные структурные состояния по данным из предыдущего раздела: 1) РК700 + ХРК + ПДО525 для формирования в образце смешанной статически рекристализованной и полигонизованной мелкозернистой структуры (ХРК + ПДО525 + Старение); 2) РК700 + ХРК + ПДО750 для формирования в образце полностью рекристализованной крупнозёренной структуры (ХРК + ПДО750 + Старение); 3) РК700 + Вода для формирования в образце динамически полигонизованной субструктуры (РК700 + Вода + Старение). Пруткове полуфабрикаты после указанных режимов ТМО были подвергнуты старению при температурах 200–350 °С и выдержках 10–1200 мин с последующим охлаждением в воде.

На начальном этапе для исследования влияния старения в наиболее широком интервале температур и времени выдержки определяли изменение твердости сплава. Результаты измерения твердости представлены на рисунке 6.24 в зависимости от времени старения при различных температурах. При температуре старения 200 °С увеличение твердости наблюдается после выдержки в течение более 180 мин. При максимальном времени старения 1200 мин твердость образцов после ХРК + ПДО750 и ХРК + ПДО525

увеличилась на 15 % и 39 % соответственно. Аналогичная тенденция повышения твердости в зависимости от структурного состояния сохранялась и при температурах старения 250–300 °С. При температуре старения 350 °С твердость образцов увеличивается независимо от предыдущей ТМО, а время старения более 180 мин не приводит к изменению твердости.

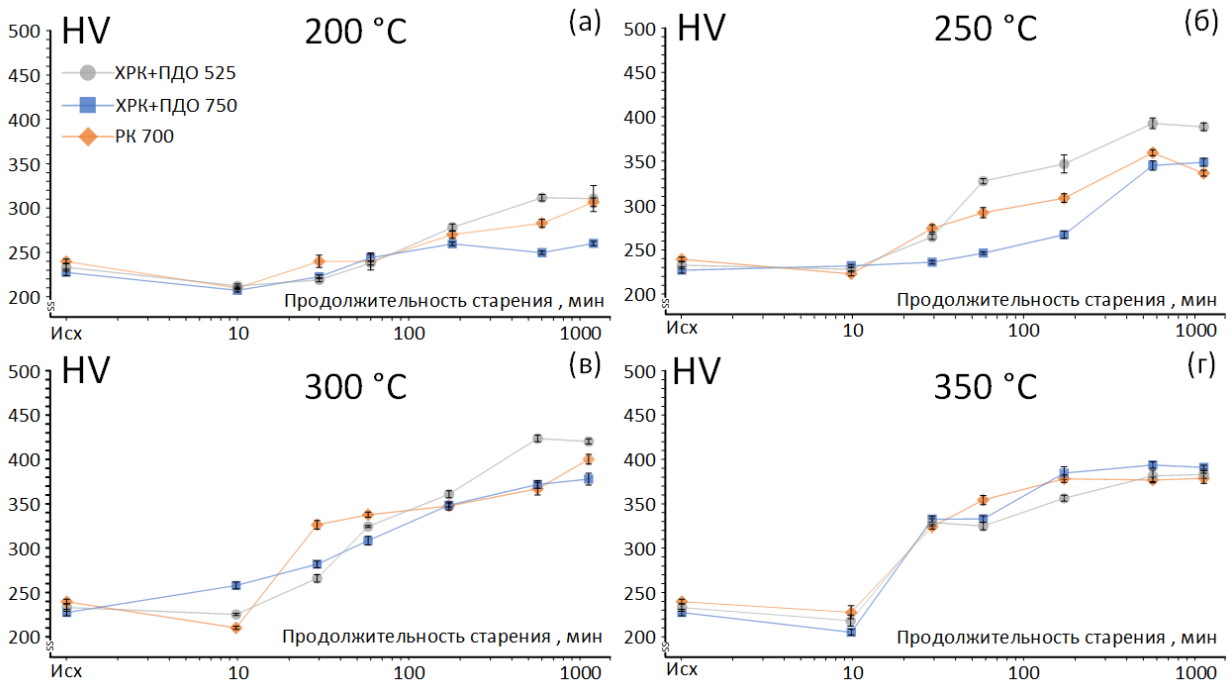

Рисунок 6.24 – Твердость по Виккерсу сплава Ti-Zr-Nb после старения в течение 10–1200 минут при: 200 °С (а), 250 °С (б), 300 °С (в), 350 °С (г)

Основные закономерности изменения твердости в результате старения можно сформулировать следующим образом:

1) Максимальное увеличение твердости происходит после старения в течение 30–180 мин; в этой области выдержек при 250 и 300 °С наименьший прирост твердости наблюдается в случае наименее дефектного исходного состояния (ХРК+ПДО750);

2) Сплав после ХРК + ПДО525 демонстрирует наибольшее повышение твердости;

3) Старение при 250 °С приводит к наибольшей разнице в твердости между тремя структурными состояниями;

4) Время старения 600–1200 минут существенно не влияет на твердость сплава во всех структурных состояниях; в этой области выдержек при 200, 250 и 300 °С минимальная твердость наблюдается в случае наименее дефектного исходного состояния (ХРК+ПДО750);

5) Изменение твердости в ходе старения при температуре 350 °С не зависит от исходного структурного состояния;

6) Максимальные значения твердости достигаются после старения при температуре 300 °C [212].

Рентгеновские дифрактограммы для образцов после старения в течение 60 мин при температурах от 200 °C до 350 °C, показаны на рисунке 6.25 [212]. β-фаза является основной фазой, наблюдаемой во всех случаях. Выдержка при более высоких температурах в течение 60 мин приводит к появлению и росту рентгеновских линий ω-фазы. Угловая координата самой сильной линии ω-фазы $\{011\}_\omega$ совпадает с линией $\{110\}_\beta$, что затрудняет оценку количества ω-фазы. В рекристаллизованном крупнозернистом состоянии (ХРК + ПДО750) после старения при температурах выше 250 °C наблюдалось увеличение интенсивности линии $\{112\}_\omega$, что указывает на увеличение количества ω_{iso}-фазы. Аналогично, в других структурных состояниях (ХРК + ПДО525 и РК700) линия $\{112\}_\omega$ также появляется после старения при температурах выше 250 °C, однако ее интенсивность ниже и остается почти неизменной с повышением температуры старения. Другой вторичной фазой, линии которой проявляются на рентгеновских дифрактограммах, является α-фаза. Для образцов в крупнозернистом состоянии (ХРК + ПДО750) α-фаза образуется медленнее и не препятствует образованию ω-фазы. В состояниях с исходно более дефектной структурой (ХРК + ПДО525 и РК700) α-фаза образуется быстрее. Этот результат согласуется с результатами [154], где снижение температуры образования α-фазы объясняется увеличением количества дефектов кристаллической решетки (дислокаций, субграниц и границ зерен) как предпочтительных мест зарождения α-фазы. Кроме того, некоторые слабые пики на рентгенограммах после старения при 300 и 350 °C можно приписать к α''-фазе (рисунок 6.26).

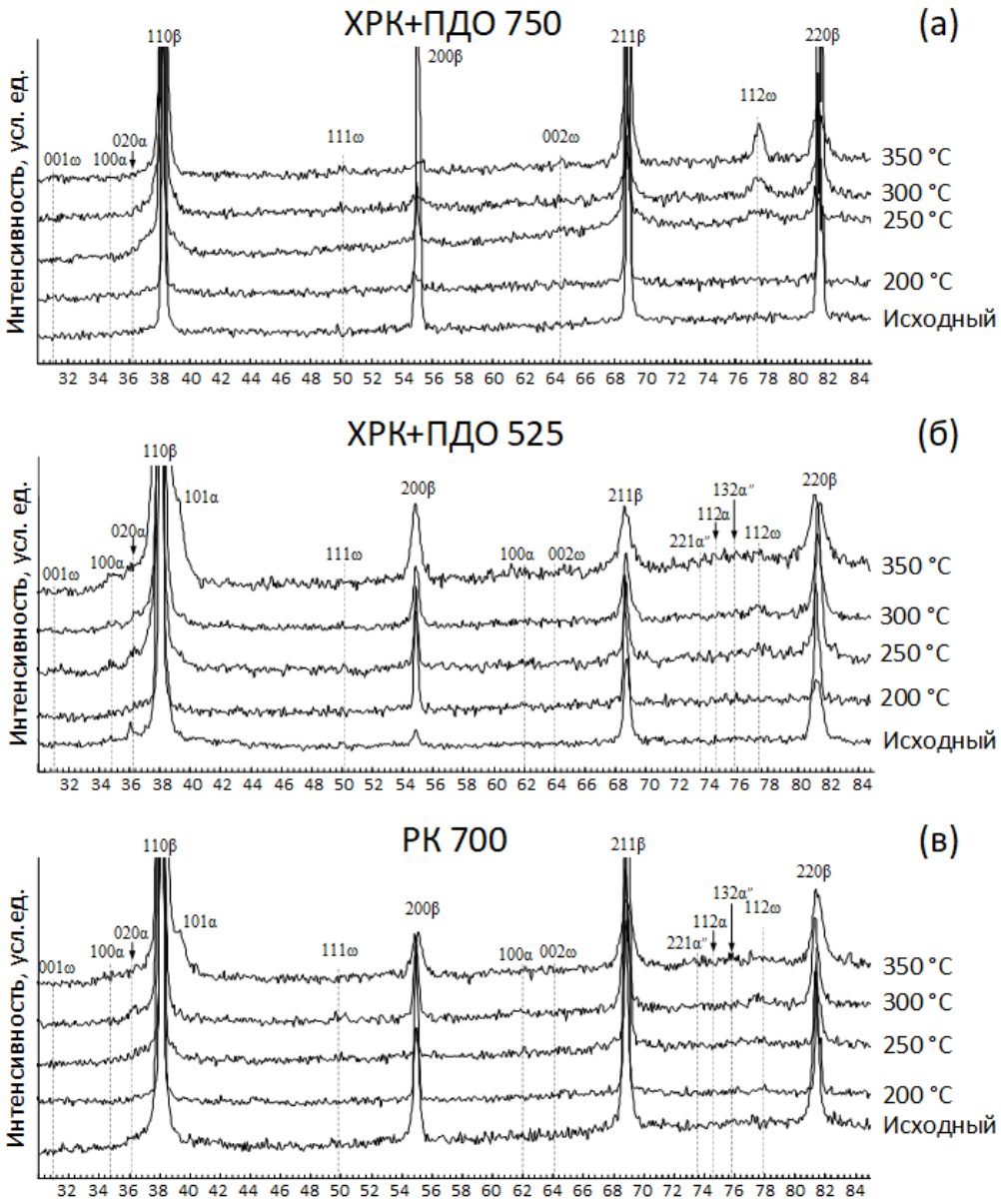

Рисунок 6.25 – Рентгеновские дифрактограммы сплава Ti-Zr-Nb после старения в течение 60 мин при температурах от 200°С до 350°С для образцов: ХРК+ПДО750 (а); ХРК+ПДО525 (б); РК700 (в)

Изменения ширины рентгеновской линии β-фазы показаны на рисунке 6.26. После обработок ХРК + ПДО525 и РК700 ширина рентгеновской линии B_{110} больше, чем образцов после ХРК + ПДО750, которой соответствует наименьшая концентрация дефектов решетки. Старение при 200 °С приводит к заметному уменьшению ширины линий β-фазы образцов ХРК + ПДО525 и РК700. С повышением температуры старения выше 200 °С ширина линии $\{110\}_\beta$ увеличивается, особенно интенсивно для обработок ХРК + ПДО525 и РК700. Это связано с увеличением искажения кристаллической решетки вследствие

образования и роста когерентных частиц ω-фазы, что согласуется с результатами, описанными в Главе 3.

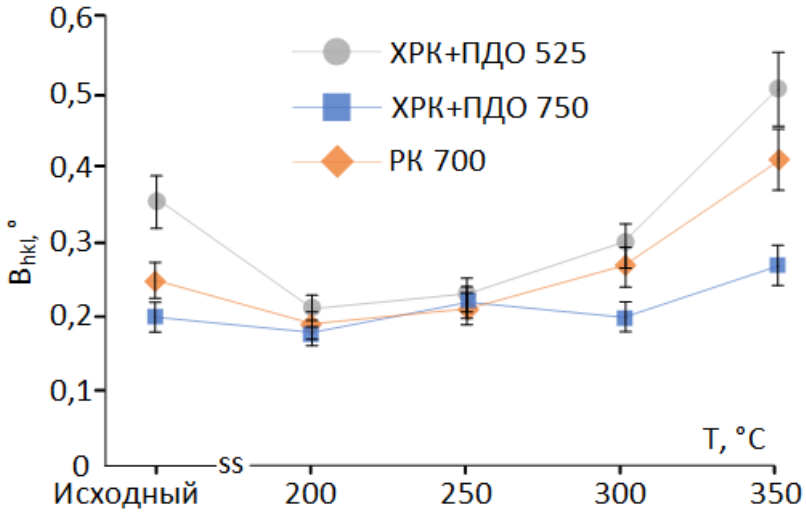

Рисунок 6.26 – Изменение ширины рентгеновской линии $\{110\}_\beta$ в зависимости от температуры

Для изучения различий в особенностях образования ω-фазы был выбран режим старения при 250 °C в течение 60 мин, который обеспечивает наибольшее различие в изменении твердости исследуемых состояний сплава. На рисунке 6.27 показаны результаты исследования методом ПЭМ. Сильные рефлексы ω-фазы на дифракционной картине указывают на большую по объему долю фазы ω-фазы в выбранной области. Мелкие частицы ω-фазы внутри зерен β-фазы отчетливо видны во всех состояниях сплава после старения. Основная морфология частиц – эллипсоидальная, с приблизительным соотношением сторон 2:1. Средний размер частиц рассчитан по увеличенным темнопольным изображениям, части которых показаны на рисунке 6.27 в, ж, л. Средний размер частиц ω-фазы составляет приблизительно 3,5–4 нм в ширину и 7–9 нм в длину, и это типично для образцов после старения при 250 °C в течение 60 мин, независимо от предыдущей ТМО. Как видно на рисунке 6.27 г, м после ХРК + ПДО525 и РК700 рефлексы β-фазы имеют азимутальное уширение, вызванное повышенным несовершенством ориентации кристаллических решеток из-за высокой концентрации дислокаций и/или малоугловых границ. Стоит отметить увеличение количества ω_{iso} частиц вдоль границ субзерен, которые служили первичными местами образования зародышей избыточной ω_{iso}-фазы, после обработки ХРК + ПДО525 + Старение (рисунок 6.27 б). Также были выявлены слабые рефлексы α-фазы, формирование которых может быть связано с низкой температурой ПДО. Для образцов после РК700 + Старение также наблюдаются слабые

рефлексы α-фазы. Внутри зерен/субзерен плотность распределения частиц была приблизительно одинаковой. Почти идеальная дифракционная картина β-фазы наблюдается у образца ХРК + ПДО750, что указывает на отсутствие каких-либо малоугловых искажений ориентации в выбранной области, подразумевая, что наблюдаемый элемент структуры представляет собой рекристаллизованное зерно. На дифракционной картине, показанной на рисунке 6.28 з, отмечен слабый рефлекс α''-фазы, линии которой заметны и на рентгенограммах (рисунок 6.26).

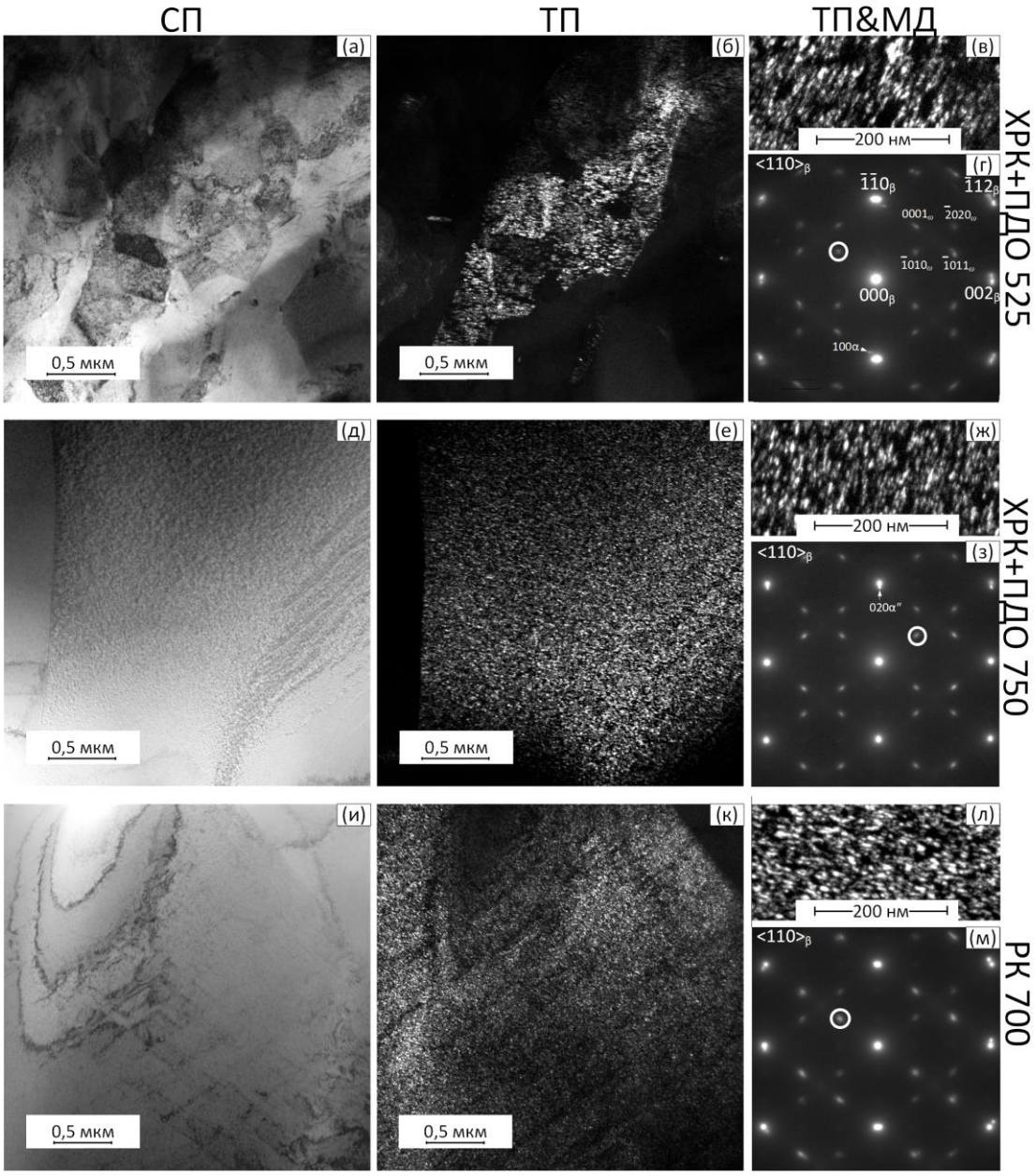

Рисунок 6.27 – ПЭМ–изображения сплава Ti-Zr-Nb после старения при 250 °С в течение 60 минут после: ХРК+ПДО 525 (а-г), ХРК+ПДО750 (д-з), РК700 (и-м). Светлопольные (СП) и темнопольные (ТП) изображения, а также дифракционные картины. Темнопольные изображения с большим увеличением (в, ж, л)

Механические испытания на растяжение до разрушения проводились для образцов после старения в течение 60 мин при температурах от 200 до 350 °C, а также после старения при 250 °C в течение 10–600 мин. Эти условия старения были выбраны для иллюстрации влияния температуры и времени на механические свойства сплавов. На рисунке 6.28 показаны механические свойства сплава в зависимости от температуры старения и времени старения соответственно.

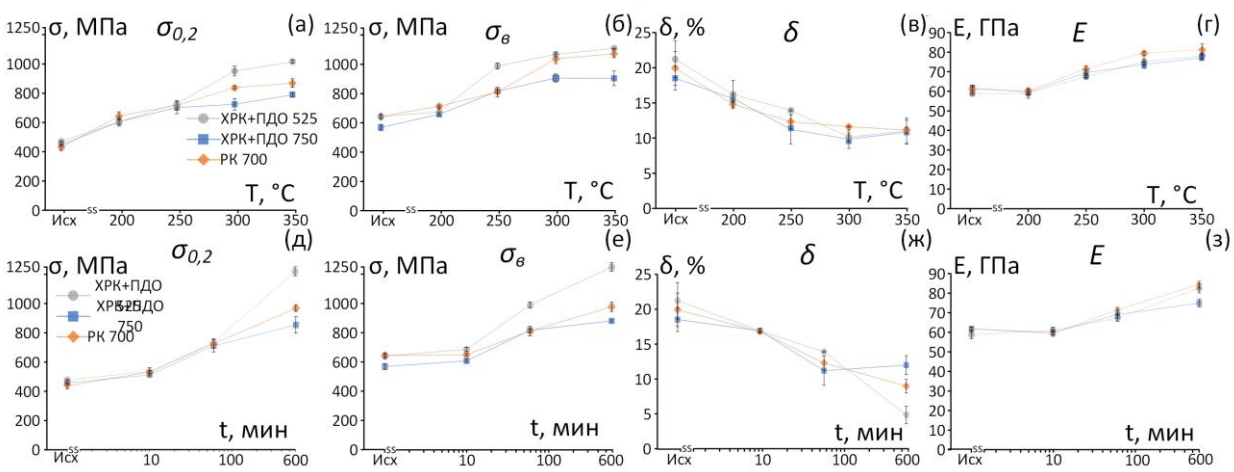

Рисунок 6.28 – Механические свойства сплава Ti–Zr–Nb после: старения в течение 60 минут при температурах от 200°C до 350°C: предел текучести $\sigma_{0,2}$ (а), предел прочности при растяжении $\sigma_в$ (б), относительное удлинение до разрушения δ (в), Модуль Юнга E (г); старения при 250 °C в течение 10–600 минут: предел текучести $\sigma_{0,2}$ (д), предел прочности при растяжении $\sigma_в$ (е), относительное удлинение до разрушения δ (ж), Модуль Юнга E (з)

Повышение температуры старения приводит к повышению прочностных характеристик (рисунок 6.28 а-г), что согласуется с измерениями твердости. Предел текучести $\sigma_{0,2}$ увеличивается после старения при 200 °C, независимо от предыдущей ТМО. Старение при 300 °C и выше приводит к наибольшей разнице в пределах текучести. Увеличение предела прочности при растяжении $\sigma_в$ также начинается при 200 °C, а наиболее интенсивный рост происходит при температурах выше 250 °C. Сплав после ХРК + ПДО525 показал максимальный предел прочности при растяжении $\sigma_в$ от 995 до 1107 МПа после старения при 250–350 °C. Во всех образцах сплава наблюдалось снижение относительного удлинения до разрушения δ с 20 % до 11 % по мере повышения температуры старения до 350 °C. Модуль Юнга стабилен после старения при 200 °C (около 60 ГПа) и увеличивается до 70–80 ГПа для всех образцов после старения при температурах 250–300 °C.

Увеличение продолжительности старения приводит к повышению прочностных характеристик и снижению пластичности материала, как показано на рисунке 6.28 д-з.

Выдержка в течение 10 мин при 250 °С приводит к увеличению предела текучести $\sigma_{0,2}$ с 380–435 МПа до 520–523 МПа с небольшим увеличением предела прочности при растяжении $\sigma_в$ для образцов ХРК + ПДО525 + Старение и ХРК + ПДО750 + Старение. Стоит отметить, что после выдержки при 250 °С в течение 600 мин и после выдержки при 350 °С в течение 60 мин предел текучести $\sigma_{0,2}$ равен пределу прочности при растяжении $\sigma_в$. После достижения предела прочности при растяжении $\sigma_в$ напряжение быстро снижается, и образец разрушается, что может быть связано с образованием критического количества частиц ω-фазы, которые препятствуют скольжению дислокаций и создают критические концентраторы упругих искажений решетки. После старения при 250 °С в течение 600 мин образцы ХРК + ПДО525 демонстрируют сочетание максимального предела прочности $\sigma_в$, составляющей 1247±35 МПа, и минимального относительного удлинения до разрушения δ, равного 4,9±2,5 %, что свидетельствует о явном перестаривании материала. После выдержки при 250 °С в течение 600 мин модуль Юнга E увеличивается с 60 ГПа до 70 ГПа для образцов после ХРК + ПДО750 и до 80 ГПа для образцов после РК700 и ХРК + ПДО525. Сплав после старения при 250 °С в течение 60 мин демонстрирует хорошее сочетание высокого предела прочности при растяжении $\sigma_в$ 995±15 МПа и относительного удлинения до разрушения δ 13,9±1,5 %.

Изменение величины сверхупругой обратимой деформации в 10-м цикле (полная наведенная деформация 10 %) механоциклических испытаний в зависимости от температуры и времени старения представлено на рисунке 6.29. Заметно, что старение приводит к ухудшению сверхупругих характеристик для всех образцов, за исключением режима 250 °С, 10 мин. Результаты циклических испытаний свидетельствуют о значительном снижении обратимой сверхупругой деформации ε_r^{se} после старения при 200 °С в течение 60 мин, до 0,6–1,1 % для всех структурных состояний [212]. Выдержка при 250 °С в течение 10 мин также снижает обратимую сверхупругую деформацию в 10-м цикле, на 8–20 % от исходных значений. Это указывает на образование таких частиц ω-фазы, которые препятствуют обратимому $\beta \leftrightarrow a''$ мартенситному превращению. Увеличение времени выдержки до 60 мин при 250 °С значительно снижает сверхупругую обратимую деформацию ε_r^{se} до 0,3–0,7 %.

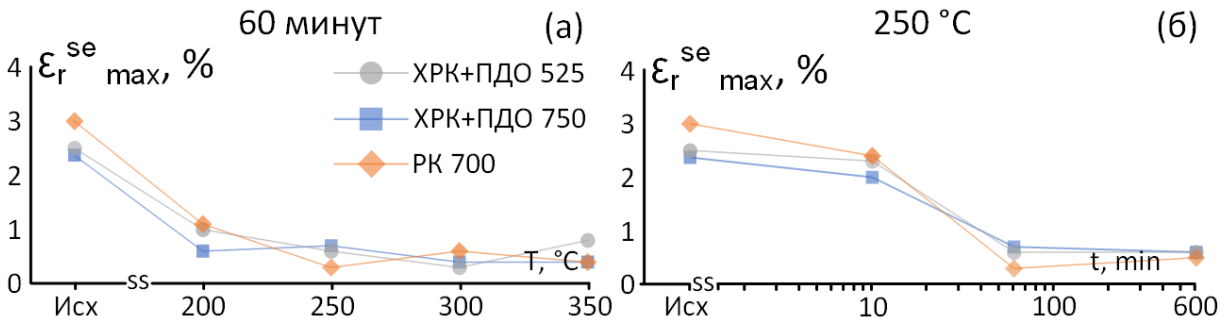

Рисунок 6.29 – Обратимая упругая деформация сплава Ti-Zr-Nb в 10-м цикле после: старения в течение 60 мин при температурах от 200 °C до 350 °C (а); старения при 250 °C в течение 10–600 мин (б)

Для более детального изучения деградации сверхупругого поведения в результате старения на рисунке 6.30 а-в показаны первые 10 циклов испытаний образцов до и после термообработки при 250 °C в течение 60 мин. Изменение полностью обратимой деформации ε_r^{tot}, сверхупругой обратимой деформации ε_r^{se} и накопленной остаточной деформации ε_{acc} от количества циклов представлено на рисунке 6.30 г-е. Наблюдается значительное изменение сверхупругой петли из-за изменения деформационных процессов при циклических испытаниях образцов после старения. Старение приводит к увеличению доли упругой обратимой деформации ε_r^{el} в общей обратимой деформации ε_r^{tot}. Более того, накопленная остаточная деформация ε_{acc} для сплава после ХРК + ПДО525 + Старение и ХРК + ПДО750 + Старение остается на том же уровне. Сплав после РК700 также выдерживает высокие напряжения до 830 МПа (рисунок 6.30 в), однако общая обратимая деформация снижается с 6,6 % до 5,6 % из-за высоких сверхупругих свойств исходного образца.

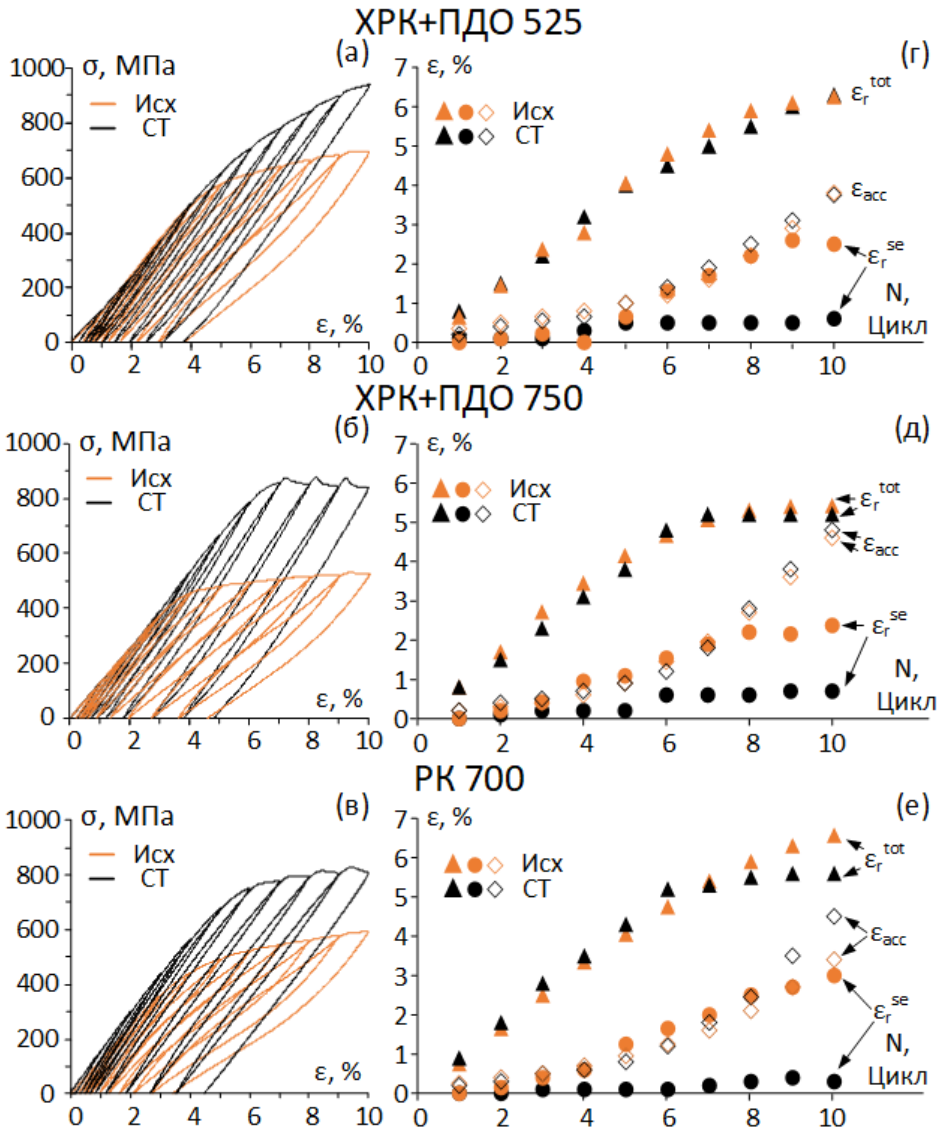

Рисунок 6.30 – Результаты циклических испытаний до и после старения при 250 °С в течение 60 мин: кривые «напряжение–деформация» (а-в); общая обратимая деформация ε_r^{tot}, сверхупругая обратимая деформация ε_r^{se}, накопленная остаточная деформация ε_{acc} в зависимости от цикла (г-е)

* *

*

Таким образом, в результате описанных в данном разделе исследований установлено, что исходное структурное состояние оказывает влияние на изменение механических свойств после старения. Упрочнение в результате старения более высокое в сплаве после обработки ХРК+ПДО 525, создающей мелкозернистую структуру в сочетании со статически полигонизованной дислокационной субструктурой. Это обусловлено увеличением числа участков благоприятных для образования ω-фазы. Известно, что

дислокации, границы зерен, субзерен (малоугловые границы, субграницы) служат основными местами зарождения ω-фазы, и по мере увеличения концентрации этих участков процесс старения и соответствующего дисперсионного упрочнения ускоряется. Исходя из этого, можно предположить, что степень выделения ω-фазы остается постоянной для всех трех структурных состояний, в то время как скорость зарождения частиц различается между ними. Справедливость этого предположения подтверждается результатами измерений твердости и механических испытаний на растяжение. Мелкозернистые образцы после ХРК + ПДО525 + Старение показали наиболее значительное повышение твердости и прочностных характеристик, в то время как образцы с крупнозернистой рекристаллизованной структурой после старения показали наименее выраженное повышение прочностных свойств.

Кроме того, стоит подчеркнуть, что эффект дисперсионного упрочнения в этом сплаве оказался более значительным, чем деформационное упрочнение. Однако преимущества дисперсионного упрочнения сопровождаются заметным ухудшением функциональных свойств материала, таких как модуль Юнга и обратимая сверхупругая деформация. Наиболее перспективными условиями старения, при которых сверхупругие характеристики, модуль Юнга E остаются неизменными, в то время как условный предел текучести $\sigma_{0,2}$ увеличивается, является термообработка при 250 °С и в течение 10 мин.

6.3 Получение опытной партии прутковых полуфабрикатов из сплава Ti–Zr–Nb с применением схемы ВТМО, включающей РСП и РК

В данном разделе будет описана промышленная реализация разработанной схемы и режимов комбинированной термомеханической обработки для получения опытной партии длинномерных прутков из сверхупругих сплавов на основе Ti-Zr-Nb заданных размеров.

По результатам исследований, изложенных в предыдущих Главах и Разделах, разработан маршрут технологических операций ТМО, позволяющий реализовать обработку слитка из сплава Ti-Zr-Nb путем преобразования его в длинномерный прутковый полуфабрикат (рисунок 6.31). Разработанный маршрут определяет последовательность следующих операций: мультиосевая ковка слитка Ø155 мм при температурах 900–1000 ℃ для получения кованой заготовки Ø80–90 мм, РСП при температурах 800–900 ℃ для получения заготовки Ø18–21 мм, РК при температуре 700 ℃ с охлаждением в воде после последнего прохода для получения пруткового полуфабриката Ø6,3–6,5 мм, горячая правка растяжением с нагревом до 700 ℃ в течение 10–15 с, механическая обработка прутка на

бесцентровом шлифовальном станке для получения конечного диаметра 5,5 мм (допуск на диаметр прутков – h9 по ГОСТ 25346-89 и ГОСТ 30893.1-2002).

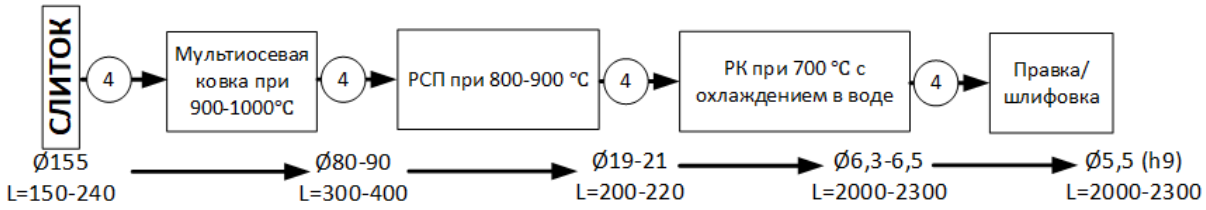

Рисунок 6.31 – Схема маршрута технологических операций ТМО

Процесс мультиосевой ковки слитков 4–6 проводили в соответствии с описанным в Главе 2 режимом. В результате после механической обработки получены заготовки диаметром 80–90 мм и длиной 300–400 мм. РСП заготовки проводили поочерёдно на нескольких станах на производственной площадке НПЦ «ОМД». РСП на трёхвалковом стане винтовой прокатки МИСИС-130Т проводили после нагрева заготовок до температуры 950 °С и выдержки в течение 40 мин до диаметра 54 мм. Затем РСП осуществляли на стане «МИСИС-100Т» до диаметра 40,7 мм с предварительным подогревом до температуры 950 °С. Далее РСП реализовывали на министане «14-40» до диаметра 35,7 мм. В результате на поверхности прутка образовался дефект в виде плены и для его удаления прутки были подвергнуты обточке до диаметра 30 мм. Далее заготовки нагревали до температуры 900 °С и подвергли РСП на стане «10-30» до диаметра 19,9 мм. Процесс РСП и пруток после обработки представлен на рисунке 6.32 а, б. В таблице 6.2 представлены деформационные режимы РСП для слитка 4. На поверхности прутка присутствовали утяжины. Утяжины были обрезаны до отсутствия видимых дефектов на оси прутка. После РСП прутки с диаметром 19,9 мм были обточены до диаметра 18 мм для удаления поверхностного дефектного слоя.

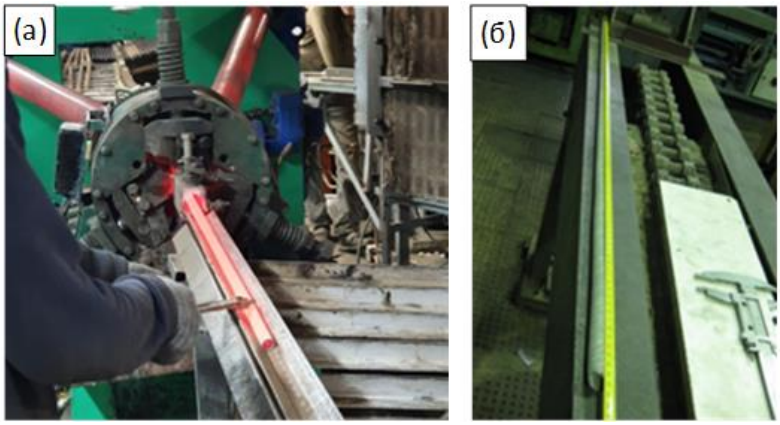

Рисунок 6.32 – Процесс РСП (а) и вид прутка после РСП (б)

Таблица 6.2 – Опытный режим РСП сплава из слитка 4

Стан	Диаметр		Относительная Деформация, %	К-нт вытяжки, λ	Полный к-нт вытяжки, $\lambda_{полн}$	Истинная деформация, e
	D_0	D_1				
Мисис-130Т	Выдержка при температуре 950 °С, 40 минут					
	85,0	78,0	15,8	1,19	1,19	0,17
	78,0	74,0	10,0	1,11	1,32	0,11
	74,0	67,0	18,0	1,22	1,61	0,20
	67,0	61,0	17,1	1,21	1,94	0,19
	61,0	54,0	21,6	1,28	2,48	0,24
Мисис-100Т	Выдержка при температуре 950 °С, 15 минут					
	54,0	47,0	24,2	1,32	3,27	0,28
	47,0	40,7	25,0	1,33	4,36	0,29
14-40	40,7	35,7	23,1	1,30	5,67	0,26
Обточка	35,7	30,0	-	-	-	-
10-30	Выдержка при температуре 900 °С, 40 минут					
	30,0	27,3	17,2	1,21	6,85	0,19
	27,3	24,0	22,7	1,29	8,86	0,26
	24,0	19,9	31,2	1,45	12,88	0,37
Суммарные значения за операцию	85	19,9	82/56*	5,67/2,27*	12,88	2,56

*Суммарные параметры деформации до и после обточки соответственно

Далее прутки из слитка 4 были деформированы методом РК при температуре 700 °С. Для замены бойков между проходами на меньший диаметр заготовку помещали в печь. Оптическим пирометром осуществляют контроль температур. С уменьшением диаметра заготовки увеличивается скорость продольной подачи, что имеет большое значение для режима течения металла в зоне деформации и получения качественной поверхности. В таблице 6.3 представлены деформационные режимы горячей ротационной ковки. После РК прутки подвергали горячей правке с растяжением. Для этого к прутковому полуфабрикату одновременно прикладывали растягивающее напряжение и электроконтактный нагрев до ~700 °С. После процесса правки горячим растяжением заготовку охлаждали на воздухе до ~300 °С под напряжением, а затем давали остыть без напряжения до комнатной температуры. Внешний вид прутковых полуфабрикатов до и после правки представлен на рисунке 6.33.

Таблица 6.3 – Опытный режим РК прутков из слитка 4

Вид операции	Диаметр		Относительная Деформация, %	К-нт вытяжки, λ	Полный к-нт вытяжки, $\lambda_{полн}$	Истинная деформация, e
	D_0	D_1				
Горячая ротационная ковка при 700 °С	Выдержка при температуре 700 °С, 30 минут					
	18,0	17,0	10,8	1,12	1,12	0,11
	17,0	16,0	11,4	1,13	1,27	0,12
	16,0	15,4	7,4	1,08	1,37	0,08
	15,4	14,0	17,4	1,21	1,65	0,19
	14,0	13,0	13,8	1,16	1,92	0,15
	13,0	12,0	14,8	1,17	2,25	0,16
	12,0	11,0	16,0	1,19	2,68	0,17
	11,0	10,3	12,3	1,14	3,05	0,13
	10,3	9,8	9,5	1,10	3,37	0,10
	9,8	8,9	17,5	1,21	4,09	0,19
	8,9	8,0	19,2	1,24	5,06	0,21
	8,0	7,2	19,0	1,23	6,25	0,21
	7,2	6,5	18,5	1,23	7,67	0,20
Суммарные значения операцию	17,6	6,5	87,0	7,67	7,67	2,04

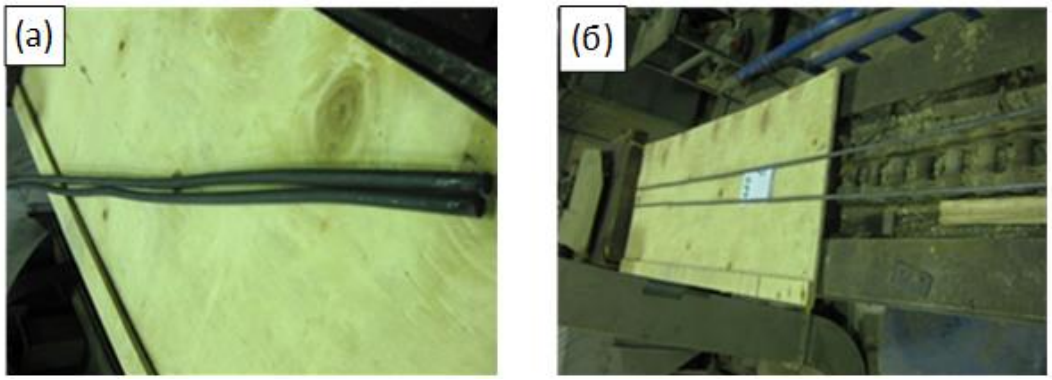

Рисунок 6.33 – Прутки после РК (а) и после правки (б)

На следующем этапе длинномерные прутковые полуфабрикаты подвергали механической обработке на бесцентровом шлифовальном станке с целью достижения следующих геометрических требований:

1) Допуск на диаметр прутков – h9 по ГОСТ 25346-89 и ГОСТ 30893.1-2002.

2) Предельное отклонение от круглости прутков равно половине допуска на диаметр.

3) Предельное отклонение от прямолинейности прутков не более 0,5 мм на 1 м.

4) Шероховатость поверхности Ra≤0,4 мкм.

5) На поверхности прутков не допускаются дефекты: трещины, надрывы, расслоения, остатки окалины, плены, металлические и неметаллические включения, видимые невооруженным глазом.

При шлифовании прутков использовались круги с величиной зерна 12–25 мкм, изготовленные из карбида кремния зеленого на керамической связке, твердостью СМ1, СМ2, С1, С2, СТ (марка ПП 400х80х203 63С 16 СМ). Материал ведущих кругов – электрокорунд на вулканитовой связке, твердостью СТ с величиной зерна 10–12 мкм (марка 300х100х127 14А 25 СТ В). Форма и размер шлифовального и ведущего кругов определяется по ГОСТ 2424-83, материал шлифовального и ведущего кругов – по ГОСТ 26327-84, зернистость и зерновой состав кругов – по ГОСТ 3647-80. Прутки шлифовали на бесцентрово-шлифовальном станке до диаметра 5,53–5,51 мм. Далее шлифовка проходила на ленте до диаметра 5,50, овальность 0,005. Если кривизна прутка мешала правке проводили повторную правку.

На этой стадии обработки прутковых полуфабрикатов обнаружена проблема, заключающаяся в затруднеиях при обеспечении требуемой геометрии. Получение требуемого диаметра с заданным допуском (h9) затруднительно вследствие искривления прутка при удалении слоя 0,2–0,5 мм и проявлении огранки. К причинам возникновения затруднения относятся: большой допуск на шлифовку из-за толстого оксидного слоя на поверхности, излишняя кривизна прутка после РК и некорректный режим шлифовальной обработки.

В результате корректировки режимов правки и шлифовки удалось получить несколько прутков, которые удовлетворяют требованиям допуска на диаметр h10. Остальные прутки были забракованы. Часть полученных прутков представлена на рисунке 6.34.



Рисунок 6.34 – Партия из прутков из сплава Ti-Zr-Nb

Таким образом, реализована разработанная схема и режимы комбинированной термомеханической обработки для получения опытной партии длинномерных прутковых полуфабрикатов из сверхупругих сплавов Ti-Zr-Nb. Осуществлена обработка поверхности полученных прутков, направленная на получениие заданных параметров качества заготовки. Для устранения обнаруженной проблемы, заключающейся в затруднениях при получении требуемой геометрии, в заключительный этап технологического процесса ТМО вместо ГРК была включена горячая продольная прокатка в трехвалковом калибре с электроконтактным нагревом. Предполагается, что этот способ позволит снизить толщину оксидного слоя на поверхности и уменьшить остаточную после заключительной операции ОМД кривизну прутка.

6.4 Влияние схемы ВТМО с применением продольной прокатки в трехвалковом калибре на структурообразование, механические и функциональные свойства прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-Zr-Nb

6.4.1 Методика проведения ТМО

Слиток 5 сплава Ti-Zr-Nb был подвергнут многоосевой горячей ковке при температуре 1000–1050 °С до диаметра 85 мм. После этого пруток охладили на воздухе и подвергли горячей радиально-сдвиговой прокатке при 950 °С и ротационной ковке при 700 °С. Полученный пруток был выправлен на косовалковой правильной машине при комнатной температуре и механически обработан на станке бесцентровой шлифовки до диаметра 9,2 мм. Далее этот пруток служил заготовкой для проведения горячей продольной прокатки на стане «KOCKS» с трехвалковым калибром для получения прутка диаметром 7,0 мм (истинная накопленная деформация e=0,53). Последовательность ТМО схематически показана на рисунке 6.35 и более подробно описана ниже.

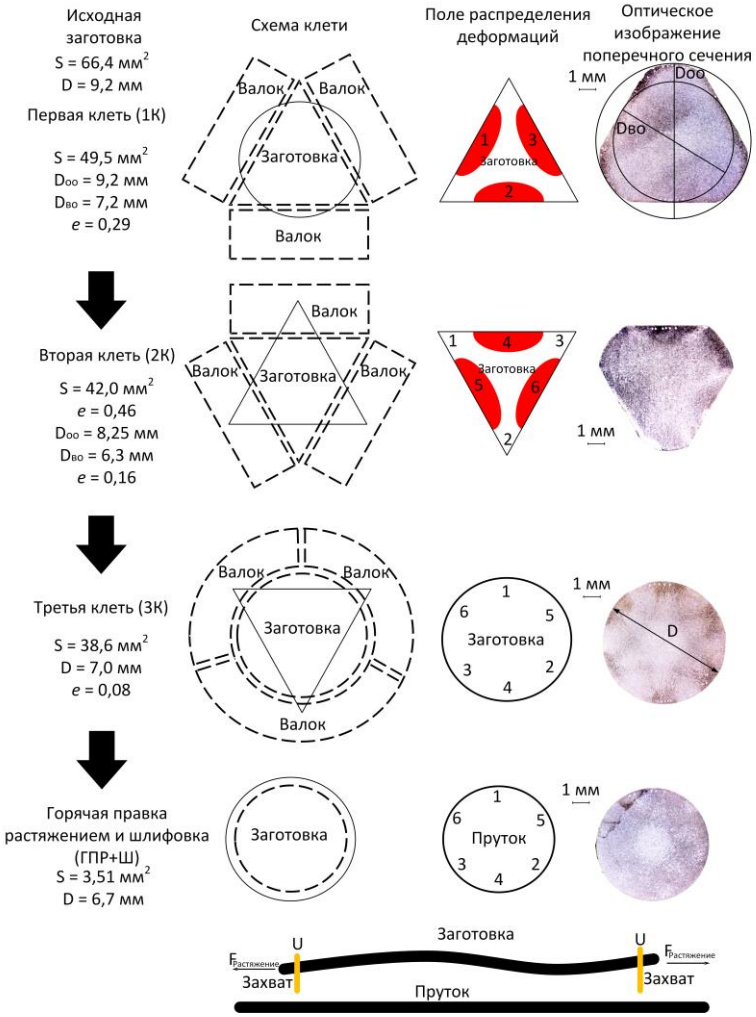

Рисунок 6.35 – Схема последовательности ТМО

На начальной стадии ГПП пруток диаметром 9,2 мм и площадью поперечного сечения 66,4 мм^2 предварительно нагрели до температуры 700 °С электроконтактным методом. Температуру контролировали с помощью индикаторного маркера. Далее пруток деформировали в трех последовательных трехвалковых клетях с калибровкой «треугольник-треугольник-круг», как показано на рисунке 6.35. После первой клети (1К) форма его поперечного сечения была близка к форме треугольника. Площадь поперечного сечения составляла 49,5 мм^2, диаметр описанной и вписанной окружностей соответственно $D_{оо}$=9,2 и $D_{во}$=7,2 мм (изображение поперечного сечения показано на рисунке 6.35). Вторая клеть (2К) была повернута вокруг оси направления прокатки на 180° относительно первой клети (1К). Зона деформации, выделенная красным на рисунке 6.35 (поле распределения деформаций), схематично отражена на основании результатов конечно-элементного моделирования [213]. Площадь поперечного сечения после 2К составила 42,0 мм^2, диаметры описанной и вписанной окружностей соответственно 9,2 и 7,2 мм. После третьей клети (3К) поперечное сечение вернулось к практически круглой форме площадью 38,6 мм^2 и диаметром 7,0 мм (изображение поперечного сечения показано на рисунке 6.35). Следует отметить, что весь процесс ВТМО с начала нагрева до выхода заготовки из последней клети занял менее 30 с. После ГПП заготовка была охлаждена на воздухе и перенесена в установку для горячей правки растяжением. Для выпрямления к прутковому полуфабрикату одновременно прикладывали растягивающее напряжение и электроконтактный нагрев до ~700 °С (рисунок 6.35). После процесса правки горячим растяжением заготовку охлаждали на воздухе до ~300 °С под напряжением, а затем давали остыть без напряжения до комнатной температуры. Для удаления поверхностных дефектов была проведена механическая обработка пруткового полуфабриката на станке бесцентровой шлифовки. Полное устранение поверхностных дефектов было достигнуто при уменьшении диаметра до 6,7 мм и площади поперечного сечения до 35,1 мм^2 (горячая правка растяжением и шлифовка на рисунке 6.35).

6.4.2 Влияние ВТМО с применением продольной прокатки в трехвалковом калибре на структурообразование прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-Zr-Nb

Результаты рентгеноструктурного анализа образцов пруткового полуфабриката после ГПП в 3-ей клети (3К) и после горячей правки растяжением и шлифовки (ГПР+Ш) представлены на рисунке 6.36. После ГПП при 700 °С основной фазой является β-фаза. В образцах до и после ГПР+Ш вторичные фазы ω, α'' и α не обнаружены, что указывает на то, что выбранная температура ТМО подходит для максимальной потенциальной реализации

обратимого сверхупругого превращения. Сразу после ГПП рентгеновские линии β-фазы слегка уширяются, отражая субструктурное упрочнение, как показано на рисунке 6.36. После ГПР+Ш их полуширина уменьшается, отражая определенную степень размягчения материала. Период решетки β-фазы после 3К и ГПР+Ш оценивается как a=3,343 Å.

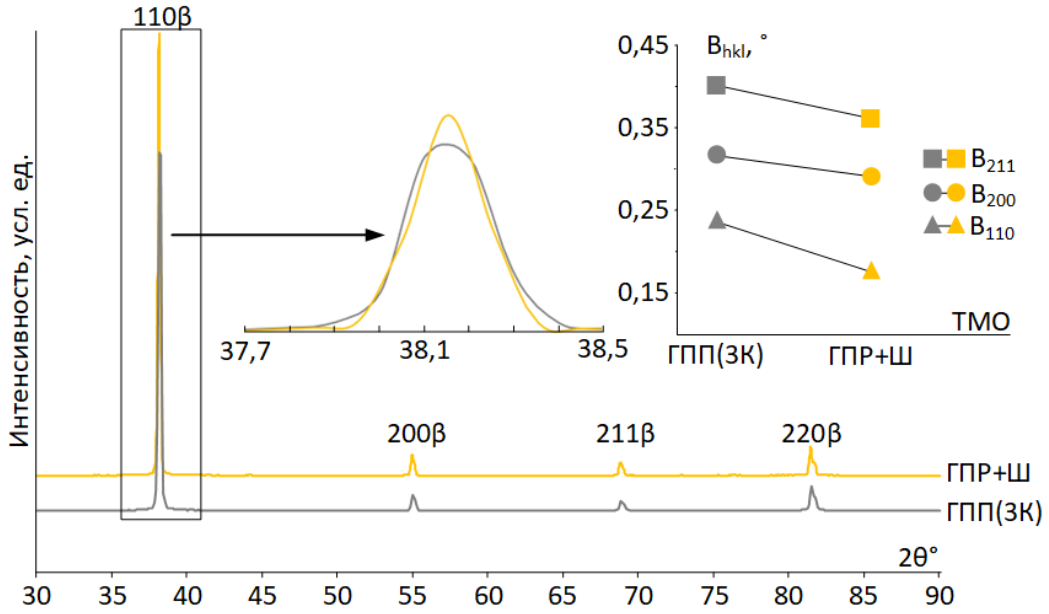

Рисунок 6.36 – Рентгеновские дифрактограммы и ширина рентгеновских линий β-фазы сплава Ti–Zr–Nb после ГПП(3К) и ГПР+Ш

На рисунке 6.37 представлены макро- и микрофотографии поперечных сечений образцов прутковых заготовок, сделанные после каждого этапа ВТМО и соответствующие площадке, указанной на макрофотографии под тем же номером, а также распределение среднего размера зерна по сечениям. В результате деформации в 1-й клети (треугольной) формируется неоднородная зеренная структура по сечению. В центральных частях поперечного сечения зеренная структура образована преимущественно равноосными зернами со средним размером зерен от 16 до 24 мкм (рисунок 6.37, 1К, зоны 2–4). В приповерхностных периферийных слоях поперечного сечения зерна содержат пластинчатые элементы структуры, возникающие в результате формирования высокой плотности дефектов (полос скольжения, дислокаций, субграниц) и/или двойникования, вызванного деформацией (рисунок 6.36, 1К, зоны 1 и 5). Следует отметить, что размер зерен на этих участках затруднительно измерить с помощью световой микроскопии и поэтому он на диаграмме не указан. Такие различия в морфологии структуры объясняются неравномерным распределением полей напряжений и деформаций при прокатке в треугольных калибрах [213–218].

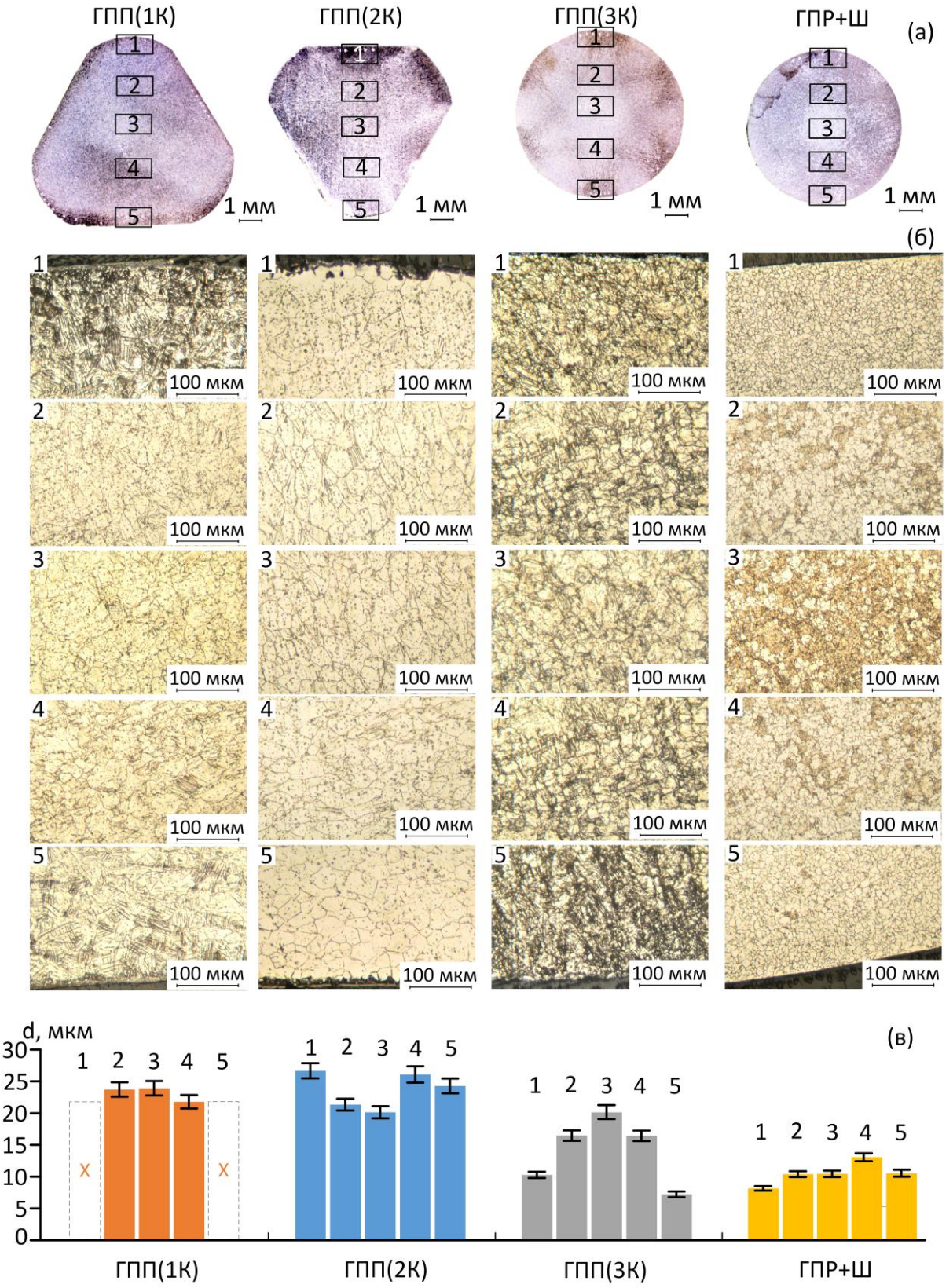

Рисунок 6.37 – Оптические макро- (а) и микрофотографии (б) поперечного сечения прутковых заготовок после каждого этапа ГПП; распределение зерен по размерам по поперечному сечению. Столбцы с пунктирным контуром обозначают видимый размер зерна (в)

После ГПП во 2-й треугольной клети 2К средний размер зерна увеличивается до 20–27 мкм (рисунок 6.37, 2К, зоны 1–5) и пластинчатая микроструктура не наблюдается. Это изменение микроструктуры можно объяснить частичной «компенсацией» структурной неоднородности, образовавшейся в 1-ой клети.

В результате прокатки в круглом калибре 3-ей клети микроструктура поперечного сечения неоднородна. Это подтверждается характерным рисунком в форме «звезды», наблюдаемым на макрофотографии сечения после травления, где темные участки соответствуют зонам деформации, «унаследованным» после деформации в 1-ой и 2-ой клетях [219]. Средний размер зерен в центральной части сечений составляет примерно 16–20 мкм (рисунок 6.37, 3К, зоны 2–4). В периферийных слоях образцов (светлые участки) наблюдается мелкозернистая структура со средним размером зерен 7–10 мкм (рисунок 6.37, 3К, зоны 2–4).

Для дальнейшего изучения полученной структуры прутковых полуфабрикатов после ГПП(3К) также были проанализированы их продольные сечения (рисунок 6.38). В периферийных слоях толщиной около 500 мкм наблюдаются мелкие равноосные зерна размером~4 мкм. В центральных частях продольных срезов зерна вытянуты в направлении вытяжки: 8-10 мкм ⊥ НВ и 20-27 мкм ∥ НВ (рисунок 6.38 а). Такая неоднородность микроструктуры скорее всего связана с высокой накопленной энергией деформации в периферийных слоях, которая способствует зарождению и росту рекристаллизованных зерен. ГПР приводит к образованию преимущественно однородной зеренной структуры (размер зерен 7–9 мкм), за счет развития статической рекристаллизации при нагреве (рисунок 6.38 б). Немногочисленные удлиненные зерна, образовавшиеся при деформации в клети 3К (рисунок 6.38 б, зона 3), сохраняются, но только в центральных частях продольных сечений.

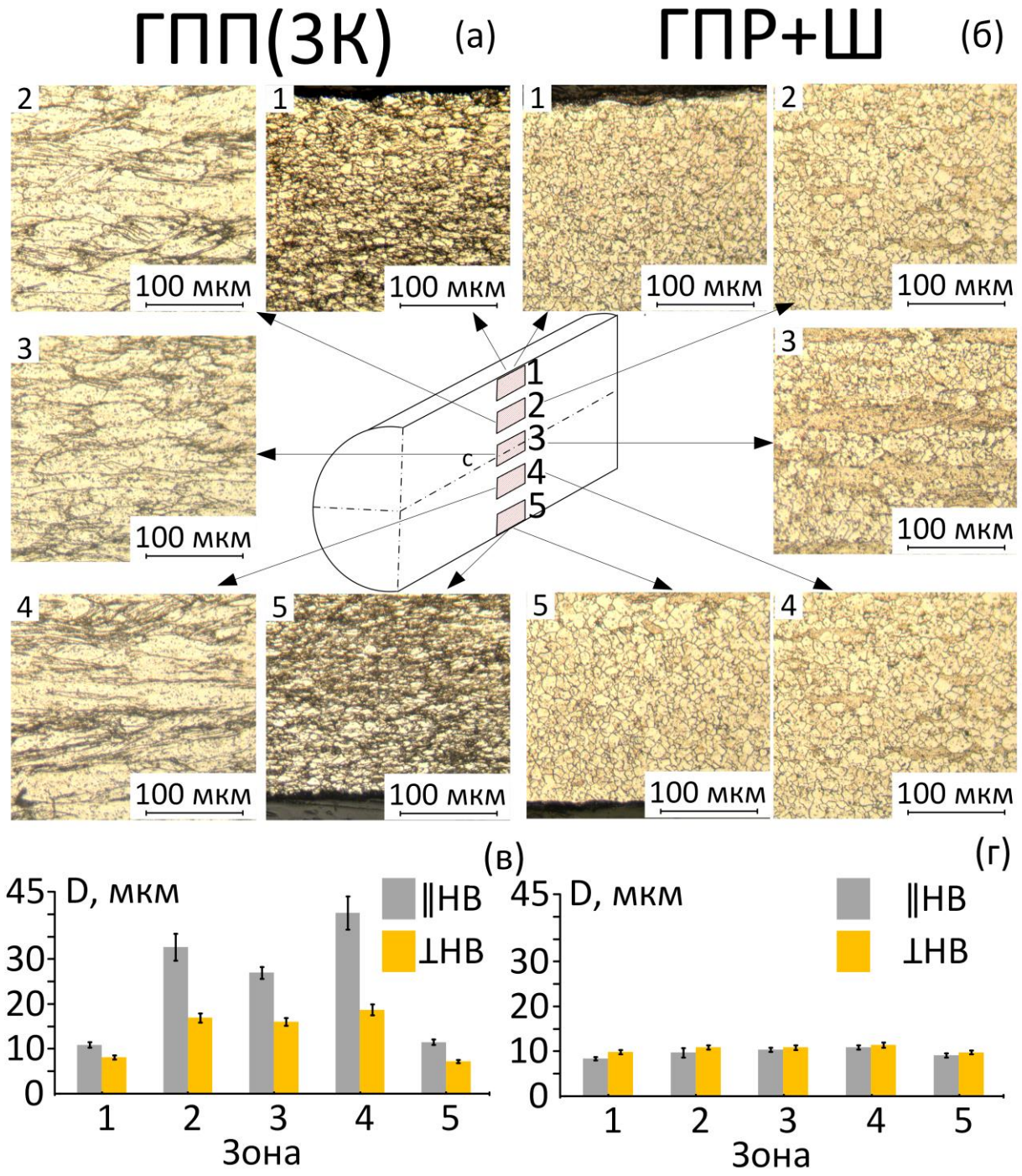

Рисунок 6.38 – Оптические макро- и микрофотографии продольных срезов образцов после ГПП(3К) (а) и ГПР+Ш (б) после каждого этапа ГПП. Гранулометрический состав в продольных срезах образцов после ГПП(3К) (в) и ГПР+Ш (г); ⊥ перпендикулярно и ‖ параллельно НВ

EBSD-карты и соответствующие изображения оптической микроскопии, показанные на рисунке 6.39, иллюстрируют микроструктуру продольных сечений заготовок после ГПП(3К) и ГПР+Ш. В частности, на рисунке 6.39 а, в, ж, з изображены периферийные

области образцов, а изображения на рисунке 6.39 д, е, к, м соответствуют их центральным областям. Эти области совпадают с зонами 1-2 и 3 макрофотографий на рисунке 6.37. Результаты анализа EBSD соответствуют данным оптической микроскопии. Они уточняют особенности сформировавшейся микроструктуры путем выявления мало- и высокоугловых разориентировок.

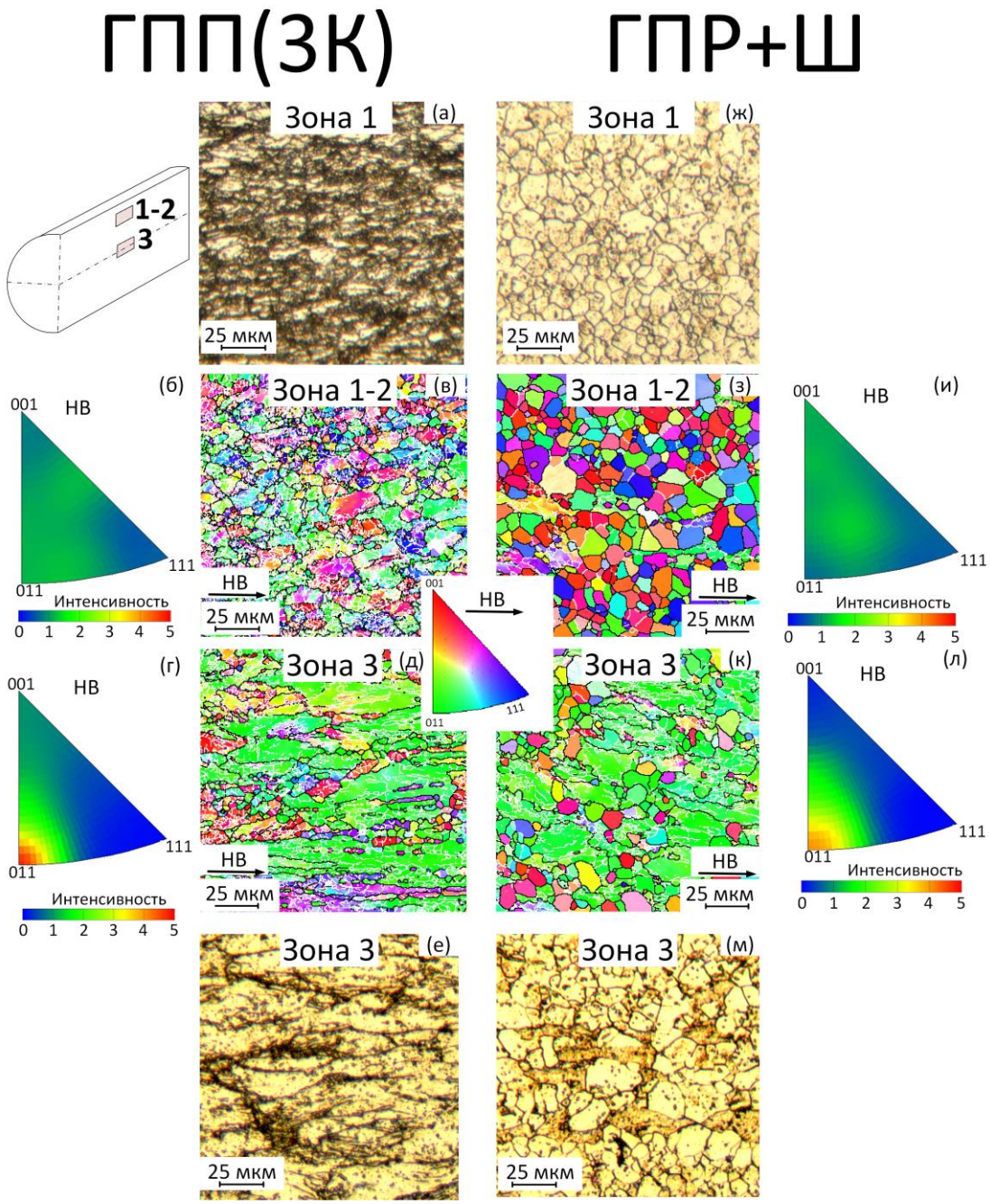

Рисунок 6.39 – Микроструктура и кристаллографическая текстура образцов после ЗК (а-е) и ГПР+Ш (ж-м): оптическая микроскопия (а, д, ж, м), EBSD-карты (в, д, з, к) и обратные полюсные фигуры (б, г, и, л). Черные линии соответствуют высокоугловым границам (>15°), белые линии — малоугловым границам (2-15°). НВ – направление вытяжки

В результате ГПП в клети 3К формируется неоднородная микроструктура, как показано на рисунке 6.39 а, в, д, е. Приповерхностные слои (зона 1) образца после 3К содержат полигонизованную субструктуру, характеризующуюся множеством границ с малоугловыми разориентировками внутри мелких зерен. Некоторые из них вытянуты параллельно НВ (рисунок 6.39 а, в). В центральных зонах этих образцов преобладает полигонизованная субструктура в пределах крупных удлиненных зерен. Мелкие равноосные зерна наблюдаются лишь на некоторых локализованных участках (рисунок 6.39 д). На основании полученных данных можно сделать вывод, что после 3-ей клети в центральных участках образцов доминирующим процессом становится динамическая полигонизация, а в их периферийных участках образование мелких зерен более тесно связано с процессом статической рекристаллизации, что обусловлено более высоким уровнем энергии, накопленной при деформации. После ГПР+Ш микроструктура в приповерхностных слоях существенно меняется по сравнению с ГПП(3К) (рисунок 6.39 ж, з). Структура преимущественно рекристаллизованная, зерна имеют более крупный размер – от 5 до 15 мкм. Стоит отметить, что эти рекристаллизованные зерна лишены малоугловых границ вследствие статической рекристаллизации при ГПР. В центральных частях образцов ГПР+Ш формируется смешанная микроструктура из динамически полигонизованных и статически рекристаллизованных зерен, причем большая часть зерен все еще имеет вытянутую форму в направлении вытяжки.

На рисунке 6.39 б, г, и, л показаны обратные полюсные фигуры, построенные в направлении вытяжки, со шкалами интенсивности, рассчитанными по EBSD-картам на рисунке 6.39. Преобладающей кристаллографической ориентацией, параллельной НВ зерен β-фазы в приповерхностных слоях не наблюдается. (рисунок 6.39 б). В центральных частях поперечного сечения образцов после ГПП(3К) кристаллографическая текстура соответствует направлению $[011]_{\beta}$ (рисунок 6.39 б, г). В приповерхностных слоях образцов после ГПР+Ш текстура не наблюдается (рисунок 6.39 и), а в их центральной части вытянутые структурные элементы с динамически полигонизованной структурой ориентированы в направлении $<011>_{\beta}$ (рисунок 6.39 к), как это отражено на обратной полюсной фигуре на рисунок 6.39 л. Следует отметить, что интенсивность текстуры $<011>_{\beta}$, в центральных частях образцов после ГПР+Ш, меньше, чем после ГПП(3К) (рисунок 6.39 д, к).

6.4.3 Влияние ВТМО с применением продольной прокатки в трехвалковом калибре на механические и функциональные свойства прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-Zr-Nb

На рисунке 6.40 представлены результаты измерения твердости по Виккерсу. После 1С в вершине треугольника (рисунок 6.40, 1К, зона 1) наблюдается локально повышенная микротвердость 218 HV; среднее значение – 204 HV. Это можно объяснить наличием упомянутой выше пластинчатой микроструктуры (на рисунке 6.40 называемой «темными пластинами»), имеющей твердость 210 HV. После 2К (рисунок 6.40, 2К, зона 1) микротвердость существенно снижается – до 184 HV. На остальных измеренных участках изменения незначительны, наличие пластинчатой микроструктуры не обнаружено. После 3К наблюдается общий рост микротвердости, особенно в приповерхностных участках, где микротвердость достигает 218–223 HV, и вновь появляется пластинчатая микроструктура в виде «звезды» с микротвердостью 232 HV. После ГПР+Ш микротвердость выравнивается, среднее значение – 199 HV.

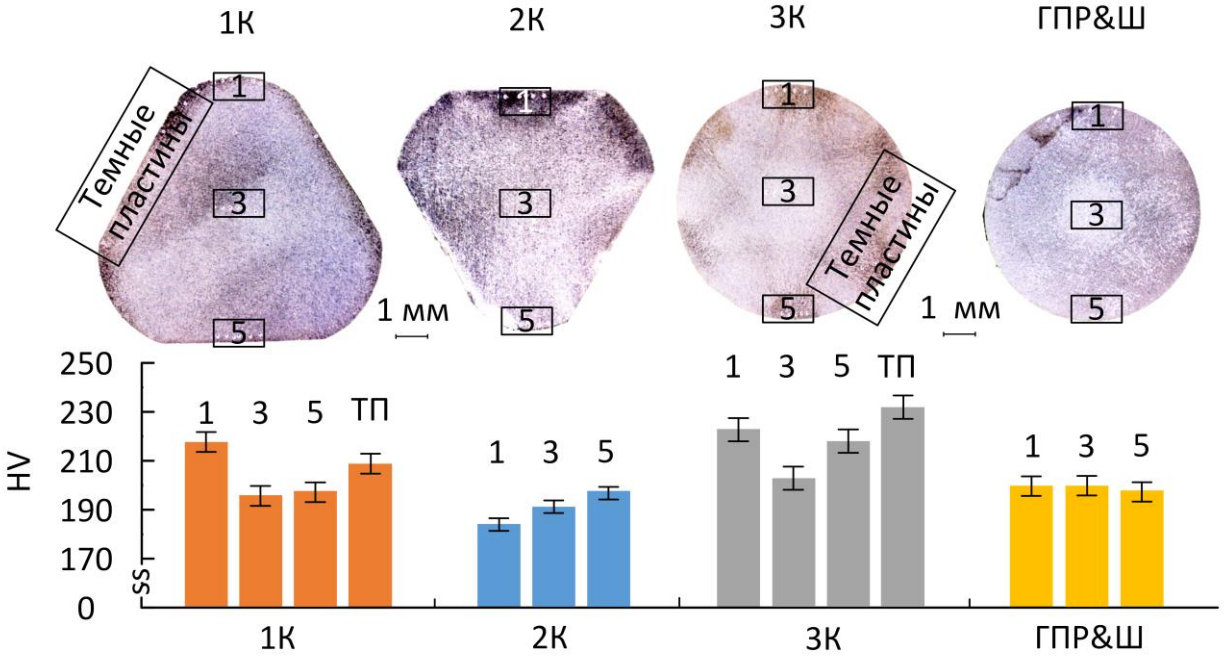

Рисунок 6.40 – Микрофотографии образцов на разных стадиях ТМО. После каждого этапа ТМО измеряются средние значения твердости в зонах, обозначенных черными прямоугольниками

Типичные диаграммы растяжения образцов после ГПП(3К) и ГПР+Ш показаны на рисунке 6.41, а соответствующие механические свойства представлены в таблице 6.4. После клети 3К сплав демонстрирует удовлетворительный модуль Юнга (E≈45 ГПа) и

относительно высокую прочность ($\sigma_в$≈725 МПа). Операция ГПР+Ш оказывает минимальное влияние на значение модуля Юнга, но снижает $\sigma_в$ до ≈678 МПа. Такое снижение прочности можно объяснить частичной рекристаллизацией и уменьшением плотности дефектов решетки. Во всех образцах наблюдается двойная текучесть, что указывает на наличие мартенситного превращения, наведенного напряжением, и постепенное снижение напряжений после достижения значения $\sigma_в$, что обусловлено эффектом «суживания».

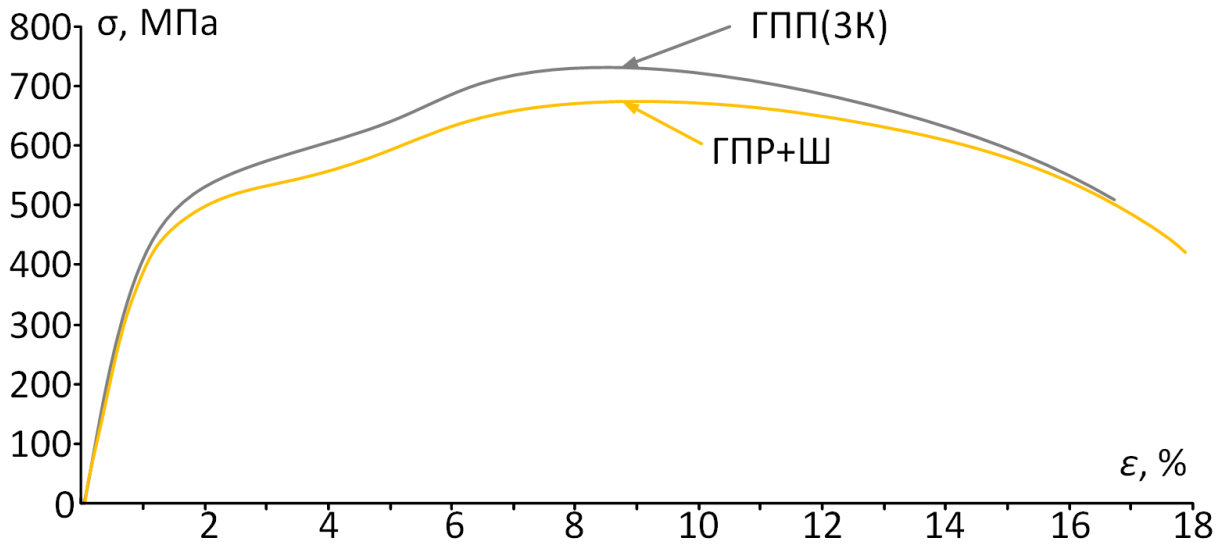

Рисунок 6.41 – Типичные диаграммы деформации растяжением сплава Ti-Zr-Nb после ГПП(ЗК) и ГПР+Ш

Таблица 6.4 – Механические свойства сплава Ti-Zr-Nb после ЗК и ГПР+Ш

	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_ф$, МПа	$\sigma_д$, МПа	δ, %	E, ГПа
ЗК	725±12	373±15	687±12	15±1	45±5
ГПР и Ш	678±8	368±7	647±6	15±2	46±4

На рисунке 6.42 а, б представлены типичные диаграммы деформации-разгрузки при циклическом нагружении-разгрузке сплава Ti-Zr-Nb после ЗК и ГПР+Ш. Эволюция полной обратимой деформации ε_r^{tot}, сверхупругой обратимой деформации ε_r^{se}, фазового предела текучести $\sigma_ф$ и дислокационного предела текучести $\sigma_д$, полученных из этих диаграмм, представлена на рисунке 6.42 в-е.

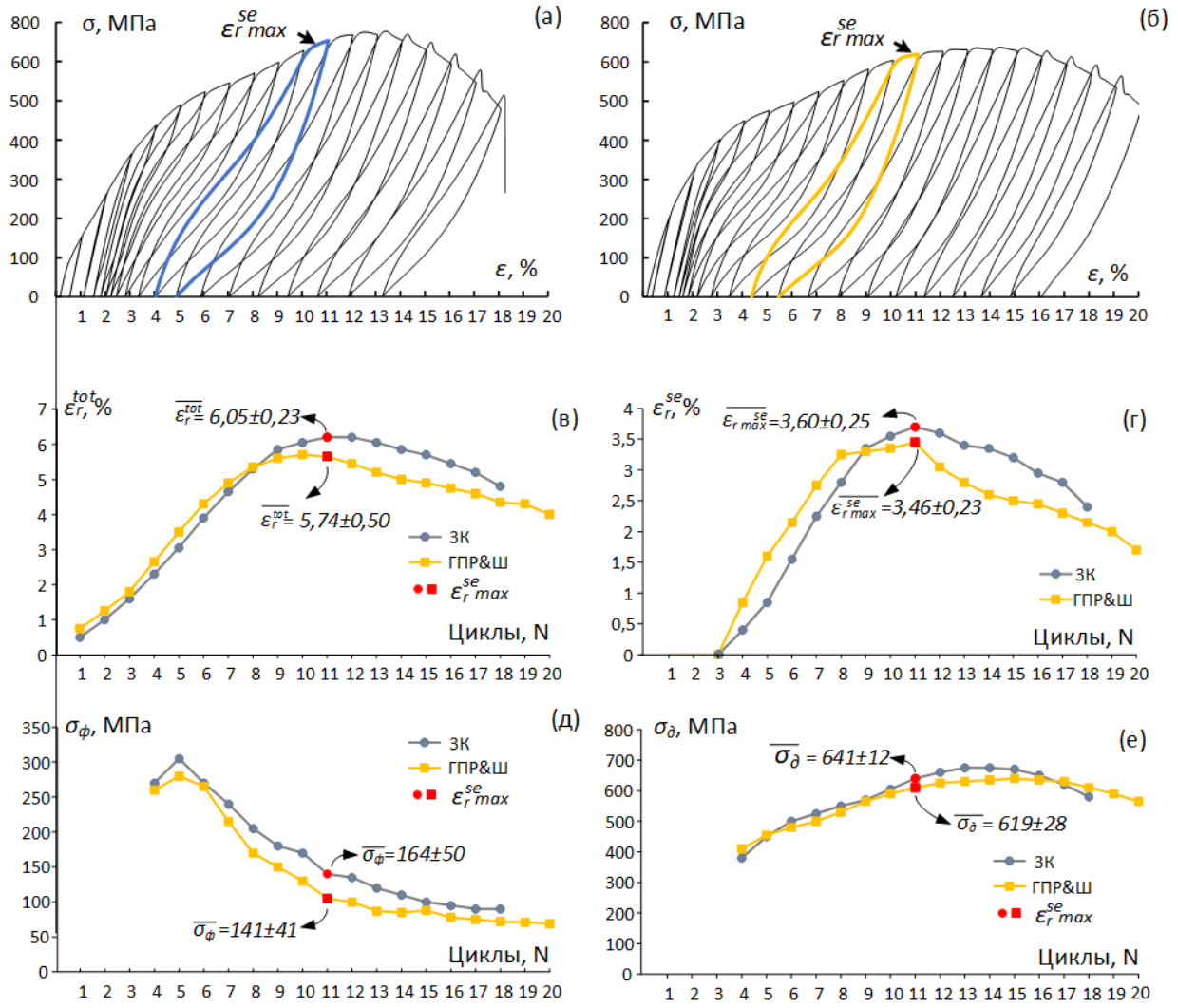

Рисунок 6.42 – Диаграммы нагрузки-разгрузки сплава Ti-Zr-Nb с шагом деформации 1 % в каждом цикле: ГПП(ЗК) (а), ГПР+Ш (б). Эволюция полной деформации (в), сверхупругой обратимой деформации (г), фазового предела текучести (д) и дислокационного предела текучести (е) в зависимости от цикла нагрузки-разгрузки. Циклы с $\varepsilon_r{}^{se}{}_{max}$ выделены синим цветом на (а) и желтым цветом на (б)

Сплав после ГПП(ЗК) ГПР+Ш демонстрирует превосходную сверхупругость, с характерной «петлей» сверхупругого формовосстановления. Оба состояния сплава демонстрируют схожие изменения функциональных свойств в ходе механоциклирования. Полная и сверхупругая обратимые деформации достигают своих максимальных значений при наведенной деформации 11 %. Среднее максимальное значение $\varepsilon_r{}^{se}$ после ГПП(ЗК) составляет 3,6 %, а после ГПР+Ш – 3,5 %. Несмотря на несколько более высокие прочностные характеристики образцов после ГПП(ЗК), их фазовый и дислокационный пределы текучести сравнимы с образцами после ГПР+Ш на протяжении всего циклирования. В течение первых 1–4 циклов трудно разделить фазовый и дислокационный

пределы текучести (рисунок 6.42 д, е). По мере продолжения циклирования дислокационные пределы текучести превышают их фазовые эквиваленты. за счет дислокационного упрочнения, приводящего к появлению сверхупругой петли. Это приводит к уменьшению пластической деформации в цикле и уменьшению величины σ_ϕ (рисунок 6.42 д). Напряженно-деформационные характеристики образцов после ГПП(3К), соответствующие максимальным сверхупругим деформациям, систематически выше, чем после ГПР+Ш, но это различие не является статистически значимым.

6.4.4 Выводы по разделу 6.4

1. Горячая трехвалковая продольная прокатка в калибрах треугольник-треугольник-круг приводит к образованию сильнодеформированной динамически полигонизованной субструктуры β-фазы в периферийных участках поперечного сечения прутка. В центральной части прутка наблюдается динамически полигонизованная субструктура с сильно вытянутыми зернами β-фазы и размытой кристаллографической текстурой, близкой к направлению $[011]_\beta$. В этом структурном состоянии сплав демонстрирует рекордный для этого диссертационного исследования комплекс механических и функциональных свойств: высокую прочность ($\sigma_в$=725 МПа) и пластичность (δ=15,2 %), низкий модуль Юнга (E=45 ГПа) и высокую сверхупругую обратимую деформацию (${\varepsilon_r}^{se}{}_{max}$=3,6 %). Последующая горячая правка растяжением с электроконтактным нагревом при температуре 700 С приводит к развитию статической рекристаллизации и образованию зерен размером до 10 мкм. Такое структурное состояние приводит к незначительному снижению прочности ($\sigma_в$=678 МПа), но не влияет на модуль Юнга (E=46 ГПа) и пластичность сплава (δ=15,0 %). Более того, это обеспечивает требуемую размерную и геометрическую точность по всей длине, а также однородность свойств по сечению прутка, что подтверждается измерениями твердости в различных зонах прутковой заготовки. Важно отметить, что при этом высокий уровень сверхупругой обратимой деформации сохраняеся (${\varepsilon_r}^{se}{}_{max}$=3,5 %).

2. Существенные различия прочностных характеристик прутковых заготовок, полученных в результате применения ГПП и РК, реализованных при одной и той же температуре (700 °С), объясняются технологическими особенностями процессов. Деформирование прутковой заготовки от диаметра 9,8 мм до диаметра 6,5 мм методом РК требует минимум 4 прохода и 3 пауз между проходами при температуре печи. Во время этих пауз пруток помещают обратно в печь на 5–10 минут для смены деформирующих инструментов. Общая продолжительность пребывания в зоне высоких температур при этом составляет от 19 до 34 мин. Таким образом, в случае горячей ротационной ковки (ГРК)

статическая рекристаллизация развивается на протяжении всего цикла ВТМО. С другой стороны, при использовании ГПП в трехвалковом калибре после соответствующей калибровки клетей продолжительность ВТМО от начала нагрева до выхода заготовки из последней клети с сопоставимой накопленной деформацией составляет всего лишь 20–30 с. Следовательно условия для развития рекристаллизации при ГПП минимальны и в сплаве преимущественно реализуются процессы динамического возврата и полигонизации, приводящие к достаточно высокому уровню субструктурного упрочнения сплава. Еще одним преимуществом сокращения времени ТМО является сопутствующее снижение окисления поверхности заготовки, что приводит к значительному улучшению качества геометрии прутка.

3. На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что предложенная в данной работе ВТМО, включающая ГПП в трехвалковом калибре с горячей правкой растяжением, обеспечивает наилучшее сочетание механических и функциональных свойств длинномерных прутковых полуфабрикатов из сверхупругих сплавов Ti-Zr-Nb для ортопедических имплантатов. Однако, с технико-экономической точки зрения реализовать результаты этих исследований в промышленных условиях непросто. С одной стороны, прокатные станы «КОКС» обеспечивают более высокую удельную производительность, а также повышенную точность размеров и геометрии. С другой стороны, такое оборудование значительно дороже станов РСП и ротационно-ковочных машин, а его использование требует наличия высококвалифицированного персонала для проведения калибровки. Поэтому решение о применении этой технологии зависит от востребованности полуфабриката и объеме рынка требуемой металлопродукции.

6.5 Получение опытной партии прутковых полуфабрикатов из сплава Ti–Zr–Nb с применением схемы ВТМО, включающей ГПП в трехвалковом калибре

После корректировки маршрута технологических операций ТМО путем включения в заключительный этап технологического процесса ТМО ГПП в трехвалковом калибре схема выглядит так, как это показано на рисунке 6.43

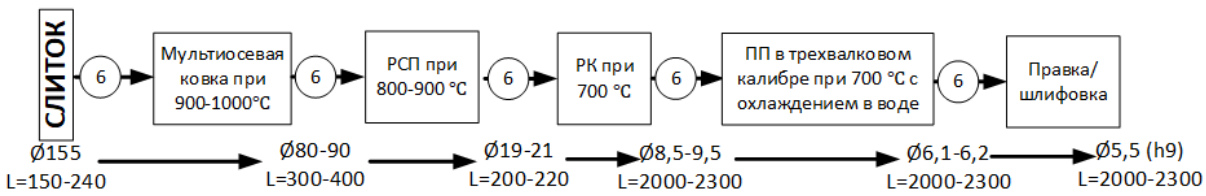

Рисунок 6.43 – Схема маршрута технологических операций ТМО

Для изготовления прутков из слитков 5, 6 ротационную ковку проводили по разработанному режиму до диаметра 8,9 мм. Далее полученные прутки были механически обработаны до диаметра 8,7±0,2 мм. Дальнейшую термомеханическую обработку проводили методом горячей продольной прокатки (ПП) на трёхвалковом стане фирмы «KOCKS» (ООО «Мегаметалл»). Нагрев заготовок производили электроконтактным методом до 700 °С в течение 5–10 сек. В блоках трехвалковых клетей оси валков (дисков) расположены под углом 120° одна к другой. Для получения прутков заданного диаметра была использована схема ПП с 4-мя клетями.

1) Клеть 1 настроена на получение прутка с поперечным сечением равностороннего треугольник со стороной 9,2 мм (Dво=6,36 мм, Doo=10,15 мм).
2) Клеть 2 настроена на получение прутка с поперечным сечением круга с диаметром 7,05 мм (Dво=7,24 мм, Doo=7,05 мм).
3) Клеть 3 настроена на получение прутка с поперечным сечением равностороннего треугольник со стороной со стороной 7,85 мм (Dво=5,4 мм, Doo=9,05 мм).
4) Клеть 4 настроена на получение прутка с поперечным сечением круга с с диаметром 6,2 мм (Dво=6,2 мм, Doo=6,2 мм).

Деформационныый режим продольной прокатки прутков представлен в таблице 5. Таким образом было получена партия из 6 прутков из слитка 5 и 11 прутков из слитка 6. Средний диаметр прутка, измеренный микрометром 6,15–6,25 мм.

Таблица 6.5 – Опытный режим продольной прокатки прутков на трёхвалковом стане фирмы «KOCKS»

Вид операции	Клеть №	Диаметр		Относительная Деформаци, %	К-нт вытяжк, λ	Полный к-нт вытяжк, $\lambda_{полн}$	Истинная деформаци, e
		Dво	Doo				
Горячая продольная прокатка при 700 °С	Электронагрев при температуре 700 °С						
	1	6,36	10,15				
	2	7,05	7,24	34,3	1,52	1,52	0,42
	3	5,4	9,05				
	4	6,2	6,2	22,6	1,29	1,97	0,26
Суммарные значения за операцию				49,2	1,97	1,97	0,68

После ГПП пруткковые полуфабрикаты подвергали горячей правке с растяжением. Для этого прутковому полуфабрикату одновременно прикладывали растягивающее напряжение и электроконтактный нагрев до ~700 °С. После процесса правки горячим

растяжением заготовку охлаждали на воздухе до ~300 °С под напряжением, а затем давали остыть без напряжения до комнатной температуры. На следующем этапе длинномерные прутковые полуфабрикаты подвергли механической обработке на бесцентровом шлифовальном станке до диаметра 5,50 мм. В результате получена опытная партия длинномерных прутковых полуфабрикатов, удовлетворяющая требованиям к их геометрии. Из опытной партии прутковых полуфабрикатов в ООО «КОНМЕТ» изготовлены балки для систем транспедикулярной фиксации позвоночника диаметром 5,5 мм и длиной 90 мм в соответствии с внутренними регламентами.

После окончательной оптимизации ТМО по всем параметрам нашего нового сплава Ti-Zr-Nb, следовало сравнить его механическое поведение с поведением промышленных сплавов Ti-Al-Nb и сверхупругого Ti-Ni. Для проведения сравнительных механических испытаний в дополнение к балкам из сплава Ti-Nb-Zr были изготовлены балки из сплавов Ti-6Al-7Nb (в масс.%) и Ti-50,7Ni (в ат.%) медицинского назначения. Статические испытания на трёхточечный изгиб проводили при комнатной температуре. По полученным в ходе испытаний диаграммам (рисунок 6.44 а) «нагрузка–перемещение» определяли механические характеристики. Установлено, что балки из сплава Ti-Zr-Nb проявляют наименьшую жесткость, выражаемую в коэффициенте жесткости (k=270 Н/мм) модуле упругости (E=58,1 ГПа) против k=340 Н/мм, E=72,5 ГПа н k=500 Н/мм, E=105,7 ГПа для Ti-Ni и Ti-Al-Nb соответственно. Различие в жесткости наглядно продемонстрировано при сравнении прогибов балок под напряжением 660 МПа, соответствующим пределу пропорциональности Ti-Zr-Nb, как это показано на рисунке 6.44 б.

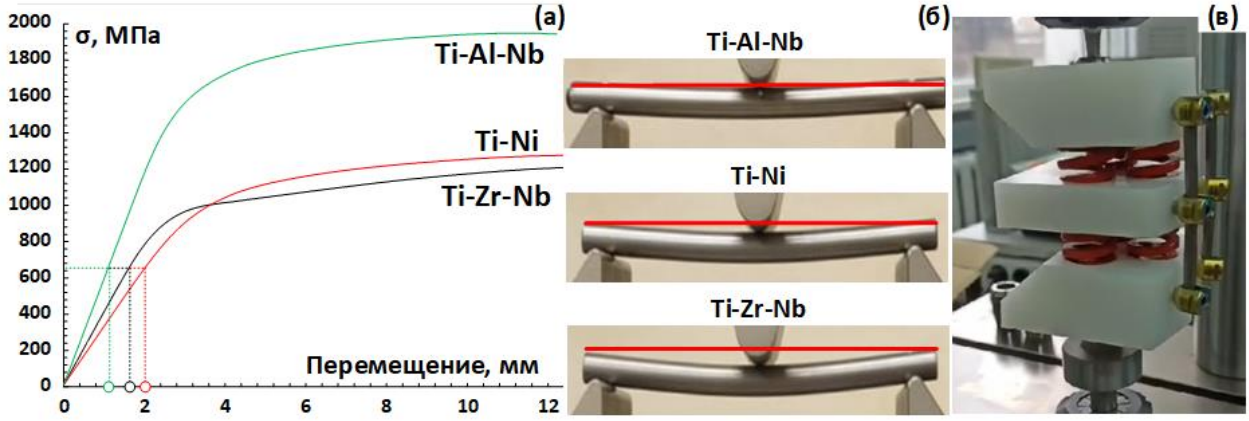

Рисунок 6.44 – Диаграммы «напряжение–перемещение», полученные в ходе статических испытаний балок на трехточечный изгиб (а), фотографии прогиба балок при достижении напряжения 660 МПа (б), фотография сборки в процессе усталостных испытаний по стандарту ISO 121189 (в)

Сравнительные усталостные испытания проводили в соответствии со схемой нагружения в условиях многоциклового ихгиба по стандарту ISO 121189 [220] при постоянной циклической нагрузке в 200 кН (рисунок 6.44 в). Стандарт международной организации по стандартизации ISO12189 предполагает применение физиологической модели передней опоры с использованием трех калиброванных пружин для воспроизведения компрессионного поведения поясничного межпозвонкового диска. Такая конфигурация более характерна для эффективного клинического использования жестких стабилизирующих устройств, которые обычно сочетаются с передней опорой (например, межпозвонковыми кейджами, костными трансплантатами) для достижения спондилодеза определенного сегмента позвоночника. Кроме того, модель передней опоры по ISO 121189 также позволяет испытывать гибкие и динамические стабилизирующие устройства, которые предназначены для более физиологического распределения нагрузки [221]. По результатам усталостных испытаний, проводимых с частотой 5 Гц, установлено, что все системы для транспедикулярной фиксации, включающие балки из сравниваемых сплавов, выдерживают больше 5 млн циклов и, следовательно, удовлетворяют требованиям стандарта для систем транспедикуляроной фиксации.

По результатам работ в НИТУ МИСИС разработаны и согласованы с ООО «КОНМЕТ» Технические условия (ТУ 24.45.30-001-02066500-2023) на прутки из сплава Ti-Zr-Nb с памятью формы, которые будут использованы при подготовке регистрационных удостоверений на изделия из указанного материала.

6.6 Заключение по Главе 6

1. Установлена взаимосвязь между механическим/функциональным поведением, структурно-фазовым состоянием, и кристаллографической текстурой сплава после НТМО и ВТМО, включающих РК и ПДО и реализованных в промышленных условиях. В результате НТМО с ПДО при 550 °С формируется статически рекристаллизованная мелкозернистая (<5 мкм) структура в периферийных зонах и смешанная статически рекристаллизованная структура и полигонизованная субструктура (средний размер субзерен ~5 мкм) в центральной части прутка. В этом структурном состоянии сплав демонстрирует высокий комплекс статических механических и функциональных свойств: относительно высокой прочности ($\sigma_в$≈680 МПа), низкого инженерного модуля Юнга (E<40 ГПа) и высокой максимальной обратимой сверхупругой деформации ($\varepsilon_r^{se}{}_{max}$=3,4 %). При испытаниях на трехточечный изгиб сплав после НТМО также демонстрирует высокую прочность (максимальная прочность на изгиб около 1550 МПа).

2. ВТМО прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-Zr-Nb приводит к образованию более однородной динамически полигонизованной субструктуры внутри зерен среднего размера 5–10 мкм после ГРК при 600 °С (РК600) и 15–20 мкм после ГРК при 700 °С (РК700). После РК700 в прутке формируется наиболее однородная кристаллографическая текстура по поперечному сечению с максимальной интенсивностью, близкой к направлению $[011]_{\beta}$, наиболее благоприятному для реализации обратимой деформации. Прочность сплава после ВТМО сильно зависит от температуры РК ($\sigma_{в}$≈670 МПа для РК600 и ≈590 МПа для РК700), что связано с уменьшением концентрации дефектов решетки. Снижение прочности после РК700 компенсируется более высокой обратимой сверхупругой деформацией ($\varepsilon_r^{se}{}_{max}$=3,4 %) и более низким модулем Юнга (E<40 ГПа) по сравнению с $\varepsilon_r^{se}{}_{max}$=2,7 % и E≈45 ГПа после РК600.

3. Длинномерные прутковые полуфабрикаты из сплава Ti-Zr-Nb, подвергнутые ВТМО, демонстрирует стабильное поведение при циклических испытаниях на растяжение (более медленное накопление остаточных деформаций в течение первых 10 циклов по сравнению с другими видами ТМО) и наилучшую функциональную усталостную долговечность при изгибе. Эти явления связаны с образованием преимущественно динамически полигонизованной субструктуры, характеризующейся малоугловыми границами, которые проницаемы для растущих кристаллов мартенсита. В случае РК700 усталостная долговечность выше, а сверхупругие характеристики лучше, чем после РК600, из-за формирования благоприятной кристаллографической текстуры.

4. Горячая продольная прокатка в трехвалковом калибре приводит к образованию сильнодеформированной динамически полигонизованной субструктуры β-фазы в периферийных участках поперечного сечения прутка. В центральной части прутка наблюдается динамически полигонизованная субструктура с сильно вытянутыми зернами β-фазы и размытой кристаллографической текстурой, близкой к направлению $[011]_{\beta}$. В этом структурном состоянии сплав демонстрирует рекордный для этого диссертационного исследования комплекс механических и функциональных свойств: высокую прочность ($\sigma_{в}$=725 МПа) и пластичность (δ=15,2 %), низкий модуль Юнга (E=45 ГПа) и высокую сверхупругую обратимую деформацию ($\varepsilon_r^{se}{}_{max}$=3,6 %). Последующая горячая правка растяжением с электроконтактным нагревом при температуре 700 С, обеспечивающая требуемую размерную и геометрическую точность, приводит к развитию статической рекристаллизации и образованию зерен размером до 10 мкм. Такое структурное состояние приводит к незначительному снижению прочности ($\sigma_{в}$=678 МПа), но не влияет на модуль Юнга (E=46 ГПа), пластичность (δ=15,0 %) и высокий уровень сверхупругой обратимой деформации сохраняется ($\varepsilon_r^{se}{}_{max}$=3,5 %).

5. Разработанная технология комбинированной термомеханической обработки сверхупругих сплавов Ti–Zr–Nb использована при производстве опытных партий длинномерных прутковых полуфабрикатов на производственных площадках ООО «МАТЭК-СПФ» с применением ротационной ковки и ООО «Мегаметалл» с применением продольной прокатки в трехвалковом калибре. Из длинномерных прутковых полуфабрикатов сплава Ti-18Zr-15Nb (в ат.%) в ООО «КОНМЕТ» изготовлены балки для систем транспедикулярной фиксации позвоночника, которые успешно прошли стандартизированные испытания. Результаты сравнительных стандартизированных испытаний балок для систем транспедикулярной фиксации позвоночника из сверхупругих сплавов Ti-Zr-Nb, продемонстрировавшие их преимущества в низкой жесткости, подтвердили перспективность данных сплавов в качестве материалов для спинальных имплантатов.

6. Разработаны и утверждены Технические условия (ТУ 24.45.30-001-02066500-2023) на прутки из сплава Ti-Zr-Nb с памятью формы, которые будут использованы при подготовке регистрационных удостоверений на изделия из указанного материала.

ГЛАВА 7 Влияние ТМО методом РКУП на структурообразование, механические и функциональные свойства сплава Ti-Zr-Nb

Глава 7 посвящена исследованию возможностей управления структурой и свойствами сплава Ti-Zr-Nb с применением интенсивной пластической деформации методом РКУП с целью формирования наноструктурного состояния в объемной заготовке, повышения прочностных характеристик и сохранения высокого комплекса функциональных свойств. Следует иметь в виду, что РКУП представляет интерес не только в качестве финальной деформационной обработки, но и как метод создания исходной ультрамелкозернистой структуры в цикле комбинированной ТМО. В главе представлены результаты исследования фазо- и структурообразования сплава Ti-Zr-Nb в зависимости от режимов ТМО, включающих низкотемпературное и высокотемпературное РКУП в сочетании с ПДО по разным режимам, а также влияние сформированных структурных состояний на комплекс механических и функциональных свойств. Проведённое исследование представляет особый научный интерес, поскольку определяет основные закономерности изменения структуры и свойств сплава Ti-Zr-Nb в результате применения наиболее развитого к сегодняшнему дню метода ИПД в широком диапазоне термомеханических условий.

7.1 Методика проведения ТМО

Из обточенных прутков сплава Ti-Zr-Nb после высокотемпературной ковки были подготовлены заготовки длиной 100 мм и диаметром 20 мм, которые подвергли РКУП на оснастке с углом пересечения каналов 120°. Это означает, что степень деформации за один проход составляла e=0,7. Перед РКУП проводили отжиг в течение 30 минут при температуре 700 °С с последующей закалкой в воде для достижения и сохранения в материале рекристаллизованного состояния β-фазы [222]. Прессование осуществляли по схеме ВС с поворотом заготовки на 180° в одном направлении после каждого прохода и двум разным температурным режимам: низкотемпературное РКУП при 200 °С и высокотемпературное РКУП при 500 °С. Выбор режимов РКУП обусловлен рекомендациями, разработанными по результатам исследований, описанных в Главе 3, которые выявили нестабильное деформационное поведение сплава в интервале температур 200–500 °С. Увеличение температуры РКУП выше 500 °С ограничено деградацией свойств пресс-формы при повышенных температурах.

Низкотемпературное РКУП осуществляли до n=3 проходов прессования. Увеличение числа проходов РКУП до n=4 приводит к образованию глубоких трещин и/или разрушению заготовки. После каждого прохода заготовки выдерживали в печи в течение 10 мин при температуре процесса. ПДО осуществляли, используя 3 разных подхода [222]. (1) Классический отжиг с постоянным временем выдержки (30 мин) и температуре в диапазоне от 400 °C до 650 °C с шагом в 50 градусов (400, 450, 500, 550, 600, 650) был выбран на основании исследований, представленных в Главе 5. (2) Кратковременный отжиг в течение 5 мин в диапазоне от 500 °C до 600 °C (500, 525, 550, 600), направленный на формирование ультрамелкозернистого, в т.ч. наноструктурного состояния β-фазы. Его выбор обусловлен результатами влияния ПДО на структурообразование сплава после холодной прокатки с интенсивной деформацией, описанного в Главе 5. (3) Изотермический ПДО с варьированием выдержки от 1 до 60 мин при температуре 550 °C, т.к. при этой температуре ТО формируется высокий уровень функциональных свойств в цикле НТМО, как показано в Главе 5 [223].

Перед проведением высокотемпературного РКУП оснастку нагревали до температуры 500 °C (при нагреве выше 500 °C свойства матрицы ухудшаются), а заготовку выдерживали в электропечи в течение 20 мин при 550 °C. Высокотемпературное РКУП проводили непрерывно, в 4 и 8 проходов, с быстрым охлаждением в воде после заключительного. Четыре прохода РКУП были выполнены в течение 4 мин, восемь – в течение 8 мин, соответственно. После РКУП был проведен ПДО при 600 °C в течение 5 мин. Все режимы ПДО после низкотемпературного и высокотемпературного РКУП были реализованы в печи с избыточным давлением аргона и охлаждением в воде [224].

7.2 Влияние низкотемпературного РКУП на структурообразование сплава Ti-Zr-Nb

Из анализа экспериментальных данных, представленных в Главе 5, для реализации низкотемпературного РКУП, была выбрана температура 200 °C, которая ниже температур образования фаз α и ω, а также ниже температуры, при которой начинается процесс динамического деформационного старения (ДДС). Количество проходов прессования определили экспериментально: удалось успешно реализовать 3 прохода РКУП, а при увеличении числа проходов РКУП до 4 большая часть заготовок застревала или разрушалась. После каждого прохода (n=1-4) был проведен анализ структурно-фазового состояния с использованием методов рентгеноструктурного анализа и оптической микроскопии [224,225].

Рентгенограммы сплава Ti-Zr-Nb до и после РКУП представлены на рисунке 7.1 а. Из них следует, что после ТО при температуре 700 °С и последующего РКУП по различным режимам основной фазой является β-фаза. При этом не было выявлено отчетливых рефлексов, указывающих на присутствие вторичных α'', ω и α фаз. Ширина рентгеновских линий β-фазы значительно увеличивается после первого цикла РКУП при 200 °С (рисунок 7.1 б). С увеличением числа проходов РКУП (до n=3) ширина линий β-фазы увеличивается монотонно, что отражает увеличение концентрации дефектов решетки. Стоит отметить, что ширина рентгеновских линий после n=4 не превышает значения этого параметра у сплава после n=3 проходов. Это может быть связано с релаксацией макронапряжений в материале и отсутствием в этой связи увеличения концентрации дефектов решетки и даже ее уменьшением вследствие образования глубоких трещин на поверхности образца после РКУП, n=4 прохода. Отметим, что после РКУП, n=3 и 4, ширина линии $\{200\}_\beta$ превышает ширину линии $\{211\}_\beta$, тогда как до РКУП она была меньше [224,225]. Это превышение обусловлено повышением плотности свободных дислокаций, что было рассчитано в [187] по методике КРЭМ.

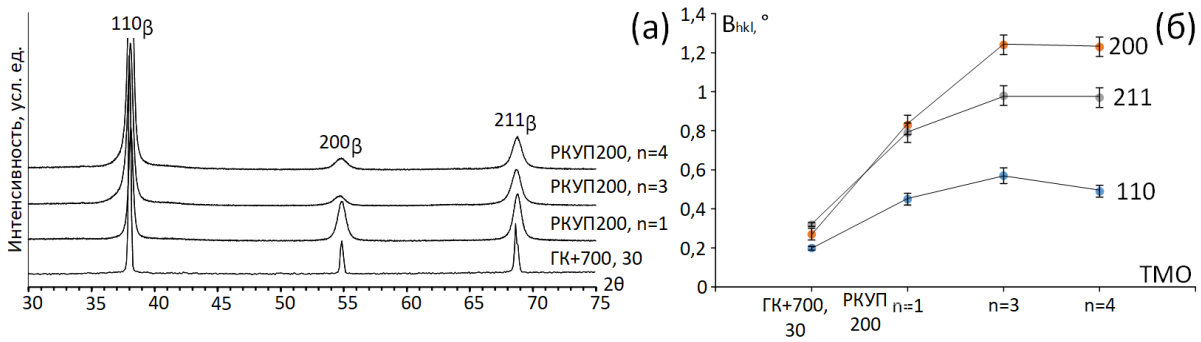

Рисунок 7.1 – Рентгенограммы сплава Ti-Zr-Nb в исходном состоянии и после РКУП при различных условиях (а); ширина линий B_{hkl} β-фазы в сплаве Ti-Zr-Nb до и после РКУП (б) [225]

По результатам металлографического исследования в исходном состоянии в структуре сплава наблюдаются преимущественно равноосные зерна размером около 100 мкм, как показано на рисунке 7.2 а. После двух проходов РКУП наблюдаются пересекающие весь образец параллельные макрополосы, между которыми образуются деформационные микрополосы (пакеты микрополос), пересекающие несколько зерен и ориентированные в направлении деформации, что, вероятно, соответствует плоскостям легкого скольжения (рисунок 7.2 б). Границы исходных зерен искривляются, кроме того, внутри зерен вытравливаются многочисленные дефекты (рисунок 7.2 б). В результате

РКУП (n=3) также, как и после n=2, наблюдаются макрополосы, но более широкие, толщиной до 50 мкм. Структура становится более «мелкозернистой» вследствие того, что пакеты многочисленных параллельных тонких микрополос разделяют исходные зерна (рисунок 7.2 в). Расстояние между микрополосами в пакетах составляет менее 10 мкм, а их плотность увеличивается по сравнению с плотностью после РКУП n=2 (рисунок 7.2 б). После РКУП при 200 °С, n=4 ширина деформационных полос увеличивается и достигает 200 мкм (рисунок 7.2 г). Остальной объём материала иссечен огромным количеством разнонаправленных микрополос. Структура значительно измельчается, при этом границы исходных крупных зерен уже не наблюдаются [224,225].

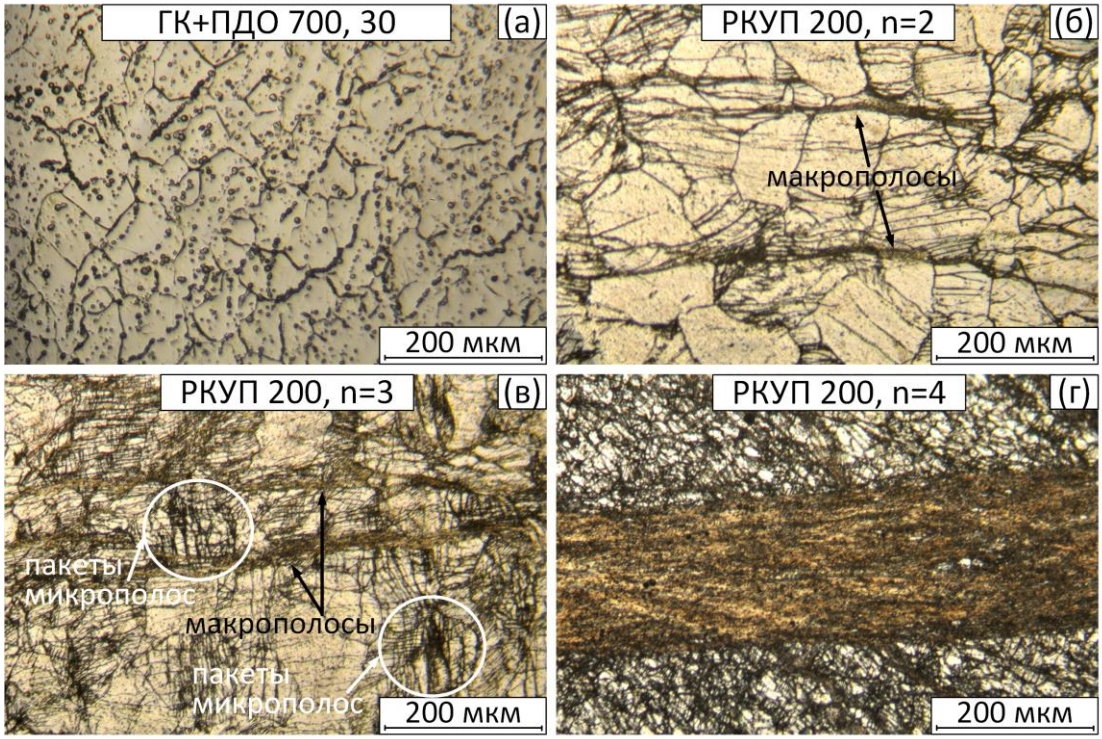

Рисунок 7.2 – Микроструктура сплава Ti-Zr-Nb в исходном состоянии: ГК+ПДО при 700 °С, в течение 30 мин (а) и после РКУП при 200 °С, n=2 (б); n=3 (в); n=4 (г). Оптическая микроскопия [224,225]

Таким образом, низкотемпературное РКУП при 200 °С, вследствие локализации пластической деформации, приводит к формированию микроструктуры с множеством деформационных полос, количество и размер которых растет с увеличением числа проходов. В результате 4 проходов РКУП размер крупных деформационных полос увеличивается до некоторого критического, что, видимо, приводит к образованию макротрещин и, соответственно, к разрушению заготовок. В связи с этим дальнейшее

исследование влияния ПДО на фазо- и структурообразование после низкотемпературного РКУП проводили с использованием заготовок после 3-х проходов.

7.3 Влияние ПДО после низкотемпературного РКУП на структурообразование сплава Ti-Zr-Nb

Рентгеноструктурный анализ показал, что после всех режимов ПДО после РКУП n=3 при 200 °С основной фазовой составляющей остается β-фаза (рисунок 7.3 а, в, г). После РКУП также наблюдается в небольшом количестве α''-фаза (мартенсит) (рисунок 7.3 а). ПДО при 400 °С в течение 30 мин приводит к образованию небольшого количества α-, α''- и ω-фаз [222]. Повышение температуры отжига до 500 °С (30 минут) приводит к увеличению интенсивности линий α-фазы (рисунок 7.3 а). После кратковременного отжига (5 мин) при температурах 500 и 525 °С в сплаве наблюдается α-фаза вместе с основной β-фазой (рисунок 7.3 в). Повышение температуры кратковременного ПДО до 550–600 °С способствует сохранению однофазного состояния, а увеличение времени выдержки при 550 °С до 10 мин способствует образованию и дальнейшему росту количества α-фазы (рисунок 7.3 в), но в гораздо меньшей степени, чем после ПДО при 500 °С. Эти результаты в целом согласуются с высокотемпературной частью С-образной кривой изотермического $\beta \rightarrow \alpha$-превращения выше 500–525 °С [154]. Следует отметить, что в том же сплаве после НТМО с умеренной деформацией, образование α-фазы в результате ПДО при 550 °С не наблюдается (результаты Глав 5 и 6). Можно предположить, что РКУП приводит к повышению температуры и/или изменению кинетики $\beta \rightarrow \alpha$-превращения в этом сплаве [223].

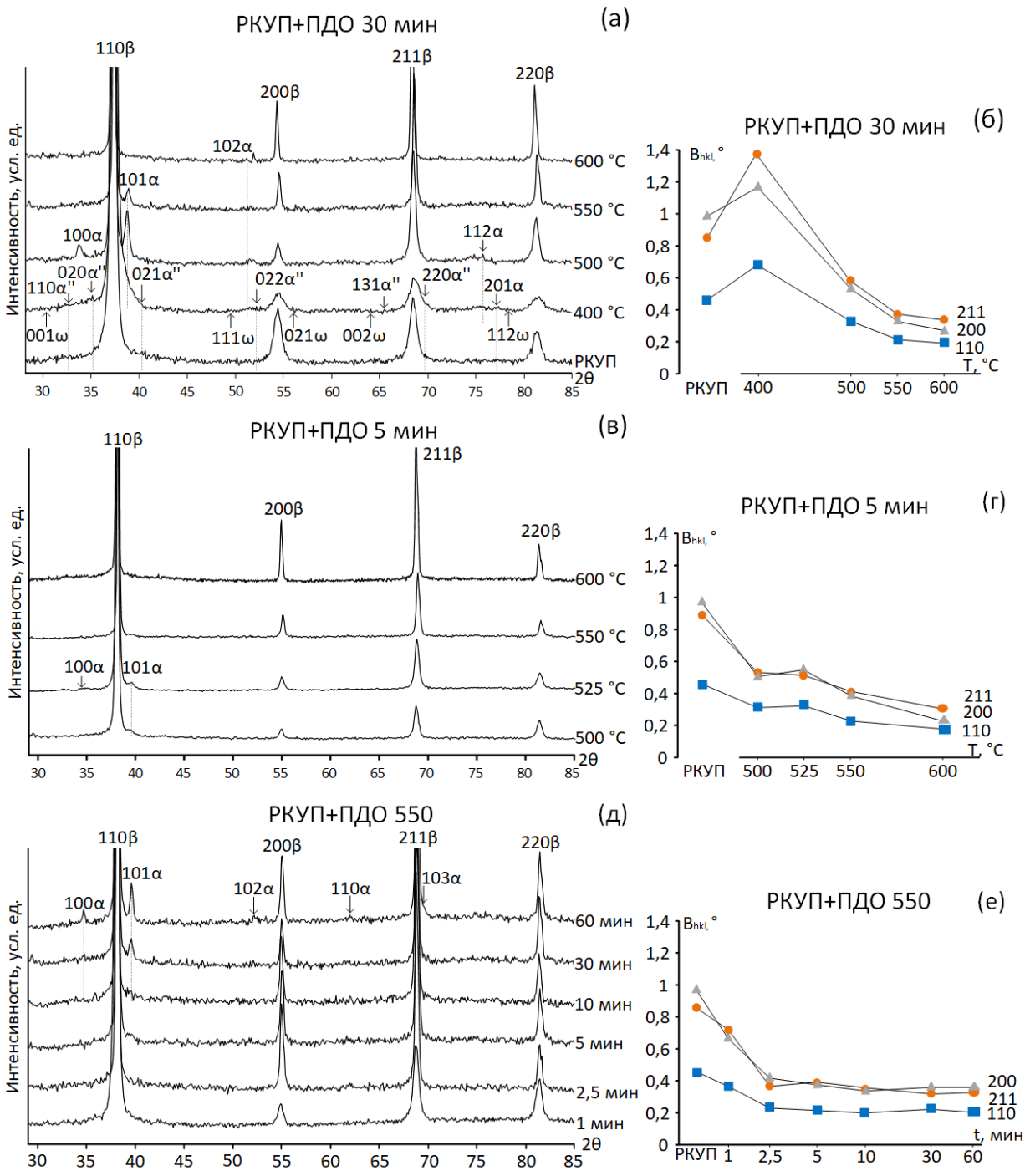

Рисунок 7.3 – Результаты рентгеноструктурного анализа сплава Ti-Zr-Nb после: РКУП+ПДО 30 мин (а, б); РКУП+ПДО 5 мин (в, г); РКУП+ПДО 550 °С (д, е); рентгеновские дифрактограммы (а, в, д); изменения ширины рентгеновской линии $\{110\}_{\beta}$-фазы (а, г, е) [223]

ПДО при 400 °С приводит к дополнительному (после РКУП, n=3) уширению рентгеновских линий β-фазы (рисунок 7.3 б), которое может быть вызвано микроискажениями, сопровождающими дополнительное образование ω-фазы при статическом старении [21]. Отметим, что период решетки β-фазы (a_{β}) после всех

примененных обработок не изменяется и составляет 0,3344±0,0002 нм, что хорошо коррелирует с предыдущими данными для того же сплава. С повышением температуры ПДО от 400 до 600 °С ширина рентгеновских линий β-фазы уменьшается, сначала быстро, а затем монотонно, что соответствует развитию процессов разупрочнения (возврат, полигонизация и рекристаллизация), происходящим в структуре. Ширина линий β-фазы при 550 °С монотонно уменьшается при отжиге в течение 1 и 2,5 мин. Дальнейшее увеличение времени отжига не приводит к существенному изменению ширины рентгеновских линий (рисунок 7.3 е) [223].

Исследование микроструктуры методом оптической микроскопии подтверждают результаты, представленные на рисунке 7.2. РКУП (n=3) приводит к формированию смеси деформационных полос: "широкие" полосы шириной 10–20 мкм, пересекающие все поле зрения на изображениях и ориентированные под углом ~60° к направлению прессования, "промежуточные" полосы шириной 5–8 мкм, параллельные направлению прессования, и "узкие" полосы шириной 3–5 мкм, параллельные широким полосам (рисунок 7.4 а). ПДО при 550 °С, 5 мин (рисунок 7.4 б) не приводит к существенному изменению микроструктуры. Однако, увеличение времени ПДО при 550 °С до 30 мин приводит к значительным структурным изменениям (рисунок 7.4 в), заключающимся в образовании новых мелких зерен размером 1–3 мкм вследствие статической рекристаллизации, происходящей преимущественно в широких деформационных полосах. Кратковременный отжиг при 600 °С (5 мин) (рисунок 7.4 г) способствует развитию рекристаллизации внутри широких и узких деформационных полос в бóльшей степени, чем ПДО при 550 °С (30 мин). В результате ПДО при 600 °С в течение 30 мин рекристаллизация распространяется практически по всему объему материала, формируя однородную зеренную структуру со средним размером зерен 5–10 мкм (рисуное 7.4 д). Дальнейшее повышение температуры ПДО до 650 °С приводит к развитию собирательной рекристаллизации – увеличению среднего размера зерна до 10–20 мкм (рисунок 7.4 е) [223].

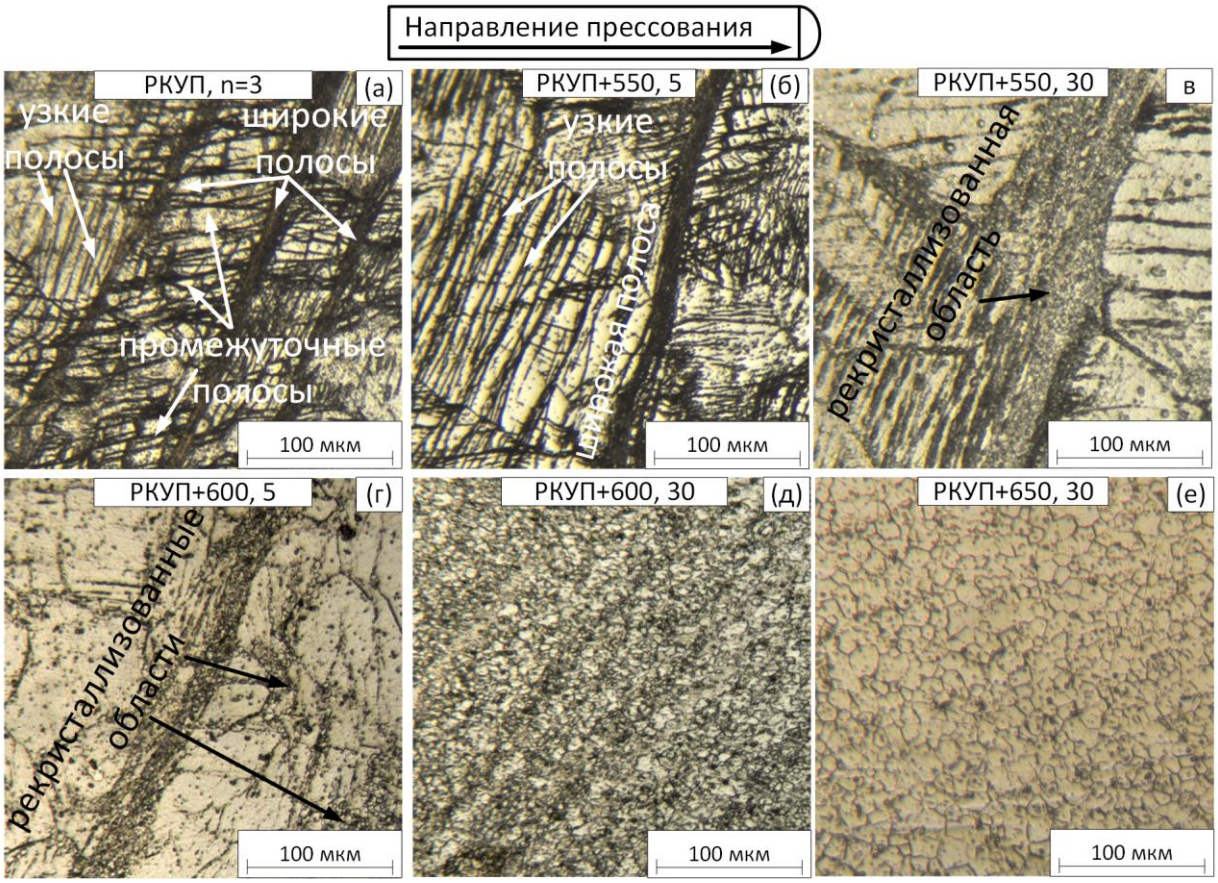

Рисунок 7.4 – Микроструктура сплава Ti-Zr-Nb после: РКУП (а); РКУП550, 5 (б); РКУП+550, 30 (в); РКУП+600, 5 (г); РКУП+600, 30 (д); РКУП+650, 30 (е). Оптическая микроскопия [223]

Более детальный анализ изменения микроструктуры и кристаллографической текстуры был проведен путем сравнения образцов, полученных после РКУП, с образцами, подвергнутыми ПДО при 550 °С (30 мин) и при 600 °С (5 мин) (рисунок 7.5). Снимки СЭМ и EBSD, сделанные с одного и того же участка, позволили изучить особенности микроструктуры в полосах деформации (рисунок 7.5). На рисунке 7.5 а, б показано, что исходное крупное зерно "разрезано" множеством полос деформации, а области малоугловых границ соседствуют с областями высокоугловых границ, причем последние совпадают с полосами деформации. ПДО при 550 °С в течение 30 мин приводит к развитию рекристаллизации внутри широких полос деформации. Узкие полосы деформации совпадают с малоугловыми границами (рисунок 7.5 в, г). Следует отметить, что значительное количество нераспознанных областей (10-20 % зон белого цвета), присутствующих на EBSD-картах, обусловлено высокой плотностью дефектов и искажений кристаллической решетки. Повышение температуры ПДО до 600 °С приводит к

увеличению зон рекристаллизации в широких и узких деформационных полосах (рисунок 7.5 д, е) [223].

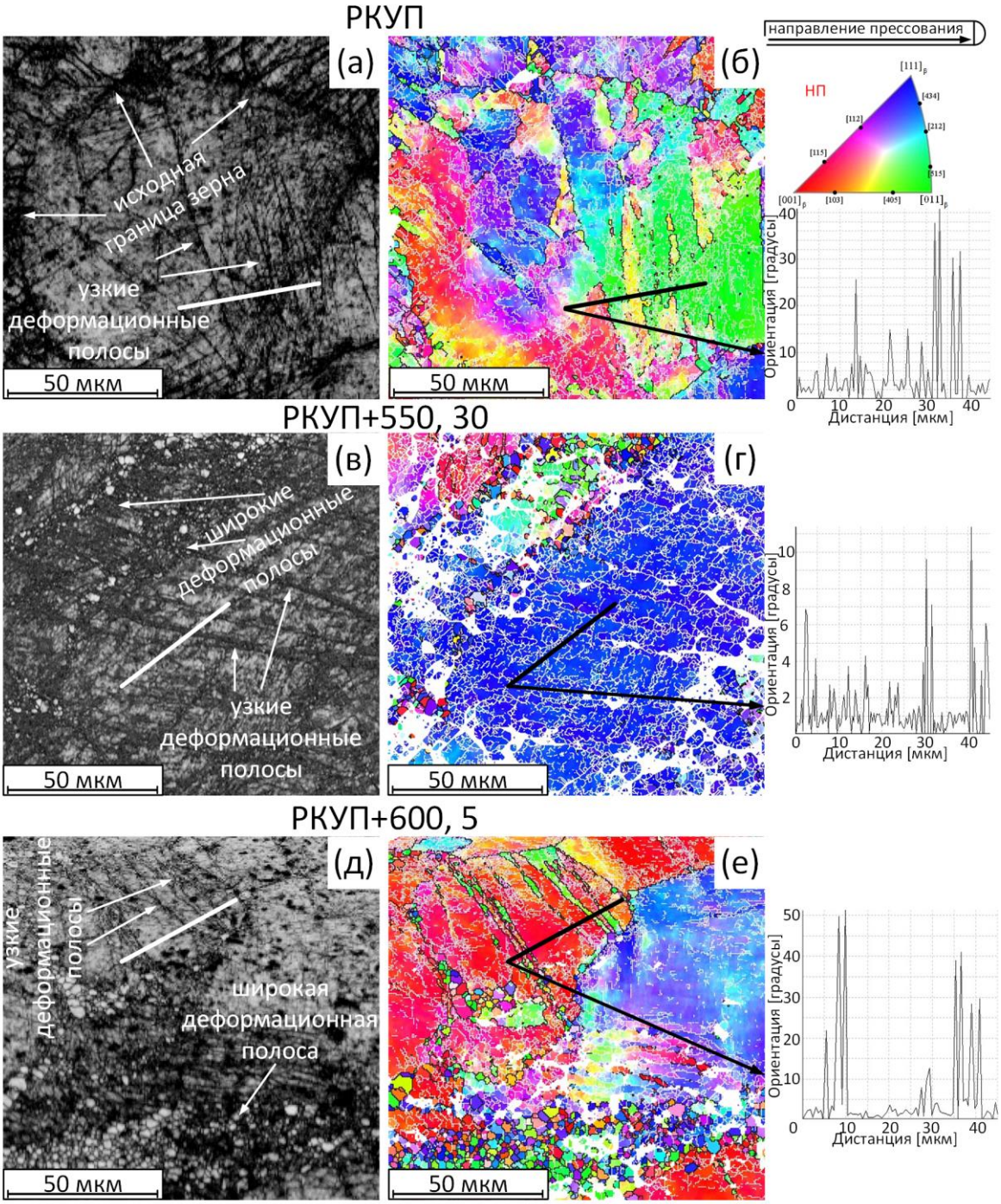

Рисунок 7.5 – Результаты анализа микроструктуры и текстуры Ti-Zr-Nb: РКУП (а, б); РКУП+550, 30 (в, г); и РКУП+600, 5 (д, е); СЭМ-изображения (а, в, д), EBSD-карты (б, г, е). Черные линии соответствуют высокоугловым границам (>15°), белые линии - малоугловым границам (2-15°). Направление прессования – НП [223]

Результаты исследования методом ПЭМ, представленные на рисунке 7.6, демонстрируют микроструктуру сплава после РКУП. В результате РКУП формируется неоднородная микроструктура β-фазы с большим количеством деформационных полос (рисунок 7.6 а, б). Присутствует также некоторое количество α''-мартенсита, индуцированного напряжением (рисунок 7.6 а, б). Многочисленные рефлексы β-фазы и гораздо более слабые рефлексы α''-фазы на соответствующих МКД-картинах (рисунок 7.6 а, б) демонстрируют малоугловое азимутальное размытие, вызванное повышенным несовершенством ориентации их кристаллических решеток из-за очень высокой плотности дислокаций, или образуют сгущения в виде дуг с суммарной мало- или высокоугловой разориентировкой. На рисунке 7.6 а показана полоса деформации шириной 300-350 нм. Внутри этой полосы деформации наблюдаются вытянутые наноразмерные структурные элементы с высокой плотностью дислокаций и признаками наносубзеренной структуры, а также равноосные зерна нанозеренной структуры (рисунок 7.6 а). На рисунке 7.6 б показана полоса деформации шириной ~2 мкм, внутри которой наблюдаются области наносубзеренной структуры и нанозеренной структуры, последняя из которых обусловлена динамической рекристаллизацией в процессе РКУП [223].

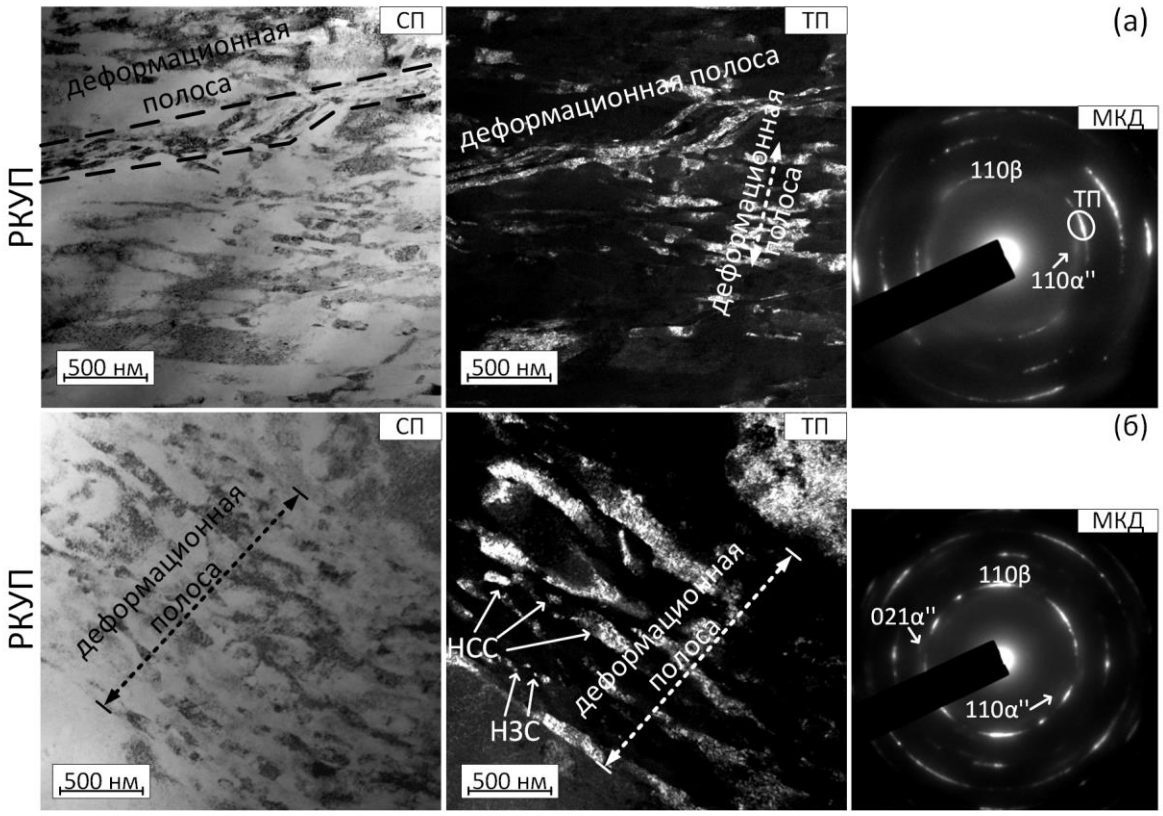

Рисунок 7.6 – ПЭМ-изображения выбранных типичных зон сплава Ti-Zr-Nb после РКУП (а, б). Изображения в светлом поле (СП) и темном поле (ТП), а также микродифракционные картины (МКД) [223]

На рисунке 7.7 показана эволюция микроструктуры в результате ПДО при 550 °С с различным временем выдержки (2,5–60 мин). В результате отжига при 550 °С в течение 2,5 мин сохраняется гетерогенная микроструктура β-фазы, созданная РКУП и содержащая небольшое количество α''-мартенсита (рисунок 7.7 а, б). Внутри исходных зерен β-фазы в результате полигонизации исходной дислокационной субструктуры формируется смешанная полигонизованная нано- и субмикросубзеренная и нанозеренная структура (рисунок 7.7 б, ТП). Однако при этом сохраняются области с высокой плотностью дислокаций, не содержащие явных субграниц (рисунок 7.7 а, ТП1). Процессы рекристаллизации и роста нанозерна/субзерна происходят внутри полос деформации (рисунок 7.7 б). В результате формируется нанокристаллическая структура с размером зерна/субзерна β-фазы до 100 нм (рисунок 7.7 б). Увеличение времени отжига до 10 мин приводит к образованию некоторого количества α-фазы в виде вытянутых пластин толщиной не более 50 нм (рисунок 7.7 в). При этом сохраняется структурная неоднородность и остаются участки с изначально крупными зернами. Размер рекристаллизованных зерен, образующихся внутри полос деформации, несколько увеличивается, но не превышает 150 нм (рисунок 7.7 в, г). После ПДО в течение 60 мин внутри полос деформации формируется смесь нанозеренной и наносубзеренной структуры β-фазы с глобулярными зернами α-фазы размером 50–100 нм (рисунок 7.7 д). Таким образом, с увеличением продолжительности ПДО с 10 до 60 мин при 550 °С форма выделяющихся частиц α-фазы меняется от вытянутых пластин до глобулярных [223].

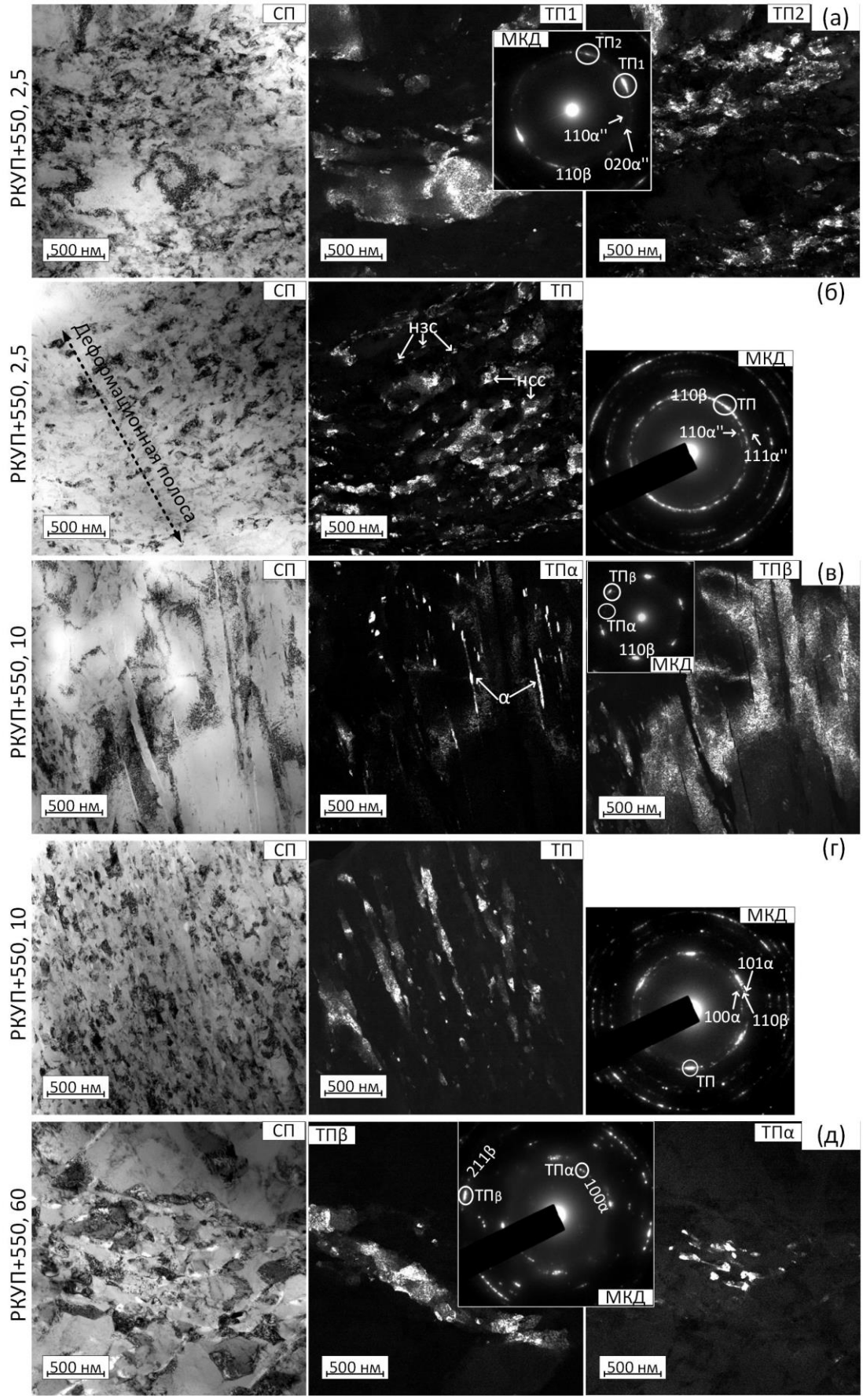

Рисунок 7.7 – ПЭМ-изображения сплава Ti-Zr-Nb после: РКУП+550, 2,5 (а, б); РКУП+550, 10 (в, г); РКУП+550, 60 (д). Изображения в СП и ТП, а также МКД картины [223]

Таким образом, РКУП при 200 °С (n=3) приводит к формированию неоднородной микроструктуры, включающей изначально крупные зерна с высокой плотностью дислокаций, многочисленные широкие и узкие полосы деформации с наноразмерными зернами и субзернами внутри них. Кратковременный ПДО при 550–600 °С приводит к развитию полигонизации основного объема материала, рекристаллизации внутри полос деформации и сохранению структурной неоднородности. Более длительный отжиг при 600 °С (30 мин) приводит к рекристаллизации во всем объеме материала и формированию однородной мелкозернистой структуры со средним размером зерна 5–10 мкм [223].

7.4 Влияние сочетания низкотемпературного РКУП и ПДО на механические и функциональные свойства сплава Ti-Zr-Nb

Результаты измерения твердости сплава после РКУП и ПДО представлены на рисунке 7.8. После ПДО при 400 °С твердость увеличивается до 325 HV за счет дисперсионного упрочнения, обусловленного образованием наночастиц α-фазы и ω-фазы. Повышение температуры ПДО до 500–550 °С в течение 30 мин приводит к небольшому снижению значений HV, что свидетельствует о сохранении упрочнения, вызванного образованием α-фазы. После ПДО при 600–650 °С в течение 30 мин уровень HV возвращается к исходному значению до РКУП (рисунок 7.8 а). После кратковременного отжига твердость сначала снижается (с 283 после РКУП до 225 HV после ПДО при 500 °С, 5 мин), затем возрастает (245 HV после ПДО при 525 °С, 5 мин); а затем продолжает снижаться с повышением температуры отжига (550–600 °С) (рисунок 7.8 б). Увеличение значения HV после ПДО при 525 °С в течение 5 мин можно объяснить упрочнением в результате образования α-фазы. Увеличение продолжительности ПДО при 550 °С (рисунок 7.8 в) приводит к тому, что значения HV сначала уменьшаются (220-240 HV после ПДО при 550 °С, 1–5 мин), а затем увеличиваются до 250–270 HV после ПДО при 550 °С, 10–60 мин). Таким образом, можно предположить, что упрочнение, вызванное образованием α-фазы, более значительно, чем разупрочнение, вызванное процессами полигонизации и рекристаллизации [223].

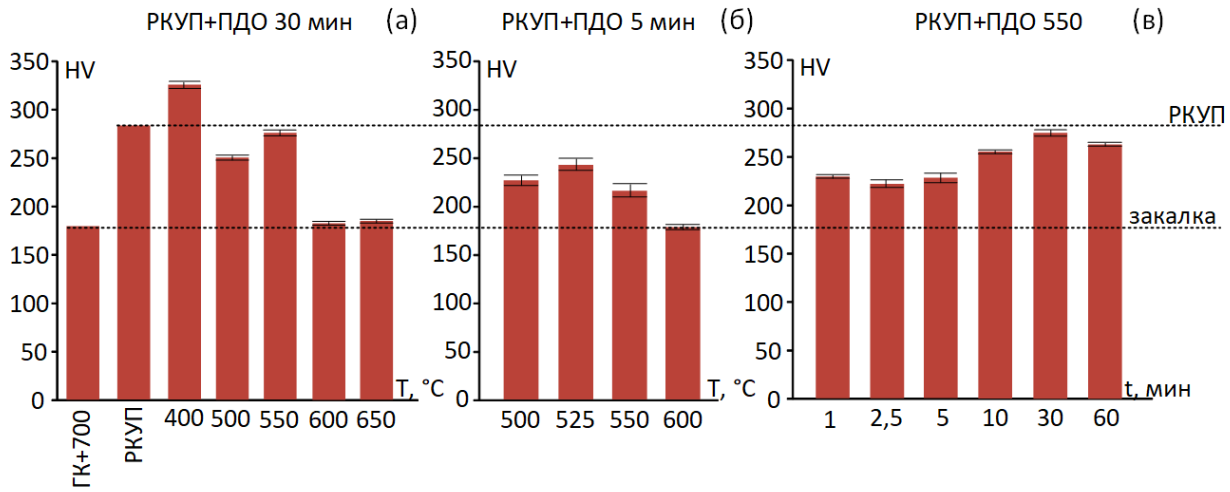

Рисунок 7.8 – Твердость сплава Ti-Zr-Nb после: РКУП+ПДО 30 мин (а); РКУП+ПДО 5 мин (б); РКУП+ПДО 550 (в) [223]

На рисунке 7.9 а-в показаны типичные диаграммы напряжение-деформация при растяжении и определенные по ним значения фазового предела текучести, дислокационного предела текучести, предела прочности и относительного удлинения до разрушения (рисунок 7.9 г-е) [223].

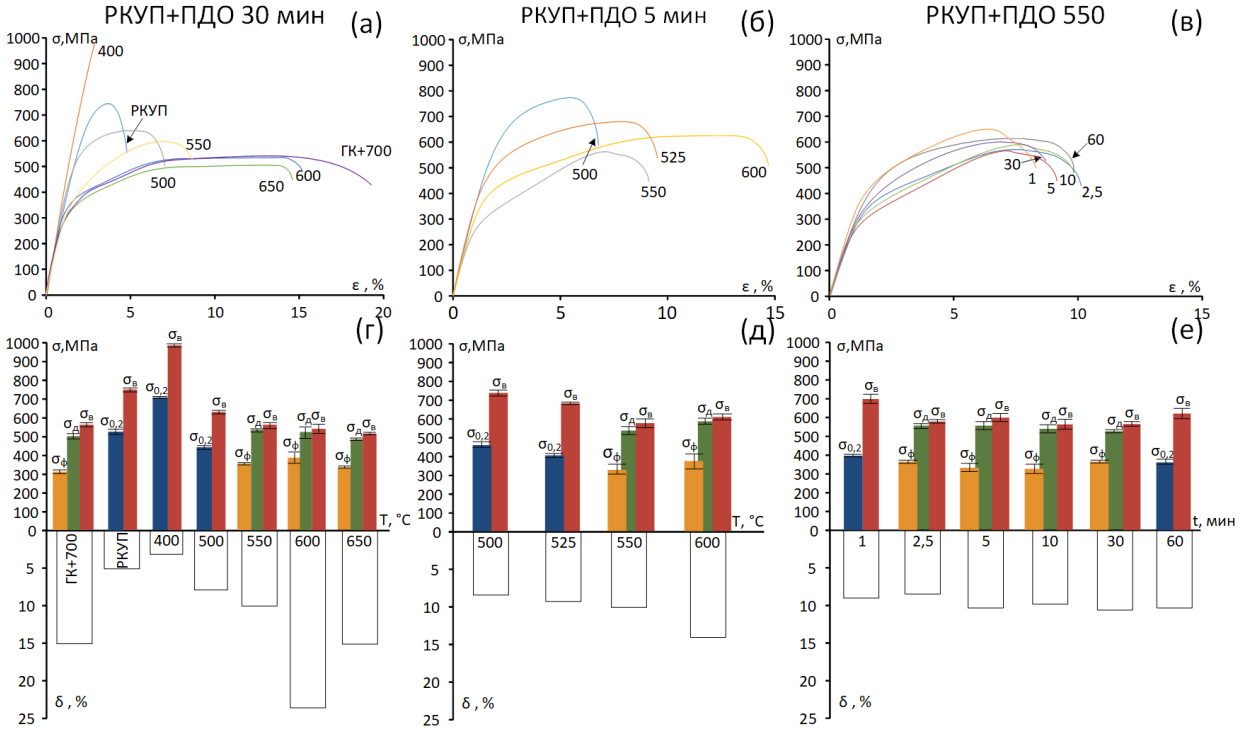

Рисунок 7.9 – Механические характеристики сплава Ti-Zr-Nb: диаграммы напряжение-деформация (а-в); диаграммы механических свойств (г-е) после: РКУП+ПДО 30 мин (а, г); РКУП+ПДО 5 мин (б, д); РКУП+ПДО при 550 °С (в, е) [223]

Прочностные характеристики хорошо коррелируют с результатами измерений твердости (рисунок 7.9 г-е). РКУП значительно увеличивает предел прочности $\sigma_в$ по сравнению с исходным недеформированным состоянием, с 580 до 760 МПа (рисунок 7.9 г). После отжига при 400 °С в течение 30 мин сплав находится в наиболее упрочненном состоянии (~980 МПа), но становится хрупким (δ<3 %) (рисунок 7.9 а, г) из-за изменений в фазовом составе. Дальнейшее повышение температуры ПДО приводит к снижению прочности и повышению пластичности. Полное восстановление пластичности (δ>20 %) достигается после отжига при 600 °С и связано с рекристаллизацией всего объема сплава [223].

После кратковременного (5 мин) отжига при 500 °С прочность материала сравнима с прочностью после РКУП, но пластичность выше (рисунок 7.9 б, д). При повышении температуры до 550 °С прочность монотонно снижается, а пластичность увеличивается (δ=9,8 %). Небольшое снижение прочности и значительное увеличение пластичности после ПДО при 600 °С по сравнению с ПДО при 550 °С объясняется развитием рекристаллизации [223].

Изменение времени выдержки в процессе ПДО при постоянной температуре (550 °С) наглядно иллюстрирует протекание процессов разупрочнения, вызванного полигонизацией/рекристаллизацией, и упрочнения, вызванного выделением α-фазы. После очень короткого (1 мин) ПДО при 550 °С $\sigma_в$ несколько снижается по сравнению с РКУП: с 760 до 695 МПа (рисунок 7.9 е). Увеличение времени ПДО до 2,5 мин приводит не к снижению прочности, а к проявлению различия между дислокационным и фазовым пределами текучести ($\Delta\sigma$). Значение $\Delta\sigma$ достигает максимума (~240 МПа) после ПДО при 550 °С (5 мин), затем снижается с увеличением времени ПДО (рисунок 7.9 е) и становится неразличимым после ПДО при 550 °С (60 мин). По мере увеличения времени ТО с 10 до 60 мин значение $\sigma_в$ также увеличивается, что отражает доминирующее влияние дисперсионного упрочнения (рисунок 7.9 в, е) [223].

На рисунке 7.10 показаны диаграммы «напряжение-деформация», полученные в ходе циклических механических испытаний с увеличением степени деформации в каждом цикле. Изменение фазового $\sigma_ф$ и дислокационного $\sigma_д$ пределов текучести, накопленной остаточной деформации ε_{acc} и сверхупругой обратимой деформации ε_r^{SE}, определенных по этим диаграммам, представлено на рисунке 7.11 а-и [223].

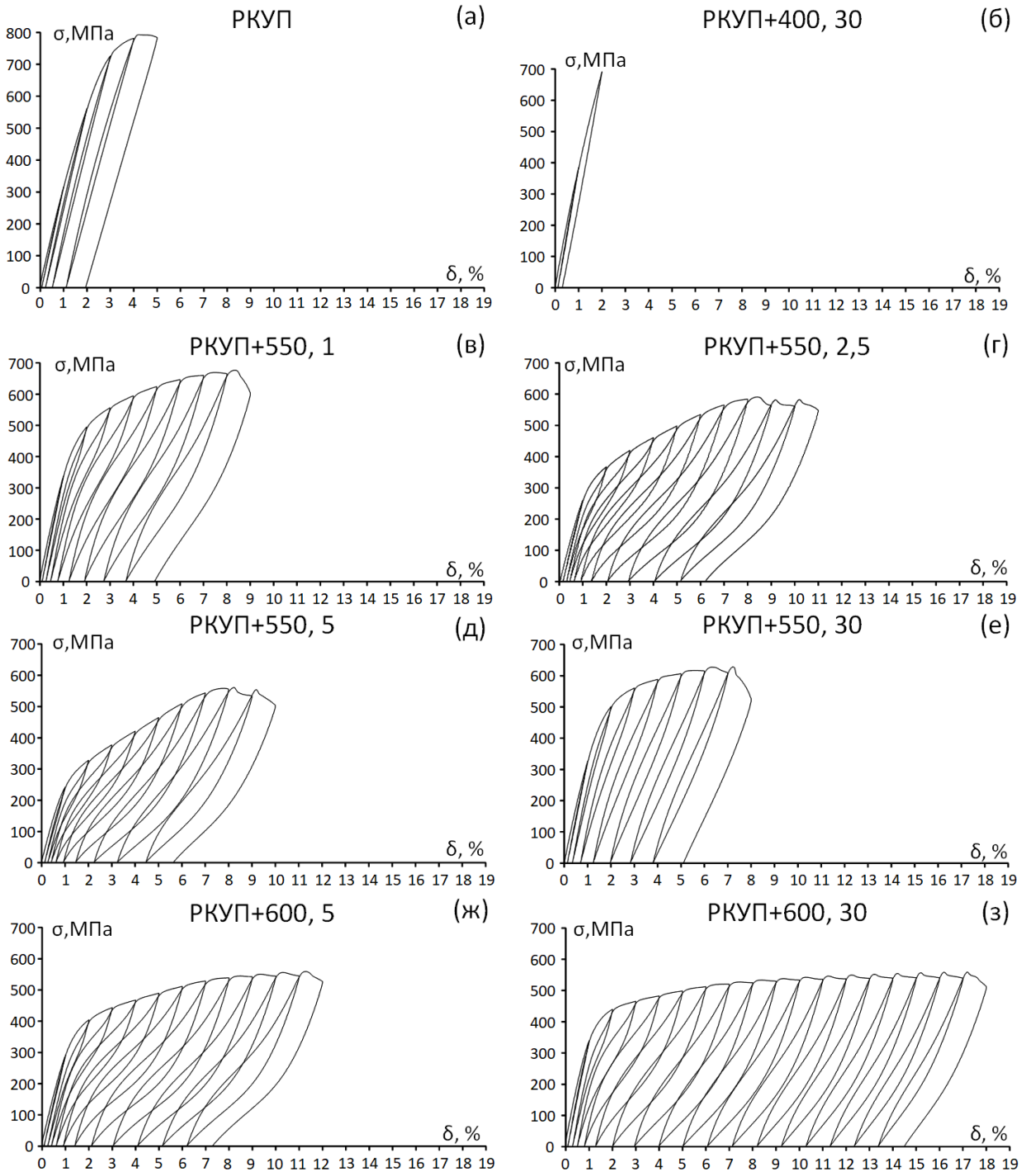

Рисунок 7.10 – Диаграммы нагрузки-разгрузки сплава Ti-Zr-Nb после: РКУП (а); РКУП+400, 30 (б); РКУП+550, 1 (в); РКУП+550, 2,5 (г); РКУП+550, 5 (д); РКУП+550, 30 (е); РКУП+600, 5 (ж); РКУП+600, 30 (з) [223]

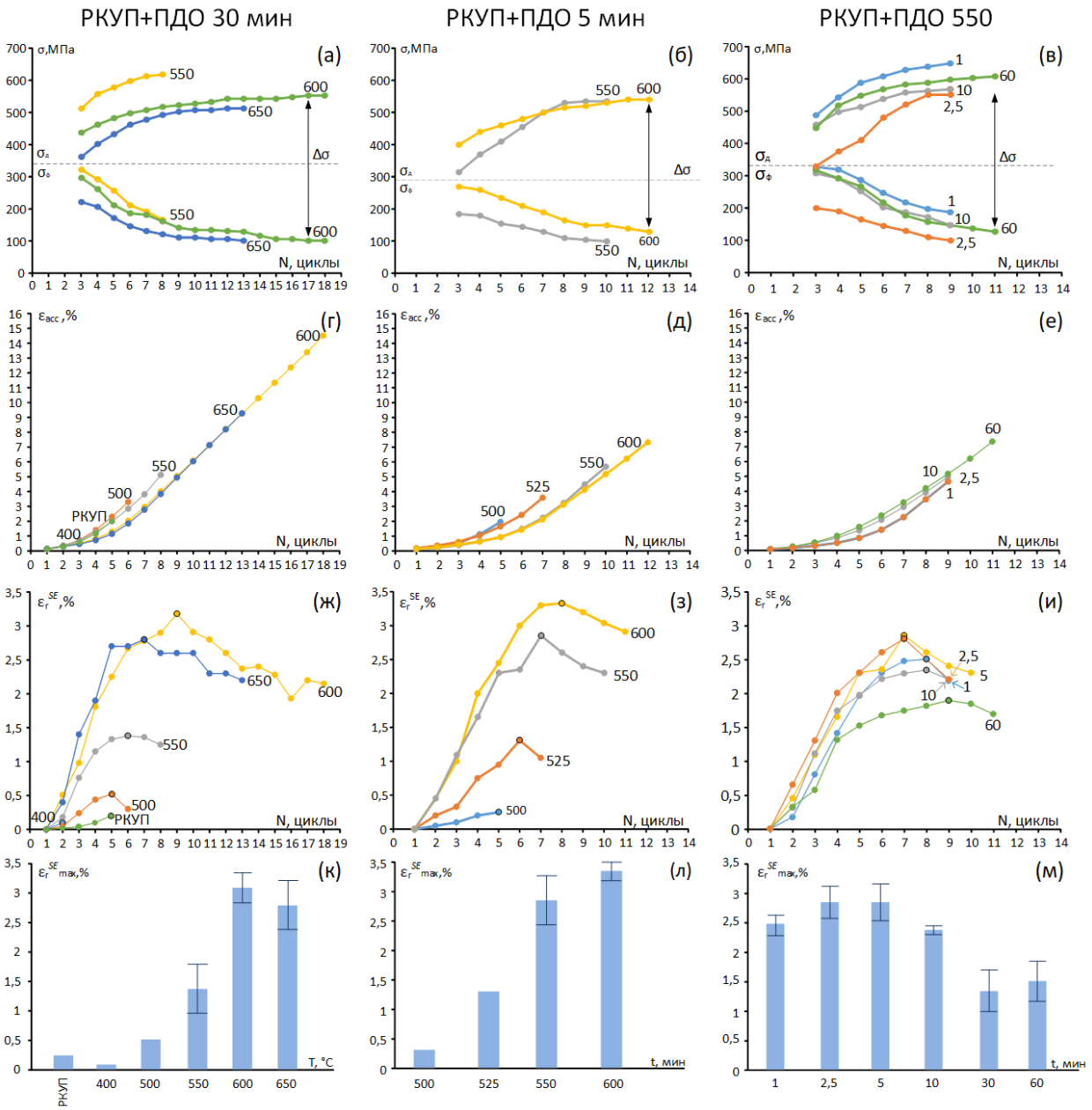

Рисунок 7.11 – Изменение фазового и дислокационного пределов текучести (а-в); накопленной остаточной деформации (г-е); сверхупругой обратимой деформации в зависимости от цикла (ж-и); значения максимальной сверхупругой обратимой деформации ($\varepsilon_r{}^{SE}{}_{max}$) (к-м) сплава Ti-Zr-Nb; РКУП+ПДО 30 мин (а, г, ж, к); РКУП+ПДО 5 мин (б, д, з, л); РКУП+ПДО550 (в, е, и, м) [223]

При циклических испытаниях сплав после РКУП и ПДО при 400 °С практически не проявляет сверхупругости (рисунок 7.10 а, б и рисунок 7.11 ж, к). Во всех остальных случаях сверхупругое поведение наблюдается уже с первого цикла, а форма "сверхупругой петли" совершенствуется по мере увеличения наведенной деформации (рисунок 7.10). Значение дислокационного предела текучести значительно увеличивается в течение первых

10 циклов (рисунок 7.11 а-в). Одновременно с этим уменьшается фазовый предел текучести, что сопровождается совершенствованием сверхупругого поведен. Увеличение разности дислокационного и фазового пределов текучести $\Delta\sigma$ связано с явлением упрочнения пластической деформацией. После всех обработок, приводящих к ярко выраженному сверхупругому поведению, эта разность достигает примерно одного и того же уровня 450–500 МПа [223].

С точки зрения применения, значения накопленной деформации ε_{acc} и сверхупругой деформации ε_r^{SE} являются основными количественными характеристиками функционального поведения СПФ. Видно, что после РКУП+ПДО при 600–650 °С (30 мин) и при 550 °С (1–5 мин) сплав демонстрирует быстрый рост сверхупругой деформации и медленное накопление остаточной деформации (рисунок 7.11 г-е). Стоит отметить, что во всех этих случаях сплав находится в однофазном β состоянии. После этих режимов ПДО сверхупругая деформация достигает максимальных значений в 7-9-м циклах ($\varepsilon_r^{SE}{}_{max}\geq$2,8 %). Наибольшая максимальная сверхупругая деформация $\varepsilon_r^{SE}{}_{max}$=3,4±0,4 % получена после кратковременного (5 мин) ПДО при 600 °С (рисунок 7.11 л) [223].

Таким образом, в результате исследования механических и функциональных свойств показано, что после РКУП (200 °С) сплав обладает высокой прочностью ($\sigma_в\approx$760 МПа), но низкой пластичностью ($\delta\approx$5 %) и низкими характеристиками сверхупругости ($\varepsilon_r^{SE}{}_{max}\approx$0,2 %). Кратковременный ПДО при 550–600 °С приводит к повышению сверхупругих свойств ($\varepsilon_r^{SE}{}_{max}$=3,0-3,4 %) и сохранению относительно высоких прочностных характеристик ($\sigma_в\geq$600 МПа). Более длительный отжиг при 600 °С (30 мин) формирует комплекс свойств близкий к исходному рекристаллизованному состоянию ($\sigma_в\approx$550 МПа).

7.5 Влияние высокотемпературного РКУП на структурообразование сплава Ti-Zr-Nb

Исследование влияния высокотемпературного РКУП при 500 °С на структуру и свойства сплава оценивали, сравнивая с результатами, полученными в результате низкотемпературного РКУП при 200 °С n=3 прохода с ПДО при 600 °С в течение 5 мин, демонстрирующего наиболее высокий комплекс свойств.

На рисунке 7.12 а приведены рентгеновские дифрактограммы после различных режимов РКУП, в которых основной фазовой составляющей является β-фаза. На дифрактограммах видны очень слабые линии вторичных фаз. Хотя точная идентификация этих линий затруднена, можно с высокой вероятностью утверждать о сосуществовании как α, так и α''-фаз после РКУП500-4, РКУП200-3+600-5 и РКУП500-8+600-5. С другой

стороны, на дифрактограмме после РКУП500-8 отчетливо видны линии только α-фазы [224]. Ширина рентгеновских линий β-фазы после РКУП500-8 больше, чем после РКУП500-4, что указывает на значительный вклад увеличенного числа циклов РКУП в увеличение концентрации дефектов решетки (рисунок 7.12 б). Наблюдаемое уменьшение ширины линии после ПДО при 600 °С в течение 5 мин свидетельствует о размягчении материала вследствие полигонизации и рекристаллизации. Ширина рентгеновских линий β-фазы в результате ПДО, после режимов РКУП200-3 и РКУП500-8 практически идентична, при том что непосредственно после РКУП200-3 она была в 2-3 раза больше, чем после РКУП500-8. Последнее обстоятельство, наряду с гораздо более резким уменьшением B_{200}, чем B_{211}, и переходом к «нормальному» соотношению $B_{200}<B_{211}$ в случае РКУП500-8, свидетельствует о резком уменьшении плотности свободных дислокаций после РКУП500-8 по сравнению с РКУП200-3. После всех режимов РКУП соответствующий параметр решетки β-фазы соответствует a=3,344±0,004 Å.

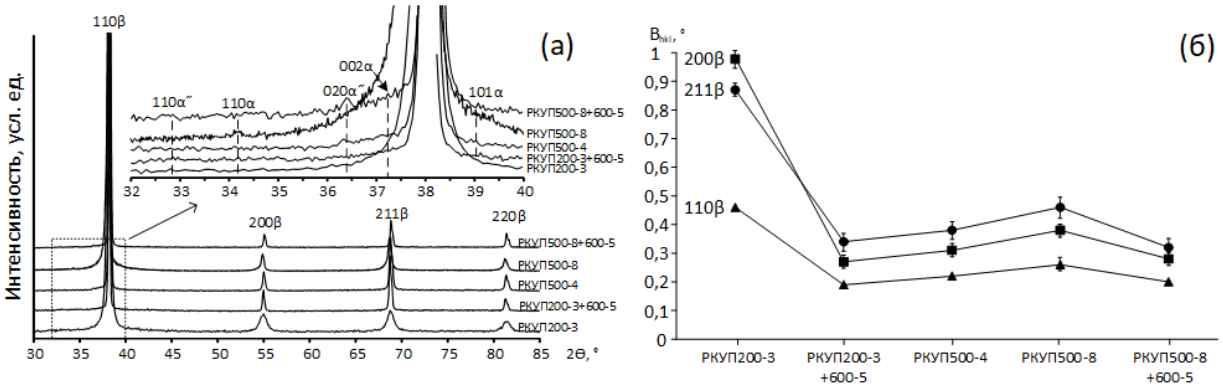

Рисунок 7.12 – Рентгеновские дифрактограммы сплава Ti-Zr-Nb после различных режимов РКУП (а); ширина рентгеновских линий β-фазы сплава Ti-Zr-Nb после различных режимов РКУП (б) [224]

EBSD-карты, приведенные на рисунке 7.13, демонстрируют микроструктуру сплава после различных режимов РКУП. Высокотемпературный РКУП500-4 приводит к формированию сильно деформированной структуры с высокой плотностью дефектов решетки, сосредоточенных в субграницах (рисунок 7.13 а). Некоторые элементы структуры (зерна, субзерна) вытянуты в направлении прессования. Локально наблюдаются очень мелкие рекристаллизованные зерна, но в исходных крупных зернах наблюдаются многочисленные малоугловые границы (субграницы). Увеличение числа проходов от РКУП500-4 до РКУП500-8 увеличивает плотность дефектов кристаллического строения (рисунок 7.13 б). Однако, несмотря на то, что общее количество границ увеличивается

почти в 2 раза, на таком же по размеру участке длиной 50 мкм после РКУП500-8 отношение малоугловых границ (субграниц) к общему количеству границ остается прежним: 89,7 % после РКУП500-4 и 89,4 % после РКУП500-8 (рисунок 7.13 а, б). Это свидетельствует об общем измельчении смешанной зеренной и субзеренной структуры. После РКУП500-4 и РКУП500-8 преобладают элементы структуры случайной формы и размеров, а наличие большого количества малоугловых границ свидетельствует о протекании в материале процессов динамической полигонизации (рисунок 7.13 а, б). ПДО при 600 °С в течение 5 мин после РКУП500-8 приводит к формированию преимущественно статически рекристаллизованной структуры со средним размером зерна 4±1 мкм. Малоугловые границы практически отсутствуют (рисунок 7.13 в). Такой же кратковременный отжиг образца РКУП200-3 приводит к формированию смешанной структуры. Статическая рекристаллизация происходит не полностью и участки с мелкими рекристаллизованными зернами занимают 20±5 % от всей площади. В то же время в структуре наблюдаются статически полигонизованные области с большим количеством малоугловых границ (рисунок 7.13 г). Важно отметить, что по соотношению количества малоугловых границ к общему количеству границ высокотемпературное РКУП приводит к более высоким значениям, чем низкотемпературное РКУП+ПДО, и это соотношение составляет ~90 % для первого и ~60 % для второго (рисунок 7.13 а, б, г) [224].

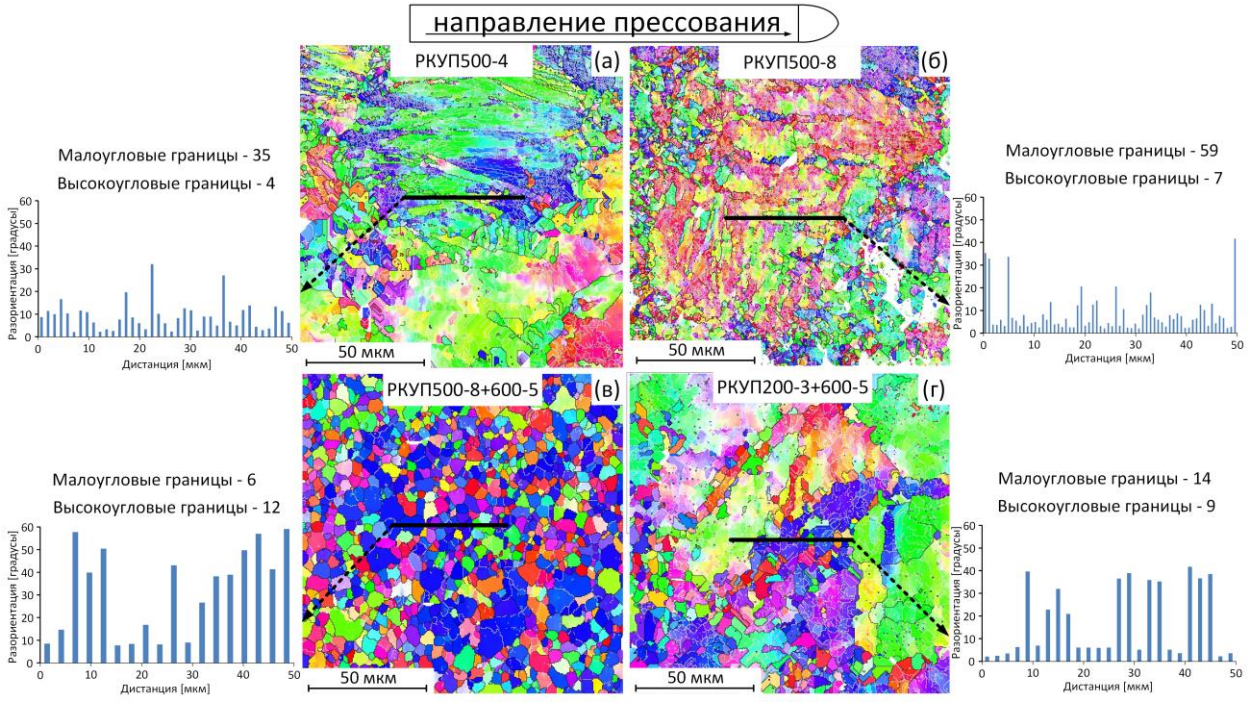

Рисунок 7.13 – EBSD-изображения после: РКУП500-4 (а), РКУП500-8 (б), РКУП500-8+600-5 (в), РКУП200-3+600-5 (г). Черные линии соответствуют высокоугловым границам (>15°), белые линии - малоугловым границам (2-15°) [224]

На рисунке 7.14 показаны обратные полюсные фигуры, построенные в направлении прессования, со шкалами интенсивности, рассчитанными по EBSD-картам (рисунок 7.13). Образцы после РКУП500-4 и после РКУП500-8 демонстрируют схожую кристаллографическую текстуру с максимумом в направлении $[011]_{\beta}$ (рисунке 7.14 а, б). В результате ПДО при 600 °С в течение 5 мин образец РКУП500 демонстрирует сильную кристаллографическую текстуру в направлении $[111]_{\beta}$ (рисунок 7.14 в). В образце РКУП200-3 после такого же кратковременного отжига формируется размытая текстура без преимущественной ориентировки (рисунок 7.14 г). Это можно объяснить взаимодействием текстур, образовавшихся в результате процессов статической полигонизации, метадинамической и статической рекристаллизации [224].

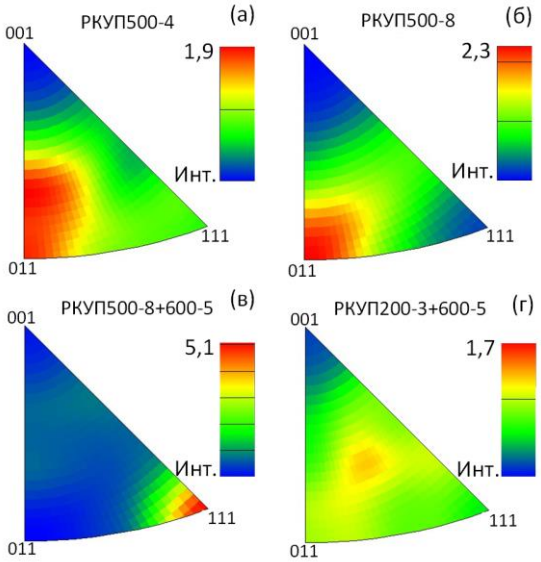

Рисунок 7.14 – Обратные полюсные фигуры после: РКУП500-4 (а); РКУП500-8 (б); РКУП500-8+600-5 (в); РКУП200-3+600-5 (г) [224]

Результаты исследования тонкой структуры и фазовых состояний сплава Ti-Zr-Nb методом ПЭМ представлены на рисунке 7.15. Они коррелируют с результатами рентгеноструктурного и EBSD-анализа и уточняют некоторые детали структуры, субструктуры и фазового состава. После РКУП500-4 формируется субмикрокристаллическая структура β-фазы со средним размером зерна/субзерна около 500 нм (рисунок 7.15 а). На МКД–картине помимо основной β-фазы видны рефлексы α- и α''-фазы. Рефлексы β-фазы и α''-фазы на соответствующих МКД-картинах (рисунок 7.15 а), которые проявляют малоугловое азимутальное размытие, вызванное повышенным несовершенством ориентации кристаллической решетки из-за высокой плотности дислокаций, вносимой пластической деформацией матрицы и наследуемой α''-мартенситом. На изображениях в темном поле внутри зерен наблюдаются субзерна. После

РКУП500-8 на МКД–картинах присутствуют рефлексы α- и α''-фаз (рисунок 7.15 б). Этот факт уточняет фазовый состав, так как рефлексы α'' не были обнаружены на рентгеновской дифрактограмме после РКУП500-8 (рисунок 7.12 а). РКУП200-3+600-5 приводит к формированию субмикрокристаллической структуры β-фазы с наличием отдельных нанозерен/наносубзерен размером 100–200 нм [224].

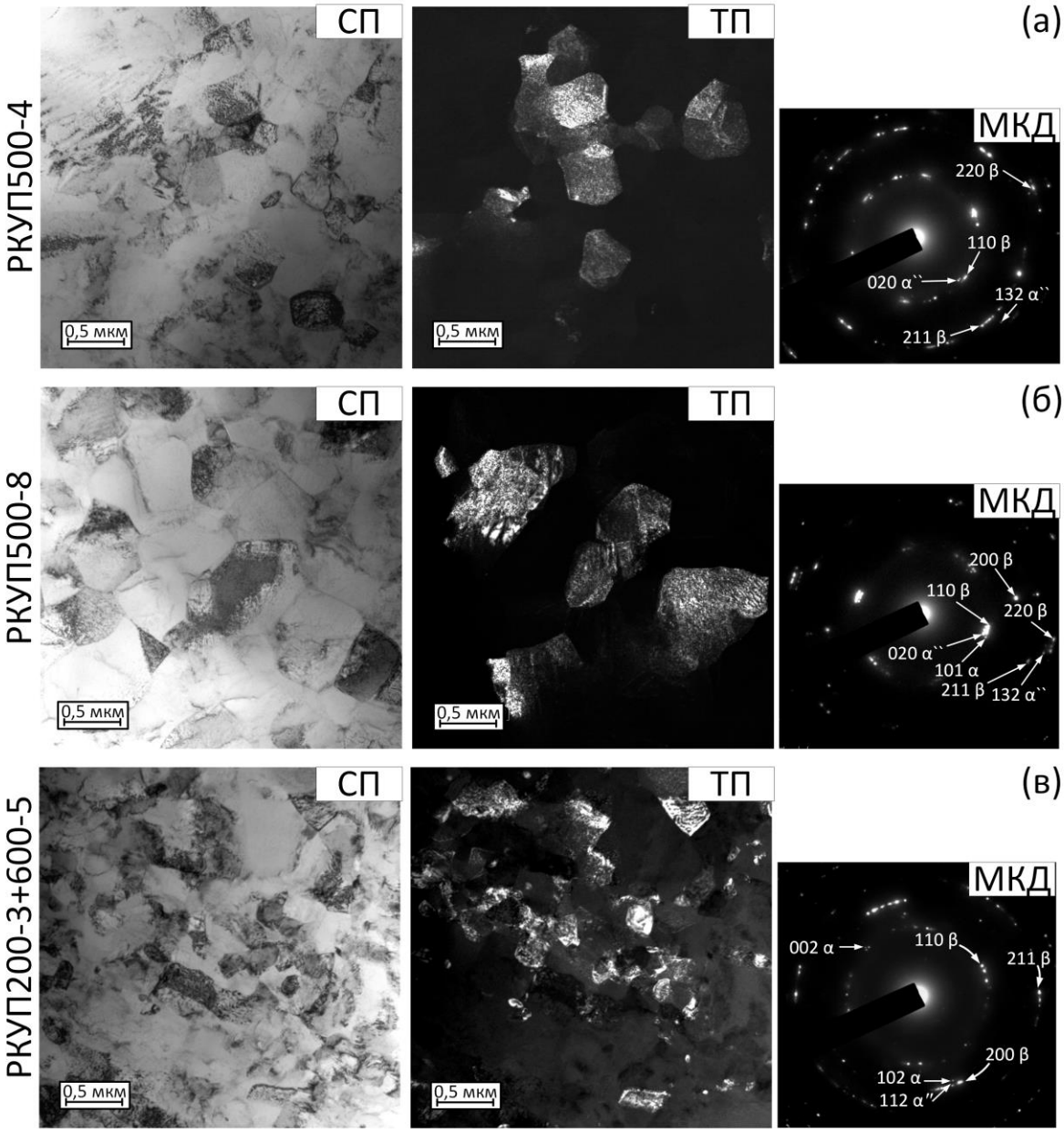

Рисунок 7.15 – ПЭМ изображения сплава Ti-Zr-Nb после РКУП500-4 (а), РКУП500-8 (б) и РКУП200-3+600-5 (в). Изображения в СП и ТП, а также МКД картины [224]

Таким образом, показано, что в результате высокотемпературного РКУП при 500 °С (n=4) формируется сильно деформированная динамически полигонизованная субструктура β-фазы. Увеличение числа проходов до n=8 приводит к субструктурному упрочнению

материала, измельчению зерен/субзерен и выделению α-фазы. В обоих случаях в сплаве наблюдается благоприятная кристаллографическая текстура с максимумом в направлении $[011]_\beta$ параллельно направлению прессования. В результате дополнительного ПДО при 600 °С в течение 5 мин после РКУП n=8 проходит полная рекристаллизация сплава со средним размером зерна 4±1 мкм, и не вполне благоприятной текстурой $[111]_\beta$.

7.6 Влияние высокотемпературного РКУП на механические и функциональные свойства сплава Ti-Zr-Nb

Диаграммы деформации, полученные в результате статических испытаний на растяжение представлены на рисунке 7.16 а, а механические свойства на рисунке 7.16 б. После РКУП500-8 сплав демонстрирует наиболее высокие показатели прочности ($\sigma_в$=897 МПа), но низкую пластичность (δ=5,9 %). Сравнивая результаты статических испытаний сплава после высокотемпературного РКУП и низкотемпературного РКУП, можно заметить, что прочностные характеристики первого выше, чем у второго. Отжиг после РКУП500-8 приводит к снижению прочности ($\sigma_в$=615 МПа) и увеличению пластичности (δ=15,0 %), что связано с развитием рекристаллизации. После РКУП500-4 сплав демонстрирует высокую прочность ($\sigma_в$=670 МПа) и достаточную пластичность (δ=13,3 %). Относительно низкие значения модуля Юнга (<40 ГПа) сплав проявляет после РКУП500-4 и РКУП200-3+600-5. Кроме того, только для этих видов обработки наблюдается значительная разница между значениями $\sigma_д$ и $\sigma_ф$, которая больше после РКУП200-3+600-5 [224].

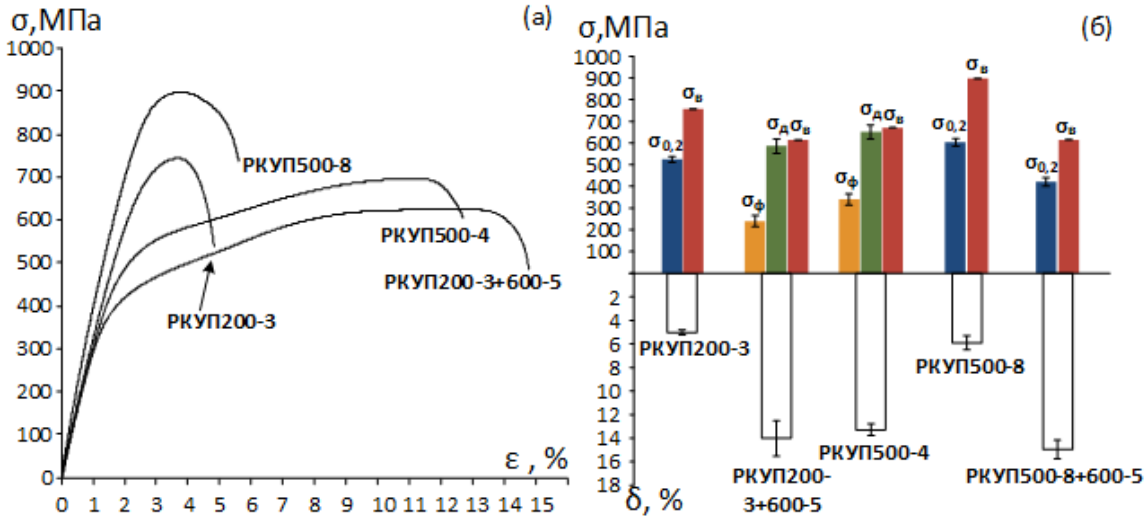

Рисунок 7.16 – Кривые "напряжение–деформация" (а); диаграммы механических свойств сплава Ti-Zr-Nb после различных режимов ТМО (б) [224]

На рисунке 7.17 а-г показаны диаграммы «напряжение–деформация», полученные в ходе циклических механических испытаний с увеличением деформации в каждом цикле. Изменения сверхупругой обратимой деформации ε_r^{SE} и накопленной остаточной деформации ε_{acc}, определенные по этим диаграммам, представлены на рисунке 7.17 д, е [224].

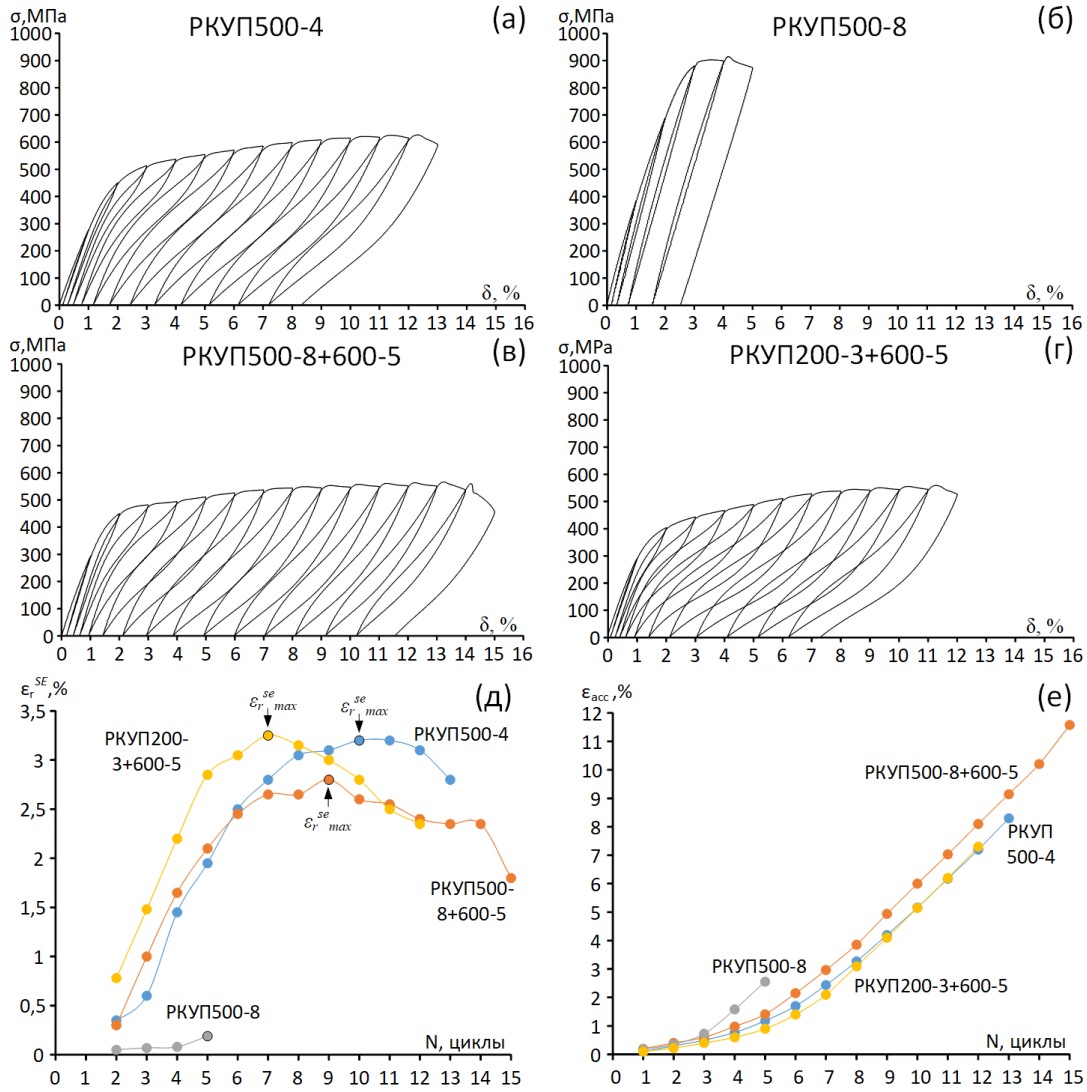

Рисунок 7.17 – Диаграммы нагрузки–разгрузки сплава Ti-Zr-Nb с увеличением общей деформации на 1 % в каждом цикле: РКУП500-4 (а), РКУП500-8 (б), РКУП500-8+600-5 (в), РКУП200-3+600-5 (г). Зависимости сверхупругой обратимой деформации (д) и накопленной остаточной деформации (е) от суммарной наведенной деформации [224]

Сплав после РКУП500-4 демонстрирует сверхупругое поведение, характеризующееся высоким значением максимальной сверхупругой деформации – 3,1 % и медленным накоплением остаточной деформации (рисунок 7.17 а, д, е). Увеличение

количества проходов до n=8 при РКУП500 приводит к деградации сверхупругости в связи с преждевременным разрушением (рисунок 7.17 б, д). Наблюдаемые результаты после РКУП500-8 можно объяснить развитием дислокационной субструктуры в β-фазе с высокой плотностью дислокаций и соответствующим субструктурным упрочнением, а также наличием небольшого количества α-фазы. Благодаря процессам рекристаллизации, происходящим в результате ПДО при 600 °С после РКУП500-8, значительно повышается пластичность, которая позволяет сплаву выдерживать наибольшее количество циклов до разрушения (рисунок 7.17 в). Однако, максимальная сверхупругая деформация, проявленная в 9-м цикле после РКУП500-8+600-5, относительно низкая (~2,5 %), а накопление остаточной деформации (ε_{acc}) происходит быстрее, чем после РКУП200-3+600-5 и РКУП500-4 (рисунок 7.17 е) [224].

Таким образом, показано, что после высокотемпературного РКУП при 500 °С (n=4) сплав Ti-Zr-Nb демонстрирует высокий комплекс механических и функциональных свойств: высокая прочность и сверхупругая обратимая деформация (${\varepsilon_r}^{SE}{}_{max}$=3,1 %), низкий модуль Юнга и удовлетворительная пластичность. Увеличение числа проходов до n=8 приводит к повышению прочности, но снижению пластичности и подавлению мартенситного превращения вследствие субструктурного упрочнения. Дополнительный ПДО при 600 °С в течение 5 мин после РКУП500-8 снижает прочностные характеристики сплава, но увеличивает сверхупругую обратимую деформацию (${\varepsilon_r}^{SE}{}_{max}$=2,5 %) и пластичность (δ=15 %).

7.7 Функциональное усталостное поведение сплава Ti-Zr-Nb после низкотемпературного и высокотемпературного РКУП

Опираясь на результаты исследования механических и функциональных свойств, для проведения функциональных усталостных испытаний были выбраны образцы после РКУП200-3+600-5 и РКУП500-4. Общий вид диаграмм «напряжение-деформация» после функциональных усталостных испытаний с контролем деформации (2 % в каждом цикле) представлен на рисунке 7.18.

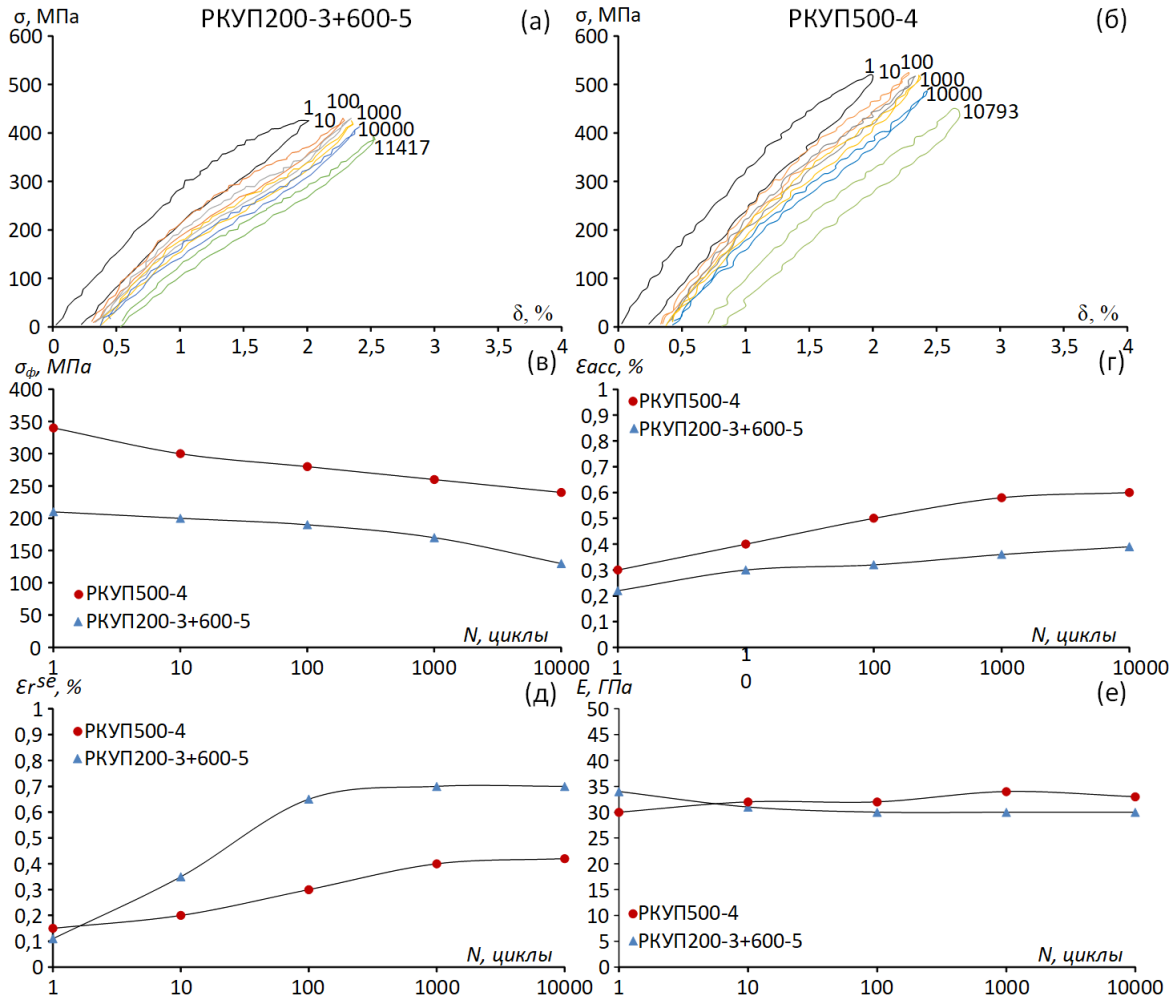

Рисунок 7.18 – Выбранные диаграммы "напряжение–деформация" после функциональных усталостных испытаний: РКУП200-3+600-5 (а); РКУП500-4 (б). Эволюция фазового предела текучести (в), накопленной деформации (г), сверхупругой деформации (д), инженерного модуля Юнга (е) [224]

Основным результатом функционально-усталостных испытаний является усталостная долговечность, определяемая количеством циклов до разрушения N_{max}. Усталостная долговечность сплава после РКУП200-3+600-5 и РКУП500-4 составляет N_{max}=11335±125 и 11064±440 циклов соответственно. В целом результаты усталостных испытаний сопоставимы с результатами испытаний сплава Ti-Zr-Nb с динамически полигонизованной субструктурой после ВТМО (N_{max}=12960±3070 циклов) при лучшей воспроизводимости N_{max}.

Таким образом, функциональные усталостные испытания выявили минимальные различия в механическом поведении между двумя наиболее удачными схемами и режимами РКУП и РКУП+ПДО. Максимальное количество циклов сверхупругой деформации до разрушения составило $N_{макс}$=11335±125 циклов для РКУП200-3+600-5 и

11064±440 циклов для РКУП500-4 при хорошей воспроизводимости, что является высоким результатом для сплава Ti-Zr-Nb. Таким образом, задача повышения усталостных характеристик при сохранении высокого уровня сверхупругости была эффективно решена. Стоит отметить, что напряжения, достигнутые при деформации 2 % в каждом n-цикле, примерно на 100 МПа выше для образцов РКУП500-4 по сравнению с их аналогами РКУП200-3+600-5. Это позволяет предположить, что при усталостных испытаниях с контролем по напряжению усталостная долговечность сплава после высокотемпературного РКУП может быть выше, чем после низкотемпературного РКУП и ПДО.

7.8 Заключение по Главе 7

1. Низкотемпературное РКУП при 200 °С, вследствие локализации пластической деформации, приводит к формированию микроструктуры с множеством деформационных полос, количество и размер которых растет с увеличением числа проходов. В результате 4 проходов РКУП размер крупных деформационных полос увеличивается до некоторого критического, что, видимо, приводит к образованию макротрещин и, соответственно, к разрушению заготовок. В связи с этим дальнейшее исследование влияния ПДО на фазо- и структурообразование после низкотемпературного РКУП проводили с использованием заготовок после 3-х проходов.

2. РКУП при 200 °С (n=3) приводит к формированию неоднородной микроструктуры, включающей изначально крупные зерна с высокой плотностью дислокаций, многочисленные широкие и узкие полосы деформации с наноразмерными зернами и субзернами внутри них. Кратковременный ПДО при 550–600 °С приводит к развитию полигонизации основного объема материала, рекристаллизации внутри полос деформации и сохранению структурной неоднородности. Более длительный отжиг при 600 °С (30 мин) приводит к рекристаллизации во всем объеме материала и формированию однородной мелкозернистой структуры со средним размером зерна 5–10 мкм.

3. После РКУП (200 °С) сплав обладает высокой прочностью ($\sigma_в$≈760 МПа), но низкой пластичностью (δ≈5 %) и низкими характеристиками сверхупругости ($\varepsilon_r^{SE}{}_{max}$≈0,2 %). Кратковременный ПДО при 550–600 °С приводит к повышению сверхупругих свойств ($\varepsilon_r^{SE}{}_{max}$≥3 %) и сохранению относительно высоких прочностных характеристик ($\sigma_в$≥600 МПа). Более длительный отжиг при 600 °С (30 мин) формирует комплекс свойств близкий к исходному рекристаллизованному состоянию ($\sigma_в$≈550 МПа).

4. В результате высокотемпературного РКУП при 500 °С (n=4) формируется сильно деформированная динамически полигонизованная субструктура β-фазы.

Увеличение числа проходов до n=8 приводит к субструктурному упрочнению материала, измельчению зерен/субзерен и выделению α-фазы. В обоих случаях в сплаве наблюдается благоприятная кристаллографическая текстура с максимумом в направлении $[011]_{\beta}$ параллельно направлению прессования. В результате дополнительного ПДО при 600 °С в течение 5 мин после РКУП n=8 проходит полная рекристаллизация сплава со средним размером зерна 4±1 мкм, и не вполне благоприятной текстурой $[111]_{\beta}$.

5. После высокотемпературного РКУП при 500 °С (n=4) сплав Ti-Zr-Nb демонстрирует высокий комплекс механических и функциональных свойств: высокая прочность и сверхупругая обратимая деформация ($\varepsilon_r{}^{SE}{}_{max}$=3,1 %), низкий модуль Юнга и удовлетворительная пластичность. Увеличение числа проходов до n=8 приводит к повышению прочности, но снижению пластичности и подавлению мартенситного превращения вследствие субструктурного упрочнения. Дополнительный ПДО при 600 °С в течение 5 мин после РКУП500-8 снижает прочностные характеристики сплава, но увеличивает сверхупругую обратимую деформацию ($\varepsilon_r{}^{SE}{}_{max}$=2,5 %) и пластичность ($\delta$=15 %).

6. Функциональные усталостные испытания выявили минимальные различия в механическом поведении между двумя наиболее удачными схемами и режимами РКУП и РКУП+ПДО. Максимальное количество циклов сверхупругой деформации до разрушения составило $N_{макс}$=11335±125 циклов для РКУП200-3+600-5 и 11064±440 циклов для РКУП500-4 при хорошей воспроизводимости, что является высоким результатом для сплава Ti-Zr-Nb. Таким образом, задача повышения усталостных характеристик при сохранении высокого уровня сверхупругости была эффективно решена. Напряжения, достигнутые при деформации 2 % в каждом n-цикле, примерно на 100 МПа выше для образцов РКУП500-4 по сравнению с их аналогами РКУП200-3+600-5.

ГЛАВА 8 Разработка научно-технологических основ получения сплавов Ti-Zr-Nb методом селективного лазерного плавления и термической обработки

Глава 8 посвящена изучению возможностей управления структурой и свойствами исследуемого сплава Ti-Zr-Nb сочетанием методов селективного лазерного плавления и термической обработки. В первом разделе главы представлены результаты разработки режимов СЛП для изготовления сплава Ti-Zr-Nb с применением установки СЛП, расположенной на производственной площадке ООО «КОНМЕТ» и применяемой для изготовления персонализируемых ортопедических имплантатов. Описаны исследования изменения химического состава, геометрии, относительной плотности, фазо- и структурообразования в зависимости от режимов СЛП, установленных в рамках реализации подхода, включающего численное моделирование и экспериментальную верификацию. В следующем разделе приведены результаты исследования влияния различных режимов ТО на структуру, фазовое состояние, кристаллографическую текстуру, комплекс механических и функциональных свойств. Экспериментально показано изменение химического состава сплава вследствие распыления порошка и СЛП, а также негативное влияние этого фактора на функциональные свойства, подтверждающее необходимость корректировки химического состава исходного слитка для получения персонализируемых ортопедических имплантатов из сплава Ti-Zr-Nb. В заключительной части главы представлены результаты исследования механических и функциональных свойств образцов, полученных сочетанием СЛП и ТО из порошкового материала скорректированного химического состава. Проведённое исследование представляет особый научный интерес, поскольку определяет основные закономерности структурообразования и связанного с этим изменения механических и функциональных свойств сплава Ti-Zr-Nb в результате применения СЛП и ТО в широком диапазоне режимов. Экспериментальное подтверждение необходимости в корректировке состава исходного слитка для изготовления порошкового материала, используемого при СЛП, обладает высокой практической значимостью, поскольку является определяющим при решении задачи получения персонализируемых ортопедических имплантатов из сплава Ti-Zr-Nb с высоким комплексом механических и функциональных свойств. Полученные результаты могут быть взяты за основу для создания низкомодульных пористых материалов из нового сверхупругого сплава Ti-Zr-Nb.

8.1 Разработка режимов СЛП сплава Ti-Zr-Nb

8.1.1 Методика проведения СЛП

Для получения порошкового материала электрод из слитка 1 был «атомизирован» с использованием технологии EIGA (Electrode Induction Guide Inert Gas Atomization – индукционная плавка электрода с распылением газом) компанией TLS Technik GmbH (Германия). СЭМ-изображения и гранулометрический состав порошкового материала представлен на рисунке 8.1. Большинство частиц имеют диаметр менее 25 мкм. Значительное количество мелких частиц прикреплено к крупным частицам, образуя таким образом сателлиты (рисунок 8.1 а). На поверхности крупных частиц наблюдается ячеистый рельеф со средним размером ячеек ~1,5 мкм, который, вероятно, соответствует зеренной структуре сплава в отдельных частицах порошка, сформированной в результате кристаллизации при газовой атомизации (рисунок 8.1 б). Гранулометрический состав (ГС) порошкового материала – d_{10}=11 мкм, d_{50}=26 мкм, d_{90}=51 мкм (рисунок 8.1); насыпная плотность порошка – 2,8 г·см$^{-3}$ (ISO 3923-1:2008).

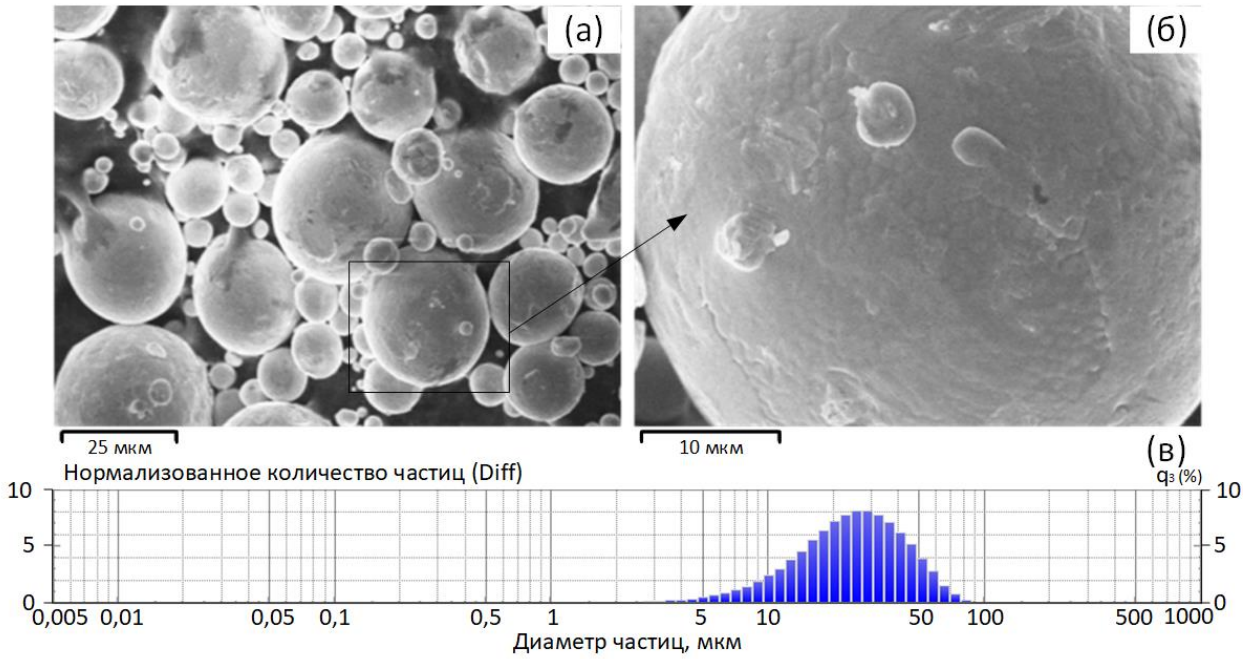

Рисунок 8.1 – СЭМ-изображения порошкового материала из сплава Ti-Zr-Nb: морфология и микроструктура частиц порошка (а, б); ГС порошкового материала из сплава Ti-Zr-Nb (в) [170]

В данном исследовании для получения образцов методом СЛП использовали лазерную установку «TruePrint 1000» (TRUMPF, Германия), оснащенную волоконным иттербиевым лазером мощностью 200 Вт (диаметр пятна 30 мкм). Толщина слоя порошка выбрана постоянной (30 мкм), как средний размер части порошка. При выборе параметров использовали комбинированный подход, рассмотренный в аналитическом обзоре литературы [123,124]. Начальный выбор параметров, таких как мощность лазера, скорость и шаг сканирования, были рассчитаны используя аналитическую модель полу-бесконечного твёрдого тела с Гауссовым источником тепла для симуляции нагрева лазерным лучом. Гауссова модель включает симметричное распределение лазерного излучения на протяжении всего луча. На первом этапе режимы получения были ограничены путем изменения основных параметров обработки используемой установки СЛП в пределах их рабочих границ: мощность лазера от 40 до 200 Вт, скорость сканирования от 200 до 4000 мм·с^{1}, шаг сканирования от 60 до 200 мкм при сохранении постоянной толщины слоя 30 мкм. Область внутри и этих ограничении режимов обработки была построена в координатах объемная плотности энергии (E) и скорости построения (BR) (рисунок 8.2), которые определены воответствии со следующими формулами:

$$E = \frac{P}{v \times h \times t}\ (\text{Дж} \cdot \text{мм}^{-3});\ BR = v \times h \times t\ (\text{см} \cdot \text{ч}^{-1}), \qquad 8.1$$

где P – мощность лазера, Вт;

v – скорость перемещения лазерного луча, мм·с$^{-1}$;

h – шаг сканирования, м;

t – толщина слоя, мкм.

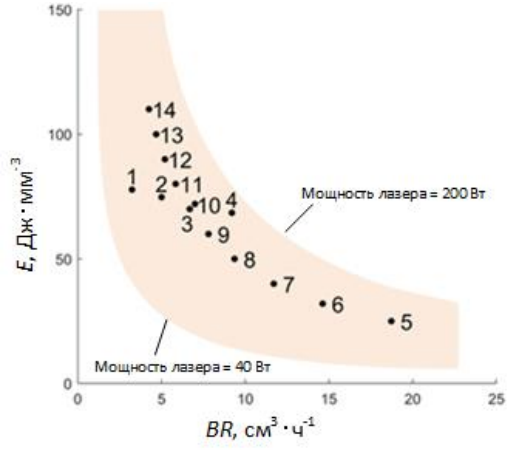

Рисунок 8.2 – Область ограничения режимов СЛП и выбранные режимы для 14 калибровочных образцов из сплава Ti-Zr-Nb в координатах E/BR [170]

Затем в пределах указанной области значений *E* и *BR* были определены режимы СЛП для изготовления четырнадцати калибровочных образцов (рисунок 8.2, таблица 8.1). Эти режимы были сгруппированы в два набора: первый набор, образцы с 1 по 4, был установлен путем поддержания объемной плотности энергии на уровне 73±5 Дж·мм$^{-3}$ при изменении скорости построения от 3,2 до 9,2 см^3·ч$^{-1}$. Второй набор, образцы от 5 до 14, был разработан для изучения влияния режимов СЛП на относительную плотность, структуру и кристаллографическую текстуру материала. Этот набор был установлен путем изменения плотности энергии лазера (25–110 Дж·мм$^{-3}$) и скорости построения (18,7–4,3 мм^3·ч$^{-1}$), насколько это возможно, при сохранении постоянной мощности лазера (130 Вт) [170].

Таблица 8.1 – Режимы СЛП 14 калибровочных образцов Ti-Zr-Nb; постоянная толщина слоя t=30 мкм [170]

Набор	Образец	*P*, Вт	*v*, мм·с$^{-1}$	*h*, мм	*E*, Дж·мм$^{-3}$	*BR*, см^3·ч$^{-1}$
1ый набор	1	70	500	0,06	77,8	3,2
	2	104	772	0,06	74,7	5,0
	3	140	1080	0,06	72,0	7,0
	4	175	1420	0,06	68,5	9,2
2ой набор	5	130	1576	0,11	25,0	18,7
	6	130	1231	0,11	32,0	14,6
	7	130	985	0,11	40,0	11,7
	8	130	788	0,11	50,0	9,4
	9	130	657	0,11	60,0	7,8
	10	130	563	0,11	70,0	6,7
	11	130	492	0,11	80,1	5,8
	12	130	438	0,11	89,9	5,2
	13	130	394	0,11	100,0	4,7
	14	130	358	0,11	110,0	43

Четырнадцать кубических образцов 10×10×10 мм были смоделированы на платформе (рисунок 8.3 а) и построены методом СЛП в соответствии с выбранными режимами (рисунок 8.3 б). Для снижения неоднородности распределения слоев и в соответствии с рекомендациями изготовителя установки СЛП, была принята стратегия с поворотом траекторий лазерного сканирования на 90° в каждом последующем слое относительно предыдущего [170].

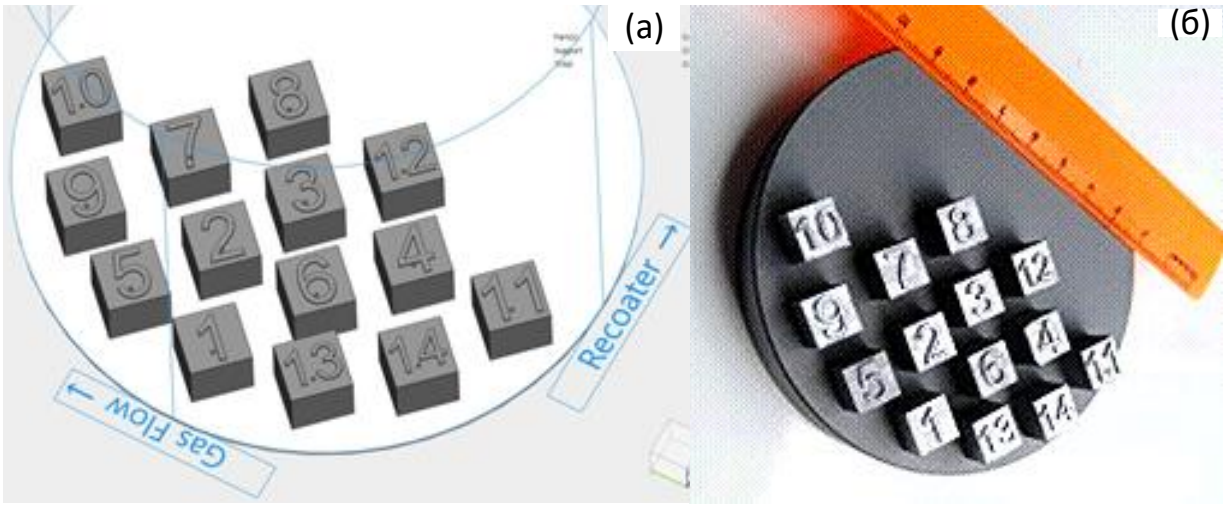

Рисунок 8.3 – Схематическое изображение образцов на рабочей платформе (а), стратегия сканирования СЛП (размеры в мм) (б) и результат СЛП образцов (в) [170]

После СЛП готовые кубические образцы были срезаны с платформы методом электроэрозионной резки для последующих исследований и испытаний. Для проведения термической обработки были отобраны пять образцов (4, 5, 7, 10, 14). Образцы в виде пластин толщиной 1 мм были вырезаны и подвергнуты отжигу при температурах 400–900 °C в течение 0,5 ч в закалочной печи с избыточным давлением аргона. После выдержки в печи образцы охлаждали в воде [226].

8.1.2 Влияние режимов СЛП на химический состав

Содержание основных и газообразующих элементов в выбранных образцах (3, 4, 5, 14) после СЛП показано в таблице 8.2. Видно, что с увеличением объемной плотности энергии содержание Ti в образцах уменьшается в пользу увеличения содержания Zr и Nb, в то же время концентрации O и N в образцах увеличиваются. В образце 14, полученном с самой высокой плотностью энергии (E=110 Дж·мм$^{-3}$), это прослеживается наиболее наглядно: снижение содержания титана почти на 3,0 (ат. %) сопровождается увеличением на 0,123 и 0,015 (масс. %) содержания кислорода и азота, соответственно. При СЛП с более высокой плотностью энергии этот комбинированный эффект может привести к значительному снижению температуры начала прямого мартенситного превращения [170].

Таблица 8.2 – Химический состав слитка, порошка и образцов Ti-Zr-Nb после СЛП [170]

		Химический состав основных и промежуточных элементов				
		Основные элементы, ат. %			Газообразующие элементы, масс. %	
Образец	E, Вт·мм$^{-3}$	Ti	Zr	Nb	O	N
3	72	65,5	18,9	15,6	0,213	0,011
4	68,5	65,6	18,8	15,5	0,218	0,019
5	25	65,6	19,0	15,4	0,200	0,010
14	110	64,7	19,5	15,8	0,213	0,025
Слиток		67,6	18,0	14,4	0,090	0,010
Порошковый материал		-	-	-	0,189	0,013

8.1.3 Влияние режимов СЛП на дефектную пористость

Результаты измерения плотности образцов методом гидростатического взвешивания и при помощи программного обеспечения «ImageJ» (анализ металлографических изображений) представлены в таблице 8.3.

Таблица 8.3 – Результаты измерения плотности методом гидростатического взвешивания и путем анализа типичных изображений [170]

Образец	Относительная плотность (взвешивание), %	Относительная плотность (анализ изображений), %	BR, см^3·ч$^{-1}$	E, Дж·мм$^{-3}$
1	98,1	97,2	3,2	77,8
2	99,2		5,0	74,7
3	99,7	99,8	7,0	72,0
4	99,7	99,7	9,2	68,5
5	98,5	99,3	18,7	25,0
6	98,9		14,6	32,0
7	99,7	99,8	11,7	40,0
8	99,5		9,4	50,0
9	99,2		7,8	60,0
10	99,3	99,0	6,7	70,0
11	99,3		5,8	80,1
12	98,6		5,2	89,9
13	97,0		4,7	100,0
14	98,1	96,4	4,3	110,0

На рисунке 8.4 показана зависимость относительной плотности образцов после СЛП от объемной плотности энергии. Согласно полученным результатам, для получения высокой относительной плотности материала, превышающей >99,5 %, плотность энергии лазера должна находиться в диапазоне от 40 до 70 Дж·мм$^{-3}$. При более низкой и высокой

объемной плотности энергии уровень дефектной пористости увеличивается. Следует отметить, что поры, образующиеся при СЛП с низкой плотностью энергии, называются порами непроплава. Эти поры заполнены нерасплавленными частицами порошка. Обычно они расположены по траектории пробега лазера. Они приводят к более существенному снижению прочности сплава после СЛП по сравнению с равномерно распределенными порами, сформированными в результате переплава с повышенной плотностью энергии и заполненными газом [227].

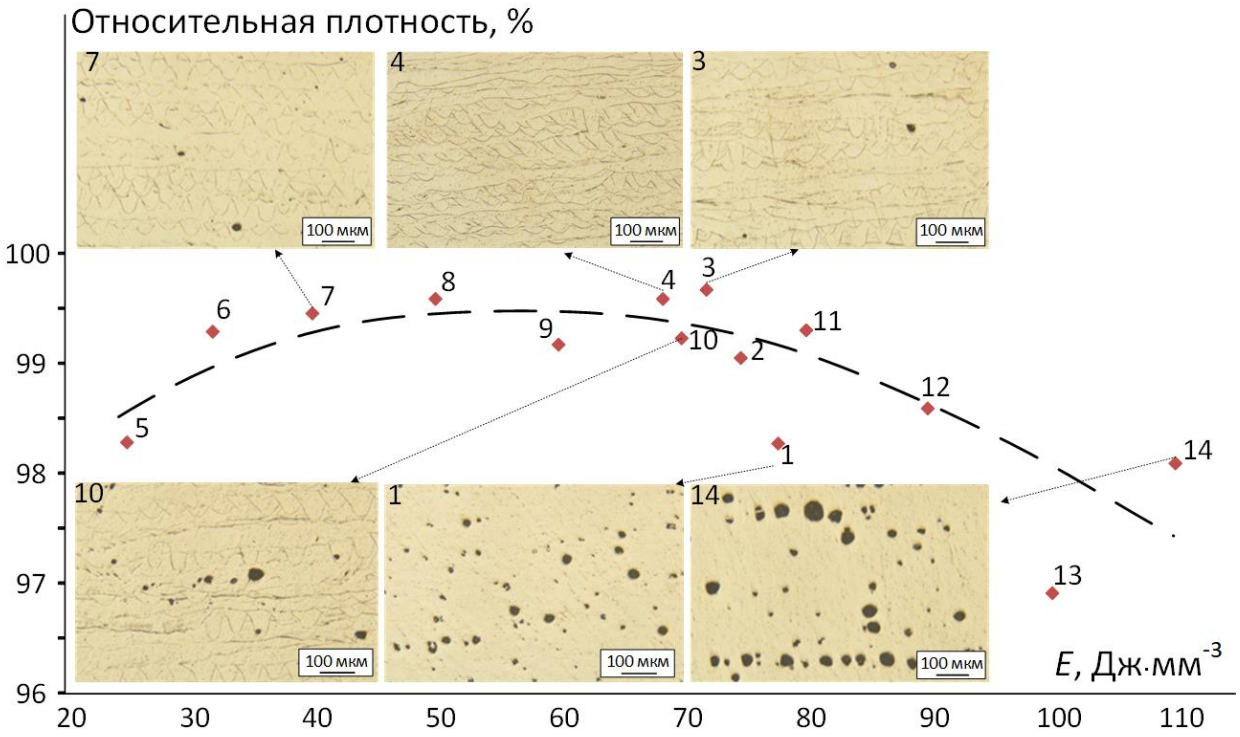

Рисунок 8.4 – Относительная плотность образцов Ti-Zr-Nb в зависимости от плотности энергии лазера [170]

8.1.4 Влияние режимов СЛП на точность геометрии и шероховатость поверхности

Боковые размеры образцов были измерены, усреднены по всем осям и сопоставлены с заданными в моделях. На рисунке 8.5 а видно, что чем выше объемная плотность энергии, тем больше отклонение размеров из-за бо́льшего количества спеченного порошка, окружающего деталь. В результате размеры после СЛП превышали оригинальную модель на 0,60–0,18 мм.

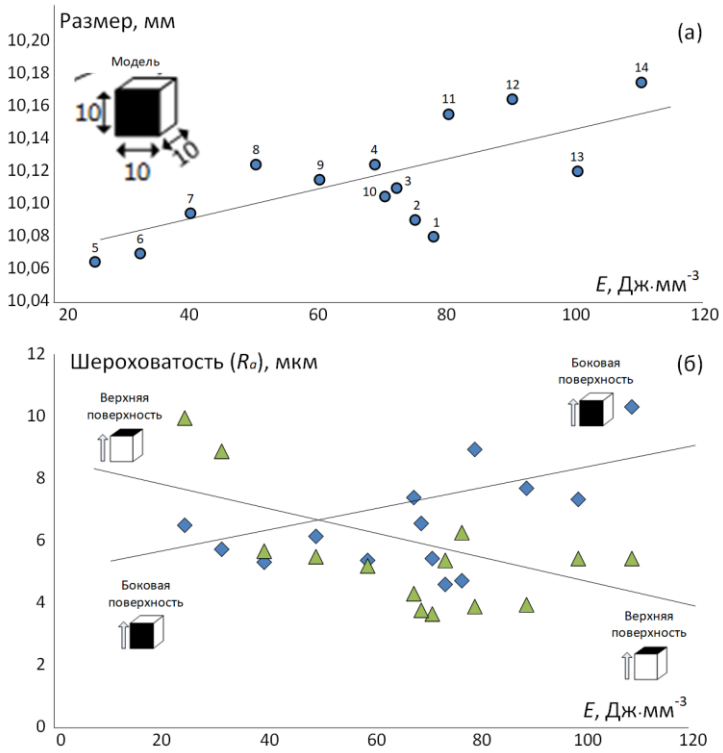

Рисунок 8.5 – Боковые размеры (а) и шероховатость верхней и боковой поверхности (б) образцов из сплава Ti-Zr-Nb после СЛП

Известно, что на шероховатость верхней поверхности влияет нестабильность ванн расплава и их пересечений (данные измерения шероховатости представлены на рисунке 8.5 б). Образцы после СЛП по режимам с высокой мощностью лазера и низкой скоростью сканирования имеют более стабильную ванну расплава и, следовательно, непрерывные следы лазерного сканирования, что приводит к более низкой шероховатости поверхности [136]. Значения R_a, измеренные на боковой поверхности, различаются. Рисунок 8.5 б показывает, что чем выше плотность энергии, тем ниже значения R_a на верхней поверхности, и, наоборот, чем выше плотность энергии на боковой поверхности, тем выше значения R_a. Это объясняется разным количеством частично связанных частиц на поверхности. На верхней поверхности значительно больше связанных частиц и процесс более устойчивый. На боковой поверхности находится большое количество несвязанных частиц, которые с увеличением плотности энергии сливаются с поверхностью увеличивая её шероховатость.

8.1.5 Влияние режимов СЛП на структурообразование

На рисунке 8.6 показаны вертикальные и горизонтальные сечения образцов после СЛП. Микроструктура ванн расплава образцов 3 и 7 коррелирует с выбранной стратегией

послойного синтеза. Режимы СЛП этих двух образцов различаются шагом и скоростью сканирования. Измеренные расстояния между центрами ванн расплава коррелируют с шагом сканирования (рисунок 8.6 б, г), а также с выбранным углом поворота (рисунок 8.6 а, в). По глубине ванн расплава от 80 до 120 мкм можно судить о том, что при СЛП проплавляется 3-4 слоя порошка.

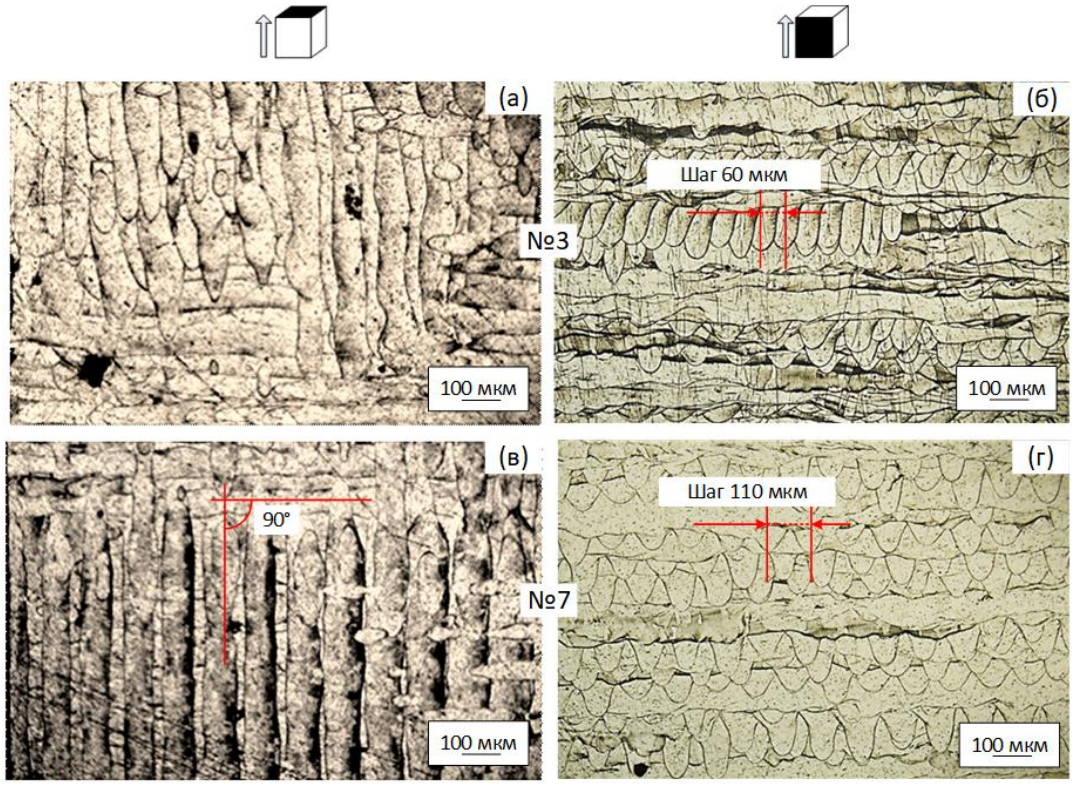

Рисунок 8.6 – Металлографические изображения образца 3 (а, б) и образца 7 (в, г) в горизонтальном (а, в) и вертикальном сечениях (б, г). Световая микроскопия

Рентгеновские дифрактограммы, снятые с поверхности вертикального сечения пяти выбранных образцов 4, 5, 7, 10 и 14 показаны на рисунке 8.7 (числовые значения объемной плотности энергии и скорости построения приведены в таблице 8.4). Эти образцы разделены на две группы: 1-ая группа (образцы 4 и 10) изготовлена с близкими по уровню плотностями энергии, но разными скоростями построения и 2-ая группа (образцы 5, 7 и 14) изготовлена с постепенно увеличивающейся плотностью энергии. Анализ дифрактограмм показывает, что основной фазовой составляющей во всех образцах является β-фаза. Наблюдаются также слабые линии оксида титана в модификации рутил, что свидетельствует об образовании оксидов, вероятно, по границам ванн расплава. Параметры решетки β-фазы существенно не отличаются друг от друга (таблица 8.4). Однако их среднее значение, равное 3,348 Å, несколько больше, чем у сплава после ТМО (3,343 Å). Это

несоответствие может быть следствием обогащения твердого раствора Zr и Nb в результате СЛП (таблица 8.2) [170].

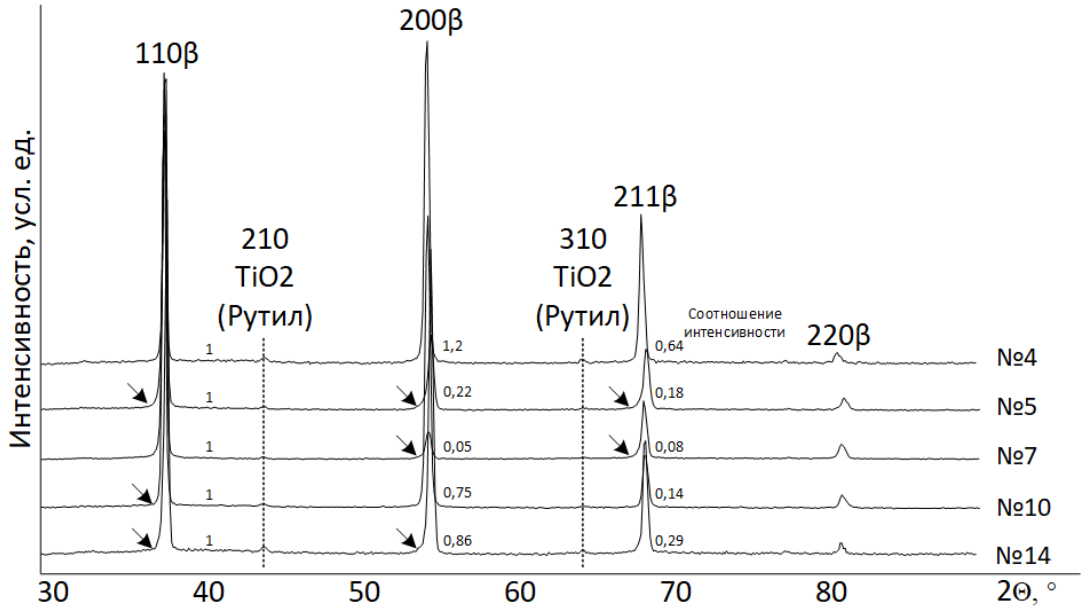

Рисунок 8.7 – Рентгеновские дифрактограммы отобранных образцов Ti-Zr-Nb; увеличение удельной мощности снизу вверх [170]

Таблица 8.4 – Параметры решетки β-фазы и отношения интенсивностей пиков рентгеновских лучей отобранных готовых образцов [170]

Образец	E, Дж·мм$^{-3}$	BR, см^3·ч$^{-1}$	a, Å	Соотношение интенсивности пиков β-фазы
				I_{110}:I_{200}:I_{211}
14	110	4,3	3,347±0,003	1 : 0,86 : 0,29
10	70	6,7	3,347±0,001	1 : 0,75 : 0,14
4	68,5	9,2	3,351±0,001	1 : 1,20 : 0,64
7	40	11,7	3,349±0,001	1 : 0,05 : 0,08
5	25	18,7	3,347±0,003	1 : 0,22 : 0,18

Соотношение интенсивности линий β-фазы для состояний, близких к изотропному, соответствует очень высокой интенсивности линии {110}, слабой {200} и средней {211}. Следует отметить, что соотношения интенсивности линий β-фазы в образцах 4, 10, 14 (рисунок 8.7 и таблица 8.4) типичны для состояния с сильно выраженной кристаллографической текстурой (в этом случае плоскость {100} ориентирована в основном параллельно облучаемой поверхности, создавая аномально слабые {110} и аномально сильные {200} пики) и/или крупным зерном [226].

Имеются признаки некоторой неоднородности твердого раствора, проявляющейся в небольшом уширении подошв пиков в сторону меньших углов 2θ (обозначенных стрелками на рисунке 8.7). Искажения рентгеновских линий, вероятно, вызваны наличием зон, обогащенных Zr или Nb (явление расслоения твердого раствора). Это явление более выражено в образцах №5 и №7, полученных с более низкой объемной плотностью энергии и более высокими значениями скорости построения [170].

EBSD-карты, иллюстрирующие микроструктуру выбранных образцов в координатах *E-BR*, представлены на рисунке 8.8, где черные линии соответствуют высокоугловым границам с углом разориентировки >15°. Результаты анализа зеренной структуры, включающие определение среднего размера зерна (в вертикальном (d_{xz}) и горизонтальном (d_{xy}) направлениях), соотношения сторон зерен (d_{xz}/d_{xy}) и максимальная интенсивность полюсной плотности на обратной полюсной фигуре, построенной в направлении построения образца, представлены в порядке убывания плотности энергии в таблице 8.5 [170].

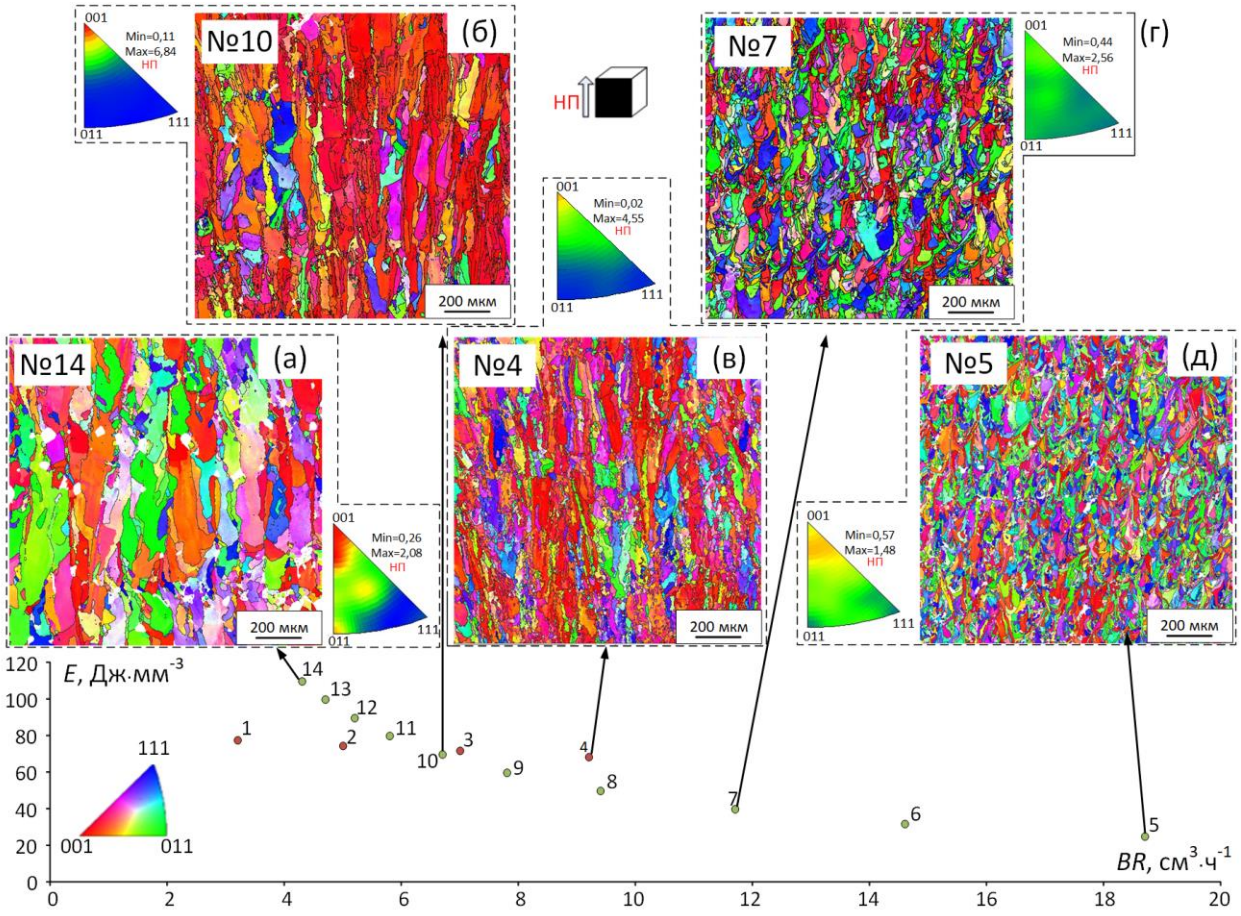

Рисунок 8.8 – EBSD-карты и обратные полюсные фигуры сплава после СЛП, представленные координатах плотности энергии и скорости построения: 14 (а), 4 (б), 10 (в), 7 (г) и 5 (д) [170]

Таблица 8.5 – Результаты структурного анализа отобранных образцов представлены в порядке убывания плотности мощности лазерного излучения [170]

Образец	E, Дж·мм$^{-3}$	BR, см^3·ч$^{-1}$	d_{xz}, мкм	d_{xy}, мкм	d_{xz}/d_{xy}	Текст. инт. (max)
14	110	4,3	199±6	50±6	3,98	2,08
10	70	6,7	151±7	41±5	3,68	6,84
4	68,5	9,2	97±7	37±4	2,62	4,55
7	40	11,7	66±3	30±4	2,20	2,56
5	25	18,7	50±3	31±4	1,61	1,48

Анализ результатов показывает, что чем меньше величина объемной плотности энергии и больше скорость построения, тем мельче и более равноосна зеренная структура (рисунок 8.8, таблица 8.5). Образец 14 после СЛП с самой высокой плотностью энергии демонстрирует наиболее вытянутую в направлении построения крупнозернистую структуру (d_{xz}=199±6 мкм и d_{xz}/d_{xy}=3,98), в то время как образец №5, отличающийся самой низкой плотностью энергии, демонстрирует наиболее равноосную микроструктуру (d_{xz}=50±3 мкм и d_{xz}/d_{xy}=1,61). Структуры образцов 10 и 4, полученные при сопоставимой плотности энергии (E=70 и 68,5 Дж·мм$^{-3}$ соответственно), но с разными скоростями построения (BR=6,7 и 9,2 см^3·ч$^{-1}$ соответственно) не идентичны: образец 4 имеет значительно более мелкую и менее вытянутую зеренную структуру, чем образец 10: d_{xz}=97±7 мкм и d_{xz}/d_{xy}=2,62 для первого и d_{xz}=151±7 мкм и d_{xz}/d_{xy}=3,68 для второго. Эти наблюдения подтверждаются аналогичными результатами, полученными в [228], и объясняются тем, что для одного уровня плотности энергии чем больше скорость построения, тем меньше размер ванны расплава, тем выше скорость охлаждения и, следовательно, тем меньше средний размер зерна.

Анализ обратных полюсных фигур (рисунок 8.8) показывает, что чем ниже объемная плотность энергии и выше скорость построения, тем менее выраженная кристаллографическая текстура формируется в сплаве. Это проявляется в уменьшении максимальной интенсивности полюсной плотности в направлении $[100]_\beta$: от 6,84, для образца №10, до 1,48, для образца №5. Формирование подобной кристаллографической текстуры, характеризующейся максимальной интенсивностью параллельно направлению построения в направлении $[100]_\beta$, было обнаружено ранее в [136] и объяснено особенностями распространения тепла в ОЦК решетке. Исключением является образец №14, который проявляет относительно низкую остроту текстуры (таблица 8.5). Это несоответствие связано с двумя факторами: меньшим количеством анализируемых зерен по сравнению с другими (~200 для образца 14 и ≥800 для других образцов) и наличием

значительного количества мелких равноосных произвольно ориентированных зерен, окружающих поры. Последнее явление также наблюдалось в [128].

8.1.6 Карты зависимости относительной плотности и размеров зерна от режимов СЛП

Экспериментальные зависимости относительной плотности и параметров зеренной структуры от режима СЛП были сопоставлены с результатами численного моделирования, полученными с использованием подхода, описанного в [123,124] (таблица 8.6). Для наглядной иллюстрации результатов моделирования в отношении полученных экспериментальных данных (образцы 5-14) были построены карты зависимости относительной плотности и параметров зеренной структуры от режимов СЛП в координатах *E-BR*. Эти карты демонстрируют, что для послойного синтеза изделий с минимальной дефектной пористостью объемная плотность энергии должна находиться в диапазоне от 50 до 75 Дж·мм$^{-3}$, а скорость построения - от 3 до 10 см^{3}·ч$^{-1}$ (рисунок 8.9 а). Более того, и размер зерна, и соотношение сторон зерна уменьшаются, когда скорость построения увеличивается, а плотность энергии снижается (рисунок 8.9 а, б) [170].

Таблица 8.6 – Измеренные и рассчитанные значения, а также их отклонения, относительной плотности, среднего размера зерен и соотношения размеров зерен [170]

	E, Дж·мм$^{-3}$	*BR*, см^{3}·ч$^{-1}$	Относительная плотность, %			d_{xz}, мкм			d_{xz}/d_{xy}		
			Изм.	Расч.	Откл., %	Изм.	Расч.	Откл., %	Изм.	Расч.	Откл., %
1	77,8	3,2	98,3	99,6	1,35	--	75	--	--	2,15	--
2	74,7	5,0	99,1	99,6	0,57	--	76	--	--	2,17	--
3	72,0	7,0	99,7	99,6	0,05	--	85	--	--	2,33	--
4	68,5	9,2	99,6	99,6	0,03	97±7	97	0	2,62	2,52	3,8
5	25,0	18,7	98,3	98,3	0,00	50±3	54	7,4	1,61	1,52	5,6
6	32,0	14,6	99,3	98,9	0,39	--	65	--	--	1,99	--
7	40,0	11,7	99,5	99,4	0,07	66±3	78	15,4	2,20	2,45	10,2
8	50,0	9,4	99,6	99,6	0,00	--	94	--	--	2,84	--
9	60,0	7,8	99,2	99,6	0,39	--	112	--	--	3,16	--
10	70,0	6,7	99,3	99,3	0,05	151±7	129	14,6	3,68	3,41	7,3
11	80,1	5,8	99,3	99,3	0,03	--	147	--	--	3,62	--
12	89,9	5,2	98,6	98,7	0,12	--	166	--	--	3,79	--
13	100,0	4,7	96,9	98,7	1,83	--	186	--	--	3,96	--
14	110,0	4,3	98,1	98,0	0,08	199±6	206	3,4	3,98	4,09	2,7

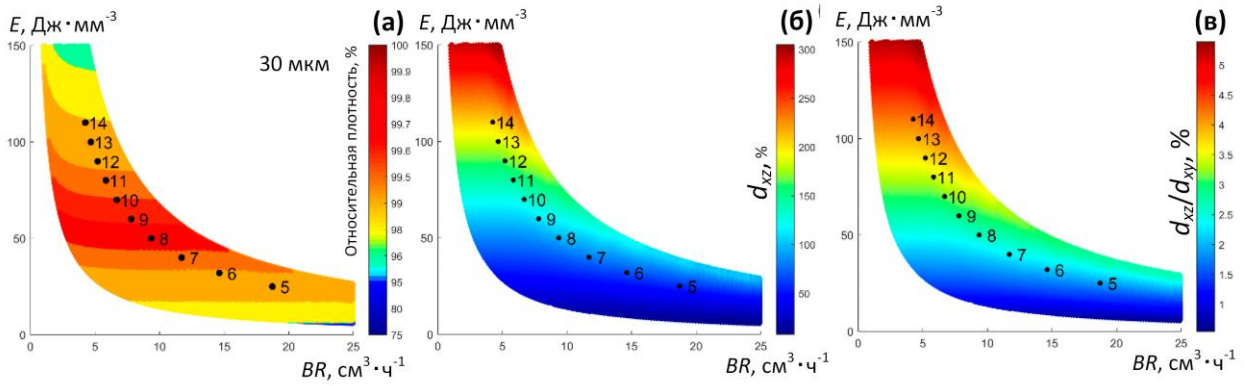

Рисунок 8.9 – Карты структурных характеристик сплава Ti-Zr-Nb, полученного по разным режимам СЛП: относительная плотность (а), размер зерна (б) и соотношение сторон зерна (в); шаг сканирования 110 мкм, образцы 5-14 [170]

Как видно из таблицы 8.6, расхождения между экспериментально измеренными и численно предсказанными характеристиками не превышают 2 % для относительной плотности, 16 % для размера зерна и 11 % для соотношения размеров сторон зерна. Таким образом, полученные результаты численного моделирования можно использовать для прогнозирования уровня дефектной пористости и количественных характеристик зеренной структуры в изделиях, получаемых методом СЛП из порошкового материала из сплава Ti-Zr-Nb на лазерных установках «TruPrint 1000». Важно отметить, что для упрощения представления карты, показанные на рисунке 8.9, были построены только для шага 110 мкм, что соответствует образцам 5–14. Эту же методику можно применять для построения подобных карт с любым шагом сканирования лазера [170].

Карты СЛП, построенные с использованием экспериментальных результатов, позволяют выбирать режимы получения сплава Ti-Zr-Nb для различных целей. Например, образцы с контролируемым уровнем пористости можно использовать для создания базы данных, содержащей информацию о том, как пористость, сформированная обработкой, влияет на механические свойства изделий. Эта база данных, в свою очередь, может служить для контроля качества изделий [128]. Кроме того, возможность управления размером зерна и соотношением сторон зерна может быть использована для достижения баланса между структурными особенностями изделий и производительностью процесса [170].

Важно отметить, что эти карты действительны только для исследуемого порошка и конкретной лазерной установки СЛП. Если тот же порошок необходимо использовать с другой лазерной установкой СЛП, эти карты необходимо скорректировать, получив серию калибровочных образцов, подобных тем, которые были изучены в этой работе. Поскольку каждая лазерная установка СЛП оснащена определенным механизмом распределения

порошкового материала, плотность и однородность слоя порошка будут различаться, что, в свою очередь, неизбежно повлияет на количество энергии лазера, поглощаемой порошком, и, следовательно, на результат СЛП. Кроме того, условия воздействия лазера и теплообмена также будут разными и зависят от мощности лазера и диаметра пучка лазера, геометрии камеры построения, температуры платформы, условий разделения потока защитного газа и т. д. В глобальном масштабе более 130 параметров будут влиять на результат синтеза [229].

Следует также отметить, что сплав Ti-Zr-Nb после СЛП следует подвергать термической обработке. В дополнение к термической обработке для снятия напряжения, обычно применяемой ко всем изделиям после СЛП для предотвращения их деформации при снятии с платформы, необходимо создать структурные условия, способствующие развитию обратимого термоупругого мартенситного превращения под нагрузкой. Последнее необходимо для реализации функциональных свойств этих материалов. Поскольку влияние ТО деформированных сплавов и их аналогов, полученных методом СЛП, должно быть неодинаковым, в следующем разделе было изучено влияние ТО на структуру и свойства образцов после разных режимов СЛП.

8.1.7 Влияние режимов СЛП на структурообразование при ТО

Для проведения термической обработки и измерения твердости были отобраны пять образцов (4, 5, 7, 10, 14). Два из них (образцы 4 и 7) были выбраны для исследования с помощью рентгеноструктурного и EBSD анализа поскольку они обладают высокой относительной плотностью и разной зеренной структурой.

Рентгеновские дифрактограммы, полученные сразу после СЛП, а затем после отжига при различных температурах, представлены на рисунке 8.10. Основной фазовой составляющей во всех случаях является β-фаза. После отжига при 400 °С наблюдается некоторое количество, сформированных в результата отжига и/или охлаждения α''- и α-фаз. Рефлексов ω-фазы не обнаружено [226].

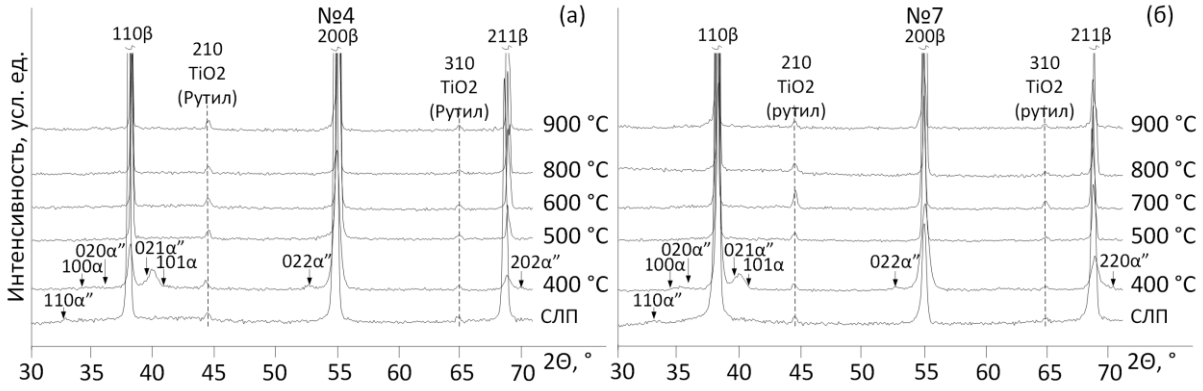

Рисунок 8.10 – Результаты рентгеноструктурного анализа сплава Ti-Zr-Nb после СЛП и после отжига: образец № 4 (а) и образец № 7 (б) [226]

Изображения структуры сплава Ti-Zr-Nb после отжига при различных температурах (в вертикальной плоскости), полученные с помощью световой микроскопии и EBSD исследования, представлены на рисунке 8.11.

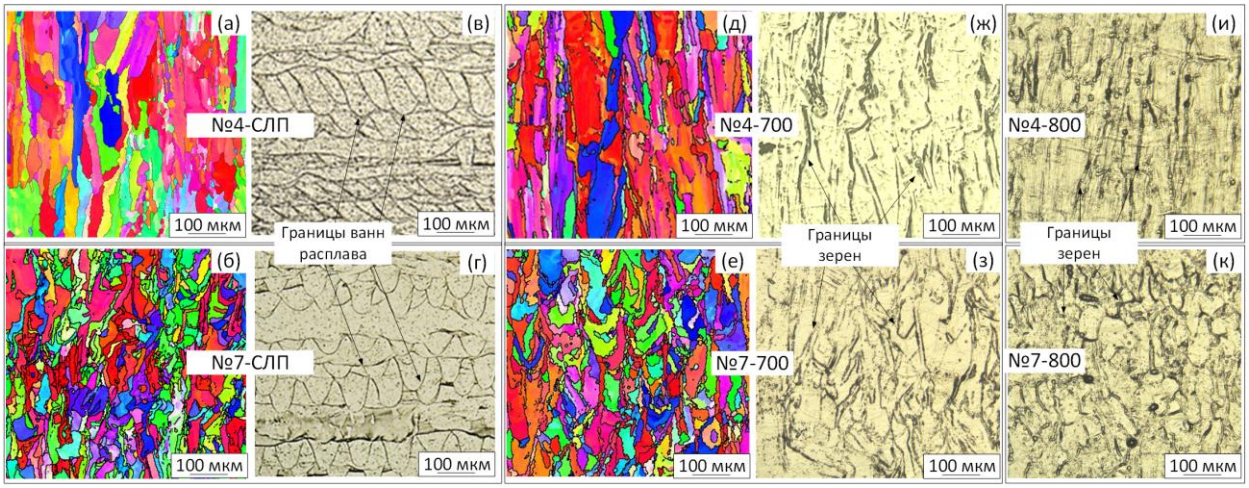

Рисунок 8.11 – Изображения микроструктуры сплава Ti-Zr-Nb после СЛП (а-г) и после ТО при 700 °С (д-з), 800 °С (и, к) в течение 30 мин: образец № 4 (а, в, д, ж, и) и образец № 7 (б, г, е, з, к); световая микроскопия (в, г, ж-к), EBSD-карты (а, б, д, е) [226]

Из рисунка 8.11 а,б видно, что структура сразу после СЛП имеет определенную морфологию зеренной структуры в зависимости от параметров СЛП, которая была описана ранее в разделе 8.1.5. На изображениях, полученных методом световой микроскопии, проявляется морфология распределения ванн расплава по вертикальному сечению (рисунок 8.11 г, в). Отжиг при 700 °С приводит к увеличению размера зерна до ~123 мкм для №4 и ~89 мкм для 7 (рисунок 8.11 д-з). Границы ванн расплава ослабевают. Предполагается, что отжиг при 700 °С соответствует начальной стадии процесса рекристаллизации. Рисунок

8.11 к показывает, что отжиг при 800 °С соответствует активной фазе процесса рекристаллизации для образца 7 в отличие от образца №4. Микроструктура образца 7 содержит большое количество равноосных зерен размером 50–150 мкм. Это можно объяснить тем, что скорость построения образца 7 намного выше и процессы релаксации микронапряжений протекают не полностью, что сопровождается увеличением количества дефектов решетки. Это имеет накопительный эффект, запускающий процессы рекристаллизации в материале образца 7 примерно на 100 °С раньше [226].

Результаты измерения твердости образцов 4, 5, 7, 10, 14 после термообработки представлены в таблице 8.7. Видно, что уровень твердости у образцов 4 и 7, отличающихся меньшей дефектной пористостью, систематически выше, чем у менее плотных образцов 5, 10, 14.

Таблица 8.7 – Твердость образцов после отжига

Образец	Твердость, HV					
	400 °С	500 °С	600 °С	700 °С	800 °С	900 °С
4	290±2	260±3	247±3	243±6	248±7	244±7
5	252±9	238±6	233±5	231±7	239±6	233±4
7	298±2	267±2	245±8	251±7	243±6	238±6
10	279±5	260±2	247±4	243±5	246±8	240±7
14	267±7	239±6	231±4	223±5	242±4	235±5

В исходном состоянии твердость образцов 4 и 7 составляет ~280HV (рисунок 8.12). Отжиг при 400 °С приводит к увеличению твердости до 290-300 HV, что связано с образованием в сплаве α- и α''- фаз. Повышение температуры до 500–600 °С постепенно снижает твердость до ~ 250 HV. Самая низкая твердость достигается после отжига при 600–700 °С и при дальнейшем повышении температуры отжига не изменяется. Это размягчение β-фазы может быть связано как с развитием рекристаллизации, так и с приближением к температуре превращения $\alpha''\rightarrow\beta$ и соответствующим уменьшением модуля Юнга [136].

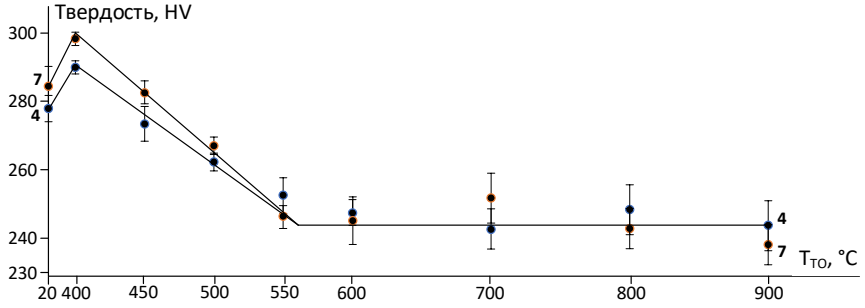

Рисунок 8.12 – Результаты измерения твердости сплава Ti-Zr-Nb после СЛП и отжига [226]

* *

*

Таким образом, в данном разделе работы с применением численного моделирования разработаны режимы селективного лазерного плавления (СЛП), по которым получены четырнадцать образцов из порошка сплава Ti-Zr-Nb. Исследовано влияние режимов СЛП, а также их сочетания с термической обработкой на химический и фазовый состав, плотность, микроструктуру, текстуру и твердость. На основании полученных результатов сформулированы следующие выводы:

1. Повышение плотности энергии при СЛП приводит к снижению содержания титана (до 3,0 ат. %) в сплаве и повышению содержания кислорода (до 0,025 масс. %) и азота (до 0,012 масс. %) по сравнению с первоначальным составом порошка.

2. Параметры режима СЛП в диапазонах объемной плотности энергии 50–72 Дж·мм$^{-3}$ и скорости построения 7–9,4 см^{3}·ч$^{-1}$ позволяют получать сплав Ti-Zr-Nb с относительной плотностью более 99,5 %

3. Снижение плотности энергии и повышение скорости построения при СЛП способствует формированию более мелкозернистой и равноосной микроструктуры (размер зерна d_{xz} варьируется от 200 до 50 мкм, а соотношение размеров зерна - от 4 до 2). При этом достигается также менее выраженная кристаллографическая текстура сплава.

4. Исходной фазой во всех образцах является β-фаза, период решетки которой немного больше, чем у сплава до СЛП, вследствие обогащения твердого раствора Zr и Nb;

5. Используя экспериментальные данные и алгоритм численного моделирования, построены карты СЛП, прогнозирующие относительную плотность получаемого материала и морфологию зеренной структуры. Расхождение между экспериментально измеренными и численно рассчитанными значениями не превышает 2 % для плотности материала, 16 % для среднего размера зерна.

6. Результаты исследования влияния термической обработки при 400–900 °С после СЛП продемонстрировали эффективность отжига сплава Ti-Zr-Nb для управления структурой и свойствами. Показано, что в материале с исходно более мелкозернистой и равноосной микроструктурой, полученной в результате СЛП с высокой скоростью построения, начало процесса рекристаллизации происходит при 700 °С, а в его активной фазе – при 800 °С, что на 100 °С ниже, чем в образце с более крупнозернистой микроструктурой.

Карты СЛП сплава Ti-Zr-Nb, позволяющие прогнозировать плотность, размер и соотношение сторон зерна, полученные в этом исследовании, представляют высокую

практическую значимость и могут быть использованы для управления относительной плотностью, микроструктурой образцов и производительностью процесса при использовании системы СЛП «TruPrint 1000».

8.2 Влияние термической обработки после СЛП на структуру и свойства сплава Ti-Zr-Nb

Поскольку применение дополнительного отжига после СЛП показало его эффективность для управления структурой и свойствами СПФ Ti-Zr-Nb, следующим шагом было систематическое исследование этого фактора на структурообразование, механические и функциональные свойства этого сплава.

8.2.1 Методика проведения СЛП и ТО

Получение экспериментальных образцов методом СЛП было реализовано с использованием лазерной установки «EOSINT M280» (EOS GmbH, Munich Germany), оборудованной иттербиевым лазером мощностью 400 Вт. Основные параметры СЛП были выбраны для получения образцов с низкой дефектной пористостью ≤0,5 % на основании [136]: мощность лазера (P=200 Вт), скорость пробега лазера (v=1200 мм/с), расстояние между проходами лазера (h=80 мкм) и толщина слоя (t=60 мкм). Объемная плотность энергии (E) и скорость построения (BR) при таком режиме составили 35 Дж/мм^3 и 20 см^3/ч, соответственно. Также для предотвращения чрезмерного влияния ориентированности структуры на механические свойства, угол между слоями постройки был выбран 67°. По этой стратегии синтеза была изготовлена заготовка размером 200×100×10 мм. Схематическое изображение заготовки на платформе представлено на рисунке 8.13. После СЛП из заготовки методом электроэрозионной резки вырезали образцы для структурных исследований (в горизонтальном и вертикальном сечениях) и механических испытаний (в горизонтальном сечении) [230].

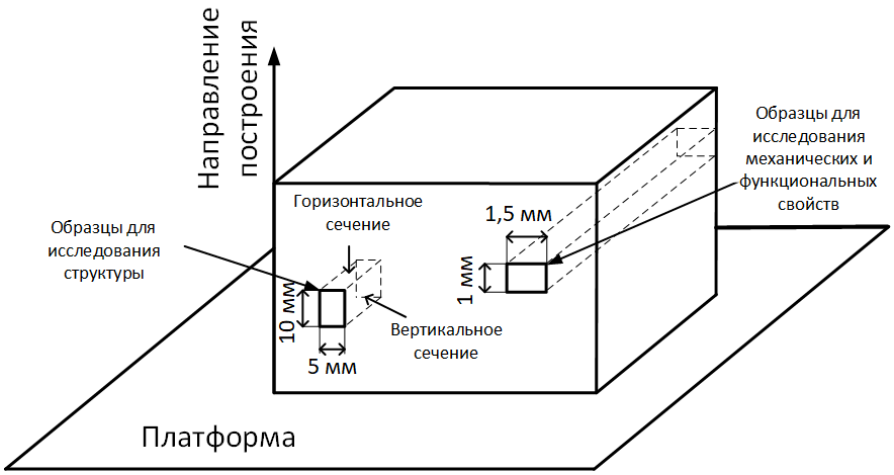

Рисунок 8.13 – Схематическое изображение заготовки на платформе и образцов для механических испытаний и структурных исследований [231]

Термическую обработку экспериментальных образцов проводили в печи с избыточным давлением аргона при температурах 400–900 °C в течение 30 минут с последующим охлаждением в воде. При температурах 500 °C и 550 °C время отжига варьировали от 15 до 120 мин. Эти температуры отжига были выбраны исходя из благоприятного влияния термической обработки при соответствующих температурах на формирование структуры и функциональных свойств, в т.ч. усталостных, как для термомеханически обработанного сплава, так и для полученного методом СЛП. Процесс термоциклирования заключался в нагреве и выдержке образцов в кипящей воде при температуре около 100 °C, а затем охлаждении и выдержке в жидком азоте при температуре -196 °C. Комбинации термоциклирования до и после отжига были выбраны для изучения влияния термоциклирования на последующую термическую обработку сплава путём возможного изменения степени начальной концентрации дефектов решетки в структуре [231].

Химический состав слитка и заготовки после СЛП из сплава Ti-Zr-Nb представлен в таблице 8.8. Из таблицы 8.8 видно, что в составе сплава после распыления и СЛП увеличилось содержание Zr на 1,2 % и Nb на 1,3 %, а также O на 0,03 % и H на 0,11 %. Увеличение содержания легирующих элементов происходит за счет выгорания и соответствующего уменьшения содержания Ti. Ранее в работе наблюдали уменьшение содержания Ti для сплава Ti-Zr-Nb в процессе СЛП до 3 ат. %. Такое изменение состава может привести к снижению температур мартенситного превращения на 100±30 °C [20]

Таблица 8.8 – Химический состав слитка и заготовки после СЛП из сплава Ti-Zr-Nb [231]

Состояние	Содержание основных элементов, в ат. %			Содержание газообразующих примесей, в масс. %			
	Ti	Zr	Nb	O	C	H	N
Слиток	Осн.	18,0	14,4	0,09	0,01	0,003	0,01
Заготовка после СЛП	Осн.	19,2	15,7	0,12	0,01	0,014	0,01

8.2.2 Влияние термической обработки на фазо- и структурообразование сплава Ti-Zr-Nb после СЛП

На рисунке 8.14 показана микроструктура сплава в вертикальном и горизонтальном сечениях после СЛП и ТО. Травление сплава в исходном (после СЛП) состоянии выявляет очертания ванн расплава и более слабо выраженные границы зёрен (рисунок 8.14 а, б). Морфология и размеры ванн расплава согласуются со стратегией и параметрами СЛП, как это было показано ранее в [136]: расстояние между центрами ванн расплава около 80 мкм (h=80 мкм) и глубина ванн расплава достигает 160 мкм, что обеспечивает проплав на 3 слоя порошка (t=60 мкм). Зерна β-фазы в вертикальном сечении имеют вытянутую вдоль направления построения форму, а в горизонтальном сечении их форма близка к равноосной. Границы зёрен проходят сквозь ванны расплава и их границы как в горизонтальном, так и в вертикальном сечениях заготовки. Средний размер зерна, измеренный в горизонтальном сечении, для сплава после СЛП составляет 34±4 мкм. Отжиг при температурах 500–550 °С не приводит к значительным изменениям микроструктуры сплава, в т. ч. размера зерна (40±5 мкм) (рисунок 8.14 в-е). Повышение температуры отжига до 700 °С приводит к увеличению размера зерна до 55±4 мкм, сохраняются слабые следы ванн расплава и наблюдается различие в ориентированности зёрен между двумя сечениями, сформированной в результате СЛП (рисунок 8.14 ж, з). С повышением температуры отжига до 800 °С наблюдается активный процесс рекристаллизации, размер зёрен существенно увеличивается (100±9 мкм), очертания ванн расплава уже отсутствуют (рисунок 8.14 и, к). Микроструктура после отжига 900 °С представляет собой крупные зерна (170±15 мкм), которые не имеют различий в ориентации между горизонтальными и вертикальными сечениями (рисунок 8.14 л, м) [231].

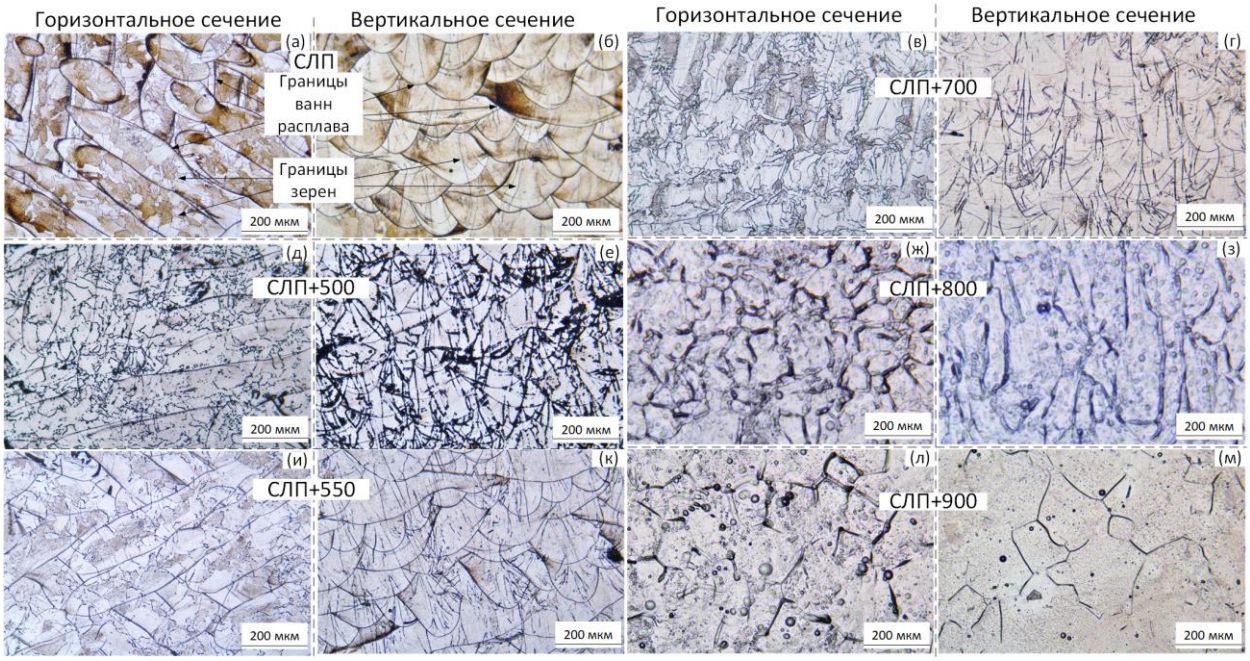

Рисунок 8.14 – Микроструктура сплава Ti-Zr-Nb в горизонтальном (а, в. д, ж, и, л) и вертикальном (б, г, е, з, к, м) сечениях после СЛП (а, б) и отжига при 500-900 °С, 30мин (в-м). Оптическая микроскопия [231]

Исследование ПЭМ показало, что сразу после СЛП зерна β-фазы содержат довольно развитую дислокационную субструктуру. Дислокации распределены внутри зерен неравномерно, образуют скопления, в которых средняя плотность дислокаций может достигать 10^{10} см$^{-2}$ (рисунок 8.15 а-в), а местами образуют отчетливые субграницы (рисунок 8.15 б) [230]. После отжига при 500 °С в сплаве также наблюдается развитая дислокационная субструктура β-фазы, но с некоторым количеством кристаллов α-фазы; соответствующие рефлексы на микродифракционной картине и темнопольные изображения β- и α-фаз соединены стрелками на рисунке 8.15 г, д, е.

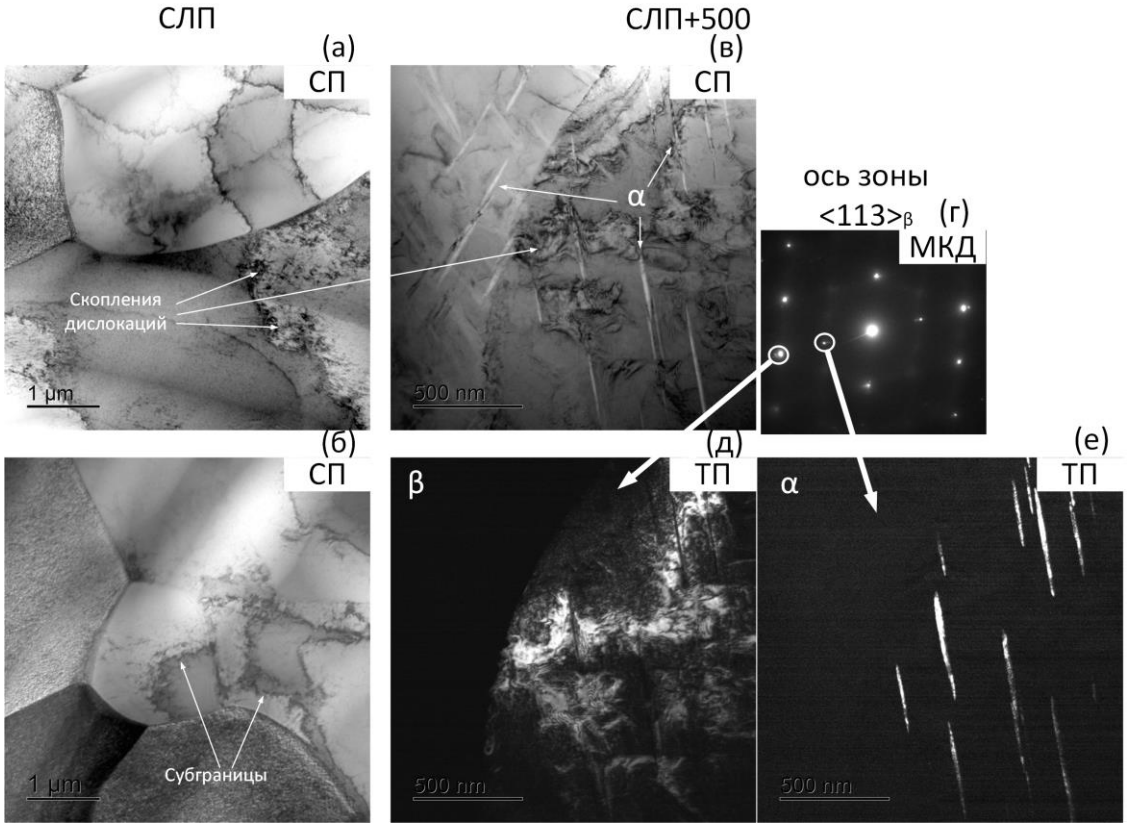

Рисунок 8.15 – Структура сплава Ti-Zr-Nb после СЛП (а, б); СЛП+500 (в-е) [230]

На рисунке 8.16 приведены рентгенограммы сплава Ti-Zr-Nb после СЛП и ТО. Основной фазовой составляющей сплава после СЛП и ТО является β-фаза. После отжига при температурах 400 °С и в большей мере при 450 °С присутствует небольшое количество низкотемпературной α-фазы, но с повышением температуры отжига выше 500 °С α-фаза отсутствует. В таблице 8.9 приведены результаты расчёта периода решётки и ширины рентгеновских линий β-фазы. Следует отметить, что ширина рентгеновских линий β-фазы сплава Ti-Zr-Nb непосредственно после СЛП существенно выше, чем у сплава в рекристаллизованном состоянии после высокотемпературного отжига (рисунок 8.16, таблица 8.9). Это свидетельствует о возникновении в результате СЛП развитой дислокационной субструктуры и/или высоких внутренних микронапряжений [231].

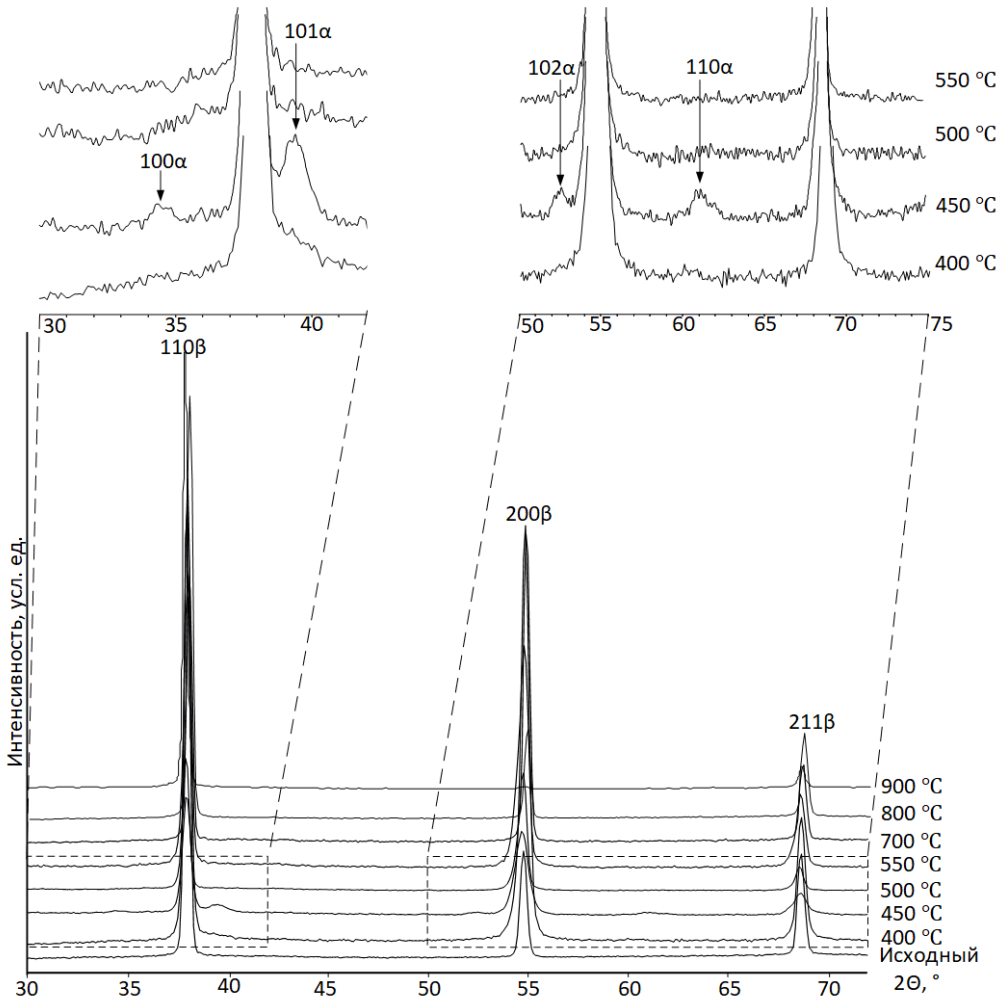

Рисунок 8.16 – Рентгенограммы сплава Ti-Zr-Nb после СЛП и ТО при разных температурах (30 мин) [231]

Таблица 8.9 – Ширина рентгеновских линий β-фазы сплава Ti-Zr-Nb после СЛП и ТО [231]

Обработка	$B_{110\beta}$, °	$B_{200\beta}$, °	$B_{211\beta}$, °
СЛП	0,34	0,40	0,43
СЛП+1ц	0,37	0,42	0,42
СЛП+100ц	0,38	0,45	0,45
400 °C	0,37	0,45	0,47
450 °C	0,47	0,76	0,71
500 °C	0,39	0,48	0,45
550 °C	0,39	0,57	0,52
700 °C	0,35	0,36	0,40
800 °C	0,32	0,33	0,37
900 °C	0,25	-	0,32
900 °C+1ц	0,41	0,42	0,34
900 °C+100ц	0,35	0,44	0,48

На рисунке 8.17 показаны зависимости ширины рентгеновской линии β-фазы от температуры отжига для исследуемого сплава в двух исходных состояниях: после СЛП и

после холодной прокатки (ХП) со степенью истинной деформации e=0,3. Сравнение этих зависимостей показывает, что уменьшение ширины линии, а следовательно и концентрации дефектов решётки сплава с повышением температуры отжига после СЛП происходит гораздо медленнее, чем после ХП, и не достигает уровня, характерного для отжига после ХП, даже при полной рекристаллизации. Это коррелирует с более высоким, судя по большей исходной ширине линий, исходным уровнем дефектности решётки после ХП (рисунок 8.17) [231].

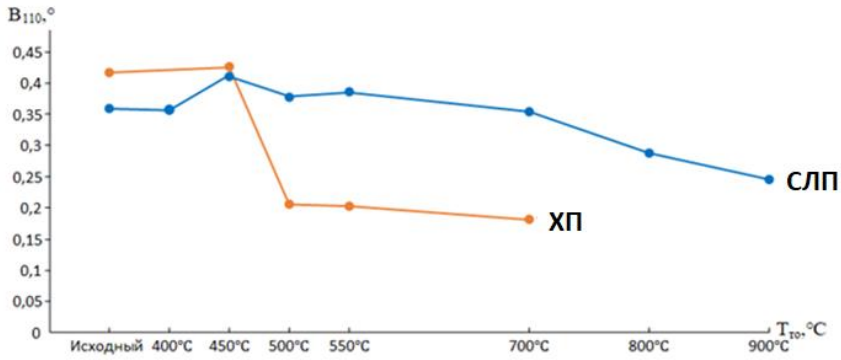

Рисунок 8.17 – Сравнение зависимостей ширины линии от температуры отжига сплава Ti-Zr-Nb после СЛП и ХП [231]

Рентгенограммы образцов сплава после СЛП и СЛП+900, подвергнутые термоциклической обработке (1 и 100 циклов), представлены на рисунке 8.18. Термическое циклирование через интервал мартенситных превращений сплава Ti-Zr-Nb, полученного методом СЛП, незначительно увеличивает ширину линии (таблица 8.9), что указывает на малое увеличение степени дефектности решётки. В случае исходно рекристаллизованного крупнозернистого структурного состояния сплава после ТО при 900 °C влияние термоциклирования на ширину линий β-фазы более существенное. Следует отметить, что в связи с вялой кинетикой мартенситного превращения $\beta \rightarrow \alpha''$ при охлаждении и низкой температурой M_s в исследуемом сплаве формируется малое количество α''-мартенсита-охлаждения. В то же время, несмотря на незначительный фазовый наклёп, возникающий при термоциклировании, само по себе многократное изменение температуры может привести к релаксации пиковых напряжений в материале, полученном методом СЛП, и благоприятно повлиять на функциональные свойства, особенно на усталостную долговечность.

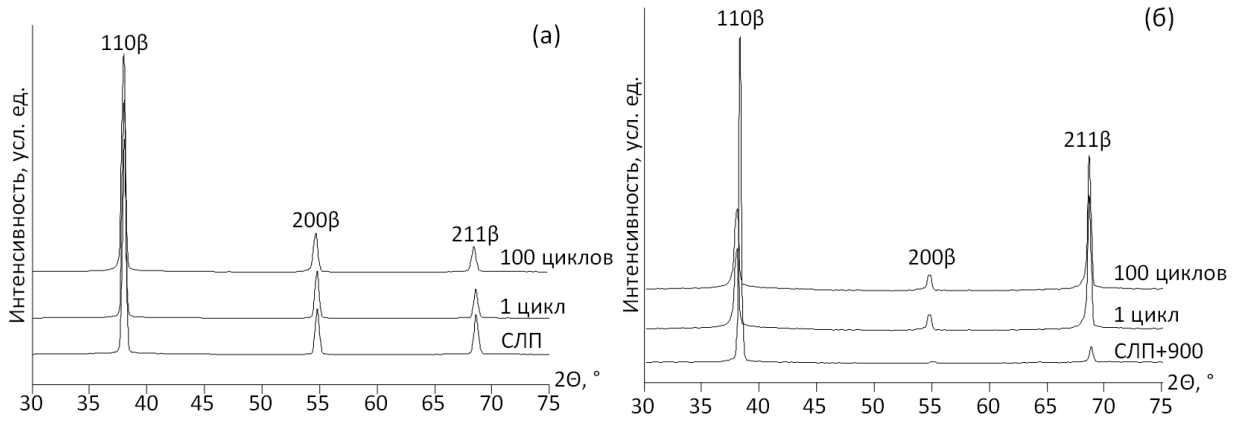

Рисунок 8.18 – Рентгенограммы сплава Ti-Zr-Nb после СЛП с последующим термическим циклированием (а) и после СЛП+900 с последующим термическим циклированием (б) [231]

Для оценки влияния ТО на склонность к образованию α''-мартенсита под напряжением, образцы после СПЛ и ТО при 550 °С были подвергнуты ХП с ε=12 %. Рентгенограммы, представленные на рисунке 8.19, показывают наличие и после СЛП, и после СЛП+ТО α''-мартенсита в сплаве и сформированного под напряжением и стабилизированного пластической деформацией. Интенсивность линий α''-фазы в сплаве после ТО значительно выше, что свидетельствует о большей склонности материала к образованию мартенсита под нагрузкой в этом состоянии. На основании полученных результатов следует предположить, что ТО при 550 °С может способствовать повышению характеристик сверхупругости [231].

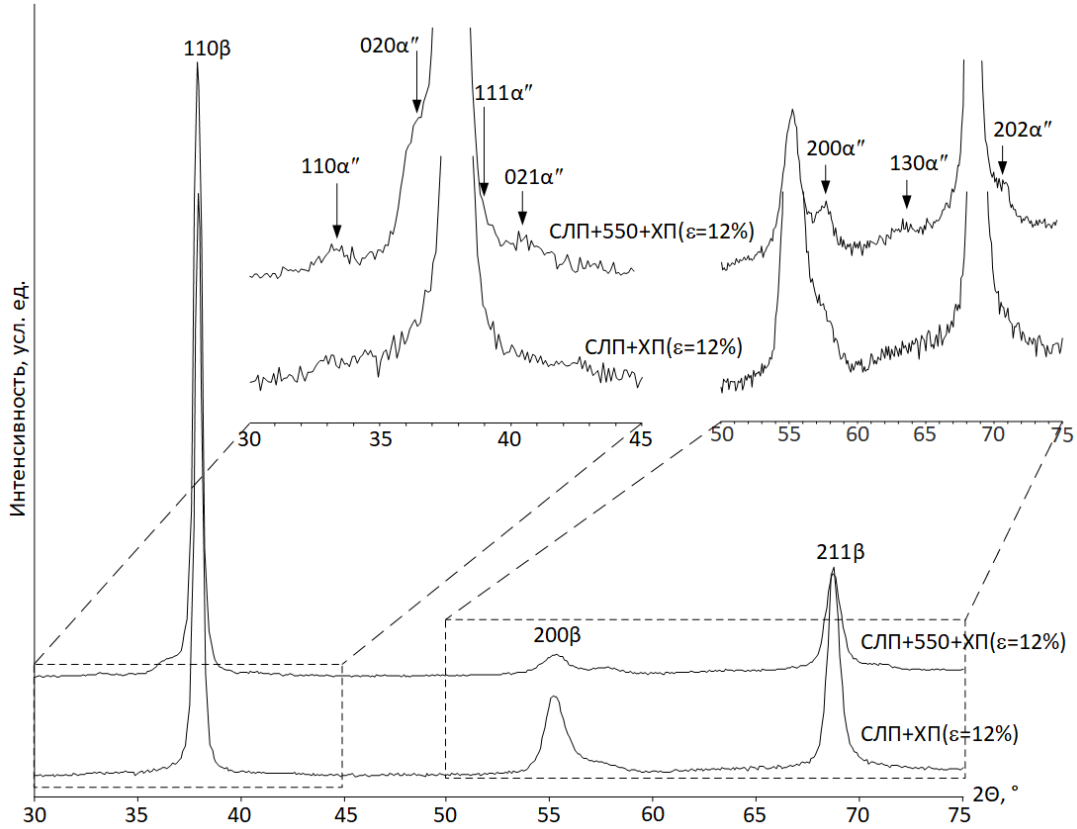

Рисунок 8.19 – Рентгенограмма сплава Ti-Zr-Nb после СЛП и СЛП+ТО при 550 °С (30 мин), подвергнутого ХП (ε=12 %) [231]

На рисунке 8.20 представлены результаты исследования микроструктуры и кристаллографической текстуры методом дифракции отраженных электронов образцов СПФ Ti-Zr-Nb после СЛП и ТО в вертикальном сечении. Изображение микроструктуры сплава после СЛП (рисунок 8.20 а) демонстрирует вытянутую зёренную структуру в направлении построения, что коррелирует с результатами световой микроскопии. Средняя длина зерна примерно 100 мкм при толщине слоя 60 мкм. После отжига при температуре 550 °С структура зерна практически не изменяется и всё ещё остаётся вытянутой. На изображении микроструктуры после отжига при температуре 800 °С видно значительное изменение формы зерен на более равноосную, что подтверждает развитие рекристаллизации, при этом ещё сохраняется локальная ориентационная направленность вдоль направления построения [231].

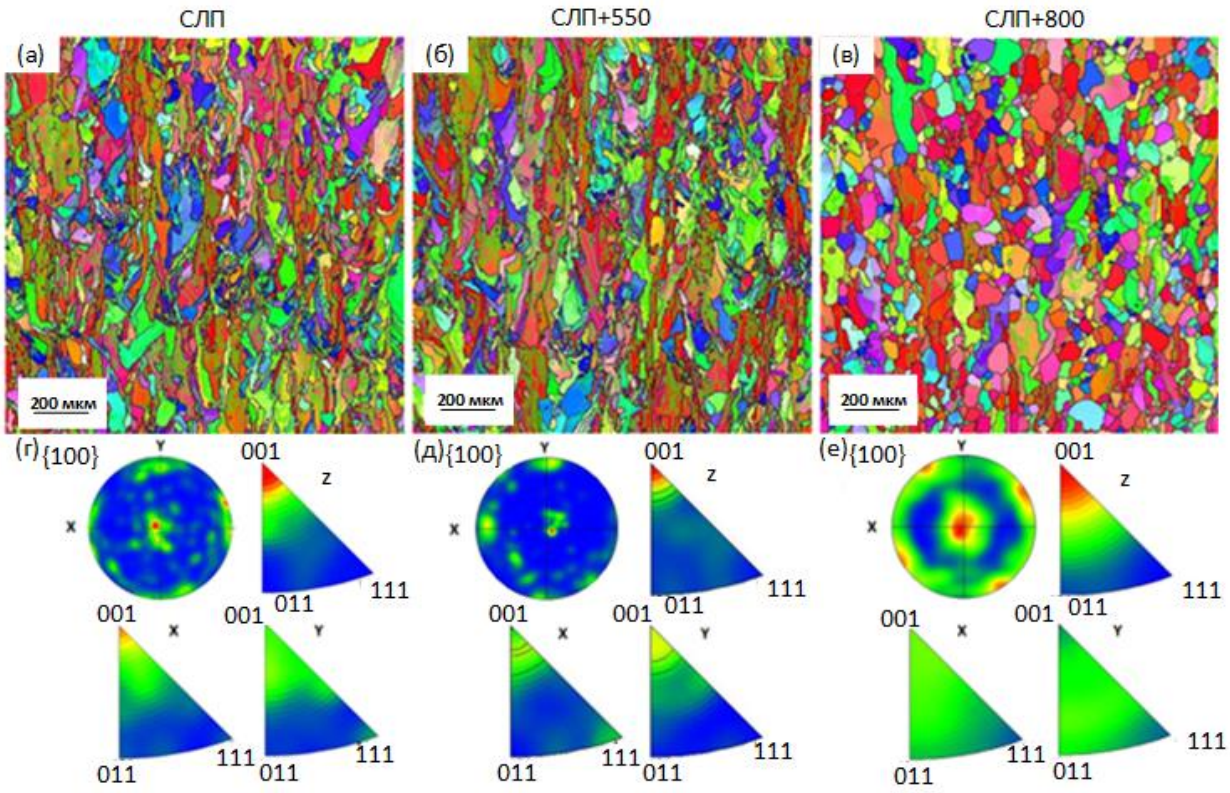

Рисунок 8.20 – Микроструктура и полюсные фигуры сплава Ti-Zr-Nb в различных состояниях: после СЛП (а, г), отжиг 550 °С (б, д), отжиг 800 °С (в, е) [232]

Анализ прямых и обратных полюсных фигур сплава после СЛП показывает, что в направлении построения формируется достаточно сильная кристаллографическая аксиальная текстура с максимумом в направлении $[100]_{\beta}$. После отжига при температуре 550 °С текстурный максимум в направлении $[100]_{\beta}$ сохраняется. Увеличение температуры отжига до 800 °С приводит к снижению остроты кристаллографической текстуры. На рисунке 8.20 в отчётливо видно её неоднородность из-за активного процесса рекристаллизации [232].

8.2.3 Влияние термической обработки после СЛП на механические и функциональные свойства сплава Ti-Zr-Nb

Результаты определения механических свойств в условиях испытаний на растяжение до разрушения сведены в таблице 8.10, а по рисунку 8.21 удобно провести их сравнительную оценку. Непосредственно после СЛП сплав проявляет относительно высокие прочностные свойства ($\sigma_{0,2}$≈550 МПа, $\sigma_{в}$≈651 МПа) и низкую пластичность (δ≈7 %). ТЦО (100 циклов) не приводит к значимому изменению механических свойств сплава. Отжиг при температурах 500–550 °С приводит к небольшому снижению предела

прочности (на 10–25 МПа) и более существенному (на 75–135 МПа) - предела текучести (рисунок 8.21). Такое уменьшение второго параметра может быть связано с протеканием мартенситного превращения под нагрузкой, то есть с наличием фазового предела текучести. При этом на диаграммах деформации не наблюдается явного разделения между дислокационным и фазовым пределами текучести. Наибольшее увеличение пластичности сплава после термической обработки при 500 и 550 °С достигается при кратковременной выдержке в печи (15 мин): соответственно δ≈15 % и δ≈17% (рисунок 8.21). Увеличение времени выдержки при этих температурах приводит к снижению пластичности. Повышение температуры отжига до 700 °С способствует повышению прочности до исходного уровня и снижению пластичности (δ≈5 %). Отжиг при 900 °С приводит к полному охрупчиванию материала: образцы разрушаются без существенной пластической деформации (δ≈1,5 %). Вероятно, сплав при высокотемпературной термической обработке выше 700 °С насыщается газообразующими примесями, в частности, кислородом, что приводит к деградации механических свойств [231].

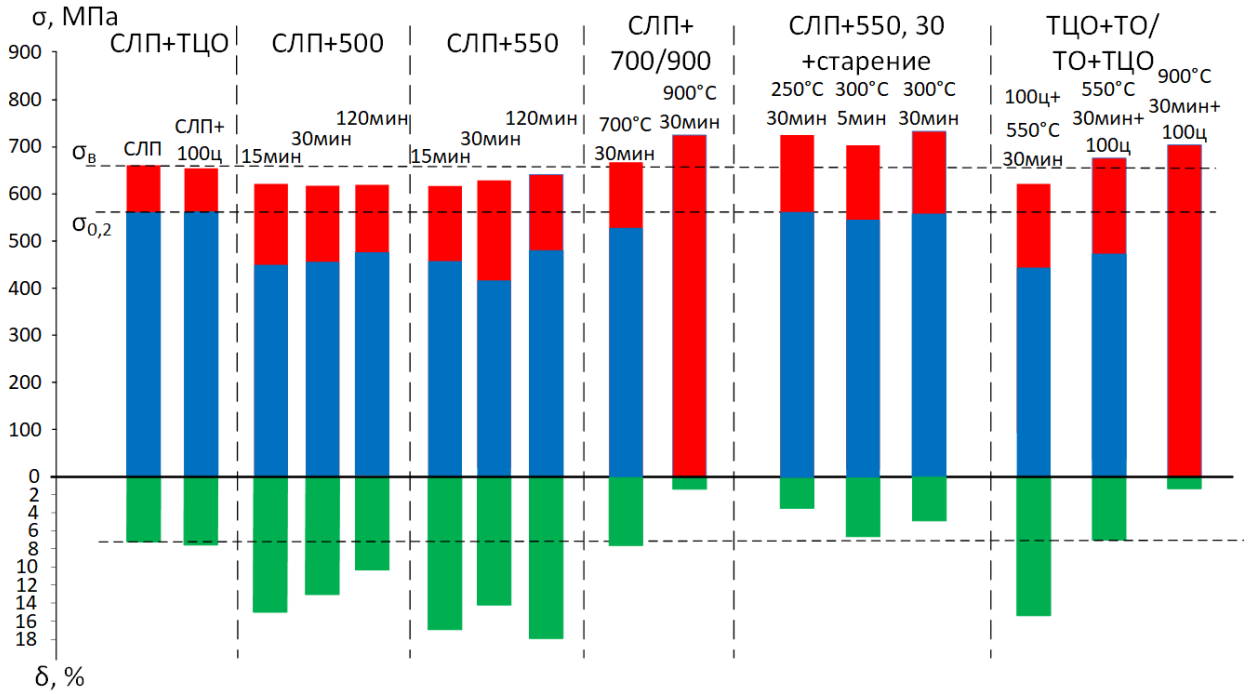

Рисунок 8.21 – Механические свойства сплава Ti-Zr-Nb после СЛП и термических обработок [231]

Таблица 8.10 – Механические свойства сплава Ti-Zr-Nb после СЛП и ТО [231]

Обработка		Характеристики		
		$\sigma_{0,2}$, МПа	$\sigma_в$, МПа	δ, %
Отжиг	СЛП	553±26	651±25	7,1±0,8
	СЛП+100ц	557±30	648±5	7,7±2,4
	СЛП+500, 15	454±26	632±12	15,1±1,4
	СЛП+500, 30	459±17	630±11	12,7±1,5
	СЛП+500, 120	470±9	629±9	10,3±0,3
	СЛП+550, 15	457±19	625±4	17,4±0,4
	СЛП+550, 30	418±5	636±9	14,2±0,6
	СЛП+550, 120	478±10	639±6	7,6±3,7
	СЛП+700, 30	530±11	660±5	5,0±1,0
	СЛП+900, 30	-	723±12	1,5±0,2
Старение	СЛП+550, 30+250, 30	555±55	724±6	3,4±0,5
	СЛП+550, 30+300, 30	545±5	732±4	5,2±0,5
	СЛП+550, 30+300, 5	535±10	698±2	6,9±0,2
ТЦО+ отжиг	СЛП+100ц+550, 30	445±25	630±8	15,4±1,0
	СЛП+550, 30+100ц	477±53	668±6	7,6±1,8
	СЛП+900, 30+100ц	-	697	1,6±0,1

Старение, при температурах 250–300 °С в течение 30 мин после отжига при температуре 550 °С в течение 30 мин, проведённое с целью выделения частиц ω-фазы, приводит к повышению предела прочности до $\sigma_в$≈725 МПа и снижению пластичности (рисунок 8.21 и таблица 8.10). Причём старение при 250 °С способствует большему уменьшению относительного удлинения до разрушения: δ≈3,5 % против δ≈5 % при 300 °С. Даже кратковременное старение при 300 °С в течение 5 мин приводит к значительному изменению комплекса механических свойств ($\sigma_{0,2}$≈535 МПа, $\sigma_в$≈700 МПа, δ≈7%) [231].

ТЦО в сочетании с отжигом при 550 °С, 30 мин не способствует повышению общего комплекса механических свойств. Видно (рисунок 8.21), что в результате применения ТЦО (100ц) перед отжигом сплав проявляет схожие механические характеристики, что и после ТО без ТЦО ($\sigma_{0,2}$≈445 МПа, $\sigma_в$≈630 МПа, δ≈15 %). Применение ТЦО после отжига приводит к повышению прочностных характеристик и снижению пластичности до исходного уровня после СЛП ($\sigma_{0,2}$≈477 МПа, $\sigma_в$≈670 МПа, δ≈8 %) [231].

На рисунке 8.22 представлены кривые деформации-разгрузки, полученные при функциональных циклических испытаниях на сверхупругость сплава Ti-Zr-Nb при комнатной температуре после разных обработок. Результаты расчета деформационных параметров в цикле, в котором достигнута максимальная сверхупругая обратимая деформация, приведены в таблице 8.11. По форме кривых видно, что сплав после СЛП не проявляет явного сверхупругого поведения, максимальная обратимая сверхупругая деформация не превышает 0,2 %, а ТЦО не приводит к какому-либо изменению этой

характеристики. Отжиг при 500–550 °С способствует улучшению сверхупругого поведения сплава (рисунок 8.22 в, г), что видно по изменению формы «петли» нагрузки-разгрузки – появлению характерного загиба кривой разгрузки в сторону оси напряжений. Величина максимальной обратимой сверхупругой деформации возрастает до наибольшей ($\varepsilon_r{}^{se}{}_{max}$=0,8 %), в условиях испытаний при комнатной температуре, после отжига при 550 °С (30 мин). Эта величина значительно меньше таковой для этого сплава, подвергнутого ТМО, ($\varepsilon_r{}^{se}{}_{max}$=1,5-2,7 %). Применение ТЦО до отжига не способствует улучшению сверхупругого поведения (рисунок 8.22 д), а термоциклирование после ТО приводит к ухудшению характеристик сверхупругости (рисунок 8.22 е). После дополнительного старения сверхупругое поведение сплава также ухудшается, и максимальная сверхупругая обратимая деформация не превышает 0,5 % [231].

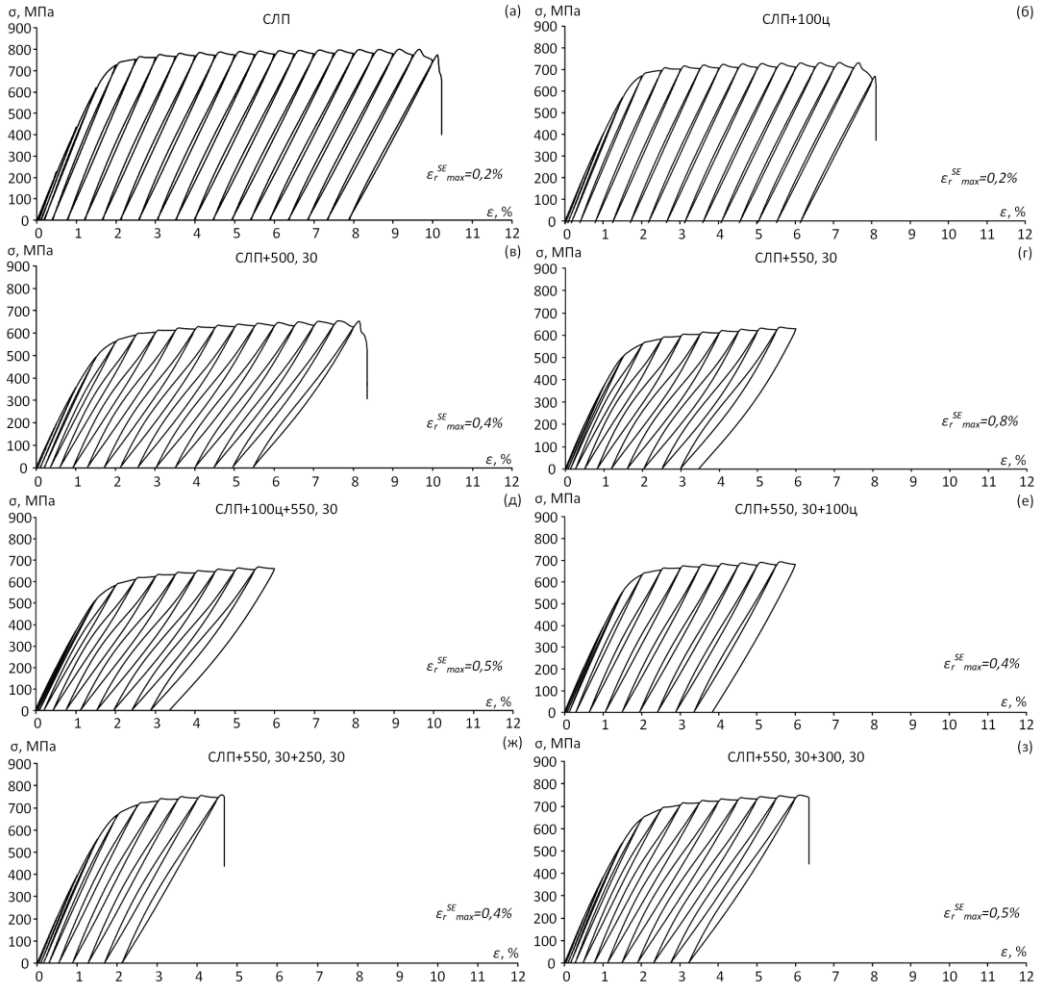

Рисунок 8.22 – Типичные кривые деформации функциональных циклических испытаниях на сверхупругость сплава Ti-Zr-Nb при комнатной температуре после разных обработок: СЛП (а); СЛП+100ц (б); СЛП+500, 30 (в); СЛП+550, 30 (г); СЛП+100ц+550, 30 (д); СЛП+550, 30+100ц (е); СЛП+550, 30+250, 30 (ж); СЛП+550, 30+300, 30 (з) [231]

Таблица 8.11 – Деформационные параметры сплава Ti-Zr-Nb после СЛП и ТО в цикле, в котором достигнута максимальная сверхупругая обратимая деформация при функциональных циклических испытаниях [231]

Обработка		Характеристики			
		№ цикла	ε_{acc}, %	$\boldsymbol{\varepsilon_r^{se}{}_{max}}$, **%**	ε^{EL}, %
Отжиг	СЛП	18	3,0	**0,2**	5,8
	СЛП+100ц	8	2,5	**0,2**	1,3
	СЛП+500, 15	16	5,3	**0,4**	2,3
	СЛП+500, 30	12	3,0	**0,4**	2,1
	СЛП+500, 120	16	5,9	**0,7**	1,4
	СЛП+550, 15	8	1,6	**0,6**	1,8
	СЛП+550, 30	10	2,5	**0,8**	1,7
	СЛП+550, 120	14	4,5	**0,4**	2,1
Старение	СЛП+550, 30+250, 30	8	1,7	**0,4**	1,9
	СЛП+550, 30+300, 30	12	3,2	**0,5**	2,3
	СЛП+550, 30+300, 5	14	4,3	**0,6**	2,1
ТЦО+ отжиг	СЛП+100ц+550, 30	10	2,4	**0,5**	2,1
	СЛП+550, 30+100ц	9	2,4	**0,4**	1,7
Испытания при отрицательных температурах (от -50 до -70 °С)	СЛП	10	2,6	**0,5**	1,9
	550, 30	20	5,3	**2,7**	2,0

Кривые деформации, полученные в условиях испытаний при отрицательных температурах, показанные на рисунке 8.23, демонстрируют эффект термической обработки на особенности сверхупругого поведения сплава Ti-Zr-Nb после СЛП в большей мере. При понижении температуры циклических испытаний сверхупругое поведение сплава после СЛП существенно не улучшается ($\varepsilon_r^{se}{}_{max}$=0,3 %). В то же время после отжига (550 °С, 30 мин) в испытаниях при отрицательных температурах реализуется значительное качественное и количественное совершенствование сверхупругого поведения сплава. Величина обратимой сверхупругой деформации ($\varepsilon_r^{se}{}_{max}$=2,7 %) достигает высокого уровня даже в сравнении с термомеханически обработанным сплавом. Полная же обратимая деформация (упругая плюс сверхупругая) составляет 5,3 % (рисунок 8.23). Очевидно, что такое существенное изменение сверхупругого поведения связано со значительным понижением температуры M_s сплава, вызванным изменением его химического состава [231].

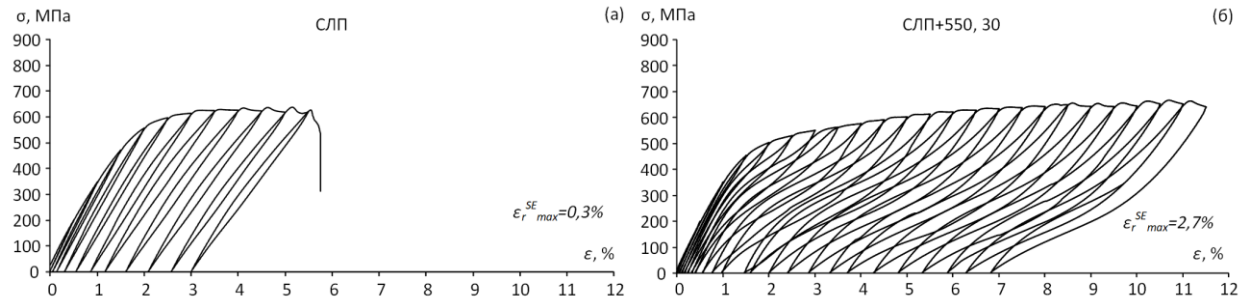

Рисунок 8.23 – Типичные кривые деформации функциональных циклических испытаниях на сверхупругость сплава Ti-Zr-Nb при температуре в интервале от -70 до -50 °С после разных обработок: СЛП (а); СЛП+550, 30 (б) [231]

8.2.4 Влияние термической обработки после СЛП на функциональное усталостное поведение сплава Ti-Zr-Nb

Типичные диаграммы деформации–разгрузки до разрушения, полученные в результате функциональных усталостных испытаний образцов сплава Ti-Zr-Nb после СЛП и ТО, представлены на рисунке 8.24. Для сплава в исходном состоянии (рисунок 8.24 а) в течение первых 5 циклов сверхупругость не наблюдается при высокой величине накопленной остаточной деформации ε_{acc}. Частичная сверхупругость после 5-го цикла указывает на возникновение фазового превращения, вызванного напряжением. Сверхупругое поведение улучшается между 10-м и 100-м циклами, т. е. скорость накопления остаточной деформации прогрессивно снижается. Число циклов до разрушения (усталостная долговечность) соответствует N_{max}=750±250 [230]. Следует иметь ввиду, что реализация сверхупругости в условиях функциональных усталостных испытаний может быть связана с повышением температур мартенситного превращения, вызванным пластической деформацией материала в первых циклах.

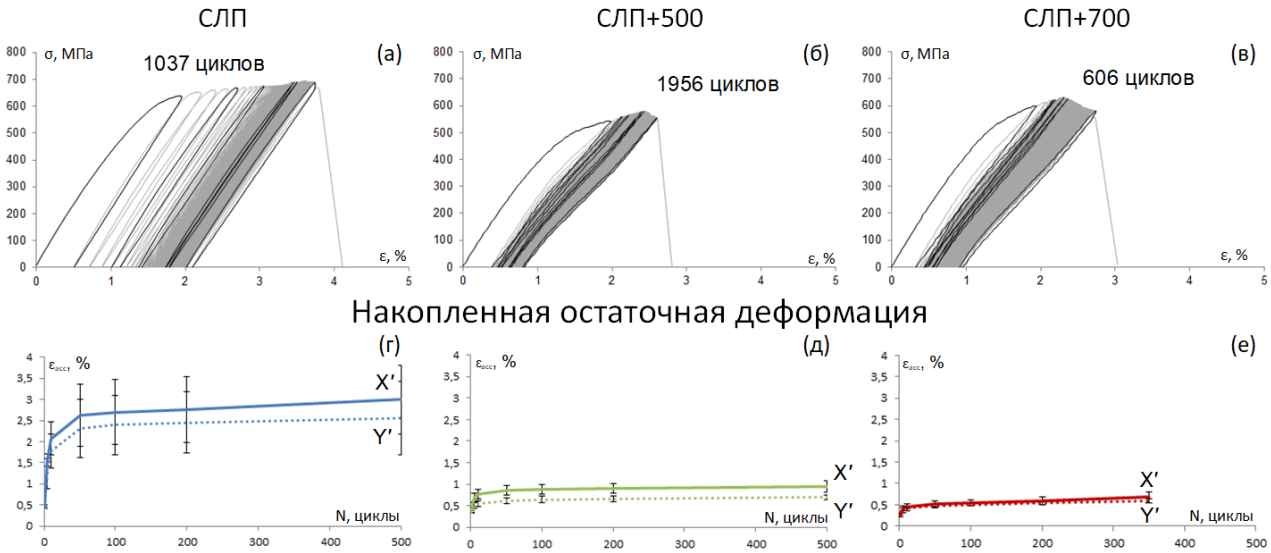

Рисунок 8.24 – Типичные диаграммы деформации–разгрузки сплава Ti-Zr-Nb после СЛП (а) и ТО при 500 °С (б) и 700 °С (в), изменение накопленной остаточной деформации при увеличении числа циклов (г-е) [230]

Наибольшая усталостная долговечность N_{max}=2090±360 циклов до разрушения наблюдается у образцов после отжига при температуре 500 °С, что в три раза превышает аналогичный показатель для начального состояния (рисунок 8.24 б). В этом случае сплав начинает проявлять достаточно хорошее сверхупругое поведение после первых 5 циклов. К 500-му циклу образцы после ТО при 500 °С демонстрируют наименьшую накопленную деформацию ε_{acc}=0,7±0,1 %, что в 3 раза меньше, чем у сплава после СЛП. Накопленная деформация после отжига при температуре 700 °С сравнима с таковой после отжига при температуре 500 °С, но усталостная долговечность значительно ниже (440±160 циклов против 2090±360 циклов) [230]. Стоит отметить, что достигнутая функциональная усталостная долговечность значительно (в 5 раз) ниже, чем у сплава после ВТМО в таких же условиях испытаний.

* *

*

Таким образом, на основании исследования влияния ТО на структурообразование, механические и функциональные свойства сплава Ti-Zr-Nb после СЛП можно сделать следующие выводы:

1. Рентгеновские линии β-фазы СПФ Ti-Zr-Nb после СЛП уширены, что свидетельствует о возникновении развитой дислокационной субструктуры и/или высоких внутренних микронапряжениях. Отжиг с повышением температуры в интервале 500–900 °С

после СЛП приводит к постепенному уменьшению ширины рентгеновских линий β-фазы, а, следовательно, концентрации дефектов решётки, в отличие от более резкого её уменьшения в случае исходно холоднодеформированного сплава, а рекристаллизация тоже начинается при более высокой температуре выше 700 °С.

2. Термоциклическая обработка после СЛП не оказывает значительного влияния на структуру, механические и функциональные свойства сплава Ti-Zr-Nb. Эффект от термического циклирования наблюдается только в случае применения этой обработки после отжига при 900 ℃, способствующего снятию внутренних напряжений и/или вызывающего рекристаллизацию. Такая обработка приводит к увеличению ширины рентгеновских линий β-фазы (0,25→0,34°, для линии {110}) за счёт фазового наклёпа, повышению прочностных характеристик и снижению пластичности сплава.

3. Отжиг при температурах 500–550 °С (15–30 мин) приводит к повышению пластичности, небольшому снижению предела прочности (на 10–25 МПа) и более существенному (на 75–135 МПа) - предела текучести. Такое уменьшение последнего параметра обусловлено протеканием мартенситного превращения под нагрузкой и проявлением эффекта пластичности, наведённой превращением, который обеспечивает наибольшее увеличение пластичности сплава после ТО при 500 и 550 °С при кратковременной выдержке (15 мин): соответственно $\delta\approx15$ % и $\delta\approx17$ %. После такой термической обработки существенно повышается величина максимальной сверхупругой обратимой деформации при комнатной температуре (с 0,2 % после СЛП до 0,8 % после отжига).

4. Старение после отжига (550 °С, 30 мин) при температурах 250 и 300 °С (30 мин), проведённое с целью выделения частиц ω-фазы, приводит к повышению предела прочности до $\sigma_в\approx725$ МПа, однако снижается пластичность и уменьшается сверхупругая обратимая деформация. Причём старение при 250 °С способствует уменьшению относительного удлинения до разрушения ($\delta\approx3,5$ % против $\delta\approx5$ % при 300 °С).

5. Функциональные испытания при отрицательных температурах выявили влияние термической обработки на особенности сверхупругого поведения сплава Ti-Zr-Nb после СЛП. При понижении температуры циклических испытаний сверхупругое поведение сплава после СЛП существенно не улучшается (обратимая сверхупругая деформация $\varepsilon_r{}^{SE}{}_{max}$=0,3 %). В то же время после отжига (550 °С, 30 мин), при отрицательных температурах испытания наблюдается значительное совершенствование сверхупругого поведения сплава. Обратимая сверхупругая деформация достигает высокой величины ($\varepsilon_r{}^{SE}{}_{max}$=2,7 %) даже в сравнении с термомеханически обработанным сплавом (1,3 %).

6. Существенное изменение сверхупругого поведения связано со значительным понижением температуры M_s, вызванным изменением химического состава сплава в процессе распыления и СЛП – увеличением содержания циркония и ниобия. В этой связи для реализации сверхупругого состояния при комнатной температуре в СПФ Ti-Zr-Nb полученных методом СЛП, рекомендуется учитывать выгорание Ti. Отжиг при 550 °C, показавший наилучший комплекс механических и функциональных свойств в различных испытаниях, следует рассматривать как наиболее перспективный режим термической обработки

Проблема получения требуемого химического состава СПФ Ti-Zr-Nb методом СЛП является ключевой с точки зрения реализации сверхупругости конечного изделия при температуре эксплуатации. Наиболее эффективно решить эту проблему можно путём корректировки химического состава слитка, в котором изменение состава в процессе распыления и СЛП будет скомпенсировано путём повышения концентрации Ti. Снизить выгорание основного компонента можно также путём корректировки режимов атомизации и СЛП, однако решение этой проблемы только за счёт изменения параметров технологии представляется затруднительным [231]. Результаты реализации первого подхода будут представлены в следующем разделе.

8.3 Исследование свойств сплава Ti-Zr-Nb из порошкового материала скорректированного состава после СЛП и ТО

На основании результатов исследований, изложенных в разделах 8.1 и 8.2, было принято решение о выплавке слитка скорректированного состава. Заданный состав Ti-18Zr-15Nb (в ат. %) был скорректирован путем повышения содержания Ti на 2,5 ат. %, снижения содержания Zr на 1 ат. % и Nb на 1,5 ат. %. Состав получившегося слитка 7, представленный в таблице 2.1 (Глава 2), в пределах погрешности соответствует заданной корректировке. Методика проведения СПЛ и результаты исследования механического поведения сплава Ti-Zr-Nb, скорректированного таким путем, представлены далее.

8.3.1 Материалы и методика проведения СЛП

Распыление электрода из слитка 7 была реализована в ФГУП ВИАМ. Получение порошка из подготовленного электрода осуществляли с применением технологии газового распыления металла, подвергнутого вакуумному переплаву путем индукционного нагрева. Переплавляемый электрод, расположенный в рабочей камере вертикально, подается

непосредственно в индуктор, на выходе из которого формируется поток расплава, попадающий в газовую форсунку.

Произведённый порошковый материал содержит большое количество крупных, дефектных, не шарообразных частиц. До проведения первичной гранулометрии была произведена классификация порошка с применением набора сит с размером ячеек более 100 мкм. Количество порошка с диаметром частиц менее 100 мкм составило 5,4 кг. Полученный металлический порошок подвергали вибрационному рассеву в среде инертного газа в герметичной камере. Рассев порошка производили с использованием вибро-машины («LS-200», HsiangTai, Тайвань) при значении амплитуды колебаний 2,5 м/с^2 и ультразвуковой системы ассистирования рассева («DGS SINGLE», Artech Ultrasonic Systems, Швейцария). Для классификации металлического порошка использовали сита с размером ячейки 50, 60, 70, 100 мкм. Для улучшения текучести металлического порошка отсеивали фракцию менее 10 мкм с применением центробежного воздушного прецизионного классификатора. Классифицированные порошки хранили в эксикаторе с силикагелем для предотвращения набора влаги.

Морфологию полученного порошка оценивали с использованием сканирующей электронной микроскопии, результаты которой представлены на рисунке 8.25. На изображениях присутствует некоторое количество мелких частиц, прикрепленных к крупным частицам, образуя таким образом сателлиты. Небольшое количество крупных частиц имеют дефекты в виде налипшего расплава или неразделённых частиц. Результат гранулометрического анализа порошкового материала заданной фракции 10–50 мкм отображен на рисунке 8.25. Гранулометрический состав порошкового материала – d_{10}=15 мкм, d_{50}=32 мкм, d_{90}=55 мкм.

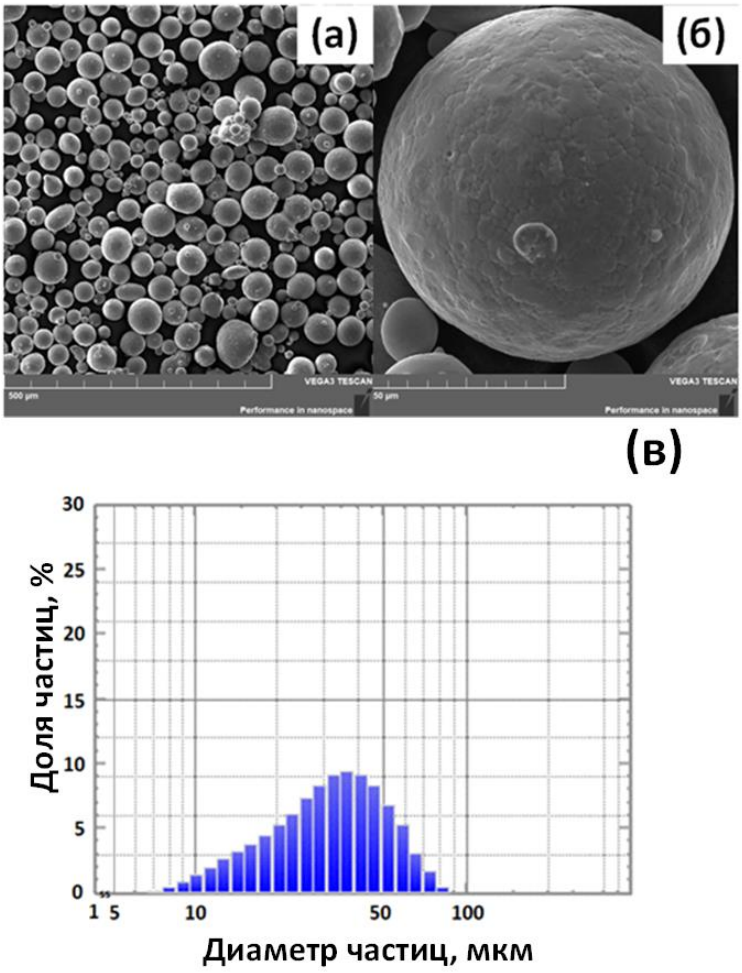

Рисунок 8.25 – СЭМ-изображения порошкового материала (а, б). Гранулометрический состав порошккового материала после классификации (в)

Насыпную плотность отобранного порошка определяли в соответствии с DIN EN ISO 3923-1. Был выбран метод с использованием воронки и ёмкости с известным объёмом. Испытания проводили после классификации. Порошок предварительно был просушен в печи в инертной атмосфере при температуре 110 °С в течение 30 минут с последующим охлаждением в эксикаторе. Исследование проводили в герметичной камере в атмосфере аргона. Использовали воронку с диаметром отверстия 5 мм. После статистической обработки средняя насыпная плотность составила 2,90 г/см^3.

В соответствии с нормативной документацией был проведён ряд испытания. Определение текучести также, как и определение плотности проводили после классификации и отбора порошка нужного диаметра. Испытания проводили в соответствии с ГОСТ 20899–98 с использованием прибора Холла. Исследование проводили после просушки порошка в инертной атмосфере при температуре 110 °С в течение 30 минут с последующим охлаждением в эксикаторе. Использовали воронку с диаметром отверстия

2,5 мм, предварительно подготовленную к испытанию посредством обезжиривания поверхности, протягивания жгута через отверстие, а также истечения пробной партии порошка. Испытания проводили в герметичной камере. После статистической обработки было выявлено, что время истечения металла составляет 17 с/50г.

Из полученного порошкового материала методом СЛП на лазерной установке TruPrint 1000, расположенной в ООО «КОНМЕТ», была изготовлена серия экспериментальных образцов по режиму №3 (таблица 8.1). Для исследования уровня дефектной пористости и химического состава изготовлен образец в форме куба 10×10×10 мм. Для исследования механических и функциональных свойств изготовлены циллиндрические образцы (4 шт) с диаметром основания 6 мм и длиной 70 мм. После СЛП образцы были сняты с платформы и подвергнуты термической обработке в печи с избыточным давлением аргона при температуре 550 °С в течение 30 мин с последующим охлаждением в воде. Образцы для механических испытаний после ТО были подвергнуты механической обработке на токарном станке для изготовления образцов по стандарту ASTM E8/E8M – 09.

8.3.2 Исследование химического состава, механических и функциональных свойств сплава Ti-Zr-Nb из порошкового материала скорректированного состава после СЛП и ТО

На основании анализа металлографических изображений при помощи программного обеспечения «ImageJ» установлено, что относительная плотность материала превышает 99,5 %, что подтверждает результаты, представленные в разделе 8.1. Химический состав сплава после СЛП в сравнении с химическим составом слитка представлен в таблице 8.12. Анализ изменения химического состава по основным компонентам и с учетом погрешности подтверждает ранее полученные результаты. Таким образом, химический состав полученных после СЛП образцов сплава соответствуют целевому составу Ti-18Zr-15Nb.

Таблица 8.12 – Химический состав слитка и заготовки после СЛП из сплава Ti-Zr-Nb

Состояние	Содержание основных элементов, в ат. %			Содержание газообразующих примесей, в масс. %			
	Ti	Zr	Nb	O	C	H	N
Слиток	Осн.	17,5±0,5	13,8±0,5	0,06	0,03	0,003	0,001
Заготовка после СЛП	Осн.	18,2±0,5	14,8±0,5	0,17	0,02	0,014	0,001

Выбранная из серии статических механических испытаний на растяжение диаграмма деформации сплава после СЛП и ТО представлена на рисунке 8.26. По полученным диаграммам деформации растяжением до разрушения определили инженерный модуль Юнга E, фазовый предел текучести $\sigma_ф$, дислокационный предел текучести $\sigma_д$, предел прочности $\sigma_в$ и относительное удлинение до разрыва δ (таблица 8.13). Сплав проявляет высокий комплекс механических свойств, сопоставимый по величине модуля Юнга и сочетанию прочности и пластичности со свойствами пруткового полуфабриката после ВТМО с применением ГПП в трехвалковом калибре (Глава 6). В этом состоянии на диаграмме деформации проявляется эффект «двойной текучести» с отчетливым различием между фазовым и дислокационным пределами текучести, что свидетельствует о протекании мартенситного превращения под напряжением.

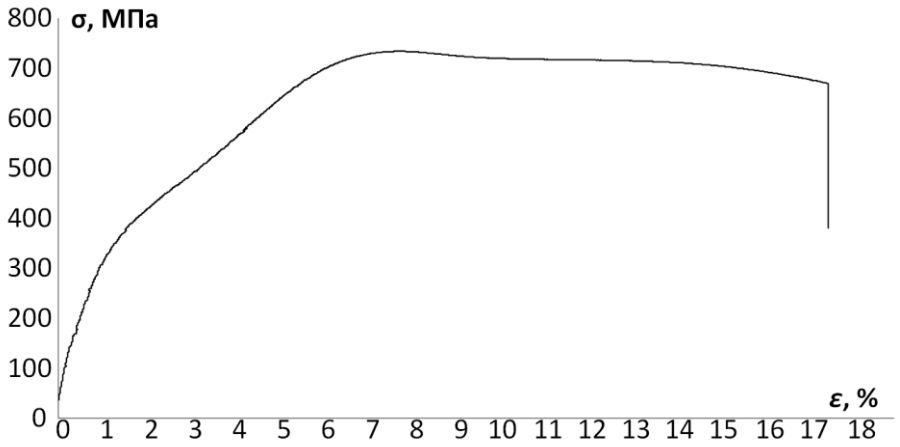

Рисунок 8.26 – Диаграмма деформации растяжением сплава Ti-Zr-Nb после СЛП и ТО

Таблица 8.13 – Механические свойства сплава Ti-Zr-Nb после СЛП и ТО

E, ГПа	$\sigma_ф$, МПа	$\sigma_д$, МПа	$\sigma_в$, МПа	δ, %
53±3	292±52	683±27	725±22	16,5±2,5

На рисунке 8.27 а представлена диаграмма деформации-разгрузки при циклическом нагружении-разгрузке сплава Ti-Zr-Nb после СЛП и ТО. Эволюция полной обратимой деформации ε_r^{tot}, сверхупругой обратимой деформации ε_r^{se}, фазового предела текучести $\sigma_ф$, дислокационного предела текучести $\sigma_д$ и максимального напряжения σ_{max} рассчитанных по этой диаграмме, представлена на рисунке 8.27 б, в.

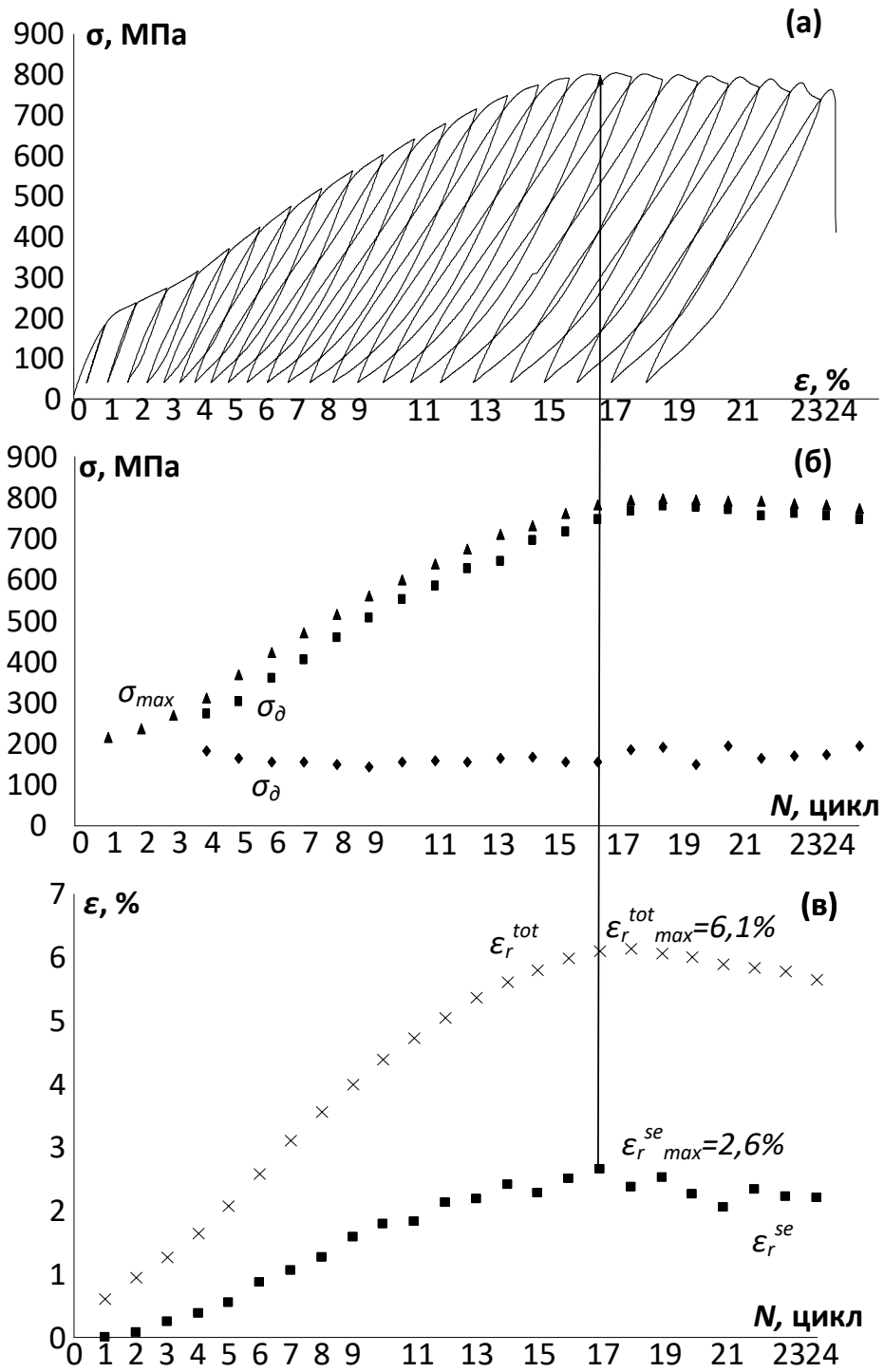

Рисунок 8.27 – Диаграмма нагрузки–разгрузки сплава Ti-Zr-Nb с шагом деформации 1 % в каждом цикле (а). Эволюция фазового предела текучести, дислокационного предела текучести, максимального напряжения (б), полной обратимой деформации и сверхупругой обратимой деформации (в) в зависимости от цикла нагрузки-разгрузки

Сплав после СЛП и ТО начиная с 4 цикла испытаний проявляет сверхупругое поведение, которое совершенствуется по мере увеличения числа циклов (рисунок 8.27 в). Максимальное напряжение возрастает до 17-го цикла. При увеличении числа циклов >17

после достижения максимального напряжения наблюдается снижение напряжения при возрастании деформации, что свидетельствует о начальных стадиях разрушения. Закономерности изменения функциональных свойств (ε_r^{tot}, ε_r^{se}, $\sigma_ф$, $\sigma_д$) в ходе механоциклирования типичны для наблюдаемых ранее (Главы 6 и 7). Сверхупругая обратимая деформация достигает своего максимума в 17-м цикле ($\varepsilon_r{}^{se}{}_{max}$=2,6 %). Достигнутая величина ниже чем у сплава Ti-Zr-Nb после ТМО по оптимальным режимам ($\varepsilon_r{}^{se}{}_{max}$=3,1–3,5 %), но сопоставима с таковой для рекристаллизованного крупнозернистого состояния ($\varepsilon_r{}^{se}{}_{max}$=2,5 %).

Таким образом, экспериментально подтверждена эффективность корректировки состава исходного слитка, заключающаяся в повышении содержания Ti на 2,5 ат. %, снижения содержания Zr на 1 ат. % и Nb на 1,5 ат. %, для формирования химического состава сплава после СЛП, требуемого для реализации сверхупругого поведения при температуре эксплуатации и, соответственно, обеспечения высокого комплекса функциональных свойств персонализируемых ортопедических имплантатов из сплава Ti-Zr-Nb.

Разработанный режим СЛП и ТО использован при изготовлении экспериментальных образцов и прототипа кейджа для замены межпозвоночных дисков на основе пористых сверхупругих сплавов Ti-Zr-Nb в ООО «КОНМЕТ», что подтверждается актом использования результатов диссертационного исследования. По результатам работ в НИТУ МИСИС разработаны и согласованы с ООО «КОНМЕТ» Технические условия (ТУ 24.45.30-002-02066500-2023) на порошок из сплава Ti-Zr-Nb с памятью формы, которые будут использованы при подготовке регистрационных удостоверений на изделия из указанного материала.

8.3.3 Заключение по Главе 8

1. С применением экспериментальных данных и алгоритма численного моделирования разработаны карты режимов СЛП сплава Ti-Zr-Nb, позволяющие прогнозировать относительную плотность получаемого материала и морфологию зеренной структуры. Расхождения между экспериментально измеренными и численно рассчитанными значениями не превышают 2 % для плотности материала, 16 % для среднего размера зерна. Карты режимов СЛП представляют высокую практическую значимость и могут быть использованы для управления относительной плотностью, структурой и производительностью процесса при использовании лазерной установки «TruPrint 1000».

2. Рентгеновские линии β-фазы СПФ Ti-Zr-Nb после СЛП уширены, что свидетельствует о возникновении развитой дислокационной субструктуры и/или высоких внутренних микронапряжений иного происхождения. Отжиг с повышением температуры в интервале 500–900 °С после СЛП приводит к постепенному уменьшению ширины рентгеновских линий β-фазы, а, следовательно, концентрации дефектов решётки, в отличие от более резкого её уменьшения в случае исходно холоднодеформированного сплава, а рекристаллизация тоже начинается при более высокой температуре выше 700 °С.

3. Отжиг при температурах 500 – 550 °С (15–30 мин) приводит к повышению пластичности, небольшому снижению (на 10 – 25 МПа) предела прочности и более существенному (на 75 – 135 МПа) - предела текучести. Такое уменьшение последнего параметра обусловлено протеканием мартенситного превращения под нагрузкой и проявлением эффекта пластичности, наведённой превращением, который обеспечивает наибольшее увеличение пластичности сплава после термической обработки при 500 и 550 °С при кратковременной выдержке (15 мин): $\delta \approx 15$ % и $\delta \approx 17$ %, соответственно. После такой термической обработки существенно повышается величина максимальной сверхупругой обратимой деформации при комнатной температуре (с 0,2 % после СЛП до 0,8 % после отжига).

4. Функциональные испытания при отрицательных температурах выявили влияние термической обработки на особенности сверхупругого поведения сплава Ti-Zr-Nb после СЛП. При понижении температуры циклических испытаний сверхупругое поведение сплава после СЛП существенно не улучшается (обратимая сверхупругая деформация ${\varepsilon_r}^{SE}{}_{max}$=0,3 %). В то же время после отжига (550 °С, 30 мин), при отрицательных температурах испытания наблюдается значительное совершенствование сверхупругого поведения сплава. Обратимая сверхупругая деформация в этом случае достигает высокой величины (${\varepsilon_r}^{SE}{}_{max}$=2,7 %) даже в сравнении с термомеханически обработанным сплавом (1,3 %).

5. Существенное изменение сверхупругого поведения связано со значительным понижением температуры M_s, вызванным изменением химического состава сплава в процессе распыления и СЛП – увеличением содержания циркония и ниобия. В этой связи для реализации сверхупругого состояния при комнатной температуре в СПФ Ti-Zr-Nb полученного методом СЛП, рекомендуется учитывать выгорание Ti. Отжиг при 550 °С (30 мин), способствующий реализации в сплаве наиболее высокого комплекса механических и функциональных свойств, можно рекомендовать как наиболее перспективный режим термической обработки.

6. Экспериментально подтверждена эффективность корректировки состава исходного слитка, заключающейся в повышении содержания Ti на 2,5 ат. %, снижения содержания Zr на 1 ат. % и Nb на 1,5 ат. %, для формирования химического состава сплава после СЛП, требуемого для реализации сверхупругого поведения при температуре эксплуатации и, соответственно, обеспечения высокого комплекса функциональных свойств персонализируемых ортопедических имплантатов из сплава Ti-Zr-Nb.

7. Разработаны рекомендации по выбору режимов СЛП и ТО для получения персонализируемых имплантатов из сверхупругих сплавов Ti-Zr-Nb с высоким уровнем функциональных свойств. Разработанные режимы СЛП и ТО использованы при изготовлении экспериментальных образцов и прототипа кейджа для замены межпозвоночных дисков на основе пористых сверхупругих сплавов Ti-Zr-Nb в ООО «КОНМЕТ».

Глава 9 Исследование биосовместимости сплава Ti-Zr-Nb после ТМО и СЛП

Безопасность и срок службы ортопедических имплантатов во много определяются особенностями электрохимического и биологического поведения материала, из которого они изготовлены, в агрессивной среде организма человека. Исследованиям электрохимического поведения СПФ на основе Ti-Zr-Nb посвящено достаточно много исследований [193,233–235], которые показали их высокую коррозионную стойкость и положительное влияние ТМО на электрохимические параметры в условиях, имитирующих функциональное поведение в организме человека. Поэтому, в данном диссертационном исследовании, исследования коррозионно-электрохимического поведение не изучали.

Формирование новой костной ткани вокруг имплантатов – многоступенчатый процесс, включающий адгезию, пролиферацию, дифференцировку предшественников остеобластов, секрецию белков внеклеточного матрикса и минерализацию [236]. Поэтому важными свойствами материалов для создания ортопедических имплантатов, контактирующих с костной тканью, являются: способность поддерживать адгезию, пролиферацию и жизнеспособность остеобластоподобных клеток. Также важным является состояние цитоскелета остеобластоподобных клеток изменение уровня щелочной фосфатазы в них. В этой связи Глава 9 посвящена исследованию биосовместимости сверхупругих сплавов Ti-Zr-Nb после разработанных в данной диссертации методов их обработки в сравнении с титановым сплавом медицинского назначения.

9.1 Исследование адгезии, пролиферации и жизнеспособности остеобластоподобных клеток MG-63 на поверхности сплава Ti-Zr-Nb после ТМО и СЛП

Для проведения биологических исследований были выбраны экспериментальные образцы из сверхупругого сплава Ti-Zr-Nb, изготовленные методам ТМО, включающем РК при температуре 700 ℃ (слиток 2, Глава 6), а также образцы, полученные методом СЛП после ТО при 550 ℃ (слиток 1, Глава 8) в виде пластин квадратного сечения 4×4 мм и толщиной 1 мм. В качестве материала для сравнения был выбран сплав Ti-6Al-7Nb (масс. %) в виде прутков диаметром 5,5 мм медицинского назначения в соответствии с ASTM F-1295-11. Для исследований из прутков вырезали образцы в виде пластин диаметром 5,5 мм и толщиной 1,5 мм. Поверхность полученных образцов подвергали механической шлифовке на абразивной бумаге с величиной зернистости от 320 до 1200. Финишную подготовку поверхности проводили с помощью шлифовальных галтовочных

абразивных материалова (RFS 03/03 DZ) на центробежной роторной машине ОТЕС в компании ООО "КОНМЕТ". Оценку морфологии поверхности сплавов проводили методами оптической микроскопии и измерения шероховатости с применением контактного профилометра [237]. Полученные результаты показали, что все образцы имеют одинаковый микрорельеф и шероховатость (R_a=0,19–0,21 мкм).

Экспериментальные образцы из сверхупругих сплавов стерилизовали в течение 12 часов в 70 %-ном этиловом спирте, из спирта переносили в лунки 48-луночного планшета со средой EMEM и инкубировали 30 минут при 37 °C в атмосфере 5 % CO_2, после завершения инкубации заменяли среду в лунках с образцами на свежую. Процедуру повторяли 3 раза. Затем помещали образцы в среду EMEM (Eagles Minimum Essential Medium, Lonza, Бельгия), содержащую 10 % эмбриональной телячьей сыворотки (ЭТС) и 1 % добавки NEAA (Non-Essential Amino Acids, Lonza, Бельгия) и инкубировали образцы при температуре 37 °C и 5 % CO_2 в течение часа. После этого среду из лунок с образцами удаляли, вносили по 700 мл суспензии MG-63, содержащую 15 000 клеток/мл и культивировали клетки на экспериментальных образцах при 37 °C в присутствии 5 % CO_2 в течение 7 дней. На 1, 4 и 7 дни часть образцов фиксировали 4 %-ным параформальдегидом и изучали методом конфокальной лазерной сканирующей микроскопии (КЛСМ): выявляли ядра клеток флуоресцентным красителем DAPI (Sigma-Aldrich, Германия) и получали по 10 изображений с использованием инвертированного микроскопа Eclipse Ti-E с конфокальным модулем A1 (Nikon Corporation, Япония). Подсчет количества клеток проводили в приложении NIS-Elements Nikon. Часть образцов использовали для проведения МТТ-теста. На 1, 4 и 7 дни вносили в лунки с образцами, содержащие 0,7 мл полной культуральной среды, по 70 мкл раствора МТТ в фосфатно-солевом буфере (5 мг/мл) и инкубировали при температуре +37 °C и 5 % CO_2 в течение 4 часов. После чего переносили образцы растворяли кристаллы образовавшегося формазана в ДМСО (диметилсульфоксид, Sigma-Aldrich, Германия) и проводили колориметрические измерения супернатанта при 540 нм.

Оценку динамики роста остеобластоподобных клеток MG-63 на поверхности экспериментальных образцов сверхупругих сплавов проводили на 1, 4 и 7 дни культивирования с применением двух методов: МТТ-теста, позволяющего получить данные, отражающие количество клеток и активность их дегидрогеназ (рисунок 9.1а), а также подсчета количества ядер на единицу площади поверхности (рисунок 9.1а, б). Анализ представленных данных показал, что на всех исследуемых экспериментальных образцах сверхупругих сплавов на 1, 4 и 7 дни культивирования выявлялись ядра клеток нормальной морфологии, при этом их количество увеличивалось на 4 и 7 дни. Полученные результаты

также подтверждаются данными МТТ-теста: сигнал МТТ увеличивается на 4 и 7 дни культивирования.

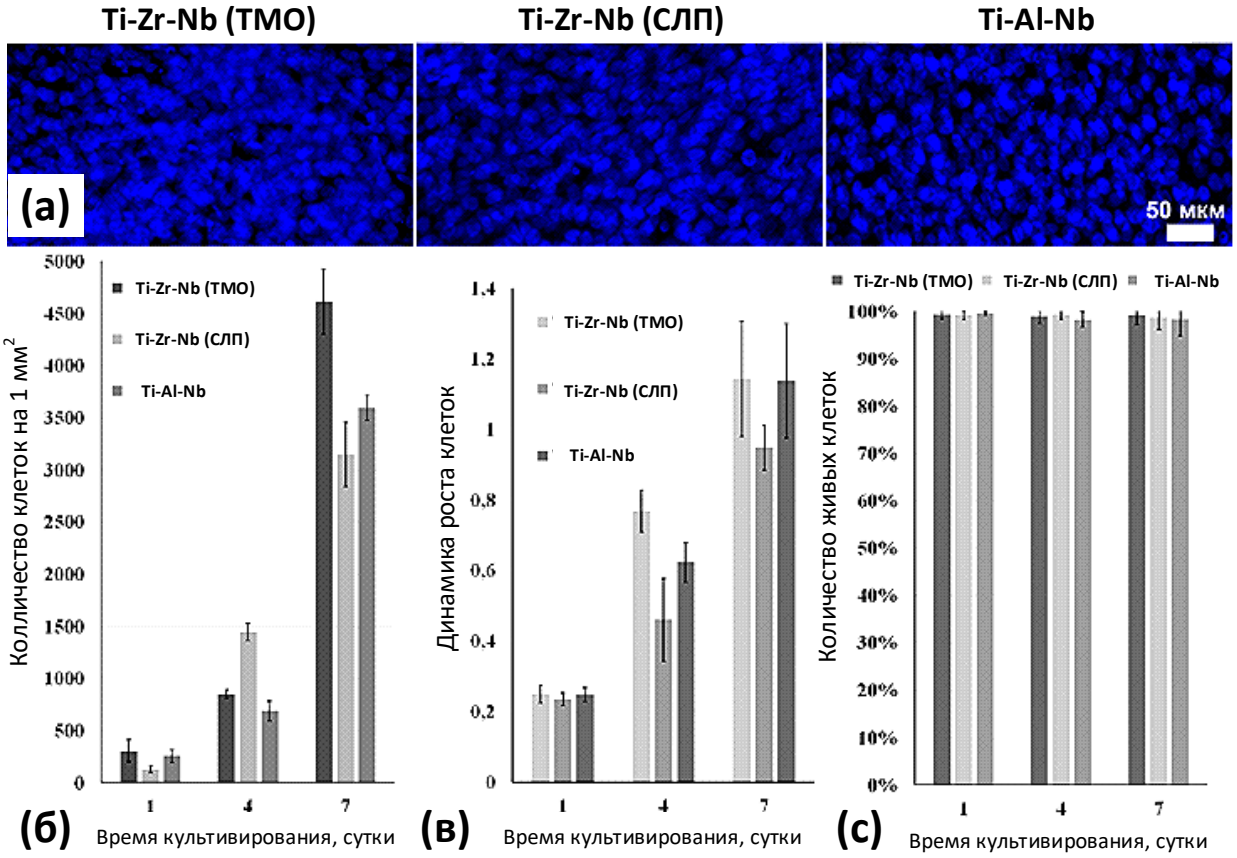

Рисунок 9.1 – Адгезия, пролиферация и жизнеспособность клеток MG-63, культивируемых на поверхности сплавов Ti-Zr-Nb. Изображения клеток MG-63 на поверхности экспериментальных образцов на 7 день культивирования. Ядра клеток выявлены DAPI. Изображения использовались для количественного анализа динамики роста клеток (а); Динамика роста клеток MG-63 на поверхности экспериментальных образцов. Представлены данные количественного подсчета с применением КЛСМ (б); Динамика роста клеток MG-63 на поверхности экспериментальных образцов. Представлены данные МТТ-теста (в); Жизнеспособность клеток MG-63 на поверхности экспериментальных образцов. Представлены данные относительного количества живых клеток в % (г)

Жизнеспособность остеобластоподобных клеток MG-63 оценивали на 1, 4 и 7 день культивирования. Для этого подсчитывали количество живых и мертвых клеток с применением метода КЛСМ: живые клетки выявляли Syto 9, который проникает через мембрану только живых клеток и связывается с ДНК, мертвые – по окрашиванию ядер

пропидием йодидом, проникающим только через поврежденную мембрану. На протяжении всех 7 дней культивирования более 90 % остеобластоподобных клеток MG-63, культивируемых на экспериментальных образцах, были жизнеспособны, что подтверждается данными теста LIVE/DEAD (рисунок 9.1г). Таким образом, экспериментальные образцы сверхупругих сплавов, поддерживают адгезию, пролиферацию и жизнеспособность остеобластоподобных клеток MG-63, т.е. являются биосовместимыми.

Материал разрабатываемых ортопедических имплантатов должен являться не только субстратом для адгезии, пролиферации и дифференцировки клеток, но и поддерживать возможность миграции тканеспецифичных клеток для успешной интеграции с окружающими тканями. Исследование способности субстратов поддерживать миграцию остеобластоподобных клеток MG-63 проводили в модельной системе «рана». Экспериментальные образцы в виде пластин стерилизовали в течение ночи в 70 %-ном этиловом спирте, из спирта переносили в лунки 48-луночного планшета со средой EMEM и инкубировали 30 минут при 37 °С в атмосфере 5 % CO_2, после завершения инкубации заменяли среду в лунках с образцами на свежую. Процедуру повторяли 3 раза. Затем помещали образцы в среду EMEM, содержащую 10 % ЭТС и 1 % добавки NEAA, и инкубировали образцы при 37 ºС и 5 % CO_2 в течение часа. После этого среду из лунок с образцами удаляли, вносили по 700 мкл суспензии MG-63, содержащую 15 000 клеток/мл и культивировали клетки на экспериментальных образцах при 37 ºС в присутствии 5 % CO_2 в течение 4 дней. На 4 день отбирали среду из лунок с образцами и наносили «рану» в виде полоски шириной 1 мм, удаляя часть монослоя, сформированного клетками на поверхности экспериментальных образцов, с использованием наконечника для автоматической пипетки на 200 мкл. Сразу после нанесения «раны» и через 36 часов часть образцов фиксировали 4 % параформальдегидом, выявляли ядра клеток с помощью DAPI и изучали методом конфокальной лазерной сканирующей микроскопии. Получали по 10 изображений с использованием инвертированного микроскопа Eclipse Ti-E с конфокальным модулем A1 (Nikon Corporation, Япония). Подсчет количества клеток, мигрировавших в «рану» через 36 часов, проводили в приложении NIS-Elements Nikon. Через 36 часов после нанесения «раны» на всех исследуемых экспериментальных образцах выявлялись ядра клеток в области «раны», при этом наибольшее количество ядер наблюдалось на образцах Ti-Nb-Zr, полученных методом ТМО (рисунок 9.2).

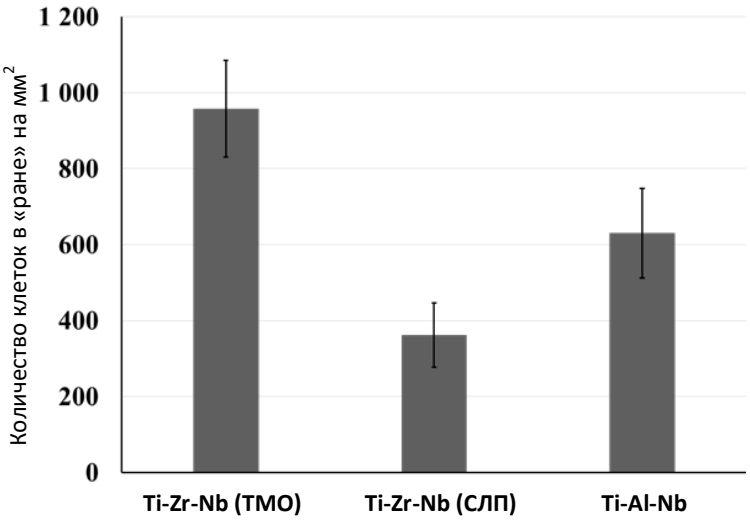

Рисунок 9.2 – Оценка возможности миграции остеобластоподобных клеток MG-63, культивируемых на поверхности экспериментальных образцов из сверхупругих сплавов в виде пластин

Таким образом, анализ всех полученных результатов проведенных исследовательских испытаний подтверждает, что все образцы сверхупругих сплавов являются биосовместимыми, а именно поддерживают адгезию, пролиферацию и жизнеспособность остеобластоподобных клеток MG-63 и обеспечивают возможность миграции клеток на поверхности.

9.2 Исследование состояния цитоскелета и оценка изменения уровня щелочной фосфатазы в остеобластоподобных клетках MG-63 на поверхности сплава Ti-Zr-Nb после ТМО и СЛП

На следующем этапе проводили исследование состояния цитоскелета остеобластоподобных клеток MG-63 на поверхности экспериментальных образцов. Исследования биосовместимости и остеоиндуктивной активности экспериментальных образцов в экспериментах *in vitro* выполнялись с использованием остеобластоподобных клеток MG-63, в том числе исследование состояния цитоскелета в клетках на поверхности экспериментальных образцов проводилось с применением конфокальной лазерной сканирующей микроскопии, анализ изменения уровня щелочной фосфатазы в остеобластоподобных клетках MG-63 – биохимическими методами с использованием п-нитрофенолфосфата в качестве субстрата для щелочной фосфатазы.

Для анализа состояния цитоскелета на четвертый день культивирования образцы фиксировали 4 %-ным параформальдегидом и изучали методом КЛСМ: выявляли ядра

клеток флуоресцентным красителем DAPI и актиновый цитоскелет флуоресцентным красителем фаллоидин-Alexa488 (Invitrogen, США), получали по 10 изображений с использованием инвертированного микроскопа Eclipse Ti-E с конфокальным модулем A1 (Nikon Corporation, Япония). Анализ полученных изображений производили в приложении NIS-Elements Nikon. Полученные данные представлены на рисунке 9.3.

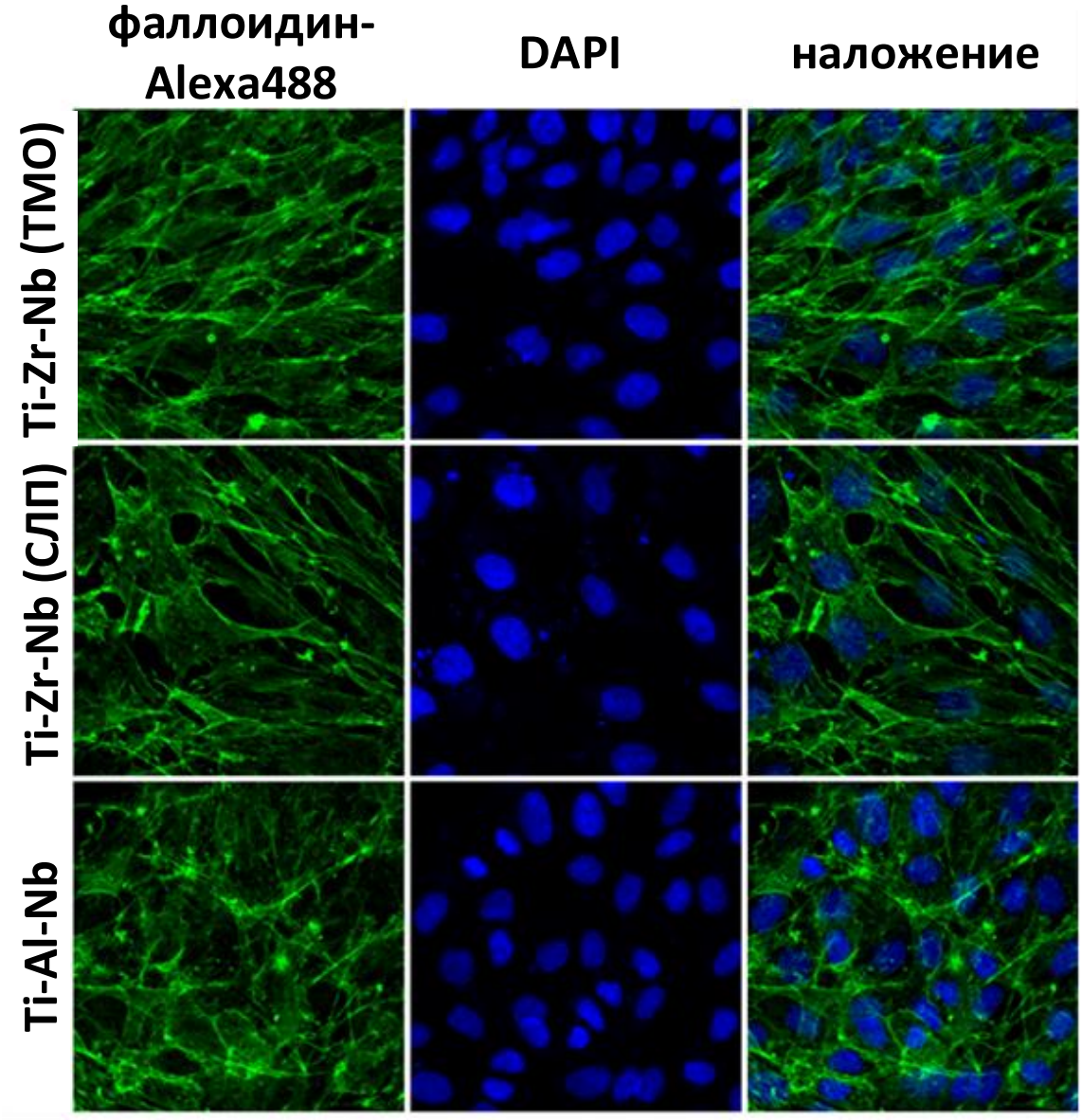

Рисунок 9.3 – Изображения остеобластоподобных клеток MG-63 на поверхности экспериментальных образцов. Ядра клеток выявлены DAPI, актиновый цитоскелет – фаллоидин-Alexa488

Из данных, представленных на рисунке 9.3, видно, что на 4 день культивирования остеобластоподобных клеток MG-63 на поверхности экспериментальных образцов выявляются клетки характерной для данной культуры морфологии, при этом не

наблюдается признаков апоптоза, что свидетельствует о нормальном физиологичном состоянии культивируемых клеток и, следовательно, о биосовместимости исследуемых сплавов. Организация цитоскелета остеобластоподобных клеток MG-63 (рисунок 9.3), культивируемых на поверхности экспериментальных образцов, характерна для дифференцированных остеобластов – наблюдается замещение стресс-фибрилл тонкими актиновыми фибриллами, образующими сетчатые структуры в клетке, а также выявляются участки глобулярного актина. Таким образом, в результате проведенных исследовательских испытаний продемонстрировано, что экспериментальные образцы сверхупругих сплавов являются не только биосовместимыми, но и остеоиндуктивными.

Остеогенез в условиях *in vivo* определяется совместным стимулирующим действием большого количества различных эндогенных факторов. Наиболее распространёнными маркёрами остеогенной дифференцировки клеток являются остеопонтин, коллаген I типа, RUNX2, osterix и костная изоформа щелочной фосфатазы (ALP). По уровню активности ALP возможно отслеживать изменения биосинтетической активности остеобластоподобных клеток. В процессе остеогенеза ALP проявляет активность только на стадии минерализации при pH=9,6: катализируя реакции дефосфорилирования, тем самым она обеспечивает повышение концентрации фосфатных остатков, способствующих образованию центров кристаллизации и формированию гидроксиапатитов [238]. Таким образом, ALP является необходимым ферментом для минерализации внеклеточного матрикса при восстановлении костной ткани [239].

Для исследования изменения уровня щелочной фосфатазы в остеобластоподобных клетках MG-63, культивируем на экспериментальных образцах сверхупругих сплавов проводили ALP-тест на 4, 7 и 14 дни культивирования. На 4, 7 и 14 дни культивирования часть образцов извлекали из лунок 48-луночной плашки и добавляли к ним лизирующий буфер, состоящего из трис-глицинового буфера с добавлением ингибиторов протеаз и Triton X-100 (концентрация в конечном буфере Ctriton=0,1 М), pH 10. Затем два раза производилось замораживание-оттаивание образцов. Далее к лизатам вносили по 50 мкл п-нитрофенилфосфата с концентрацией 7 мМ и инкубировали в течение 30 минут в темноте. Элюаты помещали в 96-луночный планшет для ИФА и измеряли их оптическую плотность при длине волны 405 нм на микропланшетном ридере Infinite® 200 PRO (Tecan). Для нормирования сигнала ALP на количество клеток использовали данные МТТ-теста. Полученные результаты представлены на рисунке 9.4.

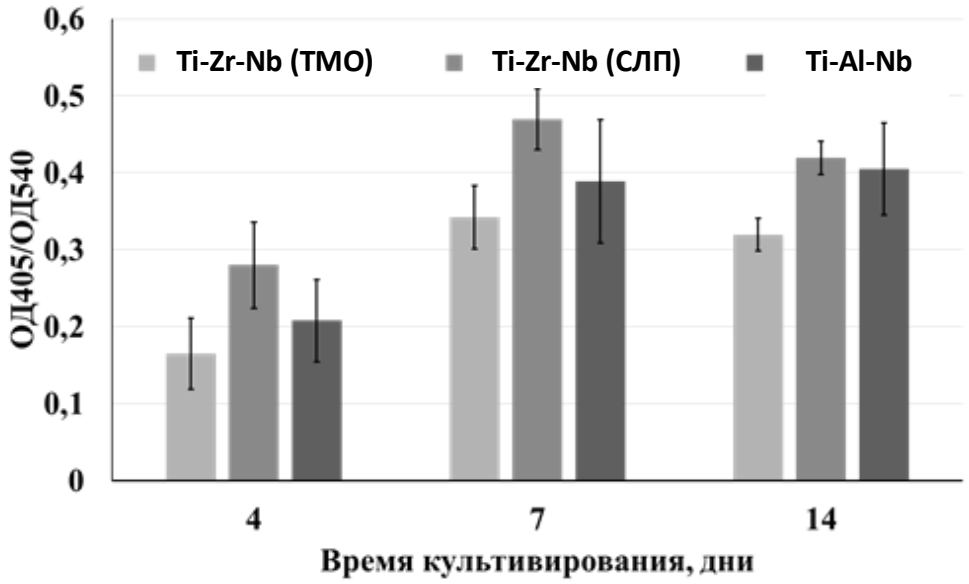

Рисунок 9.4 – Удельная продукция щелочной фосфатазы при культивировании остеобластоподобных клеток MG-63 на экспериментальных образцах сверхупругих сплавов

Представленые данные ALP-теста в виде средних значений оптической плотности при длине волны 405 нм, нормированные на количество клеток, определённое при помощи МТТ-теста, в виде средних значений оптической плотности при длине волны 540 нм с учетом стандартных отклонений.

Таким образом, при культивировании остеобластоподобных клеток MG-63 на экспериментальных образцах сверхупругих сплавов была выявлена тенденция к увеличению удельной активности щелочной фосфатазы на 7 и 14 дни культивирования, что свидетельствует о способности исследуемых образцов к индукции остеогенной дифференцировки остеобластоподобных клеток MG-63.

Работы выполнены сотрудниками Биологического факультета им. М.В.Ломоносова в соответствии с договором на выполнение научно-исследовательской работы № Р676-2017/758/0000000007518PNT0002 от 15.11.2017 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполнения настоящего диссертационного исследования выявлены закономерности влияния условий комбинированной термомеханической обработки (ТМО), включающей радиально-сдвиговую прокатку (РСП), ротационную ковку (РК), продольную прокатку (ПП), равноканальное угловое прессование (РКУП) и последеформационный отжиг (ПДО) в различных сочетаниях, и селективного лазерного плавления (СЛП) с термической обработкой (ТО) новых сверхупругих сплавов Ti-Zr-Nb на их структурно-фазовое состояние, кристаллографическую текстуру, механические и функциональные свойства. На базе установленных закономерностей созданы и практически реализованы научно-технологические основы для получения высокобиосовместимых ортопедических имплантатов из этих сплавов. Основные выводы, подтверждающие установленные закономерности, создание и практическую реализацию указанных научно-технологических основ перечислены ниже.

1. В результате исследования термомеханического поведения в условиях деформации сжатием в широком интервале температур (от 20 до 1000 °С) и скоростей деформации (от 0,1 до 10 $с^{-1}$) установлены закономерности изменения параметров диаграмм деформации, твердости, формирования структуры и фазового состояния сплава Ti-Zr-Nb. На основании установленных закономерностей разработаны следующие основные рекомендации по выбору методов и режимов термомеханической обработки сплавов Ti-Zr-Nb для разработки сквозной технологии от слитка до готового полуфабриката:

– предварительную ТМО слитка с целью устранения литой структуры и формирования требуемой геометрии заготовки для последующей ОМД рекомендуется проводить при температурах ≥900 °С с применением методов, обеспечивающих деформацию в большом интервале скоростей 0,1–10 $с^{-1}$;

– последующую высокотемпературную ТМО (ВТМО) заготовки рекомендуется проводить при пониженных до 500–800 °С температурах для уменьшения поверхностного окисления и формирования преимущественно динамически полигонизованной субструктуры β-фазы;

– холодную/теплую деформацию сплава методами ОМД в цикле низкотемпературной ТМО (НТМО) рекомендуется проводить при температурах ≤200 °С, поскольку в интервале температур 250–400 °С сплав проявляет высокую скоростную чувствительность и значительный деформационный разогрев при повышении скорости деформации.

2. С применением моделирования методом конечных элементов выявлены особенности изменения напряженно-деформированного состояния при варьировании угла подачи, коэффициента вытяжки и температуры в ходе РСП сплава Ti-Zr-Nb. Показано, что увеличение коэффициента вытяжки и угла подачи при РСП способствует более однородному распределению деформации по поперечному сечению заготовки. Установлены закономерности развития пластической деформации в ходе

комбинированного процесса получения прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-Zr-Nb, сочетающем РСП и РК. Выявлена высокая склонность сплава к развитию неравномерности деформации по сечению заготовки, связанной с особенностями его реологического поведения; для обеспечения равномерного распределения напряжений и деформаций по сечению пруткового полуфабриката при ТМО необходимо последовательное сочетание РСП и РК.

3. Многопроходная горячая РСП сплава Ti-Zr-Nb приводит к формированию неоднородной структуры β-фазы вдоль радиуса поперечного сечения деформированного пруткового полуфабриката. В приповерхностной зоне формируется динамически рекристаллизованная структура с размером зерна 25 мкм; по мере приближения к центру заготовки размер зерна увеличивается до 200 мкм, при этом динамически рекристаллизованная структура постепенно сменяется на преимущественно динамически полигонизованную субструктуру с размером субзерна 1–2 мкм. Такая обработка обеспечивает сплаву наиболее высокую пластичность (δ=27–37%), что свидетельствует о его хорошей деформируемости и пригодности для дальнейшей обработки методами ОМД; неоднородность пластичности по сечению заготовки после РСП коррелирует с общей гетерогенностью структуры.

4. Смешанная динамически полигонизованная и динамически рекристаллизованная структура β-фазы, сформированная в результате горячей деформации, обеспечивает повышенную в 1,5–4 раза функциональную усталостную долговечность при растяжении по сравнению со структурой, сформированной в результате статических процессов полигонизации и рекристаллизации при ПДО в цикле НТМО. При этом наибольшая усталостная долговечность достигается в случае образования преимущественно динамически полигонизованной субструктуры.

5. Установлена взаимосвязь между механическим/функциональным поведением, структурно-фазовым состоянием, и кристаллографической текстурой сплава после НТМО и ВТМО, включающих РК и ПДО и реализованных в промышленных условиях. В результате НТМО с ПДО при 550 °С формируется статически рекристаллизованная мелкозернистая (<5 мкм) структура в периферийных зонах и смешанная статически рекристаллизованная структура и полигонизованная субструктура в центральной части прутка. Такое структурное состояние обеспечивает высокий комплекс статических механических и функциональных свойств: относительно высокую прочность при испытаниях на растяжение ($\sigma_в \approx 680$ МПа) и трехточечный изгиб (1550 МПа), низкий инженерный модуль Юнга ($E < 40$ ГПа) и высокую максимальную обратимую сверхупругую деформацию ($\varepsilon_r{}^{se}{}_{max} = 3{,}4$ %).

6. ВТМО прутковых полуфабрикатов приводит к формированию более однородной по сравнению с НТМО (ПДО при 550 °С) динамически полигонизованной субструктуры внутри зерен среднего размера 5–10 мкм после ГРК при 600 °С (РК600) и 15–20 мкм после ГРК при 700 °С (РК700). После РК700 в прутке формируется наиболее однородная

кристаллографическая текстура по поперечному сечению с максимальной интенсивностью, близкой к направлению $[011]_{\beta}$, наиболее благоприятному для реализации обратимой деформации, вдоль направления вытяжки. Прочность сплава после ВТМО сильно зависит от температуры РК ($\sigma_в \approx 670$ МПа для РК600 и ≈ 590 МПа для РК700), что связано с уменьшением концентрации дефектов решетки при повышении температуры РК. Снижение прочности после РК700 компенсируется более высокой обратимой сверхупругой деформацией ($\varepsilon_r^{se}{}_{max} = 3{,}1$ %) и более низким модулем Юнга ($E < 40$ ГПа) по сравнению с $\varepsilon_r^{se}{}_{max} = 2{,}7$ % и $E \approx 45$ ГПа после РК600.

7. Длинномерные прутковые полуфабрикаты, подвергнутые ВТМО, демонстрируют стабильное поведение при циклических испытаниях: более медленное накопление остаточных деформаций в течение первых 10 циклов по сравнению с НТМО и наилучшую функциональную усталостную долговечность при изгибе. Эти преимущества ВТМО связаны с образованием динамически полигонизованной субструктуры, субзерна которой разделены малоугловыми границами, проницаемыми для растущих кристаллов мартенсита и тем самым способствующими релаксации пиковых напряжений. В случае РК700 усталостная долговечность выше, а характеристики сверхупругости лучше, чем после РК600, из-за формирования благоприятной кристаллографической текстуры.

8. Горячая продольная прокатка (ГПП) в трехвалковом калибре, проведенная после РСП и ГРК, приводит к образованию сильнодеформированной динамически полигонизованной субструктуры β-фазы в периферийных участках поперечного сечения прутка. В центральной части прутка наблюдается динамически полигонизованная субструктура с сильно вытянутыми зернами β-фазы и размытой кристаллографической текстурой, близкой к благоприятному направлению $[011]_{\beta}$. В этом структурном состоянии сплав демонстрирует рекордный комплекс механических и функциональных свойств: высокую прочность ($\sigma_в$=725 МПа) и пластичность (δ=15,2%), низкий модуль Юнга (E=45 ГПа) и высокую сверхупругую обратимую деформацию ($\varepsilon_r^{se}{}_{max}$=3,6%). Последующая кратковременная горячая правка растяжением с электроконтактным нагревом при температуре 700 °С, обеспечивающая требуемую размерную и геометрическую точность длинномерных прутковых полуфабрикатов, приводит к частичной статической рекристаллизации и образованию зерен размером до 10 мкм. В этом структурном состоянии наблюдается незначительное снижение прочности ($\sigma_в$=678 МПа) без изменения других функциональных свойств.

9. Разработанная технология комбинированной термомеханической обработки сверхупругих сплавов Ti–Zr–Nb, включающая предварительную ТМО и основную ТМО по схеме РСП+ГРК+ГПП+правка использована при производстве опытных партий длинномерных прутковых полуфабрикатов на производственных площадках НПЦ «ОМД» с применением РСП, ООО «МАТЭК-СПФ» с применением ГРК и ООО «Мегаметалл» с применением ГПП в трехвалковом калибре. Из прутковых полуфабрикатов в ООО «КОНМЕТ» изготовлены балки для систем транспедикулярной фиксации позвоночника.

Результаты сравнительных стандартизированных испытаний продемонстрировали их преимущества, заключающиеся в сочетании низкой жесткости и высокой функциональной усталостной долговечности, и подтвердили перспективность применения данных сплавов в качестве материалов для спинальных имплантатов. Разработаны и утверждены Технические условия (ТУ 24.45.30-001-02066500-2023) на прутки из сплава Ti-Zr-Nb с памятью формы, которые будут использованы при подготовке регистрационных удостоверений на готовые изделия из указанного материала.

10. Низкотемпературное РКУП при 200 °C (n=3) приводит к формированию неоднородной микроструктуры, включающей крупные зерна исходной структуры с высокой плотностью дислокаций, многочисленные широкие и узкие полосы деформации с наноразмерными зернами и субзернами внутри них. Кратковременный ПДО при 550–600 °C приводит к развитию полигонизации основного объема материала, рекристаллизации внутри полос деформации и сохранению структурной неоднородности. Более длительный отжиг при 600 °C (30 мин) приводит к рекристаллизации во всем объеме материала и формированию однородной мелкозернистой структуры со средним размером зерна 5–10 мкм. После РКУП (200 °C) сплав обладает высокой прочностью ($\sigma_в$≈760 МПа), но низкой пластичностью (δ≈5 %) и низкими характеристиками сверхупругости (${\varepsilon_r}^{SE}{}_{max}$≈0,2 %). Кратковременный ПДО при 550–600 °C приводит к повышению сверхупругих свойств (${\varepsilon_r}^{SE}{}_{max}$=3,0–3,4 %) и сохранению относительно высоких прочностных характеристик ($\sigma_в$≥600 МПа). Более длительный отжиг при 600 °C (30 мин) формирует комплекс свойств близкий к исходному рекристаллизованному состоянию ($\sigma_в$≈550 МПа).

11. В результате высокотемпературного РКУП при 500 °C (n=4) формируется сильно деформированная динамически полигонизованная субструктура β-фазы. Увеличение числа проходов до n=8 приводит к субструктурному упрочнению материала, измельчению зерен/субзерен и выделению α-фазы. В обоих случаях в сплаве наблюдается благоприятная кристаллографическая текстура с максимумом в направлении $[011]_\beta$ параллельно направлению прессования. После высокотемпературного РКУП при 500 °C (n=4) сплав Ti-Zr-Nb демонстрирует высокий комплекс механических и функциональных свойств: высокую прочность ($\sigma_в$=670 МПа) и сверхупругую обратимую деформацию (${\varepsilon_r}^{SE}{}_{max}$=3,1 %), низкий модуль Юнга (E < 45 ГПа) и удовлетворительную пластичность (δ=13,3 %). Увеличение числа проходов до n=8 приводит к повышению прочности, но снижению пластичности и подавлению мартенситного превращения под нагрузкой вследствие субструктурного упрочнения.

12. С применением экспериментальных данных и алгоритма численного моделирования разработаны карты режимов СЛП сплава Ti-Zr-Nb, позволяющие прогнозировать относительную плотность получаемого материала и морфологию зеренной структуры. Расхождения между экспериментально измеренными и численно рассчитанными значениями не превышают 2 % для плотности материала и 16 % для

среднего размера зерна. Карты режимов СЛП представляют высокую практическую значимость и могут быть использованы для управления относительной плотностью, структурой и производительностью процесса при использовании лазерной установки «TruPrint 1000».

13. Термическая обработка сплава Ti-Zr-Nb после СЛП при температуре 550 °С (15–30 мин) приводит к повышению пластичности, небольшому снижению (на 10–25 МПа) предела прочности и более существенному (на 75–135 МПа) – предела текучести. После такой термической обработки существенно повысилась величина максимальной сверхупругой обратимой деформации при комнатной температуре (с 0,2 % после СЛП до 0,8 % после отжига). Функциональные испытания при отрицательных температурах выявили влияние термической обработки и температуры механических испытаний на особенности сверхупругого поведения сплава Ti-Zr-Nb после СЛП, показывающее значительное совершенствование сверхупругого поведения сплава и увеличение обратимой сверхупругой деформации ($\varepsilon_r{}^{SE}{}_{max}$=2,7%). Существенное изменение сверхупругого поведения связано со значительным понижением температуры M_s, вызванным изменением химического состава сплава в процессе распыления и СЛП – увеличением содержания циркония и ниобия. Отжиг при 550 °С после СЛП способствует реализации в сплаве Ti-Zr-Nb наиболее высокого комплекса механических и функциональных свойств.

14. Обоснована корректировка состава исходного слитка, заключающаяся в повышении содержания Ti на 2,5 ат. %, снижении содержания Zr на 1 ат.% и Nb на 1,5 ат.%, для формирования химического состава сплава после СЛП, требуемого для максимальной реализации сверхупругого поведения при температуре эксплуатации. Экспериментально подтверждена эффективность такой корректировки, обеспечившей высокий комплекс функциональных свойств персонализируемых ортопедических имплантатов из сплава Ti-Zr-Nb: предела прочности ($\sigma_в$=725 МПа), модуля Юнга (E=53 ГПа), относительного удлинения до разрушения (δ=16,5 %) и сверхупругой обратимой деформации ($\varepsilon_r{}^{se}{}_{max}$=2,6 %).

15. Разработаны рекомендации по выбору режимов СЛП и ТО для получения персонализируемых имплантатов из сверхупругих сплавов Ti-Zr-Nb с высоким уровнем функциональных свойств. Разработанные режимы СЛП и ТО использованы при изготовлении экспериментальных образцов и прототипа кейджа для замены межпозвоночных дисков на основе пористых сверхупругих сплавов Ti-Zr-Nb в ООО «КОНМЕТ», что подтверждается соответствующими актами внедрения и использования результатов диссертационного исследования. Разработаны и утверждены Технические условия (ТУ 24.45.30-001-02066500-2023) на порошок из сплава Ti-Zr-Nb с памятью формы, которые будут использованы при подготовке регистрационных удостоверений на готовые изделия из указанного материала.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

[1] M. Niinomi, M. Nakai, J. Hieda, Development of new metallic alloys for biomedical applications, Acta Biomater. 8 (2012) 3888–3903. https://doi.org/10.1016/j.actbio.2012.06.037.

[2] Q. Chen, G.A. Thouas, Metallic implant biomaterials, Mater. Sci. Eng. R Reports 87 (2015) 1–57. https://doi.org/10.1016/j.mser.2014.10.001.

[3] M. Geetha, A.K.K. Singh, R. Asokamani, A.K.K. Gogia, Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants - A review, Prog. Mater. Sci. 54 (2009) 397–425. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2008.06.004.

[4] M. Niinomi, Recent titanium R&D for biomedical applications in Japan, JOM 51 (1999) 32–34. https://doi.org/10.1007/s11837-999-0091-x.

[5] M. Brayda-Bruno, M. Fini, G. Pierini, G. Giavaresi, M. Rocca, R. Giardino, Evaluation of systemic metal diffusion after spinal pedicular fixation with titanium alloy and stainless steel system: A 36-month experimental study in sheep, Int. J. Artif. Organs 24 (2001) 41–49. https://doi.org/10.1177/039139880102400108.

[6] M. Sumita, T. Hanawa, I. Ohnishi, T. Yoneyama, Failure processes in biometallic materials, Compr. Struct. Integr. (2003) 131–167.

[7] J.L. Katz, Anisotropy of Young's modulus of bone, Nature 283 (1980) 1069–107. https://doi.org/0028-o836/8Q/01Ql06-02$01.00.

[8] J. Wolff, The classic: on the inner architecture of bones and its importance for bone growth. 1870., Clin. Orthop. Relat. Res. 468 (2010) 1056–1065. https://doi.org/10.1007/S11999-010-1239-2.

[9] N.J. Hallab, S. Anderson, T. Stafford, T. Glant, J.J. Jacobs, Lymphocyte responses in patients with total hip arthroplasty, J. Orthop. Res. 23 (2005) 384–391. https://doi.org/10.1016/J.ORTHRES.2004.09.001.

[10] A. Sargeant, T. Design, Hip implants: paper V. Physiological effects., Mater. Des. 27 (2006) 287–307. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2004.10.028 Get rights and content.

[11] M. Viceconti, R. Muccini, M. Bernakiewicz, M. Baleani, L. Cristofolini, Large-sliding contact elements accurately predict levels of bone-implant micromotion relevant to osseointegration, J. Biomech. 33 (2000) 1611–1618. https://doi.org/10.1016/S0021-9290(00)00140-8.

[12] K.L. Wapner, Implications of metallic corrosion in total knee arthroplasty, Clin. Orthop. Relat. Res. 271 (1991) 12–20. https://doi.org/10.1097/00003086-199110000-00004.

[13] D. McGregor, R. Baan, C. Partensky, J. Rice, Evaluation of the carcinogenic risks to humans associated with surgical implants and other foreign bodies—a report of an IARC Monographs Programme, Eur. J. Cancer 36 (2000). https://doi.org/10.1016/S0959-8049(99)00312-3.

[14] M. Niinomi, Recent metallic materials for biomedical applications, Metall. Mater. Trans. A 33 (2002) 477–486. https://doi.org/10.1007/S11661-002-0109-2.

[15] S. Nag, R. Banerjee, H.L. Fraser, Microstructural evolution and strengthening mechanisms in Ti-Nb-Zr-Ta, Ti-Mo-Zr-Fe and Ti-15Mo biocompatible alloys, Mater. Sci. Eng. C 25 (2005) 357–362. https://doi.org/10.1016/j.msec.2004.12.013.

[16] E. Eisenbarth, D. Velten, M. Müller, R. Thull, J. Breme, Biocompatibility of β-stabilizing elements of titanium alloys, Biomaterials 25 (2004) 5705–5713. https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2004.01.021.

[17] E. Takahashi, T. Sakurai, S. Watanabe, N. Masahashi, S. Hanada, Effect of heat treatment and Sn content on superelasticity in biocompatible TiNbSn alloys, Mater. Trans. 43 (2002) 2978–2983. https://doi.org/10.2320/MATERTRANS.43.2978.

[18] T. Maeshima, M. Nishida, Shape memory properties of biomedical Ti-Mo-Ag and Ti-Mo-Sn alloys, Mater. Trans. 45 (2004) 1096–1100. https://doi.org/10.2320/MATERTRANS.45.1096.

[19] J.I. Kim, H.Y. Kim, T. Inamura, H. Hosoda, S. Miyazaki, Shape memory characteristics of Ti-22Nb-(2-8)Zr(at.%) biomedical alloys, Mater. Sci. Eng. A 403 (2005) 334–339. https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.05.050.
[20] S. Miyazaki, H.Y. Kim, H. Hosoda, Development and characterization of Ni-free Ti-base shape memory and superelastic alloys, Mater. Sci. Eng. A 438–440 (2006) 18–24. https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.02.054.
[21] H.Y. Kim, Y. Ikehara, J.I. Kim, H. Hosoda, S. Miyazaki, Martensitic transformation, shape memory effect and superelasticity of Ti-Nb binary alloys, Acta Mater. 54 (2006) 2419–2429. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.01.019.
[22] P. Laheurte, F. Prima, A. Eberhardt, T. Gloriant, M. Wary, E. Patoor, Mechanical properties of low modulus β titanium alloys designed from the electronic approach, J. Mech. Behav. Biomed. Mater. 3 (2010) 565–573. https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2010.07.001.
[23] E.G. Obbard, Y.L. Hao, T. Akahori, R.J. Talling, M. Niinomi, D. Dye, R. Yang, Mechanics of superelasticity in Ti-30Nb-(8-10)Ta-5Zr alloy, Acta Mater. 58 (2010) 3557–3567. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.02.010.
[24] E. Bertrand, P. Castany, T. Gloriant, Investigation of the martensitic transformation and the damping behavior of a superelastic Ti-Ta-Nb alloy, Acta Mater. 61 (2013) 511–518. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.09.065.
[25] J. Fu, A. Yamamoto, H.Y. Kim, H. Hosoda, S. Miyazaki, Novel Ti-base superelastic alloys with large recovery strain and excellent biocompatibility, Acta Biomater. 17 (2015) 56–67. https://doi.org/10.1016/j.actbio.2015.02.001.
[26] H.Y. Kim, J. Fu, H. Tobe, J.I. Kim, S. Miyazaki, Crystal Structure, Transformation Strain, and Superelastic Property of Ti–Nb–Zr and Ti–Nb–Ta Alloys, Shape Mem. Superelasticity 1 (2015) 107–116. https://doi.org/10.1007/s40830-015-0022-3.
[27] В.Э. Гюнтер, В.Н. Ходоренко, Т.Л. Чекалин, В.Н. Олесова, Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы: В 14 томах, Издательст, Томск, 2011.
[28] Y.S. Kim, H.Y. Zhang, B.J. Moon, K.W. Park, K.Y. Ji, W.C. Lee, K.S. Oh, G.U. Ryu, D.H. Kim, Nitinol spring rod dynamic stabilization system and Nitinol memory loops in surgical treatment for lumbar disc disorders: short-term follow up., Neurosurg. Focus 22 (2007). https://doi.org/10.3171/foc.2007.22.1.10.
[29] E. Lukina, M. Kollerov, J. Meswania, D. Wertheim, P. Mason, P. Wagstaff, A. Laka, H. Noordeen, W.W. Yoon, G. Blunn, Analysis of retrieved growth guidance sliding lsz-4d devices for early onset scoliosis and investigation of the use of Nitinol rods for this system, Spine (Phila. Pa. 1976). 40 (2015) 17–24. https://doi.org/10.1097/BRS.0000000000000660.
[30] E. Lukina, M. Kollerov, J. Meswania, A. Khon, P. Panin, G.W. Blunn, Fretting corrosion behavior of nitinol spinal rods in conjunction with titanium pedicle screws, Mater. Sci. Eng. C 72 (2017) 601–610. https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.11.120.
[31] C. Baker, The shape-memory effect in a titanium-35 wt.-% niobium alloy, Met. Sci. J. 5 (1971) 92–100. https://doi.org/10.1179/030634571790439658.
[32] T.W. Duerig, D.F. Richter, J. Albrecht, Shape memory in Ti-10V-2Fe-3Al, Scr. Metall. 16 (1982) 957–961. https://doi.org/10.1016/0036-9748(82)90133-8.
[33] T. V. Bagaryatskii, Yu.A., Nosova, G.I., Tagunova, Metastable α'' Phase in Titanium Alloys with Transition Elements, Trans. TsNIIChM 4 (1960) 61–63.
[34] M.F. Ijaz, D. Laillé, L. Héraud, D.-M. Gordin, P. Castany, T. Gloriant, Design of a novel superelastic Ti-23Hf-3Mo-4Sn biomedical alloy combining low modulus, high strength and large recovery strain, Mater. Lett. 177 (2016) 39–41. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.04.184.
[35] M.F. Ijaz, C. Vasilescu, S.I. Drob, P. Osiceanu, M. Marcu, H.Y. Kim, S. Miyazaki, D.M. Gordin, T. Gloriant, Electrochemical characterization of the superelastic (Ti-Zr)-Mo-Sn biomedical alloy displaying a large recovery strain, Mater. Corros. 68 (2017) 1220–1227. https://doi.org/10.1002/maco.201709484.

[36] Y. Zhou, A. Fillon, D. Laillé, T. Gloriant, Crystallographic anisotropy of the superelastic and mechanical properties of the Ti–20Zr–3Mo–3Sn alloy evidenced by nanoindentation at the grain scale, J. Alloys Compd. 892 (2022). https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162112.
[37] S. Li, I.U. Rehman, J.-H. Lim, W.-T. Lee, J.B. Seol, J.G. Kim, T.-H. Nam, Effect of Sn content on microstructure, texture evolution, transformation behavior and superelastic properties of Ti–20Zr–9Nb–(2–5)Sn (at.%) shape memory alloys, Mater. Sci. Eng. A 827 (2021). https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.141994.
[38] Q. Li, X. Ma, C. Xiong, W. Qu, Y. Li, Effects of annealing temperature on microstructures and shape memory effect of Ti-19Zr-11Nb-2Ta alloy sheets, J. Alloys Compd. 897 (2022). https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162728.
[39] C. Xiong, P. Xue, B. Sun, Y. Li, Effect of annealing temperature on the microstructure and superelasticity of Ti-19Zr-10Nb-1Fe alloy, Mater. Sci. Eng. A 688 (2017) 464–469. https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.02.031.
[40] S. Li, T.-H. Nam, Superelasticity and tensile strength of Ti-Zr-Nb-Sn alloys with high Zr content for biomedical applications, Intermetallics 112 (2019). https://doi.org/10.1016/j.intermet.2019.106545.
[41] N.L. Church, C.E.P. Talbot, N.G. Jones, On the Influence of Thermal History on the Martensitic Transformation in Ti-24Nb-4Zr-8Sn (wt%), Shape Mem. Superelasticity 7 (2021) 166–178. https://doi.org/10.1007/S40830-021-00309-2.
[42] N.L. Church, N.G. Jones, The influence of stress on subsequent superelastic behaviour in Ti2448 (Ti–24Nb–4Zr–8Sn, wt%), Mater. Sci. Eng. A 833 (2022). https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2021.142530.
[43] L. Kong, B. Wang, S. Sun, X. Hang, X. Meng, Y. Zheng, Z. Gao, Microstructure, superelasticity and elastocaloric behavior of Ti-18Zr-11 Nb-3Sn strain glass alloys by thermomechanical treatment, J. Alloys Compd. 905 (2022). https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2022.164237.
[44] H.Y. Kim, S. Miyazaki, Several Issues in the Development of Ti–Nb-Based Shape Memory Alloys, Shape Mem. Superelasticity 2 (2016) 380–390. https://doi.org/10.1007/s40830-016-0087-7.
[45] A.S. Konopatskii, S.M. Dubinskii, Y.S. Zhukova, K. Inaekyan, V. Brailovskii, S.D. Prokoshkin, M.R. Filonov, Experimental Search for Chemical Compositions of Superelastic Titanium Alloys with Enhanced Functional Properties, Met. Sci. Heat Treat. 61 (2019) 333–339. https://doi.org/10.1007/s11041-019-00426-x.
[46] A. Konopatsky, V. Sheremetyev, S. Dubinskiy, Y. Zhukova, K. Firestein, D. Golberg, M. Filonov, S. Prokoshkin, V. Brailovski, Structure and Superelasticity of Novel Zr-Rich Ti-Zr–Nb Shape Memory Alloys, Shape Mem. Superelasticity 7 (2021) 304–313.
[47] D. Barilyuk, A. Bazlov, N. Arkharova, T. Teplyakova, A. Konopatsky, S. Prokoshkin, Novel Zr-Rich Alloys of Ternary Ti-Zr-Nb System with Large Superelastic Recovery Strain, Metals (Basel). 12 (2022). https://doi.org/10.3390/MET12020185.
[48] K.M. Kim, H.Y. Kim, S. Miyazaki, Effect of Zr content on phase stability, deformation behavior, and young's modulus in Ti-Nb-Zr alloys, Materials (Basel). 13 (2020). https://doi.org/10.3390/ma13020476.
[49] S. Li, M.-S. Choi, T.-H. Nam, Effect of thermo-mechanical treatment on microstructural evolution and mechanical properties of a superelastic Ti–Zr-based shape memory alloy, Mater. Sci. Eng. A 789 (2020). https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.139664.
[50] S. Li, Y.-W. Kim, M.-S. Choi, T.-H. Nam, Achieving high porosity and large recovery strain in Ni-free high Zr-containing Ti-Zr-based shape memory alloy scaffolds by fiber metallurgy, Intermetallics 128 (2021). https://doi.org/10.1016/j.intermet.2020.107015.
[51] S. Li, M.-S. Choi, T.-H. Nam, Role of fine nano-scaled isothermal omega phase on the mechanical and superelastic properties of a high Zr-containing Ti–Zr–Nb–Sn shape memory alloy, Mater. Sci. Eng. A 782 (2020). https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.139278.

[52] W. Chung, T. Raju, J. Ho, L. Xiaogang, X. Xiaoqian, H. Xuebu, M. Petrzhik, Dynamics of martensitic structure at TiNb-based quenched alloys under heating and loading, J. Phys. Conf. Ser. 438 (2013) 12020. https://doi.org/10.1088/1742-6596/438/1/012020.
[53] T. Inamura, Y. Fukui, H. Hosoda, K. Wakashima, S. Miyazaki, Relationship between texture and macroscopic transformation strain in severely cold-rolled Ti-Nb-Al superelastic alloy, Mater. Trans. 45 (2004) 1083–1089. https://doi.org/10.2320/matertrans.45.1083.
[54] H.Y. Kim, T. Sasaki, K. Okutsu, J.I. Kim, T. Inamura, H. Hosoda, S. Miyazaki, Texture and shape memory behavior of Ti-22Nb-6Ta alloy, Acta Mater. 54 (2006) 423–433. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.09.014.
[55] Y.W. Zhang, S.J. Li, E.G. Obbard, H. Wang, S.C. Wang, Y.L. Hao, R. Yang, Elastic properties of Ti-24Nb-4Zr-8Sn single crystals with bcc crystal structure, Acta Mater. 59 (2011) 3081–3090. https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2011.01.048.
[56] S.H. Lee, M. Todai, M. Tane, K. Hagihara, H. Nakajima, T. Nakano, Biocompatible low Young's modulus achieved by strong crystallographic elastic anisotropy in Ti-15Mo-5Zr-3Al alloy single crystal, J. Mech. Behav. Biomed. Mater. 14 (2012) 48–54. https://doi.org/10.1016/J.JMBBM.2012.05.005.
[57] H. Jabir, A. Fillon, P. Castany, T. Gloriant, Crystallographic orientation dependence of mechanical properties in the superelastic Ti-24Nb-4Zr-8Sn alloy, Phys. Rev. Mater. 3 (2019). https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.3.063608.
[58] B.S. Hickman, The formation of omega phase in titanium and zirconium alloys: A review, J. Mater. Sci. 4 (1969) 554–563. https://doi.org/10.1007/BF00550217.
[59] D. Banerjee, J.C. Williams, Perspectives on titanium science and technology, Acta Mater. 61 (2013) 844–879. https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2012.10.043.
[60] A.W. Bowen, Omega phase embrittlement in aged Ti-15% Mo, Scr. Metall. 5 (1971) 709–715. https://doi.org/10.1016/0036-9748(71)90258-4.
[61] L. Ma, H. Cheng, C. Chung, Effect of thermo-mechanical treatment on superelastic behavior of Ti–19Nb–14Zr (at.%) shape memory alloy, Intermetallics 32 (2013) 44–50. https://doi.org/10.1016/j.intermet.2012.07.024.
[62] M. Tahara, H.Y. Kim, H. Hosoda, S. Miyazaki, Cyclic deformation behavior of a Ti-26 at.% Nb alloy, Acta Mater. 57 (2009) 2461–2469. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.01.037.
[63] Q. Li, X. Ma, X. Song, C. Xiong, W. Qu, Y. Li, Improvement in the superelasticity of Ti-19Zr-11Nb-4Ta shape memory alloy caused by aging treatments, J. Mater. Res. Technol. 19 (2022) 1293–1297. https://doi.org/10.1016/J.JMRT.2022.05.134.
[64] K. Inaekyan, V. Brailovski, S. Prokoshkin, V. Pushin, S. Dubinskiy, V. Sheremetyev, Comparative study of structure formation and mechanical behavior of age-hardened Ti-Nb-Zr and Ti-Nb-Ta shape memory alloys, Mater. Charact. 103 (2015) 65–74. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2015.03.016.
[65] S. Prokoshkin, V. Brailovski, A. Korotitskiy, K. Inaekyan, S. Dubinskiy, M. Filonov, M. Petrzhik, Formation of nanostructures in thermomechanically-treated Ti-Ni and Ti-Nb-(Zr, Ta) SMAs and their roles in martensite crystal lattice changes and mechanical behavior, J. Alloys Compd. 577 (2013).
[66] V. Brailovski, S. Prokoshkin, K. Inaekyan, S. Dubinskiy, Influence of omega-phase precipitation hardening on the static and dynamic properties of metastable beta Ti-Nb-Zr and Ti-Nb-Ta alloys, 2013. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.738-739.189.
[67] J.J. Gao, I. Thibon, P. Castany, T. Gloriant, Effect of grain size on the recovery strain in a new Ti–20Zr–12Nb–2Sn superelastic alloy, Mater. Sci. Eng. A 793 (2020). https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.139878.
[68] Y. Zhou, A. Fillon, D. Laillé, T. Gloriant, Probing grain size effect in the superelastic Ti-20Zr-3Mo-3Sn alloy using spherical nanoindentation, Mater. Charact. 184 (2022). https://doi.org/10.1016/j.matchar.2021.111691.
[69] V. Brailovski, S. Prokoshkin, K. Inaekyan, V. Demers, Functional properties of

nanocrystalline, submicrocrystalline and polygonized Ti-Ni alloys processed by cold rolling and post-deformation annealing, J. Alloys Compd. 509 (2011) 2066–2075. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.10.142.
[70] V. Brailovski, S.D. Prokoshkin, I.Y. Khmelevskaya, K.E. Inaekyan, V. Demers, S.V. Dobatkin, E.V. Tatyanin, Structure and properties of the Ti-50.0 at%Ni alloy after strain hardening and nanocrystallizing thermomechanical processing, Mater. Trans. 47 (2006) 795–804. https://doi.org/10.2320/matertrans.47.795.
[71] S. Dubinskiy, S. Prokoshkin, V. Sheremetyev, A. Konopatsky, A. Korotitskiy, N. Tabachkova, E. Blinova, A. Glezer, V. Brailovski, The mechanisms of stress-induced transformation in ultimately fine-grained titanium nickelide, and critical grain size for this transformation, J. Alloys Compd. 858 (2021). https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157733.
[72] M.L. Bernshtein, L.M. Kaputkina, S.D. Prokoshkin, A.V. Lutsau, V.G. Prokoshkina, Studies of the martensite structure after conventional quenching and thermomechanical treatment by X-ray diffraction method, Scr. Metall. 14 (1980) 459–462. https://doi.org/10.1016/0036-9748(80)90384-1.
[73] V. Sheremetyev, V. Brailovski, S. Prokoshkin, K. Inaekyan, S. Dubinskiy, Functional fatigue behavior of superelastic beta Ti-22Nb-6Zr(at%) alloy for load-bearing biomedical applications, Mater. Sci. Eng. C 58 (2016) 935–944. https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.09.060.
[74] В.А. Шереметьев, Стабильность структуры и функциональных свойств термомеханически обработанных биосовместимых сплавов Ti-Nb-Zr и Ti-Nb-Ta с памятью формы, 2015.
[75] С.М. Дубинский, Формирование наноструктур методами термомеханической обработки и повышение функциональных свойств сплавов Ti-Nb-Zr, Ti-Nb-Ta с памятью формы, 2013.
[76] S.M. Dubinskiy, S.D. Prokoshkin, V. Brailovski, K.E. Inaekyan, A.V. Korotitskiy, M.R. Filonov, M.I. Petrzhik, Structure formation during thermomechanical processing of Ti-Nb-(Zr, Ta) alloys and the manifestation of the shape-memory effect, Phys. Met. Metallogr. 112 (2011) 503–516. https://doi.org/10.1134/S0031918X11050206.
[77] V. Brailovski, S. Prokoshkin, M. Gauthier, K. Inaekyan, S. Dubinskiy, M. Petrzhik, M. Filonov, Bulk and porous metastable beta Ti-Nb-Zr(Ta) alloys for biomedical applications, Mater. Sci. Eng. C 31 (2011) 643–657. https://doi.org/10.1016/j.msec.2010.12.008.
[78] S. Prokoshkin, V. Brailovski, S. Dubinskiy, Y. Zhukova, V. Sheremetyev, A. Konopatsky, K. Inaekyan, Manufacturing, Structure Control, and Functional Testing of Ti–Nb-Based SMA for Medical Application, Shape Mem. Superelasticity 2 (2016) 130–144. https://doi.org/10.1007/s40830-016-0059-y.
[79] Г.И. Жолобов, В.В., Зверев, Прессование металлов, Металлургиздат, Москва, 1959.
[80] В.А. Тюрин, В.А. Лазоркин, И.А. Поспелов, Х.П. Флаховский, Ковка на радиально-обжимных машинах, Машиностроение, Москва, 1990.
[81] П.И. Полухин, Н.М. Федосов, А.А. Королёв, Ю.М. Матвеев, Прокатное производство, Металлургия, Москва, 1982.
[82] А.И. Целиков, С.П. Барбарич, М.В. Васильчиков, М.В. Грановский, Е.А. Жукевич-Стоша, Специальные прокатные станы, Металлургия, Москва, 1971.
[83] И.Н. Потапов, П.И. Полухин, Технология винтовой прокатки, Металлургия, Москва, 1990.
[84] С.П. Галкин, Теория и технология стационарной винтовой прокатки заготовок и прутков малопластичных сталей и сплавов, МИСиС, 1998.
[85] S.P. Galkin, Regulating radial-shear and screw rolling on the basis of the metal trajectory, Steel Transl. 34 (2004) 57–60.
[86] С.П. Галкин, Способ винтовой прокатки, 2293619, 2007.
[87] N.V. Lopatin, G.A. Salishchev, S.P. Galkin, Mathematical modeling of radial-shear rolling

of the VT6 titanium alloy under conditions of formation of a globular structure, Russ. J. Non-Ferrous Met. 52 (2011) 442–447. https://doi.org/10.3103/S1067821211050075.
[88] Ю.Р. Колобов, М.Б. Иванов, Опыт организации инновационной деятельности в рамках крупного комплексного проекта Федеральной целевой программы Минобрнауки, in: Инновации РАН – 2009. Материалы Ежегодной Научно-Практической Конференции, 18-20 Ноября 2009г., Томск, 2009: pp. 253–260.
[89] С.П. Галкин, Б.В. Карпов, В.К. Михайлов, Б.А. Романцев, Способ получения прутков из легированных металлов и сплавов, 2038175, 1995.
[90] S.P. Galkin, B.A. Romantsev, A. Borowikow, New inline process for thermomechanical treatment of steel bars, CIS Iron Steel Rev. (2012).
[91] V.A. Andreev, V.S. Yusupov, M.M. Perkas, V. V. Prosvirnin, S.A. Bondareva, Long-length semiproducts from Ni–Ti alloys with advanced mechanical properties, Met. Sci. Heat Treat. 57 (2015) 78–80. https://doi.org/10.1007/S11041-015-9839-9.
[92] S. Prokoshkin, I. Khmelevskaya, V. Andreev, R. Karelin, V. Komarov, A. Kazakbiev, Manufacturing of long-length rods of ultrafine-grained Ti-Ni shape memory alloys, Mater. Sci. Forum 918 MSF (2018) 71–76. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.918.71.
[93] В.А. Андреев, Технология производства круглых длинномерных полуфабрикатов из сплавов на основе никелида титана с эффектом памяти формы методом тёплой ротационной ковки, in: Перспективные Материалы и Технологии / С. М. Алдошин [и Др.]; Под Ред. В. В. Рубаника., Изд. центр БГУ, Минск, 2021: p. 658.
[94] Ю.С. Радюченко, Ротационное обжатие, Машиностроение, Москва, 1972.
[95] N. V. Lopatin, Effect of hot rolling by screw mill on microstructure of a Ti-6Al-4V titanium alloy, Int. J. Mater. Form. 6 (2013) 459–465. https://doi.org/10.1007/S12289-012-1099-2.
[96] В.А. Андреев, В.С. Юсупов, М.М. Перкас, Современные технологии обработки давлением сплавов с памятью формы на основе никелида титана, in: Перспективные Материалы и Технологии / Монография. В 2-х Томах. Том 1. Под Редакцией В.В. Рубаника., Витебск, 2019.
[97] V.A. Andreev, V.S. Yusupov, M.M. Perkas, V. V Prosvirnin, A.E. Shelest, S.D. Prokoshkin, I.Y. Khmelevskaya, A. V Korotitskii, S.A. Bondareva, R.D. Karelin, I. Yu Khmelevskaya, A. V Korotitskii, S.A. Bondareva, R.D. Karelin, Mechanical and functional properties of commercial alloy TN-1 semiproducts fabricated by warm rotary forging and ECAP, Russ. Metall. 2017 (2017) 890–894. https://doi.org/10.1134/S0036029517100020.
[98] Р.Д. Карелин, Формирование структуры и функциональных свойств никелида титана на основе квазинепрерывной интенсивной пластической деформации в цикле Р.К.У.П. и ротационной ковки, 2021.
[99] Р.З. Валиев, И.В. Александров, Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства, ИКЦ “Академкнига,” Москва, 2007.
[100] В.М. Сегал, В.Я. Щукин, Устройство для упрочнения материала давлением, 492780, 1976.
[101] В.Н. Бейгельзимер, Я.Е. Варюхин, Д.В. Орлов, С.Г. Сынков, Винтовая экструзия – процессы накопления деформации, ТЕАН, Донецк, 2003.
[102] G.A. Salishchev, O.R. Zherebtsov, S. V. Valiakhmetov, R.M. Galeyev, S.Y. Mironov, Development of submicrocrystalline titanium alloys using" abc" isothermal forging, Mater. Sci. Forum. – Trans Tech Publ. Ltd 447 (2004) 459–464.
[103] T. Langdon, Twenty-five years of ultrafine-grained materials: Achieving exceptional properties through grain refinement, Acta Mater. 61 (2013) 7035–7059. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.08.018.
[104] D. Terada, S. Inoue, N. Tsuji, Microstructure and mechanical properties of commercial purity titanium severely deformed by ARB process, J. Mater. Sci. 42 (2007) 1673–1681. https://doi.org/10.1007/S10853-006-0909-7.
[105] R.Z. Valiev, T.G. Langdon, Principles of equal-channel angular pressing as a processing

tool for grain refinement, Prog. Mater. Sci. 51 (2006) 881–981. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2006.02.003.
[106] I.P. Semenova, A.V. Polyakov, G.I. Raab, T.C. Lowe, R.Z. Valiev, Enhanced fatigue properties of ultrafine-grained Ti rods processed by ECAP-Conform, J. Mater. Sci. 47 (2012) 7777–7781. https://doi.org/10.1007/s10853-012-6675-9.
[107] D.V. V Gunderov, A.V. V Polyakov, I.P.P. Semenova, G.I.I. Raab, A.A.A. Churakova, E.I.I. Gimaltdinova, I. Sabirov, J. Segurado, V.D.D. Sitdikov, I.V. V Alexandrov, N.A.A. Enikeev, R.Z.Z. Valiev, Evolution of microstructure, macrotexture and mechanical properties of commercially pure Ti during ECAP-conform processing and drawing, Mater. Sci. Eng. A 562 (2013) 128–136. https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.11.007.
[108] A. V Polyakov, L. Dluhoš, G.S. Dyakonov, G.I. Raab, R.Z. Valiev, Recent Advances in Processing and Application of Nanostructured Titanium for Dental Implants, Adv. Eng. Mater. 17 (2015) 1869–1875. https://doi.org/10.1002/adem.201500212.
[109] G.I. Raab, R.Z. Valiev, D.V. Gunderov, T.C. Lowe, A. Misra, Y.T. Zhu, Long-length ultrafine-grained titanium rods produced by ECAP- conform, Mater. Sci. Forum 584 (2008) 80–85. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.584-586.80.
[110] R.Z. Valiev, I. Sabirov, E.G. Zemtsova, E. V Parfenov, L. Dluhoš, T.C. Lowe, Nanostructured commercially pure titanium for development of miniaturized biomedical implants, 2018. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812456-7.00018-4.
[111] K. Bartha, A. Veverková, J. Stráský, J. Veselý, P. Minárik, C.A. Corrêa, V. Polyakova, I. Semenova, M. Janeček, Effect of the severe plastic deformation by ECAP on microstructure and phase transformations in Ti-15Mo alloy, Mater. Today Commun. 22 (2020). https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2019.100811.
[112] S.A. Gatina, V. V. Polyakova, A. V. Polyakov, I.P. Semenova, Microstructure and Mechanical Properties of β-Titanium Ti-15Mo Alloy Produced by Combined Processing including ECAP-Conform and Drawing, Mater. 2022, Vol. 15, Page 8666 15 (2022) 8666. https://doi.org/10.3390/MA15238666.
[113] S. Sing, J. An, Laser and electron-beam powder-bed additive manufacturing of metallic implants: A review on processes, materials and designs, J. Orthop. Res. 34 (2016) 369–385. https://doi.org/10.1002/jor.23075.
[114] A. Vafadar, F. Guzzomi, A. Rassau, K. Hayward, Advances in metal additive manufacturing: a review of common processes, industrial applications, and current challenges, Appl. Sci. 11 (2021) 1213. https://doi.org/10.3390/app11031213.
[115] S. Arabnejad, R. Burnett Johnston, J.A. Pura, B. Singh, M. Tanzer, D. Pasini, High-strength porous biomaterials for bone replacement: A strategy to assess the interplay between cell morphology, mechanical properties, bone ingrowth and manufacturing constraints, Acta Biomater. 30 (2016) 345–356. https://doi.org/10.1016/J.ACTBIO.2015.10.048.
[116] C. Han, Y. Li, Q. Wang, S. Wen, Q. Wei, C. Yan, L. Hao, J. Liu, Y. Shi, Continuous functionally graded porous titanium scaffolds manufactured by selective laser melting for bone implants, J. Mech. Behav. Biomed. Mater. 80 (2018) 119–127. https://doi.org/10.1016/J.JMBBM.2018.01.013.
[117] F.S.L. Bobbert, K. Lietaert, A.A. Eftekhari, B. Pouran, S.M. Ahmadi, H. Weinans, A.A. Zadpoor, Additively manufactured metallic porous biomaterials based on minimal surfaces: A unique combination of topological, mechanical, and mass transport properties, Acta Biomater. 53 (2017) 572–584. https://doi.org/10.1016/J.ACTBIO.2017.02.024.
[118] ASTM Committee F42 on Additive Manufacturing Technologies, and ASTM Committee F42 on Additive Manufacturing Technologies. Subcommittee F42. 91 on Terminology. Standard terminology for additive manufacturing technologies., Astm Int. (2012).
[119] T. DebRoy, H. Wei, J. Zuback, T. Mukherjee, Additive manufacturing of metallic components–process, structure and properties, Prog. Mater. Sci. 92 (2018) 112–224. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.10.001.
[120] A.B. Spierings, N. Herres, G. Levy, Influence of the particle size distribution on surface

quality and mechanical properties in AM steel parts, Rapid Prototyp. J. 17 (2011) 195–202. https://doi.org/10.1108/13552541111124770/FULL/HTML.
[121] S.E.S.E.E. Brika, M. Letenneur, C.A.C.A.A. Dion, V. Brailovski, Influence of particle morphology and size distribution on the powder flowability and laser powder bed fusion manufacturability of Ti-6Al-4V alloy, Addit. Manuf. 31 (2020). https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.100929.
[122] S.E. Brika, V. Brailovski, Influence of powder particle morphology on the static and fatigue properties of laser powder bed-fused ti-6al-4v components, J. Manuf. Mater. Process. 4 (2020). https://doi.org/10.3390/jmmp4040107.
[123] M. Letenneur, A. Kreitcberg, V. Brailovski, Optimization of laser powder bed fusion processing using a combination of melt pool modeling and design of experiment approaches: Density control, J. Manuf. Mater. Process. 3 (2019). https://doi.org/10.3390/jmmp3010021.
[124] M. Letenneur, A. Kreitcberg, V. Brailovski, The average grain size and grain aspect ratio in metal laser powder bed fusion: Modeling and experiment, J. Manuf. Mater. Process. 4 (2020). https://doi.org/10.3390/jmmp4010025.
[125] G. Kasperovich, J. Haubrich, J. Gussone, G. Requena, Correlation between porosity and processing parameters in TiAl6V4 produced by selective laser melting, Mater. Des. 105 (2016) 160–170. https://doi.org/10.1016/J.MATDES.2016.05.070.
[126] J. Delgado, J. Ciurana, C. Rodríguez, Influence of process parameters on part quality and mechanical properties for DMLS and SLM with iron-based materials, J. Adv. Manuf. Technol. 60 (2012) 601–610. https://doi.org/10.1007/s00170-011-3643-5.
[127] F. Bartolomeu, S. Faria, O. Carvalho, E. Pinto, N. Alves, F.S. Silva, G. Miranda, Predictive models for physical and mechanical properties of Ti6Al4V produced by Selective Laser Melting, Mater. Sci. Eng. A 663 (2016) 181–192. https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2016.03.113.
[128] J.A. Cherry, H.M. Davies, S. Mehmood, N.P. Lavery, S.G.R. Brown, J. Sienz, Investigation into the effect of process parameters on microstructural and physical properties of 316L stainless steel parts by selective laser melting, Int. J. Adv. Manuf. Technol. 76 (2015) 869–879. https://doi.org/10.1007/s00170-014-6297-2.
[129] R. Rashid, S.H. Masood, D. Ruan, S. Palanisamy, R.A. Rahman Rashid, J. Elambasseril, M. Brandt, Effect of energy per layer on the anisotropy of selective laser melted AlSi12 aluminium alloy, Addit. Manuf. 22 (2018) 426–439. https://doi.org/10.1016/J.ADDMA.2018.05.040.
[130] A. Foroozmehr, M. Badrossamay, E. Foroozmehr, S. Golabi, Finite Element Simulation of Selective Laser Melting process considering Optical Penetration Depth of laser in powder bed, Mater. Des. 89 (2016) 255–263. https://doi.org/10.1016/J.MATDES.2015.10.002.
[131] P. Fischer, N. Karapatis, V. Romano, R. Glardon, H. Weber, A model for the interaction of near-infrared laser pulses with metal powders in selective laser sintering, Appl. Phys. A 74 (2002) 467–474. https://doi.org/10.1007/s003390101139.
[132] P. Fischer, V. Romano, H.P. Weber, N.P. Karapatis, E. Boillat, R. Glardon, Sintering of commercially pure titanium powder with a Nd:YAG laser source, Acta Mater. 51 (2003) 1651–1662. https://doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00567-0.
[133] Y. Li, D. Gu, Parametric analysis of thermal behavior during selective laser melting additive manufacturing of aluminum alloy powder, Mater. Des. 63 (2014) 856–867. https://doi.org/10.1016/J.MATDES.2014.07.006.
[134] Z. Gan, Y. Lian, S.E. Lin, K.K. Jones, W.K. Liu, G.J. Wagner, Benchmark Study of Thermal Behavior, Surface Topography, and Dendritic Microstructure in Selective Laser Melting of Inconel 625, Integr. Mater. Manuf. Innov. 8 (2019) 178–193. https://doi.org/10.1007/S40192-019-00130-X.
[135] P. Nie, O.A. Ojo, Z. Li, Numerical modeling of microstructure evolution during laser additive manufacturing of a nickel-based superalloy, Acta Mater. 77 (2014) 85–95.

https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2014.05.039.
[136] A. Kreitcberg, V. Brailovski, S. Prokoshkin, New biocompatible near-beta Ti-Zr-Nb alloy processed by laser powder bed fusion: Process optimization, J. Mater. Process. Technol. 252 (2018) 821–829. https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2017.10.052.
[137] S. Miyazaki, Y. Igo, K. Otsuka, Effect of thermal cycling on the transformation temperatures of TiNi alloys, Acta Metall. 34 (1986) 2045–2051. https://doi.org/10.1016/0001-6160(86)90263-4.
[138] S. Belyaev, N. Resnina, R. Zhuravlev, Deformation of Ti-51.5 at.%Ni alloy during thermal cycling under different thermal-mechanical conditions, J. Alloys Compd. 577 (2013). https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.02.039.
[139] A. Churakova, D. Gunderov, Increase in the dislocation density and yield stress of the Ti50Ni50 alloy caused by thermal cycling, in: Mater. Today Proc., 2017: pp. 4732–4736. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.04.061.
[140] A.A. Churakova, D.V. Gunderov, The Influence of Thermal Cycling on the Aging Processes and Physical and Mechanical Properties of a TiNi Alloy, Inorg. Mater. Appl. Res. 10 (2019) 98–102. https://doi.org/10.1134/S2075113319010064.
[141] M. Elahinia, N. Shayesteh Moghaddam, M. Taheri Andani, A. Amerinatanzi, B.A. Bimber, R.F. Hamilton, Fabrication of NiTi through additive manufacturing: A review, Prog. Mater. Sci. 83 (2016) 630–663. https://doi.org/10.1016/J.PMATSCI.2016.08.001.
[142] C. Haberland, M. Elahinia, J.M. Walker, H. Meier, J. Frenzel, On the development of high quality NiTi shape memory and pseudoelastic parts by additive manufacturing, Smart Mater. Struct. 23 (2014). https://doi.org/10.1088/0964-1726/23/10/104002.
[143] S. Saedi, A.S. Turabi, M.T. Andani, C. Haberland, H. Karaca, M. Elahinia, The influence of heat treatment on the thermomechanical response of Ni-rich NiTi alloys manufactured by selective laser melting, J. Alloys Compd. 677 (2016) 204–210. https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2016.03.161.
[144] M. Tsaturyants, V. Sheremetyev, S. Dubinskiy, V. Komarov, K. Polyakova, A. Korotitskiy, S. Prokoshkin, E. Borisov, K. Starikov, D. Kaledina, A. Popovich, V. Brailovski, Structure and Properties of Ti–50.2Ni Alloy Processed by Laser Powder Bed Fusion and Subjected to a Combination of Thermal Cycling and Heat Treatments, Shape Mem. Superelasticity (2022). https://doi.org/10.1007/s40830-022-00363-4.
[145] T. Vilella, D. Rodríguez, G. Fargas, Additive manufacturing of Ni-free Ti-based shape memory alloys: A review, Biomater. Adv. 158 (2024). https://doi.org/10.1016/J.BIOADV.2024.213774.
[146] Y. Li, Y. Ding, K. Munir, J. Lin, M. Brandt, A. Atrens, Y. Xiao, J.R. Kanwar, C. Wen, Novel β-Ti35Zr28Nb alloy scaffolds manufactured using selective laser melting for bone implant applications, Acta Biomater. 87 (2019) 273–284. https://doi.org/10.1016/j.actbio.2019.01.051.
[147] L.C. Zhang, D. Klemm, J. Eckert, Y.L. Hao, T.B. Sercombe, Manufacture by selective laser melting and mechanical behavior of a biomedical Ti-24Nb-4Zr-8Sn alloy, Scr. Mater. 65 (2011) 21–24. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2011.03.024.
[148] C.L. Yang, Z.J. Zhang, S.J. Li, Y.J. Liu, T.B. Sercombe, W.T. Hou, P. Zhang, Y.K. Zhu, Y.L. Hao, Z.F. Zhang, Z.F. Zhang, R. Yang, Simultaneous improvement in strength and plasticity of Ti-24Nb-4Zr-8Sn manufactured by selective laser melting, Mater. Des. 157 (2018) 52–59. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.07.036.
[149] N. Hafeez, J. Liu, L. Wang, D. Wei, Y. Tang, W. Lu, L.-C. Zhang, Superelastic response of low-modulus porous beta-type Ti-35Nb-2Ta-3Zr alloy fabricated by laser powder bed fusion, Addit. Manuf. 34 (2020). https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101264.
[150] W.C. Batalha, R.L. Batalha, K. Kosiba, C.S. Kiminami, P. Gargarella, Effect of scanning strategy on microstructure and mechanical properties of a biocompatible Ti–35Nb–7Zr–5Ta alloy processed by laser-powder bed fusion, J. Mater. Res. 38 (2023) 154–164. https://doi.org/10.1557/S43578-022-00735-7.

[151] О.Б. Ахмадкулов, Исследование деформационно-термического поведения и структурообразования сплава Ti-Zr-Nb с памятью формы, МИСИС, 2021.
[152] S.D.D. Prokoshkin, A.V. V Korotitskiy, V. Brailovski, K.E.E. Inaekyan, S.M.M. Dubinskiy, Crystal lattice of martensite and the reserve of recoverable strain of thermally and thermomechanically treated Ti-Ni shape- Memory alloys, Phys. Met. Metallogr. 112 (2011) 170–187. https://doi.org/10.1134/S0031918X11020244.
[153] М.А. Деркач, В.А. Шереметьев, А.В. Коротицкий, С.Д. Прокошкин, Исследование низкотемпературного термомеханического поведения сверхупругого сплава Ti–18Zr–15Nb в различных температурно-скоростных условиях, Физика Металлов и Металловедение 124 (2023) 873–883.
[154] D. Gunderov, K. Kim, S. Gunderova, A. Churakova, Y. Lebedev, R. Nafikov, M. Derkach, K. Lukashevich, V. Sheremetyev, S. Prokoshkin, Effect of High-Pressure Torsion and Annealing on the Structure, Phase Composition, and Microhardness of the Ti-18Zr-15Nb (at. %) Alloy, Materials (Basel). 16 (2023). https://doi.org/10.3390/MA16041754.
[155] F.J. Humphreys, M. Hatherly, Recrystallization and related annealing phenomena, Elsevier (2012).
[156] D. Caillard, Dynamic strain ageing in iron alloys: The shielding effect of carbon, Acta Mater. 112 (2016) 273–284. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.04.018.
[157] P. Rodriguez, Serrated plastic flow, Bull. Mater. Sci. 6 (1984) 653–663. https://doi.org/10.1007/BF02743993.
[158] M. Avalos, I. Alvarez-Armas, A.F. Armas, Dynamic strain aging effects on low-cycle fatigue of AISI 430F, Mater. Sci. Eng. A 513–514 (2009) 1–7. https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2009.01.047.
[159] S. Banerjee, U.M. Naik, Plastic instability in an omega forming Ti-15% Mo alloy, Acta Mater. 44 (1996) 3667–3677. https://doi.org/10.1016/1359-6454(96)00012-2.
[160] N.L. Church, A. Prasad, C.E.P. Talbot, O.G. Reed, N.G. Jones, Development of a novel Ti-Nb-Au superelastic alloy with exceptionally low elastic modulus, Mater. Res. Lett. 12 (2024) 34–41. https://doi.org/10.1080/21663831.2023.2287072.
[161] S.C. Tjong, S.M. Zhu, Tensile deformation behavior and work hardening mechanism of Fe-28Mn-9Al-0.4C and Fe-28Mn-9Al-1C alloys, Mater. Trans. JIM 38 (1997) 112–118. https://doi.org/10.2320/MATERTRANS1989.38.112.
[162] B.K. Choudhary, E.I. Samuel, G. Sainath, J. Christopher, M.D. Mathew, Influence of temperature and strain rate on tensile deformation and fracture behavior of P92 ferritic steel, Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci. 44 (2013) 4979–4992. https://doi.org/10.1007/S11661-013-1869-6.
[163] В.А. Шереметьев, О.Б. Ахмадкулов, В.С. Комаров, А.В. Коротицкий, К.Е. Лукашевич, С.П. Галкин, В.. Андреев, С.Д. Прокошкин, Термомеханическое поведение и структурообразование TI - ZR - NB-сплава с памятью формы для медицинского применения, Металловедение и Термическая Обработка Металлов 8 (2021) 3–12.
[164] S. Li, Y.-W. Kim, M.-S. Choi, T.-H. Nam, Microstructure, mechanical and superelastic behaviors in Ni-free Ti-Zr-Nb-Sn shape memory alloy fibers prepared by rapid solidification processing, Mater. Sci. Eng. A 782 (2020). https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.139283.
[165] В.С. Золоторевский, Механические свойства металлов / Учебник для вузв, МИСиС, Москва, 1998.
[166] V. Balasubrahmanyam, Y. Prasad, Deformation behaviour of beta titanium alloy Ti–10V–4.5 Fe–1.5 Al in hot upset forging, Mater. Sci. Eng. A 336 (2002) 150–158. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01982-7.
[167] П.С.Д. Бернштейн М.Л., Добаткин С.В., Капуткина Л.М., Диаграммы горячей деформации, структура и свойства стали, Металлургия, Москва, 1989.
[168] V. Sheremetyev, A. Kudryashova, S. Dubinskiy, S. Galkin, S. Prokoshkin, V. Brailovski,

Structure and functional properties of metastable beta Ti-18Zr-14Nb (at.%) alloy for biomedical applications subjected to radial shear rolling and thermomechanical treatment, J. Alloys Compd. 737 (2018) 678–683. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.119.
[169] V. Sheremetyev, A. Kudryashova, V. Cheverikin, A. Korotitskiy, S. Galkin, S. Prokoshkin, V. Brailovski, Hot radial shear rolling and rotary forging of metastable beta Ti-18Zr-14Nb (at. %) alloy for bone implants: Microstructure, texture and functional properties, J. Alloys Compd. 800 (2019) 320–326. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.06.041.
[170] V. Brailovski, V. Kalinicheva, M. Letenneur, K. Lukashevich, V. Sheremetyev, S. Prokoshkin, Control of density and grain structure of a laser powder bed-fused superelastic Ti-18Zr-14Nb alloy: Simulation-driven process mapping, Metals (Basel). 10 (2020) 1–15. https://doi.org/10.3390/met10121697.
[171] Т.Д. Суан, Исследование и разработка технологического процесса получения прутков мелких сечений из биосовместимых сверхупругих сплавов нового поколения системы Ti-Zr-Nb с применением радиально-сдвиговой прокатки и ротационной ковки, 2020.
[172] Т.Д. Суан, В.А. Шереметьев, В.С. Комаров, А.А. Кудряшова, С.П. Галкин, В.А. Андреев, С.Д. Прокошкин, В. Браиловский, Сравнительное исследование горячей радиально-сдвиговой прокатки заготовок из сверхупругого сплава системы Ti–Zr–Nb и серийного сплава вт6 методом QForm-моделирования, Известия Вузов. Цветная Металлургия 6 (2020) 32–43.
[173] В.Л. Колмогоров, Механика обработки металлов давлением, Металлургия, Москва, 1986.
[174] В.А. Андреев, В.С. Юсупов, М.М. Перкас, В.В. Просвирнин, А.Е. Шелест, С.Д. Прокошкин, И.Ю. Хмелевская, А.В. Коротицкий, С.А. Бондарева, Р.Д. Карелин, Механические и функциональные свойства промышленных полуфабрикатов из сплава ТН-1, полученных теплой ротационной ковкой и РКУП, Деформация и Разрушение Материалов 4 (2017) 43–48.
[175] A. Abedian, ; M Poursina, ; H Golestanian, M. Poursina, H. Golestanian, A Comparison between the Properties of Solid Cylinders and Tube Products in Multi-Pass Hot Radial Forging Using Finite Element Method, Pubs.Aip.Org (2007). https://doi.org/10.1063/1.2740935.
[176] Q. Zhang, K. Jin, D. Mu, Y. Zhang, Y.L.-T.I.J. of, undefined 2015, Energy-controlled rotary swaging process for tube workpiece, SpringerQ Zhang, K Jin, D Mu, Y Zhang, Y LiThe Int. J. Adv. Manuf. Technol. 2015•Springer 80 (2015) 2015–2026. https://doi.org/10.1007/s00170-015-7054-x.
[177] Q. Zhang, K. Jin, D. Mu, Tube/tube joining technology by using rotary swaging forming method, J. Mater. Process. Technol. 214 (2014) 2085–2094. https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2014.02.002.
[178] Q. Zhang, K. Jin, P. Ma, J. Tian, Rotary swaging forming process of tube workpieces, Procedia Eng. 81 (2014) 2336–2341. https://doi.org/10.1016/j.proeng.2014.10.330.
[179] Т.Д. Суан, В.А. Шереметьев, А.А. Кудряшова, С.П. Галкин, В.А. Андреев, С.Д. Прокошкин, В. Браиловский, Влияние комбинации радиально-сдвиговой прокатки и ротационной ковки на напряженно-деформированное состояние прутковой заготовки малого диаметра из титановых сплавов, Известия Вузов. Цветная Металлургия 2 (2020) 22–31.
[180] Н.В. Лопатин, С.П. Галкин, Влияние комбинированной прокатки на структуру и свойства прутков титана ВТ1-0, Цветная Металлургия 2 (2013) 39–46.
[181] В.П. Романенко, П.П. Степанов, С.М. Крискович, Производство полых вагонных осей методами винтовой прошивки и радиальной ковки, Металлург 10 (2017) 44–48.
[182] Z. Pater, J. Kazanecki, J. Bartnicki, Three dimensional thermo-mechanical simulation of the tube forming process in Diescher's mill, J. Mater. Process. Technol. 177 (2006) 167–170. https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2006.03.205.

[183] В.А. Шереметьев, А.А. Кудряшова, Т.Д. Суан, С.П. Галкин, С.Д. Прокошкин, В. Браиловский, Перспективная технология получения прутков из сверхупругого сплава Ti-Zr-Nb медицинского назначения на основе сочетания радиально-сдвиговой прокатки и ротационной ковки, Металлург 1 (2019) 45–52.
[184] А.А. Кудряшова, Структура и функциональные свойства прутков из сверхупругого сплава Ti-Zr-Nb медицинского назначения, подвергнутого комбинированной термомеханической обработке, 2020.
[185] A.S. Konopatsky, S.M. Dubinskiy, Y.S. Zhukova, V. Sheremetyev, V. Brailovski, S.D. Prokoshkin, M.R. Filonov, Ternary Ti-Zr-Nb and quaternary Ti-Zr-Nb-Ta shape memory alloys for biomedical applications: Structural features and cyclic mechanical properties, Mater. Sci. Eng. A 702 (2017) 301–311. https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.07.046.
[186] M. Piao, K. Otsuka, S. Miyazaki, H. Horikawa, Mechanism of the As Temperature Increase by Pre-deformation in Thermoelastic Alloys, Mater. Trans. JIM 34 (1993) 919–929. https://doi.org/10.2320/matertrans1989.34.919.
[187] S.D. Prokoshkin, S. Turenne, I.Y. Khmelevskaya, V. Brailovski, F. Trochu, Structural mechanisms of high-temperature shape changes in titanium-nickel alloys after Low-Temperature Thermomechanical Treatment, Can. Metall. Q. 39 (2000) 225–234. https://doi.org/10.1179/cmq.2000.39.2.225.
[188] V. Sheremetyev, S. Dubinskiy, A. Kudryashova, S. Prokoshkin, V. Brailovski, In situ XRD study of stress- and cooling-induced martensitic transformations in ultrafine- and nano-grained superelastic Ti-18Zr-14Nb alloy, J. Alloys Compd. 902 (2022). https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.163704.
[189] S.D. Prokoshkin, V. Brailovski, A.V. Korotitskiy, K.E. Inaekyan, A.M. Glezer, Specific features of the formation of the microstructure of titanium nickelide upon thermomechanical treatment including cold plastic deformation to degrees from moderate to severe, Phys. Met. Metallogr. 110 (2010) 289–303. https://doi.org/10.1134/S0031918X10090127.
[190] S. Prokoshkin, S. Dubinskiy, V. Brailovski, Features of a Nanosubgrained Structure in Deformed and Annealed Ti–Ni SMA: A Brief Review, Shape Mem. Superelasticity 5 (2019) 336–345. https://doi.org/10.1007/s40830-019-00241-6.
[191] S.D. Prokoshkin, A.V. Korotitskiy, V. Brailovski, S. Turenne, I.Y. Khmelevskaya, I.B. Trubitsyna, On the lattice parameters of phases in binary Ti-Ni shape memory alloys, Acta Mater. 52 (2004) 4479–4492. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2004.06.007.
[192] A.Y. Kreitcberg, S.D. Prokoshkin, V. Brailovski, A.V. Korotitskiy, Role of the structure and texture in the realization of the recovery strain resource of the nanostructured Ti-50.26 at %Ni alloy, Phys. Met. Metallogr. 115 (2014) 926–947. https://doi.org/10.1134/S0031918X14090087.
[193] Y. Zhukova, A. Korobkova, S. Dubinskiy, Y. Pustov, A. Konopatsky, D. Podgorny, M. Filonov, S. Prokoshkin, V. Brailovski, The electrochemical and mechanical behavior of bulk and porous superelastic Ti-Zr-based alloys for biomedical applications, Materials (Basel). 12 (2019). https://doi.org/10.3390/ma12152395.
[194] V. Sheremetyev, K. Lukashevich, A. Kreitcberg, A. Kudryashova, M. Tsaturyants, S. Galkin, V. Andreev, S. Prokoshkin, V. Brailovski, Optimization of a thermomechanical treatment of superelastic Ti-Zr-Nb alloys for the production of bar stock for orthopedic implants, J. Alloys Compd. 928 (2022) 167143. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167143.
[195] K.E. Lukashevich, V.A. Sheremetyev, A.A. Kudryashova, M.A. Derkach, V.A. Andreev, S.P. Galkin, S.D. Prokoshkin, V. Brailovski, Effect of forging temperature on the structure, mechanical and functional properties of superelastic Ti-Zr-Nb bar stock for biomedical applications, Lett. Mater. 12 (2022) 54–58. https://doi.org/10.22226/2410-3535-2022-1-54-58.
[196] М.А. Деркач, Исследование влияния комбинированной термомеханической

обработки на структуру и функциональные свойства прутковых заготовок из сплава Ti-Zr-Nb с памятью формы, МИСиС, 2020.
[197] V. Sheremetyev, A. Kudryashova, M. Derkach, K. Lukashevich, V. Andreev, S. Galkin, S. Prokoshkin, V. Brailovski, The effect of combined thermomechanical treatment on the structure, phases and hardness of a superelastic Ti-Zr-Nb bar stock, in: IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng., 2019. https://doi.org/10.1088/1757-899X/672/1/012059.
[198] R.D. Doherty, K.E. Rajab, Kinetics of growth and coarsening of faceted hexagonal precipitates in an f.c.c. matrix-II. Analysis, Acta Metall. 37 (1989) 2723–2731. https://doi.org/10.1016/0001-6160(89)90306-4.
[199] A.R. Jones, B. Ralph, N. Hansen, Subgrain coalescence and the nucleation of recrystallization at grain boundaries in aluminium, Proc. R. Soc. London, Ser. A Math. Phys. Sci. 368 (1979) 345–357.
[200] K. Huang, R.E. Logé, A review of dynamic recrystallization phenomena in metallic materials, Mater. Des. 111 (2016) 548–574. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.09.012.
[201] M.F. Ijaz, H.Y. Kim, H. Hosoda, S. Miyazaki, Superelastic properties of biomedical (Ti-Zr)-Mo-Sn alloys, Mater. Sci. Eng. C 48 (2015) 11–20. https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.11.010.
[202] T. Inamura, R. Shimizu, H.Y. Kim, S. Miyazaki, H. Hosoda, Optimum rolling ratio for obtaining {001}<110> recrystallization texture in Ti-Nb-Al biomedical shape memory alloy, Mater. Sci. Eng. C 61 (2016) 499–505. https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.12.086.
[203] J.K. Fan, H.C. Kou, M.J. Lai, B. Tang, H. Chang, J.S. Li, Hot deformation mechanism and microstructure evolution of a new near β titanium alloy, Mater. Sci. Eng. A 584 (2013) 121–132. https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.07.019.
[204] L. Meng, T. Kitashima, T. Tsuchiyama, M. Watanabe, Effect of α precipitation on β texture evolution during β-processed forging in a near-β titanium alloy, Mater. Sci. Eng. A 771 (2020). https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138640.
[205] V. Hoppe, P. Szymczyk-Ziółkowska, M. Rusińska, B. Dybała, D. Poradowski, M. Janeczek, Assessment of mechanical, chemical, and biological properties of Ti-Nb-Zr alloy for medical applications, Materials (Basel). 14 (2021) 1–18. https://doi.org/10.3390/ma14010126.
[206] W.-F. Ho, S.-C. Wu, S.-K. Hsu, Y.-C. Li, H.-C. Hsu, Effects of molybdenum content on the structure and mechanical properties of as-cast Ti-10Zr-based alloys for biomedical applications, Mater. Sci. Eng. C 32 (2012) 517–522. https://doi.org/10.1016/j.msec.2011.12.003.
[207] W.-F. Ho, C.-H. Cheng, C.-H. Pan, S.-C. Wu, H.-C. Hsu, Structure, mechanical properties and grindability of dental Ti-10Zr-X alloys, Mater. Sci. Eng. C 29 (2009) 36–43. https://doi.org/10.1016/j.msec.2008.05.004.
[208] H.Y. Kim, J.I. Kim, T. Inamura, H. Hosoda, S. Miyazaki, Effect of thermo-mechanical treatment on mechanical properties and shape memory behavior of Ti-(26-28) at.% Nb alloys, Mater. Sci. Eng. A 438–440 (2006) 839–843. https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.02.136.
[209] M. Nakai, M. Niinomi, T. Oneda, Improvement in fatigue strength of biomedical β-type Ti-Nb-Ta-Zr alloy while maintaining low young's modulus through optimizing ω-phase precipitation, Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci. 43 (2012) 294–302. https://doi.org/10.1007/s11661-011-0860-3.
[210] F. He, S. Yang, J. Cao, Effect of Cold Rolling and Aging on the Microstructure and Mechanical Properties of Ti-Nb-Zr Alloy, J. Mater. Eng. Perform. 29 (2020) 3411–3419. https://doi.org/10.1007/S11665-020-04810-0.
[211] K. Lukashevich, V. Sheremetyev, A. Komissarov, V. Cheverikin, V. Andreev, S. Prokoshkin, V. Brailovski, Effect of Cooling and Annealing Conditions on the Microstructure, Mechanical and Superelastic Behavior of a Rotary Forged Ti–18Zr–15Nb (at. %) Bar Stock for Spinal Implants, J. Funct. Biomater. 13 (2022).

https://doi.org/10.3390/JFB13040259.
[212] К.Е. Лукашевич, В.А. Шереметьев, С.П. Галкин, В.А. Андреев, С.Д. Прокошкин, Влияние старения на механические свойства метастабильного бета-сплава Ti-18Zr-15Nb (ат.%) медицинского назначения, in: Актуальные Проблемы Прочности Сборник Тезисов LXIV Международной Конференции (г. Екатеринбург, 4 Апреля 2022 Г.), Изд-во УГГУ, Екатеринбург, 2022: pp. 391–393.
[213] A. Pesin, M. Chukin, D. Pustovoytov, Finite element analysis of symmetric and asymmetric three-roll rolling process, MATEC Web Conf. 26 (2015). https://doi.org/10.1051/MATECCONF/20152603006.
[214] M. Shuai, Q. Huang, Y. Zhu, L. Pan, Spread model for TC4 alloy rod during the three-roll tandem rolling process, Xiyou Jinshu Cailiao Yu Gongcheng/Rare Met. Mater. Eng. 42 (2013) 909–913. https://doi.org/10.1016/S1875-5372(13)60066-1.
[215] A. Pesin, D. Pustovoytov, V. Kharitonov, A. Korchunov, FE Simulation of the Stress-Strain State during Shear-Compression Testing and Asymmetric Three-Roll Rolling Process, MATEC Web Conf. 95 (2017). https://doi.org/10.1051/MATECCONF/20179512009.
[216] K. Wang, X. Guan, W. Chunxiang, L. Xinyu, Research on Titanium Alloy Bar Based on Mathematics Model and Finite Element Simulation in Three-roll Tandem Rolling Process, IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 423 (2018). https://doi.org/10.1088/1757-899X/423/1/012156.
[217] J.H. Min, H.C. Kwon, Y. Lee, J.S. Woo, Y.T. Im, Analytical model for prediction of deformed shape in three-roll rolling process, J. Mater. Process. Technol. 140 (2003) 471–477. https://doi.org/10.1016/S0924-0136(03)00717-9.
[218] J.P. Zhang, H.G. Huang, R.D. Zhao, M. Feng, K. Meng, Cast-rolling force model in solid−liquid cast-rolling bonding (SLCRB) process for fabricating bimetal clad strips, Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed. 31 (2021) 626–635. https://doi.org/10.1016/S1003-6326(21)65524-3.
[219] H. Överstam, S. Lundberg, M. Jarl, Finite Element Modelling and Laboratory Simulation of High Speed Wire Rod Rolling in 3-Roll Stands, M Jarlsteel Res. Int. 74 (2003) 431–443. https://doi.org/10.1002/srin.200300210.
[220] ISO Standard. 12189: implants for surgery—mechanical testing of implantable spinal devices—fatigue test method for spinal implant assemblies using an anterior support, (2008).
[221] L. La Barbera, C. Ottardi, T. Villa, Comparative analysis of international standards for the fatigue testing of posterior spinal fixation systems: The importance of preload in ISO 12189, Spine J. 15 (2015) 2290–2296. https://doi.org/10.1016/J.SPINEE.2015.07.461.
[222] М.А. Деркач, В.А. Шереметьев, А.А. Чуракова, Д.В. Гундеров, Г.И. Рааб, С.Д. Прокошкин, Исследование структуры, механических и сверхупругих свойств сплава Ti-18Zr-15Nb с памятью формы, подвергнутого ркуп и термической обработке, in: Актуальные Проблемы Прочности Сборник Тезисов LXIV Международной Конференции (г. Екатеринбург, 4 Апреля 2022 Г.), Изд-во УГГУ, Екатеринбург, 2022: pp. 380–381.
[223] V. Sheremetyev, M. Derkach, A. Churakova, A. Komissarov, D. Gunderov, G. Raab, V. Cheverikin, S. Prokoshkin, V. Brailovski, Microstructure, Mechanical and Superelastic Properties of Ti-Zr-Nb Alloy for Biomedical Application Subjected to Equal Channel Angular Pressing and Annealing, 12 (2022) 1672. https://doi.org/10.3390/MET12101672.
[224] M. Derkach, D. Gunderov, N. Tabachkova, V. Cheverikin, E. Zolotukhin, S. Prokoshkin, V. Brailovski, V. Sheremetyev, Effect of low and high temperature ECAP modes on the microstructure, mechanical properties and functional fatigue behavior of Ti-Zr-Nb alloy for biomedical applications, J. Alloys Compd. 976 (2024) 173147. https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2023.173147.
[225] D. V. Gunderov, K.A. Kim, A.A. Churakova, V.A. Sheremet'ev, M.A. Derkach, Y.A. Lebedev, A.G. Raab, The Structure and Mechanical Properties of the Ti–18Zr–15Nb Alloy

Subjected to Equal Channel Angular Pressing at Different Temperatures, Phys. Met. Metallogr. 123 (2022) 1031–1040.
[226] V. Kalinicheva, V. Sheremetyev, M. Letenneur, A. Konopatsky, S. Prokoshkin, V. Brailovski, Effect of thermal treatment on the structure and hardness of the laser powder bed-fused Ti-Zr-Nb shape memory alloy, in: IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng., 2021. https://doi.org/10.1088/1757-899X/1014/1/012016.
[227] J. Kundin, L. Mushongera, H. Emmerich, Phase-field modeling of microstructure formation during rapid solidification in Inconel 718 superalloy, Acta Mater. 95 (2015) 343–356. https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2015.05.052.
[228] J. Gockel, J. Beuth, K. Taminger, Integrated control of solidification microstructure and melt pool dimensions in electron beam wire feed additive manufacturing of Ti-6Al-4V, Addit. Manuf. 1 (2014) 119–126. https://doi.org/10.1016/J.ADDMA.2014.09.004.
[229] I. Yadroitsau, Direct manufacturing of 3D objects by selective laser melting of metal powders, 2008.
[230] A. Kreitcberg, V. Sheremetyev, M. Tsaturyants, S. Prokoshkin, V. Brailovski, Optimization of Post-processing Annealing Conditions of the Laser Powder Bed-Fused Ti–18Zr–14Nb Shape Memory Alloy: Structure and Functional Properties, Shape Mem. Superelasticity 5 (2019) 172–181. https://doi.org/10.1007/s40830-019-00218-5.
[231] В.А. Шереметьев, М.С. Цатурянц, С.М. Дубинский, В.Д. Лезин, А.Ю. Крейцберг, А.С. Конопацкий, В. Браиловский, Влияние термической обработки на структуру и свойства сплава Ti-Zr-Nb медицинского назначения, полученного методом селективного лазерного плавления, Материаловедение 11 (2022) 9–19.
[232] A. Kreitcberg, V. Brailovski, V. Sheremetyev, S. Prokoshkin, Effect of Laser Powder Bed Fusion Parameters on the Microstructure and Texture Development in Superelastic Ti–18Zr–14Nb Alloy, Shape Mem. Superelasticity 3 (2017) 361–372. https://doi.org/10.1007/s40830-017-0125-0.
[233] J.M. Calderon-Moreno, C. Vasilescu, S.I. Drob, S. Ivanescu, P. Osiceanu, P. Drob, M. Popa, S. Preda, E. Vasilescu, Microstructural and mechanical properties, surface and electrochemical characterisation of a new Ti-Zr-Nb alloy for implant applications, J. Alloys Compd. 612 (2014) 398–410. https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2014.05.159.
[234] M.F. Ijaz, Y. Zhukova, A. Konopatsky, S. Dubinskiy, A. Korobkova, Y. Pustov, V. Brailovski, S. Prokoshkin, Effect of Ta addition on the electrochemical behavior and functional fatigue life of metastable Ti-Zr-Nb based alloy for indwelling implant applications, J. Alloys Compd. 748 (2018) 51–56. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.033.
[235] А.А. Коробкова, Функциональные свойства сверхупругих сплавов на основе Ti-Zr для внутрикостных имплантатов, МИСиС, 2020.
[236] K. Das, S. Bose, A. Bandyopadhyay, TiO2 nanotubes on Ti: Influence of nanoscale morphology on bone cell-materials interaction, J. Biomed. Mater. Res. - Part A 90 (2009) 225–237. https://doi.org/10.1002/jbm.a.32088.
[237] А. Солдатенко, М. Карачевцева, В. Шереметьев, А. Кудряшова, А. Архипова, Особенности взаимодействия in vitro остеобластоподобных клеток MG-63 с поверхностью сплавов системы Ti-Zr-Nb, обладающих памятью формы, Вестник Московского Университета. Серия 16. Биология (2019).
[238] P. Coelho, J. Lemons, Physico/chemical characterization and in vivo evaluation of nanothickness bioceramic depositions on alumina-blasted/acid-etched Ti-6Al-4V implant surfaces, J. Biomed. Mater. Res. Part A 90 (2008) 351–361. https://doi.org/10.1002/jbm.a.32097.
[239] A. Tabassum, F. Walboomers, J.G. C Wolke, G.J. Meijer, J.A. Jansen, The influence of surface roughness on the displacement of osteogenic bone particles during placement of titanium screw-type implants, Clin. Implant Dent. Relat. Res. 13 (2009) 269–278. https://doi.org/10.1111/j.1708-8208.2009.00216.x.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

NiTi
МАТЭК-СПФ
промышленный центр
ISO 9001
117449, г. Москва, ул. Карьер, д. 2А, стр. 1, офис 137
тел./факс: (495) 545-42-98
ОГРН 1127747279428, ИНН 7736653555, КПП 773601001
Сайт: http://matek-sma.ru
E-mail: matek-sma@matek-sma.ru

«Утверждаю»
Генеральный директор
ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ»
В.А. Андреев
«25» апреля 2024 года

Промышленный центр МАТЭК-СПФ
"MATEK-SMA Ltd."

АКТ

о внедрении результатов диссертационного исследования

ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ» настоящим подтверждает, что результаты диссертационного исследования Шереметьева В.А. на тему: «Научно-технологические основы получения и обработки сверхупругих сплавов Ti-Zr-Nb методами комбинированной термомеханической обработки и селективного лазерного плавления для изготовления ортопедических имплантатов» обладают актуальностью и практической значимостью, а разработанные в нем рекомендации успешно реализованы в ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ».

Предложенные в работе режимы термомеханической обработки, включающей ротационную ковку (содержание Главы 6 диссертации), были использованы для изготовления опытной партии длинномерных прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-Zr-Nb в ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ».

Генеральный директор ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ»,
к.т.н., член-корр. Академии Медико-Технических наук В.А. Андреев

Начальник производственного участка
ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ» Н.В. Якушевич

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
«МЕГАМЕТАЛЛ»
MEGAMETALL LTD.

Почтовый адрес: 121354, г. Москва
ул. Дорогобужская, 14, стр.6

№ б/н от 16.04.24

на № _____ от _____

АКТ

о внедрении результатов диссертационного исследования

ООО «Мегаметалл» настоящим подтверждает, что результаты диссертационного исследования Шереметьева В.А. на тему: «Научно-технологические основы получения и обработки сверхупругих сплавов Ti-Zr-Nb методами комбинированной термомеханической обработки и селективного лазерного плавления для изготовления ортопедических имплантатов» обладают актуальностью и практической значимостью, а разработанные в нем рекомендации успешно реализованы в ООО «Мегаметалл».

Предложенные в работе режимы термомеханической обработки, включающей продольную прокатку в трехвалковом калибре (содержание Главы 6 диссертации), были использованы для изготовления опытной партии длинномерных прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-Zr-Nb в ООО «Мегаметалл».

Технический директор ООО «Мегаметалл»

_____ В.А.Луговской

Тел.: (495) 609-68-94
(495) 609-68-95
Факс: (495) 609-68-96
E-mail: megamet@dol.ru
http://www.megametall.ru
http://www.titan.su

ПРИЛОЖЕНИЕ В

conmet
Титановые инструменты и имплантаты для хирургии

24, стр. 1, Онежская ул.
Москва
125413, Россия

АКТ

о внедрении результатов диссертационного исследования

ООО «КОНМЕТ» настоящим подтверждает, что результаты диссертационного исследования Шереметьева В.А. на тему: «Научно-технологические основы получения и обработки сверхупругих сплавов Ti-Zr-Nb методами комбинированной термомеханической обработки и селективного лазерного плавления для изготовления ортопедических имплантатов» обладают актуальностью и практической значимостью.

Из полученных по разработанной в диссертационном исследовании технологии термомеханической обработки (содержание Главы 6 диссертации) длинномерных прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-Zr-Nb в ООО «КОНМЕТ» были изготовлены балки для систем транспедикулярной фиксации позвоночника. Результаты сравнительных испытаний по стандартам ASTM F1717 и ISO 12189 систем с балками из сплавов Ti-Zr-Nb и Ti-Al-Nb, проведенные в испытательной лаборатории ООО «КОНМЕТ», представлены в Главе 6 диссертационного исследования. По результатам работ в НИТУ «МИСиС» разработаны и согласованы с ООО «КОНМЕТ» Технические условия (ТУ 24.45.30-001-02066500-2023) на прутки из сплава Ti-Zr-Nb с памятью формы, которые будут использованы при подготовке регистрационных удостоверений на изделия из указанного материала.

Генеральный директор
ООО «КОНМЕТ» Тетюхин Д.В.

"КОНМЕТ" "CONMET" МОСКВА

24, стр. 1, Онежская ул., Москва, Тел.: +7 (495) 234-91-13, Факс: +7 (495) 232-19-31, conmet@conmet.ru, www.conmet.ru

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

conmet
Титановые инструменты и имплантаты для хирургии

24, стр. 1, Онежская ул.
Москва
125413, Россия

АКТ

об использовании результатов диссертационного исследования

ООО «КОНМЕТ» настоящим подтверждает, что результаты диссертационного исследования Шереметьева В.А. на тему: «Научно-технологические основы получения и обработки сверхупругих сплавов Ti-Zr-Nb методами комбинированной термомеханической обработки и селективного лазерного плавления для изготовления ортопедических имплантатов» обладают актуальностью и практической значимостью.

С использованием порошка из сплава Ti-Zr-Nb, разработанных в диссертационном исследовании режимов селективного лазерного плавления и термической обработки (содержание Главы 8 диссертации) в ООО «КОНМЕТ» были изготовлены экспериментальные образцы сплошных и пористых материалов для исследований и испытаний, а также прототип шейного кейджа для замены межпозвонковых дисков. По результатам работ в НИТУ «МИСиС» разработаны и согласованы с ООО «КОНМЕТ» технические условия (ТУ 24.45.30-002-02066500-2023) на порошок из сплава Ti-Zr-Nb с памятью формы, которые будут использованы при подготовке регистрационных удостоверений на изделия из указанного материала.

Генеральный директор
ООО «КОНМЕТ» Тетюхин Д.В.

"КОНМЕТ" "CONMET" МОСКВА

24, стр. 1, Онежская ул., Москва, Тел.: +7 (495) 234-91-13, Факс: +7 (495) 232-19-31, conmet@conmet.ru, www.conmet.ru