

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

На правах рукописи

Кудряшова Анастасия Александровна

СТРУКТУРА И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПРУТКОВ ИЗ  
СВЕРХУПРУГОГО СПЛАВА Ti-Zr-Nb МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ,  
ПОДВЕРГНУТОГО КОМБИНИРОВАННОЙ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ  
ОБРАБОТКЕ

Специальность 05.16.01 – «Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов»

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель – к.т.н. Шереметьев Вадим Алексеевич

Москва – 2020

## Оглавление

ВВЕДЕНИЕ .....	6
1 Аналитический обзор литературы .....	13
1.1 Металлические биоматериалы .....	13
1.1.1 Определение понятия «биоматериал» .....	13
1.1.2 Требования, предъявляемые к материалам .....	15
1.2 Сплавы на основе титана для костных имплантатов .....	18
1.2.1 Металловедение титановых сплавов .....	18
1.2.2 Метастабильные состояния в сплавах титана .....	21
1.2.3 Кристаллическая структура исходной и мартенситной фаз .....	22
1.2.4 Механические характеристики титановых сплавов .....	23
1.3 Титановые сплавы с эффектом памяти формы и сверхупругости .....	26
1.3.1 Эффект памяти формы и сверхупругости .....	26
1.3.2 Условия проявления и механизмы эффекта памяти формы .....	27
1.3.3 Факторы обратимости деформации .....	29
1.3.4 Классификация эффектов памяти формы .....	29
1.3.5 Количественная характеристика эффекта памяти формы .....	30
1.3.6 СПФ на основе Ti-Nb и Ti-Zr .....	31
1.4 Термомеханическая обработка .....	34
1.4.1 Влияние термомеханической обработки на сплавы с памятью формы .....	34
1.4.2 Радиально-сдвиговая прокатка .....	38
1.4.3 Ротационная ковка .....	45
2 Материалы и методики испытаний .....	49
2.1 Исследованный сплав и его обработка .....	49
2.1.1 Объект исследования .....	49
2.1.2. Сочетание горячей РСП и НТМО (1 вариант) .....	51
2.1.3. Сочетание горячей РСП и горячей РК (2 вариант) .....	52
2.1.4. Сочетание горячей, теплой и холодной ротационной ковки (3 вариант) .....	53
2.2 Методики исследований и испытаний .....	56
2.2.1 Методики исследования структуры и фазового состава .....	56
2.2.2 Методики исследования механических и функциональных свойств .....	60
2.2.3 Метод исследования характеристики поверхности .....	63
2.2.4 Методика медико-биологических испытаний .....	63
3 Исследования структурно-фазового состояния .....	64
3.1 Влияние сочетания РСП и РК на зеренную структуру сплава .....	64

3.2 Влияние ТРК, ГРК и ХРК в сочетании с ПДО на зеренную структуру сплава .....	68
3.3 Влияние сочетания РСП и НТМО на структурно-фазовое состояние сплава .....	70
3.4 Определение параметров решеток фаз. Расчет ориентационной зависимости кристаллографического ресурса обратимой деформации.....	72
3.5 Влияние сочетания РСП и ГРК на структурно-фазовое состояние сплава .....	74
3.6 Влияние сочетания РСП и ГРК на структурно-фазовое состояние сплава .....	74
3.7 Исследование структуры сплава после сочетания РСП и НТМО методом просвечивающей электронной микроскопии.....	77
3.8 Исследование структуры сплава после сочетания ТРК, ХРК и ПДО методом просвечивающей электронной микроскопии .....	79
3.9 Исследование микроструктуры методом дифракции отраженных электронов после сочетания РСП и ГРК.....	80
3.10 Исследование кристаллографической текстуры после сочетания РСП и ГРК .....	81
3.11 Исследование микроструктуры методом дифракции отраженных электронов после ТРК, ГРК и ХРК в сочетании с ПДО .....	83
3.12 Исследование кристаллографической текстуры после ТРК, ГРК и ХРК в сочетании с ПДО .....	84
4 Исследование механических и функциональных свойств .....	86
4.1 Влияние различных сочетаний комбинированной ТМО на твердость сплава TZN.....	86
4.2 Механические и функциональные свойства сплава после РСП и НТМО .....	87
4.3 Механические и функциональные свойства сплава после РСП и ГРК .....	88
4.4 Механические и функциональные свойства сплава после ТРК, ГРК и ХРК в сочетании с ПДО .....	90
4.5 Функциональное усталостное поведение после сочетания РСП и НТМО.....	92
4.6 Стабильность функциональных свойств в ходе циклирования после сочетания РСП и НТМО .....	94
4.7 Функциональное усталостное поведение после сочетания РСП и ГРК .....	96
4.8 Стабильность функциональных свойств в ходе циклирования после сочетания РСП и ГРК .....	99
4.9 Функциональные испытания на сверхупругость после ТРК, ГРК и ХРК в сочетании с ПДО .....	101
4.9.1 Количественная характеристика сверхупругости и эффекта памяти формы .....	102
4.10 Стабильность функциональных свойств в ходе циклирования после ТРК, ГРК и ХРК в сочетании с ПДО .....	103
5 Медико-биологические испытания .....	107

ВЫВОДЫ .....	110
Список использованных источников .....	113
Приложение А .....	123



## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

СПФ – сплав с эффектом памяти формы;  
ТМО – термомеханическая обработка;  
ХП – холодная прокатка;  
ПДО – последеформационный отжиг;  
РСП – радиально-сдвиговая прокатка;  
РК – ротационная ковка;  
КТ – комнатная температура;  
ЭПФ – эффект памяти формы;  
ОЭПФ – обратимый эффект памяти формы;  
ВТМО – высокотемпературная термомеханическая обработка;  
НТМО – низкотемпературная термомеханическая обработка;  
ТРК – теплая ротационная ковка;  
ХРК – холодная ротационная ковка;  
ГРК – горячая ротационная ковка;  
ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия;  
СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;  
ОПФ – обратная полюсная фигура.

## ВВЕДЕНИЕ

Разработка технологий получения полуфабрикатов из новых высокобиосовместимых металлических материалов для изготовления ортопедических, стоматологических и челюстно-лицевых имплантатов является важной задачей медицинского металловедения. Высококачественные длинномерные (длиной не менее 2000 мм) прутковые заготовки диаметром 3-8 мм, пригодные для фрезерования изделий на современных производственных линиях, наиболее востребованы компаниями-изготовителями костных имплантатов.

Титан и титановые сплавы широко применяются в качестве костных имплантатов, функционирующих под нагрузкой, благодаря их биологическим, механическим и физическим свойствам, играющим важную роль в долговечности костных имплантатов. Одно из важнейших свойств материала для имплантата – биосовместимость. Для обеспечения биохимической совместимости в его состав должны входить исключительно нетоксичные компоненты. Биомеханическая совместимость может быть достигнута путем снижения жесткости (уменьшения модуля упругости) материала имплантата и приближения его механического поведения к поведению костной ткани. Безникелевые титановые сплавы с памятью формы (СПФ) системы Ti-Zr-Nb обладают уникальным сочетанием биохимической и биомеханической совместимости. Первая обеспечена химическим составом. Титан, ниобий, тантал и цирконий относятся к биосовместимым металлам, не вызывающим отторжения организмом человека. Вторая достигается вследствие нелинейного сверхупругого поведения, схожего с поведением костных тканей человеческого тела, и низкого значения модуля Юнга, близкого к таковому у плотной костной ткани. Благодаря этому эти сплавы являются одними из наиболее перспективных металлических материалов для костных имплантатов, функционирующих под нагрузкой.

Термомеханическая обработка (ТМО) является инструментом для эффективного управления структурой, фазовым состоянием и текстурой, а также механическими и функциональными свойствами титановых СПФ. Известно, что выбор рациональной схемы ТМО приводит к существенному увеличению комплекса функциональных свойств СПФ на основе Ti-Nb-Zr и Ti-Nb-Ta. Традиционная для безникелевых СПФ низкотемпературная термомеханическая обработка (НТМО), включающая холодную прокатку (ХП) с умеренной степенью деформации и последеформационный отжиг (ПДО) при температурах 500-600 °С, формирующая в сплаве наносубзеренную полигонизованную субструктуру  $\beta$ -фазы, приводит к увеличению функциональной усталостной долговечности и снижению модуля Юнга до уровня плотной костной ткани.

Радиально-сдвиговая прокатка (РСП), как один из методов обработки металлов давлением в цикле ТМО, эффективна для производства круглого сортового проката широкого сортамента размеров, необходимого при изготовлении костных имплантатов. Применение радиально-сдвиговой прокатки обеспечивает формирование уникального внутреннего строения металла путем глубокой проработки его структуры в длинномерных продуктах. Однако известно, что РСП приводит к формированию неоднородной структуры по сечению заготовки. Кроме того, прутковые заготовки, получаемые этим методом ограничены по размеру (диаметр не менее 10 мм). В этой связи сочетание РСП с низкотемпературной термомеханической обработкой представляется новым и перспективным подходом для получения СПФ на основе Ti-Zr-Nb с повышенным комплексом функциональных свойств.

Известно, что с целью формирования благоприятного сочетания фазового состава, структуры и кристаллографической текстуры в полуфабрикатах из СПФ перспективно использовать комбинацию горячей радиально-сдвиговой прокатки и ротационнойковки (РК). Применение РСП позволяет эффективно преобразовать слиток в пруток диаметром до 10-12 мм наряду с измельчением структуры и уплотнением металла по всему сечению проката. С помощью последующей РК можно получать прутки диаметром 3-8 мм с дополнительным выравниванием структуры металла по поперечному сечению и повышенным качеством поверхности. Такое сочетание методов может решить проблему получения требуемых полуфабрикатов из новых высокобиосовместимых СПФ на основе Ti-Zr-Nb.

Ротационная ковка, как заключительная деформационная операция в схеме ТМО, во многом определяет формирование окончательной структуры прутковой заготовки. Выбор температурных и деформационных условий в ходе РК, а также режима ПДО, является критически важным для получения комплекса свойств конечного изделия. Такой выбор должен быть выполнен на основании результатов комплексных экспериментальных исследований о влиянии комбинированной термомеханической обработки на структуру, фазовое состояние и текстуру, а также механические и функциональные свойства СПФ на основе Ti-Zr-Nb в длинномерных прутковых полуфабрикатах.

Исходя из вышесказанного и анализа научной литературы, была сформулирована общая цель настоящей работы:

Изучить закономерности формирования микроструктуры, фазового состояния и кристаллографической текстуры в процессе комбинированной термомеханической обработки, включающей радиально-сдвиговую прокатку, продольную прокатку, ротационную ковку и последеформационный отжиг в разных сочетаниях, и определить их влияние на механические и

функциональные свойства прутков из сплава с памятью формы системы Ti-Zr-Nb для изготовления костных имплантатов.

Для реализации поставленной цели было необходимо решить следующие задачи:

1. Провести комбинированную ТМО сплава Ti-18Zr-14Nb по трем вариантам:
  - горячая РСП + ХП + ПДО;
  - горячая РСП + горячая РК;
  - горячая/теплая РК + холодная РК + ПДО.
2. Изучить микроструктуру, фазовое состояние и текстуру сплава Ti-Zr-Nb после ТМО по различным вариантам.
3. Рассчитать теоретический (кристаллографический) ресурс обратимой деформации сплава Ti-18Zr-14Nb и определить его ориентационную зависимость.
4. Определить механические и функциональные свойства сплава Ti-Zr-Nb при статических испытаниях после ТМО по различным вариантам.
5. Изучить особенности функционального усталостного поведения сплава Ti-Zr-Nb после ТМО по различным вариантам.
6. Определить степень реализации эффектов сверхупругости и памяти формы сплава Ti-Zr-Nb после ТМО по различным вариантам при функциональных циклических испытаниях.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Установлены закономерности формирования структуры, фазового состояния и текстуры СПФ Ti-18Zr-14Nb в результате ТМО, сочетающей радиально-сдвиговую прокатку, ротационную ковку и последеформационный отжиг в различных комбинациях.
2. Установлены закономерности изменения механических и функциональных свойств СПФ Ti-18Zr-14Nb в результате ТМО, сочетающей радиально-сдвиговую прокатку, ротационную ковку и последеформационный отжиг в различных комбинациях.
3. Экспериментально показано, что СПФ Ti-18Zr-14Nb с динамически полигонизованной субструктурой  $\beta$ -фазы, сформированной в результате горячей деформации методами радиально-сдвиговой прокатки и ротационной ковки, сочетает наиболее низкий модуль упругости и наиболее высокую функциональную усталостную долговечность с совершенным и стабильным сверхупругим поведением в ходе механоциклирования.
4. Экспериментально показано, что СПФ Ti-18Zr-14Nb со статически полигонизованной структурой и благоприятной текстурой  $\beta$ -фазы, сформированными в результате теплой и

холодной ротационнойковки с последеформационным отжигом при 525 °С, проявляет наибольшую величину обратимой деформации из достигаемых при комбинированной ТМО.

5. Определена ориентационная зависимость теоретического (кристаллографического) ресурса обратимой деформации для сплава Ti-18Zr-14Nb и экспериментально выявлены особенности ее реализации в условиях комбинированной ТМО.

#### Практическая ценность работы заключается в следующем:

1. Определены режимы комбинированной ТМО, сочетающей радиально-сдвиговую прокатку, ротационнуюковку и последеформационный отжиг при разных температурах, обеспечивающие получение прутковых заготовок из сплава Ti-18Zr-14Nb с полигонизованной субструктурой  $\beta$ -фазы, в наибольшей мере сочетающие высокий уровень функциональной усталостной долговечности и стабильности функциональных свойств с биомеханической совместимостью.
2. Предложенные режимы ТМО использованы при производстве прутковых заготовок для изготовления костных имплантатов в ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ».
3. По результатам медико-биологических испытаний *in vitro* установлено, что сплав Ti-18Zr-14Nb может быть рекомендован для использования в медицинской имплантологии.

#### Методология и методы исследования

Структуру сплава изучали методами световой микроскопии, рентгеноструктурного анализа, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии. Изучение механических свойств включало измерение твердости и статические испытания на растяжение. Для оценки функциональных свойств проводили испытания двух видов: функциональные усталостные испытания и испытания на сверхупругость. Для оценки биохимической совместимости проводили медико-биологические испытания сплава *in vitro*.

#### Положения, выносимые на защиту:

1. Установленные режимы и предложенные рекомендации по проведению термомеханической обработки СПФ Ti-18Zr-14Nb для биомедицинского применения, формирующие полигонизованную и рекристаллизованную структуру  $\beta$ -фазы и позволяющие добиться высоких характеристик механических и функциональных свойств.
2. Особенности структуры, фазового состояния, текстуры сплава СПФ Ti-18Zr-14Nb,

подвергнутого различным сочетаниям комбинированной термомеханической обработки.

3. Результаты расчета теоретического (кристаллографического) ресурса обратимой деформации СПФ Ti-18Zr-14Nb и его ориентационной зависимости.
4. Результаты исследований механических и функциональных свойств сплава СПФ Ti-18Zr-14Nb после разных вариантов термомеханической обработки.
5. Повышение функциональной усталостной долговечности СПФ Ti-Zr-Nb со смешанной динамически полигонизованной и динамически рекристаллизованной структурой, сформированной в результате горячей деформации, по сравнению со структурой, сформированной в результате статических процессов в ходе ПДО после ХП.
6. Влияние разных режимов термомеханической обработки на степень реализации сверхупругости и эффекта памяти формы СПФ Ti-18Zr-14Nb в ходе функциональных циклических испытаний.
7. Установленный режим комбинированной термомеханической обработки СПФ Ti-18Zr-14Nb, обеспечивающий лучшую комбинацию механических свойств для костных имплантатов.

#### Личный вклад автора

Автор составил аналитический обзор литературы по теме исследования, подготовил образцы для исследований, выполнил основную часть экспериментальных исследований, обработку и анализ полученных результатов, участвовал в научных конференциях и подготовке научных статей.

#### Вклад соавторов

Научный руководитель В.А. Шереметьев (НИТУ «МИСиС») осуществлял научное руководство, оказывал помощь в анализе, расчёте и обобщении результатов испытаний и исследований, подготовке статей. С.Д. Прокошкин (НИТУ «МИСиС») оказывал помощь в обсуждении результатов и в подготовке статей. В. Браиловский (Высшая Технологическая Школа, г. Монреаль, Канада) оказывал помощь в проведении механических и функциональных испытаний, участвовал в обсуждении результатов, подготовке статей. Проведение радиально-сдвиговой прокатки было осуществлено под руководством С.П. Галкина (НИТУ «МИСиС») и при технической поддержке Б.В. Карпова (НПЦ-ОМД). В.С. Юсупов и В.А. Андреев (оба ИМЕТ РАН) оказывали помощь в проведении ротационнойковки. С помощью А.В. Коротичко (НИТУ «МИСиС») был рассчитан кристаллографический ресурс обратимой деформации. М.М. Мойсенович (Биофак МГУ) оказывал помощь в проведении исследований биосовместимости.

Степень достоверности полученных результатов обеспечена комплексным подходом к решению поставленных задач, использованием современного научно-исследовательского оборудования, подтверждается отсутствием противоречий с современными научными представлениями, отечественными и зарубежными литературными источниками.

#### Апробация работы

Основные результаты работы были представлены и обсуждены на следующих научных конференциях:

1. Международный симпозиум «Перспективные материалы и технологии», 22-26.05.2017, Витебск.
2. XIV Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», 17-20.10.2017, Москва.
3. IX-ая Евразийская научно-практическая конференция «Прочность неоднородных структур» - ПРОСТ 2018, 24-26.04.2018, Москва.
4. Третья Международная научная конференция «Сплавы с эффектом памяти формы», 16–20.08.2018, Челябинск.
5. XV Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», 16-19.10.2018, Москва.
6. Международный симпозиум «Перспективные материалы и технологии» 27-31.05.2019, Брест.
7. XVI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», 01-04.10.2019, Москва.
8. Научно-технический семинар «Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов», 22-25.10.2019, Москва.

Результаты работы вошли в отчеты по следующим научно-исследовательским проектам:

– 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.).

– Грант Российского научного фонда по мероприятию «Проведение инициативных исследований молодыми учеными» Президентской программы исследовательских проектов, реализуемых ведущими учеными, в том числе молодыми учеными: «Разработка технологических основ получения высокобиосовместимых костных имплантатов из

сверхупругих сплавов Ti-Zr-Nb методами комбинированной термомеханической обработки», № 18-79-00247 (2018–2020 гг.).

– 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.).



# 1 Аналитический обзор литературы

## 1.1 Металлические биоматериалы

### 1.1.1 Определение понятия «биоматериал»

Биоматериал – это любой материал, который может быть использован в живом организме, для конкретного имплантата или группы имплантатов, не вызывающий негативного отклика со стороны организма; который является стабильным или проявляет только контролируемое и хорошо оцененное разрушение [1].

Поскольку конечной целью использования биоматериалов является улучшение здоровья человека путем восстановления функции естественных живых тканей и органов в организме, важно понимать взаимосвязь между свойствами, функциями и структурами материалов [2].

В целом традиционные биоматериалы можно разделить на четыре основные категории: металлы, полимеры, стекло и керамика, а также композиты (таблица 1) [3].

Металлические биоматериалы используются в различных формах для замены поврежденных структурных компонентов и восстановления утраченных функций в организме человека. Благоприятное сочетание прочности на растяжение, трещиностойкости и усталостной прочности гарантирует их применение в ортопедии, в качестве искусственных суставов, пластин и винтов, в ортодонтии и стоматологии, в качестве брекетов и зубных имплантатов, а также в качестве сердечно-сосудистых и нейрохирургических устройств, таких как искусственное сердце, скобы, стенты и проволоки [4, 5].

Полимер - органическое вещество, длинные молекулы которого построены из одинаковых многократно повторяющихся звеньев. Недостатком полимеров является деградация полимерных молекул, в результате постепенно снижается механическая прочность протеза, и имплантат требует замены.

В медицине наиболее часто используют керамику на основе:  $\beta$ -трикальциевого фосфата  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , гидроксиапатита кальция  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ; оксида алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; оксида циркония  $\text{ZrO}_2$ . В основном керамика биологически инертна и не вызывает побочных клинических проявлений, поэтому ее часто используют в качестве покрытий имплантируемых материалов.

Для медицинских применений используют композиционные материалы для имплантации на основе углеродных волокон, композиционные материалы на базе полимерных матриц, композиты с составляющими биологического происхождения. Сочетание разнородных веществ приводит к созданию нового материала, свойства которого количественно и качественно отличаются от свойств каждого из его составляющих.

Таблица 1 - Примеры биоматериалов и их применение [3]

Материал	Основное применение
Металлы и сплавы	
Нержавеющая сталь 316L	Фиксация переломов, стенты, хирургические инструменты
Технически чистый титан, Ti-Al-V, Ti-Al-Nb, Ti-13Nb-13Zr, Ti-Mo-Zr-Fe	Замена костей и суставов, фиксация переломов, зубные имплантаты
Co-Cr-Mo, Cr-Ni-Cr-Mo	Замена костей и суставов, зубные имплантаты, дентальная реставрация, клапаны сердца
Нитинол (Ni-Ti)	Костные пластины, стенты, ортодонтические проволоки
Сплавы золота	Дентальная реставрация
Изделия из серебра	Антибактериальные средства
Платина и Pt-Ir	Электроды
Амальгама Hg-Ag-Sn	Дентальная реставрация
Стекла и керамика	
Оксид алюминия	Замена суставов, зубные имплантаты
Диоксид циркония	Замена суставов
Фосфат кальция	Восстановление и приращение костей, покрытия на металлах
Биоактивные стекла	Замена костей
Фарфор	Дентальная реставрация
Графит	Сердечные клапаны, чрескожные устройства, зубные имплантаты
Полимеры	
Полиэтилен	Замена суставов
Полипропилен	Швы
Полиэтилентерефталат	Швы, сосудистые протезы
Полиамиды	Швы
Политетрафторэтилен	Аугментация мягких тканей, протезирование сосудов
Сложный полиэфир	Сосудистые протезы, системы доставки лекарственных средств
Полиуретаны	Устройства для контактирования с кровью
Поливинилхлорид	Трубки
Полиметилметакрилат	Дентальная реставрация, интраокулярные линзы, костные цементы
Силикон	Замена мягких тканей, офтальмология
Гидрогель	Офтальмология, системы доставки лекарственных средств
Композиционные материалы	
Бисфенол А-глицидил	Дентальная реставрация
Наполнители из полиметилметакрилата	Дентальная реставрация (стоматологические цементы)

### 1.1.2 Требования, предъявляемые к материалам

«Идеальный» материал для имплантата должен обладать следующими свойствами: биосовместимый химический состав, позволяющий избежать неблагоприятных тканевых реакций, отличная устойчивость к коррозии в среде человеческого тела, приемлемая прочность для поддержания циклических нагрузок, низкий модуль Юнга для минимизации резорбции кости и высокая износостойкость для минимизации разрушения кости [6]. Основные требования к материалам имплантатов для ортопедического применения приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Требования к материалам имплантатов для ортопедического применения [6]

Требования к имплантатам		
Совместимость	Механические свойства	Производство
Реакция тканей Изменения в свойствах <ul style="list-style-type: none"> <li>• Механические</li> <li>• Физические</li> <li>• Химические</li> </ul> Дегградация приводит к <ul style="list-style-type: none"> <li>• Локальным опасным изменениям</li> <li>• Вредным системным эффектам</li> </ul>	Упругость Предел текучести Пластичность Жесткость Деформация, зависящая от времени Ползучесть Предел прочности Сопротивление усталости Твердость Износостойкость	Способы изготовления Последовательность и соответствие всем требованиям Качество сырья Подходящие методы для получения необходимой поверхности или текстуры Возможность материала получить безопасную и эффективную стерилизацию Стоимость продукции

При разработке биомедицинского сплава, в качестве легирующих элементов должны быть выбраны нетоксичные элементы. Сравнение биосовместимости чистых металлов, используемых в металлических биоматериалах, представлено на рисунке 1 [7]. Такие элементы, как никель, хром и кобальт, могут вызывать аллергические реакции. Наилучшие кандидаты на легирование: Nb, Zr, Ta, Mo и Sn; первые три считаются наиболее подходящими элементами.

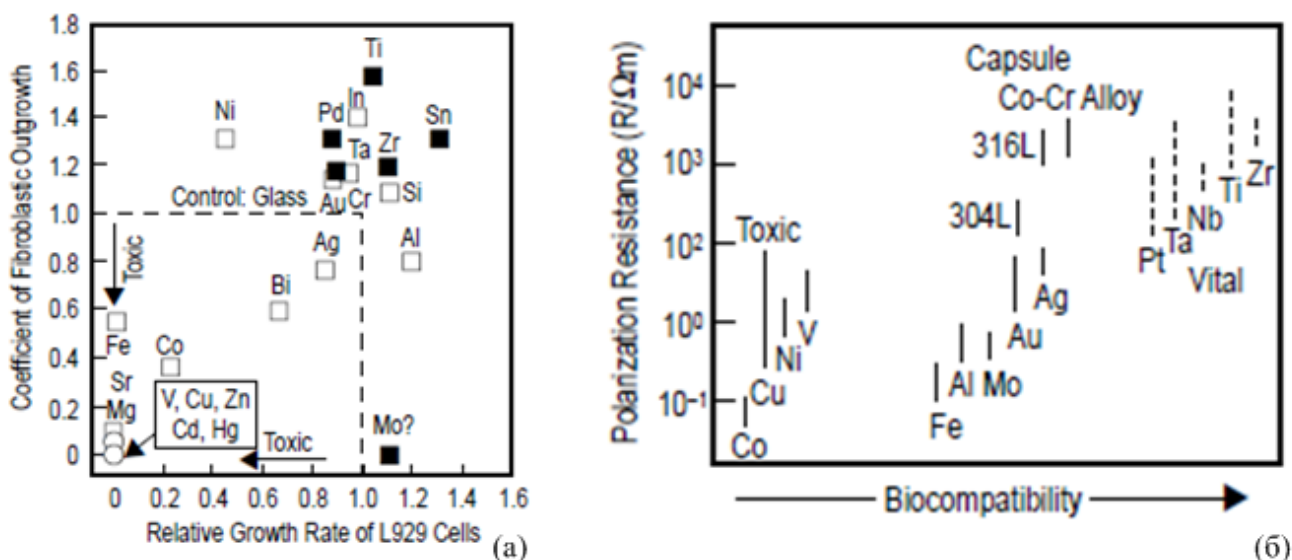


Рисунок 1– Цитотоксичность некоторых чистых металлов (а). Связь между сопротивлением поляризации и биосовместимостью чистых металлов, сплава кобальта и хрома и нержавеющей сталей (б) [7]

Металлические материалы для современных имплантатов имеют гораздо более высокий модуль Юнга (более 100 ГПа) по сравнению с костной тканью (5-23 ГПа) [8]. Такая большая разница в модуле упругости между костью и имплантатом приводит к нарушению механико-биологического равновесия в организме человека и, как следствие, к разрушению механического соединения в зоне контакта имплантата и кости во время циклических нагрузок [9]. На рисунке 2 представлен график зависимости модуля Юнга от плотности материалов для медицинских имплантатов.

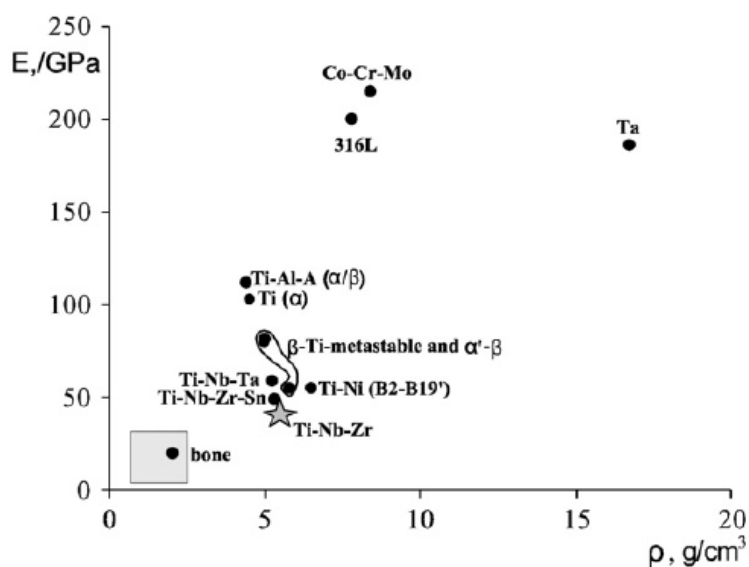


Рисунок 2– Зависимость модуля Юнга от плотности материалов для медицинских имплантатов [10]

Любой имплантат должен иметь механические свойства, которые позволяют ему выполнять свою функцию в течение требуемого срока службы. Интересующие свойства являются специфическими для каждого применения и зависят от конструкции имплантата и свойств используемого материала. Механические свойства можно разделить на свойства, определяемые приложением нагрузки один раз, такие как испытание на растяжение, и усталостные свойства, определяемые при циклическом приложении нагрузки. Многие имплантаты подвергаются большому количеству циклов нагрузки в течение своего срока службы, поэтому усталостные свойства особенно важны.

Для обеспечения наилучшей биомеханической совместимости материала замещающего костную ткань важна не только близость основных механических характеристик к характеристикам костной ткани, но и крайне желательна схожесть их поведения во время деформации. Как показано на рисунке 3, сплавы с памятью формы с эффектом сверхупругости, в отличие от большинства металлов проявляют наиболее близкое к костной ткани механическое поведение.

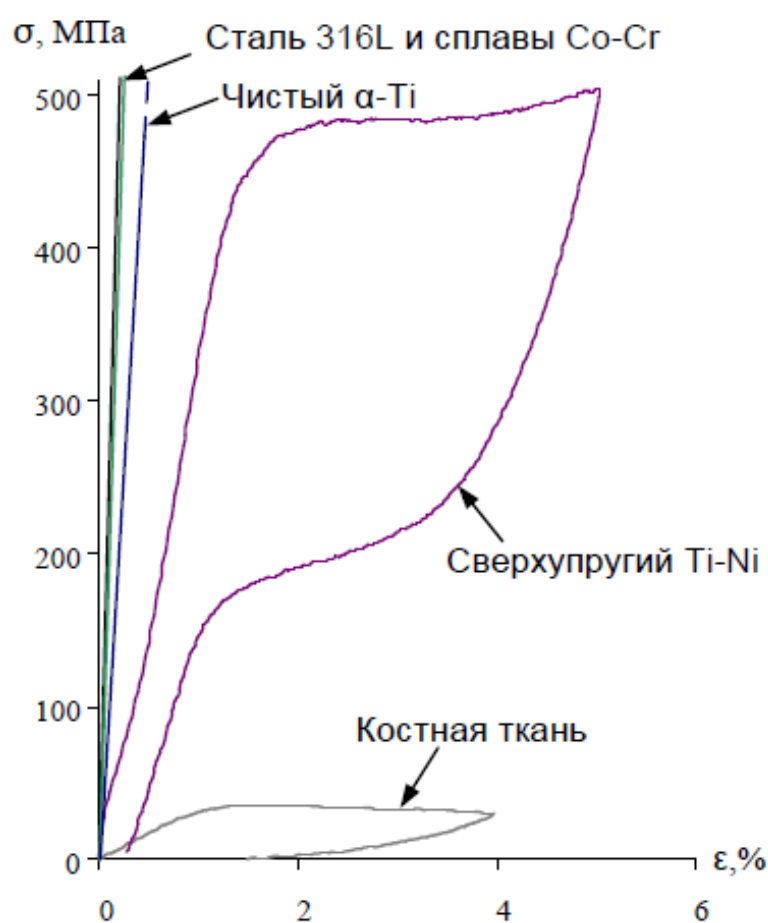


Рисунок 3— Сравнение механических поведений аустенитной коррозионностойкой стали 316L, сплавов системы Co-Cr, чистого  $\alpha$ -титана, сплава с памятью формы Ti-Ni, с поведением костной ткани [11]

## 1.2 Сплавы на основе титана для костных имплантатов

### 1.2.1 Металловедение титановых сплавов

В медицине роль металлов и сплавов в качестве имплантируемых материалов имеет основополагающее значение. Невозможно выделить сегодня область медицины, в которой металлические имплантаты не использовались бы в качестве важнейших функциональных элементов. Многочисленные искусственные эндопротезы суставов (коленные, локтевые, тазобедренные), фиксирующие элементы костных тканей (шурупы, гвозди, пластины, стяжки), дилататоры, стенты и клипирующие металлические конструкции в сосудистой хирургии, элементы крепления кератопротезов в офтальмологии – неполный перечень металлических медицинских изделий. Активное развитие имплантологии с использованием металлических материалов определяется постоянным стремлением металлургов не только улучшить физико-механические свойства металлов и сплавов и их коррозионную стойкость, но и приблизить характеристики имплантируемых конструкций к свойствам тканей организма [12].

Группа чистых металлов, используемых в медицине, невелика, поскольку немногие металлы удовлетворяют всем медико-техническим требованиям, предъявляемым к биоматериалам [13]. Представляют интерес сплавы титана с не вызывающими отрицательную реакцию человеческого организма элементами, такими как Nb и Zr [14-24].

Титан – серебристо-белый металл с атомным номером 22, располагающийся в IV А группе периодической системы элементов. Чистый титан претерпевает аллотропическое превращение из гексагональной плотноупакованной кристаллической структуры ( $\alpha$ -фазы) в кубическую объемноцентрированную ( $\beta$ -фазу) с ростом температуры выше 882,5 °С. Переход в  $\beta$ -модификацию сопровождается уменьшением объема кристаллической решетки (примерно на 5,5%), а также изменением физических свойств металла. Температура указанного фазового перехода изменяется при легировании титана [25, 26].

Все легирующие элементы, вводимые в титановые сплавы, в зависимости от их влияния на температуру полиморфного превращения, разделяют на три группы [27, 28]:

1. Элементы, которые, растворяясь в титане, вызывают лишь небольшое изменение температуры превращения (например, Sn) или приводят к ее повышению (Al, O), известны как  $\alpha$ -стабилизаторы; к ним относятся алюминий, галлий, индий, углерод, кислород и азот.
2. Легирующие добавки, которые приводят к понижению температуры фазового превращения, называются  $\beta$ -стабилизаторами: обычно они являются переходными или благородными металлами, т.е. металлами, которые, подобно титану, имеют незаполненные или полностью заполненные  $d$ -электронные оболочки. Эти элементы можно подразделить:

- На изоморфные  $\beta$ -стабилизаторы. К их числу относятся ОЦК металлы – ванадий, ниобий, тантал, вольфрам и молибден. В сплавах титана с этими элементами твердый  $\beta$ -раствор может сохраняться до комнатной температуры, не претерпевая эвтектоидного распада;
- На эвтектоидообразующие  $\beta$ -стабилизаторы. К их числу относятся кремний, хром, марганец, железо, медь, никель, кобальт и водород. В сплавах титана с этими элементами при достаточно низкой температуре происходит эвтектоидный распад  $\beta$ -фазы.

3. Нейтральные упрочнители, т.е. элементы, мало влияющие на температуру полиморфного превращения в титане, но заметно его упрочняющие. К ним относятся олово, цирконий, германий, гафний и торий.

Ниобий – блестящий серебристо-серый металл; кристаллическая решетка объемноцентрированная кубическая типа  $\alpha$ -Fe [29]. Атомный номер 41, атомная масса 92,906 а. е. м., атомный объем  $10,83 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$ , атомный радиус 0,147 нм. Чистый металл пластичен и может быть прокатан в тонкий лист в холодном состоянии без промежуточных отжигов [30].

Ниобий устойчив против действия соляной, серной, азотной, фосфорной и органических кислот любой концентрации на холоде и при 100-150 °С. Ниобий растворяется в плавиковой кислоте и особенно интенсивно в смеси плавиковой и азотной кислот. Менее устойчив ниобий в щелочах. Характерным свойством ниобия является способность поглощать газы: водород, азот, кислород. Небольшие примеси этих элементов оказывают существенное влияние на механические и электрические свойства ниобия.

Чистый ниобий легко поддается обработке давлением (ковке, прокатке, волочению) и хорошо деформируется в холодном состоянии, сравнительно медленно при этом нагартовываясь [31].

Цирконий – серебристо-серый блестящий (в порошкообразном состоянии – темно-серый) металл. Высоко пластичен, легко поддается механической обработке (ковка, штамповка, прокатка и др.), легко сваривается в инертной атмосфере [32]. Атомный номер 40, атомная масса 91,22 а. е. м., атомный объем  $13,97 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$ , атомный радиус 0,159 нм. Цирконий существует в двух аллотропических модификациях: до 860 °С  $\alpha$ -цирконий с гексагональной плотноупакованной кристаллической решеткой, имеющей периоды  $a=0,3223 \text{ нм}$ ;  $c=0,5147 \text{ нм}$ ; координационное число 6; выше 862 °С –  $\beta$ -цирконий с ОЦК решеткой, имеющей период  $a=0,361 \text{ нм}$ .

Цирконий обладает высокой коррозионной стойкостью на воздухе при комнатной температуре (КТ) и во многих агрессивных средах: в серной, соляной и азотной кислотах до

100 °С, а также в растворах щелочей (едкого натра, едкого кали) и аммиака; хорошо растворяется в плавиковой и кипящей серной кислотах.

Цирконий поддается горячей и холодной обработке всех видов. Примеси, особенно, кислород и азот, ухудшают способность к деформации [31].

В сплавах однофазная  $\alpha$ -область разделена с однофазной  $\beta$ -областью двухфазной ( $\alpha + \beta$ ) – областью, ширина которой растет с увеличением концентрации легирующего элемента. Таким образом, титановые сплавы классифицируют как  $\alpha$ , ( $\alpha + \beta$ ) и  $\beta$ :

1.  $\alpha$ -сплавы – нелегированный титан и его сплавы с одним или несколькими  $\alpha$ -стабилизаторами, такими как Al, Ga и Sn, при обычных температурах имеющие гексагональную плотноупакованную решетку.
2.  $\beta$ -сплавы – сплавы, содержащие достаточно большое количество одной или нескольких так называемых « $\beta$ -изоморфных» добавок – V, Nb, Ta (V группа переходных элементов) и Mo (VI группа переходных элементов).

$\beta$ -сплавы подразделяются на стабильные и метастабильные. Метастабильные сплавы под воздействием термомеханической обработки меняют свой фазовый состав, такое преимущество предоставляет более широкий диапазон регулирования свойств метастабильных  $\beta$ -титановых сплавов.

3. ( $\alpha + \beta$ )-сплавы – сплавы, состоящие из смеси  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз при комнатной температуре. ( $\alpha + \beta$ )-сплавы обычно содержат как  $\alpha$ -, так и  $\beta$ -стабилизирующие элементы [33], [34].

В таблице 3 представлены фазы титановых сплавов, применяемых для медицинского назначения.

Таблица 3 – Фазы титановых сплавов, применяемых для медицинского назначения [35, 36]

Титановые сплавы	Тип сплава	Титановые сплавы	Тип сплава
CP-Ti	$\alpha$	Ti-5Al-3Mo-4Zr	$\alpha + \beta$
Ti-6Al-4V	$\alpha + \beta$	Ti-13Nb-13Zr	$\beta$
Ti-5Al-2,5Fe	$\alpha + \beta$	Ti-12Mo-6Zr-2Fe	$\beta$
Ti-5Al-1,5B	$\alpha + \beta$	Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr	$\beta$
Ti-6Al-7Nb	$\alpha + \beta$	Ti-15Mo	$\beta$
Ti-5Al-2,5Fe	$\alpha + \beta$	Ti-15Mo-5Zr-3Al	$\beta$
Ti-5Al-1,5B	$\alpha + \beta$	Ti-2,8Nb-0,2Si	$\beta$
Ti-15Zr-4Nb-2Ta-0,2Pd	$\alpha + \beta$	Ti-16Nb-10Hf	$\beta$
Ti-6Al-2Nb-1Ta	$\alpha + \beta$	Ti-35,3Nb-5,1Ta-7,1Zr	$\beta$
Ti-15Zr-4Nb-2Ta-0,2Pd	$\alpha + \beta$	Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr	$\beta$



## 1.2.2 Метастабильные состояния в сплавах титана

В зависимости от условий охлаждения, полиморфное превращение в титане происходит по нормальному или по мартенситному механизму. При полиморфном  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращении соблюдается строгое кристаллографическое соответствие между исходной и образующейся фазами.

1. При очень медленном охлаждении из  $\beta$ -области в результате неупорядоченного диффузионного роста новой фазы образуются полиэдрические зерна  $\alpha$ .
2. При резком охлаждении в результате  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения образуется структура, характеризующаяся «игольчатой» формой зерен  $\alpha$ -фазы. Оно происходит по мартенситному механизму, сопровождаясь типичным рельефом на поверхности шлифа.

На рисунке 4 показана схема перехода решетки ОЦК в решетку ГПУ. Вверху слева показана элементарная ячейка объемноцентрированной кубической  $\beta$ -модификации: горизонтальная плоскость – плоскость  $(110)$ . В кубической решетке можно выделить объемноцентрированную тетрагональную ячейку, которая ограничена четырьмя плоскостями типа  $\{211\}$  и двумя параллельными плоскостями  $\{110\}$ . Перестройка такой ячейки в гексагональную представляется как сдвиг плоскостей  $\{112\}$  в направлении  $[111]$ . Далее показаны гексагональные ячейки, образовавшиеся в результате смещения плоскостей  $\{112\}$  в двух противоположных направлениях [33].

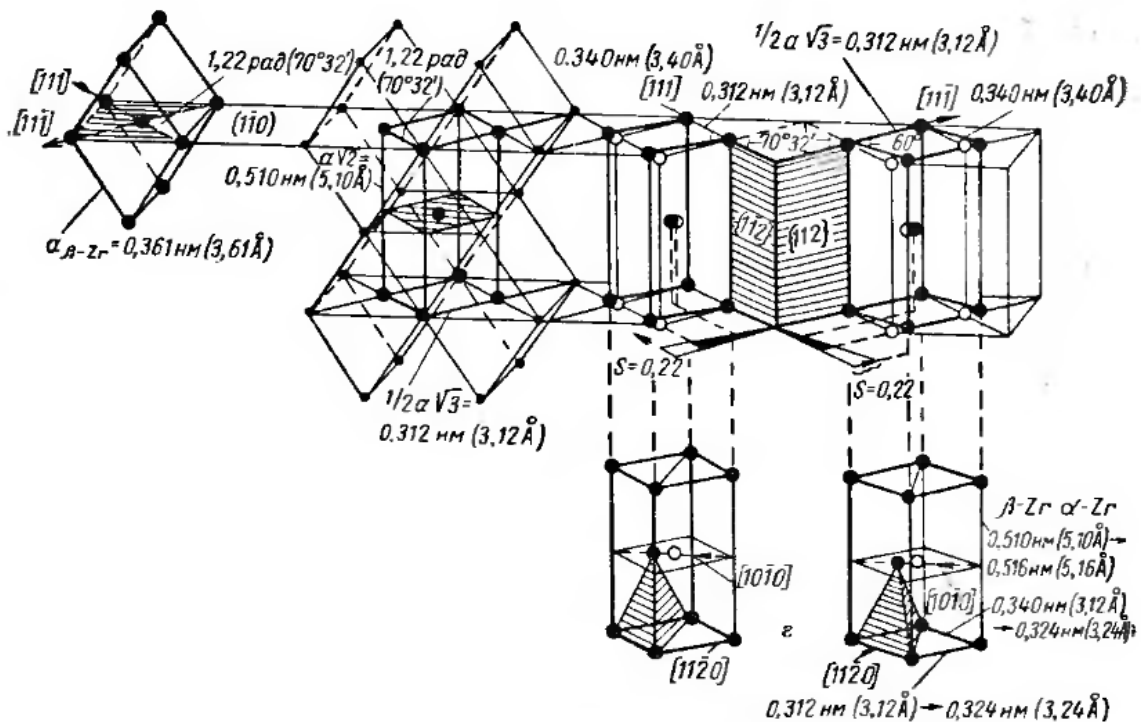


Рисунок 4 – Схема перестройки объемноцентрированной кубической решетки в гексагональную [33]

В титановых сплавах возможно получить четыре метастабильные фазы:  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ ,  $\omega$  и  $\beta$ .

Схема изменения фазового состава при охлаждении сплавов титана с переходными элементами в зависимости от концентрации и температуры закалки представлена на рисунке 5.

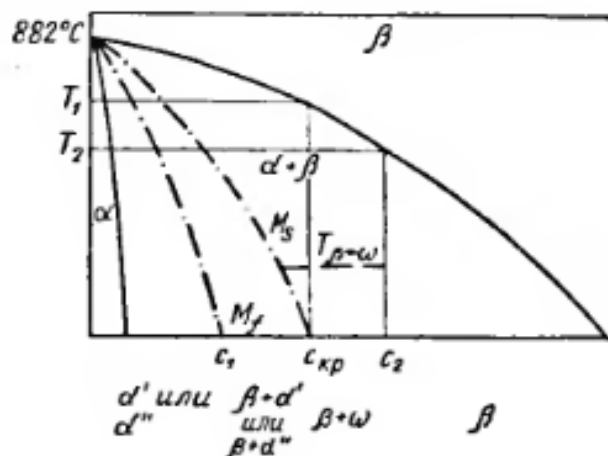


Рисунок 5– Схема, поясняющая изменение фазового состава сплавов титана с переходными элементами в зависимости от концентрации [37]

В сплавах с концентрацией, менее которой в результате закалки из  $\beta$ -области уже не происходит образование  $\alpha'$ - фазы («критической») -  $c_{кр}$  при резкой закалке происходит мартенситное превращение  $\beta \rightarrow \alpha'$ , а в ряде сплавов и  $\beta \rightarrow \alpha''$ . Эта концентрация соответствует понижению температуры начала мартенситного превращения ( $M_s$ ) до комнатной; температура окончания мартенситного превращения ( $M_f$ ) достигает комнатной при концентрации  $c_1$ . При содержании легирующего элемента  $c_1$ - $c_{кр}$  закаленный сплав имеет структуру  $\beta + \alpha'$  или  $\beta + \alpha''$ .

При концентрации легирующего элемента  $c_{кр}$ - $c_2$  в результате довольно резкой закалки из  $\beta$ -области образуется метастабильная  $\omega$ -фаза. Поскольку это превращение никогда не доходит до конца, то сплавы в этом случае имеют состав  $\beta + \omega$ . При концентрации, превышающей значение  $c_2$ , в результате закалки фиксируется только высокотемпературная  $\beta$ -фаза [37].

### 1.2.3 Кристаллическая структура исходной и мартенситной фаз

$\beta$ -фаза, высокотемпературная фаза или исходная фаза, имеет ОЦК решетку, в то время как мартенситная фаза имеет гексагональную решетку ( $\alpha'$ -фаза) или ромбическую структуру ( $\alpha''$ -фаза). На рисунке 6 показаны кристаллические решетки  $\beta$ ,  $\alpha'$  и  $\alpha''$  фаз и их решеточное соответствие. Четыре ячейки  $\beta$ -фазы, где  $a_0$  - параметр решетки, нарисованы тонкими сплошными линиями. Гранецентрированная тетрагональная ячейка ( $b_0=c_0=\sqrt{2}a_0$ ) в ячейках

$\beta$ -фазы преобразуется в ромбическую структуру с параметрами решетки  $a$ ,  $b$  и  $c$  ( $a < c < b$ ) через мартенситное превращение  $\beta \rightarrow \alpha''$ . Гексагональную решетку можно рассматривать как орторомбическую решетку, где величина  $b$  в ромбической ячейке соответствует  $\sqrt{3}a$  [38].

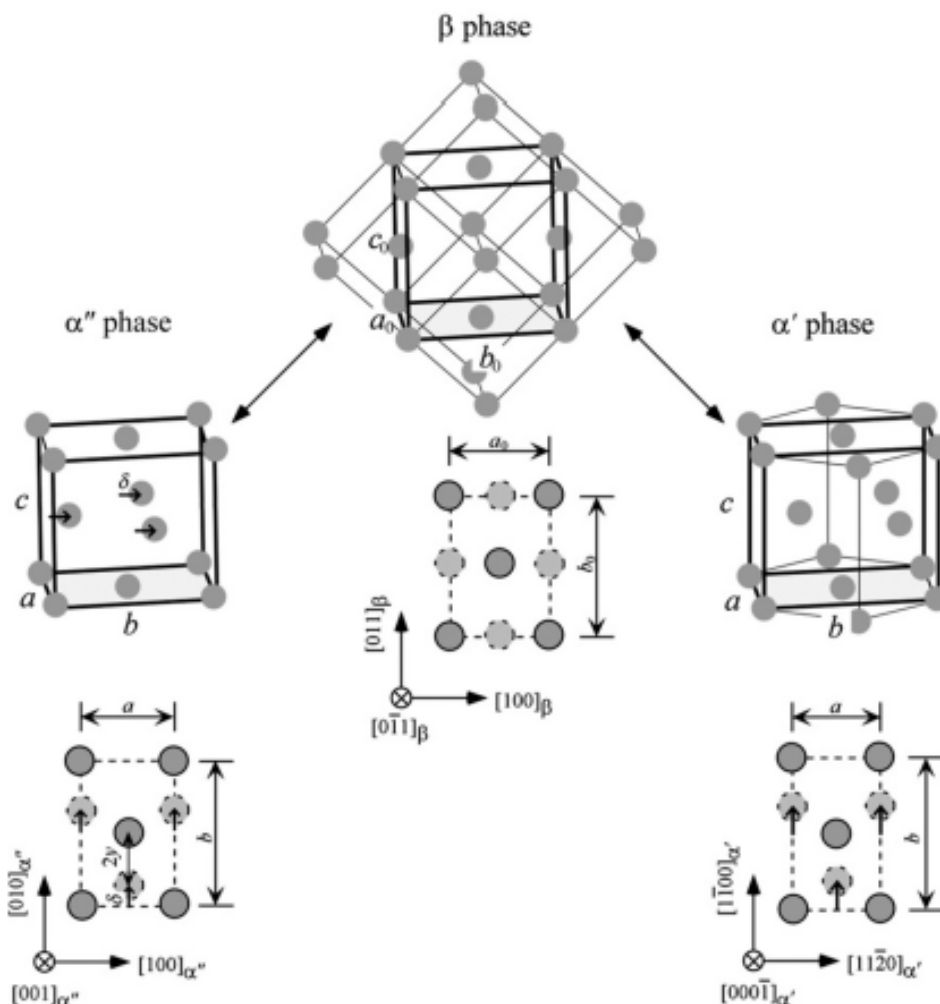


Рисунок 6 – Кристаллические структуры  $\beta$ ,  $\alpha'$  и  $\alpha''$  фаз и соответствие их решеток [38]

#### 1.2.4 Механические характеристики титановых сплавов

$\alpha$ -сплавы характеризуются удовлетворительными величинами прочности и пластичности, высоким сопротивлением ползучести и хорошей свариваемостью.

$\beta$ -сплавы весьма технологичны, однако они имеют вязко-хрупкий переход, и наряду с другими ОЦК сплавами непригодны при низких температурах.

К достоинствам  $\beta$ -сплавов можно отнести:

1. Хорошую технологичность в холодном состоянии в отличие от сплавов с  $\alpha$  и  $(\alpha + \beta)$ -структурой, которые имеют ограниченную пластичность при комнатных температурах.

2. Прокаливаемость на большую глубину, т.е. способность к упрочнению массивных изделий этих сплавов.

$(\alpha + \beta)$ -сплавы проявляют хорошую технологичность как при комнатной, так и при повышенных температурах. При КТ они могут иметь от 10 до 50%  $\beta$ -фазы; при ее содержании более 20% эти сплавы практически не свариваются. Свойства  $(\alpha + \beta)$ -сплавов могут контролироваться термообработкой, при помощи которой регулируются микроструктура и характер выделений  $\beta$ -фазы [33], [34].

В таблице 4 представлены механические характеристики титановых сплавов, на основе систем Ti-Zr, Ti-Nb: модуль Юнга ( $E$ ), удлинение до разрыва ( $\delta$ ), предел текучести ( $\sigma_{0,2}$ ) и предел прочности ( $\sigma_b$ ) [36].

Как показано в таблице 4, титановые сплавы медицинского назначения обладают необходимым уровнем прочности и соответствующей пластичностью, тем не менее, сплавы проявляют достаточно высокий модуль упругости по сравнению с костной тканью. Технически чистый титан (Ti grade 1-4) и Ti-6Al-4V материалы достаточно жесткие, зачастую не могут обеспечить адекватное механическое взаимодействие с костью, кроме того, титан демонстрирует низкие прочностные характеристики, а ванадий не является биосовместимым металлом.

В отличие от ванадия, ниобий является биосовместимым, а поскольку они принадлежат к одной группе V периодической таблицы Менделеева и являются  $\beta$  стабилизаторами, может быть осуществлено эффективное замещение одного компонента другим. Отсюда вытекает замещение ванадия ниобием в тех же самых атомных процентах Ti-6Al-7Nb (Ti-10,2Al-3,6Nb ат.%). Схожим по свойствам также являются  $\alpha + \beta$  сплавы Ti-5Al-2,5Fe и Ti-5Al-1,5V. Все три сплава отличаются высокими прочностными характеристиками и приемлемы для биомедицинского применения.

Попытки уменьшения модуля Юнга сплавов медицинского назначения привели к исследованию метастабильных титановых  $\beta$ -сплавов: Ti-15Mo-5Zr-3Al, Ti-12Mo-6Zr-2Fe, Ti-15Mo-3Nb-0,3O, имеющие минимальные значения модуля упругости в диапазоне 74-85 ГПа [5]. Метастабильные  $\beta$ -сплавы на основе системы Ti-Nb демонстрируют наименьший модуль упругости, например, для сплава Ti-35,3Nb-5,1Ta-7,1Zr, он равен 55 ГПа. Также данные группы сплавов демонстрируют высокую биосовместимость за счет отсутствия токсичных компонентов в их составе.

Таблица 4 - Механические свойства титановых сплавов для биомедицинских применений [5,36]

Сплав	E, ГПа	$\delta$ , %	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma_B$ , МПа	Тип сплава
Ti grade 1	102,7	24	170	240	$\alpha$
Ti grade 2	102,7	20	275	345	$\alpha$
Ti grade 3	103,4	18	380	450	$\alpha$
Ti grade 4	104,1	15	485	550	$\alpha$
Ti-6Al-4V ELI (термически обработанный)	101-110	10-15	795-875	860-965	$\alpha + \beta$
Ti-6Al-4V (после отжига)	110-114	6-10	825-869	895-930	$\alpha + \beta$
Ti-6Al-7Nb	114	8,1-15	880-950	900-1050	$\alpha + \beta$
Ti-5Al-2,5Fe	112	15	895	1020	$\alpha + \beta$
Ti-5Al-1,5B	110	15-17	820-930	925-1080	$\alpha + \beta$
Ti-15Sn-4Nb-2Ta- 0,2Pd после отжига после старения	89 103	21 10	790 1020	860 1109	
Ti-15Zr-4Nb-4Ta- 0,2Pd после отжига после старения	94 99	28 18	693 806	715 919	$\alpha + \beta$
Ti-13Nb-13Zr (после старения)	79-84	10-16	836-908	973-1037	$\beta$
Ti-15Mo-2,8Nb-0,2Sn (после отжига)	83	16-18	945-987	979-999	$\beta$
Tiadyne 1610 (после старения)	81	10	736	851	$\beta$
Ti-12Mo-6Zr-2Fe (после отжига)	74-85	18-22	100-1060	1060-1100	метастабильный $\beta$
Ti-15Mo (после отжига)	78	21	544	874	метастабильный $\beta$
Ti-15Mo-5Zr-3Al  обработанный на твердый раствор после старения	80	25  18-22	838  1000-1060	852  1060-1100	метастабильный $\beta$
Ti-35,3Nb-5,1Ta-7,1Zr	55	19	547,1	596,7	метастабильный $\beta$
Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr (после старения)	80	13,2	864	911	метастабильный $\beta$
Ti-15Mo-2,8Nb-3Al	82	-	771	812	метастабильный $\beta$
Ti-35Nb-5Ta-7Zr- 0,4O	66	-	976	1010	метастабильный $\beta$

## 1.3 Титановые сплавы с эффектом памяти формы и сверхупругости

### 1.3.1 Эффект памяти формы и сверхупругости

В последнее десятилетие широкое практическое применение находят сплавы, проявляющие эффект памяти формы (ЭПФ). Особенно перспективной областью применения сплавов с памятью формы (СПФ) является медицина. Сплавы с памятью формы демонстрируют низкие значения модуля Юнга (50 – 80 ГПа) и сверхупругое поведение, близкое к поведению костной ткани [39]. Традиционный СПФ никелид титана (Ti-Ni) содержит токсичный никель, что ограничивает его медицинское применение [40]. Принимая во внимание уникальные возможности СПФ, очевидно, что существует потребность в новом классе сплавов – сплавы, которые обладают полным спектром возможностей памяти формы, при этом, не проявляя каких-либо нежелательных побочных эффектов [41].

Лежащее в основе ЭПФ и сверхупругости обратимое термоупругое мартенситное превращение было открыто в 1949 г. Г.В. Курдюмовым и Л.Г. Хандросом на сплавах Cu-Al-Ni и Cu-Sn. Они обнаружили, что кристаллы образующегося мартенсита при остановке охлаждения могут прекращать рост, а при последующем нагреве уменьшаются в размерах.

Свойство памяти формы - способность металла деформироваться и восстанавливать (полностью или частично) свою исходную форму по структурным механизмам, отличным от механизмов нормальной упругой деформации. Такими особыми механизмами являются термоупругое мартенситное превращение, а также обратимые структурные превращения в термоупругом мартенсите.

Эффект памяти формы - однократное (одностороннее) восстановление формы при нагреве после деформации (рисунок 7) [9].

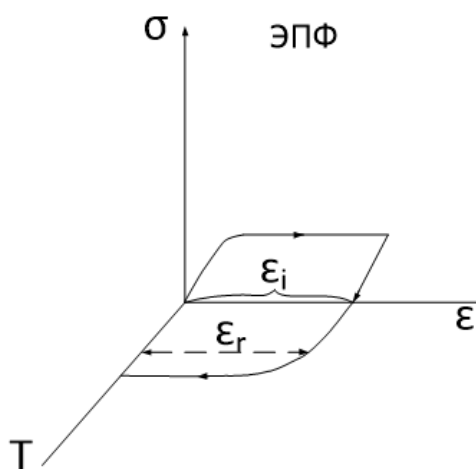


Рисунок 7 – Эффект памяти формы:  $\epsilon_i$  – наведенная деформация;  
 $\epsilon_r$  – обратимая деформация [9]

Восстановление формы при охлаждении после деформации присуще СПФ, претерпевшим обратное мартенситное превращение под напряжением или пластически деформированным в состоянии высокотемпературной фазы (аустенит) (как элемент обратимого, или двухстороннего, ЭПФ, ОЭПФ), также отнесено к ЭПФ. Восстановление же формы в ходе разгрузки при температуре деформации было названо псевдоупругостью (сверхупругостью) (рисунок 8).

Сущностью процесса восстановления формы является обратное движение обратимых «носителей» деформации: межфазных, межкуристалльных и междвойниковых границ.

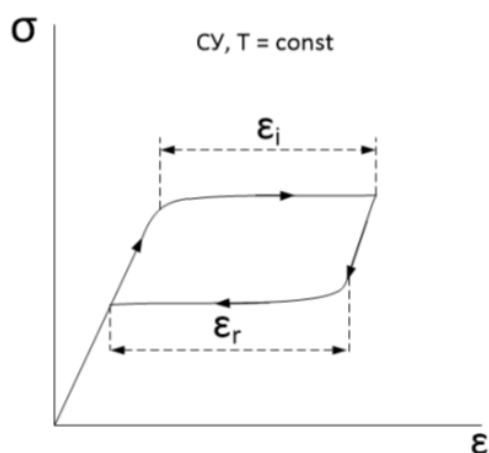


Рисунок 8 – Диаграмма деформации и разрушения при реализации сверхупругости:

$\epsilon_i$  – наведенная деформация;  $\epsilon_r$  – обратимая деформация [9]

### 1.3.2 Условия проявления и механизмы эффекта памяти формы

На рисунке 9 показаны температурные зависимости обычных пределов текучести аустенита  $\sigma_y^A$  и мартенсита  $\sigma_y^M$ , по достижении которых при данной температуре начинается обычная пластическая деформация по механизму дислокационного скольжения.

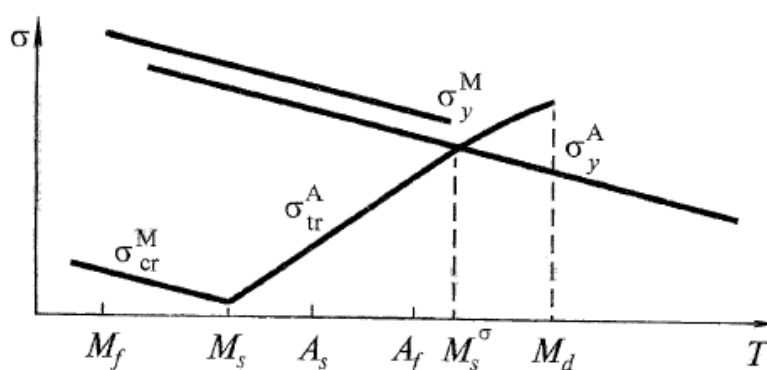


Рисунок 9 – Функциональные свойства СПФ [9]

В точке  $M_s$  - начало мартенситного превращения при охлаждении в отсутствии напряжений; в точке  $M_f$  - конец. Точка  $A_s$  – начало обратного превращения мартенсита в аустенит при нагреве,  $A_f$  – конец.

1. Область  $M_s^\sigma > T_{def} > M_s$ . Образуется «мартенсит напряжения», а напряжение начала его образования  $\sigma_{tr}^A$  носит название «фазового предела текучести». Температурная область образования мартенсита напряжения ограничена сверху точкой  $M_s^\sigma$ , в которой  $\sigma_{tr}^A$  сравнивается с  $\sigma_y^A$ .
2. Область  $M_d > T_{def} > M_s^\sigma$ . При нагружении в области выше точки  $M_s^\sigma$  по достижении  $\sigma_y^A$  начнется обычная пластическая деформация. Если в ходе деформационного упрочнения будет достигнут фазовый предел текучести, то с этого момента обычная пластическая деформация будет сопровождаться образованием «мартенситом деформации».
3. Область  $T_{def} < M_f$ . При охлаждении ниже точки  $M_f$  присутствует только мартенсит охлаждения. Если к нему приложить напряжение, то он способен переориентироваться при достижении напряжения  $\sigma_{cr}^M$  ниже обычного предела текучести мартенсита  $\sigma_y^M$ .
4. Область  $M_s > T_{def} > M_f$ . Происходит образование ориентированного мартенсита напряжения в остаточном аустените и переориентация мартенсита охлаждения.

Механизмы восстановления формы после деформации:

1. Область  $A_s > T_{def} > M_s$ . ЭПФ, связанный с обратным превращением ориентированного мартенсита напряжений.
2. Область  $M_s^\sigma > T_{def} > A_f$ . Явление псевдоупругости, связанной с обратным превращением мартенсита напряжений, или сверхупругости. В случае деформации в области  $A_f > T_{def} > A_s$ , или  $M_d > T_{def} > M_s^\sigma$  сверхупругость реализуется частично.
3. При проведении деформации при  $T_{def} < M_f$  возможны два случая.
  - Восстановление формы в ходе нагрева после деформации, за счет обратной переориентации мартенсита или только за счет обратного мартенситного превращения.
  - Сверхупругость за счет обратной переориентации деформированного мартенсита охлаждения.
4.  $M_s > T_{def} > M_f$ . Комбинация эффектов, наблюдаемых в результате деформации при температурах, прилегающих с обеих сторон к этому интервалу [9].



### 1.3.3 Факторы обратимости деформации

1. Необходимо обеспечить отсутствие обычной пластической деформации и сохранение когерентной связи решеток исходной и образующейся фаз, а также между соседними кристаллами мартенсита в ходе и по завершении превращения, наведенного напряжениями.
2. При обратном превращении мартенсита должна восстанавливаться исходная ориентировка решетки аустенита.
3. Обратимость движения дефектов решетки – носителей деформации. Основное условие для этого – когерентная связь решеток. Когерентная граница может свободно перемещаться под воздействием напряжений (в том числе внутренних) в прямом направлении, а в процессе или после их снятия – в обратном, обеспечивая память формы. Для того чтобы когерентное сопряжение решеток поддерживалась при достаточно большой деформации, деформация превращения и модули упругости должны быть достаточно малыми, что и наблюдается в большинстве СПФ [9].

### 1.3.4 Классификация эффектов памяти формы

1. К ЭПФ, обусловленному термомеханическим возвратом, относятся случаи восстановления формы, когда ведущим параметром является температура, а напряжение играет второстепенную роль.
  - Необратимый (односторонний) ЭПФ, заключающийся в восстановлении формы при нагреве после деформации, осуществляемой образованием мартенсита напряжений или/и деформационной переориентацией существующего мартенсита охлаждения или мартенсита напряжений.
  - Обратимый (двухсторонний) ЭПФ (ОЭПФ), заключающийся в самопроизвольном обратимом изменении формы при термоциклировании через интервал мартенситных превращений.
2. К ЭПФ, обусловленному механотермическим возвратом, относятся случаи восстановления формы, когда ведущим изменяющимся параметром является напряжение, а температура играет второстепенную роль. К ЭПФ, обусловленному механотермическим возвратом, относятся различные проявления псевдоупругости (сверхупругости), связанной с восстановлением формы при температуре деформации. При этом возврат деформации, накопленной в изотермических условиях, происходит в ходе разгрузки или/и при изменении знака деформирующего напряжения.

### 1.3.5 Количественная характеристика эффекта памяти формы

Для количественной характеристики свойств сверхупругости и памяти формы, по диаграммам деформации-разгрузки измеряют: остаточную деформацию, сверхупругую деформацию, упругую деформацию, деформацию, восстановленную при нагреве и общую восстановленную деформацию [42]:

1.  $\epsilon_p$  – остаточная деформация;
2.  $\epsilon_{se}$  – сверхупругая деформация;
3.  $\epsilon_e$  – упругая деформация;
4.  $\epsilon_r = (\epsilon_{se} + \epsilon_e)$  – восстановленная деформация;
5.  $\epsilon_{sme}$  – деформация, восстанавливаемая при нагреве;
6.  $\epsilon_{tol} = (\epsilon_r + \epsilon_{sme})$  – общая восстановленная деформация

На рисунке 10 показаны типичные диаграммы деформации-разгрузки образцов из сплава Ti-xZr-8Nb-2Sn (x = 40, 45, 50 ат.%) [42].

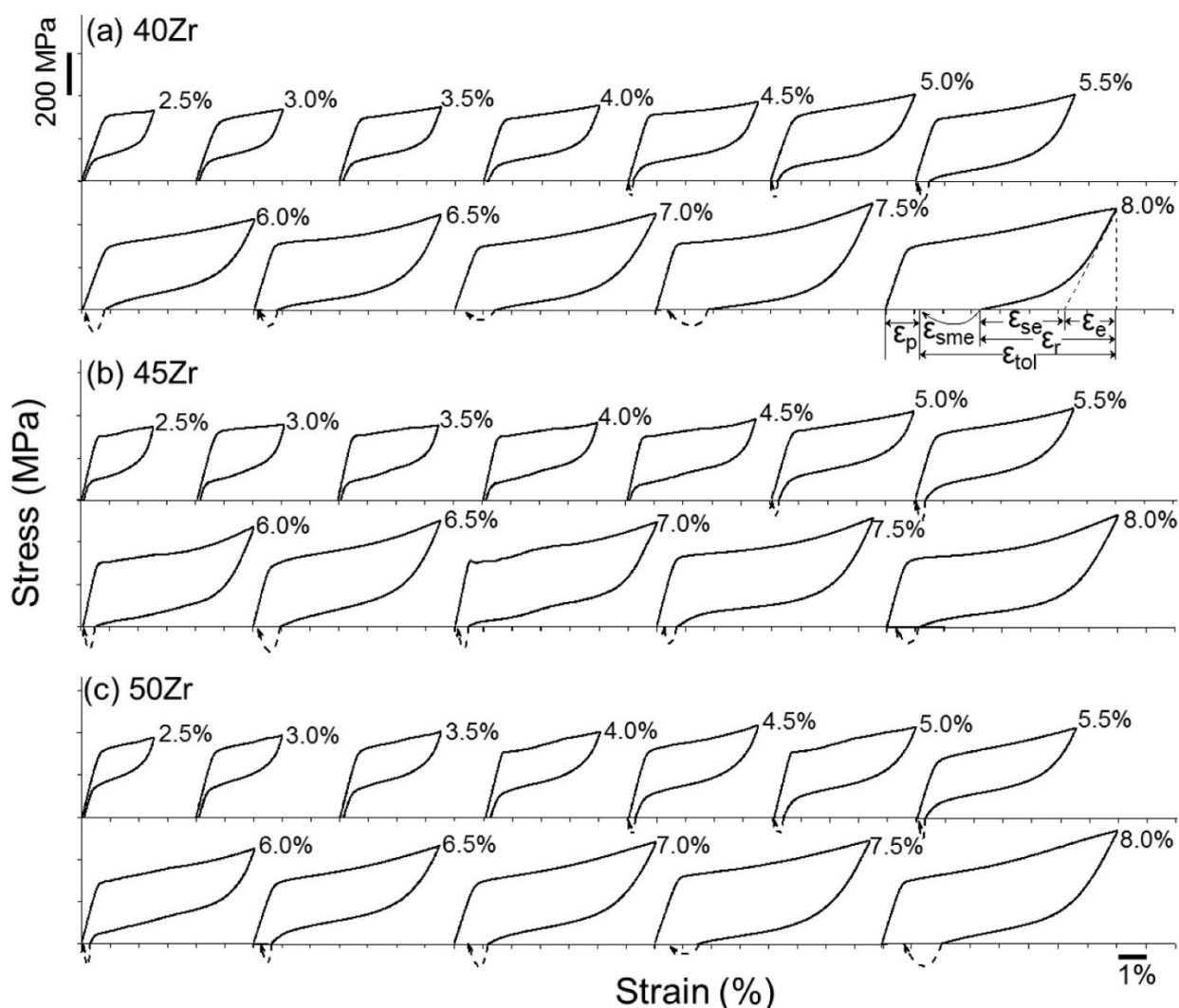


Рисунок 10 – Диаграммы деформации-разгрузки сплавов Ti-xZr-8Nb-2S [42]

### 1.3.6 СПФ на основе Ti-Nb и Ti-Zr

За последнее десятилетие значительно возрос интерес к метастабильным трехкомпонентным и четырехкомпонентным безникелевым сплавам с памятью формы на основе Ti-Nb и Ti-Zr для биомедицинского назначения [43-54]. Эти сплавы демонстрируют уникальное сочетание высокой биомеханической совместимости (низкий модуль упругости и сверхупругое поведение) с превосходной коррозионной стойкостью и нетоксичностью всех составляющих элементов. Эта комбинация делает СПФ на основе Ti-Zr подходящей для несущих биомедицинских применений [43, 45, 55]. Кроме того, в зависимости от состава и обработки эти сплавы могут вести себя сверхупруго при температуре человеческого тела благодаря обратимому  $\beta \leftrightarrow \alpha''$  мартенситному превращению [56, 57]. Например, сплав Ti-18Zr-14Nb (ат.%) демонстрирует кристаллографический ресурс обратимой деформации  $\approx 6\%$  [45].

На рисунке 11 представлена зависимость эффекта памяти формы и сверхупругости от состава сплава для сплавов системы Ti-Nb-Zr.

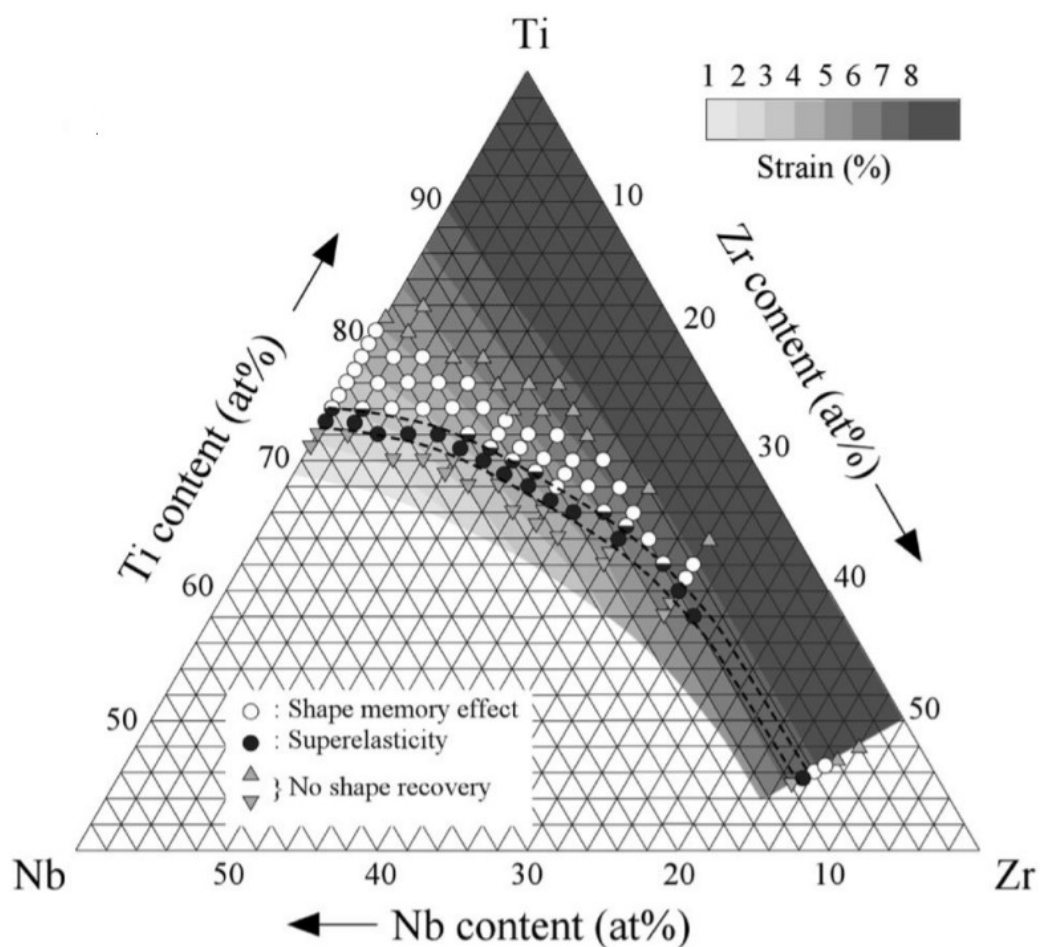


Рисунок 11 – Зависимость эффекта памяти формы и сверхупругости от состава сплава для сплавов Ti-Nb-Zr [45]

Составы, демонстрирующие эффект сверхупругости и памяти формы, отмечены закрашенным кружком и незакрашенным кружком, соответственно. Ни сверхупругость, ни эффект памяти формы не наблюдались при комнатной температуре в композициях, отмеченных треугольниками. Показано, что сверхупругость может быть достигнута в широком диапазоне составов тройных сплавов Ti-Nb-Zr путем корректировки содержания Nb и Zr.

В работе [45] эффект памяти формы и сверхупругость сплавов Ti-Nb-Zr были исследованы при помощи испытаний на растяжение при КТ. Результаты для сплавов: Ti-(24-28)Nb, Ti-(15-19)Nb-12Zr, Ti-(12-16)Nb-18Zr и Ti-(9-13)Nb-24Zr показаны на рисунке 12. Напряжение на растяжение прикладывалось до тех пор, пока деформация не достигала 2,5%, а затем напряжение было снято. После разгрузки образцы нагревали до примерно 500 °С, чтобы исследовать эффект памяти формы. Для бинарных сплавов эффект памяти формы наблюдался в сплавах Ti-24Nb и Ti-25Nb, а сверхупругость наблюдалась в сплавах Ti-26Nb и Ti-27Nb.

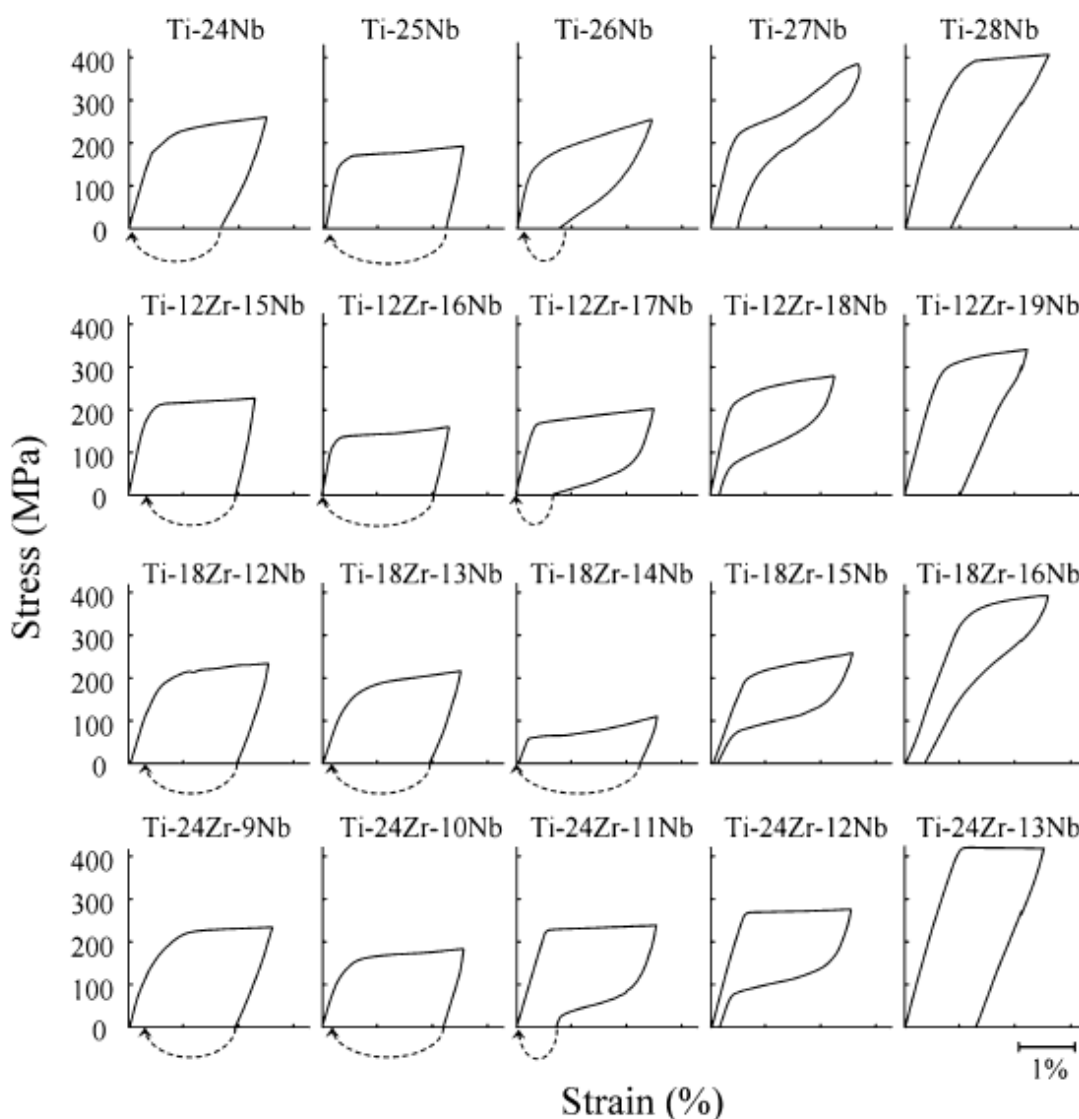


Рисунок 12 – Диаграммы деформации-разгрузки для сплавов Ti-Nb-Zr [45]

Оставшаяся деформация после разгрузки в сплавах Ti-26Nb и Ti-27Nb была восстановлена путем нагрева. Для сплавов Ti-Nb-12Zr эффект памяти формы наблюдался при содержании 15 и 16 ат.% Nb, а сверхупругость при содержании 17 и 18 ат.% Nb. Свойства сплавов Ti-Nb-18Zr и Ti-Nb-24Zr показали аналогичную зависимость: сплавы с более низким содержанием Nb продемонстрировали эффект памяти формы, а при увеличении содержания Nb сплавы проявляют эффект сверхупругости. Сверхупругость, проявляющаяся за счет содержания Nb, уменьшается с увеличением содержания Zr, это означает, что добавление Zr снижает температуры мартенситного превращения.

Комбинация функциональных свойств этих сплавов может быть улучшена за счет добавления других легирующих элементов, таких как Zr [10, 48, 58-60], Ta [10, 48, 58], Sn [41, 61-63], Hf [24], O [22, 23, 64] и N [23, 65]. Путем легирования и варьирования концентрации основных компонентов можно изменить параметры решеток  $\beta$ - и  $\alpha''$ -фаз и повысить главную характеристику СПФ – кристаллографический ресурс обратимой деформации. Микроструктура и кристаллографическая текстура СПФ оказывают существенное влияние на механические и функциональные свойства этих сплавов [66-72]. Интерес к разработке СПФ на основе Ti-Zr значительно возрос в течение последних 5 лет [73-77]. В таблице 5 указаны статические свойства сплавов с памятью формы для имплантатов [77].

Таблица 5 - Статические свойства материалов для имплантатов [16,19, 22,77]

Сплав	Режим обработки	E, ГПа	$\delta$ , %	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma_b$ , МПа
Ti-25Zr-7Fe-1(2)Sn	Плавка в холодном тигле	-	36,2 (33,6)	1182 (1194)	2140 (2084)
Ti-30Zr-7Fe-1(2)Sn	Плавка в холодном тигле	-	29,7 (25,6)	1208 (1228)	2002 (1851)
Ti-35Zr-7Fe-1(2)Sn	Плавка в холодном тигле	-	19 (17,5)	1253 (1276)	1676 (1595)
Ti-25Nb-1(3)Sn-2Cr	Плавка в холодном тигле	66 (67)	-	463 (378)	492 (497)
Ti-25Nb-5Sn-2Cr	Плавка в холодном тигле	68	-	314	498
Ti-25Nb-1Sn-4Cr	Плавка в холодном тигле	76	-	463	499
Ti-25Nb-3(5)Sn-4Cr	Плавка в холодном тигле	77 (78)	-	439 (411)	501 (509)
Ti-23Nb-1Ta-2Hf-O	ХП ( $\epsilon=90\%$ )	64	2,3	-	1077
Ti-23Nb-0,7Ta-2Hf-O	ХП ( $\epsilon=90\%$ )	60	2,5	-	1097
Ti-12Ta-9Nb-3V-6Zr-O	ХП( $\epsilon=90\%$ )	60	2,5	-	1175
Ti-Nb-(0,25Sn)	Холодное прессование+микроволновое спекание+охлаждение +спекание	8 (8)	26,3 (34)	-	515 (643)
Ti-Nb-0,5(1,5)Sn	Холодное прессование+микроволновое спекание+охлаждение +спекание	8,7 (7,7)	30,48 (30)	-	626 (589)

## 1.4 Термомеханическая обработка

### 1.4.1 Влияние термомеханической обработки на сплавы с памятью формы

Термомеханическая обработка – это термическая обработка, включающая пластическую деформацию, которая благодаря повышенной плотности дефектов влияет на формирование структуры при фазовых превращениях, происходящих во время термического воздействия.

При высокотемпературной термомеханической обработке (ВТМО) аустенит деформируют в области его термодинамической стабильности и затем проводят закалку на мартенсит. После закалки следует низкий отпуск. Горячую деформацию при ВТМО необходимо проводить так, чтобы к ее окончанию перед закалкой аустенит имел хорошо развитую полигонизованную субзеренную структуру. Рекристаллизация аустенита перед закалкой не допустима.

Низкотемпературная термомеханическая обработка (НТМО) включает холодную деформацию между обычной закалкой без полиморфного превращения и старением. По сравнению со старением без предшествующей холодной деформации НТМО обеспечивает более высокие прочностные свойства при более низких показателях пластичности [78].

ВТМО – более технологичная схема обработки, чем НТМО, и ее можно без больших трудностей использовать для лучшего сочетания высоких значений прочности и пластичности [79].

Термомеханическая обработка позволяет эффективно управлять структурой (фазы, размер зерна/субзерна, плотность дислокаций, кристаллографическая текстура), механическими свойствами (модуль упругости, устойчивость к статическим и динамическим нагрузкам/деформациям, пластичность и вязкость разрушения) и функциональными свойствами СПФ (температуры превращения, обратимые деформации и напряжения, различия между дислокационными и фазовыми пределами текучести) [80, 81]. Известно, что выбор рациональной схемы ТМО приводит к существенному увеличению функциональной усталостной долговечности безникелевых СПФ нового поколения [82, 83].

В работе [84] исследовано формирование структуры при ТМО по схеме «холодная пластическая деформация прокаткой и последеформационный отжиг» и ее влияние на механические свойства сплавов Ti-Nb-(Zr, Ta) с памятью формы. Сплавы подвергали ТМО, включающей многократную холодную прокатку и последеформационный отжиг с последующим охлаждением в воде по разным режимам. Умеренная холодная пластическая деформация ( $\epsilon \approx 0,3$ ) СПФ Ti-Nb-Ta, Ti-Nb-Zr приводит к формированию развитой дислокационной субструктуры в  $\beta$ -фазе. При переходе к интенсивной пластической деформации ( $\epsilon \approx 2$ ) наряду с развитием дислокационной субструктуры возможно локальное

формирование нанокристаллической структуры. При последеформационном отжиге до 450 °С структура  $\beta$ -фазы СПФ Ti-Nb-Zr изменяется мало. Выше 450 °С в  $\beta$ -фазе формируется в основном полигонизованная субструктура: наносубзеренная при температуре отжига 500 °С, переходная к субмикронной при 550 °С, субмикронная при 600 °С. Рекристаллизация  $\beta$ -фазы в СПФ Ti-Nb-Zr и Ti-Nb-Ta развивается выше 600 °С (рисунок 13). Из данной работы следует, что область температур последеформационного отжига, наиболее благоприятная для проявления эффекта сверхупругости в сплавах Ti-Nb-Zr и Ti-Nb-Ta, лежит в окрестностях 600 °С и отвечает формированию в основном полигонизованной субструктуры  $\beta$ -фазы с субмикронным размером структурных блоков и малым количеством  $\omega$ -фазы.

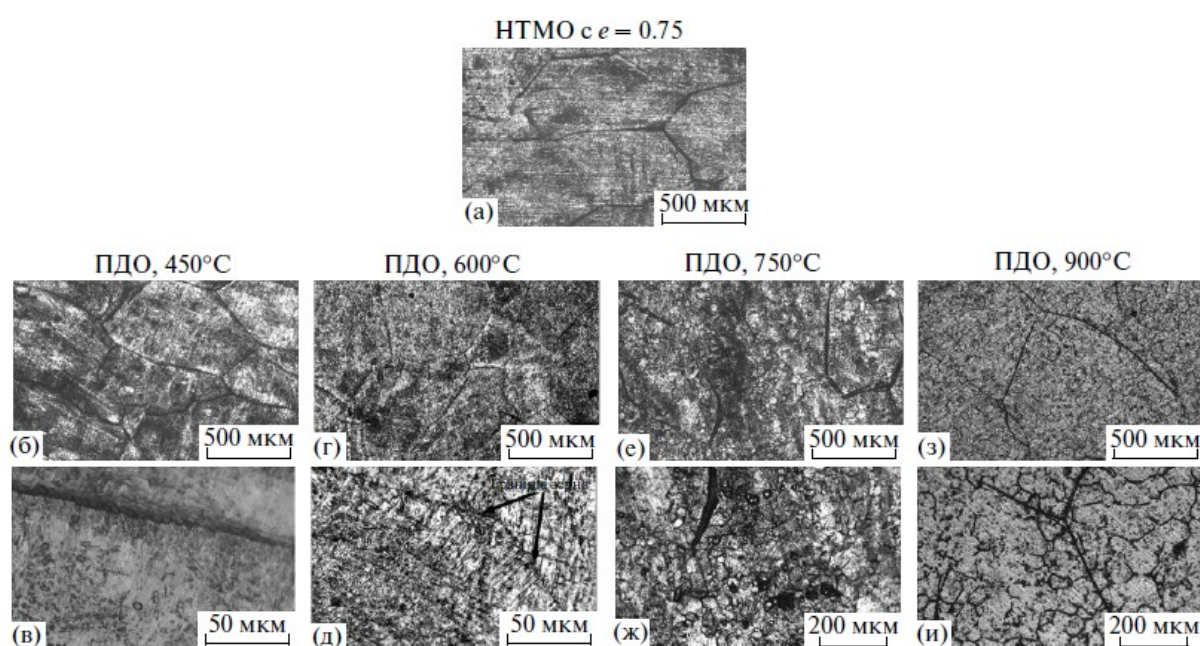


Рисунок 13 – Структура сплава Ti–18,3Nb–5,1Zr после деформации ( $e=0,75$ ) (а) и последеформационного отжига в течение 1 ч при 450 (б, в), 600 (г, д), 750 (е, ж) и 900 °С (з, и) [84]

Опыт НТМО сплавов на основе Ti-Zr-Nb и Ti-Nb-Ta был применен к сплавам на основе Ti-Zr. В работе [48] сплавы с памятью формы Ti-18Zr-14Nb (18-14), Ti-18Zr-13Nb-1Ta (18-13-1), Ti-18Zr-12Nb-2Ta (18-12-2) и Ti-18Zr-11Nb-3Ta (18-11-3) были получены вакуумно-дуговым переплавом и подвергнуты различным режимам термомеханической обработки. ТМО, включающая холодную прокатку ( $e=0,3$ ) и последеформационный отжиг при 600 °С (30 мин), приводит к образованию полигонизованной дислокационной субструктуры (размер субзерна 200–300 нм) в  $\beta$ -фазе. Последеформационный отжиг при 700 °С (30 мин) приводит к полной первичной рекристаллизации  $\beta$ -фазы и образованию рекристаллизованных зерен размером около 5 мкм.

Расчеты максимальной деформации решетки  $\beta \rightarrow \alpha''$  вдоль направления  $\langle 100 \rangle$  показывают, что теоретический ресурс обратимой деформации сплавов на основе Ti-Zr при комнатной температуре достигает 6% для Ti-18Zr-11Nb-3Ta и 5–5,5% для сплавов Ti-18Zr-14Nb и Ti-18Zr-14Nb, что указывает на их потенциальное преимущество с точки зрения функциональной усталостной долговечности. Результаты испытаний на функциональную усталость (рисунок 14) выявляют основную закономерность в многоцикловом поведении исследуемых сплавов: во время первых циклов преобладают истинная пластическая деформация и образование остаточного мартенсита, а после определенного цикла (в данном случае около  $N=10$ ) происходит переход к чисто сверхупругому поведению.

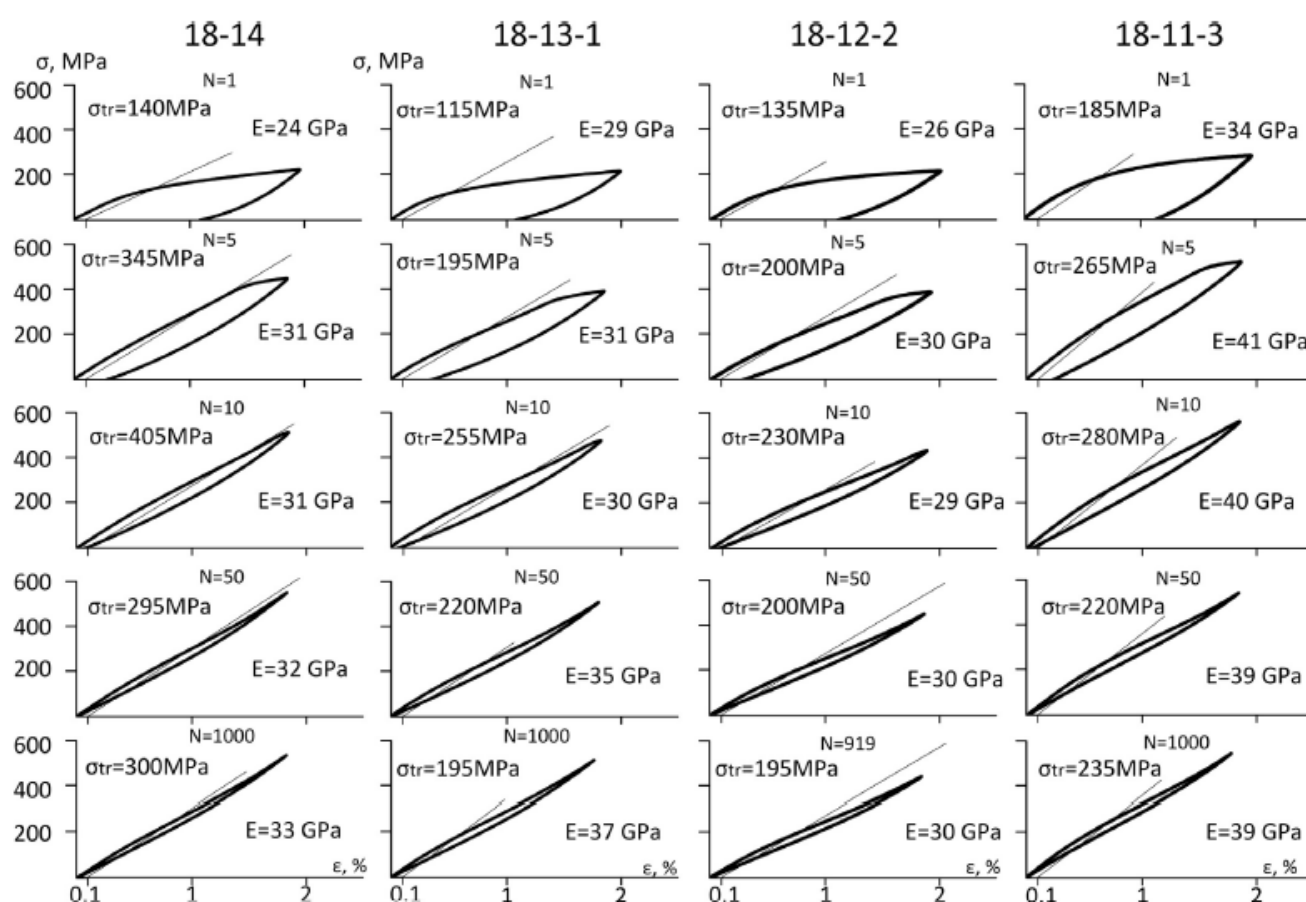


Рисунок 14 – Изменения в диаграммах деформации-разгрузки в ходе циклирования [48]

Функциональная оценка долговременной стабильности проводилась при комнатной температуре во время многоцикловых испытаний на растяжение с максимальной деформацией 2% за цикл до разрушения образца. В ходе функциональных усталостных испытаний с максимальной деформацией 2% в цикле, было получено среднее число циклов до разрушения для сплавов Ti-18Zr-14Nb ( $N_{max}=826\pm198$ ) и Ti-18Zr-13Nb-1Ta ( $N_{max}=1796\pm440$ ).



В статье [85] сплавы Ti-18Zr-14Nb (18-14), Ti-18Zr-15Nb (18-15), Ti-18Zr-13Nb-1Ta (18-13-1) были получены при помощи вакуумно-дуговой плавки и подвержены ТМО, включающей холодную прокатку ( $\epsilon=0,3$ ) и последеформационный отжиг при температуре 600 °С с последующей закалкой в воде. На рисунке 15 показаны типичные диаграммы деформации-разгрузки, полученные во время циклирования сплавов 18-14, 18-15 и 18-13-1, подвергнутых термомеханической обработке.

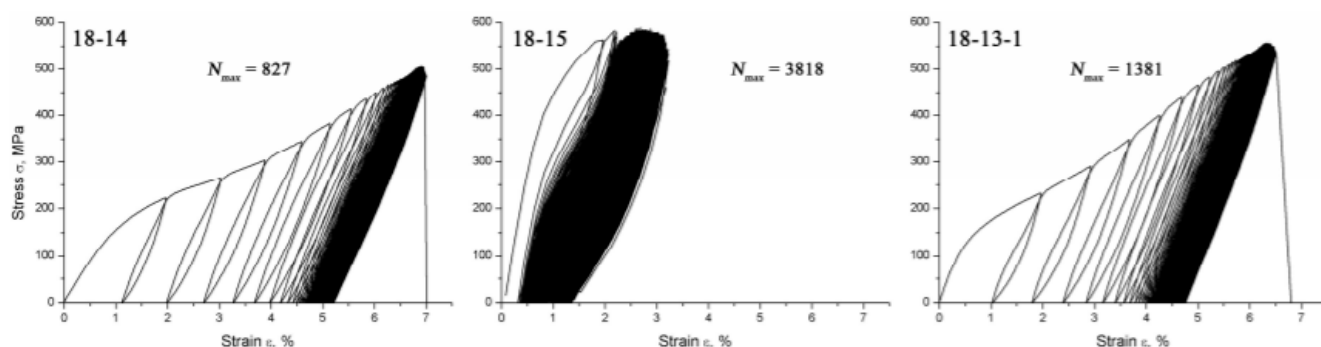


Рисунок 15 – Типичные диаграммы деформации-разгрузки, полученные в ходе циклирования [85]

Форма сверхупругой петли и ее эволюция при механическом циклировании позволяют эффективно оценить параметры сверхупругого поведения сплавов. Остаточная деформация в первых циклах ниже для сплава 18-15, чем для сплавов 18-14 и 18-13-1, и составляет  $\sim 0,5\%$ , причем ее значение быстро уменьшается во время продолжающегося механоциклирования. Скорее всего, это связано с его низкой температурой  $M_s$ , низкая точка  $M_s$  создает предпереходное состояние в  $\beta$ -фазе при температуре испытания, что приводит к снижению фазового предела текучести, что способствует обратимому мартенситному превращению при нагрузке. Следовательно, сверхупругое поведение стабилизируется и функциональная усталостная долговечность увеличивается, что подтверждается наибольшим числом циклов до разрушения сплава 18-15 ( $N_{\max}=3275\pm542$ ).

Однако эти результаты на сплавах Ti-Zr-Nb были получены в лабораторных условиях, а методы обработки не предполагали получение длинномерных прутковых заготовок в промышленных масштабах.

При превращении  $\beta \leftrightarrow \alpha''$  обратимая деформация в СПФ на основе Ti-Nb и Ti-Zr сильно зависит от кристаллографической ориентации [45, 63, 73-76] и, следовательно, от типа кристаллографической текстуры, возникающей в результате обработки материала. Текстура в этих сплавах зависит от степени холодной деформации: чем сильнее холодная деформация, тем сильнее текстура. Например, СПФ на основе Ti-Nb и Ti-Zr, подвергнутые процессу обработки с

участием ХП с истинной деформацией  $\epsilon \approx 3$  и ПДО при температурах 600-900 °С, демонстрируют превосходную сверхупругость в сочетании с обратимой деформацией до 6% благодаря сильной рекристаллизованной текстуре  $\{001\}_\beta <110>_\beta$  [45, 63, 73]. Однако деформационная обработка в данных работах осуществлялась путем продольной прокатки, и полученные образцы имели форму лент толщиной 0,5 мм. Этот продукт имеет относительно низкое практическое значение, так как для изготовления ортопедических имплантатов обычно требуются длинномерные прутки.

Авторы в работах [45, 64] применяют дополнительное легирование N и Al исследуемой системы для увеличения обратимой деформации. Например, максимальное значение  $\epsilon_r^{el+SE}$  в Ti-18Zr-14Nb составляет 3,5%, тогда как сплавы с добавлением N демонстрируют самые большие значения  $\epsilon_r^{el+SE}$ : 5% для сплава Ti-18Zr-14Nb-0,5N и 4,5% для сплава Ti-18Zr-13Nb-1,0N [45]. Максимальное значение  $\epsilon_r^{el+SE}$ , равное 4,1% было получено для сплава Ti-18Zr-15Nb, которое увеличивалось при добавлении Al; в частности, сплав Ti-18Zr-13,5Nb-3Al показал наибольшее значение  $\epsilon_r^{el+SE}$  – 6,1% [64]. Следует отметить, что значения  $\epsilon_r^{el+SE}$  [45, 64] были получены для тонких листов, полученных из слитков после уменьшения толщины на 98,5%.

В настоящее время для изготовления костных имплантатов востребованы длинномерные прутковые заготовки круглого сечения диаметром 3...8 мм. Разработка технологий получения таких заготовок из новых высокобиосовместимых металлических материалов для изготовления ортопедических имплантатов, в частности, балок для систем транспедикулярной фиксации позвоночника, является важной задачей медицинского металловедения.

Поэтому возникла и была реализована в данной работе идея применить к сплаву Ti-18Zr-14Nb комбинированную ТМО, включающую радиально-сдвиговую прокатку, особенно эффективную для производства круглого проката, необходимого при изготовлении костных имплантатов, в сочетании с последующей продольной прокаткой или ротационной ковкой.

#### 1.4.2 Радиально-сдвиговая прокатка

В основу процесса радиально-сдвиговой прокатки положен принцип винтового движения деформируемого металла в двух- или трехвалковом калибре при высоких единичных и суммарных обжатиях.

В отличие от традиционных трубных станов винтовой прокатки в станах РСП создаются условия не для разрыхления центральной зоны, а наоборот, для уплотнения и интенсивной деформационной проработки металла во всем объеме проката. Здесь используется возможность широкого регулирования напряженно-деформированного состояния металла на принципах

винтовой прокатки. В качестве основных управляющих факторов применяются большие углы подачи в сочетании с геометрией очага деформации.

С технологической и конструктивной точки зрения более предпочтительной является трехвалковая схема прокатки, поскольку она реализуется без направляющего инструмента и практически неограничена по величине радиального обжатия за проход. При этом устраняются исходные несплошности и получается прокат с мелкораздробленной интенсивно проработанной структурой, высокой точностью геометрических размеров и качественной поверхностью.

Схема деформации в процессе РСП позволяет устойчиво получать прутки с геометрической точностью в 2-5 раз выше требований технических условий. Высокая точность обеспечивается благодаря наличию на валках калибрующего участка, на котором каждый элемент поверхности раската многократно обрабатывается с плавно уменьшающимися частными обжатиями [86].

Трехвалковая винтовая прокатка способствует увеличению выхода годного легированных металлов и сплавов, повышению их физико-механических и эксплуатационных свойств, улучшению технологичности прутков при последующих обработках давлением преимущественно в мелких и средних сечениях [87].

Круглые периодические профили сравнительно большой длины прокатывают на трехвалковых станах, постепенно сближая и раздвигая валки по копиру, в соответствии с заданным профилем периодического проката. Преимуществом поперечно-винтовой прокатки круглых периодических профилей по сравнению с продольной прокаткой таких же профилей является отсутствие облоя, высокая точность размеров и прямолинейность заготовок. Это позволяет резко сократить припуск на дальнейшую механическую обработку деталей [88].

В процессе радиально-сдвиговой прокатки формируется весьма своеобразное деформированное состояние металла с характерной неоднородностью по поперечному сечению (рисунок 16).

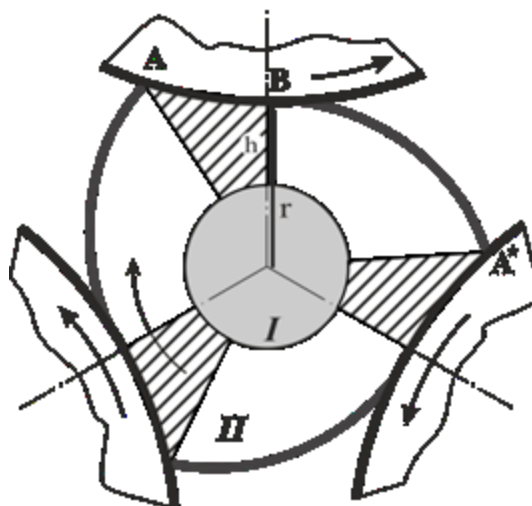


Рисунок 16 – Характерные зоны в поперечном сечении очага деформации при РСП [90]

Выделяется две зоны с различными условиями деформации [90]. В центральной зоне I металл постоянно находится в состоянии монотонного радиального сжатия и осевого растяжения, пропорционального коэффициенту вытяжки. Во внешней зоне II развивается знакопеременная радиальная деформация. По ходу траектории чередуются области радиального сжатия (вблизи контакта с валками) и области радиального растяжения (в зазоре между валками). Согласно расчетам по этой модели величина накопленной степени деформации во внешней зоне в 8 - 10 и более раз превышает уровень, определенный изменением площади сечения заготовки (коэффициентом вытяжки). В центральной зоне и на оси заготовки эти уровни практически совпадают.

Технология получила наибольшее промышленное применение в производстве бесшовных труб, деталях прокатном производстве [89], производстве сплошных заготовок и прутков с особой структурой и свойствами [86].

Целевое назначение РСП - эффективное производство круглого сортового проката, прутков и заготовок, преимущественно из легированных металлов и сплавов; формирование уникального структурного строения металла путем глубокой проработки его структуры в длинномерных объемах [91].

РСП успешно применяется для эффективной обработки сплавов на основе магния [92-95], алюминия [96, 97], титановых сплавов [98, 99, 100], стали AISI 321 [101] и др.

В работе [92] изучено влияние структуры и текстуры на уровень механических свойств магниевых сплавов типа МА2-1, подвергнутых радиально-сдвиговой прокатке.

После первого прохода при температуре 420 °С до истинной деформации  $\varepsilon=0,67$  наблюдались слегка деформированные зерна почти исходного размера (19,5 мкм) в центре образца (рисунок 17 а), а на крайней части средний размер зерна был 7,6 мкм из-за развитой рекристаллизации (рисунок 17 б). С уменьшением температуры деформации и увеличением

степени деформации доля мелких зерен размером менее 10 мкм увеличивается и достигает почти 100% на краю при 300 °С, а в центре образца при 140 °С. Микроструктура становится практически однородной по сечению образца при понижении температуры деформации до 140 °С и увеличением степени истинной деформации до  $\epsilon=2,63$ .

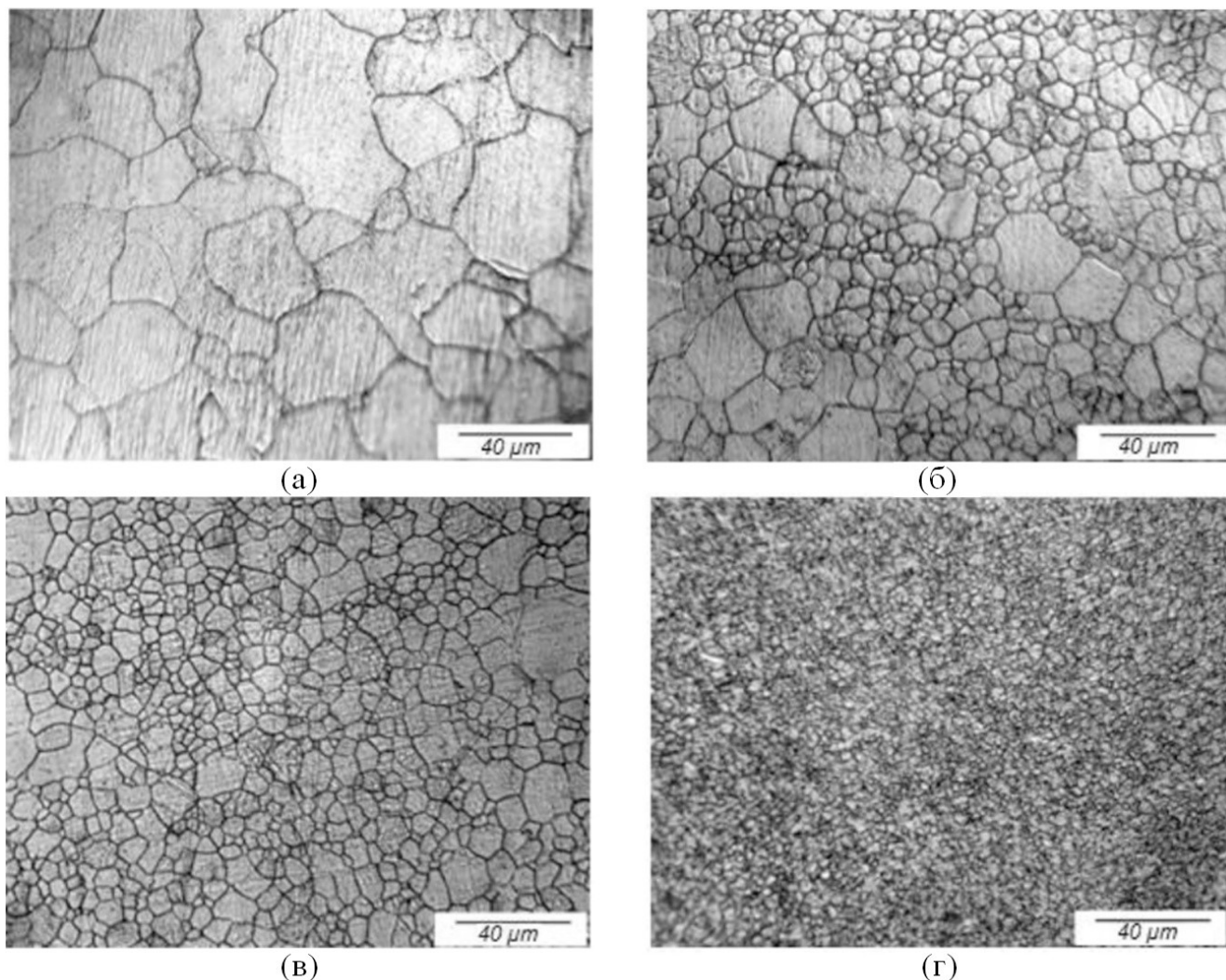


Рисунок 17 – Структура сплава Mg-Al-Zn-Mn после различных режимов радиально-сдвиговой прокатки:  $T=420\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\epsilon=0,67$ ; центр образца (а);  $T=420\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\epsilon=0,67$ , край образца (б);  $T=300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\epsilon=1,87$ ; край образца (в);  $T=140\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\epsilon=2,63$ , край образца (г) [92]

Распределение среднего размера зерна по радиусу от центра до края поперечного сечения заготовки изучали как функцию температуры деформации, которая постепенно понижалась с 420 °С до 140 °С, и истинной степени деформации, которая увеличилась до 2,63 (рисунок 18). При понижении температуры и одновременном увеличении степени деформации средний размер зерна уменьшается по всему сечению заготовки, а разница между его величиной в центре и на краю заготовки существенно уменьшается и получается однородная микроструктура.

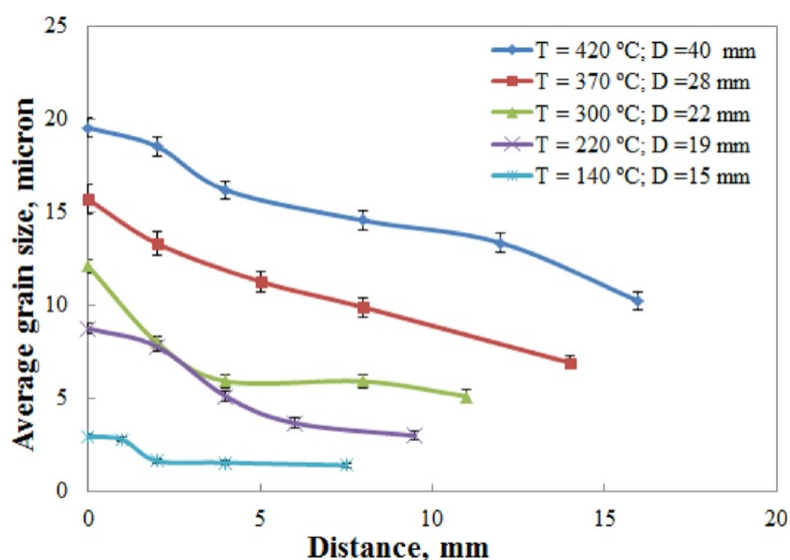


Рисунок 18 – Распределение среднего размера зерен по сечению заготовок по радиусу от центра (начало оси абсцисс) к краю после РСП для температур прокатки от 420 °С до 140 °С [92]

Исследование с помощью просвечивающей электронной микроскопии также выявило образование мелкозернистой структуры с размером зерна 1-3 мкм при РСП при конечной температуре деформации 140 °С на периферии заготовки. Анализ методом просвечивающей электронной микроскопии также выявил образование двух типов частиц: относительно крупных частиц  $Mg_{17}Al_{12}$  размером 300–500 нм и сравнительно мелких частиц  $MgAl$  различной формы размером около 20–40 нм.

После первого прохода при температуре 420 °С базисная текстура заменяется острой призматической. При понижении температуры и увеличении деформации призматическая текстура ослабевает и становится случайной. Однако в середине заготовки базисная текстура сохраняется. При увеличении деформации базисная текстура заменяется призматической. Впоследствии призматическая текстура становится случайной, и после заключительного этапа прокатки при 140 °С текстуры на краю и в середине заготовки становятся похожими.

Сочетание такой микроструктуры и текстуры обеспечивает значительное упрочнение сплава с сохранением довольно высокой пластичности. После вытяжки  $\varepsilon=3,7$  при температуре деформации 140 °С прочностные свойства сплава достигают  $\sigma_{0,2}=200$  МПа и  $\sigma_b=324$  МПа при достаточно высоком относительном удлинении ( $\delta=14,4\%$ ).

В статье [97] объектами экспериментальных исследований являлись алюминиевые сплавы на основе систем Al-Ni и Al-Ca. Оба сплава в литом состоянии имеют доэвтектическую структуру. До радиально-сдвиговой прокатки оба сплава были подвергнуты высокотемпературному отжигу при 550 °С в течении трех часов. Радиально-сдвиговая прокатка проводилась в два этапа: 1. заготовка была прокатана при температуре 450 °С с диаметра 60 мм до диаметра 25 мм, 2. полученную заготовку прокатали при 400 °С до диаметра 14 мм.

Распределение интенсивности деформации по сечению заготовки при РСП имеет параболический характер; значение на периферии в несколько раз превышает значение в центре. Косвенно, это обстоятельство можно проиллюстрировать, если измерить микротвердость образцов по диаметру. Результаты определения микротвердости хорошо коррелируют с выявленными особенностями соответствующих участков макроструктуры сплавов. По краям заготовок, в слое толщиной 1,5–2,0 мм, микротвердость на 15–25% выше, чем в центральных участках. В процессе РСП на периферии заготовок формируется деформированный слой, со структурой, характерной для геликоидального истечения металла. Структура на центральных участках в некоторой степени сохраняет черты исходной недеформированной структуры.

В работе [99] проведено экспериментальное тестирование технологии РСП на кованных и обточенных прутках титановых сплавов 3М, ПТ-3В и ВТ3-1 диаметром 60 мм. В исходных заготовках диаметром 60 мм наблюдается хорошо проработанная деформированная мелкодисперсная макроструктура, дефектов визуально не выявлено (рисунок 19).

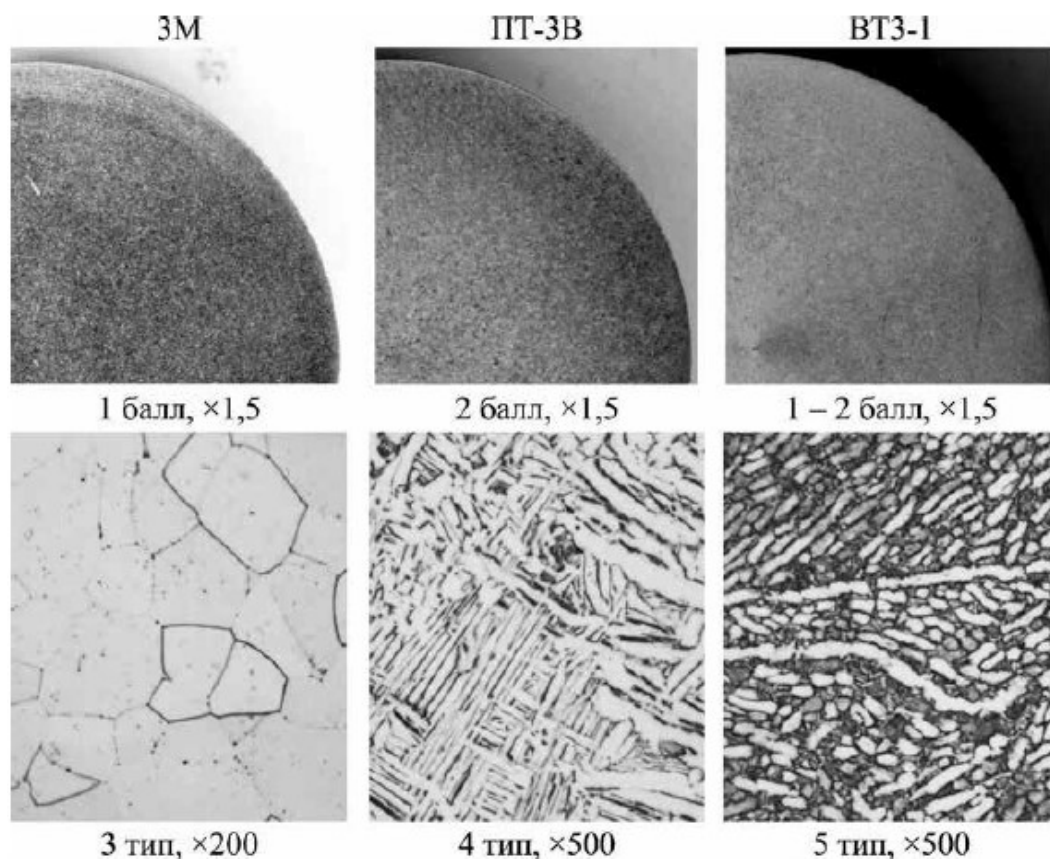


Рисунок 19 – Макро- и микроструктура заготовок из сплавов 3М, ПТ-3В, ВТ3-1 диаметром 60 мм до радиально-сдвиговой прокатки [99]



После РСП в макроструктуре прутков всех типоразмеров не обнаружено трещин, расслоений, пустот, металлических и неметаллических включений, видимых невооруженным глазом. Радиально-сдвиговая прокатка прутков диаметром до 10 мм приводит к формированию структуры с размером зерна 1-2 балла, однако, в поперечном сечении всех исследуемых заготовок формируется неоднородность: более мелкодисперсное строение у поверхности, к центральной части заготовки размеры структурных составляющих несколько увеличиваются (рисунок 20).

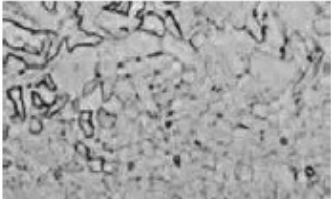


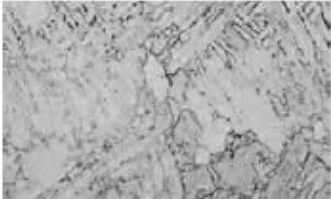


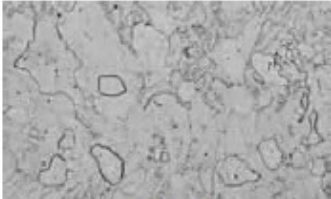


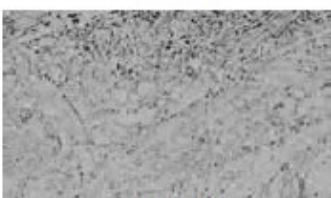
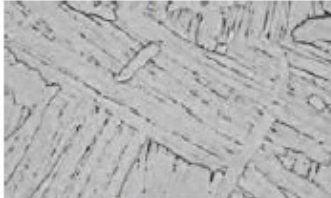

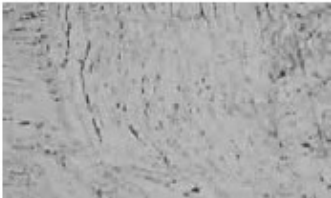

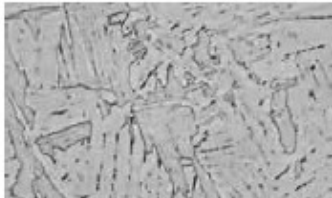
Диаметр прутка	ЗМ, ×200	ПТ-ЗВ, ×500	ВТЗ-1, ×500
40 мм	 6 тип	 6 тип	 7-8 тип
27 мм	 6 тип	 6 тип	 7-8 тип
20 мм	 6 тип	 5-6 тип	 8-9 тип
14 мм	 6 тип	 4 тип	 9 тип
10 мм	 4 тип	 4 тип	 9 тип

Рисунок 20 – Микроструктура в центре сечения прутков различных диаметров из сплавов ЗМ, ПТ-ЗВ, ВТЗ-1 после радиально-сдвиговой прокатки [99]



С целью формирования подходящего фазового состава, структуры и благоприятной текстуры в полуфабрикатах для ортопедических имплантатов перспективно использовать комбинацию горячей радиально-сдвиговой прокатки и ротационной ковки. Применение РСП позволяет эффективно преобразовать слиток в прутки диаметром до 10-12 мм наряду с измельчением структуры и уплотнением металла по всему сечению проката, с получением уникального структурного строения и повышением свойств. С помощью последующей РК можно получать прутки диаметром 3-8 мм с дополнительным выравниванием структуры металла по поперечному сечению и высоким комплексом функциональных свойств.

### **1.4.3 Ротационная ковка**

Ротационным обжатием на ротационно- и радиально-обжимных машинах обрабатывают осесимметричные изделия с вытянутой осью.

За основу конструкции механизма обжатия этих машин принят кривошипно-шатунный механизм, с помощью которого передается движение от привода к рабочим органам машины. Благодаря наличию в обжимных машинах двух и более кривошипно-шатунных механизмов, равномерно расположенных по периферии механизма обжатия, заготовка обрабатывается одновременно со всех сторон.

Формоизменение изделия в данном процессе производится путем приложения по периферии заготовки большого количества усилий, в результате которых изделие как бы обжимается со всех сторон и, уменьшаясь в поперечном сечении, увеличивается по длине. К деформируемому участку примыкают с обеих сторон жесткие концы заготовки, не находящиеся под воздействием инструмента. Пластическое формоизменение заготовки ротационным обжатием производится путем одновременного (с двух или более сторон) приложения усилий.

Принципиальная схема ковочного механизма представлена на рисунке 21 [102, 103].

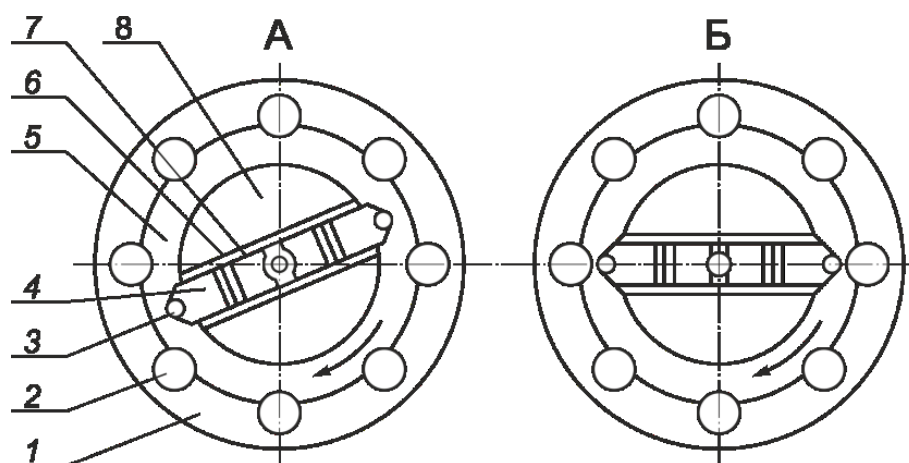


Рисунок 21 – Принципиальная схема ковочного механизма. 1 - сепаратор; 2 – ролик сепаратора; 3 – ролик ползуна; 4 – ползун; 5 – регулировочные пластины; 6 – боек; 7 – бойковая плита; 8 – вал. Положение А - пауза, положение Б – удар [102, 103]

Обжатие заготовки на сравнительно малых участках обеспечивает высокое качество поверхности изделия при незначительном приложении внешних усилий. Это является первой особенностью ротационного обжатия. Благодаря этому можно путем повышения числа ходов бойков в единицу времени увеличить скорость подачи заготовки в зону обжатия, т.е. получить необходимую производительность, сохранив при этом качество поверхности.

Для ротационного обжатия характерна прерывистая или пульсирующая нагрузка, при которой значительно расширяются возможности пластической обработки металла, это является второй отличительной особенностью обжатия.

Таким образом, сущность процесса ротационного обжатия состоит в деформировании заготовки по периметру сечения на относительно небольшом участке своей длины сходящимися бойками, обеспечивающими всестороннее периодическое пульсирующее приложение усилий [102].

В статье [104] была исследована микроструктура, механические свойства и усталостные характеристики сплава Ti-5Al-4V-0,6Mo-0,4Fe после ротационнойковки, проводимой при 850 °С, и последующим двум различным схемам отжига (отжиг при 800 и 940 °С в течение 1 часа с последующим охлаждением на воздухе и охлаждением в печи, соответственно). Ротационная ковка с истинной степенью деформации равной 3, приводит к выраженной ультрамелкозернистой структуре с размером зерна около 1 мкм с небольшим количеством высокоугловых границ зерен (рисунок 22 а).

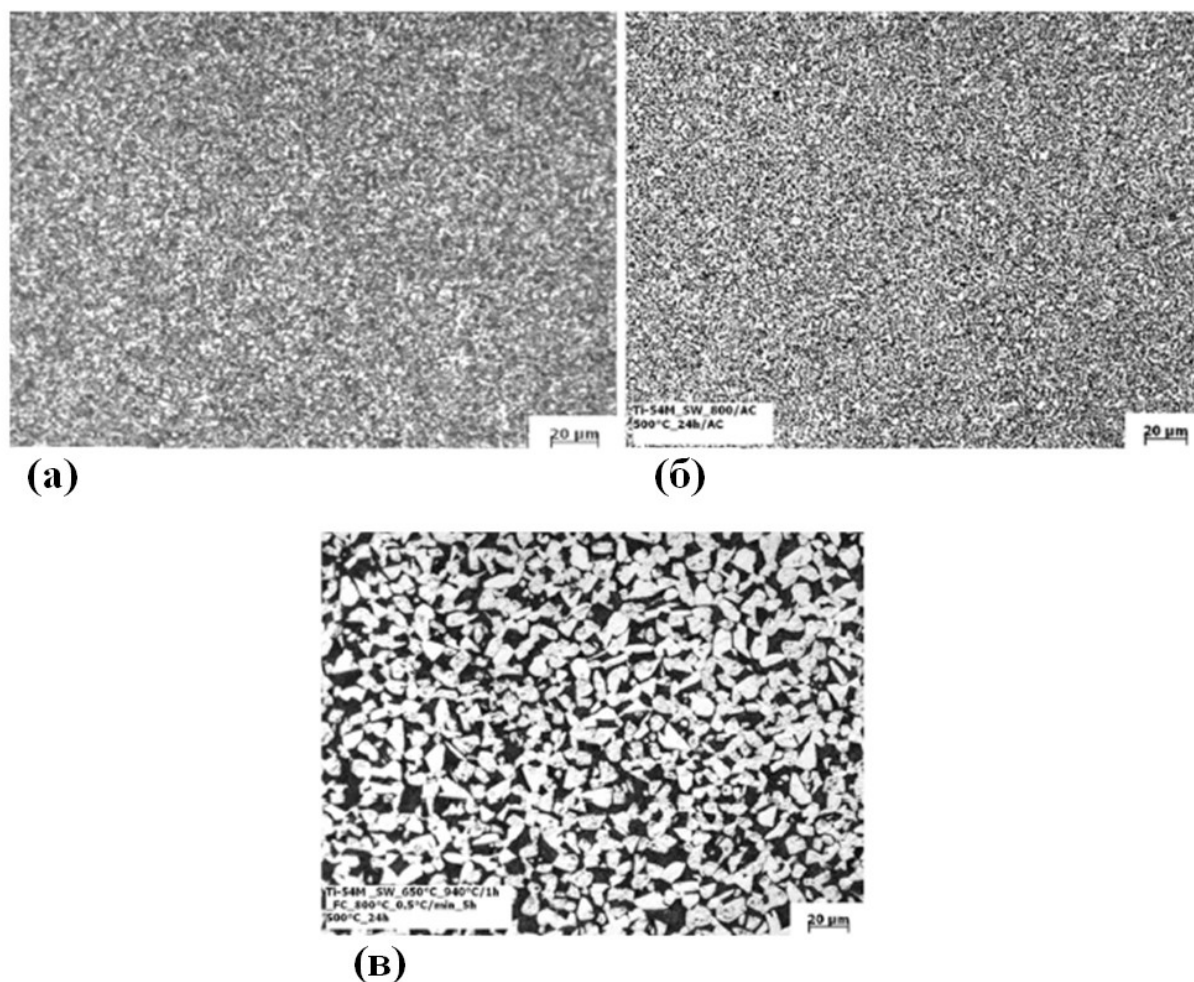


Рисунок 22 – Микроструктура Ti-5Al-4V-0,6Mo-0,4Fe после РК (а), термической обработки при 800 °С (б), термической обработки при 940 °С (в) [104]

Последующая термическая обработка при 800 °С и охлаждение на воздухе не повлияла на размер зерна, но сплав продемонстрировал высокое содержание высокоугловых границ зерен (рисунок 22 б). Термическая обработка при 940 °С с последующим охлаждением печи привела к размеру зерна около 5 мкм (рисунок 22 в) и улучшенной способности к упрочнению и пластичности, что привело к меньшей усталостной чувствительности к надрезам, но в то же время к снижению усталостной долговечности.

В статье [105] исследовано течение материала проволоки во время подачи в ходе ротационнойковки от  $d_0=1,0$  мм до  $d_1=0,5$  мм при помощи конечно-элементного моделирования. Анализ методом конечных элементов также использовался в статьях [106-108] для исследования ротационнойковки труб.

В статье [109] исследовали влияние интенсивной пластической деформации, сочетающей холодное гидростатическое прессование и ротационнуюковку, на различные свойства коммерчески чистого титана CP Ti grade 2. Измельчение структуры до размеров менее 90 нм, достигнутое в CP Ti grade 2 при помощи данного метода, привело к увеличению

прочности (более чем 1000 МПа) с умеренной пластичностью ~ 13% и хорошей термической стабильностью до 500 °С. Ротационная ковка, последовавшая за холодным гидростатическим прессованием, улучшила качество поверхности и способствовала измельчению зерна.

В статье [110] исходной заготовкой является горячекатаный пруток диаметром 20 мм, полученный на станах поперечно-винтовой прокатки из литой заготовки диаметром 90 мм. Для получения прутка диаметром 10-12 мм из заготовки диаметром 20 мм использовалась ротационно-ковочная машина. Показано, что ротационная ковка позволяет получить полуфабрикаты из никелида титана диаметром 10-12 мм с высоким качеством поверхности.

## 2 Материалы и методики испытаний

### 2.1 Исследованный сплав и его обработка

#### 2.1.1 Объект исследования

Объект исследования в данной работе - слиток сплава Ti-18Zr-14Nb (в ат.%) (TZN) диаметром 50 мм, длиной 660 мм и массой около 10 кг был выплавлен методом вакуумной индукционной плавки Flowserve Corporation (США). Применение вакуума неизбежно при выплавке и обработке высокорективных металлов, при получении металлов и сплавов высокой чистоты [111]. Полученный слиток подвергался горячему изостатическому прессованию при температуре 900 °С и давлении 100 МПа в течении 2 часов. После обработки в газостате, слиток охлаждался на воздухе. Обточка полученного слитка диаметром 50 мм производилась до диаметра 44,9 мм.

Для определения элементного состава по основным компонентам применяли метод энергодисперсионной спектроскопии. Содержание газообразующих примесей проводили по стандартам [112-115]. Элементный состав слитка и содержание газообразующих примесей представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Элементный состав и содержание газообразующих примесей слитка сплава Ti-18Zr-14Nb

Ti, в ат.%	Zr, в ат.%	Nb, в ат.%	C, в ат.%	O, в ат.%	H, в ат.%	N, в ат.%
Осн.	17,8	13,6	0,056	0,134	0,754	0,003

Результаты энергодисперсионного анализа показывают, что в слитке присутствуют отклонения по содержанию Nb не более чем на 0,5% в меньшую сторону от заданного. Однако этот метод анализа не обладает достаточной точностью, с учетом погрешности измерения, полученные отклонения допустимы и не повлекут за собой существенного изменения функциональных свойств сплава.

В соответствии с поставленными задачами была проведена комбинированная термомеханическая обработка сплава Ti-18Zr-14Nb по трем вариантам:

1. Сочетание РСП при 900 °С и классической низкотемпературной термомеханической обработки, включающей холодную деформацию прокаткой ( $\epsilon=0,3$ ) и ПДО при температурах 450-750 °С в течении 30 минут в защитной атмосфере аргона с последующим охлаждением в воде (РСП1+ХП+ПДО)/(РСП1+НТМО).
2. Комбинированная высокотемпературная термомеханическая обработка, включающая сочетание РСП при 900 °С и РК при 800 °С (РСП2+ГРК1).

3. Сочетание ВТМО и НТМО, включающей холодную РК при комнатной температуре (ХРК), теплую РК при температуре 600 °С (ТРК), горячую РК 800 °С (ГРК2) и ПДО при 500-700 °С (ТРК+ХРК+ПДО, ГРК2+ХРК+ПДО).

Основные параметры режимов ТМО представлены в таблице 7. Схема последовательности термомеханической обработки представлена на рисунке 23.

Таблица 7 – Режимы термомеханической обработки

ТМО	Т, °С	Кол-во проходов	Диаметр заготовки, мм		Истинная степень деформации (теор.)
			до проходов	после проходов	
РСР1+ХР+ПДО/(РСР1+НТМО)					
РСР1	900	4	44,9	36,0	0,44
ХР	КТ				0,30
ПДО	450,500,550,600, 650,700,750				
РСР2+ГРК1					
РСР2	900	3	23,0	12,7	1,19
РСР2+ГРК1	800	5	12,6	7,2	1,12
ТРК					
ТРК	600	13	7,0	2,4	2,14
ТРК+ХРК+ПДО					
ТРК	600	8	7,0	3,2	1,57
ХРК	КТ	5	3,2	2,5	0,49
ПДО	500,525,550, 600,700				
ГРК2					
ГРК2	800	11	7,0	2,4	2,14
ГРК2+ХРК+ПДО					
ГРК2	800	11	7,0	3,3	1,50
ХРК	КТ	3	3,3	2,5	0,56
ПДО	500,525,550, 600,700				

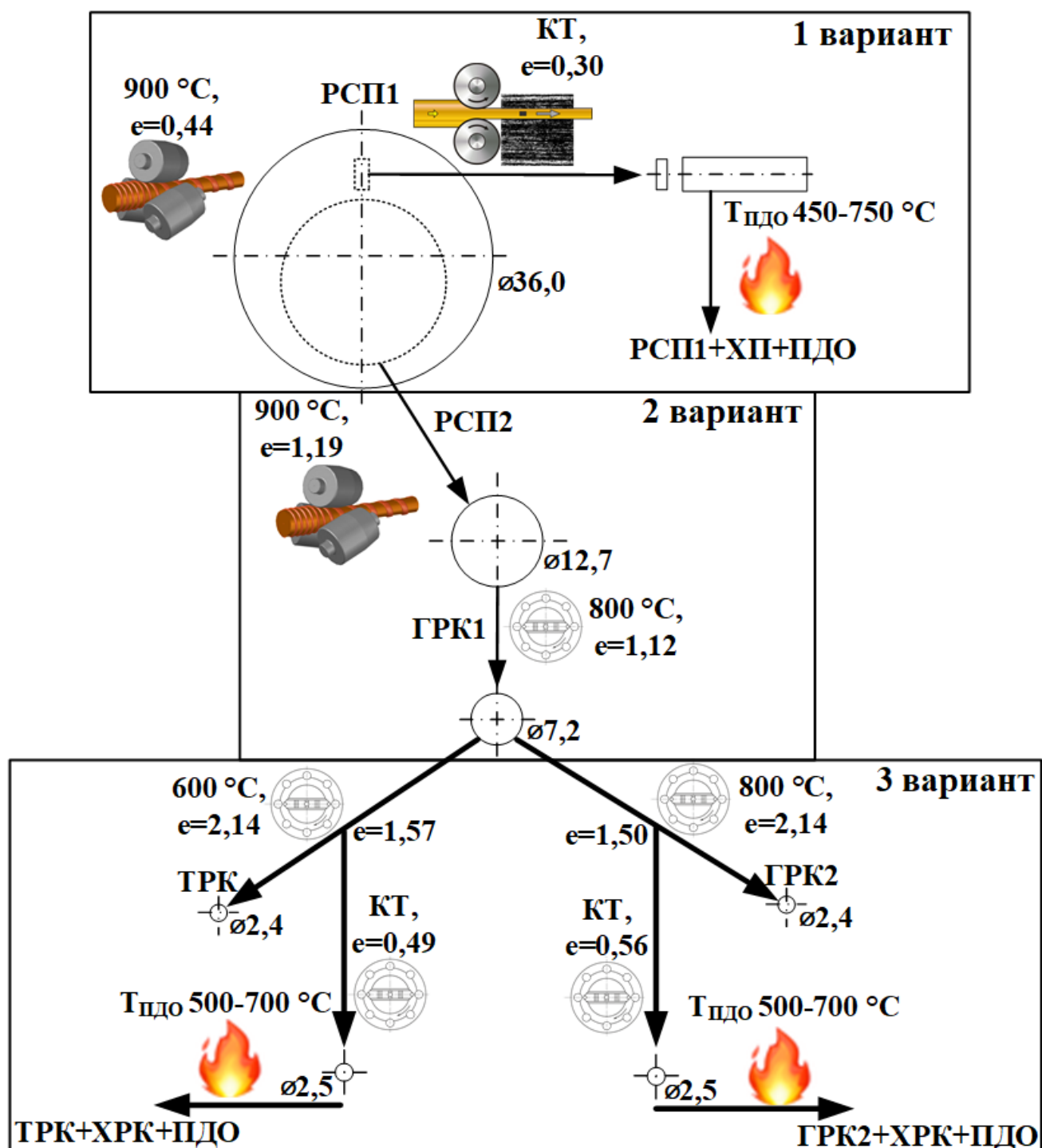


Рисунок 23 – Схема последовательности термомеханической обработки

### 2.1.2. Сочетание горячей РСП и НТМО (1 вариант)

Радиально-сдвиговая прокатка (выполнена в НПЦ-ОМД) слитка диаметром 44,9 мм до 36 мм (РСП1) проходила на мини-стане «14-40». После РСП1 часть прутка из промежуточной зоны была подвергнута холодной прокатке ( $\epsilon=0,3$ ) и последеформационному отжигу при температурах от 450-900 °C (рисунок 23).

Перед прокаткой на стане «14-40» заготовки нагревали в камерной электропечи сопротивления до температуры 900 °С в течении 60 минут. Нагретые заготовки прокатывали на стане «14-40» до диаметра 36 мм за 4 прохода со средним коэффициентом вытяжки за проход 1,12, максимальным 1,17 и суммарным 1,56. После каждого прохода раскаты помещались в печь на 3-5 минут для перенастройки стана на новый калибр. Прокатку проводили при угле подачи 20° и частоте вращения валков 70 об/мин. Технологический режим РСП1 представлен в таблице 8.

Таблица 8 – Технологический режим РСП1

№ прохода, i	Т <sub>исх</sub> , °С	Диаметр раската, мм.		Относительная степень деформации, %		Истинная степень деформации (теор.)	
		до прохода d <sub>i-1</sub>	после прохода d <sub>i</sub>	За проход	Абс.	за проход, Λ <sub>i</sub>	суммарн., Λ <sub>Σ</sub>
1	900	44,9	44,0	4,0	4,0	0,04	0,04
2		44,0	40,7	14,4	17,8	0,16	0,20
3		40,7	38,0	12,8	28,4	0,14	0,33
4		38,0	36,0	10,2	35,7	0,11	0,44

### 2.1.3. Сочетание горячей РСП и горячей РК (2 вариант)

Заготовки после стана «14-40» диаметром 23 мм нагревали в камерной электропечи сопротивления до температуры 900 °С в течении 40 минут. Затем заготовки прокатывали на стане «10-30» до диаметра 12,7 мм за 3 прохода со средним коэффициентом вытяжки за проход 1,49, максимальным 1,62 и суммарным 3,28. После каждого прохода раскаты помещали в печь на 3-5 минут для перенастройки стана на новый калибр. Прокатку вели при угле подачи 18° и частоте вращения валков 110 об/мин.

Перед операциейковки, заготовки подвергали нагреву в камерной электрической печи с нагревателями сопротивления. Между проходами промежуточную заготовку помещали в печь и производили замена бойков на меньший диаметр. Существует проблема измерения температуры заготовки в ковочном узле и перед ним. В настоящее время приходится в основном ориентироваться на температуру в печи, что не всегда отражает фактические условия деформации.



Исходный прутко-заготовка диаметром 12,6 мм нагревался в проходной электропечи сопротивления до температуры 800 °С в течении 25 минут. Ротационная ковка (выполнена в ИМЕТ РАН) производилась на машине РКМ-2 до прутка 7,2 мм за 5 проходов (рисунок 23). После каждого прохода прутко помещался в печь с температурой 800 °С для замены бойков под очередное обжатие.

В таблице 9 представлен технологический режим РСП2+ГРК1.

Таблица 9 – Технологический режим РСП2 и РСП2+ГРК1

№ прохода, i	Т <sub>исх</sub> , °C	Диаметр раската, мм.		Относительная степень деформации, %		Относительная степень деформации, %	
		до прохода d <sub>i-1</sub>	после прохода d <sub>i</sub>	За проход	Абс.	за проход, Λ <sub>i</sub>	суммарн., Λ <sub>Σ</sub>
РСП2							
1	900	23,0	19,5	28,1	28,1	0,33	0,33
2		19,5	15,3	38,4	55,7	0,49	0,82
3		15,3	12,7	31,1	69,5	0,37	1,19
РСП2+ГРК1							
1	800	12,6	11	23,8	23,8	0,27	0,27
2		11	10,2	14,0	34,5	0,15	0,42
3		10,2	9,2	18,6	46,7	0,21	0,63
4		9,2	7,7	30,0	62,7	0,36	0,98
5		7,7	7,2	12,6	67,3	0,13	1,12

#### 2.1.4. Сочетание горячей, теплой и холодной ротационной ковки (3 вариант)

Для оценки влияния режимов холодной, теплой и горячей ротационной ковки и последеформационного отжига на структурно-фазовое состояние, механические и функциональные свойства, была проведена дополнительная термомеханическая обработка по схемам, представленным в таблице 10.

1. После РСП2+ГРК1 была проведена последующая ротационная ковка по 4 режимам (рисунок 23):

2. Теплая ротационная ковка (ТРК) при температуре 600 °С с накопленной степенью деформации  $\epsilon=2,14$  (ТРК).
3. Комбинация ТРК при температуре 600 °С ( $\epsilon=1,57$ ), холодной ротационнойковки (ХРК) при комнатной температуре ( $\epsilon=0,49$ ) и последеформационного отжига при температурах 500-700 °С в течение 30 минут в защитной атмосфере аргона с последующим охлаждением в воде (ТРК+ХРК+ПДО500-700).
4. Горячая ротационная ковка при температуре 800 °С с накопленной степенью деформации  $\epsilon=2,14$  (ГРК2).
5. Комбинация ГРК2 при температуре 800 °С ( $\epsilon=1,5$ ), ХРК ( $\epsilon=0,56$ ) и последеформационного отжига при температурах 500-700 °С в течение 30 минут в защитной атмосфере аргона с последующим охлаждением в воде (ГРК2+ХРК+ПДО500-700).

Таблица 10 – Технологические режимы ТРК, ТРК+ХРК+ПДО, ГРК2, ГРК2+ХРК+ПДО

Температура ковки	№ прохода	Диаметр заготовки, мм		Относительная степень деформации, %		Истинная степень деформации (теор.)	
		До прохода	После прохода	За проход	Абс.	За проход	Накопленная
ТРК, ТРК+ХРК+ПДО							
600 °С	1	7	6,2	И 21,6	21,6	0,24	0,24
	2	6,2	5,6	18,4	36,0	0,20	0,45
	3	5,6	5,3	10,4	42,7	0,11	0,56
	4	5,3	4,8	18,0	53,0	0,20	0,75
	5	4,8	4,3	19,7	62,3	0,22	0,97
	6	4,6	3,4	45,4	76,4	0,60	1,44
	7	3,4	3,3	5,8	77,8	0,06	1,50
	8*	3,3	3,2	6,0	79,1	0,06	<b>1,57</b>
	9	3,2	3,1	6,2	80,4	0,06	1,63
	10	2,9	2,9	0,0	82,8	0,00	1,76
	11	2,9	2,7	13,3	85,1	0,14	1,91
	12	2,7	2,5	14,3	87,2	0,15	2,06
	13	2,5	2,4	7,8	88,2	0,08	<b>2,14</b>
Комнатная температура	1	3,2	3,1	6,2	6,2	0,06	0,06
	2	3,1	3	6,3	12,1	0,07	0,13
	3	3	2,8	12,9	23,4	0,14	0,27
	4	2,8	2,6	13,8	34,0	0,15	0,42
	5	2,6	2,5	7,5	39,0	0,08	<b>0,49</b>
ГРК2,ГРК2+ХРК+ПДО							
800 °С	1	7	6,2	21,6	21,6	0,24	0,24
	2	6,2	5,5	21,3	38,3	0,24	0,48
	3	5,5	5,1	14,0	46,9	0,15	0,63
	4	5,1	4,8	11,4	53,0	0,12	0,75
	5	4,8	4,6	8,2	56,8	0,09	0,84
	6	4,6	3,5	42,1	75,0	0,55	1,39
	7	3,5	3,4	5,6	76,4	0,06	1,44
	8*	3,4	3,3	5,8	77,8	0,06	<b>1,50</b>
	9	3,3	3	17,4	81,6	0,19	1,69
	10	3	2,6	24,9	86,2	0,29	1,98
	11	2,6	2,4	14,8	88,2	0,16	<b>2,14</b>
Комнатная температура	1	3,3	3,1	11,8	11,8	0,13	0,13
	2	3,1	2,7	24,1	33,1	0,28	0,40
	3	2,7	2,5	14,3	42,6	0,15	<b>0,56</b>

\* Проходы, после которых прутки отрезали для холодной ротационнойковки

## 2.2 Методики исследований и испытаний

### 2.2.1 Методики исследования структуры и фазового состава

Микроструктуру, фазовое состояние и кристаллографическую текстуру сплава после комбинированной ТМО изучали с помощью методов световой микроскопии, рентгеновской дифрактометрии, просвечивающей электронной микроскопии и сканирующей электронной микроскопии (исследование методом дифракции отраженных электронов).

#### *Световая микроскопия*

Для исследования микроструктуры после РСП1 образцы размером  $8...10 \times 10...20$  мм и толщиной 1 – 2 мм вырезали из заготовок с помощью электроэрозионной резки. После РСП2 и РСП2+ГРК1 круглые образцы толщиной 2 мм были вырезаны в поперечном сечении прутков с помощью охлаждаемого алмазного диска. Для структурных исследований после ТРК, ТРК+ХРК+ПДО, ГРК2, ГРК2+ХРК+ПДО продольную поверхность образцов из прутков длиной 10-20 мм подвергали шлифовке на абразивной бумаге с величиной зернистости от 320 до 4000. Полировку проводили на суспензии *Eposil F* на основе оксида кремния с размером частиц 0,1 мкм в течение 20 мин, при нагрузке 30 Н. В процессе полировки в суспензию добавляются растворы аммиака, перекиси водорода и жидкое мыло. После полировки образцы очищались в ультразвуковой ванне с изопропиловым спиртом в течение 10 минут. Травление поверхности для выявления границ зерен проходило в растворе  $1\text{HF}:3\text{HNO}_3:6\text{H}_2\text{O}$  в течение 20-40 с.

Зеренную структуру подготовленных шлифов изучали на световом оптическом микроскопе «*Versamet-2 Union*». Средний размер зерна определяли методом случайных секущих. На изображениях структуры, полученных после световой микроскопии, проводили прямые линии под углами 45 и 135 градусов и измеряли длину всех отрезков, на которых секущая разбивается при пересечении с границами зерен. Из полученных отрезков были сформированы 10 групп. В группу номер  $i$  входят отрезки длиной  $(i-1)\Delta < d_i \leq i\Delta$ , где  $\Delta$  – разница между максимальной и минимальной длин отрезков, деленая на количество групп.

Среднее значение размера структурного элемента рассчитывается по формуле:

$$\bar{D} = \sum_{i=1}^k \frac{N_i D_i}{\sum N_i} \quad (1)$$

где  $N_i = i^2 \left( \frac{n_i}{2i-1} - \frac{n_i}{2i+1} \right)$  – число зерен в группе  $i$  с истинным размером  $D_i$ ;

$n_i$  – количество отрезков, попавших в группу  $i$  [116].

## **Рентгеноструктурный анализ**

Рентгеноструктурное исследование после РСП1+ХП+ПДО проводили на образцах размером  $8...10 \times 10...20$  мм и толщиной 1-2 мм, приготовленных аналогично образцам для световой микроскопии. Образцы после РСП2+ГРК1 были вырезаны методом электроэрозионной резки размером  $2 \times 3 \times 1$  мм, как показано на рисунке 24. После РСП2 вырезали образцы из центральной зоны (РСП2(Ц)) и из крайней зоны (РСП2(К)). После ТРК, ТРК+ХРК+ПДО, ГРК2, ГРК2+ХРК+ПДО при помощи алмазного диска с водяным охлаждением были вырезаны образцы толщиной 1-2 мм.

Образцы были механически отполированы и затем протравлены в  $1\text{HF}:3\text{HNO}_3$ . Химическое травление проводили не для проявления структуры сплава, а для удаления наклепанного слоя образца.

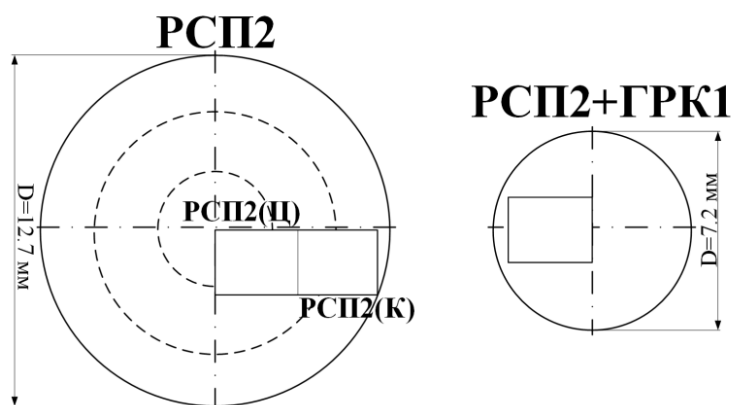


Рисунок 24 – Области для рентгеноструктурного анализа

Фазовый состав заготовок изучали методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре «*PANalytical X'pert Pro*» при комнатной температуре при использовании Cu-K $\alpha$  излучения в интервале брэгговских углов  $2\theta$  от  $30^\circ$  до  $100^\circ$ . По дифрактограммам определяли условную ширину рентгеновских линий  $\beta$ -фазы, измеряя ее на половине высоты. Расчет параметров решетки  $\alpha''$  и  $\beta$ - фаз проводился по методам наименьших квадратов и экстраполяции параметров решетки  $\beta$ -фазы на  $\theta=90^\circ$  [117, 118].

### **Расчет кристаллографического направления, соответствующего максимальной деформации решетки при мартенситном превращении**

Максимальную деформацию решетки при мартенситном превращении ( $MTLS_{max}$ ) рассчитывали по основным компонентам ( $\epsilon_i$ ) перехода тензора деформации, т.е. по

относительным удлинением вдоль главных осей деформации (рисунок 25). Тензор деформации рассчитывался по компонентам метрических тензоров конечной и исходной решеток используя методику, аналогичную описанной в [119].

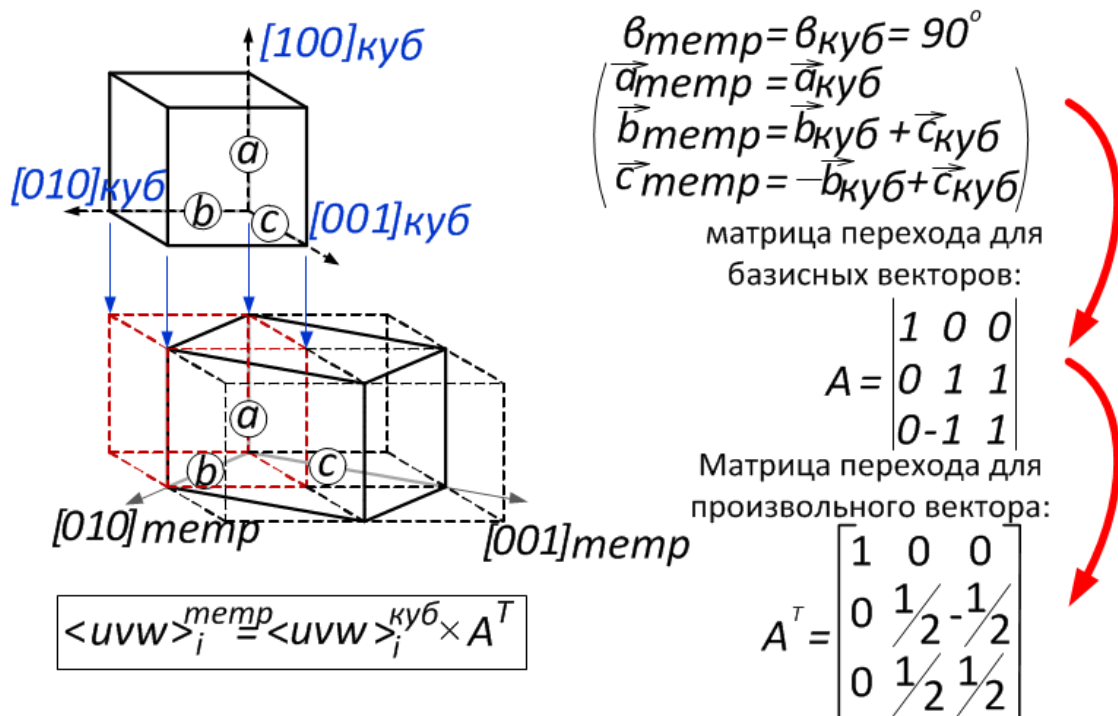


Рисунок 25 – Изменение системы трансляций из кубической в тетрагональную

$MTLS_{max}$  был получен как максимальное относительное удлинение вдоль одной из трех основных осей деформации, когда тетрагональная решетка  $\beta$ -фазы (с параметрами  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$  и  $a \neq b = c = a\sqrt{2}$ ) преобразуется в соответствующую орторомбическую решетку  $\alpha''$ -фазы ( $a \neq b \neq c$  и  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ).

Кристаллографическое направление  $\langle uvw \rangle_{MTLS_{max}}$ , соответствующее  $MTLS_{max}$  в кубическом монокристалле  $\beta$ -аустенита, определяется как направление, вдоль которого решетка  $\beta$ -фазы (в эквивалентном тетрагональном представлении) претерпевает максимальную относительную деформацию при  $\beta \rightarrow \alpha''$  мартенситном превращении:

$$\varepsilon_{\langle uvw \rangle}^{A \rightarrow M} = \varepsilon_{ij}^{A \rightarrow M} = \frac{(r_{ij}^{r_{homb}} - r_{ij}^{tetr})}{r_{ij}^{tetr}} \quad (2)$$

где  $r_{ij}$  - расстояние между «i»-ым и «j»-ым узлами кристаллической решетки вдоль определенного кристаллографического направления  $\langle uvw \rangle$  в тетрагональной и ромбической решетке,

$$r_{ij}^{r_{homb}} = \sqrt{a^2(x_i - x_j)^2 + b^2(y_i - y_j)^2 + c^2(z_i - z_j)^2} \quad (3)$$

$$r_{ij}^{tetr} = \sqrt{a^2 [(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2] + c^2 (z_i - z_j)^2} \quad (4)$$

Матрица перехода для определения индексов  $\langle uvw \rangle$  эквивалентных кристаллографических направлений после изменения трансляций системы с кубического на тетрагональный имеет вид:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1/2 & -1/2 \\ 0 & 1/2 & 1/2 \end{bmatrix} \quad (5)$$

Эта операция позволяет сравнить результаты расчетов для любых возможных  $\langle uvw \rangle_i$  и построить стереографическое распределение деформации кристаллической решетки в системе кубической решетки аустенита, в которой происходит деформация, и определить  $\langle uvw \rangle_{MTLS_{max}}$ , соответствующее  $MTLS_{max}$  [120].

### ***Просвечивающая электронная микроскопия***

Исследование структуры и субструктуры образцов при комнатной температуре проводили методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе «JEOL-2100» при ускоряющем напряжении 200 кВ на тех же образцах, что и для световой микроскопии. Тонкие пленки для ПЭМ готовили из пластинок толщиной 0,1 мм путем электрополировки с использованием 15% раствора  $\text{HNO}_3$  при температуре  $-38^\circ\text{C}$  и оборудования «TENUPOL-5».

### ***Сканирующая электронная микроскопия***

Объектами исследований для сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) служили микрошлифы. Шлифы подготавливали методом механической шлифовки на шлифовальной машине АТМ «Saphir 560» с последующим травлением с использованием  $1\text{HF}+3\text{HNO}_3+6\text{H}_2\text{O}_2$ . Образцы наклоняли на  $70^\circ$  и сканировали при 20 кВ с шагом 2 мкм. После РСП2+ГРК1 исследования были выполнены на трех равномерно распределенных областях размером  $1,5 \times 1,5 \text{ мм}^2$  для образцов после РСП2 (в крайней (РСП2(К)), промежуточной (РСП2(П)) и центральной (РСП2(Ц)) частях заготовки) и двух равномерно расположенных областях  $1,5 \times 1,5 \text{ мм}^2$  для образцов после ГРК1 (в крайней (РСП2+ГРК1(К)) и центральной (РСП2+ГРК1(Ц)) частях заготовки) (рисунок 26). После ТМО по 3 варианту микроструктуру и кристаллографическую текстуру изучали в продольном направлении прутков.

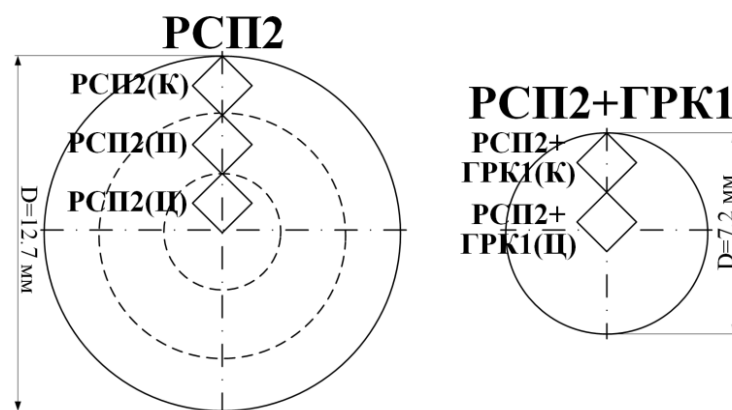


Рисунок 26 – Области для сканирующей электронной микроскопии

Структуру и текстуру сплавов изучали на электронном сканирующем микроскопе «*TESCAN VEGA LMH*», оборудованным устройством дифракции обратного рассеяния электронов (EBSD). Образцы наклоняли на  $70^\circ$  и сканировали при напряжении 20 кВ с шагом 2 мкм.

В методике дифракции обратного рассеяния электронов, анализируются обратно-рассеянные электроны, которые подвергаются когерентной дифракции электронов на кристаллах в образце и впоследствии испускаются со специальными угловыми распределениями. EBSD требует использования специального держателя для наклона образца на  $70^\circ$  к электронному пучку, детектора обратно-рассеянных электронов, который содержит фосфоресцирующий экран для сбора дифрагированных обратно-рассеянных электронов на большой телесный угол и цифровую камеру [121]. Там, где конусообразные пучки электронов пересекаются с фосфоресцентным экраном, они оставляют след в виде тонких полос, называемых линиями Кикучи. Каждая из этих полос соответствует определенной группе кристаллических плоскостей. С помощью специальных компьютерных программ автоматически определяется положение каждой из линий Кикучи, производится сравнение с теоретическими данными о соответствующей кристаллической фазе и быстро вычисляется трехмерная кристаллографическая ориентация. Для получения карт ориентации кристаллитов электронный зонд последовательно перемещается по регулярной сетке точек, для каждой точки формируется картина ДОЭ, компьютерная программа индексирует ее и сохраняет информацию об ориентации и фазовом составе [122].

### 2.2.2 Методики исследования механических и функциональных свойств

Механические свойства сплава после ТМО определяли путем измерения твердости и проведения статических испытаний на растяжение. Для определения комплекса



функциональных свойств проводили испытания двух видов: функциональные усталостные испытания и испытания на сверхупругость.

### ***Измерение твердости***

Измерение твердости проводилось на твердомере «Metkon Metallography» по методу Виккерса. Испытания проводили при комнатной температуре с нагрузкой 1 кг и выдержкой под нагрузкой в течении 10 с. Твердость измеряли, вдавливая в материал с определенной силой индентор в виде пирамиды. Для определения площади отпечатка индентора, измеряют среднюю длину двух диагоналей  $d$  пирамидального отпечатка. Для каждого образца проводилось не менее десяти измерений.

### ***Статические испытания на растяжение до разрушения***

Статические испытания на растяжение до разрушения (выполнены в Высшей Технологической Школе, г. Монреаль, Канада) после ТМО по 1 и 2 варианту проводили на образцах прямоугольного сечения размерами  $1 \times 1,5 \times 80$  мм с длиной рабочей части 50 мм. После РСП2+ГРК1 образцы для механических испытаний были вырезаны из крайней (РСП2(К)), промежуточной (РСП2(П)) и центральной (РСП2(Ц)) частей заготовки (рисунок 27). После ТРК, ТРК+ХРК+ПДО, ГРК2, ГРК2+ХРК+ПДО испытания проводили на образцах прутков круглого сечения с длиной рабочей части 50 мм. Все испытания проводили при комнатной температуре на испытательной машине «MTS MiniBionix 858». Из полученных диаграмм деформации растяжением определяли условный модуль Юнга  $E$ , удлинение до разрыва  $\delta$ , предел текучести  $\sigma_{0,2}$  и предел прочности  $\sigma_{\sigma}$ .

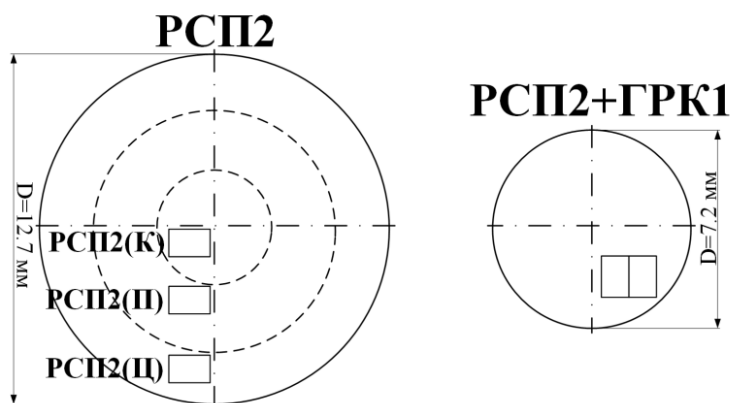


Рисунок 27 – Области для статических испытаний на растяжение до разрушения

## Усталостные испытания на растяжение

Усталостные испытания на растяжение (выполнены в Высшей Технологической Школе, г. Монреаль, Канада) проводили на аналогичных образцах, как для статических испытаний на растяжение до разрушения, при комнатной температуре на испытательной машине «MTS MiniBionix 858» по схеме «деформация растяжением на  $\varepsilon_c=2\%$  – разгрузка» до разрушения.

Форму кривых деформации-разгрузки для каждого цикла анализировали и по ним определяли условный модуль Юнга  $E$ , остаточную деформацию в цикле  $\varepsilon_f$ , накопленную остаточную деформацию  $\varepsilon_{acc}$ , максимальное напряжение в цикле  $\sigma_{max}$  и фазовый предел текучести  $\sigma_{tr}$  (рисунок 28). Основным результатом функциональных усталостных испытаний является количество циклов до разрушения  $N_{max}$ .

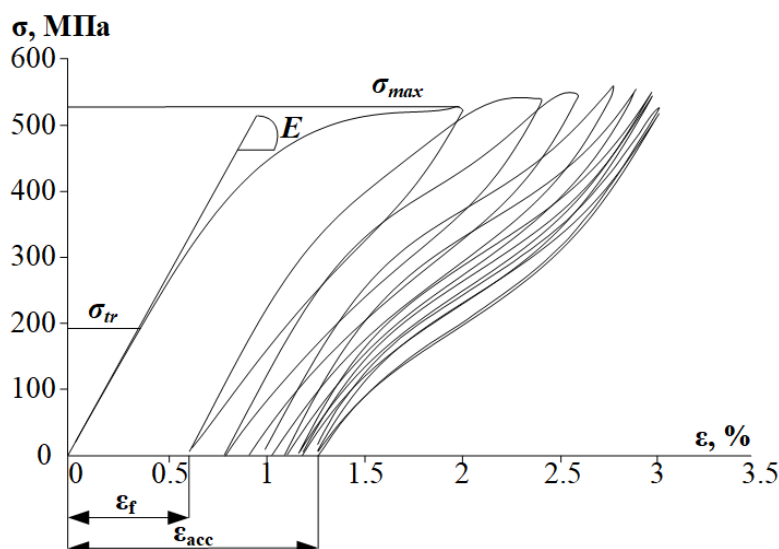


Рисунок 28 – Схема определения параметров по диаграмме деформации-разгрузки

## Функциональные испытания на сверхупругость

Функциональные испытания на сверхупругость (выполнены в Высшей Технологической Школе, г. Монреаль, Канада) проводили по схеме: «деформация на 0,5% - разгрузка» с увеличением деформации в каждом последующем цикле на 0,5% до 6%. Всего было реализовано 12 циклов нагрузки-разгрузки до деформации 6%. Для оценки вклада эффекта памяти формы образцы после испытания отогревали в печи при температуре 120 °С.

Для количественной характеристики свойств сверхупругости и памяти формы, по диаграммам деформации-разгрузки измеряли следующие параметры (рисунок 29):

1.  $\varepsilon^{el}$  – упругая деформация;
2.  $\varepsilon_r^{SE}$  – сверхупругая деформация;

3.  $\varepsilon_r^{el+SE}$  – упругая + сверхупругая деформация;
4.  $\varepsilon_r^{SME}$  – деформация, восстанавливаемая при нагреве;
5.  $\varepsilon_r^{tot} = (\varepsilon_r^{el} + \varepsilon_r^{SE} + \varepsilon_r^{SME})$  – общая восстановленная деформация.

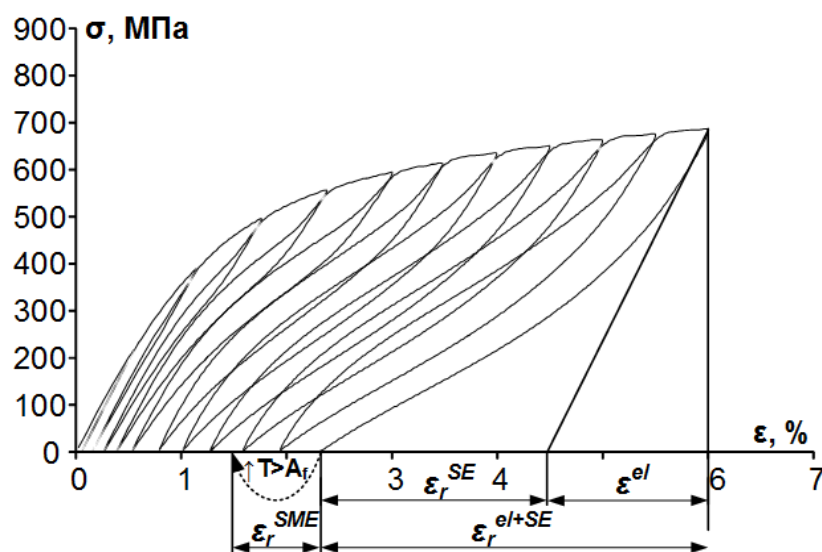


Рисунок 29 – Схема определения характеристик сверхупругости и памяти формы по диаграмме деформации-разгрузки, полученной в ходе испытаний на сверхупругость

### 2.2.3 Метод исследования характеристики поверхности

Поверхность прутков после ТМО по 3 варианту исследовали с использованием стереомикроскопа «*Mikromed MC-2-ZOOM Digital*», измерение шероховатости поверхности образцов проводили на контактном профилометре TR-200. Для каждого образца было выполнено десять измерений шероховатости. Параметр шероховатости  $R_a$  был рассчитан как среднее арифметическое отклонения абсолютных значений отклонений профиля в пределах базовой длины 250 мкм.

### 2.2.4 Методика медико-биологических испытаний

Поверхность образцов подвергали механической шлифовке на абразивной бумаге с величиной зернистости от 320 до 1200. Финишную подготовку поверхности производили с помощью шлифовальных галтовочных абразивных материалов (RFS 03/03 DZ) на центробежной роторной машине «*ОТЕС*». По методикам, аналогичным [123], на образцах после РСП2+ГРК1 проходило культивирование остеобластоподобных клеток MG-63 и исследование их взаимодействия с поверхностью пластин из сплава TZN (выполнено в лаборатории конфокальной микроскопии биологического факультета МГУ).

### 3 Исследования структурно-фазового состояния

#### 3.1 Влияние сочетания РСП и РК на зеренную структуру сплава

Структура исходной заготовки, после вакуумной индукционной плавки и горячего изостатического прессования, представляет собой смесь равноосных рекристаллизованных зерен размером 33 мкм внутри областей размером 100-250 мкм, обрамленных утолщенными границами (рисунок 30). Наблюдается эффект «зернограницной наследственности»: сохраняются следы исходных границ деформированных зерен на фоне мелкой рекристаллизованной структуры, которая наследует исходные границы. Происходит травление не высокоугловых границ исходных зерен, а приграничных областей, вследствие повышенной травимости из-за высокого содержания примесей на предварительной стадии обработки.

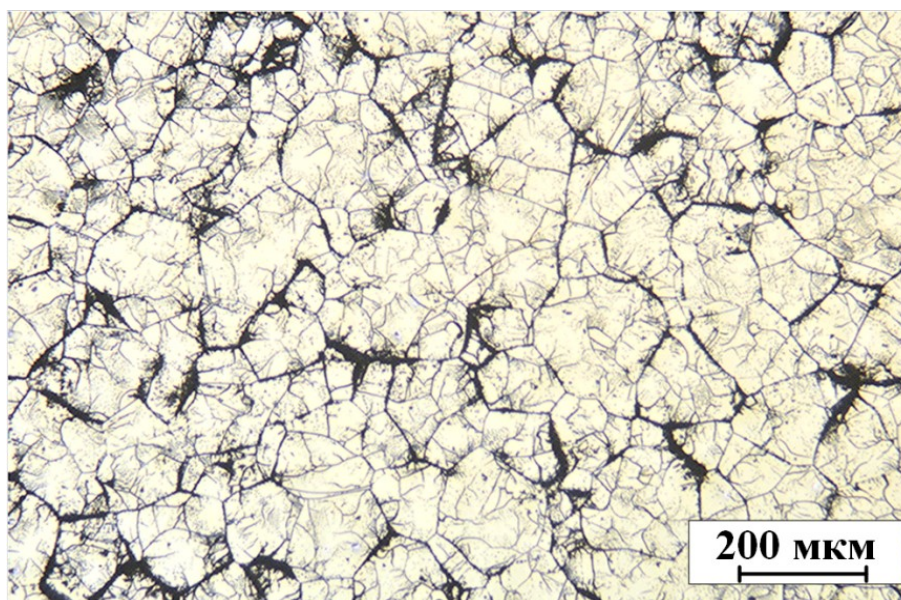


Рисунок 30 – Микроструктура заготовки в исходном состоянии

РСП1 приводит к существенному изменению зеренной структуры (рисунок 31). На крайней части поперечного сечения заготовки структура представляет собой смесь мелких (около 25 мкм) рекристаллизованных зерен и более крупных зерен. Предполагается, что процесс динамической рекристаллизации (на краю сечения) сменяется процессом динамической полигонизации (ближе к центру сечения) в соответствии с изменением условий деформации. При движении от края к центру сечения заготовки средний размер зерна увеличивается с 35 до 140 мкм.



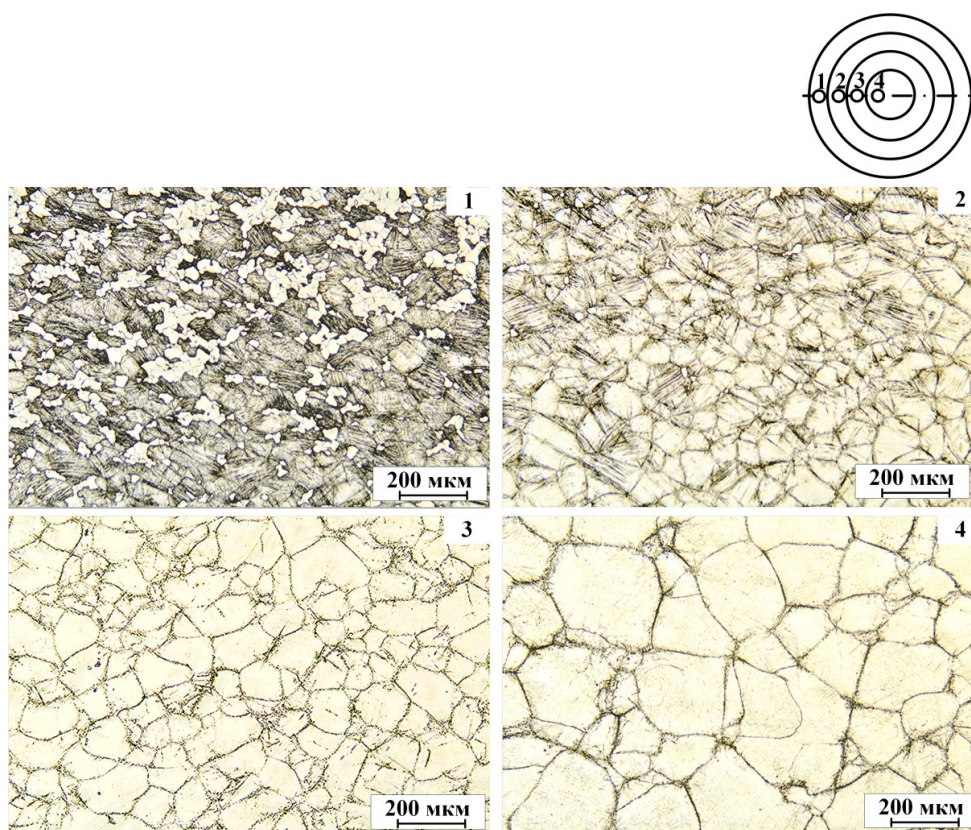


Рисунок 31 – Микроструктура заготовки после РСП1 от края к центральной части поперечного сечения заготовок

Изображения зеренной структуры поперечного и продольного сечения заготовок после РСП2 представлены на рисунках 32 и 33. После РСП2 наблюдается схожий с РСП1 характер неоднородности. На краю и в промежуточной части сечения заготовки после РСП2 значительно больше мелких рекристаллизованных зерен, чем после РСП1, вследствие большей степени деформации, поскольку увеличение накопленной энергии деформации ускоряет рекристаллизацию. Происходит более значительное изменение размера зерна по сечению (от 25 до 208 мкм). Также выявляется неоднородность по продольному сечению заготовки (рисунок 33). Было выявлено, что РСП2+ГРК1 (рисунок 34) приводит к выравниванию размера зерна (от 25 до 31 мкм) по сечению заготовки. Такой эффект достигается благодаря другим условиям деформации в ходе ротационной ковки, в отличие от радиально-сдвиговой прокатки, при которых центральная часть заготовки подвергается большим локальным деформациям.

На рисунке 35 приведены средние размеры зерен по сечению заготовки в исходном состоянии; после РСП1, РСП2, РСП2+ГРК1 (от края к центральной части поперечного сечения).



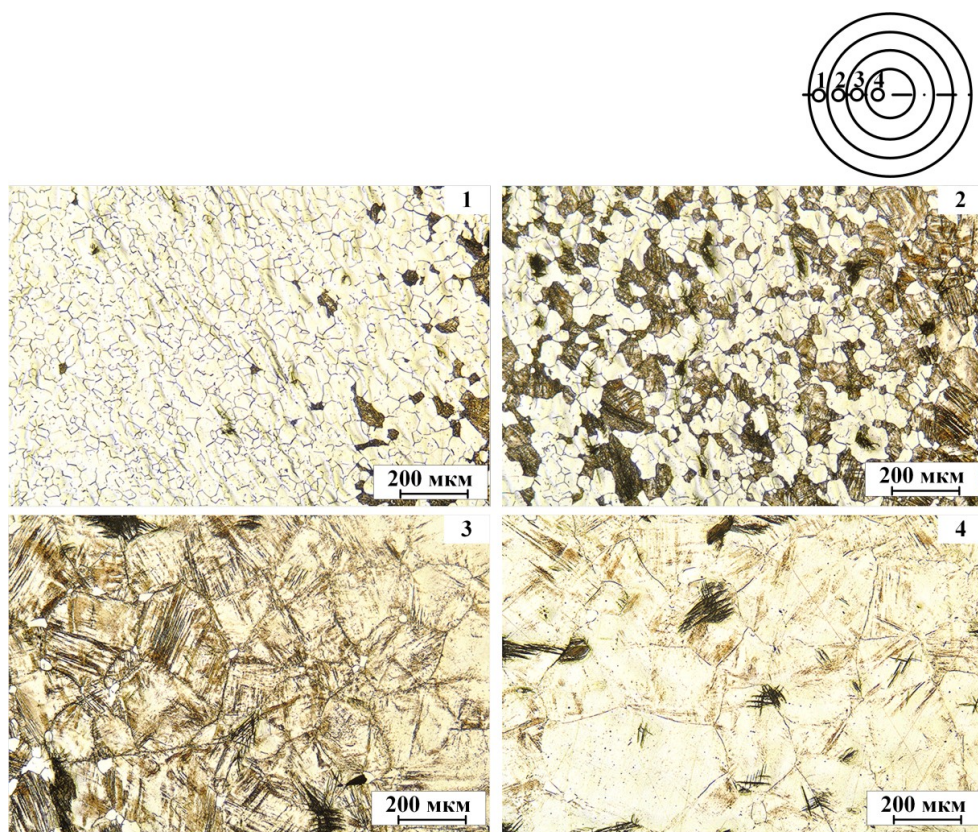


Рисунок 32 – Микроструктура заготовки после РСП2 от края к центральной части поперечного сечения заготовки

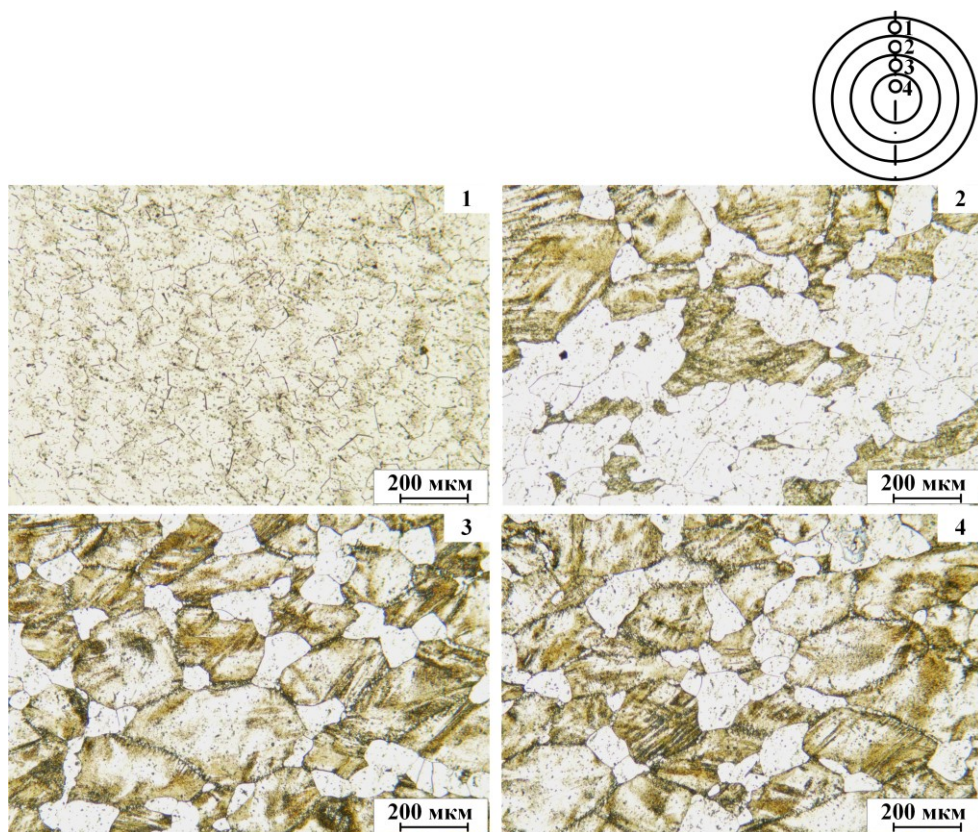


Рисунок 33 – Микроструктура заготовки после РСП2 от края к центральной части продольного сечения заготовки



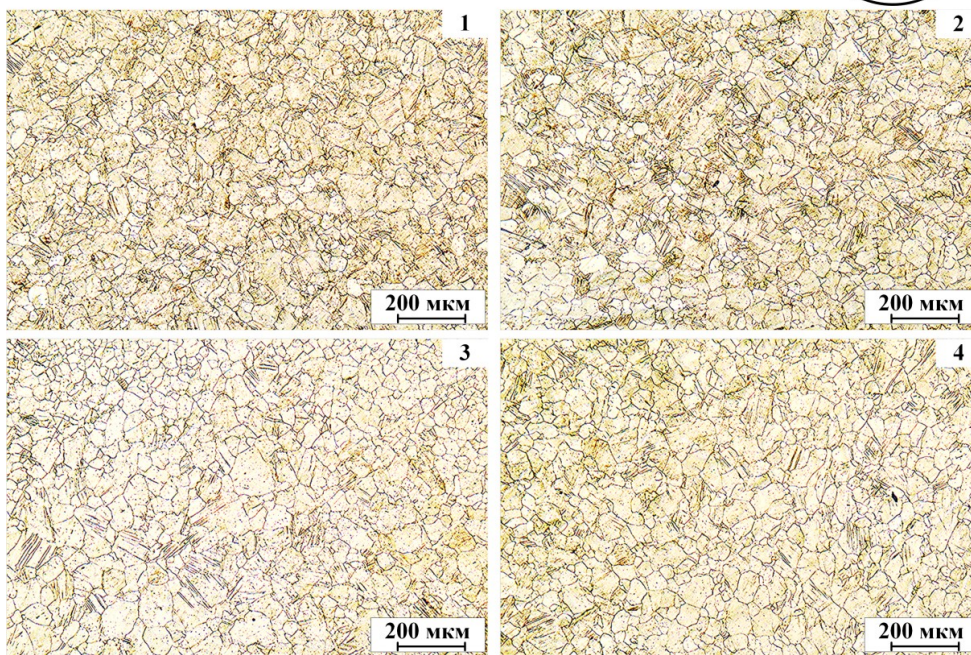
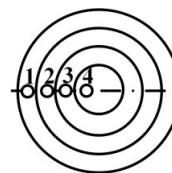


Рисунок 34 – Микроструктура заготовки после РСП2+ГРК1 от края к центральной части поперечного сечения заготовки

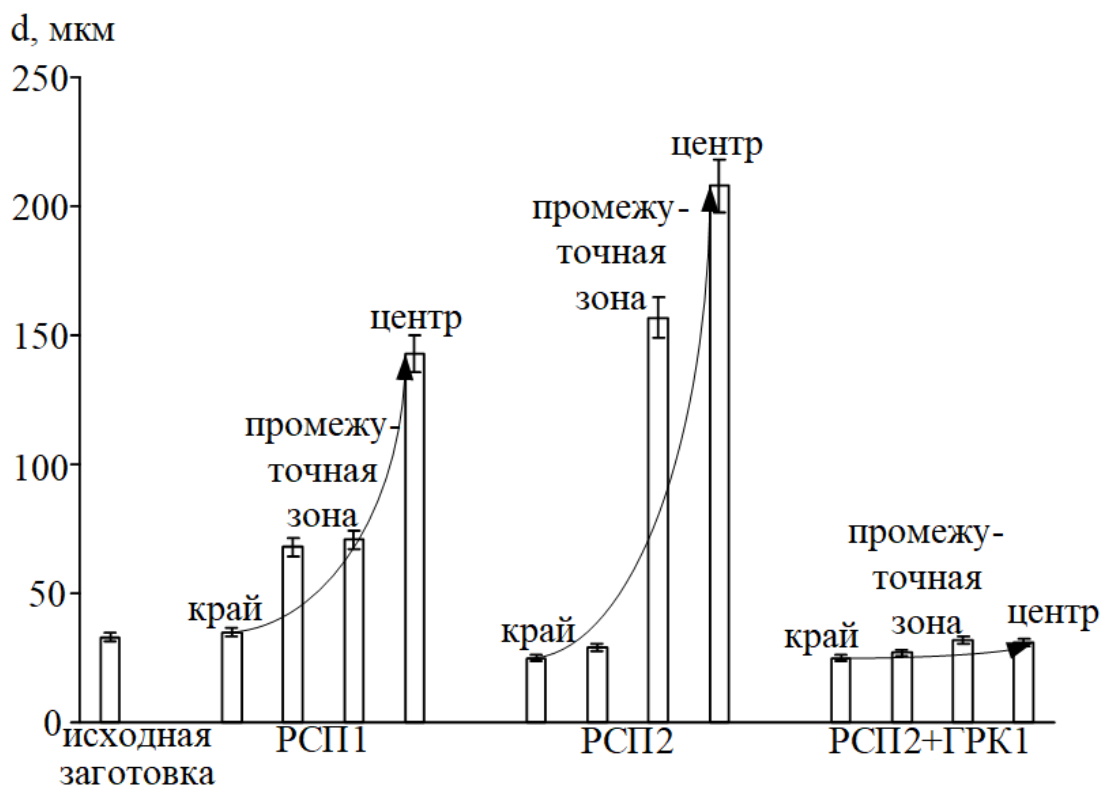


Рисунок 35 – Средний размер зерна по сечению заготовки в исходном состоянии, после РСП1, РСП2, РСП2+ГРК1

### 3.2 Влияние ТРК, ГРК и ХРК в сочетании с ПДО на зеренную структуру сплава

Как видно из изображений, представленных на рисунке 36, в результате ТРК и ГРК2 формируется однородная зёрненная структура, которая представляет собой смесь равноосных зерен со средним размером 9 мкм после ТРК и 30 мкм после ГРК2 (рисунок 36 а, б). ХРК способствует удлинению зерен в направлении вытяжки. Средний размер зерна в двух измерениях (в направлении вытяжки и перпендикулярно направлению вытяжки) составляет 13×8 мкм после ТРК+ХРК и 56×33 мкм после ГРК2+ХРК (рисунок 36 в, г). Сочетание теплой/горячей и холоднойковки формирует более крупное зерно в сравнении с теплой/горячей ковкой при соответствующих температурах, что объясняется разной степенью горячей деформации:  $\epsilon \approx 1,5$  при ТРК/ГРК+ХРК и  $\epsilon \approx 2,1$  при ТРК/ГРК. Чем больше степень теплой/горячей деформации, тем в большей степени проходит процесс динамической рекристаллизации и, тем соответственно меньше конечный размер зерна.

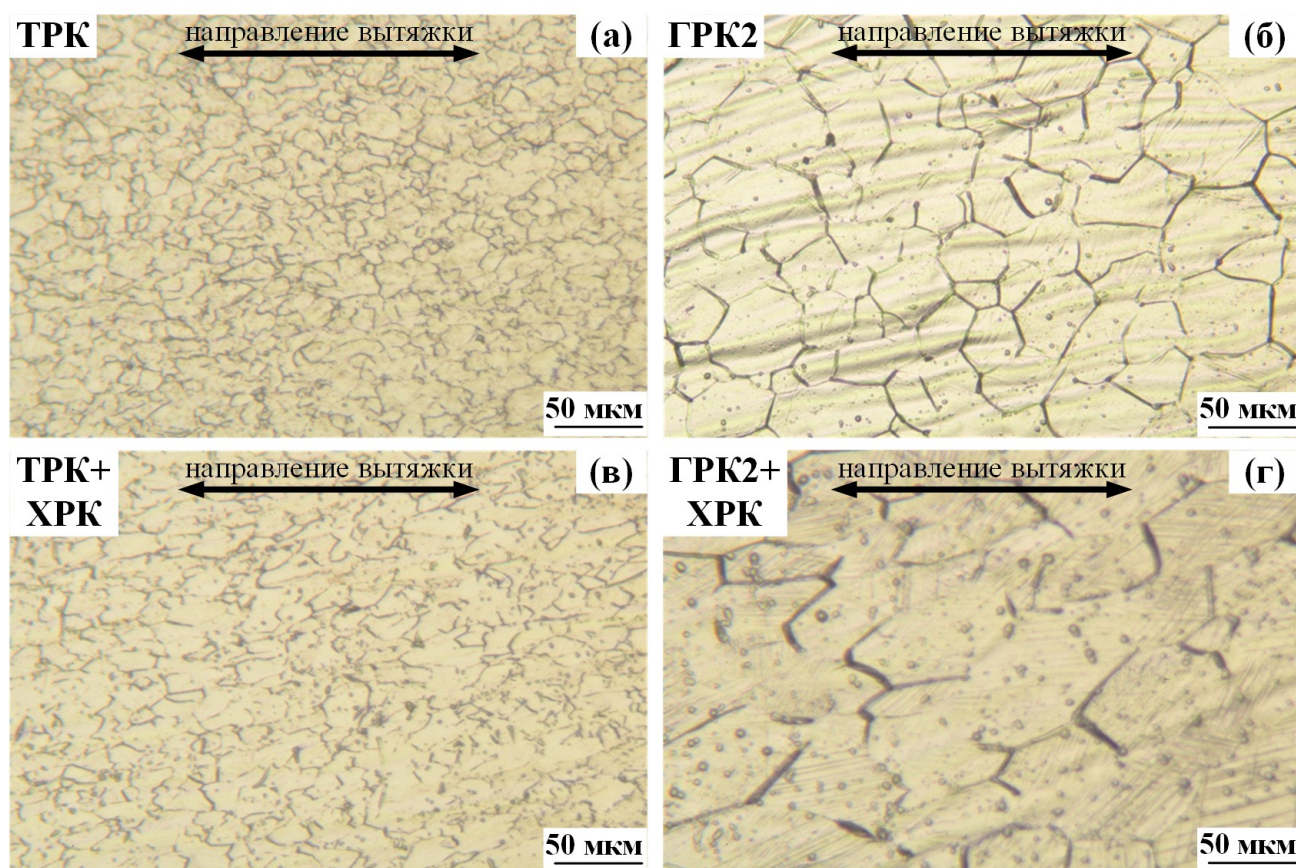


Рисунок 36 – Структура прутка после ТРК (а), ГРК2 (б), ТРК+ХРК (в) и ГРК2+ХРК (г)

Эволюция зеренной структуры в результате ПДО после комбинированной ротационнойковки представлена на рисунке 37. После отжига при 525 °С структура практически не изменяется: 8×6 мкм после ТРК+ХРК+ПДО525 и 50×39 мкм после ГРК2+ХРК+ПДО525



(рисунок 37 а, б). Небольшое уменьшение размера зерна, наблюдаемое после ПДО, связано с локальным развитием рекристаллизации. Отжиг при 550 °С приводит к формированию полностью рекристаллизованной структуры, средний размер равноосных зерен становится практически одинаковым 4 и 5 мкм (рисунок 37 в, г). При дальнейшем повышении температуры отжига происходит рост рекристаллизованных зерен. После ПДО при температуре 700 °С размер зерен увеличивается до 14 мкм после ТРК+ХРК и 25 мкм после ГРК2+ХРК (рисунок 37 д, е). Результаты расчета размера структурных элементов представлены на рисунке 38.

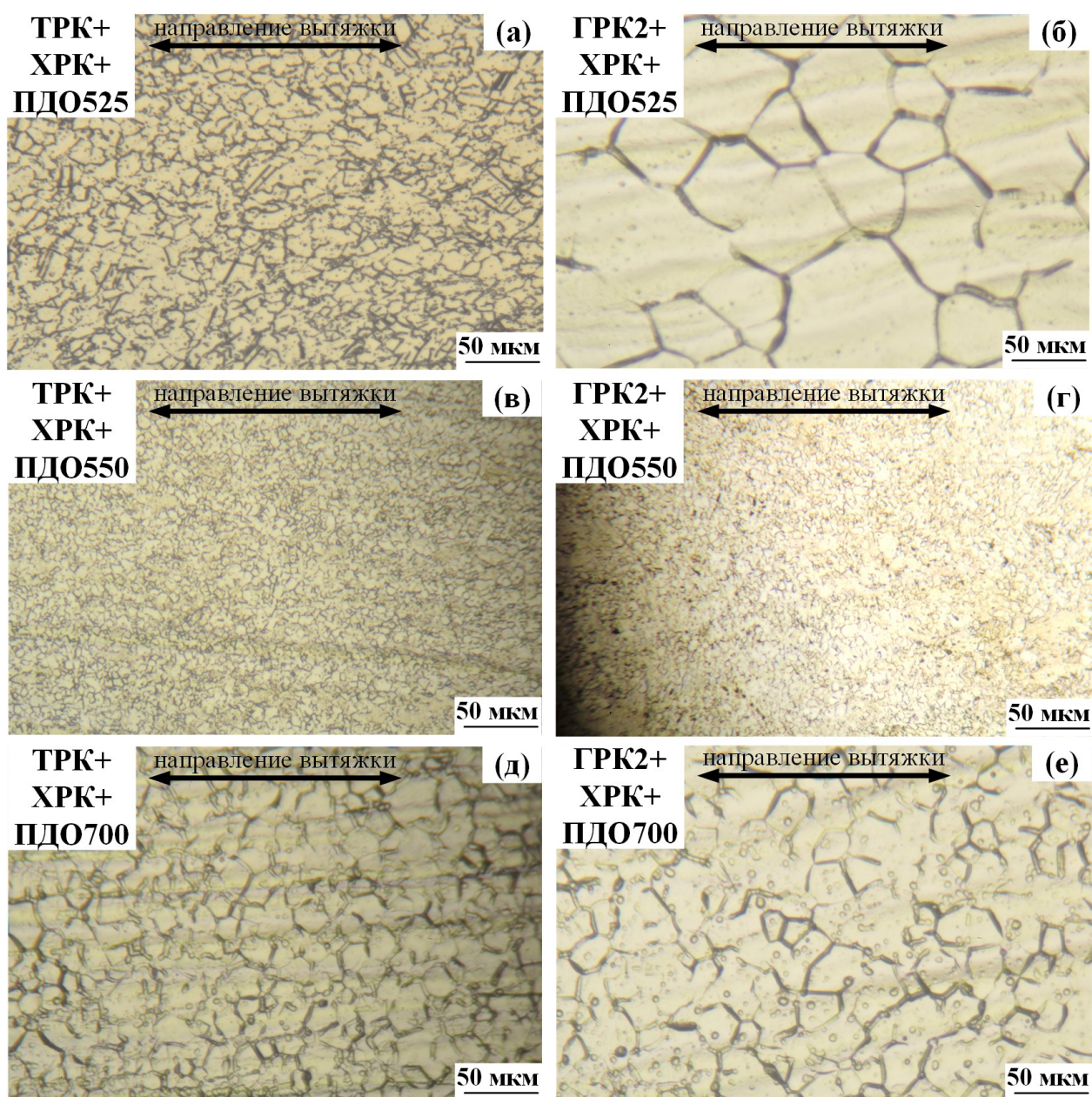


Рисунок 37 – Структура прутка после ТРК+ХРК+ПДО525 (а), ГРК2+ХРК+ПДО525 (б), ТРК+ХРК+ПДО550 (в), ГРК2+ХРК+ПДО550 (г), ТРК+ХРК+ПДО700 (д) и ГРК2+ХРК+ПДО700 (е)

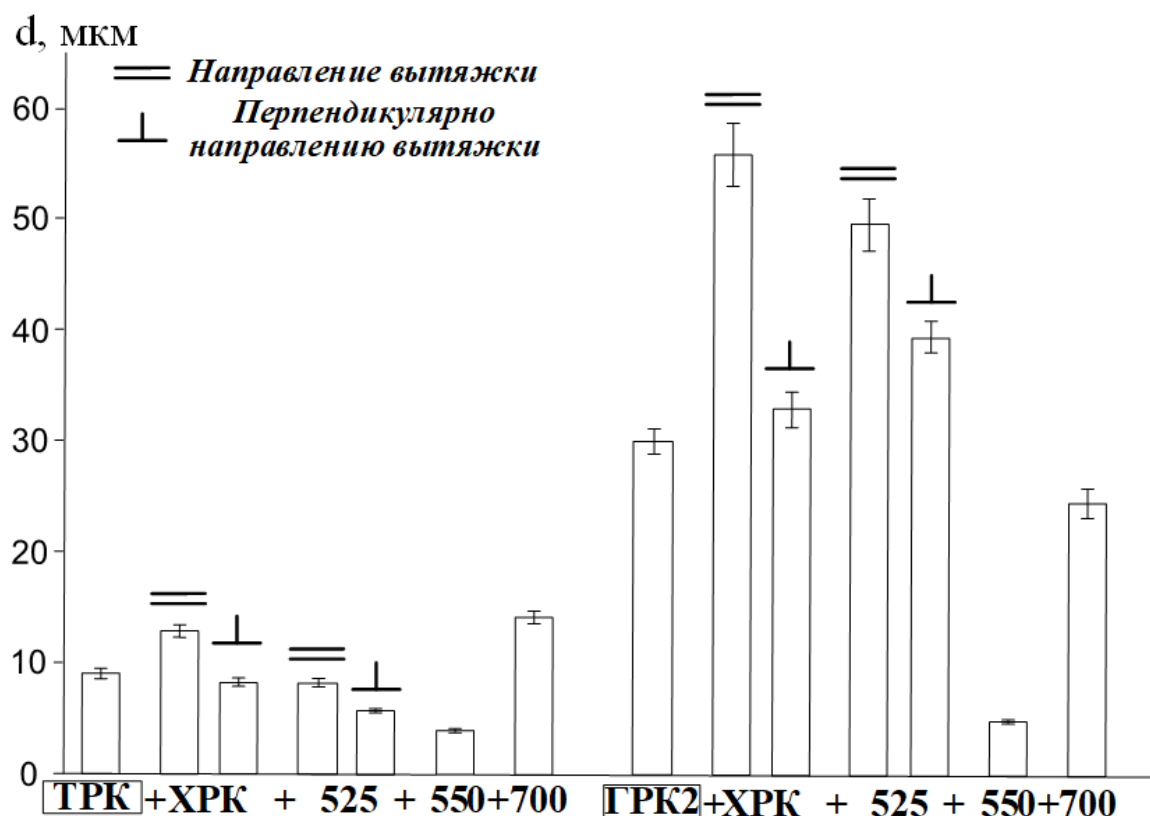


Рисунок 38 – Средний размер зерна по сечению заготовки после разных режимов ТМО по 3 варианту

### 3.3 Влияние сочетания РСП и НТМО на структурно-фазовое состояние сплава

На рисунке 39 представлены рентгеновские дифрактограммы сплава TZN после РСП1 и последующей низкотемпературной термомеханической обработки. В результате рентгеноструктурного анализа выявлено, что во всех случаях основной фазой составляющей является ОЦК  $\beta$ -фаза. Рефлексы  $\omega$ -фазы после горячей прокатки и последующего охлаждения на воздухе не обнаружены. После холодной прокатки присутствуют линии  $\alpha'$ -мартенсита. При отжиге в интервале температур 450-500 °С наблюдали незначительное количество низкотемпературной  $\alpha$ -фазы.

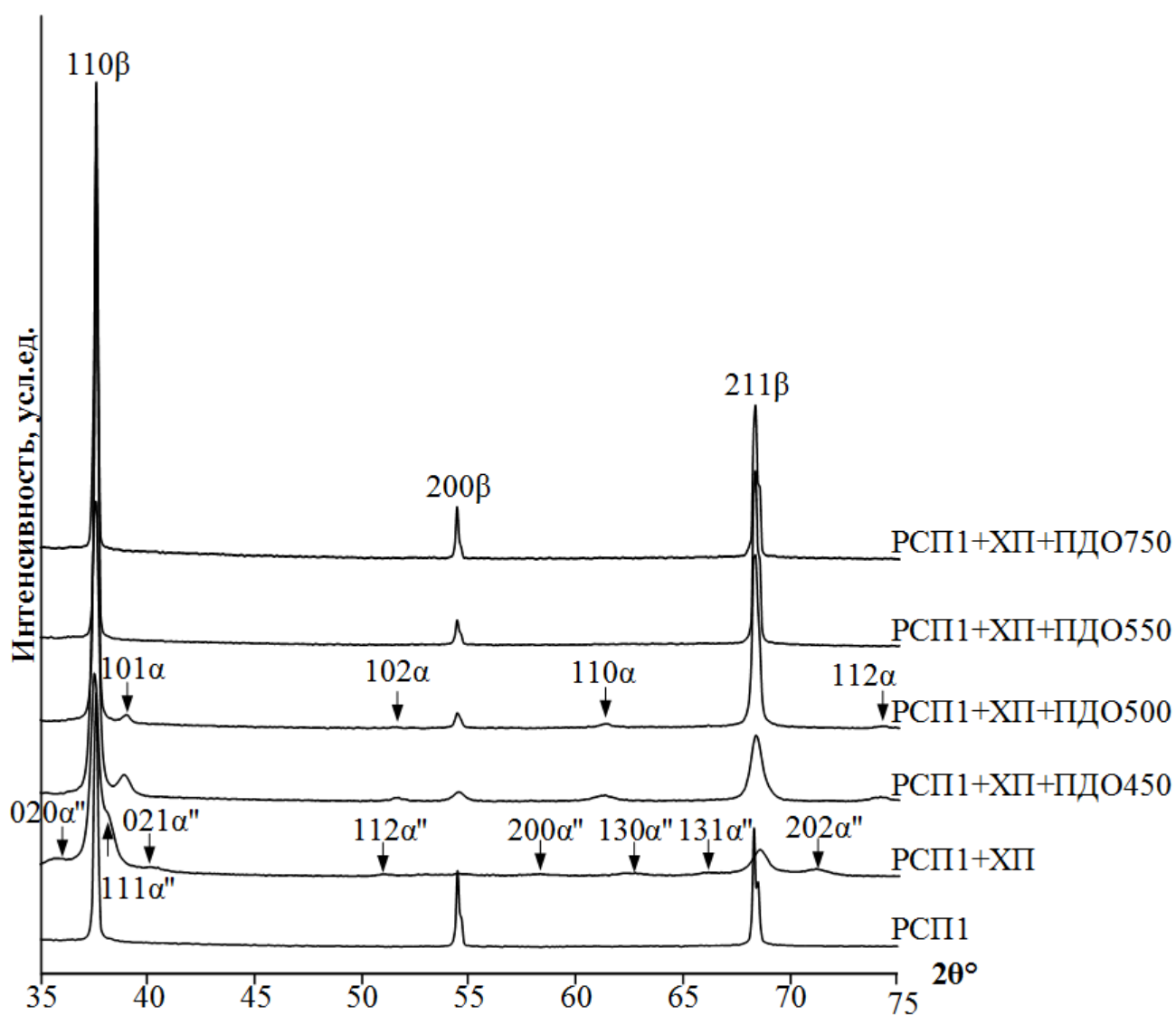


Рисунок 39– Рентгеновские дифрактограммы поверхности сплава TZN после РСП1, РСП1+ХП и РСП1+ХП ( $\epsilon=0,3$ )+ПДО; температуры ПДО 450, 500, 550, 550 °С

По изменению ширины линий  $\beta$ -фазы судили о дефектности структуры в разных состояниях. На рисунке 40 представлен график зависимости ширины линий  $\beta$ -фазы от температуры ПДО после РСП1+ХП+ПДО. После ПДО при 450 °С линии  $\beta$ -фазы сильно уширились, что отражает значительное повышение концентрации дефектов решетки. С повышением температуры ПДО с 450 °С до 750 °С, ширина линий  $\beta$ -фазы сначала быстро уменьшилась (450–600 °С), затем постепенно уменьшалась и стабилизировалась в результате развития процессов возврата (ПДО при 450-500 °С), полигонизации (500-600 °С) и рекристаллизации (600-750 °С), соответственно. В результате ПДО после холодной прокатки ширина линий после РСП1 больше, чем в рекристаллизованном состоянии, что указывает на наличие частично полигонизованной субструктуры.

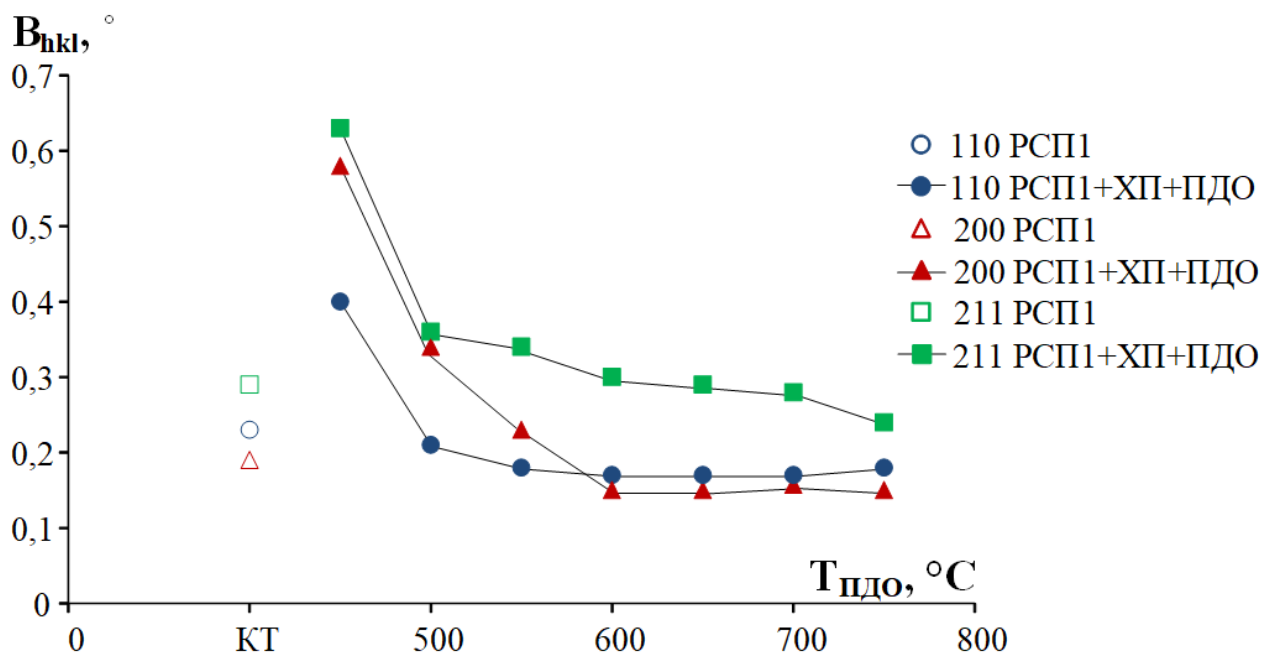


Рисунок 40 – Зависимость ширины линий  $\beta$ -фазы от температуры ПДО после РСП1+ХП+ПДО

### 3.4 Определение параметров решеток фаз. Расчет ориентационной зависимости кристаллографического ресурса обратимой деформации

С использованием параметров решеток  $\beta$  и  $\alpha''$ , определенным из рентгенограмм (таблица 11), был рассчитан теоретический ресурс обратимой деформации. Также для исследуемого сплава TZN были посчитаны ориентационная зависимость кристаллографического ресурса обратимой деформации для растяжения и сжатия в монокристалле аустенита и теоретический ресурс обратимой деформации в изотропном поликристалле аустенита.

Таблица 11 – Параметры решеток фаз сплава TZN после РСП+ХП

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

Максимальные значения деформации решетки при мартенситном превращении во растяжения и сжатия для определенных кристаллографических направлений в монокристалле  $\beta$ -аустенита показаны в таблице 12 для систем кубической и тетрагональной трансляций.

Таблица 12 – Кристаллографическая зависимость теоретического ресурса обратимой деформации для сплава TZN (в монокристалле аустенита)

Индексация кристаллографических направлений $\langle uvw \rangle$ в монокристалле $\beta$ -аустенита			$MTLS_{max}, \%$
Кубическая система		Тетрагональная система	
Направления растяжения	$\langle 001 \rangle$	$\langle 01/21/2 \rangle$	2,99
	$\langle 011 \rangle$	$\langle 010 \rangle$	5,66
	$\langle 111 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	2,21
	$\langle 122 \rangle$	$\langle 120 \rangle$	4,52
	$\langle 013 \rangle$	$\langle 021 \rangle$	4,60
Направления сжатия	$\langle 100 \rangle$	$\langle 100 \rangle$	- 5,09
	$\langle 110 \rangle$	$\langle 11/2-1/2 \rangle$	- 0,97
	$\langle 11-1 \rangle$	$\langle 10-1 \rangle$	- 1,50
	$\langle 22-1 \rangle$	$\langle 21/2-3/2 \rangle$	- 1,77
	$\langle 310 \rangle$	$\langle 31/2-1/2 \rangle$	- 4,25

На основании таблицы 12 был построен треугольник кристаллографической зависимости теоретического ресурса обратимой деформации для сплава TZN (рисунок 41).

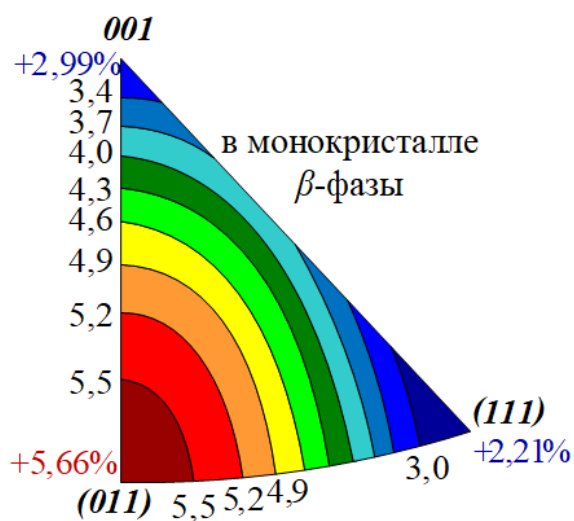


Рисунок 41 – Кристаллографическая зависимость ресурса обратимой деформации, рассчитанная для сплава TZN (в монокристалле  $\beta$ -аустенита)



Согласно расчетам, максимальная величина кристаллографического ресурса обратимой деформации составляет 5,66% в направлении  $\langle 011 \rangle_\beta$ , а наименьшая 2,21% в направлении  $\langle 111 \rangle_\beta$ . Ресурс для нетекстурованного поликристалла составляет 5,16%. Таким образом, можно констатировать, что, хотя текстура РСП2+ГРК1 в направлении  $\langle 212 \rangle_\beta$  не является наиболее благоприятной для реализации обратимой деформации, она должна приводить к обратимым деформациям в направленииковки в диапазоне от 4,52 до 5,16%. Поскольку текстура в направлении  $\langle 212 \rangle_\beta$  не является сильной, теоретический ресурс обратимой деформации можно оценить как  $\sim 5\%$ .

### 3.5 Влияние сочетания РСП и ГРК на структурно-фазовое состояние сплава

Рентгеновские дифрактограммы, полученные непосредственно после РСП2 и РСП2+ГРК1, показаны на рисунке 42. Не обнаружено  $\alpha$ -,  $\alpha''$ - и  $\omega$ -фазы после РСП2, РСП2+ГРК1 и последующего охлаждения на воздухе.

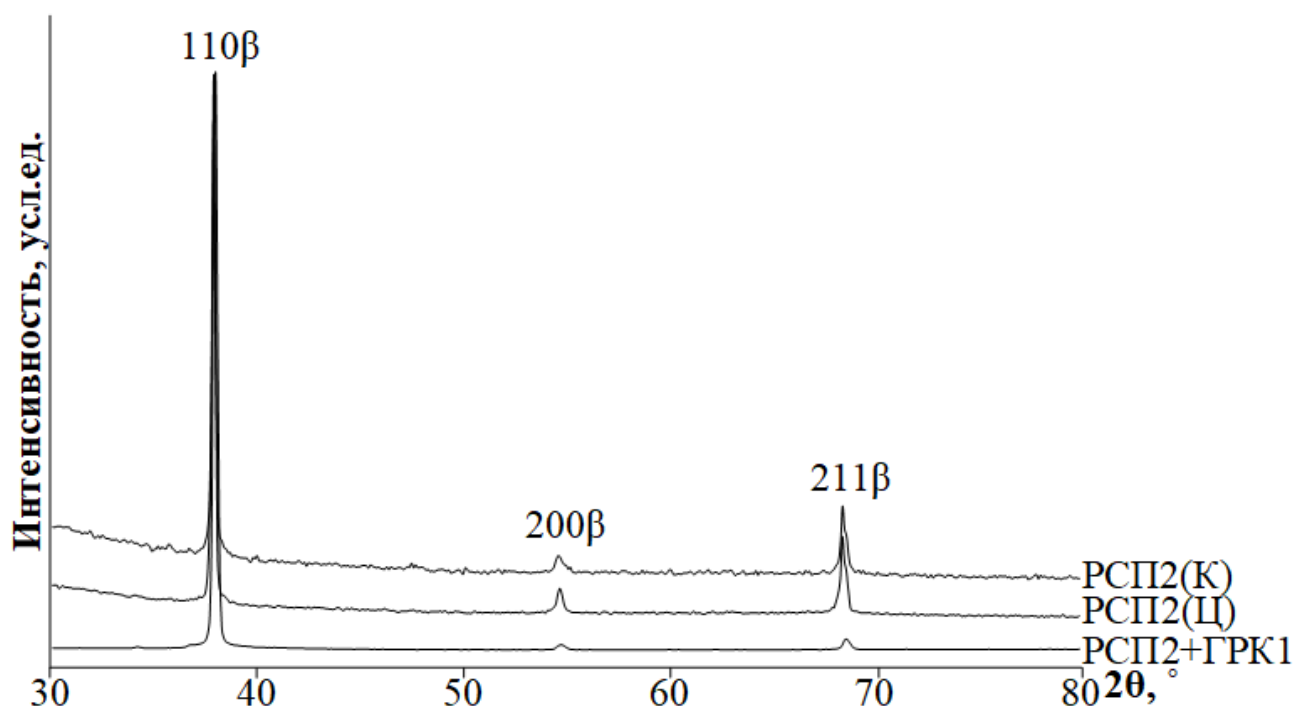


Рисунок 42 – Рентгеновские дифрактограммы поверхности сплава TZN после РСП2 в крайней части заготовки, после РСП2 в центральной части заготовки и после РСП2+ГРК1

### 3.6 Влияние сочетания РСП и ГРК на структурно-фазовое состояние сплава

Рентгенографический анализ влияния сочетания горячей и теплой РК с НТМО показал схожие с РСП1+НТМО особенности изменения фазового состава (рисунок 43, 44). В результате

холодной ротационнойковки кроме основной  $\beta$ -фазы присутствует малое количество  $\alpha''$ -мартенсита. Охлаждение на воздухе после ГРК2 не приводит к формированию охрупчивающей  $\omega$ -фазы. Низкотемпературная  $\alpha$ -фаза формируется в ходе ПДО при 500 °С. Повышение температуры ПДО до 525 °С приводит к формированию однофазного состояния сплава.

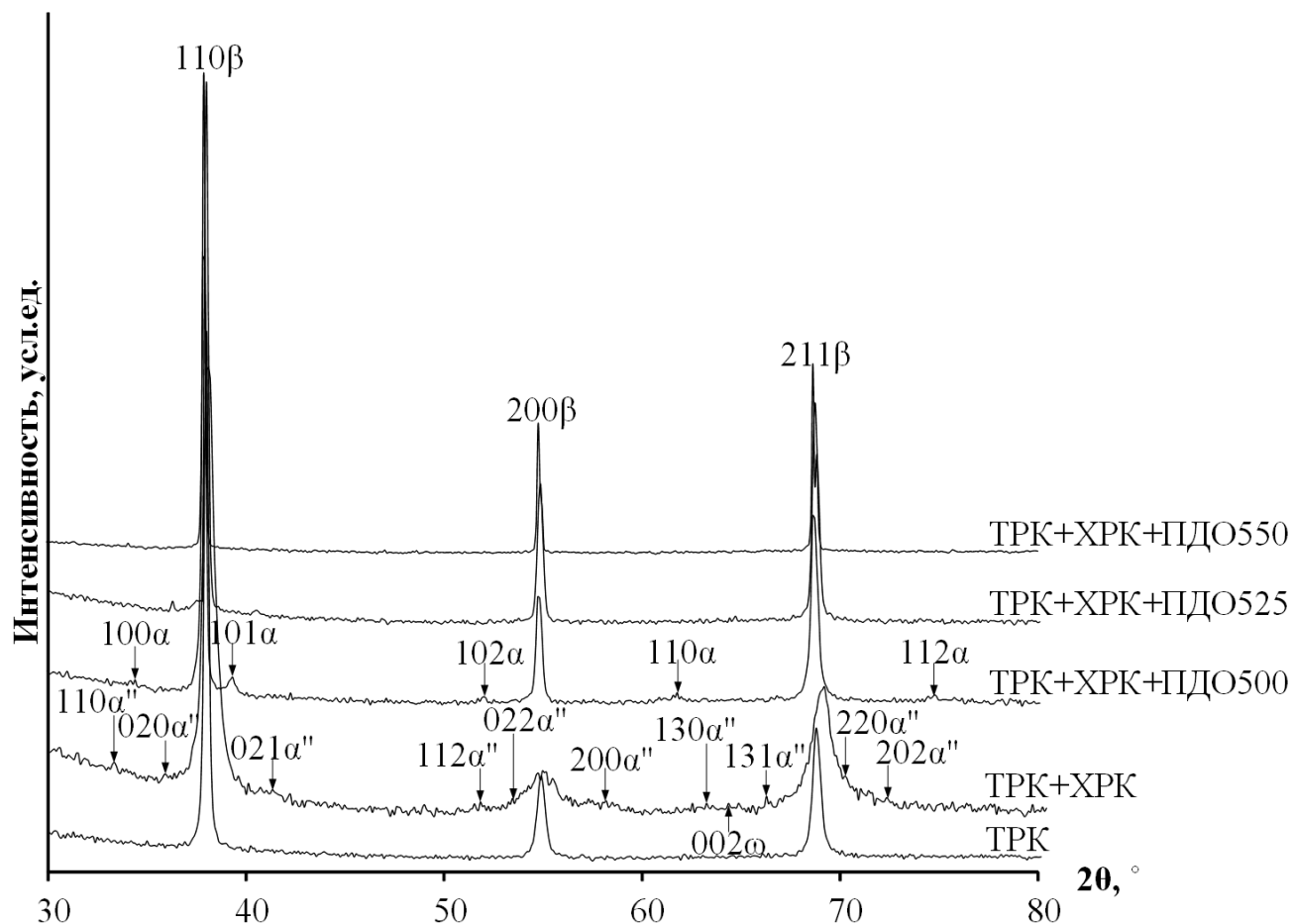


Рисунок 43 – Рентгеновские дифрактограммы поверхности сплава TZN после ТРК, ТРК+ХРК и ТРК+ХРК+ПДО; температуры ПДО 500, 525, 550 °С

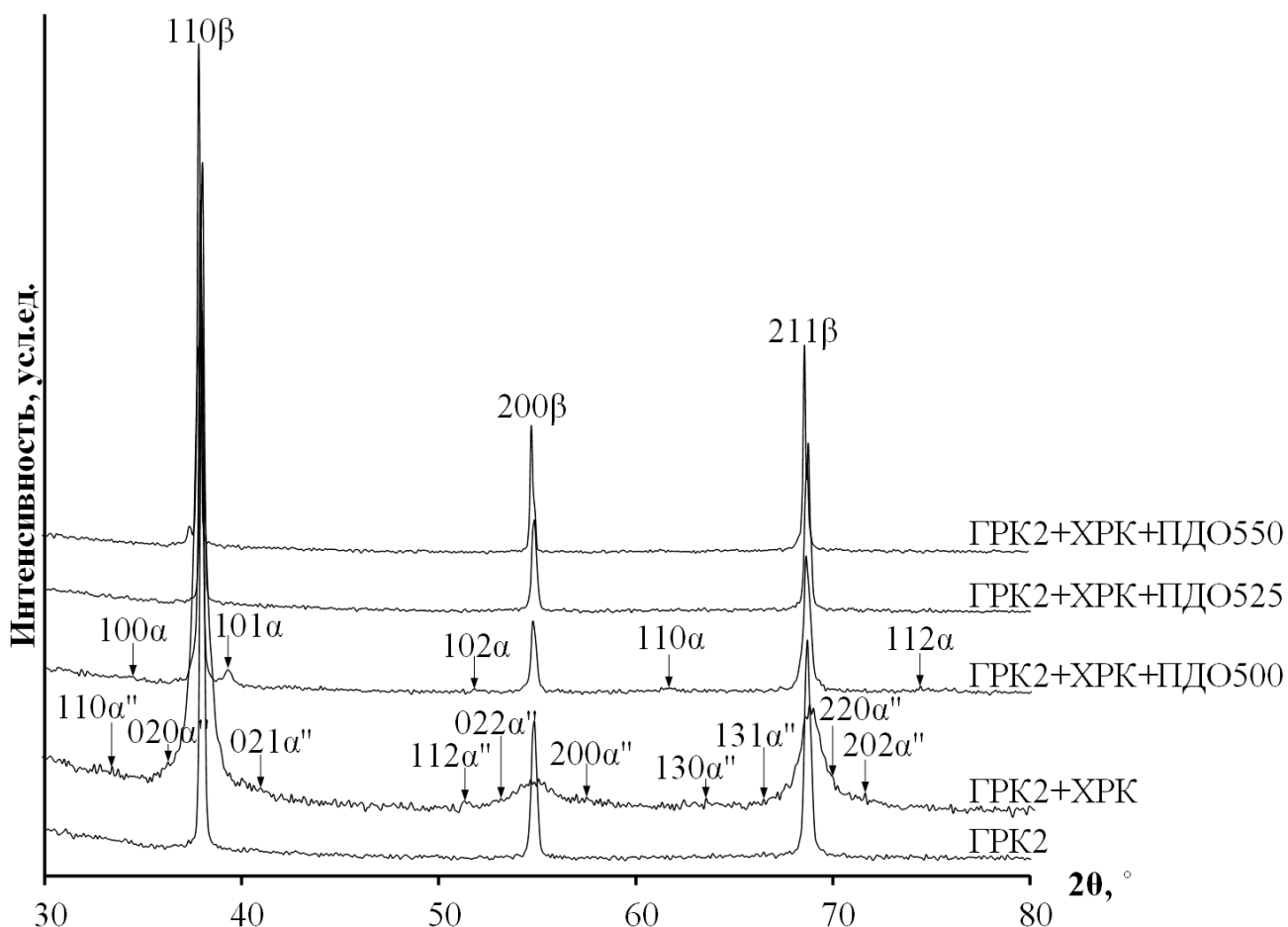


Рисунок 44 – Рентгеновские дифрактограммы поверхности сплава TZN после ГРК2, ГРК2+ХРК и ГРК2+ХРК+ПДО; температуры ПДО 500, 525, 550 °С

Сразу после ХРК линии  $\beta$ -фазы уширены гораздо больше, чем после ХП, вследствие более резкого повышения дефектности решетки (рисунок 45). После ПДО при 500 °С ширина линий  $\beta$ -фазы резко уменьшилась в результате ускоренного протекания процессов возврата и полигонизации. Все это объясняется в 2 раза большей степенью деформации, чем в случае ХП. С повышением температуры ПДО от 500 до 550 °С ширина линий  $\beta$ -фазы уменьшается с развитием рекристаллизации. Стоит особо отметить, что линии  $\beta$ -фазы после ТРК и ГРК2 уширены, и их ширина соответствует, или в случае ХРК больше, ширине линий после ПДО при 500-525 °С. Это объясняется наличием дефектов кристаллической решетки, вероятно малоугловых границ, сформированных в результате динамической полигонизации.



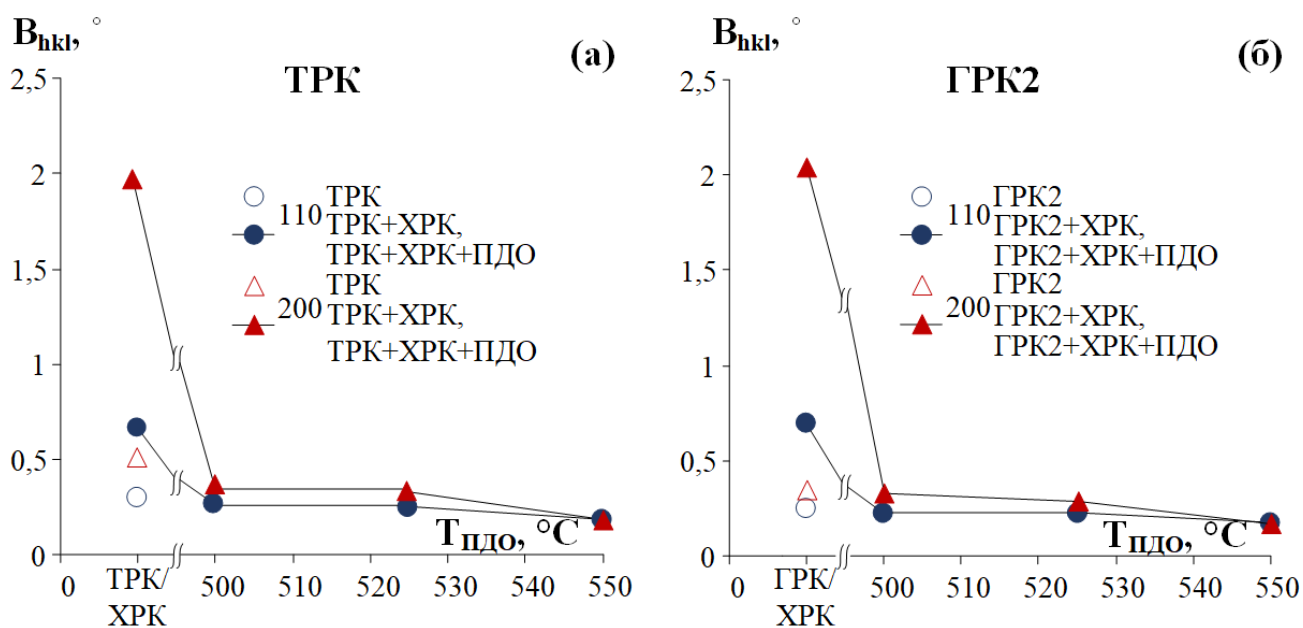


Рисунок 45 – Изменение ширины рентгеновских линий  $\beta$ -фазы сплава после ТРК (а) и ГРК2 (б) и последующих режимов термообработки

### 3.7 Исследование структуры сплава после сочетания РСП и НТМО методом просвечивающей электронной микроскопии

Исследование структуры и субструктуры при помощи просвечивающей электронной микроскопии было проведено на образцах, подвергнутых РСП1, РСП1+ХП+ПДО500 и РСП1+ХП+ПДО550. Соответствующие светлопольные и темнопольные изображения, а также дифракционные картины приведены на рисунках 46-48. По результатам ПЭМ, после РСП1 наблюдаются довольно крупные субзерна, сформированные в результате динамической полигонизации. Субграницы окружают субзерна диаметром 1-2 мкм. Комбинированная ТМО, включающая РСП, холодную прокатку ( $\epsilon=0,3$ ) и ПДО при 500 °С, формирует статически полигонизованную наносубзеренную субструктуру  $\beta$ -фазы и некоторое количество  $\alpha$ -фазы, что подтверждает результаты рентгеноструктурного анализа. Кристаллы  $\alpha$ -фазы наследуют субзерна  $\beta$ -фазы. Повышение температуры ПДО до 550 °С приводит к развитию процесса полигонизации и росту субзерен  $\beta$ -фазы от нано- до субмикрометрового размера. В этом состоянии не наблюдалось явно выраженной  $\alpha$ -фазы, образованной при охлаждении или отжиге.

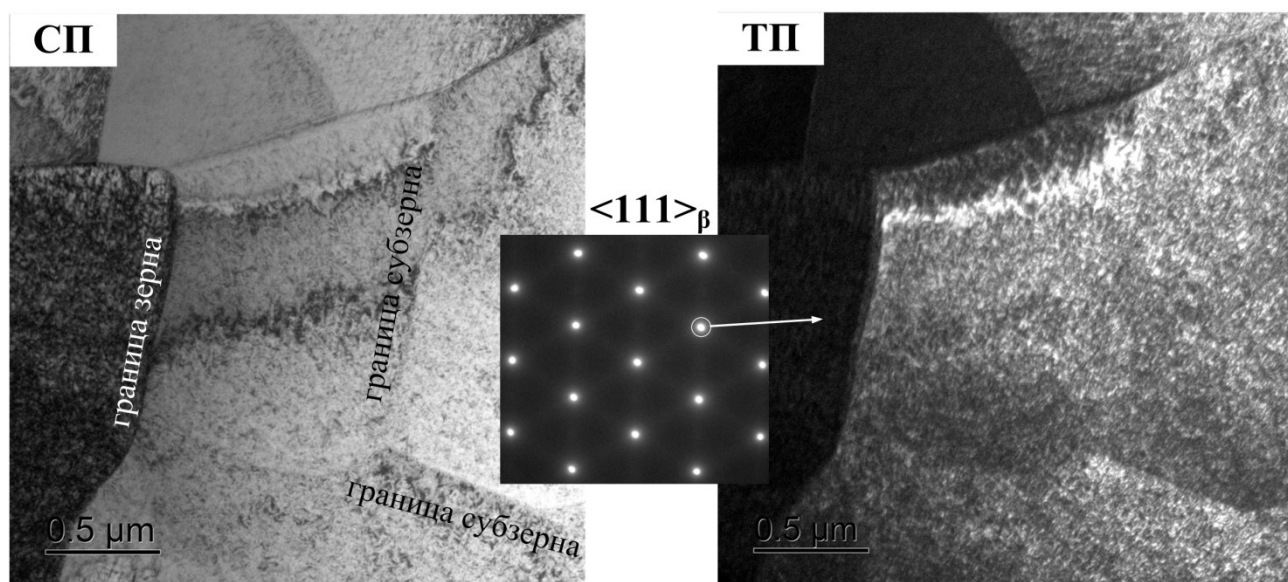


Рисунок 46 – Структура сплава TZN после РСП1

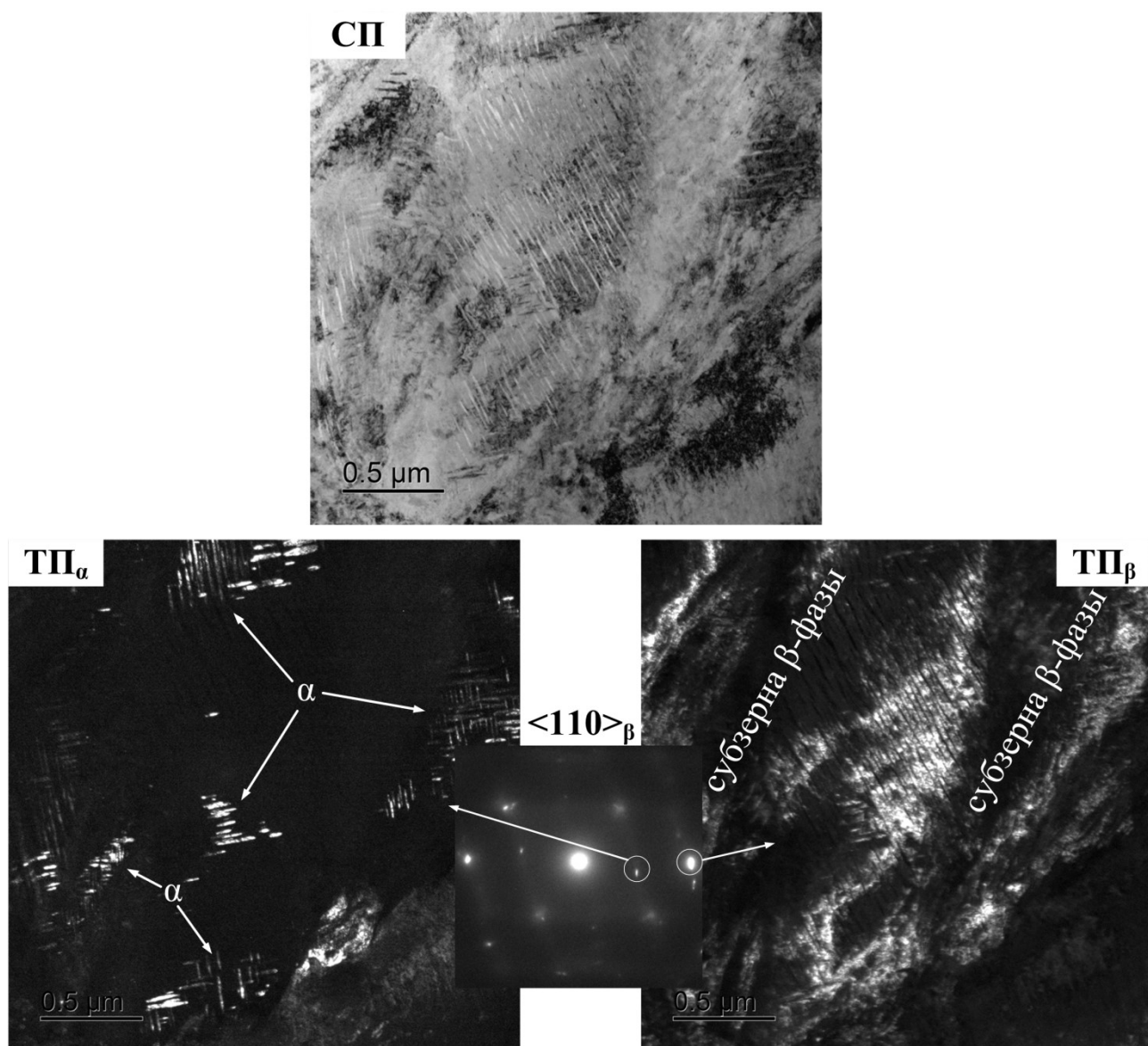


Рисунок 47 – Структура сплава TZN после РСП1+ХП+ПДО500

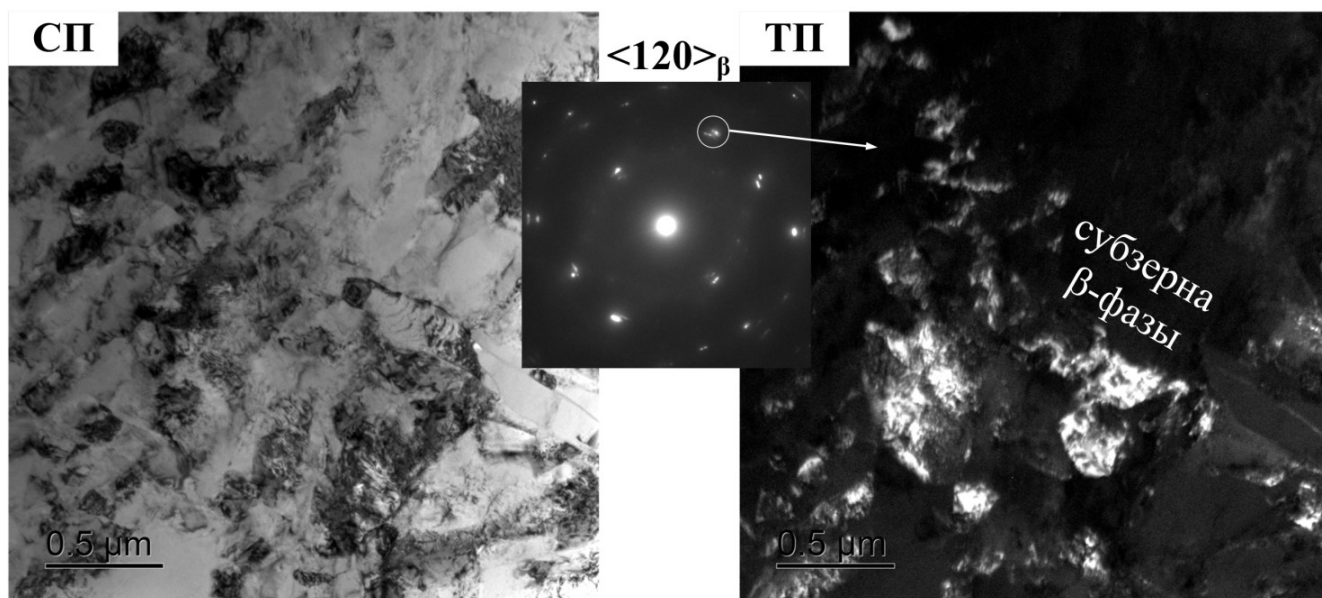


Рисунок 48 – Структура сплава TZN после РСП1+ХП+ПДО550

### 3.8 Исследование структуры сплава после сочетания ТРК, ХРК и ПДО методом просвечивающей электронной микроскопии

После ТРК+ХРК+ПДО525 наблюдаются субзерна размером 200–300 нм, сформированные в результате статической полигонизации (рисунок 49). Малоугловая природа субграниц подтверждается отсутствием высокоугловых разориентаций на выбранных участках микродифракционной картины и наблюдением субзерен на изображении в темном поле. Повышение температуры ПДО до 550 °С приводит к образованию рекристаллизованной структуры со средним размером зерен 4 мкм (рисунок 50).

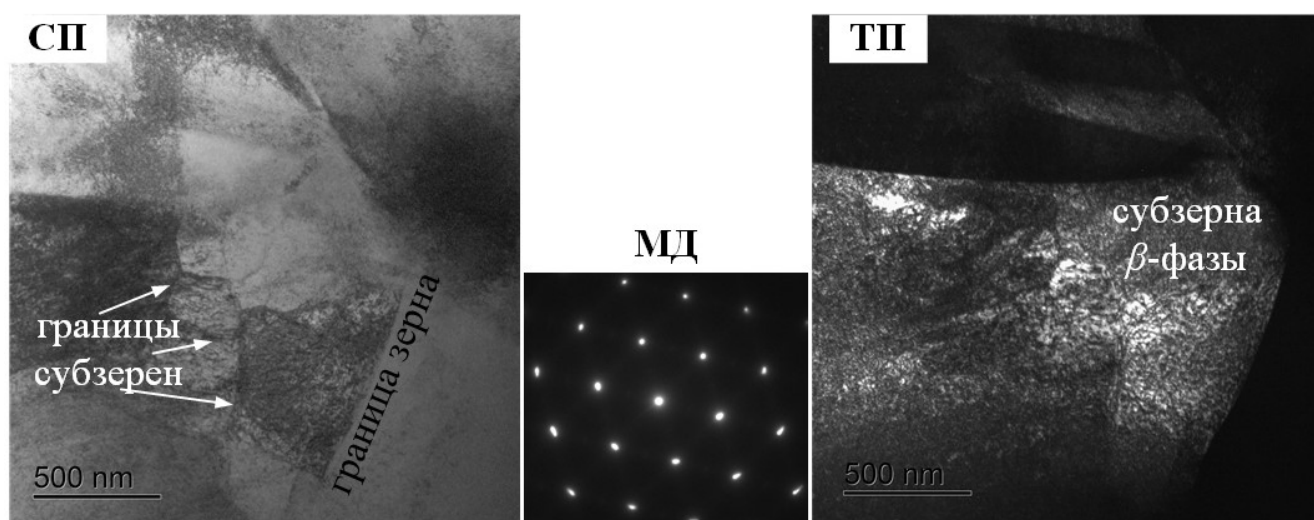


Рисунок 49 – Структура сплава TZN после ТРК+ХРК+ПДО525

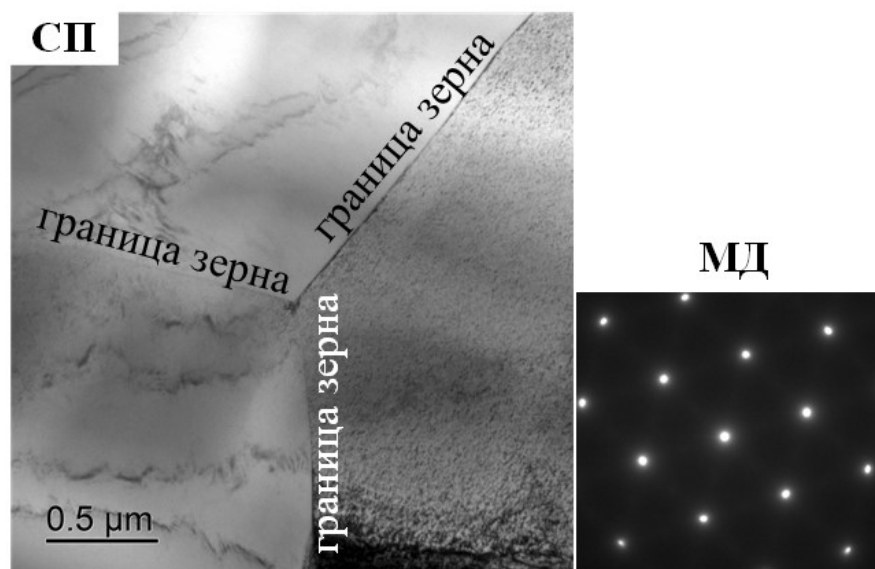


Рисунок 50 – Структура сплава TZN после ТРК+ХРК+ПДО550

### 3.9 Исследование микроструктуры методом дифракции отраженных электронов после сочетания РСП и ГРК

EBSD-карты, изображенные на рисунке 51, демонстрируют микроструктуру образцов после РСП2 в трех областях: в крайней части (рисунок 51 а), в промежуточной области (рисунок 51 б) и в центральной части (рисунок 51 в) поперечного сечения; после РСП2+ГРК1 в двух областях: в крайней части (рисунок 51 г) и в центральной части (рисунок 51 д) поперечного сечения. Черными линиями на рисунке 51 указаны высокоугловые границы ( $>15^\circ$ ). Белые линии соответствуют малоугловым границам ( $<15^\circ$ ). Как видно, зеренная структура соответствует данным световой микроскопии.

Во время радиально-сдвиговой прокатки металл течет геликоидально, образуя своеобразное деформированное состояние с характерной неоднородностью. РСП2 приводит к формированию гетерогенной микроструктуры вдоль поперечного сечения деформированного прутка. 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 ( $\sim 150$  мкм) и более мелких ( $\sim 30$  мкм) зерен. В центральной зоне большая часть зерен более крупная ( $\sim 200$  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 (и, возможно, статическая) рекристаллизация, частичная динамическая рекристаллизация вместе с динамической полигонизацией и динамическая полигонизация внутри изначально крупных полигонизованных зерен.



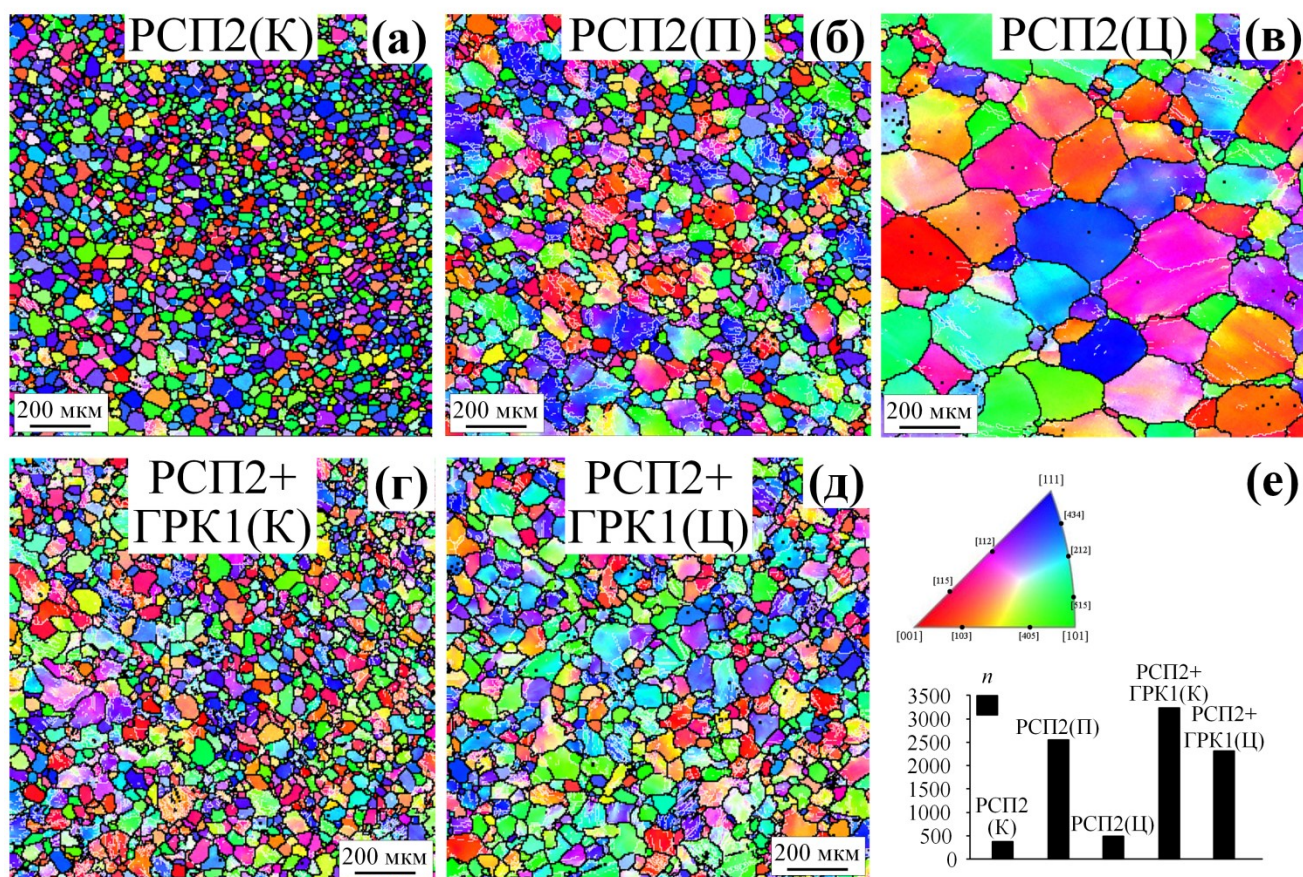


Рисунок 51 – EBSD-карты микроструктуры прутка после РСП2 в крайней зоне (а), промежуточной зоне (б), центральной зоне поперечного сечения (в); после РСП2+ГРК1 в крайней зоне (г), центральной зоне (д); количество пересечений линий с субграницами (е)

После РСП2+ГРК1 структура сплава становится более однородной. Структура крайней зоны мелкозернистая со средним размером зерна 29 мкм. Она состоит из небольших рекристаллизованных зерен и не рекристаллизованных зерен, содержащих динамически полигонизованную субструктуру. После ротационнойковки наблюдается значительное количество субграниц. По мере приближения к центру размер зерна увеличивается до 32 мкм, а распределение размера зерна похоже на бимодальное распределение после РСП2 в промежуточной зоне. Это означает, что во время РСП2+ГРК1 динамически рекристаллизованная структура распространяется по всему поперечному сечению прутка и сопровождается динамически полигонизованной субструктурой внутри не рекристаллизованных зерен.

### 3.10 Исследование кристаллографической текстуры после сочетания РСП и ГРК

Анализ обратных полюсных фигур (ОПФ) показывает кристаллографическую текстуру сплава после РСП2 и РСП2+ГРК1 (рисунок 52). После РСП2 в крайней зоне поперечного

сечения формируется неблагоприятная (поскольку обеспечивает ресурс всего 2%) текстура  $\langle 111 \rangle$  в направлении вытяжки (рисунок 52 а). По мере приближения к центру текстура становится смешанной (рисунок 52 б, в).

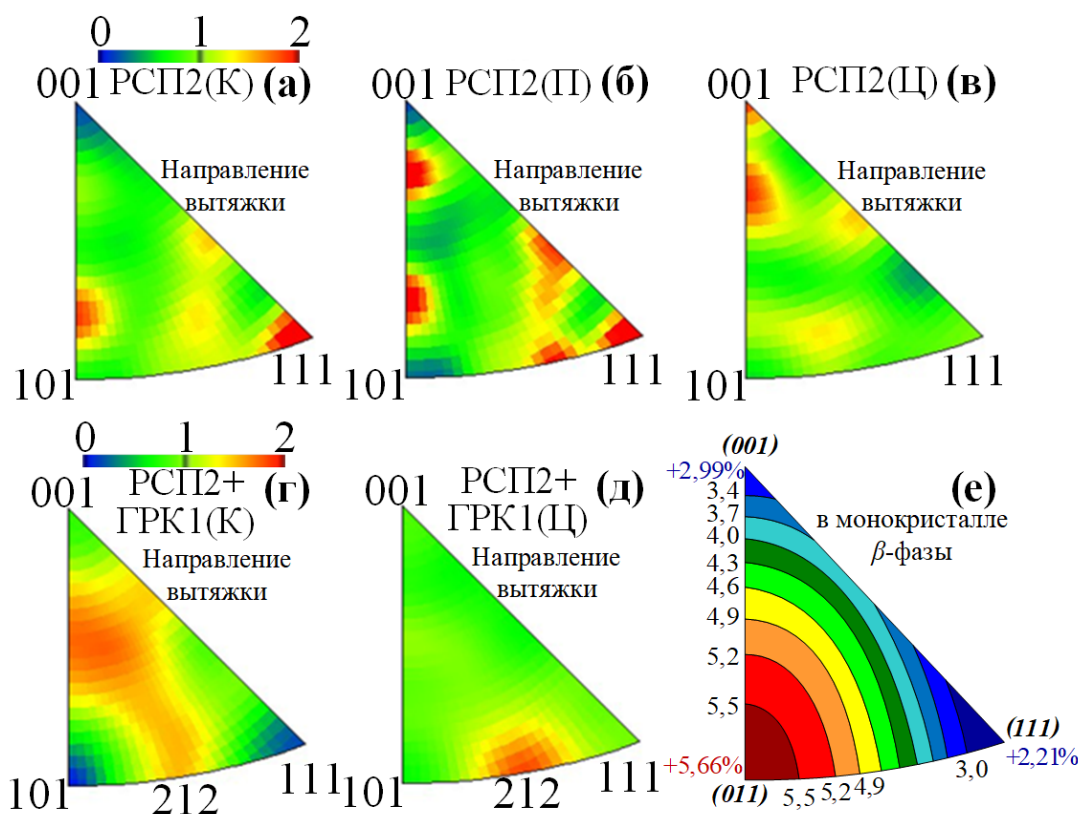


Рисунок 52 – Обратные полюсные фигуры, полученные для сплава TZN после РСП2 в крайней зоне (а), промежуточной зоне (б), центральной зоне поперечного сечения (в); после РСП2+ГРК1 в крайней зоне (г), центральной зоне (д); треугольник кристаллографической зависимости теоретического ресурса обратимой деформации (е)

В результате последующей ГРК1 возникает слабая текстура в направлении  $\langle 212 \rangle_\beta$ , усиливающаяся к центру образца (рисунок 52 д). Такая текстура вполне приемлема, поскольку обеспечивает ресурс обратимой деформации около 5%. Если ресурс для нетекстурованного поликристалла 5,16%, а для идеальной ориентировки монокристалла  $[212]$  – 4,52%, то для слабой текстуры  $[212]$  он составит около 5%. В центре образца текстура сильнее, чем в крайней области (рисунок 52 г). По результатам расчетов, сплав TZN с зеренной текстурой, близкой к ориентации  $\langle 110 \rangle$ , должен давать самые большие обратимые деформации, как показано на рисунке 52 е. Все остальные ориентации приводят к промежуточным значениям кристаллографического ресурса обратимой деформации.



### 3.11 Исследование микроструктуры методом дифракции отраженных электронов после ТРК, ГРК и ХРК в сочетании с ПДО

EBSD-карты, изображенные на рисунке 53, демонстрируют микроструктуру образцов после ГРК2, ГРК2+ХРК, ГРК2+ХРК+ПДО550, ТРК, ТРК+ХРК+ПДО550.

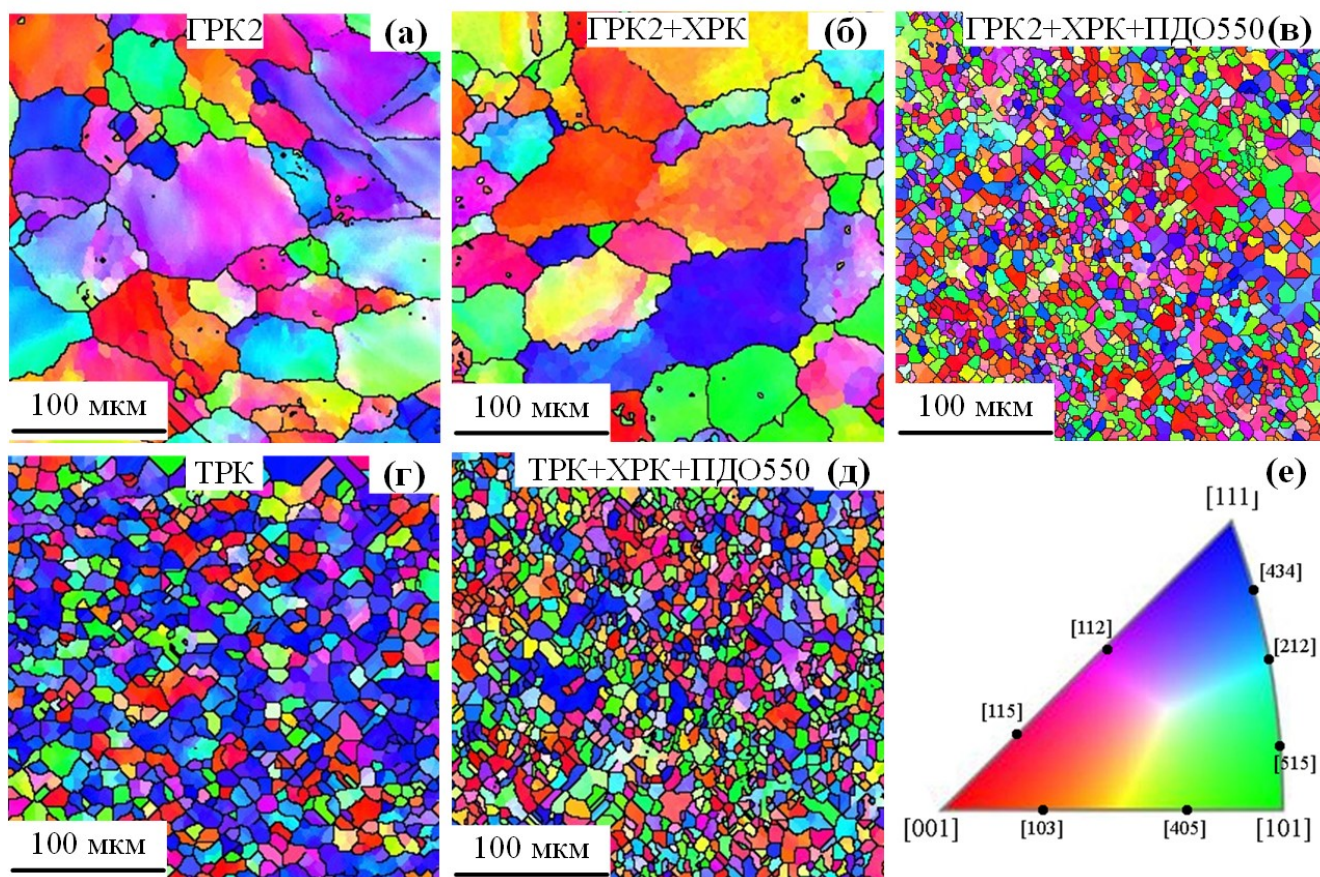


Рисунок 53 – EBSD-карты микроструктуры прутка после ГРК2 (а), ГРК2+ХРК (б), ГРК2+ХРК+ПДО550 (в), ТРК (г), ТРК+ХРК+ПДО550 (д), карта распределения ориентировок (е)

Результаты исследований с использованием сканирующего электронного микроскопа подтверждают результаты световой микроскопии: в результате ТРК и ГРК2 образуется однородная зеренная структура, представляющая собой смесь равноосных зерен со средним размером 30 мкм (и явными следами полигонизации в виде зубчатости границ) после ГРК2 (рисунок 53 а) и 9 мкм после ТРК (рисунок 53 г); ХРК способствует удлинению зерна в направленииковки (рисунок 53 б); ПДО при 550 °С приводит к образованию рекристаллизованной структуры (рисунок 53 в, д).

### 3.12 Исследование кристаллографической текстуры после ТРК, ГРК и ХРК в сочетании с ПДО

Анализ обратных полюсных фигур показывает кристаллографическую текстуру сплава после ГРК2, ГРК2+ХРК, ГРК2+ХРК+ПДО550, ТРК, ТРК+ХРК+ПДО550 (Рисунок 54).

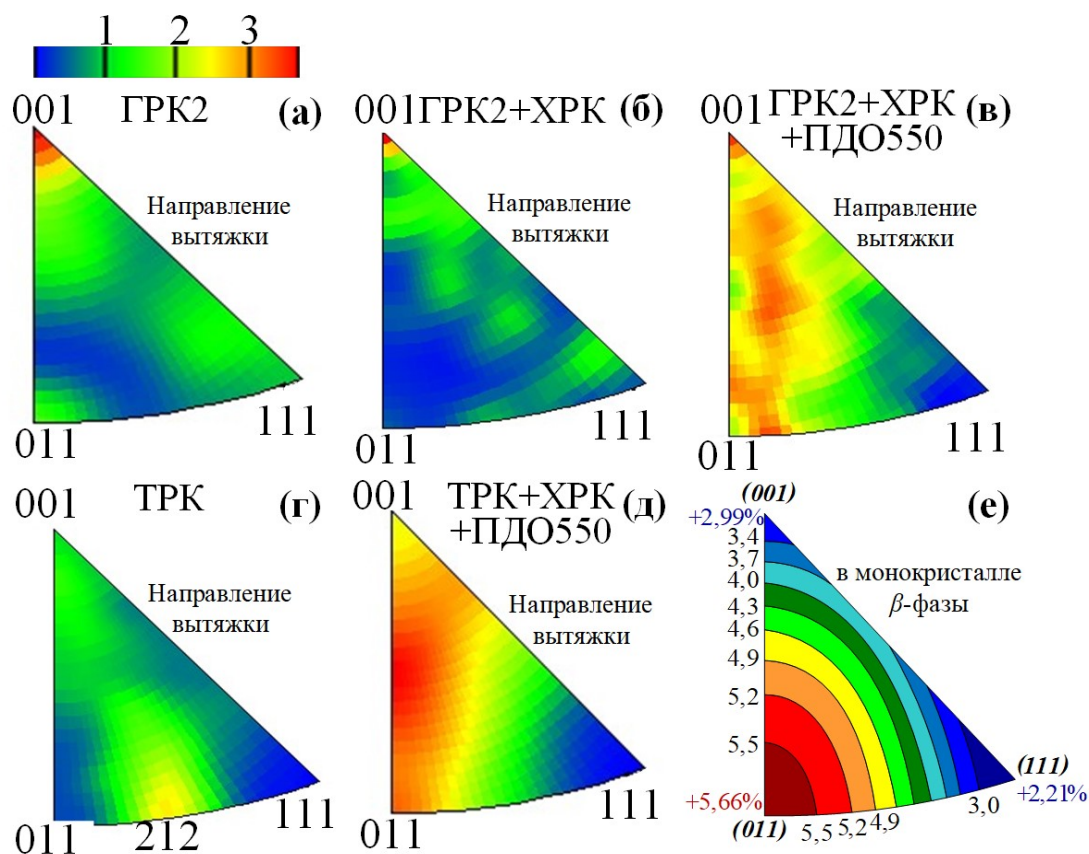


Рисунок 54 – Обратные полюсные фигуры, полученные после ГРК2 (а), ГРК2+ХРК (б), ГРК2+ХРК+ПДО550 (в), ТРК (г), ТРК+ХРК+ПДО550 (д), треугольник кристаллографической зависимости теоретического ресурса обратимой деформации (е)

Во время  $\alpha'' \leftrightarrow \beta$  превращения, ориентации  $\langle 100 \rangle$  и  $\langle 111 \rangle$  соответствуют относительно низким теоретическим ресурсам обратимой деформации ( $\sim 2\%$ ), в то время как ориентация  $\langle 110 \rangle$  соответствует максимальной обратимой деформации ( $\sim 6\%$ ) (рисунок 54 е). После ГРК2 формируется неблагоприятная текстура в направлении  $\langle 001 \rangle$  (рисунок 54 а), соответствующая теоретическому ресурсу обратимой деформации равному  $\sim 3\%$ . Дополнительная ХРК практически не влияет на текстуру, после ГРК2+ХРК текстура не меняется (рисунок 54 б). После ТРК формируется слабая текстура в направлении  $\langle 212 \rangle_\beta$  (рисунок 54 г). По расчетам эта текстура не самая благоприятная для реализации обратимой деформации. Поскольку текстура  $[212]$  не является сильной, теоретический ресурс обратимой деформации можно оценить



равным ~ 5%. После ГРК2+ХРК+ПДО550 и ТРК+ХРК+ПДО550 текстура меняется вследствие статической рекристаллизации: появляются размытые максимумы в направлениях, соответствующих значениям ресурса от 4% до максимального (рисунок 54 в, д). Таким образом, данная текстура более благоприятна, чем после ГРК2 и ГРК2+ХРК, с точки зрения увеличения ресурса обратимой деформации.

*В результате проведенных в этом разделе исследований сплава Ti-Zr-Nb, подвергнутого комбинированной ТМО по разным режимам, выявлены закономерности изменения зёрненной структуры, фазового состояния и кристаллографической текстуры:*

- 1. После радиально-сдвиговой прокатки образуется структура с характерной неоднородностью распределения размера зерна по поперечному сечению прутка (от 25 до 208 мкм). Последующая горячая ротационная ковка способствует устранению этой неоднородности и средний размер зерна по сечению выравнивается (от 25 до 31 мкм).*
- 2. Во всех случаях основной является  $\beta$ -фаза. После холодной прокатки присутствуют и линии  $\alpha'$ -мартенсита. После отжига в интервале температур 450-500 °С наблюдается незначительное количество  $\alpha$ -фазы.*
- 3. При повышении температур ПДО происходят процессы разупрочнения материала. После РСП1+ХП+ПДО500 формируется наносубзеренная субструктура  $\beta$ -фазы, с размером субзерна менее 100 нм и некоторое количество  $\alpha$ -фазы. Повышение температуры ПДО до 550 °С приводит к росту субзерен  $\beta$ -фазы от нано- до субмикрометрового размера. После ТРК+ХРК+ПДО525 наблюдаются субзерна размером 200–300 нм, повышение температуры ПДО до 550 °С приводит к образованию рекристаллизованной структуры со средним размером зерен 4 мкм.*
- 4. В третьем варианте термомеханической обработки процессы разупрочнения в результате термической обработки проходят быстрее, и рекристаллизация наступает раньше за счет более высокой степени накопленной в ходе ГРК/ТРК и ХРК исходной деформации.*
- 5. По результатам расчетов, сплав TZN с текстурой в направлении  $\langle 110 \rangle$  демонстрирует максимальный теоретический ресурс обратимой деформации (~ 5,7%), а ориентации  $\langle 100 \rangle$  и  $\langle 111 \rangle$  приводят к относительно низкому кристаллографическому ресурсу обратимой деформации (~ 3% и ~ 2%). В результате РСП2+ГРК1 и ТРК возникает слабая текстура в направлении  $\langle 212 \rangle_\beta$ , обеспечивающая ресурс обратимой деформации около 5%. В результате статической рекристаллизации, как показано в третьем варианте ТМО, появляются размытые максимумы в направлениях, соответствующих значениям ресурса от 4% до максимального.*

## 4 Исследование механических и функциональных свойств

### 4.1 Влияние различных сочетаний комбинированной ТМО на твердость сплава TZN

На рисунке 55 представлена зависимость величины твердости от температуры ПДО. После РСП1, РСП2 и РСП2+ГРК1 твердость составляет  $\approx 215$ -220 HV. ХП после РСП1 резко увеличивает твердость, которая уменьшается при последующем отжиге до 500 °С быстро, до 550 °С медленно и затем стабилизируется.

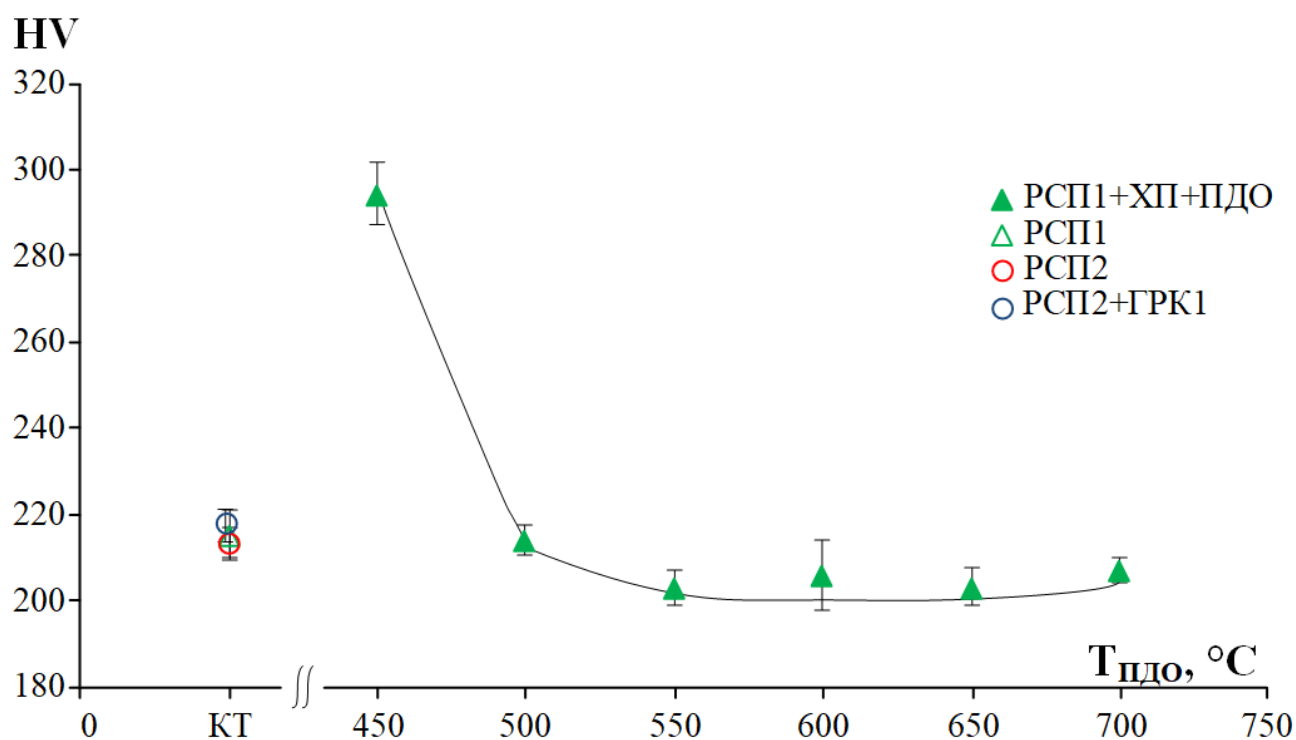


Рисунок 55 – Зависимость величины твердости от температуры последедеформационного отжига, величина твердости после РСП1, РСП2, ГРК2

На рисунке 56 представлено изменение твердости после ТМО по третьему варианту. После ТРК твердость равна 259 HV, после ГРК2 – 216 HV. Холодная ротационная ковка приводит к увеличению твердости до значений 274 HV после ТРК+ХРК и 244 HV после ГРК+ХРК. После ТРК+ХРК+ПДО500 и ГРК2+ХРК+ПДО500 твердость уменьшается. Причем, после ТРК+ХРК это уменьшение более резкое из-за более высокой накопленной энергии деформации, чем после ГРК2+ХРК. После отжига при 525 °С твердость достигает минимума и далее стабилизируется.

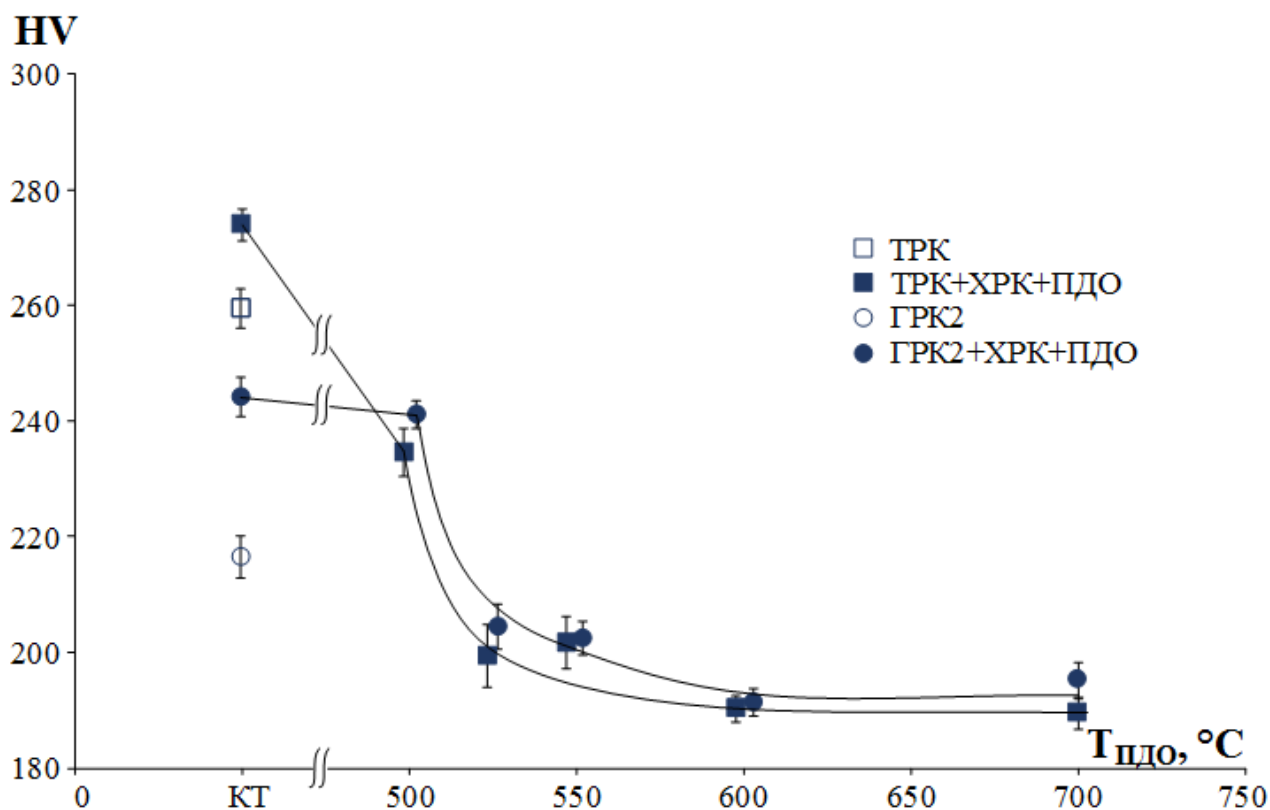


Рисунок 56 – Значения твердости после различных режимов термообработки

Стоит отметить, что характер изменения твердости в целом схож с изменением ширины линий  $\beta$ -фазы (см. рисунки 40 и 45). Это подтверждает снижение дефектности кристаллической решетки при повышении температур ПДО и соответствующее этим процессам разупрочнение материала.

#### 4.2 Механические и функциональные свойства сплава после РСП и НТМО

На рисунке 57 представлены диаграммы деформации растяжением сплава TZN после различных режимов ТМО. По полученным диаграммам деформации растяжением до разрушения определили условный модуль Юнга  $E$ , удлинение до разрыва  $\delta$ , предел текучести  $\sigma_{0,2}$ , разницу между фазовым и дислокационным пределом текучести  $\sigma_{\phi}/\sigma_{\delta}$  и предел прочности  $\sigma_{\sigma}$  (таблица 13). Статические испытания на растяжение до разрушения показали, что после ПДО при температуре 450 °C сплав находится в наиболее упрочненном состоянии ( $\sigma_{max}=871$  МПа), в то же время проявляя наименьшую пластичность (относительное удлинение до разрыва ( $\delta=3,8\%$ )). Наибольшая пластичность ( $\delta=34,7\%$ , при  $\sigma_{max}=542$  МПа) достигается непосредственно после РСП1. Стоит особо отметить наименьшую величину модуля Юнга после ПДО при температуре 550 °C, равную 37 ГПа, а также максимальную разницу между фазовым и дислокационным пределом текучести.

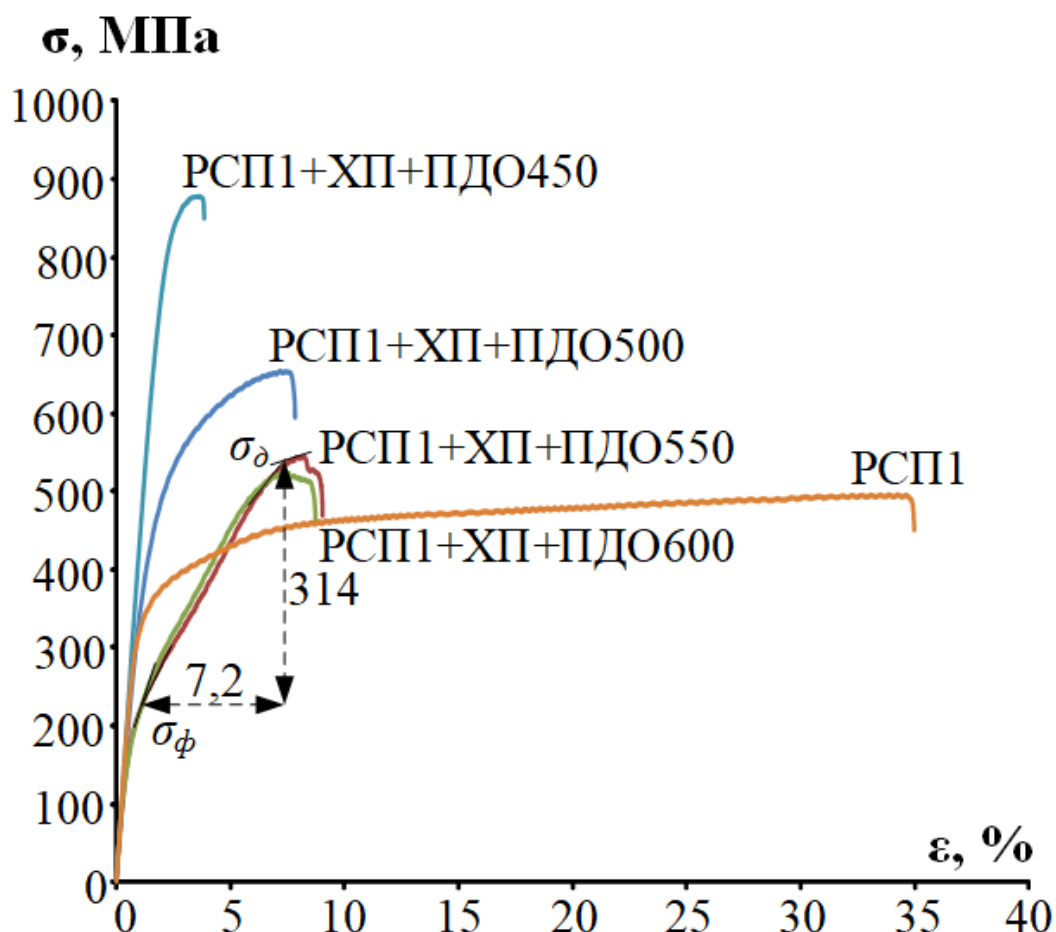


Рисунок 57 – Диаграммы деформации растяжением сплава TZN после различных режимов ТМО

Таблица 13 – Механические характеристики сплава TZN после РСП и НТМО

ТМО	$E$ , ГПа	$\delta$ , %	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma_b$ , МПа
РСП1	45	35	397	442
РСП1+ХП+ПДО450	44	4	416	871
РСП1+ХП+ПДО500	42	7	310	653
РСП1+ХП+ПДО550	37	9	225/539*	542
РСП1+ХП+ПДО600	40	9	208/513*	522
РСП1+ХП+ПДО650	39	8	181	504

\* -  $\sigma_{\phi}/\sigma_{\delta}$

#### 4.3 Механические и функциональные свойства сплава после РСП и ГРК

На рисунке 58 представлены диаграммы деформации растяжением сплава TZN после РСП2 из зон РСП2(К), РСП2(П), РСП2(Ц) и РСП2+ГРК1. В результате многопроходной РСП2

сплав также демонстрирует высокую пластичность (удлинение до разрушения  $\delta=27-37\%$ ) с минимумом в центральной части заготовки и максимум в крайней части, что свидетельствует о его хорошей деформируемости и пригодности для дальнейшей деформации. После РСП2+ГРК1 сплав демонстрирует максимальную прочность ( $\sigma_{\delta}=618$  МПа) и самый низкий предел текучести ( $\sigma_{0,2}=404$  МПа) (таблица 14). Следует отметить, что наименьшее значение модуля Юнга ( $E=41$  ГПа) и максимальная разница между фазовым и дислокационным пределом текучести наблюдается в образцах после РСП2+ГРК1.

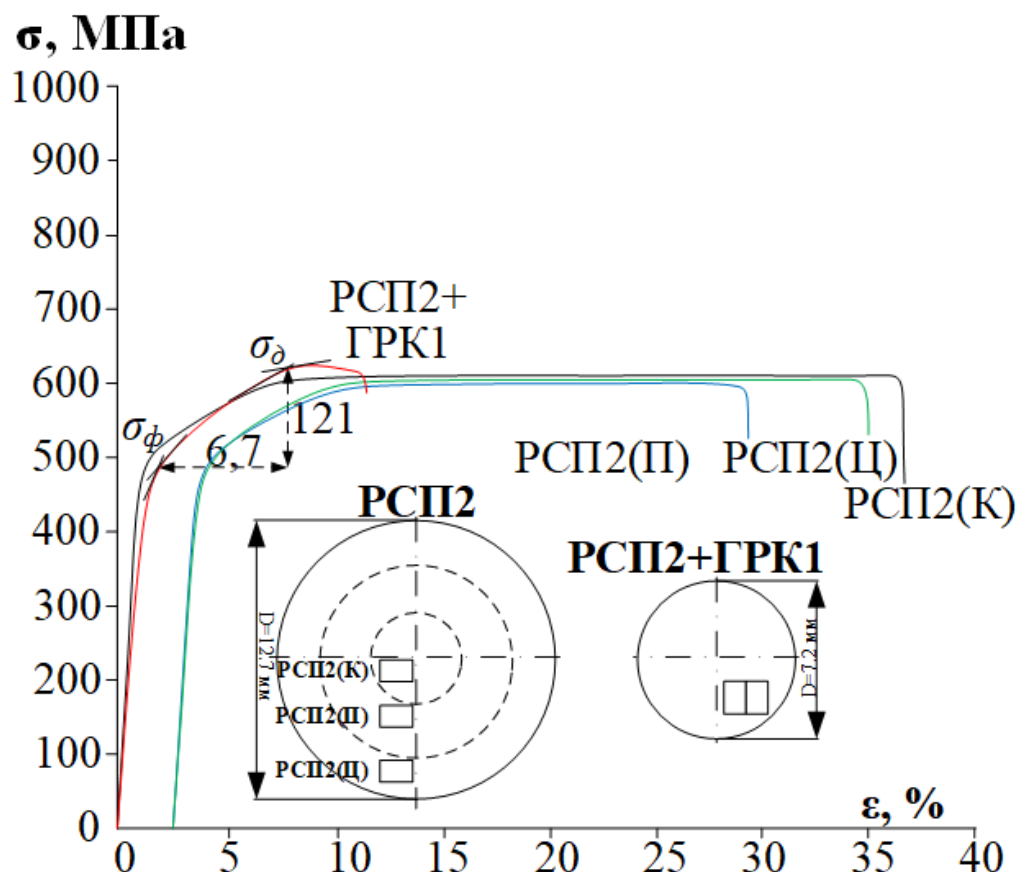


Рисунок 58 – Диаграммы деформации растяжением сплава TZN после РСП2 в центре заготовки (Ц), промежуточной части (Π) и в крайней части заготовки (К) и РСП2+ГРК1

Таблица 14 – Механические характеристики сплава TZN после РСП и ГРК

ТМО	Е, ГПа	$\delta$ , %	$\sigma_{\phi}/\sigma_{\delta}$ , МПа	$\sigma_{\text{в}}$ , МПа
РСП2 (К)	53	37	503/592*	609
РСП2 (Π)	48	33	484/579*	607
РСП2 (Ц)	50	27	482/577*	596
РСП2+ГРК1	41	11	486/607*	618

#### 4.4 Механические и функциональные свойства сплава после ТРК, ГРК и ХРК в сочетании с ПДО

Исследование влияния ТМО по третьему варианту на механические свойства показало, что после ТРК сплав TNZ находится в наиболее упрочненном состоянии ( $\sigma_e=738$  МПа). Минимальные пластичность и прочность ( $\delta=4\%$ ,  $\sigma_e=582$  МПа) сплав проявляет после ГРК2. При ГРК2+ХРК+ПДО500 уровень предела текучести выше, чем при других обработках. После ТРК+ХРК+ПДО525 сплав проявляет наилучшее сочетание функциональных свойств: низкий модуль Юнга, большую разность между дислокационным и фазовым пределами текучести (таблица 15). Стоит отметить, что это благоприятное для биомеханической совместимости сочетание свойств сплав, как и в 1-м варианте, демонстрирует после НТМО, формирующей статически полигонизованную субструктуру в  $\beta$ -фазе. На рисунках 59 и 60 представлены диаграммы деформации растяжением до разрушения сплава после ТРК и ГРК2 и последующих режимов ТМО.

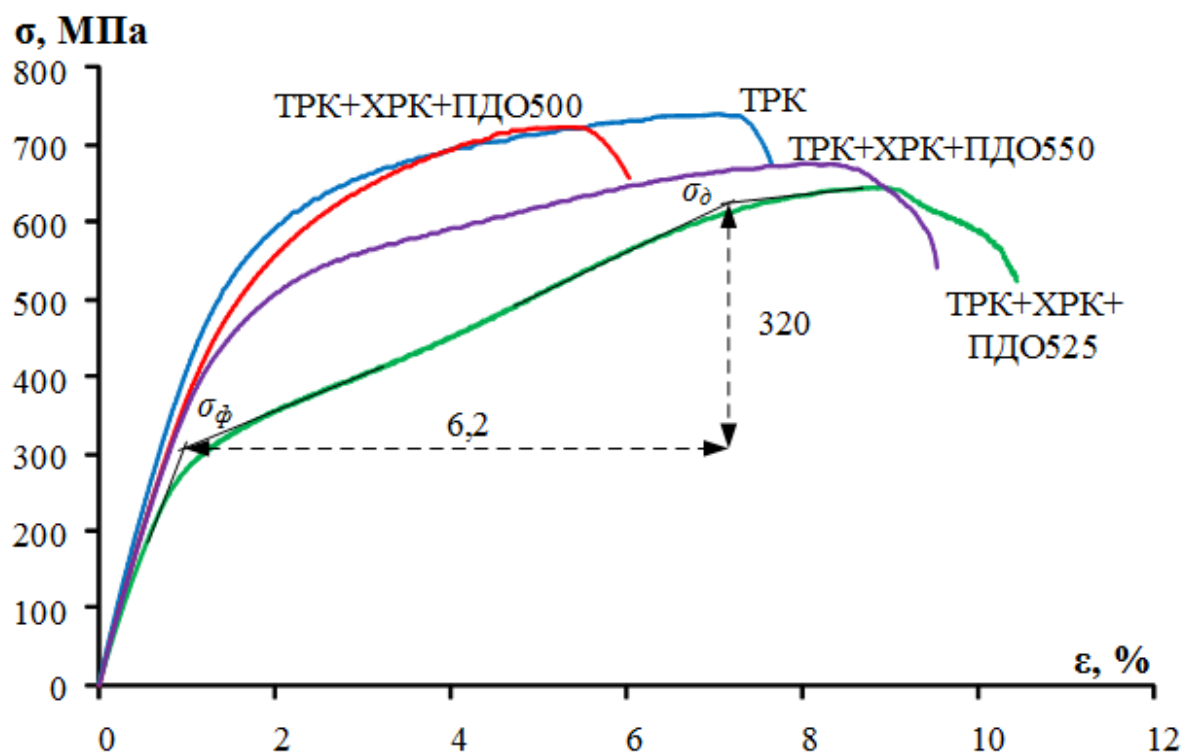


Рисунок 59 – Диаграммы деформации растяжением до разрушения сплава после ТРК и последующих режимов ТМО

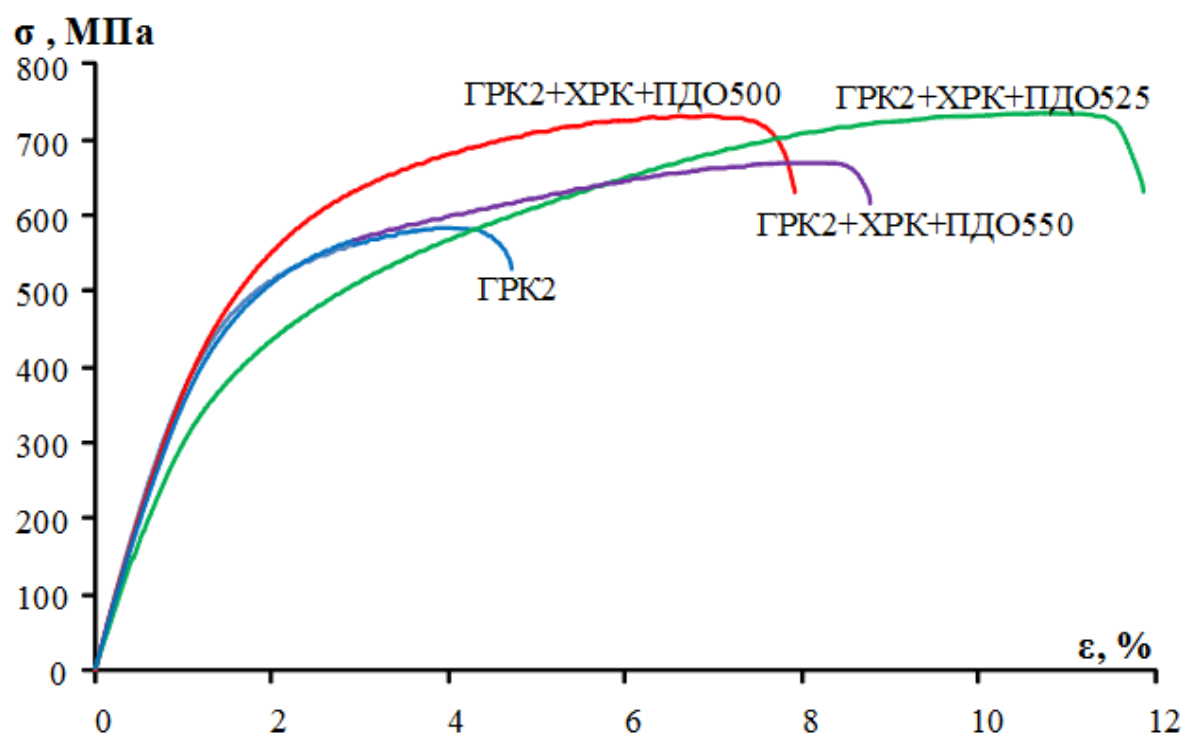


Рисунок 60 – Диаграммы деформации растяжением до разрушения сплава после ГРК2 и последующих режимов ТМО

Таблица 15 – Механические характеристики сплава TZN после ТРК, ГРК и ХРК в сочетании с ПДО

ТМО	E, ГПа	$\delta$ , %	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma_B$ , МПа
ТРК	54	7	442	738
ТРК+ХРК+ПДО500	42	6	440	722
ТРК+ХРК+ПДО525	47	10	305/625*	636
ТРК+ХРК+ПДО550	67	9	405	675
ГРК2	49	4	393	582
ГРК2+ХРК+ПДО500	54	8	458	733
ГРК2+ХРК+ПДО525	39	11	367	735
ГРК2+ХРК+ПДО550	44	8	429	668
ГРК2+ХРК+ПДО600	38	7	286	598

\* -  $\sigma_{\phi}/\sigma_{\delta}$

Во время высокотемпературной обработки титановых сплавов на поверхности образцов образуются оксиды; чем выше температура обработки, тем больше толщина оксидных слоев. В процессе ротационнойковки оксиды вдавливаются в поверхность, усугубляя дефекты и снижая

качество. Состояние поверхности прутка после ТРК, ТРК+ХРК, ГРК2, ГРК2+ХРК представлено на рисунке 61.

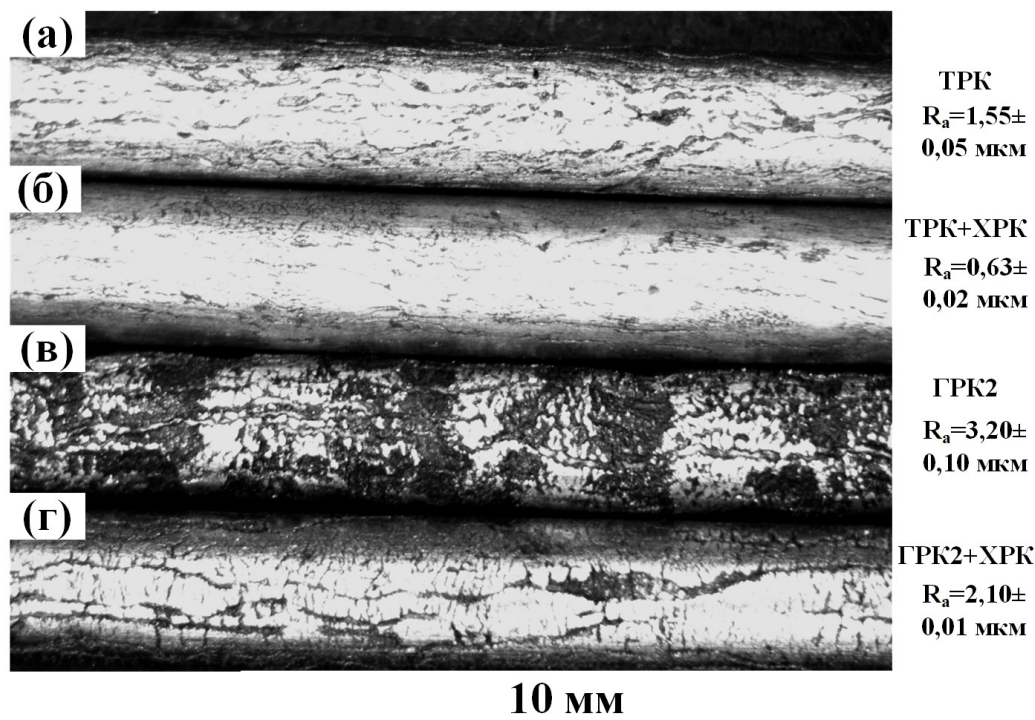


Рисунок 61 – Микрофотографии поверхности прутков после ТРК (а), ТРК+ХРК (б), ГРК2 (в) и ГРК2+ХРК (г)

Из рисунка 61 видно, что поверхность после ГРК2 имеет наибольшую степень дефектности, а поверхность стержня после ТРК+ХРК имеет лучшее качество по сравнению с другими образцами. По результатам измерений шероховатости значение параметра  $R_a$  максимально после ГРК2 - 3,198 мкм и минимально после ТРК+ХРК - 0,630 мкм. Учитывая высокий параметр шероховатости  $R_a$ , качество поверхности после ГРК2 неудовлетворительное, а также полученные стержни не имеют необходимой прямолинейности, поэтому механические характеристики сплава после данной обработки не высокие.

#### 4.5 Функциональное усталостное поведение после сочетания РСП и НТМО

На рисунке 62 представлены типичные диаграммы деформации-разгрузки, полученные в результате функциональных усталостных испытаний после РСП1+НТМО. По форме представленных диаграмм видны существенные различия в сверхупругом поведении сплава после ТМО оп 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. Основным результатом функциональных усталостных испытаний является количество циклов до разрушения  $N_{max}$  (таблица 16).

Сразу после РСП1 сплав Ti-18Zr-14Nb продемонстрировал самое высокое функциональное усталостное поведение ( $N_{max}=7799\pm1958$ ), в то время как для любого сочетания РСП1 с последующей ТМО, число циклов до разрушений было систематически ниже (таблица 16). Меньшую усталостную долговечность после РСП1+ХП+ПДО можно объяснить накоплением концентраций напряжений во время холодной прокатки и их неполной релаксации во время последеформационного отжига. Наибольшие значения  $N_{max}$  соответствуют режимам РСП1+ХП+ПДО500 и РСП1+ХП+ПДО550.

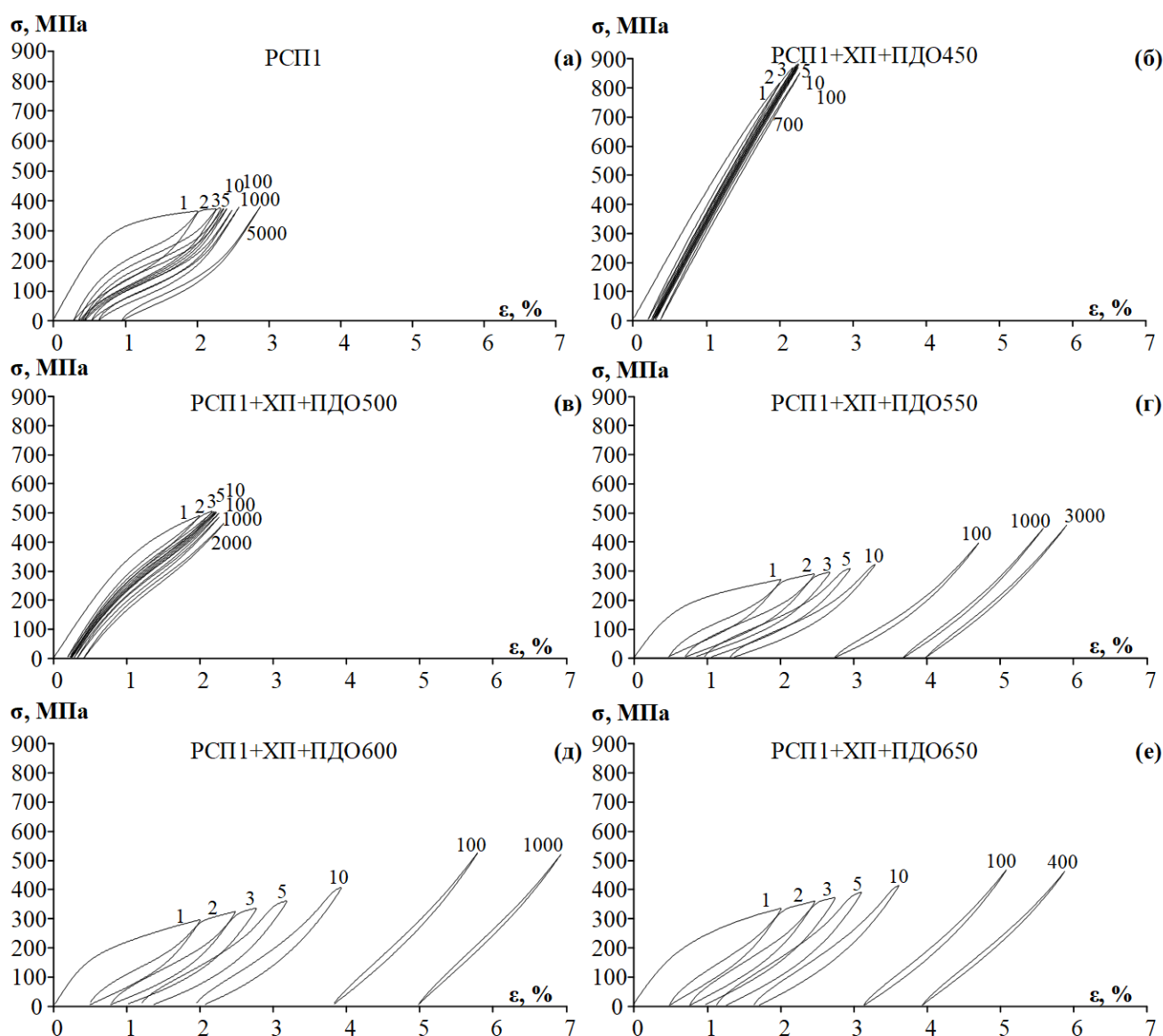


Рисунок 62 – Типичные диаграммы деформации-разгрузки сплава TZN после РСП1 и последующих режимов ТМО

Таблица 16 – Механические характеристики сплава TZN после различных режимов ТМО

ТМО	$N_{\max}$
РСП1	$7799 \pm 1958$
РСП1+ХП+ПДО450	$737 \pm 297$
РСП1+ХП+ПДО500	$2843 \pm 735$
РСП1+ХП+ПДО550	$2795 \pm 479$
РСП1+ХП+ПДО600	$1205 \pm 474$
РСП1+ХП+ПДО650	$454 \pm 226$

Различия сверхупругого поведения объясняются различными изменениями следующих параметров в ходе функционального циклирования: модуль Юнга ( $E$ ), остаточная деформация ( $\varepsilon_{acc}$ ), фазовый предел текучести ( $\sigma_{tr}$ ), максимальное значение напряжения в цикле ( $\sigma_{max}$ ).

#### 4.6 Стабильность функциональных свойств в ходе циклирования после сочетания РСП и НТМО

На рисунках 63-66 показаны зависимости характеристик функционального усталостного поведения от количества циклов до разрушения. При циклировании модуль Юнга уменьшается монотонно, а фазовый предел текучести – резко и быстро стабилизируется, что отражает возрастающий вклад механизма сверхупругости в процесс деформации. Данный эффект более выражен после ПДО при 550 °С (модуль Юнга уменьшается с 37 до 27 ГПа) (рисунок 63).

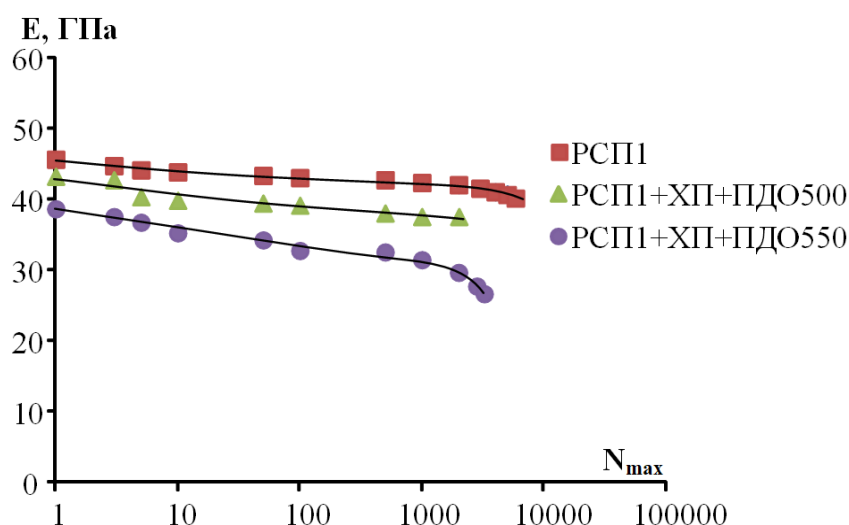


Рисунок 63 – Зависимость модуля Юнга от количества циклов до разрушения

Но в этом состоянии наблюдается и наибольшая остаточная деформация. Наименьшая же накопленная деформация соответствует ПДО при 500 °С (рисунок 64).

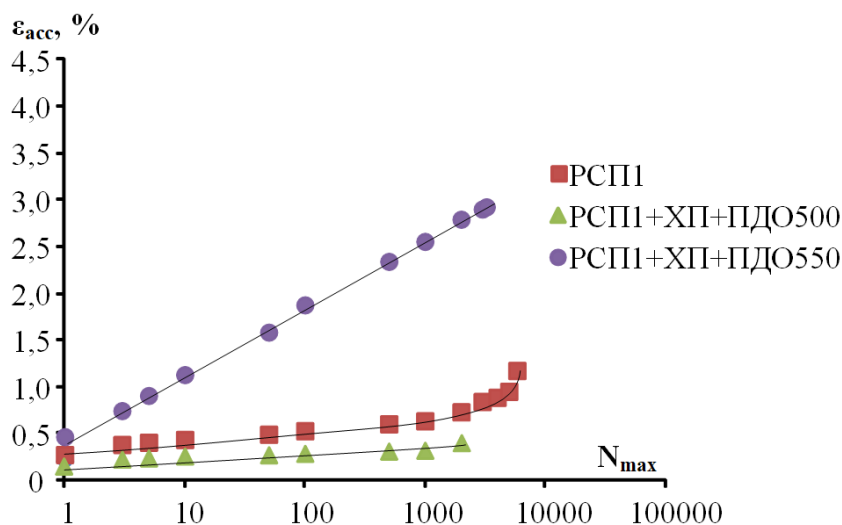


Рисунок 64 – Зависимость остаточной деформации от количества циклов до разрушения

В первых циклах фазовый предел текучести резко уменьшался до ~20 МПа для образцов после РСП1 и РСП1+ХП+ПДО550 и до ~ 80 МПа для образцов после РСП1+ХП+ПДО500 (рисунок 65).

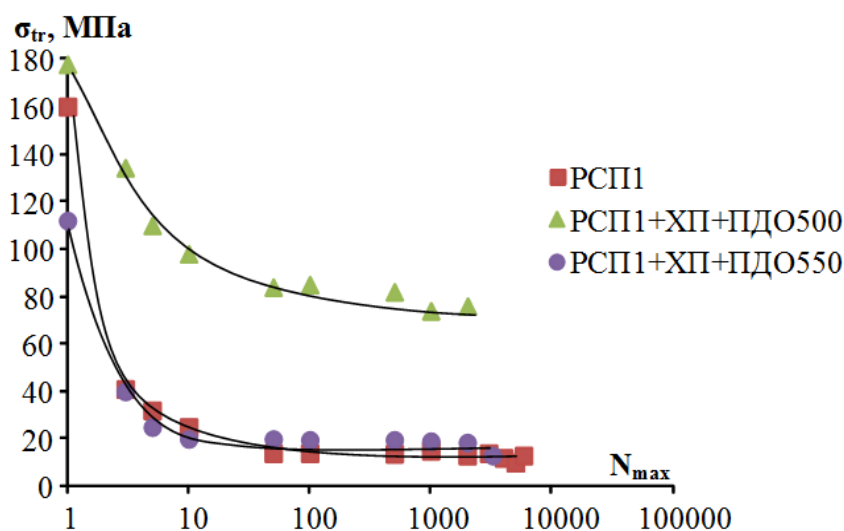


Рисунок 65 – Зависимости фазового предела текучести от количества циклов до разрушения

Во время циклирования образцов, подвергнутых РСП1 и РСП1+ХП+ПДО500, максимальные значения напряжения, достигнутые во время каждого цикла нагружения-разгрузки, оставались почти неизменными (рисунок 66). Напротив, при циклировании образцов, подвергнутых РСП1+ХП+ПДО550, максимальные значения напряжения значительно

увеличивается, увеличивая разницу между фазовым и дислокационным пределом текучести и улучшая сверхупругое поведение сплава, предотвращая раннее участие необратимой пластической деформации в процессе деформации.

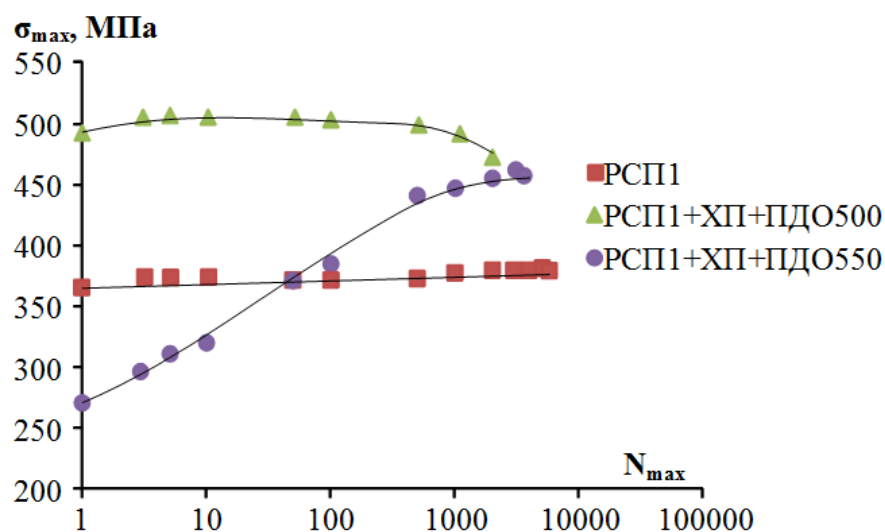


Рисунок 66 – Зависимости максимального напряжения от количества циклов до разрушения

#### 4.7 Функциональное усталостное поведение после сочетания РСП и ГРК

На рисунках 67-70 представлены типичные диаграммы деформации-разгрузки, полученные в результате функциональных усталостных испытаний.

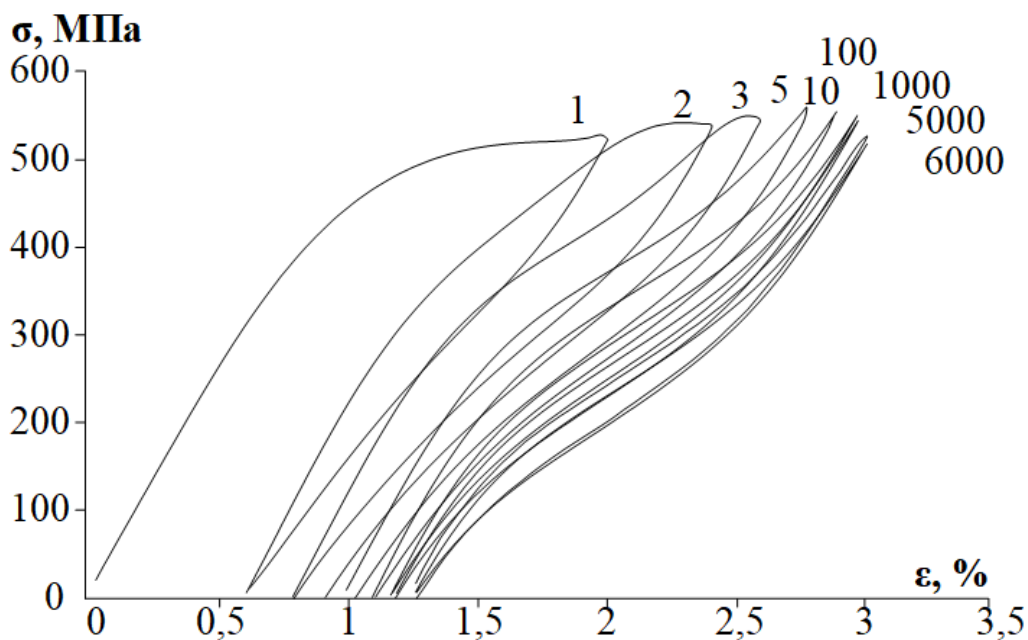


Рисунок 67 – Типичные диаграммы деформации-разгрузки сплава TZN после РСП2 в крайней части заготовки

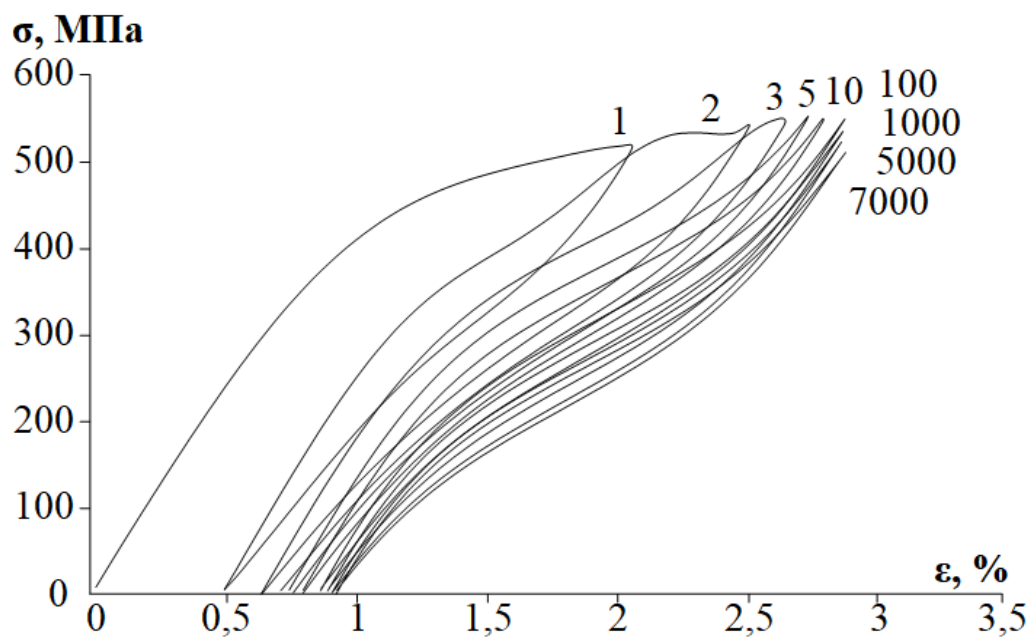


Рисунок 68 – Типичные диаграммы деформации-разгрузки сплава TZN после РСП2 в промежуточной части заготовки

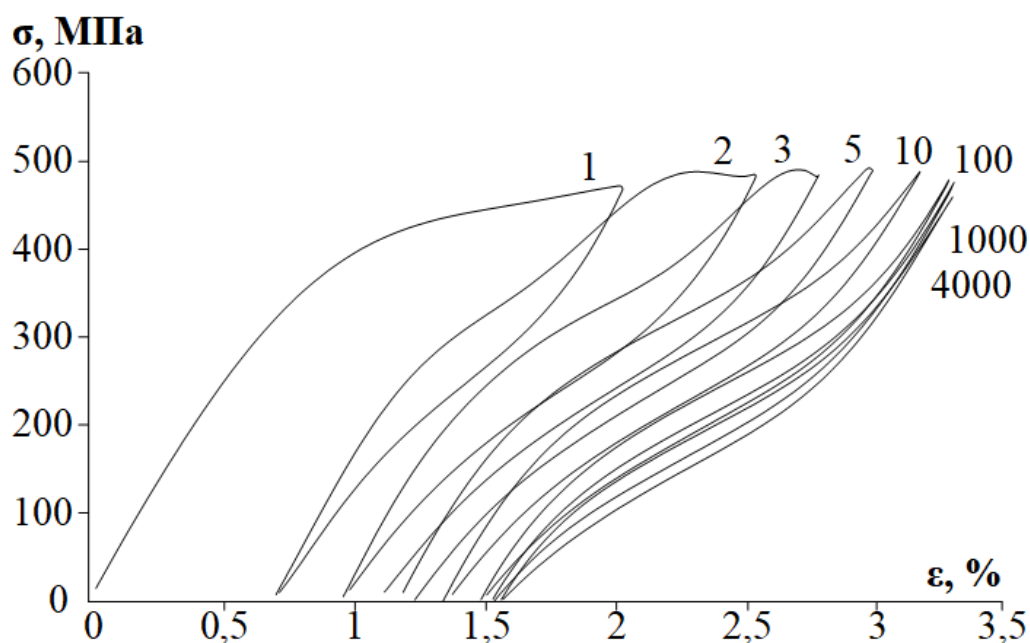


Рисунок 69 – Типичные диаграммы деформации-разгрузки сплава TZN после РСП2 в центральной части заготовки

Наибольшее число циклов до разрушения после РСП2 (в варианте РСП2+ГРК1) наблюдается для переходной зоны поперечного сечения, с наибольшей долей динамически полигонизованной структуры ( $N_{\max}=7580\pm1030$ ) (таблица 17). Этот факт может быть объяснен образованием в крайней зоне мелкозернистой динамически рекристаллизованной структуры, а

в промежуточной зоне - смеси динамически рекристаллизованной и динамически полигонизованной субструктуры, причем обе являются более выгодными с точки зрения сопротивления функциональной усталости, чем динамически полигонизованная, но крупнозернистая структура центральной зон.

Наибольшая устойчивость к усталости среди всех образцов этого исследования демонстрируется образцами после РСП2+ГРК1 ( $N_{\max}=12960\pm3070$ ) (рисунок 70).

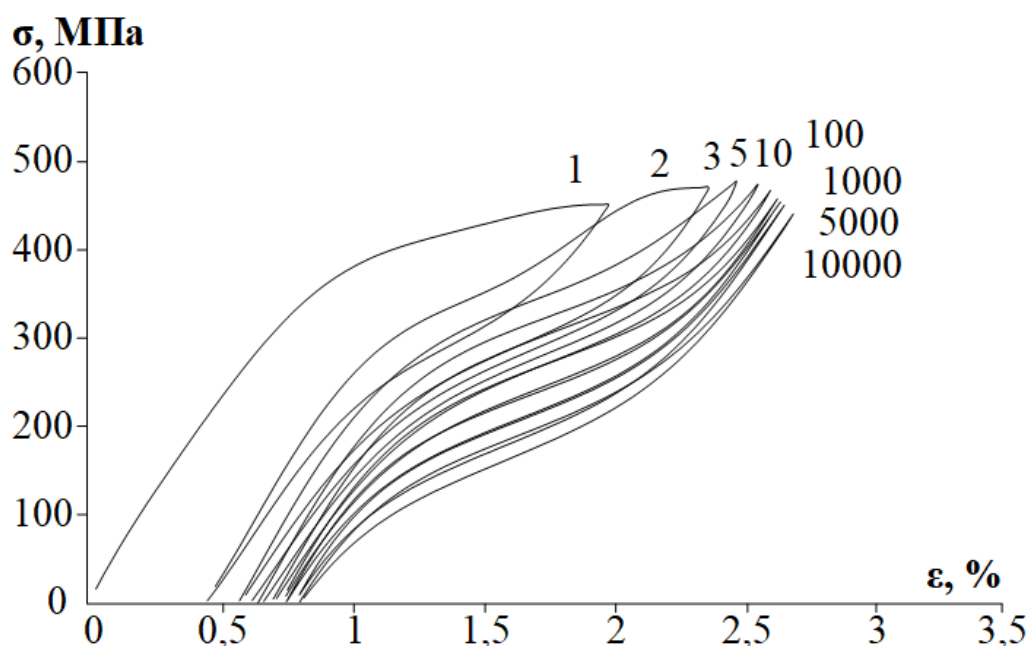


Рисунок 70 – Типичные диаграммы деформации-разгрузки сплава TZN после РСП2+ГРК1

Таблица 17 – Механические характеристики сплава TZN после различных режимов ТМО

ТМО	$N_{\max}$
РСП2 (К)	$6650\pm900$
РСП2 (П)	$7580\pm1030$
РСП2 (Ц)	$4420\pm1530$
РСП2+ГРК1	$12960\pm3070$

СПФ на основе Ti-Zr, подвергнутые холодной прокатке и последеформационному отжигу, демонстрируют значительно более низкую усталостную долговечность. В работах [48, 66, 85] была исследована функциональная усталостная долговечность одних из наиболее перспективных сплавов исследуемой системы: Ti-18Zr-14Nb, Ti-18Zr-13Nb-1Ta, Ti-21,8Nb-6Zr и Ti-18Zr-15Nb. Сплавы были получены при помощи вакуумно-дуговой плавки и подвержены ТМО, включающей холодную прокатку ( $\epsilon=0,3$ ) и последеформационный отжиг при

температуре 600 °С с последующей закалкой в воде. Наибольшее число циклов до разрушения сплава для сплава Ti-21,8Nb-6Zr –  $878 \pm 245$ , для Ti-18Zr-14Nb –  $826 \pm 198$ , для Ti-18Zr-13Nb-1Ta –  $1796 \pm 440$ , а для Ti-18Zr-15Nb -  $3275 \pm 542$  (рисунок 71). Это несоответствие можно объяснить накоплением напряжений при холодной прокатке и их неполной релаксации при последеформационном отжиге.

Стоит отметить, что достигнутая величина количества циклов до разрушения, в условиях таких испытаний является максимальной для безникелевых СПФ на данный момент.

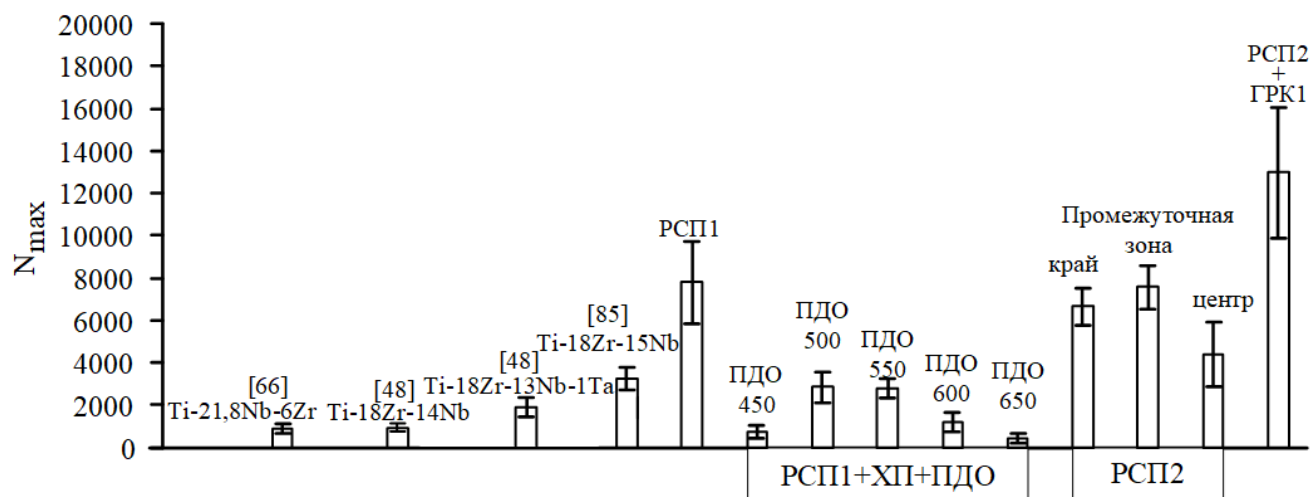


Рисунок 71 – Сравнение числа циклов до разрушения после различных режимов ТМО сплава Ti-18Zr-14Nb с другими сплавами

#### 4.8 Стабильность функциональных свойств в ходе циклирования после сочетания РСП и ГРК

На рисунках 72-74 показаны зависимости характеристик функционального усталостного поведения от количества циклов до разрушения. Эволюция функциональных свойств в ходе циклирования подобна наблюдаемой в варианте РСП1+НТМО, но изменение всех параметров выражено в меньшей степени.

Самые высокие значения накопленных деформаций наблюдаются в образцах после РСП2 в центральной части. Во всех случаях предел текучести быстро уменьшается и достигает самого низкого уровня при  $\sim 35$  МПа. Наименьшие накопленная деформация и модуль Юнга соответствуют РСП2+ГРК1, которые, наряду с наибольшей долговечностью, демонстрируют и лучшее сверхупругое поведение.

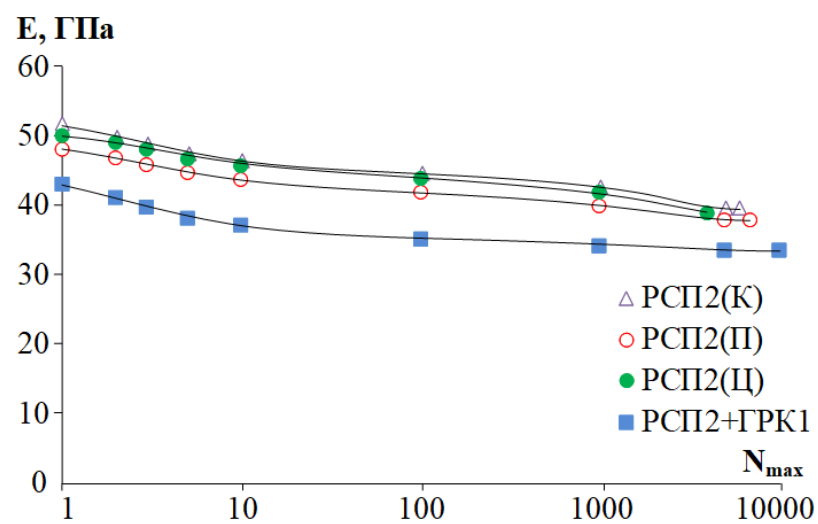


Рисунок 72 – Зависимость модуля Юнга от количества циклов до разрушения

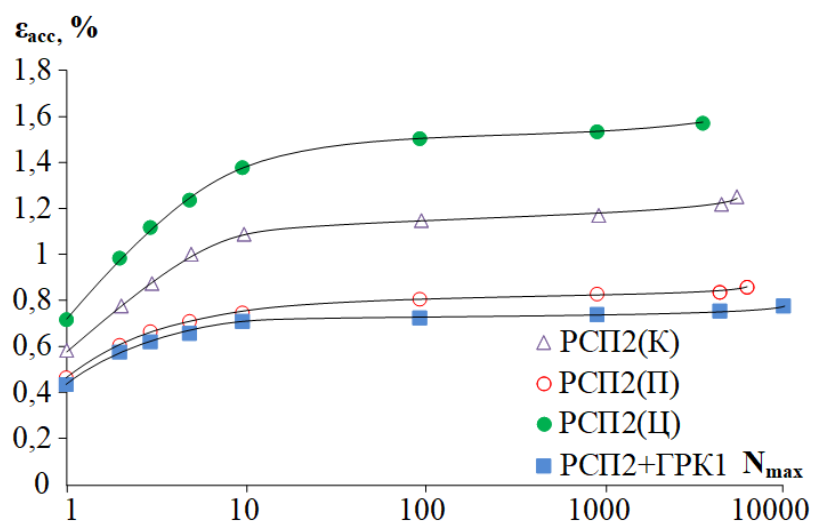


Рисунок 73 – Зависимость остаточной деформации от количества циклов до разрушения

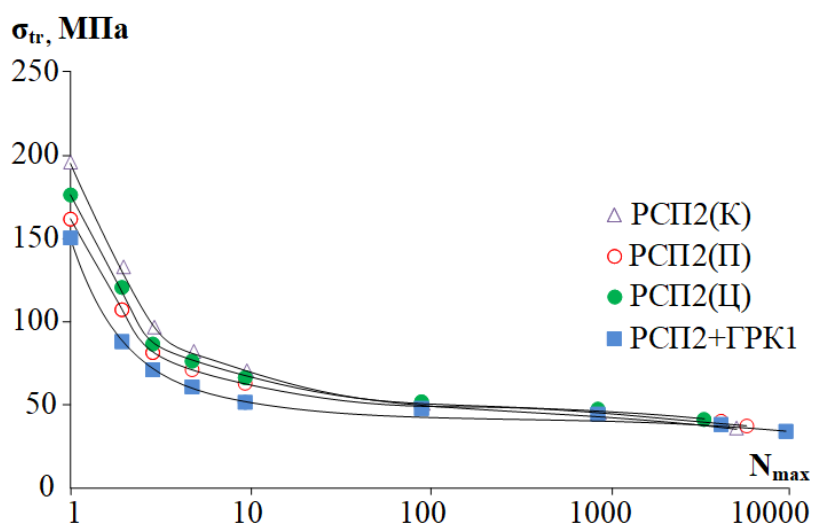


Рисунок 74 – Зависимости фазового предела текучести от количества циклов до разрушения



#### 4.9 Функциональные испытания на сверхупругость после ТРК, ГРК и ХРК в сочетании с ПДО

На рисунке 75 представлены типичные диаграммы деформации-разгрузки, полученные в результате функциональных испытаний на сверхупругость.

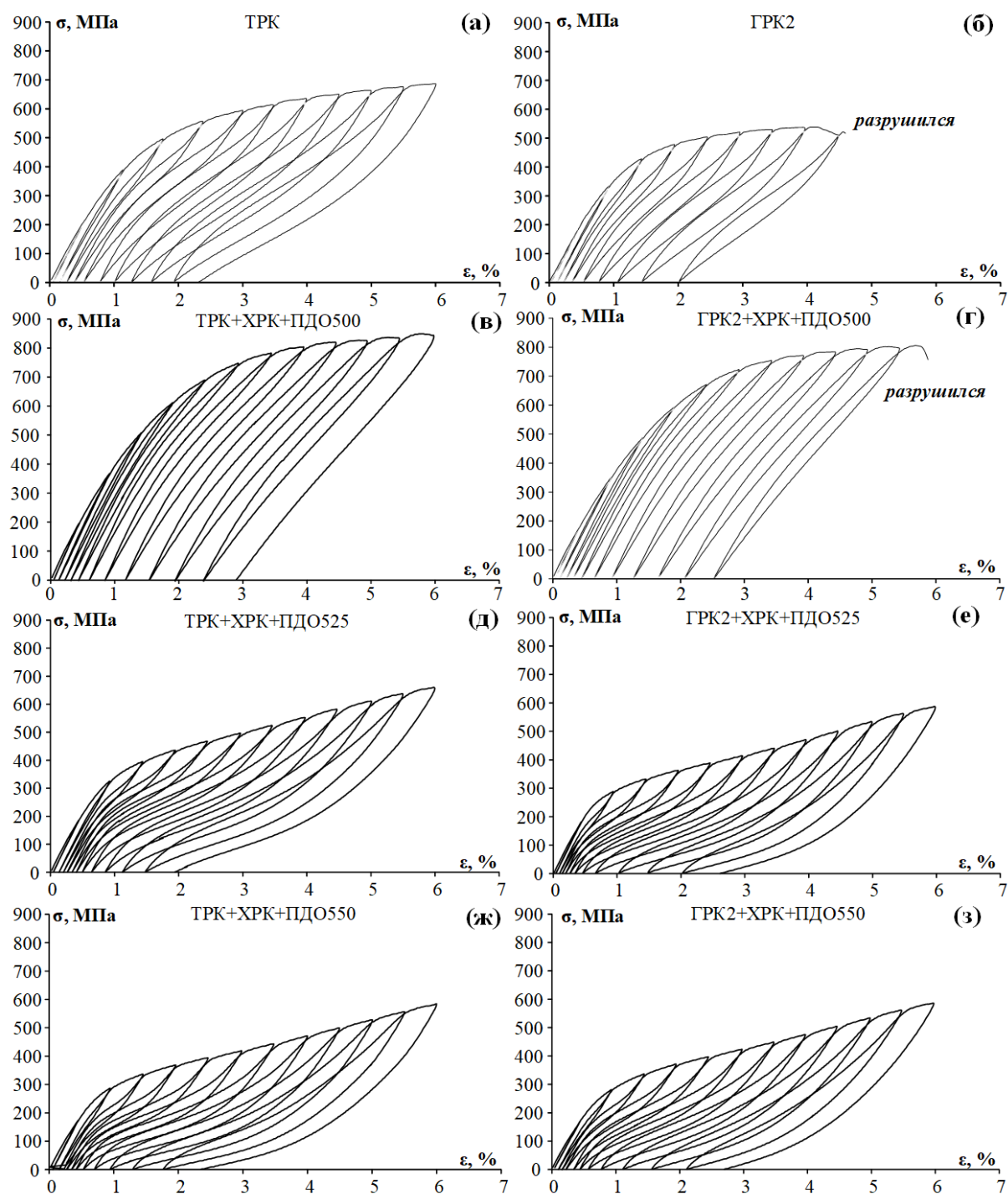


Рисунок 75 – Диаграммы испытаний на сверхупругость после: ТРК (а), ГРК2 (б), ТРК+ХРК+ПДО500 (в), ГРК2+ХРК+ПДО500 (г), ТРК+ХРК+ПДО525 (д), ГРК2+ХРК+ПДО525 (е), ТРК+ХРК+ПДО550 (ж) и ГРК2+ХРК+ПДО550 (з)

Важнейшим функциональным свойством сплавов с памятью формы является обратимая деформация. Максимальная величина обратимой деформации определяется ее кристаллографическим ресурсом в монокристалле, т.е. максимальной деформацией кристаллической решетки при мартенситном превращении. По данным диаграммам деформации-разгрузки измеряли количественные характеристики сверхупругости и эффекта памяти формы. После ТРК+ХРК+ПДО525 величина обратимой деформации максимальная, равна  $\approx 4\%$  (рисунок 75). Образец после ГРК2 был разрушен после девятого цикла, образец после ГРК2+ХРК+ПДО500 был разрушен после одиннадцатого цикла

#### 4.9.1 Количественная характеристика сверхупругости и эффекта памяти формы

Сверхупругая деформации ( $\varepsilon_r^{SE}$ ), ее сумма с обычной упругой деформацией ( $\varepsilon_r^{el+SE}$ ) и полная обратимая деформация  $\varepsilon_r^{tot}$  (включающая еще и  $\varepsilon_r^{SME}$ ) являются основными количественными характеристиками функционального поведения СПФ (таблица 18). Влияние применения сочетаний ТРК, ГРК2 и ХРК на сверхупругую деформацию представлено на рисунке 76. Сплав после ТРК демонстрирует более высокие значения  $\varepsilon_r^{SE}$ , чем после ГРК2 (образец разрушился после 9-го цикла), благодаря наличию более предпочтительной текстуры и более высокого качества поверхности. Дополнительные ХРК и ПДО при 500 °С приводят к значительному снижению значений сверхупругой деформации, особенно после ТРК. Более того, после ТРК+ХРК+ПДО500 сплав демонстрирует самое низкое значение  $\varepsilon_r^{SME}$ .

Таблица 18 – Количественная характеристика эффекта памяти формы

Режим обработки	$\varepsilon_r^{el}, \%$	$\varepsilon_r^{SE}, \%$	$\varepsilon_r^{el+SE}, \%$	$\varepsilon_r^{SME}, \%$	$\varepsilon_r^{tot}, \%$
ТРК	1,28	2,32	3,60	0,68	4,28
ТРК+ХРК+ПДО500	1,44	1,56	3,00	0,12	3,12
ТРК+ХРК+ПДО525	1,28	2,72	4,00	0,90	4,90
ТРК+ХРК+ПДО550	1,40	2,28	3,68	1,12	4,81
ГРК2	1,18	1,27	2,45	-	-
ГРК2+ХРК+ ПДО500	1,14	1,68	2,82	-	-
ГРК2+ХРК+ПДО525	1,48	1,84	3,32	0,86	4,18
ГРК2+ХРК+ПДО550	1,20	2,08	3,28	0,76	4,04
ГРК2+ХРК+ПДО600	1,50	1,70	3,20	0,62	3,82
ГРК2+ХРК+ПДО700	1,56	1,20	2,76	0,36	3,12

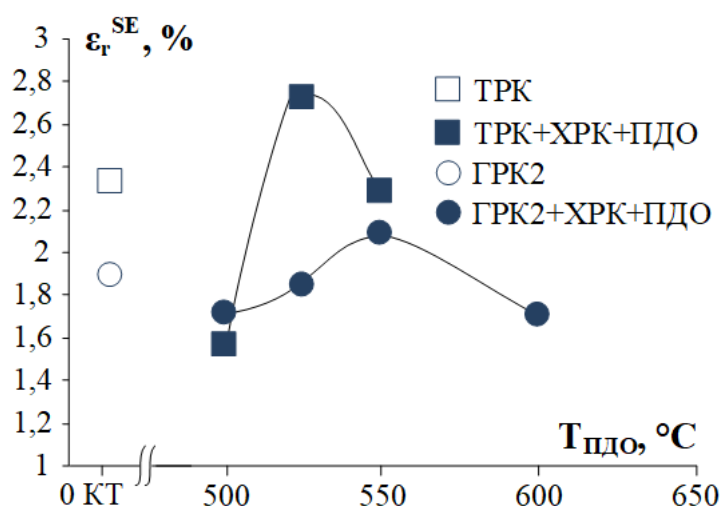


Рисунок 76 – Зависимость сверхупругой деформации от температуры последеформационного отжига

После ТРК+ХРК+ПДО525 и ТРК+ХРК+ПДО550 величина полной обратимой деформации максимальная, равна  $\approx 5\%$ . Образец после ГРК2 был разрушен после девятого цикла, образец после ГРК2+ХРК+ПДО500 был разрушен после одиннадцатого цикла, в связи с этим невозможно было рассчитать  $\varepsilon_r^{SME}$  и  $\varepsilon_r^{tot}$ .

Ухудшение характеристик формовосстановления в результате отжига при 500 °C связано с образованием  $\alpha$ -фазы, не принимающей участия в обратимом превращении  $\beta \leftrightarrow \alpha''$ . Наличие после ТРК большего числа высокоугловых границ, непроницаемых для мартенситного превращения, также способствует ухудшению свойств. Увеличение  $\varepsilon_r^{tot}$  до значения  $\sim 5\%$  в результате ТРК+ХРК+ПДО525, связано с образованием полигонизованной субструктуры в  $\beta$ -фазе, малоугловые границы которой проницаемы для мартенситных превращений, и отсутствием  $\alpha$ -фазы. Максимальная сверхупругая деформация после ГРК2 достигается после ХРК+ПДО550, когда проходит статическая рекристаллизация и формируется более благоприятная кристаллографическая текстура.

#### 4.10 Стабильность функциональных свойств в ходе циклирования после ТРК, ГРК и ХРК в сочетании с ПДО

На рисунке 77 показана зависимость обратимой деформации (рисунок 77 а, б) и модуля Юнга (рисунок 77 в, г) от количества циклов до разрушения. Обратимая деформация увеличивается до максимального значения, а затем уменьшается во всех случаях, кроме ТРК+ХРК+ПДО525 (рисунок 77 а), когда максимум не достигнут. Предполагается, что максимальное значение в этом случае может быть выше в последующих циклах. Максимальные

значения  $\varepsilon_r^{el+SE}$  наблюдаются после ТРК+ХРК+ПДО525 (4%) и ТРК+ХРК+ПДО550 (3,68%). Значения модуля Юнга  $E$  монотонно уменьшаются при увеличении числа циклов, что отражает постепенно возрастающий механизм эффекта сверхупругости в процессе деформации.

Накопление локально ориентированных напряжений во время механического циклического уменьшает внешнее напряжение, необходимое для образования мартенсита. В результате, макроскопический и микроскопический предел текучести, и, следовательно, кажущийся модуль упругости уменьшается во время механического циклирования. Данный эффект более выражен для образцов после ТРК+ХРК+ПДО550 (рисунок 77 в), ГРК2+ХРК+ПДО525 и ГРК2+ХРК+ПДО550 (рисунок 77 г). Сплав после ПДО при 500 °С демонстрирует наиболее стабильное поведение с точки зрения модуля Юнга.

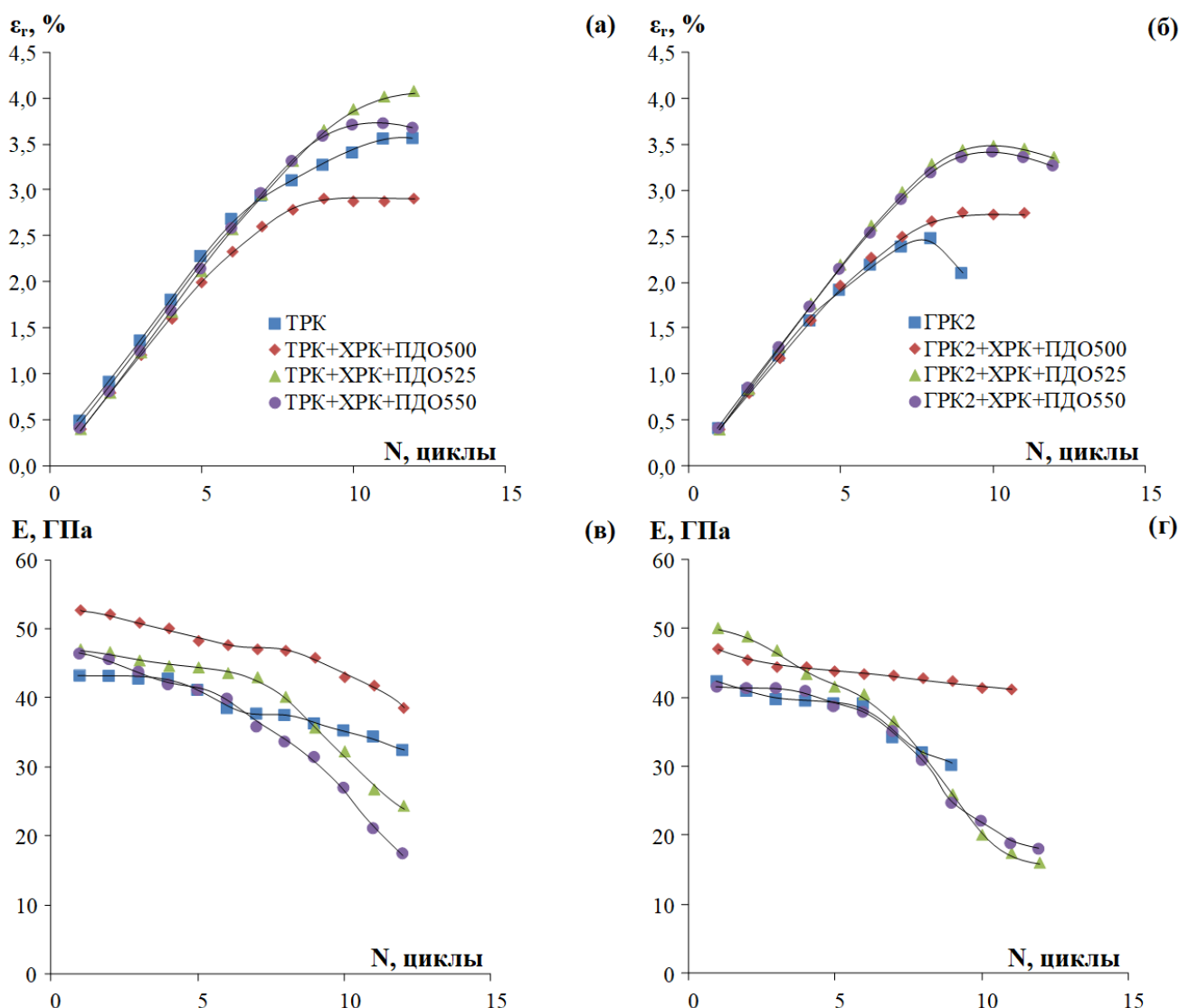


Рисунок 77 – Зависимости характеристик функционального поведения обратимой деформации (а, б) и модуля Юнга от количества циклов (в, г)

Фазовый предел текучести  $\sigma_{tr}$  максимален в первом цикле, в ходе циклирования уменьшается с примерно одинаковой интенсивностью после разных режимов ТМО. При ТРК+ХРК+ПДО525 (рисунок 78 а) и ГРК2+ХРК+ПДО525 (рисунок 78 б) уровень фазового предела текучести ниже, чем при других обработках.

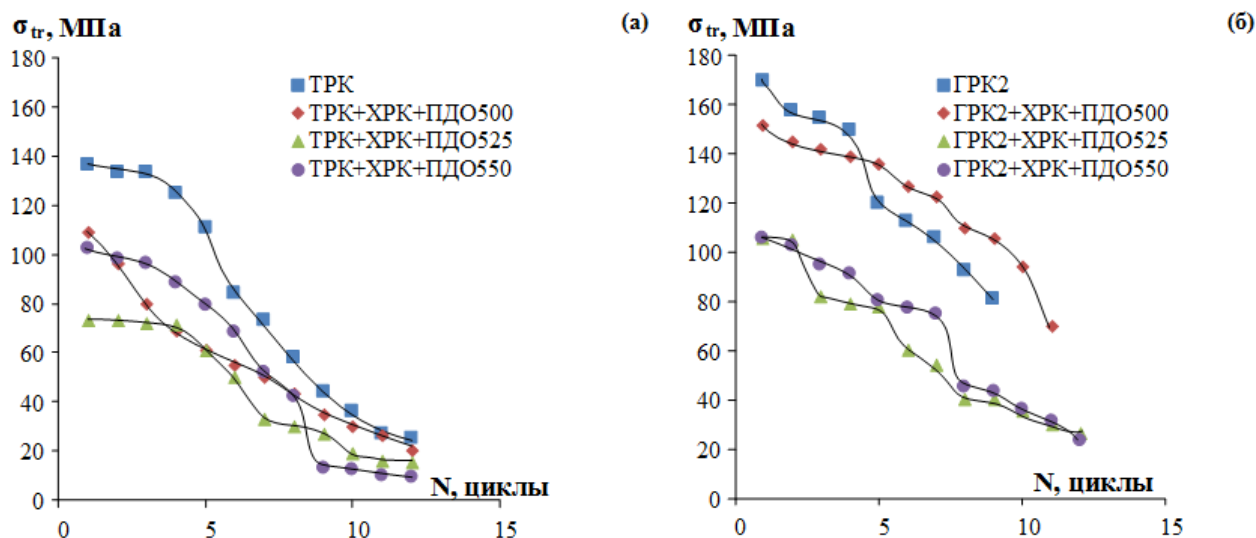


Рисунок 78 – Зависимости значений фазового предела текучести от количества циклов после ТРК+ХРК+ПДО (а) и ГРК2+ХРК+ПДО (б)

*В результате исследований механических и функциональных свойств сплава Ti-18Zr-14Nb выявлены закономерности изменения механических и функциональных свойств:*

*1. Радиально-сдвиговая прокатка приводит к высокой пластичности. Непосредственно после РСП1 достигается пластичность ( $\delta=35\%$ ). Причем характеристика пластичности неоднородна по сечению заготовки, что сочетается с общей гетерогенностью структуры после РСП. В результате РСП2 сплав в зависимости от участка поперечного сечения заготовки демонстрирует относительное удлинение до разрушения от 27 до 37 %.*

*2. В результате НТМО после отжига при низких температурах (450-500 °С) сплав проявляет находится в наиболее упрочненном состоянии (после ПДО при 450 °С достигается максимальная величина  $\sigma_{max}=871$  МПа) при низкой пластичности. Повышение температуры ПДО выше 500 °С приводит к снижению прочностных характеристик и повышению пластических наряду с общим улучшением комплекса функциональных свойств. Так, после отжига при 525-550 °С способствующего формированию статически полигонизованной субструктуры  $\beta$ -фазы сплав проявляет наилучшее сочетание функциональных свойств: низкий модуль Юнга, большую разность между дислокационным и фазовым пределами текучести. После ПДО выше 550 °С*

прочность, пластичность и функциональные свойства ухудшаются. Изменение прочностных характеристик коррелирует с изменением твердости и ширины рентгеновских линий  $\beta$ -фазы. Это подтверждает снижение дефектности кристаллической решетки при повышении температур ПДО и соответствующее этим процессам разупрочнение материала.

3. Сплав после высокотемпературной термомеханической обработки, при которой формируется преимущественно динамически полигонизованная субструктура  $\beta$ -фазы, демонстрирует значительно более высокую функциональную усталостную долговечность (число циклов до разрушения в 2-4 раза выше), чем после НТМО. Наибольшее число циклов сплав показывает после РСП2+ГРК1 ( $N_{max}=12960\pm3070$ ). Достигнутая величина количества циклов до разрушения, в условиях таких испытаний является максимальной для безникелевых сплавов с памятью формы на данный момент.

4. Сплав после ТРК демонстрирует более высокие значения обратимой сверхупругой деформации, чем после ГРК2 (образец разрушился после 9-го цикла), благодаря наличию более предпочтительной текстуры и более высокого качества поверхности. Дополнительные ХРК и ПДО при 500 °С приводят к значительному снижению значений сверхупругой деформации. Ухудшение характеристик формовосстановления в результате отжига при 500 °С связано с образованием  $\alpha$ -фазы, не принимающей участия в обратимом превращении  $\beta \leftrightarrow \alpha''$ . После ТРК+ХРК+ПДО525 и ТРК+ХРК+ПДО550 величина полной обратимой деформации максимальная, равна  $\approx 5\%$ . Увеличение  $\varepsilon_r^{tot}$  в результате ТРК+ХРК+ПДО525, связано с образованием полигонизованной субструктуры в  $\beta$ -фазе, малоугловые границы которой проницаемы для мартенситных превращений, и отсутствием  $\alpha$ -фазы. Максимальная сверхупругая деформация после ГРК2 достигается после ХРК+ПДО550, когда проходит статическая рекристаллизация и формируется более благоприятная кристаллографическая текстура.

## 5 Медико-биологические испытания

Адгезию, пролиферацию, выживаемость и морфологию цитоскелета клеток исследовали на образцах Ti-Zr-Nb, а также, в качестве сравнения, на образцах Ti-Al-Nb. Оценку динамики роста остеобластоподобных клеток MG-63 на поверхности экспериментальных образцов 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 79 в), а также подсчета количества ядер на единицу площади поверхности (рисунок 79 а, б). Установлено, что на всех исследуемых образцах сверхупругого сплава Ti-18Zr-14Nb 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. Никаких существенных различий в количестве клеток в первый день обнаружено не было, однако при дальнейшем выращивании число ядер на единицу площади в сплаве Ti-Zr-Nb оказалось больше, чем на контрольном образце Ti-Al-Nb. Еще одним важным показателем биосовместимости является жизнеспособность клеток, культивируемых на исследуемых образцах. Оценивали жизнеспособность остеобластоподобных клеток MG-63 на 1, 4 и 7 день культивирования. На протяжении всех 7 дней культивирования более 90% остеобластоподобных клеток MG-63, культивируемых на образцах сверхупругого сплава, были жизнеспособны, что подтверждается данными теста LIVE/DEAD (рисунок 79 г). Таким образом, образцы сверхупругого сплава Ti-18Zr-14Nb поддерживают адгезию, пролиферацию и жизнеспособность остеобластоподобных клеток MG-63, т.е. являются биосовместимыми.



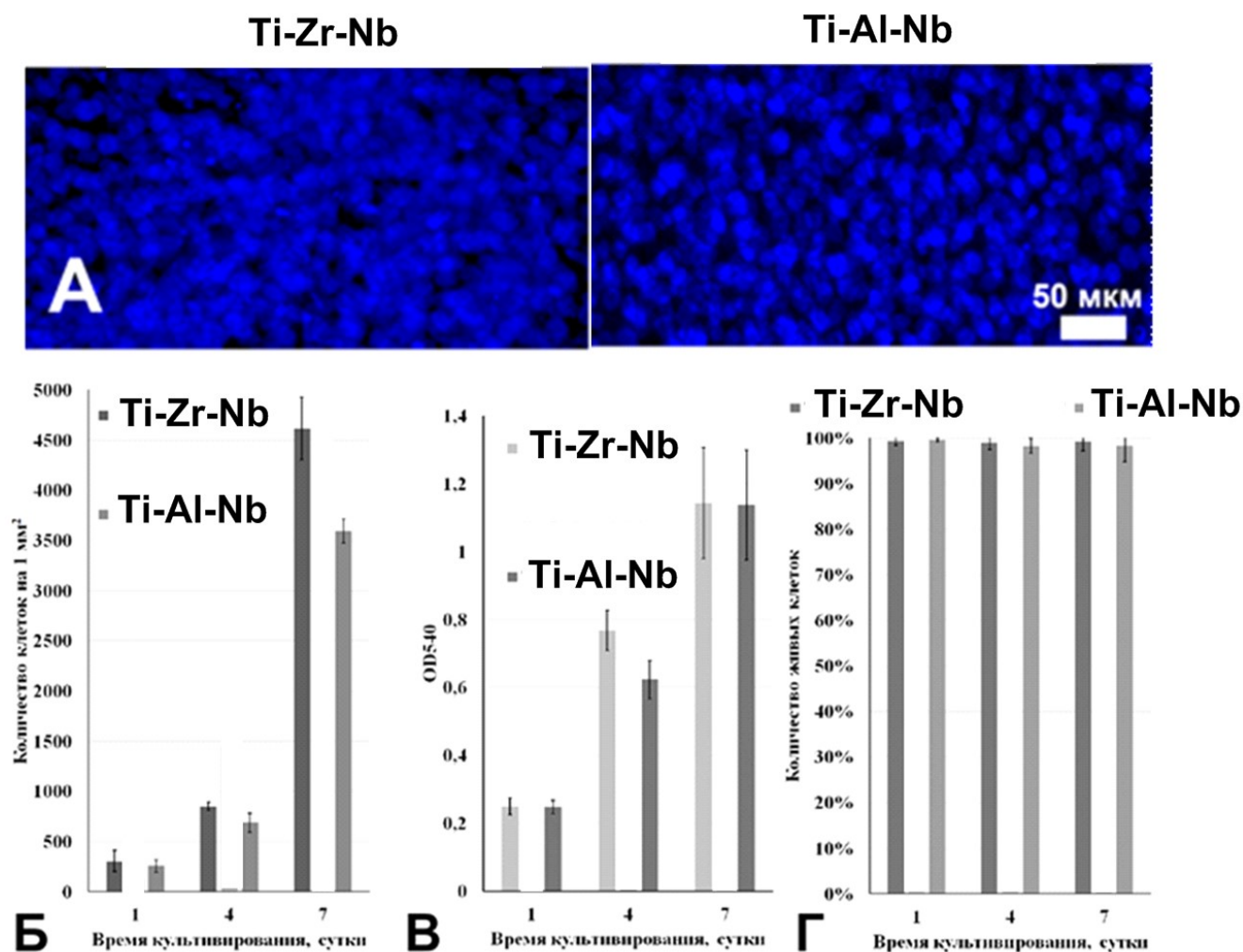


Рисунок 79 – Адгезия, пролиферация и жизнеспособность клеток MG-63, культивируемых на поверхности образцов: Изображения клеток MG-63 на поверхности образцов на 7 день культивирования. Ядра клеток выявлены DAPI. Изображения использовались для количественного анализа динамики роста клеток (а); Динамика роста клеток MG-63 на поверхности образцов. Представлены данные количественного подсчета с применением КJСМ (б); Динамика роста клеток MG-63 на поверхности образцов. Представлены данные МТТ-теста (в); Жизнеспособность клеток MG-63 на поверхности образцов. Представлены данные относительного количества живых клеток в % (г)

Изображения остеобластоподобных клеток MG-63 на поверхности образцов представлены на рисунке 80.

Из данных, представленных на рисунке 80, видно, что на 4 день культивирования остеобластоподобных клеток MG-63 на поверхности образцов выявляются клетки характерной для данной культуры морфологии при этом не наблюдается признаков апоптоза, что

свидетельствует о нормальном физиологическом состоянии культивируемых клеток и, следовательно, о биосовместимости исследуемых образцов.

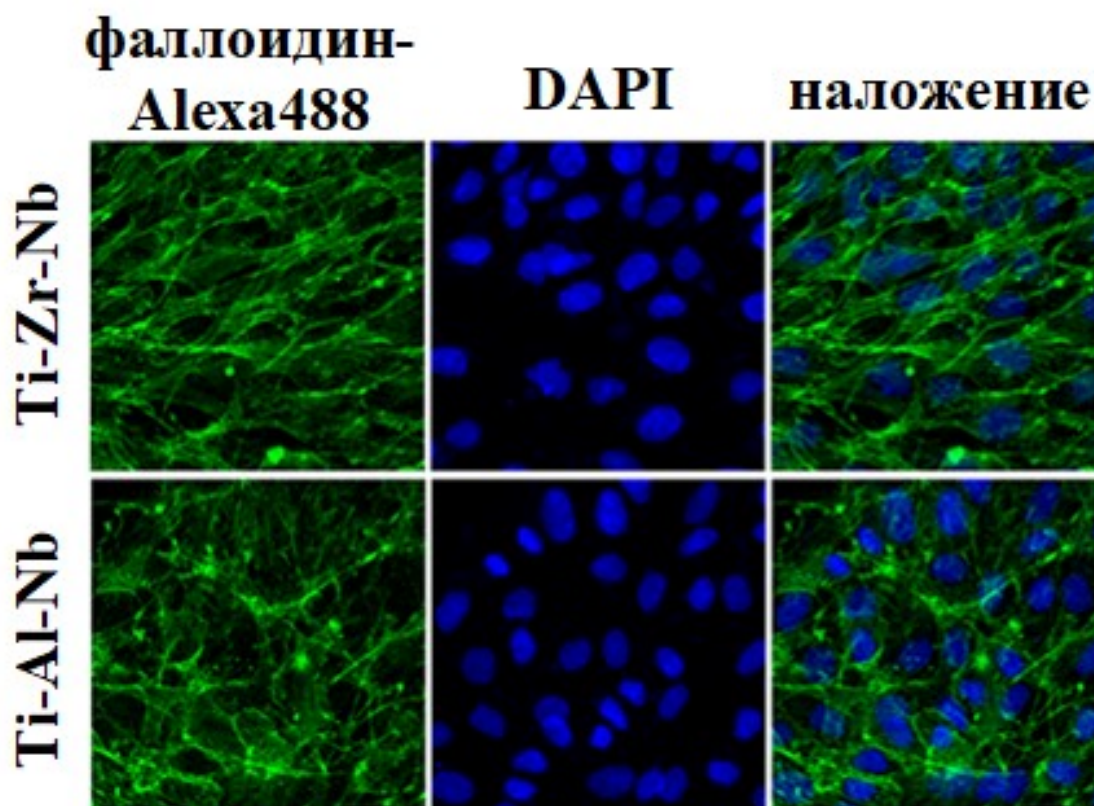


Рисунок 80 – Изображения остеобластоподобных клеток MG-63 на поверхности образцов. Ядра клеток выявлены DAPI, актиновый цитоскелет – фаллоидин-Alexa488

Из данных, представленных на рисунке 80, также видно, что организация цитоскелета остеобластоподобных клеток MG-63, культивируемых на поверхности образцов сверхупругого сплава, 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 образцы сверхупругого сплава Ti-18Zr-14Nb являются не только биосовместимыми, но и остеоиндуктивными.

## ВЫВОДЫ

1. Многопроходная радиально-сдвиговая прокатка СПФ Ti-18Zr-14Nb (в ат.%) приводит к формированию неоднородной структуры  $\beta$ -фазы вдоль радиуса поперечного сечения деформированного прутка. В приповерхностной зоне формируется динамически рекристаллизованная структура с размером зерна 25 мкм и слабой кристаллографической текстурой  $\langle 111 \rangle$  в направлении вытяжки. 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, а текстура становится смешанной. В результате такой обработки сплав приобретает самую высокую пластичность ( $\delta=27-37\%$ ), 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 ротационнойковки в сплаве формируется смешанная динамически полигонизованная и рекристаллизованная структура  $\beta$ -фазы и однородное распределение размера зерна ( $d \approx 25-30$  мкм) в поперечном сечении, возникает слабая текстура в направлении  $\langle 212 \rangle_{\beta}$ . После РСП2+ГРК1 сплав демонстрирует лучшую комбинацию механических свойств для костных имплантатов: низкий модуль Юнга ( $E=41$  ГПа), высокую функциональную усталостную долговечность ( $N_{\max}=12960 \pm 3070$ ) и малую накопленную деформацию в ходе механоциклирования. Достигнутая величина количества циклов до разрушения, в условиях таких испытаний является максимальной для безникелевых сплавов с памятью формы на данный момент.
3. Комбинированная ТМО, включающая РСП и холодную деформацию прокаткой ( $\epsilon=0,3$ ) с ПДО при 500 °С, формирует в сплаве статически полигонизованную наносубзёрненную субструктуру  $\beta$ -фазы с размером субзерна менее 100 нм и некоторое количество  $\alpha$ -фазы. Повышение температуры ПДО до 550 °С приводит к развитию процесса полигонизации и росту субзерен  $\beta$ -фазы от нано- до субмикрометрового размера и исчезновению  $\alpha$ -фазы. Сплав в этом состоянии демонстрирует уменьшение исходно низкой величины модуля Юнга с 37 до 27 ГПа и увеличение разности между дислокационным и фазовым пределами текучести при функциональном механическом циклировании. ХП после РСП1 резко увеличивает твердость, которая уменьшается при последующем отжиге до 500 °С быстро, до 550 °С медленно и затем стабилизируется.
4. СПФ Ti-Zr-Nb после РСП1 со смешанной динамически полигонизованной и динамически рекристаллизованной структурой, сформированной в результате горячей деформации, демонстрируют повышенную в 1,5 и более раза функциональную усталостную

долговечность по сравнению со структурой, сформированной в результате статических процессов в ходе ПДО после ХП. При этом наибольшая усталостная долговечность достигается в случае образования преимущественно динамически полигонизованной субструктуры. Число циклов до разрушения после РСП2 изменяется от 4420 до 7580, после горячей ГРК1 составляет 12960, а после РСП1+ХП+ПДО при 500-550 °С - 2843 цикла.

5. По результатам расчетов, сплав Ti-18Zr-14Nb с текстурой в направлении  $\langle 110 \rangle$  демонстрирует максимальный теоретический ресурс обратимой деформации ( $\sim 5,7\%$ ), а ориентации  $\langle 100 \rangle$  и  $\langle 111 \rangle$  приводят к относительно низкому кристаллографическому ресурсу обратимой деформации ( $\sim 3\%$  и  $\sim 2\%$ ). В результате РСП2+ГРК1 и ТРК возникает слабая текстура в направлении  $\langle 212 \rangle_\beta$ , обеспечивающая ресурс обратимой деформации около 5%. В результате статической рекристаллизации, как показано в третьем варианте ТМО, появляются размытые максимумы в направлениях, соответствующих значениям ресурса от 4% до максимального.

6. Теплая (при 600 °С) и горячая (при 800 °С) РК прутка на малое сечение со степенью деформации  $\epsilon > 2$  приводит к формированию смеси динамически рекристаллизованной структуры с динамически полигонизованной структурой, со средним размером зерна  $\beta$ -фазы 10 мкм при теплой и 30 мкм при горячей РК. После ТРК сплав демонстрирует высокий уровень прочности и обратимой деформации, а ГРК2 приводит к ухудшению качества поверхности прутка и, как следствие, прочности и пластичности.

7. Сочетание теплой и горячей РК с холодной РК и ПДО при температуре 525 °С способствует формированию полигонизованной субструктуры  $\beta$ -фазы с разным исходным (ТРК и ГРК2) размером зерна. После ТРК+ХРК+ПДО525 сплав проявляет наилучшее сочетание функциональных свойств: низкий модуль Юнга, большая разность между дислокационным и фазовым пределами текучести, высокая обратимая деформация ( $\approx 4\%$ ). Повышение температуры ПДО до 550 °С приводит к рекристаллизации и формированию структуры  $\beta$ -фазы со средним размером зерна 4-5 мкм. Выявлено, что оптимальные температуры ПДО лежат в диапазоне 525-550 °С. После ТРК+ХРК+ПДО525 и ТРК+ХРК+ПДО550 величина полной обратимой деформации максимальная, равна  $\approx 5\%$ . Увеличение  $\epsilon_r^{tot}$  в результате ТРК+ХРК+ПДО525, связано с образованием полигонизованной субструктуры в  $\beta$ -фазе, малоугловые границы которой проницаемы для мартенситных превращений, и отсутствием  $\alpha$ -фазы. В третьем варианте термомеханической обработки процессы разупрочнения в результате термической обработки проходят быстрее, и рекристаллизация наступает раньше за счет более высокой степени накопленной в ходе ГРК/ТРК и ХРК исходной деформации.

8. Режим комбинированной ТМО, включающий РСП при температуре 900 °С и последующую РК при температуре 800 °С и формирующий однородную по сечению заготовки,

преимущественно динамически полигонизованную зёрненную структуру в  $\beta$ -фазе, обеспечивает лучшую комбинацию механических свойств для костных имплантатов: низкий модуль Юнга ( $E=41$  ГПа), наилучшее функциональное усталостное поведение и малую накопленную деформацию в ходе механоциклирования. Указанный режим ТМО был успешно апробирован и использован при изготовлении длинномерных прутковых заготовок для изготовления костных имплантатов в ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ».

## Список использованных источников

- [1] J. A. Helsen, Y. Missirlis Biomaterials: A Tantalus Experience, Springer, 2010, 340 p.
- [2] Joon Park, R.S. Lakes, Biomaterials: An Introduction, Springer Science+Business Media, 2007.
- [3] Roger J. Narayan, Materials for Medical Devices, ASM Handbook, 2012, 472.
- [4] Elena P.Ivanova, Kateryna Bazaka, Russell J.Crawford, Metallic biomaterials: types and advanced applications, New Functional Biomaterials for Medicine and Healthcare, 2014, pp. 121-147.
- [5] Marc Long, H.J. Rack, Review: Titanium alloys in total joint replacement—a materials science perspective, Biomaterials, 1998, v. 19, pp. 1621—1639.
- [6] Dr.J.Wilson, Metallic biomaterials: State of the art and new challenges, Fundamental Biomaterials: Metals, Woodhead Publishing Series in Biomaterials, 2018, pp. 1-33.
- [7] M. Niinomi, Recent titanium R&D for biomedical applications in Japan, JOM, 1999, v. 51 (6), pp. 32-34.
- [8] Lili Tan, Xiaoming Yu, Peng Wan, Ke Yang, Biodegradable Materials for Bone Repairs: A Review, J. Mater. Sci. Technol., 2013, v. 29 (6), pp. 503-513
- [9] Ультрамелкозернистые сплавы с памятью формы: Учеб. пособие / С.Д. Прокошкин, И.Ю. Хмелевская, Е.П. Рыклина и др. – М.: МИСиС, 2005.
- [10] 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, Materials Science and Engineering C, 2011, v. 31, pp. 643-657.
- [11] S. Dubinskiy, Ti-Nb-(Zr,Ta) Superelastic alloys for medical implants: termomechanical processing, structure, phase transformations and functional properties, Ph.D. Thesis, Montreal, 2013.
- [12] Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы. Медицинские материалы с памятью формы. Т. 1 / В.Э. Гюнтер, В.Н. Ходоренко, Т.Л. Чекалкин и др.; Под ред. В.Э. Гюнтера. – Томск: Изд-во МИЦ, 2011.
- [13] Биомедицинское материаловедение: Учеб. пособие / С.П. Вихров, Т.А. Холомилина, П.И. Бегун и др. – М.: Горячая линия - Телеком, 2006.
- [14] Zunyu Ke, Changbo Yi, Lei Zhang, ZhengYuan He, Jun Tan, YeHua Jiang, Characterization of a new Ti-13Nb-13Zr-10Cu alloy with enhanced antibacterial activity for biomedical applications, Materials Letters, 2019, v. 253, pp. 335-338.
- [15] S.F. Jawed, C.D. Rabadia, Y.J. Liu, L.Q. Wang, Y.H. Li, X.H. Zhang, L.C. Zhang, Beta-type Ti-Nb-Zr-Cr alloys with large plasticity and significant strain hardening, Materials and Design, 2019, v. 181, 108064.
- [16] C.D. Rabadia, Y.J. Liu, C.H. Zhao, J.C. Wang, S.F. Jawed, L.Q. Wang, L.Y. Chen, H. Sun, L.C. Zhang, Improved trade-off between strength and plasticity in titanium based metastable beta type Ti-

Zr-Fe-Sn alloys, *Materials Science & Engineering A*, 2019, v. 766, 138340.

[17] Jun Wang, Qiquan Li, Chengyang Xiong, Yan Li, Baohui Sun, Effect of Zr on the martensitic transformation and the shape memory effect in Ti-Zr-Nb-Ta high-temperature shape memory alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, v. 737, pp. 672-677.

[18] 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, *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, v. 748, pp. 51-56.

[19] S.F. Jawed, C.D. Rabadia, Y.J. Liu, L.Q. Wang, Y.H. Li, X.H. Zhang, L.C. Zhang, Mechanical characterization and deformation behavior of b-stabilized Ti-Nb-Sn-Cr alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, v. 792, pp. 684-693.

[20] Takao Hori, Takeshi Nagase, Mitsuharu Todai, Aira Matsugaki, Takayoshi Nakano, Development of non-equiatomic Ti-Nb-Ta-Zr-Mo high-entropy alloys for metallic biomaterials, *Scripta Materialia*, 2019, v. 172, pp. 83-87.

[21] Magdalen H.C. Tan, Alireza Dareh Baghi, Reza Ghomashchi, Wenlong Xiao, Reza H. Oskouieia, Effect of niobium content on the microstructure and Young's modulus of Ti<sub>x</sub>Nb-7Zr alloys for medical implants, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2019, v. 99, pp. 78-85

[22] Jeong Mok Oh, Joo-Hee Kang, Sangwon Lee, Sung-Dae Kim, Namhyun Kang, Chan Hee Park, Origin of superproperties of Ti-23Nb-1Ta-2Hf-O alloy, *Materials Letters*, 2018, v. 233, pp. 162-165

[23] A. Ramarolahy, P. Castany, F. Prima, P. Laheurte, I. Pйron, T. Gloriant, Microstructure and mechanical behavior of superelastic Ti-24Nb-0.5O and Ti-24Nb-0.5N biomedical alloys, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2012, v. 9, pp. 83-90.

[24] R. Yang, K.M. Rahman, A.N. Rakhymberdiyev, D. Dye, V.A. Vorontsov, Mechanical behaviour of Ti-Nb-Hf alloys, *Materials Science & Engineering A*, 2019, v. 740-741, pp. 398-409.

[25] Титан // Химическая энциклопедия / Химик.ру. – URL: <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/4478.html> (дата обращения: 18.05.2017).

[26] Титан / В.А. Гармата, А.Н. Петрунько, Н.В. Галицкий и др. – М.: Металлургия, 1983.

[27] Металловедение: Учебник. В 2-х т. Т. II. Коллектив авторов / Под общ. Ред. В.С. Золоторевского. – М.: Издательский дом МИСиС, 2009. – 528 с.

[28] Титановые сплавы. Металлография титановых сплавов., Е.А. Борисова, Г. А. Бочвар, М. Я. Брун и др. М.: «Металлургия», 1980, 464 с.

[29] Ниобий // Химическая энциклопедия / Химик.ру. – URL: <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/2890.html> (дата обращения: 18.05.2017).

[30] Ниобий и тантал/ А. Н. Зеликман, Б.Г. Коршунов, А.В. Елютин и др. – М.: Металлургия, 1990.



- [31] Свойства элементов: Справ. изд./Под ред. Дрица М. Е. - М: Металлургия, 1985, 672 с.
- [32] Цирконий // Химическая энциклопедия / Химик.ру. – URL: <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5212.html> (дата обращения: 18.05.2017).
- [33] Коллингз Е.В. Физическое металловедение титановых сплавов: Пер. с англ./ Под редакцией Верника Б.И., Москаленко В.А. – М.: Металлургия, 1988.
- [34] Колачев Б.А., Елагин В.И., Ливанов В.А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. – М.: МИСиС, 1999.
- [35] Amir Mahyar Khorasani, Moshe Goldberg, Egan H. Doeven, and Guy Littlefair, Titanium in Biomedical Applications—Properties and Fabrication: A Review, Journal of Biomaterials and Tissue Engineering, 2015, v. 5, pp. 593–619.
- [36] M. Niinomi, Mechanical properties of biomedical titanium alloys, Materials Science and Engineering, A243, 1998, pp.231-236.
- [37] Носова Г.И. Фазовые превращения в сплавах титана. – М.: Металлургия, 1968.
- [38] Hee Young Kim, Shuichi Miyazaki, Ni-free Ti-based shape memory alloys, Butterworth-Heinemann, Elsevier, 2018, 211 p.
- [39] L. Jahia, Shape Memory Implants, Springer-Verlag, 2000.
- [40] K. Takamura, K. Hayashi, N. Ishinishi, T. Yamada, Y. Sugioka, Evaluation of carcinogenicity and chronic toxicity associated with orthopedic implants in mice, Journal of Biomedical Materials Research, 1994, v. 28 (5), pp. 583-589.
- [41] A. Biesiekierski, J Wang, MA Cepreel, C Wen, A new look at biomeical Ti-based shape memory alloys, Acta Biomater, 2012, v. 8, pp. 1661-1669.
- [42] Shuanglei Li, Tae-hyun Nam, Superelasticity and tensile strength of Ti-Zr-Nb-Sn alloys with high Zr content for biomedical applications, Intermetallics, 2019, v. 112, 106545.
- [43] M. Geetha, A.K. Singh, R. Asocamani, A.K. Gogia, Ti-based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – a review, Progr. Mater. Sci., 2009, v. 54, pp. 397-425.
- [44] A. Biesiekierski, J. Lin, K. Munir, S. Ozan, Y. Li, C. Wen, An investigation of the mechanical and microstructural evolution of a TiNbZr alloy with varied ageing time, Scientific Reports, 2018, v. 8 (1), 5737.
- [45] 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 Memory and Superelasticity, 2015, v. 1 (2), pp.107–116.
- [46] S. Ozan, J. Lin, Y. Li, R. Ipek, C. Wen, Development of Ti-Nb-Zr alloys with high elastic admissible strain for temporary orthopedic devices, Acta Biomaterialia, 2015, v. 20, pp. 176-187.
- [47] S. Miyazaki, Shape Memory and Superelasticity, My Experience with Ti–Ni-Based and Ti-Based Shape Memory Alloys, 2017, v. 3 (4), pp. 279–314.

- [48] A.S. Konopatsky, S.M.Dubinskiy, Yu.S.Zhukova Y.S., 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. *Materials Science and Engineering A*, v. 702, 2017, pp. 301-311.
- [49] M. Niinomi, *Metals for biomedical devices*, Woodhead Publishing Limited, 2010, 420 p.
- [50] Weijie Weng, Arne Biesiekierski, Yuncang Li, Cuie Wen Effects of selected metallic and interstitial elements on the microstructure and mechanical properties of beta titanium alloys for orthopedic applications, *Materialia*, 2019, v. 6, 100323.
- [51] V. Sheremetyev, S. Prokoshkin, V. Brailovski, S. Dubinskiy, M. Filonov, M. Petrzhik, Long-term stability of superelastic behavior of nanosubgrained Ti-Zr-Nb and Ti-Nb-Ta shape memory alloys, *Materials Today: Proceedings 2S*, 2015, pp. S26-S31.
- [52] V.A. Sheremet'ev, S.M. Dubinskii, Yu.S. Zhukova, V. Brailovski, M.I. Petrzhik, S.D. Prokoshkin, Yu.A. Pustov, M.R. Filonov, Mechanical and electrochemical characteristics of thermomechanical treated superelastic Ti-Nb-(Ta, Zr) alloys, *Metal Science and Heat Treatment*, v. 55 (1-2), 2013, pp. 100-108.
- [53] V.A. Sheremetyev, S.D. Prokoshkin, V. Brailovski, S.M. Dubinskiy, A.V. Korotitskiy, M.R. Filonov, M. I. Petrzhik, Investigation of the structure stability and superelastic behavior of thermomechanically treated Ti-Nb-Zr and Ti-Nb-Ta shape-memory alloys, *The Physics of Metals and Metallography*, v. 116 (4), 2015, pp. 413-422.
- [54] S. Dubinskiy, V. Brailovski, S. Prokoshkin, V. Pushin, K. Inaekyan, V. Sheremetyev, M. Petrzhik, M. Filonov, Structure and properties of Ti-19.7Nb-5.8Ta shape memory alloy subjected to thermomechanical processing including aging, *Journal of Materials Engineering and Performance*, v. 22 (9), 2013, pp. 2656-2664.
- [55] M. Niinomi, Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2008, v. 1 (1), pp. 30-42.
- [56] S. Miyazaki, H.Y. Kim, H. Hosoda, Development and characterization of Ni-free Ti-base shape memory and superelastic alloy, *Materials Science and Engineering A*, 2006, v. 438-440, pp. 18-24.
- [57] Duerig T.W., Melton K.N., Stockel D., Wayman C.M.: *Engineering aspects of shape memory alloys*. Butterworth-Heinemann, London, 1990.
- [58] P. Laheurte, F. Prima, A.Eberhardt, T. Gloriant, M. Wary, E. Patoor, Mechanical properties of low modulus  $\beta$  titanium alloys designed from the electronic approach. *J. Mech. Beh. Biomed. Mater.*, 2010, v. 3(8), pp. 565-573.
- [59] 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*, 2020, v. 13 (2), 476.

- [60] W.-T. Qu, H. Gong, J. Wang, Y.-S. Nie, Y. Li, Martensitic transformation, shape memory effect and superelasticity of Ti-xZr-(30-x)Nb-4Ta alloys, *Rare Metals*, 2019, v. 38 (10), pp. 965-970.
- [61] S. Guo, Y. Shi, G. Liu, R. Wu, R. Luo, C.-T. Peng, Q. Meng, X. Cheng, X. Zhao, Design and fabrication of a ( $\beta$ + $\alpha'$ ) dual-phase Ti-Nb-Sn alloy with linear deformation behavior for biomedical applications, *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, v. 805, pp. 517-521.
- [62] 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.*, 2015, v. 17, pp. 56-67.
- [63] Muhammad Farzik Ijaz, Hee Young Kim, Hideki Hosoda, Shuichi Miyazaki, Effect of Sn addition on stress hysteresis and superelastic properties of a Ti-15Nb-3Mo alloy, *Materials Science and Engineering: C*, v. 48, 1 March 2015, pp. 11-20.
- [64] J.I. Kim, H.Y. Kim, H. Hosoda, S. Miyazaki, Shape memory behavior of Ti-22Nb-(0.5-2.0)O(at%) biomedical alloys, *Mater. Trans.*, 2005, v. 46, pp. 852-857.
- [65] Masaki Tahara, Hee Young Kim, Tomonari Inamura, Hideki Hosoda, Shuichi Miyazaki, Effect of nitrogen addition on superelasticity of Ti-Zr-Nb alloys, *Materials Transactions*, 2009, v. 50, no. 12, pp. 2726-2730.
- [66] 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, *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, v. 577 (1), pp. S418-S422.
- [67] 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, *Materials Science and Engineering C*, 2016, v. 58, pp. 935-944.
- [68] Sertan Ozan, Yuncang Li, Jixing Lin, Yaowu Zhang, Hongwei Jiang, Cuie Wen, Microstructural evolution and its influence on the mechanical properties of a thermomechanically processed  $\beta$  Ti-32Zr-30Nb alloy, *Materials Science & Engineering A*, 2018, v. 719, pp. 112-123.
- [69] Y.B. Wang, Y.F. Zheng, The microstructure and shape memory effect of Ti-16 at.% Nb alloy, *Materials Letters*, 2008, v. 62, pp. 269-272.
- [70] Nobuhito Sakaguchi, Mitsuo Niinomi, Toshikazu Akahori, Junji Takeda, Hiroyuki Toda, Relationships between tensile deformation behavior and microstructure in Ti-Nb-Ta-Zr system alloys, *Materials Science and Engineering C*, 2005, v. 25, pp. 363 – 369.
- [71] Peiyong Li, Xindi Ma, Duo Wang, Hui Zhang, Microstructural and mechanical properties of  $\beta$ -type Ti-Nb-Sn biomedical alloys with low elastic modulus, *Metals*, v. 9 (6), 712.
- [72] S. Banumathy, R.K. Mandal, A.K. Singh, Texture and anisotropy of a hot rolled Ti-16Nb alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, v. 500 (2), L26-L30.
- [73] Hee Young Kim, Keisuke Nakai, Jie Fu, Shuichi Miyazaki, Effect of Al addition on superelastic

properties of Ti-Zr-Nb-based alloys, *Functional Materials Letters*, 2017, v. 10 (1), 1740002.

[74] J.J. Gao, I. Thibon, D. Laillé, P. Castany, T. Gloriant, Influence of texture and transformation strain on the superelastic performance of a new Ti–20Zr–3Mo–3Sn alloy, *Materials Science & Engineering A*, 2019, v. 762, 138075

[75] Chengyang Xiong, Pengfei Xue, Baohui Sun, Yan Li, Effect of annealing temperature on the microstructure and superelasticity of Ti-19Zr-10Nb-1Fe alloy, *Materials Science & Engineering A*, 2017, v. 688, pp. 464–469

[76] Luis Lopez Pavon, Enrique Lopez Cuellar, Sarai Villalpando Hernandez, Ivan E. Moreno-Cortez, Hee Young Kim, Shuichi Miyazaki, Effect of heat treatment condition on microstructure and superelastic properties of Ti<sub>24</sub>Zr<sub>10</sub>Nb<sub>2</sub>Sn, *Journal of alloys and compounds*, 2019, v. 782, pp. 893–898.

[77] Mustafa K. Ibrahim, E. Hamzah, Safaa N. Saud, Microstructure, Phase Transformation, Mechanical Behavior, Bio-corrosion and Antibacterial Properties of Ti-Nb-xSn (x=0, 0.25, 0.5 and 1.5) SMAs, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2019, v. 28 (1), pp. 382–393.

[78] *Металловедение, термообработка и рентгенография/ Новиков И.И., Строганов Г.Б., Новиков А.И. – М.: «МИСИС», 1994. – 480с.*

[79] *Термомеханическая обработка металлов и сплавов, т II, М.Л. Бернштейн, М.: «Металлургия», 1968, в двух томах, том 2, 1171 с.*

[80] 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 Memory and Superelasticity*, 2016, v. 2 (2), pp. 130–144.

[81] A.R. Vieira Nunes, S. Borborema, L.S. Araújo, L. Malet, J. Dille, L. Henrique de Almeida, Influence of thermo-mechanical processing on structure and mechanical properties of a new metastable  $\beta$  Ti-29Nb-2Mo-6Zr alloy with low Young's modulus, *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, v. 820, 153078.

[82] Шереметьев В.А., Дубинский С.М., Жукова Ю.С. и др. Исследование механических и электрохимических характеристик термомеханически обработанных сверхупругих сплавов Ti-Nb-(Ta, Zr) // *Металловедение и термическая обработка металлов*, 2013, №2, с. 43–52.

[83] Inaekyan K., Brailovski V., Prokoshkin S. et al., Comparative study of structure formation and mechanical behavior of age-hardened Ti-Nb-Zr and Ti-Nb-Ta shape memory alloys // *Materials Characterization*, 2005, v. 103, pp. 65–74.

[84] С. М. Дубинский, С. Д. Прокошкин, В. Браиловский, К. Э. Инаекян, А. В. Коротницкий, М. Р. Филонов, М. И. Петржик. Структурообразование при термомеханической обработке сплавов Ti–Nb–(Zr,Ta) и проявление эффекта памяти формы // *Физика металлов и металловедение*, 2011, т.112, №5, с. 529–542.

- [85] Y. Zhukova, A. Korobkova, Sergey 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*, 2019, v.12, 2395.
- [86] Потапов И. Н., Полухин П. И. Технология винтовой прокатки – М.: Металлургия», 1990, 334 с.
- [87] Галкин С.П., Карпов Б.В., Михайлов В.К., Романцев Б.А. Способ получения прутков из легированных металлов и сплавов. Патент России № 2038175, 1995.
- [88] Шор Э. Р. Новые процессы прокатки// М.: Металлургиздат, 1960. - 387 с.
- [89] Целиков А. И., Барбарич М. В., Васильчиков М. В, Грановский С. П., Жукевич-Стоша Е. А. Специальные прокатные станы – М.: Металлургия, 1971, 336 с.
- [90] Галкин С. П. «Теория и технология стационарной винтовой прокатки заготовок и прутков малопластичных сталей и сплавов», автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук – М., МИСиС, 1998.
- [91] С.П. Галкин, Б.А. Романцев, Е.А. Харитонов, Реализация инновационного потенциала универсального способа радиально-сдвиговой прокатки // *Черные металлы*, 2015, №1, с. 23-28.
- [92] Dobatkin S., Galkin S., Estrin Y., Serebryany V., Diez M., Martynenko N., Lukyanova E., Perezhogin V. Grain refinement, texture, and mechanical properties of a magnesium alloy after radial-shear rolling. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. Vol. 774. P. 969-979.
- [93] A. Stefanik, P. Szota, S. Mroz, T. Bajor, H. Dyja, Properties of the AZ31 magnesium alloy round bars obtained in different rolling pricesses, *Archives of Metallurgy and Materials*, 2015, v. 60 (4), pp. 3001-3005.
- [94] A. Gryc, T. Bajor, H. Dyja, The analysis of influence the parameters of rolling process in three high skew rolling mill of AZ31 magnesium alloy bars on temperature distribution, *Metalurgija*, 2016, 55 (4), pp. 772-774.
- [95] В.Н. Серебряный, С.В. Добаткин, Ю.З. Эстрин, С.П. Галкин, В.Ю. Пережогин, М. Диез Сравнительный анализ вклада текстуры в уровень механических свойств мелкозернистых магниевых сплавов после равноканального углового прессования и радиально-сдвиговой прокатки// *Технология легких сплавов*. – 2015. –№2. – с. 112-118
- [96] A. Stefanik, A. Morel, S. Mroz, P. Szota, Theoretical and experimental analysis of aluminium bars rolling process in three-high skew rolling mill, *Archives of Metallurgy and Materials*, 2015, v. 60 (2), pp. 809-813.
- [97] Akopyan T., Aleshchenko A.S., Belov N.A., Galkin S.P. Effect of Radial-Shear Rolling on the Formation of Structure and Mechanical Properties of Al-Ni and Al-Ca Aluminum-Matrix Composite Alloys of Eutectic Type. *Physics of Metals and Metallography*. 2018. Vol. 119, Iss. 3. P. 241-250.

- [98] Karpov B.V., Patrin P.V., Galkin S.P., Kharitonov E.A., Karpov I.B. Radial-Shear Rolling of Titanium Alloy VT-8 Bars with Controlled Structure for Small Diameter Ingots ( $\leq 200$  mm). *Metallurgist*. 2018. Vol. 61. Iss. 9-10. P. 884-890.
- [99] Негодин Д. А., Галкин С. П., Харитонов Е. А., Карпов Б. В., Харьковский Д. Н., Дубовицкая И. А., Патрин П. В., Тестирование технологии радиально-сдвиговой прокатки и предпроектный выбор мини-станов для гибкого производства титановых прутков малых сечений в условиях АО ЧМЗ, *Металлург*, 2018, № 11, с. 40-46.
- [100] Lopatin N. V. Effect of hot rolling by screw mill on microstructure of a Ti-6Al-4V titanium alloy. *Int. J. Mater. Form.* 2013. Vol. 6. No. 4. P. 459-465.
- [101] A.B. Naizabekov, S. N. Lezhnev, A. S. Arbuz, E. A. Panin, Obtaining of long-length rods with ultrafine-grained structure by the radial-shear rolling, *IOP Conf. Ser.: Materials Science and Engineering*, 2018, v. 461, 012065.
- [102] Ротационная ковка. Обработка деталей на ротационно- и радиально-обжимных машинах / Ю.С. Радюченко. – Москва: Машгиз, 1962.
- [103] 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, Mechanical and functional properties of commercial alloy TN-1 semiproducts fabricated by warm rotary forging and ECAP, *Russian Metallurgy (Metally)*, 2017. v. 2017(10), pp. 890-894.
- [104] H. Al-Khazraji, E. El-Danaf, M. Wollmann, L. Wagner, Microstructure, Mechanical, and Fatigue Strength of Ti-54M Processed by Rotary Swaging, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2015, v. 24 (5), pp. 2074-2084.
- [105] E. Moumi, S. Ishkina, B. Kuhfuss, T. Hochrainer, A. Struss, M. Hunkel, 2D-simulation of material flow during infeed rotary swaging using finite element method, *Procedia Engineering*, 2014, v. 81, pp. 2342-2347.
- [106] Q. Zhang, K. Jin, D. Mu, Y. Zhang, Y. Li, Energy-controlled rotary swaging process for tube workpiece, *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2015, v. 80 (9-12), pp. 2015-2026.
- [107] Q. Zhang, K. Jin, D. Mu, Tube/tube joining technology by using rotary swaging forming method, *Journal of Materials Processing Technology*, 2014, v. 214 (10), pp. 2085-2094.
- [108] Q. Zhang, K. Jin, D. Mu, P. Ma, J. Tian, Rotary swaging forming process of tube workpieces, *Procedia Engineering*, 2014, v. 81, pp. 2336-2341.
- [109] W. Pachla, M. Kulczyk, S. Przybysz, J. Skiba, K. Wojciechowski, M. Przybysz, K. Topolski, A. Sobolewski, M. Charkiewicz, Effect of severe plastic deformation realized by hydrostatic extrusion and rotary swaging on the properties of CP Ti grade 2, *Journal of Materials Processing Technology*, 2015, v. 221, pp. 255-268.

- [110] Андреев В.А., Юсупов В.С., Перкас М.М., Якушевич Н.В., Бондарева С.А. Технологические особенности получения прутков диаметром 10-12 мм из сплавов с памятью формы на основе никелида титана методом горячей ротационной ковки// Перспективные материалы и технологии: материалы международного симпозиума (22-26 мая 2017 года, Витебск, Беларусь). В 2-х ч. / под ред. В.В. Рубаника. – Витебск : УО «ВГТУ», 2017. – с. 3-5.
- [111] Самарин А.М. Вакуумная металлургия. – М.: Металлургиздат, 1962.
- [112] ГОСТ 9853.3-96 Титан губчатый. Методы определения углерода – Межгосударственный стандарт, 2000.
- [113] ГОСТ 9853.21-96 Титан губчатый. Методы определения водорода – Межгосударственный стандарт, 2000.
- [114] ГОСТ 28052-97 Титан и титановые сплавы. Методы определения кислорода водорода – Межгосударственный стандарт, 1999.
- [115] ГОСТ 9853.1-96 Титан губчатый. Метод определения азота – Межгосударственный стандарт, 2000.
- [116] Займовский В.А., Поляк Е.И., Фалдин С.А. под редакцией Бернштейна М.Л. Строение и свойства металлов и сплавов. Лабораторный практикум, М.: Типография Московского института стали и сплавов, 1988, 91 с.
- [117] J.B. Nelson, D.P. Riley, An experimental investigation of extrapolation methods in the derivation of accurate unit-cell dimensions of crystals, Proceedings of the Physical Society, 1945, v. 57, pp. 160-177.
- [118] S.D. Prokoshkin, V. Brailovski, K. Inaekyan, A.V. Korotitskiy, A. Kreitchberg, Thermomechanical treatment in TiNi intermetallic-based shape memory alloys, Materials Science Foundations, 2015, v. 81-82, pp. 260-341.
- [119] S. D. Prokoshkin, A. V. Korotitskiy, V. Brailovski, S. Turenne, I. Yu. Khmelevskaya, I. V. Trubitsyna, On the Lattice Parameters of Phases in Binary Ti–Ni Shape Memory Alloys, Acta Materialia, 2004, v. 52, pp. 4479–4492.
- [120] A.Yu. Kreitchberg, 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, The Physics of Metals and Metallography, 2014, v. 115 (9), pp. 926-947.
- [121] B.J. Inkson, 2 - Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization, Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods, 2016, pp. 17-43.
- [122] Лекция 9. Метод дифракции отраженных электронов (EBSD) // База данных по материаловедению. Материалы XXI века – URL: <http://ism-data.misis.ru/index.php/lectures-rem/9-ebstd> (дата обращения: 29.04.2020).



[123] А.С. Солдатенко, М.А. Карачевцева, В.А. Шереметьев, А.А. Кудряшова, А.Ю. Архипова, В.А. Андреев, С.Д. Прокошкин, В. Браиловский, М.М. Мойсенович, К.В. Шайтан 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, т. 74, №4, с. 313-320.

## Приложение А

Для представления  
в Диссертационный совет  
НИТУ «МИСИС»

«Утверждаю»

Генеральный директор  
ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ»  
Андреев В.А.



«27» мая 2020 года

### Акт внедрения результатов диссертационного исследования

Мы, нижеподписавшиеся представители ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ», настоящим актом подтверждаем, что полученные в диссертационном исследовании на соискание ученой степени кандидата технических наук Кудряшовой Анастасии Александровны результаты являются практически значимыми, а приведенные в нем рекомендации успешно реализованы в ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ».

Предложенные оптимальные режимы термомеханической обработки были успешно апробированы и использованы при изготовлении длинномерных прутковых заготовок для изготовления костных имплантатов.

Генеральный директор ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ»

к.т.н., член-корр. Академии Медико-Технических наук

Андреев В.А.

Начальник производственного участка ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ»

Якушевич Н.В.