

На правах рукописи



ДУБИНСКИЙ Сергей Михайлович

**ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУР МЕТОДАМИ  
ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ И ПОВЫШЕНИЕ  
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ СПЛАВОВ Ti-Nb-Zr, Ti-Nb-Ta С  
ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ**

Специальность 05.16.01 «Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов»

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Москва – 2013

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС») и Высшей технологической школе (ВТШ), г. Монреаль, Канада.

**Научные руководители:** Профессор, доктор физико-математических наук  
**Прокошкин Сергей Дмитриевич**

Профессор, кандидат технических наук  
**Браиловский Владимир** (ВТШ, Канада)

**Официальные оппоненты:** Профессор, доктор физико-математических наук  
**Хунджуа Андрей Георгиевич** (МГУ им. М.В.Ломоносова)

Профессор, доктор технических наук  
**Маркова Галина Викторовна** (ТулГУ)

**Ведущая организация:** Федеральное государственное унитарное предприятие  
«Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П.Бардина»

Защита состоится «20» июня 2013 года в 15<sup>30</sup> ч на заседании диссертационного совета Д 212.132.08 при Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Национального исследовательского технологического университета «МИСиС».

Автореферат разослан «17» мая 2013 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
Проф. д.ф.-м.н.



С.И. Мухин

## **Общая характеристика работы**

### **Актуальность работы:**

Активное развитие медицинской имплантологии требует создания новых материалов для имплантов, которые повысят их приживаемость и надежность. Металлы широко используются в качестве материалов для ортопедических имплантов (замена коленных, локтевых, тазобедренных и прочих суставов), стоматологических протезов, черепно-лицевых протезов, сердечнососудистых имплантов. Однако в силу специальных требований к материалам для медицинских изделий, таких как биохимическая и биомеханическая совместимость с тканями и жидкостями человеческого тела, и условиям их стерилизации только ограниченный круг металлических материалов может быть использован для создания медицинских имплантов. Для ортопедических и стоматологических имплантов крайне важно сочетание механических характеристик импланта и костной ткани. Так, модуль Юнга должен быть близок к модулю костной ткани, величина которого составляет 1 – 11 ГПа для губчатой ткани, 7 – 30 ГПа для плотной, а предел текучести материала импланта должен превышать предел текучести костной ткани (30 – 70 МПа), в сочетании с достаточным запасом пластичности. Несовпадение этих параметров может привести к разрушению импланта или его потере.

К наиболее перспективным металлическим материалам для медицинских имплантов относятся сплавы с памятью формы (СПФ) на основе системы Ti-Nb, в частности, Ti-Nb-Zr и Ti-Nb-Ta. Эти сплавы, как и другие СПФ, благодаря реализации в них обратимого термоупругого мартенситного превращения проявляют в определенных термомеханических условиях эффект сверхупругости (псевдоупругости), что, в сочетании с соответствующим «размягчением» решетки, приближает их механическое поведение к поведению костной ткани. Преимущество сплавов Ti-Nb-Zr и Ti-Nb-Ta состоит в том, что в их состав входят только биосовместимые компоненты, в отличие от традиционных СПФ на основе Ti-Ni, которые имеют более высокие функциональные свойства, но содержат токсичный никель.

Для описания свойств СПФ используют функциональные характеристики, основными из которых служат величина обратимой деформации, реактивное напряжение, генерируемое в условиях восстановления формы при внешнем противодействии, степень восстановления формы, температурные интервалы прямого и обратного мартенситного превращения. Все функциональные свойства СПФ – структурно-чувствительные. В свою очередь для целенаправленного формирования структуры сплава наиболее эффективна термомеханическая обработка (ТМО). Так, ТМО в виде холодной пластической деформации и последеформационного отжига (ПДО) позволяет эффективно управлять функциональными свойствами традиционных СПФ Ti-Ni и достичь наиболее полной реализации их ресурса. Поэтому естественным было предположение, что с помощью ТМО и в случае СПФ на основе Ti-Nb можно обеспечить максимальную биомеханическую совместимость с рядом с высокой биохимической совместимостью. Кроме того, при исследовании СПФ Ti-Ni было показано, что в отношении их функциональных свойств наиболее эффективно определенное сочетание наноструктур, созданных при ТМО. На момент начала настоящей работы систематические исследования влияния ТМО на структуру и свойства СПФ на основе Ti-Nb отсутствовали, что и обусловило формирование цели настоящей работы:

Изучить взаимосвязь между фазовым состоянием, структурой и функциональными свойствами термомеханически обработанных СПФ Ti-Nb-Zr, Ti-Nb-Ta; добиться максимальной реализации потенциала функциональных свойств, заложенного в этих СПФ, с точки зрения их биомедицинского применения, особенно сверхупругого

поведения и сопротивления функциональной усталости, путем оптимизации их структуры методами термомеханической обработки.

Для реализации поставленной цели работы были определены следующие задачи:

- Проведение термомеханической обработки СПФ Ti-Nb-Zr, Ti-Nb-Ta;
- Исследование влияния термомеханической обработки на структуру и фазовое состояние СПФ Ti-Nb-Zr, Ti-Nb-Ta;
- Исследование влияния термомеханической обработки на механические и функциональные свойства СПФ Ti-Nb-Zr, Ti-Nb-Ta.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Экспериментально установлено, что пластическая деформация прокаткой с истинной деформацией до  $\epsilon=2$  не приводит к аморфизации СПФ на основе Ti-Nb. Последеформационный отжиг по определенным режимам позволяет сформировать наносубзеренную структуру в  $\beta$ -фазе, а в случае исходной интенсивной деформации – ее смесь с нанокристаллической.
2. Обнаружено различное влияние низкотемпературного старения на усталостные функциональные свойства термомеханически обработанных СПФ Ti-Nb-Zr и Ti-Nb-Ta вследствие разной склонности к образованию  $\omega$ -фазы при старении.
3. Экспериментально установлено, что при отогреве в мартенситном интервале без нагрузки развиваются независимые превращения  $\omega \rightarrow \beta$  и  $\alpha'' \rightarrow \beta$ , при отогреве под нагрузкой протекают сначала превращения  $\omega \rightarrow \beta$  и  $\beta \rightarrow \alpha''$  или  $(\omega + \beta) \rightarrow \alpha''$  и переориентация  $\alpha''$ -мартенсита, а затем  $\alpha'' \rightarrow \beta$ . Впервые показано, что генерация реактивного напряжения в СПФ на основе Ti-Nb при нагреве является результатом протекания под нагрузкой обратного  $\alpha'' \rightarrow \beta$ , но не  $\omega \rightarrow \beta$  превращения.
4. Экспериментально показано, что единственным источником возникновения и исчезновения неоднородных микронапряжений, вызывающих обратимое уширение рентгеновских линий  $\beta$ -фазы в СПФ Ti-Nb-Zr и Ti-Nb-Ta под нагрузкой и в ходе нагрева-охлаждения является обратимое термоупругое мартенситное превращение.
5. Показано, что температурная зависимость параметров решетки  $\alpha''$ -мартенсита в отсутствие напряжения и под напряжением одинакова и при этом менее выражена в СПФ Ti-Nb-Zr по сравнению с СПФ Ti-Nb-Ta и Ti-Nb.

Практическая ценность работы заключается в следующем:

1. Определен режим ТМО СПФ Ti-22Nb-6Zr (ат.%) для биомедицинского применения, обеспечивающий формирование наносубзеренной структуры  $\beta$ -фазы и позволяющий добиться более полной биомеханической совместимости: холодная пластическая деформация со степенью  $\epsilon=0.37$  и последеформационный отжиг при 600°C, 30 минут.
2. Определен режим ТМО СПФ Ti-22Nb-6Ta для биомедицинского применения, обеспечивающий формирование наносубзеренной структуры  $\beta$ -фазы и позволяющий добиться более полной биомеханической совместимости: холодная пластическая деформация со степенью  $\epsilon=0.3$ , последеформационный отжиг при 500°C, 1 ч и дополнительное низкотемпературное старение при 300°C, 1ч.
3. При одинаковом структурном состоянии дополнительное низкотемпературное старение термомеханически обработанных СПФ Ti-Nb-Zr и Ti-Nb-Ta для биомедицинского применения приводит к улучшению комплекса функциональных свойств сплава Ti-Nb-Ta, и в то же время негативно сказывается на функциональных свойствах сплава Ti-Nb-Zr, значительно охрупчивая сплав.

4. Кристаллографический ресурс обратимой деформации СПФ Ti-22Nb-6Zr примерно в два раза больше, чем у СПФ Ti-22Nb-6Ta и зависит от температуры. Установлена его температурная зависимость в интервале мартенситных превращений.

Положения, выносимые на защиту:

1. Экспериментальные данные, показывающие следующее:
  - Термомеханическая обработка СПФ Ti-Nb-Zr и Ti-Nb-Ta для биомедицинского применения позволяет сформировать наносубзеренную структуру  $\beta$ -фазы и тем самым эффективно улучшить комплекс их функциональных свойств, определяющих их биомеханическую совместимость.
  - Различное влияние дополнительного старения на функциональные свойства термомеханически обработанных СПФ Ti-Nb-Zr и Ti-Nb-Ta, вследствие разной склонности к образованию  $\omega$ -фазы при старении.
  - Температурная зависимость параметров решетки мартенсита в СПФ на основе Ti-Nb аналогична их температурной зависимости в СПФ на основе Ti-Ni и заключается в их стремлении при нагреве к соответствующим параметрам решетки высокотемпературной фазы, связанных с первыми «генетически».
  - Кристаллографический ресурс обратимой деформации в СПФ на основе Ti-Nb зависит от температуры и уменьшается с ее повышением. Кроме того, кристаллографический ресурс обратимой деформации в СПФ Ti-Nb-Zr для биомедицинского применения практически в два раза выше, чем в СПФ Ti-Nb-Ta для биомедицинского применения с одинаковой атомной долей третьего элемента.
  - В сплаве Ti-Nb-Zr при отогреве  $\omega \rightarrow \alpha'' \rightarrow \beta$  превращение протекает только в случае действия внешней нагрузки, а генерация реактивного напряжения в СПФ на основе Ti-Nb при нагреве является результатом протекания под нагрузкой обратного  $\alpha'' \rightarrow \beta$ , но не  $\omega \rightarrow \beta$  превращения.
  - Причиной обратимого уширения рентгеновских линий  $\beta$ -фазы в СПФ на основе Ti-Nb при сверхупругой деформации и охлаждении-нагреве, свободном и под нагрузкой, является обратимое мартенситное превращение.
2. Установленные режимы и рекомендации по проведению термомеханической обработки СПФ Ti-Nb-Zr и Ti-Nb-Ta для биомедицинского применения, позволяющие добиться наиболее полной биомеханической совместимости с плотной костной тканью.

Апробация работы

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

1. 9<sup>th</sup> European Symposium on Martensitic Transformations, ESOMAT 2012, 09-16.09.2012, St.-Petersburg.
2. VI-я Евразийская научно-практическая конференция «Прочность неоднородных структур», ПРОСТ 2012, 17-19.04.2012, Москва.
3. 53-й Международный симпозиум «Актуальные проблемы прочности», 02-05.10.2012, Витебск.
4. Международная научно-техническая конференция «Инновационные технологии обработки металлов давлением», 18-20.10.2011, Москва (Пленарный доклад).
5. Научно-техническая конференция «Берштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов» 26.10-28.10.2011, Москва.
6. Third International Symposium "Bulk nanostructured materials: from fundamentals to innovations, BNM 2011", 23-26.08.2011, Ufa.

7. International Conference on Martensitic Transformation, ICOMAT 2011, 04-09.09.2011 Osaka.
8. 50-й Международный симпозиум «Актуальные проблемы прочности», 27.09-01.10.2010, Витебск.
9. 8<sup>th</sup> European Symposium on Martensitic Transformations, ESOMAT 2009, 07-11.09.2009, Prague.
10. All-Russian Conference “Flotation of Small Innovation Companies in Educational and Scientific Institutions”, 25-27.11.2009, Troitsk.

По результатам работы подана заявка на патент РФ № 2011139814 от 03.10.2011: С.Д.Прокошкин, М.И.Петржик, В.Браиловский, М.Р.Филонов, К.Э.Инаекян, С.М.Дубинский, Ю.С.Жукова. «Металлический наноструктурный сплав на основе титана с памятью формы и низким модулем упругости и способ его получения». Зарегистрировано ноу-хау № 48-017-2012 ОИС от 12.11.2012: С.Д. Прокошкин, В. Браиловский, М.Р. Филонов, М.И. Петржик, В.А. Шереметьев, С.М. Дубинский, К.Э. Инаекян, Ю.С. Жукова. «Способ механоциклической тренировки для уменьшения модуля Юнга и стабилизации сверхупругого поведения сплавов с памятью формы систем Ti-Nb-Zr, Ti-Nb-Ta».

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

1. Проект № 2.1.2/10025, АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы (2009 – 2011 годы)».
2. Госконтракт № 16.740.11.0014, ФЦНТП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013.
3. Госконтракт № 11.519.11.3008, ФЦНТП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы».
4. Проект «ViNaT» 7-й Рамочной Европейской программы научно-технического сотрудничества (2011-2013).
5. Проект «Разработка технологии получения нового поколения титановых сплавов с памятью формы медицинского применения» Программы создания и развития НИТУ «МИСиС» на 2009 – 2017 годы.

Получены следующие награды:

1. Лауреат конкурса «У.М.Н.И.К.» ФСР МФП НТС (2009);
2. 1-е место в секции «Физика металлов» на конференции "65-е Дни науки студентов МИСиС", 2010, Москва;
3. За лучший устный доклад среди молодых ученых на научно-техническом семинаре «Берштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов», 2011, Москва.

Основное содержание диссертации опубликовано в 22 печатных работах, 5 из них в изданиях, рекомендованных ВАК, и 9 в международных журналах.

#### Структура и объем работы:

Диссертация изложена на 148 страницах машинописного текста, состоит из введения, 6 глав, 9 выводов. Включает 97 рисунков, 5 таблиц, библиографический список из 131 наименования.

## **Основное содержание работы**

### **Глава 1. Аналитический обзор литературы**

В аналитическом обзоре рассмотрены основные факторы биосовместимости материалов для ортопедических имплантов. Проанализированы достоинства и недостатки используемых металлических материалов для имплантов и выделена наиболее перспективная группа таких материалов – безникелевые сплавы с памятью формы систем Ti-Nb-Zr и Ti-Nb-Ta, проявляющие эффект сверхупругости. Рассмотрены основные принципы и особенности управления и оптимизации свойств титановых СПФ путем формирования наноструктур методами термомеханической обработки на примере СПФ на основе Ti-Ni. Рассмотрена возможность применения термомеханической обработки к СПФ на основе Ti-Nb. Выбраны составы СПФ Ti-22Nb-6Zr и Ti-22Nb-6Ta (ат.%), перспективные с точки зрения биомедицинского применения, для дальнейшего исследования. На основе анализа полученной информации были определены основные цели и задачи работы.

### **Глава 2. Материалы и методики исследования**

Химический состав исследуемых сплавов приведен в Таблице 1. Сплавы TNT1 – TNT3 были получены в «ГИРЕДМЕТ» методом вакуумной электродуговой плавки с последующим отжигом при 900°C, 1 ч и охлаждением в воде, слитки чечевичной формы имели диаметр 50 мм и толщину в центре 15 мм. Сплав TNT4 выплавляли методом вакуумной электродуговой плавки с последующим горячей ковкой при 900°C в «ЦНИИЧЕРМЕТ им. И.П. Бардина». Слиток сплава TNT4 массой 7 кг после обточки представлял собой цилиндр диаметром 50 мм и длиной 500 мм. Сплавы TNZ1 – TNZ4 были получены вакуумной индукционной плавкой с последующим горячим изостатическим прессованием при 900°C в *Flowserve Corp.*, США и предоставлены для исследований со стороны ВТШ. Слитки сплавов TNZ1 – TNZ4 представляют собой цилиндры диаметром 50 мм и длиной 660 мм. Следует отметить, что слитки сплавов TNT4 и TNZ1 – TNZ4 имели массу более 7 кг, что делает возможным последующие промышленное применение сплавов.

Таблица 1 – Химический состав исследуемых сплавов.

Обозначение сплава	Содержание основных элементов, ат.%			
	Ti	Nb	Ta	Zr
Ti-Nb-Ta				
TNT1	74.0	19.5	6.5	-
TNT2	73.0	20.2	6.8	-
TNT3	72.0	21.0	7.0	-
TNT4	74.5	19.7	5.8	-
Ti-Nb-Zr				
TNZ1	76.6	18.3	-	5.1
TNZ2	73.2	21.2	-	5.6
TNZ3	73.4	20.9	-	5.7
TNZ4	72.2	21.8	-	6.0

Массивные слитки после предварительной горячей обработки давлением были разрезаны абразивным диском на заготовки размером  $2 \times 8 \times 20 \dots 50$  мм и электроэрозионной резкой на образцы размерами  $1,2 \times 0,8 \times 100$  мм и подвергнуты термомеханической обработке, включающей холодную прокатку (ХП) за несколько проходов (без промежуточных отжигов) с накопленной истинной (логарифмической) деформацией  $\epsilon = 0.3-2$  и последеформационный отжиг (ПДО) при  $400 - 900^\circ\text{C}$  продолжительностью от 10 минут до 5 ч. После ПДО по отдельным режимам проводили дополнительное низкотемпературное старение при  $300^\circ\text{C}$ , продолжительностью от 10 мин. до 3 ч. Образцы после отжига и старения охлаждали в воде.

Использовали следующие методы исследования и испытания материала:

- световая микроскопия для изучения зеренной структуры (световые микроскопы *Metallovert*, *LEITZ*);
- дифракционная электронная микроскопия для изучения структурного состояния и фазового состава (ПЭМ *JEM2100*, *JEM2100CX*);
- рентгеновская дифрактометрия в интервале температур  $-150 \dots 150^\circ\text{C}$  и при одновременном воздействии напряжения для анализа фазовых превращений, протекающих в исследуемых сплавах. Съемку проводили в монохроматизированном  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучении на дифрактометрах *Ultima IV Rigaku* и *PANALYTICAL X'Pert Pro*, используя низкотемпературную камеру *TTK450* и специальный нагружающий модуль, разработанный совместно с Лабораторией сплавов с памятью формы и интеллектуальных систем (ВТШ) (Рисунок 1);
- измерение микротвердости (микротвердомер *INSTRON Wilson Tukon 2100*; нагрузка 500 г. в течение 10 с.);
- статические и циклические испытания по схеме «деформация растяжением-разгрузка» с деформацией 2% в каждом цикле на испытательной машине *MTS'MiniBionix*, *MTS's LVDT*, со скоростью деформации  $0.002 \text{ с}^{-1}$  в интервале температур  $-35 \dots +60^\circ\text{C}$  и на специальной испытательной машине с термокамерой, разработанной в ВТШ, в интервале температур  $-150 \dots +150^\circ\text{C}$ ;
- термомеханические испытания для исследования процесса восстановления формы при нагреве в свободном и заневоленном в интервале температур  $-150 \dots +250^\circ\text{C}$  на специальной испытательной машине с термокамерой, разработанной в ВТШ.

Для деформации образца в специальном нагружающем модуле к низкотемпературной рентгеновской камере использован активатор из Ti-Ni, в котором термомеханической тренировкой был наведен и стабилизирован обратимый эффект памяти формы. Это делает конструкцию компактной и позволяет разместить модуль в ограниченном пространстве низкотемпературной камеры *TTK450* дифрактометра *PANalytical X'Pert PRO*. Модуль состоит из следующих основных частей (Рисунок 1б): рамы (1), на которой закреплены поворотные рычаги (2), передающие усилие от активатора (3) на образец (4). В исходном состоянии активатор и образец жестко закреплены и находятся в равновесии. Активатор имеет независимый источник нагрева. При нагреве активатора джоулевым теплом, он укорачивается и растягивает образец, вся система переходит во второе равновесное нагруженное состояние. При окончании нагрева активатора, благодаря обратимому эффекту памяти формы активатора, активатор удлиняется и разгружает образец.

Сконструированный нагружающий модуль для низкотемпературной камеры позволил провести низкотемпературное рентгенографическое исследование *in situ* превращений под нагрузкой в СПФ Ti-Nb-Zr, Ti-Nb-Ta по трем режимам: (1) съемка при свободном охлаждении-нагреве (образование и обратное превращение мартенсита охлаждения); (2) съемка при нагреве после охлаждения и нагружения при  $-150^\circ\text{C}$  в  $\beta + \alpha''$



области (переориентация мартенсита охлаждения и образование мартенсита напряжений) и (3) съемка при нагреве после нагружения при  $T_{\text{комн.}}$  в  $\beta$  области и охлаждения (образование мартенсита при охлаждении и его обратное превращение под нагрузкой).

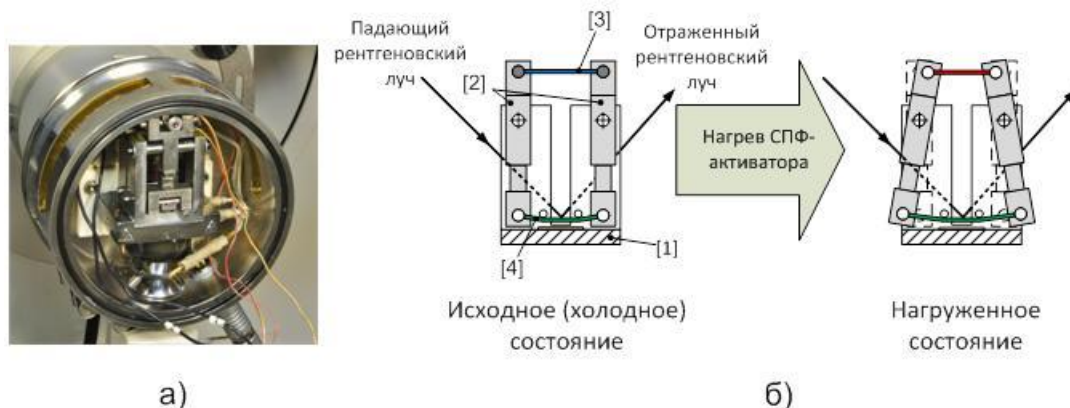


Рисунок 1 – Нагружающий модуль для проведения рентгеноструктурного *in situ* анализа в низкотемпературной камере ТТК450 дифрактометра PANalytical X'Pert PRO (а) и схема работы нагружающего модуля с термическим активатором из СПФ Ti-Ni (б).

Параметры решетки  $\beta$ -фазы определяли, применяя метод экстраполяции на  $\theta=90^\circ$ . По результатам экстраполяции была проведена корректировка угловых координат рентгеновских линий  $\alpha''$ -мартенсита, с последующим расчетом параметров решетки мартенсита не менее, чем по четырем линиям методом наименьших квадратов. Для оценки правильности расчета использовали критерий Фишера и обратный перерасчет положения рентгеновских линий  $\alpha''$ -мартенсита по рассчитанным параметрам его решетки. Параметры орторомбической решетки  $\alpha''$ -мартенсита СПФ Ti-Nb-Zr определяли также прямым расчетом по линиям 002, 020 и 200. По относительной разности соответствующих параметров решеток  $\beta$ - и  $\alpha''$ -фаз рассчитывали кристаллографический ресурс обратимой деформации.

### Глава 3. Структурообразование в СПФ Ti-Nb-Zr, Ti-Nb-Ta при термомеханической обработке

Для общей оценки фазового состава и структуры СПФ Ti-Nb-Zr и Ti-Nb-Ta и их изменений в результате термомеханической обработки были проведены исследования с помощью световой микроскопии и рентгеноструктурного анализа (РСА). По данным РСА исходный фазовый состав исследованных СПФ Ti-Nb-Zr и Ti-Nb-Ta представлен основной – ОЦК  $\beta$ -фазой и в небольшом количестве ГЦОР  $\alpha''$ -мартенситом, который идентифицируется удовлетворительно на рентгенограммах Ti-Nb-Ta и на пределе чувствительности – Ti-Nb-Zr. Кроме того, в сплаве Ti-Nb-Ta возможно присутствие в небольших количествах  $\alpha$ -фазы, а в сплаве Ti-Nb-Zr –  $\omega$ -фазы с гексагональными решетками. По данным световой микроскопии в исходном состоянии  $\beta$ -фаза существует в виде зерен размеров 200-500 мкм. Холодная деформация сопровождается увеличением ширины рентгеновских линий  $\beta$ -фазы, причем интенсивность этого уширения в зависимости от степени исходной деформации указывает на отсутствие аморфизации вплоть до  $\epsilon=2$ . Уширение рентгеновских линий  $\beta$ -фазы деформированных СПФ мало изменяется после ПДО при  $450^\circ\text{C}$  по сравнению с исходным состоянием и резко уменьшается после ПДО при  $600^\circ\text{C}$ , 1 ч (Рисунок 2), что свидетельствует о развитии

процессов возврата и рекристаллизации. Световая микроскопия также обнаруживает признаки начала рекристаллизации после ПДО при 600°C, 1 ч и ее завершение до 700°C.

Световая микроскопия позволила обнаружить признаки начала рекристаллизации после ХП с промежуточной степенью деформации и ПДО при 600°C, 1ч. Наблюдается уширение рентгеновских линий  $\beta$ -фазы деформированного СПФ Ti-Nb-Zr (Рисунок 2) и Ti-Nb-Ta по сравнению с исходным состоянием, которое резко уменьшается после ПДО при 600°C, 1ч, что свидетельствует о протекании процессов возврата и рекристаллизации. Кроме того наблюдается зависимость ширины линий  $\beta$ -фазы в зависимости от степени исходной деформации. Это означает, что ТМО СПФ на основе Ti-Nb по схеме ХП + ПДО способна управлять структурой сплава.

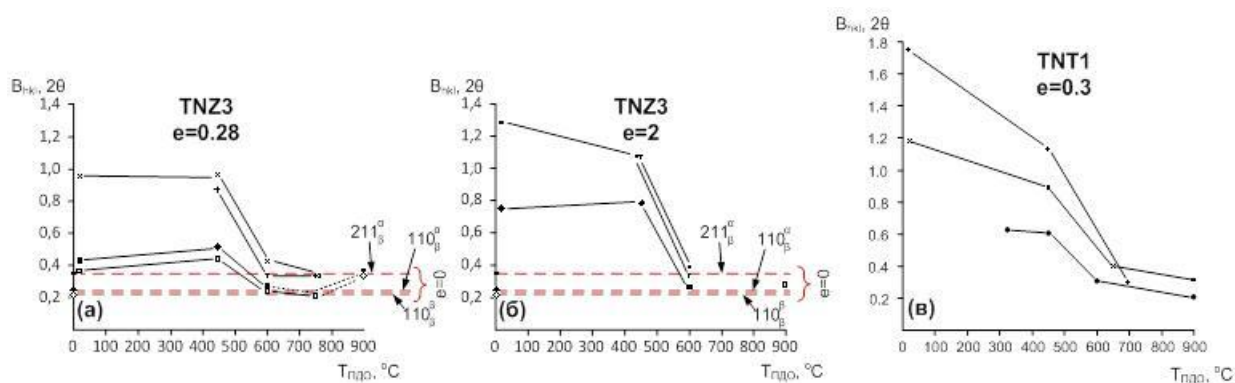


Рисунок 2 – Изменение ширины рентгеновских линий  $\beta$ -фазы в зависимости от температуры ПДО после исходной умеренной (а) и интенсивной (б) деформаций СПФ TNZ3 и исходной умеренной деформации СПФ TNT1 (в).

Электронномикроскопическое исследование термомеханически обработанных СПФ TNZ4 и TNT4 позволяет более подробно представить эволюцию их структуры. Она показана на примере СПФ TNZ4 после исходной умеренной ( $e=0.37$ ) и интенсивной ( $e=2$ ) пластической деформации и последеформационного отжига (Рисунок 3).

Холодная прокатка приводит к формированию развитой деформационной структуры с очень высокой плотностью дислокаций в  $\beta$ -фазе, при этом даже после интенсивной пластической деформации аморфизации структуры не происходит, а картины электронной дифракции не выявляют высокоугловых разориентировок в  $\beta$ -фазе после умеренной деформации (Рисунок 3а) и обнаруживают их только после интенсивной деформации, но при сохранении большого количества областей с малоугловой разориентировкой. (Рисунок 3г-е). ПДО в пределах 450°C не оказывает видимого влияния на структуру сплава (Рисунок 3а,г). Повышение температуры отжига до 500°C сопровождается развитием процессов полигонизации в дислокационной субструктуре, что приводит к формированию наносубзеренной структуры  $\beta$ -фазы в случае умеренной исходной пластической деформации и ее же в смеси с нанокристаллической структурой после интенсивной исходной деформации. Переход к температуре последеформационного отжига 550°C приводит к укрупнению структурных элементов  $\beta$ -фазы, и при температуре отжига 600°C, 1ч размер зерен и субзерен выходит из нано- в субмикро-диапазон (Рисунок 3д,е).

Структуры, наблюдаемые электронномикроскопически в СПФ TNT4, подобны структурам TNZ4 после соответствующих ПДО, но при этом в них присутствует существенно большее количество  $\alpha''$ -мартенсита.

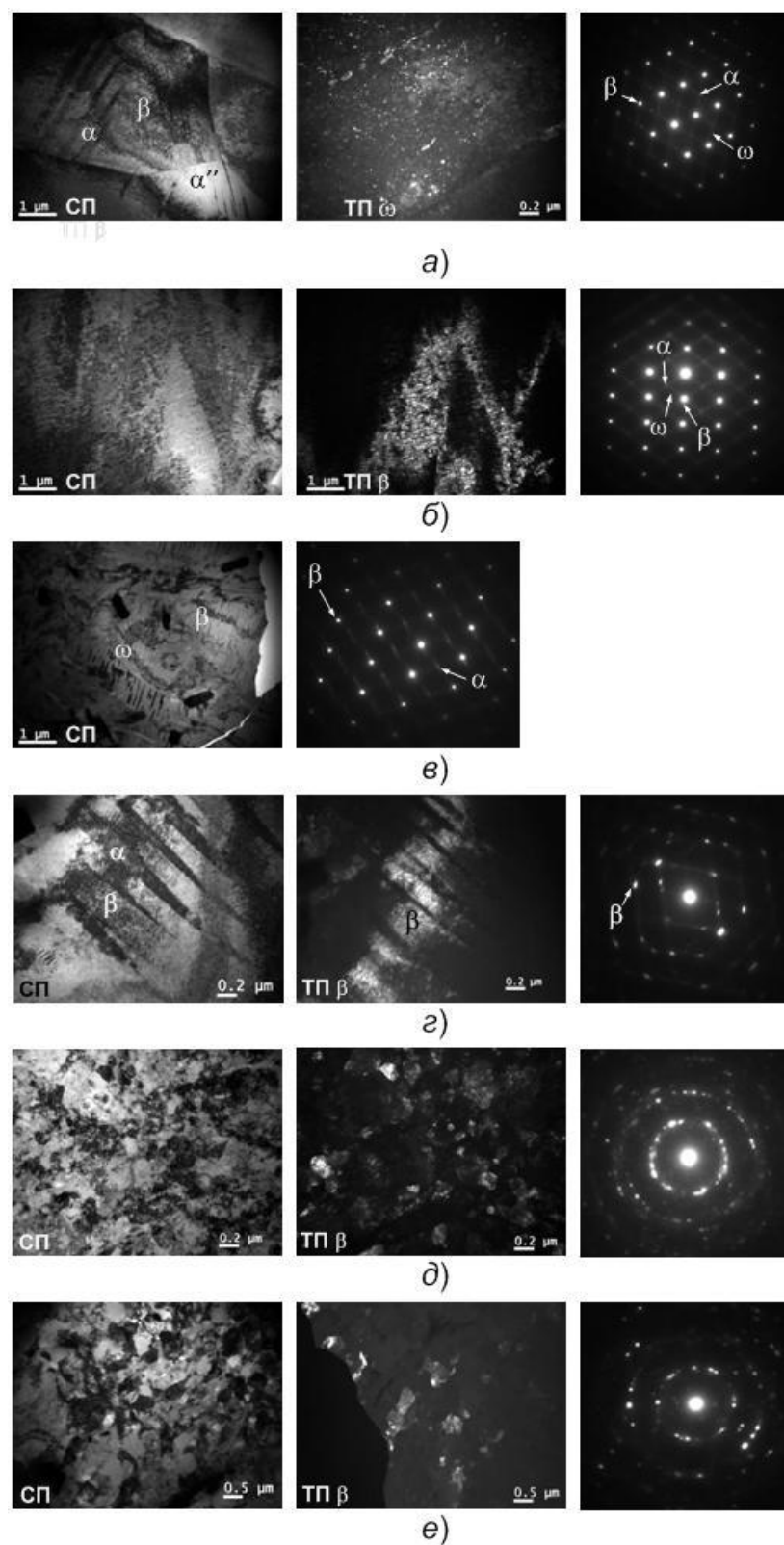


Рисунок 3 – Структура и электронная дифракция СПФ TNZ4 после умеренной ( $e=0,28$ ) деформации и ПДО при: (а) 450°C, (б) 550°C и (в) 600°C (все 1ч) и после интенсивной ( $e=2$ ) деформации и ПДО при: (г) 450°C, (д) 550°C и (е) 600°C (все 1ч). СП – светлопольные изображения, ТП – темнопольные изображения в рефлексах  $\beta$ - и  $\omega$ -фаз.

Кроме того, отличие структуры, наблюдаемой при  $T_{\text{комн.}}$  в сплаве Ti-Nb-Ta, от Ti-Nb-Zr заключается в присутствии развитых предмартенситных явлений в первом (независимо от присутствия или отсутствия  $\alpha$ -,  $\alpha''$ -,  $\omega$ -фаз). Эти предмартенситные эффекты (полосчатая структура в светлом поле и темном поле, диффузные рефлексы на микродифракции) могут быть ошибочно интерпретированы как принадлежащие оформленной  $\omega$ -фазе. Кроме того, соответствующие предмартенситные структуры могут служить дополнительными факторами, влияющими на механическое поведение СПФ.

#### Глава 4. Исследование механического и термомеханического поведения СПФ Ti-Nb-Zr, Ti-Nb-Ta

Функциональные усталостные испытания по схеме «растяжение - разгрузка» с деформацией 2% в каждом цикле СПФ Ti-22Nb-6Zr после термической (закалка, закалка + отжиг 450 – 700°C, 1 ч) и термомеханической (ХП,  $\epsilon=0.37 - 1.65 + \text{ПДО}$  450 – 700°C, 1 ч) обработок показывают наиболее совершенное сверхупругое поведение сплава после исходной умеренной пластической деформации и ПДО при 600°C: наименьшее накопление остаточной деформации в каждом цикле (наиболее совершенная «сверхупругая петля») и наибольшее количество циклов до разрушения (Рисунок 4д), наименьший модуль Юнга и фазовый предел текучести (Рисунок 5).

Дальнейшее варьирование времени выдержки при ПДО 600°C позволяет добиться существенного увеличения числа циклов до разрушения  $N_{\text{max}}$  при времени отжига 30 мин. (Рисунок 6а) и одновременного дополнительного уменьшения накопленной деформации и модуля Юнга (Рисунок 7). Величина модуля Юнга в первом цикле составляет  $E=40$  ГПа и уменьшается и стабилизируются уже начиная с 50 цикла около  $E=25$  ГПа.

При изменении степени исходной деформации, температуры или времени выдержки при ПДО наблюдается резкое падение  $N_{\text{max}}$ . В результате ТМО по режиму ХП,  $\epsilon=0.37 + \text{ПДО}$  600°C, 30 мин. в СПФ Ti-Nb-Zr формируется наносубзеренная структура  $\beta$ -фазы (Рисунок 8), которая, таким образом, обеспечивает наиболее полную реализацию комплекса функциональных свойств сплава СПФ Ti-22Nb-6Zr, а данный режим ТМО может быть выбран как оптимальный.

При усталостных функциональных испытаниях СПФ Ti-22Nb-6Ta после ТМО с исходной умеренной деформацией ( $\epsilon=0.3$ ) и ПДО при 500°C и выше (1 ч) проявляет наименее сверхупругое поведение в первом цикле и затем накопление большой остаточной деформации в каждом цикле, приводящее к быстрому разрушению образца (Рисунок 9). То есть формирование в результате ПДО при 500 – 600°C наносубзеренной структуры не обеспечило оптимальное сверхупругое поведение. Очевидно, вследствие большого исходного количества  $\alpha''$ -мартенсита, меньшего ресурса обратимой деформации (см. Главу 6) и низкой гомологической (по отношению к температуре  $M_n$ ) по сравнению с СПФ Ti-22Nb-6Zr. В этой связи было произведено дополнительное низкотемпературное старение СПФ Ti-Nb-Zr и Ti-Nb-Ta для оценки возможности улучшения функциональных свойств (см. Главу 5).

Термомеханические функциональные испытания СПФ Ti-Nb-Zr, Ti-Nb-Ta на генерацию реактивного напряжения, заключающиеся в отогреве предварительно деформированных и заневоленных при -150°C образцов (Рисунок 10), показали нелинейное изменение напряжения в заневоленных образцах. Такое отклонение от линейного термического расширения свидетельствует о протекании фазовых превращений под нагрузкой при повышении температуры, приводящих к генерации

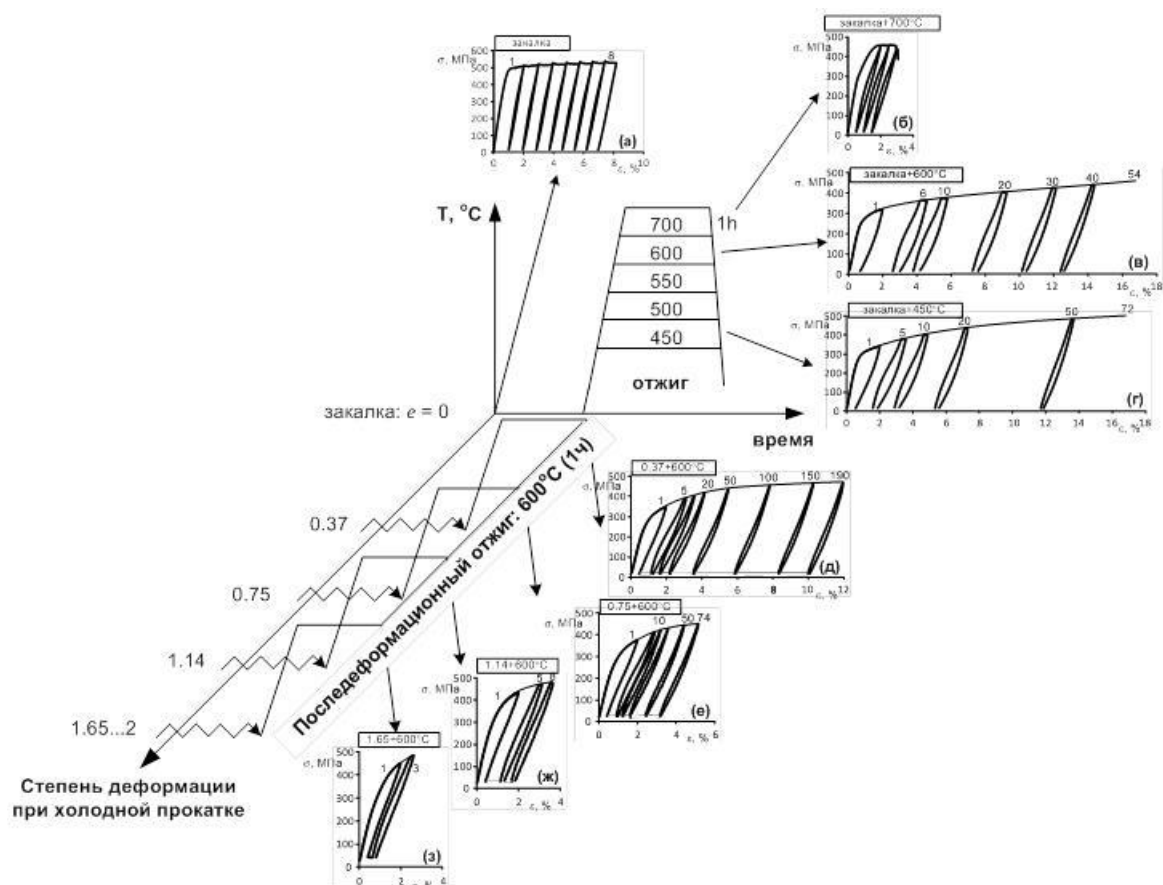


Рисунок 4 – Диаграммы деформации-разгрузки при механоциклических испытаниях СПФ Ti-22Nb-6Zr после ТМО по различным режимам.

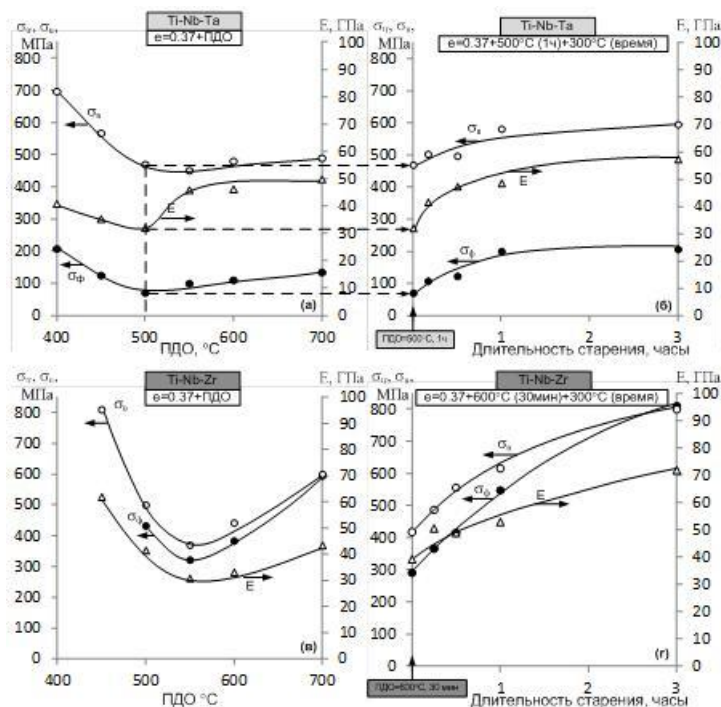


Рисунок 5 – Сравнение механических свойств (фазовый предел текучести, временное сопротивление разрыву, модуль Юнга) сплавов Ti-Nb-Ta и Ti-Nb-Zr: (а, в) для ХП+ПДО и (б, г) для состаренных образцов при 300°C после ХП+500°C (Ti-Nb-Ta) /600°C (Ti-Nb-Zr)



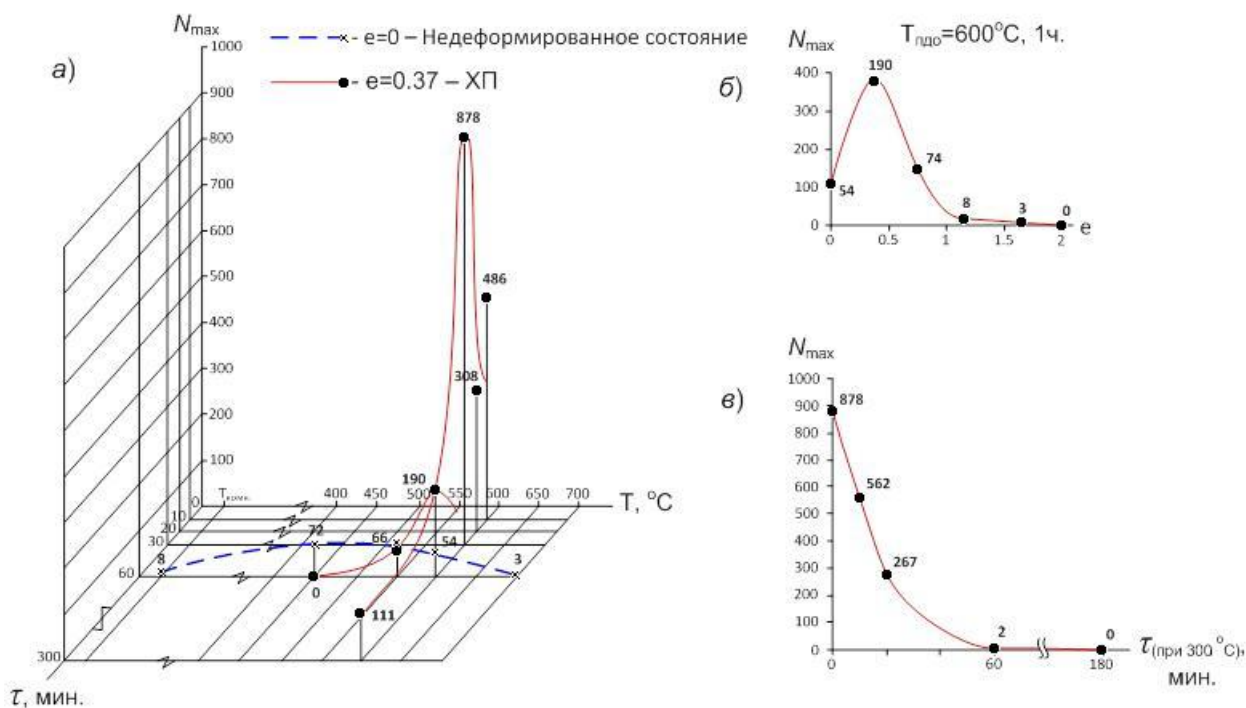


Рисунок 6 – Количество циклов до разрушения при усталостных функциональных испытаниях термомеханически обработанного СПФ Ti-22Nb-6Zr: (а) как функция от времени и температуры отжига; (б) как функция от степени исходной деформации; (в) как функция от времени дополнительно отжига (старения) при 300°С после ТМО  $e=0,37+600^{\circ}\text{C}$ , 30 мин.

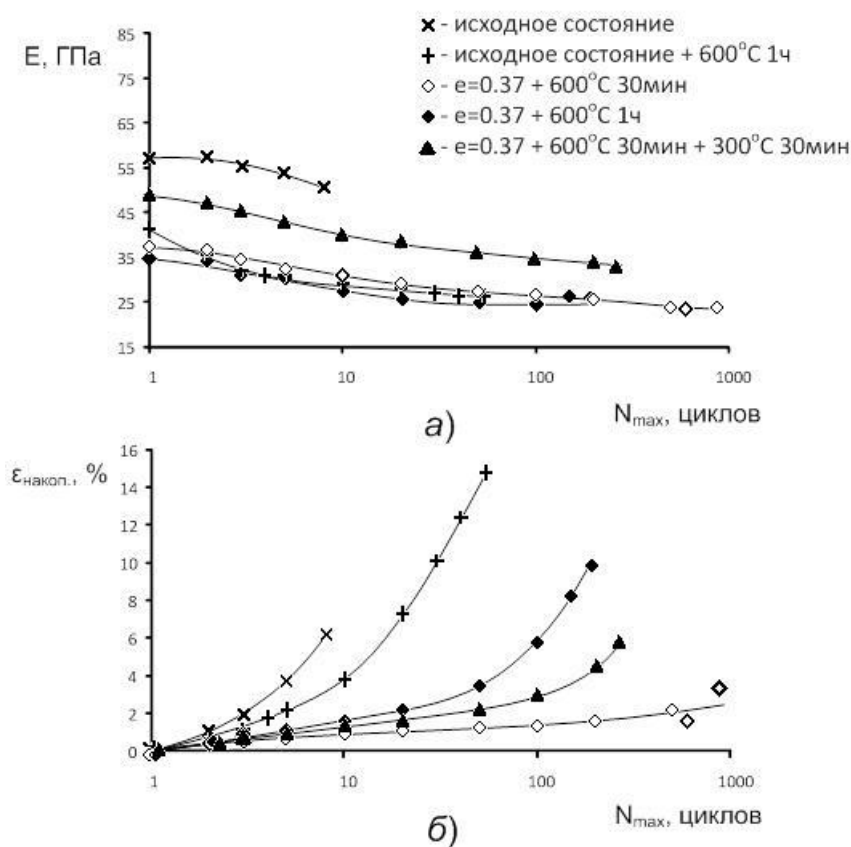


Рисунок 7 – Эволюция модуля Юнга и накопленной деформации при механоциклировании СПФ Ti-Nb-Zr

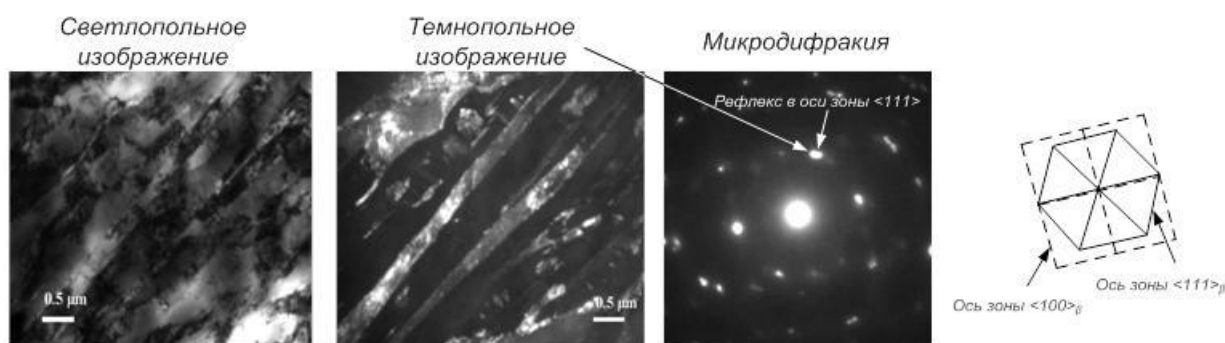


Рисунок 8 – Наносубзеренная структура СПФ Ti-Nb-Zr после ТМО по режиму ХП,  $\epsilon=0.37$  + ПДО 600°C, 30 мин.

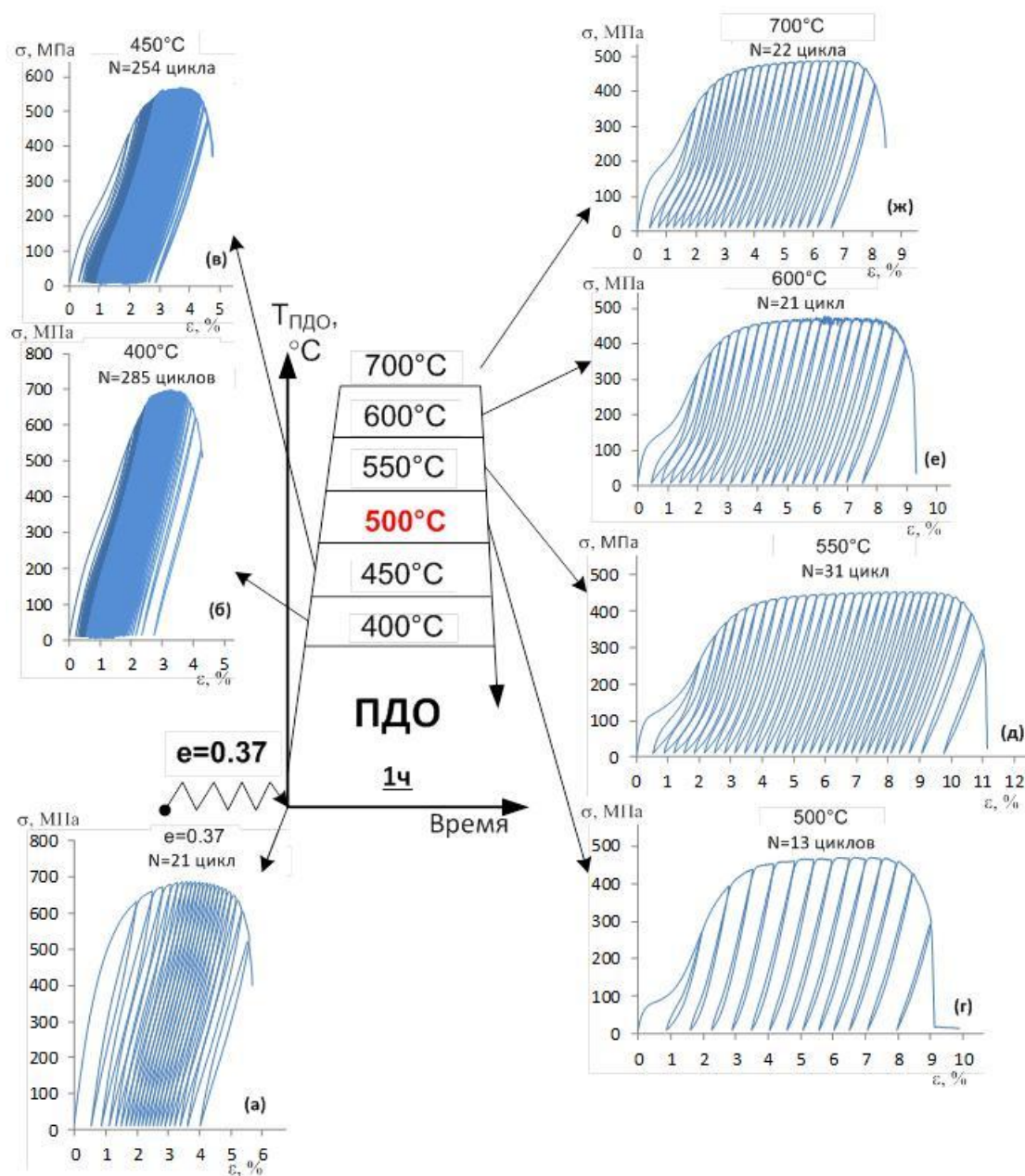


Рисунок 9 – Диаграммы деформации-разгрузки при механоциклических испытаниях СПФ Ti-Nb-Ta после ТМО по различным режимам.

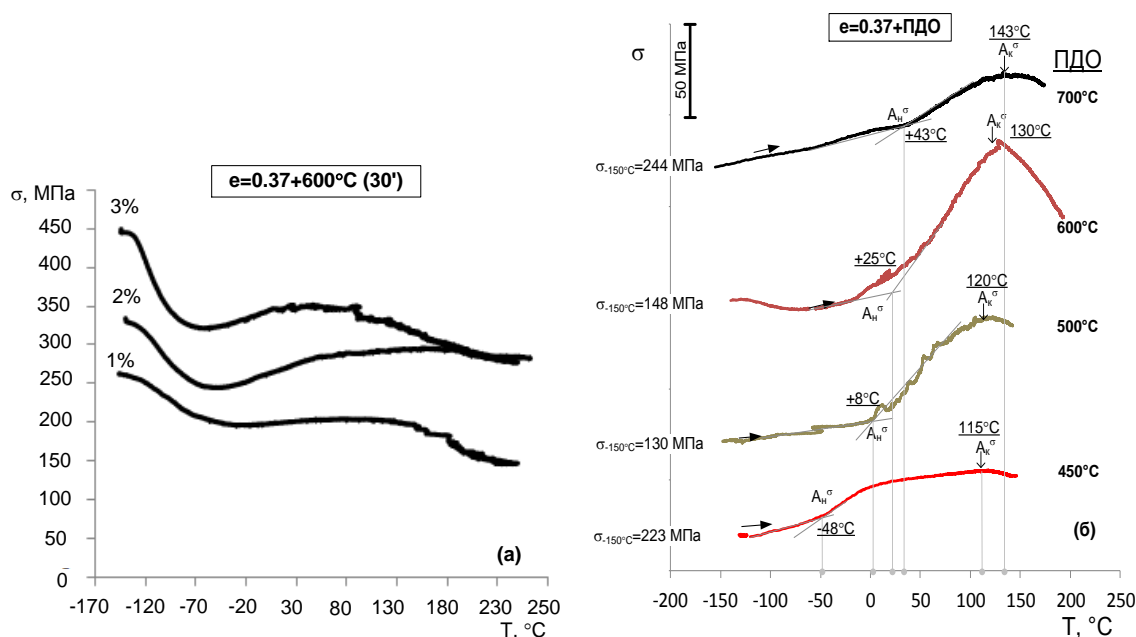


Рисунок 10 – Генерация реактивного напряжения в термомеханически обработанных СПФ Ti-22Nb-6Zr (а) и Ti-22Nb-6Ta (б) при нагреве после деформации и заневоливания образца при -150°C.

реактивных напряжений. Для более детального исследования фазовых превращений при изменении температуры в свободном состоянии и под нагрузкой было проведено низкотемпературное рентгенографическое исследование *in situ* (см. Главу 6).

Термомеханические испытания СПФ Ti-Nb-Ta, включающие наводящую ЭПФ деформацию изгибом при -150°C, разгрузку и отогрев до 200°C в свободном состоянии, показали, что максимальная полностью обратимая деформация ЭПФ составляет около 2% после ПДО при 550 – 700°C.

## Глава 5. Влияние дополнительного старения на фазовый состав, структуру и свойства СПФ Ti-Nb-Zr, Ti-Nb-Ta

Старение СПФ Ti-Nb-Zr и Ti-Nb-Ta проводили при температуре 300 °C с целью выделения  $\omega$ -фазы из твердого  $\beta$ -раствора, как дополнительного механизма управления функциональными свойствами. Как видно из Рисунка 11, в СПФ Ti-Nb-Zr старение при 300°C приводит к непрерывному уменьшению функциональной долговечности при сверхупругом механицировании. В тоже время в СПФ Ti-Nb-Ta старение при 300°C, в течение 1 ч позволяет получить наиболее совершенное сверхупругое поведение, значительно уменьшить остаточную деформацию в каждом цикле и более чем в двадцать раз увеличить число циклов до разрушения.

Причина разного влияния старения на функциональные усталостные свойства СПФ Ti-Nb-Zr и Ti-Nb-Ta заключается в разной их склонности к выделению  $\omega$ -фазы при старении. Как видно из Рисунка 12а,б, даже при малом времени выдержки (10 мин.) при старении СПФ Ti-Nb-Zr происходит интенсивное выделение охрупчивающих частиц  $\omega$ -фазы; увеличение выдержки приводит к быстрому росту количества и размеров частиц  $\omega$ -фазы (Рисунок 12в,г). Напротив, в СПФ Ti-Nb-Ta выдержка даже в течение 1 ч при 300°C приводит к образованию относительно небольшого количества частиц  $\omega$ -фазы



(Рисунок 12д,е), которые благодаря их нанометрическим размерам и когерентности решетки с матрицей, не приводят к охрупчиванию сплава, в тоже время повышая дислокационный предел текучести. Такое упрочнение позволяет мартенситному превращению под нагрузкой реализовываться более полно, что проявляется в более совершенном сверхупругом поведении. Так при выдержке 3 ч при 300°C в СПФ Ti-Nb-Ta начинается «перестаривание»: образуются вытянутые группы более крупных частиц (Рисунок 12ж,з), что резко уменьшает  $N_{\max}$  (Рисунок 11а).

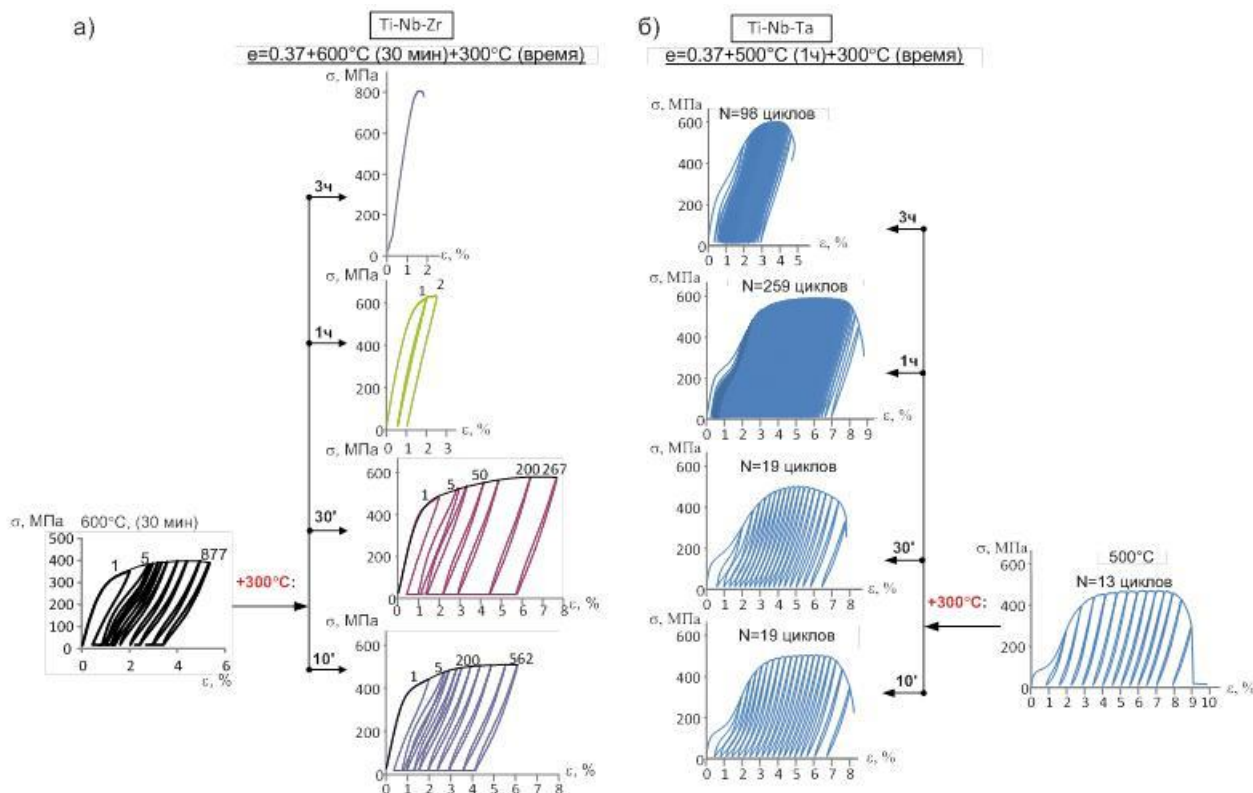


Рисунок 11 – Сравнение влияния дополнительного старения на сверхупругое поведение СПФ Ti-22Nb-6Zr и Ti-22Nb-6Ta.

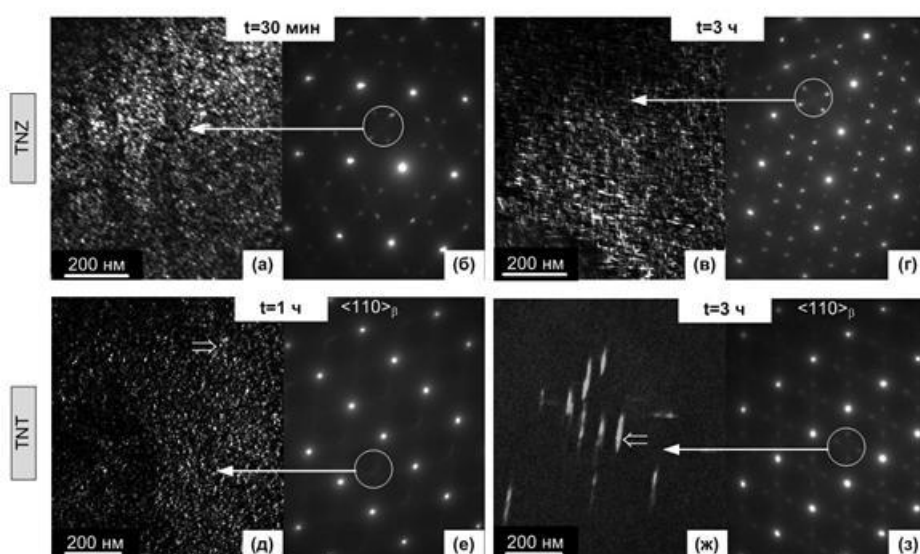


Рисунок 12 – Сравнение темнопольных изображений в рефлексах  $\omega$ -фазы и соответствующих дифракционные картины СПФ Ti-22Nb-6Zr (а-г) и Ti-22Nb-6Ta (д-з) в зависимости от времени старения при 300°C. а, б – 30 мин; д, е – 1 ч; в, г, ж, з – 3 ч.

Следует отметить, что разная склонность СПФ Ti-Nb-Zr и Ti-Nb-Ta к образованию  $\omega$ -фазы подтверждается рентгенографически: в СПФ Ti-22Nb-6Ta в отличие от Ti-22Nb-6Zr изменение количества  $\omega$ -фазы рентгенографически не различимо.

## Глава 6. Низкотемпературное рентгенографическое исследование *in situ* превращений под нагрузкой в СПФ Ti-Nb-Zr, Ti-Nb-Ta

Низкотемпературный рентгенографический анализ *in situ* обнаруживает анизотропное смещение линий  $\alpha''$ -фазы в СПФ Ti-Nb-Ta при охлаждении: в то время как линии  $\beta$ -фазы смещаются только в сторону больших углов  $\theta$  в соответствии с тепловым сжатием (Рисунок 13). Эти смещения обратимы при нагреве-охлаждении и обусловлены температурным изменением параметров решетки  $\alpha''$ -фазы. Такая температурная зависимость параметров решетки орторомбической  $\alpha''$ -фазы в СПФ Ti-Nb-Zr менее выражена, что отражается в практически неизменном положении некоторых линий  $\alpha''$ -фазы при нагреве-охлаждении (Рисунок 14а). Свободное охлаждение от +20 до -150°C приводит к образованию дополнительного количества  $\alpha''$ -фазы, а в сплаве Ti-Nb-Zr образуются  $\alpha''$ -мартенсит и  $\omega$ -фаза (атермическая) (Рисунок 14а).

Приложение внешней нагрузки при -150°C приводит к смещению всех линий всех трех фаз в сторону больших углов  $\theta$  и образованию дополнительного количества  $\alpha''$ - и  $\omega$ -фаз, а также к частичной переориентации  $\alpha''$ -мартенсита (Рисунок 14б).

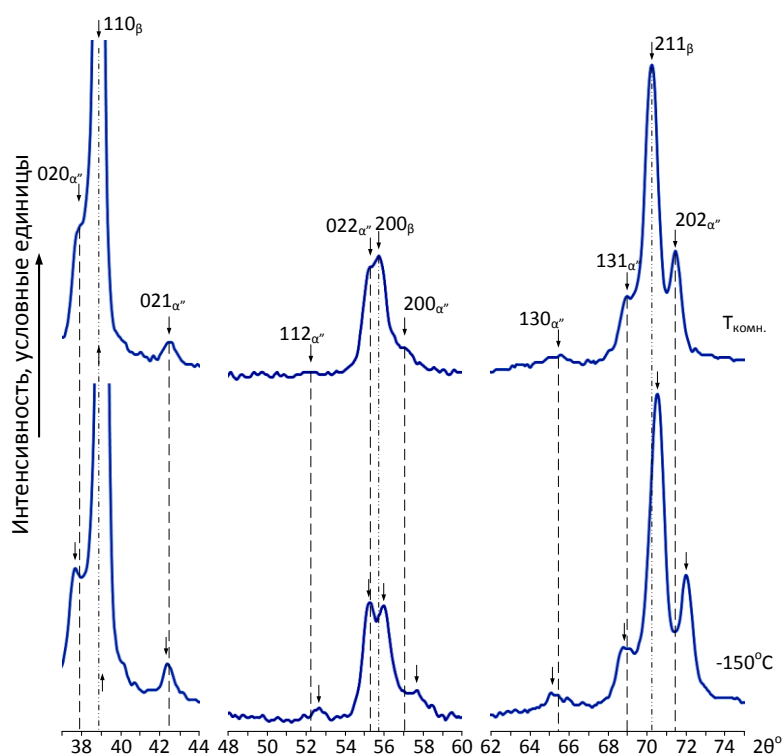


Рисунок 13 – Изменение профиля рентгенограмм СПФ Ti-22Nb-6Ta при свободном охлаждении.

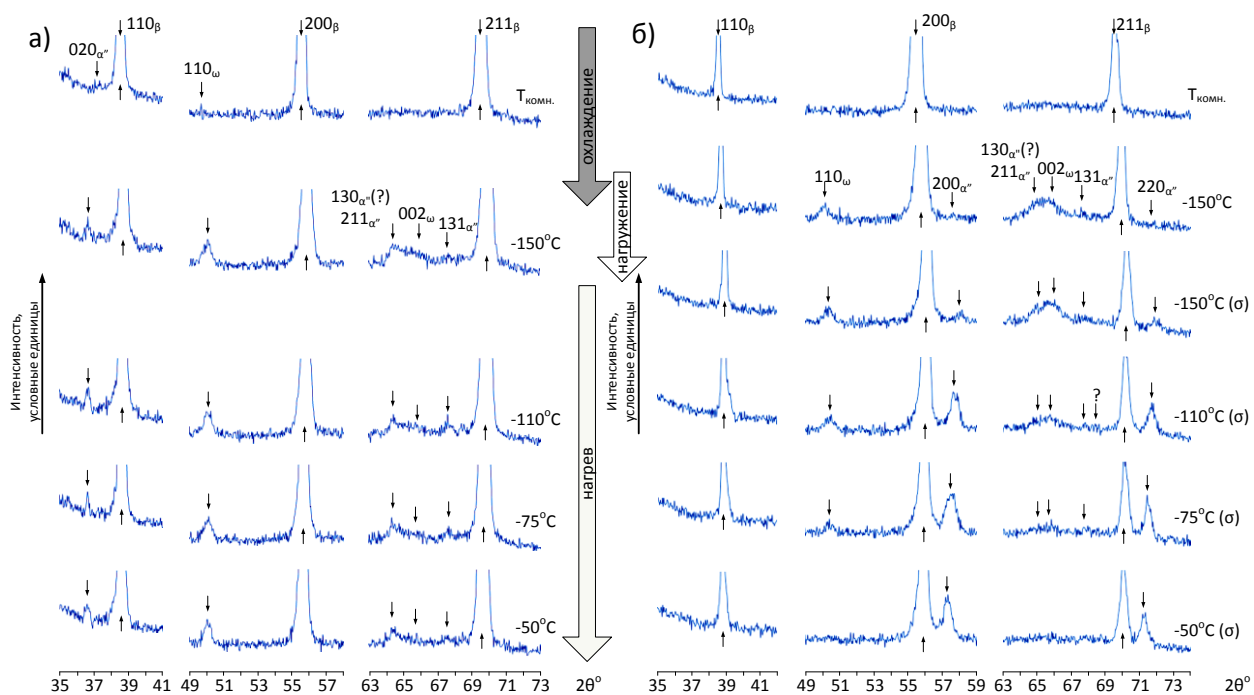


Рисунок 14 – Изменение профиля рентгенограмм СПФ Ti-22Nb-6Zr при съемках: (а) без нагрузки и (б) под нагрузкой, с нагружением в мартенситной области.

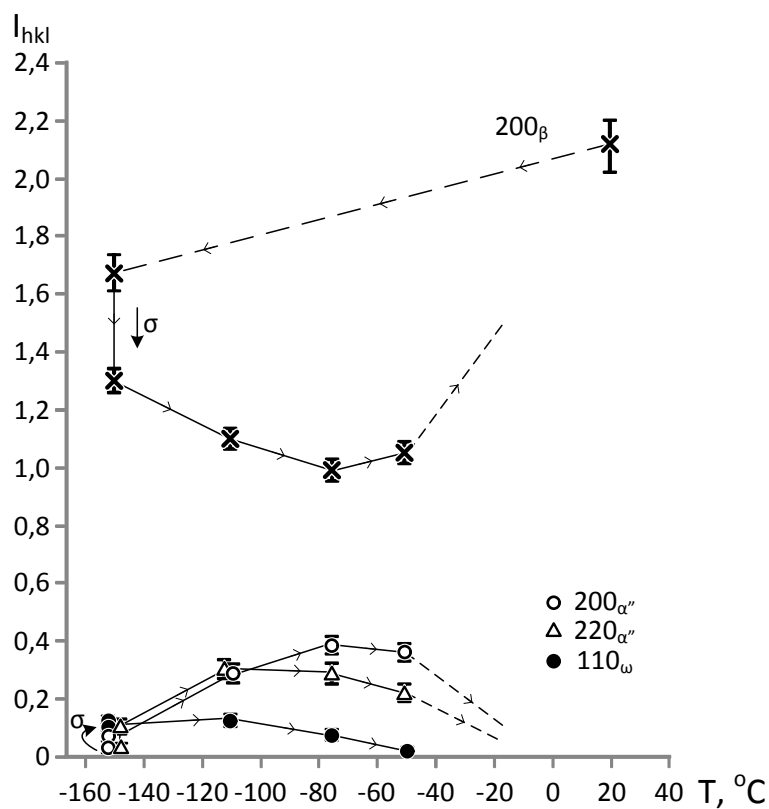


Рисунок 15 – Сравнение изменения интенсивностей независимых линий  $\beta$ -,  $\alpha''$ - и  $\omega$ - фаз в СПФ Ti-22Nb-6Zr при съемке с нагружением в мартенситной области.

При свободном отогреве (Рисунок 14а) линии  $\alpha''$ - и  $\omega$ -фаз ослабевают и исчезают одновременно и независимо, что свидетельствует о протекании превращений  $\omega \rightarrow \beta$  и  $\alpha'' \rightarrow \beta$ . При отогреве же под нагрузкой линии  $\omega$ -фазы исчезают раньше, чем линии  $\alpha''$ -фазы. В этом случае сравнение изменения интенсивностей независимых линий трех фаз ( $\beta$ ,  $\alpha''$ ,  $\omega$ ) (Рисунок 15) позволяет сделать вывод, что при отогреве от  $-150^\circ\text{C}$  под нагрузкой сначала развиваются сначала параллельно превращения  $\omega \rightarrow \beta$  и  $\beta \rightarrow \alpha''$  или  $(\beta + \omega) \rightarrow \alpha''$ , а затем включается превращение  $\alpha'' \rightarrow \beta$ . При отогреве под нагрузкой наблюдается переориентация  $\alpha''$ -мартенсита.

Из сравнения изменения интенсивностей линий на Рисунке 15 с соответствующим изменением напряжения при отогреве от  $-150^\circ\text{C}$  под нагрузкой (наведенная деформация 1%, Рисунок 10а) видно, что основная генерация реактивного напряжения начинается выше  $-50^\circ\text{C}$ , что соответствует началу  $\alpha'' \rightarrow \beta$  превращения и окончанию  $\omega \rightarrow \beta$  превращения. Соответственно, генерация реактивного напряжения в СПФ Ti-Nb-Zr является результатом протекания под нагрузкой обратного  $\alpha'' \rightarrow \beta$ , а не  $\omega \rightarrow \beta$  превращения.

На основании полученных рентгенограмм были рассчитаны параметры решеток мартенсита и аустенита и кристаллографический ресурс обратимого превращения в СПФ Ti-22Nb-6Zr и Ti-22Nb-6Ta. Как видно из Рисунка 16, параметры решетки  $\alpha''$ -мартенсита в СПФ Ti-Nb-Zr и Ti-Nb-Ta стремятся к соответствующим, «генетически связанным» параметрам ГЦТ решетки  $\beta$ -фазы. При этом параметры  $b$  и  $c$  решетки  $\alpha''$ -мартенсита в сплаве Ti-Nb-Zr значительно отличаются от соответствующих параметров решетки  $\beta$ -фазы в этом же сплаве и больше параметров  $b$  и  $c$   $\alpha''$ -мартенсита в сплаве Ti-Nb-Ta (параметр решетки  $c_{\alpha''}$  в СПФ Ti-Nb-Ta практически равен соответствующему параметру  $c_\beta$ ). Соответственно объем элементарной ячейки мартенсита больше элементарной ячейки аустенита в сплаве Ti-Nb-Zr, тогда как в сплаве Ti-Nb-Ta разница объемов элементарной ячейки находится в пределах погрешности. Существенно больший параметр  $c_{\alpha''}$  в СПФ Ti-Nb-Zr приводит к большему кристаллографическому ресурсу обратимой деформации по сравнению с Ti-Nb-Ta: около 4,5% при  $T_{\text{комн.}}$  против 2,5% при  $T_{\text{комн.}}$  в СПФ Ti-Nb-Ta. Отметим, что кристаллографический ресурс обратимой деформации в исследуемых сплавах зависит от температуры и увеличивается с ее понижением в пределах интервала мартенситных превращений.

Анализ изменения ширины рентгеновских линий  $\beta$ -фазы в ходе исследования *in situ* позволяет сделать заключение о причинах обратимого уширения линий аустенита при воздействии внешней нагрузки. При свободном охлаждении-нагреве в сплаве Ti-Nb-Zr наблюдается обратимое уширение линий  $\beta$ -фазы, то есть уширение линий возникает при образовании  $\alpha''$ -мартенсита охлаждения и исчезает при его обратном превращении в  $\beta$ -фазу. Кроме того, приложение и снятие нагрузки не оказывает заметного влияния на ширину рентгеновских линий  $\beta$ -фазы (Рисунок 17). Похожая зависимость проявляется и в СПФ Ti-Nb-Ta, однако она менее выражена, в силу исходного присутствия  $\alpha''$ -мартенсита при  $T_{\text{комн.}}$  и, возможно, незначительной разницы между объемами кристаллических решеток  $\beta$ -фазы и  $\alpha''$ -мартенсита в этом сплаве. Отсюда следует, что причиной обратимого уширения линий  $\beta$ -фазы при приложении нагрузки, нагреве-охлаждении в свободном или нагруженном состоянии, являются неоднородные микронапряжения, возникающие и исчезающие в результате обратимого термоупругого мартенситного превращения.

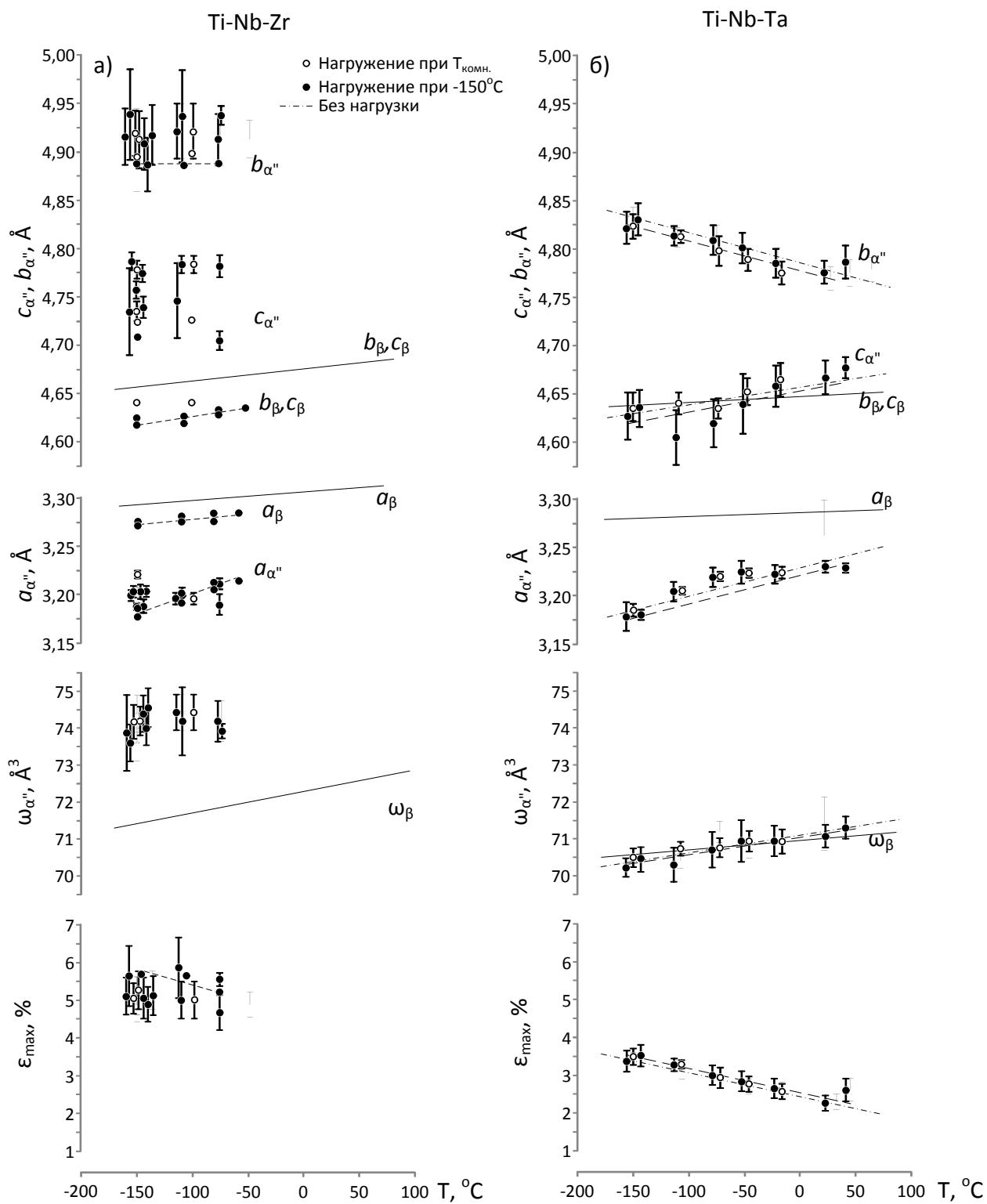


Рисунок 16 – Температурные зависимости параметров решетки мартенсита и кристаллографического ресурса обратимой деформации превращения при съемке под нагрузкой СПФ Ti-22Nb-6Zr (a) и Ti-22Nb-6Ta (б).

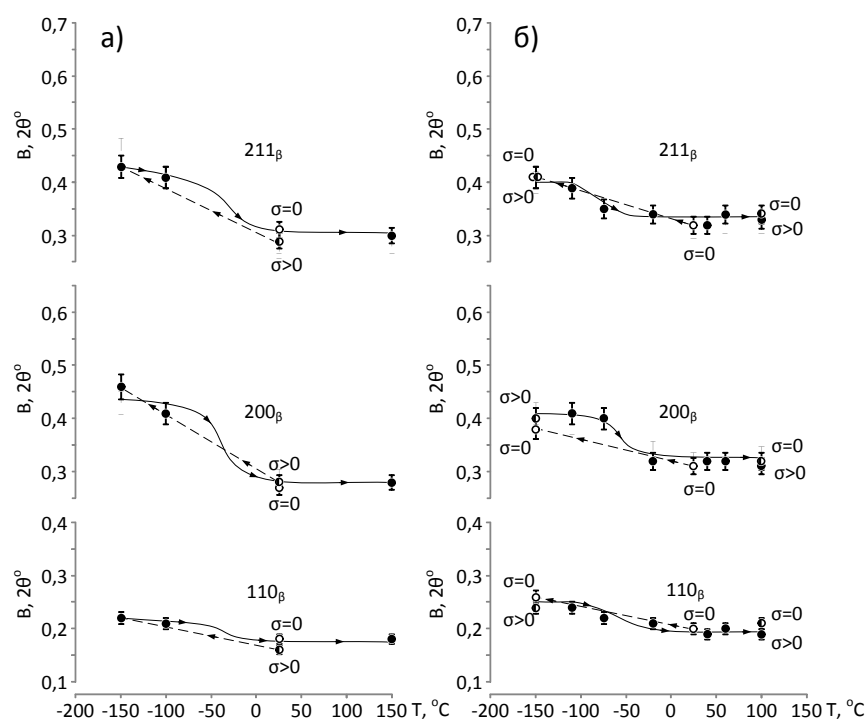


Рисунок 17 – Температурное изменение ширины рентгеновских линий  $\beta$ -фазы в СПФ Ti-22Nb-6Zr: (а) нагружение при  $T_{\text{комн.}}$  и охлаждение-нагрев под нагрузкой; (б) свободное охлаждение, нагружение при  $-150^\circ\text{C}$  и нагрев под нагрузкой.

Такое объяснение изменения ширины рентгеновских линий  $\beta$ -фазы согласуется с изменением формы профиля линии  $\{211\}_\beta$  (Рисунок 18): нагружение не приводит к устранению дублета  $\alpha_1$ - $\alpha_2$  (Рисунок 18б), тогда как дублетное расщепление исчезает даже при свободном охлаждении (Рисунок 18а). И, напротив, при нагреве выше температуры окончания обратного мартенситного превращения дублетное расщепление снова проявляется, даже несмотря на приложенную нагрузку.

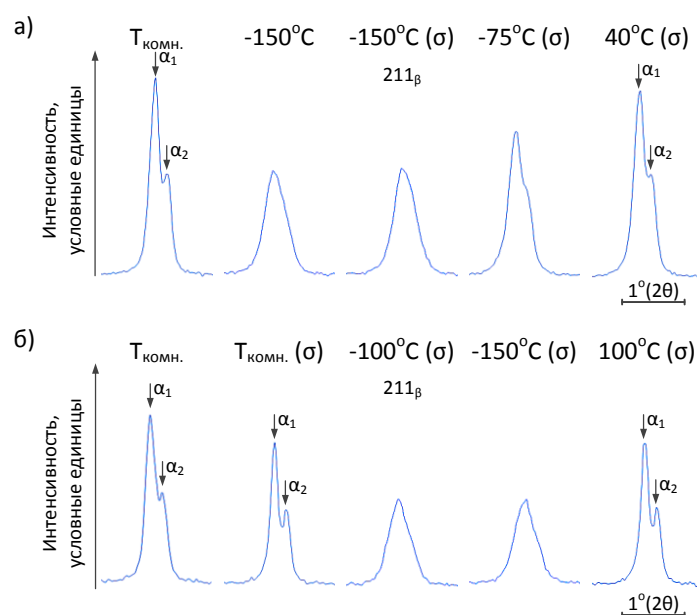


Рисунок 18 – Изменение профиля линии  $\{211\}_\beta$   $\beta$ -фазы СПФ Ti-22Nb-6Zr в зависимости от режима съемки в случае in situ исследования с нагружением при  $-150^\circ\text{C}$  (а) и при  $T_{\text{комн.}}$  (б).

## Выводы

1. Методами дифракционной электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа установлено, что умеренная холодная пластическая деформация ( $\epsilon \approx 0.3$ ) биосовместимых сплавов с памятью формы (СПФ) Ti-21.8Nb-6Zr (TNZ) и Ti-19.7Nb-5.8Ta (TNT) (ат.%) формирует развитую дислокационную субструктуру в  $\beta$ -фазе. При переходе к интенсивной пластической деформации ( $\epsilon \approx 2$ ) наряду с развитой дислокационной субструктурой возможно локальное формирование нанокристаллической структуры; аморфизации структуры не происходит. В деформированных сплавах присутствуют также в ограниченном количестве  $\alpha''$ -мартенсит,  $\alpha$ - и  $\omega$ -фазы.
2. При последеформационном отжиге до 450°C структура  $\beta$ -фазы СПФ TNZ и TNT изменяется мало. Выше 450°C в случае исходной умеренной деформации ( $\epsilon \approx 0.3$ ) в  $\beta$ -фазе формируется полигонизованная субструктура: наносубзеренная при температуре отжига 500°C, переходная к субмикронной при 550°C, субмикронная при 600°C (все 1ч). В случае исходной интенсивной деформации ( $\epsilon \approx 2$ ) в этом интервале температур отжига наблюдаются как мало-, так и высокоугловые разориентировки. В СПФ TNT наносубзеренная структура сохраняется до 600°C. Рекристаллизация  $\beta$ -фазы в СПФ TNZ и TNT происходит в интервале 600-700°C.
3. Методами измерения микротвердости, статических и циклических механических испытаний установлено, что комбинированная термомеханическая обработка (ТМО), включающая умеренную холодную пластическую деформацию с последеформационным отжигом, формирующим наносубзеренную структуру  $\beta$ -фазы, а также дополнительное низкотемпературное старение при 300°C, приводящее к оптимальному выделению дисперсных наночастиц  $\omega$ -фазы, позволяет эффективно улучшить комплекс функциональных свойств СПФ Ti-Nb-Zr и Ti-Nb-Ta для достижения наилучшей биомеханической совместимости: понизить модуль Юнга до 25-40 ГПа, уменьшить накопленную при механоциклировании остаточную деформацию до  $\approx 1\%$  после 100 циклов и увеличить более чем в 10 раз усталостную долговечность по сравнению с исходным состоянием. Различное влияние дополнительного старения на функциональные свойства СПФ Ti-Nb-Zr и Ti-Nb-Ta обусловлены гораздо большей склонностью первого к выделению  $\omega$ -фазы при старении и как следствие – быстрым «перестариванием».
4. Основными причинами более совершенного и долговечного сверхупругого поведения СПФ Ti-Nb-Zr по сравнению с Ti-Nb-Ta является меньшая степень реализации кристаллографического ресурса обратимой деформации  $\epsilon_{max}$  в каждом механоцикле. Это обусловлено существенно большей величиной  $\epsilon_{max}$  СПФ Ti-Nb-Zr и более высоким фазовым пределом текучести вследствие более высокого положения температуры сверхупругой деформации относительно его температурного интервала мартенситных превращений по сравнению с СПФ Ti-Nb-Ta.
5. Разработан и использован в экспериментах специальный нагружающий модуль с рабочим элементом из СПФ Ti-Ni, действующим на основе обратимого ЭПФ, для низкотемпературной камеры ТТК450 дифрактометра PANalytical X'Pert Pro, позволивший провести низкотемпературное рентгенографическое исследование *in situ* превращений в СПФ под нагрузкой в интервале температур -150...+15°C.
6. При свободном охлаждении в СПФ Ti-Nb-Ta происходит дополнительное образование  $\alpha''$ -мартенсита из основной  $\beta$ -фазы. В СПФ TNZ в этих условиях появляются  $\alpha''$ - и «атермическая»  $\omega$ -фазы. Воздействие напряжения в состоянии

( $\beta + \alpha''$ ) при  $-150^\circ\text{C}$  приводит к заметному увеличению количества  $\alpha''$ -мартенсита и  $\omega$ -фазы в СПФ TNZ и небольшому увеличению количества  $\alpha''$ -мартенсита в TNT. При последующем отогреве без нагрузки СПФ TNZ параллельно развиваются обратные  $\omega \rightarrow \beta$  и  $\alpha'' \rightarrow \beta$  превращения. При отогреве от  $-150^\circ\text{C}$  под нагрузкой закономерность превращений изменяется: сначала параллельно развиваются превращения  $\omega \rightarrow \beta$  и  $\beta \rightarrow \alpha''$  или  $(\beta + \omega) \rightarrow \alpha''$ , а затем происходит переход к обратному превращению  $\alpha'' \rightarrow \beta$ . Отогрев под нагрузкой СПФ Ti-Nb-Zr и Ti-Nb-Ta сопровождается частичной переориентацией  $\alpha''$ -мартенсита.

Генерация реактивного напряжения в СПФ на основе Ti-Nb при нагреве является результатом протекания под нагрузкой обратного  $\alpha'' \rightarrow \beta$ , но не  $\omega \rightarrow \beta$  превращения.

7. При изменении температуры в интервале  $-150^\circ\text{C} \dots A_k$  в СПФ Ti-Nb-(Ta,Zr) наблюдаются обратимые изменения параметров орторомбической решетки  $\alpha''$ -мартенсита, которые при отогреве направлены в сторону соответствующих (связанных с ними «генетически») параметров решетки  $\beta$ -фазы в ее ГЦТ-представлении. Эта закономерность является общей для СПФ на основе Ti-Nb и Ti-Ni. Она проявляется как в отсутствии, так и в присутствии внешней нагрузки, и в СПФ Ti-Nb-Zr менее выражена. Максимальная деформация решетки при мартенситном  $\beta \rightarrow \alpha''$  превращении (кристаллографический ресурс обратимой деформации) СПФ TNZ примерно в два раза больше, чем у СПФ TNT: при  $T_{\text{комн.}}$   $\epsilon_{\text{max}} \approx 4.5\%$  против  $\approx 2.5\%$  в приближении монокристалла и 4.2 и 2.3% в приближении изотропного поликристалла. Он уменьшается в интервале температур  $-150^\circ\text{C} \dots -75^\circ\text{C}$  с 5.7% до 5.3% для СПФ TNZ и с 3.5 до 2.5% в интервале температур  $-150^\circ\text{C} \dots T_{\text{комн.}}$  для СПФ TNT.
8. Единственным источником возникновения и исчезновения неоднородных микронапряжений, вызывающих обратимое уширение рентгеновских линий  $\beta$ -фазы СПФ на основе Ti-Nb при нагрузке-разгрузке при постоянной температуре и в ходе охлаждения-нагрева (свободного или под нагрузкой) в температурном интервале обратимого термоупругого мартенситного превращения, является образование при охлаждении или деформации и исчезновение при нагреве или разгрузке термоупругого  $\alpha''$ -мартенсита.
9. Для обработки материала медицинских имплантов рекомендованы следующие режимы ТМО, обеспечивающие наиболее совершенное и долговечное сверхупругое поведение при наименьшей величине модуля Юнга СПФ. Для TNZ –  $e=0.37 + \text{ПДО } 600^\circ\text{C}, 30 \text{ мин.}$ , формирующий наносубзеренную структуру  $\beta$ -фазы с размером субзерен около 100 нм. Для TNT –  $e=0.37 + \text{ПДО } 500^\circ\text{C}, 1 \text{ ч} + \text{старение } 300^\circ\text{C}, 1 \text{ ч}$ , формирующий наносубзеренную структуру  $\beta$ -фазы с наноразмерными (в пределах 10 нм) частицами  $\omega$ -фазы.

Основные результаты диссертационной работы изложены в следующих публикациях:

1. С.М. Дубинский, С.Д. Прокошкин, В. Браиловский, А.В. Коротицкий, К.Э. Инакян, 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, No. 5, с. 503-516.
2. S. Dubinskiy, V. Brailovski, S. Prokoshkin, V. Pushin, K. Inakyan, V. Sheremetyev, M. Petrzhik, and 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, 2013, doi: 10.1007/s11665-013-0555-6



3. 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, p. 643-657.
4. 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 behaviour. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, doi:10.1016/j.jallcom.2011.12.153
5. В.А.Шереметьев, С.М.Дубинский, Ю.С.Жукова, В.Браиловский, М.И.Петржик, С.Д.Прокошкин, Ю.А.Пустов, М.Р.Филонов Исследование механического и электрохимического поведения термомеханически обработанных сверхупругих сплавов на основе системы Ti-Nb. *Металловедение и термическая обработка металлов*, 2013, №2, с. 43-52.
6. S.M. Dubinskiy, S.D. Prokoshkin, V. Brailovski, A.V. Korotitskiy, K.E. Inaekyan, M.R. Filonov, M.I. Petrzhik. Structure formation during thermomechanical processing of Ti-Nb-Zr(Ta) alloys and manifestation of the shape-memory effect. *Physics of Metals and Metallography*, 2011, v. 112, No. 5, p. 529-542.
7. V. Brailovski, S. Prokoshkin, K. Inaekyan, S. Dubinskiy, M. Gauthier. Mechanical Properties of Thermomechanically-Processed Metastable Beta Ti-Nb-Zr Alloys for Biomedical Applications. *Materials Science Forum*, 2012, V. 706-709, p. 455-460.
8. S. Prokoshkin, V. Brailovski, K. Inaekyan, A. Korotitskiy, S. Dubinskiy, M. Filonov, M. Petrzhik. A Comparative Study of Structure Formation in Thermomechanically Treated Ti-Ni and Ti-Nb-(Zr, Ta) SMA. *Materials Science Forum*, 2012, V. 706-709, p. 1931-1936.
9. S. Dubinskiy, V. Brailovski, S. Prokoshkin, K. Inaekyan, In-situ X-ray study of phase transformations in Ti-Nb-based SMA under variable stress-temperature conditions: Preliminary results, *Materials Science Forum*, V. 738-739, 2013, p 87-91.
10. V. Brailovski, S. Prokoshkin, K. Inaekyan, S. Dubinskiy, Influence of Omega-Phase Precipitation Hardening on the Static and Dynamic Properties of Metastable Beta Ti-Nb-Zr and Ti-Nb-Ta Alloys, *Materials Science Forum*, V. 738-739, 2013, p. 189-194.
11. С.Д. Прокошкин, В. Браиловский, А.В. Коротицкий, К.Э. Инаекян, А.М. Глезер, С.М. Дубинский, Формирование наносубзеренной и нанокристаллической структур в термомеханически обработанных сплавах с памятью формы на основе Ti-Ni и Ti-Nb. *Материалы 50-го Международного симпозиума «Актуальные проблемы прочности»*, 27.09-01.10.2010, Витебск, Беларусь, 2010, с. 63-65.
12. Е.П. Рыклина, И.Ю. Хмелевская, С.Д. Прокошкин, С.М. Дубинский, А.Ю. Крейцберг, В.А. Шереметьев. Объемные наноструктурные и ультрамелкозернистые сплавы с памятью формы. Методы получения, структура и свойства. Сборник научных трудов всероссийской научной школы для молодежи: приборное и научно-методическое обеспечение исследований и разработок в области технологий создания биосовместимых материалов 28.10-03.11. 2010, с. 7-18.
13. Ю.С.Жукова, А.А.Фадеев, А.А.Конопацкий, С.М.Дубинский, В.А.Шереметьев, М.Р.Филонов, С.Д.Прокошкин. Получение и свойства компактных и пористых биосовместимых псевдоупругих сплавов Ti-Nb-(Zr,Ta) для имплантов. Сборник научных трудов всероссийской научной школы для молодежи: приборное и научно-методическое обеспечение исследований и разработок в области технологий создания биосовместимых материалов 28.10-03.11. 2010, с. 91-93.
14. M.R. Filonov, V. Brailovski, S.D. Prokoshkin, Y.S. Zhukova, S.M. Dubinskiy. A study of structure formation in Ti-Nb-Zr shape memory alloys for medical application. *Journal of Physics: Conference Series*, 2011, v. 291, 012033, p. 1-5.
15. S. Prokoshkin, V. Brailovski, A. Korotitskiy, K. Inaekyan, S. Dubinskiy, V. Sheremetev, M. Filonov, M. Petrzhik, Y. Zhukova. Structure formation in cold worked and annealed

- Ti-Nb-based shape memory alloys. Proc. of Third International Symposium "Bulk nanostructured materials: from fundamentals to innovations, BNM2011", 23.08-26.08.2011, Ufa, Russia, p. 142-143.
16. В.А. Шереметьев, С.М. Дубинский, Ю.С. Жукова, В. Браиловский, М.Р. Филонов, М.И. Петржик, С.Д. Прокошкин. Исследование механического и электрохимического поведения термомеханически обработанных сверхупругих сплавов на основе системы Ti-Nb. Материалы международной научно-технической конференции «Инновационные технологии обработки металлов давлением», 18-20.10.2011, Москва, НИТУ «МИСиС», 2011, с. 27-28.
  17. С.Д. Прокошкин, В. Браиловский, К.Э. Инаекян, А.В. Коротицкий, С.М. Дубинский, М.Р. Филонов, М.И. Петржик, Ю.С. Жукова. Исследование влияния структуры на стабильность функциональных и механических свойств сплавов с памятью формы Ti-Nb-(Ta,Zr). Материалы научной конференции «Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов» 26.10-28.10.2011, Москва, с. 71.
  18. С.Д. Прокошкин, В. Браиловский, К.Э. Инаекян, С.М. Дубинский, А.В. Коротицкий, М.И. Петржик, М.Р. Филонов, В.А. Шереметьев. Роль наноструктур в формировании функциональных свойств с памятью формы Ti-Nb-(Zr,Ta). Материалы IV Всероссийской конференции по наноматериалам. 01-04.03.2011, Москва, 2011, р. 347.
  19. В. Браиловский, С. Прокошкин, К. Инаекян, С. Дубинский, А. Коротицкий, М. Петржик, М. Филонов. Сплошные и пористые метастабильные бета Ti-Nb-Zr(Ta) сплавы для биомедицинского применения: термомеханическая обработка, структура и механические свойства. Тезисы VI-ой Евразийской научно-практической конференции «Прочность неоднородных структур», ПРОСТ 2012, 17-19.04.2012, Москва, с. 9.
  20. В.А. Шереметьев, С.М. Дубинский, В. Браиловский, С.Д. Прокошкин, М.И. Петржик, М.Р. Филонов, К.Е. Инаекян. Исследование характеристик сверхупругого поведения и прочности поверхностного слоя термомеханически обработанных сплавов Ti-Nb-(Ta, Zr). Тезисы VI-ой Евразийской научно-практической конференции «Прочность неоднородных структур», ПРОСТ 2012, 17-19.04.2012, Москва, с. 143.
  21. Ю.С.Жукова, А.А.Фадеев, А.А.Конопацкий, С.М.Дубинский, В.А.Шереметьев, М.Р.Филонов, С.Д.Прокошкин. Получение и свойства компактных и пористых биосовместимых псевдоупругих сплавов Ti-Nb-(Zr,Ta) для медицинских имплантов. Сб. н. тр. Всероссийской научной школы для молодежи «Приборное и научно-методическое обеспечение исследований и разработок в области технологий создания биосовместимых материалов», 28.10-03.11.2010, Москва: МИСиС, 2010, с. 91-93.
  22. В.А.Шереметьев, С.М.Дубинский, Ю.С.Жукова, В.Браиловский, М.Р.Филонов, М.И.Петржик, С.Д.Прокошкин. Исследование механического и электрохимического поведения термомеханически обработанных сверхупругих сплавов Ti-Nb в наноструктурном состоянии. Материалы международной конф. «Наноматериалы и нанотехнологии в металлургии и материаловедении», 13-15.10.2011, Белгород: ИПЦ «ПОЛИТЕРРА», 2011, с. 146-147.