

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

На правах рукописи

Деркач Михаил Анатольевич

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СПЛАВА Ti-Zr-Nb С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ,
ПОДВЕРГНУТОГО КОМБИНИРОВАННОЙ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ
ОБРАБОТКЕ, ВКЛЮЧАЮЩЕЙ РАВНОКАНАЛЬНОЕ УГЛОВОЕ
ПРЕССОВАНИЕ И ПОСЛЕДЕФОРМАЦИОННЫЙ ОТЖИГ**

Специальность

2.6.1. Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:

к.т.н., доцент В.А. Шереметьев

Москва - 2024

Оглавление

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ	4
ВВЕДЕНИЕ	5
Глава 1 Аналитический обзор литературы	12
1.1 Биоматериалы.....	12
1.1.1 Требования, предъявляемые к металлическим биоматериалам	13
1.1.2 Современные металлические биоматериалы	16
1.1.3 Титан и титановые сплавы (α , $\alpha+\beta$, β сплавы)	19
1.2 Сплавы с памятью формы.....	22
1.2.1 СПФ системы Ti-Zr-Nb.....	24
1.3 Методы ТМО СПФ системы Ti-Zr-Nb.....	26
1.3.1 Влияние ТМО на свойства сплава Ti-Zr-Nb	27
1.4. Применение интенсивной пластической деформации для формирования УМЗ структуры.....	31
1.4.1. Основные методы ИПД	31
1.4.2 Применение ИПД в титановых сплавах.....	37
Глава 2 Материалы и методы исследования.....	47
2.1. Исследуемый сплав и его обработка.....	47
2.1.1 Обработка методом РКУП на оснастке диаметром 10 мм	48
2.1.2 Проведение осадки.....	49
2.1.3 Обработка методом РКУП на оснастке диаметром 20 мм	50
2.2 Методы исследований и испытаний	52
2.2.1 Методы исследования структуры и фазового состава	52
2.2.2 Методы исследования механических и функциональных свойств.....	54
Глава 3 Влияние РКУП на оснастке малого диаметра на структуру, фазовый состав и механические свойства сплава Ti-Zr-Nb	57
Глава 4 Исследование термомеханического поведения сплава Ti-Zr-Nb в различных температурно-скоростных условиях	62
4.1 Влияние температуры деформации	62
4.2 Влияние скорости деформации	66
4.3 Влияние предварительного старения.....	68
Глава 5 Влияние РКУП на оснастке большого диаметра на структуру и механические и функциональные свойства сплава Ti-Zr-Nb.....	73
5.1 Влияние комбинированной ТМО, включающей низкотемпературное РКУП, на структурообразование, механические и функциональные свойства сплава Ti-Zr-Nb.....	73

5.1.1 Влияние количества проходов низкотемпературного РКУП на микроструктуру и фазовый состав	73
5.1.2 Влияние сочетания низкотемпературного РКУП и ПДО на микроструктуру и фазовый состав	76
5.1.3 Влияние сочетания низкотемпературного РКУП и ПДО на механические и функциональные свойства.....	84
5.2 Влияние комбинированной ТМО, включающей высокотемпературное РКУП, на структурообразование, механические и функциональные свойства сплава Ti-Zr-Nb.....	90
5.2.1 Влияние высокотемпературного РКУП и ПДО на микроструктуру и фазовый состав.....	90
5.2.2 Влияние высокотемпературного РКУП и ПДО на механические и функциональные свойства.....	96
5.3 Исследование функционального усталостного поведения сплава Ti-Zr-Nb, подвергнутого комбинированной ТМО, включающей низко- и высокотемпературное РКУП.....	99
5.3.1. Исследование поверхностей изломов после усталостных испытаний	102
Список литературы.....	107

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

ВДП – вакуумно-дуговой переплав
ВТМО – высокотемпературная термомеханическая обработка;
ВУГ – высокоугловые;
ГК – горячая ковка;
ГПУ – гексагональная плотноупакованная;
ДДС – динамическое деформационное старение;
ИПД – интенсивная пластическая деформация;
КВД – кручение под высоким давлением;
МКД – микродифракция;
МУГ – малоугловые;
НЗС – нанозеренная структура;
НК – нанокристаллическая;
НСС – наносубзеренная структура;
НСП – накапливаемое соединение прокаткой;
НТМО – низкотемпературная термомеханическая обработка;
ОЦК – объёмно-центрированная кубическая;
ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия;
РК – ротационная ковка;
РКУП – равноканальное угловое прессование;
РСА – рентгеноспектральный анализ;
РСП – радиально-сдвиговая прокатка;
СП – светлоспольное;
СПФ – сплав с памятью формы;
СУ – сверхупругость;
СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;
ТП – темнопольное;
УМЗ – ультрамелкозернистая;
ХП – холодная прокатка;
ЭПФ – эффект памяти формы.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время создание прочных и долговечных постоянных имплантатов, способных служить не менее 25–30 лет, становится важной социальной задачей, направленной на улучшение качества и продолжительности жизни. В этой связи возрастает необходимость разработки биосовместимых металлических материалов, которые могут удовлетворить растущий спрос на ортопедические имплантаты и продлить их срок службы, тем самым снизив потребность в ревизионных хирургических вмешательствах, которые являются дорогостоящими и травматичными. Среди существующих материалов для имплантатов наиболее распространен титан и сплавы на его основе, которые сочетают в себе высокую биосовместимость, прочность и коррозионную стойкость. Однако серийные медицинские титановые сплавы не обладают достаточной биомеханической совместимостью с костной тканью из-за их высокой жесткости, что повышает риски потери механической связи имплантата при его длительной эксплуатации. Кроме того, наиболее распространенные высокопрочные сплавы, такие как Ti-6Al-4V (аналог ВТ6), содержат токсичные компоненты.

В связи с этим становится актуальной разработка сплавов с памятью формы (СПФ) системы Ti-Zr-Nb, которые обладают низким модулем Юнга, состоят только из биосовместимых компонентов и проявляют сверхупругое поведение, что делает их перспективными материалами для создания постоянных имплантатов. Сплав состава Ti-18Zr-15Nb (в ат. %) является наиболее перспективным в рассматриваемой системе, поскольку он проявляет сверхупругое поведение при температуре человеческого тела и имеет высокий кристаллографический ресурс обратимой деформации $\approx 6\%$. Повышение прочностных характеристик этих сплавов может приводить к существенному увеличению усталостной долговечности и срока службы, что является актуальной задачей наряду с сохранением высокого комплекса функциональных свойств. Для реализации данной задачи необходимо применение термомеханической обработки (ТМО), как наиболее универсального инструмента для повышения комплекса механических и функциональных свойств материала за счет управления структурно-фазовым состоянием СПФ.

Повышение прочностных свойств β -Ti сплавов в результате ТМО обычно реализуется за счет механизмов дисперсионного и/или деформационного упрочнения. Однако, упрочнение за счет образования дисперсных ω - и/или α -фаз может негативно отразиться на комплексе функциональных свойств, т.к. модуль Юнга этих фаз значительно выше, чем у основной β -фазы. В связи с этим, деформационное упрочнение является более эффективным за счёт измельчения зёрненной структуры сплавов. Применение ТМО,

включающей интенсивную пластическую деформацию (ИПД), к традиционным СПФ на основе Ti-Ni способствует формированию нанозеренной и наносубзеренной структуры, которая обеспечивает значительное увеличение прочности и функциональных свойств. А в чистом титане медицинского назначения методами ИПД была сформирована нанозеренная структура, способствующая повышению прочностных и усталостных характеристик, превосходящих показатели легированного титанового сплава Ti-6Al-4V. К наиболее эффективным инструментам деформационного упрочнения за счет измельчения структуры относятся методы ИПД, такие как кручение под высоким давлением (КВД) и равноканальное угловое прессование (РКУП).

В исследованиях влияния ИПД, впервые проведенных на сплаве Ti-18Zr-15Nb, продемонстрирована высокая эффективность метода КВД в формировании наноструктуры. Показано, что в результате КВД наблюдается формирование нанокристаллической структуры с локальным измельчением зерна до 10–30 нм, а соответствующее повышение микротвердости свидетельствует о значительном увеличении прочностных свойств материала. Однако следует отметить, что образцы, подвергнутые процессу КВД, имеют относительно небольшие размеры, что серьезно ограничивает потенциальное промышленное применение этого метода. Кроме того, ограниченный размер образцов после КВД не позволяет провести полноценные исследования механического поведения и функциональных свойств. Для расширения области применения, а также проведения более глубокого изучения функциональных свойств необходимо получение объемных образцов сплава Ti-18Zr-15Nb в наноструктурном состоянии путем применения метода РКУП.

Исходя из вышесказанного, была сформулирована цель работы:

Изучить влияние комбинированной ТМО, включающей РКУП и ПДО, на особенности фазо- и структурообразования сплава Ti-18Zr-15Nb с памятью формы для ортопедических имплантатов, и их взаимосвязь с механическими свойствами, характеристиками сверхупругости и функционального усталостного поведения.

Для достижения поставленной цели были поставлены следующие задачи:

1. Провести РКУП сплава Ti-18Zr-15Nb на оснастке диаметром 10 мм и исследовать влияние РКУП и ПДО на структуру и механические характеристики.
2. Изучить термомеханическое поведение сплава Ti-18Nb-15Zr в условиях сжатия со степенью деформации $\epsilon=0,7$ в широких интервалах температур (20–600 °C) и скоростей ($\dot{\epsilon}=0,1\text{--}10\text{ с}^{-1}$) деформации.
3. Определить оптимальные технологические режимы ТМО, включающей РКУП при 200 и 500 °C, реализовать их и получить объемные образцы сплава Ti-18Nb-15Zr.

4. Изучить изменения структурно-фазового состояния, механических и функциональных свойств СПФ Ti-18Nb-15Zr, подвергнутого комбинированной ТМО, включающей РКУП при 200 и 500 °С и ПДО по разным режимам в интервале температур 400 – 650 °С.

5. Изучить функциональное усталостное поведение сплава Ti-18Nb-15Zr, подвергнутого комбинированной ТМО, включающей низкотемпературное и высокотемпературное РКУП по оптимальным режимам.

6. Разработать рекомендации по применению схем и рациональных режимов комбинированной ТМО, включающей РКУП и ПДО, СПФ Ti-18Nb-15Zr, обеспечивающих эффективное повышение комплекса механических и функциональных свойств.

Научная новизна работы:

1. Впервые изучено деформационное поведение сплава Ti-18Zr-15Nb с памятью формы в широких интервалах температур (20–600 °С) и скоростей ($\dot{\epsilon}=0,1-10 \text{ c}^{-1}$) деформации сжатием. Выявлен температурный диапазон (от 250 °С до 400 °С), в котором развивается динамическое деформационное старение. Установлено, что СПФ Ti-18Zr-15Nb обладает высокой скоростной чувствительностью деформационного поведения при температурах 250–300 °С.

2. Впервые методом РКУП получена смешанная нанозеренная и наносубзеренная структура β -фазы со средним размером структурных элементов от 20 до 100 нм в объемных образцах СПФ Ti-18Zr-15Nb. В этом состоянии сплав демонстрирует наибольшую прочность ($\sigma_e=988 \text{ МПа}$) и низкую пластичность ($\delta = 5,4 \%$).

3. Экспериментально показано, что оптимальное сочетание механических и функциональных свойств СПФ Ti-18Zr-15Nb (высокие прочность ($\sigma_e \geq 600 \text{ МПа}$) и сверхупругая обратимая деформация ($\epsilon_r^{se}{}_{max}=3,4 \%$) при удовлетворительной пластичности ($\delta \geq 10 \%$)), подвергнутого низкотемпературному РКУП при 200 °С ($n = 3$ прохода), достигается в результате кратковременного ПДО (до 5 мин) при температуре 600 °С за счет формирования в сплаве смешанной статически полигонизованной и рекристаллизованной структуры β -фазы.

4. Экспериментально показано, что 4 прохода РКУП при 500 °С способствуют формированию в сплаве Ti-18Zr-15Nb динамически полигонизованной субструктуры β -фазы с средним размером субзерен около 500 нм и благоприятной кристаллографической текстурой с максимумом в направлении $[011]_\beta$, параллельным направлению прессования. В этом состоянии сплав проявляет высокий комплекс механических и функциональных свойств: высокую прочность ($\sigma_e=670 \text{ МПа}$) и сверхупругую обратимую деформацию ($\epsilon_r^{SE}{}_{max}=3,1 \%$), низкий модуль Юнга ($E < 45 \text{ ГПа}$) и удовлетворительную пластичность

($\delta=13,3\%$), а также высокую функциональную усталостную долговечность (11064 ± 440 циклов до разрушения).

Практическая значимость работы:

1. Установлены закономерности изменения параметров диаграмм деформации сжатием в интервале температур (20–600 °С) деформации, а также твердости, формирования структуры и фазового состояния сплава Ti-Zr-Nb. Эти данные формируют основу для выбора режимов ТМО сплавов Ti-Zr-Nb в указанном интервале температур.

2. Экспериментально подтверждено, что использование высокотемпературного режима РКУП является более предпочтительным по сравнению с низкотемпературным режимом. РКУП при температуре 500 °С формирует в сплаве динамически полигонизованную субструктуру β -фазы и благоприятную кристаллографическую текстуру с максимумом в направлении $[011]_{\beta}$, параллельным направлению прессования, что обеспечивает высокий комплекс механических и функциональных свойств. Также при высокотемпературном РКУП снижается риск возникновения дефектов (механических повреждений) на поверхности образцов и отсутствует необходимость в дополнительном ПДО.

Методология и методы исследования

Термомеханическое поведение сплава было изучено при деформации методом осадки. Для изучения эволюции структуры образцов, подвергнутых различным режимам РКУП и ПДО, применялись следующие методики анализа: световая микроскопия, рентгеноструктурный анализ, а также просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия. Оценка механических характеристик включала измерение твердости и проведение статических испытаний на растяжение. Для анализа функциональных свойств сплава проводили два вида циклических испытаний: функциональные усталостные и испытания на сверхупругость в условиях растяжения.

Основные результаты и положения, выносимые на защиту:

1. Закономерности низкотемпературного термомеханического поведения сверхупругого сплава Ti-18Zr-15Nb в различных температурно-скоростных условиях деформации сжатием.

2. Режимы комбинированной ТМО, включающие РКУП и ПДО, для получения объёмных образцов без механических повреждений из СПФ Ti-18Zr-15Nb с высокими механическими и функциональными свойствами.

3. Закономерности изменения структуры и фазового состава СПФ Ti-18Zr-15Nb в результате РКУП и ПДО.

4. Результаты исследований механических и функциональных свойств СПФ Ti-18Zr-15Nb после различных вариантов РКУП и ПДО.

5. Режимы ПДО после РКУП, обеспечивающие высокую сверхупругую обратимую деформацию СПФ Ti-18Zr-15Nb в ходе функциональных циклических испытаний.

6. Рекомендации по применению разработанных схем и оптимальных режимов комбинированной ТМО, включающей РКУП и ПДО, СПФ Ti-18Nb-15Zr, обеспечивающих эффективное повышение комплекса механических и функциональных свойств

Степень достоверности полученных результатов

Полученные результаты этого исследования обладают высокой степенью достоверности, обеспеченной тщательным проведением экспериментов с применением современных методов и комплексным анализом данных. Автор подробно изучил предшествующие научные работы, разработал методику исследования, что укрепило основу для достоверных выводов. При этом использование различных методов анализа позволило получить надежные данные. Кроме того, активное участие автора в научных конференциях и публикации статей обеспечивает дополнительное обсуждение результатов со специалистами, что подтверждает их достоверность и значимость.

Апробация работы

Основные результаты работы были представлены на следующих научно-технических конференциях:

1. IV Международная научная конференция «Сплавы с памятью формы», г. Москва, 2021 г.

2. Международная конференция «Физика и технологии перспективных материалов», г. Уфа, 2021 г.

3. LXIV Международная конференция «Актуальные проблемы прочности», г. Екатеринбург, 2022 г.

4. LXV Международная конференция «Актуальные проблемы прочности», г. Витебск, Беларусь, 2022 г.

5. Научно-технический семинар «Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов», г. Москва, 2022 г.

6. V Международная научная конференция «Сплавы с памятью формы», г. Санкт-Петербург, 2023 г.

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

– Грант Российского научного фонда по мероприятию «Проведение фундаментальных научных исследований и поисковых научных исследований по поручениям (указаниям) Президента Российской Федерации» (междисциплинарные проекты): «Наноструктурные сверхупругие сплавы Ti-Zr-Nb для костных имплантатов с повышенной биосовместимостью, достигаемой плазменно-электролитическим оксидированием поверхности», № 20-63-47063 (2020-2023 гг.)

– Грант Фонда содействия инновациям № 18787ГУ/2023 по программе «УМНИК» на выполнение НИОКР от 20.09.2023 «Разработка технологии получения высокобиосовместимого наноструктурного сверхупругого сплава Ti-Zr-Nb для костных имплантатов методом интенсивной пластической деформации».

Публикации

Основное содержание диссертации опубликовано в 11 печатных работах, в том числе 5 в изданиях, рекомендованных ВАК и индексируемых в базах Web of Science и/или Scopus.

Получены следующие награды:

1. За лучший устный доклад на IV Международной конференции «Сплавы с памятью формы», г. Москва, 2021 г.
2. За лучший устный доклад на LXIV Международной конференции «Актуальные проблемы прочности», г. Витебск, Беларусь, 2022 г.
3. Грант победителя программы «Умник» Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере на 2023-2024 гг.

Личный вклад автора

Автор данного исследования внес существенный и многосторонний вклад в его выполнение. Выполненный им анализ литературы не только помог определить основные направления исследования, но и выявить пробелы в предшествующих работах. Автор активно участвовал в постановке цели и задач исследования, а также в проведении экспериментов и анализе полученных результатов. Он также принимал непосредственное участие в формулировке основных положений и выводов, а также в написании научных статей на основе полученных данных.

Вклад соавторов

Руководство работой осуществлял научный руководитель к.т.н., доцент В.А. Шереметьев. Проф. д.ф.-м.н. С.Д. Прокошкин (НИТУ МИСИС) оказывал помощь в обсуждении результатов и в подготовке статей. Часть экспериментальных работ была выполнена в УУНиТ при активной поддержке д.ф.-м.н. Д.В. Гундерова, а также в сотрудничестве с ООО "Конмет" при участии Е. Золотухина. Автор выражает искреннюю

благодарность коллективам кафедры обработки металлов давлением и лаборатории сплавов с памятью формы НИТУ МИСИС.

Структура и объём диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов и двух приложений. Работа изложена на 119 листах формата А4, содержит 60 рисунков, 9 таблиц и список использованных источников из 132 наименований.

Глава 1 Аналитический обзор литературы

1.1 Биоматериалы

Материалы, предназначенные для выполнения, дополнения или замещения функций живых тканей, называются – биоматериалами [1]. В последние десятилетия благодаря активному развитию медицины и технологий обработки материалов новые биоматериалы различного назначения приобретают все более важное значение при создании изделий нового поколения. Они широко используются в различных областях, включая ортопедию, стоматологию, сердечно-сосудистые устройства и тканевую инженерию. Эти материалы специально разработаны для взаимодействия с биологическими системами для восстановления или замены поврежденных тканей, органов или систем организма [2–5], как показано на рисунке 1. Они разработаны для медицинского использования как независимые элементы, либо как часть системы, биосовместимой с тканями и органами организма человека [6,7].

Биоматериалы разделяют на несколько типов: металлы (нержавеющую сталь, титан, золото, железо, магний), полимеры (нейлон, силикон, полиэстер), керамика (гидроксиапатит, оксид алюминия, диоксид циркония), а также композиты, сочетающие в себе материалы указанных выше категорий [2,4]. Металлы демонстрируют выдающиеся прочностные характеристики по сравнению с полимерными и керамическими биоматериалами, включая предел прочности на разрыв, вязкость разрушения и усталостную прочность. Эти свойства гарантируют возможность использования металлов в ортопедии для создания искусственных суставов, пластин и винтов, а также в ортодонтии и стоматологии для изготовления брекетов и зубных имплантатов.

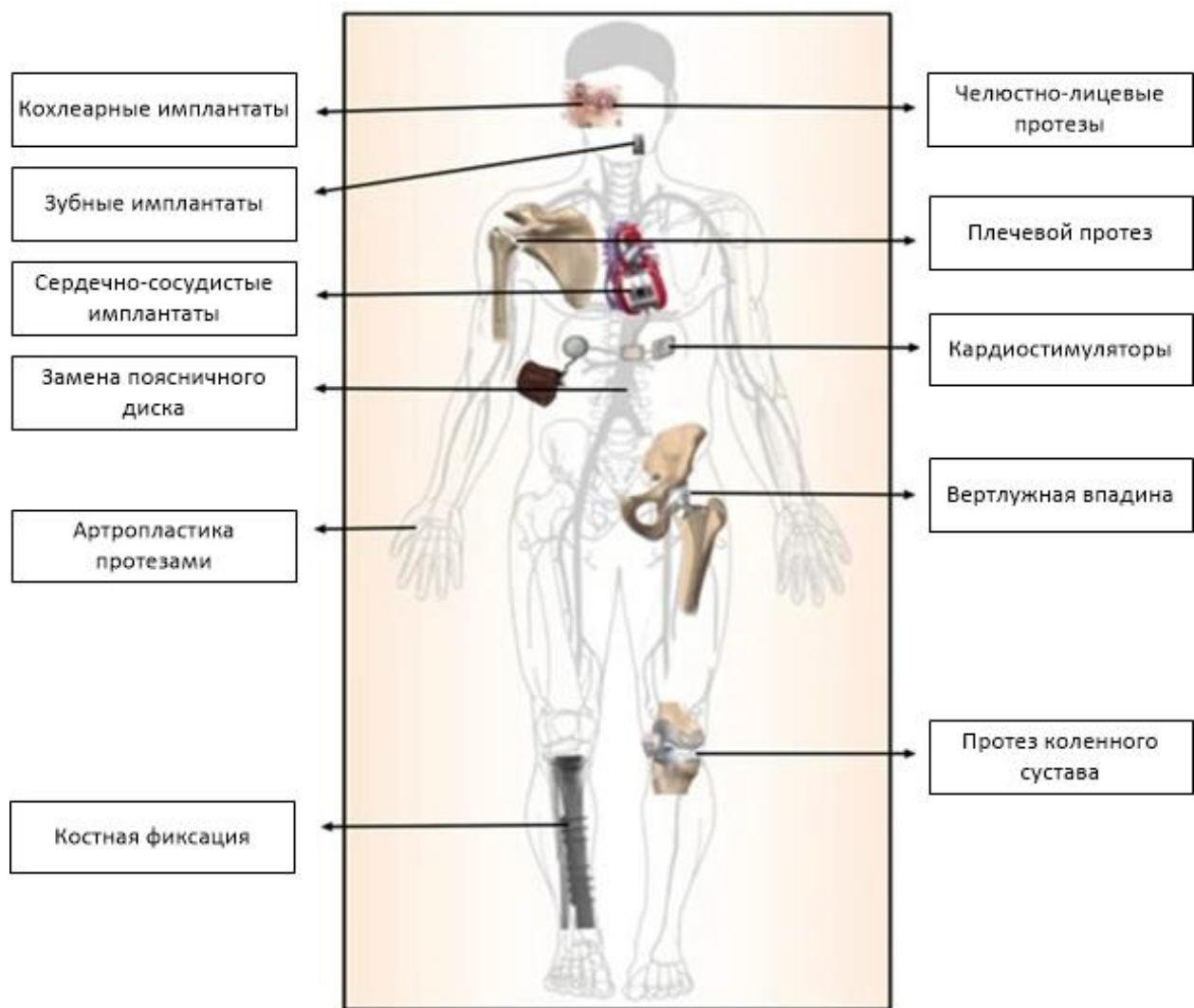


Рисунок 1 – Примеры медицинский изделий и устройств, используемых в организме человека [8]

1.1.1 Требования, предъявляемые к металлическим биоматериалам

В современной медицине металлические биоматериалы играют важную роль в создании имплантатов и медицинских устройств. Исследования в данной области выделяют несколько основных критериев для таких материалов.

Биосовместимость

Главным требованием, предъявляемым к металлическим биоматериалам, является биосовместимость. Под этим термином понимается способность материала благоприятно взаимодействовать с живыми тканями, не вызывая при этом негативных реакций, таких как воспаление, иммунологические реакции или цитотоксические эффекты. Металлы не должны вызывать токсических эффектов или нарушать нормальные физиологические

функции. Согласно предыдущим исследованиям, такие элементы, как Ti, Nb, Mo, Ta, Zr, Au, W и Sn обладают высокой биосовместимостью, тогда как Al, V, Cr, Ni считаются опасными элементами для организма человека [9]. Подробная информация о чистых металлах и их биосовместимости представлена на рисунке 2. Таким образом, при разработке биомедицинских материалов предпочтительно использовать безопасные и биосовместимые элементы.

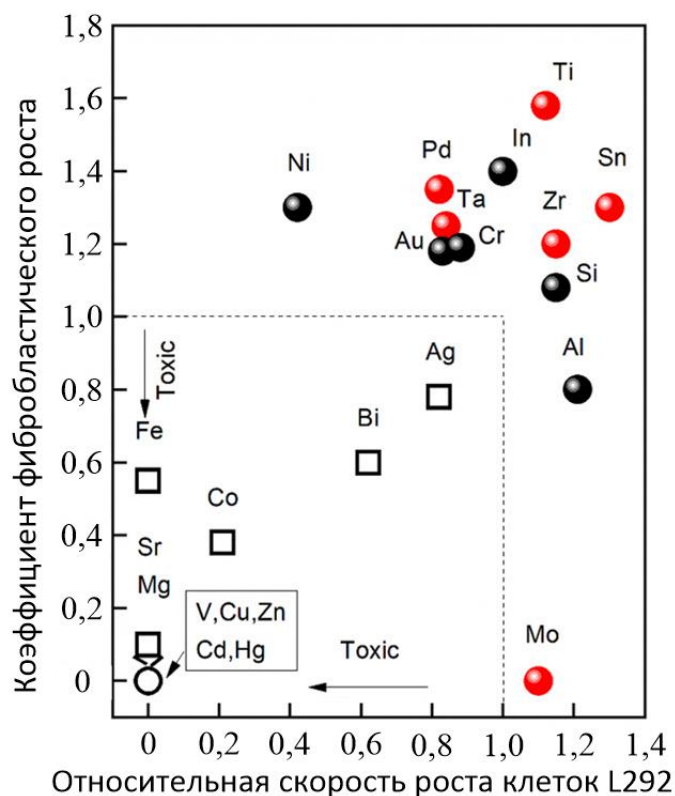


Рисунок 2 – Биосовместимость чистых металлов [9]

Механические свойства

Металлические биоматериалы должны обладать механическими свойствами, соответствующими их предполагаемому применению. К ним относятся такие характеристики, как прочность, пластичность, вязкость и усталостная прочность. Например, ортопедические имплантаты требуют высокой прочности, чтобы выдерживать механические нагрузки, а для сердечно-сосудистых устройств необходимы материалы с хорошей усталостной прочностью, чтобы выдерживать постоянные пульсирующие нагрузки. Кроме того, имплантат должен иметь модуль упругости, сравнимый с модулем заменяемой кости. Увеличение модуля упругости имплантата по сравнению с костью может привести к снижению передачи нормального физиологического напряжения на окружающую кость. Это в свою очередь может стимулировать процессы резорбции кости

вокруг имплантата из-за отсутствия соответствующего стимула, необходимого для поддержания костной плотности. Этот процесс может ускорить гибель костных клеток и привести к деградации кости в зоне около имплантата [10].

Коррозионная стойкость и износостойкость

Устойчивость к коррозии имеет первостепенное значение, поскольку биоматериалы часто подвергаются воздействию биологических жидкостей и физиологических сред, что со временем может привести к их деградации. Низкая износостойкость и коррозионная стойкость имплантатов в организме человека приводят к образованию остатков износа и/или выделению несовместимых ионов металлов, которые могут вызывать аллергические и токсические реакции и, как следствие, приводят к резорбции ткани [11]. Надлежащая коррозионная стойкость и износостойкость обеспечивают долговечность и целостность имплантатов, предотвращая потенциальный вред окружающим тканям из-за выделения побочных продуктов коррозии.

Биологическое взаимодействие и интеграция с тканями

Металлические биоматериалы должны способствовать положительному биологическому взаимодействию, включая интеграцию тканей, высокую адгезию и рост клеток на поверхности материала. Идеальный биоматериал способствует формированию стабильного интерфейса между имплантатом и окружающей тканью, обеспечивая долгосрочную стабильность и функциональность. Возникновение физиологических нагрузок, вызывающих относительные микроперемещения между имплантатом и костью, обычно размером от 100 до 200 мкм, может препятствовать врастанию кости, что приводит к образованию слоя фиброзной ткани, окружающей протез. В итоге это явление играет важную роль в ослаблении имплантата.

Стабильность и долговечность материалов

Стабильность и долговечность металлических биоматериалов являются обязательными условиями их долговечности. Они должны сохранять свою структурную и механическую целостность в течение всего срока службы в организме. Это требование особенно важно для несущих имплантатов, подвергающихся постоянным механическим нагрузкам.

Токсичность и аллергенность

Металлические биоматериалы должны обладать минимальной токсичностью и аллергенностью, что подразумевает отсутствие вредных реакций организма как на состав материала, так и на продукты его деградации. При выборе материала необходимо тщательно учитывать чувствительность к некоторым металлам, например, к никелю.

1.1.2 Современные металлические биоматериалы

Медицинские изделия, такие как винты и пластины, а также дентальные имплантаты и спинальные стержни, обычно изготавливают из металлических материалов и сплавов на основе титана, таких как Ti6Al4V. Кроме того, использование различных металлов, включая нержавеющую сталь (316L, 317L), алюминиевые сплавы, вольфрамовые сплавы и сплавы кобальт-хрома (Co-Cr), способствовало быстрому развитию альтернативных медицинских имплантатов, включая устройства для остеосинтеза, хирургическое оборудование и ортодонтические инструменты [12].

Сталь

Нержавеющая «хирургическая» сталь остается одним из наиболее часто применяемых сплавов для изготовления хирургических имплантатов и инструментов. Этот материал прочен, пластичен и поэтому относительно прост в обработке. Технология его производства (выплавка, литье, ковка) и обработки (холодная ковка, отпуск, механическая обработка, нарезание резьбы) хорошо известны и сравнительно недороги. В настоящее время для изготовления имплантатов в основном используется аустенитная сталь 316 L из-за ее высокой коррозионной стойкости. Этот сплав содержит низкое количество углерода (ниже 0,03 %) и повышенное хрома (16–18 %) и никеля (10–14 %), а также добавки молибдена (2–3 %), марганца (приблизительно 2 %) и небольших количеств серы, кремния, фосфора и азота [13]. Коррозионная стойкость обеспечивается за счет тонкого слоя Cr_2O_3 , который формируется на поверхности и пассивирует ее. Этот слой защищает ткани человека, поскольку имплантат не вмешивается в обменные процессы, происходящие в организме. Однако следует отметить, что излишне высокое содержание хрома и никеля может привести к ряду нежелательных побочных эффектов, так как оба могут вызывать раздражение тканей и иммунные реакции. Хром и никель могут обладать канцерогенными свойствами, а их повышенные концентрации могут оказаться токсичными и способствовать развитию инфекций. [14,15]. Механические свойства стали 316 L позволяют использовать ее в различных медицинских приложениях, включая штифты, стержни, винты и пластины,

и даже протезы суставов. Однако, имплантаты из этого сплава подвержены растрескиванию под напряжением и щелевой коррозии.

Сплавы кобальт-хром-молибден (CoCrMo)

Было установлено, что аустенитная сталь 316 L подвержена износу в результате трения между функциональными частями имплантата. В связи с этим для повышения износостойкости стали применяться специальные материалы, включая сплавы CoCr, которые зачастую содержат определенное количество молибдена и других металлов, таких как никель, вольфрам и титан. Например, наиболее распространенные сплавы для ортопедических имплантатов имеют содержание от 62 до 68 % кобальта, 27–30 % хрома, 5–7 % молибдена и менее 2,5 % никеля. Одним из примеров классификации такого сплава, используемого в медицинских целях, является сплав ASTM F75 CoCr [16,17].

Сплавы CoCr были разработаны в начале 1900-х годов и отличаются высокой биосовместимостью, устойчивостью к износу и коррозии, что обусловлено повышенным содержанием кобальта, молибдена и хрома (почти в два раза больше, чем в стали). Кроме того, легкость обработки данных материалов способствует относительно экономичному производству имплантатов сложной конфигурации без необходимости дополнительной поверхностной обработки, в отличие от нержавеющей стали. В настоящее время из сплавов CoCrMo изготовлено множество видов имплантатов и медицинских инструментов, включая хирургические лезвия и иглы, сердечные клапаны, корпуса кардиостимуляторов, а также суставные и зубные протезы.

Виталлий, представленный в 1939 г., является одним из самых популярных сплавов CoCrMo (65 %, 30 % и 5 % масс., соответственно), используемых для изготовления эндопротезов суставов [16]. Было обнаружено, что данный материал обладает высокой долговечностью, однако, к сожалению, имплантаты подвержены повреждениям во время изгиба, что ограничивает их применение для стабилизации переломов длинных костей. Еще одним недостатком является относительно высокое содержание хрома, ставящее под угрозу иммунные реакции, поскольку в современном обществе увеличился процент населения, чувствительного к этому металлу. Тем не менее, высокая износостойкость, хорошая биосовместимость и низкая стоимость производства сделали сплавы CoCr очень популярными для ортопедических имплантатов в 1960-х годах [17], однако, из-за увеличения числа неблагоприятных эффектов интерес к сплаву заметно снизился [18] и переключился на титановые сплавы.

Титан

Титановые сплавы широко используются в производстве медицинских имплантатов в области травматологии и ортопедии [19,20] благодаря своим уникальным характеристикам, включая повышенную биосовместимость, отсутствие токсичности, остеоинтеграцию, высокое соотношение прочности на разрыв и плотности, а также коррозионную стойкость. Наиболее распространенным титановым сплавом, используемым для создания имплантатов, является сплав Ti6Al4V, который находит применение в различных типах ортопедических имплантатов, включая винты, пластины, интрамедуллярные стержни, внешние фиксаторы и протезы суставов. Уникальное свойство титана как материала для имплантатов заключается в его нечувствительности к переменным магнитным полям, что делает его идеальным для использования в магнитно-резонансной томографии [21]. Это преимущество существенно повлияло на выбор материалов в области травматологии и эндопротезирования суставов, приведя к фактической монополии рынка имплантатов, применяемых в хирургии позвоночника [22,23]. Другим важным аспектом является то, что упругость титана сопоставима с упругостью кости, что позволяет избежать деформаций и перегрузок на границе кость-имплантат, тем самым снижая риск переломов.

В отличие от других материалов, титан редко используется в чистом виде [24], но часто применяется в качестве покрытия, которое наносится на имплантат методом плазменного напыления, придавая другим материалам аналогичные свойства [25]. На сегодняшний день Ti6Al4V и его производные чаще всего используются в ортопедии, однако были разработаны новые сплавы, такие как TiNbZrTaSiFe [26], TiMoFe [27] и TiMoNbZr [28], обладающие улучшенными механическими свойствами и представляющие собой альтернативу традиционным сплавам. Новое поколение титановых сплавов обладает достаточной упругостью (модуль Юнга около 50–65 ГПа), что делает их подходящими для ортопедических целей, поскольку их механические характеристики сопоставимы с костью. Механические характеристики кости и большинства широко используемых в ортопедической хирургии сплавов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Механические характеристики кости и большинства широко используемых в ортопедической хирургии сплавов [29]

Материал		$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_b , МПа	E, ГПа	δ , %
Кость		-	130-205	17,9-18,2	-
Сталь	316L	170-750	465-950	205-210	30-70
Титан и титановые сплавы	CP-чистый титан	170-480	240-550	105	15-24
	Ti6Al4V	795–875	895-965	100-114	10
	Ti6Al7Nb	795	860	105	10
	Ti5Al2.5Fe	820	900	110	6
	Ti3Al2.5V	585	690	100	15
	Ti13Nb13Zr	836-908	937-1037	79-84	42-44
	Ti12Mo6Zr2Fe	1000-1060	1060-1100	14-85	18-22
	Ti24Nb4Zr8Sn	570-700	755-830	46-55	13-15
CoCrMo	Литой 28Co6CrMo	450	655	210-250	8
	Деформированный 28Co6CrMo	517-827	897-1192	220	12-20
	Кованный 28Co6CrMo	827	1172	220-230	12

1.1.3 Титан и титановые сплавы (α , $\alpha+\beta$, β сплавы)

Микроструктура материала играет значительную роль в определении его механических свойств, устойчивости к износу и коррозии. Титановые сплавы привлекательны для использования благодаря возможности формирования разнообразных микроструктур путем модификации состава материала и проведения термомеханической обработки. Титан существует в двух формах: α -титан с гексагональной плотноупакованной (ГПУ) решеткой и β -титан с объёмно-центрированной кубической (ОЦК) упаковкой при температурах выше 883 °С.

Температура, при которой титановые сплавы претерпевают α - β -превращение, зависит от содержания легирующих элементов. Элементы, стабилизирующие α -титан (такие как алюминий, кислород и азот), называются " α -стабилизаторами" и повышают температуру β -превращения. Напротив, элементы, стабилизирующие β -фазу (например, ванадий, молибден, ниобий, железо, цирконий и хром), называются " β -стабилизаторами" и

понижают температуру β -перехода. При быстром охлаждении β -фаза может сохраняться в метастабильном состоянии при комнатной температуре в течение длительного времени.

Титановые сплавы делятся на три основные категории: α , $\alpha + \beta$ и β , в зависимости от распределения различных фаз. Помимо α и β -фаз, в титане присутствует ω -фаза, которая может существовать в метастабильном состоянии даже при незначительных деформациях при атмосферном давлении и температуре около комнатной. Образование ω -фазы особенно заметно при значительных сдвиговых деформациях и высоких давлениях.

Сплавы α -типа и близкие к α -типу Ti сплавы

Сплавы α -Ti, содержащие преимущественно α -фазу, включают в себя различные марки коммерчески чистого титана (CP-Ti) и титановых сплавов. Традиционно CP-Ti выпускается четырех марок с различным содержанием Fe (0,20-0,50 масс. %) и O (0,18-0,40 масс. %) [30]. Сплавы, близкие к α -типу состоят в основном из α -фазы с незначительным количеством β -фазы (менее 5 об. %), что достигается за счет включения небольшого количества β -стабилизаторов (1-2 об. %) по сравнению со сплавами α -Ti. Сплавы α -Ti и близкие к α -типу обладают схожими характеристиками, такими как отличная коррозионная стойкость, хорошая свариваемость и высокое сопротивление ползучести [31], что делает их пригодными для применения при высоких температурах. Однако их прочность при комнатной температуре низкая и, как правило, не может быть повышена путем термообработки из-за стабильной ГПУ решетки. CP-Ti, как первое поколение биомедицинских материалов, разработанных с 1950 по 1990 год, широко используется в стоматологии и медицине благодаря биосовместимости, обеспечивающей хорошую остеоинтеграцию [32], которая связана с наличием большого количества ионов OH^- в пассивной пленке TiO_2 на поверхности CP-Ti. Несмотря на эти благоприятные свойства, низкая статическая и усталостная прочность, а также высокий модуль упругости при комнатной температуре препятствует использованию α -Ti сплавов в качестве имплантатов в несущих конструкциях [33].

$(\alpha+\beta)$ -Ti сплавы

$(\alpha+\beta)$ -Ti сплавы содержат более высокую долю β -стабилизаторов по сравнению с близкими к α -Ti сплавами, следовательно, $(\alpha+\beta)$ -Ti сплавы имеют большую долю β -фазы (примерно 5-30 об. %) [32,34,35]. Эти сплавы демонстрируют хорошую технологичность и высокую прочность при комнатной температуре, а также умеренную прочность при повышенных температурах [35]. В отличие от α -Ti сплавов, $(\alpha+\beta)$ -Ti сплавы поддаются термообработке, что позволяет оптимизировать их механические свойства. Объемные доли

и характеристики α - и β -фаз могут варьироваться в зависимости от химического состава сплава, температуры термообработки и скорости охлаждения [36].

Согласно предыдущим исследованиям, прочность $(\alpha+\beta)$ -Ti сплавов может быть увеличена на 30-50% путем соответствующей обработки на твердый раствор и старения, при этом сохраняя аналогичные модули упругости [37]. Следовательно, $(\alpha+\beta)$ -Ti сплавы демонстрируют более высокие значения предела текучести и предела прочности при растяжении, чем α -Ti сплавы. При этом, как и у α -Ti сплавов, сохраняется превосходная коррозионная стойкость.

Наиболее часто используемым биомедицинским сплавом среди $(\alpha+\beta)$ -Ti сплавов является Ti-6Al-4V (Ti64), на долю которого приходится 50 % общего производства титана, помимо CP-Ti. Изначально этот материал был разработан для аэрокосмических целей, но его сочетание прочностных и коррозионных свойств привело к его применению в биомедицинских областях, включая ортопедию и травматологию, для создания имплантатов [32]. Из-за наличия токсичного ванадия в Ti-6Al-4V были разработаны альтернативные материалы, такие как Ti-6Al-7Nb и Ti-5Al-2,5Fe [38,39]. В частности, сплав Ti-6Al-7Nb обладает повышенной износостойкостью и используется в медицинских изделиях, включая пластины для фиксации переломов, крепежные элементы, проволоки и винты, а сплав Ti-5Al-2,5Fe используется в производстве протезов тазобедренного сустава и головок протезов благодаря своему сходству с Ti-6Al-4V по механическим свойствам. Хотя и Ti-6Al-7Nb, и Ti-5Al-2,5Fe не содержат токсичный V, но в составе этих сплавов присутствует Al, наличие которого способно привести к определенным заболеваниям (например, Альцгеймер) [40]. По механическим свойствам $(\alpha+\beta)$ -Ti сплавы значительно превосходят α -Ti сплавы, при этом, модули упругости $(\alpha+\beta)$ -Ti сплавов существенно выше, чем у костной ткани, что может привести к резорбции кости и расшатыванию имплантата.

Хотя вышеупомянутые сплавы широко применяются в биомедицине, опасения по поводу токсичности и возможных заболеваний побудили разработать титановые сплавы β -типа, содержащие только нетоксичные β -стабилизаторы и обладающие более низким модулем упругости и улучшенной биосовместимостью.

β -Ti сплавы

Поскольку высокий модуль $(\alpha+\beta)$ -Ti сплавов приводит к резорбции кости и потере механической связи с имплантатом, повышенный интерес вызывают сплавы с более низким модулем упругости, сохраняющие однофазную β -структуру при быстром охлаждении из области высоких температур. β -Ti сплавы содержат большее количество β -стабилизаторов, таких как Mo, Nb, Ta и Zr, которые являются наиболее подходящими легирующими

элементами, т. к. их можно добавлять для снижения модуля упругости без значительного снижения прочностных характеристик [41]. Следует отметить, что эти элементы относятся к категории нетоксичных элементов, что делает их более подходящими для применения в имплантатах. Такие β -Ti сплавы могут быть подвергнуты дополнительному старению при температуре от 450 до 650 °C для повышения прочности. Это повышение объясняется дисперсионным упрочнением в результате частичного превращения β -фазы в α -фазу [9]. Кроме того, β -Ti сплавы демонстрируют улучшенную биосовместимость и более высокую коррозионную стойкость в человеческом организме по сравнению с $(\alpha+\beta)$ -Ti сплавами из-за отсутствия микрогальванических эффектов между различными фазами [9,42]. Таким образом, сплавы β -Ti привлекают наибольший интерес из-за своего высокого потенциала для использования в качестве биомедицинских материалов. В частности, к таким относятся низкомодульные безникелевые сплавы системы Ti-Zr-Nb за счет биосовместимости и высокого уровня механических и функциональных свойств [32,43–46].

1.2 Сплавы с памятью формы

В настоящее время все более распространенное использование получают сплавы, проявляющие эффект памяти формы (ЭПФ). Эти материалы позволяют достичь служебных характеристик конструкций и устройств, которые недостижимы при применении других материалов и технологий [47].

Свойство памяти формы определяет способность металла деформироваться и восстанавливать свою исходную форму по структурным механизмам, отличным от механизма нормальной упругой деформации. Это свойство реализуется через эффект памяти формы (ЭПФ) и сверхупругость (СУ) [47]. ЭПФ характеризуется однократным восстановлением формы при нагреве после деформации, вызванной ориентацией мартенситных напряжений или деформационной переориентацией существующего мартенсита при охлаждении (рисунок 3 а). СУ представляет собой восстановление формы при разгрузке при температуре деформации вследствие реализации обратимого $\beta \rightleftharpoons \alpha$ мартенситного превращения (рисунок 3 б) [47].

При рассмотрении условий температурно-деформационного проявления и механизмов памяти формы, важно учитывать факторы способствующие обратимости деформации. Имеется три группы таких факторов, которые следует выделить [49].

1. Для обеспечения термоупругости мартенситного превращения при деформации СПФ необходимо сочетание небольшой термодинамической силы мартенситного превращения, предмартенситного размягчения решетки аустенита и

относительно небольших деформаций превращения. Это предотвращает обычную пластическую деформацию и сохраняет связь между решетками исходной и новой фаз, а также между соседними кристаллами мартенсита под воздействием напряжений.

2. Кристаллографическая обратимость мартенситного превращения требует восстановления исходной ориентации решетки аустенита при обратном превращении мартенсита. Это достигается за счет ограничения количества кристаллографически эквивалентных ориентационных вариантов обратного мартенситного превращения.

3. Для обеспечения обратимости движения дефектов решетки – носителей деформации, важна когерентная связь решеток, которая позволяет сохранить память формы и свободно перемещаться под напряжением как в прямом, так и в обратном направлении. Это требует достаточно малых деформаций превращения и модулей упругости, что характерно для большинства сплавов с памятью формы.

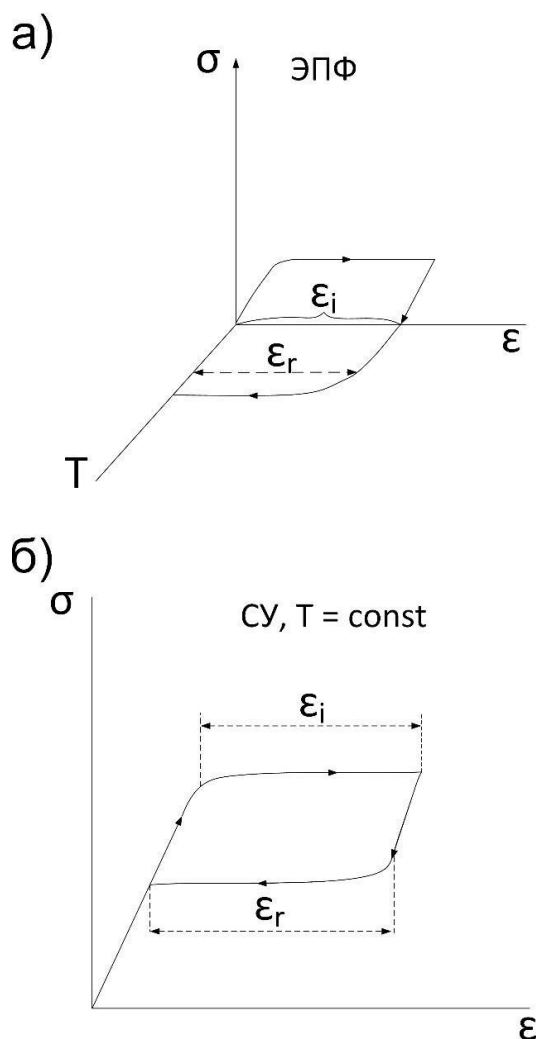


Рисунок 3 – Механизмы реализации эффекта памяти формы (а) и сверхупругости (б)

ϵ_i – наведенная деформация; ϵ_r – обратимая деформация [48]

Для систематизации проявлений памяти формы используется классификация, предложенная А.А. Ильиным. Она разделяет ЭПФ на две группы в зависимости от того, какой параметр определяет процесс возврата деформации: термомеханический возврат и механотермический возврат [47].

В рамках эффектов, обусловленных термомеханическим возвратом, можно выделить обычный (необратимый) и обратимый (двухсторонний) ЭПФ. Обычный ЭПФ включает восстановление формы при нагреве после деформации за счет образования мартенсита напряжений или деформационной переориентации мартенсита при охлаждении [47]. Для повторного использования этого эффекта требуется повторная деформация в полувосстановлении. Обратимый ЭПФ представляет собой самопроизвольное обратимое изменение формы при термоциклировании через интервал мартенситных превращений [47].

К эффектам, связанным с механотермическим возвратом, относятся различные проявления сверхупругости, связанные с восстановлением формы при температуре деформации. Это включает возврат деформации, накопленной в изотермических условиях, при разгрузке или изменении напряжения [47].

1.2.1 СПФ системы Ti-Zr-Nb

Благодаря уникальному сочетанию физико-химических и механических свойств, СПФ системы Ti-Zr-Nb перспективны для применения в области медицинских конструкций [32,50–53]. Основным преимуществом сплавов данной системы является использование только биосовместимых компонентов и отсутствие токсичного никеля, что делает их подходящими для создания имплантатов и конструкций, предназначенных для долгосрочного использования в организме человека [54].

Исследование [53] проводили с целью анализа эффекта памяти формы и сверхупругости сплавов Ti-Zr-Nb при помощи испытаний на растяжение с нагрузкой при комнатной температуре. Из результатов, представленных на рисунке 4, можно сделать вывод, что при применении растягивающего напряжения до достижения деформации около 2,5 %, последующей разгрузке и нагреве образцов до температуры около 500 К в сплавах Ti-Nb-12Zr с содержанием Nb от 15 до 18 ат.% наблюдался эффект памяти формы при меньшем содержании Nb и сверхупругость при более высоком содержании. Аналогичная зависимость от содержания Nb наблюдалась у сплавов Ti-Nb-18Zr и Ti-Nb-24Zr: сплавы с меньшим содержанием Nb проявляли эффект памяти формы, в то время как повышение содержания Nb приводило к проявлению сверхупругости. Кроме того, увеличение

содержания Zr приводило к снижению температуры мартенситного превращения, что оказывало влияние на проявление сверхупругости в сплавах.

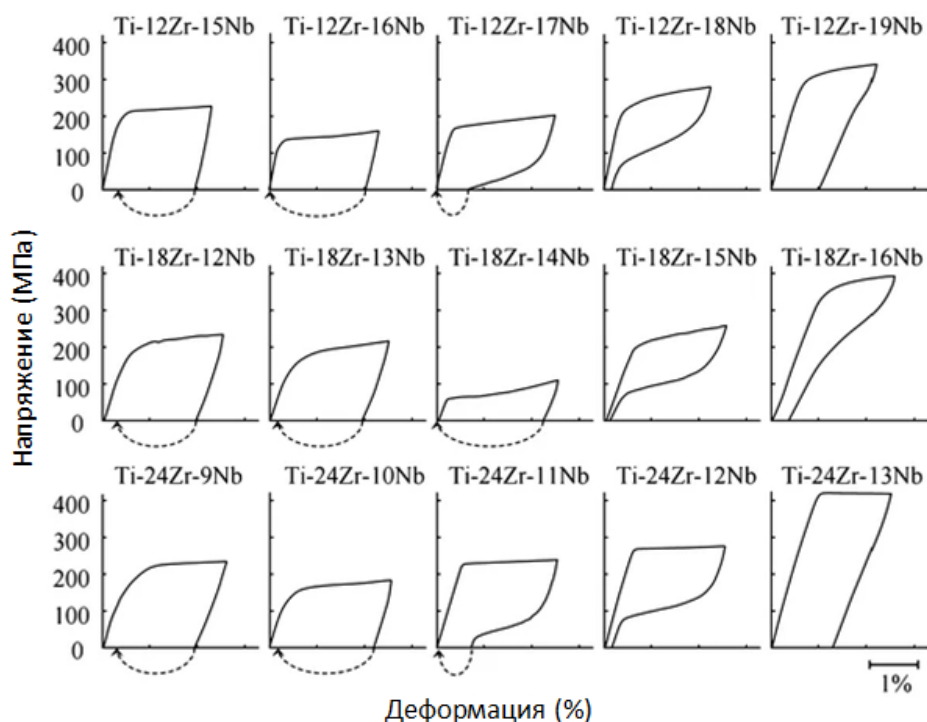


Рисунок 4 – Диаграммы деформации-разгрузки для сплавов Ti-Nb-Zr [53]

На рисунке 5 представлены обобщенные результаты испытаний на растяжение тройных сплавов Ti-Nb-Zr с различным содержанием Nb и Zr.

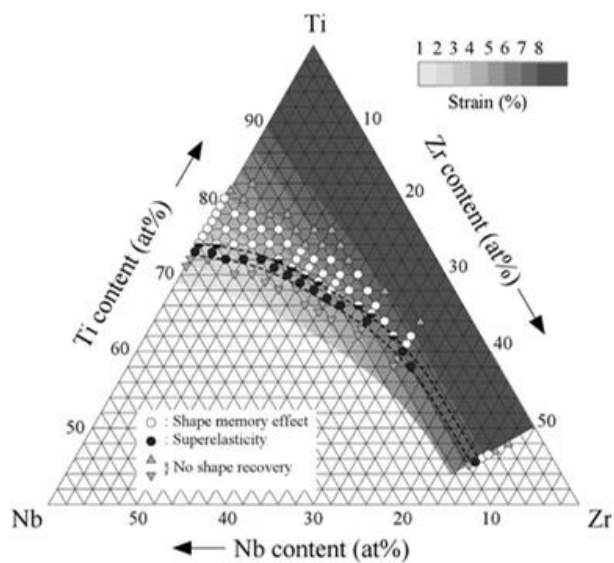


Рисунок 5 – Зависимость эффекта памяти формы и сверхупругости от состава сплава Ti-Nb-Zr [53]

Составы, которые проявили эффект сверхупругости и памяти формы, обозначены черными и белыми кругами, соответственно. В тех составах, которые отмечены треугольниками вверх и вниз, при комнатной температуре не было обнаружено ни сверхупругости, ни эффекта памяти формы. Кроме того, на рисунке 5 контурными линиями показана зависимость максимальной обратимой деформации от состава сплава. Влияние содержания Zr в сплавах Ti-Nb-Zr на обратимую деформацию сравнительно слабее, чем влияние Nb. Примечательно, что уменьшение влияния Zr на обратимую деформацию становится менее значительным по сравнению с влиянием Nb в этих сплавах. Интересно, что, как показано на рисунке 5, замена Nb на Zr при сохранении сверхупругости при комнатной температуре приводит к увеличению обратимой деформации.

Сплавы системы Ti-Nb-Zr по химическому составу можно классифицировать на три группы: низкоциркониевые (с содержанием Zr до 10 ат.%), среднециркониевые (с содержанием Zr от 10 до 30 ат.%) и высокоциркониевые (с содержанием $Zr \geq 30$ ат.%), имеющие максимальные теоретические значения обратимой деформации соответственно $\leq 4\%$, $4-6\%$ и $\geq 6\%$ [53]. Например, обратимая деформация вдоль направления [011] для сплава Ti-27Nb составляет всего 2,6 %, а для сплавов Ti-18Nb-12Zr и Ti-15Nb-18Zr она возрастает до 4,1 и 5,1 %, соответственно. Установлено, что однофазное β -состояние с благоприятной кристаллографической близкой к направлению $[011]_{\beta}$ обеспечивает самые высокие обратимые деформации в этих сплавах [53,55]. Таким образом, тройной сплав системы Ti-Zr-Nb позволяет достичь сверхупругости в широком диапазоне составов.

1.3 Методы ТМО СПФ системы Ti-Zr-Nb

Термомеханическая обработка (ТМО) – это процесс, включающий комбинацию пластической деформации и термической обработки материала. ТМО может применяться для улучшения обработки материалов, повышения их прочности, изменения их текстуры и формы, а также для устранения внутренних напряжений в материале после механической обработки. Разделяют две основные классические схемы ТМО: высокотемпературная (ВТМО) и низкотемпературная (НТМО). Обе эти схемы широко применяются для управления структурой и формирования требуемого комплекса функциональных свойств СПФ [47].

НТМО представляет собой процесс, включающий холодную деформацию после обычной закалки без полиморфного превращения, а затем старение. По сравнению со старением без предшествующей холодной деформации, НТМО обеспечивает повышенные прочностные характеристики при уменьшении показателей пластичности [56].

ВТМО заключаются в горячей пластической деформации аустенита в пределах его термодинамической стабильности, за которой следует закалка до состояния мартенсита с сохранением деформационной субструктуры к моменту начала мартенситного превращения [47]. Зачастую ВТМО является более технологичной схемой обработки по сравнению с НТМО и может быть использована без значительных сложностей для достижения оптимального сочетания высоких значений прочности и пластичности [57].

1.3.1 Влияние ТМО на свойства сплава Ti-Zr-Nb

Термомеханическая обработка предоставляет возможность контролировать структуру материала, в частности фазовый состав, размер зерен, плотность дислокаций и кристаллографическую текстуру, а также его механические свойства, включая модуль упругости, стойкость к статическим и динамическим нагрузкам и пластичность. Термомеханическая обработка также влияет на функциональные свойства СПФ, такие как температуры превращения, обратимые деформации и напряжения, а также различия между дислокационным и фазовым пределом текучести [58]. Исследования показывают, что правильный выбор схемы термомеханической обработки значительно увеличивает функциональную усталостную долговечность новых поколений сплавов с памятью формы, не содержащих никель [59].

Сплав Ti-19Zr-14Nb был подвергнут ВТМО методом радиально-сдвиговой прокатки (РСП) при 900 °C ($e=2,4$) с последующей ротационной ковкой (РК) в интервале температур 500-700 °C ($e=2$) и охлаждением в воде с целью получения длинномерных прутков для изготовления костных имплантатов [60]. После процесса РСП при 900 °C образовалась неоднородная зеренная структура вдоль сечения прутка, которая сохранялась даже после последующей РК при 500 °C. При увеличении температуры РК до 600-700 °C и развитии рекристаллизации зеренная структура становится более однородной. После РК при 700 °C сплав достигает оптимального сочетания структурных, механических и функциональных свойств. В этом состоянии длинные прутки демонстрируют однородную зеренную структуру, удовлетворительную прочность ($\sigma_e \approx 580$ МПа), низкий модуль Юнга ($E \approx 35$ ГПа) и относительно высокое значение сверхупругой деформации ($\epsilon_r^{SE} \approx 3,1\%$) [60].

Для получения однородной зеренной микроструктуры в сплаве Ti-18Zr-15Nb авторы работы [61] использовали схему ВТМО, в которой вместо комбинации РСП+РК применяли высокотемпературную мультиосевую ковку (950–1050 °C) с последующей РК ($e=3,1$) при температурах 600 °C и 700 °C с воздушным охлаждением или закалкой в воду. Авторами было показано, что РК при 700 °C с закалкой в воду с последующим последеформационным

отжигом (ПДО) при 525 °C приводит к образованию смешанной статически и динамически полигонизованной субструктуры β -фазы. В таком состоянии сплав демонстрирует наилучшее сочетание функциональных характеристик в данном исследовании: модуль Юнга ≈ 33 ГПа, предел прочности на разрыв ≈ 600 МПа и сверхупругую деформацию $\approx 3,4$ %.

В работе [62] проводили сравнительные исследования влияния НТМО на структуру и сверхупругость среднециркониевого и высокоциркониевых сплавов системы Ti-Zr-Nb. ТМО слитков сплавов Ti-41Zr-8Nb, Ti-41Zr-10Nb и Ti-18Zr-15Nb включала гомогенизационный отжиг при 950 °C в течение 60 мин с последующей холодной прокаткой (ХП) с истинной деформацией $\epsilon=0,3$ и ПДО при 550 °C в течение 30 мин с последующей закалкой в воду для создания условий для их сверхупругого поведения при комнатной температуре. Результаты рентгеноструктурного анализа свидетельствуют о существенных искажениях решетки как исходной, так и мартенситной фаз в сплавах с высоким содержанием циркония. Это приводит к значительно более высоким значениям теоретического ресурса обратимой деформации в этих сплавах ($\sim 8,0$ %) по сравнению со сплавом Ti-18Zr-15Nb ($\sim 5,5$ %). Однако при испытаниях на усталость при комнатной температуре высокоциркониевые сплавы накапливают значительные остаточные деформации и проявляют относительно слабую усталостную стойкость из-за заметного присутствия α'' -фазы при данной температуре. В отличие от этого, сплав Ti-18Zr-15Nb, содержащий только β -фазу при температуре испытания, проявляет лучшую сверхупругость и, следовательно, более высокое сопротивление усталости (рисунок 6). Для сплавов Ti-41Zr-8Nb, Ti-41Zr-10Nb и Ti-18Zr-15Nb количество циклов до разрушения составило соответственно 690 ± 190 , 770 ± 180 и 6000 ± 1600 . Усталостная стойкость сплавов с повышенным содержанием циркония после аналогичных термомеханических обработок приблизительно соответствует усталостной стойкости сплавов Ti-18Zr-14Nb [63] и Ti-22Nb-6Zr [64]. В ходе функциональных усталостных испытаний с постоянной деформацией 2 % до разрушения сплав Ti-18Zr-15Nb проявляет высокую усталостную долговечность, конкурируя с результатами, полученными при испытаниях сплава Ti-18Zr-14Nb, подвергнутого горячей радиально-сдвиговой прокатке и ротационной ковке (7800 ± 1950 циклов до разрушения) [65,66].

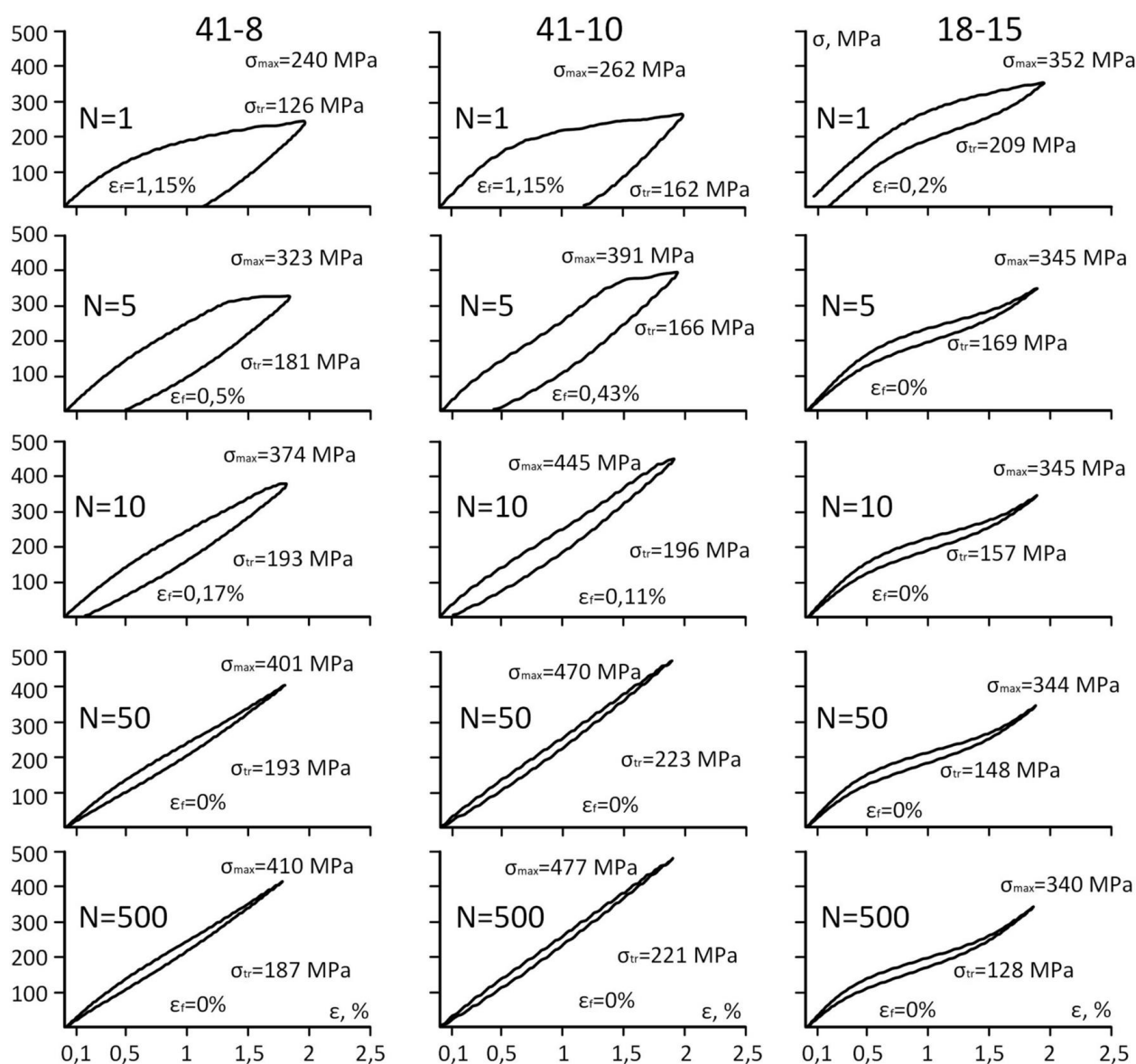


Рисунок 6 – Индивидуальные петли нагрузки-разгрузки в ходе функциональных усталостных испытаний сплавов Ti-41Zr-8Nb, Ti-41Zr-10Nb и Ti-18Zr-15Nb после N=1, 5, 10, 50 и 500 циклов [62]

В исследовании [67] сверхупругий сплав Ti-18Zr-15Nb (ат. %) подвергали комплексной НТМО, включающей холодную ротационную ковку, промежуточный отжиг, холодное волочение, ПДО и последующее низкотемпературное старение. В результате промежуточного отжига были получены два типа структур β -фазы: с мелким зерном ($d \approx 3$ мкм) и крупным ($d \approx 11$ мкм). После ПДО при 550 °C (30 мин) в мелкозернистом состоянии материал обладает высокой прочностью на разрыв ($\sigma_b = 624$ МПа), максимальным удлинением до разрушения ($\delta \geq 8$ %) и значительной сверхупругой деформацией ($\epsilon_r^{SE} \geq 3,3$ %), общей упругой+сверхупругой деформацией ($\epsilon_r^{el+SE} \geq 5,4$ %). Дополнительное низкотемпературное старение при 300 °C в течение 30–180 минут приводит к упрочнению

сплава, его охрупчиванию и значительному снижению сверхупругой деформации. Это объясняется тем, что при температурах 200–450 °С сплав Ti-18Zr-(14-15)Nb претерпевает фазовые превращения с выделением α - и ω -фаз [59,68]. Хотя эти фазы способствуют упрочнению материала, они также могут снижать его пластичность и препятствовать возникновению обратимого термоупругого ($\beta \leftrightarrow \alpha''$) мартенситного превращения. Появление в сплаве α и ω фаз приводит к уменьшению объема β -фазы, следовательно, к снижению реализуемой совокупности функциональных свойств за счет эффекта памяти формы.

В ходе сравнительных исследований влияния НТМО и ВТМО были изучены фазовый состав, структура, текстура, механические свойства при растяжении и усталостное поведение при трехточечном изгибе сплава Ti-19Zr-14Nb [55]. НТМО, включающая холодную РК и ПДО при 550 °С, привела к формированию статически рекристаллизованной мелкозернистой структуры в периферийной зоне поперечного сечения прутка и смешанной статически рекристаллизованной и полигонизованной субструктуры в центральной зоне. В таком состоянии сплав демонстрировал отличные механические и функциональные свойства: относительно высокую прочность ($\sigma_s=680$ МПа), низкий модуль Юнга ($E<40$ ГПа) и высокую сверхупругую деформацию ($\epsilon_r^{SEmax}=3,4\%$). В то же время ВТМО, включающая горячую РК при 700 °С, привела к формированию динамически полигонизованной субструктуры с однородной кристаллографической текстурой вблизи направления [011], что соответствует максимальному теоретическому ресурсу обратной деформации. В сравнении с этим, прутки, полученные методом ВТМО, имели несколько более низкие статические свойства, но демонстрировали более высокую усталостную прочность при изгибе.

Таким образом, несмотря на меньший кристаллографический ресурс обратной деформации, сплав Ti-18Zr-15Nb не уступает по комплексу свойств высокоциркониевым сплавам. Он способен проявлять достаточно высокие функциональные свойства как после НТМО, так и после ВТМО. Повышение прочностных характеристик сплава является на сегодняшний день актуальной материаловедческой задачей. При этом необходимо добиться повышения прочностных характеристик без ухудшения функциональных свойств. Дисперсионное упрочнение за счет выделения α и ω фаз в ходе ПДО оказывает негативное влияние на комплекс функциональных свойств. В этой связи для получения объемного материала с повышенными механическими характеристиками наиболее актуально упрочнение материала за счет измельчения зеренной структуры. Реализовать это возможно с помощью применения методов интенсивной пластической деформации (ИПД).

1.4. Применение интенсивной пластической деформации для формирования УМЗ структуры

1.4.1. Основные методы ИПД

Наноструктурные материалы – это материалы, у которых физические размеры объемные, но структура наномасштабная. Наноструктурные материалы синтезируют путем реализации двух основных подходов: "сверху-вниз" и "снизу-вверх". При подходе "сверху-вниз" основной целью является уменьшение размеров структуры материала до нанометровых, в то время как при втором подходе целью является синтез объемного материала с укладкой атомов или наноразмерных компонентов вместе [69]. Методика "сверху-вниз" может быть осуществлена различными способами, включая механические подходы, при которых материал преобразуют в нанометровые структуры путем механической обработки. ИПД - один из наиболее развитых механических процессов, используемых для получения наноструктурных материалов [70].

В настоящее время интенсивная пластическая деформация вызывает повышенный интерес, т. к. является наиболее перспективным способом повышения механических свойств сплавов за счет измельчения структурных элементов. Размер зерен является одним из наиболее важных факторов, определяющих большинство физических, химических и механических свойств металлов. В соответствии с хорошо известным соотношением Холла-Петча, уменьшение размера зерен повышает прочность металла [71]. Повышение свойств после ИПД становится возможным за счет значительного измельчения структуры в процессе деформации и образовании ультрамелкозеренной (УМЗ) или нанокристаллической (НК) структур. Условная классификация различных типов структур в зависимости от среднего размера зерна представлены на рисунке 7.

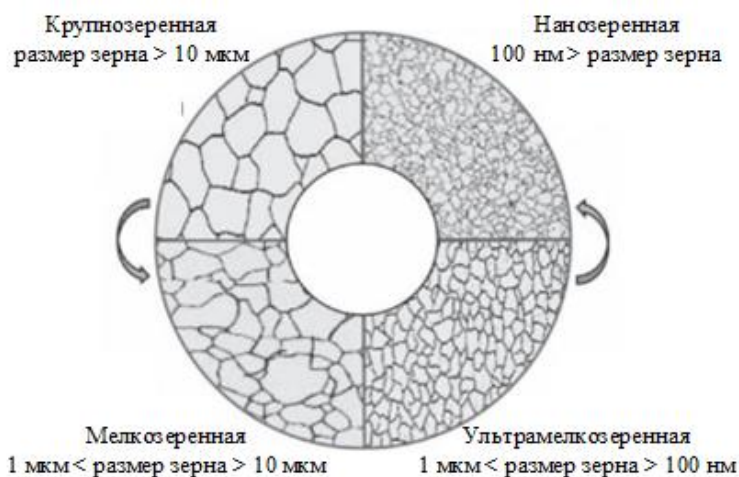


Рисунок 7 – Различные категории структур в зависимости от размера зерна [72]

Методы интенсивной пластической деформации должны соответствовать ряду предварительных условий, которые необходимо учитывать при их разработке для изготовления наноструктур в объемных образцах и деталях. Во-первых, крайне важно создавать структуры с очень мелким размером зерна, характеризующиеся преобладанием высокоугловых границ зерен, поскольку только в этих условиях свойства материала могут претерпеть качественные изменения. Во-вторых, необходимо обеспечить однородность наноструктур по всему объему заготовки для равномерного распределения свойств обработанных материалов. В-третьих, следует избегать механических повреждений или трещин даже при значительной пластической деформации. [71].

Не каждый процесс пластической деформации можно считать интенсивным. Для ИПД необходимы соблюдение следующих условий в соответствии с данными [73]:

- Отношение температуры ИПД к температуре плавления должно быть менее 0,4;
- Истинная степень деформации (ϵ) должна превышать 2;
- Гидростатическое давление (P) должно быть более 1 ГПа;
- Процесс деформации должен быть немонотонным.

Методы ИПД, демонстрирующие наиболее благоприятные результаты для достижения однородной УМЗ и/или наноструктуры – это равноканальное угловое прессование (РКУП), кручение под высоким давлением (КВД), всесторонняя ковка (а-б-с прессование), метод накапливаемого соединения прокаткой (НСП), метод многократного изгиба и выпрямления полосы (repetitive corrugation and straightening - RCS).

А-б-с прессование

В процессе а-б-с прессования образец многократно проковывают по трём ортогональным осям путем поворота образца на 90° между проходами. Самый простой метод а-б-с прессования – ковка без использования каких-либо специальных штампов [74] (рисунок 8 а), но также известен метод циклической штамповки в закрытых штампах [72] (рисунке 8 б).

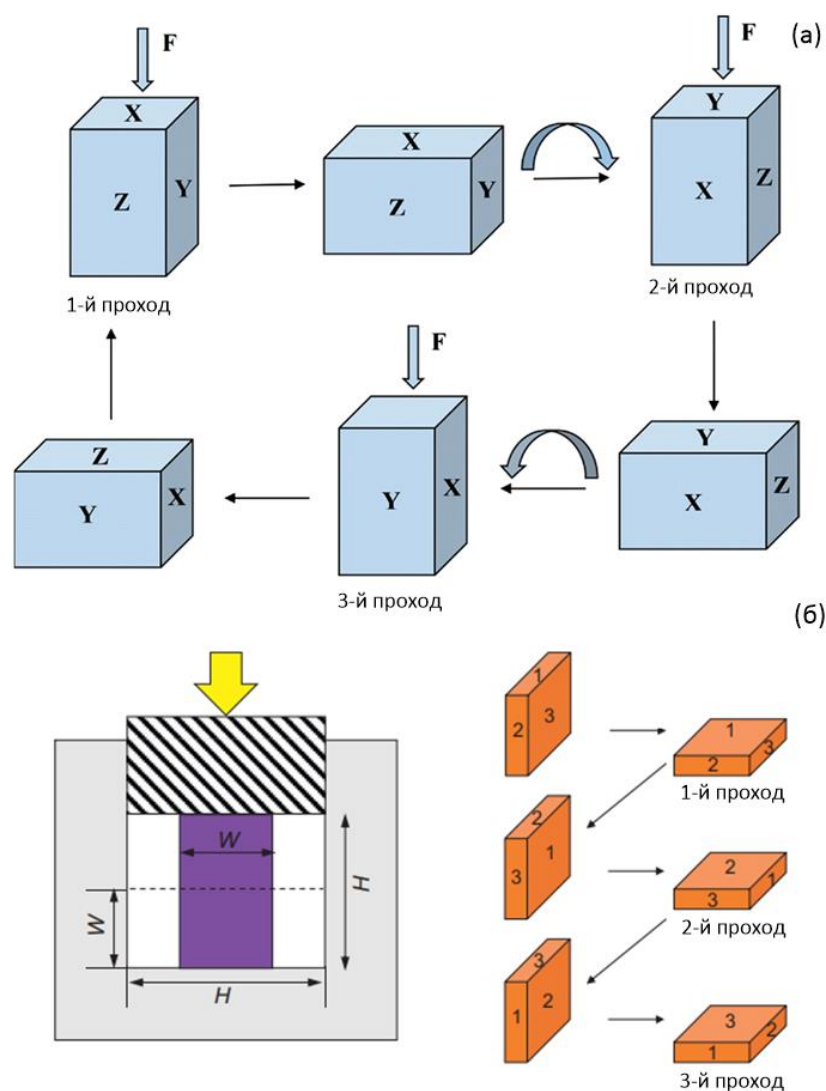


Рисунок 8 – Схема метода всесторонней ковки (а) [74]; схема метода циклической штамповки в закрытых штампах (б) [72]

Основное преимущество процесса заключается в возможности производства с использованием крупных гидравлических прессов, которые доступны в промышленном секторе. Эта особенность делает подход привлекательным для коммерческого использования при производстве больших объемов образцов. Однако, наличие растягивающих напряжений и низкое гидростатическое давление являются основными недостатками процесса а-б-с прессования. Эти факторы способствуют появлению трещин и ограничению количества проходов, которые можно использовать при низких температурах. Кроме того, неоднородность микроструктуры аналогична другим методам ковки и является дополнительным недостатком. Чтобы обойти эти ограничения, технология а-б-с прессования обычно применяется при повышенных температурах для достижения адекватной формуемости и однородности. Тем не менее, это может привести к образованию более крупных зерен. Таким образом, данный способ позволяет формировать УМЗ

структуры только в относительно небольших лабораторных образцах сечением порядка 10 мм².

Метод накапливаемого соединения прокаткой

Метод накапливаемого соединения прокаткой – метод ИПД, предполагающий использование традиционного прокатного оборудования. В процессе НСП, схема которого представлена на рисунке 9, лист подвергается прокатке, в результате которой его толщина уменьшается в 2 раза. Затем прокатанный лист разрезают на 2 части, складывают их в штабеля для восстановления первоначального размера и затем снова подвергают прокатке.

НСП является не только процессом деформации, но и процессом «склеивания»/соединения листов. Для достижения прочного сцепления поверхность материалов перед деформацией тщательно обезжиривают и обрабатывают металлической щеткой, а прокатку иногда проводят при повышенных температурах, ниже температуры рекристаллизации материалов. Поскольку процедуры прокатки, резки, очистки и соединения можно повторять неограниченно, в листе накапливается большая степень деформации. На практике УМЗ структура, полученная с помощью НСП, не обладает равноосными характеристиками во всех трех измерениях. Напротив, она имеет удлиненную в поперечном направлении структуру в форме блина.

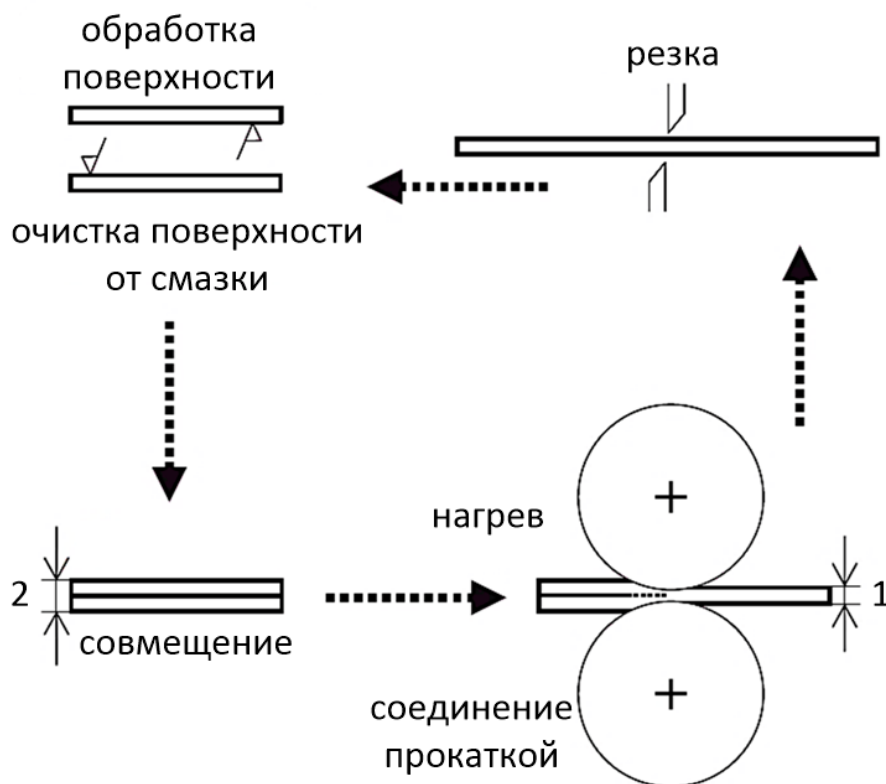


Рисунок 9 – Схема процесса накапливаемого соединения прокаткой [75]

Метод многократного изгиба и выпрямления полосы

Относительно недавно был разработан метод многократного изгиба и выпрямления полосы, схема которого представлена на рисунке 10. В данном процессе заготовку многократно изгибают и выпрямляют без существенного изменения геометрии поперечного сечения детали, при этом материал подвергают сильной пластической деформации, что приводит к измельчению микроструктуры и формированию УМЗ структуры.

Преимущества данного процесса включают отсутствие пористости в получаемом наноструктурном материале и простоту адаптации к существующему крупномасштабному промышленному оборудованию. Метод многократного изгиба и выпрямления полосы перспективен для обеспечения непрерывного и экономичного производства наноструктурных материалов. Однако основная сложность заключается в необходимости разработки сложного оборудования и технологий обработки для повышения однородности микроструктуры.

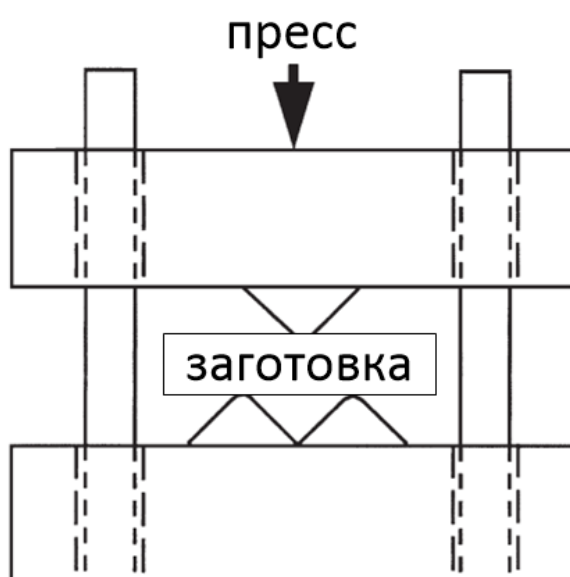


Рисунок 10 – Схема процесса многократного изгиба и выпрямления полосы [76]

Кручение под высоким давлением

В данном методе на дискообразную деталь одновременно оказывается вертикальное давление и скручивающая сила. Металлический диск помещается в форму с помощью оправки, и на диск в форме оказывается определенное давление. После этого оправка начинает вращаться одновременно с оказываемым давлением на металлический диск. Иллюстрация метода кручения под высоким давлением представлена на рисунке 11 [77].

Этот процесс требует значительного усилия. Основными параметрами процесса кручения под высоким давлением являются величина приложенного давления и угол поворота. В ходе процесса деформация дискообразной детали уменьшается от краев к центру диска, что приводит к практическому отсутствию деформации в центре. Следовательно, полученные детали обычно имеют радиально направленное изменение формы.

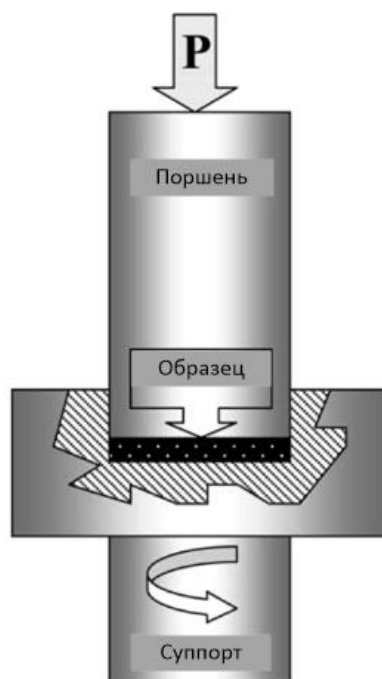


Рисунок 11 – Схема обработки КВД [77]

Равноканальное угловое прессование

РКУП представляет собой наиболее комплексный метод интенсивной пластической деформации, в то время как другие методы являются его вариациями. Матрица оборудована каналом для прохождения детали, при этом траектория движения детали не является прямой из-за изменения угла в середине процесса. Схема данного метода представлена на рисунке 12 а. Металлический образец поступает сверху и под действием прессы вводится в канал, где он изгибается при прохождении через канал, достигая точки изменения угла. После значительной пластической деформации образец выводится из другого конца пресс-формы. Интенсивность деформации зависит от угла пересечения канала. Благодаря наличию образца в пресс-форме и воздействию сильного гидростатического давления, деталь не разрушается и не трескается во время процесса. Выбор следующего пути процесса зависит от поперечного сечения образца. На рисунке 12 б показан обзор основных маршрутов, используемых в процессе РКУП, каждый из которых создает различные поля

напряжений в образце, включая: (1) поворот образца на 180° вокруг главной оси; (2) поворот образца на 90° при наличии симметрии; и (3) переворот образца.

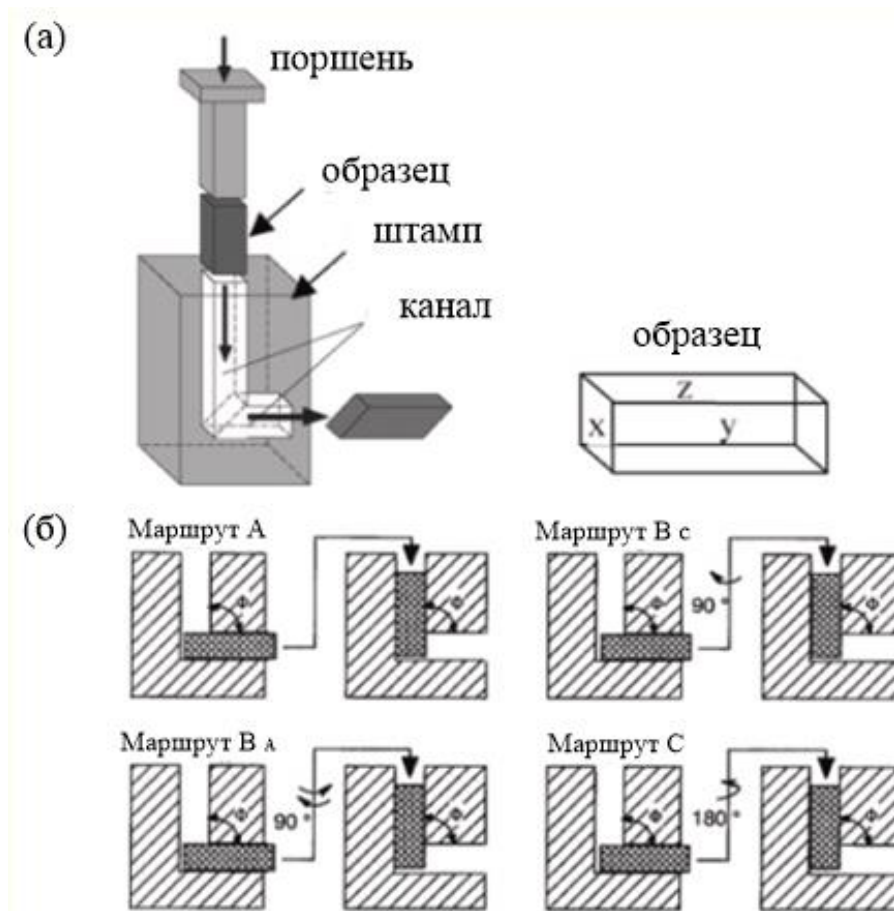


Рисунок 12 – Схема процесса РКУП (а), схемы основных маршрутов РКУП (б) [78]

1.4.2 Применение ИПД в титановых сплавах

α-сплавы

Технически чистый титан (CP-Ti) – яркий представитель однофазных α -Ti сплавов, широко применяемый в клинических исследованиях благодаря высокой биосовместимости. Однако низкая прочность CP-Ti является значительной проблемой. Улучшение прочностных характеристик путем легирования или термомеханической обработки может негативно сказаться на биосовместимости и усталостных свойствах материала. В данном контексте применение методов ИПД представляется оптимальной стратегией для повышения прочности сплава [79,80]. Более того, исследования показывают, что использование ИПД способствует улучшению биологической реакции на поверхности изделий из CP-Ti. [79,81].

Результаты исследования влияния метода КВД на технически чистый титан марки 2 при комнатной температуре и давлении 6,0 ГПа показывают значительное уменьшение размера исходного зерна с 45 мкм до 150 нм после 10 оборотов. Измерения микротвердости по методу Виккерса свидетельствуют о практически однородной структуре дисков после проведения 5 и более оборотов кручения. Рентгенограммы подтверждают фазовое превращение из α -фазы в гексагональную ω -фазу при обработке под давлением 6,0 ГПа [82].

Важными технологическими факторами, влияющими на формирование УМЗ структуры, являются температура процесса и гидростатическое давление. В работе [83] проводили деформацию заготовок из технически чистого титана с размером исходного зерна 15–25 мкм. Было показано, что изменение температуры деформации в однофазном α -Ti существенно влияет на размер зерен. Снижение температуры процесса с 300 °С до 200 °С привело к формированию равноосной УМЗ структуры, а средний размер зерен уменьшился с 0,3 мкм до 0,2 мкм. Кроме того, увеличение гидростатического давления в зоне деформации, даже при снижении температуры, усиливало деформируемость материала, что приводило к накоплению деформации и, в конечном итоге, разрушению образцов [83]. Подобную УМЗ структуру (со средним размером зерен/субзерен 200 нм) удалось получить на длинномерных прутках, полученных методом РКУП-Конформ (РКУП-К) при 200 °С после 6 проходов прессования [80]. При этом выявлено повышение предела прочности технически чистого титана с увеличением числа проходов РКУП-К с 836 МПа (в исходном состоянии) до 1035 МПа. Однако, пластичность материала проявляет противоположную тенденцию. Дополнительное ТМО волочением приводит к дальнейшему измельчению структуры до 150 нм.

Исследование [84] раскрывает связь между микроструктурой и механическими свойствами технически чистого титана в процессе ИПД. Материал подвергался РКУП по маршруту ВС при температуре 200 °С с использованием матрицы с квадратным каналом 120°. Деформация оценивалась в $\sim 0,7$ за проход. Для отслеживания изменений микроструктуры при деформации материал подвергали 1, 2, 4, 6, 8, 10 и 12 проходам РКУП. Авторы выделяют 3 стадии эволюции структуры: относительно низкая деформация ($\epsilon < 1,4$) (рисунок 13 а), промежуточная деформация ($1,4 < \epsilon < 4,2$) (рисунок 13 б-г) и высокая деформация ($\epsilon > 4,2$) (рисунок 13 д).

На первой стадии активно протекающие процессы двойникования приводят к резкому измельчению структуры и значительному увеличению площади высокоугловых границ. На второй стадии наблюдается подавление двойникования, что замедляет процесс измельчения зерна и способствует развитию неоднородной структуры. Средний размер

зерна после деформации $\epsilon=4,2$ составил $\sim 0,5$ мкм. На последней стадии общая площадь границ зерен достигает максимума, и дальнейшая эволюция микроструктуры характеризуется постепенным увеличением малоугловых разориентировок (МУГ) и их трансформацией в высокоугловые разориентировки (ВУГ). Окончательная микроструктура после накопленной эффективной деформации $\epsilon=8,4$ характеризуется средним размером зерна 0,3 мкм и долей высокоугловых границ 55 %.

Исследование микроструктуры показало, что РКУП-К способствует интенсивному измельчению микроструктуры до среднего размера зерна $\sim 0,3$ мкм. Дальнейшее ИПД приводит в основном к повышению структурной однородности.

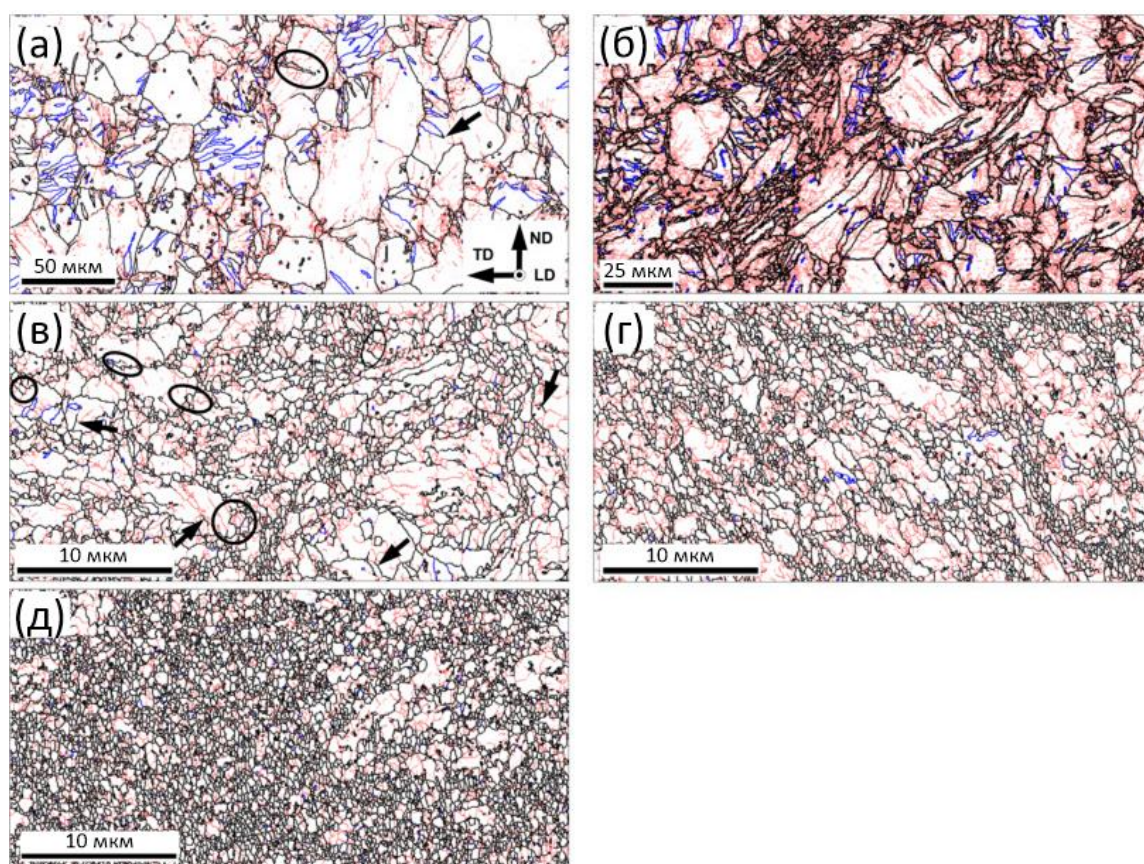


Рисунок 13 – Отдельные части EBSD-карт, показывающие микроструктуры в поперечном сечении деформированного чистого титана после 1 прохода РКУП ($\epsilon\sim 0,7$) (а), 2 проходов РКУП ($\epsilon\sim 1,4$) (б), 4 проходов РКУП ($\epsilon\sim 2,8$) (в), 6 проходов РКУП ($\epsilon\sim 4,2$) (г) и 12 проходов РКУП ($\epsilon\sim 8,4$) (д). На картах МУГ, ВУГ и границы двойников изображены красными, черными и синими линиями соответственно [84]

Процесс упрочнения материала в ходе РКУП-К обусловлен эволюцией границ зерен и регулируется несколькими механизмами, включая дислокационное упрочнение, а также упрочнение за счет МУГ и ВУГ. При небольших деформациях все эти механизмы активны

и способствуют относительно высокой скорости упрочнения материала. Однако по мере увеличения общей деформации плотность дислокаций и площадь границ зерен достигают насыщения, что приводит к снижению эффективности упрочнения в процессе РКУП (рисунок 14)[84].

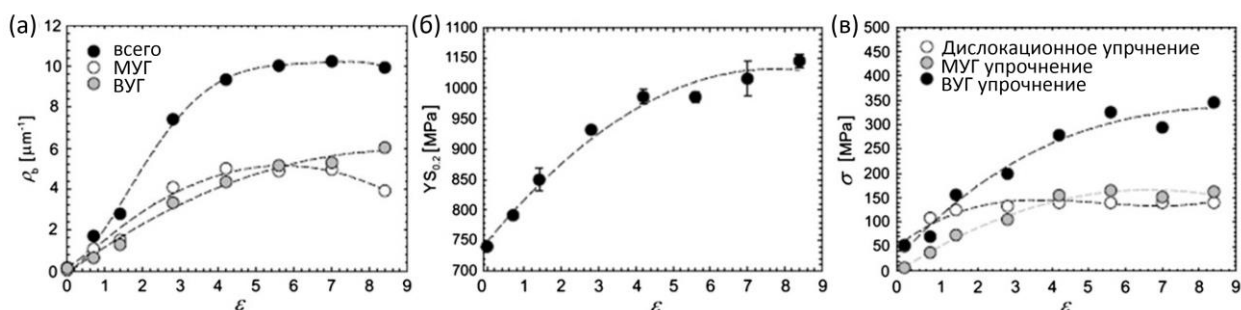


Рисунок 14 – Влияние деформации технически чистого титана методом РКУП-К на плотность границ зерен (а), предел текучести (б) и вклад различных механизмов упрочнения (в) [84]

$\alpha+\beta$ -сплавы

Двухфазные ($\alpha+\beta$) титановые сплавы, такие как Ti-6Al-4V и Ti-6Al-7Nb, по-прежнему представляют собой важные металлические материалы в областях стоматологии и ортопедии благодаря своим отличным механическим характеристикам и удовлетворительной биосовместимости.

Исследования показали, что титановый сплав Ti-6Al-4V, подвергнутый КВД при комнатной температуре, может образовывать наноструктурное состояние с размером зерна около 80 нм [85]. После обработки предел прочности на разрыв (σ_b) достигал 1750 МПа, однако пластичность оказалась недостаточной, что значительно охрупчивало сплав. В сравнении с Ti-6Al-4V, сплав Ti-6Al-7Nb предпочтительнее для биомедицинских применений из-за отсутствия токсичного ванадия. Исследования показывают, что РКУП и последующая термомеханическая обработка, приводящие к формированию УМЗ структуры, обеспечивают высокую прочность (1400 МПа) и пластичность (удлинение 10 %).

Обработка сплавов методом РКУП связана с рядом сложностей, обусловленных спецификой напряженно-деформированного состояния в процессе деформации. На структуру и свойства сплава оказывают влияние такие факторы, как температура обработки, угол пересечения каналов в матрице РКУП и морфологические особенности исходной структуры [86–88]. Например, для увеличения накопленной деформации при обработке методом РКУП используют матрицы с увеличенными углами пересечения

каналов ($\varphi=120^\circ$ и 135°), что способствует снижению интенсивности деформации за один проход [86]. Температуры обработки ниже температуры рекристаллизации ($600\text{--}700^\circ\text{C}$) выбираются на основе экспериментальных исследований для обеспечения необходимой пластичности материала.

В частности, в процессе РКУП для сплава Ti-6Al-4V с низким содержанием примесей были выявлены различия в механизмах структурного измельчения в зависимости от начальной микроструктуры [87]. Для сплава со смешанной глобулярно-пластинчатой структурой было показано, что эффективное структурное измельчение происходит в областях с тонкопластинчатой морфологией α -фазы. Тонкие пластины легче поддаются деформации за счет образования поперечных субзерен, которые увеличивают их разориентацию до больших углов при взаимодействии с решеточными дислокациями.

Для получения деталей и заготовок нужных размеров после ИПД дополнительно могут применять различные методы ТМО. Например, к УМЗ сплаву Ti-6Al-4V после РКУП обработки была применена теплая прокатка при температурах $450\text{--}650^\circ\text{C}$ [89]. Исследования показали, что изменения в распределении и форме α - и β -фаз значительно влияют на структурные преобразования. После прокатки глобулярная α -фаза изменяет свою форму преимущественно за счет многократного скольжения без существенного вклада двойникования, что приводит к незначительному измельчению структуры. Фрагментация зерен α -фазы в основном сопровождается образованием субзеренных дислокационных границ с МУГ разориентировками, а β -фаза сохраняет свою преобладающую морфологию в виде прослоек, но в результате деформации их толщина уменьшается (рисунок 15 а). При этом, после данного процесса прочность сплава Ti-6Al-4V не превышает 1300 МПа.

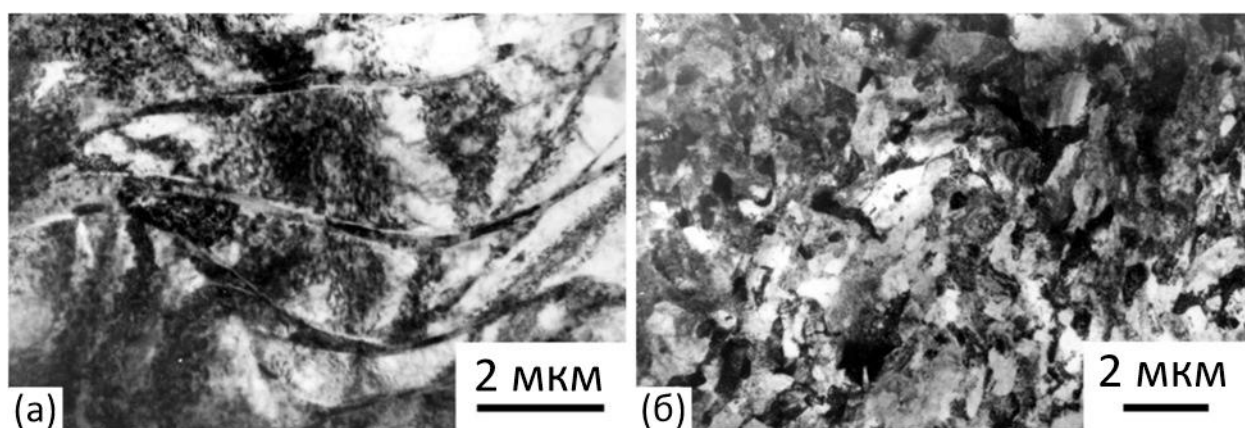


Рисунок 15 – Микроструктура сплава Ti-6Al-4V: после прокатки при температуре 450°C (а); после РКУП при 700°C и прокатки при 550°C (б) [89]

В процессе прокатки при 450 °С, проведенной после РКУП, пластическая деформация в α -фазе осуществляется по механизмам двойникования и скольжения, сопровождаясь интенсивным перераспределением дислокаций и формированием ячеистой структуры. β -фаза, в свою очередь, остается в изолированных объемах, где происходит ее разложение с образованием частиц вторичной α -фазы. При повышении температуры прокатки до 550 °С после РКУП происходит активация процессов возврата и полигонизации в структуре за счет перераспределения дислокаций и формирования структуры с ВУГ (рисунок 15 б). В результате такой комбинации ТМО прочность Ti-6Al-4V увеличивается до 1430 МПа [89].

Экструзия заготовок сплава Ti-6Al-4V, подвергнутых обработке РКУП при относительно низких температурах (300 °С), приводит к значительному увеличению прочности до 1510 МПа при удлинении не менее 10 % [87]. Эти прочностные характеристики, достигнутые в данном сплаве, оказались существенно выше, чем механические свойства после упрочняющей термообработки, где предел прочности составлял 1200 МПа при удлинении 9 % [90].

β -сплавы

Сплавы с высоким содержанием β -фазы привлекают повышенный интерес из-за их низкого модуля Юнга [91–93]. Однако, достижение баланса между низким модулем упругости и высокой прочностью представляет собой сложную задачу. Процесс упрочнения старением сопровождается образованием фаз ω - и α -фаз, что ведет к увеличению модуля Юнга [92,93]. В связи с этим целесообразно применять технологию ИПД для создания нанокристаллических β -Ti сплавов с высокой прочностью при сохранении низкого модуля упругости.

Наноструктурный сплав Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr (TNTZ), подвергнутый КВД с числом оборотов от 1 до 20 при давлении около 1,25 ГПа, демонстрирует увеличение прочности, но снижение пластичности с увеличением количества оборотов до 10. При этом твердость сплава достигла 310 HV, что значительно превосходит твердость в крупнозернистом состоянии [94]. Тем временем, Лин и соавторы [95] отмечали, что в β -сплаве Ti-35Nb-3Zr-2Ta после 4 проходов РКУП при 500 °С формируется УМЗ структура β -фазы с равноосными зернами размером около 300 нм. В этом структурном состоянии сплав продемонстрировал следующее сочетание механических и функциональных свойств: микротвердость составила 224 HV, предел прочности $\sigma_{\delta}=765$ МПа, при этом сохранялся достаточный уровень пластичности $\delta=16,5$ %, низкий модуль упругости $E=59$ ГПа и максимальная сверхупругая деформация $\varepsilon_r^{SEmax}=1,4\%$. Другие исследования [96,97] показали, что микроструктура

TNTZ, обработанного методом КВД, характеризуется наличием однофазной структуры β -фазы с зернами размером в нанометровом диапазоне и высокоугловыми границами. В результате прочность нанокристаллического сплава TNTZ значительно увеличилась [96], а микротвердость превысила значения его аналогов с крупным зерном [97]. В работе [98] также обнаружили, что сплав β -Ti (Ti-36Nb-2,2Ta-3,7Zr-0,3O, ат. %), подвергнутый КВД, продемонстрировал улучшенные механические свойства: твердость была на 23 % выше, а модуль упругости - на 34 % ниже, чем у крупнозернистого аналога. Кроме того, β -сплав Ti-24Nb-4Zr-8Sn, после теплой штамповки и теплой прокатки, продемонстрировал высокий предел прочности, низкий модуль упругости и хорошую пластичность [99]. Также в работе [100] сообщается о механических свойствах сплава Ti-25Nb-3Zr-3Mo-2Sn, обработанного НСП, в результате чего были обнаружены значительно измельченная структура β -фазы и наноструктурные осажденные частицы α -фазы, что привело к значительному повышению прочности.

Сплавы с памятью формы

Наиболее известным титановым СПФ является TiNi благодаря своему уникальному механическому и функциональному поведению. Однако для новых применений требуются улучшенные свойства, такие как повышенная прочность и увеличенная сверхупругая деформация. Поэтому за последние два десятилетия наблюдается возрастающий интерес к TiNi с УМЗ и НК структурой, полученной методами ИПД [101,102].

Обработка TiNi методом КВД приводит к переходу от кристаллической к аморфной фазе. Изменения микроструктуры деформированного TiNi в процессе термообработки имеют ключевое значение, поскольку они играют существенную роль в ЭПФ материала [103]. Последующая термообработка может привести к формированию НК структуры в сплавах TiNi в результате процесса кристаллизации [101,104]. Было установлено, что нанокристаллические сплавы TiNi с размером зерна около 20 нм обладают исключительно высокой прочностью, достигающей 2000 МПа [101].

Формирование УМЗ структуры приводит к значительному улучшению механических и функциональных свойств сплавов на основе TiNi [101,105–107]. Предел прочности УМЗ сплава TiNi достигает 1400 МПа, что на 50 % выше, чем у крупнозернистых сплавов. Кроме того, предел текучести увеличивается с 500 МПа до 1100 МПа, а также усиливается ЭПФ TiNi после РКУП. Максимальная сверхупругая деформация ε_r^{SEmax} увеличивается с 6 % в состоянии КЗ до 9 % после РКУП [105]. Таким образом, формирование УМЗ структуры в сплавах TiNi с высоким содержанием никеля в результате

РКУП приводит к появлению сверхупругости при температурах, близких к температуре человеческого тела.

Ключевым недостатком СПФ на основе NiTi является содержание большого количество ионов Ni, вызывающих аллергические реакции при имплантации [108]. Кроме того, в недавних исследованиях было продемонстрировано, что усталостная долговечность метастабильных β -Ti сплавов намного лучше, чем у сплава NiTi при больших приложенных деформациях [44]. Ранее было показано повышение механических и функциональных свойств безникелевых титановых СПФ с помощью применения методов ИПД [95,109–111]. В частности, эквиатомный низкомодульный сплав Ti-Zr-Nb был подвергнут РКУП при 480 °C с 1, 2, 4 и 6 проходами по маршруту С (после каждого прохода заготовка поворачивается вокруг своей оси на угол 180 °). Сплав Ti-Zr-Nb после РКУП проявил повышенные значения предела текучести в диапазоне от 895 ± 18 до 1170 ± 21 МПа по сравнению с литым образцом (830 ± 21 МПа). Увеличение предела текучести достигнуто благодаря взаимодействию движущихся и тормозящих дислокаций, несмотря на снижение удлинения при разрушении (от $9,1 \pm 2$ % до $6,8 \pm 2$ %) (рисунок 16 а). После 6 проходов РКУП сплав продемонстрировал достаточно высокую микротвердость (389 ± 11 HV) (рисунок 16 б).

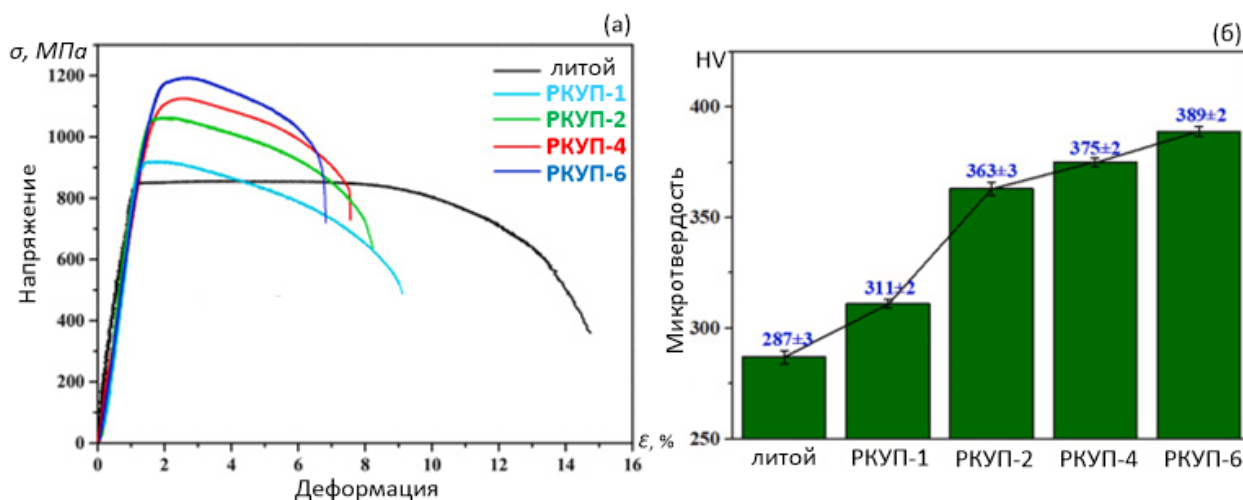


Рисунок 16 – Диаграмма напряжение-деформация (а) и микротвердость сплава Ti-Zr-Nb (б) [110]

В работе [109] было исследовано влияние КВД и накопительного КВД на СПФ Ti-18Zr-15Nb. Анализ данных рентгеноспектрального анализа (РСА) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) показал, что в сплаве преобладает β -фаза как в исходном состоянии, так и после обработки КВД. После КВД, в особенности после накопительного

КВД, ширина рентгеновской линии β -фазы значительно увеличивается из-за повышенной концентрации дефектов и уменьшения размера зерна. После обработки методом КВД формируется нанокристаллическая структура, как показано на рисунке 17 а. Эта структура включает значительные области нанозеренной (НЗ) структуры с зернами диаметром от 10 до 30 нм, ограниченными высокоугловыми границами. В некоторых областях НЗ структуры обнаружены включения (размером около 100 нм) наносубзеренной структуры (НСЗ), состоящей из множества тесно ориентированных субзерен, разделенных малоугловыми субграницами (рисунок 17 а). Соответствующая МКД картина демонстрирует дифракционные кольца β -фазы, которые возникают в результате наложения рефлексов отдельных зерен НЗ структуры с дугообразными рефлексами НСС. В некоторых областях НСС смешаны с сильно дислоцированной субструктурой (рисунок 17 б). Соответствующая МКД картина преимущественно состоит из дугообразных рефлексов β -фазы с малым азимутальным уширением ($<15^\circ$). Присутствие α'' -мартенсита подтверждается на рисунке 17 в, указывая на то, что α'' -мартенсит существует в двух структурных модификациях (НСЗ и НС), а также в β -фазе.

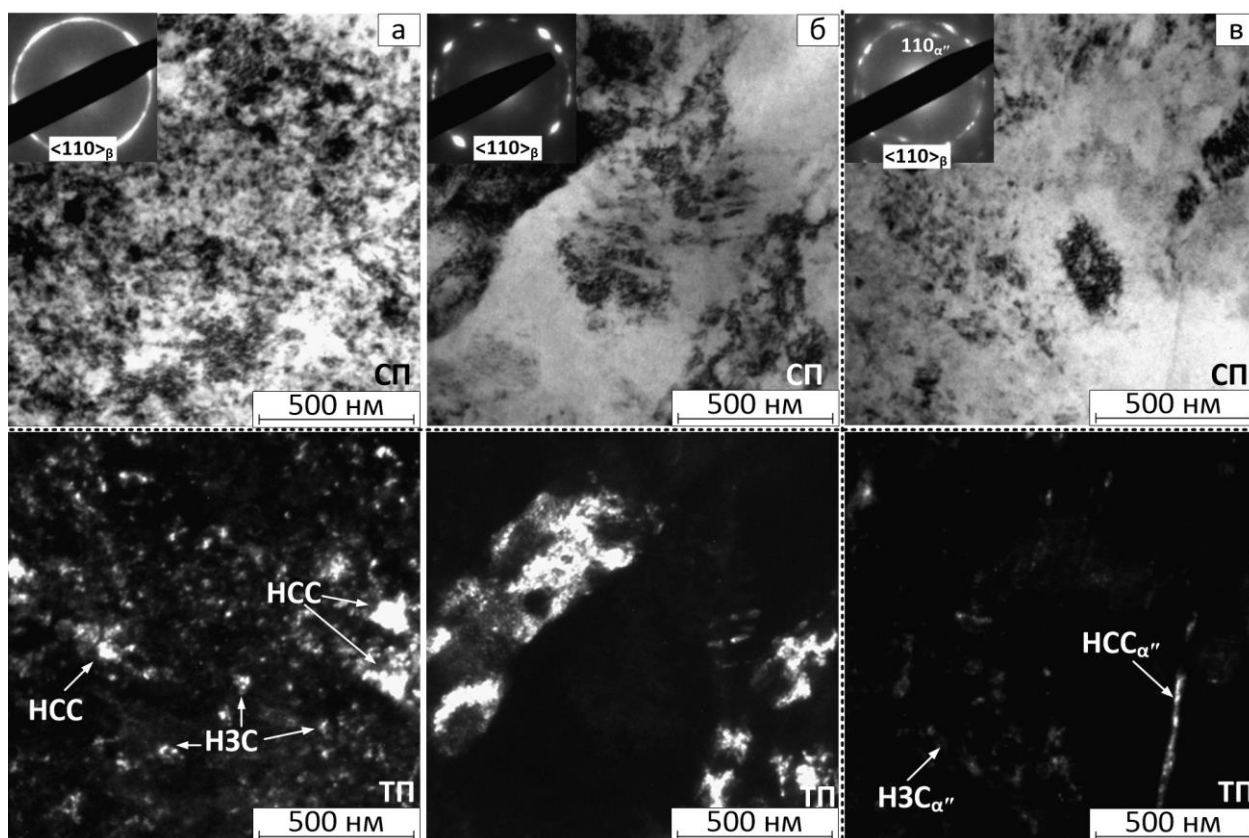


Рисунок 17 – ПЭМ сплава Ti-18Zr-15Nb после КВД, n=5 оборотов (а-в) [109]

В результате микротвердость сплава после КВД существенно повышается. В частности, отмечается, что в центре образцов, подвергнутых одному обороту КВД ($n=1$), микротвердость существенно ниже, чем в области на половине радиуса и на краю образца. После КВД при $n=5$ микротвердость несколько увеличивается как в центре, так и на краях. Однако, при увеличении числа оборотов выше 5, дополнительного повышения твердости не происходит и даже заметно некоторое снижение после обработки накопительного КВД для $n=10$, вероятно, вследствие аморфизации структуры.

В работе [111] были проанализированы закономерности фазовых превращений в сплаве Ti-18Zr-15Nb, как в крупнозернистом закаленном состоянии, так и в наноструктурном состоянии после КВД. Было выявлено, что формирование наноструктурного состояния в результате КВД оказывает подавляющее воздействие на фазовое превращение $\beta \rightarrow \omega$ при низкотемпературном ПДО, однако активирует превращение $\beta \rightarrow \alpha$. Образование α -фазы в сплаве Ti-18Zr-15Nb протекает в соответствии с С-образной кинетикой, с выраженным пиком в районе 400-450 °С для закаленного состояния и примерно 350-450 °С для состояния после КВД. Этот процесс замедляется или прекращается при более высоких или более низких температурах ПДО. Морфология α -фазы, образующейся в результате отжига, подвержена влиянию предварительной деформации КВД, что приводит к различной форме и размерам частиц α -фазы. В закаленном состоянии дополнительное ПДО при температурах 450–500 °С способствует формированию α -фазы в виде пластин длиной от 10 до 100 мкм. Такой же процесс отжига, проведенный после КВД наноструктурных образцов, приводит к формированию наноразмерных частиц α -фазы, преимущественно равноосной формы [111].

В результате КВД-обработки заметно увеличивается микротвердость, что свидетельствует об увеличении прочности и предела текучести наряду с сохранением β -состояния. Таким образом, эффективность КВД подтверждает перспективу формирования нанокристаллической структуры в сплаве Ti-18Zr-15Nb. Однако размеры заготовок после КВД остаются относительно небольшими, что существенно ограничивает их практическое применение. Для расширения области применения и более глубокого изучения структуры и свойств требуется получение объемных образцов наноструктурного сплава Ti-18Zr-15Nb. Эту задачу можно решить путем применения метода РКУП.

Глава 2 Материалы и методы исследования

2.1. Исследуемый сплав и его обработка

Слиток сплава Ti-18Zr-15Nb (ат. %) массой 20 кг был получен в НИЦ «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ» - «ВИАМ» методом вакуумного дугового переплава (ВДП), который является традиционным способом получения высокореактивных тугоплавких сплавов на основе титана. Для предотвращения загрязнения сплава материалом нерасходуемого электрода в процессе его эрозии, был применен метод ВДП с использованием расходуемого электрода. Переплав проводили 4 раза. Повторные циклы переплава применяли для достижения наиболее однородного распределения компонентов по всему объёму слитка и снижения остаточных напряжений в материале. Химический состав основных компонентов сплава определяли с помощью метода энергодисперсионной спектроскопии, а содержание газообразующих примесей оценивали посредством восстановительного плавления с использованием газоанализаторов (таблица 2).

Таблица 2 – Элементный состав (в ат. %) и содержание газообразующих примесей (в ат. %) слитка сплава Ti-18Zr-15Nb

Ti	Zr	Nb	C	O	H	N
Осн	17,8	15,1	0,056	0,134	0,754	0,003

На следующем этапе ТМО слиток подвергли высокотемпературной мультисековой ковке при температуре 900–1000 °С со скоростью деформации 6 мм/с. Мультисековую ковку применяли для устранения литой структуры. Мультисековая ковка включала в себя деформации в нескольких направлениях: слиток сначала ковали «на квадрат», а потом сбивали грани «на круг» диаметром 92 мм (рисунок 18).



Рисунок 18 – Внешний вид кованных заготовок после сбивания граней на круг

Затем заготовки ковали при температуре 800–900 °С с сохранением оси деформации, вытягивая их с одного конца. Дальнейшаяковка с кручением вокруг своей оси на оправке диаметром 28 мм выравнивала пруток по всей длине. На последнем этапе прутки подвергали обточке на токарном станке до диаметра 20 мм. Внешний вид прутков после обточки до диаметра 20 мм представлен на рисунке 19.



Рисунок 19 – Внешний вид прутков после обточки

2.1.1 Обработка методом РКУП на оснастке диаметром 10 мм

На начальном этапе работы ключевой задачей являлось определение принципиальной возможности получения ультрамелкозернистого или наноструктурного объемного материала методом РКУП не расходуя при этом большого количества материала. В связи с этим исследование влияния ИПД на формирование структуры и механические свойства объемного сплава Ti-Zr-Nb проводили методом РКУП на оснастке небольшого диаметра 10 мм.

Заготовки длиной 45 мм и диаметром 10 мм, вырезанные электроэрозионной резкой из обточенных прутков, подвергали РКУП обработке при 250 °С с количеством проходов равным 4 и 7 ($n=4,7$). Угол пересечения каналов составлял 120°, диаметр каналов – 10 мм, степень накопленной деформации $\sim 0,7$ за каждый проход РКУП. Перед РКУП образцы выдерживали в печи в течении 30 мин при температуре 250 °С, а также, смазывали термостойкой эмалью перед прессованием. Между каждым проходом заготовки нагревали в печи в течение 10 мин при температуре деформации. Затем проводили ПДО при температуре 525 °С с временем выдержки 5, 15 и 30 минут в защитной атмосфере аргона с быстрым охлаждением в воде. Общий вид заготовок после РКУП на оснастке диаметром 10 мм представлен на рисунке 20. Определение комплекс функциональных свойств на

таких маленьких заготовках затруднительно, поэтому необходим переход на оснастку с большим диаметром, например: 20 мм.



Рисунок 20 – Общий вид заготовки после РКУП на оснастке диаметром 10 мм

2.1.2 Проведение осадки

Для выбора оптимального режима ИПД методом РКУП на оснастке диаметром 20 мм проводили предварительное исследование низкотемпературного термомеханического поведения сверхупругого сплава Ti-Zr-Nb в различных температурно-скоростных условиях методом осадки. Полученные зависимости термомеханического поведения сплава легли в основу разработанной технологии ТМО, включающей РКУП.

Осадку образцов высотой 8 мм и диаметром 5 мм, вырезанных из торцевой части слитка, проводили с использованием комплекса физического моделирования «Gleeble System 3800». Смазку на основе графита и нитрида бора применяли для уменьшения сил трения и устранения растягивающих напряжений на поверхности деформируемого образца. Нагрев образца осуществляли прямым пропусканием тока. Для контроля температуры образца применяли контактную термопару. После деформации образцы охлаждали потоком аргона. Для изучения влияния температуры деформации изотермическое сжатие проводили в широком диапазоне температур деформации от 20 °С до 600 °С с истинной (логарифмической) деформацией $\epsilon=0,7$ при скорости деформации $\dot{\epsilon}=0,1 \text{ с}^{-1}$. Для изучения влияния скорости деформации осадку при температурах 250 и 300 °С проводили при скоростях деформации $\dot{\epsilon}=0,1, 1$ и 10 с^{-1} . Для изучения влияния предварительной обработки на поведение деформации проводили отжиг при температуре 300 °С в течение различного времени ($\tau=10, 60, 300, 600$ и 1200 с) с дальнейшей деформацией при температуре 300 °С и скоростью $\dot{\epsilon}=0,1 \text{ с}^{-1}$. По полученным диаграммам деформации-напряжения определяли

условный предел текучести ($\sigma_{0,2}$), максимальное напряжение (σ_{max}) и степень деформации (e_{max}), соответствующей достижению σ_{max} [112].

В результате анализа термомеханического поведения сплава были выбраны благоприятные температуры для проведения РКУП СПФ Ti-18Zr-15Nb на оснастке диаметром 20 мм.

2.1.3 Обработка методом РКУП на оснастке диаметром 20 мм

РКУП проводили при использовании оснастки из высокопрочной инструментальной стали. Общий вид установки для реализации РКУП представлен на рисунке 21. Процесс прессования осуществляли с применением гидравлического пресса. Нагрев оснастки был обеспечен за счет комплектации в деформирующем блоке съёмной печи с резистивным нагревом. Блок оснастки оснащен вставными матрицами с углами пересечения каналов 90, 100, 110, 120°. Перед прессованием нагрев заготовок осуществляли в печи марки ПВК – 1,4–25, расположенной в рабочей зоне. Для снижения коэффициента трения перед каждым проходом прессования на поверхность заготовок наносили графитовую смазку. В процессе РКУП задействовано не менее двух образцов, т. к. после прессования заготовка остается в нижнем канале и «выпрессовывается» с помощью следующего образца.



Рисунок 21 – Общий вид пресса с оснасткой для реализации РКУП

Из обточенных прутков были подготовлены заготовки длиной 100 мм и диаметром 20 мм, которые подвергали РКУП на оснастке с углом пересечения каналов 120° . Диаметр входного отверстия 20 мм, диаметр на выходе – 19,8 мм. Перед РКУП заготовки отжигали в течение 30 минут при температуре 700°C с последующей закалкой в воду для достижения в материале рекристаллизованного β -фазного состояния. Прессование осуществляли по режиму ВС с поворотом заготовки на 180° в одном направлении после каждого прохода. РКУП осуществляли по двум разным температурным режимам: низкотемпературное РКУП при 200°C и высокотемпературное РКУП при 500°C . Схема РКУП представлена на рисунке 22, а общий вид заготовки после РКУП на рисунке 23.

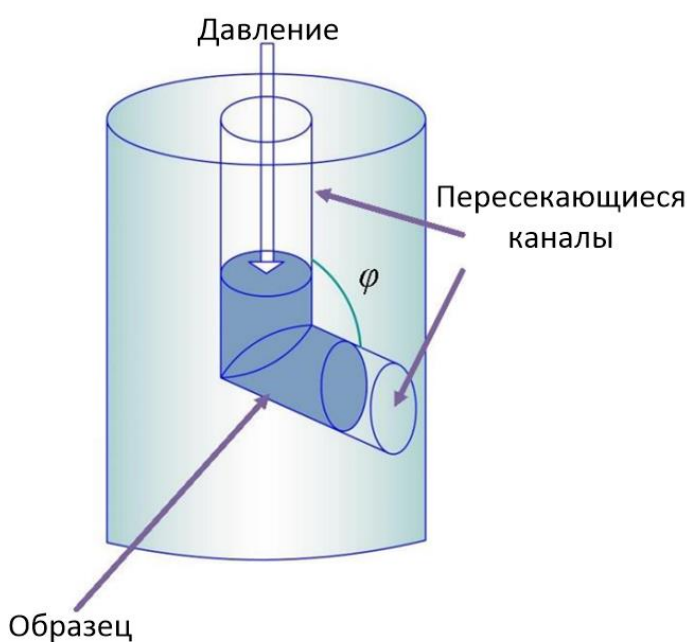


Рисунок 22 – Схема процесса РКУП



Рисунок 23 – Общий вид заготовки после РКУП на оснастке диаметром 20 мм

Низкотемпературное РКУП осуществляли до 3 ($n=3$) проходов прессования. Дальнейшее увеличение числа проходов РКУП до $n=4$ при такой же температуре приводит к образованию глубоких трещин и/или разрушению заготовки. После каждого прохода заготовки выдерживали в печи в течении 10 мин при температуре процесса. ПДО осуществляли по 3 разным режимам:

1) Традиционный режим отжига с постоянным временем 30 мин и температуре в диапазоне от 400 °C до 650 °C с шагом в 50 градусов для изучения влияния температуры ПДО;

2) Кратковременный отжиг в течение 5 мин в диапазоне от 500 °C до 600 °C для достижения наноструктурного состояния в чистой β -фазе;

3) ПДО при температуре 550 °C, способствующей реализации высокого уровня функциональных свойств в сплаве Ti-18Zr-14Nb [68], в широком интервале времени от 1 до 60 мин.

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

2.2 Методы исследований и испытаний

2.2.1 Методы исследования структуры и фазового состава

Световая микроскопия

Для изучения микроструктуры методом световой микроскопии были подготовлены образцы размером 1 мм × 10 мм × 10 мм с использованием метода электроэрозионной резки и отрезного станка с алмазным диском. Полученные образцы были залиты смолой на основе метилметакрилата. Продольные участки образцов шлифованы на абразивной бумаге с зернистостью от 320 до 4000. Перед полировкой образцы очищали в ультразвуковой ванне с использованием изопропилового спирта в течение 10 минут. Для проведения процедуры полировки применялась полировальная машина "SAPHIR 560" (Fendt, Marktoberdorf, Германия) в течение 20 минут под нагрузкой 30 Н с использованием суспензии Eposil F, содержащей частицы SiO₂ диаметром 0,1 мкм. В процессе полировки в суспензию

добавляли аммиак, перекись водорода 3 % и жидкое мыло. Для выявления границ зерен проводили травление поверхности в растворе $1\text{HF}:3\text{HNO}_3:6\text{H}_2\text{O}$ в течение 20-40 секунд.

Зеренную структуру изучали с помощью оптического микроскопа "Versamet-2 Union" (Токио, Япония). При анализе структурных изображений, полученных с помощью световой микроскопии, определяли средний размер зерна методом случайных секущих в соответствии с ASTM E112-13.

Рентгеноструктурный анализ

Для проведения рентгеноструктурных исследований были подготовлены образцы размером $1\text{ мм} \times 10\text{ мм} \times 10\text{ мм}$ таким же образом, как и для исследования методом световой микроскопии. Образцы, залитые в эпоксидную смолу, шлифовали с помощью абразивной бумаги зернистостью 320, 600 и 1200. Затем проводили химическое травление «выбитых» из смолы образцов раствором $1\text{HF}:3\text{HNO}_3:6\text{H}_2\text{O}$ в течение 2 мин для снятия наклепанного слоя.

Анализ фазового состава образцов проводили с помощью дифрактометра «Rigaku Ultima IV» (Токио, Япония) при комнатной температуре. В дифрактометре использовали излучение Cu-K_α в пределах углов Брэгга 2θ в диапазоне от 30° до 90° . Параметры решетки β -фазы рассчитывали из угловых координат центров тяжести профилей линий рентгенограммы β -фазы с использованием экстраполяции Нельсона-Райли. Эволюция дефектности решетки в различных состояниях оценивалась по изменению ширины полувысоты (B_{hkl}) дифракционных линий β -фазы.

Просвечивающая электронная микроскопия

Для исследования структуры методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) образцы готовили по аналогичной для световой микроскопии и рентгеноструктурного анализа методике. С помощью шлифовки на абразивной бумаге и последующего химического травления раствором $1\text{HF}:3\text{HNO}_3:6\text{H}_2\text{O}$ получали пластины толщиной около 100 мкм. Тонкие фольги для просвечивающей электронной микроскопии были получены путем электрополировки пластин толщиной 0,1 мм с применением 15 % раствора HNO_3 при температуре 38°C с использованием оборудования "TENUPOL-5" (Struers LLC, Кливленд, США). Изучение структуры и субструктуры образцов проводили при комнатной температуре с использованием электронного микроскопа "JEOL-2100" (Токио, Япония) с ускоряющим напряжением 200 кВ.

Сканирующая электронная микроскопия

Исследование структуры и кристаллографической текстуры сплава проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа «TESCAN VEGA LMN» (Брно, Чехия), оборудованного устройством дифракции обратного рассеяния электронов (EBSD). Для анализа образцы подвергали шлифовке и полировке по аналогии с образцами для световой микроскопии. Полученные данные обрабатывали с применением программного обеспечения «AZtec v3.1» для генерации ориентационной карты, отображающей кристаллографическую информацию по всей поверхности образца. С использованием полученных данных проводили оценку соотношения малоугловых и высокоугловых границ на отрезках одинаковой длины после различных вариантов ТМО.

2.2.2 Методы исследования механических и функциональных свойств

Исследование механических свойств сплава после ТМО и РКУП осуществляли методами измерения твердости и статических испытаний на растяжение. Оценка комплекса функциональных свойств сплава проводили, анализируя результаты испытаний на сверхупругость и результаты функциональных усталостных испытаний. Все испытания проводили при комнатной температуре

Измерение твердости

Измерение твердости по методу Виккерса осуществляли на твердомере «Metkon Metallography» (Бурса, Турция) с помощью алмазного индентора в форме пирамиды с квадратным основанием. Индентор оказывал нагрузку 1 кг на поверхность материала в течение 10 с, и затем были измерены размеры оставленного отпечатка. Твердость по Виккерсу вычисляется по формуле, используя величину нагрузки и среднюю длину двух диагоналей d . Для более точного определения длины диагоналей образцы размером 1 мм × 10 мм × 10 мм предварительно шлифовали на абразивной бумаге. Для каждого образца проводили не менее 10 измерений; по полученным данным находили среднее значение твердости.

Статические испытания на растяжение

Статические испытания на растяжение проводили после ТМО и РКУП. Для проведения испытаний из заготовок после РКУП на оснастке диаметром 20 мм методом электроэрозионной резки были подготовлены образцы размером 60 мм × 1,5 мм × 1 мм с рабочей частью 30 мм. Однако, геометрические параметры заготовок после РКУП на оснастке 10 мм не позволяют приготовить образцы такой формы, поэтому были вырезаны

плоские образцы размером 7 мм с рабочей частью 4 мм. Испытания проводили при комнатной температуре на испытательной машине «Instron 5966» (Instron, Норвуд, Массачусетс, США) со скоростью деформации 2 мм/мин. По диаграммам «напряжение-деформация», полученным при статическом растяжении до разрушения, графическим методом определяли фазовый предел текучести (σ_ϕ), дислокационный предел текучести (σ_δ) и разность между ними ($\Delta\sigma$), предел прочности (σ_δ), модуль Юнга E и относительное удлинение до разрушения (δ). Если на диаграмме не наблюдалось явления "двойной текучести", то рассчитывали предел текучести ($\sigma_{0,2}$) (рисунок 24 а). Все полученные значения усредняли и рассчитывали стандартное отклонение, которое использовали для определения погрешности измерений.

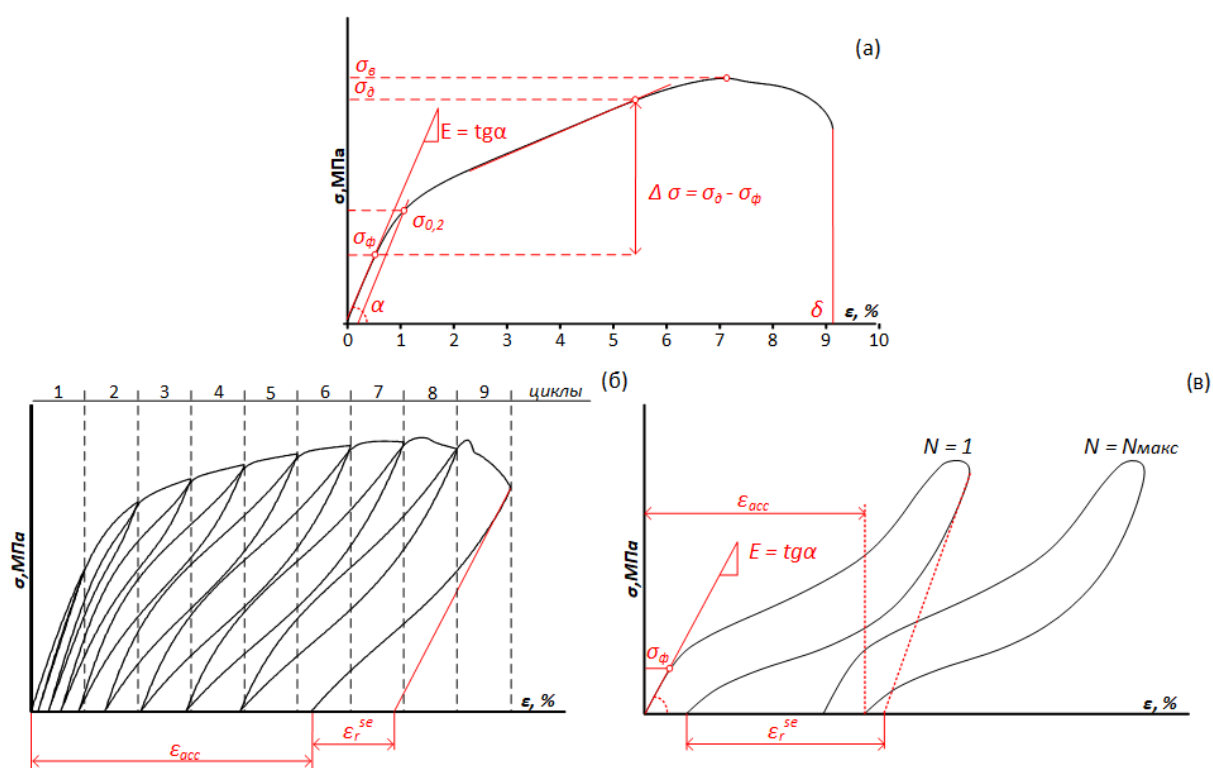


Рисунок 24 – Схематическое изображение определения механических и функциональных характеристик по диаграммам «напряжение-деформация», полученным в результате: статических испытаний на растяжение до разрушения (а); циклических функциональных испытаний с постепенным увеличением деформации на 1 % (б); циклических усталостных испытаний с постоянной деформацией 2 % (в)

Функциональные испытания на сверхупругость

Для оценки параметров сверхупругости проводили функциональные циклические испытания с постепенным увеличением деформации на 1 % в каждом последующем цикле до разрушения. Образцы размером 60 мм × 1,5 мм × 1 мм с рабочей частью 30 мм были

подготовлены методом электроэрозионной резки. Испытания проводили при комнатной температуре на испытательной машине «Instron 5966» (Instron, Норвуд, Массачусетс, США) со скоростью деформации 2 мм/мин. По полученным диаграммам деформации-разгрузки графическим методом определяли сверхупругую обратимую деформацию (ε_r^{SE}) и накопленную остаточную деформацию (ε_{acc}) для каждого цикла (рисунок 24 б).

Функциональные усталостные испытания

Функциональное усталостное поведение сплава изучали в условиях циклических испытаний с контролируемой деформацией (2 % деформации за цикл) до разрушения при комнатной температуре с применением испытательной машины «Walter+Bay AG LFV 10-50» (Лёнинген, Шаффхаузен, Швейцария). Для количественной оценки функциональных свойств были измерены значения σ_ϕ , ε_r^{SE} , ε_{acc} и E в 1, 10, 100, 1000 и 10000 циклах деформации-разгрузки (рисунок 24 в). Все измерения проводили не менее чем на трех образцах. Для определения погрешности стандартное отклонение умножали на табличное значение критерия Стьюдента t для уровня доверительной вероятности $P=0,95$ и соответствующего числа измерений, а затем делили это произведение на квадратный корень числа измерений.

Глава 3 Влияние РКУП на оснастке малого диаметра на структуру, фазовый состав и механические свойства сплава Ti-Zr-Nb

В данной главе представлены результаты исследования влияния РКУП на оснастке диаметром 10 мм, впервые примененного к сплаву Ti-18Zr-15Nb. В ходе исследования были проанализированы структура, фазовый состав и механические свойства материала после проведения 4 и 7 проходов прессования при температуре 250 °С.

Анализ фазового состава, микроструктуры и особенностей субструктуры проводили с помощью ПЭМ. На рисунке 25 представлены полученные изображения после РКУП при температуре 250 °С на оснастке диаметром 10 мм после $n=4$ проходов и $n=7$ проходов.

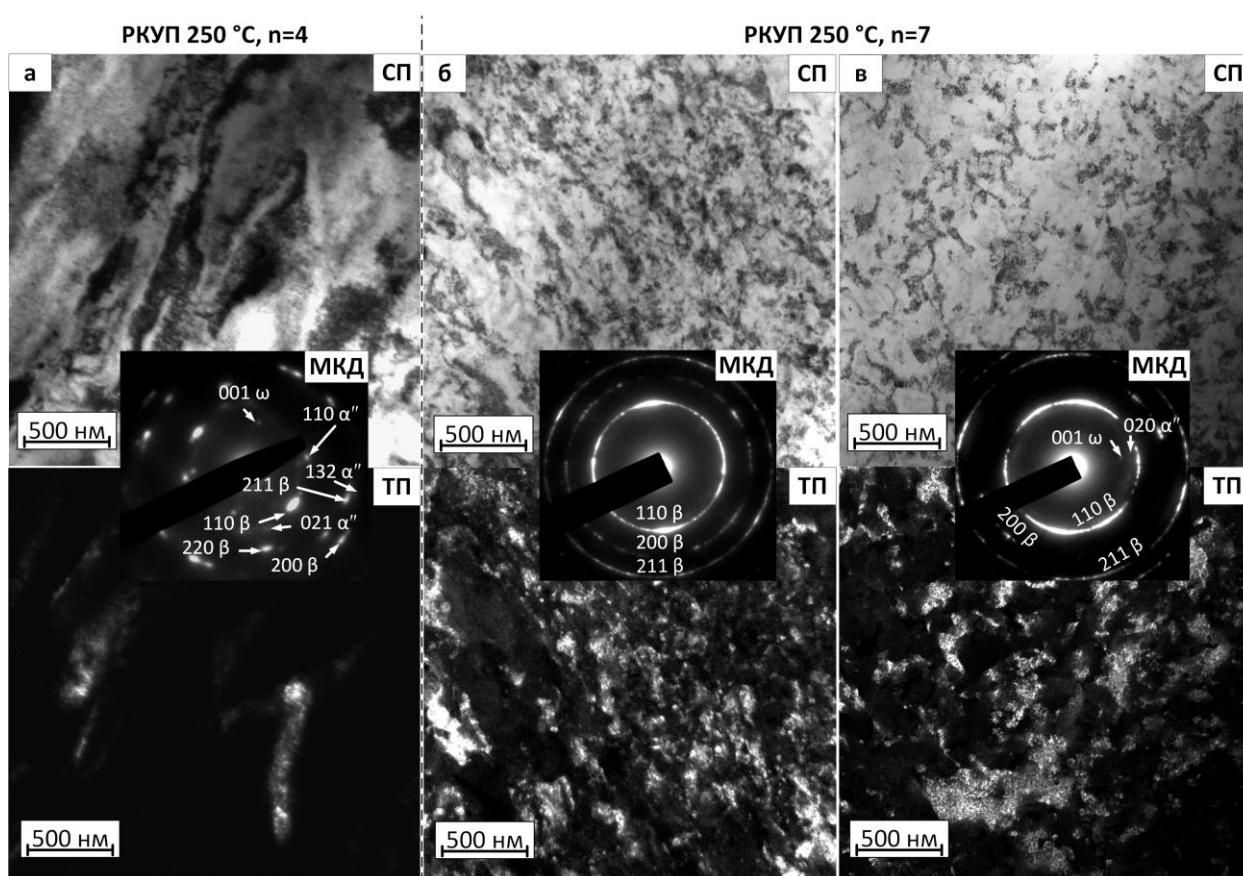


Рисунок 25 – ПЭМ изображения сплава Ti-18Zr-15Nb после РКУП: $n=4$ (а); $n=7$ (б, в).

Изображения в светлом (СП) и темном (ТП) поле, а также МКД [113]

После РКУП ($n=4$) основной фазовой составляющей является ОЦК β -фаза (рисунок 25 а). Кроме того, присутствует некоторое количество ω -фазы и α'' -мартенсита. Структура сплава характеризуется очень высокой плотностью дислокаций. Свободные дислокации хорошо различимы на фоне удлиненных полос, которые представляют собой полосы деформации, деформационно-стабилизированные кристаллы мартенсита [114,115]

и дислокационные ячейки. Последние имеют удлиненную или равноосную морфологию с широкими границами, состоящими из дислокационных клубков. В полосах деформации наблюдаются равноосные зерна диаметром 100 нм. Кроме того, существуют области субмикронного размера с неупорядоченной дислокационной субструктурой. Микродифракционные картины (МКД) позволяют идентифицировать азимутально уширенные фрагментированные рефлексy, характерные для наноструктур и состояний с высокой плотностью дислокаций [113,116,117].

Увеличение количества проходов РКУП до $n=7$ приводит к выраженным изменениям фазового и структурного состояний (рисунке 25 б, в). МКД картины на рисунке 25 в демонстрируют сильные рефлексy β -фазы и очень слабые рефлексy α'' - и ω -фаз. Структурно-морфологические особенности сильно отличаются от состояния после 4 проходов РКУП. Наблюдаемые участки заняты преимущественно нанокристаллической структурой, состоящей из равноосных структурных элементов (зерен и субзерен), диаметр которых составляет от 20 до 100 нм, а границы/субграницы более четкие и резкие (рисунке 25 б). Область, частично занятая вытянутой структурой с шириной элементов от 50 до 150 нм, показана в левой части рисунка 25 б. Области с наносубзеренной структурой и неупорядоченной дислокационной субструктурой также присутствуют, однако они гораздо мельче, чем после РКУП ($n=4$) (сравните рисунок 25 б, в и рисунок 25 а). Типичная МКД картина представляет собой точечные дифракционные кольца, состоящие из точечных рефлексов отдельных зерен нанозеренной структуры [116,117]. На точечные кольца накладываются некоторые азимутально уширенные дуговые рефлексy от наносубзеренной структуры с высокой плотностью дислокаций [113,116,118].

Дополнительный ПДО при 525 °C после РКУП ($n=7$) приводит к развитию процессов разупрочнения по механизмам полигонизации/рекристаллизации и некоторым изменениям в фазовом составе (рисунке 26 а, б). Основной фазовой составляющей остается β -фаза, однако после отжига при 525 °C, 5 мин, на МКД картине наблюдаются рефлексy ω -фазы (рисунке 26 б). Их присутствие можно объяснить остатками изотермической ω -фазы, образовавшейся при нагреве и не успевшей раствориться за время короткой выдержки при 525 °C, или атермической ω -фазой, образовавшейся при последующем охлаждении [63]. Структура β -фазы представлена зернами диаметром 100–400 нм, причем более крупные зерна могут состоять из нескольких субзерен. Такая структура может быть охарактеризована как субмикрокристаллическая. ПДО при 525 °C в течение 30 мин приводит к увеличению размера зерен β -фазы до 300–800 нм, и последняя является единственной фазовой составляющей [113].

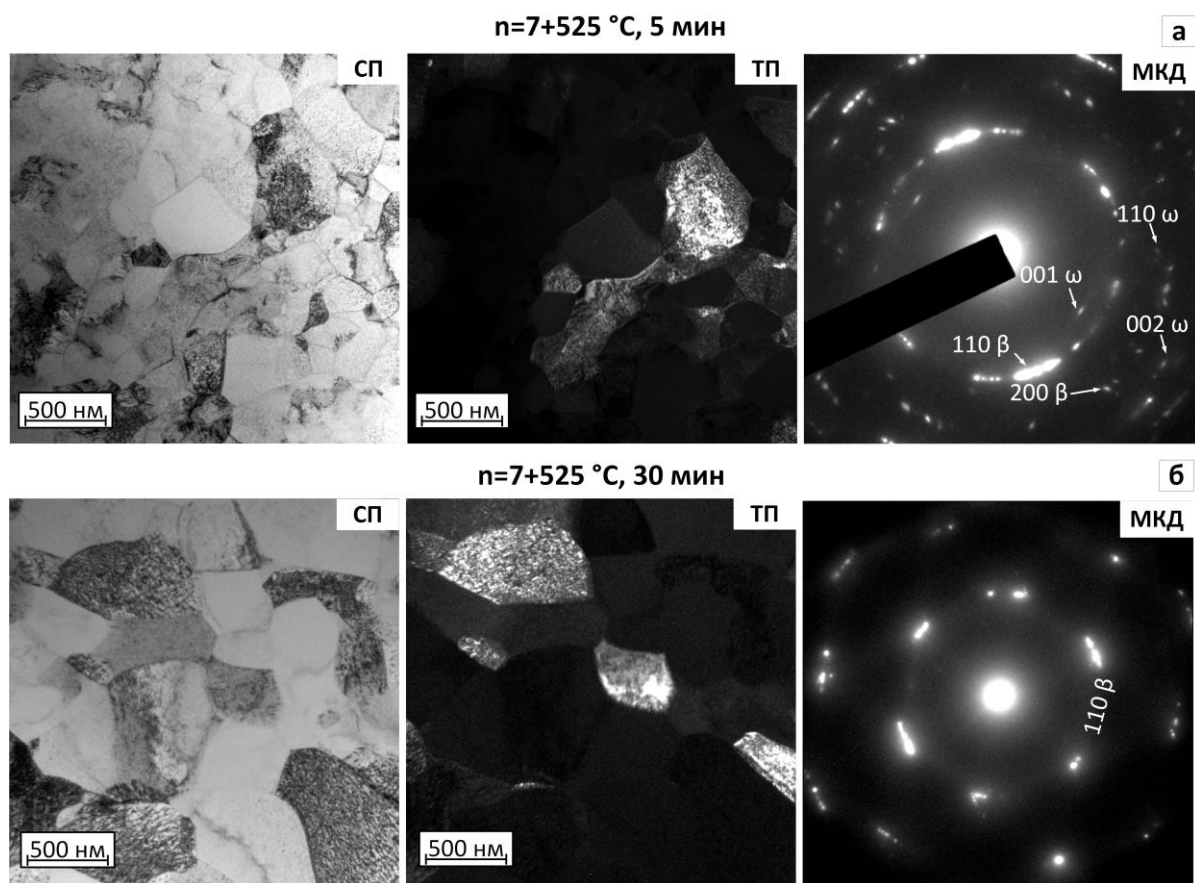


Рисунок 26 – ПЭМ изображения сплава Ti-18Zr-15Nb после РКУП (n=7) и ПДО: 525 °C, 5 мин (а); 525 °C, 30 мин (б). Изображения в светлом (СП) и темном (ТП) поле, а также МКД [113]

Анализ рентгеновских дифрактограмм подтверждает, что основной фазовой составляющей после всех обработок является β -фаза (рисунок 27). Линии вторичных фаз надежно не выявляются.

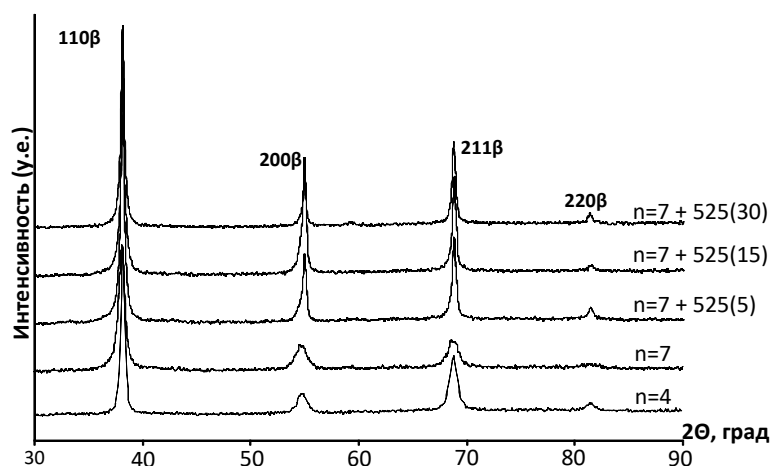


Рисунок 27 – Рентгеновские дифрактограммы сплава Ti-18Zr-15Nb после РКУП при n=4, n=7, и после ПДО при 525 °C [113]

Ширина рентгеновской линии $\{110\}_\beta$ увеличивается после РКУП (n=4) до $0,49^\circ$ и после РКУП (n=7) до $0,68^\circ$ (таблица 3), что указывает на увеличение плотности дислокаций или/и измельчение зерна. Последующий ПДО при 525°C приводит к постепенному уменьшению ширины рентгеновской линии β -фазы. Параметр решетки β -фазы (a_β) составляет $0,3341\text{--}0,3348$ нм (таблица 3), что соответствует характеристикам, наблюдаемым для сплава данного химического состава [53]. В целом, полученные результаты согласуются с особенностями формирования структуры, выявленными с помощью ПЭМ. Однако, отчетливых рентгеновских линий вторичных фаз, наблюдаемых при ПЭМ (рисунок 25 а, в, рисунок 26 а), не обнаружено, вероятно, из-за недостаточной чувствительности метода [113].

Таблица 3 – Результаты рентгеноструктурного исследования, твердости и механических свойств сплава Ti-18Zr-15Nb при различных условиях [113]

Обработка	Ширина линии $B_{110\beta}$, град, 2θ .	Параметр решетки β - фазы a_β , нм	Микротвердость, HV	Механические свойства		
				σ_ϵ , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
исходный	$0,31\pm0,02$	$0,3341\pm0,0002$	221 ± 10	632	510	22,2
РКУП n=4	$0,49\pm0,03$	—	276 ± 8	880	850	7,5
РКУП n=7	$0,68\pm0,04$	—	279 ± 13	990	962	5,4
n=7+525, 5 мин	$0,45\pm0,03$	$0,3348\pm0,0003$	229 ± 12	835	526	13,8
n=7+525, 15 мин	$0,49\pm0,03$	$0,3342\pm0,0003$	227 ± 6	789	553	10,7
n=7+525, 30 мин	$0,38\pm0,02$	$0,3347\pm0,0003$	210 ± 5	656	498	12,4

Результаты измерений твердости и испытаний на растяжение представлены в таблице 3. Изменение твердости хорошо согласуется с изменением предела прочности сплава. РКУП приводит к значительному увеличению прочности сплава ($\sigma_\epsilon=880$ и 990 МПа для n=4 и 7, соответственно) при резком снижении пластичности ($\delta=7,5$ и $5,4$ % для n=4 и 7, соответственно). Максимальное достигнутое значение предела прочности ($\sigma_\epsilon=990$ МПа)

при РКУП (n=7) является самым высоким среди деформированных сплавов близкого химического состава на данный момент [66,119]. ПДО приводит к снижению σ_{δ} в отличие от $\sigma_{0,2}$ и твердости (таблица 3). Увеличение разницы между σ_{δ} и $\sigma_{0,2}$ объясняется значительно более высокой пластичностью (δ) после ПДО, что позволяет реализовать относительно высокое деформационное упрочнение. Резкое снижение σ_{δ} и твердости может быть связано с $\alpha'' \leftrightarrow \beta$ превращением, индуцированным напряжением и соответствующим размягчением кристаллической решетки, что способствует снижению модуля Юнга и улучшению сверхупругого поведения [119]. Вкупе с увеличением пластичности ($\delta=10,6\text{--}17,6\%$) это может свидетельствовать о том, что сплав после РКУП и использованных режимов ПДО будет проявлять сверхупругость при комнатной температуре [113]. Однако, проведение функциональных испытаний для определения сверхупругости сплава достаточно затруднительно, учитывая маленькие размеры образцов после РКУП на оснастке диаметром 10 мм. Поэтому, для полноценного исследования параметров сверхупругости сплава, подвергнутого ИПД, необходимо провести РКУП на оснастке диаметром 20 мм.

* *

*

Таким образом, в результате проведенных исследований показана принципиальная возможность формирования преимущественно нанокристаллической структуры в сплаве Ti-18Zr-15Nb с применением метода РКУП. Кроме того, установлено, что в результате n=7 проходов прессования при 250 °С сплав демонстрирует максимальную прочность ($\sigma_{\delta}=988$ МПа) и ограниченную пластичность ($\delta=5,4\%$).

Глава 4 Исследование термомеханического поведения сплава Ti-Zr-Nb в различных температурно-скоростных условиях

Применение ИПД для формирования наноструктурного состояния в СПФ Ti-18Zr-15Nb требует более глубокого понимания особенностей фазо- и структурообразования в условиях деформации при пониженных температурах, при которых вероятно развитие процессов динамического деформационного старения (ДДС). Протекание процессов ДДС в СПФ Ti-18Zr-15Nb с большей вероятностью можно ожидать при деформации в интервале температур от 200 °С до 600 °С, когда происходит наиболее интенсивное выделение вторичных фаз [111]. Поэтому в данной главе рассмотрены особенности термомеханического поведения СПФ Ti-18Zr-15Nb в диапазоне температур от комнатной до 600 °С. Исследовано влияние различных факторов, таких как скорость деформации и предварительное старение, на деформационное поведение сплава в пределах температур, соответствующих ожидаемым процессам динамического деформационного старения (250–300 °С). На основании результатов данной главы были выявлены оптимальные температурные условия для проведения РКУП.

4.1 Влияние температуры деформации

Общий вид диаграмм напряжение–деформация (σ – e) и их увеличенные фрагменты, полученные при осадке в диапазоне температур 20 °С–600 °С со скоростью 0,1 с⁻¹, представлены на рисунке 28 а, б. Зависимости $\sigma_{0,2}$, σ_{max} и степени деформации e_{max} , соответствующей достижению σ_{max} , от температуры деформации приведены на рисунке 28 в.

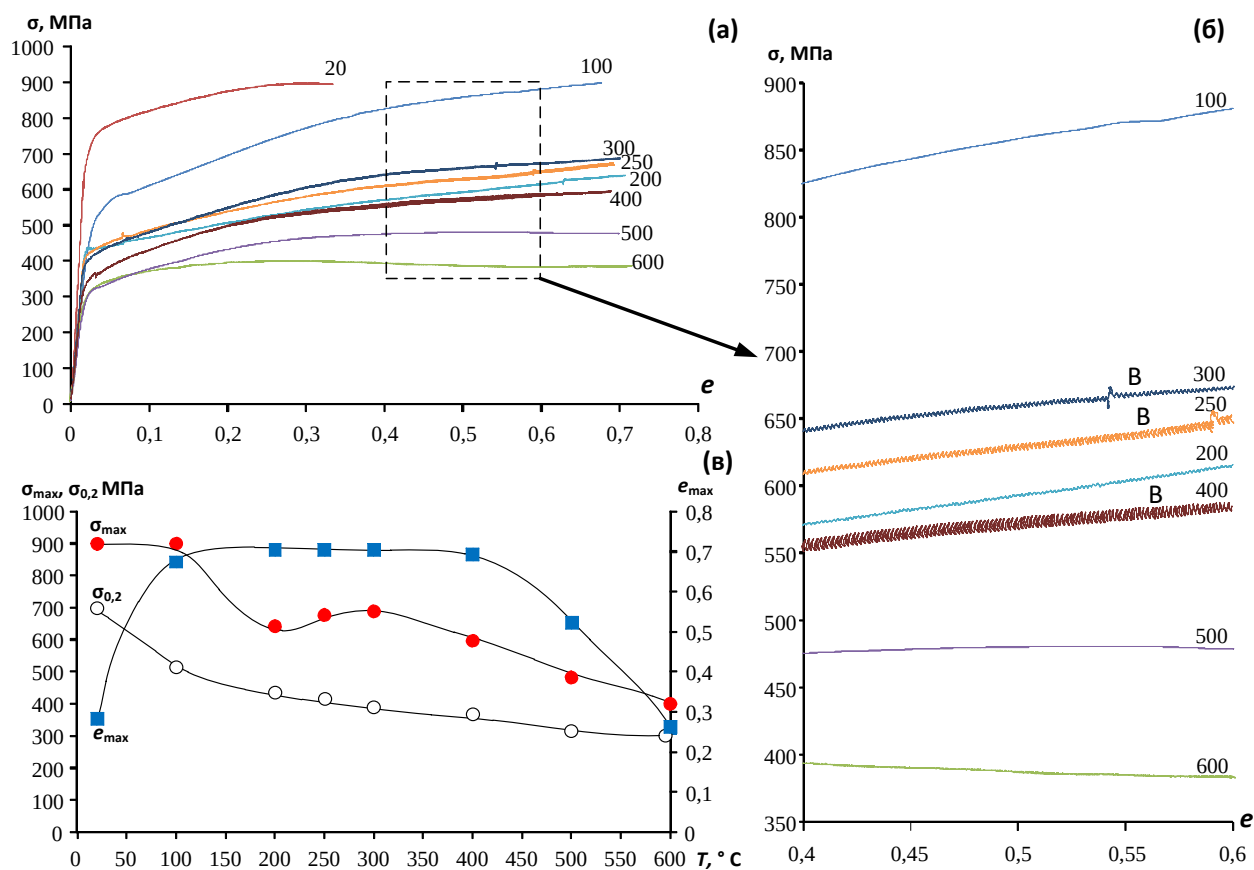


Рисунок 28 – Кривые течения сплава Ti-18Zr-15Nb в диапазонах температур 20–600 °С при скорости деформации $\dot{\epsilon}=0,1 \text{ с}^{-1}$ (а); увеличенные фрагменты кривых течения (б); параметры кривых течения в зависимости от температуры деформации: максимальное напряжение деформации σ_{max} , деформация e_{max} , соответствующая достижению

σ_{max} (в) [112]

Максимальное сопротивление деформации, характеризующееся значениями $\sigma_{0,2}$ и σ_{max} , достигается при температурах 20 °С и 100 °С. При этом пластичность сплава при комнатной температуре в два раза ниже. Повышение температуры до 200 °С приводит к резкому снижению сопротивления деформации, а при дальнейшем повышении температуры до 300 °С, из-за предполагаемого выделения частиц избыточной ω -фазы, значения σ_{max} увеличиваются. Дальнейшее повышение температуры до 600 °С сопровождается монотонным снижением σ_{max} (рисунок 28 в). Условный предел текучести с повышением температуры деформации выше 200 °С уменьшается монотонно, что объясняется минимальным вкладом эффекта ДДС в упрочнение материала за короткое время $\leq 12 \text{ с}$ воздействия нагрева до заданной температуры. Значение деформации e_{max} , соответствующей достижению σ_{max} , при температурах деформации от 100 до 400 °С достигаются при максимальной в рамках испытания истинной деформации $e=0,7$. При дальнейшем повышении температуры испытания максимальное сопротивление

деформации достигается при меньших значениях деформации (при 500 °С $e_{max}=0,6$, при 600 °С $e_{max}=0,35$). При этом возникает стадия установившегося напряжения, свидетельствующая об установлении динамического равновесия процессов динамического упрочнения и разупрочнения, вероятно, динамической полигонизации [112,120].

Увеличенные фрагменты кривых деформации (рисунок 28 б) иллюстрируют наличие систематических колебаний напряжений в диапазоне температур от 200 до 400 °С. При температурах выше и ниже указанного диапазона такие колебания не возникают. С повышением температуры деформации от 200 °С до 400 °С амплитуда колебаний увеличивается. Появление колебаний, множественных повторяющихся зубьев текучести, на деформационной кривой, соответствующее эффекту Ле-Шателье [121], характерно для протекания процессов динамического деформационного старения. Наблюдаемые колебания, повторяющиеся с высокой частотой, формируются в результате взаимодействия примесей или вакансий с дислокациями вследствие диффузии атомов растворенного вещества, что приводит к повторению циклов закрепления подвижных дислокаций и освобождения их из окружающих атмосфер атомов примеси [112,121–123].

Эффект Ле-Шателье наблюдается при температурах активного выделения ω -фазы. Вангерjee и др. предложили следующий механизм «зубчатого течения»: падение нагрузки объясняется резким течением, связанным с образованием полос деформации, внутри которых разрушаются частицы ω -фазы, а последующий рост нагрузки происходит в результате закрепления дислокаций динамически сформированными частицами ω -фазы [124]. Несмотря на то, что эффект Ле-Шателье наблюдается при температуре активного выделения ω -фазы, для объяснения природы возникновения прерывистой текучести необходимо провести дополнительные исследования [112].

Рентгеновские дифрактограммы сплава в исходном состоянии и после осадки при температурах 200–400 °С представлены на рисунке 29. Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что сплав при данных режимах обработки находится в однофазном β -состоянии. Линии вторичных фаз на приведенных рентгенограммах не заметны. Деформация способствует значительному уширению рентгеновской линии 110_β , что свидетельствует об увеличении дефектности кристаллической решетки (таблица 4). В результате термомеханического воздействия период решетки β -фазы в пределах погрешности измерения не изменяется [112].

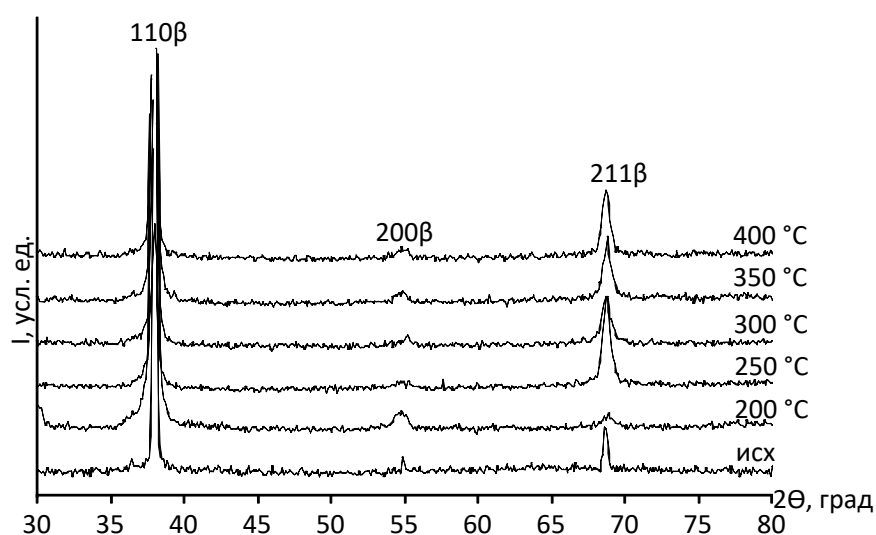


Рисунок 29 – Рентгеновские дифрактограммы сплава Ti-18Zr-15Nb после деформации со скоростью $0,1 \text{ с}^{-1}$ в интервале температур 200 °C – 400 °C [112]

Таблица 4 – Период решетки и ширина рентгеновских линий β -фазы сплава Ti-18Zr-15Nb после деформации со скоростью $0,1 \text{ с}^{-1}$ в интервале температур 200 °C – 400 °C [112]

Температура, °C	a , Å	$B_{110\beta}$, $2\theta^\circ$
400	$3,343 \pm 0,002$	$0,39 \pm 0,02$
350	$3,343 \pm 0,002$	$0,39 \pm 0,02$
300	$3,343 \pm 0,002$	$0,41 \pm 0,02$
250	$3,340 \pm 0,002$	$0,52 \pm 0,03$
200	$3,340 \pm 0,006$	$0,45 \pm 0,03$
900 (исходный)	$3,348 \pm 0,003$	$0,21 \pm 0,02$

Твердость сплава возрастает с 220 HV перед деформацией до ≈ 250 HV после осадки при 20 °C и медленно снижается после деформации при температурах от 20 °C до 300 °C (рисунок 30). Повышение температуры осадки до 350 °C снижает твердость на 10 %, вследствие ускорения процессов динамического размягчения – до уровня исходного состояния сплава. После осадки при 500 – 600 °C твердость сплава оказывается даже немного ниже уровня исходного состояния [112].

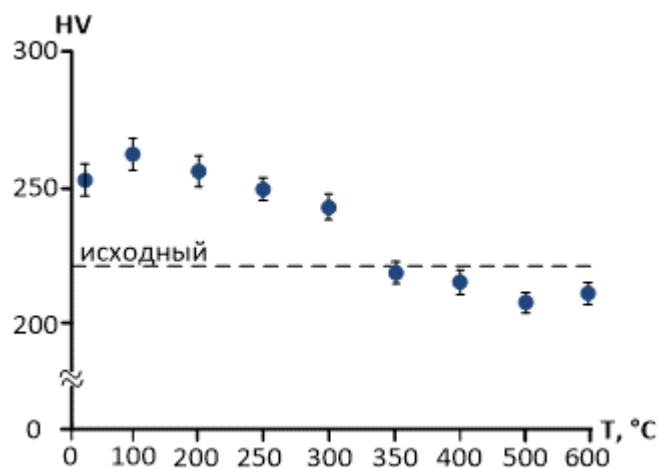


Рисунок 30 – Влияние температуры деформации со скоростью $\dot{\epsilon}=0,1 \text{ с}^{-1}$ на твердость сплава Ti-18Zr-15Nb [112]

4.2 Влияние скорости деформации

Деформационные кривые и изменение температуры образца от степени деформации при температурах 250 и 300 °C и скоростях 0,1, 1 и 10 с^{-1} представлены на рисунке 30 а, б. В обоих случаях при скорости 0,1 с^{-1} температура процесса остается неизменной. Несмотря на повышение температуры образцов при скорости деформации $\dot{\epsilon}=1 \text{ с}^{-1}$, поведение кривых течения схоже с поведением при $\dot{\epsilon}=0,1 \text{ с}^{-1}$. С увеличением скорости деформации до $\dot{\epsilon}=10 \text{ с}^{-1}$ повышается температура образца, вследствие чего, как при 250 °C, так и при 300 °C происходит явное, скачкообразное снижение напряжения, начиная с $e \approx 0,3$. Следует отметить, что при этой скорости деформации $\sigma_{\max}$ достигается при $e_{\max} \geq 0,3$, а после снижения напряжения при 250 °C сразу начинается стадия установившегося течения, а при 300 °C $\sigma_{\max}=570 \text{ МПа}$ достигается при $e_{\max} \leq 0,3$, а после наблюдается резкое снижение напряжения с последующим монотонным ростом (рисунок 31 а, б). Характер колебаний напряжений на кривых течения (рисунок 31 в, г) классифицирован в соответствии с принятым в [122,123,125]. При низкой скорости деформации 0,1 с^{-1} наблюдаются высокочастотные колебания относительно среднего уровня значений нагрузки - зубья текучести типа В. Они возникают при многократном торможении и освобождении. При скорости деформации 10 с^{-1} после достижения максимального напряжения пластическое течение имеет волнообразную форму с низкой частотой повторений – зубья текучести типа D, появление которых обусловлено повышением скорости и температуры деформации [112].

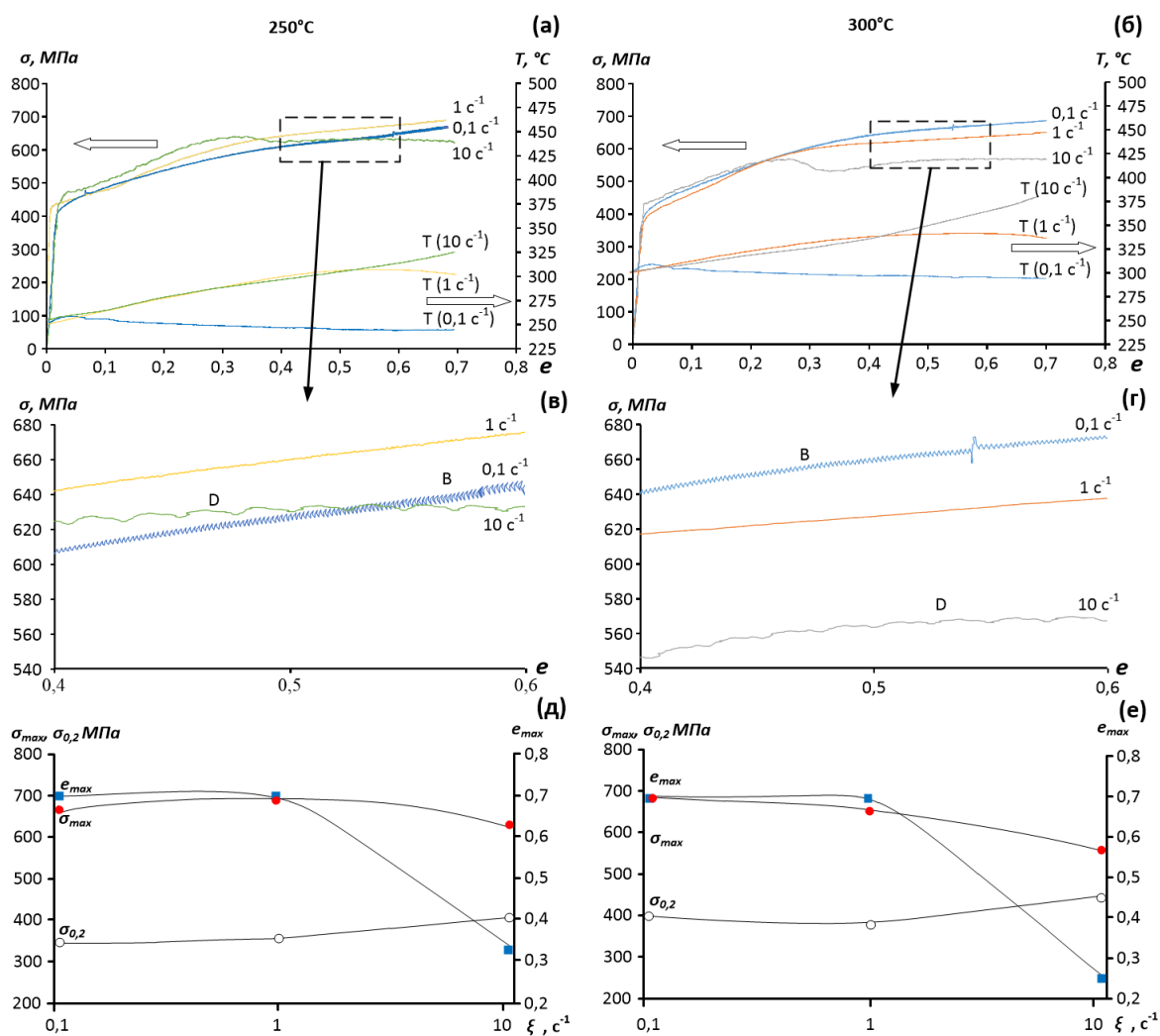


Рисунок 31 – Кривые течения сплава Ti-18Zr-15Nb при скоростях 0,1; 1 и 10 с⁻¹ и температурах: 250 °С (а); 300 °С (б); увеличенные фрагменты кривых течения (в, г). Параметры кривых течения (e_{max} , σ_{max} , $\sigma_{0,2}$) в зависимости от скорости деформации при температурах деформации: 250 °С (д); 300 °С (е) [112]

Изменение параметров кривых течения в зависимости от скорости деформации представлено на рисунке 31 д, е. С увеличением скорости деформации при температуре деформации 300 °С σ_{max} постепенно снижается. При температуре деформации 250 °С максимальное сопротивление деформации незначительно возрастает при повышении скорости до $\xi=1$ с⁻¹, затем уменьшается с повышением скорости до $\xi=10$ с⁻¹. С увеличением скорости деформации условный предел текучести $\sigma_{0,2}$ возрастает как при 250 °С, так и при 300 °С. При скорости деформации $\xi=10$ с⁻¹ вне зависимости от температуры осадки e_{max} снижается до 0,3. Исходя из характера кривых течения очевидно, что сплав Ti-18Zr-15Nb проявляет высокую чувствительность к скорости деформации при температурах 250–300 °С. Поскольку поведение кривых течения при $\xi=10$ с⁻¹ нестабильно, обработка

давлением сплава методами, для которых характерна высокая скорость деформации (ковка, штамповка), не рекомендуется при температурах 250–300 °С [112].

Измерения твердости после осадки при 250–300 °С, показали, что скорость деформации не способствует изменению прочностных характеристик сплава: твердость незначительно изменяется в диапазоне 240–250 HV [112].

4.3 Влияние предварительного старения

На рисунке 32 представлены кривые деформации при 300 °С со скоростью $\dot{\epsilon}=0,1 \text{ с}^{-1}$ после предварительной термообработки (старение при 300 °С в течение 10-1200 с) и зависимость параметров кривых течения ($e_{\max}$, $\sigma_{\max}$, $\sigma_{0,2}$) от времени старения. Максимальные напряжения $\sigma_{\max}$ достигнуты при максимальной деформации $e=0,7$ после всех режимов старения (рисунок 32 а). Увеличение времени старения способствует постепенному упрочнению сплава и соответствующему росту $\sigma_{\max}$ и $\sigma_{0,2}$. Наибольшее упрочнение достигается после наиболее длительного старения в течение 1200 с (рисунок 32 б) [112].

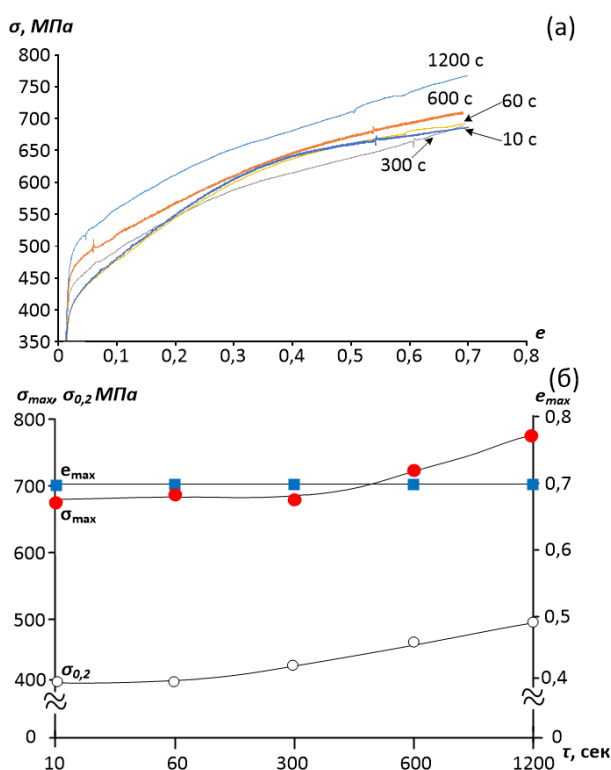


Рисунок 32 – Кривые течения сплава Ti-18Zr-15Nb после старения при 300 °С с выдержкой 10-1200 с при скорости деформации $\dot{\epsilon}=0,1 \text{ с}^{-1}$ (а); зависимость $\sigma_{\max}$, $e_{\max}$ и $\sigma_{0,2}$ от времени старения при 300 °С (б) [112]

На рисунке 33 представлены рентгеновские дифрактограммы, полученные с поверхности образцов после старения при 300 °С с выдержкой 10 – 1200 с до деформации и после деформации состаренных по этим режимам образцов со скоростью 0,1 с⁻¹ при температуре 300 °С до $\epsilon=0,7$. Величина периода решетки β -фазы, сохраняется в пределах 3,340–3,348 Å (таблица 5) [112].

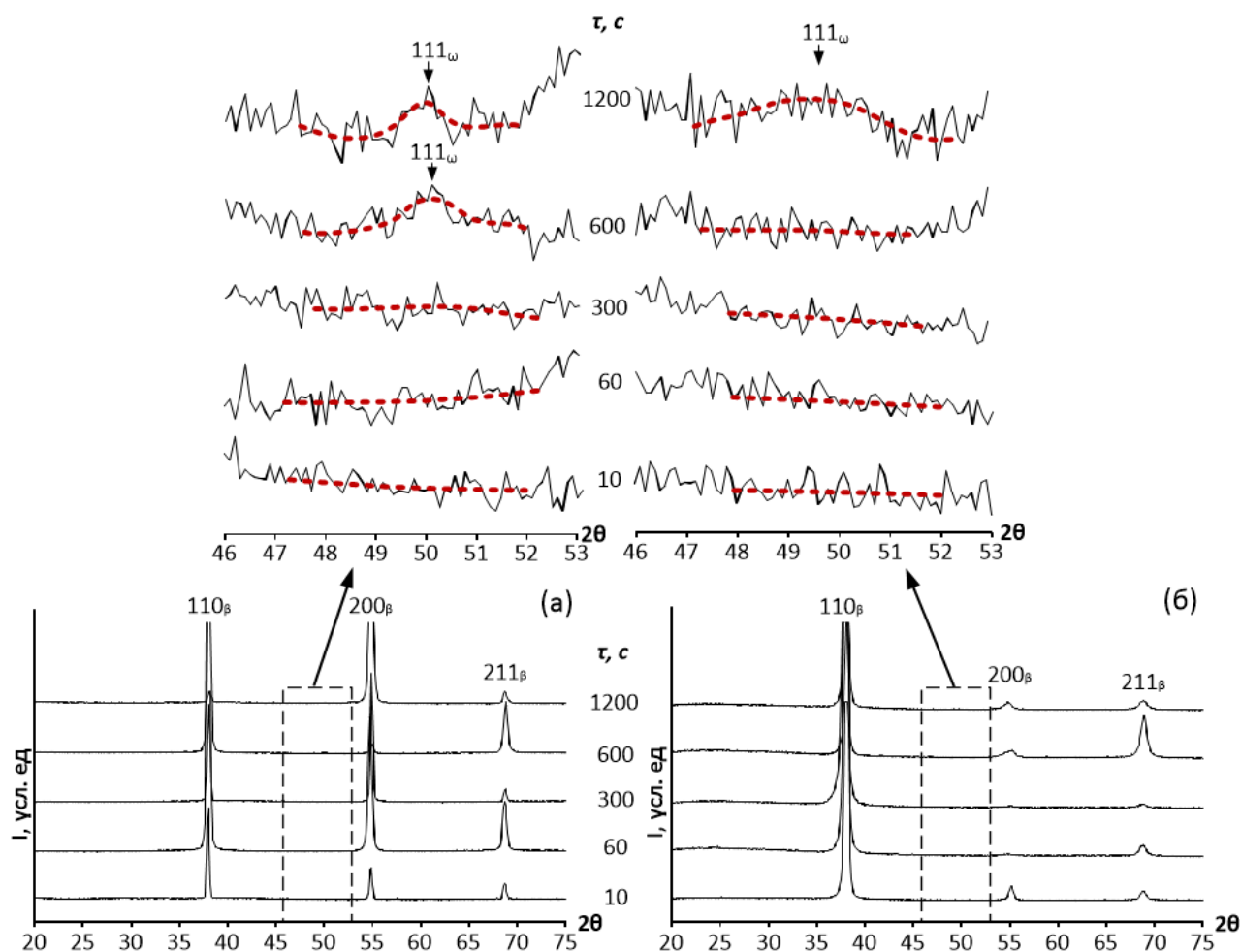


Рисунок 33 – Рентгеновские дифрактограммы сплава Ti-Zr-Nb и их выделенные фрагменты после: отжига при температуре 300 °С (а); отжига при 300 °С и деформации при температуре 300 °С (б) [112]

Таблица 5 – Период решетки и ширина рентгеновской линии $\{110\}$ β -фазы сплава Ti-Zr-Nb после отжига и старения при температуре 300 °С и выдержке 10–1200 с [112]

Вид обработки	τ , с	a , Å	$B_{110\beta}$, $2\theta^\circ$
Старение при 300 °С	10	3,343±0,002	0,28±0,02
	60	3,347±0,003	0,32±0,02
	300	3,345±0,002	0,34±0,02
	600	3,341±0,002	0,41±0,03
	1200	3,348±0,003	0,47±0,03
Старение при 300 °С + деформация при 300 °С	10	3,343±0,002	0,41±0,03
	60	3,345±0,002	0,45±0,03
	300	3,340±0,005	0,51±0,03
	600	3,340±0,003	0,47±0,03
	1200	3,343±0,002	0,47±0,03

С повышением времени старения ширина рентгеновских линий β -фазы непрерывно увеличивается (рисунок 34), что следует связать с увеличением искажения ее кристаллической решетки вследствие выделения когерентных частиц ω -фазы. Деформация при 300 °С после старения приводит к значительному уширению линий β -фазы в случае кратковременного старения. Затем ширина рентгеновской линии стабилизируется и мало изменяется в зависимости от предшествующей ТО (рисунок 34) [112].

Следует отметить, что ширина линии β -фазы после длительного старения соответствует её уровню после такого старения и последующей деформации. Также рентгеноструктурный анализ показал, что при отжиге начиная с 300 секунд наблюдаются очень слабые линии ω -фазы (рисунок 33 а), а для деформированных после старения сплавов слабая и значительно уширенная линия $\{111\}_\omega$ наблюдается только в случае предварительного старения в течение 1200 с (рисунок 33 б). При сравнении ширины профилей $\{111\}_\omega$ можно сделать вывод о значительно меньшем размере частиц ω -фазы в деформированном после старения сплаве (в том числе, возможно, за счет диспергирования существовавших до деформации частиц) и большем искажении ее решетки по сравнению со статическим старением. Количественная оценка ω -фазы по полученным рентгеновским дифрактограммам не представляется возможной [112].

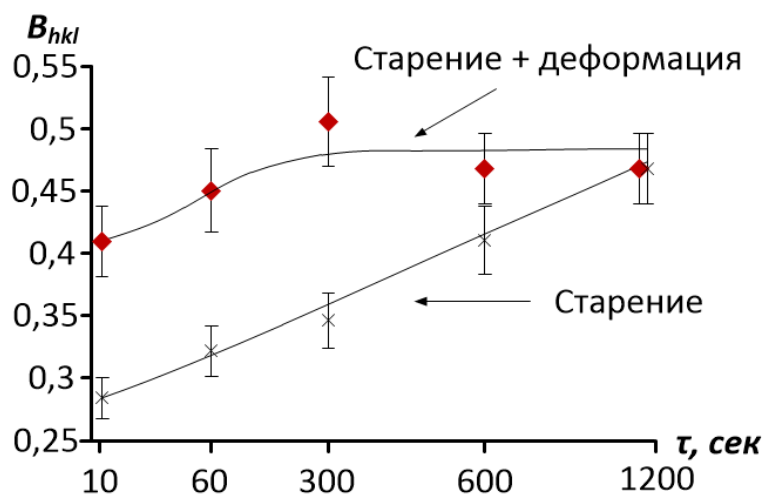


Рисунок 34 – Зависимость ширины рентгеновской линии 110_{β} от времени старения при 300°C непосредственно после старения и подвергнутого деформации при 300°C после старения [112]

Твердость сплава закономерно увеличивается с увеличением времени старения как у деформированного, так и у недеформированного сплава (рисунок 35). У сплава после деформации уровень твердости систематически выше. Значительное увеличение твердости недеформированного сплава наблюдается после старения в течение 600 с. Она приближается к уровню деформированного состояния после старения в течение 1200 с и достигает его в случае старения в течении 3600 с. Отмеченные закономерности изменения твердости хорошо согласуются с изменениями ширины рентгеновской линии β -фазы (рисунок 34) [112].

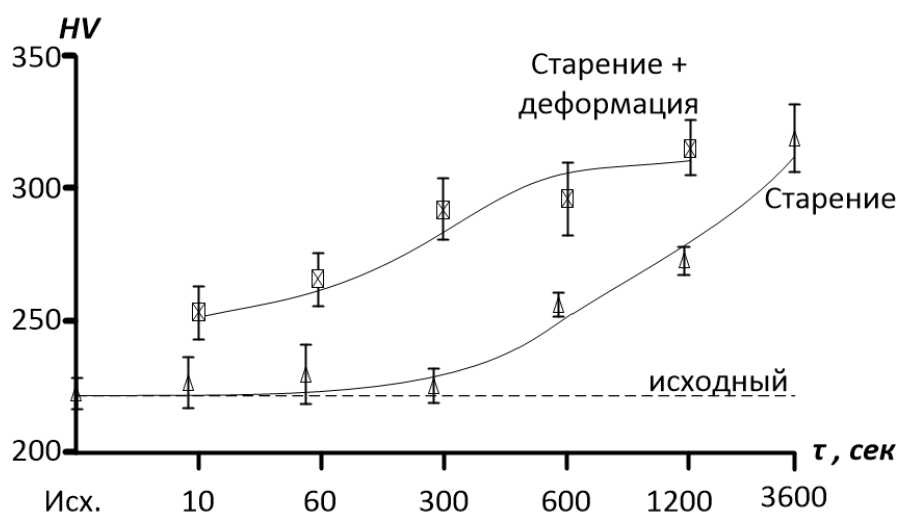


Рисунок 35 – Изменение твердости в зависимости от времени старения деформированного и недеформированного сплава [112]

*

*

*

Таким образом, по результатам исследования деформационно-термического поведения сплава Ti-18Zr-15Nb с памятью формы при температурах 20 °С–600 °С со скоростью деформации 0,1 с⁻¹; 1 с⁻¹ и 10 с⁻¹ установлено, что с повышением температуры условный предел текучести $\sigma_{0,2}$ непрерывно снижается, при этом в интервале температур деформаций 250 °С–300 °С наблюдается увеличение максимального напряжения $\sigma_{\max}$. В результате деформации в диапазоне температур от 200 °С до 400 °С на кривых течения наблюдаются колебания, амплитуда которых увеличивается с повышением температуры. При увеличении скорости деформации до $\dot{\epsilon}=10$ с⁻¹ при температурах 250 °С–300 °С наблюдается явное скачкообразное снижение напряжения, начиная с $\epsilon \approx 0,3$. Основной фазой после всех режимов термомеханических испытаний является β -фаза. При отжиге 300 °С и выдержке более 300 с наблюдаются слабые линии ω -фазы, а при деформации после старения, ω -фаза наблюдается только после длительной выдержки (1200 с) [112]. Эффект дисперсионного упрочнения оказывает повышенное по сравнению с деформационным упрочнением влияние на увеличение прочности сплава. В результате старения при температуре 300 °С в течение 1200 секунд линии 110_{β} и твердость сплава соответствуют уровням, достигнутым после реализации этого же режима старения и последующей деформации сжатием со степенью $\epsilon = 0,7$.

На основании результатов исследования деформационно-термического поведения сплава Ti-18Zr-15Nb установлено, что деформация в диапазоне температур 250–400 °С нежелательна, т. к. в этом интервале сплав проявляет высокую скоростную чувствительность деформационного поведения и повышенное сопротивление деформации. Учитывая результаты исследования термомеханического поведения, а также технологические возможности реализации РКУП (максимальная температура разогрева оснастки не более 500 °С), для проведения РКУП на оснастке большего диаметра (20 мм) выбраны температуры 200 и 500 °С.

Глава 5 Влияние РКУП на оснастке большого диаметра на структуру и механические и функциональные свойства сплава Ti-Zr-Nb

В данной главе были определены параметры процесса низкотемпературного и высокотемпературного РКУП, при этом выбрано оптимальное количество проходов. Исследовано влияние последеформационных отжигов на структуру и фазовый состав сплава, а также их взаимосвязь с механическим и функциональным поведением. Были выбраны обработки, демонстрирующие наилучший комплекс свойств, для последующего проведения функциональных усталостных испытаний. В результате всестороннего анализа накопленных исследовательских данных был выявлен наиболее рациональный режим проведения РКУП, обеспечивающий высокий уровень механических и функциональных характеристик материала.

5.1 Влияние комбинированной ТМО, включающей низкотемпературное РКУП, на структурообразование, механические и функциональные свойства сплава Ti-Zr-Nb

5.1.1 Влияние количества проходов низкотемпературного РКУП на микроструктуру и фазовый состав

При увеличении диаметра инструмента (20 мм) необходимо определить оптимальные параметры процесса, такие как температура и количество проходов. Из анализа экспериментальных данных, полученных после осадки сплава Ti-18Zr-15Nb (глава 4), была выбрана температура 200 °С, которая ниже температур образования фаз α и ω , а также ниже температуры при которой начинается процесс ДДС. Количество проходов прессования определяли эмпирическим методом. Успешная реализация процесса обеспечивается 3-мя проходами прессования. При увеличении числа проходов РКУП до $n=4$ большая часть образцов застревает в матрице или разрушается. После каждого прохода ($n=1-4$) был проведен анализ структурно-фазового состояния с использованием методов рентгеноструктурного анализа и оптической микроскопии. Полученные рентгенограммы сплава Ti-18Zr-15Nb до и после РКУП представлены на рисунке 36.

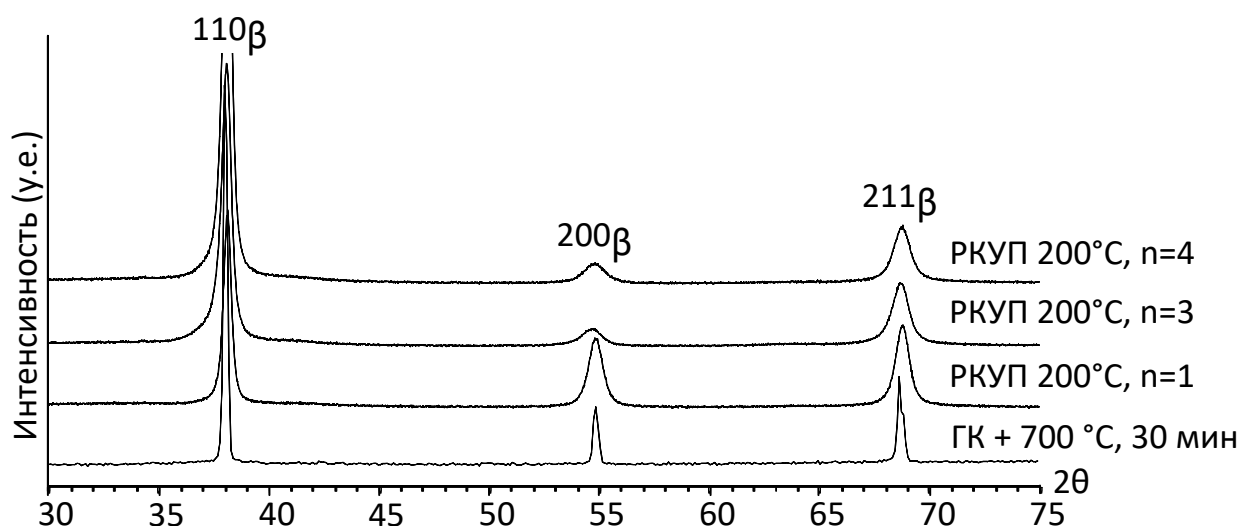


Рисунок 36 – Рентгенограммы сплава Ti-18Zr-15Nb в исходном состоянии (горячая ковка (ГК) + ПДО при 700°C, 30 мин) и после РКУП при различных условиях

Рентгеноструктурный анализ показал, что после закалки при температуре 700 °C и последующем РКУП при различных режимах преобладающей фазой является β -фаза. При этом отчетливых линий, указывающих на присутствие вторичных α'' , ω и α фаз, на рентгеновских дифрактограммах не обнаружено. Ширина рентгеновских линий β -фазы на половине высоты значительно увеличивается после первого цикла РКУП при 200 °C (таблица 6), что подтверждает эффективное накопление дефектов кристаллической решетки. Дальнейшее увеличение числа циклов РКУП при 200 °C не приводит к значительному уширению линий β -фазы. Стоит отметить, что ширина рентгеновских линий после $n=4$ не превышает значения этого параметра у сплава после $n=3$ проходов. Это может быть связано с релаксацией напряжений в материале и уменьшением концентрации дефектов вследствие образования глубоких трещин на поверхности образца после РКУП $n=4$ прохода. После ГК и ПДО (в исходном состоянии) период решетки β -фазы ($a_\beta=3,342\text{--}3,347 \text{ \AA}$) остается на том же уровне, как и ранее определенный для сплава Ti-18Zr-14Nb [63], и не претерпел существенных изменений после РКУП [126].

Таблица 6 – Ширина линий B_{hkl} и параметр решетки a_{β} β -фазы в сплаве Ti-18Zr-15Nb до и после РКУП [126]

Обработка	Ширина линии B_{hkl} , град, 2θ			Параметр решетки β -фазы a_{β} , нм
	110	200	211	
ГК+700 °С, 30 мин	0,20±0,01	0,27±0,03	0,32±0,01	3,344±0,001
РКУП200 °С, n=1	0,45±0,03	0,83±0,05	0,79±0,05	3,346±0,001
РКУП200 °С, n=2	0,57±0,04	1,24±0,05	0,98±0,05	3,343±0,002
РКУП200 °С, n=4	0,49±0,03	1,23±0,05	0,97±0,05	3,347±0,002

Результаты исследования микроструктуры методом оптической микроскопии показали, что после ГК с последующим ПДО при 700 °С и закалкой в воду исходный размер зерна составляет около 100 мкм (рисунок 37 а). Размер зерна незначительно меняется в поперечном сечении в зависимости от области прутка, что указывает на структурную неоднородность после ТМО. После РКУП 200 °С, n=2 наблюдаются пересекающие весь образец параллельные макрополосы, между которыми образуются деформационные микрополосы (пакеты микрополос), пересекающие несколько зерен и ориентированные в направлении деформации, что, вероятно, соответствует плоскостям легкого скольжения дислокаций (рисунок 37 б). Границы исходных крупных зерен β -фазы становятся искривленными, внутри зерен вытравливаются многочисленные дефекты (рисунок 37 б). В результате n=3 проходов РКУП также, как и после n=2, наблюдаются макрополосы, но более широкие, толщиной до 50 мкм. Структура становится более мелкозернистой вследствие того, что пакеты многочисленных параллельных тонких микрополос разделяют зерна (рисунок 37 в). Расстояние между микрополосами в пакетах составляет менее 10 мкм, а их плотность увеличивается по сравнению с плотностью после РКУП n=2 (рисунок 37 б). После РКУП при 200 °С, n=4 ширина деформационных полос увеличивается и достигает 200 мкм (рисунок 37 г). Вероятно, такое уширение деформационных полос приводит к образованию макротрещин на поверхности заготовки и соответствующему ее разрушению. Остальной объём материала иссечен огромным количеством разнонаправленных микрополос. Структура значительно измельчается, при этом границ исходных крупных зерен уже не наблюдается [126].

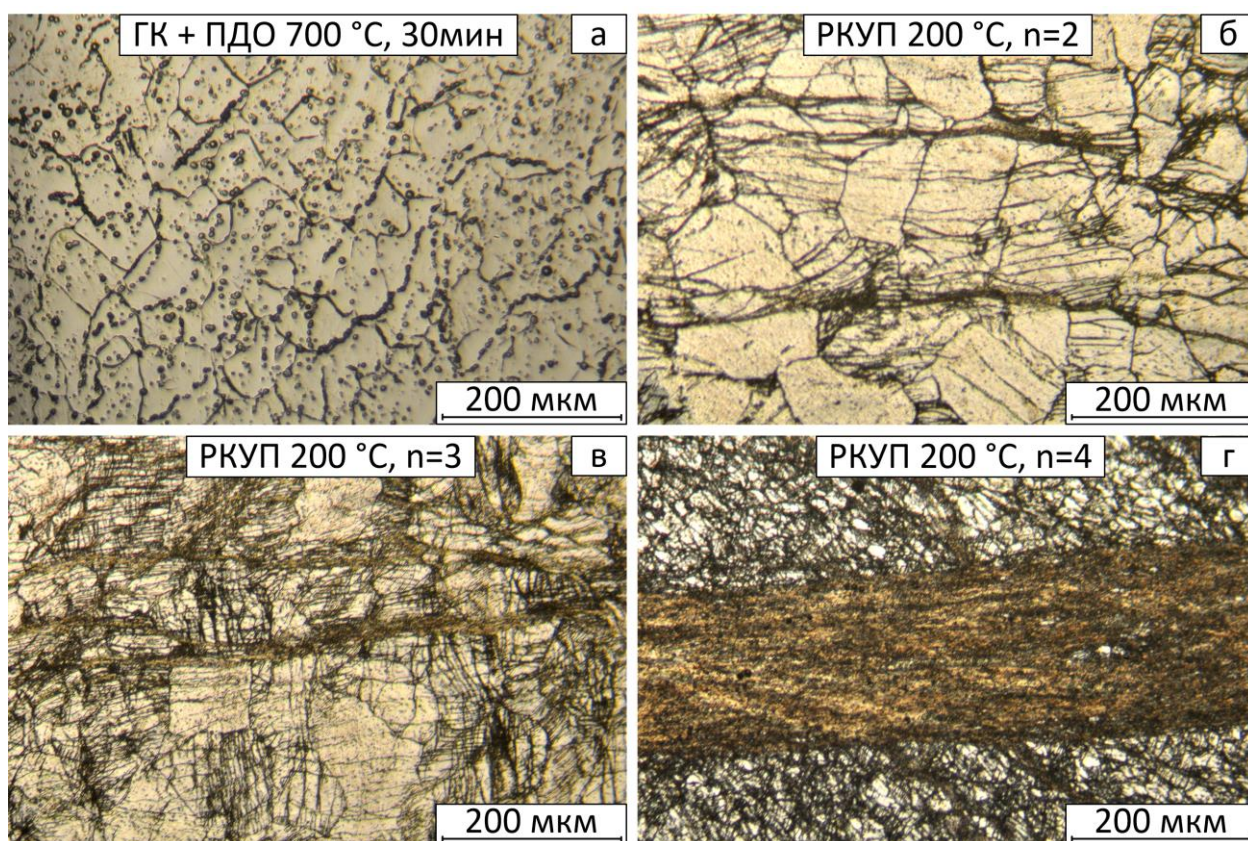


Рисунок 37 – Микроструктура сплава Ti-18Zr-15Nb в исходном состоянии: ГК + ПДО при 700 °C, в течение 30 мин (а) и после РКУП при 200 °C, n=2 (б); n=3 (в); n=4 (г) [126]

5.1.2 Влияние сочетания низкотемпературного РКУП и ПДО на микроструктуру и фазовый состав

Рентгеноструктурный анализ показал, что во всех режимах ПДО после РКУП n=3 при 200 °C основной фазовой составляющей является β -фаза (рисунок 38 а, в, г). После РКУП также наблюдается α'' -мартенсит (рисунок 38 а). ПДО при 400 °C в течение 30 мин приводит к образованию небольшого количества вторичных фаз: α -, α'' - и ω . Повышение температуры отжига до 500 °C (в течение 30 мин) увеличивает количество α -фазы, однако, при дальнейшем повышении температуры ПДО до 600 °C это количество уменьшается (рисунок 38 а). Кратковременный отжиг (5 мин) при температурах 500 и 525 °C приводит материал в двухфазное состояние (наблюдается α -фаза вместе с основной β -фазой) (рисунок 38 в). Повышение температуры кратковременного ПДО до 550–600 °C способствует образованию чистой β -фазы, а увеличение времени выдержки при 550 °C до 10 мин и выше приводит к образованию α -фазы (рисунок 38 в), но в гораздо меньшей степени, чем после ПДО при 500 °C. Эти результаты согласуются с высокотемпературной С-образной кривой изотермического $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения выше 500–525 °C. Следует отметить, что в том же

сплаве, но подвергнутом традиционной ТМО, включающей пластическую деформации холодной прокаткой, образование α -фазы при ПДО при 550 °С не наблюдается согласно [66,68]. Можно предположить, что РКУП приводит к повышению температуры и/или изменению кинетики $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения в этом сплаве [127].

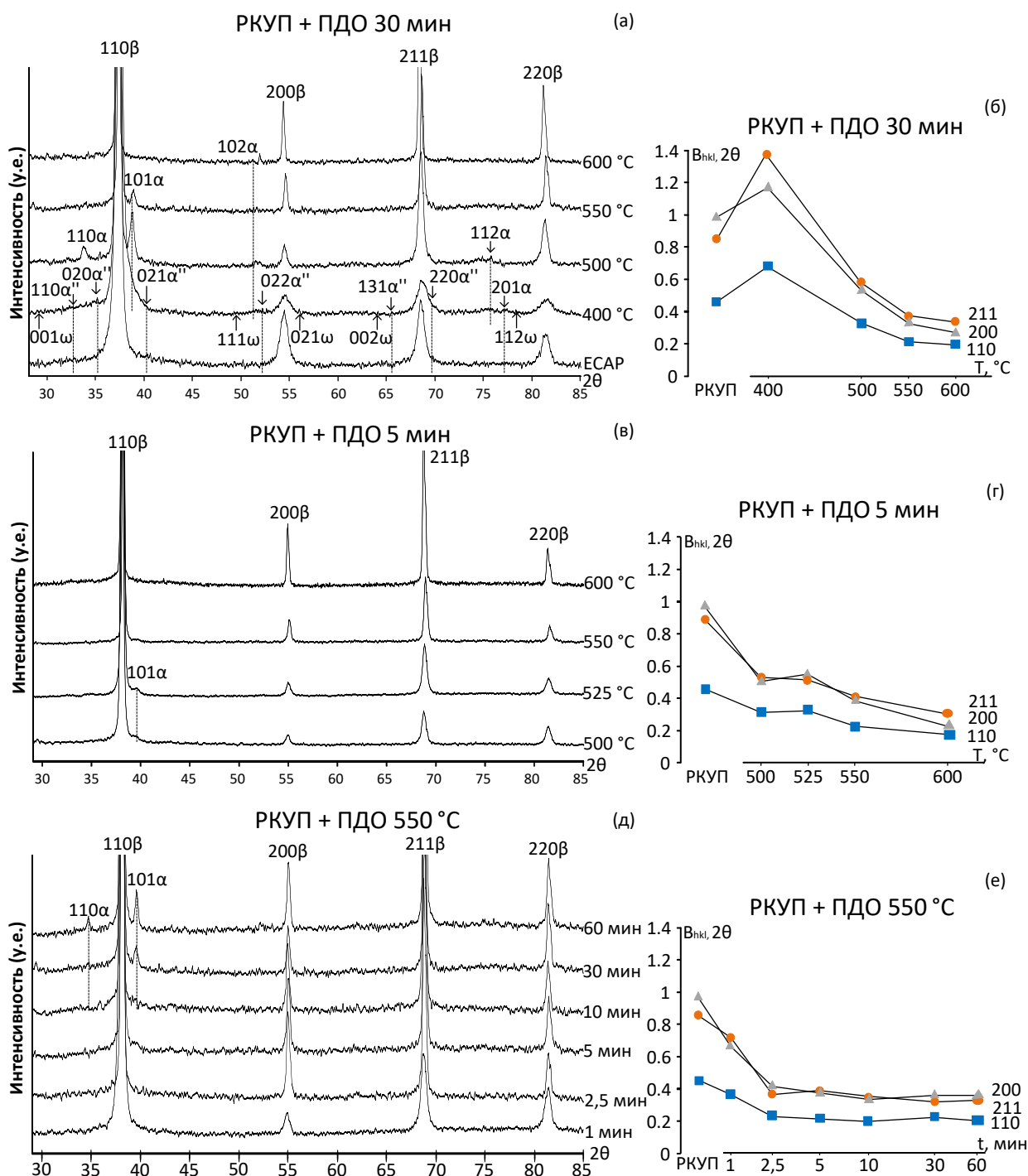


Рисунок 38 – Результаты рентгеноструктурного анализа сплава Ti-18Zr-15Nb после: РКУП + ПДО 30 мин (а, б); РКУП + ПДО 5 мин (в, г); РКУП + ПДО 550 °С (д, е); рентгеновские дифрактограммы (а, в, д); изменения ширины рентгеновской линии $\{110\}_\beta$ -фазы (а, г, е) [127]

Сразу после РКУП рентгеновские линии β -фазы значительно уширяются, что отражает увеличение концентрации дефектов решетки (рисунок 38 б, г, е). ПДО при 400 °С приводит к дополнительному уширению рентгеновских линий (рисунок 38 б), которое может быть вызвано микронапряжениями, сопровождающими образование вторичной ω -фазы [128]. Период решетки β -фазы (a_β) после всех режимов ТМО не изменяется и составляет $0,3344 \pm 0,0002$ нм. С повышением температуры ПДО от 400 °С до 600 °С ширина рентгеновских линий β -фазы уменьшается, сначала быстро, а затем постепенно, что соответствует процессам размягчения (возврат, полигонизация и рекристаллизация), происходящим в структуре. Ширина линий β -фазы при 550 °С монотонно уменьшается при отжиге в течение 1 и 2,5 мин. Дальнейшее увеличение времени отжига не приводит к существенному изменению ширины рентгеновских линий (рисунок 38 е) [127].

Металлографические исследования методом оптической микроскопии показывают, что РКУП $n=3$ приводит к формированию смеси деформационных полос: "широкие" полосы шириной 10–20 мкм, пересекающие все поле зрения на изображениях и ориентированные под углом $\sim 60^\circ$ к направлению прессования, "промежуточные" полосы шириной 5–8 мкм, параллельные направлению прессования, и "узкие" полосы шириной 3–5 мкм, параллельные широким полосам (рисунок 39 а). ПДО при 550 °С в течение 5 мин (рисунок 39 б) не приводит к существенному изменению микроструктуры. Однако, увеличение времени ПДО при 550 °С до 30 мин приводит к значительным структурным изменениям (рисунок 39 в), заключающимся в образовании новых мелких зерен размером 1–3 мкм (вследствие рекристаллизации) преимущественно в широких деформационных полосах. Отжиг при 600 °С, 5 мин (рисунок 39 г) способствует процессу рекристаллизации внутри широких и узких деформационных полос в большей степени, чем 30-минутный отжиг при 550 °С. При проведении ПДО при 600 °С в течение 30 мин рекристаллизация распространяется практически по всему объему материала, формируя однородную зеренную структуру со средним размером зерна 5–10 мкм (рисунок 39 д). Дальнейшее повышение температуры ПДО до 650 °С приводит к развитию рекристаллизации и увеличению среднего размера зерна до 10–20 мкм (рисунок 39 е) [127].

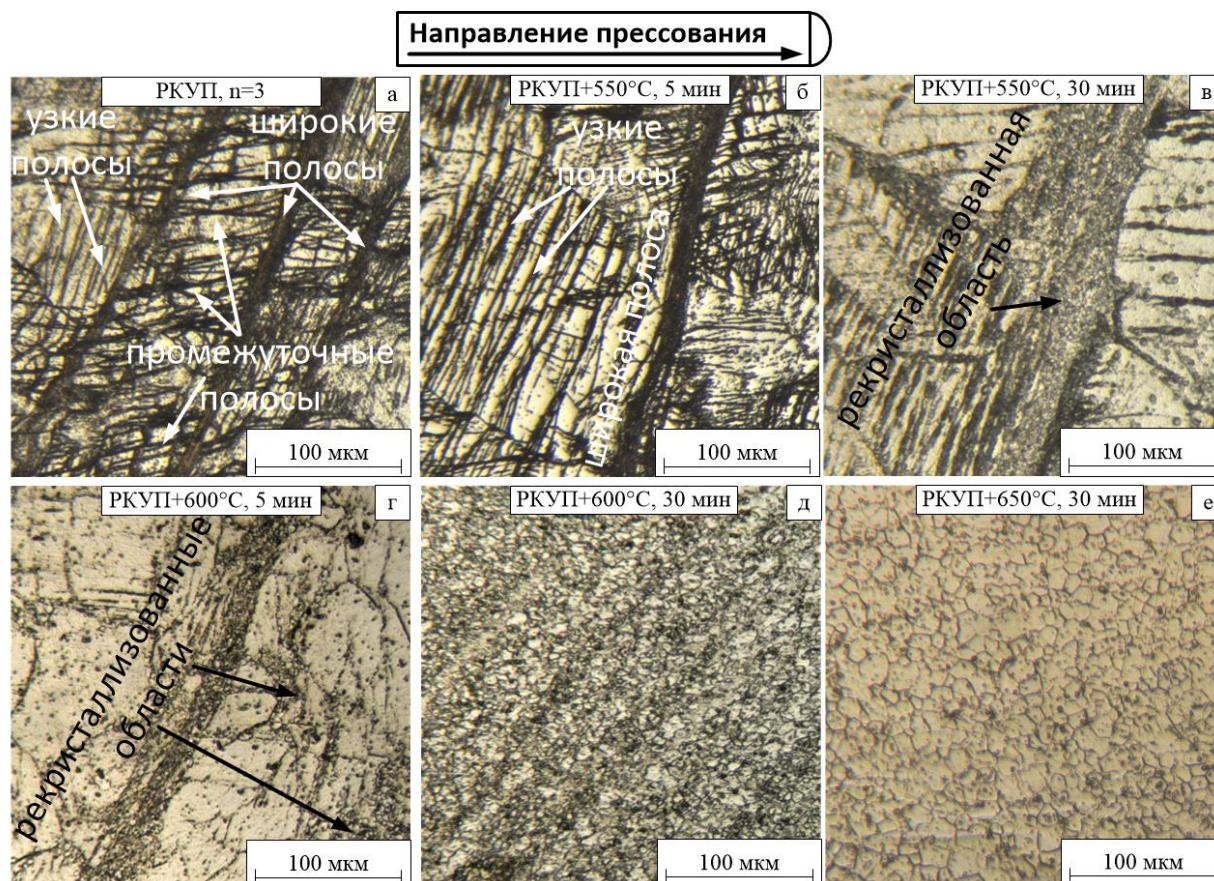


Рисунок 39 – Микроструктура сплава Ti-18Zr-15Nb

Более детальный анализ изменения микроструктуры и кристаллографической текстуры был проведен с использованием сравнения образцов, полученных после РКУП, с образцами, подвергнутыми 30-минутному отжигу при 550 °C и 5-минутному отжигу при 600 °C (рисунок 40).

Снимки сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и EBSD, сделанные с одного и того же участка, позволили изучить особенности микроструктуры в полосах деформации (рисунок 40). На рисунках 40 а, б показано, что исходное крупное зерно "разрезано" множеством полос деформации, а области малоугловых границ соседствуют с областями рекристаллизации высокоугловых границ, причем последние совпадают с полосами деформации. ПДО при 550 °C (30 мин) приводит к развитию рекристаллизации внутри широких полос деформации. Узкие полосы деформации совпадают с малоугловыми границами (рисунок 40 в, г). Следует отметить, что значительное количество нераспознанных областей (10–20 % зон белого цвета), присутствующих на EBSD-изображениях, обусловлено высокой плотностью дефектов и искажений кристаллической решетки. Повышение температуры ПДО до 600 °C приводит к увеличению зон рекристаллизации в широких и узких деформационных полосах (рисунок 40 д, е). [127].

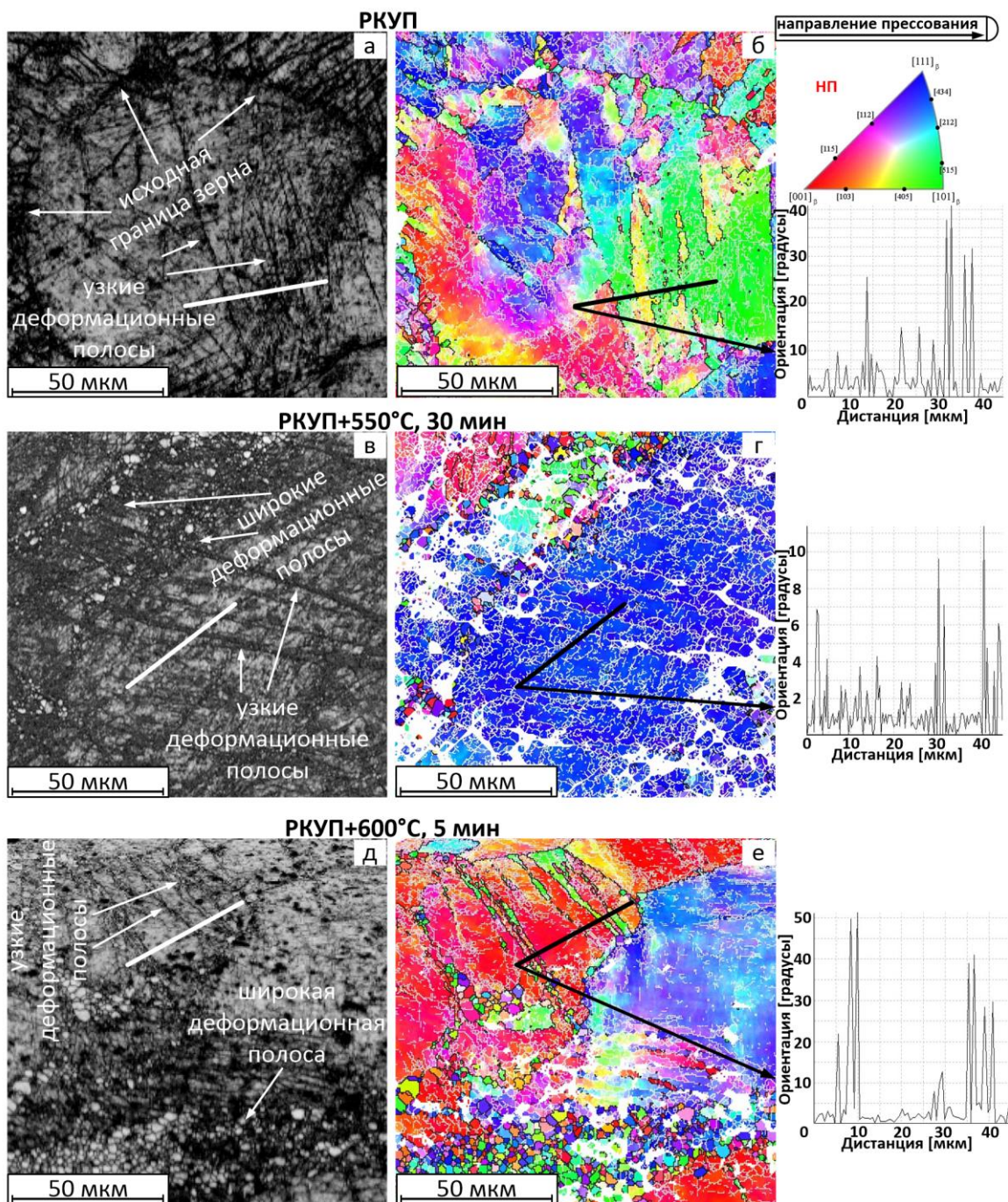


Рисунок 40 – Результаты анализа микроструктуры и текстуры Ti-18Zr-15Nb: РКУП (а, б), РКУП + ПДО 550 °С, 30 мин (в, г), и РКУП + ПДО 600 °С, 5 мин (д, е); СЭМ-изображения (а, в, д), EBSD-изображения (б, г, е). Черные линии соответствуют высокоугловым границам ($>15^\circ$), белые линии - малоугловым границам ($2-15^\circ$). Направление прессования НП [127]

Результаты исследования методом ПЭМ, представленные на рисунке 41, показывают детали эволюции микроструктуры после РКУП. В результате РКУП формируется неоднородная микроструктура β -фазы с большим количеством деформационных полос (рисунок 41 а, б). Присутствует также некоторое количество α'' -

мартенсита, индуцированного напряжением и стабилизированного пластической деформацией (рисунок 41 а, б). Рефлексы β -фазы и α'' -фазы на соответствующих МКД-картинах (рисунок 41 а, б) имеют малоугловое азимутальное размытие, вызванное повышенным несовершенством ориентации их кристаллических решеток из-за очень высокой плотности дислокаций. На рисунке 41 а показана полоса деформации шириной 300–350 нм. Внутри этой полосы деформации наблюдаются вытянутые наноразмерные структурные элементы с высокой плотностью дислокаций (рисунок 41 а). На рисунке 41 б показана полоса деформации шириной ~ 2 мкм, внутри которой наблюдаются области НСС и НЗС, сформированные в результате динамической полигонизации и рекристаллизации соответственно, в процессе РКУП [127].

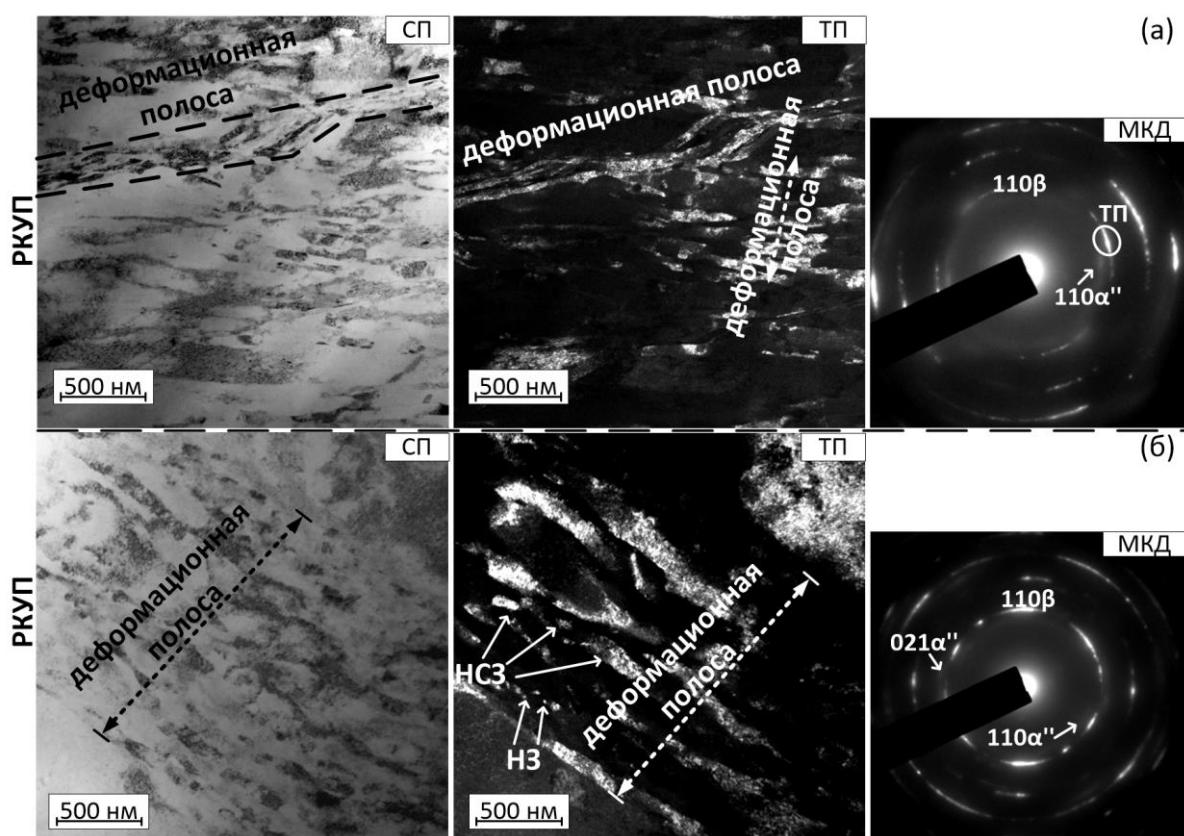


Рисунок 41 – ПЭМ-изображения выбранных типичных зон (а,б) сплава Ti-18Zr-15Nb после РКУП. Изображения в светлом поле (СП) и темном поле (ТП), МКД картины [127]

Особенности изменения фазового состава и микроструктуры изучали с помощью просвечивающей электронной микроскопии после РКУП и ПДО при 550 °C 2,5 мин (рисунок 42 а, б), 10 мин (рисунок 43 а, б), 60 мин (рисунок 44). В результате отжига при 550 °C в течение 2,5 мин сохраняется неоднородная микроструктура РКУП с небольшим количеством α'' -мартенсита (рисунок 42 а, б). Полигонизованная субзеренная структура β -

фазы формируется внутри исходных зерен в результате полигонизации исходной структуры с высокой плотностью дислокаций (рисунок 42 а). Процессы рекристаллизации и роста нанозерен/субзерен происходят преимущественно внутри полос деформации (рисунок 42 б). В результате формируется нанокристаллическая структура с размером зерна/субзерна β -фазы до 100 нм (рисунок 42 б).

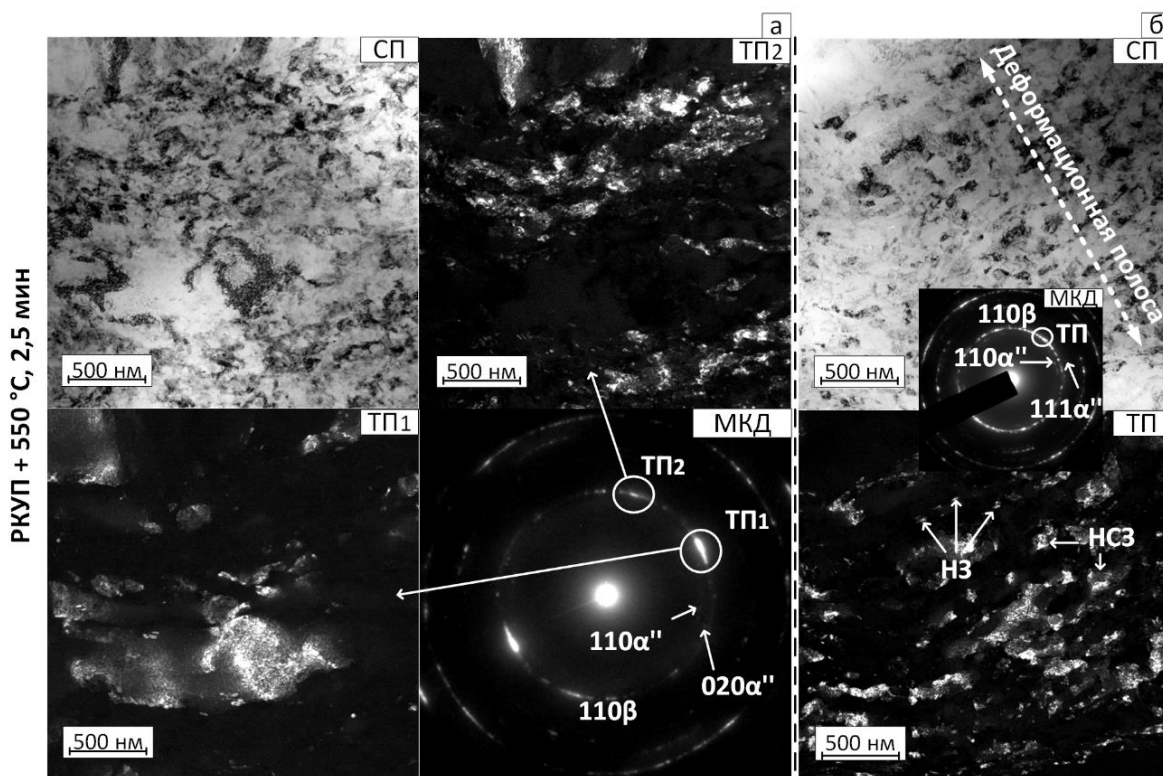


Рисунок 42 – ПЭМ-изображения выбранных типичных зон (а,б) сплава Ti-18Zr-15Nb после РКУП и ПДО (550 °C, 2,5 мин). Изображения в светлом поле (СП) и темном поле (ТП МКД картины [127])

Увеличение времени отжига до 10 мин приводит к образованию некоторого количества α -фазы в виде вытянутых пластин толщиной не более 50 нм (рисунок 43 а). При этом сохраняется структурная неоднородность и остаются участки с изначально крупными зернами. Размер рекристаллизованных зерен, образующихся внутри полос деформации, увеличивается, но не превышает 150 нм (рисунок 43 а, б).

После ПДО в течение 60 мин структурные элементы β -фазы внутри полос деформации увеличиваются до субмикронного диапазона размеров. Количество α -фазы увеличивается, что видно по темнопольным изображениям и усилившимся рефлексам на микродифракционных картинах (рисунок 44). Форма частиц α -фазы меняется на преимущественно глобулярную, а размер увеличивается до 50–100 нм (рисунок 44). Таким

образом показано, что с увеличением продолжительности ПДО с 10 до 60 мин при 550 °С форма осажденных частиц α -фазы меняется от вытянутых пластин до глобулярных [127].

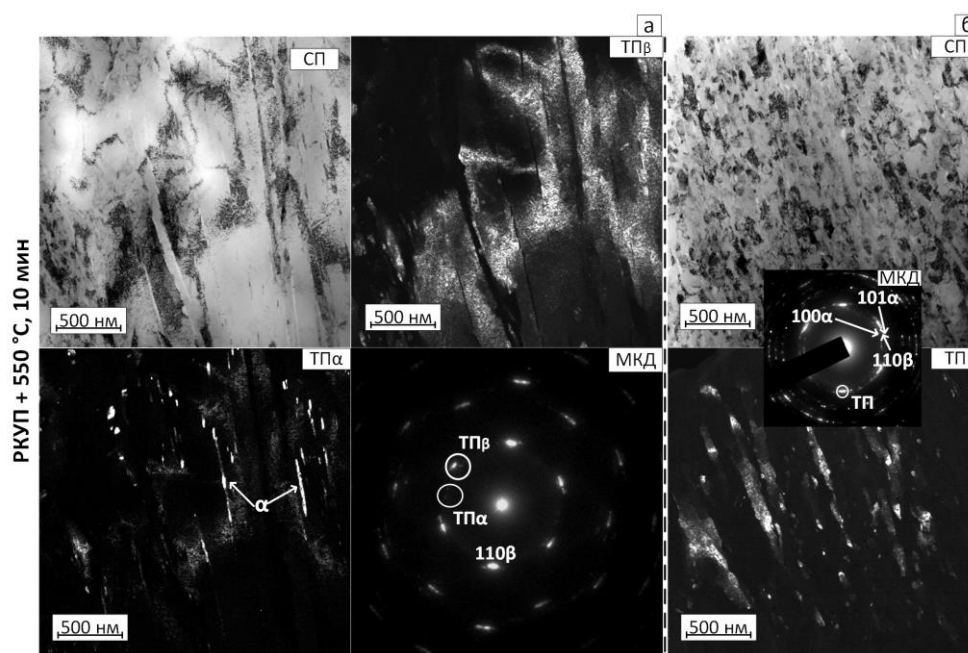


Рисунок 43 – ПЭМ-изображения выбранных типичных зон (а,б) сплава Ti-18Zr-15Nb после РКУП и ПДО (550 °С, 10 мин). Изображения в светлом поле (СП) и темном поле (ТП), МКД картины [127]

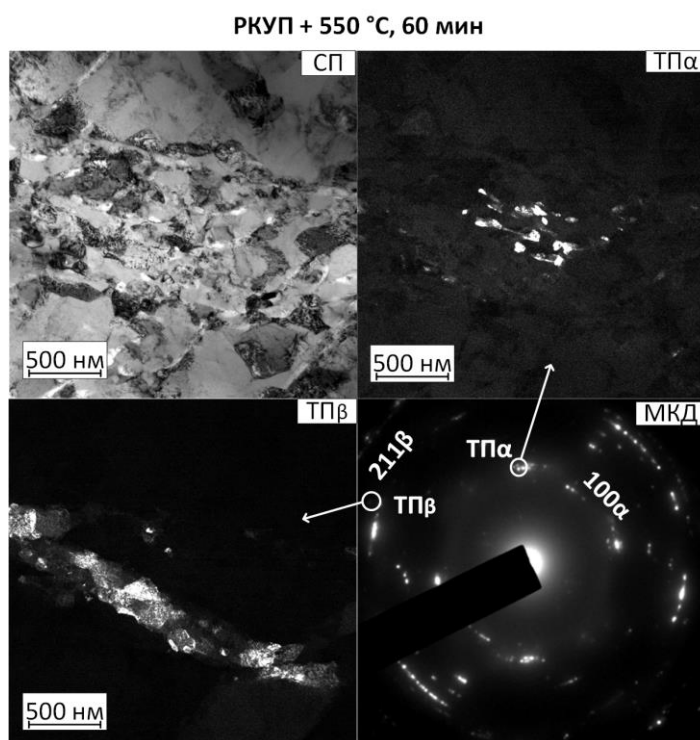


Рисунок 44 – ПЭМ-изображения сплава Ti-18Zr-15Nb после РКУП и ПДО (550 °С, 60 мин). Изображения в светлом поле (СП) и темном поле (ТП), а также МКД картины [127]

5.1.3 Влияние сочетания низкотемпературного РКУП и ПДО на механические и функциональные свойства

Результаты измерения твердости сплава после применения всех режимов ПДО представлены на рисунке 45. После ПДО при 400 °С твердость увеличивается до 325 HV за счет дисперсионного упрочнения, обусловленного образованием наночастиц α -фазы и, возможно, ω -фазы. Повышение температуры ПДО до 500–550 °С (30 мин) приводит к небольшому снижению значений HV, что свидетельствует о сохранении упрочнения, вызванного образованием α -фазы. После ПДО при 600–650 °С (30 мин) уровень HV возвращается к исходному недеформированному значению (рисунок 45 а). После кратковременного отжига твердость сначала снижается (с 283 до 225 HV после ПДО при 500 °С, 5 мин), а затем возрастает (245 HV после ПДО при 525 °С, 5 мин); и далее продолжает снижаться с повышением температуры отжига (550–600 °С) (рисунок 45 б). Увеличение значения HV после ПДО при 525 °С (5 мин) можно объяснить упрочнением в результате выделения α -фазы, что подтверждает изменения в кинетике ее образования. Увеличение продолжительности ПДО при 550 °С (рисунок 45 в) приводит к тому, что значения HV сначала уменьшаются (220–240 HV после ПДО при 550 °С, 1–5 мин), а затем увеличиваются до 250–270 HV после ПДО при 550 °С, 10–60 мин). Таким образом, можно предположить, что упрочнение, вызванное образованием α -фазы, более значительно, чем разупрочнение, вызванное процессами полигонизации и рекристаллизации [127].

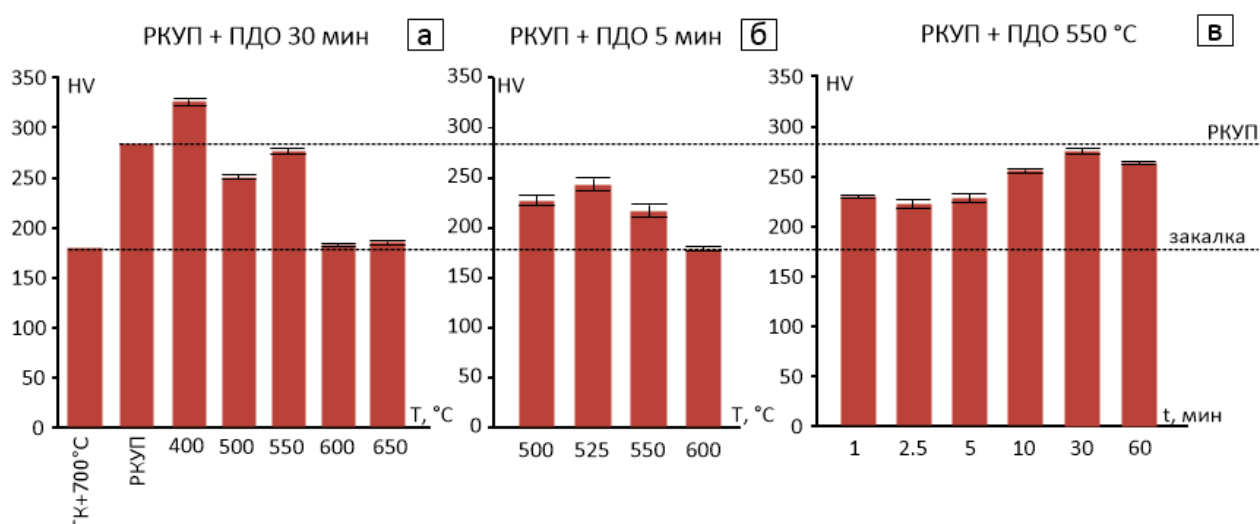


Рисунок 45 – Твердость сплава Ti-18Zr-15Nb после: РКУП + ПДО 30 мин (а); РКУП + ПДО 5 мин (б); РКУП + ПДО 550 °С (в) [127]

На рисунке 46 показаны типичные диаграммы напряжение–деформации при растяжении и соответствующие значения фазового предела текучести, дислокационного предела текучести, предела прочности и относительного удлинения до разрушения (исходные данные, использованные для построения рисунка 46, приведены в таблице 7) [127].

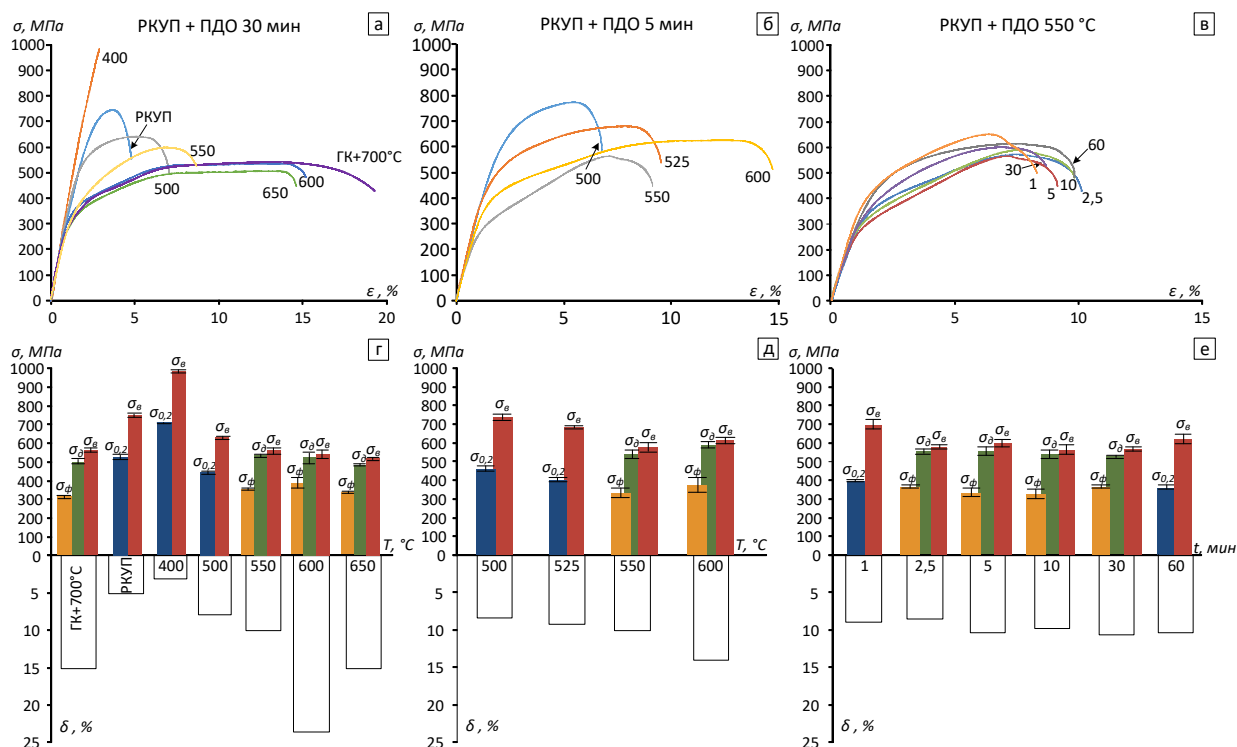


Рисунок 46 – Механические характеристики сплава Ti-18Zr-15Nb: диаграммы напряжение-деформация (а-в); гистограммы механических свойств после (г-е): РКУП + ПДО (30 мин) (а, г); РКУП + ПДО (5 мин) (б, д); РКУП + ПДО при 550 °С (в, е) [127]

Прочностные характеристики хорошо коррелируют с результатами измерений твердости (рисунок 46). По сравнению с исходным недеформированным состоянием, РКУП значительно увеличивает предел прочности σ_{σ} , с 580 до 760 МПа (рисунок 46 а, г). После отжига при 400 °С (30 мин) сплав находится в наиболее упрочненном состоянии (~980 МПа), но становится хрупким ($\delta < 3\%$) (рисунок 46 а, г) из-за изменений в фазовом составе. Дальнейшее повышение температуры ПДО приводит к снижению прочности и повышению пластичности. Полное восстановление пластичности ($\delta > 20\%$) достигается после отжига при 600 °С и связано с рекристаллизацией всего объема сплава. Следует отметить, что визуальное различие между дислокационным пределом текучести и фазовым пределом текучести, связанное с выраженной сверхупругостью, наблюдается после ПДО в интервале 550–650 °С (рисунок 46 г в сравнении с рисунком 46 б-е) [127].

После кратковременного (5 мин) отжига при 500 °С прочность материала сравнима с прочностью после РКУП, но пластичность выше (рисунок 46 б, д). При повышении температуры до 550 °С прочность монотонно снижается, а пластичность увеличивается ($\delta=9,8\%$). Небольшое снижение прочности и значительное увеличение пластичности после ПДО при 600 °С по сравнению с ПДО при 550 °С объясняется увеличением количества высокоугловых границ вследствие процесса рекристаллизации [127].

Таблица 7 – Механические и функциональные свойства сплава Ti-18Zr-15Nb после РКУП и ПДО [127]

ТМО	σ_{ϕ} , МПа	σ_{δ} , МПа	$\Delta\sigma$, МПа	σ_{ϵ} , МПа	δ , %	$\epsilon_r^{SE_{max}}$, %	HV
ГК+700°С, 30 мин	150	350	195	577	15	2,3	177±4
РКУП n=3	*525±34		-	757±23	5,1±0,4	0,2	283±4
400 °С, 30 мин	*677±80		-	983±35	3,2±0,7	0,1	325±12
500 °С, 5 мин	*464±36		-	733±34	8,1±0,9	1,4	234±12
500 °С, 30 мин	*471±40		-	703±115	7,1±1,5	0,5	250±10
525 °С, 5 мин	*412±21		-	688±7	9,4±0,8	1,3	244±14
550 °С, 1 мин	188±24	579±61	374±65	607±73	8,4±0,2	2,4±0,2	230±8
550 °С, 2,5 мин	205±15	559±17	266±76	585±15	8,7±1,4	2,8±0,3	222±13
550 °С, 5 мин	180±51	516±54	318±30	574±25	9,8±0,7	2,8±0,4	228±16
550 °С, 10 мин	198±22	525±70	292±70	575±36	9,3±1,4	2,4±0,1	255±8
550 °С, 30 мин	202±14	518±14	281±70	563±30	10,1±1,0	1,3±0,4	275±11
550 °С, 60 мин	*359±33		-	596±52	10,0±1,0	1,5±0,4	263±8
600 °С, 5 мин	240±26	585±33	347±38	614±28	14,0±1,5	3,4±0,2	183±3
600 °С, 30 мин	249±25	509±37	283±17	555±34	23,6±7,3	3,1±0,3	182±8
650 °С, 30 мин	190±18	473±10	283±16	507±10	15,1±3,0	2,9±0,4	184±7
* $\sigma_{0,2}$							

Изменение времени выдержки в процессе ПДО при постоянной температуре (550 °С) наглядно иллюстрирует протекание процессов разупрочнения, вызванного полигонизацией/рекристаллизацией, и упрочнения, вызванного выделением α -фазы. После очень короткого (1 мин) ПДО при 550 °С σ_{ϵ} несколько снижается по сравнению с РКУП: с 760 до 695 МПа (рисунок 46 е). Увеличение времени ПДО до 2,5 мин приводит не к снижению прочности, а к появлению разницы между дислокационным и фазовым пределом

текучести ($\Delta\sigma$). Значение $\Delta\sigma$ достигает максимума (~240 МПа) после ПДО при 550 °С (5 мин), затем снижается с увеличением времени ПДО (рисунок 46 е) и становится неразличимым после ПДО при 550 °С (60 мин). По мере увеличения времени отжига с 10 до 60 мин значение σ_0 также увеличивается, что отражает доминирующее влияние упрочнения выделением α -фазы (рисунок 46 в, е) [127].

На рисунке 47 показаны отдельные диаграммы нагрузки-разгрузки с увеличением деформации в каждом цикле. Эволюция фазового σ_f и дислокационного σ_d пределов текучести, накопленной остаточной деформации ε_{acc} и сверхупругой деформации ε_r^{SE} , определенных по этим диаграммам, представлена на рисунке 48 а-и [127].

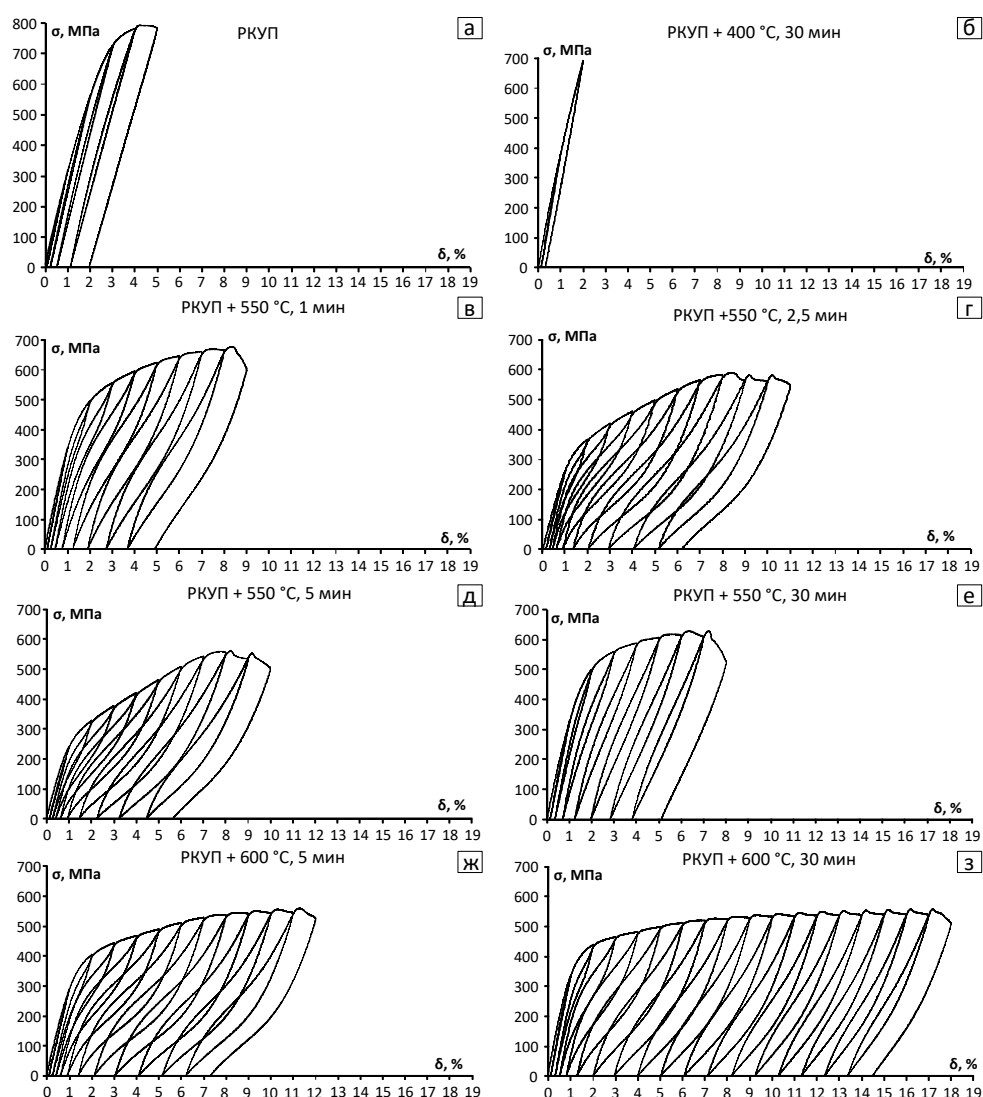


Рисунок 47 – Диаграммы нагрузки-разгрузки сплава Ti-18Zr-15Nb после: РКУП (а); РКУП + ПДО 400 °С, 30 мин (б); РКУП + ПДО 550 °С, 1 мин (в); РКУП + ПДО 550 °С, 2,5 мин (г); РКУП + ПДО 550 °С, 5 мин (д); РКУП + ПДО 550 °С, 30 мин (е); РКУП+ ПДО 600 °С, 5 мин (ж); РКУП + ПДО 600 °С, 30 мин (з) [127]

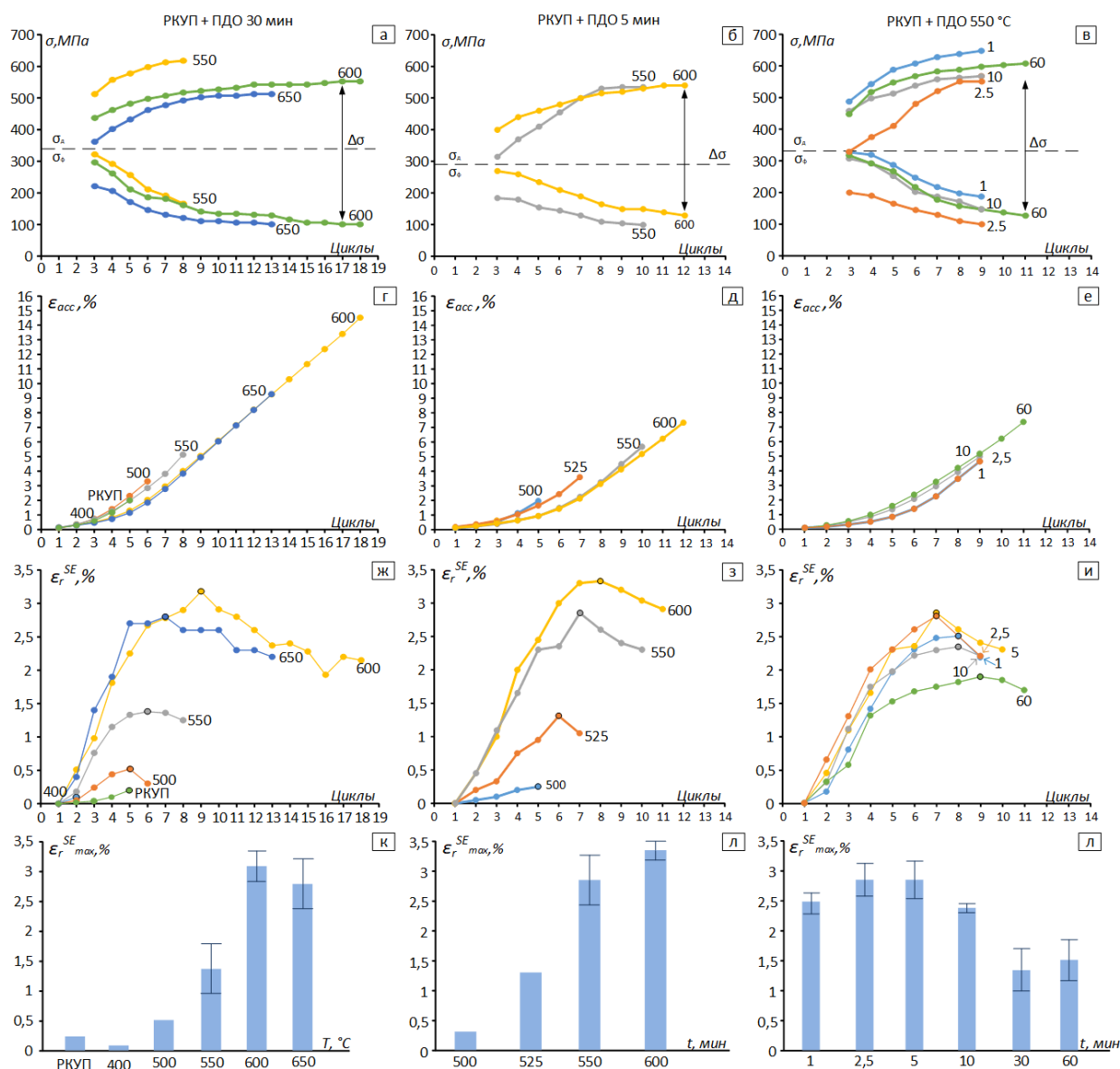


Рисунок 48 – Эволюции фазовых и дислокационных пределов текучести (а-в), накопленных деформаций (г-е), суперупругих деформаций как функции наведенной деформации (ж-и); значения максимальной суперупругой деформации ($\epsilon_r^{SE max}$) сплава Ti-18Zr-15Nb (к-м); РКУП + ПДО, 30 мин (а, г, ж, к); РКУП + ПДО, 5 мин (б, д, з, л); РКУП + ПДО 550 °C(в, е, и, м) [127]

При циклических испытаниях сплав находится в наиболее упрочненном состоянии после РКУП и РКУП + ПДО при 400 °C и практически не проявляет суперупругости (рисунок 47 а, б и рисунок 48 ж, к). Во всех остальных случаях суперупругое поведение наблюдается уже с первого цикла, а форма "суперупругой петли" совершенствуется по мере увеличения наведенной деформации (рисунок 47). Значение дислокационного предела текучести значительно увеличивается в течение первых 10 циклов (рисунок 48 а-в). Одновременно с этим уменьшается фазовый предел текучести, что сопровождается

улучшением сверхупругого поведения [62,129]. Увеличение разности дислокационного и фазового пределов текучести $\Delta\sigma$ связано с явлением упрочнения пластической деформации. После всех обработок, приводящих к ярко выраженному сверхупругому поведению, эта разница достигает примерно одного и того же уровня 450–500 МПа [127].

С точки зрения применения, значения накопленной деформации ε_{acc} и сверхупругой деформации ε_r^{SE} являются основными количественными характеристиками функционального поведения СПФ. После РКУП + ПДО при 600–650 °С (30 мин) и при 550 °С (1–5 мин) сплав демонстрирует быстрый рост сверхупругой деформации и медленное накопление остаточной деформации (рисунок 48 г-е). Стоит отметить, что во всех этих случаях сплав находится в однофазном β -состоянии. После этих маршрутов ПДО сверхупругая деформация достигает максимальных значений на 7–9-м циклах ($\varepsilon_r^{SEmax} \geq 2,8 \%$). Эти значения в два раза больше, чем у сверхупругого сплава Ti-35Nb-3Zr-2Ta после РКУП при 500 °С [95], и на том же уровне, что и у СПФ Ti-19Zr-14Nb после ТМО [60]. Наибольшая максимальная сверхупругая деформация $\varepsilon_r^{SEmax} \approx 3,4 \%$ реализуется в сплаве после кратковременного (5 мин) отжига при 600 °С (рисунок 48 л) [127].

* *

*

Таким образом, было показано, что в результате РКУП при 200 °С формируется смешанная структура с образованием деформационных полос. По результатам световой микроскопии наибольшее структурное измельчение реализуется в результате 4 проходов РКУП, однако, такое увеличение числа циклов приводит к формированию трещин на поверхности заготовок и последующему их разрушению. В связи с этим дальнейшие исследования влияния сочетания низкотемпературного РКУП и ПДО проводили после 3-х проходов прессования.

3 прохода РКУП на оснастке диаметром 20 мм при 200 °С приводит к образованию неоднородной микроструктуры β -фазы, характеризующейся наличием значительного количества разноориентированных деформационных полос с нанозеренной и наносубзеренной структурой β -фазы. Повышение количества проходов РКУП до 4 приводит к значительному уширению полос деформации, образованию трещин на поверхности заготовки и её разрушению.

Кратковременный ПДО (5 мин) при 550–600 °С после РКУП (n=3) при 200 °С способствует развитию процессов рекристаллизации в полосах деформации и полигонизации остального объёма материала. Увеличение продолжительности ПДО при 550 °С до ≥ 10 мин приводит к образованию α -фазы, указывая на повышение температуры и/или изменении кинетики $\beta \rightarrow \alpha$ превращения сплава в результате РКУП при 200 °С. После

ПДО при 600 °С (30 мин) рекристаллизация распространяется по всему объему материала, формируя однородную структуру β -фазы со средним размером зерен 5–10 мкм.

После РКУП (n=3) при 200 °С прочность сплава значительно возрастает (с $\sigma_s=580$ до 760 МПа). После ПДО при 400 °С, 30 мин сплав достигает максимальной прочности ($\sigma_s \approx 980$ МПа), но становится хрупким и не проявляет сверхупругости из-за образования вторичных α -, α'' - и ω -фаз. Дальнейшее повышение температуры ПДО приводит к уменьшению прочности, увеличению пластичности и сверхупругой обратимой деформации. Кратковременный ПДО при 550–600 °С сохраняет высокую прочность ($\sigma_s \geq 600$ МПа) при удовлетворительной пластичности ($\delta \geq 10$ %). Величина сверхупругой обратимой деформации достигает максимума $\varepsilon_{r\max}^{se} = 3,4$ % после ПДО при 600 °С (5 мин).[127].

5.2 Влияние комбинированной ТМО, включающей высокотемпературное РКУП, на структурообразование, механические и функциональные свойства сплава Ti-Zr-Nb

Исследование влияния высокотемпературного РКУП при 500 °С на структуру, свойства и функциональное усталостное поведение сплава Ti-18Zr-15Nb проводили в сопоставлении с результатами изучения структуры и свойств наиболее рационального режима низкотемпературного РКУП при 200 °С n=3 прохода и ПДО при 600 °С в течение 5 мин.

5.2.1 Влияние высокотемпературного РКУП и ПДО на микроструктуру и фазовый состав

Рентгеноструктурный анализ сплава после различных режимов высокотемпературного РКУП подтверждает, что основной фазовой составляющей является β -фаза (рисунок 49 а). На рентгеновских дифрактограммах видны очень линии вторичных фаз. Хотя точная идентификация этих линий затруднена, можно с высокой вероятностью утверждать о наличии в фазовом составе малого количества α - и α'' -фаз после РКУП500-4, РКУП200-3+600-5 и РКУП500-8+600-5. С другой стороны, на дифрактограмме после РКУП500-8 отчетливо видны линии только α -фазы [130].

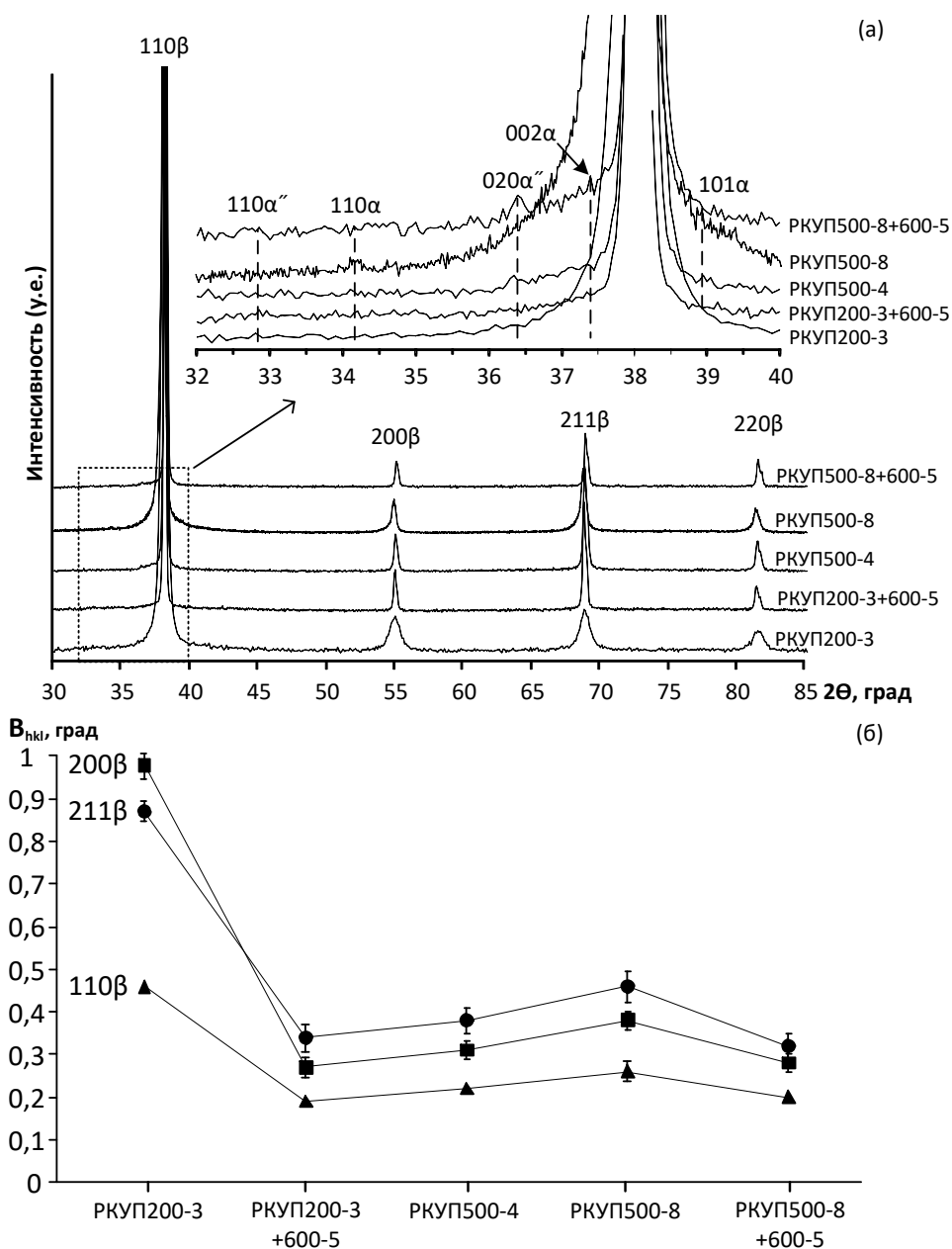


Рисунок 49 – Рентгеновские дифрактограммы сплава Ti-18Zr-15Nb после различных режимов РКУП (а); ширина рентгеновских линий β -фазы сплава Ti-18Zr-15Nb после различных режимов РКУП (б) [130]

Изменения ширины рентгеновских линий β -фазы, представленные на рисунке 49 б, отражают эволюцию дефектности решетки в результате применения различных режимов РКУП. После низкотемпературного РКУП рентгеновские линии β -фазы наиболее уширены, что отражает повышенную концентрацию дефектов решетки. Ширина рентгеновских линий после РКУП500-8 несколько больше, чем после РКУП500-4, что указывает на значительный вклад увеличенного числа циклов РКУП в повышение концентрации дефектов кристаллического строения и соответствующее субструктурное упрочнение сплава. Наблюдаемое уменьшение ширины линии после ПДО при 600 °C в течение 5 мин

свидетельствует о размягчении материала вследствие полигонизации и рекристаллизации. После всех режимов РКУП соответствующий параметр решетки β -фазы соответствует $a=3,344\pm0,004 \text{ \AA}$, что согласуется с результатами, полученными для того же сплава ранее.

EBSD-изображения, приведенные на рисунке 50, демонстрируют микроструктуру сплава после различных режимов РКУП. Высокотемпературное РКУП500-4 приводит к формированию сильно деформированной структуры с высокой плотностью дефектов на субграницах (рисунок 50 а). Некоторые элементы структуры (зерна, субзерна) вытянуты в направлении прессования. Локально наблюдаются очень мелкие рекристаллизованные зерна, но на субграницах преобладают малоугловые разориентировки. Увеличение числа проходов от РКУП500-4 до РКУП500-8 способствует общему повышению плотности дефектов в материале (рисунок 50 б). Однако, несмотря на то, что общее количество границ увеличивается почти в 2 раза на том же участке длиной 50 мкм после РКУП500-8, отношение малоугловых границ зерен (субграниц) к общему количеству границ остается прежним: 89,7 % после РКУП500-4 и 89,4 % после РКУП500-8 (рисунок 50 а, б). Это свидетельствует об общем измельчении зеренно-субзеренной структуры. После РКУП500-4 и РКУП500-8 преобладают элементы структуры случайной формы и размеров, а наличие большого количества малоугловых границ свидетельствует о протекании в материале процессов динамической полигонизации (рисунок 50 а, б). ПДО при 600 °С в течение 5 мин после РКУП500-8 приводит к формированию преимущественно статически рекристаллизованной структуры со средним размером зерна 4 ± 1 мкм. Малоугловые границы практически отсутствуют (рисунок 50 в). Тот же кратковременный отжиг сплава после низкотемпературного РКУП200-3 приводит к формированию смешанной структуры. Статическая рекристаллизация реализуется не полностью, и участки с мелкими рекристаллизованными зернами занимают 20 ± 5 % от всей площади. В то же время в структуре наблюдаются статически полигонизованные области с большим количеством малоугловых границ (рисунок 50 г). Важно отметить, что по соотношению количества малоугловых границ к общему количеству границ высокотемпературное РКУП приводит к более высоким значениям, чем низкотемпературное РКУП+ПДО, и это соотношение составляет ~90 % для РКУП при 500 °С и ~60 % для РКУП при 200 °С (рисунок 50 а, б, г) [130].

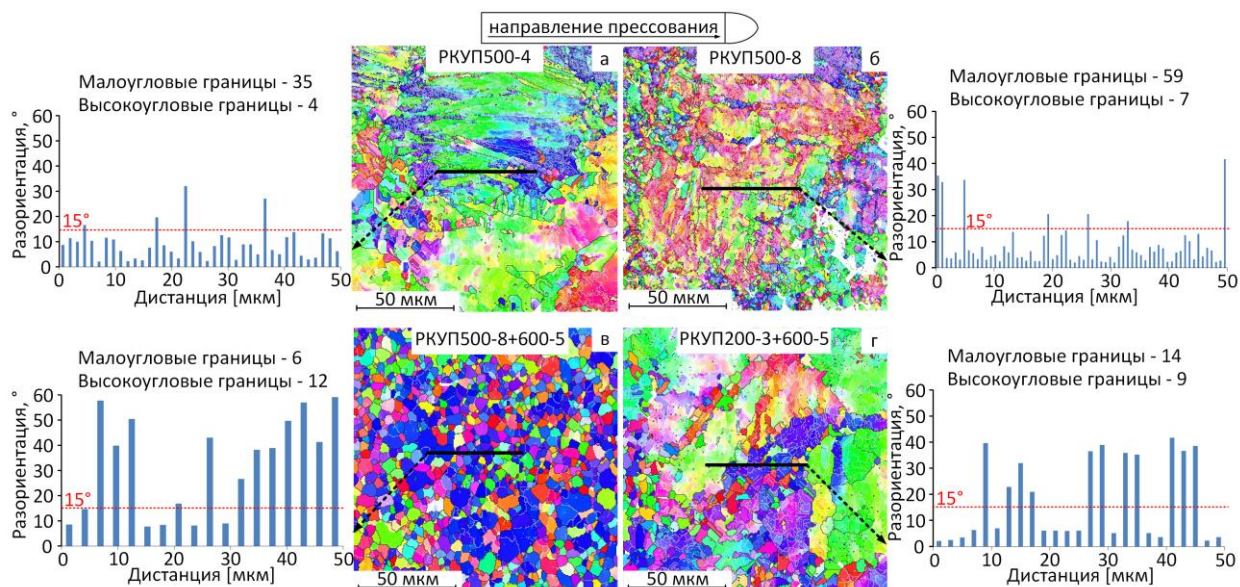


Рисунок 50 – EBSD-изображения после: РКУП500-4 (а), РКУП500-8 (б), РКУП500-8+600-5 (в), РКУП200-3+600-5 (г). Черные линии соответствуют высокоугловым границам ($>15^\circ$), белые линии - малоугловым границам ($2-15^\circ$) [130]

На рисунке 51 показаны обратные полюсные фигуры, построенные в направлении прессования, со шкалами интенсивности, рассчитанными по EBSD-изображениям (рисунок 50). Образцы после РКУП500-4 и после РКУП500-8 демонстрируют схожую кристаллографическую текстуру в направлении $[011]_\beta$ (рисунок 51 а, б). Следует отметить, что для СПФ аналогичного состава (Ti-18Zr-14Nb) направление $[011]_\beta$ соответствует максимальной величине кристаллографического ресурса обратимой деформации $\sim 6\%$, поэтому является наиболее благоприятным из возможных [65]. В результате ПДО 600°C в течение 5 мин образец РКУП500 демонстрирует сильную кристаллографическую текстуру в направлении $[111]_\beta$ (рисунок 51 в), что соответствует относительно низкой теоретической обратимой деформации ($\sim 2-3\%$) [65]. В образце РКУП200-3 после такого же кратковременного отжига формируется дисперсная текстура без предпочтительной ориентации (рисунок 51 г). Это можно объяснить взаимодействием текстур, образовавшихся в результате процессов статической полигонизации и статической рекристаллизации [130].

Результаты локального исследования тонкой структуры и фазовых состояний сплава Ti-18Zr-15Nb методом ПЭМ, представленные на рисунках 52-54, коррелируют с результатами рентгеноструктурного и EBSD-анализа и уточняют некоторые детали структуры, субструктуры и фазового состава. Следует отметить, что метод EBSD позволяет всесторонне оценить состояние структуры после обработки РКУП500-8+600-5, что исключает необходимость проведения дополнительного анализа методом ПЭМ.

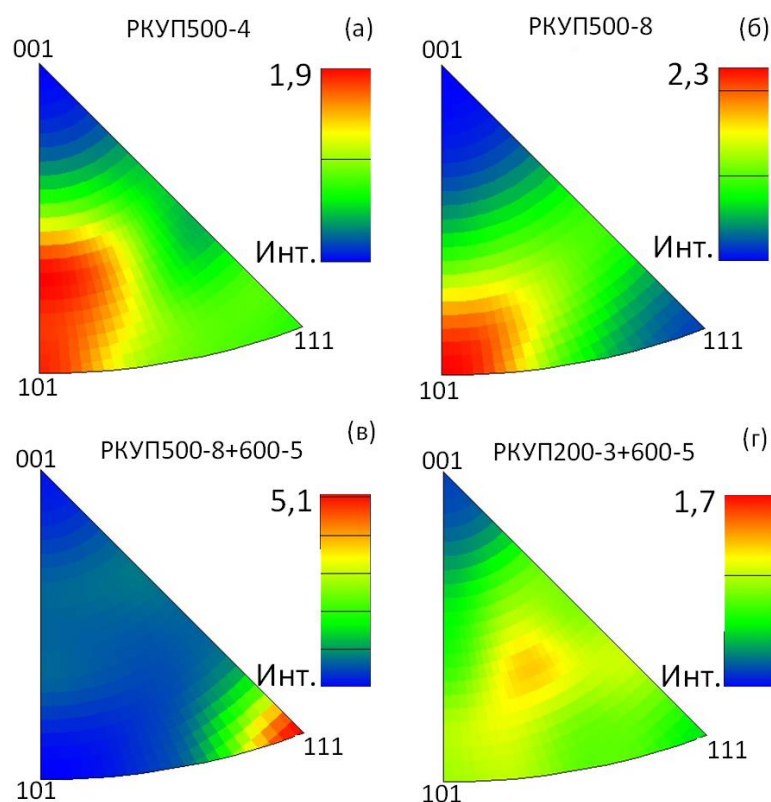


Рисунок 51 – Обратные полюсные фигуры после: RКУП500-4 (а); RКУП500-8 (б); RКУП500-8+600-5 (в); RКУП200-3+600-5 (г) [130]

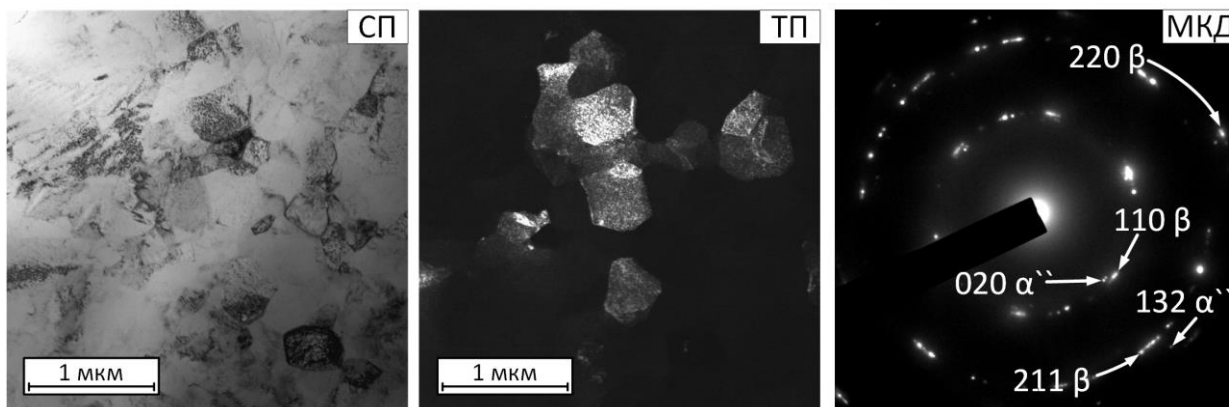


Рисунок 52 – ПЭМ изображения сплава Ti-18Zr-15Nb после RКУП500-4. Изображения в СП и ТП, а также МКД-картины [130]

После RКУП500-4 формируется субмикроструктурная структура β -фазы со средним размером зерна/субзерна около 500 нм (рисунок 52). На МКД-картине помимо основной β -фазы видны рефлексы α - и α'' -фазы. Рефлексы β -фазы и α'' -фазы на соответствующих МКД-картинах (рисунок 52) проявляют малоугловое азимутальное размытие, вызванное повышенным несовершенством ориентации кристаллической решетки из-за высокой плотности дислокаций, вносимой пластической деформацией

матрицы и наследуемой α'' -мартенситом. На ТП изображениях внутри зерен наблюдаются субзерна [130].

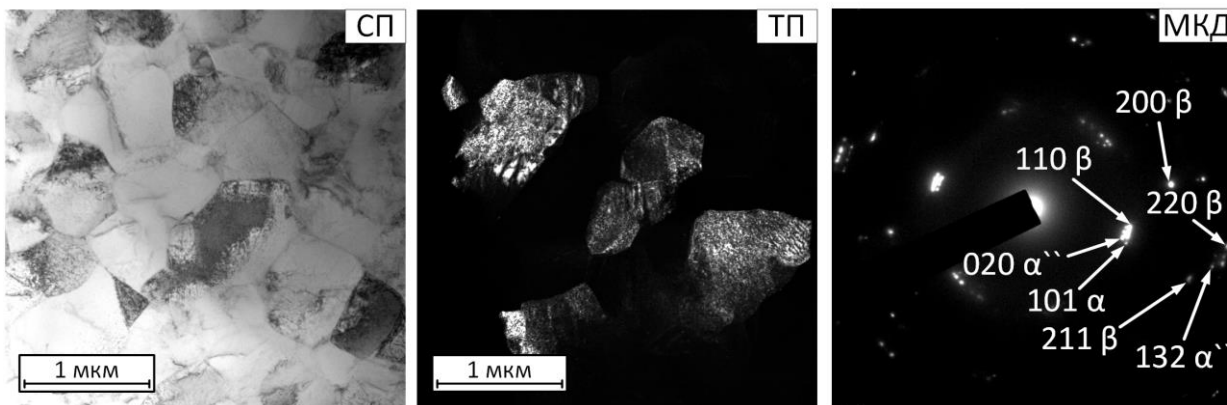


Рисунок 53 - ПЭМ изображения сплава Ti-18Zr-15Nb после РКУП500-8. Изображения в СП и ТП, а также МКД-картины [130]

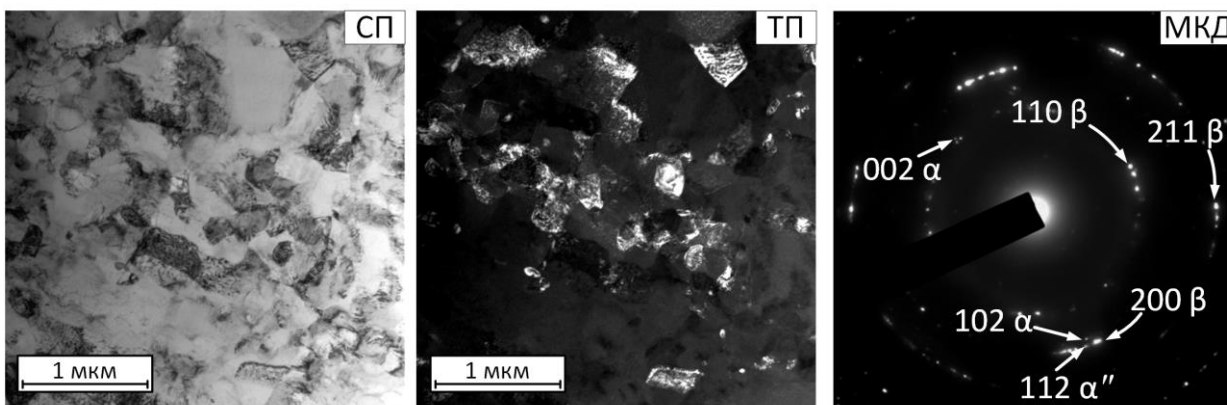


Рисунок 54 - ПЭМ изображения сплава Ti-18Zr-15Nb после РКУП200-3+600-5. Изображения в СП и ТП, а также МКД-картины [130]

После РКУП500-8 на МКД-картинах присутствуют рефлексы α - и α'' -фаз (рисунок 53). Этот факт уточняет фазовый состав, так как рефлексы α'' не были обнаружены на рентгеновской дифрактограмме после РКУП500-8 (рисунок 49 а). РКУП200-3+600-5 приводит к формированию субмикроструктурной структуры β -фазы с наличием отдельных нанозерен/наносубзерен размером 100–200 нм (рисунок 54) [130].

5.2.2 Влияние высокотемпературного РКУП и ПДО на механические и функциональные свойства

Диаграммы «напряжение–деформация» после статических испытаний на растяжение представлены на рисунке 55, а сравнение механических свойств в таблице 8.

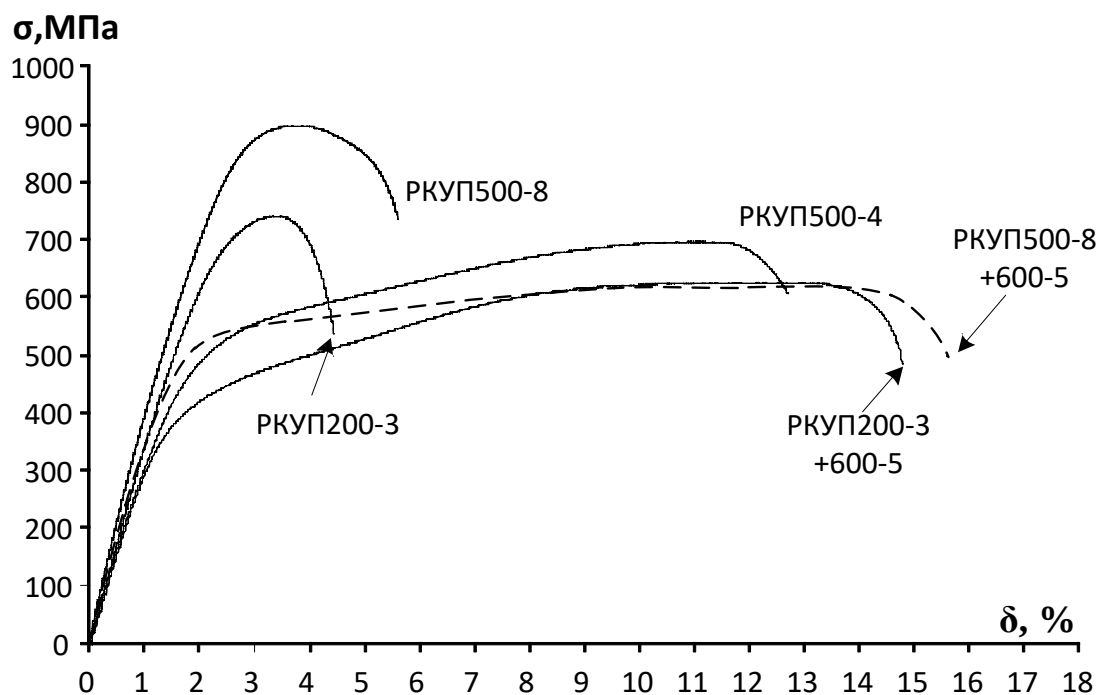


Рисунок 55 – Диаграммы «напряжение–деформация» сплава Ti-18Zr-15Nb после различных режимов РКУП [130]

Таблица 8 – Механические свойства сплава Ti-18Zr-15Nb после различных режимов РКУП [130]

ТМО	σ_{ϕ} , МПа	$\sigma_{di\phi}$, МПа	$\Delta\sigma$, МПа	σ_{ϵ} , МПа	δ , %	E, ГПа	HV
РКУП200-3	525±13*		-	757±9	5,1±0,2	34	283±4
РКУП200-3+600-5	240±26	585±33	347±38	614±28	14,0±1,5	33	183±3
РКУП500-4	340±26	651±32	311±6	670±43	13,3±0,5	34	192±5
РКУП500-8	603±18*		-	897±10	5,9±0,6	46	245±8
РКУП500-8+600-5	420±20*		-	615±3	15,0±0,8	34	192±2
* соответствует $\sigma_{0,2}$							

После РКУП500-8 сплав демонстрирует наиболее высокие показатели прочности ($\sigma_{\epsilon}=897$ МПа) и твердости ($HV=245$), но низкую пластичность ($\delta=5,9$ %). Сравнивая результаты статических испытаний образцов после РКУП при 500 °С и при 200 °С, можно заметить, что прочностные характеристики высокотемпературного (РКУП500-8) значительно выше, чем у низкотемпературного (РКУП200-3), при этом последняя имеет более низкий инженерный модуль Юнга ($E=34$ ГПа). Отжиг после РКУП500-8 при 600 °С (5 мин) приводит к значительному снижению прочности ($\sigma_{\epsilon}=615$ МПа) и увеличению пластичности ($\delta=15,0$ %), что связано с развитием первичной рекристаллизации. После РКУП500-4 сплав демонстрирует высокую прочность ($\sigma_{\epsilon}=670$ МПа) и достаточную пластичность ($\delta=13,3$ %). Относительно низкие значения инженерного модуля Юнга сплав проявляет после РКУП500-4 и РКУП200-3+600-5: 34 и 33 ГПа, соответственно. Кроме того, только для этих видов обработки наблюдается значительная разница между значениями σ_{ϕ} и σ_{ϕ} , которая больше после РКУП200-3+600-5. Изменения уровня твердости сплава в целом коррелируют с изменениями σ_{ϵ} сплава [130].

На рисунке 56 а-г представлены диаграммы деформации-разгрузки Ti-Zr-Nb после различных режимов РКУП, полученные в результате функциональных циклических испытаний при комнатной температуре. Эволюции сверхупругой деформаций $\epsilon_r^{SE\max}$ и накопленной остаточной деформации ϵ_{acc} , полученные по этим диаграммам, представлены на рисунке 56 д, е [130].

Сплав после РКУП500-4 демонстрирует сверхупругое поведение, характеризующееся довольно высоким значением максимальной сверхупругой деформации – 3,1 % (рисунок 56 а, д). Высокие значения сверхупругой обратимой деформации (ϵ_r^{SE}) после этой обработки обусловлены медленным накоплением остаточной деформации (рисунок 56 е). Увеличение количества проходов до $n=8$ при РКУП500 приводит к деградации сверхупругого поведения (рисунок 56 б, д), что можно объяснить избыточным субструктурным упрочнением, связанным с формированием дислокационной субструктуры в β -фазе и наличием малого количества α -фазы. Для всех остальных образцов четко прослеживается эффект сверхупругости. ПДО при 600 °С после РКУП500-8, способствующая значительному повышению пластичности, позволяет сплаву выдерживать наибольшее количество циклов до разрушения в ходе функциональных испытаний (рисунок 56 в). Однако, максимальная сверхупругая деформация, проявляемая в 9-м цикле после РКУП500-8+600-5, относительно низкая ($\sim 2,5$ %), а накопление остаточной деформации (ϵ_{acc}) происходит быстрее, чем после РКУП200-3+600-5 и РКУП500-4 (рисунок 56 е). Сплав после комбинированной ТМО, включающей низкотемпературное РКУП

(РКУП200-3+600-5) проявляет самую высокую сверхупругую обратимую деформацию - 3,4 %, [130].

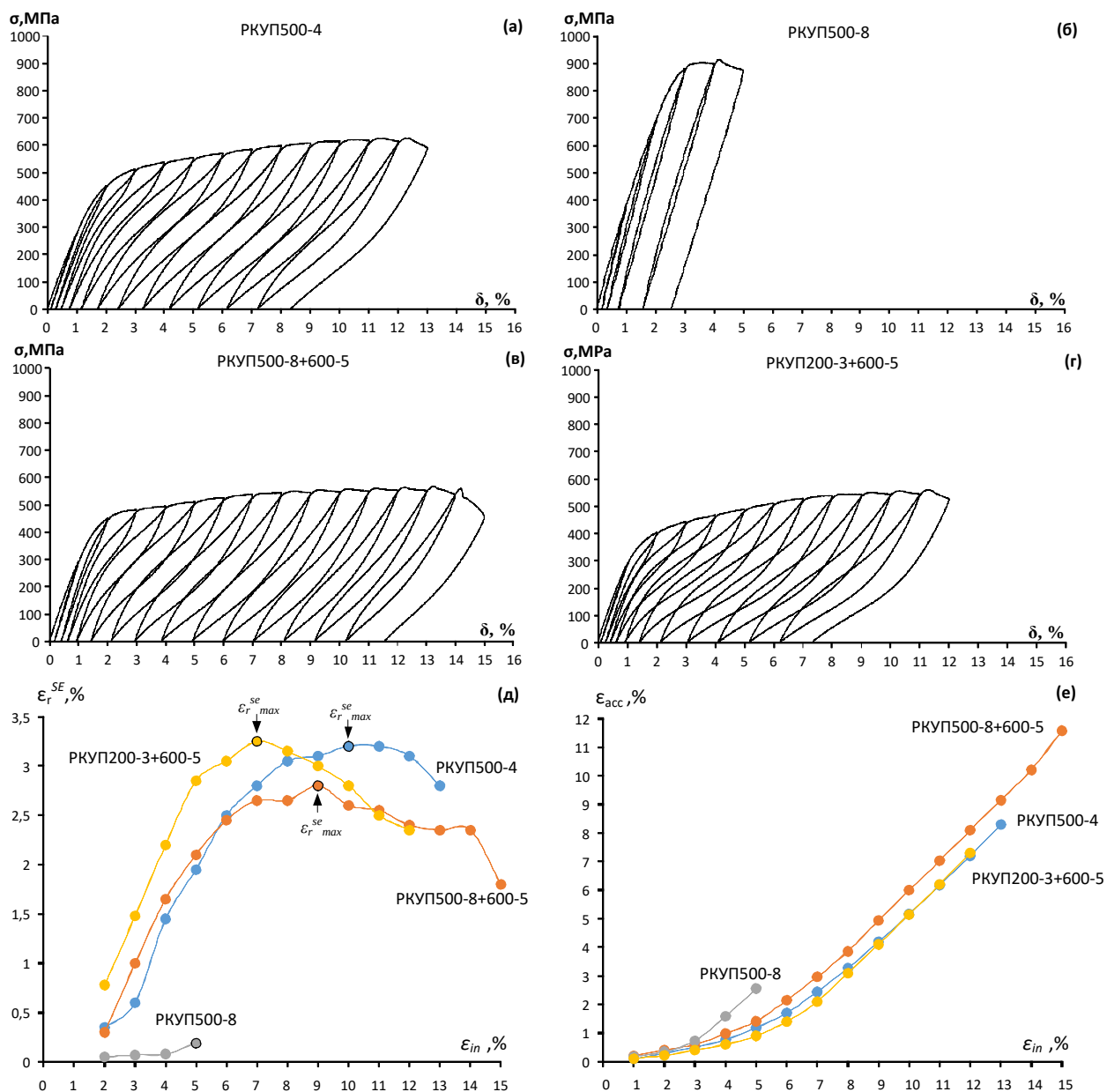


Рисунок 56 – Выбранные диаграммы нагрузки-разгрузки сплава Ti-18Zr-15Nb с увеличением деформации на 1 % в каждом цикле: РКУП500-4 (а), РКУП500-8 (б), РКУП500-8+600-5 (в), РКУП200-3+600-5 (г). Эволюция сверхупругой обратимой деформации (д) и накопленной остаточной деформации (е) как функции суммарно наведенной деформации [130]

*

*

*

Таким образом, в результате исследования влияния комбинированной ТМО, включающей низкотемпературное РКУП, на структурообразование, механические и функциональные свойства сплава Ti-Zr-Nb показано, что после РКУП при 500 °С (n=4) формируется сильно деформированная динамически полигонизованная субструктура β -фазы. Увеличение числа проходов до n=8 приводит к значительному субструктурному упрочнению материала, измельчению зерен/субзерен и выделению α -фазы. В результате дополнительного ПДО при 600 °С в течение 5 мин после n=8 проходит полная рекристаллизация сплава и формируется структура со средним размером зерна 4 ± 1 мкм. После РКУП 500 °С (n=4) сплав Ti-18Zr-15Nb демонстрирует высокий комплекс высоких механических и функциональных свойств: высокая прочность, низкий модуль Юнга и удовлетворительная пластичность, отличное сверхупругое поведение. Увеличение числа проходов до n=8 приводит к повышению прочности, но снижению пластичности и деградации сверхупругого поведения. Дополнительный ПДО при 600 °С в течение 5 мин к образцам РКУП500-8 снижает прочностные характеристики сплава, но увеличивает сверхупругую деформацию ($\epsilon_r^{SEmax}=2,5$ %) и пластичность ($\delta=15$ %).

5.3 Исследование функционального усталостного поведения сплава Ti-Zr-Nb, подвергнутого комбинированной ТМО, включающей низко- и высокотемпературное РКУП

Для проведения функциональных усталостных испытаний были выбраны образцы после РКУП200-3+600-5 и РКУП500-4, проявляющие наиболее высокий комплекс механических и функциональных свойств после комбинированной ТМО, включающей низко- и высокотемпературное РКУП. Общий вид диаграмм «деформации-разгрузки» после функциональных усталостных испытаний с контролем деформации (2 % за цикл) представлен на рисунке 57.

Основным результатом функциональных усталостных испытаний является функциональная усталостная долговечность, определяемая количеством циклов до разрушения N_{max} . Усталостная долговечность сплава после РКУП200-3+600-5 и РКУП500-4 составляет 11335 ± 125 и 11064 ± 440 циклов соответственно, как показано в таблице 9. Следует отметить что, несмотря на неоднородность структуры сплава после низкотемпературного РКУП, количество циклов до разрушения имеет очень малую погрешность. В целом результаты усталостных испытаний сопоставимы с результатами испытаний сплава Ti-18Zr-14Nb, подвергнутого РК при 800 °С с динамически полигонизованной субструктурой ($N_{max} = 12960\pm 3070$) [65]. Более того, после обоих

режимов РКУП сплав демонстрирует превосходную усталостную прочность, значительно превосходящую $N_{max} = 6000 \pm 1600$, полученную при тех же условиях испытаний для сплава Ti-18Zr-15Nb со статически полигонизованной структурой, сформированной в результате ХП ($\epsilon=0,3$) + ПДО (550 °С, 30 мин) [62,130].

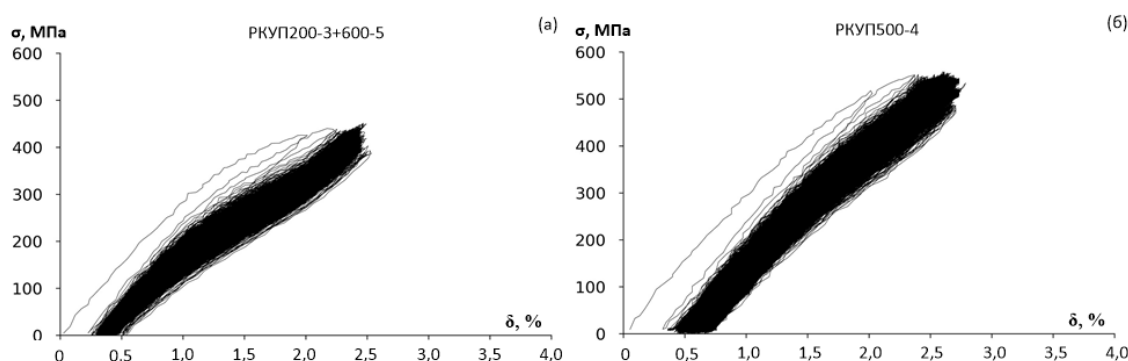


Рисунок 57 – Диаграммы «деформации-разгрузки» сплава Ti-18Zr-15Nb после низкотемпературного и высокотемпературного РКУП, полученные в результате функциональных усталостных испытаний [130]

Таблица 9 – Среднее число циклов до разрушения (N_{max}) при циклировании с контролем деформации (2 % за цикл) [130]

ТМО	N_{max} , циклов
РКУП500-4	11064±440
РКУП200-3+600-5	11335±125

На рисунке 58 показаны выбранные циклы типичных диаграмм деформации-разгрузки, полученные в ходе функциональных усталостных испытаний. Видно, что в обоих случаях несовершенное сверхупругое поведение, наблюдаемое в первых циклах, значительно улучшается в процессе циклирования. Характеристики функционального усталостного поведения (фазовый предел текучести (σ_f), накопленная деформация (ϵ_{acc}), сверхупругая деформация (ϵ_r^{SE}) и кажущийся модуль Юнга (E)) представлены на рисунке 58 в-е, как зависимости от количества циклов до разрушения N_{max} .

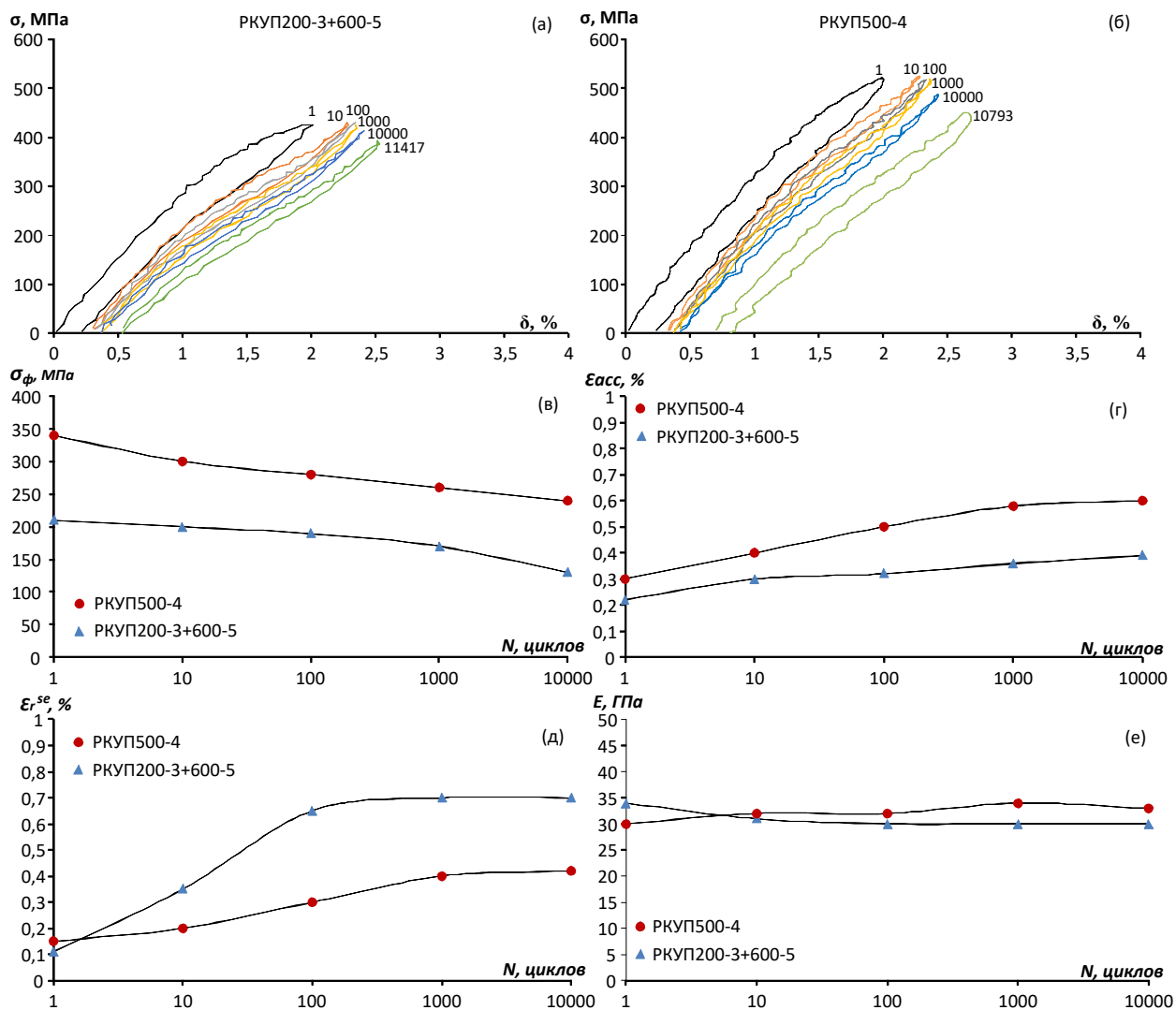


Рисунок 58 – Выбранные циклы типичных диаграмм «деформации-разгрузки», полученные в результате функциональных усталостных испытаний: РКУП200-3+600-5 (а); РКУП500-4 (б). Эволюция фазового предела текучести (в), накопленной деформации (г), сверхупругой деформации (д), инженерного модуля Юнга (е) в зависимости от номера цикла [130]

В обоих случаях фазовый предел текучести (σ_{ϕ}) монотонно уменьшается с увеличением числа циклов, но для образцов РКУП500-4 его значение систематически выше на 100-150 МПа (рисунок 58 в). Это согласуется с результатами статических испытаний на растяжение, которые демонстрируют более высокую прочность образцов РКУП500-4. С увеличением числа циклов (ε_{acc}) возрастает для обоих видов обработки. После 1-го цикла накопленная деформация для образцов РКУП500 уже на 0,1 % выше, чем для образцов РКУП200-3+600-5, а после $n=1000$ циклов эта разница составляет 0,2 % и остается неизменной вплоть до $n=10000$ циклов (рисунок 58 г). После 1-го цикла сверхупругая деформация у образцов РКУП500-4 несколько выше, чем у образцов РКУП200-3+600-5, и

составляет 0,15 и 0,10 % соответственно. Однако, с увеличением числа циклов сверхупругая деформация накапливается быстрее в образцах РКУП200-3+600-5, достигая 0,7 %, в то время как в образцах РКУП500-4 она составляет 0,4 %. Следует отметить, что ε_r^{SE} в обоих случаях увеличивается до $n=1000$ циклов и не изменяется при дальнейшем механоциклировании (рисунок 58 д). Модуль Юнга при циклировании изменяется незначительно и составляет от 30 до 35 ГПа для обоих режимов РКУП (рисунок 58 е). Наблюдаемые изменения параметров можно объяснить наличием значительного количества малоугловых границ, образовавшихся в процессе РКУП500-4. Эти малоугловые границы, в свою очередь, способствуют упрочнению материала и, как следствие, приводят к значительному увеличению σ_ϕ (рисунок 58 в). Кроме того, они оказывают "тормозящее" влияние на процесс обратимого сверхупругого превращения, что приводит к увеличению значений ε_{acc} и уменьшению значений ε_r^{SE} на петле механического гистерезиса в течение каждого n -цикла (рисунок 58 г, д) [130].

5.3.1. Исследование поверхностей изломов после усталостных испытаний

Методом сканирующей электронной микроскопии были исследованы поверхности изломов образцов после усталостных испытаний (рисунок 59, 60). Согласно литературным данным [131,132], на поверхности разрушения можно выделить три характерные зоны: 1 – зона зарождения и стабильного роста усталостной трещины; 2 – зона ускоренного роста усталостной трещины; 3 – зона избыточной нагрузки. Для двух обработок зона зарождения и стабильного роста усталостной трещины занимает большую часть (около 50 %) поверхности разрушения (рисунок 59 а, б). После РКУП200-3+600-5 зона ускоренного роста усталостной трещины распространяется по всей длине поверхности разрушения (рисунок 59 а), в отличие от РКУП500-4, где эта же зона короче, но шире (рисунок 59 б). Зона избыточной нагрузки занимает примерно 30–40 % площади поверхности разрушения в обоих случаях. При усталостных испытаниях разрушение происходит неравномерно по отношению к плоскости поперечного сечения образца. Расстояние между самой высокой и самой низкой точками на поверхности разрушения составляет около 500 мкм для РКУП500-4 и 600 мкм для РКУП200-3+600-5 (рисунок 59 а, б) [130].

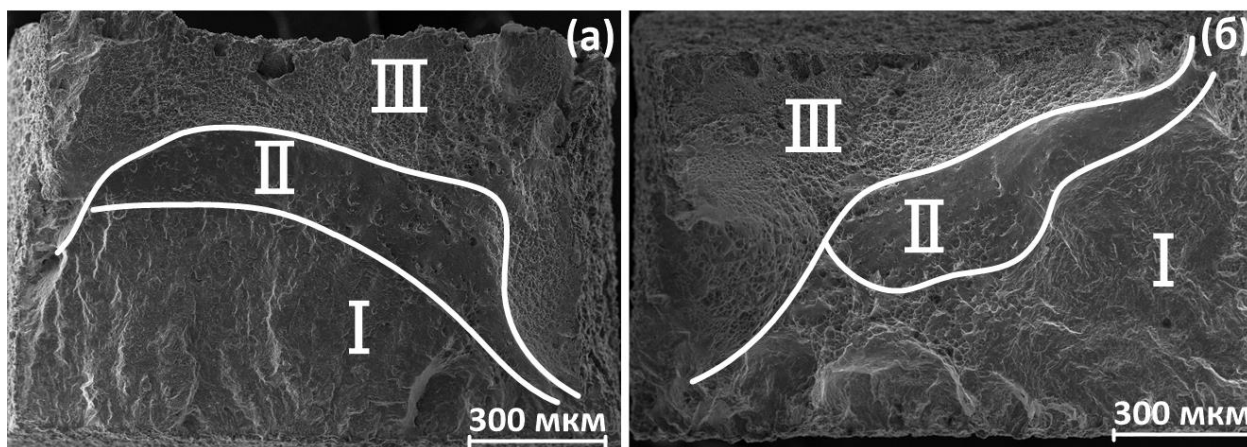


Рисунок 59 – Общие виды поверхностей разрушения образцов: РКУП200-3+600-5 (а) и РКУП500-4 (б) [130]

На рисунке 60 показаны увеличенные фрагменты (зоны 1, 2 и 3) поверхностей разрушения после РКУП200-3+600-5 (а, б, в) и после РКУП500-4 (г, д, е). После обоих разрушений зона зарождения и стабильного роста усталостной трещины (зона 1) характеризуется развитым негладким рельефом, содержащим микротрещины различной глубины (рисунок 60 а, г). Рельеф образца РКУП200-3+600-5 имеет ступенчатую форму (рисунок 60 а), а образца РКУП500-4 – волнообразную форму с усталостными бороздками на "волнах" (рисунок 60 г). Зона ускоренного роста усталостной трещины (зона 2) в образце РКУП500-4 характеризуется гладким рельефом с большим количеством ямок, разбросанных по всей зоне (рисунок 60 д). В образце РКУП200-3+600-5 рельеф зоны 2 выглядит более гладким по сравнению с зоной 1, но наблюдается небольшая ступенчатость. В то же время наблюдаются бороздки, чередующиеся с бесструктурными плоскими участками, предположительно образовавшимися в результате контакта между сопрягаемыми поверхностями при сжатии (рисунок 60 б). В обоих случаях канавки в зоне 2 перпендикулярны направлению распространения основной трещины в зоне 1. Ямки, наблюдаемые в зоне 2, не превышают 15 мкм в диаметре и, вероятно, вызваны отслоением целых зерен (рисунок 60 б, д). Зона избыточной нагрузки (зона 3) в обоих случаях напоминает типичный излом с ямками неоднородной формы и размера (рисунок 60 в, е) [130].

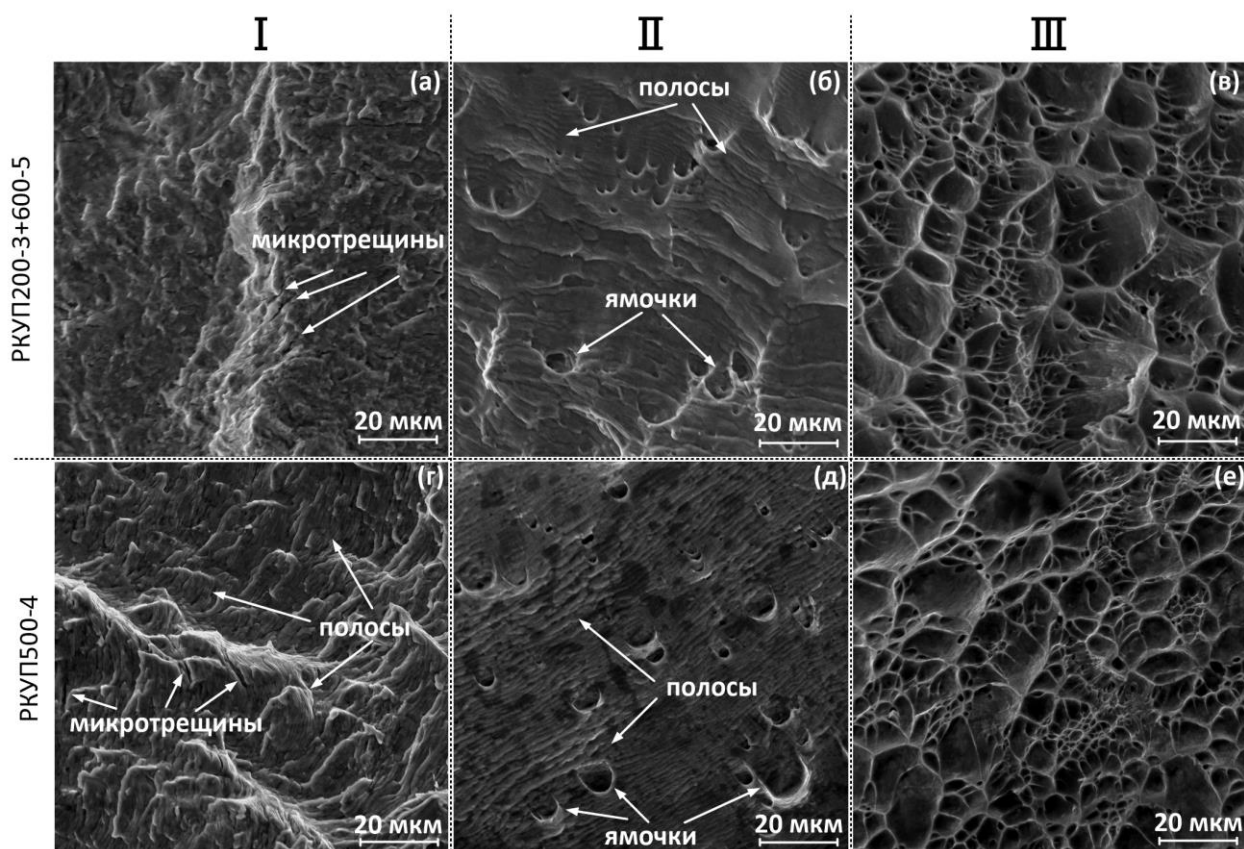


Рисунок 60 – Рельеф разрушения образцов сплава Ti-18Zr-15Nb после: РКУП200-3+600-5 (а-в); РКУП500-4 (г-е). Зона зарождения усталостной трещины (а, г); зона ускоренного роста усталостной трещины (б, д); зона избыточной нагрузки (в, е) [130]

* *

*

Таким образом, результаты исследования функционального усталостного поведения сплава Ti-Zr-Nb, подвергнутого комбинированной ТМО, включающей низко- и высокотемпературное РКУП, выявили минимальные различия в усталостном поведении между двумя видами обработки. Показано, что сплав проявляет высокую функциональную усталостную долговечность, выражаемую в максимальном количестве циклов до разрушения: $N_{max}=11335 \pm 125$ для РКУП ($n=3$) при 200 °С+ ПДО при 600 °С (5 мин) и $N_{max}=11064 \pm 440$ для РКУП ($n=4$) при 500 °С. Стоит отметить, что напряжения, достигнутые при деформации на 2% в каждом n -цикле, примерно на 100 МПа выше для сплава после РКУП500-4 по сравнению с РКУП200-3+600-5. Это позволяет предположить, что в режиме усталостных испытаний с контролем напряжений усталостная долговечность сплава после РКУП500-4 может быть выше, чем после РКУП200-3+600-5. Исследования поверхностей изломов не выявили значительных различий в характере разрушения образцов сплава Ti-18Zr-15Nb после РКУП500-4 и РКУП200-3+600-5.

ВЫВОДЫ

1. По результатам исследования термомеханического поведения сплава Ti-18Zr-15Nb в условиях сжатия выявлен интервал температур деформации (250–400 °C), при которых проявляются колебания на диаграмме деформации, связанные с процессом динамического деформационного старения. При деформации в интервале температур 250–300 °C наблюдается увеличение максимального напряжения σ_{max} , а после сжатия возрастает твердость сплава. Сплав проявляет скоростную чувствительность деформационного поведения в диапазоне температур 250–300 °C.

2. РКУП за 7 проходов на оснастке диаметром 10 мм при 250 °C приводит к формированию смешанной нанозеренной и наносубзеренной структуры β -фазы со средним размером структурных элементов от 20 до 100 нм в объемных образцах СПФ Ti-18Zr-15Nb. В этом состоянии сплав демонстрирует наибольшую прочность ($\sigma_s=988$ МПа) и низкую пластичность ($\delta=5,4$ %).

3. 3 прохода РКУП на оснастке диаметром 20 мм при 200 °C приводит к образованию неоднородной микроструктуры β -фазы, характеризующейся наличием значительного количества разноориентированных деформационных полос с нанозеренной и наносубзеренной структурой β -фазы. Повышение количества проходов РКУП до 4 приводит к значительному уширению полос деформации, образованию трещин на поверхности заготовки и её разрушению.

4. Кратковременный ПДО (5 мин) при 550–600 °C после РКУП (n=3) при 200 °C способствует развитию процессов рекристаллизации в полосах деформации и полигонизации остального объёма материала. Увеличение продолжительности ПДО при 550 °C до ≥ 10 мин приводит к образованию α -фазы, указывая на повышение температуры и/или изменении кинетики $\beta \rightarrow \alpha$ превращения сплава в результате РКУП при 200 °C. После ПДО при 600 °C (30 мин) рекристаллизация распространяется по всему объёму материала, формируя однородную структуру β -фазы со средним размером зерен 5–10 мкм.

5. После РКУП (n=3) при 200 °C прочность сплава значительно возрастает ($\sigma_s=580$ до 760 МПа). После ПДО при 400 °C, 30 мин сплав достигает максимальной прочности ($\sigma_s \approx 980$ МПа), но становится хрупким и не проявляет сверхупругости из-за образования вторичных α -, α'' - и ω -фаз. Дальнейшее повышение температуры ПДО приводит к уменьшению прочности, увеличению пластичности и сверхупругой обратимой деформации. Кратковременный ПДО при 550–600 °C сохраняет высокую прочность ($\sigma_s \geq 600$ МПа) при удовлетворительной пластичности ($\delta \geq 10$ %). Величина сверхупругой обратимой деформации достигает максимума $\varepsilon_{r^{se}max}=3,4$ % после ПДО при 600 °C (5 мин).

6. После высокотемпературного РКУП при 500 °С (n=4) в сплаве формируется сильнодеформированная динамически полигонизованная субструктура β -фазы с благоприятной кристаллографической текстурой с максимумом в направлении [011] β , параллельном направлению прессования и средним размером субзерен около 500 нм. Увеличение числа проходов до n=8 приводит к усилению субструктурного упрочнения, уменьшению размеров зерен/субзерен и появлению α -фазы. ПДО при 600 °С, 5 мин способствует рекристаллизации во всем материале. После РКУП при 500 °С (n=4) сплав имеет высокую прочность ($\sigma_s=670$ МПа) и сверхупругую обратимую деформацию ($\varepsilon_r^{se}_{max}=3,1$ %), удовлетворительную пластичность ($\delta=13,3$ %). После РКУП при 500 °С (n=8) достигается высокая прочность ($\sigma_s=897$ МПа) при сниженной пластичности ($\delta=5,9$ %) и отсутствии сверхупругости. Дополнительный ПДО при 600 °С, 5 мин приводит к снижению функциональных свойств ($\varepsilon_r^{se}_{max}=2,5$ %).

7. Результаты функциональных усталостных испытаний выявили минимальные различия в механическом поведении, усталостной долговечности и характере поверхностей разрушения между оптимальными режимами ТМО, включающими высокотемпературное и низкотемпературное РКУП. Показано, что сплав проявляет высокую функциональную усталостную долговечность, выражаемую в максимальном количестве циклов до разрушения: $N_{max}=11335 \pm 125$ для РКУП (n=3) при 200 °С + ПДО при 600 °С (5 мин) и $N_{max}=11064 \pm 440$ для РКУП (n=4) при 500 °С.

8. При получении качественных заготовок, использование высокотемпературного режима РКУП (n = 4) при 500 °С представляется более технологичным по сравнению с низкотемпературным режимом РКУП (n = 3) при 200 °С и ПДО при 600 °С (5 мин). Несмотря на высокий комплекс механических и функциональных свойств, а также высокую функциональную долговечность, которые демонстрируют оба режима, при высокотемпературном РКУП снижается риск возникновения дефектов (механических повреждений) на поверхности образцов и отсутствует необходимость в дополнительном ПДО.

Список литературы

1. Katti, K.S. Biomaterials in Total Joint Replacement. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **2004**, 39, 133–142, doi:10.1016/J.COLSURFB.2003.12.002.
2. Al-Shalawi, F.D.; Azmah Hanim, M.A.; Ariffin, M.K.A.; Looi Seng Kim, C.; Brabazon, D.; Calin, R.; Al-Osaimi, M.O. Biodegradable Synthetic Polymer in Orthopaedic Application: A Review. *Mater. Today Proc.* **2023**, 74, 540–546, doi:10.1016/J.MATPR.2022.12.254.
3. Eliaz, N. Corrosion of Metallic Biomaterials: A Review. *Mater.* 2019, Vol. 12, Page 407 **2019**, 12, 407, doi:10.3390/MA12030407.
4. Bharadwaj, A. An Overview on Biomaterials and Its Applications in Medical Science. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **2021**, 1116, 012178, doi:10.1088/1757-899X/1116/1/012178.
5. Ali, S.; Abdul Rani, A.M.; Baig, Z.; Ahmed, S.W.; Hussain, G.; Subramaniam, K.; Hastuty, S.; Rao, T.V.V.L.N. Biocompatibility and Corrosion Resistance of Metallic Biomaterials. *Corros. Rev.* **2020**, 38, 381–402, doi:10.1515/CORRREV-2020-0001/ASSET/GRAPHIC/J_CORRREV-2020-0001_INGR_005.JPG.
6. Im, G. Il Biomaterials in Orthopaedics: The Past and Future with Immune Modulation. *Biomater. Res.* **2020**, 24, 1–4, doi:10.1186/S40824-020-0185-7/METRICS.
7. Williams, D.F. Challenges With the Development of Biomaterials for Sustainable Tissue Engineering. *Front. Bioeng. Biotechnol.* **2019**, 7, 456529, doi:10.3389/FBIOE.2019.00127/BIBTEX.
8. Manivasagam, G.; Dhinasekaran, D.; Rajamanickam, A. Biomedical Implants: Corrosion and Its Prevention - A Review. *Recent Patents Corros. Sci.* **2010**, 2, 40–54, doi:10.2174/1877610801002010040.
9. Kuroda, D.; Niinomi, M.; Morinaga, M.; Kato, Y.; Yashiro, T. Design and Mechanical Properties of New β Type Titanium Alloys for Implant Materials. *Mater. Sci. Eng. A* **1998**, 243, 244–249, doi:10.1016/S0921-5093(97)00808-3.
10. Sumner, D.R.; Turner, T.M.; Igloria, R.; Urban, R.M.; Galante, J.O. Functional Adaptation and Ingrowth of Bone Vary as a Function of Hip Implant Stiffness. *J. Biomech.* **1998**, 31, 909–917, doi:10.1016/S0021-9290(98)00096-7.
11. Sargeant, A.; Goswami, T. Hip Implants: Paper V. Physiological Effects. *Mater. Des.* **2006**, 27, 287–307, doi:10.1016/J.MATDES.2004.10.028.
12. Harshit K. Dave; Uday Shanker Dixit; Dumitru Nedelcu Recent Advances in Manufacturing Processes and Systems. **2021**, doi:10.1007/978-981-16-7787-8.
13. Fransway, A.F.; Zug, K.A.; Belsito, D. V.; DeLeo, V.A.; Fowler, J.F.; Maibach, H.I.; Marks, J.G.; Mathias, C.G.T.; Pratt, M.D.; Rietschel, R.L.; et al. North American Contact

- Dermatitis Group Patch Test Results for 2007-2008. *Dermatitis* **2013**, 24, 10–21, doi:10.1097/DER.0B013E318277CA50.
14. Wu, Y.; Kong, L. Advance on Toxicity of Metal Nickel Nanoparticles. *Environ. Geochem. Health* **2020**, 42, 2277–2286, doi:10.1007/S10653-019-00491-4/METRICS.
 15. Bradberry, S.M.; Wilkinson, J.M.; Ferner, R.E. Systemic Toxicity Related to Metal Hip Prostheses. *Clin. Toxicol.* **2014**, 52, 837–847, doi:10.3109/15563650.2014.944977.
 16. Dieppe, P.; Wollheim, F.A.; Schumacher, H.R. Arthroplasty of the Hip: A New Operation : Charnley J. *Class. Pap. Rheumatol.* **2001**, 278–279, doi:10.4324/9780203214237-135.
 17. Bardos, D.I. Metallurgy of Orthopaedic Implants. *Mater. Sci. Implant Orthop. Surg.* **1986**, 125–137, doi:10.1007/978-94-009-4474-9_11.
 18. Munemoto, M.; Grammatopoulos, G.; Tanaka, Y.; Gibbons, M.; Athanasou, N.A. The Pathology of Failed McKee-Farrar Implants: Correlation with Modern Metal-on-Metal-Implant Failure. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **2017**, 28, 1–7, doi:10.1007/S10856-017-5882-Y/FIGURES/4.
 19. Woo, S.L.; Lothringer, K.S.; Akeson, W.H.; Coutts, R.D.; Woo, Y.K.; Simon, B.R.; Gomez, M.A. Less Rigid Internal Fixation Plates: Historical Perspectives and New Concepts. *J. Orthop. Res.* **1983**, 1, 431–449, doi:10.1002/JOR.1100010412.
 20. Zweymüller, K.; Semlitsch, M. Concept and Material Properties of a Cementless Hip Prosthesis System with Al₂O₃ Ceramic Ball Heads and Wrought Ti-6Al-4V Stems. *Arch. Orthop. Trauma. Surg.* **1982**, 100, 229–236, doi:10.1007/BF00381662/METRICS.
 21. The Postoperative Spine : Topics in Magnetic Resonance Imaging Available online: https://journals.lww.com/topicsinmri/abstract/1999/08000/the_postoperative_spine.6.aspx (accessed on 25 October 2023).
 22. Li, Q.; Min, X.; Bai, P.; Wang, W.; Tao, X.; Zhong, G.; Bai, S.; Zhao, J. Microstructure, Mechanical Properties and Springback Behaviour of Ti-6Al-4V Alloy Connection Rod for Spinal Fixation Device. *Mater. Sci. Eng. C* **2019**, 94, 811–820, doi:10.1016/J.MSEC.2018.10.030.
 23. Garcia-Gareta, E.; Hua, J.; Orera, A.; Kohli, N.; Knowles, J.C.; Blunn, G.W. Biomimetic Surface Functionalization of Clinically Relevant Metals Used as Orthopaedic and Dental Implants. *Biomed. Mater.* **2017**, 13, 015008, doi:10.1088/1748-605X/AA87E6.
 24. Shah, F.A.; Trobos, M.; Thomsen, P.; Palmquist, A. Commercially Pure Titanium (Cp-Ti) versus Titanium Alloy (Ti6Al4V) Materials as Bone Anchored Implants — Is One Truly Better than the Other? *Mater. Sci. Eng. C* **2016**, 62, 960–966, doi:10.1016/J.MSEC.2016.01.032.
 25. Wypych, A.; Siwak, P.; Andrzejewski, D.; Jakubowicz, J. Titanium Plasma-Sprayed

- Coatings on Polymers for Hard Tissue Applications. *Mater.* **2018**, Vol. 11, Page 2536 **2018**, 11, 2536, doi:10.3390/MA11122536.
26. Kopova, I.; Stráský, J.; Hrcuba, P.; Landa, M.; Janeček, M.; Bačáková, L. Newly Developed Ti–Nb–Zr–Ta–Si–Fe Biomedical Beta Titanium Alloys with Increased Strength and Enhanced Biocompatibility. *Mater. Sci. Eng. C* **2016**, 60, 230–238, doi:10.1016/J.MSEC.2015.11.043.
 27. Abdelrhman, Y.; Gepreel, M.A.H.; Kobayashi, S.; Okano, S.; Okamoto, T. Biocompatibility of New Low-Cost (A + β)-Type Ti–Mo–Fe Alloys for Long-Term Implantation. *Mater. Sci. Eng. C* **2019**, 99, 552–562, doi:10.1016/J.MSEC.2019.01.133.
 28. Nnamchi, P.S.; Obayi, C.S.; Todd, I.; Rainforth, M.W. Mechanical and Electrochemical Characterisation of New Ti–Mo–Nb–Zr Alloys for Biomedical Applications. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* **2016**, 60, 68–77, doi:10.1016/J.JMBBM.2015.12.023.
 29. Szczesny, G.; Kopec, M.; Politis, D.J.; Kowalewski, Z.L.; Łazarski, A.; Szolc, T. A Review on Biomaterials for Orthopaedic Surgery and Traumatology: From Past to Present. *Mater.* **2022**, Vol. 15, Page 3622 **2022**, 15, 3622, doi:10.3390/MA15103622.
 30. Vallittu, P.K. High-Aspect Ratio Fillers: Fiber-Reinforced Composites and Their Anisotropic Properties. *Dent. Mater.* **2015**, 31, 1–7, doi:10.1016/J.DENTAL.2014.07.009.
 31. Sidambe, A.T. Biocompatibility of Advanced Manufactured Titanium Implants-A Review. *Materials (Basel)*. **2014**, 7, 8168–8188, doi:10.3390/MA7128168.
 32. Geetha, M.; Singh, A.K.; Asokamani, R.; Gogia, A.K. Ti Based Biomaterials, the Ultimate Choice for Orthopaedic Implants – A Review. *Prog. Mater. Sci.* **2009**, 54, 397–425, doi:10.1016/J.PMATSCI.2008.06.004.
 33. Mitragotri, S.; Lahann, J. Physical Approaches to Biomaterial Design. *Nat. Mater.* **2009**, 8, 15–23, doi:10.1038/NMAT2344.
 34. Lei, X.; Dong, L.; Zhang, Z.; Liu, Y.; Hao, Y.; Yang, R.; Zhang, L.C. Microstructure, Texture Evolution and Mechanical Properties of VT3-1 Titanium Alloy Processed by Multi-Pass Drawing and Subsequent Isothermal Annealing. *Metals (Basel)*. **2017**, 7, doi:10.3390/MET7040131.
 35. McAndrew, A.R.; Colegrove, P.A.; Bühr, C.; Flipo, B.C.D.; Vairis, A. A Literature Review of Ti-6Al-4V Linear Friction Welding. *Prog. Mater. Sci.* **2018**, 92, 225–257, doi:10.1016/J.PMATSCI.2017.10.003.
 36. Bai, Y.; Gai, X.; Li, S.; Zhang, L.C.; Liu, Y.; Hao, Y.; Zhang, X.; Yang, R.; Gao, Y. Improved Corrosion Behaviour of Electron Beam Melted Ti-6Al-4V Alloy in Phosphate Buffered Saline. *Corros. Sci.* **2017**, 123, 289–296, doi:10.1016/J.CORSCI.2017.05.003.
 37. Chen, Q.; Thouas, G.A. Metallic Implant Biomaterials. *Mater. Sci. Eng. R Reports* **2015**,

- 87, 1–57, doi:10.1016/J.MSER.2014.10.001.
38. Tamilselvi, S.; Raman, V.; Rajendran, N. Corrosion Behaviour of Ti-6Al-7Nb and Ti-6Al-4V ELI Alloys in the Simulated Body Fluid Solution by Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Electrochim. Acta* **2006**, *52*, 839–846, doi:10.1016/J.ELECTACTA.2006.06.018.
 39. Choubey, A.; Balasubramaniam, R.; Basu, B. Effect of Replacement of V by Nb and Fe on the Electrochemical and Corrosion Behavior of Ti-6Al-4V in Simulated Physiological Environment. *J. Alloys Compd.* **2004**, *381*, 288–294, doi:10.1016/J.JALLCOM.2004.03.096.
 40. Li, Y.; Yang, C.; Zhao, H.; Qu, S.; Li, X.; Li, Y. New Developments of Ti-Based Alloys for Biomedical Applications. *Materials (Basel)*. **2014**, *7*, 1709–1800, doi:10.3390/MA7031709.
 41. Song, Y.; Xu, D.S.; Yang, R.; Li, D.; Wu, W.T.; Guo, Z.X. Theoretical Study of the Effects of Alloying Elements on the Strength and Modulus of β -Type Bio-Titanium Alloys. *Mater. Sci. Eng. A* **1999**, *260*, 269–274, doi:10.1016/S0921-5093(98)00886-7.
 42. Chen, J.R.; Tsai, W.T. In Situ Corrosion Monitoring of Ti-6Al-4V Alloy in H₂SO₄/HCl Mixed Solution Using Electrochemical AFM. *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 1746–1751, doi:10.1016/J.ELECTACTA.2010.10.024.
 43. Miyazaki, S.; Kim, H.Y.; Hosoda, H. Development and Characterization of Ni-Free Ti-Base Shape Memory and Superelastic Alloys. *Mater. Sci. Eng. A* **2006**, *438–440*, 18–24, doi:10.1016/J.MSEA.2006.02.054.
 44. Héraud, L.; Castany, P.; Ijaz, M.F.; Gordin, D.M.; Gloriant, T. Large-Strain Functional Fatigue Properties of Superelastic Metastable β Titanium and NiTi Alloys: A Comparative Study. *J. Alloys Compd.* **2023**, *953*, 170170, doi:10.1016/j.jallcom.2023.170170.
 45. Weng, W.; Biesiekierski, A.; Li, Y.; Wen, C. Effects of Selected Metallic and Interstitial Elements on the Microstructure and Mechanical Properties of Beta Titanium Alloys for Orthopedic Applications. *Materialia* **2019**, *6*, 100323, doi:10.1016/J.MTLA.2019.100323.
 46. Marczewski, M.; Miklaszewski, A.; Maeder, X.; Jurczyk, M. Crystal Structure Evolution, Microstructure Formation, and Properties of Mechanically Alloyed Ultrafine-Grained Ti-Zr-Nb Alloys at $36 \leq \text{Ti} \leq 70$ (at. %). *Mater.* **2020**, *Vol. 13*, Page 587 **2020**, *13*, 587, doi:10.3390/MA13030587.
 47. С.Д. Прокошкин, И.Ю. Хмелевская, Е.П. Рыклина, В.И. Браиловский, А.В. Коротицкий, С.М. Дубинский, Ю.С. Жукова, В.А. Шереметьев, А.С. Конопацкий, В.С. Комаров, К.А. Полякова, И.В.С. *Физические Основы Пластической Деформации*; Изд. Дом НИТУ “МИСиС,” 2019; ISBN 9785907226395.

48. Прокошкин С. Д., Хмелевская И. Ю., Рыклина Е. П., Турилина В. Ю., Добаткин С. В., П.В.Г. МИСиС Ультрамелкозернистые Сплавы с Памятью ф о р м ы МИСиС Ультрамелкозернистые Сплавы с Памятью ф о р м Ы. **2005**, 40.
49. Лихачев В. А., Кузьмин С. Л., К.З.П. *Эффект Памяти Формы*; ЛГУ, 1987;
50. Long, M.; Rack, H.J. Titanium Alloys in Total Joint Replacement—a Materials Science Perspective. *Biomaterials* **1998**, 19, 1621–1639, doi:10.1016/S0142-9612(97)00146-4.
51. Ozan, S.; Lin, J.; Li, Y.; Ipek, R.; Wen, C. Development of Ti–Nb–Zr Alloys with High Elastic Admissible Strain for Temporary Orthopedic Devices. *Acta Biomater.* **2015**, 20, 176–187, doi:10.1016/J.ACTBIO.2015.03.023.
52. Biesiekierski, A.; Wang, J.; Abdel-Hady Gepreel, M.; Wen, C. A New Look at Biomedical Ti-Based Shape Memory Alloys. *Acta Biomater.* **2012**, 8, 1661–1669, doi:10.1016/J.ACTBIO.2012.01.018.
53. Kim, H.Y.; Fu, J.; Tobe, H.; Kim, J. II; Miyazaki, S. Crystal Structure, Transformation Strain, and Superelastic Property of Ti–Nb–Zr and Ti–Nb–Ta Alloys. *Shape Mem. Superelasticity* **2015**, 1, 107–116, doi:10.1007/S40830-015-0022-3/FIGURES/12.
54. Davis, J.R. Handbook of Materials for Medical Devices. **2003**.
55. Sheremetyev, V.; Lukashevich, K.; Kreitchberg, A.; Kudryashova, A.; Tsaturyants, M.; Galkin, S.; Andreev, V.; Prokoshkin, S.; Brailovski, V. Optimization of a Thermomechanical Treatment of Superelastic Ti–Zr–Nb Alloys for the Production of Bar Stock for Orthopedic Implants. *J. Alloys Compd.* **2022**, 928, 167143, doi:10.1016/J.JALLCOM.2022.167143.
56. Новиков И.И., Строганов Г.Б., Н.А.И. МеталловЕдение, Термообработка и Рентгенография. *М. МИСИС* **1994**, 480.
57. Бернштейн М.Л. Термомеханическая Обработка Металлов и Сплавов. В 2-х Т. *М. «Металлургия»* **1968**, том 2, с 1171.
58. Vieira Nunes, A.R.; Borborema, S.; Araújo, L.S.; Malet, L.; Dille, J.; Henrique de Almeida, L. Influence of Thermo-Mechanical Processing on Structure and Mechanical Properties of a New Metastable β Ti–29Nb–2Mo–6Zr Alloy with Low Young’s Modulus. *J. Alloys Compd.* **2020**, 820, 153078, doi:10.1016/J.JALLCOM.2019.153078.
59. Inaekyan, K.; Brailovski, V.; Prokoshkin, S.; Pushin, V.; Dubinskiy, S.; Sheremetyev, V. Comparative Study of Structure Formation and Mechanical Behavior of Age-Hardened Ti–Nb–Zr and Ti–Nb–Ta Shape Memory Alloys. *Mater. Charact.* **2015**, 103, 65–74, doi:10.1016/J.MATCHAR.2015.03.016.
60. Lukashevich, K.E.; Sheremetyev, V.A.; Kudryashova, A.A.; Derkach, M.A.; Andreev, V.A.; Galkin, S.P.; Prokoshkin, S.D.; Brailovski, V. Effect of Forging Temperature on the

Structure, Mechanical and Functional Properties of Superelastic Ti-Zr-Nb Bar Stock for Biomedical Applications. *Lett. Mater.* **2022**, *12*, 54–58, doi:10.22226/2410-3535-2022-1-54-58.

61. Lukashevich, K.; Sheremetyev, V.; Komissarov, A.; Cheverikin, V.; Andreev, V.; Prokoshkin, S.; Brailovski, V. Effect of Cooling and Annealing Conditions on the Microstructure, Mechanical and Superelastic Behavior of a Rotary Forged Ti–18Zr–15Nb (at. %) Bar Stock for Spinal Implants. *J. Funct. Biomater.* **2022**, *13*, doi:10.3390/JFB13040259.
62. Konopatsky, A.; Sheremetyev, V.; Dubinskiy, S.; Zhukova, Y.; Firestein, K.; Golberg, D.; Filonov, M.; Prokoshkin, S.; Brailovski, V. Structure and Superelasticity of Novel Zr-Rich Ti-Zr-Nb Shape Memory Alloys. *Shape Mem. Superelasticity* **2021**, *7*, 304–313, doi:10.1007/s40830-021-00322-5.
63. Konopatsky, A.S.; Dubinskiy, S.M.; Zhukova, Y.S.; Sheremetyev, V.; Brailovski, V.; Prokoshkin, S.D.; Filonov, M.R. Ternary Ti-Zr-Nb and Quaternary Ti-Zr-Nb-Ta Shape Memory Alloys for Biomedical Applications: Structural Features and Cyclic Mechanical Properties. *Mater. Sci. Eng. A* **2017**, *702*, 301–311, doi:10.1016/J.MSEA.2017.07.046.
64. Prokoshkin, S.; Brailovski, V.; Korotitskiy, A.; Inaekyan, K.; Dubinskiy, S.; Filonov, M.; Petrzhik, M. Formation of Nanostructures in Thermomechanically-Treated Ti-Ni and Ti-Nb-(Zr, Ta) SMAs and Their Roles in Martensite Crystal Lattice Changes and Mechanical Behavior. *J. Alloys Compd.* **2013**, *577*, S418–S422, doi:10.1016/j.jallcom.2011.12.153.
65. Sheremetyev, V.; Kudryashova, A.; Cheverikin, V.; Korotitskiy, A.; Galkin, S.; Prokoshkin, S.; Brailovski, V. Hot Radial Shear Rolling and Rotary Forging of Metastable Beta Ti-18Zr-14Nb (at. %) Alloy for Bone Implants: Microstructure, Texture and Functional Properties. *J. Alloys Compd.* **2019**, *800*, 320–326, doi:10.1016/J.JALLCOM.2019.06.041.
66. Sheremetyev, V.; Kudryashova, A.; Dubinskiy, S.; Galkin, S.; Prokoshkin, S.; Brailovski, V. Structure and Functional Properties of Metastable Beta Ti-18Zr-14Nb (at.%) Alloy for Biomedical Applications Subjected to Radial Shear Rolling and Thermomechanical Treatment. *J. Alloys Compd.* **2018**, *737*, 678–683, doi:https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.119.
67. Kudryashova, A.; Lukashevich, K.; Derkach, M.; Strakhov, O.; Dubinskiy, S.; Andreev, V.; Prokoshkin, S.; Sheremetyev, V. Effect of Cold Drawing and Annealing in Thermomechanical Treatment Route on the Microstructure and Functional Properties of Superelastic Ti-Zr-Nb Alloy. *Mater.* **2023**, *Vol. 16*, Page 5017 **2023**, *16*, 5017, doi:10.3390/MA16145017.
68. Sheremetyev, V.; Dubinskiy, S.; Kudryashova, A.; Prokoshkin, S.; Brailovski, V. In Situ

- XRD Study of Stress- and Cooling-Induced Martensitic Transformations in Ultrafine- and Nano-Grained Superelastic Ti-18Zr-14Nb Alloy. *J. Alloys Compd.* **2022**, 902, doi:10.1016/J.JALLCOM.2022.163704.
69. Srinivasan, V.; Kunjiappan, S.; Palanisamy, P. A Brief Review of Carbon Nanotube Reinforced Metal Matrix Composites for Aerospace and Defense Applications. *Int. Nano Lett.* **2021**, 11, 321–345, doi:10.1007/S40089-021-00328-Y.
 70. Fadhil, A.; Alkhfaji, S.S.; Ismael, M.K. Design Parameters for Equal-Channel Angular Pressing (ECAP) Via Numerical Approach. *J. Phys. Conf. Ser.* **2021**, 1973, doi:10.1088/1742-6596/1973/1/012103.
 71. Valiev, R.Z.; Islamgaliev, R.K.; Alexandrov, I. V. Bulk Nanostructured Materials from Severe Plastic Deformation. *Prog. Mater. Sci.* **2000**, 45, 103–189, doi:10.1016/S0079-6425(99)00007-9.
 72. Faraji, G.; Kim, H.S.; Kashi, H.T. Severe Plastic Deformation: Methods, Processing and Properties. *Sev. Plast. Deform. Methods, Process. Prop.* **2018**, 1–315, doi:10.1016/C2016-0-05256-7.
 73. Оцука К., Симидзу К., Судзуки Ю., Сэкигути, Тадаки Ц., Хомма. Т., М.С. Сплавы с Эффектом Памяти Формы / Ред. Фунакубо Х.: Перевод с Японского. *Металлургия* **1990**, 224.
 74. Li, B.; Teng, B.G.; Luo, D.G. Effects of Passes on Microstructure Evolution and Mechanical Properties of Mg–Gd–Y–Zn–Zr Alloy During Multidirectional Forging. *Acta Metall. Sin. (English Lett.* **2018**, 31, 1009–1018, doi:10.1007/S40195-018-0769-6/TABLES/2.
 75. Tsuji, N.; Saito, Y.; Lee, S.H.; Minamino, Y. ARB (Accumulative Roll-Bonding) and Other New Techniques to Produce Bulk Ultrafine Grained Materials. *Adv. Eng. Mater.* **2003**, 5, 338–344, doi:10.1002/ADEM.200310077.
 76. Huang, J.Y.; Zhu, Y.T.; Jiang, H.; Lowe, T.C. Microstructures and Dislocation Configurations in Nanostructured Cu Processed by Repetitive Corrugation and Straightening. *Acta Mater.* **2001**, 49, 1497–1505, doi:10.1016/S1359-6454(01)00069-6.
 77. Zhilyaev, A.P.; Nurislamova, G. V.; Kim, B.K.; Baró, M.D.; Szpunar, J.A.; Langdon, T.G. Experimental Parameters Influencing Grain Refinement and Microstructural Evolution during High-Pressure Torsion. *Acta Mater.* **2003**, 51, 753–765, doi:10.1016/S1359-6454(02)00466-4.
 78. Valiev, R.Z.; Langdon, T.G. Principles of Equal-Channel Angular Pressing as a Processing Tool for Grain Refinement. *Prog. Mater. Sci.* **2006**, 51, 881–981, doi:10.1016/J.PMATSCI.2006.02.003.

79. Estrin, Y.; Lapovok, R.; Medvedev, A.E.; Kasper, C.; Ivanova, E.; Lowe, T.C. Mechanical Performance and Cell Response of Pure Titanium with Ultrafine-Grained Structure Produced by Severe Plastic Deformation. *Titan. Med. Dent. Appl.* **2018**, 419–454, doi:10.1016/B978-0-12-812456-7.00019-6.
80. Gunderov, D. V.; Polyakov, A. V.; Semenova, I.P.; Raab, G.I.; Churakova, A.A.; Gimaltdinova, E.I.; Sabirov, I.; Segurado, J.; Sitdikov, V.D.; Alexandrov, I. V.; et al. Evolution of Microstructure, Macrotexture and Mechanical Properties of Commercially Pure Ti during ECAP-Conform Processing and Drawing. *Mater. Sci. Eng. A* **2013**, 562, 128–136, doi:10.1016/J.MSEA.2012.11.007.
81. Zemtsova, E.G.; Arbenin, A.Y.; Valiev, R.Z.; Smirnov, V.M. Modern Techniques of Surface Geometry Modification for the Implants Based on Titanium and Its Alloys Used for Improvement of the Biomedical Characteristics. *Titan. Med. Dent. Appl.* **2018**, 115–145, doi:10.1016/B978-0-12-812456-7.00006-8.
82. Shirooyeh, M.; Xu, J.; Langdon, T.G. Microhardness Evolution and Mechanical Characteristics of Commercial Purity Titanium Processed by High-Pressure Torsion. *Mater. Sci. Eng. A* **2014**, 614, 223–231, doi:10.1016/J.MSEA.2014.07.030.
83. Raab, G.I.; Soshnikova, E.P.; Valiev, R.Z. Influence of Temperature and Hydrostatic Pressure during Equal-Channel Angular Pressing on the Microstructure of Commercial-Purity Ti. *Mater. Sci. Eng. A* **2004**, 387–389, 674–677, doi:10.1016/J.MSEA.2004.01.137.
84. Dyakonov, G.S.; Mironov, S.; Semenova, I.P.; Valiev, R.Z.; Semiatin, S.L. Microstructure Evolution and Strengthening Mechanisms in Commercial-Purity Titanium Subjected to Equal-Channel Angular Pressing. *Mater. Sci. Eng. A* **2017**, 701, 289–301, doi:10.1016/J.MSEA.2017.06.079.
85. Stolyarov, V.V.; Shestakova, L.O.; Zharikov, A.I.; Latysh, V.V.; Valiev, R.Z.; Zhu, Y.T.; Lowe, T. *Mechanical Properties of Nanostructured Titanium Alloys Processed Using Severe Plastic Deformation*; World conference on titanium; Titanium'99 : science and technology; CRISM: St Petersburg, 2000; ISBN 5900791068.
86. Semenova, I.P.; Raab, G.I.; Saitova, L.R.; Valiev, R.Z. The Effect of Equal-Channel Angular Pressing on the Structure and Mechanical Behavior of Ti–6Al–4V Alloy. *Mater. Sci. Eng. A* **2004**, 387–389, 805–808, doi:10.1016/J.MSEA.2004.02.093.
87. Semenova, I.P.; Saitova, L.R.; Raab, G.I.; Korshunov, A.; Zhu, Y.T.; Lowe, T.C.; Valiev, R. Microstructural Features and Mechanical Properties of the Ti-6Al-4V ELI Alloy Processed by Severe Plastic Deformation. *Mater. Sci. Forum* **2006**, 503–504, 757–762, doi:10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET/MSF.503-504.757.
88. Ko, Y.G.; Jung, W.S.; Shin, D.H.; Lee, C.S. Effects of Temperature and Initial

- Microstructure on the Equal Channel Angular Pressing of Ti–6Al–4V Alloy. *Scr. Mater.* **2003**, *48*, 197–202, doi:10.1016/S1359-6462(02)00356-1.
89. Demakov, S.L.; Elkina, O.A.; Illarionov, A.G.; Karabanalov, M.S.; Popov, A.A.; Semenova, I.P.; Saitova, L.R.; Shchetnikov, N. V. Effect of Rolling-Assisted Deformation on the Formation of an Ultrafine-Grained Structure in a Two-Phase Titanium Alloy Subjected to Severe Plastic Deformation. *Phys. Met. Metallogr.* **2008**, *105*, 602–609, doi:10.1134/S0031918X08060112.
 90. Wollmann, M.; Kiese, J.; Wagner, L. Properties and Applications of Titanium Alloys in Transport. *Ti 2011 - Proc. 12th World Conf. Titan.* **2012**, *2*, 837–844.
 91. Niinomi, M. Mechanical Biocompatibilities of Titanium Alloys for Biomedical Applications. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* **2008**, *1*, 30–42, doi:10.1016/J.JMBBM.2007.07.001.
 92. Raabe, D.; Sander, B.; Friák, M.; Ma, D.; Neugebauer, J. Theory-Guided Bottom-up Design of β -Titanium Alloys as Biomaterials Based on First Principles Calculations: Theory and Experiments. *Acta Mater.* **2007**, *55*, 4475–4487, doi:10.1016/J.ACTAMAT.2007.04.024.
 93. Niinomi, M.; Nakai, M.; Hieda, J. Development of New Metallic Alloys for Biomedical Applications. *Acta Biomater.* **2012**, *8*, 3888–3903, doi:10.1016/J.ACTBIO.2012.06.037.
 94. Yilmazer, H.; Niinomi, M.; Nakai, M.; Hieda, J.; Akahori, T.; Todaka, Y. Microstructure and Mechanical Properties of a Biomedical Beta-Type Titanium Alloy Subjected to Severe Plastic Deformation after Aging Treatment. *Key Eng. Mater.* **2012**, *508*, 152–160, doi:10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET/KEM.508.152.
 95. Lin, Z.; Wang, L.; Xue, X.; Lu, W.; Qin, J.; Zhang, D. Microstructure Evolution and Mechanical Properties of a Ti–35Nb–3Zr–2Ta Biomedical Alloy Processed by Equal Channel Angular Pressing (ECAP). *Mater. Sci. Eng. C* **2013**, *33*, 4551–4561, doi:10.1016/J.MSEC.2013.07.010.
 96. Yilmazer, H.; Niinomi, M.; Akahori, T.; Nakai, M.; Todaka, Y. Effect of High-Pressure Torsion Processing on Microstructure and Mechanical Properties of a Novel Biomedical β -Type Ti–29Nb–13Ta–4.6Zr after Cold Rolling. *Int. J. Microstruct. Mater. Prop.* **2012**, *7*, 168–186, doi:10.1504/IJMMP.2012.047498.
 97. Yilmazer, H.; Niinomi, M.; Nakai, M.; Hieda, J.; Todaka, Y.; Akahori, T.; Miyazaki, T. Heterogeneous Structure and Mechanical Hardness of Biomedical β -Type Ti–29Nb–13Ta–4.6Zr Subjected to High-Pressure Torsion. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* **2012**, *10*, 235–245, doi:10.1016/J.JMBBM.2012.02.022.
 98. Xie, K.Y.; Wang, Y.; Zhao, Y.; Chang, L.; Wang, G.; Chen, Z.; Cao, Y.; Liao, X.; Lavernia, E.J.; Valiev, R.Z.; et al. Nanocrystalline β -Ti Alloy with High Hardness, Low Young's

- Modulus and Excellent in Vitro Biocompatibility for Biomedical Applications. *Mater. Sci. Eng. C* **2013**, 33, 3530–3536, doi:10.1016/j.msec.2013.04.044.
99. Hao, Y.L.; Zhang, Z.B.; Li, S.J.; Yang, R. Microstructure and Mechanical Behavior of a Ti–24Nb–4Zr–8Sn Alloy Processed by Warm Swaging and Warm Rolling. *Acta Mater.* **2012**, 60, 2169–2177, doi:10.1016/J.ACTAMAT.2012.01.003.
 100. Kent, D.; Wang, G.; Yu, Z.; Ma, X.; Dargusch, M. Strength Enhancement of a Biomedical Titanium Alloy through a Modified Accumulative Roll Bonding Technique. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* **2011**, 4, 405–416, doi:10.1016/J.JMBBM.2010.11.013.
 101. Valiev, R.; Gunderov, D.; Prokofiev, E.; Pushin, V.; Zhu, Y. Nanostructuring of TiNi Alloy by SPD Processing for Advanced Properties. *Mater. Trans.* **2008**, 49, 97–101, doi:10.2320/MATERTRANS.ME200722.
 102. Pushin, V.G.; Stolyarov, V. V.; Valiev, R.Z.; Kourov, N.I.; Kuranova, N.N.; Prokofiev, E.A.; Yurchenko, L.I. Features of Structure and Phase Transformations in Shape Memory TiNi-Based Alloys after Severe Plastic Deformation. *Ann. Chim. Sci. des Matériaux* **2002**, 27, 77–88, doi:10.1016/S0151-9107(02)80009-5.
 103. Burow, J.; Frenzel, J.; Somsen, C.; Prokofiev, E.; Valiev, R.; Eggeler, G. Grain Nucleation and Growth in Deformed NiTi Shape Memory Alloys: An In Situ TEM Study. *Shape Mem. Superelasticity* **2017**, 3, 347–360, doi:10.1007/S40830-017-0119-Y/FIGURES/8.
 104. Waitz, T.; Kazykhanov, V.; Karnthaler, H.P. Martensitic Phase Transformations in Nanocrystalline NiTi Studied by TEM. *Acta Mater.* **2004**, 52, 137–147, doi:10.1016/J.ACTAMAT.2003.08.036.
 105. Stolyarov, E.A.; Prokofiev, E.A.; Valiev, R.Z.; Prokoshkin, S.D.; Dobatkin, S.V.; Trubitsyna, I.B.; Khmelevskaya, I.Y.; Pushin, V.G. Structural Features, Mechanical Properties, and Shape Memory Effect in TiNi Alloys Subjected to Equal-Channel Angular Pressing. *Fiz. Met. i Metalloved.* **2005**, 100, 91–102.
 106. Tong, Y.X.; Guo, B.; Chen, F.; Tian, B.; Li, L.; Zheng, Y.F.; Prokofiev, E.A.; Gunderov, D. V.; Valiev, R.Z. Thermal Cycling Stability of Ultrafine-Grained TiNi Shape Memory Alloys Processed by Equal Channel Angular Pressing. *Scr. Mater.* **2012**, 67, 1–4, doi:10.1016/J.SCRIPTAMAT.2012.03.005.
 107. Karelin, R.; Komarov, V.; Khmelevskaya, I.; Andreev, V.; Yusupov, V.; Prokoshkin, S. Structure and Properties of TiNi Shape Memory Alloy after Low-Temperature ECAP in Shells. *Mater. Sci. Eng. A* **2023**, 872, 144960, doi:10.1016/J.MSEA.2023.144960.
 108. Ozan, S.; Munir, K.; Biesiekierski, A.; Ipek, R.; Li, Y.; Wen, C. Titanium Alloys, Including Nitinol. *Biomater. Sci. An Introd. to Mater. Med.* **2020**, 229–247, doi:10.1016/B978-0-12-816137-1.00018-0.

109. Gunderov, D.; Prokoshkin, S.; Churakova, A.; Sheremetyev, V.; Ramazanov, I. Effect of HPT and Accumulative HPT on Structure Formation and Microhardness of the Novel Ti18Zr15Nb Alloy. *Mater. Lett.* **2021**, *283*, doi:10.1016/J.MATLET.2020.128819.
110. Hu, S.; Li, T.; Li, Q.; Liu, D. Microstructure Evolution, Deformation Mechanism, and Mechanical Properties of Biomedical TiZrNb Medium Entropy Alloy Processed Using Equal Channel Angular Pressing. *Intermetallics* **2022**, *151*, 107725, doi:10.1016/J.INTERMET.2022.107725.
111. Gunderov, D.; Kim, K.; Gunderova, S.; Churakova, A.; Lebedev, Y.; Nafikov, R.; Derkach, M.; Lukashevich, K.; Sheremetyev, V.; Prokoshkin, S. Effect of High-Pressure Torsion and Annealing on the Structure, Phase Composition, and Microhardness of the Ti-18Zr-15Nb (at. %) Alloy. *Mater.* **2023**, Vol. 16, Page 1754 **2023**, *16*, 1754, doi:10.3390/MA16041754.
112. Derkach, M.A.; Sheremetyev, V.A.; Korotitskiy, A. V.; Prokoshkin, S.D. Study of Low-Temperature Thermomechanical Behavior of the Ti–18Zr–15Nb Superelastic Alloy under Different Temperature-Rate Conditions. *Phys. Met. Metallogr.* **2023**, *124*, 934–943, doi:10.1134/S0031918X23601300/FIGURES/8.
113. Sheremetyev, V.; Churakova, A.; Derkach, M.; Gunderov, D.; Raab, G.; Prokoshkin, S. Effect of ECAP and Annealing on Structure and Mechanical Properties of Metastable Beta Ti-18Zr-15Nb (at.%) Alloy. *Mater. Lett.* **2021**, *305*, doi:10.1016/J.MATLET.2021.130760.
114. Piao, M.; Otsuka, K.; Miyazaki, S.; Horikawa, H. Mechanism of the As Temperature Increase by Pre-Deformation in Thermoelastic Alloys. *Mater. Trans. JIM* **1993**, *34*, 919–929, doi:10.2320/MATERTRANS1989.34.919.
115. Prokoshkin, S.D.; Turenne, S.; Khmelevskaya, I.Y.; Brailovski, V.; Trochu, F. Structural Mechanisms of High-Temperature Shape Changes in Titanium-Nickel Alloys after Low-Temperature Thermomechanical Treatment. *Can. Metall. Q.* **2000**, *39*, 225–234, doi:10.1179/CMQ.2000.39.2.225.
116. Prokoshkin, S.; Brailovski, V.; Dubinskiy, S.; Inaekyan, K.; Kreitchberg, A. Gradation of Nanostructures in Cold-Rolled and Annealed Ti–Ni Shape Memory Alloys. *Shape Mem. Superelasticity* **2016**, *2*, 12–17, doi:10.1007/S40830-016-0056-1.
117. Prokoshkin, S.; Dubinskiy, S.; Korotitskiy, A.; Konopatsky, A.; Sheremetyev, V.; Shchetinin, I.; Glezer, A.; Brailovski, V. Nanostructure Features and Stress-Induced Transformation Mechanisms in Extremely Fine-Grained Titanium Nickelide. *J. Alloys Compd.* **2019**, *779*, 667–685, doi:10.1016/J.JALLCOM.2018.11.180.
118. Prokoshkin, S.; Dubinskiy, S.; Brailovski, V. Features of a Nanosubgrained Structure in Deformed and Annealed Ti–Ni SMA: A Brief Review. *Shape Mem. Superelasticity* **2019**, *5*, 336–345, doi:10.1007/S40830-019-00241-6.

119. Kudryashova, A.; Sheremetyev, V.; Lukashevich, K.; Cheverikin, V.; Inaekyan, K.; Galkin, S.; Prokoshkin, S.; Brailovski, V. Effect of a Combined Thermomechanical Treatment on the Microstructure, Texture and Superelastic Properties of Ti-18Zr-14Nb Alloy for Orthopedic Implants. *J. Alloys Compd.* **2020**, *843*, doi:10.1016/J.JALLCOM.2020.156066.
120. Humphreys, F.J.; Hatherly, M. Recrystallization and Related Annealing Phenomena. *Recryst. Relat. Annealing Phenom.* **2012**, 1–497, doi:10.1016/C2009-0-07986-0.
121. Caillard, D. Dynamic Strain Ageing in Iron Alloys: The Shielding Effect of Carbon. *Acta Mater.* **2016**, *112*, 273–284, doi:10.1016/J.ACTAMAT.2016.04.018.
122. Rodriguez, P. Serrated Plastic Flow. *Bull. Mater. Sci.* **1984**, *6*, 653–663, doi:10.1007/BF02743993.
123. Avalos, M.; Alvarez-Armas, I.; Armas, A.F. Dynamic Strain Aging Effects on Low-Cycle Fatigue of AISI 430F. *Mater. Sci. Eng. A* **2009**, *513–514*, 1–7, doi:10.1016/J.MSEA.2009.01.047.
124. Banerjee, S.; Naik, U.M. Plastic Instability in an Omega Forming Ti-15% Mo Alloy. *Acta Mater.* **1996**, *44*, 3667–3677, doi:10.1016/1359-6454(96)00012-2.
125. Tjong, S.C.; Zhu, S.M. Tensile Deformation Behavior and Work Hardening Mechanism of Fe-28Mn-9Al-0.4C and Fe-28Mn-9Al-1C Alloys. *Mater. Trans. JIM* **1997**, *38*, 112–118, doi:10.2320/matertrans1989.38.112.
126. Gunderov, D. V.; Kim, K.A.; Churakova, A.A.; Sheremet'ev, V.A.; Derkach, M.A.; Lebedev, Y.A.; Raab, A.G. The Structure and Mechanical Properties of the Ti–18Zr–15Nb Alloy Subjected to Equal Channel Angular Pressing at Different Temperatures. *Phys. Met. Metallogr.* **2022**, *123*, 1031–1040, doi:10.1134/S0031918X22601019/TABLES/2.
127. Sheremetyev, V.; Derkach, M.; Churakova, A.; Komissarov, A.; Gunderov, D.; Raab, G.; Cheverikin, V.; Prokoshkin, S.; Brailovski, V. Microstructure, Mechanical and Superelastic Properties of Ti-Zr-Nb Alloy for Biomedical Application Subjected to Equal Channel Angular Pressing and Annealing. *Met.* **2022**, *Vol. 12*, Page 1672 **2022**, *12*, 1672, doi:10.3390/MET12101672.
128. Kim, H.Y.; Ikehara, Y.; Kim, J.I.; Hosoda, H.; Miyazaki, S. Martensitic Transformation, Shape Memory Effect and Superelasticity of Ti-Nb Binary Alloys. *Acta Mater.* **2006**, *54*, 2419–2429, doi:10.1016/J.ACTAMAT.2006.01.019.
129. Sheremetyev, V.; Brailovski, V.; Prokoshkin, S.; Inaekyan, K.; Dubinskiy, S. Functional Fatigue Behavior of Superelastic Beta Ti-22Nb-6Zr(At%) Alloy for Load-Bearing Biomedical Applications. *Mater. Sci. Eng. C* **2016**, *58*, 935–944, doi:10.1016/j.msec.2015.09.060.
130. Derkach, M.; Gunderov, D.; Tabachkova, N.; Cheverikin, V.; Zolotukhin, E.; Prokoshkin,

- S.; Brailovski, V.; Sheremetyev, V. Effect of Low and High Temperature ECAP Modes on the Microstructure, Mechanical Properties and Functional Fatigue Behavior of Ti-Zr-Nb Alloy for Biomedical Applications. *J. Alloys Compd.* **2024**, *976*, 173147, doi:10.1016/J.JALLCOM.2023.173147.
131. Qin, Y.; Yang, B.; Feng, B.; Li, Y.; Xiao, S.; Yang, G.; Zhu, T. Effect of Periodic Overloads on Short Fatigue Crack Behavior in CuNi₂Si Alloy under Rotating Bending Load. *Metals (Basel)*. **2020**, *10*, 1–13, doi:10.3390/met10091267.
 132. Gatina, S.A.; Polyakova, V. V.; Modina, I.M.; Semenova, I.P. Fatigue Behavior and Fracture Features of Ti-15Mo Alloy in β -, ($\alpha + \beta$)-, and Ultrafine-Grained Two-Phase States. *Met.* **2023**, *Vol. 13*, Page 580 **2023**, *13*, 580, doi:10.3390/MET13030580.