

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

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

Автореферат диссертации

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:

к.т.н., доцент В.А. Шереметьев

Москва - 2024

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 нанозернистой и наносубзернистой структуры, которая обеспечивает значительное увеличение прочности и функциональных свойств. А в чистом титане медицинского назначения методами ИПД была сформирована нанозернистая 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 ($\dot{\xi}=0,1-10 \text{ c}^{-1}$) деформации.
3. Определить оптимальные технологические режимы ТМО, включающей РКУП при 200 и 500 °C, реализовать их и получить объёмные 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 °C и ПДО по разным режимам в интервале температур 400 – 650 °C.
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 оптимальных 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 °C) и скоростей ($\dot{\xi}=0,1-10 \text{ c}^{-1}$) деформации сжатием. Выявлен температурный диапазон (от 250 °C до 400 °C), в котором развивается динамическое деформационное старение. Установлено, что СПФ Ti-18Zr-15Nb обладает высокой скоростной чувствительностью деформационного поведения при температурах 250–300 °C.
2. Впервые методом РКУП получена смешанная нанозеренная и наносубзеренная структура β -фазы со средним размером структурных элементов от 20 до 100 нм в объёмных образцах СПФ Ti-18Zr-15Nb. В этом состоянии сплав демонстрирует наибольшую прочность ($\sigma_{\epsilon}=988 \text{ МПа}$) и низкую пластичность ($\delta = 5,4 \%$).
3. Экспериментально показано, что оптимальное сочетание механических и функциональных свойств СПФ Ti-18Zr-15Nb (высокие прочность ($\sigma_{\epsilon} \geq 600 \text{ МПа}$) и сверхупругая обратимая деформация ($\epsilon_{r}^{se \max}=3,4 \%$) при удовлетворительной пластичности ($\delta \geq 10 \%$)), подвергнутого низкотемпературному РКУП при 200 °C ($n = 3$ прохода), достигается в результате кратковременного ПДО (до 5 мин) при температуре 600 °C за счет формирования в сплаве смешанной статически полигонизованной и рекристаллизованной структуры β -фазы.
4. Экспериментально показано, что 4 прохода РКУП при 500 °C 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 ($\sigma_{\epsilon}=670 \text{ МПа}$) 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 °C) 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 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В **Главе 1** представлен аналитический обзор существующей литературы, посвященной различным аспектам биоматериалов, сфокусированный на металлических материалах. Рассмотрены требования, предъявляемые к металлическим биоматериалам в контексте их медицинского применения. Особое внимание уделено детальному описанию современных металлических биоматериалов, включая разнообразные типы титановых сплавов, такие как α , $\alpha+\beta$ и β сплавы, а также изучены их особенности и свойства. Были выделены наиболее перспективные титановые сплавы, такие как безникелевые сплавы с эффектом памяти формы и

сверхупругости, в частности на основе системы Ti-Zr-Nb. Рассмотрены методы термомеханической обработки сплава Ti-18Zr-15Nb и их влияние на структуру и свойства. Выявлена необходимость разработки и применения новых схем деформации с целью повышения прочностных и усталостных характеристик сплава при сохранении сверхупругого поведения. Рассмотрены основные методы интенсивной пластической деформации и их эффективность при формировании ультрамелкозернистой структуры в α , $\alpha+\beta$ и β титановых сплавах и, как следствие, повышения комплекса свойств. На основе анализа рассмотренной информации были сформулированы цель и задачи работы.

В Главе 2 представлено описание объекта исследования, включающее химический состав слитка, методы его получения и термомеханической обработки, а также методов исследований и испытаний, выбранные для изучения структурно-фазового состояния, механических и функциональных свойств.

Слиток сплава Ti-18Zr-15Nb (ат. %) был получен методом вакуумного дугового переплава. Элементный состав слитка, представленный в таблице 1, определяли методом энергодисперсионной спектроскопии, а содержание газообразующих примесей оценивали посредством восстановительного плавления с использованием газоанализаторов.

Таблица 1 – Элементный состав и содержание газообразующих примесей слитка сплава Ti-18Zr-15Nb (в ат. %)

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

Полученный слиток с целью устранения литой структуры подвергали высокотемпературной мультисековой ковке при температуре 900–1000 °С. Этот процесс включал деформацию осадкой и ковку на квадрат со сменой осей деформации. Затем заготовку диаметром 85 мм разрезали на 4 части длиной 65–67 мм, которые ковали при температуре 800–900 °С с сохранением оси деформации путем вытягивания пруткового полуфабриката с одного конца до диаметра 28 мм. На последнем этапе прутки подвергали обработке на токарном станке до достижения диаметра 20 мм.

Для изучения термомеханического поведения образцы сплава Ti-18Zr-15Nb высотой 8 мм и диаметром 5 мм, вырезанные из торцевой части заготовки после мультисековойковки, подвергали сжатию с истинной (логарифмической) деформацией $\epsilon=0,7$ с применением комплекса физического моделирования Gleeble System 3800. Для изучения влияния температуры деформации изотермическое сжатие проводили в широком диапазоне температур деформации от 20 °С до 600 °С при скорости деформации $\dot{\zeta}=0,1 \text{ с}^{-1}$. Для изучения влияния скорости деформации осадку при температурах 250 и 300 °С проводили при скоростях деформации $\dot{\zeta}=0,1, 1$ и 10 с^{-1} . Для изучения влияния предварительной термической обработки на деформационное поведение сплава 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 $\dot{\zeta}=0,1 \text{ с}^{-1}$.

Для оценки возможностей формирования УМЗ структуры в сплаве Ti-18Zr-15Nb, не расходуя при этом большое количество материала, проводили РКУП с использованием оснастки диаметром 10 мм и углом пересечения каналов 120°. РКУП проводили при температуре 250 °С, используя заготовки длиной 45 мм и диаметром 10 мм, с числом проходов 4 и 7 ($n=4, 7$). Перед процессом прессования образцы выдерживали в печи при 250 °С в течение 30 мин и смазывали термостойкой эмалью перед прессованием. Между каждым проходом образцы нагревали в печи в течение 10 мин при температуре деформации. Затем проводили ПДО при температуре 525 °С с выдержкой в течение 5, 15 и 30 мин.

Для получения объёмных образцов проводили РКУП на оснастке диаметром 20 мм и углом пересечения каналов 120° по двум разным температурным режимам: низкотемпературное РКУП при 200 °С и высокотемпературное РКУП при 500 °С. Прессование проводили по режиму ВС без промежуточных подогревов после проходов. Низкотемпературное РКУП осуществляли до 3 ($n=3$) проходов прессования, а при высокотемпературном РКУП реализовано 4 и 8 проходов. ПДО осуществляли по 3 разным режимам: в интервале температур от 400 до 650 °С с выдержкой

30 мин; в интервале температур от 500 до 600 °С с выдержкой 5 мин; при температуре 550 °С в широком интервале времени от 1 до 60 мин.

В процессе реализации всех схем РКУП применяли графитовую смазку для уменьшения сил трения. ПДО во всех случаях проводили в атмосфере аргона, с последующим быстрым охлаждением в воде. Схема РКУП представлена на рисунке 1 а, а общий вид образцов после РКУП на рисунке 1 б.



Рисунок 1 – общий вид образцов после РКУП (а); схема РКУП (б)

Для структурных исследований из продольного сечения заготовки методом электроэрозионной резки подготовлены образцы размером 1 мм × 10 мм × 10 мм, из которых с помощью заливочной смолы на основе метилметакрилата и абразивной бумаги зернистостью от 320 до 4000 подготавливали шлифы. Для полировки поверхности использовали суспензию, содержащую частицы SiO₂ диаметром 0,1 мкм, а для травления поверхности применяли раствор 1HF:3HNO₃:6H₂O.

Структуру и фазовый состав изучали методом световой микроскопии с помощью оптического микроскопа "Versamet-2 Union" и методом рентгеноструктурного анализа (РСА) с помощью дифрактометра «Rigaku Ultima IV». Методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе "JEOL-2100" детально изучали структуру и субструктуру тонких пластин толщиной до 100 мкм. Структуру и кристаллографическую текстуру сплава изучали по электронным EBSD-картам и обратным полюсным фигурам, полученными методом дифракции обратно отраженных электронов (EBSD) с помощью сканирующего микроскопа «TESCAN VEGA LMN».

Механические и функциональные свойства изучали с применением методов измерения твердости, статических испытаний на растяжение, функциональных циклических испытаний на сверхупругость и усталостных функциональных испытаний в условиях растяжения. Механические и функциональные испытания проводили при комнатной температуре на подготовленных методом электроэрозионной резки образцах размером 60 мм × 1,5 мм × 1 мм с рабочей частью 30 мм со скоростью деформирования 2 мм/с.

Измерение твердости осуществляли методом Виккерса на твердомере «Metkon Metallography» с нагрузкой 1 кг и выдержкой 10 с. Функциональные циклические испытания на сверхупругость проводили с постепенным увеличением деформации на 1 % в каждом последующем цикле до разрушения на испытательной машине «Instron 5966». Функциональные усталостные испытания проводили с контролируемой деформацией (2 % деформации за цикл) до разрушения при комнатной температуре на испытательной машине «Walter+Bay AG LFV 10-50». Для количественной оценки функциональных свойств были измерены значения фазового (σ_ϕ) и

дислокационного (σ_d) пределов текучести, сверхупругой обратимой (ϵ_r^{SE}) и накопленной (ϵ_{acc}) деформаций и модуля Юнга (E) для выбранных циклов.

Глава 3 посвящена исследованию влияния РКУП на оснастке малого диаметра 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 и дополнительного ПДО при 525 °С в диапазоне от 5 до 30 мин.

Результаты исследования методом ПЭМ, показывают, что после РКУП ($n=4$) основной фазовой составляющей является ОЦК β -фаза (рисунок 2 а). Кроме того, присутствует некоторое количество ω -фазы и α'' -мартенсита. Структура сплава характеризуется высокой плотностью дислокаций. Свободные дислокации видны на фоне полос деформации, представляющих собой деформированные кристаллы α'' -мартенсита и дислокационные ячейки, которые имеют удлиненную или равноосную форму с широкими границами, состоящими из сплетений дислокаций. В полосах деформации присутствуют равноосные зерна размером 100 нм. Также есть области субмикронного размера с неупорядоченной дислокационной субструктурой.

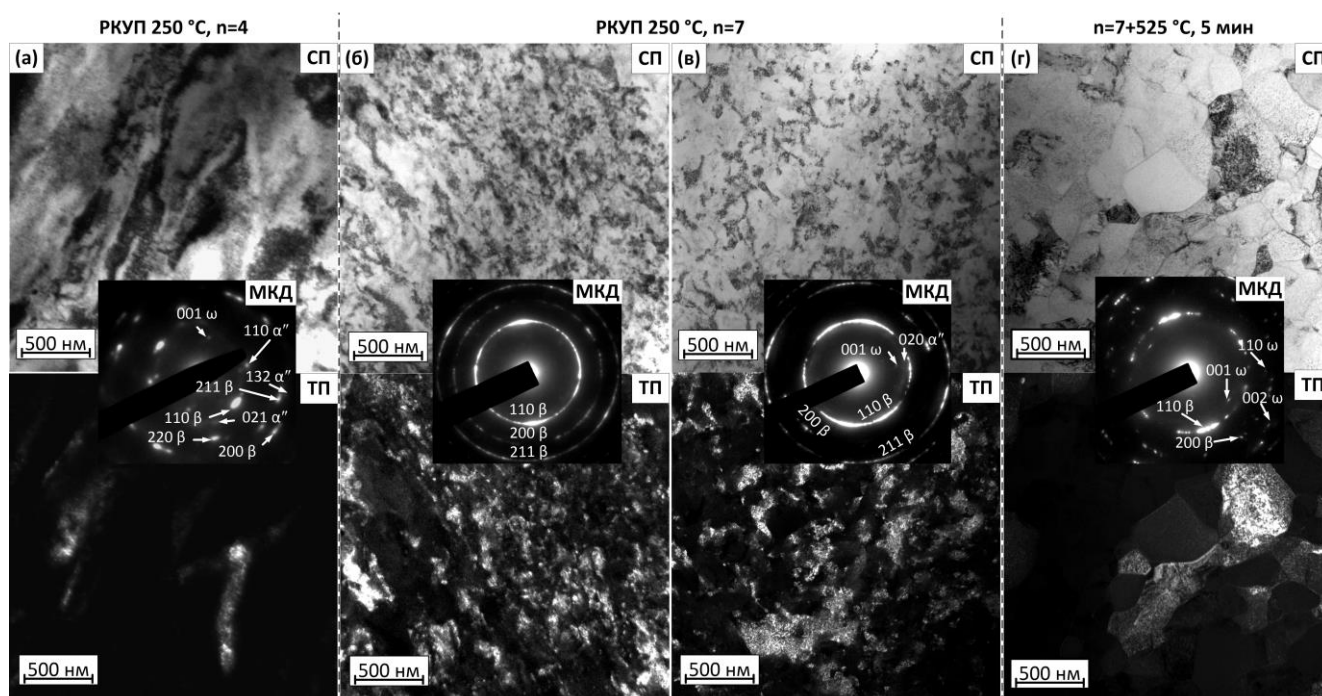


Рисунок 2 – ПЭМ изображения сплава Ti-18Zr-15Nb после РКУП: $n=4$ (а); $n=7$ (б, в); $n=7 + 525$ °С, 5 мин (г)

При увеличении числа проходов РКУП до $n=7$ происходят значительные изменения в фазовом и структурном состояниях (рисунок 2 б, в). На микродифракционных (МКД) картинах видны сильные рефлексы β -фазы и слабые рефлексы α'' - и ω -фаз. Наблюдаемые участки в основном состоят из нанокристаллической структуры с равноосными элементами (зернами и субзернами) диаметром от 20 до 100 нм и более четкими границами/субграницами (рисунок 2 б). Присутствуют области, частично занятые вытянутой структурой с шириной элементов от 50 до 150 нм (рисунок 2 в). Также наблюдаются области с наносубзернами и неупорядоченной дислокационной субструктурой, но они гораздо мельче, чем после РКУП ($n=4$). Типичная МКД картина включает точечные дифракционные кольца отдельных зерен нанозеренной структуры (НЗС), которые накладываются на азимутально уширенные дуговые рефлексы от наносубзеренной структуры. ПДО при 525 °С в течение 5 мин после РКУП ($n = 7$) приводит к формированию субмикрокристаллической структуры β -фазы, в которой средний размер зерен составляет от 100 до 400 нм, а более крупные зерна могут состоять из нескольких субзерен. На МКД картинах наблюдаются рефлексы ω -фазы, присутствие которой можно объяснить остатками изотермической ω -фазы, образовавшейся при нагреве и не успевшей раствориться за

время кратковременного отжига (5 мин), или к атермической ω -фазе, образовавшейся при последующем охлаждении.

Результаты измерения ширины рентгеновской линии $\{110\}_\beta$ на половине высоты, твердости и испытаний на растяжение представлены в таблице 2. Ширина рентгеновской линии $\{110\}_\beta$ увеличивается после РКУП ($n = 4$) до 0,49 и после РКУП ($n = 7$) до 0,68, что указывает на увеличение плотности дислокаций и/или измельчения зерен. Последующий ПДО при 525 °С приводит к постепенному уменьшению ширины рентгеновской линии β -фазы. Значения твердости хорошо коррелируют с пределом 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 значение предела прочности ($\sigma_\epsilon=990$ МПа) достигается в результате РКУП ($n=7$). В результате ПДО наблюдается значительное снижение значений $\sigma_{0,2}$ и HV. Резкое снижение $\sigma_{0,2}$ 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.

Таблица 2 – Твердость и механические свойства сплава Ti-18Zr-15Nb при различных условиях

Обработка	Ширина линии, $B\{110\}_\beta, 2\theta$	Микротвердость, HV	Механические свойства		
			σ_ϵ , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
Исходный (закалка)	$0,31 \pm 0,02$	221 ± 10	632	510	22,2
РКУП ($n=4$)	$0,49 \pm 0,03$	276 ± 8	880	850	7,5
$n = 4+525$ °С (5 мин)	$0,41 \pm 0,01$	227 ± 8	818	658	10,6
$n = 4+525$ °С (15 мин)	$0,36 \pm 0,02$	219 ± 4	734	512	11,4
$n = 4+525$ °С (30 мин)	$0,22 \pm 0,01$	202 ± 3	666	450	17,6
РКУП ($n=7$)	$0,68 \pm 0,04$	279 ± 13	990	962	5,4
$n = 7+525$ °С (5 мин)	$0,45 \pm 0,03$	229 ± 12	835	526	13,8
$n = 7+525$ °С (15 мин)	$0,49 \pm 0,03$	227 ± 6	789	553	10,7
$n = 7+525$ °С (30 мин)	$0,38 \pm 0,02$	210 ± 5	656	498	12,4

Таким образом, в результате РКУП на оснастке диаметром 10 мм показана принципиальная возможность формирования преимущественно нанокристаллической структуры в сплаве Ti-18Zr-15Nb. Кроме того, в результате $n=7$ проходов прессования при 250 °С сплав демонстрирует максимальную прочность ($\sigma_\epsilon=988$ МПа) и ограниченную пластичность ($\delta=5,4$ %). Однако, проведение функциональных испытаний для определения сверхупругости сплава достаточно затруднительно, учитывая малый размер образцов после РКУП на оснастке диаметром 10 мм. Поэтому необходимо провести РКУП на оснастке диаметром 20 мм.

Глава 4 посвящена изучению особенностей термомеханического поведения СПФ Ti-18Zr-15Nb в различных температурно-скоростных условиях деформации сжатием с целью определения благоприятных режимов РКУП на оснастке большего диаметра.

По кривым деформации, представленным на рисунке 3 а установлено, что максимальное сопротивление деформации, характеризующееся значениями $\sigma_{0,2}$ и σ_{max} , достигается при температурах 20 °С и 100 °С (рисунок 3 в). 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 значения σ_{max} увеличиваются из-за предполагаемого выделения частиц избыточной ω -фазы. Дальнейшее повышение температуры до 600 °С сопровождается монотонным снижением σ_{max} . Значение деформации e_{max} , соответствующей достижению σ_{max} , при температурах деформации от 100 до 400 °С достигаются при максимальной 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 $e_{max}=0,35$) (рисунок 3 в). При этом возникает стадия установившегося течения, свидетельствующая об установлении

динамического равновесия процессов динамического упрочнения и разупрочнения, вероятно, динамической полигонизации.

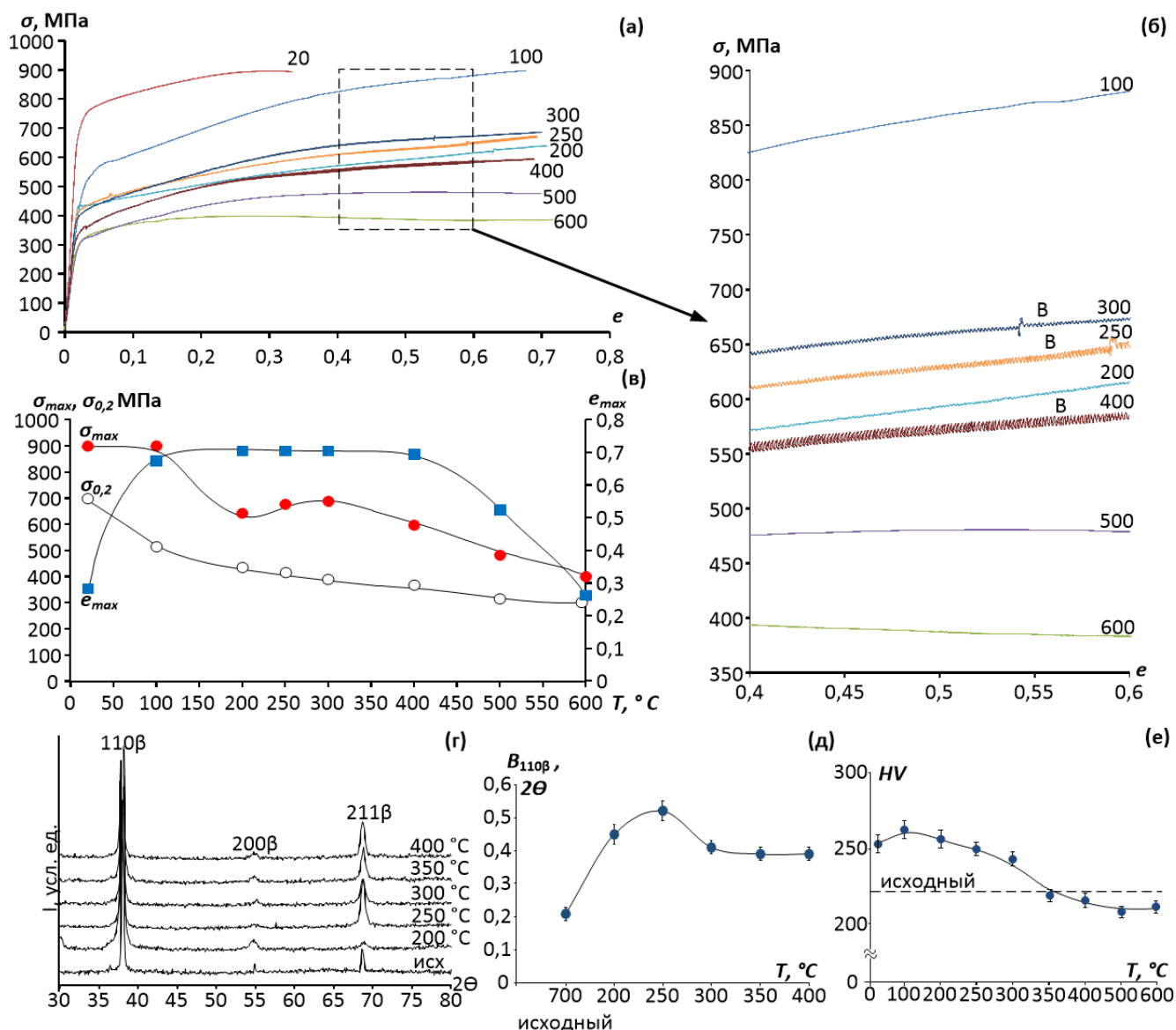


Рисунок 3 – Кривые течения сплава Ti-18Zr-15Nb в диапазонах температур 20–600 °C при скорости деформации $\dot{\zeta}=0,1 \text{ c}^{-1}$ (а); увеличенные фрагменты кривых течения (б); параметры кривых течения в зависимости от температуры деформации: максимальное напряжение деформации σ_{max} , деформация e_{max} , соответствующая достижению σ_{max} . (в); рентгеновские дифрактограммы сплава в исходном состоянии и после осадки при температурах 200–400 °C (г). Влияние температуры деформации на: ширину рентгеновских линий 110β (д), твердость сплава (е)

Увеличенные фрагменты кривых деформации при температурах 250–400 °C показывают наличие колебаний, амплитуда которых увеличивается с повышением температуры деформации (рисунок 3 б). Появление колебаний и множественных повторяющихся зубьев текучести на деформационной кривой, соответствующих эффекту Ле-Шателье, характерно для протекания процессов динамического деформационного старения (ДДС).

Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что сплав при данных режимах обработки находится в однофазном β -состоянии. Линии вторичных фаз на приведенных рентгенограммах не заметны (рисунок 3 г). Деформация способствует значительному уширению рентгеновской линии 110β в диапазоне температур деформации от 200 до 300 °C (рисунок 3 д),

что свидетельствует об увеличении дефектности кристаллической решетки и подтверждает вклад ДДС.

Твердость сплава возрастает с 220 HV перед деформацией до ≈ 250 HV после осадки при 20 °С и медленно снижается после деформации при температурах от 20 °С до 300 °С (рисунок 3 е). Повышение температуры осадки до 350 °С снижает твердость на 10 %, вследствие ускорения процессов динамического размягчения – до уровня исходного состояния сплава. После осадки при 500–600 °С твердость сплава оказывается ниже уровня исходного состояния.

Кривые течения и изменение температуры образца от степени деформации при температурах 250 и 300 °С и скоростях 0,1, 1 и 10 с⁻¹ представлены на рисунке 4 а, б.

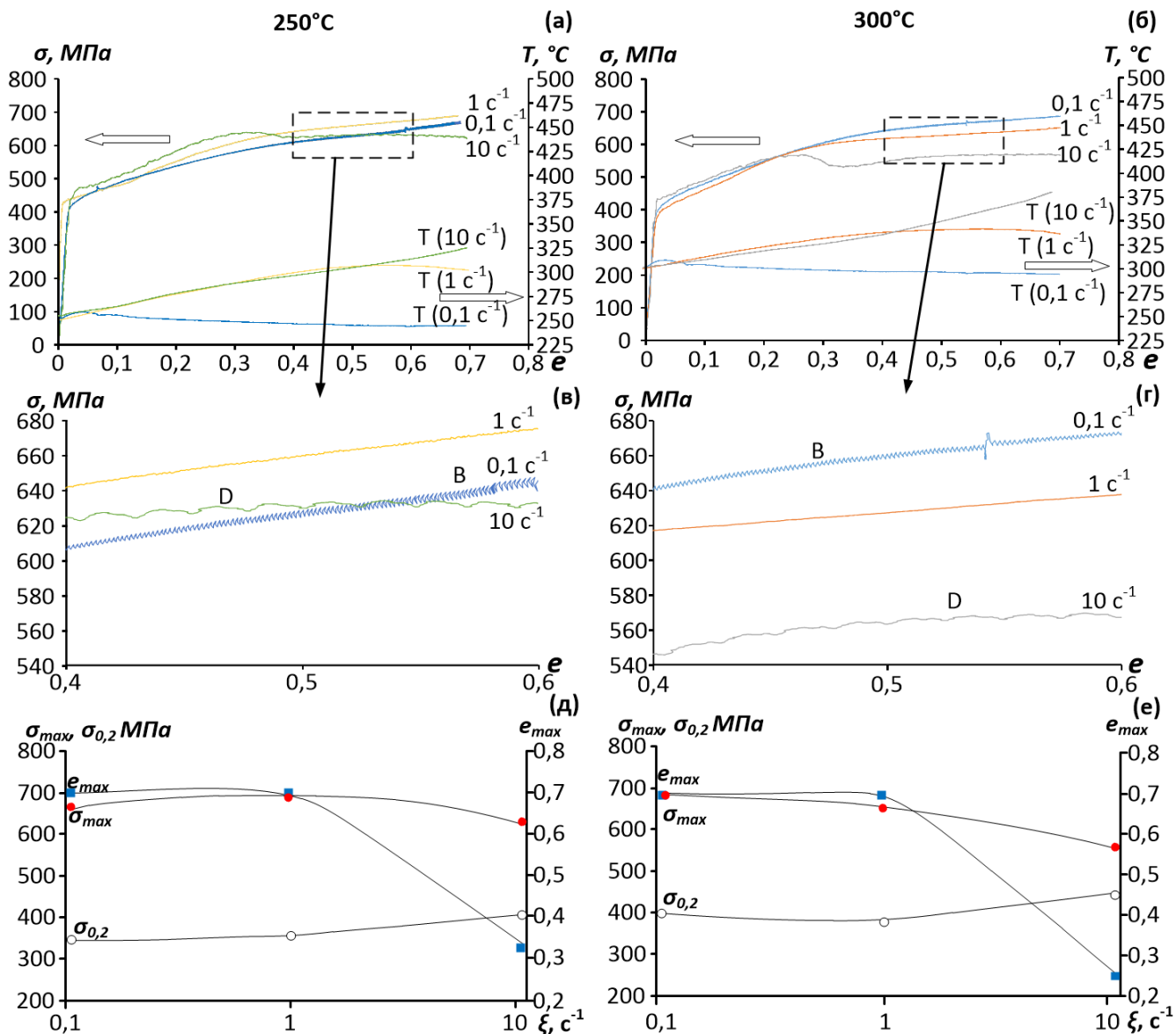


Рисунок 4 – Кривые течения сплава Ti-18Zr-15Nb при скоростях деформации 0,1, 1 и 10 с⁻¹ и температурах: 250 °С (а); 300 °С (б). Увеличенные фрагменты кривых течения: 250 °С (в); 300 °С (г). Параметры кривых течения (e_{max} , σ_{max} , $\sigma_{0,2}$) в зависимости от скорости деформации при температурах: 250 °С (д); 300 °С (е)

В обоих случаях при скорости 0,1 с⁻¹ температура процесса остается неизменной. Несмотря на повышение температуры образцов при скорости деформации $\xi=1$ с⁻¹, поведение кривых течения схоже с поведением при $\xi=0,1$ с⁻¹. С увеличением скорости деформации до $\xi=10$ с⁻¹ повышается температура образца, вследствие чего, как при 250 °С, так и при 300 °С происходит явное, скачкообразное снижение напряжения, начиная с $e \approx 0,3$. Следует отметить, что при этой скорости деформации σ_{max} достигается при $e_{max} \geq 0,3$, а после снижения напряжения при

250 °С сразу начинается стадия установившегося течения, а при 300 °С $\sigma_{max}=570$ МПа достигается при $e_{max}\leq 0,3$, а после наблюдается резкое снижение напряжения с последующим монотонным ростом (рисунок 4 а, б). При низкой скорости деформации $0,1 \text{ с}^{-1}$ наблюдаются высокочастотные колебания относительно среднего уровня значений нагрузки. При скорости деформации 10 с^{-1} после достижения максимального напряжения пластическое течение имеет волнообразную форму с низкой частотой повторений (рисунок 4 в, г).

С увеличением скорости деформации при температуре деформации 300 °С σ_{max} постепенно снижается (рисунок 4 е). При температуре деформации 250 °С максимальное сопротивление деформации незначительно возрастает при повышении скорости до $\xi=1 \text{ с}^{-1}$, затем уменьшается с повышением скорости до $\xi=10 \text{ с}^{-1}$ (рисунок 4 д). С увеличением скорости деформации условный предел текучести $\sigma_{0,2}$ возрастает как при 250 °С, так и при 300 °С. При скорости деформации $\xi=10 \text{ с}^{-1}$ вне зависимости от температуры осадки e_{max} снижается до 0,3.

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 посвящена исследованию влияния комбинированной ТМО, включающей низко-/высокотемпературное РКУП и ПДО, на структурно-фазовое состояние, кристаллографическую текстуру, а также их взаимосвязь с механическим, функциональным и усталостным поведением сплава Ti-18Zr-15Nb. В результате всестороннего анализа полученных экспериментальных данных был выявлен наиболее рациональный режим проведения РКУП, обеспечивающий наилучший комплекс свойств.

Количество проходов РКУП при 200 °С определяли эмпирическим методом. Экспериментально удалось успешно реализовать 3 прохода прессования. При увеличении числа проходов РКУП до $n=4$ заготовки застревали в оснастке или разрушались. Общий вид образцов после 3 и 4 проходов прессования представлен на рисунках 5 д и е, при сравнении которых видно значительное количество глубоких трещин на поверхности после РКУП ($n=4$).

В исходном состоянии (после горячейковки с последующим ПДО при 700 °С и закалкой в воду) исходный размер зерна составляет около 100 мкм (рисунок 5 а). После РКУП, $n=2$ наряду с исходными крупными зернами наблюдаются пересекающие весь образец параллельные макрополосы, между которыми образуются деформационные микрополосы (пакеты микрополос), пересекающие несколько зерен и ориентированные в направлении деформации (рисунок 5 б). В результате $n=3$ проходов РКУП наблюдаются макрополосы, но более широкие, толщиной до 50 мкм. Структура становится более мелкозернистой вследствие того, что пакеты многочисленных параллельных тонких микрополос разрезают зерна (рисунок 5 в). После РКУП при 200 °С, $n=4$ ширина деформационных полос увеличивается и достигает 200 мкм (рисунок 5 г). Остальной объём материала «иссечен» большим количеством разнонаправленных микрополос. Структура значительно измельчается, при этом, границ исходных крупных зерен уже не наблюдается.

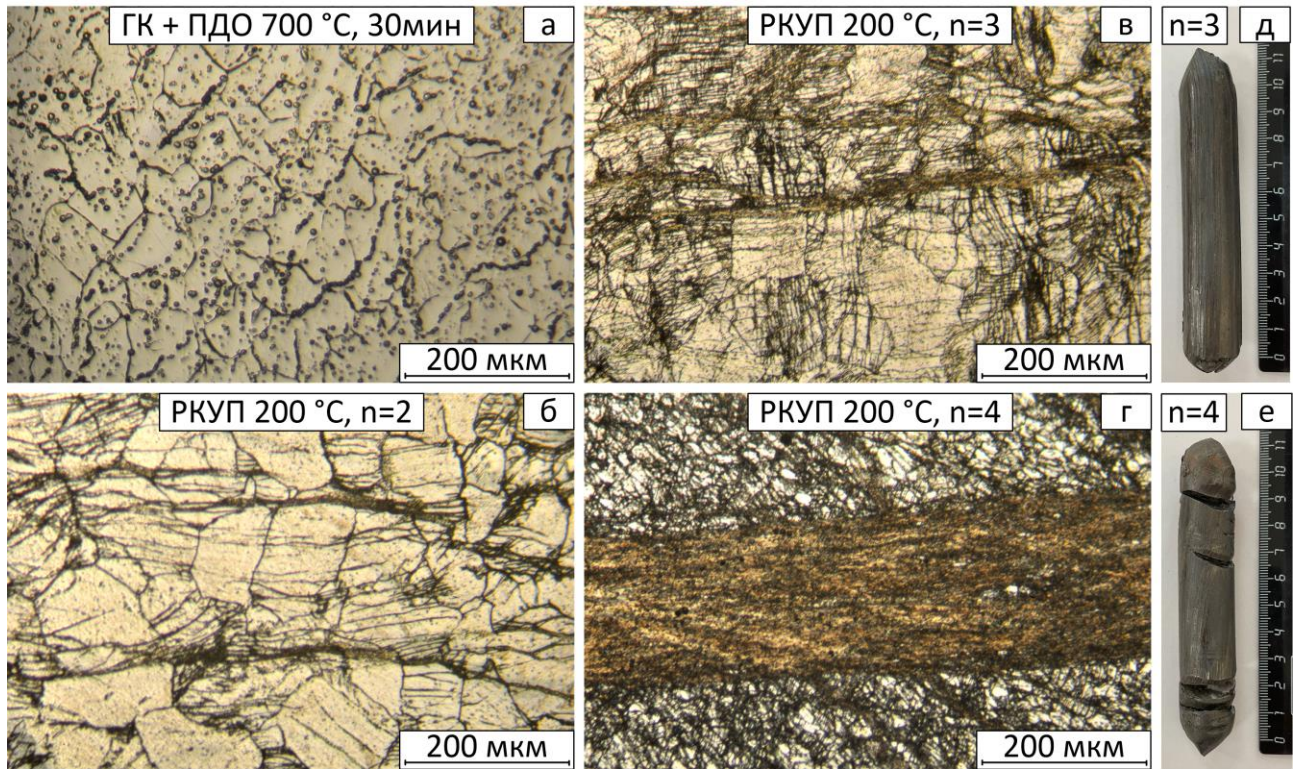


Рисунок 5 – Микроструктура сплава Ti-18Zr-15Nb в исходном состоянии (горячая ковка+ПДО при 700 °С) (а), в течение 30 мин и после РКУП при 200 °С, n=2 (б); n=3 (в); n=4 (г). Общий вид образцов после РКУП: n=3 (д); n=4 (е)

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 ~60° к направлению прессования, "промежуточные" полосы шириной 5–8 мкм, параллельные направлению прессования, и "узкие" полосы шириной 3–5 мкм, параллельные широким полосам (рисунок 6 а). ПДО при 550 °С 30 мин приводит к значительным структурным изменениям (рисунок 6 б), заключающимся в образовании новых мелких зерен размером 1–3 мкм (вследствие рекристаллизации) преимущественно в широких деформационных полосах. Кратковременный (5 мин) отжиг при 600 °С (рисунок 6 в) способствует развитию 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 зерен 5–10 мкм (рисунок 6 г).

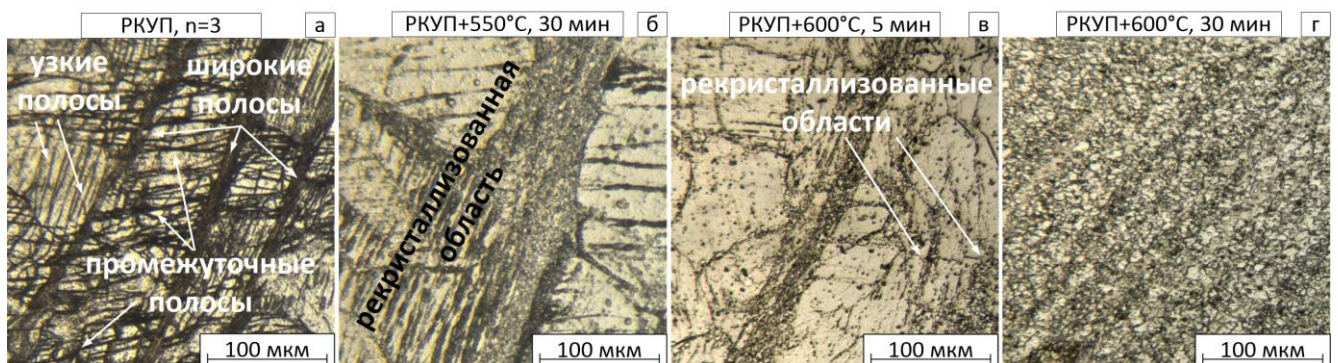


Рисунок 6 – Структура сплава после: РКУП, n=3 (а); РКУП+ПДО (550 °С, 30 мин) (б); РКУП+ПДО (600 °С, 5 мин) (в); РКУП+ПДО (600 °С, 30 мин) (г). Световая микроскопия.

Результаты EBSD анализа подтверждают значительную неоднородность структуры после РКУП ($n=3$) и наличие множества деформационных полос, пересекающих границы исходных зерен (рисунок 7 а). В результате кратковременного (5 мин) ПДО при температуре $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ процессы рекристаллизации распространяются как в широких, так и в узких полосах деформации, а в остальном объеме материала формируется полигонизованная субструктура, характеризующаяся наличием значительного количества малоугловых границ (рисунок 7 б). Значительное разнообразие кристаллографической текстуры отражает структурную неоднородность материала, при этом отсутствует преимущественная кристаллографическая ориентация зерен (рисунок 7 а,б).

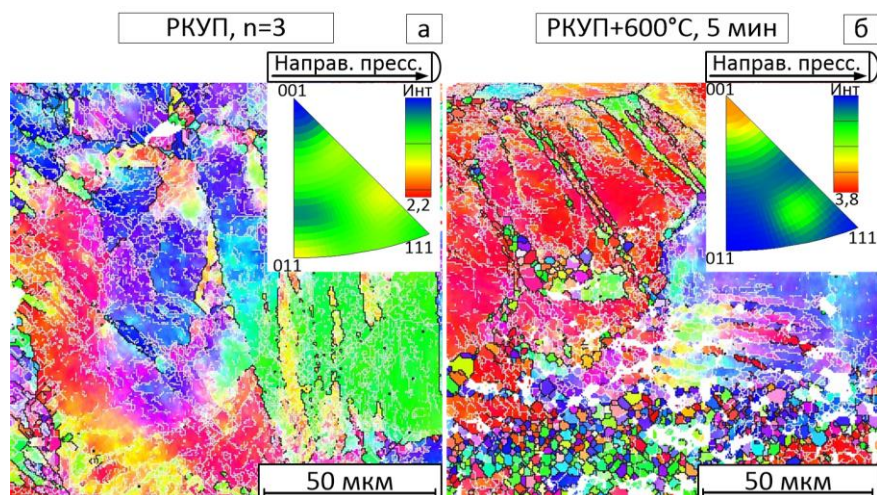


Рисунок 7 – EBSD-карты и обратные полюсные фигуры, построенные в направлении прессования, сплава после: РКУП, $n=3$ (а); РКУП+ПДО ($600\text{ }^{\circ}\text{C}$, 5 мин) (б)

Результаты ПЭМ свидетельствуют, что в результате РКУП формируется неоднородная микроструктура β -фазы с большим количеством деформационных полос. Присутствует также некоторое количество α'' -мартенсита, индуцированного напряжением и стабилизированного пластической деформацией. Рефлексы β -фазы и α'' -фазы на соответствующих МКД картинах демонстрируют малоугловое азимутальное уширение, вызванное повышенным несовершенством ориентации их кристаллических решеток из-за очень высокой плотности дислокаций (рисунок 8 а). В результате отжига при $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 2,5 мин сохраняется гетерогенная микроструктура, содержащая определенное количество α'' -мартенсита. Процессы рекристаллизации и роста нанозерна/субзерна происходят внутри полос деформации. В результате формируется нанокристаллическая структура с размером зерна/субзерна β -фазы до 100 нм (рисунок 8 б). Увеличение времени отжига до 10 мин приводит к образованию некоторого количества α -фазы в виде вытянутых пластин толщиной не более 50 нм (рисунок 8 в). После ПДО в течение 60 мин внутри полос деформации появляются нанозеренные и наносубзеренные структуры β -фазы с глобулярными зернами α -фазы размером 50–100 нм (рисунок 8 г). Таким образом, с увеличением продолжительности ПДО с 10 до 60 мин при $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ форма осажденных частиц α -фазы меняется от вытянутых пластин до глобулярных.

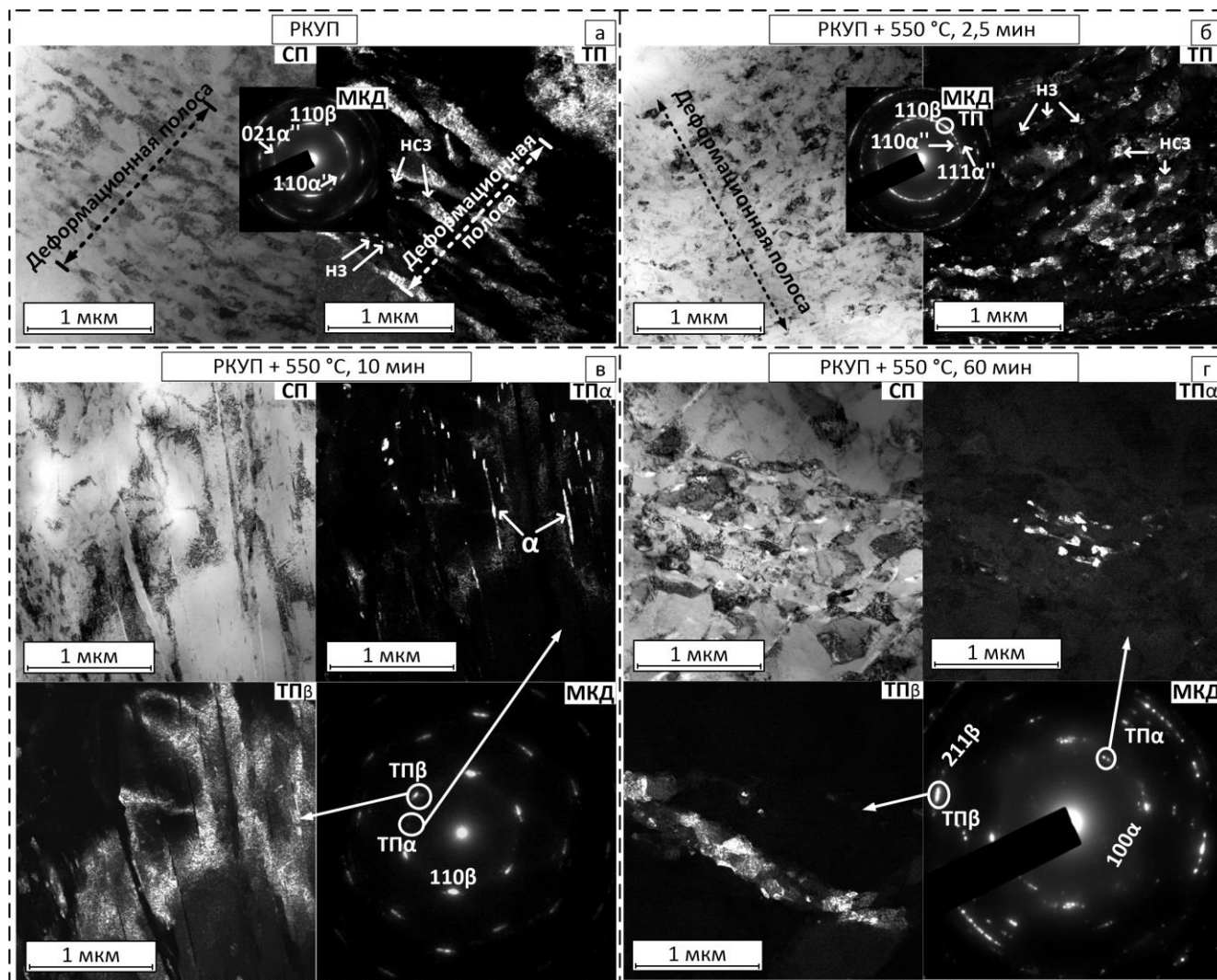


Рисунок 8 – ПЭМ изображения сплава после: РКУП (а); РКУП+550 °С, 2,5 мин (б); РКУП+550 °С, 10 мин (в); РКУП+550 °С, 60 мин (г)

Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что во всех случаях основной фазой является ОЦК β -фаза (рисунок 9 а-в). После РКУП также наблюдается α'' -мартенсит. ПДО при 400 °С в течение 30 мин приводит к образованию небольшого количества вторичных α -, α'' - и ω -фаз. Количество α -фазы сначала возрастает при повышении температуры ПДО до 500 °С, а затем снижается при дальнейшем повышении температуры до 600 °С (рисунок 9 а).

Кратковременный 5-минутный отжиг приводит к образованию α -фазы только в диапазоне температур от 500 до 525 °С (рисунок 9 б). Повышение температуры кратковременного ПДО до 550–600 °С способствует образованию чистой β -фазы. При ПДО с постоянной температурой 550 °С образование α -фазы происходит при выдержке 10 мин и ее количество увеличивается при повышении времени выдержки, но в гораздо меньшей степени, чем после ПДО при 500 °С (рисунок 9 в).

Сразу после РКУП пики рентгеновской дифракции β -фазы значительно уширяются, что отражает увеличение концентрации дефектов решетки (рисунок 9 г). ПДО при 400 °С приводит к дополнительному уширению рентгеновских линий, которое может быть вызвано микронапряжениями, сопровождающими образование вторичной ω -фазы (рисунок 9 г). Все остальные отжики приводят к уменьшению ширины линий, которое связано с процессами разупрочнения по механизмам возврата, полигонизации и рекристаллизации (рисунок 9 г-е).

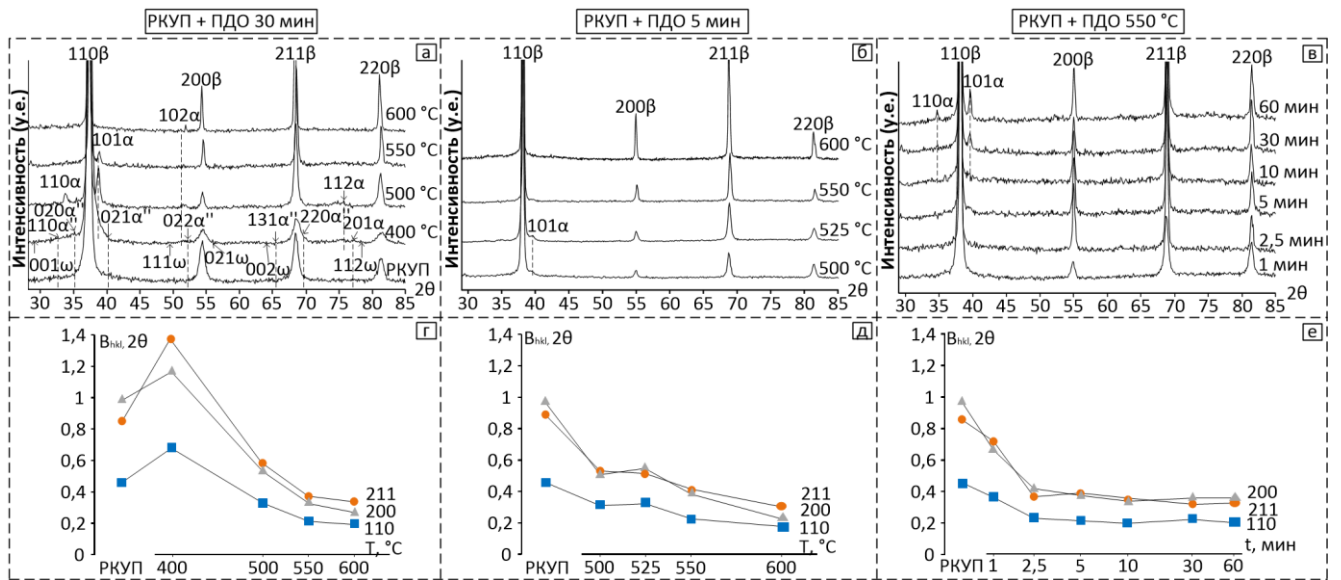


Рисунок 9 – Результаты рентгеноструктурного анализа сплава Ti-18Zr-15Nb после: РКУП+ПДО 30 мин (а, г); РКУП+ПДО 5 мин (б, д); РКУП+ПДО 550 °C (в, е); рентгеновские дифрактограммы (а, б, в); изменения ширины рентгеновской линии β -фазы (г, д, е)

После РКУП предел прочности материала значительно возрастает: с 580 МПа после предварительного отжига до 760 МПа. После отжига при 400 °C в течение 30 мин сплав находится в наиболее упрочненном состоянии ($\sigma_{\epsilon}=980$ МПа), но охрупчивается из-за изменения фазового состава. Дальнейшее повышение температуры ПДО приводит к снижению прочности и увеличению пластичности (рисунок 10 а, г). Полное восстановление пластичности ($\delta > 20$ %) достигается после отжига при 600 °C и связано с рекристаллизацией всего объема сплава (рисунок 10 а, г).

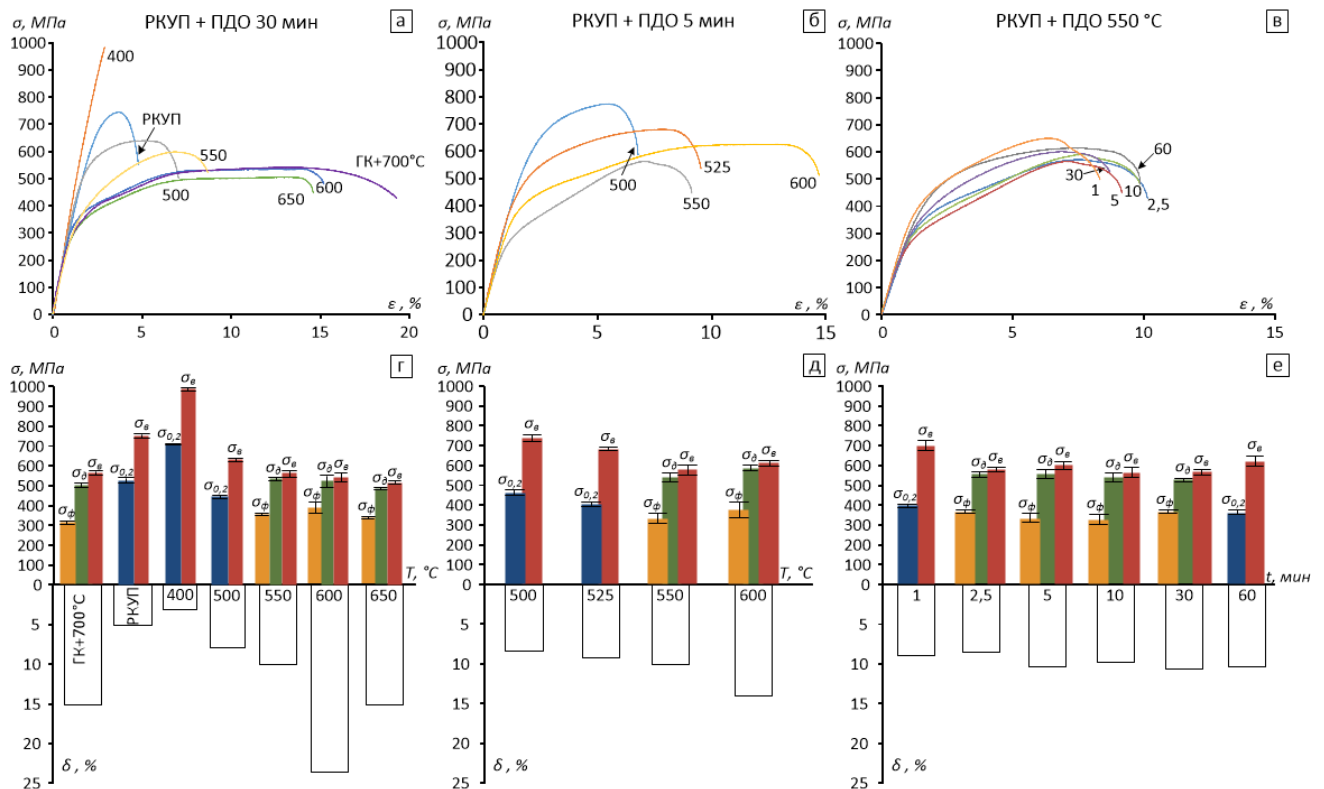


Рисунок 10 – Механические характеристики сплава Ti-18Zr-15Nb: диаграммы напряжение-деформация (а-в); гистограммы механических свойств после (г-е): РКУП+ПДО (30 мин) (а, г); РКУП+ПДО (5 мин) (б, д); РКУП+ПДО при 550 °C (в, е)

После кратковременного отжига (5 мин) при 500 °С прочность материала сопоставима с прочностью после РКУП, но пластичность выше. 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 (рисунок 10 б, д).

Увеличение времени отжига от 1 до 10 мин при постоянной температуре 550 °С не приводит к снижению пластичности, но способствует разделению фазового и дислокационного пределов текучести. Увеличение времени выдержки выше 10 мин приводит к снижению этой разницы и увеличению предела прочности, что отражает доминирующий эффект выделения α -фазы в упрочнении материала (рисунок 10 в, е).

При циклических испытаниях сплав после РКУП в упрочненном состоянии практически не проявляет сверхупругости (рисунок 11 а, рисунок 12 ж). Во всех остальных случаях, кроме РКУП+ПДО 400 °С, сверхупругое поведение наблюдается уже с первого цикла, а форма "сверхупругой петли" совершенствуется по мере увеличения наведенной деформации (рисунок 11). Кроме того, значение дислокационного предела текучести (σ_d) значительно увеличивается в течение первых 10 циклов. Одновременно с этим уменьшается фазовый предел текучести (σ_f), что сопровождается совершенствованием сверхупругого поведения (рисунок 12 а-в).

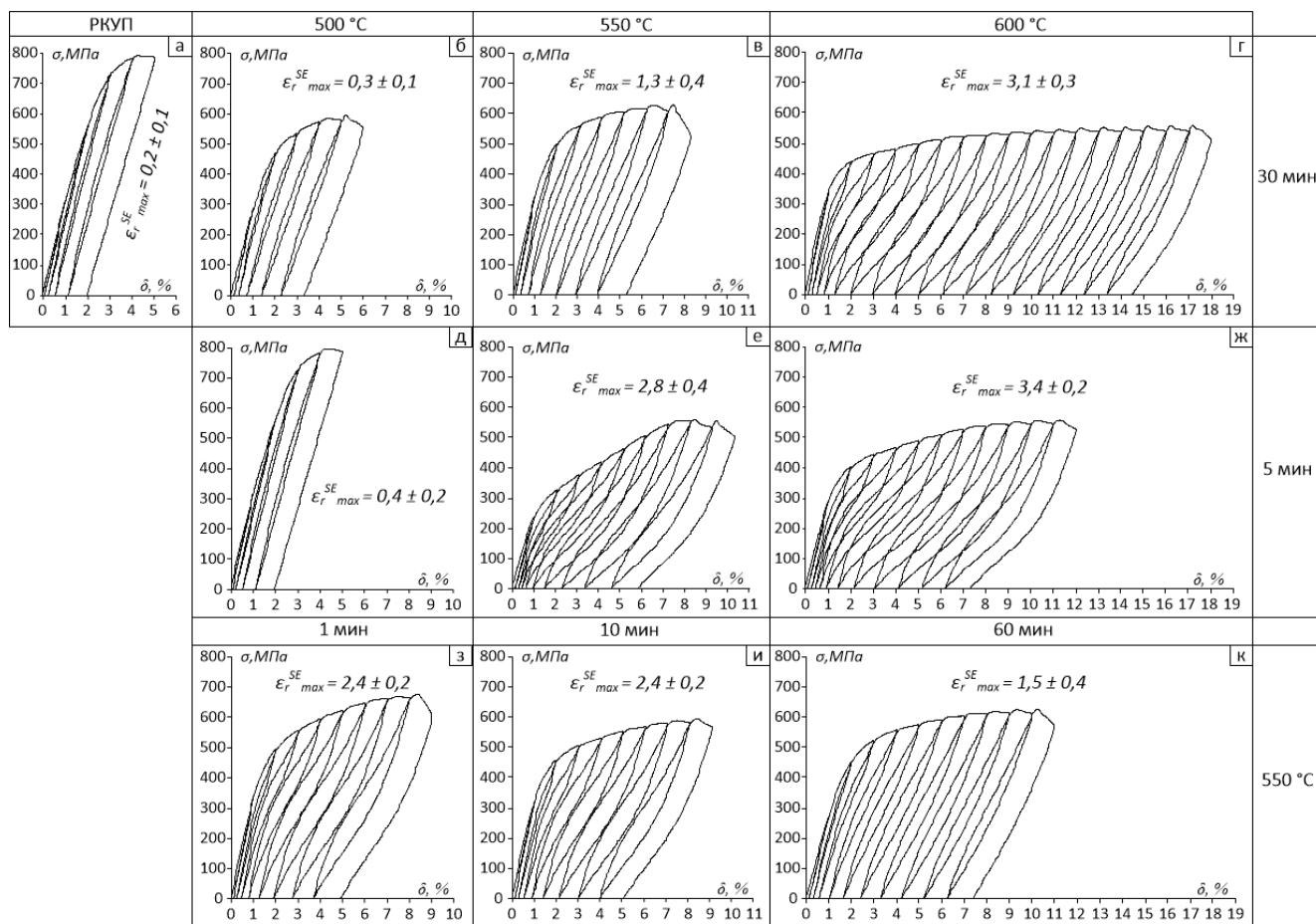


Рисунок 11 – Диаграммы нагрузки-разгрузки после: РКУП (а); РКУП+ПДО 500 °С, 30 мин (б); РКУП+ПДО 550 °С, 30 мин (в); РКУП+ПДО 600 °С, 30 мин (г); РКУП+ПДО 500 °С, 5 мин (д); РКУП+ПДО 550 °С, 5 мин (е); РКУП+ПДО 600 °С, 5 мин (ж); РКУП+ПДО 550 °С, 1 мин (з); РКУП+ПДО 550 °С, 10 мин (и); РКУП+ПДО 550 °С, 60 мин (к)

С увеличением температуры ПДО при выдержке 30 мин наблюдается эволюция функционального поведения (рисунок 11 б-г), выраженная в увеличении значений сверхупругой деформации и медленном накоплении остаточной деформации (рисунок 12 г, ж). Кроме того,

повышение температуры ПДО, сопровождающееся развитием рекристаллизации, способствует увеличению количества циклов до разрушения.

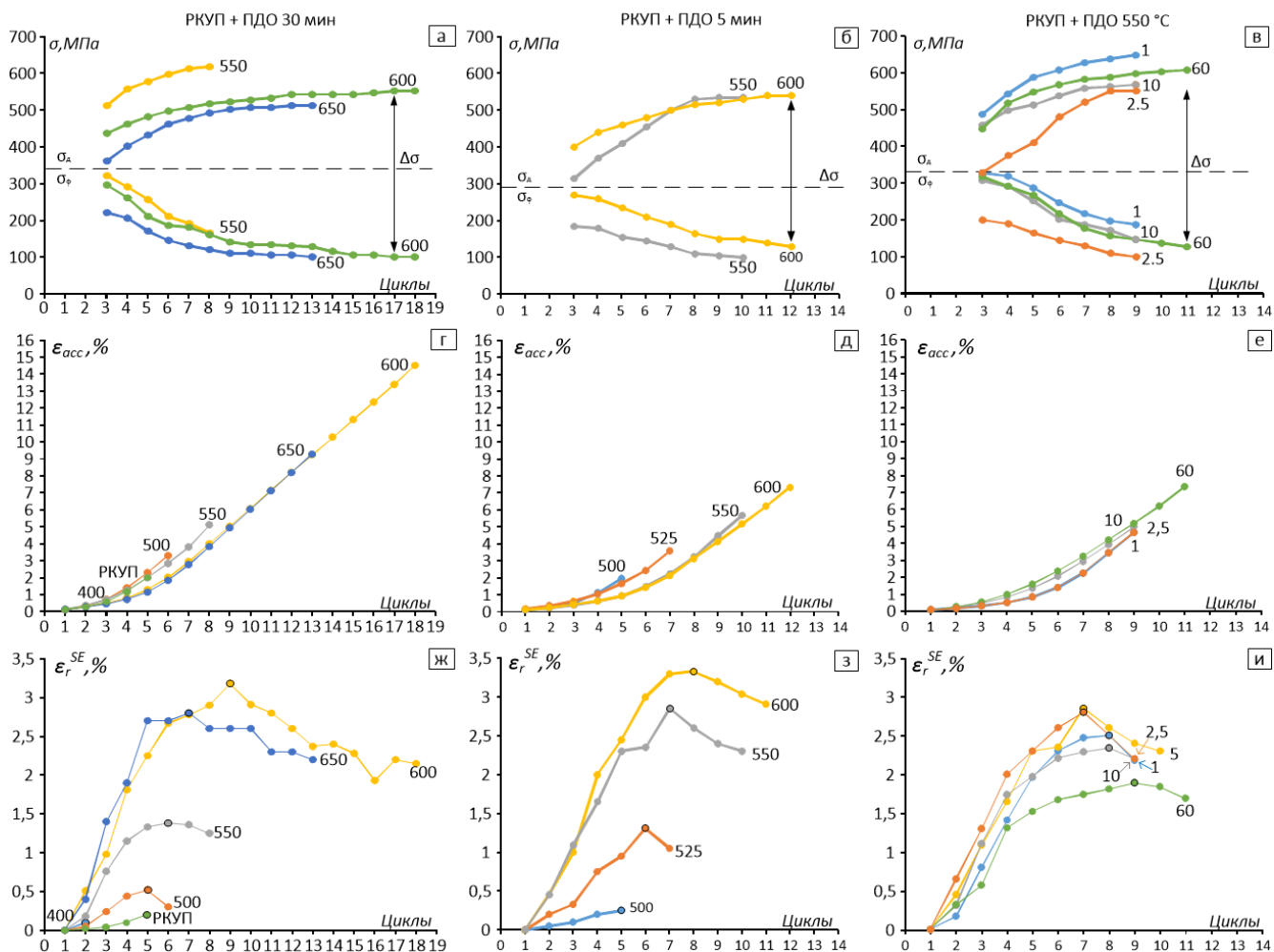


Рисунок 12 – Эволюция фазовых и дислокационных пределов текучести (а-в); накопленных деформаций (г-е), сверхупругих деформаций как функции наведенной деформации (ж-и)

Увеличение температуры 5-минутных, отжигов также способствует повышению функциональных свойств сплава (рисунок 11 д-ж). Нахождение сплава в однофазном β -состоянии после ПДО при 550 °C и 600 °C значительно повышает максимальную сверхупругую деформацию с 0,4 % при 500 °C до 2,8 % и 3,4 % после ПДО при 550 °C и 600 °C, соответственно (рисунок 12 з).

Функциональные свойства сплава после отжига с варьированием времени от 1 до 60 мин при 550 °C находятся на достаточном уровне после ПДО в диапазоне от 1 до 10 мин, проявляя $\epsilon_r^{SE} \approx 2,4$ % (рисунок 11 з, и). Однако, увеличение времени выдержки до 60 мин приводит к быстрому накоплению остаточной деформации и снижению $\epsilon_r^{SE} \approx 1,5$ % вследствие образования α -фазы (рисунок 12 е, и).

Таким образом, наиболее высокий комплекс функциональных свойств достигнут после отжигов при 600 °C и 650 °C в течение 30 мин, а также после коротких (5 мин) отжигов при 550 °C. Стоит отметить, что после этих режимов ТМО сплав находится в однофазном β -состоянии. Самая высокая максимальная сверхупругая деформация 3,4 % достигнута после ПДО (5 мин) при 600 °C. Этот результат, наряду с достаточно высоким комплексом механических свойств, позволил выбрать эту обработку, как наиболее перспективную в этой схеме ТМО.

Исследование влияния ТМО методом РКУП при 500 °C на структуру, свойства и функциональное усталостное поведение сплава Ti-18Zr-15Nb проводили в сопоставлении с результатами, полученными при эталонной ТМО методом РКУП при 200 °C (n=3) и ПДО при 600 °C в течение 5 мин, демонстрирующей высокий комплекс свойств.

На рисунке 13 а приведены рентгеновские дифрактограммы после различных режимов РКУП, в которых основной фазовой составляющей является ОЦК β -фаза. Наблюдаются слабые дифракционные линии вторичных фаз, надежная идентификация которых затруднена. Однако, с высокой вероятностью можно предположить наличие фаз α и α'' -фаз после процессов РКУП500-4, РКУП200-3+600-5 и РКУП500-8+600-5. На дифрактограмме после РКУП500-8 присутствуют только линии α -фазы.

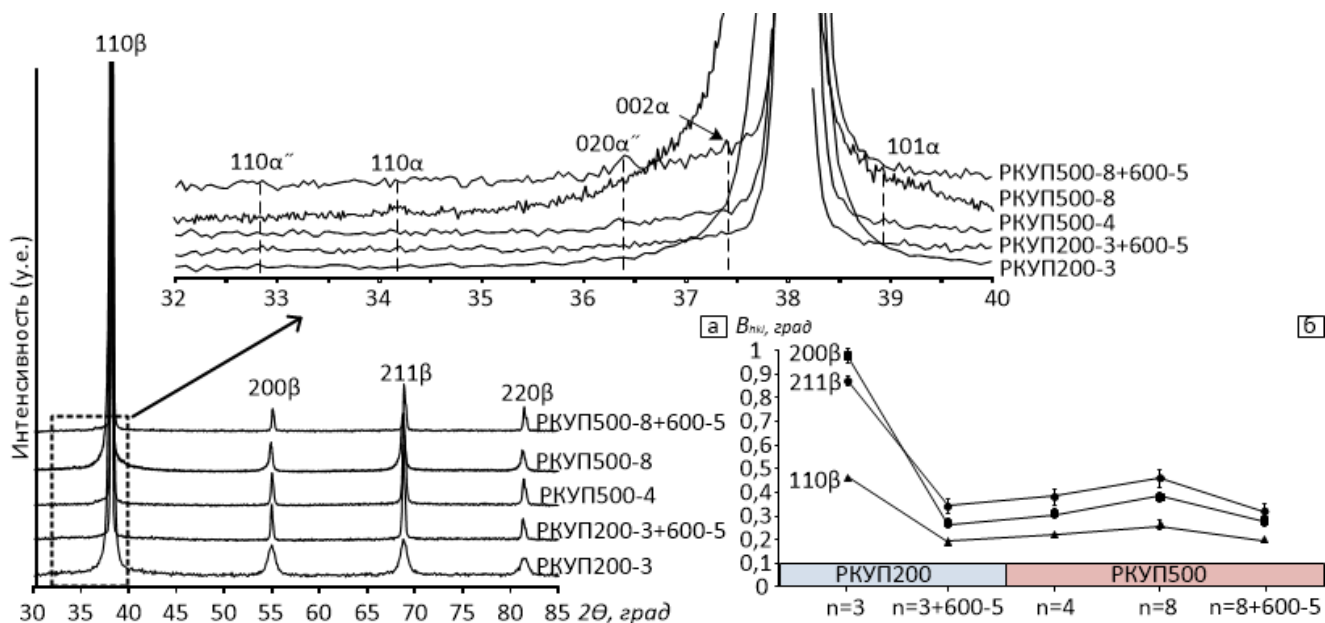


Рисунок 13 – Рентгеновские дифрактограммы (а); ширина рентгеновских линий β -фазы сплава Ti-18Zr-15Nb после различных режимов РКУП (б)

Изменения ширины рентгеновских линий β -фазы представлены на рисунке 13 б. После низкотемпературного РКУП линии рентгеновской дифракции 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 увеличение плотности дефектов кристаллического строения. Наблюдаемое уменьшение ширины линии после ПДО при 600 °С в течение 5 мин подтверждает протекание полигонизации и рекристаллизации. Ширина рентгеновских линий после ПДО, а также после режимов РКУП200-3 и РКУП500-8 практически идентична.

EBSD изображения, представленные на рисунке 13, иллюстрируют микроструктуру сплава после различных режимов процесса РКУП. Высокотемпературный РКУП500-4 приводит к формированию сильно деформированной структуры с высокой плотностью дефектов на субграницах (рисунок 14 а). В структуре преобладают малоугловые разориентировки и локально присутствуют рекристаллизованные зерна малого размера. Увеличение числа проходов до $n=8$ повышает плотность дефектов (рисунок 14 б). Однако, несмотря на увеличение общего количества границ практически в два раза, после РКУП500-8 на том же участке длиной 50 мкм, отношение малоугловых границ зерен (субграниц) к общему количеству границ остается почти неизменным: 89,7 % после РКУП500-4 и 89,4 % после РКУП500-8 (рисунок 14 а, б). Это указывает на общее измельчение структуры, а наличие большого количества малоугловых границ свидетельствует о протекании в материале преимущественно динамической полигонизации (рисунок 14 а, б). ПДО при 600 °С в течение 5 мин после РКУП500-8 приводит к формированию статически рекристаллизованной структуры со средним размером зерна 4 ± 1 мкм, при этом малоугловые границы практически отсутствуют (рисунок 14 в). Тот же кратковременный отжиг образца РКУП200-3 приводит к формированию смешанной структуры, в которой около 20 % площади занимают рекристаллизованные зерна, наблюдаются статически полигонизованные области с большим количеством малоугловых границ (рисунок 14 г). Важно отметить, что высокотемпературное РКУП приводит к более высоким значениям соотношения

количества малоугловых границ к общему количеству границ, чем низкотемпературное РКУП+ПДО, и это соотношение составляет ~90 % для высокотемпературного и ~60 % для низкотемпературного РКУП (рисунок 14 а, б, г).

Следует отметить, в результате высокотемпературного РКУП при 500 °С формируется кристаллографическая текстура с максимумом в направлении $[011]_{\beta}$, которая является благоприятной для проявления высокой обратимой деформации в этом сплаве (рисунок 14 а, б).

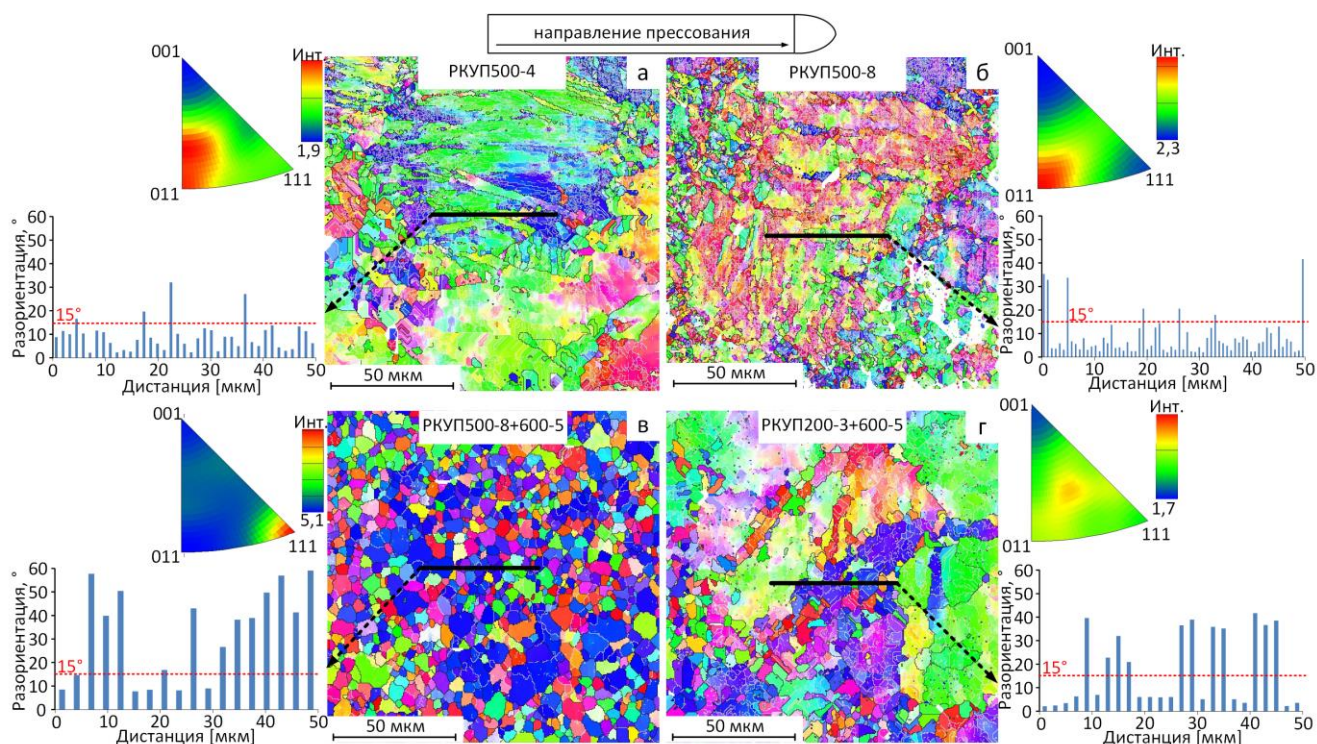


Рисунок 14 – EBSD-карты, обратные полюсные фигуры, построенные в направлении прессования, и распределение разориентировок вдоль линии сканирования после: РКУП500-4 (а), РКУП500-8 (б), РКУП500-8+600-5 (в), РКУП200-3+600-5 (г). Черные линии соответствуют высокоугловым границам ($>15^\circ$), белые линии - малоугловым границам ($2-15^\circ$)

Результаты исследования локальной структуры и фазовых состояний сплава Ti-18Zr-15Nb методом ПЭМ представленные на рисунке 15, коррелируют с результатами рентгеноструктурного и EBSD-анализа и уточняют некоторые детали структуры, субструктуры и фазового состава. После РКУП500-4 формируется субмикроструктурная структура β -фазы со средним размером зерна/субзерна около 500 нм (рисунок 15 а). На МКД картине помимо основной β -фазы видны рефлексы α - и α'' -фазы. Рефлексы β -фазы и α'' -фазы на соответствующих МКД картинах (рисунок 15 а) проявляют малоугловое азимутальное уширение, вызванное повышенным несовершенством ориентации кристаллической решетки из-за высокой плотности дислокаций, вносимой пластической деформацией матрицы и наследуемой α'' -мартенситом. После РКУП500-8 на МКД картинах присутствуют рефлексы α - и α'' -фаз (рисунок 15 б). Этот факт уточняет фазовый состав, так как рефлексы α'' не были обнаружены на рентгеновской дифрактограмме после РКУП500-8 (рисунок 13 а). РКУП200-3+600-5 приводит к формированию субмикроструктурной структуры β -фазы с наличием отдельных нанозерен/наносубзерен размером 100–200 нм (рисунок 15 в).

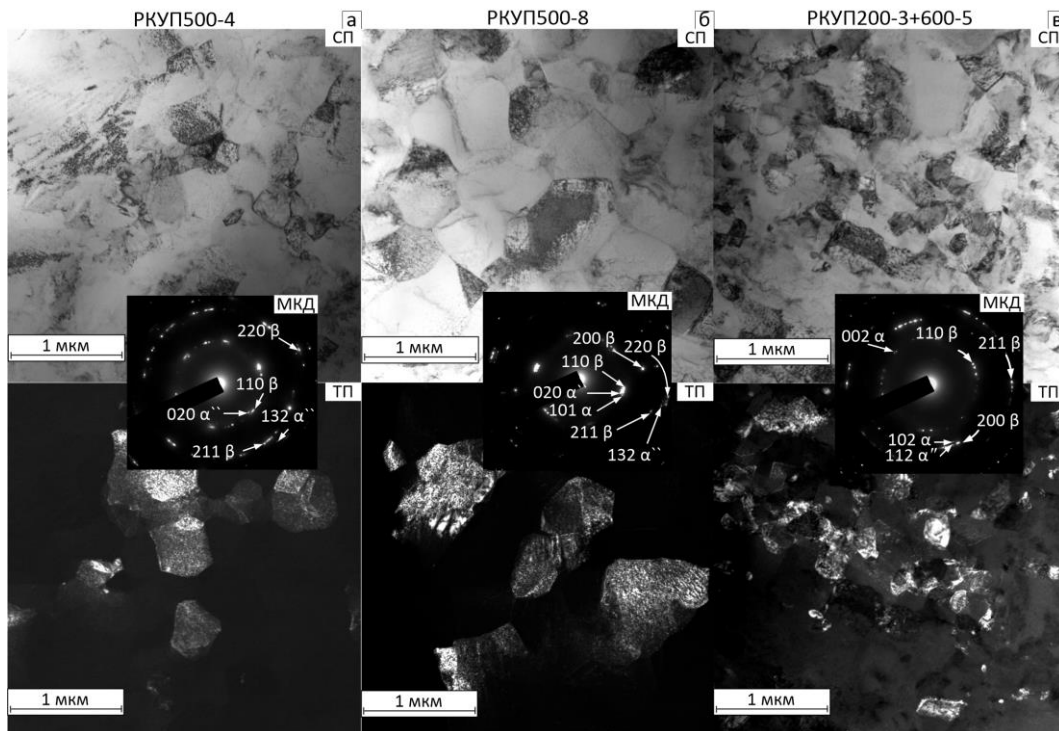


Рисунок 15 – ПЭМ изображения сплава после РКУП500-4 (а), РКУП500-8 (б) и РКУП200-3+600-5 (в)

Диаграммы "напряжение–деформация" после статических испытаний представлены на рисунке 16, а механические свойства в таблице 3.

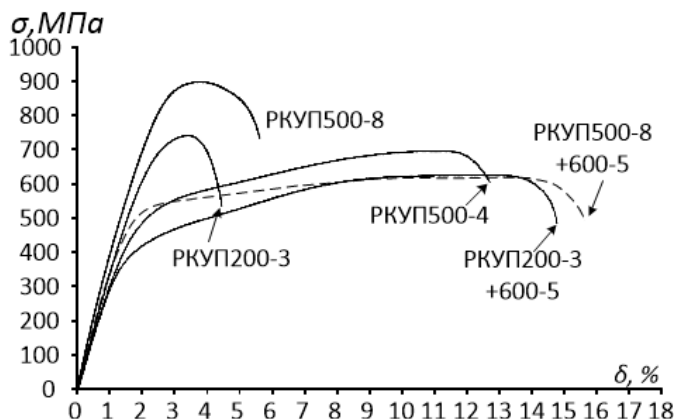


Рисунок 16 – Диаграммы напряжение–деформация сплава Ti-18Zr-15Nb после различных режимов РКУП

Таблица 3 – Механические свойства сплава Ti-18Zr-15Nb после различных режимов РКУП

ТМО	σ_{ϕ} , МПа	σ_{δ} , МПа	$\Delta\sigma$, МПа	σ_{σ} , 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 $\sigma_{0,2}$

Сплав после РКУП500-8 проявляет наиболее высокие показатели прочности (σ_{σ} =897 МПа) и твердости (HV =245), но при этом наблюдается низкая пластичность (δ =5,9 %). Сравнение результатов статических испытаний образцов после высокотемпературного и

низкотемпературного РКУП показывает, что прочностные характеристики высокотемпературного РКУП500-8 значительно превосходят те, что получены при низкотемпературном РКУП200-3. Режим РКУП500-8+600-5 приводит к значительному снижению прочности ($\sigma_0=615$ МПа) и увеличению пластичности ($\delta=15,0$ %), что объясняется развитием рекристаллизации в сплаве. Сплав после РКУП500-4 демонстрирует высокую прочность ($\sigma_0=670$ МПа) и достаточную пластичность ($\delta=13,3$ %). Относительно низкие значения инженерного модуля Юнга получены 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_d и σ_f , которая выше после РКУП200-3+600-5. Изменения твердости сплава коррелируют с изменениями σ_0 сплава.

Сплав после РКУП500-4 демонстрирует сверхупругое поведение, характеризующееся высоким значением максимальной сверхупругой деформации – 3,1 % (рисунок 17 а, д). Высокие значения сверхупругой обратимой деформации (ϵ_r^{SE}) после этой обработки обусловлены медленным накоплением остаточной деформации (рисунок 17 е). Увеличение количества проходов до $n=8$ при РКУП500 приводит к деградации сверхупругого поведения (рисунок 17 в, д). Наблюдаемые результаты после РКУП500-8 можно объяснить развитием сильно деформированной дислокационной субструктуры в β -фазе, сопровождающейся ограниченным присутствием α -фазы. Для всех остальных образцов четко прослеживается эффект сверхупругости (рисунок 17 д). В результате ПДО при 600 °С после РКУП500-8, значительно повышается пластичность, которая позволяет сплаву выдерживать наибольшее количество циклов до разрушения (рисунок 17 б). Однако, максимальная сверхупругая деформация, показанная в 9-м цикле после РКУП500-8+600-5, относительно низкая (~2,5 %), а накопление остаточной деформации (ϵ_{acc}) происходит быстрее, чем после РКУП200-3+600-5 и РКУП500-4 (рисунок 17 д, е). Сплав после РКУП200-3+600-5 показал самую высокую сверхупругую деформацию - 3,4 %, но за счет относительно небольшого количества циклов до разрушения (рисунок 17 г, д).

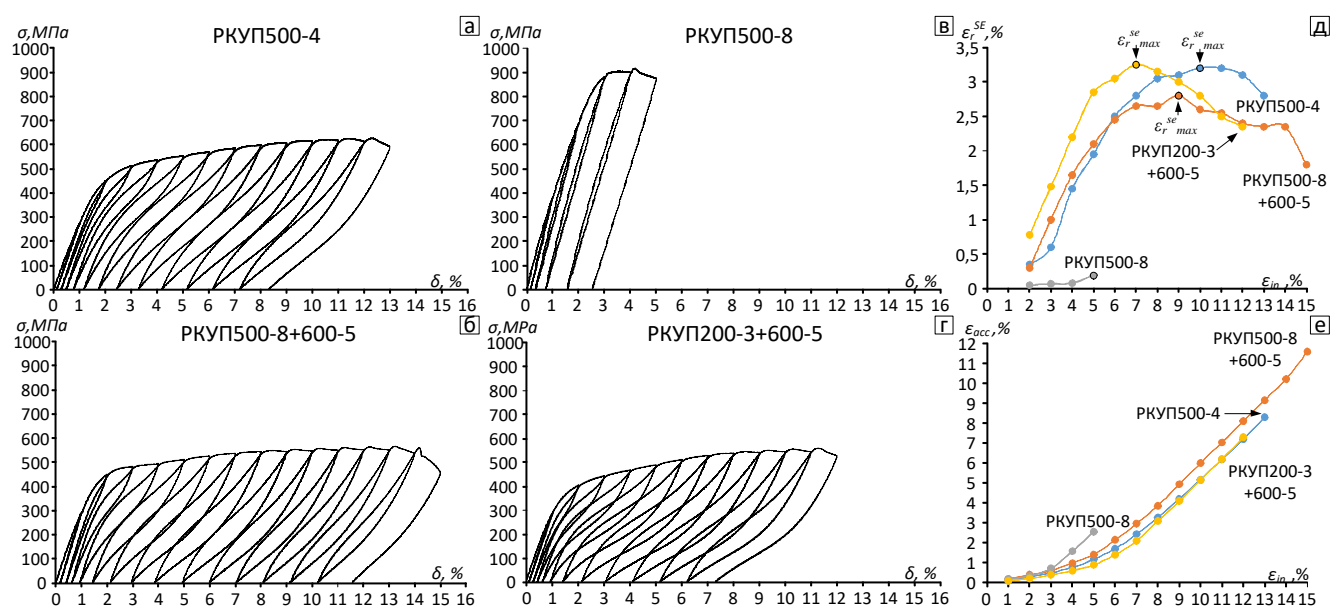


Рисунок 17 – Диаграммы нагрузки-разгрузки сплава Ti-18Zr-15Nb с увеличением деформации на 1 % в каждом цикле: РКУП500-4 (а), РКУП500-8 (б), РКУП500-8+600-5 (в), РКУП200-3+600-5 (г). Эволюция сверхупругой обратимой деформации (д) и накопленной остаточной деформации (е)

Учитывая проявленный высокий общий комплекс механических и функциональных свойств для проведения функциональных усталостных испытаний были выбраны образцы после низкотемпературного РКУП200-3+600-5 и высокотемпературного РКУП500-4.

На рисунке 18 а, б показаны выбранные циклы типичных диаграмм нагрузки-разгрузки, полученные в ходе функциональных усталостных испытаний, а на рисунке 18 в, г представлены характеристики функционального усталостного поведения (фазовый предел текучести (σ_ϕ), накопленная деформация (ϵ_{acc})).

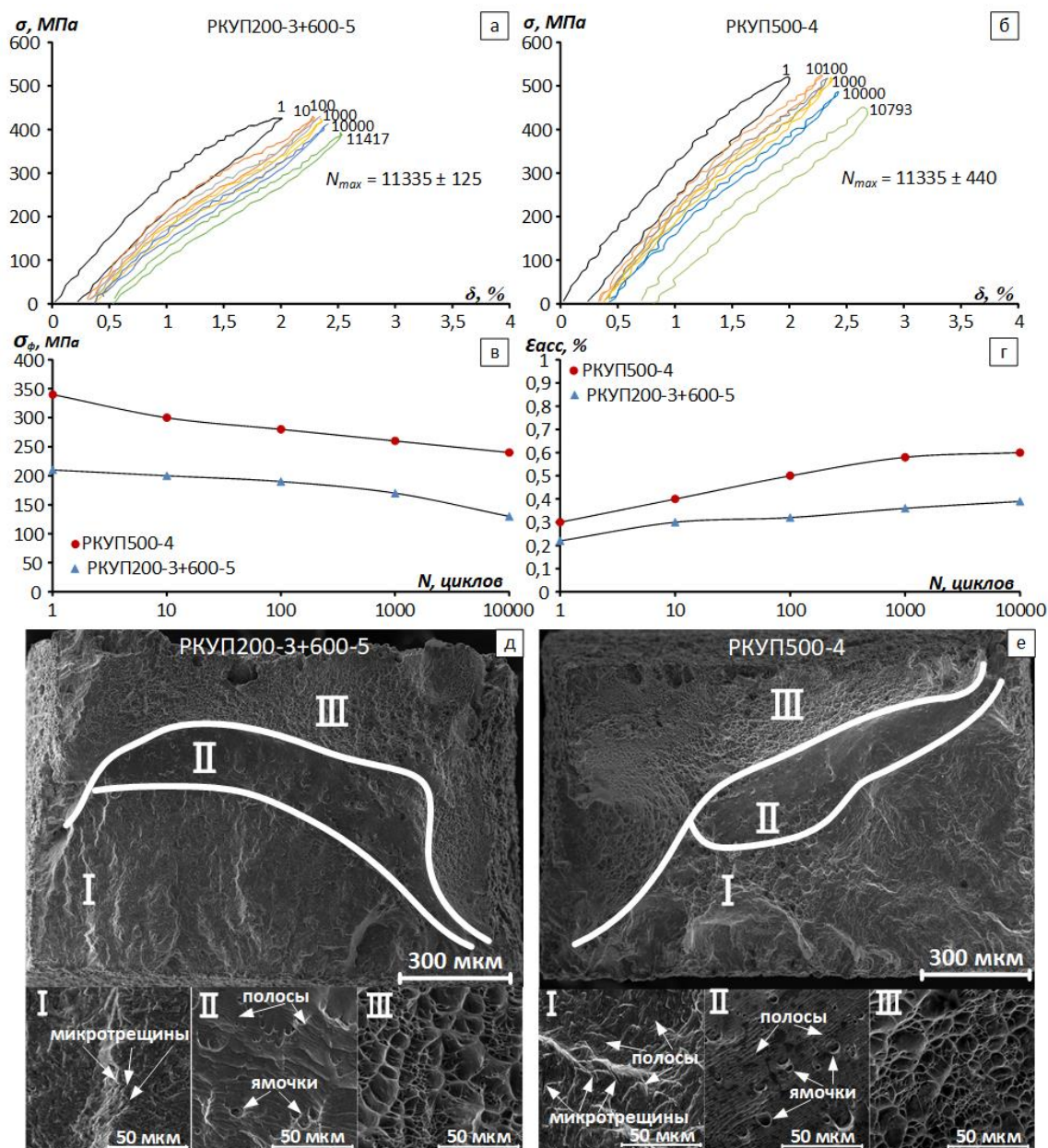


Рисунок 18 – Типичные диаграммы нагрузки-разгрузки после функциональных усталостных испытаний: РКУП200-3+600-5 (а); РКУП500-4 (б). Эволюция фазового предела текучести (в) и накопленной остаточной деформации (г). Общий вид и рельеф поверхности разрушения образцов: РКУП200-3+600-5 (д); РКУП500-4 (е)

В обоих случаях несовершенное сверхупругое поведение, наблюдаемое в первых циклах, значительно улучшается в процессе циклирования (рисунок 18 а, б). Для обоих образцов наблюдается монотонное уменьшение фазового предела текучести (σ_ϕ) с увеличением количества циклов, однако у РКУП500-4 его значение систематически выше на 100-150 МПа (рисунок 18 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

18 г). 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_f (рисунок 18 в). Кроме того, они оказывают "тормозящее" влияние на процесс обратимого сверхупругого превращения, что приводит к увеличению значений ε_{acc} (рисунок 18 г).

Основным результатом функционально-усталостных испытаний является количество циклов до разрушения N_{max} . Усталостная долговечность сплава после РКУП200-3+600-5 и РКУП500-4 составляет 11335 ± 125 и 11064 ± 440 циклов, соответственно. Отметим, что, несмотря на неоднородность структуры образцов после низкотемпературного РКУП, количество циклов до разрушения имеет очень небольшой разброс.

Исследование поверхностей изломов после усталостных испытаний, представленных на рисунке 18 д, е, не выявило значительной разницы в характере разрушения образцов сплава Ti-18Zr-15Nb после РКУП500-4 и РКУП200-3+600-5. На поверхности разрушения обоих образцов можно выделить три характерные зоны: 1 – зона зарождения и стабильного роста усталостной трещины; 2 – зона ускоренного роста усталостной трещины; 3 – зона избыточной нагрузки. Зона зарождения и стабильного роста усталостной трещины занимает большую часть (около 50 %) поверхности разрушения. После РКУП200-3+600-5 зона ускоренного роста усталостной трещины распространяется по всей длине поверхности разрушения, в отличие от РКУП500-4, где эта же зона короче, но шире. Зона избыточной нагрузки занимает примерно 30–40 % площади поверхности разрушения в обоих случаях (рисунок 18 д, е).

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 ($\sigma_e=988$ 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 объема 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 объему 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 (с $\sigma_e=580$ до 760 МПа). После ПДО при 400 °C, 30 мин сплав достигает максимальной прочности ($\sigma_e \approx 980$ 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 ($\sigma_e \geq 600$ 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 °C (n=4) в сплаве формируется сильнодеформированная динамически полигонизованная субструктура β -фазы с благоприятной кристаллографической текстурой с максимумом в направлении $[011]_\beta$, 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 °C, 5 мин способствует рекристаллизации во всем материале. После РКУП при 500 °C (n=4) сплав имеет высокую прочность ($\sigma_e=670$ МПа) и сверхупругую обратимую деформацию ($\varepsilon_r^{se}{}_{max}=3,1$ %), удовлетворительную пластичность ($\delta=13,3$ %). После РКУП при 500 °C (n=8) достигается высокая прочность ($\sigma_e=897$ МПа) при сниженной пластичности ($\delta=5,9$ %) и отсутствии сверхупругости. Дополнительный ПДО при 600 °C, 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 °C + ПДО при 600 °C (5 мин) и $N_{max}=11064 \pm 440$ для РКУП (n=4) при 500 °C.

8. При получении качественных заготовок, использование высокотемпературного режима РКУП (n = 4) при 500 °C 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.

Перечень основных публикаций по результатам диссертации в журналах, рекомендованных ВАК и входящих в международные базы данных Scopus или WoS:

1. **Derkach, M.**, Gunderov, D., Tabachkova, N., Cheverikin, V., Zolotukhin, E., Prokoshkin, S., Brailovski V., Sheremetyev, V. (2024). 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. *Journal of Alloys and Compounds*, 976, 173147.

2. **Derkach, M. A.**, Sheremetyev, V. A., Korotitskiy, A. V., Prokoshkin, S. D. (2023). Study of Low-Temperature Thermomechanical Behavior of the Ti–18Zr–15Nb Superelastic Alloy under Different Temperature-Rate Conditions. *Physics of Metals and Metallography*, 124(9), 934-943.
Деркач, М. А., Шереметьев, В. А., Коротицкий, А. В., Прокошкин, С. Д. (2023). Исследование низкотемпературного термомеханического поведения сверхупругого сплава Ti–18Zr–15Nb в различных температурно-скоростных условиях. *Физика металлов и металловедение*, 124(9), 873-883.

3. Sheremetyev, V., Churakova, A., **Derkach, M.**, Gunderov, D., Raab, G., Prokoshkin, S. (2021). Effect of ECAP and annealing on structure and mechanical properties of metastable beta Ti-18Zr-15Nb (at.%) alloy. *Materials Letters*, 305, 130760.

4. Sheremetyev, V., **Derkach, M.**, Churakova, A., Komissarov, A., Gunderov, D., Raab, G., Cheverikin V., Prokoshkin S., Brailovski, V. (2022). Microstructure, mechanical and superelastic properties of Ti-Zr-Nb alloy for biomedical application subjected to equal channel angular pressing and annealing. *Metals*, 12(10), 1672.

5. Gunderov, D. V., Kim, K. A., Churakova, A. A., Sheremet'ev, V. A., **Derkach, M. A.**, Lebedev, Y. A., Raab, A. G. (2022). The Structure and Mechanical Properties of the Ti–18Zr–15Nb Alloy Subjected to Equal Channel Angular Pressing at Different Temperatures. *Physics of Metals and Metallography*, 123(10), 1031-1040. Гундеров Д. В., Ким К. А., Чуракова А. А., Шереметьев В. А., **Деркач М. А.**, Лебедев Ю. А., Рааб Г. А. (2022). Структура и механические свойства сплава Ti–18Zr–15Nb, подвергнутого равноканальному угловому прессованию при разных температурах. *Физика металлов и металловедение*, 123(10), 1099-1108.