

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

Шереметьев Вадим Алексеевич

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

Специальность – 2.6.1.

Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

Автореферат диссертации

на соискание ученой степени доктора технических наук

Научный консультант:

д.ф.-м.н., профессор С.Д. Прокошкин

Москва - 2024

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

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

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

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

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

Радикальное повышение прочностных характеристик металлов и сплавов может быть достигнуто путем формирования ультрамелкозернистого и наноструктурного состояния методами интенсивной пластической деформации (ИПД), в частности, равноканальным угловым прессованием (РКУП) и его промышленно-перспективной модификацией РКУП-Конформ. Эффективность данных методов была доказана при создании нанокристаллического состояния для повышения механических свойств титана и обычных титановых сплавов медицинского применения, а также функциональных свойств традиционных СПФ на основе Ti-Ni. Исследований влияния ИПД на процессы фазо- и структурообразования, механические и функциональные свойства сверхупругих сплавов Ti-Zr-Nb до настоящего времени не проводили, поэтому потенциал повышения их свойств, заложенный в применении ИПД, до настоящего времени не раскрыт. В этой связи актуальность исследований, нацеленных на выявление оптимальных термомеханических условий и режимов РКУП для получения объемных наноструктурных заготовок из этих СПФ, не вызывает сомнений.

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

Таким образом, очевидна необходимость в разработке сквозных (от слитка до изделия) технологий получения и обработки материалов и полуфабрикатов для изготовления ортопедических имплантатов, в том числе персонализируемых, из биосовместимых сверхупругих титановых сплавов, обладающих высокой биомеханической и биохимической совместимостью с костной тканью человека. Такая технология должна быть обеспечена

адекватной научной базой, поэтому в основе решения этой прикладной научной проблемы лежит установление взаимосвязи между технологическими, термомеханическими условиями получения и обработки, структурно-фазовым состоянием, кристаллографической текстурой, комплексом механических и функциональных свойств сверхупругих сплавов Ti-Zr-Nb.

Актуальность выбранной темы исследований подтверждена ее выполнением в научно-исследовательских проектах в рамках Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы» (соглашение №14.575.21.0158), грантов Российского научного фонда (соглашения № 22-79-10299, № 20-79-00299, 18-79-00247, 20-63-47063), гранта РФФИ (договор № 18-02-00752/18) и договора с ООО «КОНМЕТ» №010/20-50.

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

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

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

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

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

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

5. Изучить возможности управления структурой и свойствами сплава Ti-Zr-Nb с применением интенсивной пластической деформации методом РКУП с целью формирования наноструктурного состояния в объемной заготовке, повышения прочностных характеристик и сохранения высокого комплекса функциональных свойств.

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

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

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

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

Научная новизна

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

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

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

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

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

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

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

8. Впервые выявлены закономерности формирования структуры, фазового состояния и кристаллографической текстуры сверхупругих сплавов Ti-Zr-Nb в результате комбинированной низкотемпературной и высокотемпературной РКУП и ПДО и установлена их взаимосвязь механическими и функциональными свойствами. Показано, что РКУП при 500 °С, обеспечивающее технологичность при получении качественных заготовок, способствует формированию в сплаве динамически полигонизованной субструктуры β -фазы и реализации наилучшего сочетания механических и функциональных свойств с высокой функциональной долговечностью.

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

Практическая значимость

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

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

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

4. Разработаны рекомендации по выбору режимов СЛП и ТО для получения персонализируемых имплантатов из сверхупругих сплавов Ti-Zr-Nb с высоким уровнем

функциональных свойств. Разработанные режимы СЛП и ТО использованы в ООО «КОНМЕТ» при изготовлении экспериментальных образцов и прототипа кейджа на основе пористых сверхупругих сплавов Ti-Zr-Nb для замены межпозвоночных дисков. Разработаны и утверждены Технические условия (ТУ 24.45.30-001-02066500-2023) на порошок из сплава Ti-Zr-Nb с памятью формы, которые будут использованы при подготовке регистрационных удостоверений на готовые изделия из указанного материала.

Положения и результаты, выносимые на защиту

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

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

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

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

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

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

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

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

Достоверность результатов подтверждается использованием современных средств и методов исследований и испытаний, статистически обоснованным объемом экспериментальных исследований. Полученные результаты положены в основу статей в рецензируемых журналах, а

также включены в отчеты по проектам, представлены и обсуждены на российских и международных конференциях.

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

Апробация работы

Основные результаты исследований, обобщенные в диссертационном исследовании, доложены и обсуждены на следующих конференциях и симпозиумах: The 10th World Biomaterials Congress WBC2016 (Montreal, Canada, 2016), Сплавы с эффектом памяти формы. Вторая международная научная конференция к 85-летию со дня рождения В.А. Лихачева (Санкт-Петербург, 2016), Научно-технический семинар «Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов» (Москва, 2016), 24th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (San-Sebastian, Spain, 2017), Международный симпозиум Перспективные материалы и технологии (Витебск, Беларусь, 2017), IX-ая Евразийская научно-практическая конференция «Прочность неоднородных структур» (Москва, 2018), 25th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (Roma, Italy, 2018), Третья Международная научная конференция Сплавы с эффектом памяти формы (Челябинск, 2018), 11th European Symposium on Martensitic Transformations (Metz, France, 2018), Международный симпозиум Перспективные материалы и технологии (Брест, Беларусь, 2019), International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies (Konstanz, Germany, 2019), 6th International Symposium Bulk Nanomaterials: from fundamentals to innovations (Ufa, 2019), Научно-технический семинар «Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов» (Москва, 2019), Международный конгресс Биотехнология: состояние и перспективы развития (Москва, 2019), Международная конференция Получение, структура и свойства высокоэнтропийных материалов (Белгород, 2020), Открытая школа-конференция стран СНГ «Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы» (Уфа, 2020), X-ая Евразийская научно-практическая конференция «Прочность неоднородных структур» (Москва, 2021), Четвёртая международная конференция «Сплавы с памятью формы» (Москва, 2021), LXIV Международная конференция «Актуальные проблемы прочности» (Екатеринбург, 2022) XI-я Евразийская научно-практическая конференция «Прочность неоднородных структур» (Москва, 2023), Евразийский ортопедический форум (Казань, 2023), Международная конференция «Сплавы с памятью формы» (Санкт-Петербург, 2023).

Публикации

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

Научно-исследовательские проекты, в которые вошли результаты работы

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

– Грант Российского научного фонда «Разработка технологических основ получения высокобиосовместимых костных имплантатов из сверхупругих сплавов Ti-Zr-Nb методами

комбинированной термомеханической обработки», № 18-79-00247 (2018–2020 гг.). В.А. Шереметьев – руководитель;

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

– Грант Российского научного фонда «Разработка научно-технологических основ управления структурно-фазовым состоянием и функциональными свойствами биомедицинских сплавов Ti-Zr-Nb с памятью формы методами селективного лазерного плавления и термической обработки», № 20-79-00299 (2020–2022 гг.). В.А. Шереметьев – руководитель;

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

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

– Грант Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук «Разработка технологии получения заготовок для изготовления костных имплантатов из сверхупругих сплавов Ti-Zr-Nb нового поколения», № 14.У30.17.971-МК (2017–2018 гг.). В.А. Шереметьев – руководитель;

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

Получены следующие награды:

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

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

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

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

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

Структура и объем диссертации

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

Благодарности

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

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение посвящено описанию актуальности темы, постановке цели и задач диссертационного исследования.

Глава 1 содержит аналитический обзор источников литературы в указанной области исследований. Рассмотрены требования к материалам для ортопедических имплантатов, преимущества и недостатки современных сплавов для их изготовления. Подробно рассмотрены перспективные сплавы с памятью формы на основе Ti-Zr-Nb, являющиеся объектами исследований в настоящей работе. Основное внимание уделено методам получения и обработки металлических биоматериалов, включающих методы термомеханической обработки и аддитивных технологий. Результаты анализа литературы подтверждают актуальность выбранной темы и формируют основу для постановки цели работ диссертационного исследования.

Глава 2 посвящена описанию общего подхода к получению объектов исследования их обработке, изучению и испытаниям, обеспечивающим достижение цели работы.

В качестве объектов исследования были использованы слитки сплава Ti-Zr-Nb и материалы, полученные в результате их обработки. Номер, масса и химический состав слитков с указанием главы, в которой использован материал из пронумерованного слитка, представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав слитков сплава Ti-Zr-Nb

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

Слиток 1 диаметром 50 мм и длиной около 660 мм выплавлен в 2015 году методом индукционной гарнисажной плавки компанией Flowserve Corporation (США). Химический состав слитка предоставлен компанией-производителем при поставке. Следует отметить, что полученный химический состав в достаточной степени соответствует заданному (Ti-18Zr-14Nb (ат. %)) и наиболее перспективному на тот момент времени. После выплавки слиток был подвергнут горячему изостатическому прессованию при температуре 900 °С и давлении 100 МПа. Часть слитка длиной около 160 мм была подвергнута ТМО с применением РСП. Остаток был диспергирован для получения порошкового материала. Все остальные слитки (2–7) были получены и впоследствии обработаны на территории Российской Федерации в период 2017–2022 гг. Целевой состав в 2016 г. был скорректирован на Ti-18Zr-15Nb (ат. %) на основании уточнения положения характеристических температур мартенситных превращений в сплавах системы Ti-Zr-Nb. Слитки были выплавлены методом вакуумно-дугового переплава в НИЦ «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ» - «ВИАМ».

Все слитки после механической обработки были подвергнуты различным технологическим операциям в соответствии с задачами исследования. Технологические маршруты реализации операций обработки всех слитков в соответствии с присвоенными номерами (таблица 1) схематически представлены на рисунке 1. Приведено описание методов выплавки слитков большого развеса, оценки их химического состава и методов первичной ТМО, направленной на получения заготовок для последующих обработок.

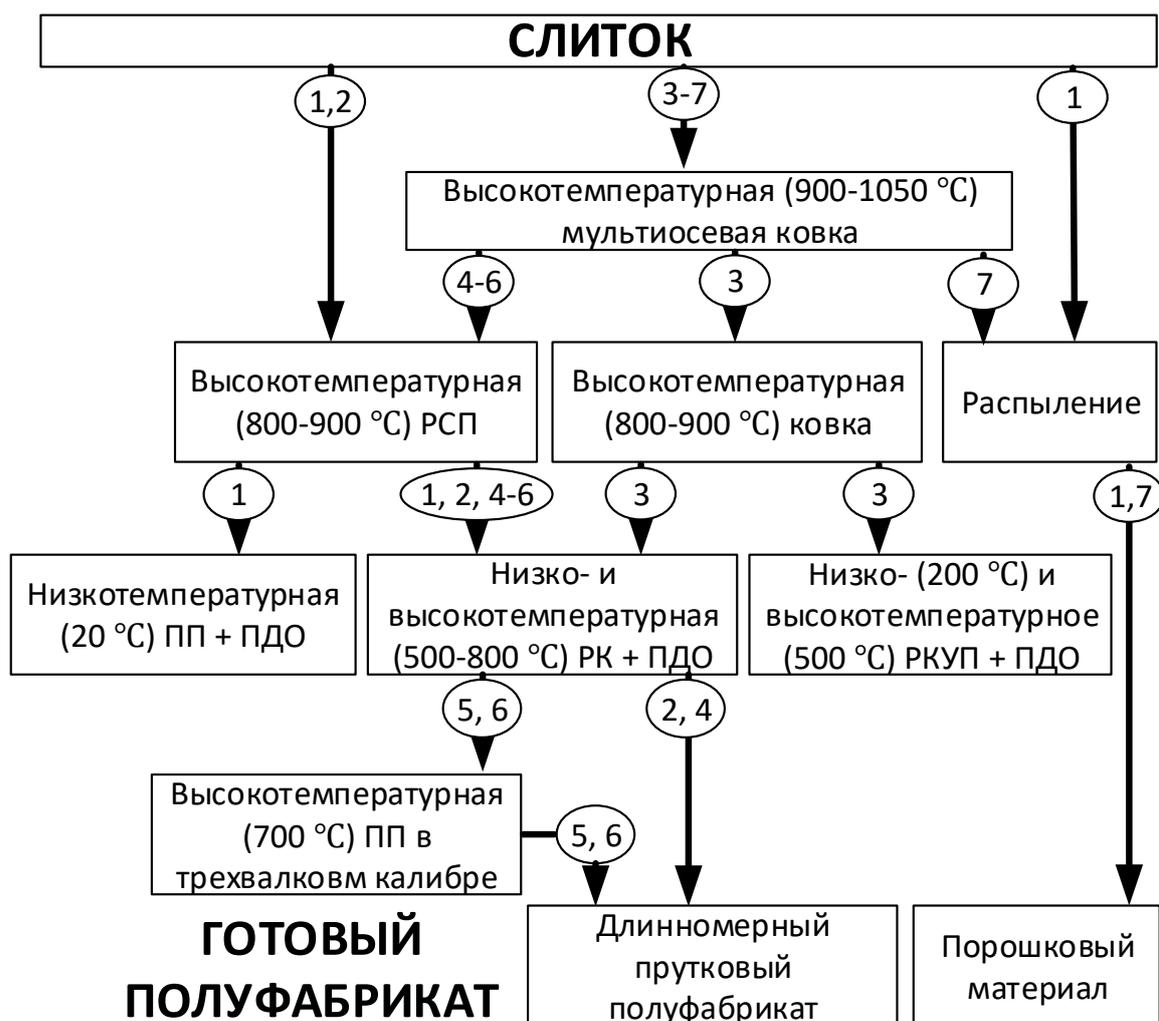


Рисунок 1 – Технологические маршруты реализации операций обработки слитков сплавов Ti-Zr-Nb в соответствии с присвоенными номерами от 1 до 7

В заключительной части главы описан общий подход к исследованию структуры и свойств сплава Ti-Zr-Nb после различных обработок, позволяющий установить взаимосвязь фазо- и структурообразования с комплексом механических и функциональных свойств. Научный подход, реализованный в диссертации для достижения цели и задач исследования, основан на традиционной для металловедения триаде: «Обработка-Структура-Свойства». В этой последовательности использованы различные методы исследований и испытаний. Всестороннее исследование структурно-фазового состояния и кристаллографической текстуры сплавов Ti-Zr-Nb после всех видов обработки проводили с использованием методов световой микроскопии, рентгеноструктурного анализа, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с анализом дифракции обратного рассеяния электронов (EBSD), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Определение комплекса механических и функциональных свойств сплава Ti-Zr-Nb проводили с применением измерения твердости по Виккерсу, статических и циклических механических испытаний по схемам растяжения и/или изгиба. Измерения твердости служили для экспресс-оценки уровня прочностных свойств и их однородности по поверхности заготовки. Методами статических и циклических механических испытаний по схемам растяжения и/или изгиба с возможностью построения диаграммы напряжения-деформации определяли характеристики механического, в том числе сверхупругого, поведения, «статические» функциональные свойства сплавов с памятью формы, в том числе модуль упругости, фазовый и дислокационный пределы текучести, а также эволюцию этих свойств в ходе циклических мало- и многоцикловых испытаний.

Для разработки технологий ТМО сплавов Ti-Zr-Nb с применением разных методов ОМД, позволяющей получать полуфабрикаты, пригодные для изготовления ортопедических имплантатов, необходимо установить взаимосвязь между структурообразованием и параметрами диаграмм деформации, полученных в разных температурно-скоростных условиях. В этой связи в **Главе 3** рассмотрены результаты экспериментальных исследований низкотемпературного и высокотемпературного термомеханического поведения СПФ Ti-Zr-Nb в различных температурно-скоростных условиях деформации сжатием.

Установлено, что в результате деформации в диапазоне температур 200–400 °С на кривых течения наблюдаются колебания, амплитуда которых увеличивается с повышением температуры (рисунок 2 а, в). Кроме того, в интервале температур деформаций 250–300 °С наблюдается увеличение сопротивления деформации (рисунок 2 д). Эти эффекты объяснены развитием при температурах деформации от 250 до 400 °С в сплаве процессов динамического деформационного старения (ДДС). При этом на рентгенограммах после деформации не наблюдается вторичных фаз, а наибольшее уширение линии 110 β -фазы наблюдается в диапазоне температур деформации от 200 до 300 °С (рисунок 2 б, г). Твердость сплава значительно возрастает после осадки при комнатной температуре и медленно снижается при повышении температуры деформации до 300 °С, а далее быстро уменьшается до уровня исходного состояния (рисунок 2 е). Показано, что повышение скорости деформации при температурах 250–300 °С оказывает сильное влияние на деформационное поведение сплава из-за значительного деформационного разогрева. Так, увеличение скорости деформации до $\dot{\epsilon} = 10 \text{ c}^{-1}$ приводит к скачкообразному снижению напряжения, после чего кривая пластического течения приобретает волнообразную форму с низкой частотой колебаний напряжения.

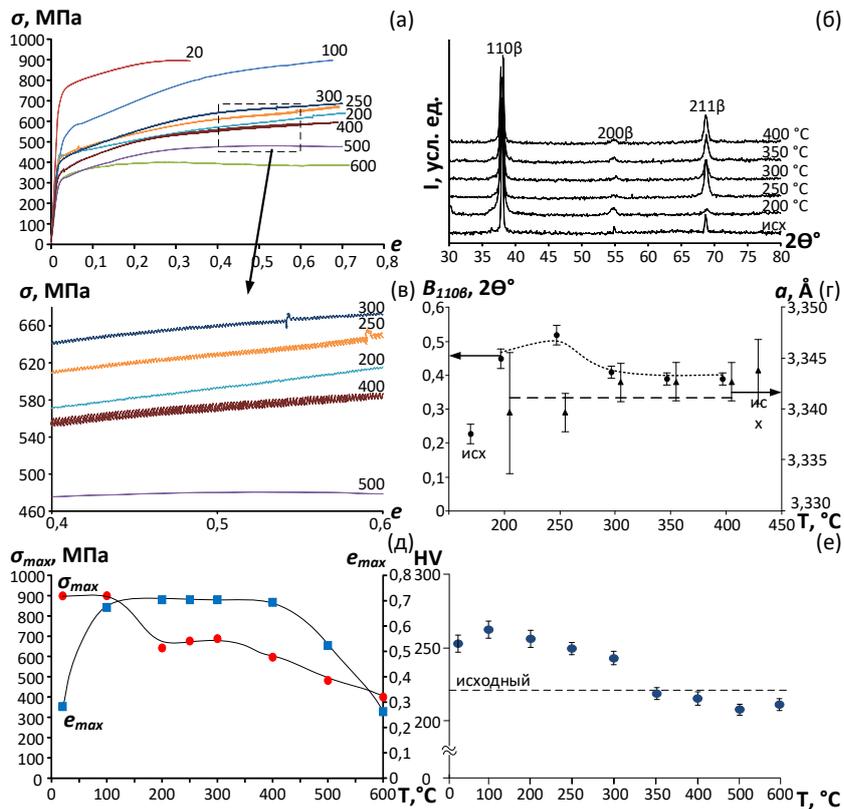


Рисунок 2 – Кривые течения сплава Ti-Zr-Nb в диапазоне температур 20 – 600 °С при скорости деформации $\dot{\epsilon}=0,1 \text{ с}^{-1}$ (а); увеличенные фрагменты кривых течения (в); параметры кривых течения в зависимости от температуры деформации: максимальное напряжение деформации σ_{max} , деформация e_{max} , соответствующая достижению σ_{max} (д). Рентгеновские дифрактограммы (б), зависимость периода решетки и ширины рентгеновских линий β -фазы (г) сплава после деформации. Изменение твердости в зависимости от температуры деформации (е)

В результате исследования термомеханического поведения сплава в условиях сжатия в однофазной области β при температурах 600–1000 °С установлено, что сплав легко деформируется и не проявляет скоростную чувствительность во всем интервале температур. Установившаяся стадия деформации на диаграммах напряжение-деформация надежно не выявляется, что может свидетельствовать о склонности сплава к локализации деформации в ходе ТМО (рисунок 3 а-в). Сравнительный анализ структуры образцов после горячей деформации и статически отожжённых образцов показал, что изменение среднего размера зерна, заключающееся в его росте при повышении температуры, в первую очередь зависит от термических условий обработки. Установлено, что сплав устойчив против динамической рекристаллизации, что подтверждается низкой объёмной долей рекристаллизованных зерен после ВТМО в диапазоне температур от 800 °С до 1000 °С не превышающей 14 % (рисунок 3).

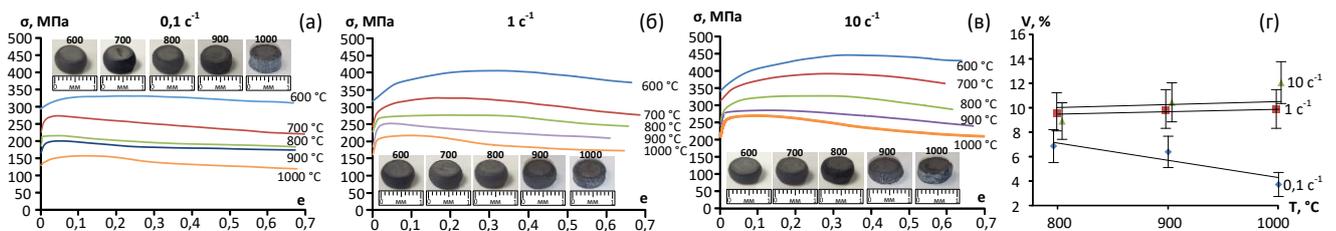


Рисунок 3 – Диаграммы деформации при скоростях деформации 0,1; 1; 10 с^{-1} и фотографии образцов после осадки (а-в) соответственно. Объёмная доля рекристаллизованных зерен в образцах после осадки при температурах 800–1000 °С и разных скоростях деформации (г)

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

1. ТМО слитка с целью устранения литой структуры и формирования требуемой геометрии заготовки для последующей ОМД рекомендуется проводить при температурах ≥ 900 °С, поскольку сплав проявляет достаточно высокую стойкость против динамической рекристаллизации и низкое сопротивление деформации. При этом, можно применять как прессование с низкой скоростью деформации, так и ковку с высокой скоростью деформации, т. к. сплав не проявляет скоростной чувствительности деформационного поведения при $\dot{\epsilon}=0,1-10$ с⁻¹.

2. Последующую ВТМО заготовки рекомендуется проводить с понижением температуры до 500–800 °С для уменьшения уровня поверхностного окисления и формирования преимущественно динамически полигонизованной субструктуры β -фазы. В указанном интервале температур доступен широкий спектр методов ОМД благодаря низкой скоростной чувствительности параметров деформации.

3. НТМО сплава, включающую холодную/теплую деформацию методами ОМД рекомендуется проводить при температурах ≤ 200 °С, поскольку в интервале температур 250–400 °С сплав демонстрирует нестабильное течение, характеризуемое скачками на диаграммах напряжение-деформация и объясняемое протеканием динамического деформационного старения. В указанном интервале температур сплав демонстрирует высокую скоростную чувствительность и значительный деформационный разогрев при повышении скорости деформации.

Глава 4 посвящена исследованию влияния условий РСП и ее сочетания с РК на напряженно-деформированное состояние и особенности развития пластической деформации при обработке прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-Zr-Nb в сравнении с серийным сплавом ВТ6 с применением конечно-элементного моделирования и использованием реологических моделей, полученных в предыдущей главе. По результатам исследования, основные из которых проиллюстрированы на рисунке 4, сделано несколько ключевых выводов:

1. Повышение коэффициента вытяжки и угла подачи при РСП способствуют более однородному распределению деформации по поперечному сечению заготовки (рисунок 4 а, б).

2. Комбинированный процесс РСП и РК приводит к более равномерному распределению пластической деформации, среднего напряжения и скорости деформации по сравнению с РСП (рисунок 4 в).

3. Сплав Ti-Zr-Nb проявляет более высокую склонность к развитию неравномерности деформации по сечению заготовки по сравнению с ВТ6, что связано с особенностями реологического поведения и обуславливает необходимость сочетания РСП и РК при термомеханической обработке (рисунок 4 в).

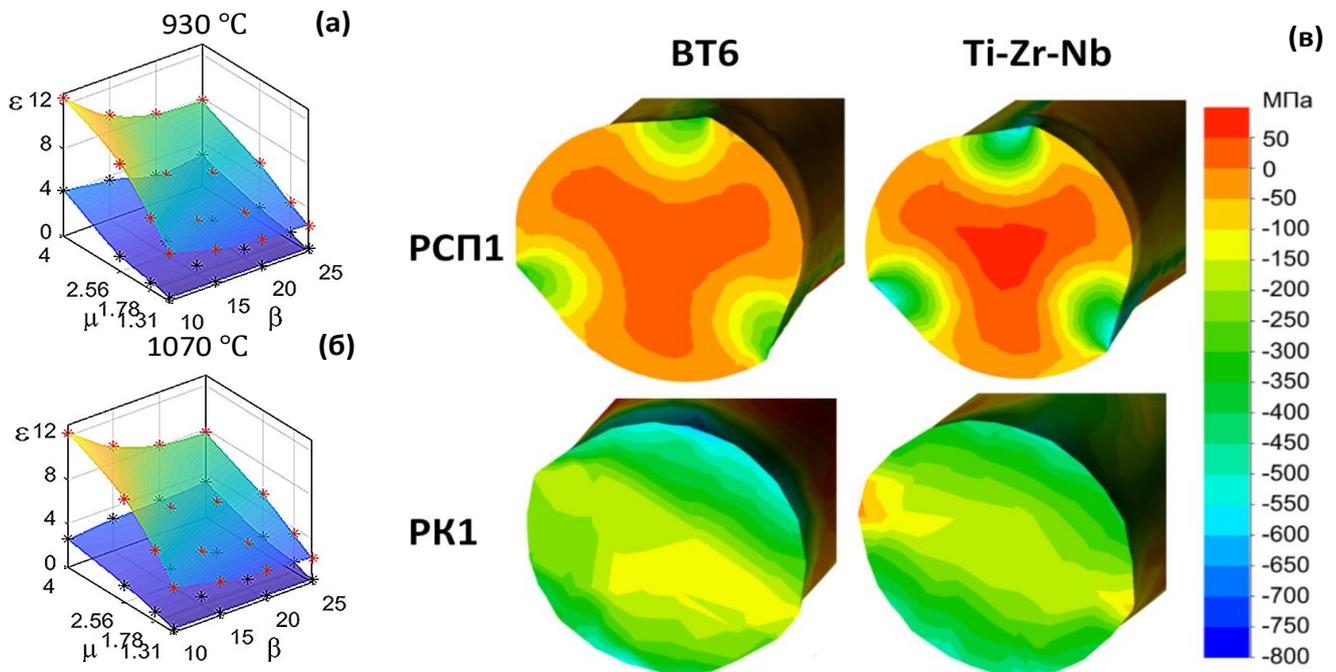


Рисунок 4 – Максимальное и минимальное значение накопленной деформации по поперечному сечению заготовки в зависимости от угла подачи и коэффициента вытяжки для сплава Ti-Zr-Nb (а, б) при температурах 930 °С (а) и 1070 °С (б). Поля среднего напряжения по поперечному сечению заготовки при различных схемах деформирования для сплавов Ti-Zr-Nb и VT6 (в)

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

Глава 5 посвящена изучению возможностей управления структурой и свойствами исследуемого сплава Ti-Zr-Nb методами низкотемпературной и высокотемпературной ТМО, включающей РСП, РК, ХП и ПДО в различных сочетаниях, реализованных в лабораторных и полупромышленных условиях. Лабораторные условия НТМО, включающие ХП и ПДО, реализованы с использованием лабораторного двухвалкового прокатного стана и муфельной печи, расположенных на кафедре ОМД НИТУ МИСИС. Полупромышленные условия ВТМО, включающей РСП и РК, реализованы с использованием станов РСП, расположенных в Научно-производственном центре Обработка металлов давлением, и ротационно-ковочной машины, расположенной в Лаборатории пластической деформации металлических материалов ИМЕТ РАН.

Для реализации схемы ВТМО, включающей РСП и РК, слиток 1 сплава Ti-Zr-Nb после горячего изостатического прессования диаметром 45 мм был нагрет в камерной печи сопротивления при 900 °С в течение 60 мин. РСП проводили в два этапа. Первый этап (РСП1): прокатка на стане МИСИС "14-40" до прутка диаметром 36 мм за четыре прохода с промежуточными выдержками в печи при 900 °С. После первого этапа пруток охлаждали на воздухе и подвергали токарной обработке. На втором этапе (РСП2) проводили прокатку прутка на стане МИСИС "10-30" до диаметра 12,7 мм за три прохода с промежуточными выдержками в печи в течение 3–5 мин. Полученный пруток также охлаждали на воздухе. Далее полученный пруток был подвергнут РК при температуре 800 °С на ротационно-ковочной машине (РКМ) РКМ-2 до получения прутка диаметром 7,2 мм за 5 проходов. Для проведения НТМО из промежуточной зоны поперечного сечения заготовки после РСП1 методом электроэрозионной

резки были вырезаны пластины размером $2 \times 10 \times 50$ мм. Далее пластины были подвергнуты холодной прокатке при комнатной температуре с умеренной ($e=0,3$) или интенсивной ($e=3$) деформацией. После этого пластины были нарезаны для последующих исследований и подвергнуты ПДО при температурах $450\text{--}600$ °С в течение 30 мин для умеренной деформации и $500\text{--}550$ °С в течение 5 мин для интенсивной деформации.

Многопроходная горячая РСП приводит к формированию неоднородной структуры β -фазы вдоль радиуса поперечного сечения деформированного прутка (рисунок 5 б, в, з). В приповерхностной зоне формируется рекристаллизованная структура с размером зерна 25 мкм. По мере приближения к центру размер зерна увеличивается до 200 мкм, при этом рекристаллизованная структура сменяется преимущественно динамически полигонизованной субструктурой с размером субзерна $1\text{--}2$ мкм (рисунок 5 д, е). В результате последующей горячей ротационной ковки в сплаве формируется смешанная динамически полигонизованная и рекристаллизованная структура β -фазы с однородным распределением размера зерна ($d=25\text{--}30$ мкм) в поперечном сечении (рисунок 5 б, ж, з).

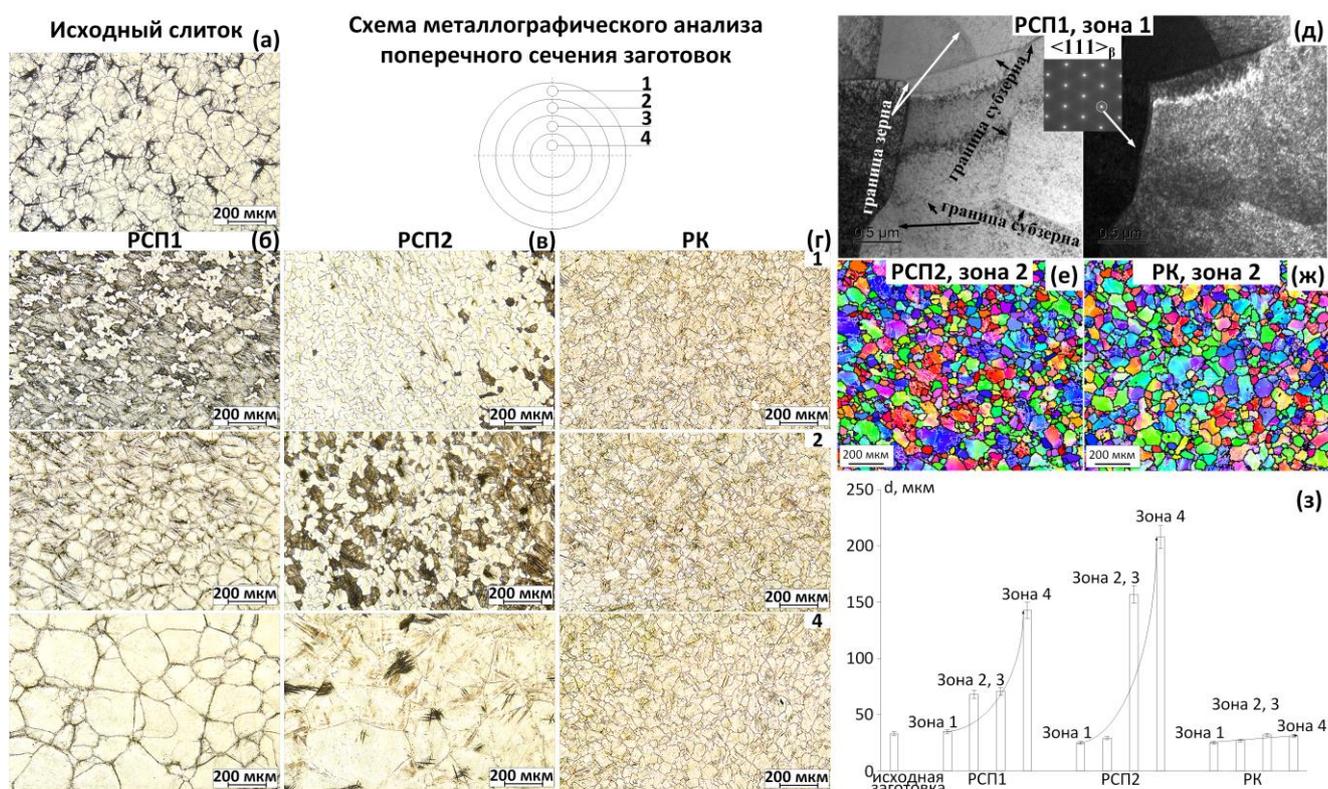


Рисунок 5 – Микроструктура заготовок в исходном состоянии (а), после РСП1 (б), РСП2 (в) и РК (г) в направлении от периферийной к центральной части поперечного сечения заготовок (зоны 1-4); структура сплава после РСП1 в зоне 1 (д); EBSD-карты микроструктуры прутка после РСП2 в зоне 2 (е); после РК в зоне 2 (ж); средний размер зерна в разных зонах сечения заготовки в исходном состоянии, после РСП1, РСП2 и РК (з)

В результате исследований методом ПЭМ, установлено, что после холодной прокатки с умеренной степенью деформации кроме основной β -фазы присутствует значительное количество α' -фазы (мартенсит напряжения) (рисунок 6 а). Высокая плотность дислокаций, сформировавшаяся в результате ХП, создает предпосылки для статической полигонизации дислокационной субструктуры и образования наносубзеренной структуры β -фазы в ходе ПДО при температуре 500 °С (30 мин), состоящей из близко ориентированных наноразмерных субзерен (рисунок 6 в). Основным фазовым компонентом остается β -фаза, в то время как α -фаза,

образованная в процессе отжига, становится вторым фазовым компонентом вместо α'' -мартенсита, который обратимо превращается в β -фазу при нагреве. Повышение температуры ПДО до 550 °С приводит к развитию процесса полигонизации и росту субзерен β -фазы от нано- до субмикрометрового размера и исчезновению α -фазы (рисунок 6 д). Переход от умеренной к интенсивной пластической деформации значительно влияет на фазовые и структурные превращения. В результате НТМО с интенсивной холодной прокаткой ($\epsilon=3$) после деформации формируется преимущественно нанозеренная структура β -фазы с включениями аморфизированной структуры (рисунок 6 б). После отжига при 500 °С (5 мин) формируется нанозеренная структура β -фазы с некоторым количеством α -фазы и средним размером зерна 10-20 нм (рисунок 6 г). Повышение температуры ПДО до 525 °С приводит к росту среднего размера зерна до 450 нм, то есть формируется субмикрористаллическая структура (рисунок 6 д).

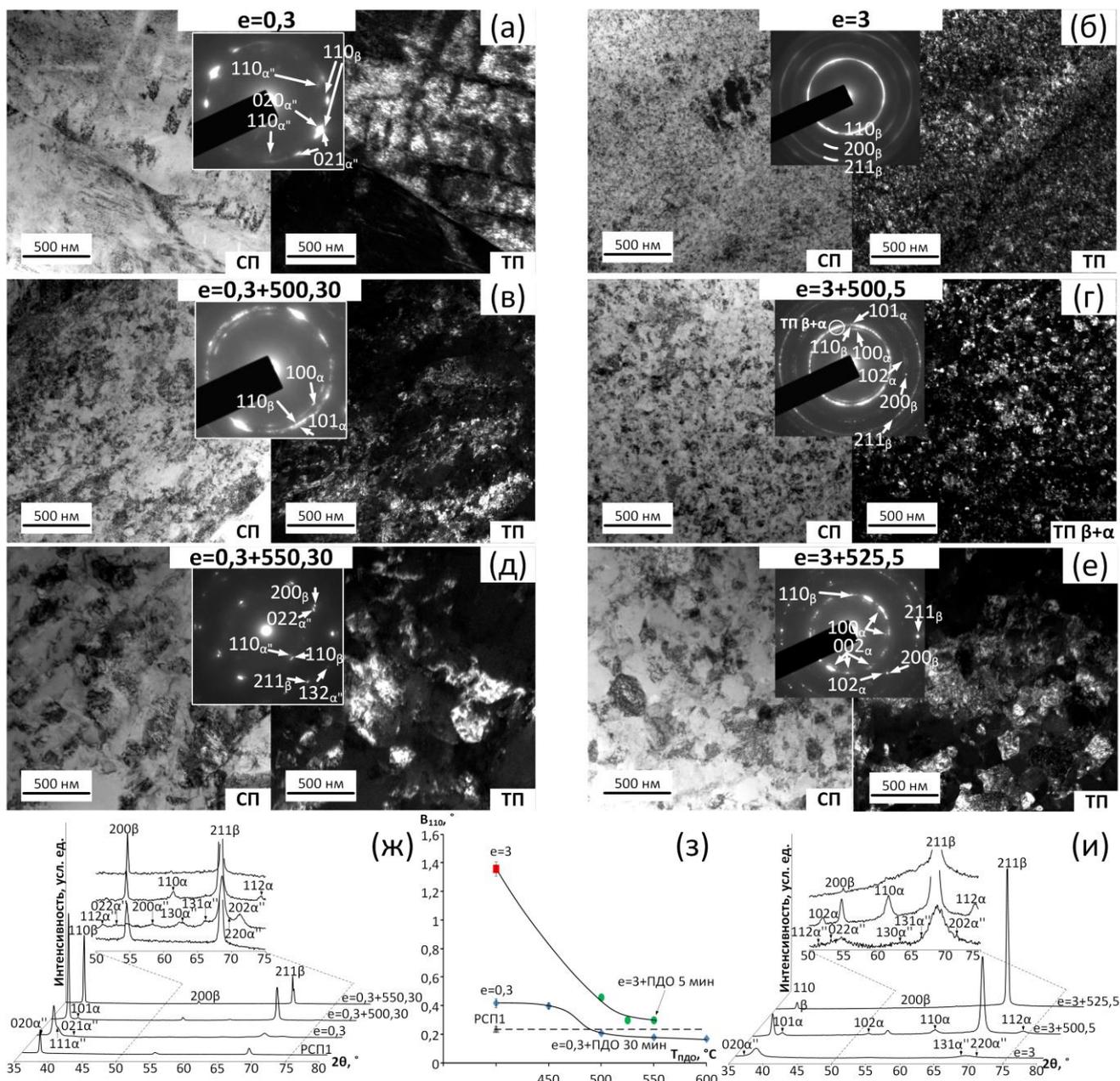


Рисунок 6 – Рентгеновские дифрактограммы сплава Ti-Zr-Nb после НТМО с умеренной (а) и интенсивной (б) пластической деформацией, зависимость ширины рентгеновских линий β -фазы от температуры ПДО (в); структура сплава после различных режимов ТМО: $\epsilon=0,3$ (г), $\epsilon=3$ (д), $\epsilon=0,3+500,30$ (е), $\epsilon=3+500,5$ (ж), $\epsilon=0,3+550,30$ (з), $\epsilon=3+525,5$ (и)

Результаты интегральной оценки фазового состава термомеханически обработанного сплава с помощью рентгенофазового анализа (рисунок 6 ж-з) коррелируют с особенностями формирования структуры, выявленными в ходе исследования методом ПЭМ. Основной фазой после ТМО по всем режимам является β -фаза. ХП с умеренной степенью деформации ($e=0,3$) приводит к образованию α'' -мартенсита (рисунок 6 ж). После ПДО при 500 °С наблюдается некоторое количество низкотемпературной α -фазы, в то время как линии α'' - или ω -фаз не обнаружены. После повышения температуры ПДО до 550 °С отчетливые линии α -фазы исчезают. Непосредственно после ХП ($e=0,3$) рентгеновские линии β -фазы уширены. Увеличение температуры ПДО умеренно деформированного сплава от 450 до 600 °С приводит к уменьшению ширины линии 110_{β} сначала быстро, а затем замедленному (рисунок 6 и). Эти наблюдения интерпретируются как результаты процессов, происходящих во время отжига: возврат (ниже 500 °С) и полигонизация (500–550 °С) дислокационной субструктуры, за которыми следует рекристаллизация (550–600 °С). Сразу после ХП с интенсивной деформацией ($e=3$) рентгеновские линии β -фазы уширены гораздо больше, чем после умеренной ХП, что связано с формированием нанозеренной структуры и частичной аморфизацией материала. Повышение температуры ПДО после интенсивной ХП вызывает схожие изменения в фазовом составе с наблюдаемыми после умеренной прокатки.

После РСП сплав проявляет высокую пластичность (относительное удлинение до разрушения $\delta = 27-37\%$) с минимумом в центральной части заготовки и максимумом в крайней части, что с одной стороны свидетельствует о его хорошей деформируемости, а с другой о неоднородности высоких пластических характеристик по сечению заготовки (рисунок 7 а, в). После РК сплав демонстрирует повышенную прочность ($\sigma_s = 618$ МПа) и низкий предел текучести ($\sigma_{0,2} = 404$ МПа). Следует отметить, что наименьшее значение модуля Юнга ($E = 41$ ГПа) и максимальная разность между дислокационным и фазовым пределами текучести наблюдается после РК. После ХП ($e=3$) и после $e=3$ +ПДО500 сплав проявляет наибольшую прочность ($\sigma_s=800-850$ МПа) и наименьшую пластичность ($\delta \leq 2\%$) (рисунок 7 б, в). Повышение температуры отжига после интенсивной ХП до 525 °С приводит к снижению прочности и повышению пластичности. В этом состоянии на диаграмме деформации проявляется эффект «двойной текучести» – отчетливое различие между фазовым и дислокационным пределами текучести, что свидетельствует о протекании мартенситного превращения под напряжением. Схожее изменение особенностей кривой деформации наблюдается при повышении температуры ПДО от 500 °С до 550 °С после умеренной ХП. Отсутствие эффекта двойной текучести после отжига при 500 °С может быть связано с наличием α -фазы, препятствующей протеканию мартенситного превращения. Применение НТМО с умеренной степенью ХП приводит к значительному снижению прочности, но реализации удовлетворительной пластичности.

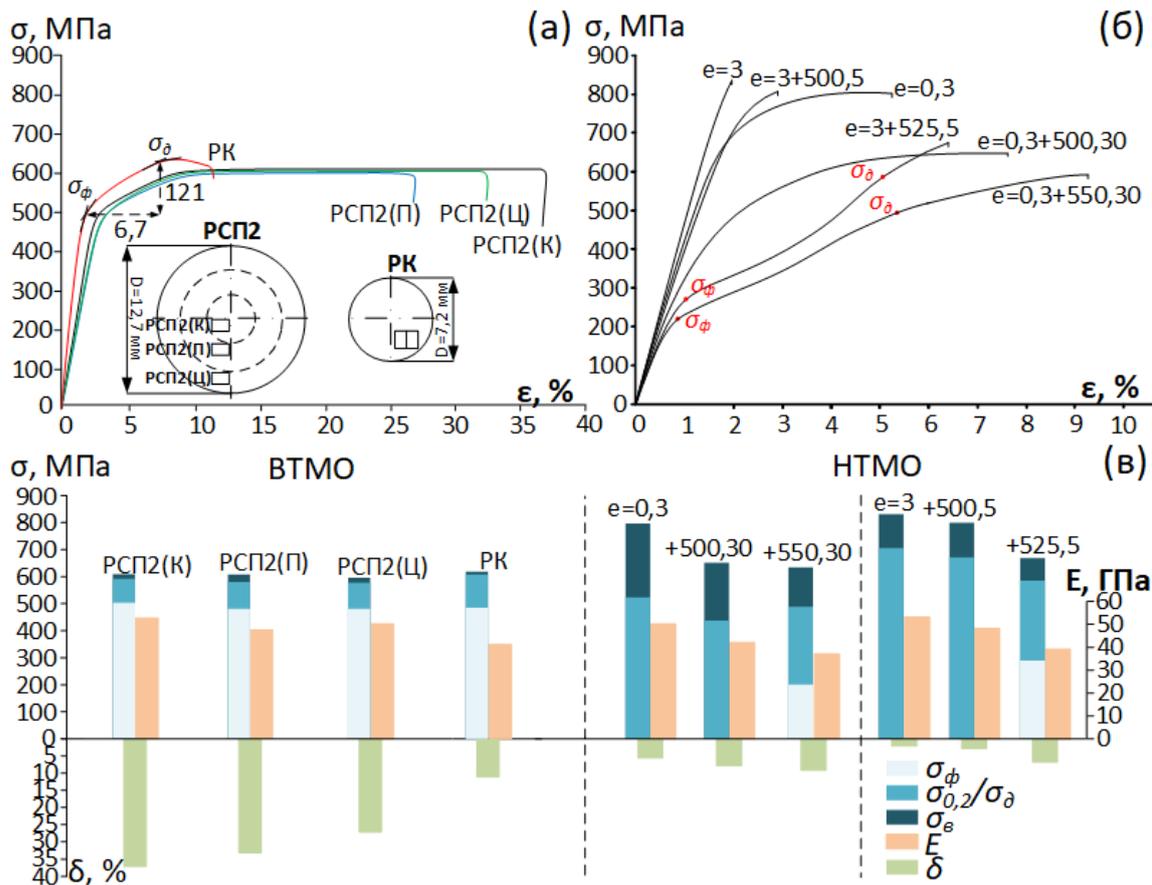


Рисунок 7 – Диаграммы деформации растяжением сплава Ti-Zr-Nb после VTMO (а), HTMO (б) и результаты статических испытаний на растяжение до разрушения (в)

Для изучения функционального усталостного поведения сплава после примененных режимов ТМО была использована традиционная для безникелевых СПФ схема циклических испытаний: «деформация растяжением на 2 % – разгрузка» до разрушения. На рисунке 8 представлены типичные диаграммы деформации-разгрузки, полученные в результате функциональных усталостных испытаний сплава Ti-Zr-Nb после выбранных режимов VTMO и HTMO. В первых циклах наблюдается несовершенное сверхупругое поведение - незамкнутая сверхупругая «петля». По мере увеличения количества циклов сверхупругое поведение сплавов совершенствуется – недовозврат деформации в каждом цикле сокращается. Основным результатом функциональных усталостных испытаний является количество циклов до разрушения N_{max} . После VTMO сплав Ti-Zr-Nb показывает самое высокое функциональное усталостное поведение ($N_{max} = 4420-12960$ циклов). После HTMO по всем режимам число циклов до разрушений систематически ниже (737–2843). Относительно низкую функциональную усталостную долговечность сплава после HTMO можно объяснить более интенсивным накоплением концентраторов напряжений и механических повреждений (микротрещин) в ходе холодной прокатки и их неполной релаксации во время ПДО.

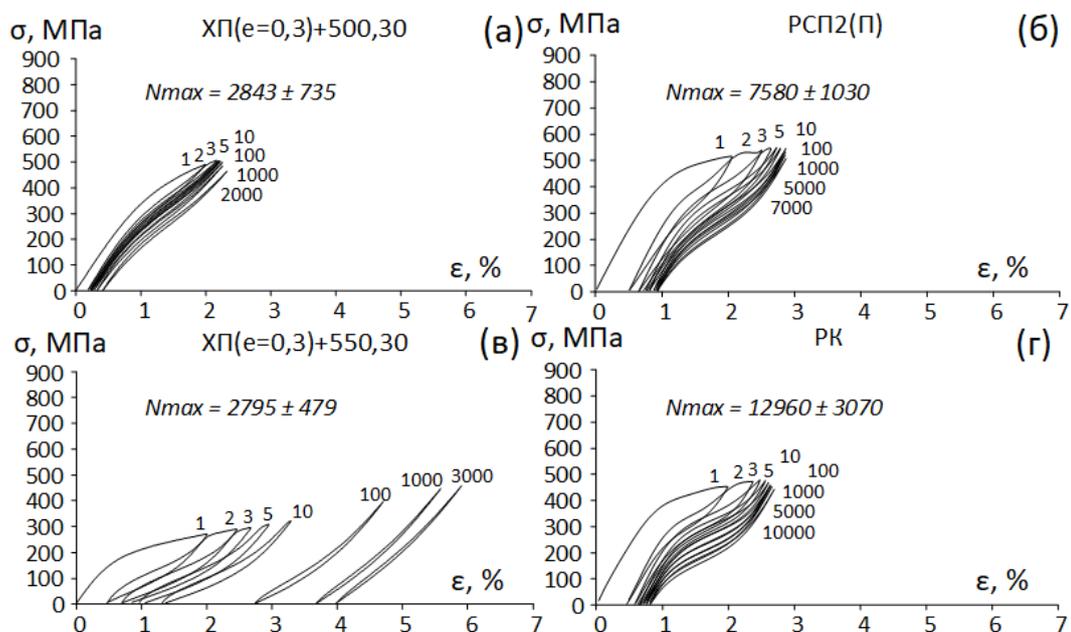


Рисунок 8 – Типичные диаграммы деформации-разгрузки сплава Ti-Zr-Nb после ХП($\epsilon=0,3$)+500,30 (а), РСР2(П) (б); ХП($\epsilon=0,3$)+550,30 (в), РК (г)

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

Глава 6 посвящена исследованию результатов реализации в промышленных условиях схем НТМО и ВТМО, включающих РСР, РК, ПП и ПДО, для получения длинномерных прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-Zr-Nb с высоким комплексом механических и функциональных свойств. Промышленные условия ТМО реализованы с использованием станов РСР, расположенных в Научно-производственном центре «Обработка металлов давлением», ротационно-ковочных, правильных и шлифовальных машин, расположенных на производственной площадке ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ», а также стана продольной прокатки в трехвалковом калибре, правильных и шлифовальных машин, расположенных на производственной площадке ООО «Мегаметалл».

С целью изучения влияния ВТМО и НТМО на структуру и свойства длинномерных прутковых полуфабрикатов из слитка 2 были вырезаны две заготовки диаметром 55 мм и длиной 200 мм. Полученные заготовки были подвергнуты комбинированной ТМО по режимам, выбранным на основании исследований, представленных в Главах 3–5. Для реализации схемы НТМО (рисунок 9 а) заготовку подвергали РСР при температуре 900 °С на прокатных станах МИСИС "14-40" и МИСИС "10-30" для получения заготовки прутка диаметром 14 мм ($\epsilon = 2,85$). Затем пруток разрезали на части и подвергали сначала РК на ротационно-ковочной машине РКМ-2 при 600 °С ($\epsilon = 1,35$), а затем холодной ротационной ковке (ХРК) при 20 °С ($\epsilon = 0,3$). Прутки после ХРК подвергали ПДО в диапазоне температур от 500 до 750 °С в атмосфере аргона с охлаждением в воде. Таким образом, были получены четыре прутка диаметром 6 мм и длиной 1500 мм: (РСР+РК600+ХРК)+ПДО500 (550, 600, 750). Следует отметить, что только заключительный этап обработки, ХРК+ПДО, мы рассматриваем как НТМО, этапы РСР и горячей

РК являются подготовительными. Для реализации схемы ВТМО вторую заготовку подвергали РСП при температуре 900 °С для получения заготовки прутка диаметром 17 мм ($\epsilon = 2,4$) (рисунок 9 б). Затем прутки разрезали на части и подвергали РК ($\epsilon = 2$) в диапазоне температур от 500 до 800 °С с последующим охлаждением на воздухе. Таким образом, были получены четыре прутка диаметром 6,5 мм и длиной 1500 мм: (РСП)+РК500 (600, 700, 800).

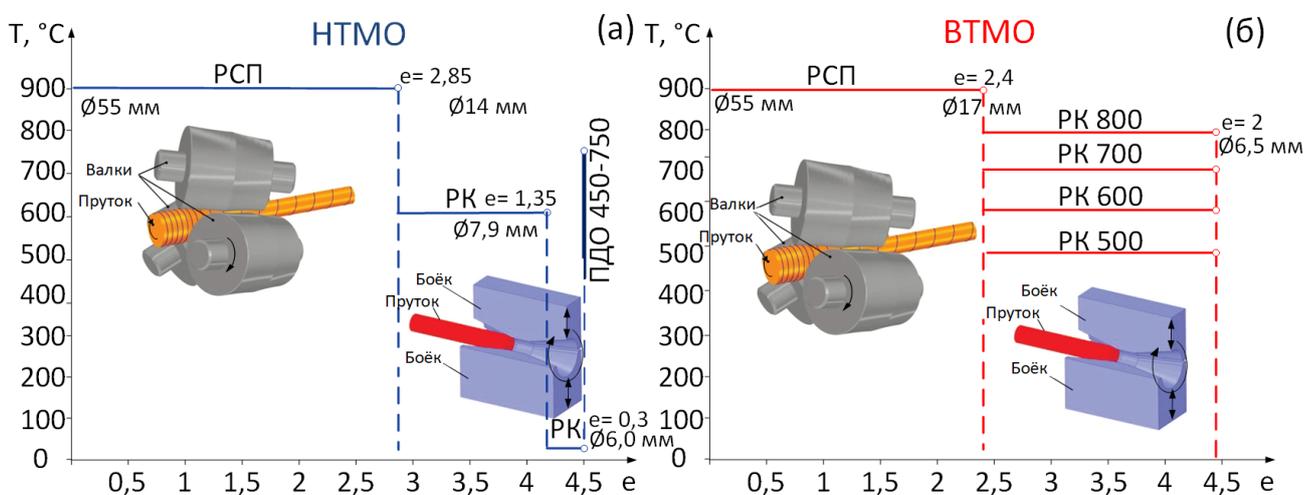


Рисунок 9 – Схема ТМО для получения прутков с целью изучения влияния НТМО (а) и ВТМО (б) на структуру и свойства сплава Ti-Zr-Nb

EBSD-карты образцов после НТМО и ВТМО, представленные на рисунке 10, демонстрируют микроструктуру прутков в трёх зонах, расположенных от периферии к центру поперечного сечения. После ХРК + ПДО550 периферийной зоны поперечного сечения микроструктура состоит в основном из мелких рекристаллизованных зерен, а отношение количества малоугловых границ к количеству высокоугловых относительно низкое (0,36). Области с большей долей малоугловых границ появляются в промежуточной и центральной зонах поперечных сечений (рисунок 10 а–в). Чем ближе к центру поперечного сечения, тем выше отношение количества малоугловых к количеству высокоугловых границ: 0,66 в промежуточной зоне и 0,86 в центральной. На рисунке 10 б видна область с большим количеством субзерен и небольшим количеством равноосных зерен одинаковой формы и размера. В этой части образца после ПДО при 550 °С процесс полигонизации дислокационной субструктуры, заключающийся в образовании и росте субзерен, происходит одновременно с процессом образования зерен из этих субзерен (рекристаллизация). Повышение температуры ПДО до 750 °С способствует завершению процессов первичной рекристаллизации и сопровождается ростом зерен (собирательная рекристаллизация по механизму нормального роста зерна).

После РК600 структура состоит преимущественно из деформированных зерен как в периферийной части, так и в центре поперечного сечения пруткового полуфабриката (рисунок 10 г–е). Внутри этих зерен присутствует множество малоугловых границ, что указывает на протекание процессов динамического возврата и полигонизации. После повышения температуры РК до 700 °С морфология зеренной структуры сохраняется; она также состоит преимущественно из неравноосных зерен, но большего размера. Структура внутри деформированных зерен значительно изменяется при повышении температуры РК с 600 до 700 °С. После РК700 наблюдаются удлиненные структурные элементы, окруженные параллельными малоугловыми границами по бокам (рисунок 10 ж, изображение с большим увеличением) с углами разориентировки в диапазоне от 10° до 14°. Внутри этих структурных элементов наблюдаются субзерна с меньшими углами разориентации (<6°). Кроме того, в

соседних зернах с разной кристаллографической ориентацией наблюдаются удлиненные структурные элементы со схожей морфологией, но окруженные высокоугловыми границами (угол разориентировки более 15°). Это непрерывное увеличение угла разориентировки субграниц, их слияние, свидетельствует о протекании процесса непрерывной динамической рекристаллизации. Таким образом, во время ВТМО при 700°C в сплаве одновременно происходят два процесса: динамическая полигонизация, которая заключается в образовании субзерен, их росте и увеличении угла разориентировки на субграницах, и динамическая рекристаллизация, при которой разориентировка на субграницах возрастает выше 15° и она превращается в высокоугловую границу, т.е. границу зерна.

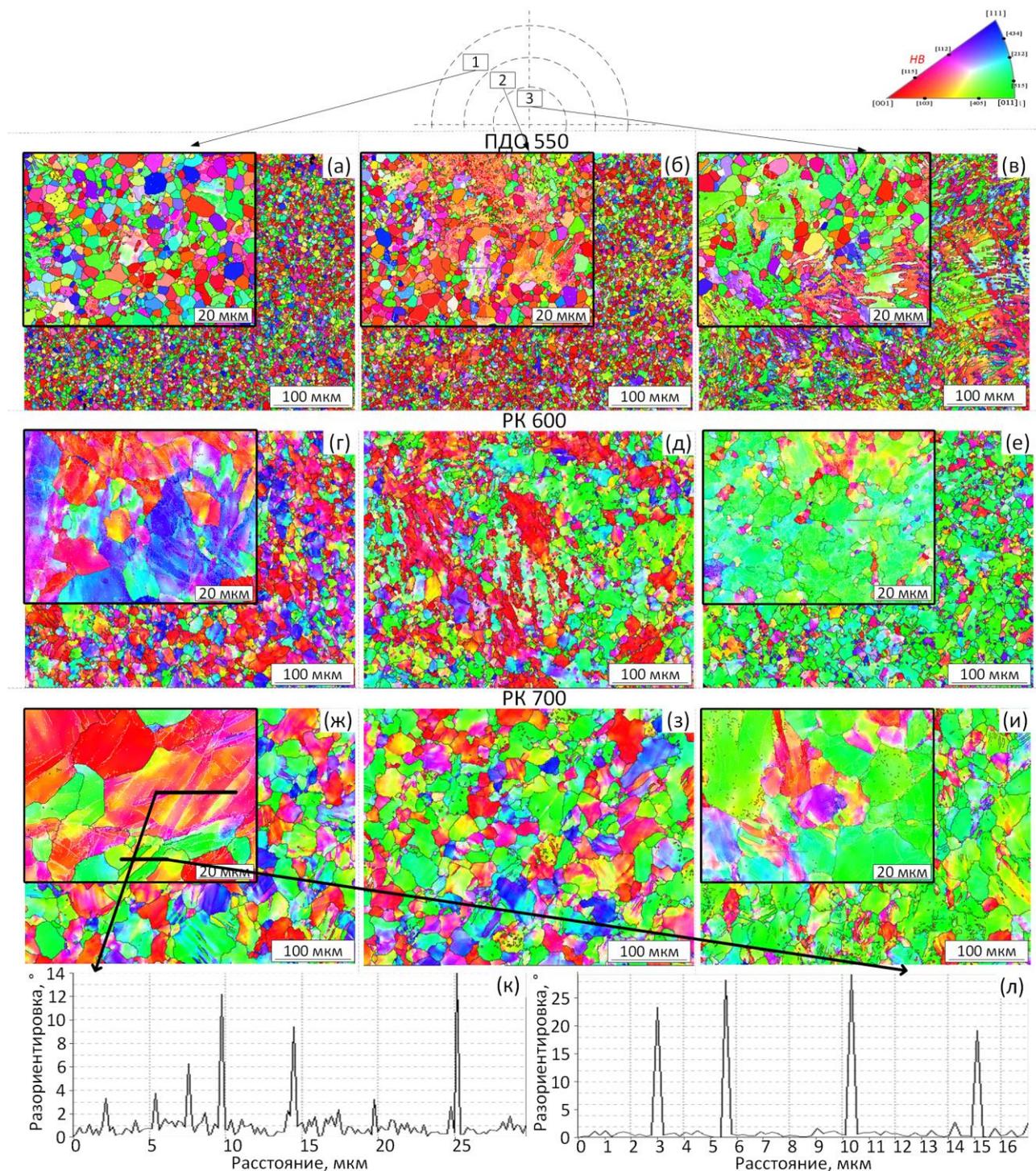


Рисунок 10 – EBSD-карты после ПДО при 550°C (а-в), после РК 600 (г-е), после РК 700 (ж-д), соответствуют зонам 1, 2 и 3 сечений прутковой заготовки; распределение разориентировок (к, л) вдоль линии сканирования

Обратные полюсные фигуры, показанные на рисунке 11, иллюстрируют кристаллографическую текстуру сплава после НТМО и ВТМО. Для более полного представления полученных результатов они были дополнены ориентационными зависимостями ключевых функциональных свойств, полученных для сплавов близкого состава: максимального кристаллографического ресурса обратимой деформации, рассчитанного для сплава Ti-18Zr-14Nb в Главе 5 (рисунок 11 н) и модулей Юнга, измеренных для сплава Ti-24Nb-4Zr-8Sn в [1] (рисунок 11 о). Предположительно ориентационные зависимости модуля Юнга Ti-24Nb-4Zr-8Sn качественно аналогичны ориентационным зависимостям исследуемого сплава.

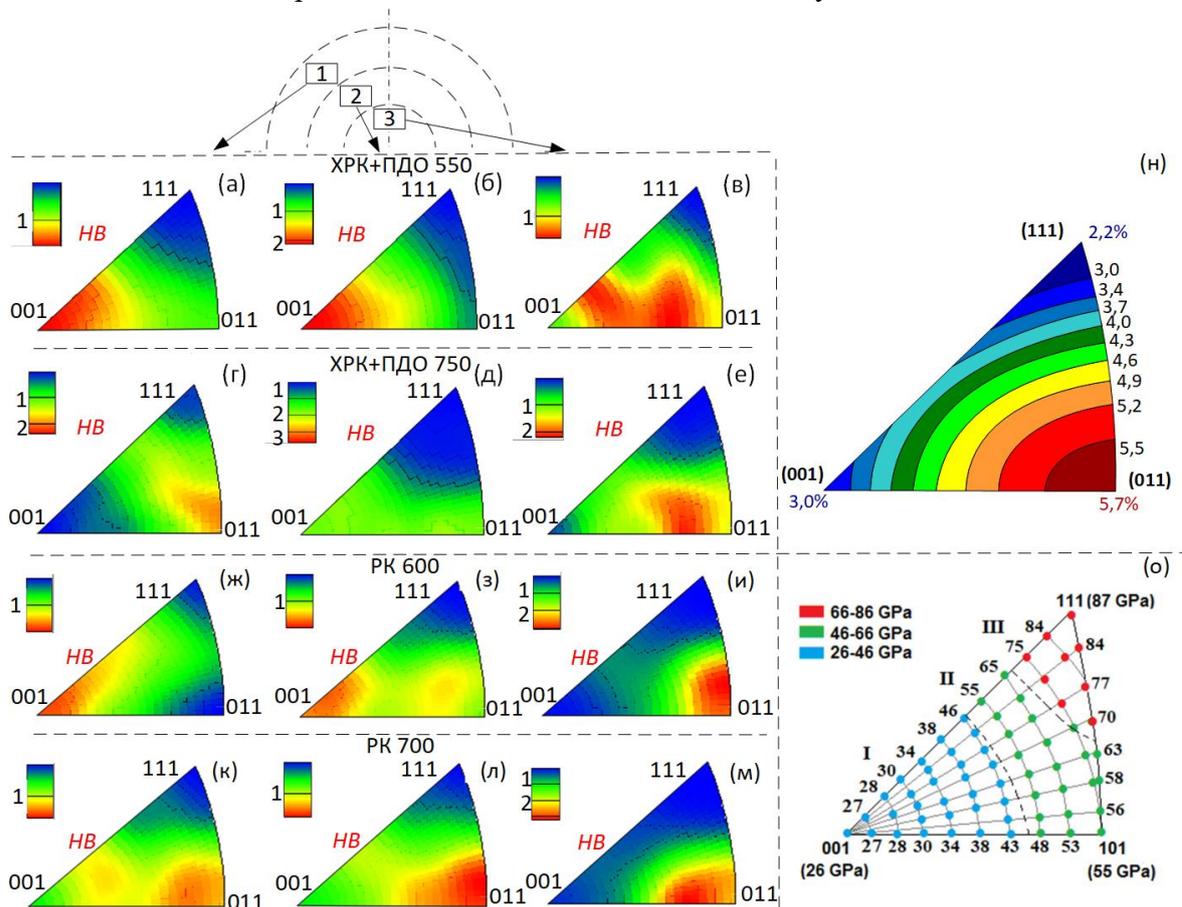


Рисунок 11 – Обратные полюсные фигуры зон 1, 2 и 3 поперечного сечения прутковой заготовки: (HB - направление вытяжки) после ПДО при 550 °С (а–в) и 750 °С (г–е), РК при 600 °С (ж–и) и 700 °С (к–м); ориентационные зависимости максимального кристаллографического ресурса для Ti-18Zr-14Nb (н) и модуля Юнга для Ti-24Nb-4Zr-8Sn (о)

После ПДО при 550 °С в периферийной и промежуточной зонах поперечного сечения в результате статической рекристаллизации образуется текстура с максимальной интенсивностью в направлении $[001]_{\beta}$, параллельном направлению вытяжки (HB) (рисунок 11а, б). В центральной части поперечного сечения (рисунок 11 в) текстура не имеет четкого максимума интенсивности. Повышение температуры ПДО до 750 °С способствует ослаблению кристаллографической текстуры (рисунок 11 г–е). После ВТМО текстура становится более однородной. После РК при 600 °С относительно слабая текстура с максимальной интенсивностью в направлении $[001]_{\beta}$ меняется на относительно сильную текстуру с максимальной интенсивностью в направлении $[011]_{\beta}$ при пересечении поперечного сечения образцов от периферии к центру (рисунок 11 ж–и). После РК700 образуется наиболее однородная кристаллографическая текстура по поперечному сечению с максимальной интенсивностью, близкой к направлению $[011]_{\beta}$, параллельному HB

прутка (рисунок 11 к–м). Этому направлению отвечает максимальный кристаллографический ресурс обратимой деформации сплава ($\epsilon_r^{011 max} = 5,7\%$, см. рисунок 11 н).

Измерения твердости (рисунок 12 а) показывают, что после ХРК сплав находится в наиболее упрочненном состоянии ($HV \approx 230$ МПа). ПДО при температуре 500–600 °С приводит к быстрому разупрочнению сплава в результате процессов полигонизации и рекристаллизации, чему соответствует понижение твердости до $HV \approx 190$ МПа. РК при температуре 500–600 °С приводят к большему деформационному упрочнению ($HV \approx 210$ МПа). Повышение температуры РК до 700–800 °С приводит к разупрочнению материала до уровня твердости рекристаллизованного состояния (рисунок 12 а). В целом закономерности изменения твердости при повышении температуры ПДО (в цикле НТМО) и РК (в цикле ВТМО) соответствуют изменениям ширины рентгеновской линии β -фазы и отражают различие в кинетике процессов разупрочнения при ПДО и РК.

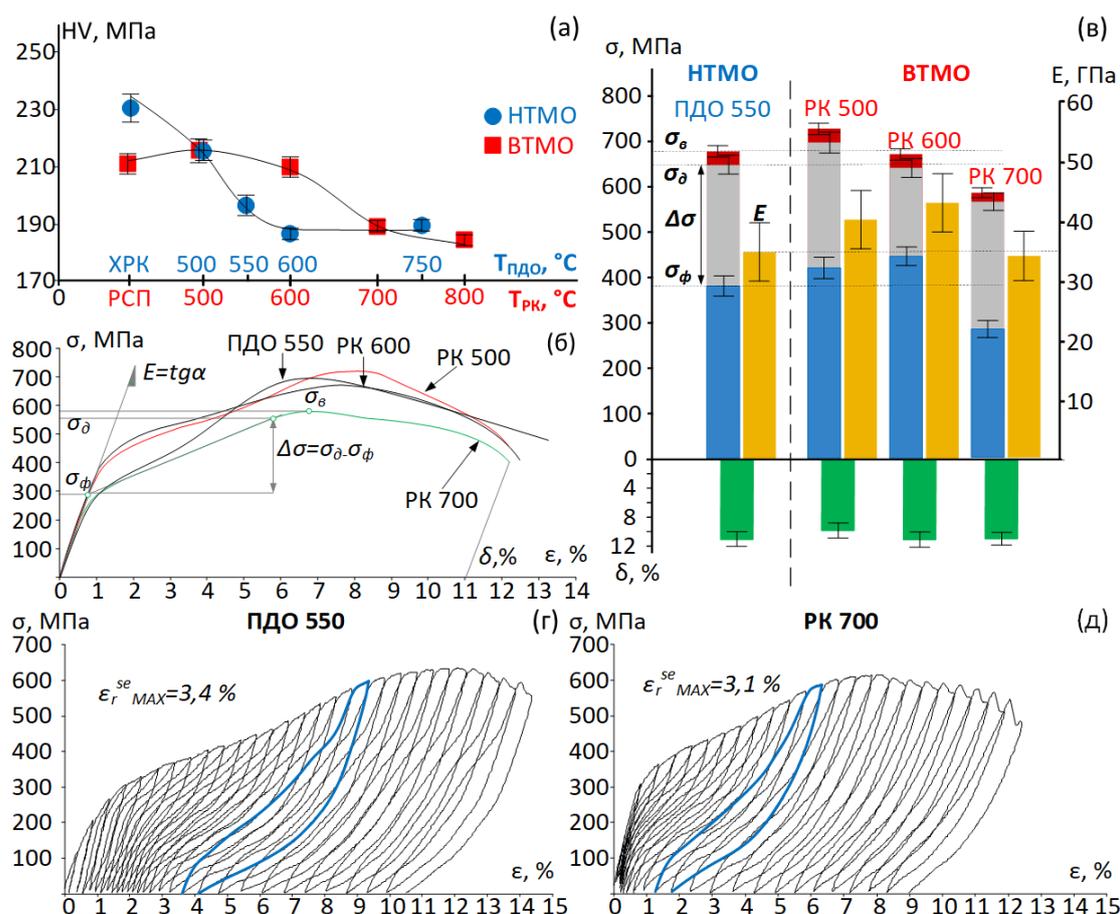


Рисунок 12 – Механические свойства сплава Ti-Zr-Nb после НТМО и ВТМО: результаты измерений твердости в зависимости от температуры ПДО/РК (а); типовые диаграммы деформации растяжением (б); результаты статических испытаний на растяжение до разрушения (в); типичные диаграммы деформации-разгрузки, кривые с максимальными значениями сверхупругой деформации утолщены и выделены синим цветом (г, д)

По диаграммам «напряжение-деформация» (рисунок 12 б), полученным в ходе статических механических испытаний сплава Ti-Zr-Nb после НТМО и ВТМО, определены механические свойства, представленные в виде гистограмм на рисунке 12 в. Прочностные свойства (σ_σ и σ_δ), определенные по результатам испытаний на статическое растяжение, коррелируют с измерениями твердости. Следует отметить, что, несмотря на значительные изменения значений прочности, пластичность остается на том же уровне после всех видов ТМО ($\delta \geq 10\%$). Модуль Юнга для всех образцов после всех видов ТМО составляет менее 45 ГПа.

По диаграммам «напряжение-деформация», полученным в ходе циклических механических испытаний прутков после различных видов ТМО, определяли особенности эволюции сверхупругого поведения (рисунок 12 г, д). После ВТМО обратимая деформация быстро увеличивается в течение первых 10 циклов, что сопровождается медленным накоплением остаточных деформаций. Следует отметить, что после РК700 сверхупругая обратимая деформация достигает своего максимума в 13-м цикле ($\epsilon_r^{se} = 3,1\%$). После НТМО, включая ПДО550 сверхупругая обратимая деформация достигает наибольшей из всех обработок величины в 19-м цикле ($\epsilon_r^{se} = 3,4\%$). Обобщая результаты функциональных циклических испытаний на растяжение, можно сделать вывод о том, что прутковые полуфабрикаты после ВТМО проявляют наилучшую стабильность функциональных свойств.

На рисунке 13 а показаны диаграммы «напряжение-перемещение», полученные в ходе испытаний на трёхточечный изгиб сплава после НТМО и ВТМО. Сплав после НТМО показывает наименьший видимый предел текучести при изгибе, что, очевидно, соответствует фазовому пределу текучести. После ВТМО на диаграммах изгиба «напряжение-перемещение» не было найдено точек перегиба, соответствующих фазовому пределу текучести. Различия в механическом поведении для образцов после различных видов ТМО учитываются при выборе уровня максимальных напряжений (значения $0,75$, $0,5$ и $0,25\sigma_{max}$, отмечены цветом на увеличенном фрагменте на рисунке 13 а), которые будут приложены в ходе усталостных испытаний. При сравнении диаграмм деформации после РК700 и НТМО с ПДО550, видно, что различие в приложенном напряжении $0,75\sigma_{max}$ всего в 100 МПа приводит к существенному различию в перемещении при изгибе: $\sim 1,5$ мм. Максимальные значения прочности на изгиб для образцов после всех видов ТМО находятся в диапазоне 1400–1700 МПа, который выше, чем у наноструктурированного чистого титана и сопоставим с другими биомедицинскими титановыми сплавами.

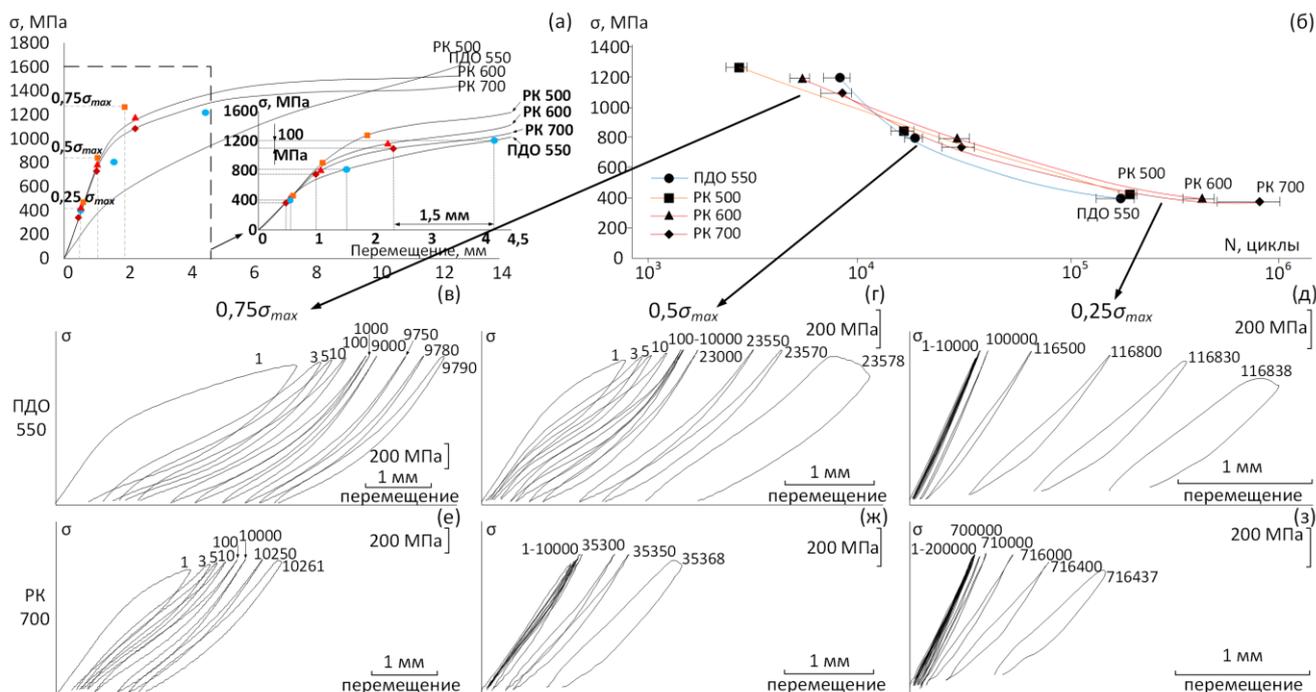


Рисунок 13 – Диаграммы «напряжение-перемещение», полученные в ходе статических испытаний (а); зависимость количества циклов до разрушения от величины напряжения при испытании на усталость (б); диаграммы «напряжение-перемещение», полученные в ходе функциональных усталостных испытаний (в-з) на трёхточечный изгиб сплава Ti-Zr-Nb после НТМО и ВТМО

Основные результаты усталостных испытаний, выражаемые в количестве циклов до разрушения N_{max} (усталостная долговечность), представлены на рисунке 13 б в виде диаграммы Веллера. При самых высоких напряжениях $0,75\sigma_{max}$ наибольшая усталостная долговечность (среднее число циклов до разрушения $N_{max} \approx 9,5 \cdot 10^3$ циклов) наблюдается после ПДО550 и РК700, но напряжение, приложенное к образцам после НТМО, выше, чем напряжение, приложенное к образцам после ВТМО (~ 1200 МПа против ~ 1100 МПа). Когда величина напряжения уменьшается (не более $0,5\sigma_{max}$), количество циклов до разрушения после ВТМО (РК600 и РК700) становится выше, чем после НТМО ($\sim 35 \cdot 10^3$ цикла против $\sim 21 \cdot 10^3$ циклов). Уменьшение величины напряжения до минимума ($0,25\sigma_{max}$) увеличивает преимущество в усталостной долговечности обработок РК600/РК700 ($\geq 500 \cdot 10^3$ циклов) над ПДО550/РК500 ($\sim 200 \cdot 10^3$ циклов). Наибольшую усталостную долговечность ($\sim 10^6$ циклов до разрушения) проявляет сплав после РК700 при напряжении 400 МПа.

Полученные в ходе усталостных испытаний диаграммы «напряжение-перемещение» представленные на рисунке 13 в-з, показывают, что сплав после ВТМО при нагрузке $0,5$ и $0,25\sigma_{max}$ проявляет преимущественно упругое механическое поведение: характерные признаки сверхупругости не проявляются. Сплав после НТМО демонстрирует характерную сверхупругую петлю при нагрузке $0,5\sigma_{max}$ (рисунок 13г), что связано с более низким фазовым пределом текучести, установленным при статических испытаниях на изгиб, и, соответственно, более ранним включением сверхупругости в процесс деформации. Стоит отметить, что после ВТМО накопленная остаточная деформация в процессе механоциклирования систематически ниже, чем после НТМО.

Таким образом, схема ВТМО, включающая РК при 700 °С на заключительной стадии, выбрана как наиболее оптимальная из исследованных схем ТМО. Влияние дополнительных способов повышения свойств, реализуемых в промышленных условиях, к которым относятся: изменение условий охлаждения прутка после заключительного прохода горячей РК, применение дополнительной термической обработки после ВТМО, включающей ПДО, в т.ч. старение при низких температурах, изучено в следующий блоке экспериментальных работ.

По результатам этих исследований установлено, что условия охлаждения (водное или воздушное) прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-Zr-Nb в схеме ВТМО незначительно влияют на фазо- и структурообразование и, следовательно, на механическое поведение сплава. ПДО при 525 °С после РК при 700 °С приводит к незначительному увеличению размеров неравноосных зерен, что способствует разупрочнению материала без значительных изменений параметров сверхупругости.

Старение при 200 – 350 °С приводит к выделению ω -фазы и соответствующему дисперсионному упрочнению начиная с 10-минутной выдержки. Показана эффективность старения в интервале температур 250 – 350 °С, направленного на контролируемое выделение частиц ω -фазы в сплаве Ti-Zr-Nb, для повышения прочности ($\sigma_s \geq 900$ МПа) и сохранения удовлетворительной пластичности ($\delta \geq 10$ %). При этом эффект дисперсионного упрочнения гораздо больше эффекта деформационного упрочнения. Однако старение приводит к значительному ухудшению функциональных свойств, включающему деградацию сверхупругого поведения и увеличение модуля Юнга.

По результатам исследований разработан маршрут технологических операций ТМО, позволяющий реализовать обработку слитка из сплава Ti-Zr-Nb путем преобразования его в длинномерный прутковый полуфабрикат. Разработанный маршрут определяет последовательность следующих операций: мультиосевая ковка слитка $\varnothing 155$ мм при температурах 900 – 1000 °С для получения ковanej заготовки $\varnothing 80$ – 90 мм, РСП при температурах 800 – 900 °С для

получения заготовки $\varnothing 18\text{--}21$ мм, РК при температуре $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ с охлаждением в воде после последнего прохода для получения пруткового полуфабриката $\varnothing 6,3\text{--}6,5$ мм, горячая правка растяжением с нагревом до $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 10-15 с, механическая обработка прутка на бесцентровом шлифовальном станке для получения конечного диаметра 5,5 мм (допуск на диаметр прутков – h9 по ГОСТ 25346-89 и ГОСТ 30893.1-2002). В результате реализации разработанной технологии для получения опытной партии прутковых полуфабрикатов на заключительной стадии (шлифовка) обнаружена проблема, заключающаяся в обеспечении требуемой геометрии конечного прутка. Получение требуемого диаметра с заданным допуском (h9) затруднительно вследствие искривления прутка при удалении слоя 0,2–0,5 мм и проявления огранки. К причинам возникновения затруднения относятся: большой допуск на шлифовку из-за толстого оксидного слоя на поверхности, излишняя кривизна прутка после РК и некорректный режим шлифовальной обработки.

Для устранения обнаруженной проблемы в заключительный этап технологического процесса ТМО вместо ГРК была включена горячая продольная прокатка в трехвалковом калибре. Для реализации этого подхода слиток 6 сплава Ti-Zr-Nb был подвергнут многоосевой горячей ковке при температуре $900\text{--}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ до диаметра 85 мм. После этого прутки охладили на воздухе и подвергли горячей РСП при $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ и ротационной ковке при $700\text{ }^{\circ}\text{C}$. Полученный пруток был выправлен на косовалковой правильной машине при комнатной температуре и механически обработан на станке бесцентровой шлифовки до диаметра 9,2 мм. Далее этот пруток служил заготовкой для проведения горячей продольной прокатки на стане «КОКС» с трехвалковым калибром для получения прутка диаметром 7,0 мм. На начальной стадии горячей продольной прокатки (ГПП) прутки диаметром 9,2 мм предварительно нагревали до температуры $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ электроконтактным методом. Далее прутки деформировали в трех последовательных трехвалковых клетях с калибровкой «треугольник-треугольник-круг». Следует отметить, что весь процесс ВТМО по описанной схеме с начала нагрева до выхода заготовки из последней клетки занял менее 30 с. После ГПП заготовка была охлаждена на воздухе и перенесена в установку для горячей правки растяжением. Для выпрямления к прутковому полуфабрикату одновременно прикладывали растягивающее напряжение и проводили электроконтактный нагрев до $\sim 700\text{ }^{\circ}\text{C}$. После процесса правки прутки охлаждали на воздухе до $\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ под напряжением, а затем давали остыть без напряжения до комнатной температуры. Для удаления поверхностных дефектов была проведена механическая обработка пруткового полуфабриката на станке бесцентровой шлифовки.

EBSD-карты иллюстрируют микроструктуру продольных сечений заготовок после ГПП и правки (рисунок 14). В результате ГПП формируется неоднородная микроструктура. Приповерхностные слои (зона 1) содержат полигонизованную субструктуру, характеризующуюся множеством границ с малоугловыми разориентировками внутри мелких зерен (рисунок 14 б). В центральных зонах этих образцов преобладает полигонизованная субструктура в пределах крупных удлиненных зерен (рисунок 14 е, ж). Мелкие равноосные зерна наблюдаются лишь на некоторых локализованных участках. На основании полученных данных можно сделать вывод, что после 3-ей клетки ГПП в центральных участках образцов доминирующим процессом становится динамическая полигонизация, а в их периферийных участках образование мелких зерен в большей мере связано с процессом статической рекристаллизации. После горячей правки микроструктура в приповерхностных слоях преимущественно рекристаллизованная со средним размером зерна 5–15 мкм (рисунок 14 в). В центральных частях прутка после правки формируется смешанная микроструктура из динамически полигонизованных и статически рекристаллизованных зерен, причем большая часть зерен все еще имеет вытянутую форму в

направлении вытяжки. Преобладающей кристаллографической ориентации, параллельной НП зерен β -фазы в приповерхностных слоях прутка после ГПП и правки не наблюдается (рисунок 14 а, г). В центральных частях продольного сечения образцов после ГПП и правки кристаллографическая текстура соответствует направлению $[011]_{\beta}$ (рисунок 14 д, з). Следует отметить, что интенсивность текстуры $[011]_{\beta}$, в центральных частях образцов после правки, меньше, чем после ГПП (рисунок 14 д, з).

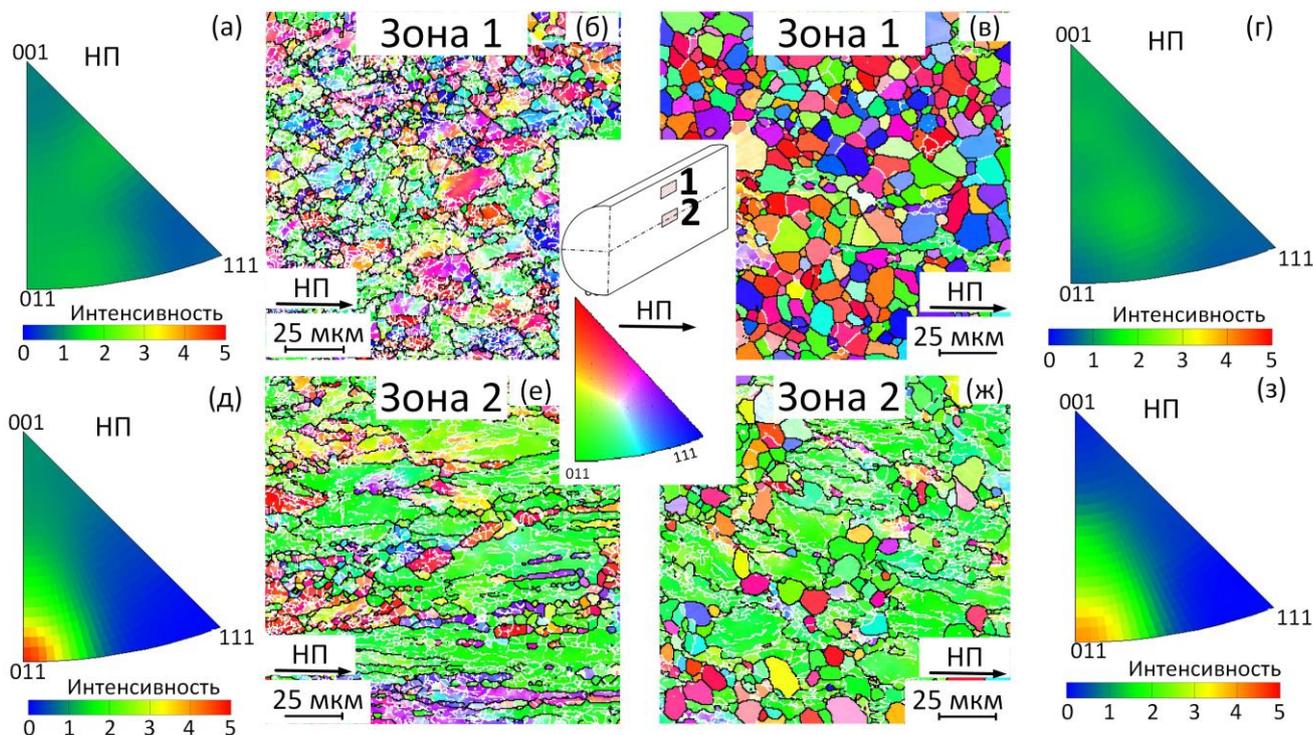


Рисунок 14 – Микроструктура и кристаллографическая текстура образцов после ГПП (а, б, д, е) и правки (в, г, ж, з), EBSD-карты (б, в, е, ж) и обратные полюсные фигуры (а, г, д, з). Черные линии соответствуют высокоугловым границам ($>15^\circ$), белые линии – малоугловым границам ($2-15^\circ$). НП – направление вытяжки

Механические свойства прутковых полуфабрикатов после ГПП и правки, определенные по результатам испытаний на растяжение до разрушения, представлены в таблице 2. Установлено, что после ГПП сплав демонстрирует высокую прочность ($\sigma_b \approx 725$ МПа) и относительно низкий модуль Юнга ($E \approx 45$ ГПа). Правка приводит к снижению прочностных характеристик ($\sigma_b \approx 678$ МПа) и оказывает минимальное влияние на значение модуля Юнга. Такое снижение прочности можно объяснить частичной рекристаллизацией и уменьшением плотности дефектов решетки. На кривых деформации наблюдается двойная текучесть, при этом разность между дислокационным и фазовым пределами текучести составляет около 300 МПа.

Таблица 2 – Механические свойства сплава Ti-Zr-Nb после ГПП и правки

	σ_b , МПа	σ_{ϕ} , МПа	σ_0 , МПа	δ , %	E, ГПа
ГПП	725 ± 12	373 ± 15	687 ± 12	15 ± 1	45 ± 5
ГПП+Правка	678 ± 8	368 ± 7	647 ± 6	15 ± 2	46 ± 4

На рисунке 15 а, б представлены типичные диаграммы деформации-разгрузки при циклическом нагружении-разгрузке сплава Ti-Zr-Nb после ГПП и правки. Эволюция полной обратимой деформации ϵ_r^{tot} и сверхупругой обратимой деформации ϵ_r^{se} , полученных из этих диаграмм, представлена на рисунке 15 в, г. Сплав после ГПП и правки демонстрирует превосходную сверхупругость, с характерной «петлей» сверхупругого формовосстановления.

Оба состояния сплава демонстрируют схожие изменения функциональных свойств в ходе механоциклирования. Полная и сверхупругая обратимые деформации достигают своих максимальных значений при наведенной деформации 11 %. Среднее максимальное значение ε_r^{se} после прокатки и правки составляет 3,5–3,6 %. Таким образом, достигнутый комплекс механических и функциональных свойств является рекордным для сплава Ti-Zr-Nb в данном исследовании. Достижение оптимального баланса прочности и пластичности, низкого модуля Юнга и превосходного сверхупругого поведения с высокой обратимой деформацией обеспечивается формированием в прутке преимущественно динамически полигонизованной субструктуры β -фазы в сочетании с благоприятной кристаллографической текстурой $\langle 011 \rangle_\beta$ в направлении вытяжки/прокатки).

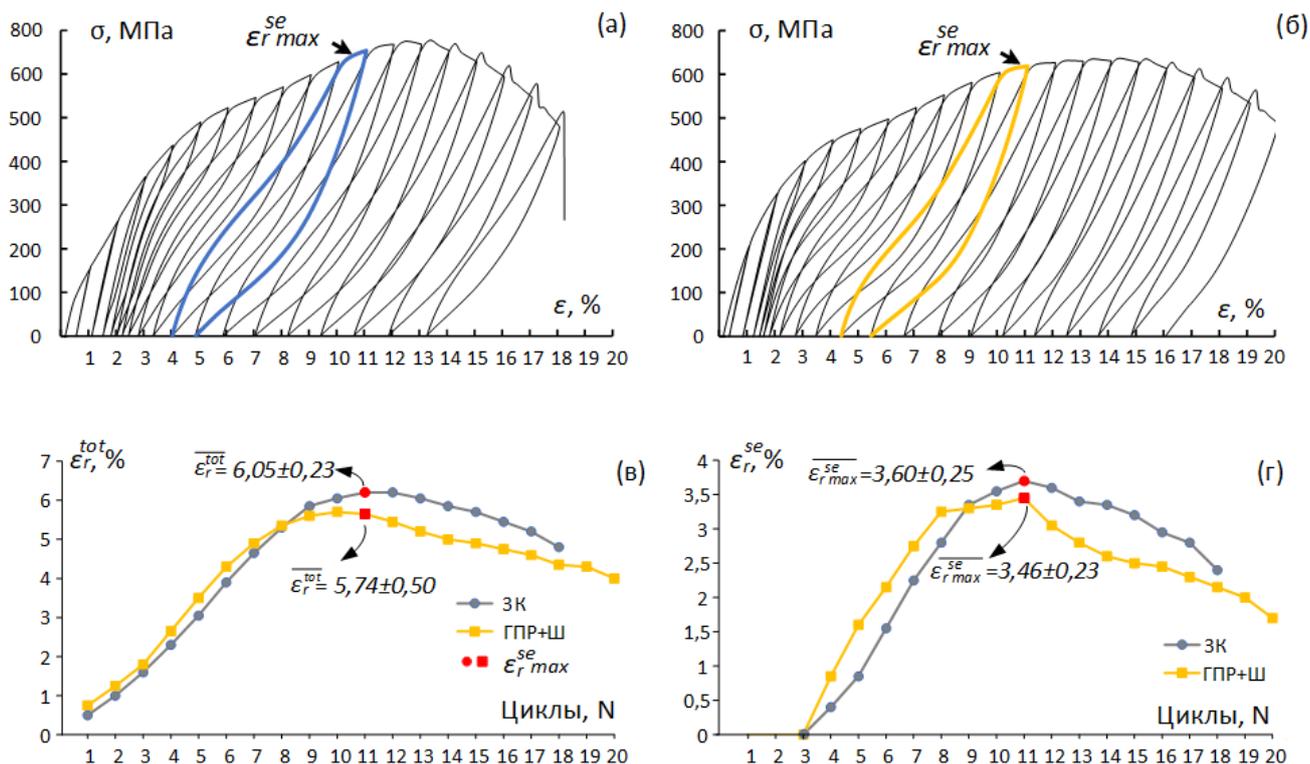


Рисунок 15 – Диаграммы нагрузки-разгрузки сплава Ti-Zr-Nb после ГПП (а) и правки (б) с шагом по деформации 1 % в каждом цикле. Эволюция полной деформации (в) и сверхупругой обратимой деформации (г) в ходе механоциклирования

Таким образом, на основании полученных результатов заключительная часть (РК) разработанного маршрута технологических операций ТМО, включающей только РК, была скорректирована следующим образом: РК при температуре 700 °С для получения заготовки Ø9,5 мм, ГПП в трехвалковом калибре (4 клетки: треугольник-круг-треугольник-круг) при температуре 700 °С для получения пруткового полуфабриката диаметром 6,1 мм, горячая правка растяжением с нагревом до 700 °С в течение 10–15 с, механическая обработка прутка на бесцентровом шлифовальном станке для получения конечного диаметра 5,5 мм. В результате реализации указанной технологии в условиях ООО «Мегаметалл» из слитков 5 и 6 была получена опытная партия длинномерных прутковых полуфабрикатов, удовлетворяющая требованиям к их геометрии. Из опытной партии прутковых полуфабрикатов в ООО «КОНМЕТ» изготовлены балки для систем транспедикулярной фиксации позвоночника диаметром 5,5 мм и длиной 90 мм в соответствии с внутренними регламентами.

После окончательной оптимизации ТМО по всем параметрам нашего нового сплава Ti-Zr-Nb следовало сравнить его механическое поведение с поведением промышленных сплавов Ti-Al-Nb и сверхупругого Ti-Ni. Для проведения сравнительных механических испытаний в дополнение к балкам из сплава Ti-Nb-Zr были изготовлены балки из сплавов Ti-6Al-7Nb (в масс.%) и Ti-50,7Ni (в ат.%) медицинского назначения. Статические испытания на трёхточечный изгиб проводили при комнатной температуре. По полученным в ходе испытаний диаграммам (рисунок 16 а) «нагрузка-перемещение» определяли механические характеристики. Установлено, что балки из сплава Ti-Zr-Nb проявляют наименьшую жесткость, выражаемую в коэффициенте жесткости ($k=270$ Н/мм), модуле упругости ($E=58,1$ ГПа) против $k=340$ Н/мм, $E=72,5$ ГПа и $k=500$ Н/мм, $E=105,7$ ГПа для Ti-Ni и Ti-Al-Nb соответственно. Различие в жесткости наглядно продемонстрировано при сравнении прогибов балок под напряжением 660 МПа, соответствующим пределу пропорциональности Ti-Zr-Nb, как это показано на рисунке 16 б.

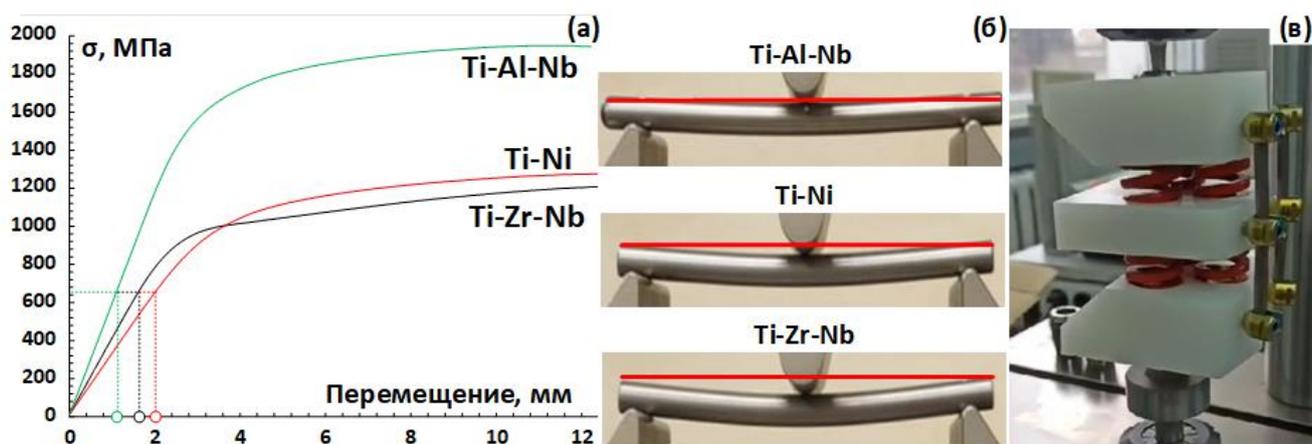


Рисунок 16 – Диаграммы «напряжение-перемещение», полученные в ходе статических испытаний балок на трёхточечный изгиб (а), фотографии прогиба балок при достижении напряжения 660 МПа (б), фотография сборки в процессе усталостных испытаний по стандарту ISO 121189 (в)

Сравнительные усталостные испытания проводили в соответствии со схемой нагружения в условиях изгиба по стандарту ISO 121189 при постоянной циклической нагрузке в 200 кН (рисунок 16 в). Стандарт международной организации по стандартизации ISO12189 предполагает применение физиологической модели передней опоры с использованием трех калиброванных пружин для воспроизведения компрессионного поведения поясничного межпозвоночного диска. По результатам усталостных испытаний, проводимых с частотой 5 Гц, установлено, что все системы для транспедикулярной фиксации, включающие балки из сравниваемых сплавов, выдерживают больше 5 млн циклов и, следовательно, удовлетворяют требованиям стандарта для систем транспедикулярной фиксации.

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

Глава 7 посвящена исследованию возможностей управления структурой и свойствами сплава Ti-Zr-Nb с применением интенсивной пластической деформации методом РКУП с целью формирования ультрамелкозернистой (субмикро- и нанокристаллической) структуры в объемной заготовке, повышения прочностных характеристик и сохранения высокого комплекса функциональных свойств. Следует иметь в виду, что РКУП представляет интерес не только в

качестве финальной деформационной обработки, но и как метод создания исходной ультрамелкозернистой структуры в цикле комбинированной ТМО.

Из обточенных прутков сплава Ti-Zr-Nb после высокотемпературнойковки были подготовлены заготовки длиной 100 мм и диаметром 20 мм, которые подвергали РКУП на оснастке с углом пересечения каналов 120° , что обеспечивает истинную деформацию $\epsilon=0.7$ за один проход. Перед РКУП проводили отжиг в течение 30 минут при температуре 700°C с последующей закалкой в воду для достижения и сохранения в материале рекристаллизованного состояния β -фазы. Прессование осуществляли по схеме ВС с поворотом заготовки на 180° в одном направлении после каждого прохода и двум разным температурным режимам: низкотемпературное РКУП при 200°C и высокотемпературное РКУП при 500°C . Выбор режимов РКУП обусловлен рекомендациями, разработанными по результатам исследований, описанных в Главе 3.

Экспериментально установлено, что низкотемпературное РКУП при 200°C , вследствие локализации пластической деформации, приводит к формированию микроструктуры с множеством деформационных полос, количество и размер которых растет с увеличением числа проходов. В результате 4 проходов РКУП размер крупных деформационных полос увеличивается до некоторого критического, что, видимо, приводит к образованию макротрещин и, соответственно, к разрушению заготовок. В связи с этим дальнейшее исследование влияния ПДО на фазо- и структурообразование после низкотемпературного РКУП проводили с использованием заготовок после 3-х проходов. РКУП при 200°C ($n=3$) приводит к формированию неоднородной микроструктуры, включающей изначально крупные зерна β -фазы с высокой плотностью дислокаций, многочисленные широкие и узкие полосы деформации с наноразмерными зернами и субзернами внутри них (рисунок 17 а, б, д). Присутствует также некоторое количество α' -мартенсита. Кратковременный ПДО при $550\text{--}600^\circ\text{C}$ приводит к развитию полигонизации основного объема материала, рекристаллизации внутри полос деформации и сохранению структурной неоднородности (рисунок 17 в, г, е). Так, ПДО при 600°C (5 мин) приводит к формированию субмикроструктурной структуры β -фазы, состоящей из нанозерен/наносубзерен размером $100\text{--}200$ нм. Более длительный отжиг при 600°C (30 мин) приводит к рекристаллизации во всем объеме материала и формированию однородной мелкозернистой структуры со средним размером зерна $5\text{--}10$ мкм.

В результате высокотемпературного РКУП при 500°C ($n=4$) формируется сильно деформированная динамически полигонизованная субмикроструктурная структура β -фазы со средним размером зерна/субзерна около 500 нм (рисунок 17 ж, з, л). Увеличение числа проходов до $n=8$ приводит к некоторому измельчению зерен/субзерен и выделению α -фазы (рисунок 17 и, к, м). В обоих случаях в сплаве наблюдается благоприятная кристаллографическая текстура с максимумом в направлении $[011]_\beta$ параллельно направлению прессования. В результате дополнительного ПДО при 600°C в течение 5 мин после РКУП $n=8$ формируется полностью рекристаллизованная структура со средним размером зерна 4 ± 1 мкм.

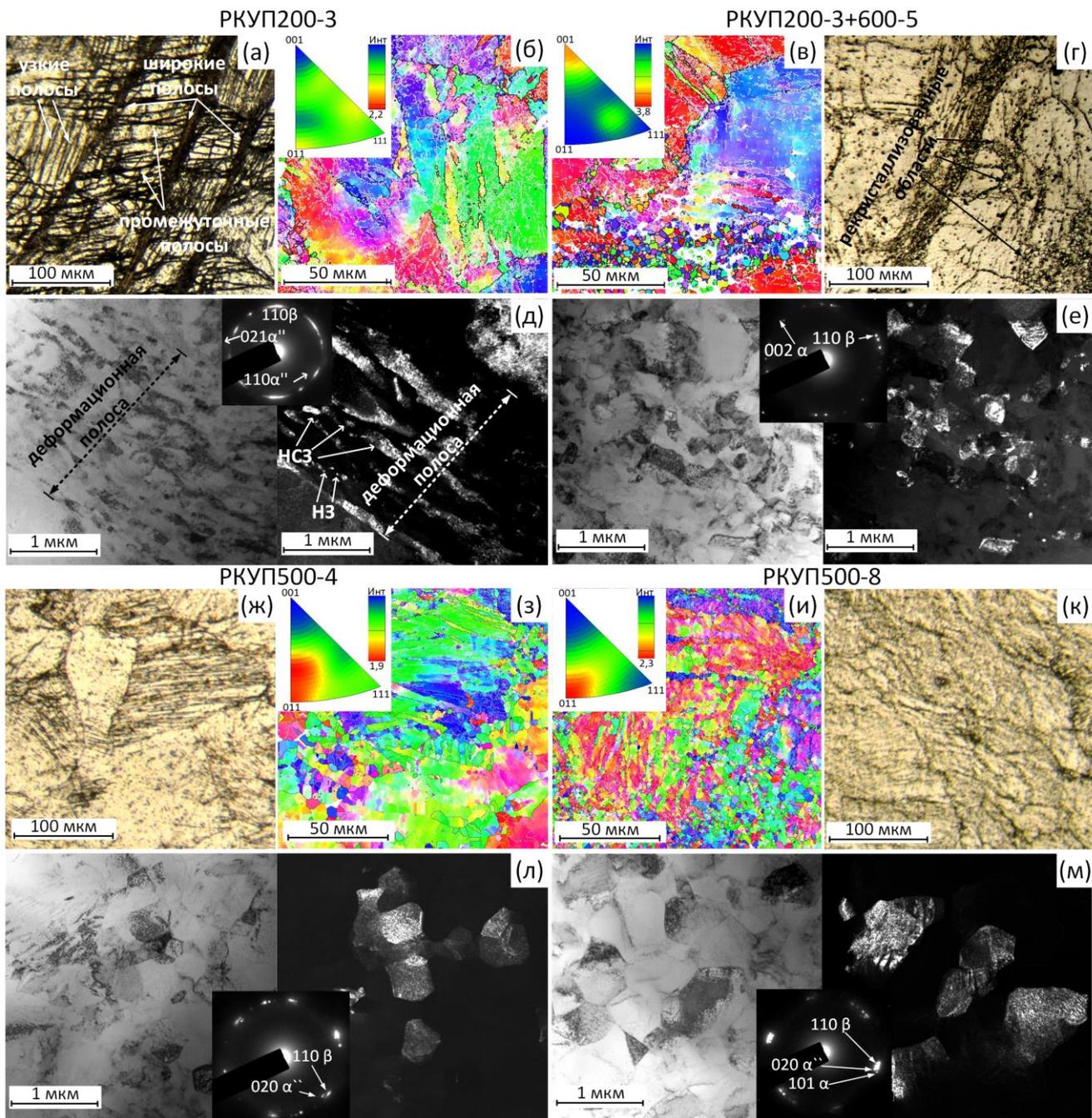


Рисунок 17 – ПЭМ-изображения, структура и EBSD-карты сплава Ti-Zr-Nb после РКУП200-3 (а, в, г); РКУП200-3+600-5 (б, д, е); РКУП500-4 (ж, з, л) и РКУП500-8 (и, к, м)

В результате механических испытаний на растяжение (рисунок 18) установлено, что после РКУП (200 °С) сплав обладает высокой прочностью ($\sigma_{\epsilon} \approx 760$ МПа), но низкой пластичностью ($\delta \approx 5$ %) и низкими характеристиками сверхупругости ($\epsilon_r^{SE_{max}} \approx 0,2$ %). Кратковременный ПДО при 550-600 °С приводит к повышению сверхупругих свойств ($\epsilon_r^{SE_{max}} = 3,0-3,4$ %) и сохранению относительно высоких прочностных характеристик ($\sigma_{\epsilon} \geq 600$ МПа). Более длительный отжиг при 600 °С (30 мин) формирует комплекс свойств близкий к исходному рекристаллизованному состоянию ($\sigma_{\epsilon} \approx 550$ МПа). После высокотемпературного РКУП при 500 °С (n=4) сплав Ti-Zr-Nb демонстрирует высокий комплекс механических и функциональных свойств: высокую прочность и сверхупругую обратимую деформацию ($\epsilon_r^{SE_{max}} = 3,1$ %) и удовлетворительную пластичность. Увеличение числа проходов до n=8 приводит к повышению прочности, но снижению пластичности и подавлению мартенситного превращения вследствие субструктурного упрочнения. Дополнительный ПДО при 600 °С в течение 5 мин после РКУП500-8 снижает

прочностные характеристики сплава, но увеличивает сверхупругую обратимую деформацию ($\epsilon_r^{SE} = 2,5\%$) и пластичность ($\delta = 15\%$).

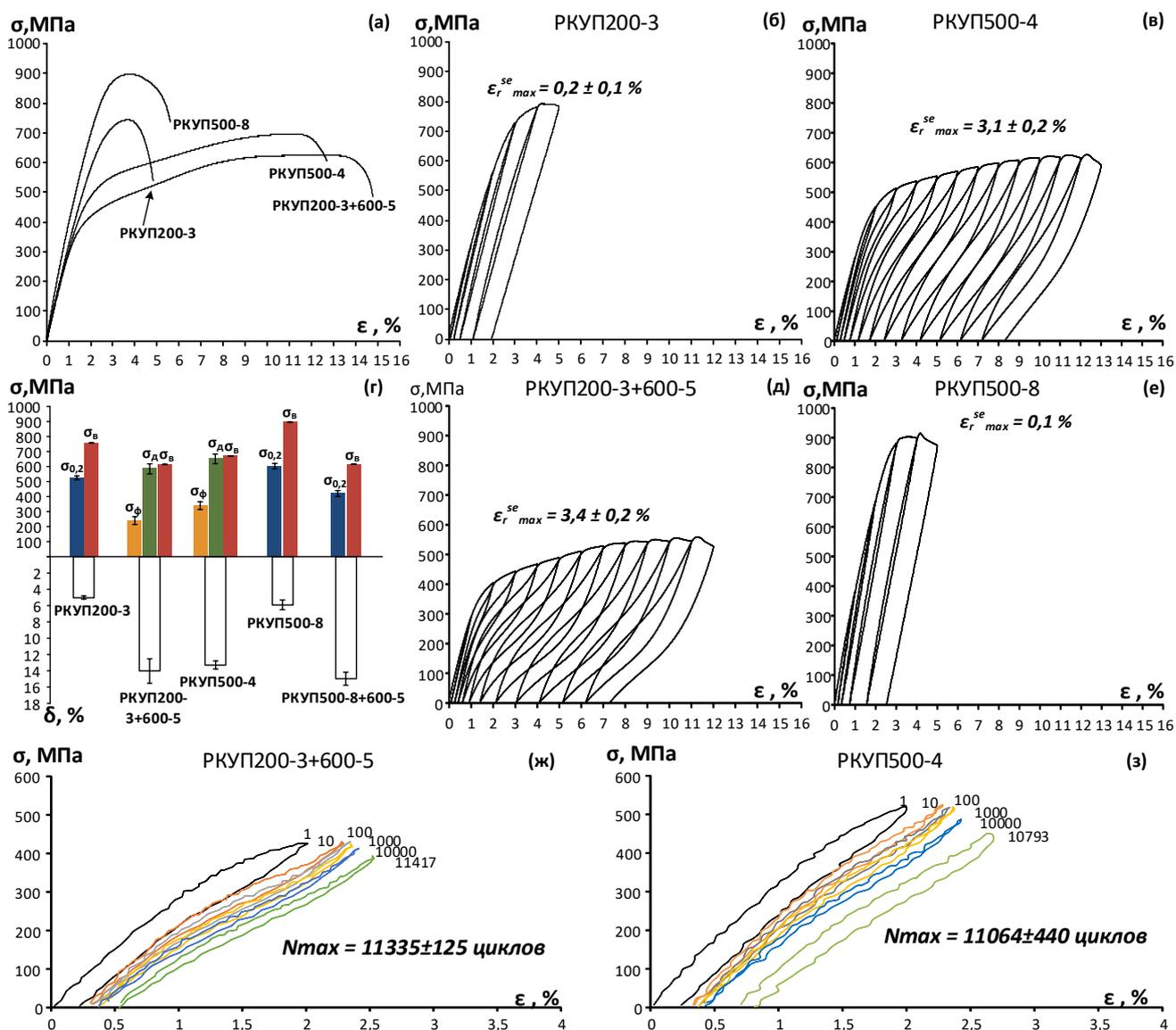


Рисунок 18 – Результаты механических и функциональных испытаний сплава Ti-Zr-Nb после ТМО, включающей РКУП: кривые "напряжение-деформация" после статических испытаний (а); гистограммы механических свойств (г); диаграммы нагрузки-разгрузки после: РКУП200-3 (б), РКУП500-4 (в), РКУП200-3+600-5 (д), РКУП500-8 (е); диаграммы "напряжение-деформация" после функциональных усталостных испытаний: РКУП200-3+600-5 (ж); РКУП500-4 (з)

Функциональные усталостные испытания выявили минимальные различия в механическом поведении между двумя наиболее удачными схемами и режимами РКУП и РКУП+ПДО (рисунок 18 е, ж). Максимальное количество циклов сверхупругой деформации до разрушения составило $N_{max} = 11335 \pm 125$ циклов для РКУП200-3+600-5 и 11064 ± 440 циклов для РКУП500-4 при хорошей воспроизводимости, что является высоким результатом для сплава Ti-Zr-Nb. Напряжения, достигнутые при деформации 2% в каждом n-цикле, примерно на 100 МПа выше для образцов РКУП500-4 по сравнению с их аналогами РКУП200-3+600-5.

Учитывая общий высокий комплекс механических и функциональных свойств, а также более высокую технологичность процесса, высокотемпературное РКУП (n=4) следует считать более перспективной схемой ТМО с использованием ИПД. Однако перспектива развития ИПД

сплавов Ti-Zr-Nb путем применения промышленно-ориентированной технологии РКУП-Конформ для получения длинномерных прутковых полуфабрикатов не очевидна.

Глава 8 посвящена изучению возможностей управления структурой и свойствами исследуемого сплава Ti-Zr-Nb сочетанием методов селективного лазерного плавления и термической обработки. В первом разделе главы представлены результаты разработки режимов СЛП для изготовления сплава Ti-Zr-Nb с применением лазерной установки СЛП, расположенной на производственной площадке ООО «КОНМЕТ» и применяемой для изготовления персонализируемых ортопедических имплантатов. Описаны исследования изменения химического состава, геометрии, относительной плотности, фазо- и структурообразования в зависимости от режимов СЛП, установленных в рамках реализации подхода, включающего численное моделирование и экспериментальную верификацию.

Для получения порошкового материала электрод из слитка 1 был «атомизирован» с использованием технологии EIGA (Electrode Induction Guide Inert Gas Atomization – индукционная плавка электрода с распылением газом) компанией TLS Technik GmbH (Германия). Гранулометрический состав порошкового материала – $d_{10}=11$ мкм, $d_{50}=26$ мкм, $d_{90}=51$ мкм; насыпная плотность порошка – $2,8$ г·см⁻³ (ISO 3923-1:2008).

Для получения образцов методом СЛП использовали лазерную установку «TruePrint 1000» (TRUMPF, Германия), оснащенную волоконным иттербиевым лазером мощностью 200 Вт (диаметр пятна 30 мкм). Толщина слоя порошка выбрана постоянной (30 мкм), как средний размер частиц порошка. При выборе параметров использовали комбинированный подход, описанный в [2, 3]. Для начального выбора параметров СЛП, таких как мощность лазера, скорость и шаг сканирования, они были рассчитаны, используя аналитическую модель полубесконечного твёрдого тела с Гауссовым источником тепла для симуляции нагрева лазерным лучом. Гауссова модель включает симметричное распределение лазерного излучения на протяжении всего луча. На первом этапе режимы получения были ограничены путем изменения основных параметров обработки используемой установки СЛП в пределах их рабочих границ: мощность лазера от 40 до 200 Вт, скорость сканирования от 200 до 4000 мм·с⁻¹, шаг сканирования от 60 до 200 мкм при сохранении постоянной толщины слоя 30 мкм. Область внутри этих ограничений режимов СЛП была построена в координатах объемной плотности энергии (E) и скорости построения (BR), как показано на рисунке 19. Затем в пределах указанной области значений E и BR были определены режимы СЛП для изготовления четырнадцати калибровочных образцов. Эти режимы были сгруппированы в два набора: первый набор, образцы с 1 по 4, был установлен путем поддержания объемной плотности энергии на уровне 73 ± 5 Дж·мм⁻³ при изменении скорости построения от 3,2 до 9,2 см³·ч⁻¹. Второй набор, образцы от 5 до 14, был разработан для изучения влияния режимов СЛП на относительную плотность, структуру и кристаллографическую текстуру материала. Этот набор был установлен путем изменения как плотности энергии лазера ($25\text{--}110$ Дж·мм⁻³), так и скорости построения ($18,7\text{--}4,3$ мм³·ч⁻¹), при сохранении, насколько это возможно, постоянной мощности лазера (130 Вт)

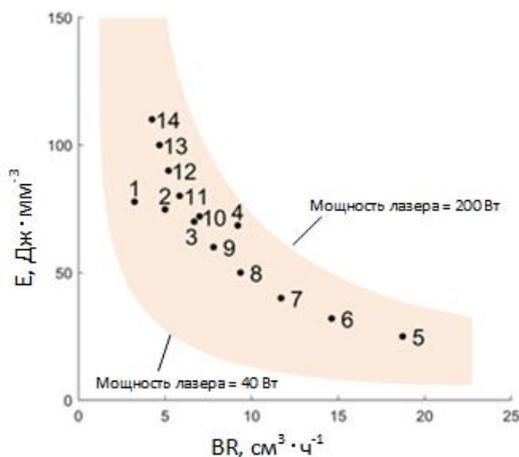


Рисунок 19 – Область ограничения режимов СЛП и выбранные режимы для 14 калибровочных образцов из сплава Ti-Zr-Nb в координатах E/BR

Исследование относительной плотности с применением металлографического метода анализа изображений образцов после СЛП показало, что для получения высокой относительной плотности материала, превышающей $>99,5\%$, плотность энергии лазера должна находиться в диапазоне от 40 до 70 Дж·мм⁻³. При более низкой и высокой объемной плотности энергии уровень дефектной пористости увеличивается.

EBSD-карты, иллюстрирующие микроструктуру выбранных образцов в координатах $E-BR$, представлены на рисунке 20. Количественный анализ зеренной структуры включает определение среднего размера зерна (в вертикальном (d_{xz}) и горизонтальном (d_{xy}) направлениях) и соотношения сторон зерен (d_{xz}/d_{xy}).

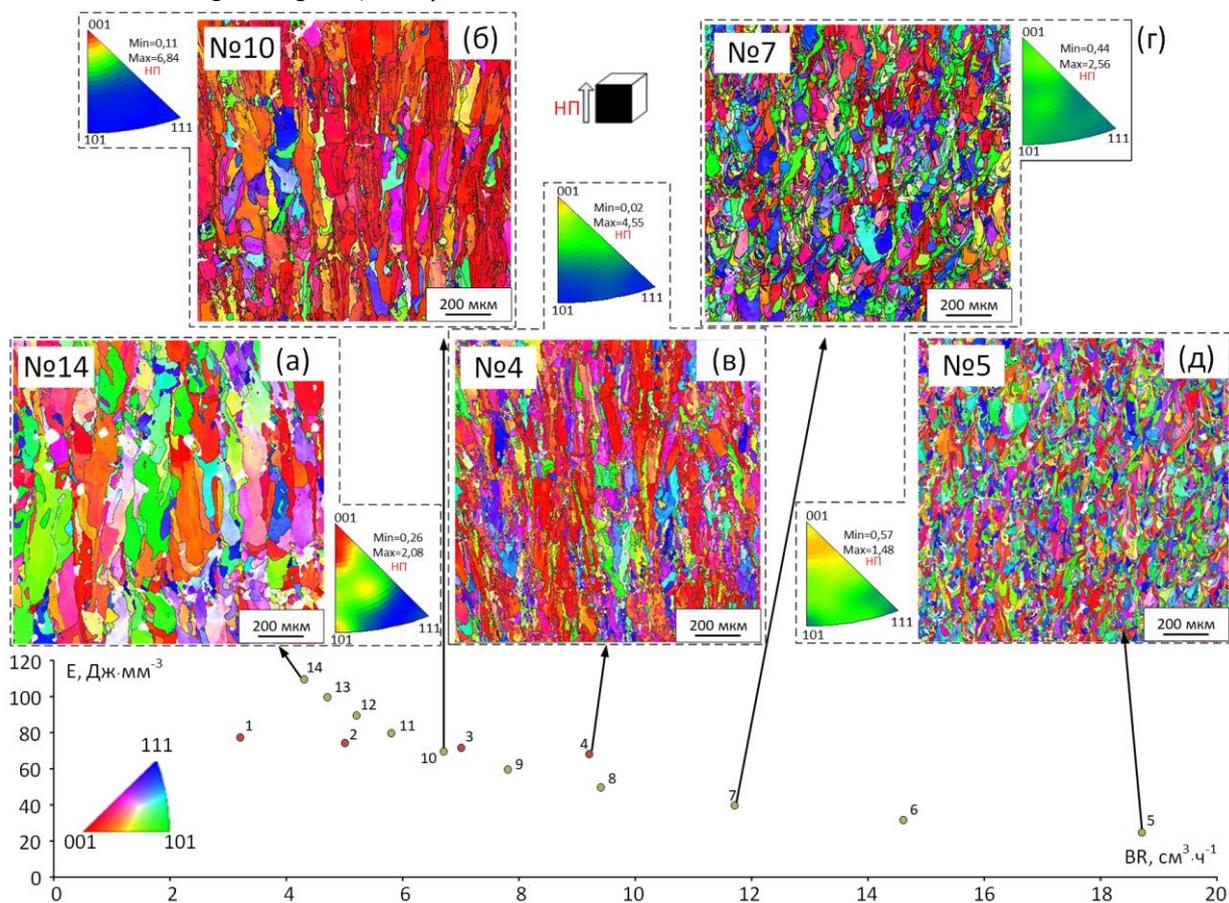


Рисунок 20 – EBSD-карты и обратные полюсные фигуры сплава после СЛП, представленные координатах E/BR : 14 (а), 4 (б), 10 (в), 7 (г) и 5 (д)

Анализ результатов показывает, что чем меньше величина объемной плотности энергии и больше скорость построения, тем мельче и более равноосна зеренная структура (рисунок 20). Образец 14 после СЛП с самой высокой плотностью энергии демонстрирует наиболее вытянутую в направлении построения крупнозернистую структуру ($d_{xz} = 199 \pm 6$ мкм и $d_{xz}/d_{xy} = 3,98$), в то время как образец 5, отличающийся самой низкой плотностью энергии, демонстрирует наиболее равноосную микроструктуру ($d_{xz} = 50 \pm 3$ мкм и $d_{xz}/d_{xy} = 1,61$). Эти наблюдения подтверждаются аналогичными результатами, и объясняются тем, что для одного уровня плотности энергии чем больше скорость построения, тем меньше размер ванны расплава, тем выше скорость охлаждения и, следовательно, тем меньше средний размер зерна.

Анализ обратных полюсных фигур (рисунок 20) показывает, что чем ниже объемная плотность энергии и выше скорость построения, тем менее выраженная кристаллографическая текстура формируется в сплаве. Это проявляется в уменьшении максимальной интенсивности полюсной плотности в направлении $[100]_{\beta}$ от 6,84, для образца №10, до 1,48, для образца №5. Формирование подобной кристаллографической текстуры, характеризующейся максимальной интенсивностью параллельно направлению построения в направлении $[100]_{\beta}$ объясняется особенностями распространения тепла в ОЦК решетки.

Полученные экспериментальные зависимости относительной плотности и параметров зеренной структуры от режима СЛП были сопоставлены с результатами численного моделирования, полученным с использованием подхода (таблица 3). Как видно из таблицы 3, расхождения между экспериментально измеренными и численно предсказанными характеристиками не превышают 2 % для относительной плотности, 16 % для размера зерна и 11 % для соотношения размеров сторон зерна. Таким образом, полученные результаты численного моделирования можно использовать для прогнозирования уровня дефектной пористости и количественных характеристик зеренной структуры в изделиях, получаемых методом СЛП из порошкового материала из сплава Ti-Zr-Nb на лазерных установках «TruPrint 1000».

Таблица 3 – Измеренные и рассчитанные значения, а также их отклонения, относительной плотности, среднего размера зерен и соотношения размеров зерен

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

Исследование методом ПЭМ показало, что сразу после СЛП зерна β -фазы содержат довольно развитую дислокационную субструктуру. Дислокации распределены внутри зерен неравномерно, образуют скопления, в которых средняя плотность дислокаций может достигать 10^{10} см^{-2} , а местами образуют отчетливые субграницы (рисунок 21 а). Основной фазовой составляющей сплава после СЛП и ТО является β -фаза. После отжига при температурах 400–500 °С на рентгенограммах присутствуют линии α -фазы (рисунок 21 б). Морфология и размеры ванн расплава согласуются со стратегией и параметрами СЛП. Зерна β -фазы в вертикальном сечении имеют вытянутую вдоль направления построения форму, а в горизонтальном сечении их форма близка к равноосной (рисунок 21 в, г). Границы зёрен проходят сквозь ванны расплава и их границы как в горизонтальном, так и в вертикальном сечениях заготовки. Средний размер зерна, измеренный в горизонтальном сечении, для сплава после СЛП составляет 34 ± 4 мкм. Отжиг при температуре 550 °С не приводит к значительным изменениям микроструктуры сплава, в т. ч. размера зерна (40 ± 5 мкм) (рисунок 21 д, е). С повышением температуры отжига до 800 °С наблюдается активный процесс рекристаллизации, размер зёрен существенно увеличивается (100 ± 9 мкм), очертания ванн расплава уже отсутствуют (рисунок 21 ж, з).

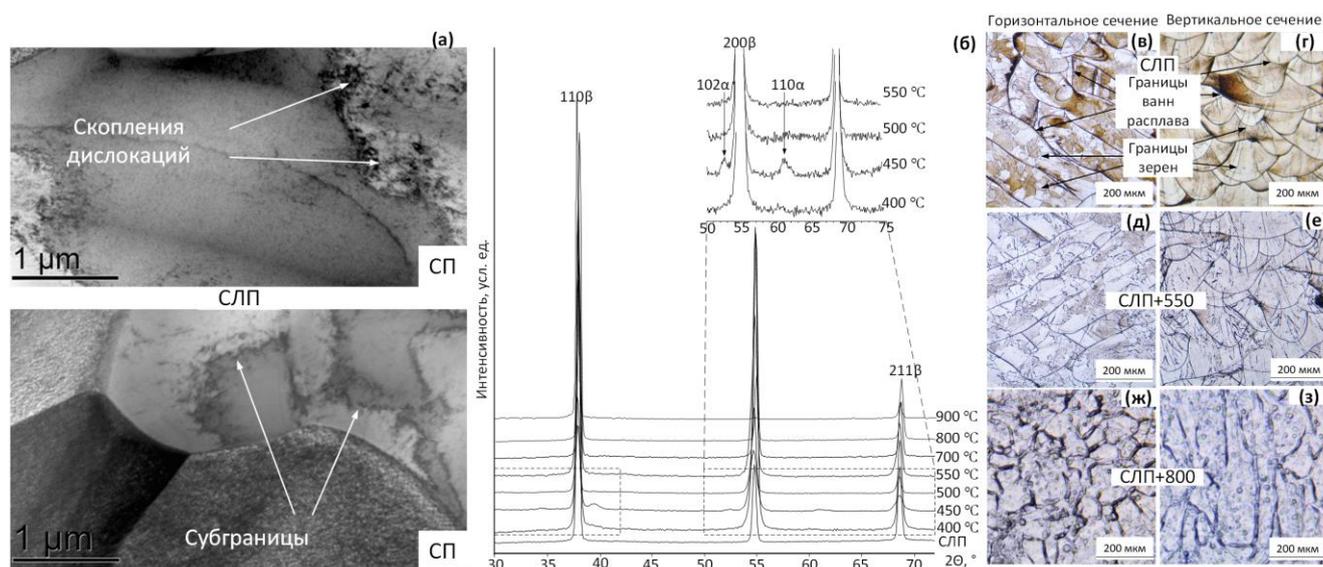


Рисунок 21 – Светлопольные изображения структуры сплава Ti-Zr-Nb после СЛП (а).

Рентгенограммы сплава Ti-Zr-Nb после СЛП и ТО при разных температурах (б). Структура сплава в горизонтальном (в, д, ж) и вертикальном (г, е, з) сечениях после СЛП (в, г) и отжига при 550 °С (д, е) и 800 °С, 30 мин (ж, з)

Сравнение зависимостей ширины рентгеновской линии β -фазы от температуры отжига для исследуемого сплава в двух исходных состояниях: после СЛП и после ХП ($\epsilon=0,3$) (Глава 5) показывает, что уменьшение ширины линии, а следовательно и концентрации дефектов решётки сплава, с повышением температуры отжига после СЛП происходит гораздо медленнее, чем после ХП, и не достигает уровня, характерного для отжига после ХП, даже при полной рекристаллизации (рисунок 22). Это коррелирует с более высоким, судя по большей исходной ширине линий, исходным уровнем дефектности решётки после ХП. Таким образом, возможности формирования структуры сплава после СЛП посредством управления процессами возврата, полигонизации и рекристаллизации ограничены.

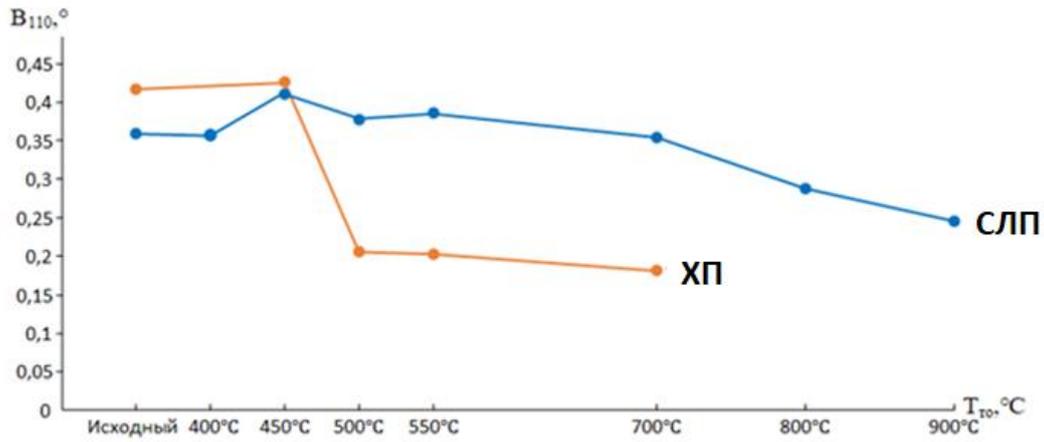


Рисунок 22 – Сравнение зависимостей ширины рентгеновской линии $\{110\}_\beta$ от температуры отжига сплава Ti-Zr-Nb после СЛП и ХП

Результаты определения механических свойств сплава Ti-Zr-Nb после СЛП и ТО представлены на рисунке 23. Непосредственно после СЛП сплав проявляет относительно высокие прочностные свойства ($\sigma_{0,2} \approx 550$ МПа, $\sigma_e \approx 651$ МПа, ~ 280 НВ) и низкую пластичность ($\delta \approx 7\%$). Отжиг при 400 °C приводит к увеличению твердости до 290-300 НВ, что связано с образованием в сплаве α -фазы (рисунок 23 а). Повышение температуры до 500–600 °C постепенно снижает твердость до ~ 250 НВ. Самая низкая твердость достигается после отжига при 600–700 °C и при дальнейшем повышении температуры отжига не изменяется. Отжиг при температурах 500–550 °C приводит к небольшому снижению предела прочности (на 10–25 МПа) и более существенному (на 75–135 МПа) – предела текучести. Такое уменьшение второго параметра может быть связано с протеканием мартенситного превращения под нагрузкой, то есть с наличием фазового предела текучести. При этом на диаграммах деформации не наблюдается явного разделения между дислокационным и фазовым пределами текучести. Наибольшее увеличение пластичности сплава после термической обработки при 500 и 550 °C достигается при кратковременной выдержке в печи (15 мин): соответственно $\delta \approx 15\%$ и $\delta \approx 17\%$. Повышение температуры отжига до 700 °C способствует повышению прочности до исходного уровня и снижению пластичности ($\delta \approx 5\%$). Отжиг при 900 °C приводит к полному охрупчиванию материала: образцы разрушаются без существенной пластической деформации ($\delta \approx 1,5\%$). Вероятно, сплав при высокотемпературной термической обработке выше 700 °C насыщается газообразующими примесями, в частности, кислородом, что приводит к деградации механических свойств.

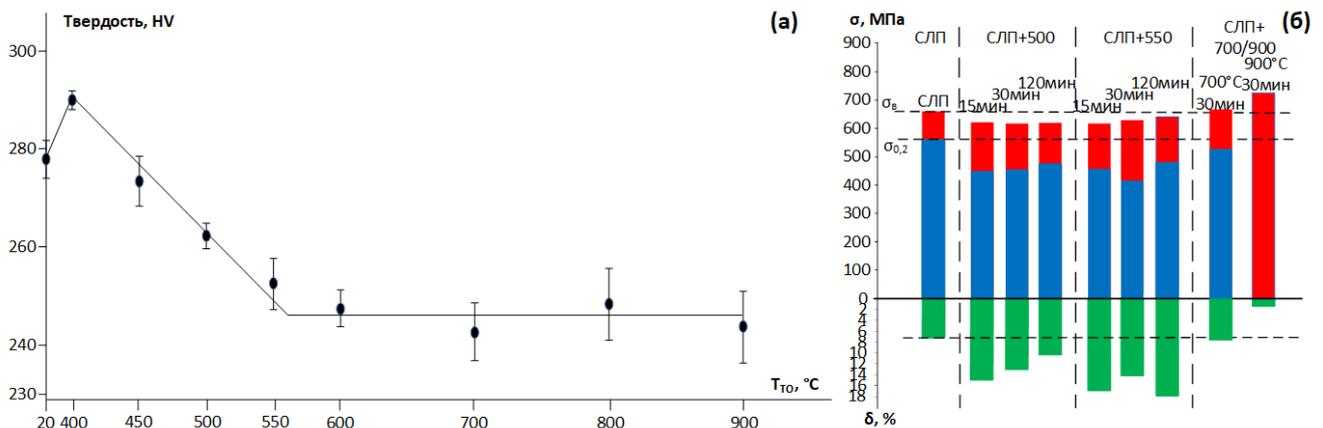


Рисунок 23 – Механические свойства сплава Ti-Zr-Nb после СЛП и ТО: результаты измерений твердости в зависимости от температуры ТО (а), результаты статических испытаний на растяжение до разрушения (б)

На рисунке 24 представлены кривые деформации-разгрузки, полученные при функциональных циклических испытаниях на сверхупругость сплава Ti-Zr-Nb при комнатной температуре после разных обработок. По форме кривых видно, что сплав после СЛП не проявляет явного сверхупругого поведения, максимальная обратимая сверхупругая деформация не превышает 0,2 %. Отжиг при 500–550 °С способствует улучшению сверхупругого поведения сплава (рисунок 24 б), что видно по изменению формы «петли» нагрузки-разгрузки – появлению характерного загиба кривой разгрузки в сторону оси напряжений. Величина максимальной обратимой сверхупругой деформации возрастает до наибольшей ($\epsilon_r^{se\ max}=0,8\%$), в условиях испытаний при комнатной температуре, после отжига при 550 °С (30 мин). Эта величина значительно меньше таковой для этого сплава, подвергнутого ТМО, ($\epsilon_r^{se\ max}=1,5\text{--}2,7\%$).

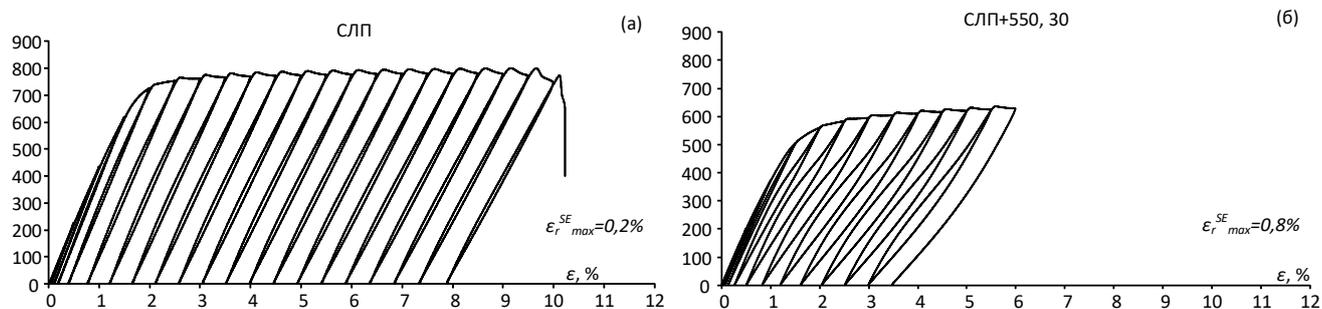


Рисунок 24– Типичные кривые деформации при функциональных циклических испытаниях на сверхупругость сплава Ti-Zr-Nb при комнатной температуре после разных обработок: СЛП (а); СЛП+550, 30 (б)

Функциональные испытания при отрицательных температурах выявили влияние термической обработки на особенности сверхупругого поведения сплава Ti-Zr-Nb после СЛП (рисунок 25). При понижении температуры циклических испытаний сверхупругое поведение сплава после СЛП существенно не улучшается (обратимая сверхупругая деформация $\epsilon_r^{se\ max}=0,3\%$). В то же время после отжига (550 °С, 30 мин), при отрицательных температурах испытания наблюдается значительное совершенствование сверхупругого поведения сплава. Обратимая сверхупругая деформация достигает высокой величины ($\epsilon_r^{se\ max}=2,7\%$) даже в сравнении с термомеханически обработанным сплавом.

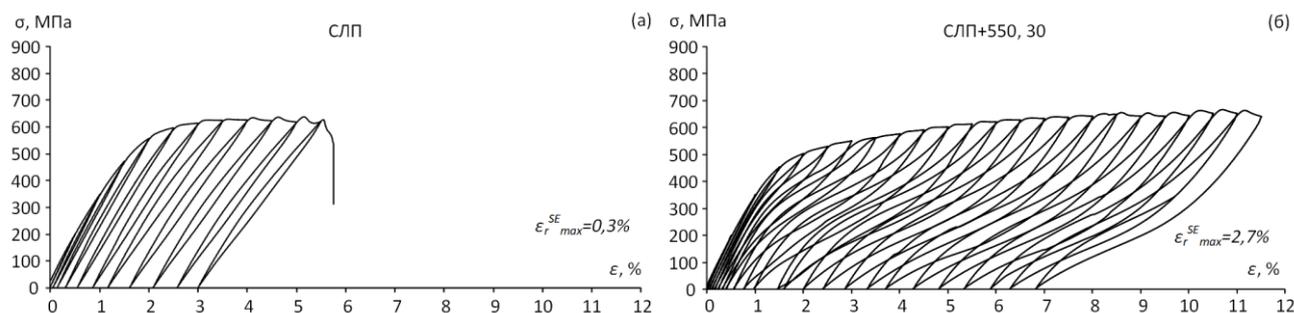


Рисунок 25 – Типичные кривые деформации функциональных циклических испытаниях на сверхупругость сплава Ti-Zr-Nb при температуре в интервале от -70 до -50 °С после разных обработок: СЛП (а); СЛП+550, 30 (б)

Существенное изменение сверхупругого поведения связано со значительным понижением температуры M_s , вызванным изменением химического состава сплава в процессе распыления и СЛП – увеличением содержания циркония и ниобия. В этой связи для реализации сверхупругого состояния при комнатной температуре в СПФ Ti-Zr-Nb, полученных методом СЛП, рекомендуется учитывать выгорание Ti. Отжиг при 550 °С, показавший наилучший комплекс

механических и функциональных свойств в различных испытаниях, следует рассматривать как наиболее перспективный режим термической обработки

Проблема получения требуемого химического состава СПФ Ti-Zr-Nb методом СЛП является ключевой с точки зрения реализации сверхупругости конечного изделия при температуре эксплуатации. Наиболее эффективно решить эту проблему можно путём корректировки химического состава слитка, в котором изменение состава в процессе распыления и СЛП будет скомпенсировано путём повышения концентрации Ti. Снизить выгорание основного компонента можно также путём корректировки режимов атомизации и СЛП, однако решение этой проблемы только за счёт изменения параметров технологии представляется затруднительным.

На основании результатов исследований было принято решение о выплавке слитка скорректированного состава. Заданный состав Ti-18Zr-15Nb (в ат. %) был скорректирован путем повышения содержания Ti на 2,5 ат. %, снижения содержания Zr на 1 ат. % и Nb на 1,5 ат. %. Состав получившегося слитка 7, представленный в таблице 1, в пределах погрешности соответствует заданной корректировке. Методика проведения СЛП и результаты исследования механического поведения сплава Ti-Zr-Nb, скорректированного таким путем, представлены далее.

Распыление электрода из слитка 7 было реализовано с применением технологии газового распыления металла, подвергнутого вакуумному переплаву путем индукционного нагрева. Полученный металлический порошок подвергали вибрационному рассеву в среде инертного газа в герметичной камере. Для улучшения текучести металлического порошка отсеивали фракцию менее 10 мкм с применением центробежного воздушного прецизионного классификатора. Гранулометрический состав порошкового материала после рассева – $d_{10}=15$ мкм, $d_{50}=32$ мкм, $d_{90}=55$ мкм. Из полученного порошкового материала методом СЛП на лазерной установке TruPrint 1000, расположенной в ООО «КОНМЕТ», была изготовлена серия экспериментальных образцов по ранее разработанному режиму (режим 3 на рисунке 19 и в таблице 3). После СЛП образцы были сняты с платформы и подвергнуты термической обработке в печи с избыточным давлением аргона при температуре 550 °С в течение 30 мин с последующим охлаждением в воде.

На основании анализа металлографических изображений при помощи программного обеспечения «ImageJ» установлено, что относительная плотность материала превышает 99,5 %. Химический состав сплава после СЛП в сравнении с химическим составом слитка представлен в таблице 4. Анализ изменения химического состава по основным компонентам и с учетом погрешности подтверждает ранее полученные результаты. Таким образом, химический состав полученных после СЛП образцов сплава соответствуют целевому составу Ti-18Zr-15Nb.

Таблица 4 – Химический состав слитка и заготовки после СЛП из сплава Ti-Zr-Nb

Состояние	Содержание основных элементов, в ат. %			Содержание газообразующих примесей, в масс. %			
	Ti	Zr	Nb	O	C	H	N
Слиток	Осн.	17,5±0,5	13,8±0,5	0,06	0,03	0,003	0,001
Заготовка после СЛП	Осн.	18,2±0,5	14,8±0,5	0,17	0,02	0,014	0,001

По результатам механических испытаний на растяжение (таблица 5) установлено, что сплав проявляет высокий комплекс механических свойств, сопоставимый по величине модуля Юнга и сочетанию прочности и пластичности с свойствами пруткового полуфабриката после ВТМО с применением ГПП в трехвалковом калибре (Глава 6). В этом состоянии на диаграмме деформации проявляется эффект «двойной текучести» с отчетливым различием между фазовым

и дислокационным пределами текучести, что свидетельствует о протекании мартенситного превращения под напряжением.

Таблица 5 – Механические свойства сплава Ti-Zr-Nb после СЛП и ТО

E , ГПа	σ_{ϕ} , МПа	σ_{∂} , МПа	σ_{θ} , МПа	δ , %
53 ± 3	292 ± 52	683 ± 27	725 ± 22	$16,5 \pm 2,5$

На рисунке 26 а представлена диаграмма деформации-разгрузки, полученная в результате циклических механических испытаний сплава Ti-Zr-Nb после СЛП и ТО. Эволюция полной обратимой деформации ϵ_r^{tot} и сверхупругой обратимой деформации ϵ_r^{se} , представлена на рисунке 26 б.

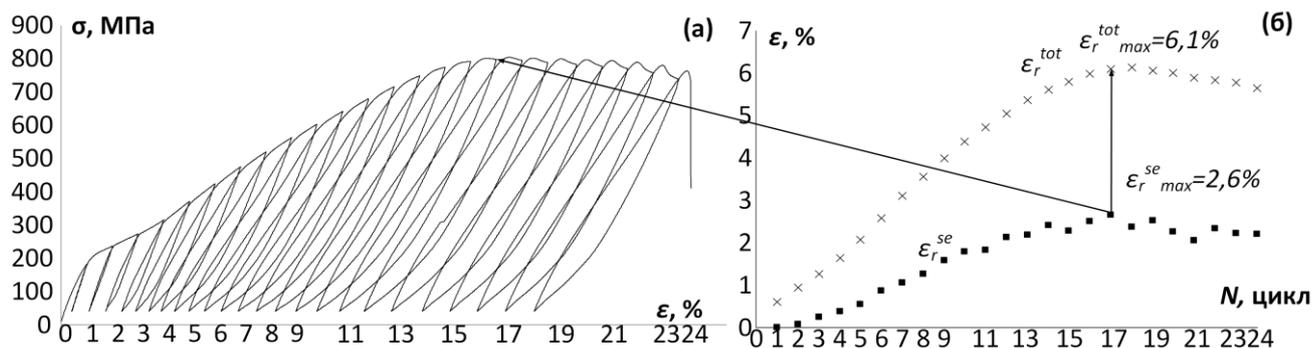


Рисунок 26 – Диаграмма нагрузки-разгрузки сплава Ti-Zr-Nb с шагом деформации 1% в каждом цикле (а). Эволюция фазового предела текучести, дислокационного предела текучести, максимального напряжения (б), полной обратимой деформации и сверхупругой обратимой деформации (в) в зависимости от цикла нагрузки-разгрузки

Сплав после СЛП и ТО начиная с 4 цикла испытаний проявляет сверхупругое поведение, которое совершенствуется по мере увеличения числа циклов (рисунок 26). Максимальное напряжение возрастает до 17-го цикла. При увеличении числа циклов >17 после достижения максимального напряжения наблюдается снижение напряжения при возрастании деформации, что свидетельствует о начальных стадиях разрушения. Закономерности изменения функциональных свойств (ϵ_r^{tot} , ϵ_r^{se}) в ходе механоциклирования типичны для наблюдаемых ранее (Главы 6 и 7). Сверхупругая обратимая деформация достигает своего максимума в 17-м цикле ($\epsilon_r^{se\ max} = 2,6\%$). Достигнутая величина ниже, чем у сплава Ti-Zr-Nb после ТМО по оптимальным режимам ($\epsilon_r^{se\ max} = 3,1-3,5\%$), но сопоставима с таковой для рекристаллизованного крупнозернистого состояния ($\epsilon_r^{se\ max} = 2,5\%$).

По результатам работ в НИТУ МИСИС разработаны и согласованы с ООО «КОНМЕТ» Технические условия (ТУ 24.45.30-002-02066500-2023) на порошок из сплава Ti-Zr-Nb с памятью формы, которые будут использованы при подготовке регистрационных удостоверений на изделия из указанного материала.

Безопасность и срок службы ортопедических имплантатов во многом определяются особенностями биологического поведения материала, из которого они изготовлены, в агрессивной среде организма человека. Поэтому важными свойствами материалов для создания ортопедических имплантатов, контактирующих с костной тканью, являются: способность поддерживать адгезию, пролиферацию и жизнеспособность остеобластоподобных клеток. В этой связи Глава 9 посвящена исследованию биосовместимости сверхупругих сплавов Ti-Zr-Nb после разработанных в данной диссертации методов их обработки в сравнении со сплавом Ti-Al-Nb медицинского назначения.

Анализ всех полученных результатов проведенных испытаний, включающих исследование адгезии, пролиферации и жизнеспособности остеобластоподобных клеток MG-63, подтверждает, что все образцы сверхупругих сплавов Ti-Zr-Nb после ТМО и после СЛП являются биосовместимыми, а именно поддерживают адгезию, пролиферацию и жизнеспособность остеобластоподобных клеток MG-63 и обеспечивают возможность миграции клеток на поверхности.

Заключение

В результате выполнения настоящего диссертационного исследования выявлены закономерности влияния условий комбинированной термомеханической обработки (ТМО), включающей радиально-сдвиговую прокатку (РСП), ротационную ковку (РК), продольную прокатку (ПП), равноканальное угловое прессование (РКУП) и последеформационный отжиг (ПДО) в различных сочетаниях, и селективного лазерного плавления (СЛП) с термической обработкой (ТО) новых сверхупругих сплавов Ti-Zr-Nb на их структурно-фазовое состояние, кристаллографическую текстуру, механические и функциональные свойства. На базе установленных закономерностей созданы и практически реализованы научно-технологические основы для получения высокобиосовместимых ортопедических имплантатов из этих сплавов. Основные выводы, подтверждающие установленные закономерности, создание и практическую реализацию указанных научно-технологических основ перечислены ниже.

1. В результате исследования термомеханического поведения в условиях деформации сжатием в широком интервале температур (от 20 до 1000 °С) и скоростей деформации (от 0,1 до 10 с⁻¹) установлены закономерности изменения параметров диаграмм деформации, твердости, формирования структуры и фазового состояния сплава Ti-Zr-Nb. На основании установленных закономерностей разработаны следующие основные рекомендации по выбору методов и режимов термомеханической обработки сплавов Ti-Zr-Nb для разработки сквозной технологии от слитка до готового полуфабриката:

- предварительную ТМО слитка с целью устранения литой структуры и формирования требуемой геометрии заготовки для последующей ОМД рекомендуется проводить при температурах ≥ 900 °С с применением методов, обеспечивающих деформацию в большом интервале скоростей 0,1–10 с⁻¹;
- последующую высокотемпературную ТМО (ВТМО) заготовки рекомендуется проводить при пониженных до 500–800 °С температурах для уменьшения поверхностного окисления и формирования преимущественно динамически полигонизованной субструктуры β -фазы;
- холодную/теплую деформацию сплава методами ОМД в цикле низкотемпературной ТМО (НТМО) рекомендуется проводить при температурах ≤ 200 °С, поскольку в интервале температур 250–400 °С сплав проявляет высокую скоростную чувствительность и значительный деформационный разогрев при повышении скорости деформации.

2. С применением моделирования методом конечных элементов выявлены особенности изменения напряженно-деформированного состояния при варьировании угла подачи, коэффициента вытяжки и температуры в ходе РСП сплава Ti-Zr-Nb. Показано, что увеличение коэффициента вытяжки и угла подачи при РСП способствует более однородному распределению деформации по поперечному сечению заготовки. Установлены закономерности развития пластической деформации в ходе комбинированного процесса получения прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-Zr-Nb, сочетающем РСП и РК. Выявлена высокая склонность сплава к развитию неравномерности деформации по сечению заготовки, связанной с особенностями его реологического поведения; для обеспечения равномерного распределения напряжений и

деформаций по сечению пруткового полуфабриката при ТМО необходимо последовательное сочетание РСР и РК.

3. Многопроходная горячая РСР сплава Ti-Zr-Nb приводит к формированию неоднородной структуры β -фазы вдоль радиуса поперечного сечения деформированного пруткового полуфабриката. В приповерхностной зоне формируется динамически рекристаллизованная структура с размером зерна 25 мкм; по мере приближения к центру заготовки размер зерна увеличивается до 200 мкм, при этом динамически рекристаллизованная структура постепенно сменяется на преимущественно динамически полигонизованную субструктуру с размером субзерна 1–2 мкм. Такая обработка обеспечивает сплаву наиболее высокую пластичность ($\delta=27$ –37 %), что свидетельствует о его хорошей деформируемости и пригодности для дальнейшей обработки методами ОМД; неоднородность пластичности по сечению заготовки после РСР коррелирует с общей гетерогенностью структуры.

4. Смешанная динамически полигонизованная и динамически рекристаллизованная структура β -фазы, сформированная в результате горячей деформации, обеспечивает повышенную в 1,5–4 раза функциональную усталостную долговечность при растяжении по сравнению со структурой, сформированной в результате статических процессов полигонизации и рекристаллизации при ПДО в цикле НТМО. При этом наибольшая усталостная долговечность достигается в случае образования преимущественно динамически полигонизованной субструктуры.

5. Установлена взаимосвязь между механическим/функциональным поведением, структурно-фазовым состоянием, и кристаллографической текстурой сплава после НТМО и ВТМО, включающих РК и ПДО и реализованных в промышленных условиях. В результате НТМО с ПДО при 550 °С формируется статически рекристаллизованная мелкозернистая (<5 мкм) структура в периферийных зонах и смешанная статически рекристаллизованная структура и полигонизованная субструктура в центральной части прутка. Такое структурное состояние обеспечивает высокий комплекс статических механических и функциональных свойств: относительно высокую прочность при испытаниях на растяжение ($\sigma_s \approx 680$ МПа) и трехточечный изгиб (1550 МПа), низкий инженерный модуль Юнга ($E < 40$ ГПа) и высокую максимальную обратимую сверхупругую деформацию ($\varepsilon_r^{se\ max} = 3,4$ %).

6. ВТМО прутковых полуфабрикатов приводит к формированию более однородной по сравнению с НТМО (ПДО при 550 °С) динамически полигонизованной субструктуры внутри зерен среднего размера 5–10 мкм после ГРК при 600 °С (РК600) и 15–20 мкм после ГРК при 700 °С (РК700). После РК700 в прутке формируется наиболее однородная кристаллографическая текстура по поперечному сечению с максимальной интенсивностью, близкой к направлению $[011]_\beta$, наиболее благоприятному для реализации обратимой деформации, вдоль направления вытяжки. Прочность сплава после ВТМО сильно зависит от температуры РК ($\sigma_s \approx 670$ МПа для РК600 и ≈ 590 МПа для РК700), что связано с уменьшением концентрации дефектов решетки при повышении температуры РК. Снижение прочности после РК700 компенсируется более высокой обратимой сверхупругой деформацией ($\varepsilon_r^{se\ max} = 3,1$ %) и более низким модулем Юнга ($E < 40$ ГПа) по сравнению с $\varepsilon_r^{se\ max} = 2,7$ % и $E \approx 45$ ГПа после РК600.

7. Длинномерные прутковые полуфабрикаты, подвергнутые ВТМО, демонстрируют стабильное поведение при циклических испытаниях: более медленное накопление остаточных деформаций в течение первых 10 циклов по сравнению с НТМО и наилучшую функциональную усталостную долговечность при изгибе. Эти преимущества ВТМО связаны с образованием динамически полигонизованной субструктуры, субзерна которой разделены малоугловыми границами, проницаемыми для растущих кристаллов мартенсита и тем самым способствующими

релаксации пиковых напряжений. В случае РК700 усталостная долговечность выше, а характеристики сверхупругости лучше, чем после РК600, из-за формирования благоприятной кристаллографической текстуры.

8. Горячая продольная прокатка в трехвалковом калибре, проведенная после РСП и ГРК, приводит к образованию сильнодеформированной динамически полигонизованной субструктуры β -фазы в периферийных участках поперечного сечения прутка. В центральной части прутка наблюдается динамически полигонизованная субструктура с сильно вытянутыми зернами β -фазы и размытой кристаллографической текстурой, близкой к благоприятному направлению $[011]_{\beta}$. В этом структурном состоянии сплав демонстрирует рекордный комплекс механических и функциональных свойств: высокую прочность ($\sigma_{\epsilon}=725$ МПа) и пластичность ($\delta=15,2$ %), низкий модуль Юнга ($E=45$ ГПа) и высокую сверхупругую обратимую деформацию ($\epsilon_r^{SE_{max}}=3,6$ %). Последующая кратковременная горячая правка растяжением с электроконтактным нагревом при температуре 700 °С, обеспечивающая требуемую размерную и геометрическую точность длинномерных прутковых полуфабрикатов, приводит к частичной статической рекристаллизации и образованию зерен размером до 10 мкм. В этом структурном состоянии наблюдается незначительное снижение прочности ($\sigma_{\epsilon}=678$ МПа) без изменения других функциональных свойств.

9. Разработанная технология комбинированной термомеханической обработки сверхупругих сплавов Ti–Zr–Nb, включающая предварительную ТМО и основную ТМО по схеме РСП+ГРК+ГПП+правка использована при производстве опытных партий длинномерных прутковых полуфабрикатов на производственных площадках НПЦ «ОМД» с применением РСП, ООО «МАТЭК-СПФ» с применением ГРК и ООО «Мегаметалл» с применением ГПП в трехвалковом калибре. Из прутковых полуфабрикатов в ООО «КОНМЕТ» изготовлены балки для систем транспедикулярной фиксации позвоночника. Результаты сравнительных стандартизированных испытаний продемонстрировали их преимущества, заключающиеся в сочетании низкой жесткости и высокой функциональной усталостной долговечности, и подтвердили перспективность применения данных сплавов в качестве материалов для спинальных имплантатов. Разработаны и утверждены Технические условия (ТУ 24.45.30-001-02066500-2023) на прутки из сплава Ti–Zr–Nb с памятью формы, которые будут использованы при подготовке регистрационных удостоверений на готовые изделия из указанного материала.

10. Низкотемпературное РКУП при 200 °С ($n=3$) приводит к формированию неоднородной микроструктуры, включающей крупные зерна исходной структуры с высокой плотностью дислокаций, многочисленные широкие и узкие полосы деформации с наноразмерными зернами и субзернами внутри них. Кратковременный ПДО при 550 – 600 °С приводит к развитию полигонизации основного объема материала, рекристаллизации внутри полос деформации и сохранению структурной неоднородности. Более длительный отжиг при 600 °С (30 мин) приводит к рекристаллизации во всем объеме материала и формированию однородной мелкозернистой структуры со средним размером зерна 5 – 10 мкм. После РКУП (200 °С) сплав обладает высокой прочностью ($\sigma_{\epsilon}\approx 760$ МПа), но низкой пластичностью ($\delta\approx 5$ %) и низкими характеристиками сверхупругости ($\epsilon_r^{SE_{max}}\approx 0,2$ %). Кратковременный ПДО при 550 – 600 °С приводит к повышению сверхупругих свойств ($\epsilon_r^{SE_{max}}=3,0$ – $3,4$ %) и сохранению относительно высоких прочностных характеристик ($\sigma_{\epsilon}\geq 600$ МПа). Более длительный отжиг при 600 °С (30 мин) формирует комплекс свойств близкий к исходному рекристаллизованному состоянию ($\sigma_{\epsilon}\approx 550$ МПа).

11. В результате высокотемпературного РКУП при 500 °С ($n=4$) формируется сильно деформированная динамически полигонизованная субструктура β -фазы. Увеличение числа проходов до $n=8$ приводит к субструктурному упрочнению материала, измельчению

зерен/субзерен и выделению α -фазы. В обоих случаях в сплаве наблюдается благоприятная кристаллографическая текстура с максимумом в направлении $[011]_{\beta}$ параллельно направлению прессования. После высокотемпературного РКУП при 500 °С (n=4) сплав Ti-Zr-Nb демонстрирует высокий комплекс механических и функциональных свойств: высокую прочность ($\sigma_6=670$ МПа) и сверхупругую обратимую деформацию ($\varepsilon_r^{SE_{max}}=3,1$ %), низкий модуль Юнга ($E < 45$ ГПа) и удовлетворительную пластичность ($\delta=13,3$ %). Увеличение числа проходов до n=8 приводит к повышению прочности, но снижению пластичности и подавлению мартенситного превращения под нагрузкой вследствие субструктурного упрочнения.

12. С применением экспериментальных данных и алгоритма численного моделирования разработаны карты режимов СЛП сплава Ti-Zr-Nb, позволяющие прогнозировать относительную плотность получаемого материала и морфологию зеренной структуры. Расхождения между экспериментально измеренными и численно рассчитанными значениями не превышают 2 % для плотности материала и 16 % для среднего размера зерна. Карты режимов СЛП представляют высокую практическую значимость и могут быть использованы для управления относительной плотностью, структурой и производительностью процесса при использовании лазерной установки «TruPrint 1000».

13. Термическая обработка сплава Ti-Zr-Nb после СЛП при температуре 550 °С (15–30 мин) приводит к повышению пластичности, небольшому снижению (на 10–25 МПа) предела прочности и более существенному (на 75–135 МПа) – предела текучести. После такой термической обработки существенно повысилась величина максимальной сверхупругой обратимой деформации при комнатной температуре (с 0,2 % после СЛП до 0,8 % после отжига). Функциональные испытания при отрицательных температурах выявили влияние термической обработки и температуры механических испытаний на особенности сверхупругого поведения сплава Ti-Zr-Nb после СЛП, показывающее значительное совершенствование сверхупругого поведения сплава и увеличение обратимой сверхупругой деформации ($\varepsilon_r^{SE_{max}}=2,7$ %). Существенное изменение сверхупругого поведения связано со значительным понижением температуры M_s , вызванным изменением химического состава сплава в процессе распыления и СЛП – увеличением содержания циркония и ниобия. Отжиг при 550 °С после СЛП способствует реализации в сплаве Ti-Zr-Nb наиболее высокого комплекса механических и функциональных свойств.

14. Обоснована корректировка состава исходного слитка, заключающаяся в повышении содержания Ti на 2,5 ат. %, снижении содержания Zr на 1 ат.% и Nb на 1,5 ат.%, для формирования химического состава сплава после СЛП, требуемого для максимальной реализации сверхупругого поведения при температуре эксплуатации. Экспериментально подтверждена эффективность такой корректировки, обеспечившей высокий комплекс функциональных свойств персонализируемых ортопедических имплантатов из сплава Ti-Zr-Nb: предела прочности ($\sigma_6=725$ МПа), модуля Юнга ($E=53$ ГПа), относительного удлинения до разрушения ($\delta=16,5$ %) и сверхупругой обратимой деформации ($\varepsilon_r^{se_{max}}=2,6$ %).

15. Разработаны рекомендации по выбору режимов СЛП и ТО для получения персонализируемых имплантатов из сверхупругих сплавов Ti-Zr-Nb с высоким уровнем функциональных свойств. Разработанные режимы СЛП и ТО использованы при изготовлении экспериментальных образцов и прототипа кейджа для замены межпозвоночных дисков на основе пористых сверхупругих сплавов Ti-Zr-Nb в ООО «КОНМЕТ», что подтверждается соответствующими актами внедрения и использования результатов диссертационного исследования. Разработаны и утверждены Технические условия (ТУ 24.45.30-001-02066500-2023) на порошок из сплава Ti-Zr-Nb с памятью формы, которые будут использованы при подготовке регистрационных удостоверений на готовые изделия из указанного материала.

Список основных публикаций по теме диссертации в изданиях, входящих в перечень ВАК и Scopus:

1. A. Kreitchberg, V. Brailovski, **V. Sheremetyev**, S. Prokoshkin. Effect of Laser Powder Bed Fusion Parameters on the Microstructure and Texture Development in Superelastic Ti-18Zr-14Nb Alloy. *Shape Memory and Superelasticity*, 2017, v. 3(4), p. 361-372.
2. **V. Sheremetyev**, A. Kudryashova, S. Dubinskiy, S. Galkin, S. Prokoshkin, V. Brailovski. Structure and functional properties of metastable beta Ti-18Zr-14Nb (at.%) alloy for biomedical applications subjected to radial shear rolling and thermomechanical treatment. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, v. 737, p. 678-683.
3. A. Kreitchberg, **V. Sheremetyev**, M. Tsaturyants, V. Brailovski, S. Prokoshkin. Optimization of Post-processing Annealing Conditions of the Laser Powder Bed-Fused Ti-18Zr-14Nb Shape Memory Alloy: Structure and Functional Properties. *Shape Memory and Superelasticity*, 2019, v. 5(2), p. 172-181.
4. **В.А. Шереметьев**, А.А. Кудряшова, Суан Та Динь, С.П. Галкин, С.Д. Прокошкин, В. Браиловский. Перспективная технология получения прутков из сверхупругого сплава Ti-Zr-Nb медицинского назначения на основе сочетания радиально-сдвиговой прокатки и ротационнойковки. *Металлург*, 2019, №1, с. 45-52. // **V.A. Sheremet'ev**, А.А. Kudryashova, X.T. Dinh, S.P. Galkin, S.D. Prokoshkin, V. Brailovskii. Advanced Technology for Preparing Bar from Medical Grade Ti-Zr-Nb Superelastic Alloy Based on Combination of Radial-Shear Rolling and Rotary Forging. *Metallurgist*, 2019, v. 63(1-2), p. 51-61.
5. **V. Sheremetyev**, A. Kudryashova, V. Cheverikin, A. Korotitskiy, S. Galkin, S. Prokoshkin, V. Brailovski. Hot radial shear rolling and rotary forging of metastable beta Ti-18Zr-14Nb (at. %) alloy for bone implants: Microstructure, texture and functional properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, v. 800, p. 320-326.
6. **V. Sheremetyev**, A. Kudryashova, M. Derkach, K. Lukashevich, V. Andreev, S. Galkin, S. Prokoshkin, V Brailovski. The effect of combined thermomechanical treatment on the structure, phases and hardness of a superelastic Ti-Zr-Nb bar stock. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2019, v. 672(1), 012059.
7. А.С. Солдатенко, М.А. Карачевцева, **В.А. Шереметьев**, А.А. Кудряшова, А.Ю. Архипова, В.А. Андреев, С.Д. Прокошкин, В. Браиловский, М.М. Мойсенович, К.В. Шайтан. Особенности взаимодействия in vitro остеобластоподобных клеток MG-63 с поверхностью сплавов системы Ti-Zr-Nb, обладающих памятью формы. *Вестник Московского университета*, Серия 16: Биология. 2019, Т. 74. №4, с. 313-320. // А.С. Soldatenko, М.А. Karachevtseva, **V.A. Sheremetyev**, А.А. Kudryashova, А.Ю. Arkhipova, В.А. Andreev, S.D. Prokoshkin, V. Brailovski, М.М. Moisenovich, К.В. Shaitan. Features of in vitro interaction of osteoblast-like MG63 cells with the surface of Ti-Zr-Nb shape memory alloys. *Moscow University Biological Sciences Bulletin*, 2019, v. 74(4), p. 250-255.
8. A. Kreitchberg, **V. Sheremetyev**, S. Prokoshkin, V. Brailovski. Laser powder bed fusion of superelastic Ti-18Zr-14Nb alloy: Influence of processing and post-processing conditions on structure, texture, and mechanical properties. *ASM International - International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies*, 2019, p. 127-128.
9. **V. Sheremetyev**, A. Kudryashova, S. Galkin, V. Andreev, S. Prokoshkin, V. Brailovski. Superelastic Ti-Zr-Nb alloy for spinal rods: Technology, microstructure, texture, and functional properties. *ASM International - International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies*, 2019, p. 12-13.
10. **V.A. Sheremetyev**, O. Akhmadkulov, V.S. Komarov, A.V. Korotitsky, S.P. Galkin, V.A. Andreev and S.D. Prokoshkin. Study of the deformation behavior and structure formation of Ti-Zr-Nb shape memory alloy. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2020, v. 1008, 012042.
11. Т.Д. Суан, **В.А. Шереметьев**, А.А. Кудряшова, С.П. Галкин, В.А. Андреев, С.Д. Прокошкин, В. Браиловский. Влияние комбинации радиально-сдвиговой прокатки и ротационнойковки на напряженно-деформированное состояние прутковой заготовки малого диаметра из титановых сплавов. *Известия вузов. Цветная металлургия*, 2020, №2, с. 22-31. // Т.Д. Xuan, **V.A. Sheremetyev**, А.А. Kudryashova, S.P. Galkin, В.А. Andreev, S.D. Prokoshkin, V. Brailovski. Influence of the Combined Radial Shear Rolling and Rotary Forging on the Deformation Mode of the Small-Diameter

Rod Billet Made of Titanium Alloys. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 2020, v. 61 (3), pp. 271-279.

12. V. Brailovski, V. Kalinicheva, M. Letenneur, K. Lukashevich, **V. Sheremetyev**, S. Prokoshkin. Control of Density and Grain Structure of a Laser Powder Bed-Fused Superelastic Ti-18Zr-14Nb Alloy: Simulation-Driven Process Mapping. *Metals*, 2020, v. 10, 1697.

13. Т.Д. Суан, **В.А. Шереметьев**, А.А. Кудряшова, С.П. Галкин, В.А. Андреев, С.Д. Прокошкин, В. Браиловский. Сравнительное исследование горячей радиально-сдвиговой прокатки заготовок из сверхупругого сплава системы Ti-Zr-Nb и серийного сплава вт6 методом QForm-моделирования. *Известия вузов. Цветная металлургия*, 2020, №6, с. 32-43. // T.D. Xuan, **V.A. Sheremetyev**, V.S. Komarov, A.A. Kudryashova, S.P. Galkin, V.A. Andreev, S.D. Prokoshkin & V. Brailovski. Comparative Study of Superelastic Ti-Zr-Nb and Commercial VT6 Alloy Billets by QForm Simulation. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 2021, v. 62, p. 39-47.

14. A. Kudryashova, **V. Sheremetyev**, K. Lukashevich, V. Cheverikina, K. Inaekyan, S. Galkin, S. Prokoshkin, V. Brailovski. Effect of a combined thermomechanical treatment on the microstructure, texture and superelastic properties of Ti-18Zr-14Nb alloy for orthopedic implants. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, v. 843, 156066.

15. V. Kalinicheva, **V. Sheremetyev**, M. Letenneur, A. Konopatsky, S. Prokoshkin and V. Brailovski. Effect of thermal treatment on the structure and hardness of the laser powder bed-fused Ti-Zr-Nb shape memory alloy. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2021, v. 1014, 012016.

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

17. **В.А. Шереметьев**, О.Б. Ахмадкуллов, В.С. Комаров, А.В. Коротицкий, К.Е. Лукашевич, С.П. Галкин, В.А. Андреев, С.Д. Прокошкин. Термомеханическое поведение и структурообразование Ti-Zr-Nb-сплава с памятью формы для медицинского применения. *Металловедение и термическая обработка металлов*, 2021, № 8(794), с. 3-12. // **V.A. Sheremet'ev**, O.B. Akhmadkulov, V.S. Komarov, A.V. Korotitskii, K.E. Lukashevich, S.P. Galkin, V.A. Andreev, S.D. Prokoshkin. Thermomechanical Behavior and Structure Formation of Shape Memory Ti-Zr-Nb Alloy for Medical Applications. *Metal Science and Heat Treatment*, 2021, v. 63(7-8), p. 403-413.

18. К.Е. Лукашевич, **V.A. Sheremetyev**, А.А. Кудряшова, М.А. Деркач, В.А. Андреев, С.П. Галкин, С.Д. Прокошкин, В. Браиловский. Effect of forging temperature on the structure, mechanical and functional properties of superelastic Ti-Zr-Nb bar stock for biomedical applications. *Letters on Materials*, 2022, v. 12(1), p. 54-58.

19. **V. Sheremetyev**, S. Dubinskiy, A. Kudryashova, S. Prokoshkin, V. Brailovski. In situ XRD study of stress- and cooling-induced martensitic transformations in ultrafine- and nano-grained superelastic Ti-18Zr-14Nb alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, v. 902, 163704.

20. **В.А. Шереметьев**, М.С. Цатурянц, С.М. Дубинский, В.Д. Лезин, А.Ю. Крейцберг, А.С. Конопацкий, В. Браиловский. Влияние термической обработки на структуру и свойства сплава Ti-Zr-Nb медицинского назначения, полученного методом селективного лазерного плавления. *Материаловедение*, 2022, №11, с. 9-19. // **V.A. Sheremetyev**, M.S. Tsaturyants, S.M. Dubinskiy, V.D. Lezin, A.Y. Kreitchberg, A.S. Konopatsky, V. Brailovski. Effect of Heat Treatment on Structure and Properties of Ti-Zr-Nb Alloy for Medical Application Produced by Selective Laser Melting. *Inorganic Materials: Applied Research*, v. 14(4), p. 987 – 996.

21. **V. Sheremetyev**, K. Lukashevich, A. Kreitchberg, A. Kudryashova, M. Tsaturyants, S. Galkin, V. Andreev, S. Prokoshkin, V. Brailovski. Optimization of a thermomechanical treatment of superelastic Ti-Zr-Nb alloys for the production of bar stock for orthopedic implants. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, v. 928, 167143.

22. Д.В. Гундеров, К.А. Ким, А.А. Чуракова, **В.А. Шереметьев**, М.А. Деркач. Структура и механические свойства сплава Ti-18Zr-15Nb (в ат.%), подвергнутого ркуп при разных температурах. *Физика металлов и материаловедение*, 2022, Т. 123, №10, с. 1099-1108. // D.V. Gunderov, K.A. Kim, A.A. Churakova, **V.A. Sheremet'ev**, M.A. Derkach, Yu.A. Lebedev and A.G. Raab. 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*, 2022, v. 123, p. 1031–1040.

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

24. K. Lukashovich, V. Sheremetyev, A. Komissarov, V. Cheverikin, V. Andreev, S. Prokoshkin, V. Brailovski. Effect of Cooling and Annealing Conditions on the Microstructure, Mechanical and Superelastic Behavior of a Rotary Forged Ti–18Zr–15Nb (at. %) Bar Stock for Spinal Implants. *Journal of Functional Biomaterials*, 2022; v. 13(4):259.

25. M. Derkach, D. Gunderov, N. Tabachkova, V. Cheverikin, E. Zolotukhin, S. Prokoshkin, V. Brailovski, V. Sheremetyev, Effect of low and high temperature ECAP modes on the microstructure, mechanical properties and functional fatigue behavior of Ti-Zr-Nb alloy for biomedical applications. Journal of Alloys and Compounds. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 173147.

26. М.А. Деркач, В.А. Шереметьев, А.В. Коротицкий, С.Д. Прокошкин. Исследование низкотемпературного термомеханического поведения сверхупругого сплава Ti-18Zr-15Nb в различных температурно-скоростных условиях. *Физика металлов и материаловедение*, 2023, Т. 124, №9, с. 873-883. //М.А. Derkach, V.A. Sheremetyev, A.V. Korotitskiy, S.D. Prokoshkin. Study of Low-Temperature Thermomechanical Behavior of the Ti–18Zr–15Nb Superelastic Alloy under Different Temperature-Rate Conditions. *Physics of Metals and Metallography*, 2023, v. 124, p. 934–943.

Патенты по теме диссертации

1. В.А. Шереметьев, К.Е. Лукашевич, А.А. Кудряшова, С.П. Галкин, С.Д. Прокошкин, В.А. Андреев, В.И. Браиловский. Способ изготовления прутков из сверхупругих сплавов на основе системы Ti-Zr-Nb. Заявка на патент РФ № 2021104040, Опубликовано: 12.08.2021 Бюл. № 23, Патент РФ № 2753210, дата регистрации 12.08.2021.

2. В.А. Шереметьев, А.А. Кудряшова, С.П. Галкин, С.Д. Прокошкин, В.И. Браиловский. Способ получения прутков из сверхупругих сплавов системы титан-цирконий-ниобий. Заявка на патент РФ № 2018146145, опубликовано 19.06.2019 Бюл. №17, Патент РФ № 2692003, дата регистрации 19.06.2019.

3. А.С. Конопацкий, С.М. Дубинский, В.А. Шереметьев, С.Д. Прокошкин, В.И. Браиловский. Сплав на основе титана и способ его обработки для создания внутрикостных имплантатов с повышенной биомеханической совместимостью с костной тканью. Заявка на патент РФ № 2019144508, опубликовано 17.03.2020 Бюл. №8, Патент РФ № 2716928, дата регистрации 17.03.2020.

4. В.А. Шереметьев, А.А. Кудряшова, С.П. Галкин, С.Д. Прокошкин, В.И. Браиловский. Способ винтовой прокатки сплавов системы титан-цирконий-ниобий. Заявка на патент РФ № 2019144507, опубликовано 25.03.2020 Бюл. №9, Патент РФ № 2717765, дата регистрации 25.03.2020.

Редакционная деятельность и рецензия научных публикаций

Приглашенный редактор специального выпуска “Metallic Biomaterials for Medical Applications” журнала Journal of Functional Biomaterials. Рецензент статей в журналах Acta Biomaterialia, Journal of Alloys and Compounds, Materials Characterization, Scientific Reports, Journal of Materials Processing Technology, Materials Letters, Heliyon, Journal of Materials Research and Technology, Metals, Materials.

Список литературы, цитируемой в автореферате

1. Jabir, H.; Fillon, A.; Castany, P.; Gloriant, T. Crystallographic Orientation Dependence of Mechanical Properties in the Superelastic Ti-24Nb-4Zr-8Sn Alloy. *Phys. Rev. Mater.* 2019, 3, doi:10.1103/PhysRevMaterials.3.063608.

2. Letenneur, M.; Kreitchberg, A.; Brailovski, V. Optimization of Laser Powder Bed Fusion Processing Using a Combination of Melt Pool Modeling and Design of Experiment Approaches: Density Control. *J. Manuf. Mater. Process.* 2019, 3, doi:10.3390/jmmp3010021.

3. Letenneur, M.; Kreitchberg, A.; Brailovski, V. The Average Grain Size and Grain Aspect Ratio in Metal Laser Powder Bed Fusion: Modeling and Experiment. *J. Manuf. Mater. Process.* 2020, 4, doi:10.3390/jmmp4010025.