

ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 669.295:539.374

ИССЛЕДОВАНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ СВЕРХУПРУГОГО СПЛАВА Ti–18Zr–15Nb В РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРНО-СКОРОСТНЫХ УСЛОВИЯХ

© 2023 г. М. А. Деркач^а, *, В. А. Шереметьев^а, А. В. Коротицкий^а, С. Д. Прокошкин^а

^аНИТУ МИСиС, Ленинский просп., 4, стр. 1, Москва, 119049 Россия

*e-mail: m144367@edu.misis.ru

Поступила в редакцию 29.06.2023 г.

После доработки 19.07.2023 г.

Принята к публикации 24.07.2023 г.

Биомедицинский сплав Ti–18Zr–15Nb (ат. %) с памятью формы подвергли осадке с истинной деформацией $\epsilon = 0.7$ по трем разным режимам: в диапазоне температур от 20 до 600°C при скорости деформации $\dot{\xi} = 0.1 \text{ с}^{-1}$; при температурах 250 и 300°C со скоростями деформации $\dot{\xi} = 0.1, 1 \text{ и } 10 \text{ с}^{-1}$; деформации при температуре 300°C и скорости $\dot{\xi} = 0.1 \text{ с}^{-1}$ после отжига при температуре 300°C разной продолжительности ($\tau = 10, 60, 300, 600 \text{ и } 1200 \text{ с}$). Установлено, что с повышением температуры условный предел текучести $\sigma_{0.2}$ непрерывно снижается, при этом в интервале температур деформаций 250–300°C наблюдается увеличение максимального напряжения $\sigma_{\max}$. В диапазоне температур от 200 до 400°C на кривых течения наблюдаются колебания, амплитуда которых увеличивается с повышением температуры. Изменение $\sigma_{0.2}$ и $\sigma_{\max}$, а также наличие колебаний на диаграммах деформации связаны с протеканием динамического деформационного старения, сопровождающегося выделением частиц избыточной ω -фазы при температурах 200–400°C. Повышение скорости деформации при температурах 250–300°C оказывает сильное влияние на деформационное поведение сплава из-за значительного дополнительного деформационного разогрева. Так, увеличение скорости деформации до $\dot{\xi} = 10 \text{ с}^{-1}$ приводит к скачкообразному снижению напряжения, начиная с $\epsilon \approx 0.3$, после чего кривая пластического течения приобретает волнообразную форму с низкой частотой колебаний напряжения. Основной фазой после всех режимов термомеханических испытаний является ОЦК β -фаза. После отжига при 300°C с выдержкой более 300 с наблюдаются слабые линии ω -фазы, а после деформации состаренного сплава значительно уширенные линии ω -фазы наблюдаются только после длительной выдержки (1200 с).

Ключевые слова: сплав Ti–Zr–Nb с памятью формы, низкотемпературная деформация, термомеханическое поведение, динамическое деформационное старение

DOI: 10.31857/S0015323023601216, **EDN:** EDFOTX

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия ведется разработка и исследование безникелевых метастабильных титановых сплавов с памятью формы (СПФ) на основе Ti–Nb и Ti–Zr [1–3]. Благодаря наличию в составе только биосовместимых компонентов и высокой биомеханической совместимости, обеспеченной низким модулем Юнга ($E = 40\text{--}60 \text{ ГПа}$) и сверхупругим поведением, эти сплавы являются перспективными для изготовления нагружаемых костных имплантатов [1–4]. В частности, СПФ Ti–18Zr–15Nb (в ат. %) обладает повышенным ресурсом обратимой деформации (около 6%) в сочетании с сверхупругим поведением при температуре человеческого тела [5].

Традиционные технологии изготовления полуфабрикатов из СПФ Ti–Zr–Nb включают различные виды термомеханической обработки (ТМО) с применением ротационнойковки, радиально-сдвиговой и продольной прокатки [6–8]. В недавних работах [9, 10] продемонстрирована эффективность применения высокотемпературной ТМО для изготовления длинномерных прутковых полуфабрикатов из сплава Ti–18Zr–15Nb с высоким уровнем функциональных свойств: низкий модуль Юнга (35–40 ГПа), высокая сверхупругая обратимая деформация (3.1–3.5%), относительно высокий предел прочности (580–635 МПа). При этом весьма актуально дополнительное повышение прочностных характеристик сплава с сохранением высокого комплекса функ-

циональных свойств. Повышение прочностных свойств β -Ti-сплавов может быть достигнуто за счет использования следующих механизмов упрочнения: деформационное упрочнение, упрочнение измельчением зерна, дисперсионное упрочнение.

Старение после закалки на твердый раствор β -титановых сплавов приводит к упрочнению за счет выделения дисперсных ω - и/или α -фазы в процессе последеформационного отжига [11–13]. Модуль Юнга этих фаз выше, чем у β -матричной фазы [14, 15], поэтому в результате выделения достаточного количества α - или ω -фаз повышается модуль Юнга сплава [16]. В нескольких работах было обнаружено, что мелкодисперсная и равномерно распределенная изотермическая ω -фаза, сформированная в результате контролируемого старения, приводит к значительному улучшению комплекса свойств некоторых β -Ti-сплавов [17–20]. Сплав Ti–40Zr–8Nb–2Sn (ат. %), подвергнутый старению при 300°C в течение 1 ч, содержит наноразмерные частицы ω -фазы (до 5 нм) и демонстрирует сверхупругость с большой обратимой деформацией 7.1%, хорошую пластичность ($\delta = 11.6\%$) и высокий предел текучести (578 МПа), что указывает на достижение в состаренном сплаве хорошего баланса функциональных и механических свойств [20].

Интенсивная пластическая деформация (ИПД) за счет высокой степени деформации способствует формированию нано- или субмикроструктурной структуры, что приводит к повышению механических свойств сплава [21–23]. Известно, что в сплавах титана после ИПД при высоком квазигидростатическом давлении от 2 до 12 ГПа может происходить бездиффузионное мартенситоподобное превращение $\beta \leftrightarrow \omega$ [24–26]. Более того, в работе [27] показано, что при кручении под высоким давлением (КВД), в сплаве Ti–Nb–Ta–Zr–O с размером зерна менее 100 нм, наблюдается обратное превращение $\omega \rightarrow \beta$. В следующей работе этим авторам удалось повысить прочность и биологическую совместимость сплава, подвергнутого КВД, при сохранении низкого модуля Юнга (43 ГПа) за счет формирования нанокристаллической структуры β -фазы [28]. В СПФ Ti–Zr–Nb, используя метод накопительного КВД, удалось получить структуру со средним размером зерна около 20 нм после 10 оборотов [22]. В этом же сплаве, подвергнутому ИПД методом равноканального углового прессования (РКУП) при 250°C, формируется нанокристаллическая структура β -фазы с некоторым количеством α'' - и ω -фаз, и повышается предел прочности на растяжение с 632 МПа в исходном состоянии до 990 МПа [21].

Динамическое деформационное старение (ДДС), происходящее во время пластической деформации, возникает в условиях высокой подвижности атомов внедрения. При этом одновременно идет процесс адсорбции атмосфер атомов внедрения на движущихся дислокациях, блокировка их движения и, как следствие, повторное зарождение новых дислокаций способных к движению [29]. Этот процесс в определенных температурно-скоростных диапазонах может сопровождаться прерывистой текучестью, которая проявляется на деформационных кривых в виде повторяющихся неоднородностей – зубцов различного типа. Такое влияние диффузионных процессов на поведение деформируемого материала называется эффектом Портевена–Ле Шателье [30]. Однако это не единственный механизм образования “зубчатого” течения. В работе [31] сплав Ti–15Mo в опытах на одноосное растяжение при температурах 575–775 К проявляет прерывистую текучесть, которая объясняется чередующимся возникновением и разрушением (полосами сдвига) частиц ω -фазы в окружении устойчивой β -фазы.

Применение низкотемпературной ИПД для формирования наноструктурного состояния в СПФ Ti–Zr–Nb, используемом в медицинских целях, требует более глубокого знания особенностей формирования структуры при развитии процессов ДДС. Протекание процессов ДДС в Ti–Zr–Nb СПФ с большей вероятностью можно ожидать при деформации в интервале температур от 200 до 600°C, когда происходит наиболее интенсивное выделение вторичных фаз [32]. Настоящая работа посвящена изучению особенностей термомеханического поведения и изменения фазового состояния сплава Ti–18Zr–15Nb при деформации в интервале температур от 100 до 600°C.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследовали сплав Ti–18Zr–15Nb (в ат. %), полученный методом четырехкратного вакуумного дугового переплава, что обеспечило однородное распределение компонентов по всему объему слитка и низкое содержание примесей. Слиток подвергли многостадийной мультисековой ковке при температурах 900–1000°C до диаметра 92 мм. Объектами исследования были цилиндрические образцы высотой 8 мм и диаметром 5 мм, вырезанные из торцевой части слитка.

Осадку образцов проводили с использованием комплекса физического моделирования Gleeble System 3800. Смазку на основе графита и нитрида бора применяли для уменьшения сил трения и

устранения растягивающих напряжений на поверхности деформируемого образца. Нагрев образца осуществляли прямым пропусканием тока. Для контроля температуры образца применяли контактную термopару. После деформации образцы охлаждали потоком аргона. Для изучения влияния температуры деформации изотермическое сжатие проводили в широком диапазоне температур деформации от 20 до 600°C с истинной (логарифмической) деформацией $e = 0.7$ при скорости деформации $\dot{\xi} = 0.1 \text{ с}^{-1}$. Для исследования влияния скорости деформации осадку при температурах 250 и 300°C проводили со скоростями деформации $\dot{\xi} = 0.1, 1$ и 10 с^{-1} . Для исследования влияния предварительной термообработки на деформационное поведение провели отжиги при температуре 300°C разной продолжительности ($\tau = 10, 60, 300, 600$ и 1200 с) с последующей деформацией при температуре 300°C и скорости $\dot{\xi} = 0.1 \text{ с}^{-1}$.

По полученным диаграммам напряжение – деформация определяли условный предел текучести ($\sigma_{0.2}$), максимальное напряжение ($\sigma_{\max}$) и степень деформации ($e_{\max}$), соответствующей достижению $\sigma_{\max}$. Рентгеноструктурный анализ поверхности образцов проводили на дифрактометре “DRON-3 X-ray” при комнатной температуре с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения в диапазоне углов 2θ от 20° до 75° с шагом 0.1° и экспозицией 3 с, использовали графитовый монохроматор. Твердость образцов по Виккерсу определяли с помощью твердомера Metkon Metallography. Среднее значение твердости (HV) рассчитывали по результатам не менее 10 измерений в каждой зоне деформации при нагрузке 1 кг и времени выдержки под нагрузкой 10 с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Влияние температуры деформации. Общий вид диаграмм напряжение–деформация (σ – e) и их увеличенные фрагменты, полученные при осадке в диапазоне температур 20–600°C со скоростью 0.1 с^{-1} , представлены на рис. 1а, 1б. Зависимости $\sigma_{0.2}$, $\sigma_{\max}$ и степени деформации $e_{\max}$, соответствующей достижению $\sigma_{\max}$, от температуры деформации приведены на рис. 1в. Максимальное сопротивление деформации, характеризующееся значениями $\sigma_{0.2}$ и $\sigma_{\max}$, достигается при температурах 20 и 100°C. При этом пластичность сплава при комнатной температуре в два раза ниже. Повышение температуры до 200°C приводит к резкому снижению сопротивления деформации, а при дальнейшем повышении температуры до 300°C, из-за предполагаемого выделения частиц избыточной ω фазы, значения $\sigma_{\max}$ увеличивают-

ся. Дальнейшее повышение температуры до 600°C сопровождается монотонным снижением $\sigma_{\max}$ (рис. 1в). Условный предел текучести с повышением температуры деформации выше 200°C уменьшается монотонно, что объясняется минимальным вкладом эффекта ДДС в упрочнение материала за короткое время $\leq 12 \text{ с}$ воздействия нагрева до заданной температуры. Значения деформации $e_{\max}$, соответствующие достижению $\sigma_{\max}$, при температурах деформации от 100 до 400°C равны максимальной в рамках испытания истинной деформации $e = 0.7$. При дальнейшем повышении температуры испытания максимальное сопротивление деформации достигается при меньших значениях деформации (при 500°C $e_{\max} = 0.6$, при 600°C $e_{\max} = 0.35$). При этом возникает стадия установившегося течения, свидетельствующая об установлении динамического равновесия процессов динамического упрочнения и разупрочнения, вероятно, динамической полигонизации [33].

Увеличенные фрагменты кривых деформации (рис. 1б) иллюстрируют систематические колебания напряжений в диапазоне температур от 200 до 400°C. При температурах выше и ниже указанного диапазона такие колебания не возникают. С повышением температуры деформации от 200 до 400°C амплитуда колебаний увеличивается. Наблюдаемые колебания, повторяющиеся с высокой частотой, возможно, формируются в результате взаимодействия примесей или вакансий с дислокациями вследствие диффузии атомов растворенного вещества, что приводит к повторению циклов закрепления подвижных дислокаций и освобождения их из окружающих атмосфер атомов примеси [30, 34, 35].

Также можно предположить, что наблюдаемые колебания объясняются эффектом Ле-Шателье [30], который характерен для процесса динамического деформационного старения. Эффект Ле-Шателье наблюдается при температурах активного выделения ω -фазы. Banerjee и др. предложили следующий механизм “зубчатого течения”: падение нагрузки объясняется резким течением, связанным с образованием полос деформации, внутри которых разрушаются частицы ω -фазы, а последующий рост нагрузки происходит в результате закрепления дислокаций динамически сформированными частицами ω -фазы [31]. Несмотря на то, что эффект Ле-Шателье наблюдается при температуре активного выделения ω -фазы, для объяснения природы возникновения прерывистой текучести необходимо провести дополнительные исследования.

Рентгеновские дифрактограммы сплава в исходном состоянии и после осадки при температу-

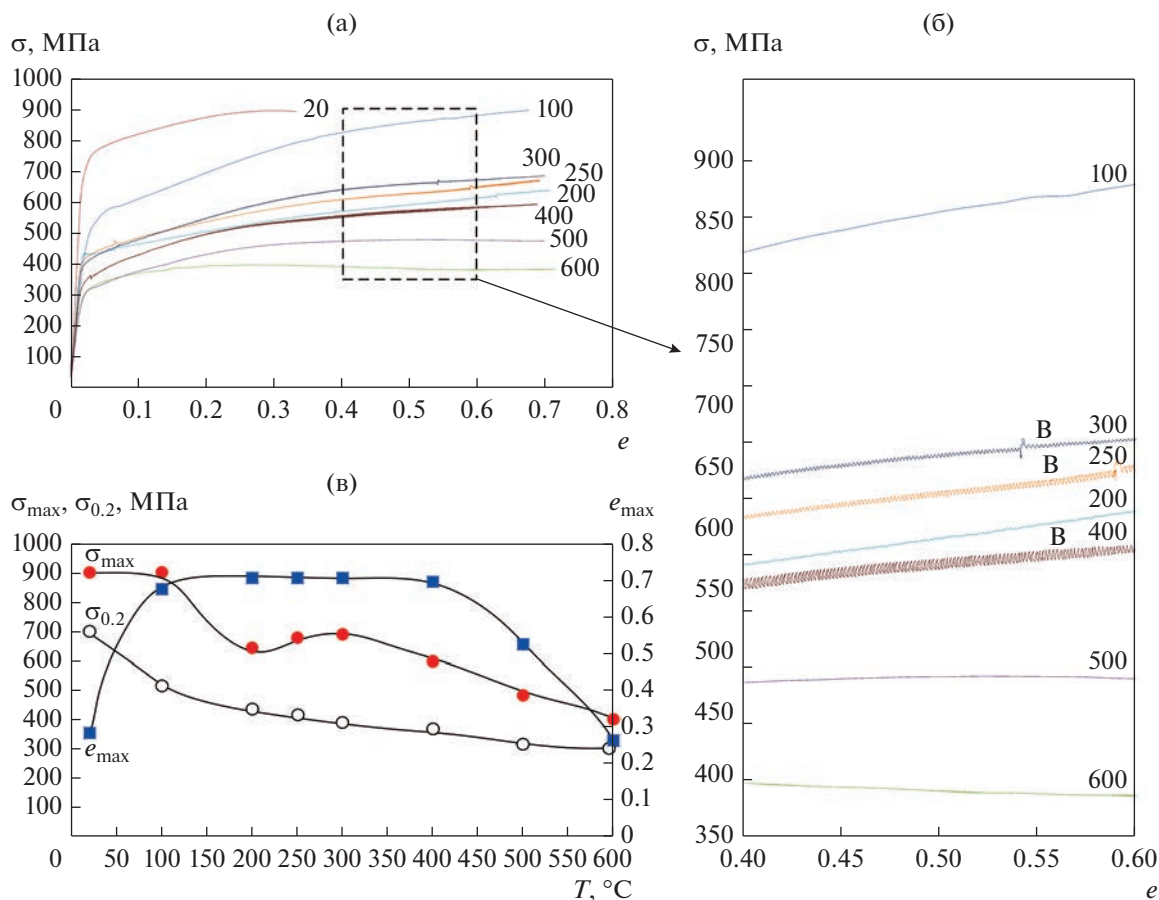


Рис. 1. а – Кривые течения сплава Ti–18Zr–15Nb в диапазонах температур 20–600 °C при скорости деформации $\dot{\xi} = 0.1 \text{ с}^{-1}$; б – увеличенные фрагменты кривых течения; в – параметры кривых течения в зависимости от температуры деформации: условный предел текучести $\sigma_{0.2}$, максимальное напряжение деформации $\sigma_{\max}$, деформация $e_{\max}$, соответствующая достижению $\sigma_{\max}$.

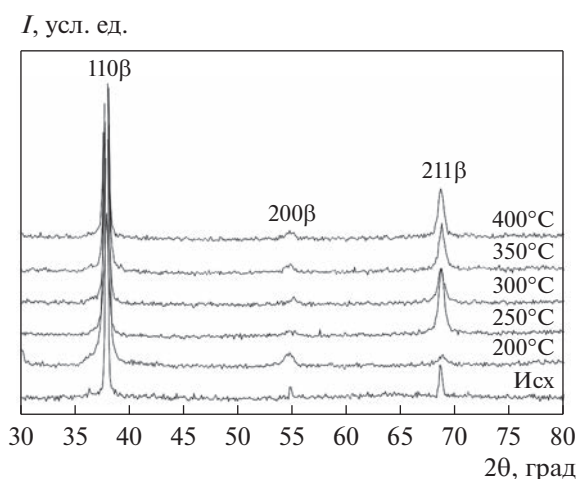


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы сплава Ti–Zr–Nb после деформации со скоростью 0.1 с^{-1} в интервале температур 200–400 °C.

рах 200–400 °C представлены на рис. 2. Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что сплав при данных режимах обработки находится в однофазном β -состоянии. Линии вторичных фаз на приведенных рентгенограммах не заметны. Деформация способствует значительному уширению рентгеновской линии 110 β , что свидетельствует об увеличении дефектности кристаллической решетки (табл. 1). В результате термомеханического воздействия периода решетки β -фазы в пределах погрешности измерения не изменяется.

Твердость сплава возрастает с 220 HV перед деформацией до ≈ 250 HV после осадки при 20 °C и медленно снижается после деформации при температурах от 20 до 300 °C (рис. 3). Повышение температуры осадки до 350 °C снижает твердость на 10%, вследствие ускорения процессов динамического разупрочнения – до уровня твердости сплава в исходном состоянии. После осадки при

500–600°C твердость сплава оказывается даже немного ниже уровня исходного состояния.

Влияние скорости деформации. Деформационные кривые и зависимость температуры образца от истинной деформации при температурах 250 и 300°C и скоростях 0.1, 1 и 10 с⁻¹ представлены на рис. 4а, 4б. В обоих случаях при скорости 0.1 с⁻¹ температура процесса остается неизменной. При скорости деформации $\xi = 1$ с⁻¹, несмотря на повышение температуры образцов в связи с деформационным разогревом, поведение кривых течения схоже с поведением при $\xi = 0.1$ с⁻¹. С увеличением скорости деформации до $\xi = 10$ с⁻¹ за счет деформационного разогрева температура образца повышается настолько, что происходит явное, скачкообразное снижение напряжения начиная с $e \approx 0.3$, в случае нагружения как при 250°C, так и при 300°C. Следует отметить, что при 250°C и этой скорости деформации $\sigma_{\max}$ достигается при $e_{\max} \geq 0.3$, а после снижения напряжения сразу начинается стадия установившегося течения. При 300°C $\sigma_{\max} = 570$ МПа достигается при $e_{\max} \leq 0.3$, а затем наблюдается резкое снижение напряжения с последующим монотонным ростом (рис. 4а, 4б). Характер колебаний напряжений на кривых течения (рис. 4в, 4г) классифицирован в соответствии с принятым в [34, 36, 37] обозначением. При низкой скорости деформации 0.1 с⁻¹ наблюдаются высокочастотные колебания относительно среднего уровня значений нагрузки — зубья текучести типа В. Они возникают при многократном торможении и освобождении подвижных дислокаций из-за высокой подвижности атомов растворенного вещества [37]. При скорости деформации 10 с⁻¹ после достижения максимального напряжения пластическое течение имеет волнообразную форму с низкой частотой повторений — зубья текучести типа D, появление которых обусловлено повышением скорости и температуры деформации. При сопоставлении особенностей пластического течения типа В при скорости 0.1 с⁻¹ и типа D при 10 с⁻¹ следует иметь в виду, что указанная типизация проведена на основе зависимости напряжения и частоты его осцилляций от степени деформации. При этом не учитывается в явном виде фактор времени, определяющий развитие диффузионных процессов динамического разупрочнения.

Изменение параметров кривых течения в зависимости от скорости деформации представлено на рис. 4д, 4е. С увеличением скорости деформации при температуре деформации 300°C $\sigma_{\max}$ постепенно снижается. При температуре деформации 250°C максимальное сопротивление деформации незначительно возрастает при повы-

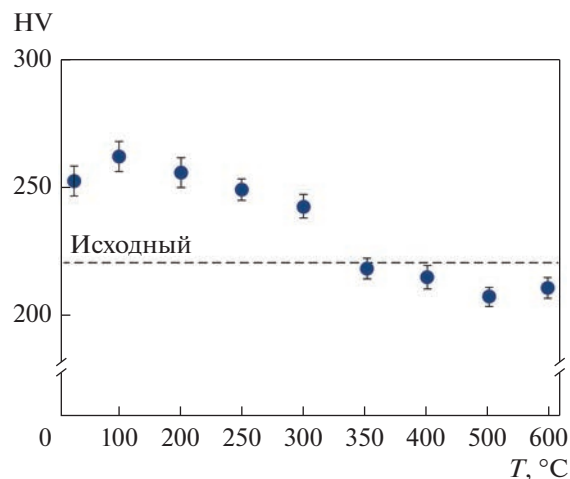


Рис. 3. Влияния температуры деформации со скоростью $\xi = 0.1$ с⁻¹ на твердость сплава Ti–18Zr–15Nb.

шении скорости до $\xi = 1$ с⁻¹, затем уменьшается с повышением скорости до $\xi = 10$ с⁻¹. С увеличением скорости деформации условный предел текучести $\sigma_{0.2}$ возрастает как при 250°C, так и при 300°C. При скорости деформации $\xi = 10$ с⁻¹ вне зависимости от температуры осадки $e_{\max}$ снижается до 0.3. Исходя из характера кривых течения, очевидно, что сплав Ti–18Zr–15Nb проявляет высокую чувствительность к скорости деформации при температурах 250–300°C. Поскольку поведение кривых течения при $\xi = 10$ с⁻¹ нестабильно, обработка давлением сплава методами, для которых характерна высокая скорость деформации (ковка, штамповка), не рекомендуется при температурах 250–300°C.

Измерения твердости после осадки при 250–300°C, показали, что скорость деформации не способствует изменению прочностных характе-

Таблица 1. Период решетки и ширина рентгеновских линий β -фазы сплава Ti–Zr–Nb после деформации со скоростью 0.1 с⁻¹ в интервале температур 200–400°C

Температура, °C	a , Å	$B_{110\beta}$, 2 Θ , град
400	3.343 ± 0.002	0.39 ± 0.02
350	3.343 ± 0.002	0.39 ± 0.02
300	3.343 ± 0.002	0.41 ± 0.02
250	3.340 ± 0.002	0.52 ± 0.03
200	3.340 ± 0.006	0.45 ± 0.03
900 (исходный)	3.348 ± 0.003	0.21 ± 0.02

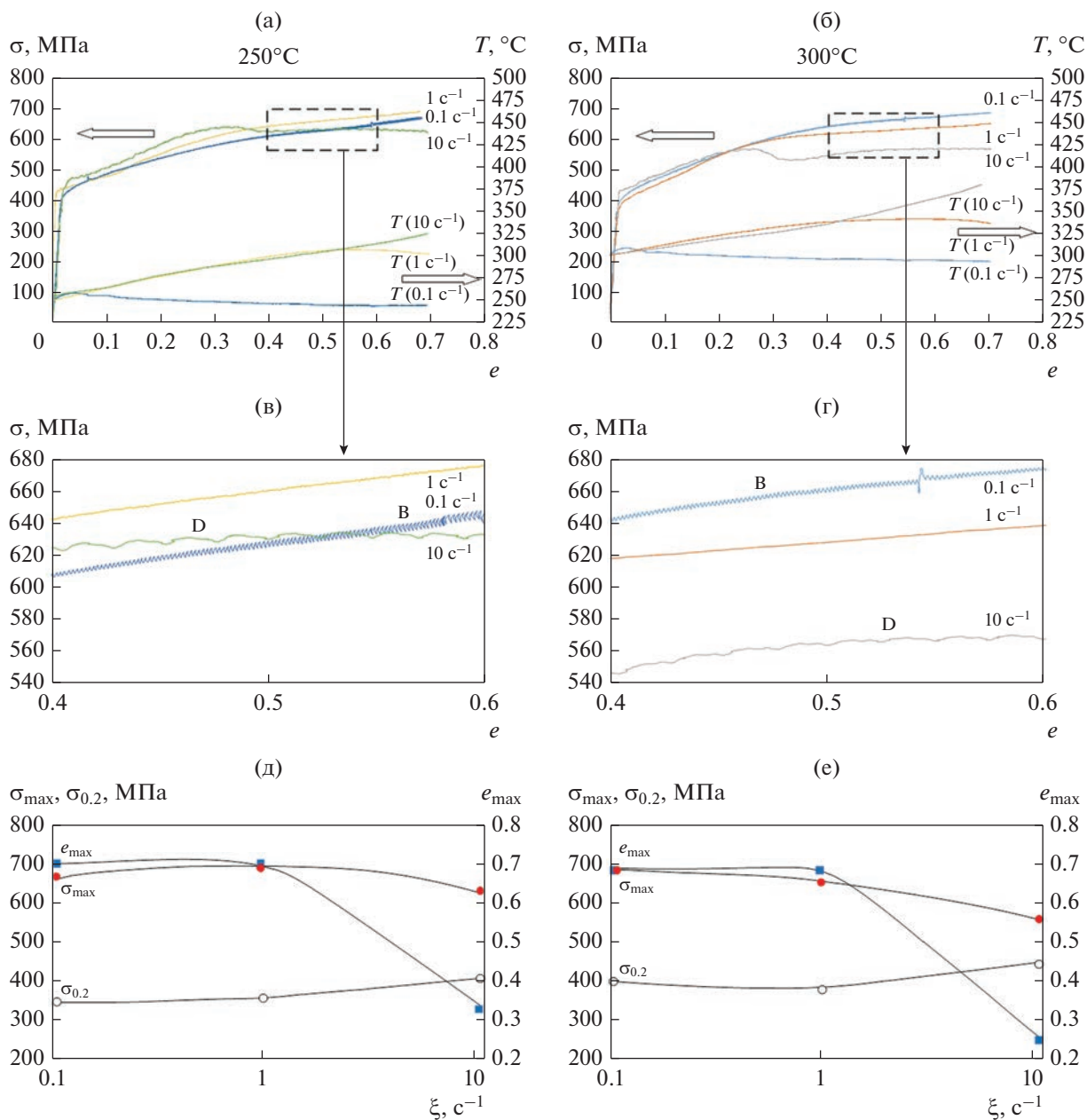


Рис. 4. Кривые течения сплава Ti–18Zr–15Nb при скоростях 0.1, 1 и 10 c^{-1} при температурах: а – 250; б – 300°C; в, г – увеличенные фрагменты кривых течения. Параметры кривых течения (e_{max} , σ_{max} , $\sigma_{0.2}$) в зависимости от скорости деформации при температурах деформации: д – 250; е – 300°C.

ристик сплава: твердость незначительно изменяется в диапазоне 240–250 HV.

Влияние предварительного старения. На рис. 5 представлены кривые деформации при 300°C со скоростью $\xi = 0.1 \text{ c}^{-1}$ после предварительной термообработки (старение при 300°C в течение 10–1200 с) и зависимость параметров кривых течения (e_{max} , σ_{max} , $\sigma_{0.2}$) от времени старения. Максимальные напряжения σ_{max} достигнуты при максимальной деформации $e = 0.7$ после всех режимов ста-

рения (рис. 5а). Увеличение времени старения способствует постепенному упрочнению сплава и соответствующему росту σ_{max} и $\sigma_{0.2}$. Наибольшее упрочнение достигается после наиболее длительного старения в течение 1200 с (рис. 5б).

На рис. 6 представлены рентгеновские дифрактограммы, полученные с поверхности образцов после старения при 300°C с выдержкой 10–1200 с до деформации и после деформации составленных по этим режимам образцов со скоростью

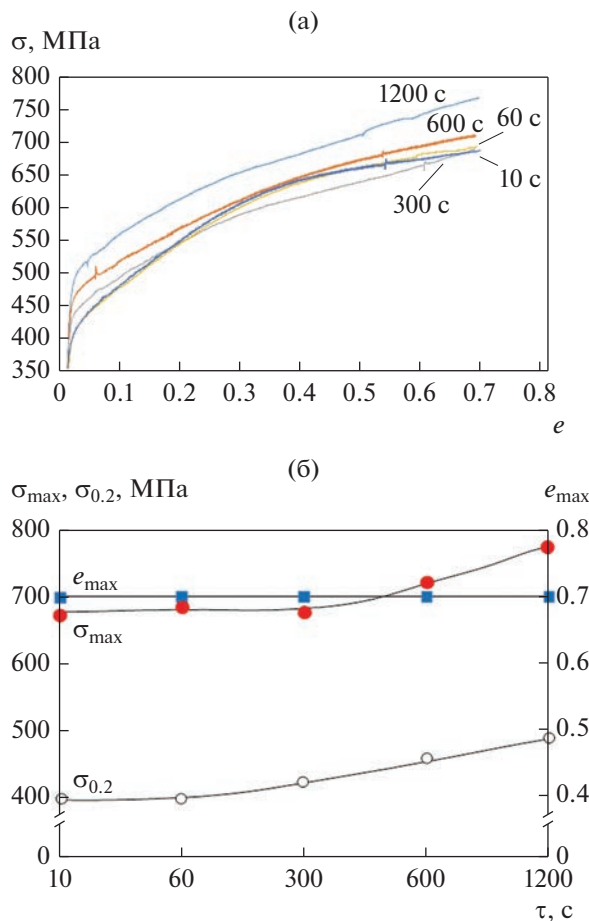


Рис. 5. а – Кривые течения сплава Ti–18Zr–15Nb после старения при 300°C с выдержкой 10–1200 с при скорости деформации $\dot{\epsilon} = 0.1 \text{ с}^{-1}$; б – зависимость $\sigma_{\max}$, $e_{\max}$ и $\sigma_{0.2}$ от времени старения при 300°C.

0.1 с^{-1} при температуре 300°C до $e = 0.7$. Величина периода решетки β -фазы, сохраняется в пределах 3.340–3.348 Å (табл. 2).

С повышением времени старения ширина рентгеновских линий β -фазы непрерывно увеличивается (рис. 7), что следует связать с увеличением искажения ее кристаллической решетки вследствие выделения когерентных частиц ω -фазы. Деформация при 300°C после старения приводит к значительному уширению линии $\{110\}$ β -фазы в случае кратковременного старения. Затем ширина рентгеновской линии стабилизируется и мало изменяется в зависимости от предшествующей термической обработки (рис. 7). Следует отметить, что ширина линии $\{110\}$ β -фазы после длительного старения соответствует ее ширине после такого старения и последующей деформации.

Также рентгеноструктурный анализ показал, что после отжига с выдержкой более 300 с наблюдаются очень слабые линии ω -фазы (рис. 6а), а для деформированных после старения сплавов

слабая и значительно уширенная линия $\{111\}_{\omega}$ наблюдается только в случае 1200 с предварительного старения (рис. 6б). Из сравнения ширины про-

Таблица 2. Период решетки и ширина рентгеновской линии $\{110\}$ β -фазы сплава Ti–Zr–Nb после старения при температуре 300°C с выдержкой 10–1200 с и после последующей деформации при 300°C

Вид обработки	τ , с	a , Å	$B_{110\beta}$, 2Θ , град
Старение при 300°C	10	3.343 ± 0.002	0.28 ± 0.02
	60	3.347 ± 0.003	0.32 ± 0.02
	300	3.345 ± 0.002	0.34 ± 0.02
	600	3.341 ± 0.002	0.41 ± 0.03
	1200	3.348 ± 0.003	0.47 ± 0.03
Старение при 300°C + деформация при 300°C	10	3.343 ± 0.002	0.41 ± 0.03
	60	3.345 ± 0.002	0.45 ± 0.03
	300	3.340 ± 0.005	0.51 ± 0.03
	600	3.340 ± 0.003	0.47 ± 0.03
	1200	3.343 ± 0.002	0.47 ± 0.03

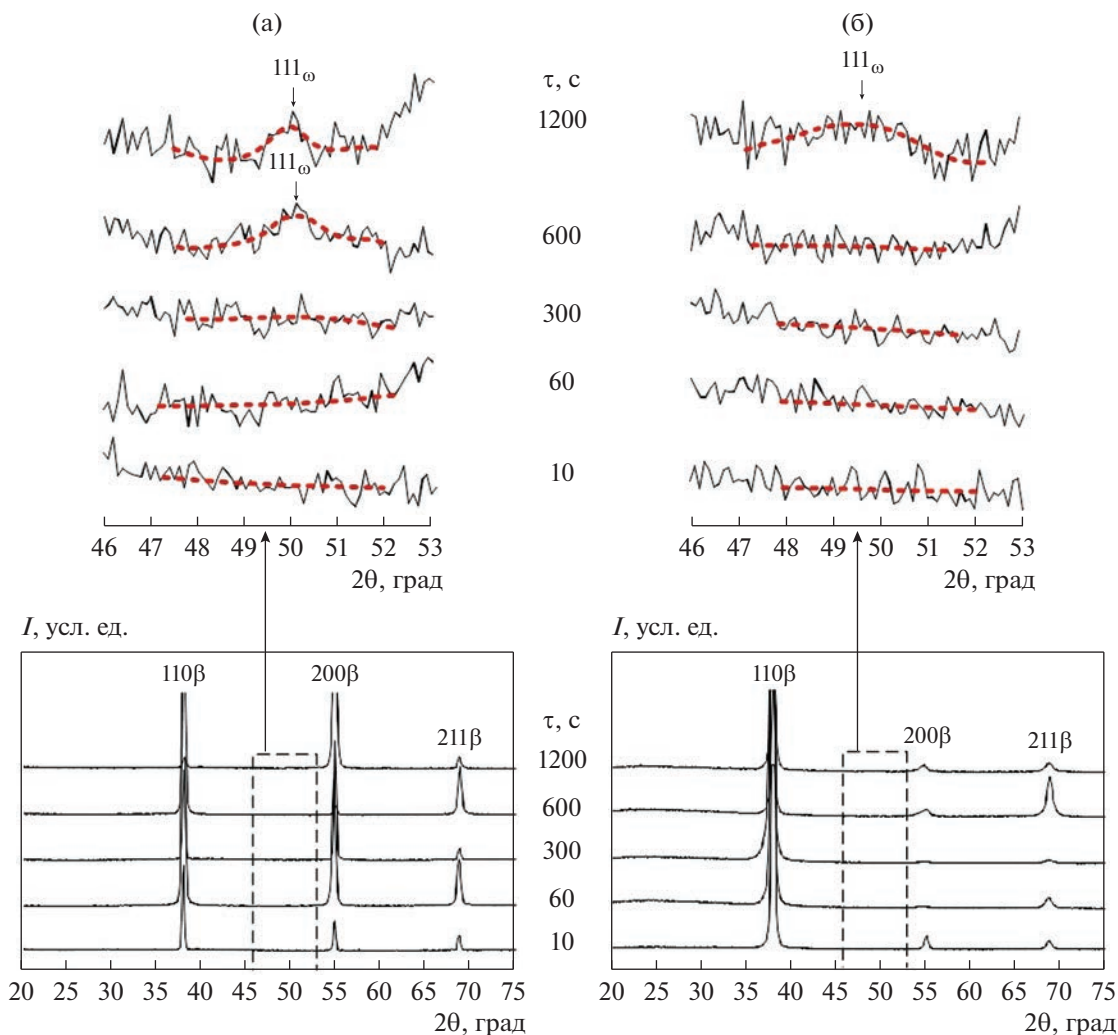


Рис. 6. Рентгеновские дифрактограммы сплава Ti–Zr–Nb и их выделенные фрагменты после: а – отжига при температуре 300°C разной продолжительности; б – отжига при 300°C и деформации при температуре 300°C.

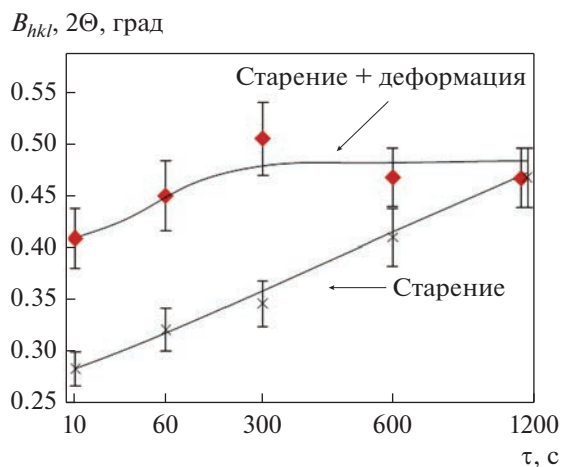


Рис. 7. Зависимости ширины рентгеновской линии 110_{β} от времени старения при 300°C сплава непосредственно после старения и подвергнутого деформации при 300°C после старения.

филей $\{111\}_{\omega}$ можно сделать вывод о значительно меньшем размере частиц ω -фазы в деформированном после старения сплаве (в том числе, возможно, за счет диспергирования существовавших до деформации частиц) и большем искажении ее решетки по сравнению с характеристиками, полученными после статического старения. Количественная оценка ω -фазы по полученным рентгеновским дифрактограммам не представляется возможной.

Твердость сплава закономерно увеличивается с увеличением времени старения как в деформированном, так и в недеформированном состоянии (рис. 8). В сплаве после деформации уровень твердости систематически выше. Значительное увеличение твердости недеформированного сплава наблюдается после старения в течение 600 с. С увеличением времени старения она приближается к уровню твердости сплава, деформированно-

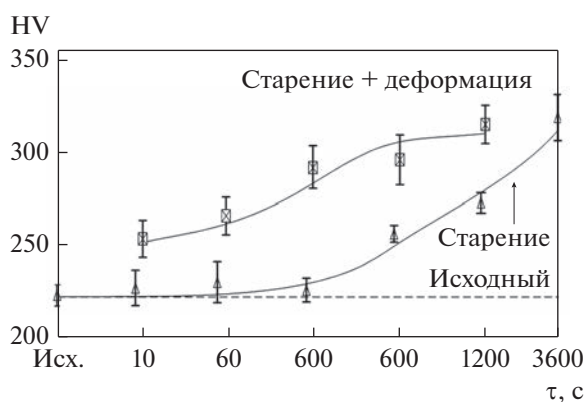


Рис. 8. Изменение твердости в зависимости от времени старения деформированного и недеформированного сплава.

го после старения в течение 1200 с, и достигает его в случае старения в течение 3600 с. Отмеченные закономерности изменения твердости хорошо согласуются с изменениями ширины рентгеновской линии β -фазы (см. рис. 7)

ВЫВОДЫ

По результатам исследования деформационно-термического поведения сплава Ti–18Zr–15Nb ат. % с памятью формы при низких температурах 20–600°C и скоростях деформации 0.1, 1 и 10 с⁻¹ можно сделать следующие выводы:

1. Максимальное сопротивление деформации со скоростью 0.1 с⁻¹ достигается при температурах 20 и 100°C. С дальнейшим повышением температуры деформации условный предел текучести $\sigma_{0.2}$ непрерывно снижается. При этом в интервале температур деформаций 250–300°C наблюдается увеличение максимального напряжения σ_{max} со слабым пиком при 300°C, связанное с протеканием динамического деформационного старения, сопровождающегося выделением частиц избыточной ω -фазы. Максимальное сопротивление деформации σ_{max} при температурах до 400°C достигается при наибольшей использованной в эксперименте деформации $\epsilon = 0.7$, а при более высоких температурах (500 и 600°C) — при меньших значениях деформации; при этом возникает стадия установившегося течения.

2. В диапазоне температур от 200 до 400°C при деформации со скоростью 0.1 с⁻¹ на кривых течения наблюдаются колебания, возникающие вследствие многократного торможения и освобождения подвижных дислокаций из-за высокой подвижности атомов растворенного вещества. Амплитуда колебаний увеличивается с повышением температуры испытания до 400°C.

3. Повышение скорости деформации при температурах 250–300°C оказывает сильное влияние на деформационное поведение сплава из-за значительного повышения температуры в процессе деформации и соответствующего уменьшения концентрации дефектов кристаллической решетки. С увеличением скорости деформации до $\dot{\epsilon} = 10$ с⁻¹ наблюдается явное скачкообразное снижение напряжения, начиная с $\epsilon \approx 0.3$, после чего кривая пластического течения приобретает волнообразную форму с низкой частотой колебаний напряжения.

4. Рентгеноструктурный анализ показал, что основной фазой после всех режимов термомеханических испытаний является ОЦК- β -фаза. При отжиге 300°C и выдержке более 300 с наблюдаются слабые линии ω -фазы, а при деформации после старения выделяется мелкодисперсная ω -фаза и, по-видимому, диспергируется исходная. Этим можно объяснить наблюдение слабой и значительно уширенной рентгеновской линии $\{111\}_{\omega}$ только после длительной выдержки (1200 с).

5. Увеличение времени выдержки при 300°C приводит к постепенному упрочнению сплава за счет выделения и роста дисперсной ω -фазы и, как следствие, повышению его твердости до уровня твердости сплава, деформированного при этой температуре.

Полученные зависимости термомеханического поведения сплавов на основе Ti–Zr–Nb могут быть использованы для численного моделирования процессов обработки металлов давлением в программе Qform и для последующей разработки технологий ТМО, в частности, включающих интенсивную пластическую деформацию.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-63-47063). Авторы выражают благодарность Ахмаду Отабеку Бахтиержону угли за помощь в проведении экспериментальной работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Miyazaki S., Kim H.Y., Hosoda H. Development and Characterization of Ni-Free Ti-Base Shape Memory and Superelastic Alloys // Mater. Sci. Eng. A. 2006. V. 438. P. 18–24.
2. Biesiekierski A., Wang J., Abdel-Hady Gepreel M., Wen C. A New Look at Biomedical Ti-Based Shape Memory Alloys // Acta Biomater. 2012. V. 8. P. 1661–1669.
3. Prokoshkin S., Brailovski V., Dubinskiy S., Zhukova Y., Sheremetyev V., Konopatsky A., Inaekyan K. Manufacturing, Structure Control, and Functional Testing of Ti–Nb-Based SMA for Medical Application // Shape Mem. Superelasticity. 2016. V. 2. P. 130–144.
4. Sheremetyev V., Petrzhik M., Zhukova Y., Kazakbiev A., Arkhipova A., Moisenovich M., Prokoshkin S., Brailovski V.

- Structural, Physical, Chemical, and Biological Surface Characterization of Thermomechanically Treated Ti–Nb–Based Alloys for Bone Implants // *J. Biomed. Mater. Res. – Part B Appl. Biomater.* 2020. V. 108. P. 647–662.
5. Kim H.Y., Fu J., Tobe H., Kim J.H., Miyazaki S. Crystal Structure, Transformation Strain, and Superelastic Property of Ti–Nb–Zr and Ti–Nb–Ta Alloys // *Shape Mem. Superelasticity*. 2015. V. 1. P. 107–116.
 6. Kudryashova A., Sheremetyev V., Lukashevich K., Cheverikin V., Inaekyan K., Galkin S., Prokoshkin S., Brailovski V. Effect of a Combined Thermomechanical Treatment on the Microstructure, Texture and Superelastic Properties of Ti–18Zr–14Nb Alloy for Orthopedic Implants // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 843. P. 156066.
 7. Lukashevich K.E., Sheremetyev V.A., Kudryashova A.A., Derkach M.A., Andreev V.A., Galkin S.P., Prokoshkin S.D., Brailovski V. Effect of Forging Temperature on the Structure, Mechanical and Functional Properties of Superelastic Ti–Zr–Nb Bar Stock for Biomedical Applications // *Lett. Mater.* 2022. V. 12. P. 54–58.
 8. Sheremetyev V., Dubinskiy S., Kudryashova A., Prokoshkin S., Brailovski V. In Situ XRD Study of Stress- and Cooling-Induced Martensitic Transformations in Ultrafine- and Nano-Grained Superelastic Ti–18Zr–14Nb Alloy // *J. Alloys Compd.* 2022. V. 902. P. 163704.
 9. Lukashevich K., Sheremetyev V., Komissarov A., Cheverikin V., Andreev V., Prokoshkin S., Brailovski V. Effect of Cooling and Annealing Conditions on the Microstructure, Mechanical and Superelastic Behavior of a Rotary Forged Ti–18Zr–15Nb (at %) Bar Stock for Spinal Implants // *J. Funct. Biomater.* 2022. V. 13. P. 259.
 10. Sheremetyev V., Lukashevich K., Kreitchberg A., Kudryashova A., Tsaturyants M., Galkin S., Andreev V., Prokoshkin S., Brailovski V. Optimization of a Thermomechanical Treatment of Superelastic Ti–Zr–Nb Alloys for the Production of Bar Stock for Orthopedic Implants // *J. Alloys Compd.* 2022. V. 928. P. 167143.
 11. Hickman B.S. The Formation of Omega Phase in Titanium and Zirconium Alloys: A Review // *J. Mater. Sci.* 1969. V. 4. P. 554–563.
 12. Ng H.P., Douguet E., Bettles C.J., Muddle B.C. Age-Hardening Behaviour of Two Metastable Beta-Titanium Alloys // *Mater. Sci. Eng. A*. 2010. V. 527. P. 7017–7026.
 13. Ballor J., Li T., Prima F., Boehlert C.J., Devaraj A. A Review of the Metastable Omega Phase in Beta Titanium Alloys: The Phase Transformation Mechanisms and Its Effect on Mechanical Properties // *Int. Mater. Rev.* 2022. V. 68. P. 1–20.
 14. Lee C.M., Ju C.P., Lin J.H.C. Structure – Property Relationship of Cast Ti–Nb Alloys // *J. Oral Rehabil.* 2002. V. 29. P. 314–322.
 15. Hon Y.-H., Wang J.-Y., Pan Y.-N. Composition/Phase Structure and Properties of Titanium–Niobium Alloys // *Mater. Trans.* 2003. V. 44. P. 2384–2390.
 16. Niinomi M. Improvement in Mechanical Performance of Low-Modulus β -Ti–Nb–Ta–Zr System Alloys by Microstructural Control via Thermomechanical Processing // *Int. J. Mod. Phys. B*. 2008. V. 22. P. 2787–2795.
 17. Niinomi M. Fatigue Performance and Cyto-Toxicity of Low Rigidity Titanium Alloy, Ti–29Nb–13Ta–4.6Zr // *Biomaterials*. 2003. V. 24. P. 2673–2683.
 18. Málek J., Hnilica F., Veselý J., Smola B., Bartáková S., Vaněk J. The Influence of Chemical Composition and Thermo-Mechanical Treatment on Ti–Nb–Ta–Zr Alloys // *Mater. Des.* 2012. V. 35. P. 731–740.
 19. Al-Zain Y., Kim H.Y., Koyano T., Hosoda H., Miyazaki S. A Comparative Study on the Effects of the ω and α Phases on the Temperature Dependence of Shape Memory Behavior of a Ti–27Nb Alloy // *Scr. Mater.* 2015. V. 103. P. 37–40.
 20. Li S., Choi M.-Seon, Nam T.-Hyun. Role of Fine Nano-Scaled Isothermal Omega Phase on the Mechanical and Superelastic Properties of a High Zr-Containing Ti–Zr–Nb–Sn Shape Memory Alloy // *Mater. Sci. Eng. A*. 2020. V. 782. P. 139278.
 21. Lin Z., Wang L., Xue X., Lu W., Qin J., Zhang D. Microstructure Evolution and Mechanical Properties of a Ti–35Nb–3Zr–2Ta Biomedical Alloy Processed by Equal Channel Angular Pressing (ECAP) // *Mater. Sci. Eng. C*. 2013. V. 33. P. 4551–4561.
 22. Gunderov D., Prokoshkin S., Churakova A., Sheremetyev V., Ramazanov I. Effect of HPT and Accumulative HPT on Structure Formation and Microhardness of the Novel Ti18Zr15Nb Alloy // *Mater. Lett.* 2021. V. 283. P. 128819.
 23. Sheremetyev V., Churakova A., Derkach M., Gunderov D., Raab G., Prokoshkin S. Effect of ECAP and Annealing on Structure and Mechanical Properties of Metastable Beta Ti–18Zr–15Nb (at. %) Alloy // *Mater. Lett.* 2021. V. 305. P. 130760.
 24. Singh A.K., Mohan M., Divakar C. Pressure-Induced Alpha-Omega Transformation in Titanium: Features of the Kinetics Data // *J. Appl. Phys.* 1983. V. 54. P. 5721–5726.
 25. Errandonea D., Meng Y., Somayazulu M., Häusermann D. Pressure-Induced $\alpha \rightarrow \omega$ Transition in Titanium Metal: A Systematic Study of the Effects of Uniaxial Stress // *Phys. B. Condens. Matter*. 2005. V. 355. P. 116–125.
 26. Ivanisenko Y., Kilmametov A., Rösner H., Valiev R.Z. Evidence of $\alpha \rightarrow \omega$ Phase Transition in Titanium after High Pressure Torsion. *Int. J. Mater. Res.* 2008. V. 99. P. 36–41.
 27. Wang Y.B., Zhao Y.H., Lian Q., Liao X.Z., Valiev R.Z., Ringer S.P., Zhu Y.T., Lavernia E.J. Grain Size and Reversible Beta-to-Omega Phase Transformation in a Ti Alloy // *Scr. Mater.* 2010. V. 63. P. 613–616.
 28. Xie K.Y., Wang Y., Zhao Y., Chang L., Wang G., Chen Z., Cao Y., Liao X., Lavernia E.J., Valiev R.Z., Sarrafpour B., Zoellner H., Ringer S.P. Nanocrystalline β -Ti Alloy with High Hardness, Low Young's Modulus and Excellent In Vitro Biocompatibility for Biomedical Applications // *Mater. Sci. Eng. C*. 2013. V. 33. P. 3530–3536.

29. *Cottrell A.H.* Theory of Dislocations // *Prog. Met. Phys.* 1949. V. 1. P. 77–126.
30. *Caillard D.* Dynamic Strain Ageing in Iron Alloys: The Shielding Effect of Carbon // *Acta Mater.* 2016. V. 112. P. 273–284.
31. *Banerjee S., Naik U.M.* Plastic Instability in an Omega Forming Ti–15% Mo Alloy // *Acta Mater.* 1996. V. 44. P. 3667–3677.
32. *Gunderov D., Kim K., Gunderova S., Churakova A., Lebedev Y., Nafikov R., Derkach M., Lukashevich K., Sheremetyev V., Prokoshkin S.* Effect of High-Pressure Torsion and Annealing on the Structure, Phase Composition, and Microhardness of the Ti–18Zr–15Nb (at %) Alloy // *Mater.* 2023. V. 16. P. 1754.
33. *Humphreys F.J., Hatherly M.* Recrystallization and Related Annealing Phenomena // Elsevier. 2012. 520 p.
34. *Rodriguez P.* Serrated Plastic Flow // *Bull. Mater. Sci.* 1984. V. 6. P. 653–663.
35. *Avalos M., Alvarez-Armas I., Armas A.F.* Dynamic Strain Aging Effects on Low-Cycle Fatigue of AISI 430F // *Mater. Sci. Eng. A.* 2009. V. 513–514. P. 1–7.
36. *Tjong S.C., Zhu S.M.* Tensile Deformation Behavior and Work Hardening Mechanism of Fe–28Mn–9Al–0.4C and Fe–28Mn–9Al–1C Alloys // *Mater. Trans. JIM.* 1997. V. 38. P. 112–118.
37. *Choudhary B.K., Samuel E.I., Sainath G., Christopher J., Mathew M.D.* Influence of Temperature and Strain Rate on Tensile Deformation and Fracture Behavior of P92 Ferritic Steel // *Metall. Mater. Trans. A. Phys. Metall. Mater. Sci.* 2013. V. 44. P. 4979–4992.