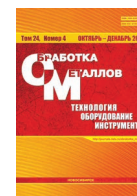




# Обработка металлов (технология • оборудование • инструменты)

Сайт журнала: [http://journals.nstu.ru/obrabotka\\_metallov](http://journals.nstu.ru/obrabotka_metallov)



## Влияние деформационной обработки на микроструктуру и механические свойства сплава Ti-42Nb-7Zr

Анна Ерошенко<sup>1, a, \*</sup>, Елена Легостаева<sup>1, b</sup>, Иван Глухов<sup>1, c</sup>, Павел Уваркин<sup>1, d</sup>, Алексей Толмачев<sup>1, e</sup>,  
Никита Лугинин<sup>1, 2, f</sup>, Владимир Батаев<sup>3, g</sup>, Иван Иванов<sup>3, h</sup>, Юрий Шаркеев<sup>1, 2, i</sup>

<sup>1</sup> Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Академический проспект, 2/4, 634055, Томск, Россия

<sup>2</sup> Национальный исследовательский Томский политехнический университет, пр. Ленина, 30, г. Томск, 634050, Россия

<sup>3</sup> Новосибирский государственный технический университет, проспект Карла Маркса, 20, г. Новосибирск, 630073, Россия

<sup>a</sup> <https://orcid.org/0000-0001-8812-9287>, [eroshenko@ispms.ru](mailto:eroshenko@ispms.ru), <sup>b</sup> <https://orcid.org/0000-0003-3684-9930>, [lego@ispms.ru](mailto:lego@ispms.ru),

<sup>c</sup> <https://orcid.org/0000-0001-5557-5950>, [gia@ispms.ru](mailto:gia@ispms.ru), <sup>d</sup> <https://orcid.org/0000-0003-1169-3765>, [uvarkin@ispms.ru](mailto:uvarkin@ispms.ru),

<sup>e</sup> <https://orcid.org/0000-0003-4669-8478>, [tolmach@ispms.ru](mailto:tolmach@ispms.ru), <sup>f</sup> <https://orcid.org/0000-0001-6504-8193>, [nikishek90@gmail.com](mailto:nikishek90@gmail.com),

<sup>g</sup> <https://orcid.org/0000-0003-1721-2002>, [bataev@corp.nstu.ru](mailto:bataev@corp.nstu.ru), <sup>h</sup> <https://orcid.org/0000-0001-5021-0098>, [i.ivanov@corp.nstu.ru](mailto:i.ivanov@corp.nstu.ru),

<sup>i</sup> <https://orcid.org/0000-0001-5037-245X>, [sharkeev@ispms.ru](mailto:sharkeev@ispms.ru)

### ИНФОРМАЦИЯ О СТАТЬЕ

УДК 539.4; 539.25

#### История статьи:

Поступила: 21 сентября 2022

Рецензирование: 14 октября 2022

Принята к печати: 03 ноября 2022

Доступно онлайн: 15 декабря 2022

#### Ключевые слова:

Сплав Ti-Nb-Zr

Интенсивная пластическая деформация

Ультрамелкозернистая структура

Механические свойства

Фазовый состав

#### Финансирование:

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований СО РАН, проект FWRW-2021-0004 на 2021–2024 гг. Исследования выполнены на экспериментальном оборудовании ЦКП «Нанотех» ИФПМ СО РАН.

### АННОТАЦИЯ

**Введение.** Интерес современного медицинского материаловедения направлен на разработку бета-сплавов тройных систем (TNZ) на основе титана, ниобия и циркония с низким модулем упругости, сопоставимым с модулем упругости кости. Однако их широкое применение в медицине ограничено недостаточными высокими прочностными свойствами, такими как пределы текучести, прочности, усталостной прочности, циклической долговечности и др. Формирование объемной ультрамелкозернистой структуры в титановых сплавах методами интенсивной пластической деформации позволяет обеспечить значительное повышение механических свойств без легирования «токсичными» элементами. **Целью работы** являлось обнаружение влияния деформационного воздействия (многоходовой прокатки и *abc*-прессования в сочетании с прокаткой) на микроструктуру и механические свойства сплава системы Ti-Nb-Zr. **Методы исследования.** Заготовки из сплава Ti-42Nb-7Zr были выполнены из чистых йодидного титана, ниобия и йодидного циркония методом дуговой плавки в защитной атмосфере аргона с использованием неплавящегося вольфрамового электрода. Сплав обладал высокой степенью однородности распределения по объему легирующих элементов ниобия и циркония. Для формирования ультрамелкозернистой структуры литые заготовки подвергали деформационному воздействию по двум схемам, которые включали многоходовую прокатку и комбинированный метод интенсивной пластической деформации, сочетающий *abc*-прессование и последующую многоходовую прокатку в ручьевых вальках. **Результаты и обсуждение.** В результате деформационной обработки прокаткой в заготовках сплава Ti-42Nb-7Zr формируется УМЗ-структура, представленная неравноосными β-субзернами с размерами в поперечном сечении 0,2...0,8 мкм и длиной 0,2...0,7 мкм, дисперсно-упрочненными наноразмерной ω-фазой и субзернами α'-фазы. Применение комбинированной деформации способствовало формированию в сплаве более диспергированной УМЗ (β+ω)-структуры со средним размером структурных элементов, равным 0,3 мкм. Сформированная в результате двухэтапной деформации УМЗ-структура обеспечила высокий уровень механических свойств: предел текучести – 480 МПа, предел прочности – 1100 МПа, микротвердость – 2800 МПа, при низком модуле упругости, равном 36 ГПа.

**Для цитирования:** Влияние деформационной обработки на микроструктуру и механические свойства сплава Ti-42Nb-7Zr / А.Ю. Ерошенко, Е.В. Легостаева, И.А. Глухов, П.В. Уваркин, А.И. Толмачев, Н.А. Лугинин, В.А. Батаев, И.В. Иванов, Ю.П. Шаркеев // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2022. – Т. 24, № 4. – С. 206–218. – DOI: 10.17212/1994-6309-2022-24.4-206-218.

## Введение

Получение металлических материалов медицинского назначения, совмещающих высокие механические свойства и низкий модуль упругости и обладающих одновременно механической и биологической совместимостью, является ак-

#### \*Адрес для переписки

Ерошенко Анна Юрьевна, к.т.н., с.н.с.

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,  
Академический проспект, 2/4

634055, г. Томск, Россия

Тел.: 8 (3822) 28-69-11, e-mail: [eroshenko@ispms.ru](mailto:eroshenko@ispms.ru)

туальной задачей [1]. В связи с этим перспективным направлением в области медицинского материаловедения является разработка сплавов на основе титана, легированных биоинертными металлами, которые не оказывают токсичного действия на организм. Это сплавы систем Ti-Nb, Ti-Nb-Ta, Ti-Nb-Zr, Ti-Nb-Sn, Ti-Nb-Ta, Ti-Nb-Hf, Ti-Nb-Zr-Sn, Ti-Nb-Ta-Sn, Ti-Nb-Ta-Zr [1, 2]. Легирование титана стабилизирующими элементами определенных концентраций, такими как ниобий, цирконий, тантал, позволяет сформировать бета-фазу, которая способствует получению низкого модуля упругости в сплаве. Модуль упругости таких сплавов в зависимости от элементного состава может варьироваться в диапазоне 14...50 ГПа, что сопоставимо с модулем упругости костной ткани (10...30 ГПа) [2]. Интерес к сплавам с низким модулем упругости находит свое отражение в ряде научных исследований, выполненных для сплавов тройных систем на основе титана, ниобия и циркония (TNZ), Ti-13Zr-13Nb, Ti-19Nb-14Zr, Ti-Nb (18-19)-Zr (5-6) [3-8]. Преимуществом сплавов TNZ является отсутствие токсичного воздействия на организм. Однако их широкое применение в медицине ограничено недостаточно высокими прочностными свойствами, такими, как пределы текучести, прочности, усталостной выносливости и др. Формирование ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры в бета-титановых сплавах методами интенсивной пластической деформации (ИПД) позволяет обеспечить значительное повышение усталостной прочности и циклической долговечности без легирования «токсичными» элементами, а также довести значения пределов прочности и текучести до уровня крупнокристаллических (КК) среднепрочных «альфа+бета» титановых сплавов, имеющих медицинские приложения. В работе [9] показано, что в зависимости от режимов термомеханических обработок модуль упругости в сплаве Ti-13Nb-13Zr находится в диапазоне 79...84 ГПа. У сплавов системы Ti-Nb-Zr с различной концентрацией ниобия и циркония после прокатки и термообработки модуль упругости и предел прочности могут варьироваться от 59 до 75 ГПа и от 345 до 810 МПа соответственно [9–11]. Однако вопросы, связанные с получением требуемых механических свойств и с закономерностями структурообразования, обусловленные большим многообразием

формирующихся структур и фазовых превращений для мультикомпонентных систем на основе титана со стабилизированной бета-фазой и с низким модулем упругости при ИПД, требуют дальнейшего развития. Все это определяет актуальность работы, направленной на разработку сплавов на основе титана, ниобия, циркония, и дальнейшее решение задач, связанных с повышением уровня механических свойств и получением низкого модуля упругости.

Цель работы – обнаружение влияния глубокого деформационного воздействия на микроструктуру и механические свойства сплава системы Ti-Nb-Zr.

### Методика исследований

В качестве материала исследования использовался сплав системы Ti-Nb-Zr (TNZ, Ti-42Nb-7Zr). Экспериментальные заготовки из сплава Ti-42Nb-7Zr были изготовлены из чистых йодидного титана, ниобия и йодидного циркония методом дуговой плавки в защитной атмосфере аргона с использованием неплавящегося вольфрамового электрода в печи *Buhler* [12]. Для обеспечения однородности химического состава осуществляли пятикратный переплав. Заготовки получали массой 20 г в виде дисков (диаметр – 25 мм, высота – 8 мм). Согласно данным микрорентгеноспектрального анализа слитки имели следующий состав (мас. %): Ti – 50,3; Nb – 42,3; Zr – 7,4. После переплава слитки подвергали выдержке при температуре 1000 °С в течение 3 часов в атмосфере аргона и затем закачивали в воду. Из слитков были подготовлены образцы, которые для получения УМЗ-состояния подвергали деформационному воздействию по двум схемам. Схемы обработок заготовок сплава показаны на рис. 1.

Согласно первой схеме образцы в форме параллелепипедов с размерами  $7 \times 8 \times 15$  мм<sup>3</sup>, вырезанные из слитка искровой резкой, подвергали ИПД, состоящей из многоходовой прокатки в плоских валках. Предварительно заготовки перед прокаткой нагревали до температуры 200 °С, а прокатку проводили при комнатной температуре валков до суммарной логарифмической деформации  $e = 2,19$ .

В случае второй схемы применяли комбинированный метод ИПД, сочетающий *abc*-прессование

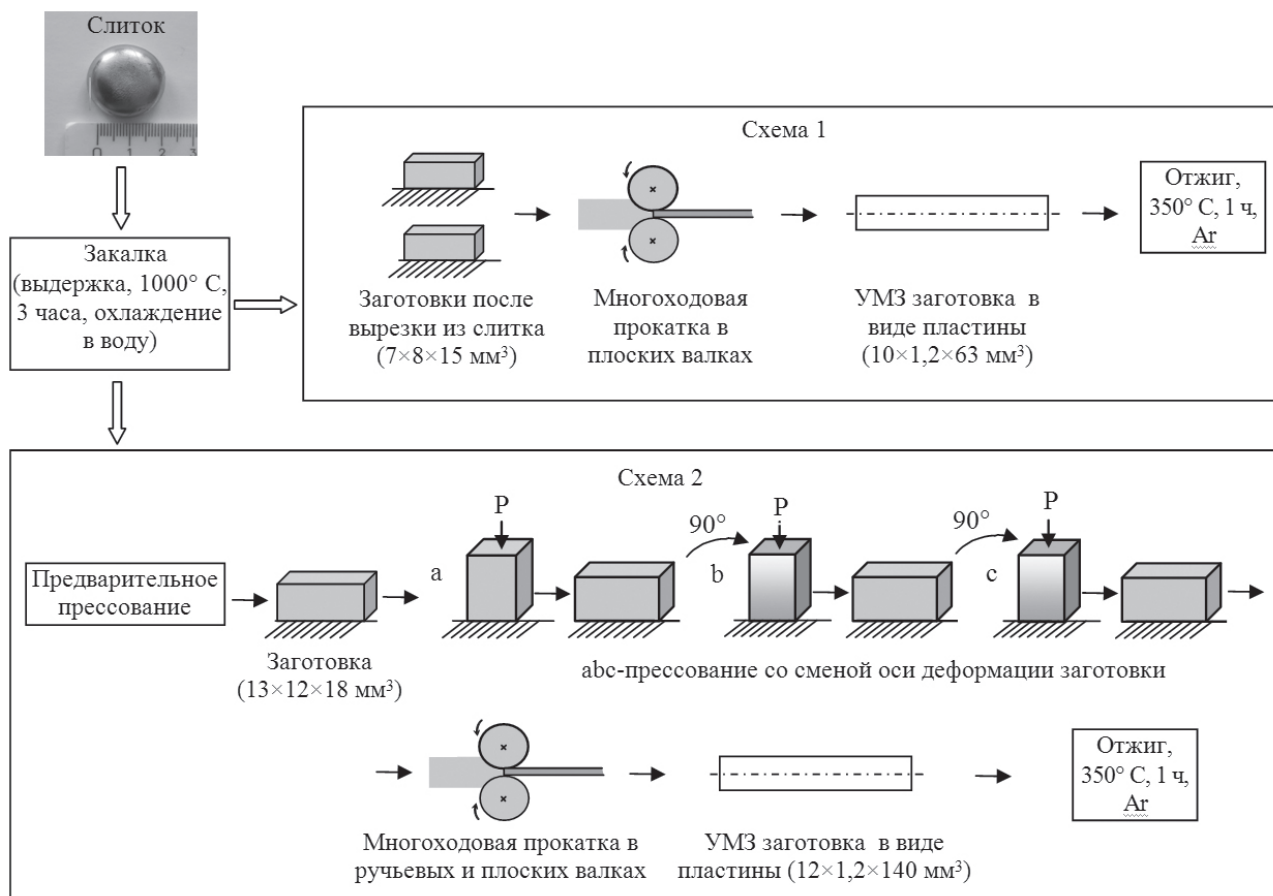


Рис. 1. Термические и деформационные обработки заготовок сплава Ti-42Nb-7Zr

Fig. 1. Scheme of heat and deformation treatments of Ti-42Nb-7Zr alloy

и последующую многоходовую прокатку в ручьевых валках и затем в плоских валках. Из слитка в результате предварительного прессования получали заготовку размером 13×15×18 мм<sup>3</sup>. *Аbc*-прессование заготовки осуществляли при ступенчатом понижении температуры в интервале 500...400 °С. При этом применяли однократные осадки заготовки при заданных температурах. Прокатку предварительно нагретых образцов до 200 °С проводили, как и в случае первой схемы, при комнатной температуре валков. В этом случае суммарная логарифмическая степень деформации составила  $e = 2,94$ .

В результате применения первой и второй схем получали пластины размером 10×1,5×140 мм<sup>3</sup>. Для снятия остаточных внутренних напряжений и увеличения пластичности готовые образцы отжигали при температуре 350 °С в течение одного часа в атмосфере аргона, а затем охлаждали с печью. С целью сравнительного исследования сформированных УМЗ состояний с КК-структурой применяли рекристаллизационный

отжиг части образцов длительностью 1 час при 800 °С после второй схемы деформации.

Микроструктуру и фазовый состав образцов исследовали с помощью оптической микроскопии (микроскоп *Carl Zeiss Axio Observer*), просвечивающей и растровой электронной микроскопии (микроскопы *JEOL JEM 2100* и *LEO EVO 50*) и рентгеновской дифрактометрии (дифрактометр ДРОН-7). Рентгеновские дифрактограммы получали в  $\text{CoK}_\alpha$ -излучении. Средний размер элементов структуры (зерна, субзерна, фрагменты) рассчитывали методом секущей [14]. Измерения микротвердости проводили на микротвердомере *Duramin 5*. Механические испытания на растяжение были выполнены на испытательной машине *Instron 5582*. При проведении механических испытаний использовали по 5 образцов для каждого состояния. Модуль упругости определяли на приборе (*Nano Hardness Teste DUN 211S*) при вдавливании индентора в поверхность образца с одновременным построением кинетической диаграммы «напряжение–нагрузка».



Микроструктурные, рентгеноструктурные исследования, измерения микротвердости и механические испытания образцов проводили для КК-состояния и для УМЗ-состояний, полученных после прокатки и после комбинированного деформационного воздействия (*abc*-прессование и прокатка).

### Результаты и их обсуждение

На рис. 2, *a, б* представлена микроструктура заготовки Ti-42Nb-7Zr после переплава. По сечению заготовки в литом состоянии микроструктура неоднородная. Наблюдаются три зоны: зона, состоящая из равноосных зерен, зона с дендритным строением, которая состоит из промежуточной области с ячеистым строением и области вытянутых столбчатых дендритов. Наличие столбчатых дендритов свидетельствует о ликвации в  $\beta$ -твердом растворе при переплаве [15]. Исследование методом микрорентгено-спектрального анализа показало, что заготовка после переплава обладала высокой степенью однородности распределения по объему легирующих компонентов ниобия и циркония. Концентрация ниобия по сечению заготовки находится в диапазоне (41,2...43,1) мас. %, а циркония – (6,8...7,3) мас. %.

Характерной особенностью микроструктуры слитка является развитая дендритная структура в верхней части и крупнозернистая структура с размерами 200...500 мкм на основе твердого раствора титана и / или ниобия в нижней части.

Согласно данным ПЭМ основной фазой в сплаве является  $\beta$ -фаза на основе твердого раствора (рис. 2, *в*). Перед деформационной обработкой сплав подвергали закалке, которая включала выдержку при температуре 1000 °С в течение 3 часов с последующим охлаждением в воде при комнатной температуре. Оптическое изображение микроструктуры сплава после закалки приведено на рис. 2, *г*. Микроструктура однородная по сечению заготовки. В структуре наблюдаются равноосные зерна  $\beta$ -фазы и пластины, мартенситной  $\alpha''$ -фазы, характерные для структуры после закалки. Формирование  $\alpha''$ -фазы мартенсита закалки для  $\beta$ -сплавов на основе титана обусловлено высоким содержанием ниобия. Так, для системы Ti-Nb образование мартенситной  $\alpha''$ -фазы наблюдается в закаленных сплавах с содержанием ниобия в концентрационном интервале от 30 до 40 мас. % [15, 16]. Средний размер зерен  $\beta$ -фазы составил 100 мкм.

На рис. 3 представлена микроструктура закаленного сплава после многоходовой прокатки. Прокатка приводит к формированию полосового характера микроструктуры. На светлопольных изображениях наблюдаются «полосовые» фрагменты с размерами в поперечном сечении 0,2...0,8 мкм и длиной 0,2...0,7 мкм, что соответствует УМЗ-состоянию согласно классификации, приведенной в работе [17]. В полосовых фрагментах наблюдается формирование дислокационной субструктуры. Полосовые фрагменты состоят из  $\beta$ -фазы на основе твердого раствора титана и ниобия (рис. 3, *a, б*). На светлопольных

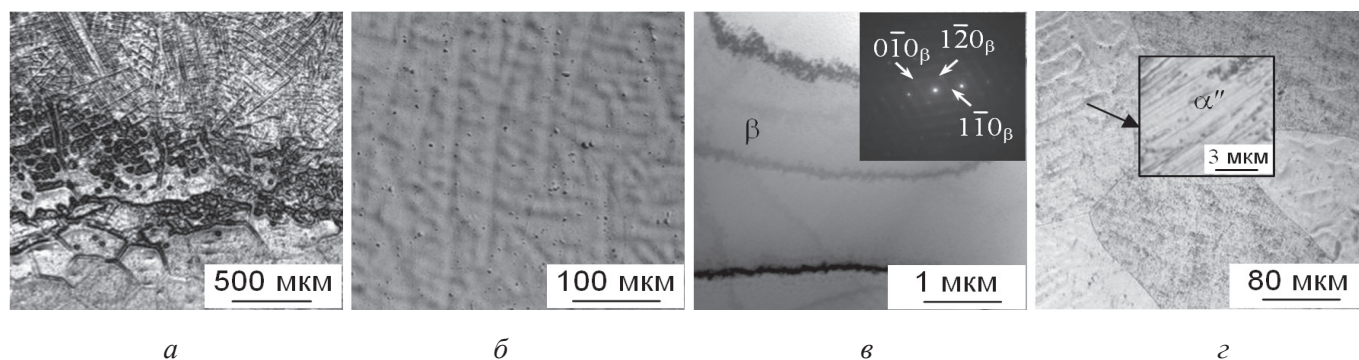


Рис. 2. Оптические (*a, г*), РЭМ (*б*) и ПЭМ с соответствующей микродифракцией (*в*) изображения микроструктуры сплава Ti-42Nb-7Zr:

литое (*a–в*); закаленное (*г*) состояния

Fig. 2. Optical (*a, g*), SEM (*b*) and TEM with corresponding microdiffraction pattern (*v*) images of Ti-42Nb-7Zr alloy microstructure:

cast (*a–v*); quenched (*g*) states

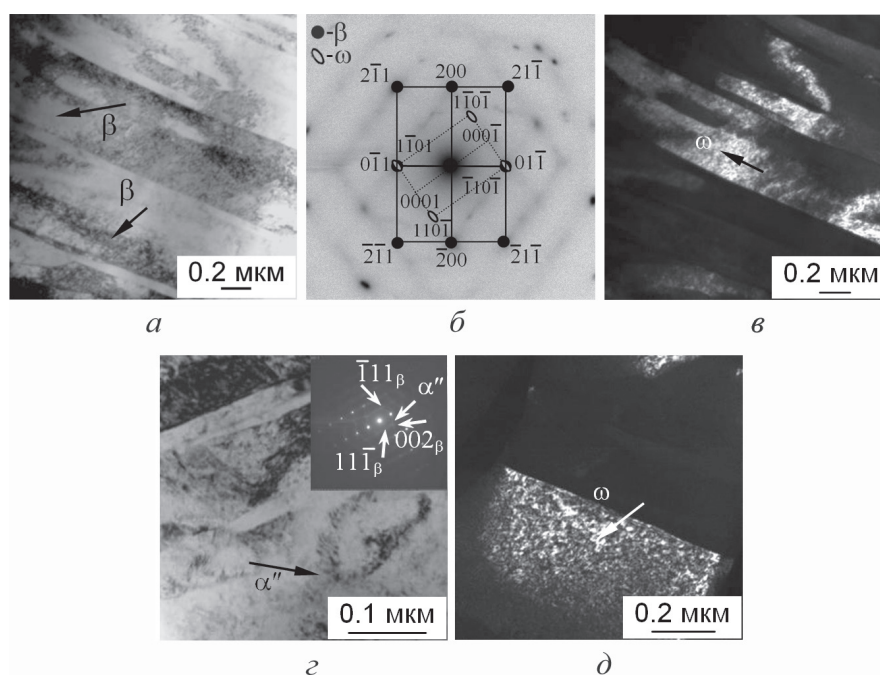


Рис. 3. ПЭМ-изображения микроструктуры закаленного сплава Ti-42Nb-7Zr после прокатки: светлопольные с соответствующими микродифракциями (а, з) и темнопольные (б, в) изображения; схема идентификации микродифракционной картины (б)

Fig. 3. TEM images of the quenched Ti-42Nb-7Zr alloy microstructure after rolling: bright field with corresponding microdiffraction patterns (a, z) and dark field (б, в) images; microdiffraction pattern identification scheme (б)

изображениях в локальных областях присутствуют выделения второй  $\alpha''$ -фазы шириной 10 нм в виде пластин, которые локализованы внутри субзерен матричной  $\beta$ -фазы (рис. 3, в). Микродифракционная картина представлена точечными рефлексам (рис. 3, б). На рис. 3, б приведена схема идентификации микродифракционной картины, на которой в сетке рефлексов от  $\beta$ -фазы различали рефлекс, соответствующие нанодисперсным частицам  $\omega$ -фазы. На темнопольном изображении, полученном в рефлексах от  $\beta$ - и  $\omega$ -фаз, внутри полос  $\beta$ -фазы видны наночастицы  $\omega$ -фазы с размерами 10 нм (рис. 3, з).

На рис. 4 а, б представлены электронно-микроскопические изображения микроструктуры сплава Ti-42Nb-7Zr, подвергнутого *abc*-прессованию с последующей прокаткой. Микроструктура имеет менее выраженный «полосовой» характер (рис 4, а). В результате комбинированной ИПД формируются неравноосные субзерна  $\beta$ -фазы, в которых присутствуют дисперсные наночастицы  $\omega$ -фазы (рис. 4, б). В субзернах  $\beta$ -фазы наблюдается развитая дислокационная субструктура с

повышенной плотностью дислокаций. Рефлексы на микродифракционной картине расположены по окружностям, что указывает на значительное измельчение структуры после деформации, а также на присутствие высокоугловых границ зерен. Субзерна  $\beta$ -фазы имеют размеры в интервале 0,1...0,6 мкм. Средний размер структурных элементов составил 0,3 мкм. Внутри фрагментов основной  $\beta$ -фазы наблюдаются наночастицы  $\omega$ -фазы (рис. 4, з). Отметим, что в ходе применения комбинированной ИПД-пластины мартенситной  $\alpha''$ -фазы не удалось выявить. Это связано, по-видимому, с тем, что в процессе прессования в диапазоне температур 500...400 °С мартенситная  $\alpha''$ -фаза трансформируется в  $\beta$ -фазу по механизму  $\alpha'' \rightarrow \alpha \rightarrow \beta$  [18–20].

Применение *abc*-прессования с прокаткой заготовок сплава приводит к формированию более диспергированной УМЗ-микроструктуры по сравнению с прокаткой без этапа прессования.

В КК рекристаллизованном состоянии (получен отжигом образцов сплава в УМЗ-состоянии при температуре 800 °С, 1 час) микроструктура

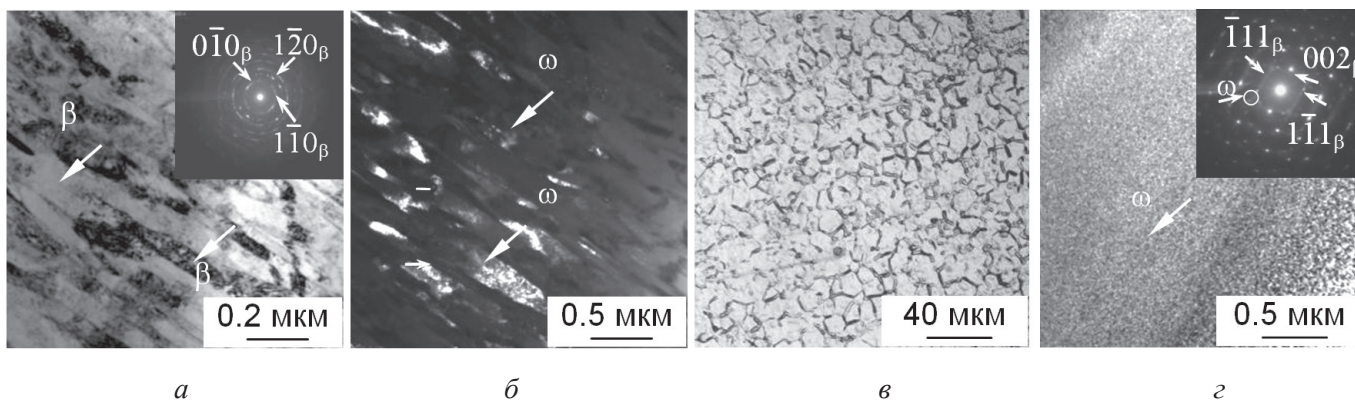


Рис. 4. ПЭМ-изображения и оптическое изображение микроструктуры сплава Ti-42Nb-7Zr УМЗ после *abc*-прессования с прокаткой (а, б) и в рекристаллизованном состоянии (в, г):

светлопольное с соответствующей микродифракцией (а, г); темнопольное (б); оптическое (в) изображения

Fig. 4. TEM and optical images of Ti-42Nb-7Zr UFG alloy microstructure after *abc*- pressing with rolling (а, б) and in the recrystallized state (в, г):

bright field with the corresponding microdiffraction patterns (а, г); dark field (б); optical (в) images

сплава Ti-Nb-Zr состоит из равноосных полиэдрических зерен матричной  $\beta$ -фазы (рис. 4, в). Средний размер  $\beta$ -зерна составил 20 мкм. Внутри матричных  $\beta$ -зерен присутствуют наночастицы  $\omega$ -фазы со средним размером 10 нм (рис. 4, г).

На рис. 5 приведены рентгеновские дифрактограммы для сплава Ti-42Nb-7Zr в различных состояниях. В литом состоянии фазовый состав представлен  $\beta$ -фазой на основе твердого раствора титана и ниобия (рис. 5, а). В закаленном со-

стоянии (рис. 5, б) и после деформационной обработки прокаткой (рис. 5, в) на рентгенограммах помимо основной  $\beta$ -фазы фиксируются рефлексы с низкой интенсивностью от второй фазы –  $\alpha''$ -мартенсита, которая образовалась в ходе быстрого охлаждения из областей, обедненных легирующими элементами [15]. В то же время в состоянии после деформационного воздействия комбинированного метода ИПД в сплаве рефлексы  $\alpha''$ -фазы не выявляются на рентгенограмме,

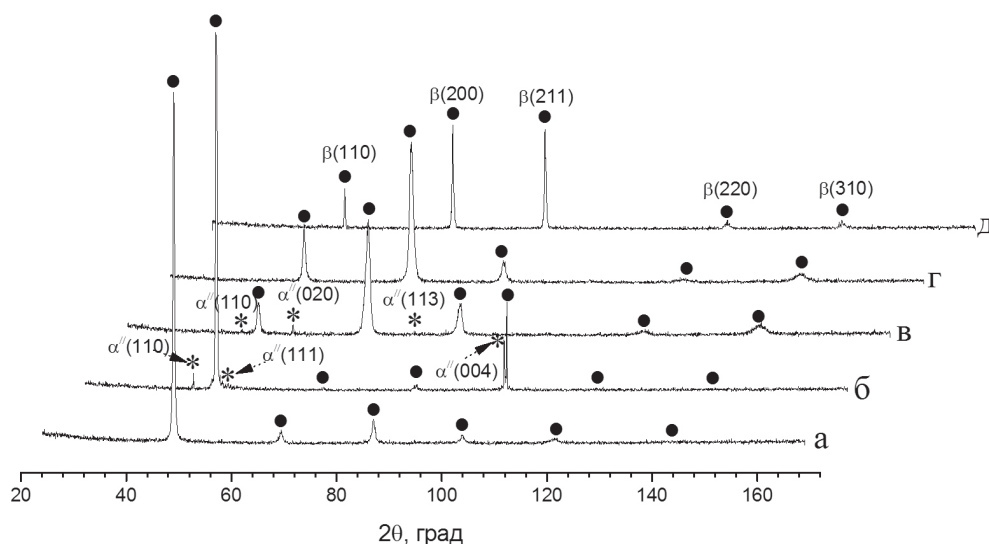


Рис. 5. Рентгеновская дифрактограмма сплава Ti-42Nb-7Zr в различных состояниях:

литое (а); закаленное (б); УМЗ, прокатка (в); УМЗ, *abc*-прессование с прокаткой (г); КК (д)

Fig. 5. X-ray diffraction pattern of Ti-42Nb-7Zr alloy in different states: cast (а); quenched (б); UFG, rolling (в); UFG, *abc*- pressing with rolling (г); CG (д)



присутствуют рефлексy, принадлежащие только  $\beta$ -фазе (рис. 5, *з*). При этом наблюдается заметное увеличение ширины рентгеновских линий после деформации сплава, что указывает на формирование развитой дислокационной субструктуры. В рекристаллизованном КК-состоянии на рентгенограмме наблюдаются рефлексy  $\beta$ -фазы (рис. 5, *д*). Отметим, что методом РСА  $\omega$ -фазу не удалось идентифицировать, вероятно, вследствие ее малой объемной доли.

Таким образом, согласно приведенным результатам после воздействия деформационной обработки прокаткой образцов сплава формируется полосовая УМЗ-микроструктура, представленная  $\beta$ -субзернами, дисперсно-упрочненными наноразмерной  $\omega$ -фазой, и небольшого количества  $\alpha''$ -мартенсита. Применение многоходовой прокатки после *abc*-прессования приводит к формированию более диспергированной УМЗ-структуры, представленной  $\beta$ -субзернами, дисперсно-упрочненными наночастицами  $\omega$ -фазы.

На рис. 6 показаны инженерные кривые образцов сплава Ti-42Nb-7Zr при статических испытаниях на растяжение для исследованных состояний. Отметим, что в связи с малым размером образцов в исходном литом состоянии и

состоянии после закалки оценить их механические свойства при растяжении не удалось. Поэтому сравнение механических свойств образцов УМЗ-сплава проводилось относительно сплавов КК в рекристаллизованном состоянии.

Испытания на растяжение показали, что после многоходовой прокатки образцов сплава в закаленном состоянии достигаются следующие механические свойства:  $\sigma_{02} = 390$  МПа,  $\sigma_b = 710$  МПа,  $\epsilon_f = 5,7$  %. Видно, что для УМЗ-сплава, сформированного в результате многоходовой прокатки, предел прочности в 1,3 раза больше по сравнению с КК-состоянием. Отметим, что в данном случае величина предела текучести для УМЗ-сплава не отличается от КК-сплава, что связано с его дисперсионным упрочнением частицами  $\omega$ -фазы. После комбинированной ИПД образцы сплава имеют максимальные механические характеристики, а именно  $\sigma_{02} = 480$  МПа и  $\sigma_b = 1100$  МПа при предельной пластической деформации до разрушения  $\epsilon_f = 4,6$  %. Измельчение зерна в результате двухэтапной ИПД приводит к увеличению предела текучести более чем в 1,3 раза и предела прочности в 2 раза по сравнению с КК-состоянием. Существенное упрочнение сплава в результате комбинированной ИПД по сравнению с многоходовой прокаткой связано с дополнительным измельчением структурных элементов.

Механические свойства и структурно-фазовые характеристики сплава Ti-42Nb-7Zr с УМЗ-структурой приведены в таблице.

Для сравнения в таблице приведено значение микротвердости для КК-состояния сплава. Формирование УМЗ-структуры в сплаве в результате многоходовой прокатки и комбинированного метода ИПД приводит к увеличению уровня микротвердости до 2570 и 2800 МПа, что больше в 1,6 и в 1,8 раза соответственно по сравнению с КК-состоянием (1700 МПа).

Величина модуля упругости для УМЗ-сплава, сформированного комбинированным методом ИПД, составляет 36 ГПа, а для КК-состояния – 42 ГПа, что значительно ниже, чем для среднепрочных титановых сплавов Ti-6Al-4V ELI, Ti-6Al-4V и чистого титана (100...110 ГПа), широко применяемых в медицине [21].

Таким образом, УМЗ ( $\beta + \omega$ )-структура со средним размером структурных элементов, равным 0,3 мкм, полученная при комбинированном

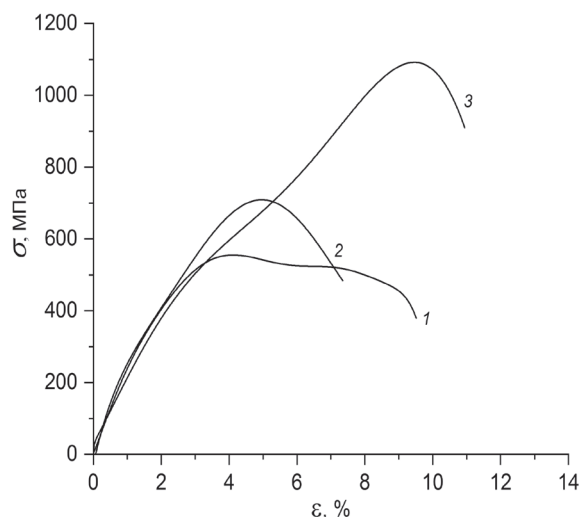


Рис. 6. Инженерные кривые для образцов сплава Ti-42Nb-7Zr в различных состояниях: 1 – КК; 2 – УМЗ (прокатка); 3 – УМЗ (*abc*-прессование с прокаткой)

Fig 6. Engineering curves for Ti-42Nb-7Zr alloy samples in different states:

1 – CG; 2 – UFG (rolling); 3 – UFG (*abc*-pressing with rolling)

### Механические и структурно-фазовые характеристики сплава в различных состояниях

#### Mechanical and structural phase characteristics of the alloy in different states

Состояние / State	Средний размер элементов основной $\beta$ -фазы, мкм / Average size of main $\beta$ -phase elements, $\mu\text{m}$	Фазовый состав / Phase composition	$\sigma_{0,2}$ , МПа / $\sigma_{0,2}$ , MPa	$\sigma_{\text{в}}$ , МПа / $\sigma_{\text{в}}$ , MPa	$\varepsilon_f$ % / $\varepsilon_f$ %	$H_{\mu}$ , МПа / $H_{\mu}$ , MPa
Литое / Cast	Дендриты длиной до 500 мкм; равноосные зерна $350 \pm 100$ / Dendrites up to 500 $\mu\text{m}$ in long; equiaxed grains $350 \pm 100$	$\beta$	—	—	—	$1900 \pm 200$
Закалка / Quenching	Равноосные зерна $100 \pm 30$ / Equiaxed grains $100 \pm 30$	$\beta + \alpha''$	—	—	—	$1540 \pm 100$
КК / CG	Равноосные зерна $0 \pm 5$ / Equiaxed grains $20 \pm 5$	$(\beta + \omega)$	$350 \pm 20$	$550 \pm 30$	$8,7 \pm 0,2$	$1700 \pm 100$
УМЗ (прокатка) / UFG (rolling)	Полосы: длина (0,2...0,8) ширина (0,2...0,7) / Bands: length (0.2...0.8) width (0.2...0.7)	$(\beta + \omega)$ $+\alpha''$	$390 \pm 30$	$710 \pm 50$	$5,7 \pm 0,3$	$2570 \pm 100$
УМЗ ( <i>abc</i> - прессование + прокатка) / UFG ( <i>abc</i> - pressing + rolling)	Неравноосные субзерна $0,3 \pm 0,2$ / Non-equiaxed grains $0.3 \pm 0.2$	$(\beta + \omega)$	$480 \pm 30$	$1100 \pm 50$	$4,6 \pm 0,3$	$2800 \pm 100$

методе ИПД, позволяет достичь более высокого уровня механических свойств в сплаве по сравнению со структурой после прокатки. Значительное повышение пределов текучести и прочности, микротвердости после деформационного воздействия в УМЗ-сплаве связано с субструктурным и дисперсионным упрочнением.

### Заключение

Многоходовая холодная прокатка сплава в Ti-42Nb-7Zr в закаленном состоянии приводит к формированию УМЗ-структуры, имеющей полосовой характер, в которой основной фазой является  $\beta$ -фаза, дисперсно-упрочненная  $\omega$ -частицами, а также присутствует незначительное количество выделений  $\alpha''$ -фаза мартенсита.

Комбинированный метод ИПД в сплаве Ti-42Nb-7Zr способствует более эффективному измельчению зерна и формированию более диспергированной УМЗ-структуры со средним размером структурных элементов 0,3 мкм, представленной  $\beta$ -субзернами, дисперсно-упрочненными наночастицами  $\omega$ -фазы. Мартенситная  $\alpha''$ -фаза трансформируется в  $\beta$ -фазу по механизму  $\alpha'' \rightarrow \alpha \rightarrow \beta$  и не наблюдается при комбинированной ИПД.

Сформированное УМЗ-состояние в сплаве Ti-42Nb-7Zr с  $(\beta + \omega)$ -структурой в результате комбинированного метода ИПД обеспечивает значительное повышение механических свойств –  $\sigma_{0,2} = 480$  МПа и  $\sigma_{\text{в}} = 1100$  МПа,  $H_{\mu} = 2800$  МПа %, что связано с субструктурным и дисперсионным упрочнением при максимальной пластической деформации до разрушения  $\varepsilon_f = 4,6$ .



# Список литературы

1. *Niinomi M.* Recent metallic materials for biomedical applications // *Metallurgical and Materials Transactions A.* – 2002. – Vol. 33. – P. 477–486. – DOI: 10.1007/s11661-002-0109-2.
2. Development of a new  $\beta$  Ti alloy with low modulus and favorable plasticity for implant material / S.X. Liang, X.J. Feng, L.X. Yin, X.Y. Liu, M.Z. Ma, R.P. Liu // *Materials Science and Engineering: C.* – 2016. – Vol. 61. – P. 338–343. – DOI: 10.1016/j.msec.2015.12.076.
3. Osteoblast cellular activity on low elastic modulus Ti-24Nb-4Zr-8Sn alloy / K.C. Nune, R.D. Misra, S.J. Li, Y.L. Hao, R. Yang // *Dental Materials.* – 2017. – Vol. 33. – P. 152–165. – DOI: 10.1016/j.dental.2016.11.005.
4. Cold rolling deformation characteristic of a biomedical beta type Ti-25Nb-3Zr-2Sn-3Mo alloy plate and its influence on  $\alpha$  precipitated phases and room temperature mechanical properties during aging treatment / J. Cheng, J. Li, S. Yu, Z. Du, X. Zhang, W. Zhang, J. Gai, H. Wang, H. Song, Z. Yu // *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology.* – 2020. – Vol. 8. – P. 598529. – DOI: 10.3389/fbioe.2020.598529.
5. Precipitation of the  $\alpha$ -phase in an ultrafine grained beta-titanium alloy processed by severe plastic deformation / T. Li, D. Kent, G. Sha, M.S. Dargusch, J.M. Cairney // *Materials Science and Engineering: A.* – 2014. – Vol. 605. – P. 144–150. – DOI: 10.1016/j.msea.2014.03.044.
6. Manufacturing, structure control, and functional testing of Ti-Nb-based SMA for medical application / S. Prokoshkin, V. Bralovski, S. Dubinskiy, Y. Zhukova, V. Sheremetyev, A. Konopatsky, K. Inaekyan // *Shape Memory and Superelasticity.* – 2016. – Vol. 3. – P. 130–144. – DOI: 10.1007/s40830-016-0059-y.
7. A thermo-mechanical treatment to improve the superelastic performances of biomedical Ti-26Nb and Ti-20Nb-6Zr (at.%) alloys / F. Sun, Y.L. Hao, S. Nowak, T. Gloriant, P. Laheurte, F. Prima // *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials.* – 2011. – Vol. 4. – P. 1864–1872. – DOI: 10.1016/j.jmbbm.2011.06.003.
8. Microstructure and metallic ion release of pure titanium and Ti-13Nb-13Zr alloy processed by high pressure torsion / I. Dimic, I. Cvijovic-Alagic, B. Volker, A. Hohenwarter, R. Pipan, D. Veljovic, M. Rakin, B. Bugarski // *Materials and Design.* – 2016. – Vol. 91 (5). – P. 340–347. – DOI: 10.1016/j.matdes.2015.11.088.
9. Mechanical properties and cytotoxic evaluation of the Ti-3Nb-13Zr alloy / S.G. Chneider, C.A. Nunes, S.O. Rogero, O.Z. Higa, J.C. Bressiani // *Biomechanica.* – 2000. – Vol. 8 (1). – P. 84–87. – DOI: 10.5821/sibb.v8i1.1653.
10. Deformation mechanism and mechanical properties of a thermomechanically processed  $\beta$  Ti-28Nb-35.4Zr alloy / S. Ozan, J. Lin, Yu. Li, K. Munir, H. Jiang, C. Wen // *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials.* – 2018. – Vol. 78. – P. 224–234. – DOI: 10.1016/j.jmbbm.2017.11.025.
11. Cold rolling deformation and annealing behavior of a  $\beta$ -type Ti-34Nb-25Zr titanium alloy for biomedical applications / S. Ozan, J. Lin, Y. Zhang, Yu. Li, C. Wen // *Journal of Materials Research and Technology.* – 2020. – Vol. 9 (2). – P. 2308–2318. – DOI: 10.1016/j.jmrt.2019.12.062.
12. Effect of electron beam power density on the structure of titanium under non-vacuum electron-beam treatment / I.V. Ivanov, A. Thoemmes, V.Yu. Skiba, A.A. Ruktuev, I.A. Bataev // *Metal Science and Heat Treatment.* – 2019. – Vol. 60. – P. 625–632. – DOI: 10.1007/s11041-019-00329-x.
13. Microstructure and mechanical properties of Ti40Nb alloy after severe plastic deformation / Yu.P. Sharkeev, A.Yu. Eroshenko, I.A. Glukhov, A.I. Tolmachev, Q. Zhu // *AIP Conference Proceedings.* – 2014. – Vol. 1623. – P. 567–570. – DOI: 10.1063/1.4899008.
14. ASTM E1382-97. Standard test methods for determining average grain size using semiautomatic and automatic image analysis. – West Conshohocken, PA: ASTM International, 2016. – 24 p.
15. *Collings E.W.* Physical metallurgy of titanium alloys. – Metals Park, OH: American Society for Metals, 1984. – 261 p. – ISBN 9780871701817.
16. Composition dependent crystallography of  $\alpha''$ -martensite in Ti-Nb-based  $\beta$ -titanium alloy / T. Inamura, J.I. Kim, H.Y. Kim, H. Hosoda, K. Wakashima, S. Miyazaki // *Philosophical Magazine.* – 2007. – Vol. 87, iss. 23. – P. 3325–3350. – DOI: 10.1080/14786430601003874.
17. Plastic Deformation of Nanostructured Materials / A.M. Glezer, E.V. Kozlov, N.A. Koneva, N.A. Popova, I.A. Kurzina. – Boca Raton: CRC Press, 2017. – 334 p. – ISBN 9780367573201.
18. Thermal stability and latent heat of Nb-rich martensitic Ti-Nb alloys / M. Bonisch, A. Panigrahi, M. Calin, T. Waitz, M. Zehetbauer, W. Skrotzki, J. Eckert // *Journal of Alloys and Compounds.* –

2017. – Vol. 697. – P. 300–309. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.12.108.

19. *Banerjee S., Mukhopadhyay P.* Phase transformations. – Amsterdam: Elsevier, 2007. – 813 p. – ISBN 9780080548791.

20. Effect of thermomechanical treatment on the mechanical and microstructural evolution of a  $\beta$ -type Ti-40.7Zr–24.8Nb alloy / S. Ozan, J. Lin, W. Weng,

Y. Zhang, Yu. Li, C. Wen // *Bioactive Materials*. – 2019. – Vol. 4. – P. 303–311. – DOI: 10.1016/j.bioactmat.2019.10.007.

21. Biomedical titanium alloys with Young's moduli close to that of cortical bone / M. Niinomi, Y. Liu, M. Nakai, H. Lui, H. Li // *Regenerative Biomaterials*. – 2016. – Vol. 3. – P. 173–185. – DOI: 10.1093/rb/rbw016.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

© 2022 Авторы. Издательство Новосибирского государственного технического университета. Эта статья доступна по лицензии Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)



# Obrabotka metallov -

## Metal Working and Material Science

Journal homepage: [http://journals.nstu.ru/obrabotka\\_metallov](http://journals.nstu.ru/obrabotka_metallov)



### Effect of deformation processing on microstructure and mechanical properties of Ti-42Nb-7Zr alloy

Anna Eroshenko<sup>1, a, \*</sup>, Elena Legostaeva<sup>1, b</sup>, Ivan Glukhov<sup>1, c</sup>, Pavel Uvarin<sup>1, d</sup>, Alexey Tolmachev<sup>1, e</sup>,  
 Nikita Luginin<sup>1, 2, f</sup>, Vladimir Bataev<sup>3, g</sup>, Ivan Ivanov<sup>3, h</sup>, Yurii Sharkeev<sup>1, 2, i</sup>

<sup>1</sup> Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch Russian Academy of Sciences, 2/4 Akademicheskii Av., 634055, Tomsk, Russia Federation

<sup>2</sup> Tomsk polytechnic university, 30 Lenin Av., 634050, Tomsk, Russia Federation

<sup>3</sup> Novosibirsk State Technical University, 20 Prospekt K. Marksa, Novosibirsk, 630073, Russian Federation

<sup>a</sup> <https://orcid.org/0000-0001-8812-9287>, [eroshenko@ispms.ru](mailto:eroshenko@ispms.ru), <sup>b</sup> <https://orcid.org/0000-0003-3684-9930>, [lego@ispms.ru](mailto:lego@ispms.ru),  
<sup>c</sup> <https://orcid.org/0000-0001-5557-5950>, [gia@ispms.ru](mailto:gia@ispms.ru), <sup>d</sup> <https://orcid.org/0000-0003-1169-3765>, [uvarkin@ispms.ru](mailto:uvarkin@ispms.ru),  
<sup>e</sup> <https://orcid.org/0000-0003-4669-8478>, [tolmach@ispms.ru](mailto:tolmach@ispms.ru), <sup>f</sup> <https://orcid.org/0000-0001-6504-8193>, [nikishek90@gmail.com](mailto:nikishek90@gmail.com),  
<sup>g</sup> <https://orcid.org/0000-0003-1721-2002>, [bataev@corp.nstu.ru](mailto:bataev@corp.nstu.ru), <sup>h</sup> <https://orcid.org/0000-0001-5021-0098>, [i.ivanov@corp.nstu.ru](mailto:i.ivanov@corp.nstu.ru),  
<sup>i</sup> <https://orcid.org/0000-0001-5037-245X>, [sharkeev@ispms.ru](mailto:sharkeev@ispms.ru)

#### ARTICLE INFO

##### Article history:

Received: 21 September 2022

Revised: 14 October 2022

Accepted: 03 November 2022

Available online: 15 December 2022

##### Keywords:

Ti-Nb-Zr alloy

Severe plastic deformation

Ultrafine-grained structure

Mechanical properties

Phase composition

##### Funding

The work was performed according to the Government Research Assignment for the Institute of Strength Physics and Materials Science of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (ISPMS SB RAS), project No. FWRW-2021-0004 (2021–2024). Experimental research was conducted using the equipment of the Common Use Center “Nanotech” at the Institute of Strength, Physics, and Materials Science, SB RAS (ISPMS SB RAS, Tomsk, Russia).

#### ABSTRACT

**Introduction.** The interest of modern medical materials science is focused on the development of beta-alloys of ternary systems (*TNZ*) based on titanium, niobium and zirconium with the low Young's modulus, which is comparable with the elastic modulus of the bone. A wide application of the above alloys in medicine is limited by its insufficiently high strength properties, such as yield strength, ultimate strength, fatigue strength, fatigue life, etc. The formation of bulk ultrafine-grained structure in the alloys via deformation processing, including severe plastic deformation, ensures a considerable increase in the mechanical properties of alloys without toxic alloying elements. **The aim of the work** is to analyze the influence of deformation (multipass rolling and *abc*-pressing in combination with rolling) on the microstructure and mechanical properties of the alloy of the Ti-Nb-Zr system. **The research methods.** The Ti-42Nb-7Zr alloy cast blanks were made from pure titanium, niobium, and zirconium iodides by arc melting with a tungsten electrode in the protective argon atmosphere. It is shown that the cast blanks obtained have a high degree of uniformity in the distribution of niobium and zirconium alloying elements. To form an ultrafine-grained (*UFG*) structure, the cast blanks were subjected to deformation according to two schemes: 1) multipass rolling and 2) a combined method of severe plastic deformation, consisting in *abc*-pressing and subsequent multipass groove rolling. **Results and discussion.** As a result of deformation processing by rolling, an ultrafine-grained (*UFG*) structure is formed, which is represented by non-equiaxed  $\beta$ -subgrains with cross-sectional dimensions 0.2...0.8  $\mu\text{m}$  and length 0.2...0.7  $\mu\text{m}$ , dispersion strengthened nanosized  $\omega$ -phase, as well as subgrains of the  $\alpha'$ -phase. Application of combined severe plastic deformation has promoted formation of a more dispersed *UFG* ( $\beta+\omega$ )-structure with an average size of structural elements equal to 0.3  $\mu\text{m}$ . The *UFG* structure formed as a result of two-stage *SPD* has provided a high level of mechanical properties: yield strength – 480 MPa, ultimate strength – 1.100 MPa, microhardness – 2.800 MPa, with a low modulus of elasticity equal to 36 GPa.

**For citation:** Eroshenko A.Yu., Legostaeva E.V., Glukhov I.A., Uvarin P.V., Tolmachev A.I., Luginin N.A., Bataev V.A., Ivanov I.V., Sharkeev Yu.P. Effect of deformation processing on microstructure and mechanical properties of Ti-42Nb-7Zr alloy. *Obrabotka metallov (tekhnologiya, oborudovanie, instrumenty)* = *Metal Working and Material Science*, 2022, vol. 24, no. 4, pp. 206–218. DOI: 10.17212/1994-6309-2022-24.4-206-218. (In Russian).

#### \* Corresponding author

Eroshenko Anna Yu., Ph.D. (Engineering), Senior Researcher  
 Institute of Physics of Strength and Materials Science, SB of RAS,  
 2/4 Akademicheskii Ave.  
 634055, Tomsk, Russian Federation  
 Tel.: 8 (3822) 28-69-11, e-mail: [eroshenko@ispms.ru](mailto:eroshenko@ispms.ru)



## References

1. Niinomi M. Recent metallic materials for biomedical applications. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2002, vol. 33, pp. 477–486. DOI: 10.1007/s11661-002-0109-2.
2. Liang S.X., Feng X.J., Yin L.X., Liu X.Y., Ma M.Z., Liu R.P. Development of a new  $\beta$  Ti alloy with low modulus and favorable plasticity for implant material. *Materials Science and Engineering: C*, 2016, vol. 61, pp. 338–343. DOI: 10.1016/j.msec.2015.12.076.
3. Nune K.C., Misra R.D., Li S.J., Hao Y.L., Yang R. Osteoblast cellular activity on low elastic modulus Ti-24Nb-4Zr-8Sn alloy. *Dental Materials*, 2017, vol. 33, pp. 152–165. DOI: 10.1016/j.dental.2016.11.005.
4. Cheng J., Li J., Yu S., Du Z., Zhang X., Zhang W., Gai J., Wang H., Song H., Yu Z. Cold rolling deformation characteristic of a biomedical beta type ti-25nb-3zr-2sn-3mo alloy plate and its influence on  $\alpha$  precipitated phases and room temperature mechanical properties during aging treatment. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 2020, vol. 8, p. 598529. DOI: 10.3389/fbioe.2020.598529.
5. Li T., Kent D., Sha G., Dargusch M.S., Cairney J.M. Precipitation of the  $\alpha$ -phase in an ultrafine grained beta-titanium alloy processed by severe plastic deformation. *Materials Science and Engineering: A*, 2014, vol. 605, pp. 144–150. DOI: 10.1016/j.msea.2014.03.044.
6. Prokoshkin S., Bralovski 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 Memory and Superelasticity*, 2016, vol. 3, pp. 130–144. DOI: 10.1007/s40830-016-0059-y.
7. Sun F., Hao Y.L., Nowak S., Gloriant T., Laheurte P., Prima F. A thermo-mechanical treatment to improve the superelastic performances of biomedical Ti-26Nb and Ti-20Nb-6Zr (at.%) alloys. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2011, vol. 4, pp. 1864–1872. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2011.06.003.
8. Dimic I., Cvijovic-Alagic I., Volker B., Hohenwarter A., Pipan R., Veljovic D., Rakin M., Bugarski B. Microstructure and metallic ion release of pure titanium and Ti-13Nb-13Zr alloy processed by high pressure torsion. *Materials and Design*, 2016, vol. 91 (5), pp. 340–347. DOI: 10.1016/j.matdes.2015.11.088.
9. Chneider S.G., Nunes C.A., Rogero S.O., Higa O.Z., Bressiani J.C. Mechanical properties and cytotoxic evaluation of the Ti-3Nb-13Zr alloy. *Biomecánica*, 2000, vol. 8 (1), pp. 84–87. DOI: 10.5821/sibb.v8i1.1653.
10. Ozan S., Lin J., Li Yu., Munir K., Jiang H., Wen C. Deformation mechanism and mechanical properties of a thermomechanically processed  $\beta$  Ti-28Nb-35.4Zr alloy. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2018, vol. 78, pp. 224–234. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2017.11.025.
11. Ozan S., Lin J., Zhang Y., Li Yu., Wen C. Cold rolling deformation and annealing behavior of a  $\beta$ -type Ti-34Nb-25Zr titanium alloy for biomedical applications. *Journal of Materials Research and Technology*, 2020, vol. 9 (2), pp. 2308–2318. DOI: 10.1016/j.jmrt.2019.12.062.
12. Ivanov I.V., Thoemmes A., Skiba V.Yu., Ruktuev A.A., Bataev I.A. Effect of electron beam power density on the structure of titanium under non-vacuum electron-beam treatment. *Metal Science and Heat Treatment*, 2019, vol. 60, pp. 625–632. DOI: 10.1007/s11041-019-00329-x.
13. Sharkeev Yu.P., Eroshenko A.Yu., Glukhov I.A., Tolmachev A.I., Zhu Q. Microstructure and mechanical properties of Ti40Nb alloy after severe plastic deformation. *AIP Conference Proceedings*, 2014, vol. 1623, pp. 567–570. DOI: 10.1063/1.4899008.
14. ASTM E1382-97. *Standard test methods for determining average grain size using semiautomatic and automatic image analysis*. West Conshohocken, PA, ASTM International, 2016. 24 p.
15. Collings E.W. *Physical metallurgy of titanium alloys*. Metals Park, OH, American Society for Metals, 1984. 261 p. ISBN 9780871701817.
16. Inamura T., Kim J.I., Kim H.Y., Hosoda H., Wakashima K., Miyazaki S. Composition dependent crystallography of  $\alpha''$ -martensite in Ti-Nb-based  $\beta$ -titanium alloy. *Philosophical Magazine*, 2007, vol. 87, iss. 23, pp. 3325–3350. DOI: 10.1080/14786430601003874.
17. Glezer A.M., Kozlov E.V., Koneva N.A., Popova N.A., Kurzina I.A. *Plastic deformation of nanostructured materials*. Boca Raton, CRC Press, 2017. 334 p. ISBN 9780367573201.
18. Bonisch M., Panigrahi A., Calin M., Waitz T., Zehetbauer M., Skrotzki W., Eckert J. Thermal stability and latent heat of Nb-rich martensitic Ti-Nb alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, vol. 697, pp. 300–309. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.12.108.



19. Banerjee S., Mukhopadhyay P. *Phase transformations*. Amsterdam, Elsevier, 2007. 813 p. ISBN 9780080548791.
20. Ozan S., Lin J., Weng W., Zhang Y., Li Yu., Wen C. Effect of thermomechanical treatment on the mechanical and microstructural evolution of a  $\beta$ -type Ti-40.7Zr-24.8Nb alloy. *Bioactive Materials*, 2019, vol. 4, pp. 303–311. DOI: 10.1016/j.bioactmat.2019.10.007.
21. Niinomi M., Liu Y., Nakai M., Lui H., Li H. Biomedical titanium alloys with Young's moduli close to that of cortical bone. *Regenerative Biomaterials*, 2016, vol. 3, pp. 173–185. DOI: 10.1093/rb/rbw016.

## Conflicts of Interest

The authors declare no conflict of interest.

© 2022 The Authors. Published by Novosibirsk State Technical University. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).