

На правах рукописи



ПОЛЯКОВА ВЕРОНИКА ВАСИЛЬЕВНА

**ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОГО СПЛАВА Ti-6Al-7Nb ДЛЯ
МЕДИЦИНСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ**

Специальность 05.16.01 – Металловедение и термическая обработка металлов и
сплавов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

УФА 2015

Работа выполнена в научно-исследовательском институте физики перспективных материалов ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный авиационный технический университет»

Научный руководитель	Семенова Ирина Петровна, доктор технических наук, ведущий научный сотрудник научно-исследовательского института физики перспективных материалов ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный авиационный технический университет»
Официальные оппоненты	Жиляев Александр Петрович, доктор физико-математических наук, профессор, ведущий научный сотрудник ФГБУН Института проблем сверхпластичности металлов РАН, г. Уфа Пушин Владимир Григорьевич, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией цветных сплавов ФГБУН Института физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН, г. Екатеринбург
Ведущая организация	ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва

Защита состоится 16 декабря в 14-00 часов **на заседании диссертационного совета** Д212.298.01 в ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет» (НИУ) по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, ауд. 1001.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО «ЮУрГУ» (НИУ) и на сайте университета <http://www.susu.ac.ru/ru/dissertation/d-21229801/polyakova-veronika-vasilevna>:

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просьба направлять по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76, ЮУрГУ, ученый совет.
Тел. (351) 267-91-23, факс (351) 267-92-28. e-mail: Vnurik@gmail.com

Автореферат разослан «___» _____ 2015 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат технических наук, доцент

Н. А. Шабурова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Использование металлических материалов для остеосинтеза связано с необходимостью обеспечения механической прочности конструкций и устойчивости к усталостному и коррозионному разрушению в среде организма человека. Поэтому при их применении остаются актуальными задачи увеличения долговечности и надежности изделий при снижении их веса и габаритных размеров.

Сочетание низкого модуля упругости, коррозионной стойкости и уникальной биосовместимости дает титану и его сплавам бесспорный приоритет перед нержавеющей стали и кобальт-хромовыми сплавами, что также определяет их предпочтительное использование в медицине в качестве функциональных материалов широкого спектра применения. В ортопедии и остеосинтезе, например, используют более прочные, по сравнению с чистым титаном, малолегированные титановые сплавы, такие как Ti-6Al-4V и Ti-6Al-7Nb. В частности, сплав Ti-6Al-7Nb [ISO 5832-11] был специально разработан для медицины как более инертный аналог сплава Ti-6Al-4V, содержащий гистотоксичный в ионном виде ванадий. Несмотря на неоспоримые преимущества, по прочностным свойствам сплав Ti-6Al-7Nb уступает нержавеющей стали, которые традиционно используются в остеосинтезе и ортопедии. Например, предел прочности (σ_B) нержавеющей стали AISI 316L в деформированном состоянии достигает 1350 МПа, предел выносливости (σ_R) – до 700 МПа, относительное удлинение (δ) – до 12 %. В то время как полуфабрикаты сплава Ti-6Al-7Nb поставляются после отжига 700 °C с $\sigma_B = 950$ МПа, $\sigma_R = 500$ МПа и $\delta = 10\%$. В связи с этим решение задачи повышения прочностных характеристик и, соответственно, долговечности сплава Ti-6Al-7Nb весьма актуально. Его упрочнение за счет процессов старения, используя термическую обработку (ТО), в отличие от ($\alpha+\beta$)-титановых сплавов, не эффективно по причине малого количества β -фазы. Поэтому повышение прочностных характеристик данного сплава возможно за счет реализации в нем дислокационного и зернограничного вкладов в упрочнение деформационно-термической (ДТО) и термомеханической (ТМО) методами обработки.

В настоящее время активно развиваются методы интенсивной пластической деформации (ИПД) металлических материалов, которые позволяют получать объемные наноструктурные заготовки различной геометрии с ультрамелкозернистой (УМЗ) структурой, то есть с размером зерна менее 1 мкм. В многочисленных исследованиях было показано, что управление параметрами микроструктуры (размер и морфология зерен, тип границ, плотность дислокаций и др.) посредством использования различных схем и режимов ИПД позволяет контролировать механизмы упрочнения и получать сбалансированные по прочности и пластичности свойства в большинстве металлов и сплавов, что является важным материаловедческим аспектом проводимых исследований.

Ранее в работах профессора Валиева Р.З. с соавторами на технически чистом титане марки Grade 4 была продемонстрирована возможность получения прутковых полуфабрикатов с УМЗ структурой и высоким комплексом механических свойств, используя различные модификации

равноканального углового прессования (РКУП), а также их сочетание с традиционными методами обработки, например, волочением или прокаткой. Данный подход был использован в настоящей работе для получения подобных полуфабрикатов из сплава Ti-6Al-7Nb, пригодных для изготовления длинномерных медицинских изделий. Однако на момент постановки задач диссертационной работы в литературе практически отсутствовали данные об особенностях структурообразования в сплаве Ti-6Al-7Nb в процессе ИПД, взаимосвязи структуры со свойствами, а также режимах получения в нем УМЗ структуры. Решение этих задач позволит расширить области применения сплава Ti-6Al-7Nb и, за счет достижения в нем высокопрочного состояния, повысить его инновационный потенциал.

Целью диссертационной работы является установление особенностей формирования УМЗ структуры и достижение высоких механических свойств в псевдо α -сплаве Ti-6Al-7Nb, подвергнутом РКУП в комбинации с ДТО для получения длинномерных прутковых полуфабрикатов с высокими механическими и функциональными свойствами.

В соответствии с этим в работе были поставлены следующие **задачи**:

1. Определить влияние степени и температурно-скоростных условий деформации в ходе равноканального углового прессования на эволюцию структуры и механические свойства сплава Ti-6Al-7Nb.
2. Установить взаимосвязь особенностей УМЗ структуры и механических свойств прутковых заготовок сплава Ti-6Al-7Nb, подвергнутых РКУП-К.
3. Определить рациональные режимы ДТО, включающей ТО, РКУП-К и волочение, для получения длинномерных прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-6Al-7Nb с УМЗ структурой и высоким комплексом механических и функциональных свойств.
4. Оценить инновационный потенциал (сопротивление циклическим нагрузкам, биосовместимость и биоактивность) применения УМЗ сплава Ti-6Al-7Nb в качестве функционального материала для изготовления интрамедуллярных спиц, проволочного серкляжа и крепежа для остеосинтеза.

Научная новизна

1. Установлены закономерности формирования УМЗ структуры в псевдо- α сплаве Ti-6Al-7Nb в зависимости от степени и температурно-скоростных параметров деформации, реализуемой методом РКУП. Изучены процессы деформации α -фазы глобулярной и пластинчатой морфологии, особенности эволюции межзеренных и межфазных границ в процессе интенсивной пластической деформации, а также взаимосвязь структуры и механических свойств.
2. Определены рациональные температурно-скоростные условия РКУП сплава Ti-6Al-7Nb для формирования не менее 70 % однородной УМЗ структуры. Установлены параметры УМЗ структуры (размер зерна не более 350 нм, плотность дислокаций – $8 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$, плотность большеугловых границ не менее 6 мкм^{-1}), обеспечивающие в сплаве $\sigma_{02} = 1190 \text{ МПа}$, $\sigma_e = 1210 \text{ МПа}$, $\delta \geq 12 \%$, относительное сужение $\psi \geq 40 \%$.

3. Выявлены причины повышения прочности УМЗ сплава Ti-6Al-7Nb после термической обработки - отжига при 500 и 550 °С, которые связаны с проявлением эффекта дисперсионного твердения – образования в зернах α -фазы наноразмерных частиц α_2 -фазы. Показано, что в УМЗ сплаве Ti-6Al-7Nb протекание при отжиге 500 °С двух конкурирующих процессов, а именно, возврата и старения, приводит к повышению прочности и пластичности.

4. Установлены рациональные режимы ДТО, включающей последовательно ТО, РКУП-К и теплое волочение, которые позволяют достигать в сплаве $\sigma_{02} \geq 1490$ МПа, $\sigma_e \geq 1550$ МПа, $\delta \geq 12\%$, $\psi \geq 45\%$ за счет формирования не менее 70% регламентированной УМЗ структуры со средним размером зерна 180 нм.

Основные результаты и положения, выносимые на защиту. Результаты выполненных исследований позволили сформулировать ряд основных положений, выносимых на защиту:

1. Формирование не менее 70 % однородной УМЗ структуры со средним размером 330 нм, плотностью дислокаций – $8 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$ и плотностью большеугловых границ – $6,5 \text{ мкм}^{-1}$ может быть реализовано в сплаве Ti-6Al-7Nb с исходной глобулярно-пластинчатой структурой (доля пластинчатой составляющей не менее 70 %) в процессе многопроходного РКУП и РКУП-К при температуре не выше 600 °С и общей накопленной степени деформации ϵ не менее 4.

2. После отжига при 500 °С длительностью не менее двух часов УМЗ сплав Ti-6Al-7Nb демонстрирует одновременное повышение прочности и пластичности, обусловленное выделением наноразмерных интерметаллидных частиц α_2 -фазы (Ti_3Al) и протеканием процессов возврата, который не сопровождается ростом зерен.

3. В результате ДТО, обеспечившей формирование в материале не менее 70 % УМЗ структуры со средним размером зерен α и β -фаз 180 нм, сплав Ti-6Al-7Nb демонстрирует высокий уровень предела прочности (σ_e) – 1550 МПа и предела выносливости (σ_{-1}) при циклическом растяжении – 710 МПа на базе 10^7 циклов.

4. Сплав Ti-6Al-7Nb в УМЗ состоянии обладает значительным потенциалом для медицинского применения, который связан с повышенным сопротивлением циклическим нагрузкам в условиях «растяжения-сжатия» и «трехточечного изгиба», а также необходимой биоактивностью и биосовместимостью в агрессивных средах.

Практическая значимость

1. Установлены и научно обоснованы рациональные режимы ДТО сплава Ti-6Al-7Nb, включающей последовательность ТО, РКУП-К и последующего волочения, обеспечившие получение длинномерных полуфабрикатов в виде прутков с УМЗ структурой и уникальным уровнем свойств (σ_e – 1550 МПа, δ – 12 %, σ_{-1} – 710 МПа на базе 10^7 циклов), превышающем уровень свойств нержавеющей сталей медицинского назначения.

2. На основании комплекса исследований механических, функциональных и биологических свойств продемонстрированы преимущества применения сплава Ti-6Al-7Nb в УМЗ состоянии для остеосинтеза в сравнении с традиционными материалами.

3. Изготовлены опытные изделия из УМЗ сплава Ti-6Al-7Nb в виде интрамедуллярных спиц и элементов костного крепежа, которые успешно прошли аттестацию в лаборатории компании «Beznoska», г. Кладно, Чешская Республика.

Диссертационная работа была выполнена в соответствии с направлением научной деятельности Института физики перспективных материалов ФГБОУ ВПО УГАТУ в рамках проекта международного научно-технического центра #4003 «Разработка наноструктурного титана и технологий биоактивного покрытия для производства зубных имплантатов» (2011-2013 гг.), государственных контрактов № 02.527.11.9019 «Разработка методов получения объемных металлических наноструктурных материалов для инновационного применения» (2007-2008 гг.), № 02.740.11.5101 «Фундаментальные и прикладные аспекты усталостного разрушения и получение оптимальных свойств в наноструктурных титановых сплавах» (2009-2010 гг.).

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались на Международном симпозиуме «Объемные наноструктурные материалы VNM» (г. Уфа, 2007, 2009, 2011 гг.), Международной научно-технической уральской школе металловедов-молодых ученых (г. Екатеринбург, 2007 г.), Международной школе-конференции «Физическое материаловедение. Наноматериалы технического и медицинского назначения» (г. Тольятти, 2007 г.), Семинаре «Берштейновские чтения» (Москва, 2006 г.), Молодежной школе-конференции «Современные проблемы металловедения» (г. Пицунда, 2009, 2011 гг.), Всероссийской школе-конференции (г. Белгород, 2008, 2009 гг.), Международной конференции «Материалы для энергетики» (Германия, г. Карлсруэ, 2010 г.), Международной конференции по наноматериалам, полученным ИПД «NanoSPD5» (Китай, г. Нанкин, 2011 г.), Международной конференции по наноматериалам, полученным ИПД «NanoSPD6» (Франция, г. Мец, 2014 г.), Международной конференции по получению и производству перспективных материалов «THERMЕС» (США, Лас Вегас, 2013 г.).

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 12 научных статей в рецензируемых журналах: из них 9 статей входят в перечень ВАК РФ, 3 статьи имеют Российский индекс научного цитирования (РИНЦ), 10 статей включены в перечень базы данных SCOPUS и 8 статей в Web of Science; 10 тезисов в сборниках трудов российских и международных конференций; 1 патент.

Личный вклад соискателя. Все изложенные в диссертации результаты исследований получены либо соискателем лично, либо при его непосредственном участии. Под непосредственным участием автора подразумевается научная постановка задач исследования, получение, обсуждение и интерпретация экспериментальных результатов, подготовка и написание статей.

Автор признателен сотрудникам Института физики перспективных материалов ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный авиационный технический университет», где была выполнена большая часть данной работы, а также сотрудникам кафедры сопротивления материалов УГАТУ (Уфа), Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН (г.

Екатеринбург), НОЦ «Наноструктурные конструкционные материалы» (г. Белгород), исследовательской лаборатории при корпорации Carpenter Technology (США), сотрудникам исследовательского центра перспективной формовки при техническом университете Стратклайда (Великобритания), кафедры физики металлов Карлов университета (Чешская Республика), кафедры материаловедения университета Сан Карлоса (Бразилия), а также сотрудникам компании по производству инструментов и эндопротезов «Veznoska» (Чешская Республика).

Структура и объем диссертации. Содержание диссертационной работы изложено в 5 главах на 154 страницах, содержит 59 рисунков, 9 таблиц, список из 178 цитируемых источников.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы диссертационной работы, дано общее направление работы.

Глава 1. Литературный обзор. В обзоре систематизированы данные о функциональных свойствах металлических материалов, применяемых в настоящее время для медицинских конструкций внешней и внутренней фиксации переломов. На основе международных стандартов сформулирован ряд принципиальных требований к таким материалам. Определена задача повышения прочности и долговечности малолегированного титанового сплава Ti-6Al-7Nb, как наиболее биосовместимого металлического материала медицинского назначения, и необходимость ее решения.

Показано, что улучшение функциональных свойств металлических материалов возможно за счет формирования в них УМЗ структур методами ИПД, в том числе с использованием РКУП и его сочетанием с традиционными методами обработки металлов давлением. Приведены сведения о влиянии исходного структурного состояния и температурно-скоростных условий деформирования на механизмы структурообразования ($\alpha+\beta$)-титановых сплавов в ходе теплой и горячей деформации. Сделан вывод, что формирование УМЗ структур в труднодеформируемых малолегированных титановых сплавах возможно методами ИПД в области температур теплой деформации ($0,3-0,5 T_{пл}^1$). Проанализировано влияние структурных параметров на механические свойства УМЗ материалов, получаемых методами ИПД. Показано, что их высокая прочность и усталостная выносливость обусловлена, в первую очередь, уменьшением размера зерен в соответствии с соотношением Холла-Петча. Вместе с тем, УМЗ металлы часто демонстрируют снижение пластичности за счет их склонности к ранней локализации деформации. В ходе анализа способов повышения пластичности УМЗ материалов без потери прочностных характеристик установлено, что одним из эффективных подходов повышения равномерной деформации является создание композитных или бимодальных структур, состоящих из зерен nano или субмикронного диапазона и 25 % зерен микронного ($d \approx 1-10$ мкм) масштаба. Данный подход был выбран для повышения пластичности УМЗ сплава Ti-

¹ Температура плавления

6Al-7Nb. Роль микронных зерен в нем принадлежит зернам первичной α -фазы, фракцию которых предлагается контролировать путем предварительной термической обработки, включающей закалку и отпуск.

В заключение первой главы, основываясь на результатах, обзора и анализа литературы, сформулированы цель и задачи диссертации.

Глава 2. Материал и методы исследования. Во второй главе приведено описание материала и методик исследований. В качестве материала исследования использовали промышленные горячекатаные прутки \varnothing 10, 12, 15 и 20 мм псевдо- α титанового сплава Ti-6Al-7Nb (RMI Titanium Co, США) следующего химического состава (масс. %): Ti-основа; Al – 6,3; Nb - 6,7; Fe - 0,1; O - 0,2; C - 0,06; N - 0,003; H - 0,004. Температура полиморфного $\beta \rightarrow \alpha + \beta$ превращения составила 1005 ± 5 °С. Эквивалентное содержание [Mo]экв - 2,1, [Al]экв – 6,32.

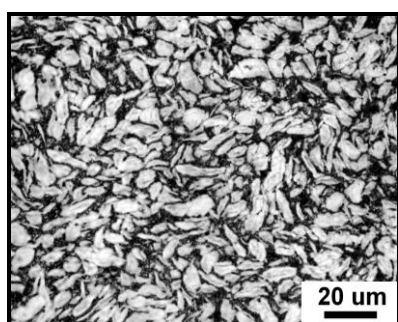


Рисунок 1 – Структура сплава Ti-6Al-7Nb.

В исходном состоянии прутки сплава Ti-6Al-7Nb характеризовались смешанной структурой, состоящей из 68 ± 5 % зерен первичной α -фазы (α_n) со средним размером $d_{M3} - 10,5 \pm 1,8$ мкм и пластинчатой частично проработанной при прокатке составляющей, типичной для структур титановых сплавов, деформированных при температурах $(\alpha + \beta)$ -области (Рисунок 1).

Для формирования УМЗ структуры в сплаве Ti-6Al-7Nb использовали метод РКУП, реализующий многоцикловую обработку прессованием заготовки в оснастке с пересекающимися под углом каналами. РКУП прутковых заготовок сплава Ti-6Al-7Nb диаметром 20 мм и длиной 100 мм осуществляли в специальной штамповой оснастке с диаметром каналов 20 мм и углом сопряжения каналов $\varphi = 120^\circ$ по маршруту Вс при температурах 400, 500, 550 и 600 °С. Количество проходов (n) РКУП составило 1, 2, 4, 5 и 6, что соответствовало степени деформации $\varepsilon_n \sim 0,67; 1,34; 2,68; 3,35$ и $4,02$. Величина деформации за каждый проход ε_n была рассчитана согласно следующему выражению: $\varepsilon_n = \frac{2}{\sqrt{3}} ctg(\frac{\varphi}{2})$.

Для получения длинномерных прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-6Al-7Nb с УМЗ структурой использовали метод непрерывного РКУП по схеме «конформ» - РКУП-К. Для реализации РКУП-К прутковых заготовок с исходными размерами $\varnothing 10 \times 500$, $\varnothing 12 \times 500$ и $\varnothing 15 \times 500$ мм из сплава Ti-6Al-7Nb использовалась установка «РКУП-К-600», созданная в НИИ ФПМ УГАТУ, с каналами квадратного сечения с соотношением сторон 9×9 , 11×11 и 14×14 мм. Скорость деформации ($\dot{\varepsilon}$) составляла 3×10^{-1} и 3 с $^{-1}$; температура деформации – 500 и 550 °С, $\varphi = 120^\circ$, $n = 6$. Для дополнительного упрочнения и формообразования заготовок из УМЗ сплава Ti-6Al-7Nb в виде длинномерных полуфабрикатов применяли теплое волочение, которое проводили в изотермических условиях при температуре 450 °С с суммарной степенью обжатия ~ 80 %. Заготовки протягивались через серию фильер диаметром от 11 до 5 мм. В интервалах между технологическими переходами проводили промежуточный отжиг при температуре 450

°С в течение 1 часа. В результате РКУП-К и волочения были получены длинномерные полуфабрикаты \varnothing 5 мм в виде прутков круглого сечения длиной от 0,5 до 3 м.

Для анализа структуры и рельефа образцов использовали оптический (Olympus GX51), сканирующие (СЭМ) (JSM-6390 и Quanta FEG 250) и электронно-просвечивающий микроскопы (ПЭМ) (JEM-2100). Средний размер зерен d определяли с доверительной вероятностью 0,9 по ГОСТ 21073.3-75 методом подсчета пересечений зерен. Объемную долю фаз определяли точечным методом с погрешностью 3 %. Изменение разориентировок границ зерен/субзерен определяли путем автоматического анализа картин дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD), полученных на СЭМ Philips XL40 FESEM. Шаг сканирования составлял 200 нм и 30 нм. Из отношения суммарной протяженности МУГ ($< 15^\circ$) и БУГ к сканируемой площади изображений были определены соответствующие величины плотности границ. Среднюю плотность дислокаций ρ_d в структуре определяли по ПЭМ изображениям и рассчитывали как отношение количества дислокаций на единицу площади.

Для определения среднеквадратичных микроискажений решетки использовали рентгеноструктурный анализ (РСА). Съемку проводили на установке ДРОН-4 в медном $Cu-K_\alpha$ излучении в диапазоне от 20 до 130° с шагом $0,02^\circ$. Время экспозиции - 3 с. Фазовый состав определяли с помощью рентгенофазового анализа путем процедуры поиска и выбора в справочной картотеке подходящих эталонов – стандартов фаз и процедуры отождествления экспериментального спектра с суперпозицией эталонных спектров. Текстуриный анализ проводился на установке типа ДРОН-3м. Исследование проводилось в геометрическом центре поперечного сечения.

Механические испытания на растяжение проводили при комнатной температуре в соответствие с ГОСТ 1497-84 на универсальной испытательной машине Instron 5982 со скоростью деформации 10^{-3} с^{-1} . Измерения микротвердости проводились на приборе Buehler «Micromet 5101» при нагрузке в 100 г и времени выдержки 10 с в соответствие с ГОСТ 9450-76.

Усталостные испытания по схеме «растяжение-сжатие» проводились на испытательной машине Instron 8801 в условиях симметричного цикла нагружения ($R = -1$) с частотой $f = 30$ Гц в соответствие с ГОСТ 25.502-79. Усталостные испытания по схеме «трехточечный изгиб» проводились на образцах, имитирующих спинальные стержни и интрамедуллярные спицы, в условиях асимметричного цикла нагружения $R = 0,1$ с частотой $f = 10$ Гц на испытательной машине Instron 8862 по схеме, рекомендованной стандартом ASTM F2193-02(2007).

Глава 3. Формирование ультрамелкозернистой структуры в псевдо- α сплаве Ti-6Al-7Nb методом равноканального углового прессования. В третьей главе представлены результаты исследования влияния температуры, скорости и степени деформации РКУП на структурообразование и механические свойства псевдо- α сплава Ti-6Al-7Nb с целью научно-обоснованного выбора эффективного режима получения в нем УМЗ структуры, обеспечивающей высокопрочного состояния сплава.

Для формирования микроструктуры бимодального типа в сплаве Ti-6Al-7Nb были выбраны режимы предварительной ТО, включающей в себя неполную закалку на мартенсит и

высокий отпуск. Для оптимизации температуры нагрева под закалку были изучены фазовые и структурные превращения в диапазоне закалочных температур от 950 до 1020 °С с охлаждением в воду, что соответствует интервалу $(T_{\text{пп}}-50)-(T_{\text{пп}}+15)$ °С (Рисунок 2, а).

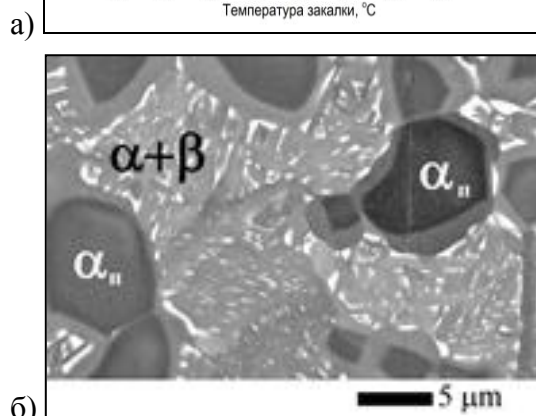
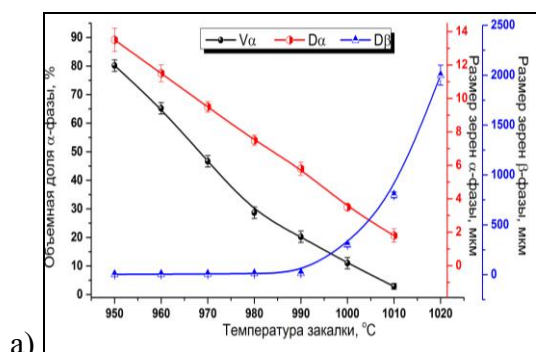


Рисунок 2 – а) Влияние температуры закалки на объемную долю первичной α-фазы и размер зерен α и β-фаз. б) Микроструктура Ti-6Al-7Nb после ТО.

фазы со средним размером $7,8 \pm 0,3$ мкм. Области β-зерен характеризовались пластинчатой структурой, состоящей из пакетов пластин вторичной α-фазы со средним поперечным размером 480 нм и остаточной β-фазы ($v_{\beta} \sim 8\%$), расположенной между пластинами в тройных стыках зерен в виде тонких прослоек (светлые участки на Рисунке 2, б).

Таким образом, на основе анализа влияния температуры закалки и отпуска на фазовый состав и структуру сплава Ti-6Al-7Nb выбран режим предварительной ТО, включающей неполную закалку с температуры 985 °С и высокий отпуск в течение 4 часов при температуре 750 °С, обеспечивающий формирование смешанного типа структуры с содержанием зерен первичной α-фазы 25 %.

Ввиду близости сплава Ti-6Al-7Nb по структуре и механическим свойствам к исследованному ранее сплаву Ti-6Al-4V, для изучения механизмов формирования в нем УМЗ структуры в ходе РКУП была выбрана температура прессования 600 °С.

В результате структурных исследований при помощи ПЭМ анализа и EBSD было выявлено, что с увеличением степени деформации до $\varepsilon_4 = 2,68$ зерна первичной α-фазы претерпевают следующие изменения: наблюдается изменение формы и искривление граничных

При повышении температуры нагрева после закалки в структуре наблюдалось постепенное уменьшение фракции зерен первичной α-фазы (v_{α}). Обнаружено, что уменьшение v_{α} до 10 % при 1000 °С приводит к скачкообразному росту β-зерна и дальнейшее повышение температуры способствует значительному огрублению структуры после закалки, что связано с активным протеканием процессов собирательной рекристаллизации β-зерен. Показано, что при температурах закалки 980-990 °С доля v_{α} , составляющая 20-30 %, устойчиво сдерживает рекристаллизационные процессы и рост зерен β-фазы, размер d_{β} которых составил в среднем 15 ± 3 мкм.

Для обеспечения равновесного состояния и распада мартенсита после неполной закалки (985 ± 5 °С) проводили высокий отпуск в течение 4 часов при температуре 750 ± 10 °С. После такой ТО в смешанной $\alpha_{\text{п}}+(\alpha+\beta)$ -структуре сплава Ti-6Al-7Nb было зафиксировано $25 \pm 5\%$ зерен первичной α-

поверхностей, в теле зерен повышается плотность дислокаций, образуются ячеистые дислокационные структуры, субзерна с со средним размером $1,8 \pm 0,5$ мкм (Рисунок 3, а, б).

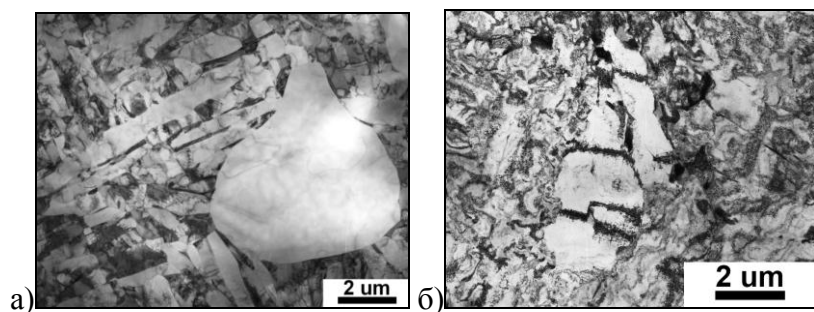


Рисунок 3—Зерна первичной α -фазы после РКУП: а) $\varepsilon_0 = 0$;
б) $\varepsilon_2 = 1,34$.

ТО состоянием. Контуры экстинкции в теле зерен и азимутальное размытие рефлексов на монокристалльных дифрактограммах свидетельствовали об упругих искажениях кристаллической решетки и высокой плотности дислокаций.

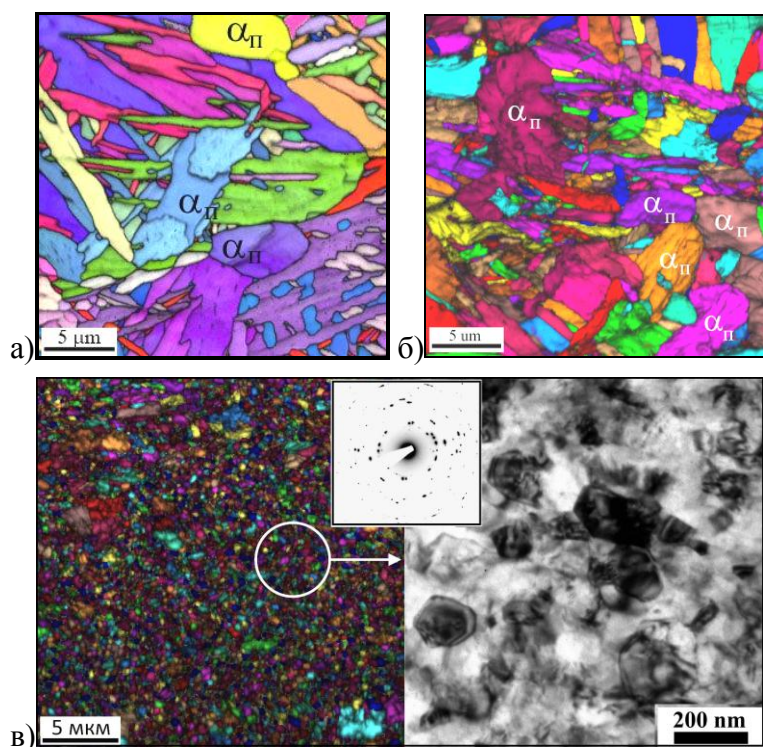


Рисунок 4 – Влияние степени деформации на микроструктуру Ti-6Al-7Nb: а) $\varepsilon_0 = 0$; б) $\varepsilon_1 = 0,67$. EBSD карты по зернам. в) $\varepsilon_6 = 4,02$. EBSD и ПЭМ. Дифракция получена с площади изображения $\sim 0,5$ мкм²

пластины исходно были ориентированы вдоль направления течения материала, в процессе деформации изменились незначительно. При $\varepsilon_2 = 1,34$ в основном сформировалась смешанная ($\alpha+\beta$)-структура, состоящая из фрагментов сильно искажённых пластин, «разбитых» субграницами, а также мелких глобулярных зерен α и β -фаз. При $\varepsilon_6 = 4,02$ вместо пакетов пластин образовался зернограницный ансамбль уже из полностью сфероидизированных

При повышении степени деформации до $\varepsilon_6 = 4,02$ в зернах α_n наблюдались как субзерна, так и зерна с границами деформационного происхождения. Средний размер зерен первичной α -фазы $d_{MЗ}$ в среднем уменьшился с $7,8 \pm 0,3$ до $4,0 \pm 0,2$ мкм по сравнению с

Было установлено, что основная особенность эволюции ($\alpha+\beta$)-пластинчатой микроструктуры на первых проходах в процессе РКУП заключается в развороте α -пластин по направлению течения материала и их последующей фрагментации поперечными субграницами, в которых по мере накопления деформации увеличивается разориентировка до большеугловой.

При малых степенях деформации $\varepsilon_1 = 0,67$ часть колоний подверглись макроскопическому сдвигу, что привело к значительному изгибу исходных пластин и образованию в них поперечных дислокационных стенок (Рисунок 4, а, б). При этом колонии, в которых

зерен/субзерен ($\alpha+\beta$)-фаз со средним размером $d_{УМЗ} = 330 \pm 20$ нм и $\rho_{\delta} = 8 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$ (Рисунок 4, в). Также структурные исследования показали, что в ходе РКУП изменяется характер распределения β -фазы в структуре: на EBSD картинах и изображениях СЭМ наблюдалось нарушение сплошности β -прослоек, их сфероидизация и локализация в отдельных объемах.

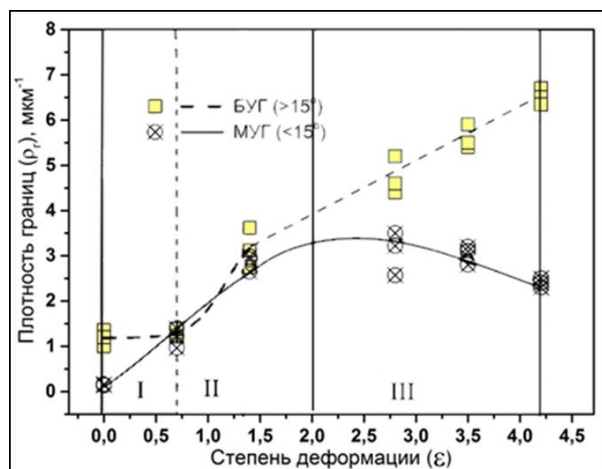


Рисунок 5 – Влияние степени деформации на плотность БУГ и МУГ в Ti-6Al-7Nb

степенях деформации доля МУГ несколько падает $2,4 \pm 0,4 \text{ мкм}^{-1}$ при $\varepsilon_6 = 4,02$.

В целом, на зависимости плотности МУГ и БУГ от степени деформации было выявлено 3 стадии развития структуры: I стадия резкого повышения плотности МУГ, связанная с образованием дислокационных структур в пластинах ($\alpha+\beta$)-фаз и зернах первичной α -фазы; II стадия, обусловленная формированием в пластинах поперечных БУГ и их сфероидизацией; III стадия равномерного повышения плотности БУГ при одновременном снижении плотности МУГ в ($\alpha+\beta$)-области, связанная с увеличением их протяженности за счет образования более мелких новых зерен в ходе фрагментации.

При изучении взаимосвязи структуры и механического поведения сплава Ti-6Al-7Nb в процессе РКУП было исследовано влияние стадийности формирования УМЗ структуры на эволюцию свойств (Рисунок 6). Протекание I и II стадий формирования структуры привело к значительному повышению прочностных характеристик сплава и сильному снижению величин пластичности: σ_e увеличился с 900 до 1080 МПа, δ уменьшилось с 18 до 8,5 %. Повышение прочности, очевидно, связано с резким увеличением плотности дислокаций и МУГ в структуре, что также является причиной снижения пластичности, так как перемещению дислокаций в поликристалле препятствует целый ряд энергетических барьеров ближнего и дальнего порядка. Стадия III способствовала дальнейшему приросту прочности (σ_e до 1210 МПа) и увеличению пластичности (δ до 12 %). Такие изменения механических свойств, скорее всего, связаны с формированием способных к эстафетной передаче дислокаций от зерна к зерну БУГ в структуре, которые образовались путем глобуляризации пластинчатой составляющей в ходе протекания при деформации процессов непрерывной и прерывистой динамической рекристаллизации. Увеличение пластичности сплава при больших степенях деформации можно

Из анализа разориентировок границ зерен/субзерен методом EBSD была построена зависимость влияния степени деформации на плотность МУГ и БУГ зерен/субзерен ($\rho_{БУГ}$, $\rho_{МУГ}$) (Рисунок 5). Было выявлено, что при $\varepsilon_I = 0,67$ в структуре наблюдается резкое повышение плотности МУГ до $1,2 \pm 0,2 \text{ мкм}^{-1}$, что примерно столько же, сколько и плотность БУГ ($1,3 \pm 0,3 \text{ мкм}^{-1}$). С повышением степени деформации плотность БУГ с $\varepsilon_2 = 1,34$ до $\varepsilon_6 = 4,02$ монотонно возрастает, которая составила $6,5 \pm 0,8 \text{ мкм}^{-1}$. При этом стоит отметить, что при этих же

объяснить повышением дислокационной активности, обусловленное снижением плотности МУГ.

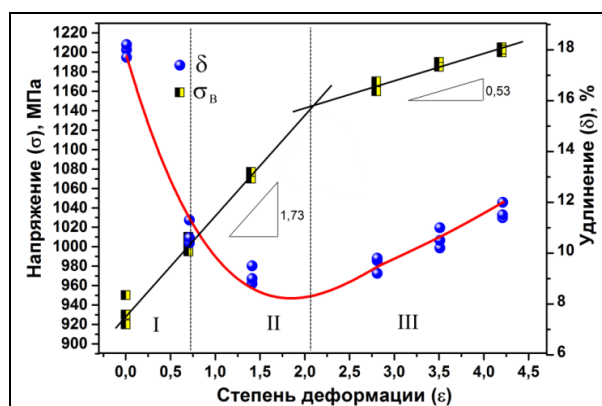


Рисунок 6 – Влияние степени деформации на механические свойства Ti-6Al-7Nb.

При изучении эволюции текстуры в сплаве Ti-6Al-7Nb в процессе РКУП было обнаружено формирование кристаллографических текстур, характерных для деформации простым сдвигом. На первых этапах эволюции вид формирующихся текстур можно объяснить активизацией базисных, призматических и пирамидальных систем скольжения. Увеличение числа проходов при РКУП привело к усилению вклада базисных и призматических систем скольжения, а также незначительному ослаблению вклада пирамидальных систем скольжения.

В данной работе была продемонстрирована принципиальная возможность деформирования сплава Ti-6Al-7Nb методами ИПД при температурах 500 и 550 °С, что создает условия для более эффективного формирования УМЗ структуры. Повышение деформационной способности сплава при РКУП было реализовано путем снижения скорости деформации за счет повышения времени релаксации структуры. Была проведена серия экспериментов, направленных на получение образцов с $\epsilon_6 \sim 4,02$ при температурах в интервале от 400 до 600 °С и скоростях деформации 0,2 и 1 с⁻¹. При этом РКУП заготовок из сплава Ti-6Al-7Nb при температуре 500 °С было реализовано впервые и привело к измельчению до размеров в среднем до 210 ± 15 нм. При температуре деформации 550 °С средний размер зерен составил 270 ± 20 нм, при 600 °С – 330 ± 20 нм. Исследования механических свойств показали, что снижение температуры деформации до 500 °С привело к повышению прочностных характеристик и закономерному снижению пластичности сплава за счет уменьшения размера зерен/субзерен ($\sigma_0 = 1330 \pm 10$ МПа, $\delta = 8,5 \pm 0,5$ %). Однако наилучшее сочетание механических свойств, а именно $\sigma_{02} = 1190 \pm 15$ МПа, $\sigma_0 = 1210 \pm 10$ МПа, $\delta = 12,0 \pm 0,5$ % по сравнению с крупнозернистым (КЗ) состоянием ($\sigma_0 = 920 \pm 10$ МПа) было достигнуто после РКУП ($\epsilon_6 = 4,02$) при $T = 600$ °С и скорости деформации $\dot{\epsilon} = 1$ с⁻¹.

Для получения полуфабрикатов и изделий, как правило, используют дополнительные формообразующие операции, такие как волочение при повышенных температурах, поэтому исследование термостабильности УМЗ сплава Ti-6Al-7Nb является также важной задачей. Было

Анализ кривых зависимостей (Рисунок 6) показал, что функция, описывающая изменения предела прочности от степени деформации носит линейный характер $\sigma(\epsilon) \sim k\epsilon$. При этом в интервале степеней деформации $0 < \epsilon_n < 2$ он описывается выражением $\sigma(\epsilon) \sim 1,73\epsilon$, а при степенях $2 < \epsilon_n < 4,02$ как $\sigma(\epsilon) \sim 0,53\epsilon$. Изменение коэффициентов в выражении $\sigma(\epsilon) \sim k\epsilon$, описывающем механическое поведение сплава, связано с изменением доли вкладов субструктурного и зернограничного упрочнения.

изучено влияние двухчасовых отжигов в интервале температур от 200 до 600 °С на изменение микротвердости (Рисунок 7, а).

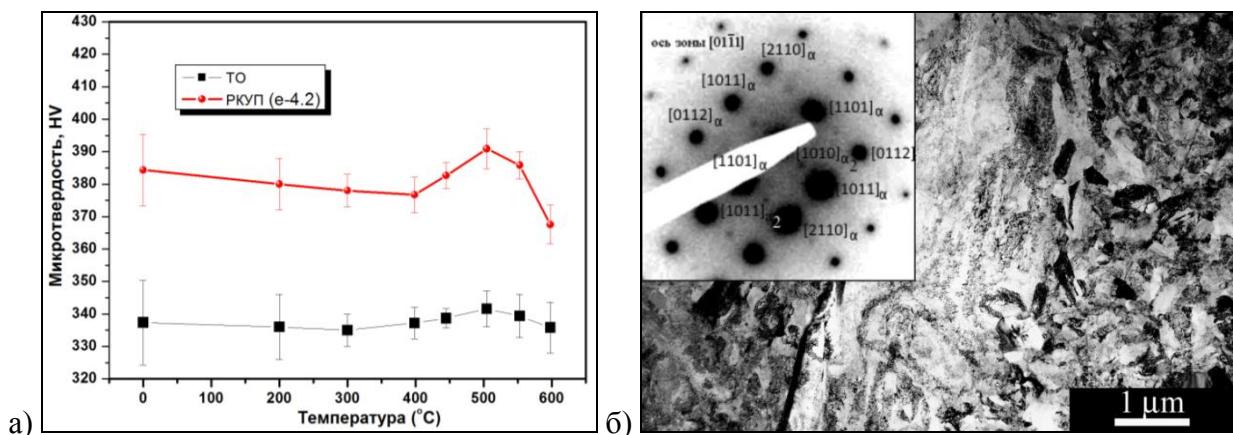


Рисунок 7 – Влияние температуры отжига на механические свойства сплава Ti-6Al-7Nb: а) распределение микротвердости, б) 500 °С, 2 часа - светлопольное изображение зерна первичной α-фазы в УМЗ (α+β)- матрице и полученная с него картина микродифракции с рефлексами от α и α₂ – фаз. ПЭМ.

При температурах отжига 200-400 °С наблюдалось постепенное снижение микротвердости, связанное с протеканием процессов возврата в деформированной структуре, о чем свидетельствовало уменьшение уровня среднеквадратичных микронапряжений, плотности дислокаций в теле зерен. После отжига при 500 и 550 °С было обнаружено нетипичное для УМЗ сплава повышение микротвердости. При анализе УМЗ структуры, отожженной при этих температурах, на электронограммах, снятых с зерен первичной α-фазы, были выявлены рефлексы от интерметаллида алюминид титана Ti₃Al (α₂-фазы) (Рисунок 7, б). Получение изображения таких наноразмерных частиц в УМЗ материале методом ПЭМ было сильно затруднено из-за значительных микроискажений решетки и высокой плотности дислокаций. Известно, что упорядочение в пересыщенном α-твердом растворе с выделением α₂-фазы свойственно для титановых сплавов с содержанием алюминия более 5 % при температурах отпуска (старения) 450-550 °С. По видимому, процессы, протекающие при ИПД, приводят к формированию пересыщенного твердого α-раствора в сплаве, упорядочение которого инициируется при отжиге. Механические испытания образцов УМЗ сплава Ti-6Al-7Nb, отожженных при температуре 500 °С, показали одновременное повышение прочности, равномерного и общего удлинения, что можно объяснить протеканием конкурирующих процессов возврата и образования наноразмерных частиц α₂-фазы.

Таким образом, на основании изучения закономерностей структурообразования в сплаве Ti-6Al-7Nb в процессе РКУП, был определен режим деформации ($T = 600$ °С, $\varepsilon_6 = 4,02$), позволяющий получать структуру бимодального типа с УМЗ составляющей не менее 70 %. Формирование такой структуры ($d_{УМЗ} = 330$ нм, $d_{МЗ} = 4,0$ мкм, $\rho_d = 8 \cdot 10^{14}$ м⁻², $\rho_{БВГ} = 6,5$ мкм⁻¹, $\rho_{МУГ} = 2,4$ мкм⁻¹) в сплаве Ti-6Al-7Nb обеспечил следующие механические свойства: $\sigma_{02} = 1190$ МПа, $\sigma_6 = 1210$ МПа, δ не менее 12 %, относительное сужение ψ не менее 40 %. Данный режим

деформации был использован для получения длинномерных полуфабрикатов методом непрерывного РКУП-К с последующим волочением (см. раздел 4).

Глава 4. Формирование УМЗ структуры и высоких механических свойств в прутковых полуфабрикатах из сплава Ti-6Al-7Nb. В данной главе рассмотрены результаты исследования длинномерных полуфабрикатов в виде прутков (более 1 м) из УМЗ псевдо- α титанового сплава Ti-6Al-7Nb, полученных РКУП-К и теплым волочением.

Исходные прутки из сплава Ti-6Al-7Nb длиной 500 мм и диаметром 10, 12 и 15 мм были термически обработаны по режимам, обоснованным в Главе 3. Деформацию образцов проводили при температуре 550 °С на оснастке РКУП-К со скоростью деформации 3 с⁻¹. После 6 проходов ($\varepsilon_6 = 4,02$) РКУП-К образцов были получены целостные заготовки длиной 400 мм с квадратным сечением 9×9, 11,2×11,2 и 13,5×13,5 мм. Обработка РКУП-К привела к формированию бимодального типа структуры, состоящей из фракции зерен первичной α -фазы 15 % со средним размером ~4 мкм и УМЗ ($\alpha+\beta$)-структуры. Уровень упругих микроискажений кристаллической решетки в такой структуре в три раза превысил аналогичную величину ТО состояния сплава: в среднем с $(9,4\pm 1,2)\times 10^{-4}$ до $(21,0\pm 2,3)\times 10^{-4}$. Плотность дислокаций возросла в 10 раз: с $0,8\times 10^{14}$ до $8,0\times 10^{14}$ м⁻².

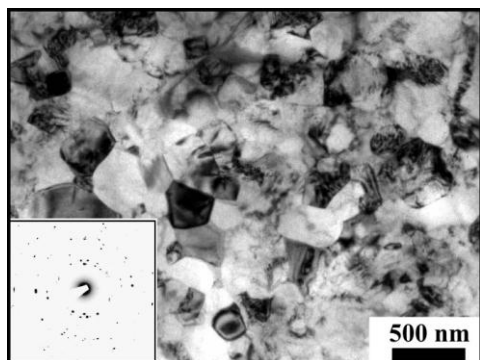


Рисунок 8 – Микроструктура сплава Ti-6Al-7Nb после РКУП-К с $\dot{\varepsilon}\sim 3\text{с}^{-1}$ и $\varepsilon_6=4,02$ на образцах сечением 11,2×11,2 мм².

В ходе анализа структуры заготовок различного сечения, полученных РКУП-К, было установлено влияние исходного диаметра заготовки на размер сформированных зерен/субзерен в УМЗ структуре. В заготовках с сечением 9×9 мм при $\varepsilon_6 = 4,02$ средний размер зерен/субзерен в β -превращенной области в среднем составил 205 ± 15 нм, что привело к повышению предела прочности σ_e в сплаве до 1310 МПа при удлинении $\delta=8,2$ %. В заготовках с сечением 11,2×11,2 мм – 220 ± 25 нм (Рисунок 8), что обеспечило $\sigma_e=1280$ МПа и $\delta=10$ %. В заготовках 13,5×13,5 мм размер зерен/субзерен составил 235 ± 10 нм, $\sigma_e=1250$ МПа, $\delta=12\%$.

Для формообразования длинномерных прутков заготовки УМЗ сплава Ti-6Al-7Nb, полученные РКУП-К ($\square 11,2\times 11,2$ мм²), подвергались дополнительной обработке волочением. Температура обработки составила 450 °С (0,25 Тпл), что соответствовало температурному интервалу протекания в УМЗ сплаве процессов старения и возврата. Для повышения технологической пластичности между циклами обработки проводили часовые отжиги при этой же температуре. В результате были получены образцы в виде прутков диаметром 5 мм и длиной более 1 м.

В ходе структурного исследования было установлено, что волочение приводит к дополнительному измельчению зерен/субзерен и ориентации их граничных поверхностей вдоль направления деформации.

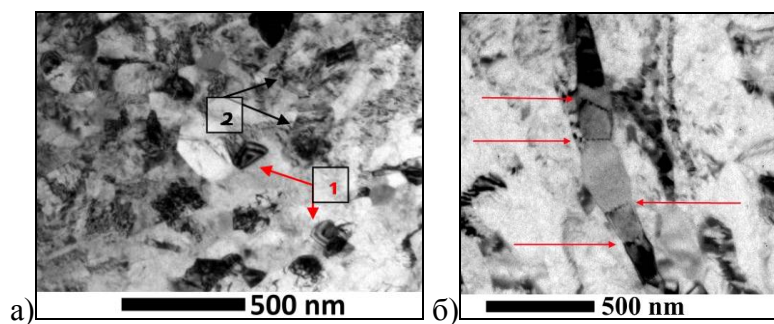


Рисунок 9 – Структура Ti-6Al-7Nb, полученного РКУП-К и волочением: а) поперечное; б) продольное сечение

в результате которой после волочения в прутке сформировалась структура со средним размером зерен/субзерен в поперечном сечении 180 ± 25 нм, в продольном сечении - 950 ± 70 нм с коэффициентом формы - 4,3.

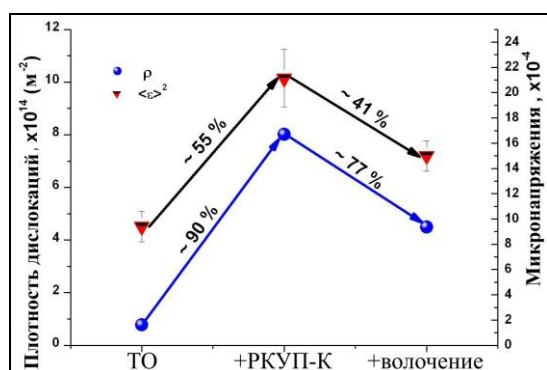


Рисунок 10 – Влияние вида обработки на изменение плотности дислокаций и уровня внутренних микронапряжений.

По сравнению с РКУП-К волочение при 450°C привело к снижению уровня микронапряжений и плотности дислокаций (Рисунок 10). Это свидетельствует о протекании в структуре процессов возврата, на что также указывают результаты анализа областей когерентного рассеивания, размер которых после волочения также мало изменился по сравнению с РКУП-К, т.е. формирующиеся субзерна остаются равноосными вплоть до больших деформаций, в то время как зерна сильно вытягиваются в направлении течения.

После РКУП-К и волочения сплав Ti-6Al-7Nb характеризуется острой аксиальной текстурой с преимущественными ориентировками (10-10) по отношению к оси прутка, что является типичным для титана такой обработки. Во время волочения вдоль оси прутка базисные и призматические системы скольжения второго типа наиболее выгодно ориентированы для скольжения дислокаций во время деформации.

Комплексный анализ механических свойств показал, что формирование УМЗ структуры в прутках из сплава Ti-6Al-7Nb, полученного РКУП-К и волочением, привело к высокому уровню прочности: $\sigma_{02} \geq 1490$ МПа, $\sigma_e \geq 1550$ МПа за счет суммарного вклада зернограничного, субструктурного и текстурного упрочнения. Удлинение до разрушения при этом составило 12,5 %, что, примерно, на том же уровне что и удлинение образцов, полученных РКУП-К.

Была проведена оценка параметров качества полученных прутковых полуфабрикатов из УМЗ титанового сплава Ti-6Al-7Nb на соответствие российским и международным стандартам. Анализ результатов механических испытаний на растяжение цилиндрических образцов, вырезанных по всей длине прутка, показал, что полученные полуфабрикаты имеют высокую по свойствам однородность. Отклонение механических свойств не превышает значений,

В УМЗ структуре сплава после волочения было обнаружено 2 типа зерен (Рисунок 9). Это равноосные зерна с полосчатым контрастом и фрагментированные вытянутые зерна с МУГ, ориентированные вдоль направления волочения. Каждый тип зерен соответствует определенному этапу эволюции, в

допустимых в международном стандарте ASTM E8-95а. Поверхность прутков не имеет трещин, заусенец и царапин, что удовлетворяет требованиям российского стандарта ГОСТ 26492-85.

В результате исследований были разработаны режимы получения высокопрочных прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-6Al-7Nb со следующим комплексом механических свойств: $\sigma_{02} \geq 1490$ МПа, $\sigma_s \geq 1550$ МПа, $\delta \geq 12$ %, $\psi \geq 45$ %, которые предлагаются в качестве конструкционного материала для изготовления медицинских изделий, испытывающих однократные или циклические нагрузки.

Глава 5. Исследование функциональных свойств УМЗ сплава Ti-6Al-7Nb для применения в остеосинтезе. Использование металлических материалов для остеосинтеза связано с необходимостью обеспечения механической прочности конструкций и устойчивости к усталостному и коррозионному разрушению в среде организма человека. Поэтому в данной работе были проведены исследования влияния УМЗ структуры на усталостные свойства при различных схемах нагружения и характер разрушения в сплаве Ti-6Al-7Nb, результаты которых представлены в данной главе. Кроме того, одним из важных требований к биоматериалам является их способность к остеointegrации. Поэтому был проведен анализ биосовместимости и оценка клеточного роста на поверхности УМЗ сплава Ti-6Al-7Nb в сравнении с традиционным горячекатаным аналогом с КЗ структурой.

Известно, что при малых деформациях в условиях усталостных испытаний кривая усталости подчиняется закону Баскина, который выражается в виде $\frac{\sigma'_f}{E} (2N_f)^b$, где σ'_f - коэффициент усталостной прочности, E - модуль упругости, b - экспонента усталостной прочности и N_f - число циклов до разрушения. Повышение прочности в металлических материалах за счет формирования УМЗ структуры приводит к повышению величины σ'_f/E , что дает основание ожидать повышенные усталостные свойства в УМЗ сплаве.

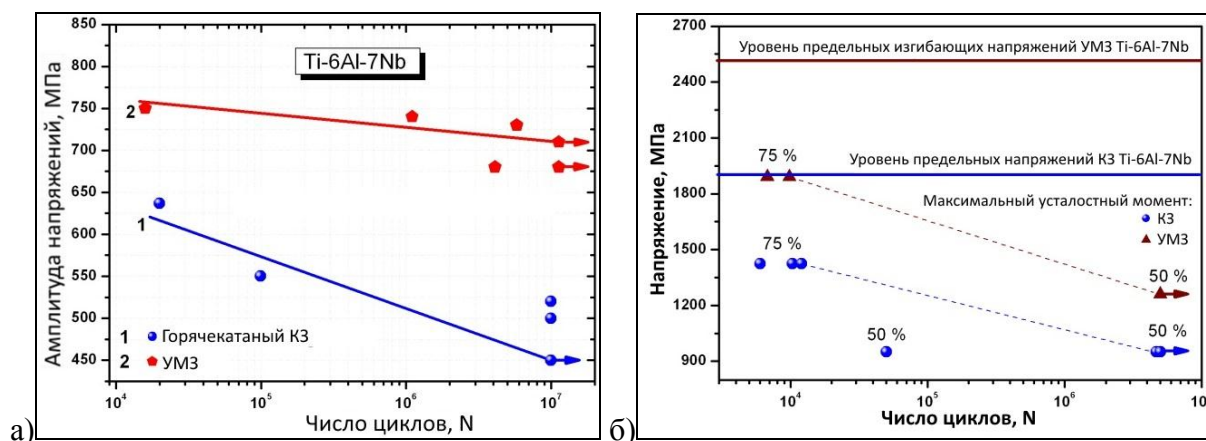


Рисунок 11 – Кривые усталости сплава Ti-6Al-7Nb: а) испытания по схеме «растяжение-сжатие», б) по схеме трехточечный изгиб.

Результаты испытаний по схеме «растяжение-сжатие» показали, что формирование УМЗ структуры в сплаве Ti-6Al-7Nb наряду с высокой прочностью, привело к повышению предела выносливости в 1,57 раз по сравнению с его крупнозернистым аналогом (710 и 450 МПа на базе

10^7 циклов). При этом ограниченная долговечность на сравнимых уровнях напряжений увеличилась более чем на порядок (Рисунок 11, а).

При фрактографическом анализе рельефа разрушения образцов с исходной и УМЗ структурой на поверхности было выделено три типичные зоны: 1 - область зарождения и стабильного роста трещины, 2 - область ускоренного роста трещины, 3 - область статического долома. По фрактограммам поверхности усталостного разрушения образцов сплава с УМЗ структурой были выявлены некоторые отличия в особенностях рельефа от КЗ образца. В КЗ образце трещина в области стабильного роста развивалась с довольно плоским квазихрупким рельефом поверхности, с типичными усталостными бороздками с расстоянием между ними 380 нм и вторичными микротрещинами (Рисунок 12). В УМЗ образце наблюдались области хрупкого скола и фасеток с микробороздками, расстояние между которыми было гораздо меньше и составляло около ~ 90 нм.

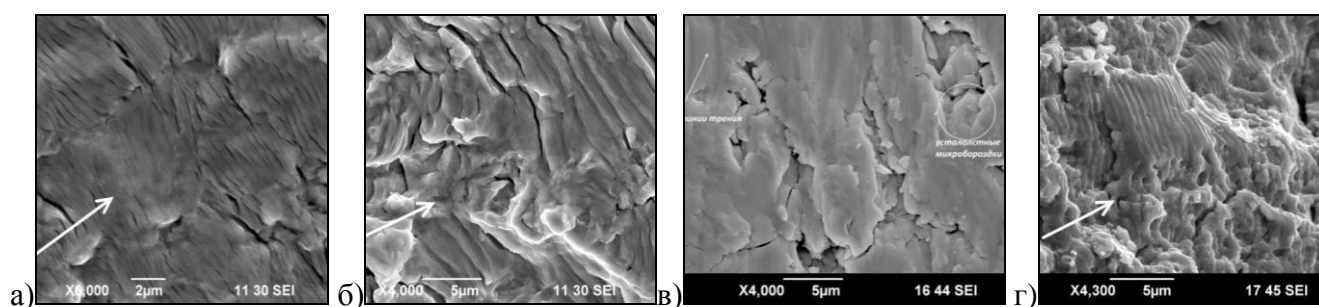


Рисунок 12 – Фрактограммы поверхности усталостного разрушения сплава Ti-6Al-7Nb: а, б) КЗ сплав, напряжение 525 МПа; в, г) УМЗ сплав, напряжение при 730 МПа. РЭМ. Стрелками указано направление роста трещины.

Зона ускоренного роста усталостной трещины в КЗ сплаве характеризовалась нерегулярным грубым макроборозчатым рельефом с расстоянием между бороздками 600 нм. В то же время в УМЗ образце она характеризовалась смешанным рельефом: области вязко-ямочного разрушения чередуются с фасетками квазискола с усталостными бороздками, расстояние между которыми составило ~ 190 нм. Признаки ямочного рельефа свидетельствовали о более вязком характере разрушения. Статический долом в обоих состояниях имел типичный ямочный рельеф, соответствующий вязкому разрушению, но при этом средний размер ямок был гораздо меньше по сравнению с КЗ образцом (15 мкм) и составил $2,2 \pm 0,4$ мкм.

Одним из важных требований к изделиям, применяемым в остеосинтезе, является их способность сопротивления циклическим нагрузкам при изгибе. Особенно это необходимо при эксплуатации интрамедуллярных спиц и позвоночных пластин (ASTM F2193 – 02). В рамках работы были проведены усталостные испытания на трехточечный изгиб опытных изделий, имитирующих спицы, из высокопрочных прутков с УМЗ структурой и прутков, полученных по традиционной технологии (Рисунок 11, б). В результате испытаний были определены предельные изгибающие напряжения для обоих состояний. В КЗ материале оно составило 1900 МПа, в УМЗ – 2520 МПа. Проведены циклические испытания при максимальных напряжениях, составляющих 50 и 75 % от предельного изгибающего напряжения. Оба изделия при

соответствующих заданных уровнях напряжений отстояли 5×10^6 циклов при нагрузке в 50 % от максимальной, при этом образец спицы с УМЗ структурой выдержала нагрузку на 25 % больше чем, образец, полученный по традиционной технологии из крупнозернистого материала.

Винты широко используют в хирургии костей самостоятельно или в комбинации с пластинами, штифтами и проволочным серкляжем. В клинической практике хирург прилагает совмещенное осевое и скручивающее усилие к винтам-фиксаторам по мере их имплантации в тело человека, при этом нагрузки столь значительны, что могут привести к разрушению имплантата и повреждению прилегающих тканей. С целью оценки перспектив использования УМЗ сплава Ti-6Al-7Nb в качестве материала для хирургического крепежа согласно рекомендациям ASTM F543 (2007)² проводились испытания на кручение. Были определены предельные крутящие моменты и углы при разрыве на лабораторных образцах в виде кортикальных винтов с резьбой М3.5. Анализ результатов испытаний (Таблица 2) позволил установить, что изделия, изготовленные из УМЗ материала, по своим механическим характеристикам при кручении превосходят аналоги из традиционного медицинского материала.

Таблица 2 – Результаты испытания кортикальных винтов М3.5 на кручение по ASTM F543

	Разрушающий крутящий момент (M_{max}), Н·м.	Момент при угле поворота 2° (M_{02}), Н·м.	Угол разрушения (ψ), °
Норматив для кортикальных винтов М3.5 (ASTM F543)	$\geq 2,3$	-	≥ 180
Традиционный Ti-6Al-7Nb (ASTM F1295– 11) ($\sigma_B = 950$ МПа, $\delta = 10$ %)	$2,5 \pm 0,2$	$2,2 \pm 0,3$	120 ± 10
УМЗ Ti-6Al-7Nb ($\sigma_B = 1550$ МПа, $\delta = 12,5$ %)	$3,9 \pm 0,4$	$3,5 \pm 0,4$	155 ± 8

Для оценки биологических характеристик полированных образцов³ УМЗ Ti-6Al-7Nb проводили пролиферацию остеобластовых клеток типа U-2 OS. Клетки культивировали в стандартных условиях, высевали в лунки и подвергали воздействию исследуемыми материалами. Цитотоксическое влияние регистрировали с использованием колориметрической пробы восстановления тетразолиевого соли (ХТТ метод) через 72 и 168 ч, затем сравнивали с показателями контрольных групп. С увеличением времени от момента посева клеток на поверхности образца с УМЗ структурой наблюдалась положительная динамика их метаболической активности, не уступающая активности контрольных групп, что свидетельствует о способности поверхности УМЗ Ti-6Al-7Nb к колонизации U-2 OS клеток и, соответственно, о его удовлетворительных биологических свойствах.

² Стандартные нормативы и методы испытаний для металлических кортикальных винтов медицинского назначения

³ Исследования проводили совместно с кафедрой физики металлов Карлов университета в Институте физиологии Академии наук Чешской Республики

Для улучшения биоактивности титановых сплавов обычно проводят модификацию поверхности изделия в кислотах или щелочах, что приводит к образованию рельефа, необходимого для формирования гидроксиапатита (ГА)⁴. Повышение плотности и протяженности дефектов в материалах с УМЗ структурой способствует формированию более развитого рельефа по сравнению с КЗ аналогами, что, в свою очередь, должно привести к повышению биоактивности.

Для оценки биоактивности поверхности УМЗ сплава Ti-6Al-7Nb проводились исследования⁵ влияния его рельефа на качество формирования функциональной связи между металлом и ГА, имитирующим костную ткань. Для модификации поверхности образцы с УМЗ структурой были подвергнуты механической полировке, травлению в плавиковой кислоте при 80 °С в течение 30 минут и дополнительной обработке в растворе 10 моль/л NaOH при 60 °С в течение 24 часов. После химической обработки образцы были помещены в модельный раствор, близкий по составу к плазме крови человека и выдержаны в нем 7 дней.

В результате химической обработки на поверхности образцов сформировалась однородная по площади структура с нанометрическим рельефом и повышенной шероховатостью. Величина R_a ⁶ составила $0,401 \pm 0,069$, R_z ⁷ $-2,891 \pm 0,392$ (Рисунок 13, а, б).

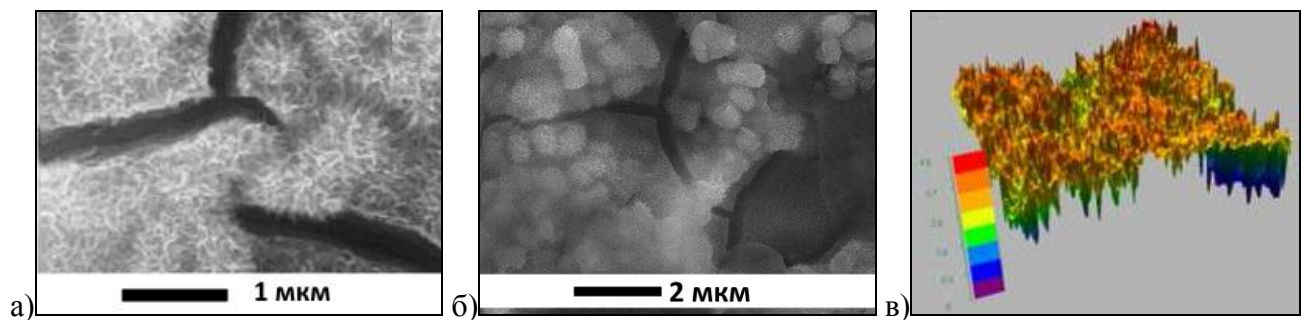


Рисунок 13 – Изображения поверхности УМЗ Ti-6Al-7Nb, подвергнутой химической модификации: а) СЭМ, б) 3D модель. в) поверхность агломерата ГА покрытия на подложке материала.

Формирование такого рельефа в модельном растворе способствовало образованию на поверхности образцов трехмерного пористого покрытия из ГА с гранулометрическими частицами в диапазоне от 350 до 600 нм (Рисунок 13, в). Формирование покрытия ГА и его пористая структура свидетельствует о высокой биоактивности поверхности УМЗ сплава Ti-6Al-7Nb, подвергнутой химической обработке с использованием плавиковой кислоты и щелочи. Положительные результаты комплексных исследований механических и биологических свойств, как материала, так и изделий дают основание рекомендовать высокопрочные прутковые полуфабрикаты из УМЗ сплава Ti-6Al-7Nb для изготовления кортикальных винтов, спиц, проволоки, применяемых в медицине.

⁴ Гидроксиапатит (кальций-фосфатный материал) - является основной минеральной составляющей костей (около 50 % от общего веса кости), в качестве покрытия имплантатов способствует нарастанию новой костной ткани.

⁵ Исследования проводились совместно с кафедрой материаловедения университета Сан-Карлос, Бразилия.

⁶ R_a – это среднее арифметическое из абсолютных значений отклонений профиля в пределах базовой длины.

⁷ R_z – сумма средних абсолютных значений высот пяти наибольших выступов профиля и глубин пяти наибольших впадин профиля в пределах базовой длины.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Установлено, что режим ТО сплава Ti-6Al-7Nb, включающий неполную закалку в воду с температуры 985 ± 5 °C и отпуск в течение 4 часов при 750 ± 10 °C, приводит к формированию оптимальной для ИПД глобулярно-пластинчатой структуры с объемной долей глобулярных зерен первичной α -фазы 25 % и размером $7,8 \pm 0,3$ мкм.

2. Изучены процессы формирования зеренного строения в сплаве Ti-6Al-7Nb с исходной глобулярно-пластинчатой структурой в ходе РКУП при 600 °C:

а) трансформация исходной пластинчатой составляющей на первых проходах РКУП происходит в результате разворота α и β -пластин по направлению течения материала и их последующей фрагментации с образованием поперечных высокоугловых границ. Фрагментация зерен первичной α -фазы реализуется путем скольжения и накопления дислокаций с образованием преимущественно субзеренных границ. После достижения степени деформации $\varepsilon_6 = 4,02$ в материале сформировалось 80 % УМЗ структуры со средним размером зерен α и β -фаз 330 ± 20 нм;

б) на зависимости плотности МУГ и БУГ от степени деформации выявлены 3 стадии: 1) $\varepsilon_1 = 0,67$ - стадия резкого повышения плотности МУГ, связанная с образованием слабо развитых дислокационных структур. 2) $\varepsilon_1 > 0,67$ стадия формирования в пластинах поперечных большеугловых границ; 3) $\varepsilon_2 > 1,34$ стадия равномерного повышения плотности БУГ, связанная с увеличением их протяженности за счет образования более мелких новых зерен в ходе фрагментации;

в) установлено влияние стадийности формирования структуры сплава Ti-6Al-7Nb на его механические свойства.

3. Показано, что формирование в сплаве Ti-6Al-7Nb бимодального типа структуры с фракцией не менее 70 % ультра мелких зерен со средним размером 330 нм приводит к повышению предела прочности до 1210 ± 10 МПа и условного предела текучести 1190 ± 15 МПа, что на 20 % выше по сравнению с горячекатаным аналогом. При этом относительное удлинение до разрыва образца составило $12,0 \pm 1$ %.

4. Обнаружено повышение микротвердости, предела прочности, равномерного и общего удлинения УМЗ сплава Ti-6Al-7Nb после отжига при температуре 500 °C и времени выдержки 2 часа. Изменение свойств обусловлено протеканием конкурирующих процессов возврата и выделения наноразмерных частиц α_2 -фазы.

5. Рекомендован режим ДТО горячекатаных прутков из сплава Ti-6Al-7Nb, включающий ТО (неполная закалка в воду с 985 °C, высокий отпуск в течение 4 часов при 750 °C), РКУП-К (550 °C, Вc, 120°, $\varepsilon_6 = 4,02$) и теплое волочение (изотермия 450 °C, степень деформации = 80 %) для получения прутковых полуфабрикатов диаметром 5 мм и длиной не менее 1 м с УМЗ структурой и комплексом высоких механических свойств: $\sigma_{02} = 1490 \pm 10$ МПа, $\sigma_B = 1550 \pm 7$ МПа, δ не менее 12 %, ψ не менее 45 %.

6. Показано, что полученные по рекомендованным режимам высокопрочные прутковые полуфабрикаты УМЗ сплава Ti-6Al-7Nb демонстрируют повышенные усталостные свойства при циклических испытаниях по схеме «растяжение-сжатие» (710 МПа на базе 10^7 циклов), которые в 1,57 раз выше, чем в традиционном аналоге (450 МПа при подобных условиях испытаний).

7. Прутки УМЗ сплава Ti-6Al-7Nb рекомендованы в качестве полуфабрикатов для изготовления интрамедуллярных спиц, серкляжа и кортикальных винтов:

а) показано, что опытные изделия в виде спиц демонстрируют повышенную выносливость (на 25 % выше по сравнению с традиционным материалом) при изгибающих циклических нагрузках в условиях, рекомендованных международным стандартом ASTM F2193 – 02;

б) установлено, что опытные изделия в виде кортикальных винтов с резьбой М3.5 по своим механическим характеристикам при кручении превосходят аналоги из традиционного медицинского материала и нормативы, установленные международным стандартом ASTM F543- 07;

в) *in vitro* исследования биологических характеристик и анализ биоактивности поверхности образцов продемонстрировали соответствие сплава Ti-6Al-7Nb с УМЗ структурой медико-биологическим требованиям, предъявляемым к функциональным медицинским материалам.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ПРЕДСТАВЛЕНО В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, входящих в Перечень ВАК:

1. Нургалева, В. В. (Полякова) Влияние равноканального углового прессования на формирование ультрамелкозернистой структуры и механические свойства сплава Ti-6Al-7Nb, применяемого в медицине / В. В. Нургалева, И. П. Семенова, Г. И. Рааб, Р. З. Валиев // Кузнечно-штамповочное производство. Обработка материалов давлением. – 2008. – № 11. – С. 28-33.
2. Semenova, I.P. Nanostructuring of Ti-alloys by SPD processing to achieve superior fatigue properties / I. P. Semenova, E. B. Yakushina, V. V. Nurgaleeva (**Polyakova**), R. Z. Valiev // International Journal of Materials Research. – 2009. – 100. – 12. – P. 1691-1696.
3. Gallego, J. Microstructural characterization of Ti-6Al-7Nb alloy after severe plastic deformation / J. Gallego, T. S. Pinheiro, R. Z. Valiev, **V. V. Polyakova**, C. Bolfarini, C. S. Kiminami, A. M. Jorge Jr., W. J. Botta // Materials Research. – 2012. – 15. – 5. – P. 786-791.
4. Gabitova, S. A. Enhanced fatigue strength of ultrafine-grained Ti-6Al-7Nb ELI alloy: Microstructural aspects and failure peculiarities / S. A. Gabitova, **V. V. Polyakova**, I. P. Semenova // Reviews on Advanced Materials Science. – 2012. – 31. – 2. – P. 123-128.
5. Semenova, I.P. Ultrafine-grained Ti-6Al-4V-alloy used for production of complex-shaped articles with enhanced service properties / I. P. Semenova, G. I. Raab, **V. V. Polyakova**, N. F. Izmailova, S. P. Pavlinich, R. Z. Valiev // Reviews on Advanced Materials Science. – 2012. – 31. – 2. – P. 179-184.

6. **Полякова, В. В.** Влияние отжига на структуру и свойства ультрамелкозернистого Ti-сплава после интенсивной пластической деформации / В. В. Полякова, С. А. Габитова, И. П. Семенова // *Металлургия машиностроения*. – 2012. – № 1. – С. 37-41.

7. **Полякова, В. В.** Влияние термической обработки на формирование ультрамелкозернистой структуры в сплаве Ti-6Al-7Nb ELI после равноканального углового прессования / В. В. Полякова, И. П. Семенова // *Современные проблемы науки и образования*. – 2012. – №6. - URL: www.science-education.ru/106-7774 (дата обращения: 24.07.2015)

8. Janeček, M. Mechanical properties and dislocation structure evolution in Ti6Al7Nb alloy processed by high pressure torsion / M. Janeček, J. Stráský, J. Čížek, P. Hrcuba, K. Václavová, **V. V. Polyakova**, I. P. Semenova // *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*. – 2014. – 45. – 1. – P. 7-15.

9. Oliveira, D. P. Surface chemical treatment of ultrafine-grained Ti-6Al-7Nb alloy processed by severe plastic deformation / D. P. Oliveira, E. Prokofiev, L. F. R. Sanches, **V. Polyakova**, R. Valiev, W. J. Botta, A. M. J. Junior, C. Bolfarini // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – V. 643. – P. 241-245.

Патенты:

Патент 2490356 Российская Федерация. МПК C22F1/18, C22C14/00, B82B3/00. Ультрамелкозернистый двухфазный альфа-бета титановый сплав с повышенным уровнем механических свойств и способ его получения / Семенова И. П., Рааб Г. И., **Полякова В. В.**, Валиев Р. З.; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «УГАТУ». - № 2012109942/02; заявл. 14.03.2012; опубл. 20.08.2013. – 4 с.

Публикации в других рецензируемых периодических изданиях:

1. **Polyakova, V.** Influence of annealing on the structure and mechanical properties of ultrafine-grained alloy Ti-6Al-7Nb, processed by severe plastic deformation / V. V. Polyakova, I. P. Semenova, R. Z. Valiev // *Materials Science Forum*. - 2011. – V. 667-669. - P. 943-948.

2. **Polyakova, V.V.** Influence of UFG structure formation on mechanical and fatigue properties in Ti-6Al-7Nb alloy / V. V. Polyakova, V. N. Anumalasetty, I. P. Semenova, R. Z. Valiev // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2014. – 63. – 1. – 012162. - [doi:10.1088/1757-899X/63/1/012162](https://doi.org/10.1088/1757-899X/63/1/012162) (дата обращения 03.08.2015).

3. Strasky, J. Microstructure evolution in ultrafine-grained Ti and Ti-6Al-7Nb alloy processed by severe plastic deformation / J. Strasky, P. Hrcuba, M. Hajek, K. VACLAVOVA, P. Zhanal, M. Janecek, **V. Polyakova**, I. Semenova // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2014. – 63. – 1. - 012072 [doi:10.1088/1757-899X/63/1/012072](https://doi.org/10.1088/1757-899X/63/1/012072) (дата обращения 03.08.2015).