

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
УФИМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АВИАЦИОННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ**

На правах рукописи

Полякова Вероника Васильевна

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

05.16.01 – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:

д.т.н. Семенова И. П.

УФА-2015

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

Введение.....	4
Глава 1. Аналитический обзор литературы.....	10
1.1. Металлические материалы медицинского назначения и требования к ним.....	10
1.2. Основные методы интенсивной пластической деформации.....	21
1.3. Влияние интенсивной пластической деформации на структурообразование в малолегированных титановых сплавах.....	26
1.4. Влияние ультрамелкозернистой структуры на механические свойства малолегированных титановых сплавов.....	33
1.5. Постановка задачи исследования.....	46
Глава 2. Материал и методы исследования.....	49
2.1. Выбор материала исследования и его состав.....	49
2.2. Методы интенсивной пластической деформации для формирования УМЗ структуры в сплаве Ti-6Al-7Nb .....	51
2.3. Микроструктурные исследования.....	52
2.4. Механические испытания.....	55
2.5. Испытания медицинских кортикальных винтов.....	57
2.6. Биомедицинские испытания.....	58
Глава 3. Формирование ультрамелкозернистой структуры в псевдо- $\alpha$ сплаве Ti-6Al-7Nb методом равноканального углового прессования.....	60
3.1. Влияние термической обработки на структурно-фазовый состав и механические свойства сплавов Ti-6Al-7Nb.....	61
3.2. Влияние степени деформации при РКУП на эволюцию микроструктуры и механических свойств сплава Ti-6Al-7Nb.....	68

3.3. Влияние температурно-скоростных параметров РКУП на формирование структуры и механические свойства сплава Ti-6Al-7Nb .....	80
3.4. Влияние температуры отжига на термостабильность структуры и свойств УМЗ сплава Ti-6Al-7Nb.....	85
Выводы по Главе 3.....	89
Глава 4. Формирование УМЗ структуры и высоких механических свойств в прутковых полуфабрикатах из сплава Ti-6Al-7Nb.....	91
4.1. Исследование влияния технологических параметров РКУП-К на измельчение микроструктуры в сплаве Ti-6Al-7Nb и получение бездефектных прутков с высоким комплексом механических свойств.....	92
4.2. Структура, текстура и однородность механических свойств длинномерных прутковых полуфабрикатов сплава Ti-6Al-7Nb, полученных РКУП-К и волочением.....	103
Выводы по Главе 4.....	112
Глава 5. Исследование функциональных свойств УМЗ сплава Ti-6Al-7Nb для применения в остеосинтезе.....	114
5.1. Усталостные свойства прутков УМЗ сплава Ti-6Al-7Nb и особенности его разрушения.....	114
5.2. Сертифицированные испытания изделий из полуфабрикатов УМЗ сплава Ti-6Al-7Nb.....	120
5.3. Биомедицинские испытания УМЗ сплава Ti-6Al-7Nb.....	123
Выводы по Главе 5.....	127
Основные результаты и выводы.....	129
Список сокращений и условных обозначений.....	132
Список литературы.....	133
Приложения.....	153

## ВВЕДЕНИЕ

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 [1, 2].

Сочетание низкого модуля упругости, коррозионной стойкости и уникальной биосовместимости определяет широкое использование титана и его сплавов в медицине в качестве функциональных материалов для создания имплантатов большого спектра применения [3-5]. 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 был специально разработан для медицины как более инертный аналог сплава Ti-6Al-4V, который содержит гистотоксичный в ионном виде ванадий [3, 6, 7]. Несмотря на неоспоримые преимущества, по прочностным свойствам сплав Ti-6Al-7Nb уступает нержавеющей стали, которые традиционно используются в остеосинтезе и ортопедии. Например, предел прочности ( $\sigma_b$ ) нержавеющей стали AISI 316L в деформированном состоянии достигает 1350 МПа, условный предел текучести ( $\sigma_{02}$ ) – до 690 МПа, предел выносливости ( $\sigma_R$ ) – до 700 МПа, относительное удлинение ( $\delta$ ) – менее 12 % [8]. В то время как сплав Ti-6Al-7Nb поставляется в отожженном состоянии с  $\sigma_b$  – 950 МПа,  $\sigma_{02}$  – 800 МПа,  $\sigma_R$  – 500 МПа и  $\delta$  – 10 % [9, 10]. В связи с этим решение задачи повышения прочностных характеристик и, соответственно, долговечности сплава Ti-6Al-7Nb весьма актуально. Его упрочнение за счет дисперсионных механизмов путем использования термической обработки (ТО), включающей закалку и старение, в отличие от ( $\alpha+\beta$ )-титановых сплавов затруднено по причине малого количества  $\beta$ -фазы, поэтому повышение прочностных характеристик в нем

может быть эффективно за счет дислокационного и зернограничного вкладов в упрочнение, реализуемых деформационно-термической (ДТО) и термомеханической (ТМО) видами 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 [11-14]. В многочисленных исследованиях было показано, что управление параметрами микроструктуры (размер и морфология зерен, тип границ, плотность дислокаций и др.) посредством использования различных схем, режимов и методов 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 [13, 15, 16].

В работах профессора Валиева Р.З. с соавторами была продемонстрирована возможность получения длинномерных полуфабрикатов с УМЗ структурой и высоким комплексом механических свойств из технически чистого титана марки Grade 4, используя различные модификации равноканального углового прессования (РКУП), а также их сочетание с традиционными методами обработки металлов давлением (ОМД), например, волочением или прокаткой [17-20].

В настоящей работе для получения полуфабрикатов из сплава Ti-6Al-7Nb в виде прутков, пригодных для изготовления длинномерных медицинских изделий, был использован метод ИПД по схеме непрерывного равноканального углового прессования «Конформ» (РКУП-К) и метод ОМД - тепловое волочение. 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.

## Научная новизна

1. Установлены закономерности формирования УМЗ структуры в псевдо- $\alpha$  сплаве Ti-6Al-7Nb в зависимости от степени и температурно-скоростных параметров деформации, реализуемой методом РКУП. Изучены процессы деформации  $\alpha$ -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  $6 \text{ мкм}^{-1}$ ), обеспечивающие в сплаве условный предел текучести  $\sigma_{02} - 1190 \text{ МПа}$ , предел прочности  $\sigma_e - 1210 \text{ МПа}$ , относительное удлинение  $\delta \geq 12 \%$ , 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  $\alpha$ -фазы наноразмерных частиц  $\alpha_2$ -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  $\sigma_{02} - 1490 \text{ МПа}$ ,  $\sigma_e - 1550 \text{ МПа}$ ,  $\delta - 12 \%$ ,  $\psi - 45 \%$  за счет формирования не менее 70 % регламентированной УМЗ структуры со средним размером зерна 180 нм.

## Основные результаты и положения, выносимые 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  $\varepsilon$  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  $\alpha_2$ -фазы (Ti<sub>3</sub>Al) 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  $\alpha$  и  $\beta$ -фаз 180 нм, сплав Ti-6Al-7Nb демонстрирует высокий уровень предела прочности  $\sigma_e$  – 1550 МПа и предела выносливости  $\sigma_{-1}$  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 (предел прочности  $\sigma_s$  – 1550 МПа, относительное удлинение  $\delta$  – 12 %, предел выносливости  $\sigma_{-1}$  – 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.

**Степень обоснованности** полученных результатов обеспечивается использованием современных методов исследования структуры, включая различные методики просвечивающей и растровой электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа, стандартных методов механических и усталостных испытаний, их статистической обработкой, воспроизводимостью результатов экспериментов и сравнением с имеющимися литературными данными.

**Достоверность** полученных результатов подтверждается использованием взаимодополняющих, комплексных методов исследований, а также публикацией в реферируемых журналах и обсуждением на всероссийских и международных конференциях.



**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.

**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.

Автор признателен сотрудникам Института физики перспективных материалов ФГОБОУ ВПО «Уфимский государственный авиационный технический университет», где была выполнена большая часть данной работы, а также сотрудникам кафедры сопротивления материалов УГАТУ (Уфа), Института физики материалов (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 «BEZNOSKA» (Чешская Республика).

## Глава 1. Аналитический обзор литературы

### 1.1. Металлические материалы медицинского назначения и требования к ним

Переломы длинных костей конечностей занимают ведущее место в структуре травматизма последних десятилетий, как в России, так и за рубежом. Среди всех травм опорно-двигательного аппарата такие переломы составляют от 24,7 % до 49,8 % [21-23]. Для большинства пострадавших с такими переломами лишь использование хирургических методик фиксации создает оптимальные условия для консолидации отломков и восстановления функции конечностей. При этом ведущие позиции в системе лечения таких пациентов в последние годы стал занимать остеосинтез, под которым подразумевается репозиция и фиксация отломков до полного их срастания [2, 24]. В зависимости от подхода и оперативной техники в остеосинтезе применяют различные типы имплантатов и металлических конструкций. Это внутренние и внешние фиксаторы, пластинчатые, цилиндрические фиксаторы в виде винтов, спиц, серкляжной проволоки, интрамедуллярных спиц и т.д. Возможность длительного пребывания имплантатов в организме человека обуславливается биологическими и физико-механическими свойствами металлического полуфабриката. Поэтому он должен отвечать высоким требованиям, предъявляемым во время эксплуатации к его качеству, что является одной из важнейших задач современной медицины и требует тесного сотрудничества ученых, инженеров и врачей разных специальностей [25]. Например, одной из основных проблем является проблема внешней костной фиксации у детей, лиц пожилого и старческого возраста. Метод компоновок чрескостных аппаратов у больных рассматриваемых возрастных групп имеет особенности. Запрещено проведение чрескостных элементов через зоны роста у детей, а у лиц пожилого возраста следует по возможности избегать

эпиметафизарной области кости по причине остеопороза. В таких случаях желательна «минимизация» чрескостного аппарата, т.е. снижение его громоздкости и веса, уменьшение элементов конструкций [1, 26]. Очевидно, что такие требования к имплантатам обуславливают необходимость повышения удельной прочности самого функционального материала. В зависимости от того насколько активен пациент, например, тазобедренный эндопротез может в динамике испытывать до 5 миллионов циклов в год. При таких условиях эксплуатации требуется замена имплантата через 10 лет [27]. Поэтому для увеличения срока службы высоконагруженных медицинских изделий, испытывающих циклические нагрузки, требуется помимо прочностных характеристик повышать и усталостную выносливость материала имплантата. Данные примеры наглядно демонстрируют, что для успешного развития технологии остеосинтеза необходимо разрабатывать новые подходы для создания высокопрочных функциональных материалов медицинского назначения. Это позволит сочетать высокую результативность оперативного вмешательства и улучшить качество жизни пациента в процессе восстановления.

Первые попытки использовать металлы для создания имплантатов относятся к концу XIX века, когда хирургами ряда стран была разработана техника внутренней фиксации переломов с использованием металлических пластин, проволоки. В качестве материала имплантатов использовали обычные углеродистые стали, даже покрытые никелем, что давало значительный процент осложнений за счет аллергических реакций и металлоза. Другой проблемой в этом случае была избыточная жесткость и хрупкость, провоцировавшие излом пластин. В период 20–50-х годов XX века начали использовать нержавеющей стали и сплавы на основе кобальта, содержащих хром, молибден и другие элементы. С конца 30-х годов XX века в хирургии успешно применяются имплантаты из тантала, что связано с его высокой коррозионной стойкостью и биосовместимостью. Однако его низкие механические свойства практически исключили использование тантала в ортопедии и ограничили его применение в нейрохирургии, офтальмологии и кардиологии. С 60–70-х годов XX века в

производстве имплантатов все шире стали применяться титановые сплавы, успешно используемые в авиакосмическом и судостроении. В первую очередь – для производства крупногабаритных, массивных и подверженных значительным циклическим нагрузкам деталей эндопротезов тазобедренных суставов. При этом решающим преимуществом титановых сплавов стала не только их высокая биосовместимость, но и наилучшее соотношение механических свойств и удельного веса, который почти в 2 раза ниже, чем у нержавеющей стали. С конца 80-х годов XX века учеными России и США стали предприниматься попытки использовать открытый еще в 1961 г. эффект памяти формы у сплавов состава TiNi. Однако присутствие в сплавах в значительном количестве (до 46 мас.%) никеля – одного из сильнейших аллергенов – вызывает обоснованные сомнения в перспективности их использования в производстве имплантатов, несмотря на ряд публикаций со сведениями об успешном использовании самых разных конструкций изделий медицинской техники из никелидов титана. На рубеже XX и XXI вв. в качестве перспективных материалов для имплантатов стали рассматриваться магниевые сплавы, однако есть только единичные публикации на эту тему, а еще в 1924 г. была отмечена негативная реакция тканей на магний [25].

Таким образом, практически вековая практика использования имплантатов и металлических конструкций для хирургических методик фиксации позволила сформулировать ряд принципиальных требований к металлическим материалам:

- 1) Биосовместимость. Материал не должен вызывать побочных клинических проявлений и индуцировать клеточный или тканевый ответ, необходимый для достижения оптимального терапевтического эффекта [5].
- 2) Функциональность. Материал должен в полной мере обеспечивать работоспособность медицинского устройства в условиях выполнения им его конкретных функций [5]. Например, основными требованиями к механическим свойствам материалов, применяемых для изделий в остеосинтезе, являются:

- a. жесткость – для сохранения и стабильности репозиции костной ткани;

- б. сопротивление к повышенным статическим нагрузкам – для предотвращения разрушения;
  - в. усталостная прочность – для сопротивления динамическим (циклическим) нагрузкам;
  - г. стойкость к коррозионной усталости – для сопротивления динамическим нагрузкам в физиологической среде;
  - д. пластичность – для формирования контура имплантата в процессе установки и обеспечения резерва пластической деформации при изгибающих и скручивающих нагрузках.
- 3) Технологичность. Комплексная характеристика медицинского изделия, которая выражает возможность и удобство его производства [5].

Международным стандартом ISO 5832 существенно ограничен круг металлических материалов, разрешенных для применения в качестве хирургических имплантатов. К ним относятся коррозионно-стойкие стали, технически чистый титан и некоторые его сплавы, а также литые и кованные кобальт-хром-молибденовые и кобальт-хром-никель-молибденовые сплавы [9].

Согласно [9] в качестве функциональных материалов для хирургии используют коррозионно-стойкие деформируемые стали, которые постоянно улучшаются и модифицируются. В настоящее время для изготовления имплантатов применяют такие нержавеющие стали аустенитного класса как AISI 316L (ISO 5832-1 D), AISI 317L (ISO 5832-1 E), а также стали с высоким содержанием азота (ISO 5832-9). Их преимущество заключается в сравнительно невысокой стоимости, они достаточно легко подвергаются технологической обработке и термоупрочняются, что дает возможность в широком диапазоне управлять их механическими свойствами.

Принято считать механические свойства аустенитных сталей достаточными для применения в хирургии, однако с точки зрения металловедения конструкционных сплавов они все же далеки от совершенства [25]. Единственный способ повысить их прочность – это холодная пластическая деформация. При степени деформации 40 % обеспечивается предел прочности  $\sigma_e$  на уровне 1050–

1100 МПа, что уже достаточно для большинства случаев практического применения в медицине [25, 28].

В последнее время большое внимание стало уделяться так называемой никелевой проблеме [29] – возрастанию с 1965 по 1995 г. чувствительности к никелю от 9 до 25 % женщин и от 1 до 10 % мужчин. Помимо аллергии известно и канцерогенное влияние никеля. Директивой Европейского союза 94/27/ЕС (1994 г.) в сплавах, используемых в производстве имплантатов, концентрация никеля не должна превышать 0,05 %. Данное жесткое требование основано на вполне достоверной статистике целого спектра заболеваний, вызванных применением имплантатов и зубных протезов из стали 316L. Для выполнения данного требования рядом западных фирм, а также в ИМЕТ им. А. А. Байкова РАН разработаны (nickel-free) аустенитные коррозионно-стойкие стали, легированные марганцем и азотом. В настоящий момент подобную сталь выпускает фирма Carpenter Technology Corp. (США) под маркой BioDur 108 [30]. По сравнению со сталью 316L сплав BioDur 108 отличается не только высоким содержанием марганца и азота, но и более высоким содержанием хрома и углерода. Он имеет устойчивую аустенитную структуру, высокую коррозионную стойкость, практически не содержит никеля. Аустенитное состояние достигается за счет «сверхравновесного» содержания азота. Однако высокое содержание азота приводит и к большим технологическим проблемам – необходимости ведения плавки и кристаллизации под давлением, плохой штампуемости, возможной потере азота при сварке, литье, других видах горячей обработки [30]. По данным Carpenter Technology Corp. сталь BioDur 108 обладает высокой прочностью: в исходном состоянии – 800-900 МПа, а после холодной пластической деформации – до 1500 МПа [31]. Превосходные механические свойства данного сплава дают решающие преимущества изготовленным из него изделиям перед аналогами.

Однако стали имеют явные недостатки. Коррозионные и биологические исследования показали, что после остеосинтеза металлическими изделиями из стали, металлоз кости (изменение цвета ткани, воспалительные и деструктивные процессы) достигает по разным оценкам от 18 до 52,2 % [26]. Это обусловлено

процессами электрохимической коррозии, при которой в окружающих тканях возрастает концентрация легирующих элементов, что может привести к аллергическим реакциям, гнойно-воспалительным осложнениям и остеомиелиту [32, 33]. Также из-за развития межкристаллитной коррозии могут возникнуть осложнения, вызванные поломкой имплантатов вследствие усталостного разрушения [8, 26].

Сплавы на основе кобальта известны еще с конца XIX века. Они были созданы специалистами германской фирмы «Krupp AG» и применялись изначально в стоматологии для изготовления коронок и литых зубных протезов. В этом качестве они продолжают применяться и до сих пор [25].

До начала 80-х годов XX века данные сплавы в двух модификациях (литые и холоднокованные) преобладали в производстве эндопротезов тазобедренного и коленного суставов, и традиционно – в производстве стоматологических имплантатов. Однако очень высокое значение модуля Юнга сплавов на основе кобальта – наивысшее из всех металлических имплантационных материалов, а следовательно, и наиболее далекое от костной ткани – привело к снижению объемов производства из них крупных деталей эндопротезов суставов, пластин остеосинтеза. До середины 1970-х годов из сплавов на основе кобальта производили винты и пластины для остеосинтеза, однако трудности механической обработки и особенно финишной обработки данных сплавов привели к прекращению выпуска этих имплантатов. Кроме того, при удовлетворительной биосовместимости данные сплавы обладают достаточно низким уровнем механических свойств ( $\sigma_e$  – 690 МПа) - в литом состоянии предел прочности ниже, чем у коррозионно-стойкой стали, а относительное удлинение не превышает 8 % [8, 25].

Холодная ковка данных сплавов представляет определенные трудности, но повышает предел прочности в 2–2,5 раза, не изменяя относительное удлинение. Другая проблема – финишная обработка поверхности. Сплавы типа 66Co-27Cr-7Mo не поддаются химической или электрохимической полировке. Высокого качества поверхности можно добиться только абразивной механической

обработкой или алмазным выглаживанием. В последние годы сплавы на основе кобальта (преимущественно состава 66Co-27Cr-7Mo) применяются в основном для изготовления поверхностей трения шарниров эндопротезов суставов – сферических головок и лунок.

На территории СНГ указанные сплавы производятся пока только в виде небольших цилиндрических заготовок (диаметр и высота 10 мм) для изготовления зубных коронок и паяных протезов [25].

В последние годы прогресс в технологии производства и обработки титановых сплавов, конверсия военных аэрокосмических и судостроительных предприятий способствовали широкому использованию этого металла в конструкциях ортопедических и стоматологических имплантатов, деталей каркаса искусственных сердечных клапанов. Внедрению титановых сплавов в медицинскую технику содействовали и комплексные НИОКР, проводимые ведущими научно-исследовательскими центрами медицинской техники и технологии. Для остеосинтеза их впервые применили в 1951 году G.C. Levental, у нас в стране – в 1957 году Н.К. Митюнин. С начала 1990-х годов 100 % зубных имплантатов, около 40 % пластин и винтов для остеосинтеза, до 80 % эндопротезов тазобедренных и до 60 % коленных суставов (за исключением пары трения) производятся по всему миру из сплавов на основе титана. К началу XXI века они окончательно вытеснили коррозионно-стойкую сталь и сплавы на основе кобальта в производстве указанной группы имплантатов [3, 8, 25].

Титан и его малолегированные двухфазные ( $\alpha+\beta$ )-сплавы, обладают высокой биосовместимостью и коррозионной стойкостью. Устойчивость к коррозии обусловлена наличием на их поверхности тонкой оксидной пленки, которую можно наносить практически на любой материал. Наиболее стойким соединением является  $TiO_2$ , затем идут  $Ti_2O_3$ ,  $TiO$ . Биологические исследования продемонстрировали практически полное отсутствие металла тканей на титановые конструкции, что говорит об их высокой биологической инертности в агрессивных средах жидкостей человека [3, 25, 33]. Более того немагнитность титановых сплавов позволяет беспрепятственно проводить диагностику



внутренних органов методом магнито-резонансной терапии у пациентов с интегрированными имплантатами [3]. Также важным достоинством двухфазных титановых сплавов, определившим их решающие преимущества для ортопедических имплантатов, является низкий модуль Юнга, равный 110 ГПа, который в 2 раза меньше, чем у стали. Таким образом, любые упругие деформации системы кость–имплантат приводят к меньшим нагрузкам на ткань в два раза, и, следовательно, резко уменьшают вероятность некроза и разрушения кости [34]. Эти положительные характеристики титана и его сплавов определяют их широкое использование в медицине в качестве конструкционных материалов для создания имплантатов большого спектра применения. В остеосинтезе, например, используют более прочные, по сравнению с чистым титаном, малолегированные титановые сплавы, такие как Ti-6Al-4V и Ti-6Al-7Nb.

Сплав Ti-6Al-4V является наиболее распространенным титановым сплавом ( $\alpha+\beta$ )-класса. Он применяется во всех сферах, где требуются средние прочностные характеристики, хорошее соотношение прочность-вес изделия, а также коррозионная стойкость. Такое широкое распространение этого сплава объясняется удачным его легированием. Алюминий повышает прочностные свойства, а ванадий повышает не только прочность, но и пластичность. Сплавы типа Ti-6Al-4V обладают высокой стойкостью к солевой коррозии и хорошей технологичностью – подвергаются ковке и термообработке, обрабатываются резанием лучше чистого титана [25, 35-37]. Помимо этого, ванадий затрудняет образование сверхструктуры алюминидов титана ( $\alpha_2$ ), поэтому в системах Ti-6Al-4V можно допускать большие количества алюминия, не опасаясь охрупчивания материала при длительной эксплуатации. Горячекатаные полуфабрикаты сплавов типа Ti-6Al-4V, как правило, применяют в отожженном и термически упрочненном состоянии. Заводской отжиг обычно проводят при 735 °С с последующим охлаждением на воздухе. Также проводят рекристаллизационный отжиг при 925 °С, что приводит к повышению вязкости разрушения и ударной вязкости при сохранении высоких пластических свойств из-за формирования смешанной структуры с большей долей пластинчатой составляющей.

Рекомендуется также двойной отжиг (940 °С, 10 мин, охлаждение на воздухе + 675 °С, 4 часа, воздух), который позволяет повысить вязкость разрушения и сопротивление коррозионному растрескиванию. Сплавы Ti-6Al-4V термически упрочняются закалкой с температур 940 °С в воде и отпуском при 510-540 °С в течение 4 часов. Это повышает прочностные характеристики на 20-30 % при некотором падении пластичности. Промежуточный уровень прочности и пластичности обеспечивает перестаривание (940 °С, 10 мин, вода + 675 °С, 4 часа, воздух). В зависимости от вида термической обработки кратковременные механические свойства сплавов Ti-6Al-4V лежат в широком диапазоне  $\sigma_s$  от 900 до 1250 МПа [37]. Более подробно влияние обработки прутковых полуфабрикатов на механические свойства сплавов типа Ti-6Al-4V представлены в Таблице 1.1, составленной автором [37] на основе обзора литературных данных.

Таблица 1.1 – Механические свойства сплава Ti-6Al-4V [37]

Марка сплава	Вид полуфабриката	Термическая обработка	$\sigma$ , МПа	$\delta$ , %	$\psi$ , %
VT6 <sup>1</sup>	Прутки, $\varnothing \leq 12$ мм, $\beta$ -ковка	Отжиг, 800 °С, 2 часа	1058	13,5	23
	Прутки, $\varnothing \leq 12$ мм, $\beta$ -ковка	Закалка, 825 °С, 1 час	1117	12	14
	Прутки, $\varnothing \leq 12$ мм, $\beta$ -ковка	Закалка, 825 °С, 1 ч + 500 °С, 2 ч.	1215	8,7	15,6
	Прутки, $\varnothing \leq 12$ мм, $\alpha+\beta$ -ковка	Отжиг, 800°С, 2 часа	1058	15,5	41,3
	Прутки, $\varnothing \leq 12$ мм, $\alpha+\beta$ -ковка	Закалка, 825 °С, 1 час	1043	14,6	42
	Прутки, $\varnothing \leq 12$ мм, $\alpha+\beta$ -ковка	Закалка, 825 °С, 1 ч + 500 °С, 2 ч.	1245	12,7	32
Ti-6Al-4V	Прутки, $\varnothing \leq 13$ мм	Отжиг	$\geq 930$	$\geq 10$	$\geq 25$
	Прутки, $13 < \varnothing \leq 25$ мм	Отжиг	979	10	25
	Прутки, $\varnothing \leq 13$ мм	Закалка + отпуск	$\geq 1135$	$\geq 10$	$\geq 20$
	Прутки, $13 < \varnothing \leq 25$ мм	Закалка + отпуск	$\geq 1105$	$\geq 10$	$\geq 20$

<sup>1</sup> Отечественная маркировка сплава Ti-6Al-4V

Из недостатков сплава Ti-6Al-4V можно отметить негативное влияние легирующих элементов на мягкие ткани. Отдельные формы Al, хотя и малотоксичны, но могут привести к фиброзу, анемии, местно-раздражающей реакции и нарушению нервной функции. Авторами в работах [7, 38] спектральным методом были обнаружены следы ванадия в волосах пациентов, которым в течение 10 лет были имплантированы эндопротезы из сплава Ti-6Al-4V. Ванадий относится к токсическим элементам с разнообразным патологическим воздействием на организм. В первую очередь, это касается органов кровообращения, дыхания, нервной системы. Он растворим в воде, крови, соляной кислоте и бикарбонате натрия. При попадании в организм ванадий накапливается в печени, почках и костях. Он в 10 раз токсичней никеля, обладает сенсibiliзирующим действием. Предполагается, что отложение ванадия в костной ткани связано с обменом с фосфором. Кроме того, вызывает развитие аллергических реакций, экземы [39, 40].

С целью уменьшения негативного эффекта при длительной эксплуатации имплантатов из сплава Ti-6Al-4V в конце 70-х годов компанией Sulzer Bros. (Швейцария) специально для медицинского назначения был разработан сплав Ti-6Al-7Nb (IMI 367), не уступающий по физико-механическим свойствам Ti-6Al-4V. Главным отличием между этими двумя малолегируемыми титановыми сплавами является то, что Ti-6Al-7Nb в полной мере соответствует всем принципам безопасных материалов, применяемых в медицине [41]. Химический состав сплава Ti-6Al-7Nb регламентирован и включен в международные стандарты ISO 5832-11 4 и ASTM F 1295 [9, 10] (Таблица 1.2).

*Таблица 1.2 – Химический состав сплава Ti-6Al-7Nb (ASTM F 1295)*

<i>Весовые %</i>							
Ti	Al	Nb	Ta	Fe	O	N	H
Основа	5,5-6,5	6,5-7,5	0,5 max	0,25 max	0,2 max	0,05 max	0,009 max

В справочнике [37] автор относит сплав Ti-6Al-7Nb к классу высокотехнологичных псевдо- $\alpha$  титановых сплавов. Такие сплавы содержат малые концентрации  $\beta$ -стабилизаторов, что позволяет сохранять при обработке металлов давлением высокую технологичность, что немаловажно на этапе формообразования полуфабрикатов и изделий. Как правило, такие сплавы применяются в отожженном состоянии, так как ввиду малого количества  $\beta$ -фазы не упрочняются термической обработкой. Прутковые горячекатаные полуфабрикаты сплава Ti-6Al-7Nb поставляются после часового отжига при температуре 700 °С [10]. Стандартизированные физико-механические свойства сплава Ti-6Al-7Nb в сравнении со свойствами Ti-6Al-4V и сталью медицинского назначения представлены в Таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Физико-механические свойства материалов для имплантатов

Материал	Состояние	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$E$ , ГПа	$\sigma_{\text{в}}$ , МПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\delta$ , %
Ti-6Al-7Nb [9]	Горячекатаный Отожжённый	4,52	105	900	800	10
Ti-6Al-4V [42]	Горячекатаный Отожжённый	4,43	114	860	780	10
Сталь 316L [43]	Термо- обработанное	7,99	193	490-690	$\geq 190$	40
	Холодно- деформированное			860-1100	$\geq 690$	12
	Высокой твёрдости ( $\delta \leq 8$ )			Не более 1400	-	-

Из таблицы 1.3 видно, что по физическим параметрам малолегируемые титановые сплавы превосходят стали медицинского назначения, в частности, имеют меньшую плотность и более низкий модуль упругости, что, наряду с исключительной биоинертностью, дает им неоспоримое преимущество перед другими металлическими биоматериалами и объясняет их успешное применение в медицине. Однако для производства высоконагруженных медицинских изделий, испытывающих критические статические и постоянные динамические нагрузки, как правило, используют коррозионно-стойкие стали, что связано с их более

высокими прочностными свойствами. Отсюда следует, что задача повышения прочностных характеристик и, соответственно, долговечности малолегированных титановых сплавов, а именно сплава Ti-6Al-7Nb, представляется весьма актуальной.

## **1.2. Основные методы интенсивной пластической деформации**

В отличие от термической обработки, возможности которой ограничены фазовым составом материала, пластическая деформация на различных уровнях является эффективным средством формирования структуры металлов, определяющей важнейшие структурно-чувствительные свойства [13, 44].

Традиционные процессы пластической деформации, такие как прокатка, волочение, прессование, ковка и др., не обеспечивают эффективного решения структурообразования, что обусловлено следующим:

- 1) Параметры напряженного и деформированного состояний в этих процессах характеризуются значительной неоднородностью их распределения, определяемой геометрическими факторами очага деформации и контактным трением. Из-за неоднородности состояния ресурс пластичности в значительной степени исчерпывается непосредственно в процессе деформации, вследствие чего обработанные материалы обладают низкой пластичностью, а эффекты деформации реализуются частично.
- 2) Возможность достижения высокой интенсивности деформаций связана с многократным уменьшением поперечных размеров обрабатываемых полуфабрикатов, что, в свою очередь, приводит к значительным давлениям при обработке и проблематичности получения экстремальных свойств в достаточно больших сечениях.

- 3) Холодная деформация высокопрочных материалов с высокой интенсивностью ограничена большими удельными давлениями и усилиями обработки, а также стойкостью инструмента.
- 4) Управление процессом текстуробразования из-за неоднородности напряженно-деформированного состояния значительно усложняется [44].

Недостатки традиционных процессов обработки вдохновили многих ученых на разработку новых схем пластического деформирования, позволяющих более полно реализовать возможности пластической деформации как одного из наиболее эффективных средств формирования структуры. В настоящее время в материаловедении активно развиваются методы ИПД металлических материалов, которые позволяют получать объемные наноструктурированные заготовки различной геометрии с нано- и УМЗ структурой [11-13]. Размеры структурных элементов, составляющие десятки и сотни нанометров, приводят к изменению процессов переноса вещества и энергии в таких структурах. При этом формируются новые состояния материалов с уникальными физико-механическими свойствами [13, 14]. К наиболее популярным методам, реализующим ИПД, относятся такие схемы обработки, как кручение под высоким давлением (КВД), всесторонняя ковка (ВК), РКУП и др., которые наиболее подробно описаны в работах [13, 45-47].

**Кручение под высоким давлением.** При КВД образец помещается между наковальнями (бойками) Бриджмена и сжимается под приложенным давлением (5-10 ГПа). При повороте подвижной наковальни может достигаться значительная истинная логарифмическая степень деформации ( $e > 5$ ), реализуемая элементарным сдвигом. В зависимости от материала и величины  $e$  методом КВД можно получать целостные образцы в виде дисков до 20 мм в диаметре с нанокристаллической и аморфной структурой [13, 48-52]. Ввиду ограниченного размера получаемых образцов данный метод не актуален для промышленного применения, но интересен с точки зрения получения модельного материала для изучения нанокристаллических структур.

**Всесторонняя ковка.** Для получения объемных полуфабрикатов с УМЗ структурами особый интерес вызывает такой способ ИПД, как метод всесторонней изотермической ковки с поэтапным снижением температуры деформации, предложенный Г. А. Салищевым и соавторами [53, 54]. Схема ВК основана на использовании многократного повторения операций свободной ковки: осадка-протяжка со сменой оси прилагаемого деформирующего усилия. Данным способом можно получать УМЗ структуру (60-100 нм) в труднодеформируемых сплавах на основе титана, никеля и интерметаллидах, так как обработка начинается с повышенных температур, и при этом обеспечиваются небольшие удельные нагрузки на инструмент. Методом ВК получают крупногабаритные образцы в виде плит, из которых, например, прокаткой можно изготавливать листовые полуфабрикаты. Основными недостатками данного способа являются относительно высокие температуры обработки и трудоемкость процесса.

**Винтовая экструзия (twist extrusion).** Суть данного способа заключается в получении интенсивной сдвиговой деформации путем гидропрессования призматических заготовок через матрицу с винтовым каналом, сечение которого, ортогональное оси прессования, постоянно вдоль этой оси. Поскольку форма заготовки после прохождения канала не меняется, прессование можно повторять несколько раз до достижения требуемой степени деформации. Величина деформации сдвига за один проход составляет  $\gamma \sim 2$  [55, 56]. Из недостатков отмечают формирование анизотропной структуры, приводящей к сильному разбросу механических свойств.

**Равноканальное угловое прессование.** Способ РКУП, реализующий деформацию массивных образцов простым сдвигом, был разработан В. М. Сегалом в начале 70-х и развит Р.З. Валиевым с соавторами в начале 90-х как способ формирования УМЗ структур [12, 57, 58]. Метод РКУП заключается в осуществлении деформации путем продавливания заготовки через два пересекающихся под углом  $\varphi$  канала. Как правило, значение  $\varphi$  составляет 90, 120 и 135 °. Одним из параметров РКУП является маршрут движения заготовки при

повторном продавливании через каналы. Существует три маршрута РКУП, названные как А, В и С. При обработке по маршруту А ориентация заготовки остается неизменной при каждом проходе. При обработке по маршруту В заготовка после каждого прохода поворачивается вокруг своей продольной оси на  $90^\circ$ . При обработке по маршруту С после каждого прохода заготовка поворачивается на  $180^\circ$  вокруг своей продольной оси [13, 44, 57]. Преимуществом данного метода является сохранение первоначальной формы деформируемого образца, поэтому заготовка может быть подвергнута нескольким циклам прессования. В сочетании с традиционными методами обработки металлов давлением, такими как волочение или экструзия, использование данного метода возможно для получения прутковых полуфабрикатов. В частности, в работах [17, 59] комбинированной обработкой с использованием РКУП были получены прутковые полуфабрикаты диаметром не менее 7 мм, длиной более 3 м из технически чистого титана для медицинского применения. В качестве недостатков метода РКУП следует отметить ограничение по размеру образцов (длина образца не более 150 мм), а также трудности прессования материалов с низкой деформационной способностью. Для таких материалов эта проблема была решена путем увеличения угла сопряжения каналов с  $90$  до  $120^\circ$  и повышения температур прессования [13, 57, 60].

В последние годы наблюдается повышенная активность в направлении развития имеющихся методов и создания новых схем обработки ИПД. Основные исследования ведутся для улучшения технологии ИПД применительно к труднодеформируемым материалам с целью увеличения габаритов получаемых объемных заготовок, а также приближения процесса получения к условиям промышленного производства. В частности, традиционный метод РКУП лег в основу таких технологических решений, как РКУП с противодавлением [61], РКУП в оснастке с параллельными каналами [62] и непрерывное РКУП по схеме Конформ [63]. Метод РКУП-К видится наиболее интересным, так как этим способом деформирования можно получать длинномерные образцы до 1 м [44, 63, 64]. Разработанный в 70-х годах прошлого века «конформ» процесс применяется



для непрерывной экструзии проволоки [65]. Для формирования УМЗ структуры в металлах и сплавах «конформ» процесс был совмещен с РКУП. При реализации РКУП-К для создания сил трения, обеспечивающих движение заготовки, используются те же принципы, что и при традиционном «конформ» процессе. В то же время при РКУП-К предусматривается возможность многократного прохождения заготовки через оснастку с пересекающимися каналами. Схема метода РКУП-К и вид установки для реализации процесса представлены на рисунке 1.1.

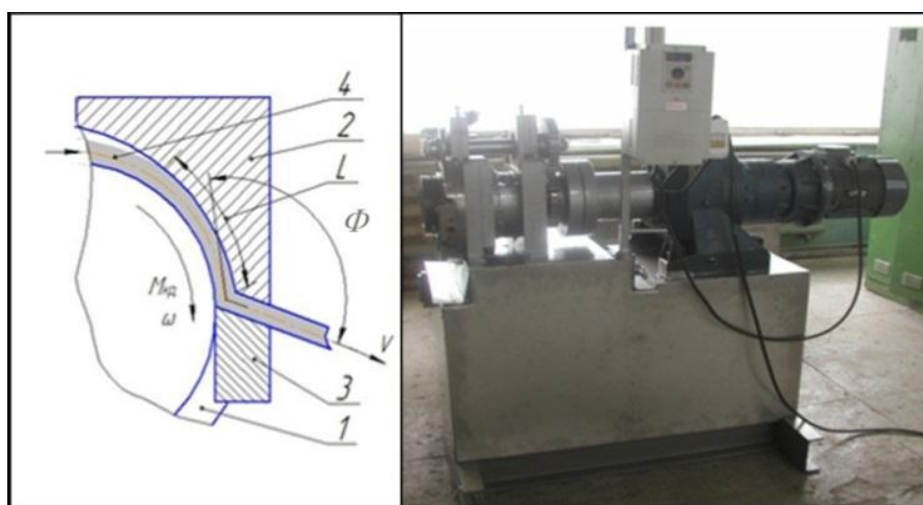


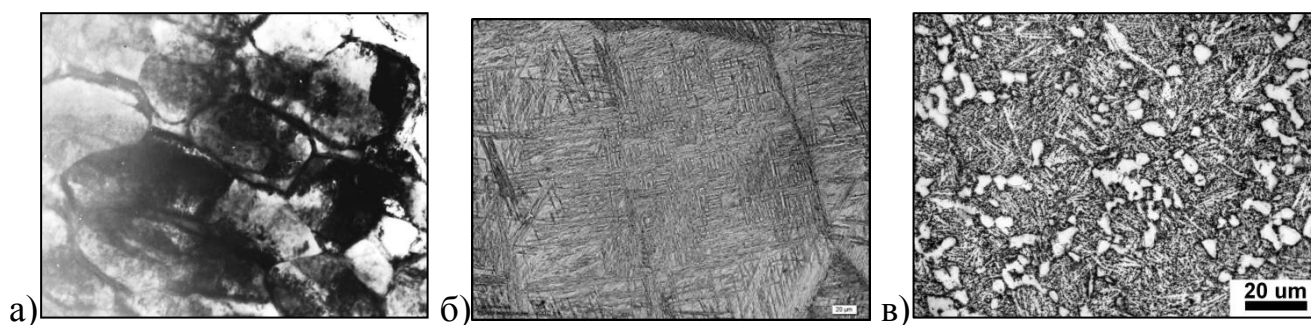
Рисунок 1.1 – Принципиальная схема РКУП-К [66]: 1 - ротор с гравюрой; 2 – прижим (башмак); 3 – упор, 4 – заготовка;  $L$  - дуга захвата заготовки,  $M_{кр}$  - крутящий момент;  $\omega$  - угловая скорость

Метод РКУП-К обладает рядом преимуществ : во-первых, реализуется возможность осуществления непрерывности процесса, а во-вторых, использование активных сил трения при прессовании, действующих в канавке колеса, приводит к снижению сил прессования и, соответственно, энергозатрат [64]. Применение метода РКУП-К в сочетании, например, с волочением или ротационной ковкой в качестве способа получения объемных прутковых полуфабрикатов с УМЗ структурой и комплексом высоких механических свойств, видится весьма интересной задачей.

### 1.3. Влияние интенсивной пластической деформации на структурообразование в малолегированных титановых сплавах

Основные закономерности формирования структуры в металлических материалах при пластической деформации определяются совокупностью параметров исходного структурного состояния материала, температурно-скоростных условий деформирования, а также степенью и механикой процесса деформации [44]. Исследованию структурообразования в титановых сплавах посвящено множество работ. К настоящему времени выявлены основные закономерности эволюции структуры в малолегированных титановых сплавах при термомеханических и деформационных воздействиях в зависимости от разнообразия легирующих элементов и их фазового состава.

Как известно, микроструктура малолегированных титановых сплавов отличается исключительным многообразием, которое определяется наличием двух фаз -  $\alpha$  и  $\beta$ , а также значительным интервалом изменения их количественного соотношения; возможностью образования метастабильных фаз, являющихся продуктами незавершенного  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения; широким диапазоном изменения размеров и формы структурных составляющих. Можно выделить три основных вида структуры: глобулярную, пластинчатую и смешанную структуру. Глобулярная структура характеризуется зернами первичной  $\alpha$ -фазы, ограниченными по границам  $\beta$ -фазой, либо в виде тонких прослоек, либо в виде скоагулированных частиц. Пластинчатая структура характеризуется, как правило, наличием крупных зерен  $\beta$ -фазы, окаймленных по границам  $\alpha$ -оторочкой. Внутренний объем  $\beta$ -зерен расчленен  $\alpha$ -пластинами. Смешанный тип структуры, соответственно, сочетает в себе зерна первичной  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз (Рисунок 1.2) [35, 67-69].



*Рисунок 1.2 – Типичные микроструктуры малолегированных титановых сплавов: а) глобулярная структура – зерна первичной  $\alpha$ -фазы и локализованные объемы  $\beta$ -фазы, б) пластинчатая структура –  $\beta$ -зерно, расчленённая пластинами  $\alpha$ -фазы, в) смешанная структура – зерна первичной  $\alpha$ -фазы (светлые области),  $\beta$ -зерна с пластинами (темная область)*

В зависимости от условий деформирования процесс деформации титановых сплавов может осуществляться целиком в однофазной  $\beta$ -области (горячая деформация), в двухфазной  $\alpha+\beta$ -области (горячая и теплая деформация) или начаться в  $\beta$ -области и закончиться в  $\alpha+\beta$ -области [69].

При температуре деформации  $\beta$ -области форма  $\beta$ -зерен изменяется в соответствии со степенью деформации и ее направлением. При определенных температурно-скоростных условиях деформации возможно протекание динамической рекристаллизации  $\beta$ -фазы. В случаях полной рекристаллизации  $\beta$ -фазы при деформации структура целиком состоит из мелких равноосных  $\beta$ -зерен. При охлаждении деформированного сплава на дефектах  $\beta$ -зерен, таких как полосы деформации, границы субзерен и зерен, выделяется первичная  $\alpha$ -фаза в виде оторочки. Внутриверенная  $\alpha$ -фаза, выделяющаяся при охлаждении, всегда имеет пластинчатый характер. Изменение скорости охлаждения в интервале температур ниже  $\beta \rightarrow \alpha+\beta$ -превращения влияет в основном на долю и дисперсность выделяющейся  $\alpha$ -фазы, но общий характер структуры не изменяется [69, 70].

В случае деформирования при температурах  $\alpha+\beta$ -области в деформации принимают участие  $\beta$ -фаза и первичная  $\alpha$ -фаза, уже существующая при температуре нагрева под деформацию. Структура  $\beta$ -фазы при  $\alpha+\beta$ -деформации

изменяется также, как и при деформации в  $\beta$ -области. Степень изменения формы внутризеренных  $\alpha$ -пластин и приграничной  $\alpha$ -оторочки при  $\alpha+\beta$ -деформации определяется их начальной ориентацией по отношению к направлению течения металла. С увеличением степени деформации форма  $\alpha$ -пластин и  $\alpha$ -оторочки изменяется, образуя волокнистую структуру [69].

На начальных стадиях деформации внутренняя структура  $\alpha$ -фазы практически характеризуется двойниками деформации и субзернами. При определенных условиях, соответствующих низким скоростям деформации и высоким температурам, в деформированных  $\alpha$ -пластинах наблюдается образование новых равноосных  $\alpha$ -зерен, вызванное протеканием процессов динамической рекристаллизации, движущей силой которой является достижение угла  $120^\circ$  в тройном стыке между межфазной и межзеренной границей [69, 71, 72]. Однако в работе [69] было отмечено, что протекание рекристаллизационных процессов в  $\alpha$ -фазе пластинчатого типа идет довольно вяло и, как правило, не доходит до конца.

При определенных условиях деформация пластинчатой  $\alpha$ -фазы сопровождается глобуляризацией – процессом деления пластин на зерна глобулярного типа. Движущей силой этого процесса считают изменение поверхностной энергии в месте выхода на межфазную поверхность внутренней границы [69].

В ходе деформации в пластинах  $\alpha$ -фазы происходит образование поперечных субграниц, одновременно с этим межфазные границы преобразуются из полукогерентных в некогерентные. В местах выхода субграниц на поверхность пластин образуются канавки, чему способствует некогерентность межфазных границ, поскольку при этом наблюдается активизация диффузионных процессов. С увеличением степени деформации разориентировка межзеренных границ возрастает и части пластин получают возможность смещаться друг относительно друга в результате зернограничного проскальзывания. Процесс глобуляризации приводит в итоге к формированию зеренной структуры [73-78]. Схематическое представление процесса глобуляризации и изменение микроструктуры

пластинчатой  $\alpha$ -фазы в ходе деформации представлена на Рисунке 1.3 на примере сплава Ti-6Al-4V.

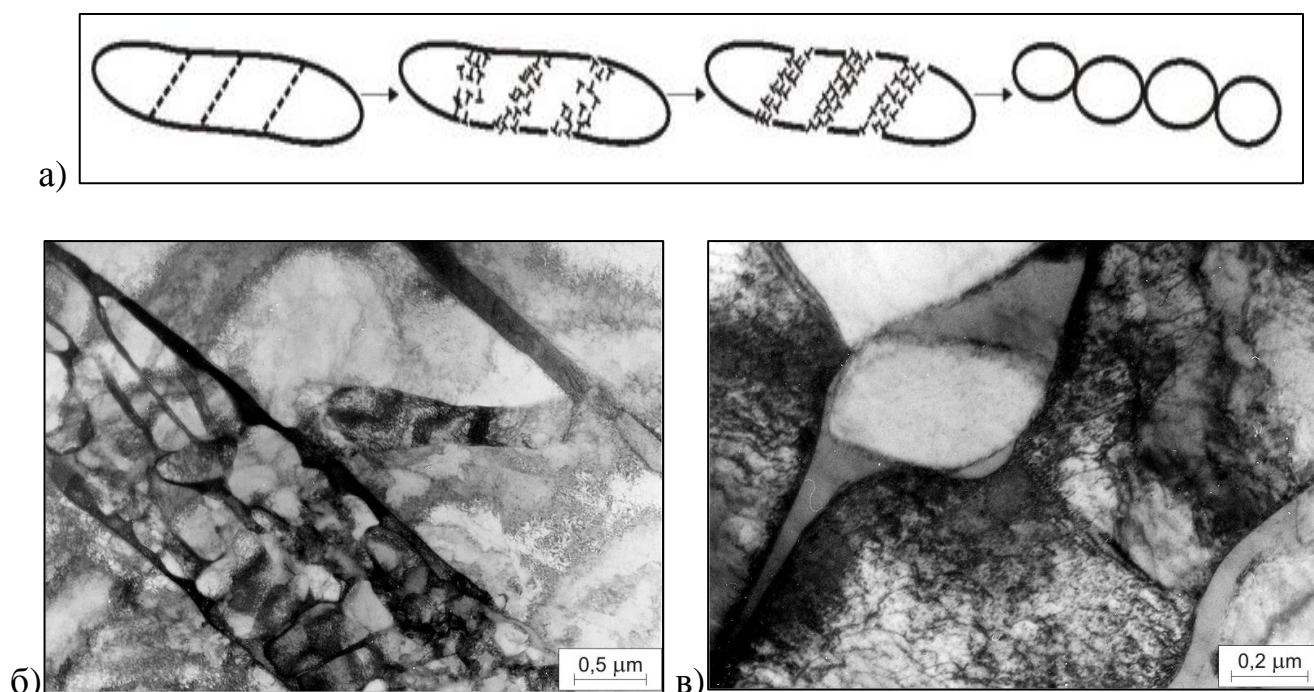


Рисунок 1.3 – Влияние деформации в  $\alpha+\beta$ -области на фрагментацию и глобуляризацию пластин  $\alpha$ -фазы: а) схематическое представление глобуляризации пластинчатой фазы [79]; б) фрагментация пластин вторичной  $\alpha$ -фазы в сплаве Ti-6Al-4V, в) глобулярные зерна вторичной  $\alpha$ -фазы сплава Ti-6Al-4V после деформации [80]

Перечисленные процессы реализуются только в определенном температурно-скоростном интервале. С увеличением скорости деформации пластическое течение локализуется в грубых полосах сдвига [81], что приводит к формированию весьма неоднородной структуры. При уменьшении скорости деформации возрастает значимость диффузионных процессов, в результате чего пластины  $\alpha$ -фазы существенно укрупняются, затрудняя зернограничное проскальзывание и трансформацию их в глобулярные зерна.

Формирование УМЗ структур в титановых сплавах методами ИПД возможно только при повышенных температурах из-за низкой деформационной способности этих материалов. В работе [82] многошаговую изотермическую ВК

сплава Ti-6Al-4V проводили с понижением температуры в интервале 800-450 °С. Влияние различных типов исходной структуры сплава Ti-6Al-4V: мартенситная после закалки с 1010 °С, глобулярная  $\alpha$ + $\beta$ -структура (изотермическая ковка при 700 °С), смешанная структура (изотермическая ковка при 950 °С с последующим охлаждением на воздухе), на параметрыковки и измельчение исследовано в работе [83]. Авторами показано, что сжатие заготовок сплава с мартенситной и глобулярной структурами на 70 % при 550 °С приводит к формированию однородной зеренной структуры, средний размер элементов которой составлял менее 1 мкм. В случае исходной бимодальной структуры только пластинчатая составляющая  $\alpha$ -фазы претерпела трансформацию в зерна, в то время как крупные зерна первичной  $\alpha$ -фазы были ориентированы в направлении течения материала. Было показано, что метод ВК сплава Ti-6Al-4V вдоль трех ортогональных направлений приводит к формированию однородной структуры с размером зерна 0,3 мкм. Процесс образования высокоугловых поперечных границ в пластинах фаз авторы называют динамической рекристаллизацией по непрерывному механизму. Авторы [83] также отмечают, что эволюция пластинчатой структуры сплава в глобулярную в ходе ВК сильно зависит от исходной ориентации пластинок  $\alpha$ -фазы. При благоприятной ориентации колоний пластин относительно оси сжатия (ось  $s$  между 15-75°), обеспечивающей реализацию базисного и призматического скольжения, формируются поперечные малоугловые границы путем аккумуляции и перераспределения дислокаций. Деформация колоний пластин с менее благоприятной ориентацией (ось  $s$  составляет с осью сжатия угол около 20 или около 75°) реализуется через сдвиговую деформацию, при этом данный эффект усиливается с понижением температуры. Деформационный сдвиг разрушает пластинчатую структуру и способствует формированию поперечных внутрифазных границ с разориентацией, которая варьируется от мало- до высокоугловой. Одновременно изгиб пластины поворачивает ее фрагменты и уменьшает сопротивление скольжению дислокаций. Таким образом, многостадийное сжатие при свободной ковке с изменением направления деформации ускоряет глобуляризацию

пластинчатой структуры, так как на каждом шаге деформации активизируются различные системы скольжения дислокаций [52].

В работе [84] рассматривалось влияние исходной структуры заготовок сплава Ti-6Al-4V на структурообразование в нем в ходе РКУП при температурах 500 - 700 °С. Прессованию подвергались заготовки со следующими типами структур: 1) глобулярная структура со средним размером  $\alpha$ -зерна 11 мкм (нагрев при 950 °С, 2 часа, охлаждение в печи); 2) пластинчатая со средним размером колоний 300 мкм и толщиной пластины 4 мкм (нагрев при 1050 °С, 1 час, охлаждение в печи). Было показано, что минимальная температура реализации ИПД данным методом составила 600 °С. При температуре 500 °С наблюдалось разрушение заготовок и поверхностные дефекты в независимости от типа структуры.

В работе [85] были проведены детальные исследования микроструктуры сплава Ti-6Al-4V после 1 прохода РКУП при 600°С. Было установлено, что в заготовке с исходной глобулярной структурой формируются три типа характерных микроструктур: а) параллельные полосы сдвига толщиной 0,2 мкм внутри  $\alpha$ -зерен, которые формируются в плоскости базиса; б) сильно деформированная структура вблизи  $\beta$ -фазы; в) слабдеформированные  $\beta$ -зерна. Структура вблизи  $\beta$ -фазы может быть охарактеризована формированием рассеянных ячеистых структур и равноосных ультрамелких зерен с широкими контурами экстинции. Авторы предполагают, что эти большие дислокационные скопления являются показателем того, что различные режимы скольжения, включая призматическое и пирамидальное скольжение, при деформации активизируются, при этом зерна  $\beta$ -фазы действуют как барьеры для движения дислокаций во время РКУП.

В заготовке с исходной пластинчатой структурой после РКУП сдвиговые полосы обнаружены не были. Плотность дислокаций с базисным ( $a$ ) скольжением низкая, а в  $\beta$ -пластинах формируются малоугловые границы. Хорошо развитые сдвиговые полосы в плоскости базиса наблюдаются на границах колоний

пластин. По результатам наблюдений видно, что базисное  $a$ -скольжение во время РКУП блокируется не только  $\beta$ -пластинами, но и границами колоний. Переход базисного  $a$ -скольжения через  $\alpha/\beta$  границу должен быть очень простым из-за кристаллографического соотношения по сравнению с другими системами; при этом колония пластин действует как единичное зерно для базисного  $a$ -скольжения. Исходная перед РКУП пластинчатая структура демонстрирует более сильную тенденцию к разупрочнению течения по сравнению с глобулярной. В предыдущих работах предполагались различные причины разупрочнения течения, включая дислокационные процессы, динамическую глобуляризацию, текстуру и изгиб пластин [86, 87]. Ранее авторы [85] показали, что деформация Ti-6Al-4V при 600 °C преимущественно контролировалась процессами дислокационного скольжения. Поскольку дислокации, которые скапливаются около  $\alpha/\beta$  границ, обнаруживаются в РКУП заготовках с глобулярной структурой, предполагается, что дислокации идентичной природы в образце с пластинчатой структурой могут скапливаться перед границами пластин, приводя к пику напряжения. После этого переход дислокаций скольжением поперек границ приводит к началу разупрочнения. В связи с концентрацией напряжения из-за скоплений дислокаций, пластинчатая структура может быть нежелательной по сравнению с глобулярной, где  $\alpha/\beta$  границы могут блокировать скольжение.

Таким образом, как следует из анализа литературы, существует возможность формирования УМЗ структур в труднодеформируемых малолегированных титановых сплавах методами ИПД в области температур теплой деформации (0,3-0,5 Тпл.). Данные подходы можно применить к еще неизученному с точки зрения формирования УМЗ структур сплаву Ti-6Al-7Nb путем решения следующих задач: 1) необходим выбор исходной структуры сплава для обеспечения его наилучшей деформационной способности в ходе ИПД; 2) требуется провести анализ влияния температурно-скоростных условий и степени деформации на эволюцию структуры в сплаве Ti-6Al-7Nb.



#### 1.4. Влияние ультрамелкозернистой структуры на механические свойства малолегированных титановых сплавов.

Механическое поведение металлических материалов находится в тесной взаимосвязи с их структурным состоянием. Параметры структуры (размер зерен, плотность дислокаций, большеугловых (БУГ) и малоугловых (МУГ) границ, текстура, фазовый состав и т.д.) являются управляемыми и эффективно действующими на механические и функциональные свойства материала. Данный раздел литературного обзора посвящен работам, в которых представлены результаты исследований влияния ультрамелкозернистых структур, полученных различными методами ИПД, на прочностные и усталостные характеристики малолегированных титановых сплавов.

**Прочность.** Как известно, сопротивление поликристаллических материалов пластической деформации в условиях статического нагружения описывается соотношением Холла-Петча [88, 89]:

$$\sigma_f = \sigma_i(e) + k_f d^{-1/2}, \quad (1.1)$$

где  $\sigma_i(e)$  и  $k_f$  - постоянные, зависящие от величины остаточной деформации;  
 $d$  – размер зерна.

Физический смысл констант сводится к следующему:  $\sigma_i(e)$  учитывает сопротивление движению дислокаций в теле зерна, а константа  $k_f$  характеризует величину локальных напряжений, необходимых границе зерна для передачи пластической деформации [90, 91]. В случае субзеренной или ячеистой структуры общий вид зависимости (1.1) не меняется. Однако величина  $k_f$ , как правило, несколько уменьшается, а показатель степени приближается к единице [92, 93].

В настоящее время существуют две основные точки зрения на механизм возникновения соотношения (1.1): эстафетный и аккумуляционный механизмы.

Согласно первому из них повышенная прочность поликристаллов и возникновение соотношения (1.1) обусловлены эстафетным механизмом передачи

скольжения от одного зерна к другому [88]. Границы зерен выступают при этом в качестве барьеров для плоских скоплений дислокаций, вызывающих концентрацию напряжений и активизацию дислокационных источников в соседних зернах. Таким образом, эстафетный механизм претендует на объяснение закона Холла-Петча на начальном этапе пластической деформации поликристаллического агрегата на пределе его текучести, в качестве которого выбирают напряжение  $\sigma_{02}$ , соответствующее величине пластической деформации  $\varepsilon = 0,2 \%$  [94].

Последующие эксперименты в работах [95, 96] показали, что закон Холла-Петча (1.1) выполняется и для напряжений  $\sigma$ , значительно превышающих предел текучести. При этом найдено, что коэффициент  $k_f = \frac{\partial \sigma}{\partial (d^{-1/2})}$  является возрастающей функцией степени деформации, но может и снижаться с ростом величины деформации. Для объяснения этих фактов в [96, 97] был предложен другой (отличный от эстафетного) физический механизм для объяснения появления соотношения (1.1). Согласно ему, в поликристалле при данной степени деформации накапливается (аккумулируется) значительно больше дислокаций, чем в монокристаллическом образце, ввиду того, что длина свободного пробега дислокаций в поликристалле ограничена размером зерен и их границы являются источником дислокаций [98]. Отсюда следует, что плотность дислокаций в поликристаллическом материале при данной степени деформации тем больше, чем меньше размер кристаллитов. В результате этого поликристаллический агрегат имеет более высокую прочность и твердость, чем монокристаллический образец.

Соотношение Холла-Петча выполняется в широком диапазоне размеров зерен (например, для поликристаллических  $\alpha$ -Fe и Ti от 0.2 до 100 мкм [101]). Аналогичные результаты были получены и для нанокристаллической меди [99], железа [100], а также для других металлов и сплавов с наноструктурой [13, 101].

В материалах с размером зерен  $d \leq 10$ -15 нм было обнаружено нарушение соотношения Холла-Пэтча, которое выразалось в снижении предела текучести и

твердости наноматериалов [102-104]. В литературе в настоящее время обсуждается около десятка различных моделей, объясняющих с феноменологической и микроскопической точки зрения явление падения прочности при уменьшении размера зерен меньше некоторого критического значения [94, 105-108]. При феноменологическом подходе наноструктурный материал рассматривается как двухфазный агрегат, состоящий из твердой (объем зерна) и мягкой (границы зерен) фаз. Поскольку при размерах зерен  $d \leq 5-10$  нм объем зернограничных областей составляет до десятков процентов объема материала, нарушение соотношения (1.1) связывают с доминирующим вкладом границ зерен в сопротивление деформированию такого материала. При микроскопическом подходе отклонение от закона Холла-Петча в наноматериалах связывают со сменой физического механизма деформации, а именно с переходом от дислокационного механизма деформации к вакансионному (например, ползучести Кобла), а также с развитием низкотемпературного зернограничного проскальзывания.

Как было показано в разделе 1.3, применение методов ИПД является эффективным способом формирования нано- и УМЗ состояний в малолегированных титановых сплавах. Повышенный интерес вызывают прочностные свойства анализируемых материалов при уменьшении размера зерен менее 1 мкм. В таблице 1.4 на примере сплава Ti-6Al-4V представлены механические свойства в зависимости от размера структурных элементов и метода получения структуры.

Наименьший размер зерен/субзерен в сплаве достигается методом КВД, в результате которого прочность в малолегированном титановом сплаве Ti-6Al-4V достигает 1750 МПа [109]. Авторами [53, 82, 83] был отмечен высокий уровень прочностных свойств сплава Ti-6Al-4V и их однородность по сечению полученной заготовки с УМЗ структурой, используя ВК. Испытания на растяжение УМЗ сплава Ti-6Al-4V, полученного порошковым методом с последующей консолидацией РКУП, показали, что, чем ниже температура РКУП, тем выше предел текучести [110, 111]. Показано также, что существует прямая

связь между прочностью и толщиной  $\alpha$ -пластин, и, таким образом, эффективной длиной скольжения. Низкое упрочнение после РКУП при 550 °С авторы объясняют наличием микротрещин в заготовке. Более высокое упрочнение после РКУП при 800 °С может быть связано с увеличением площади границ зерен и множественным скольжением внутри рекристаллизованных зерен [111].

Таблица 1.4 – Влияние ИПД на механические свойства сплава Ti-6Al-4V

Обработка	Размер зерна/ пластин, мкм	Вид образца	$\sigma_b$ , МПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\delta$ , %	$\psi$ , %	Источн ик
Крупнозернистое состояние	20-25	Круглый, $\varnothing$ 3 мм, $l = 30$ мм	$\geq 860$	$\geq 780$	$\geq 12$	40	[42]
КВД, 20 °С, 5 ГПа, $\varepsilon = 6$	0,08	Плоский, $h = 1$ мм, $l = 1$ мм	1750	1750	1	-	[109]
ВК, $\Sigma\varepsilon = 3$	0,3	Круглый, $\varnothing$ 3 мм, $l = 30$ мм	1360	1350	7	62	[83]
РКУП, 90°, 550 °С, $\varepsilon = 1$	бимодальная 6,8/0,25	Плоский, $h = 1,5$ мм, $l = 3$ мм	1225	1076	3,6	-	[110]
РКУП, 90°, 800 °С, $\varepsilon = 1$	бимодальная 9,7/450	Плоский, $h = 1,5$ мм, $l = 3$ мм	1149	941	5,6	-	[110]
РКУП, 90°, 800 °С, $\varepsilon = 2$	бимодальная 8,7/305	Плоский, $h = 1,5$ мм, $l = 3$ мм	1257	1040	9,1	-	[110]

**Пластичность.** Высокая прочность нано- и ультрамелкозернистых металлов и сплавов сопровождается одновременно сильным снижением у них величины равномерной деформации  $\varepsilon_u$ , когда деформация теряет устойчивость, и на растягиваемом образце возникает область локализации деформации (шейка). В результате, как показывают эксперименты, разрушение образцов из наноматериала наступает на начальной стадии его деформации при  $\varepsilon_u = 1-5$  % [16, 112, 113]. Отсутствие необходимого запаса пластичности

(квазиохрупчивание) является существенным недостатком нано- и ультрамелкозернистых металлов и сплавов и может послужить препятствием для их практического применения. Не исключением являются и титановые сплавы. Из таблицы 6 видно, что применение методов ИПД наряду с повышением прочностных характеристик приводит к закономерному снижению показателей их пластичности. В работах [15, 16, 112, 114] были предложены несколько путей повышения пластичности объемных наноструктурированных материалов.

Эффективным средством повышения прочности и пластичности УМЗ материалов является создание внутри зерен системы когерентных двойников [115]. Границы двойников, являясь барьерами для дислокаций, способствуют их аккумуляции в зернах, повышая тем самым деформационное упрочнение материала, но, в отличие от границ зерен, они не являются местами, где дислокации аннигилируют.

В работе [16] авторы считают, что «введение» в УМЗ материал дисперсных наночастиц и сегрегаций может привести не только к реализации механизма упрочнения по Оровану, но и также повлиять на распространение полос сдвига при деформации, особенно в случае перерезаемых частиц, что может положительно повлиять на пластичность материала.

Для материалов с низкой энергией дефектов упаковки и размером зерен  $d > 100$  нм возможно использовать эффекты повышения пластичности, наведенной фазовым превращением и двойникованием при высоких скоростях деформации [121]. Для УМЗ материалов такие результаты исследования были представлены, например, в работах [116] на сплавах кобальта, в [117, 118] на аустенитных сталях и в [119] на  $\beta$ -титановых сплавах.

Согласно критерию Харта [120] для стабильности пластической деформации должно выполняться следующее условие:

$$\frac{\partial \sigma}{\sigma \cdot \partial \varepsilon} \geq 1 - m, \quad (1.2)$$

где  $\frac{\partial \sigma}{\sigma \cdot \partial \varepsilon}$  – скорость деформационного упрочнения,

$$m = \left( \frac{\partial \lg \sigma}{\partial \lg \dot{\varepsilon}} \right)_{\varepsilon, T} - \text{коэффициент скоростной чувствительности.}$$

Очевидно, что для повышения пластичности материалов необходимо либо увеличивать значение левой части неравенства, либо повышать величину  $m$ . Повышение скорости деформационного упрочнения возможно в случае высокоскоростной деформации при комнатной температуре, в условиях которой подавляется протекание процессов динамического возврата. Однако данный вклад по сравнению с температурой очень мал [121]. Повышение коэффициента скоростной чувствительности в УМЗ материалах возможно за счет частичной реализации в них при комнатной температуре механизма зернограничного проскальзывания, развитию которого способствует наличие неравновесных границ зерен, сформированных в ходе ИПД [13, 122].

Величина равномерной деформации  $\varepsilon_u$  и соответствующие ей напряжения  $\sigma_u$  начала возникновения пластической неустойчивости типа шейки также определяется критерием Консидера:

$$d\sigma/d\varepsilon \leq \sigma, \quad (1.3)$$

где  $d\sigma/d\varepsilon$  – коэффициент деформационного упрочнения,

$\sigma$  – напряжение течения – величина, зависящая от деформации и дислокационного упрочнения материала.

Согласно критерию, сильная чувствительность наноматериалов к локализации деформации обусловлена двумя обстоятельствами: 1) сильным ростом их напряжения течения  $\sigma$  при измельчении зерен (эффект Холла–Петча) и 2) снижением коэффициента деформационного упрочнения  $d\sigma/d\varepsilon$  из-за отсутствия размножения дислокаций на дислокациях леса, когда размер зерен  $d$  становится меньше 1 мкм [94, 123].

Для повышения коэффициента деформационного упрочнения и увеличения тем самым величины равномерной деформации в [15, 16, 114, 122] предлагается использовать композитную, бимодальную структуру, состоящую из зерен нано- или субмикронного диапазона и некоторой доли зерен микронного  $d = 1–10 \mu\text{m}$  масштаба. Такие бимодальные зеренные структуры можно создать путем частичной рекристаллизации сильно деформированных [124] или полученных компактированием нанопорошков металлов [125]. Также можно использовать

мультифазные материалы с различными размерами и свойствами фаз [15]. Соответствующие эксперименты, проведенные с бимодальными наномикрозеренными структурами как в чистых металлах (Cu [124]), так и в сплавах (Al–Mg [125], ферритная сталь [126]), показали существенный рост у них величины равномерной деформации при менее существенном снижении их прочности. Теоретические расчеты [123, 127] на моделях бимодальных структур наноматериалов качественно подтвердили эффект повышения их пластичности по сравнению с одномодальными нанозеренными структурами.

В работе [128] на основе уравнений дислокационной кинетики теоретически были рассмотрены структурные факторы, от которых зависят прочность и пластические свойства нанометаллов с бимодальной зеренной структурой, содержащей наряду с нанозернами определенную объемную долю зерен микронных размеров. Авторами было показано, что рост величины равномерной деформации бимодальных материалов может быть достигнут при определенном сочетании факторов, таких как соотношение размеров и объемных долей нано- и микрозерен в бимодальной структуре, а также величины параметра, определяющего эффективность границ зерен как источников дислокаций. Также на примере меди приведен пример расчета кривых деформации бимодальной зеренной структуры (размер зерен 100 нм и 10 мкм) с различной долей крупных зерен ( $f = 0,2; 0,4; 0,6$  и  $0,8$ ), полученной путем незавершенной рекристаллизации УМЗ состояния. Расчет кривых был сделан в соответствии с правилом смеси:

$$\sigma(\varepsilon, f) = (1 - f)\sigma^{ms}(\varepsilon) + f\sigma^m(\varepsilon), \quad (1.4)$$

где  $f$  – объемная доля зерен микронного размера;

$\sigma^{ms}$  и  $\sigma^m$  – напряжения течения одномодальных УМЗ ( $d = 100$  нм) и микрокристаллических структур ( $d = 10$  мкм).

Значения равномерной деформации  $\varepsilon_u$  и соответствующих напряжений  $\sigma$  были получены путем подстановки напряжения, найденного по уравнению (1.4) в критерий Консидера (1.3) и численного решения соответствующего уравнения для выбранных объемных долей  $f$  зерен.

Расчетные данные показали, что рост пластичности бимодальной зеренной структуры не сопровождается существенным снижением характеристик ее прочности. При объемной доле зерен микронного размера  $f > 0.2$  предел прочности  $\sigma_u$  остается на постоянном уровне. Он примерно на 25 % ниже исходного, до рекристаллизации, предела текучести анализируемого материала, в то время как величина равномерной деформации  $\varepsilon_u$  с ростом  $f$  увеличивается в несколько раз. Именно такой эффект наблюдался в меди с бимодальной зеренной структурой при объемной доле микрозерен  $f = 0,25$  [124].

Данный подход повышения равномерной деформации в УМЗ материалах с помощью создания бимодальных структур видится вполне перспективным для улучшения пластических характеристик УМЗ титановых сплавов. В качестве элементов бимодальной структуры можно использовать различные по размеру и морфологии структурные единицы первичной и вторичной  $\alpha$ -фаз, количественные параметры (доля, размер) которых можно регулировать с помощью методов термической обработки и ИПД.

**Предел выносливости.** Среди механических свойств функциональных металлических материалов усталостные характеристики занимают очень важное место. Долговечность и надежность медицинских изделий во многом определяется их сопротивлением усталости, так как для большинства из них основным видом нагружения являются динамические повторные и знакопеременные нагрузки. Изучение влияния методов ИПД на усталость малолегированных титановых сплавов имеет большое значение для их функциональных применений, а также для оценки механизмов пластичности и разрушения в наноструктурном состоянии.

Сопротивление циклическим нагрузкам зависит от скоростей зарождения и распространения усталостных трещин, которые, в свою очередь, чувствительны к структурному состоянию материала и стабильности этого состояния под нагрузкой. Важнейшими структурными параметрами поликристаллических материалов является размер зерна или субзерна [129].



Зависимость предела выносливости ( $\sigma_R$ ) от размера зерна для многих металлов и сплавов выражается уравнением, аналогичным уравнению Холла-Петча (1.1) [130]

$$\sigma_R = \sigma_{iR}(e) + k_{fR}d^{-1/2}, \quad (1.5)$$

где  $\sigma_{iR}$  и  $K_R$  - константы для данного материала.

При уменьшении размера зерна уменьшается концентрация напряжений на границе, что приводит к повышению предела выносливости. В крупнозернистом материале барьерная роль границ зерна уменьшается, и уже при меньших напряжениях полоса скольжения переходит из одного зерна в другое, т.е. распространяется усталостная повреждаемость.

В обзорной статье Муграби [131] выделяются следующие аспекты проблемы металлических УМЗ материалов, которые следует изучить применительно к оценке их сопротивления усталостному разрушению:

1. характер циклического скольжения;
2. циклическое упрочнение / разупрочнение;
3. закономерности хода кривых циклического деформирования;
4. локализация циклической деформации (устойчивые полосы скольжения, полосы сдвига);
5. распределение дислокаций и дислокационные механизмы деформации;
6. закономерности усталостной повреждаемости (внутризеренное и межзеренное зарождение усталостных трещин);
7. распространение усталостных трещин;
8. долговечность при усталости.

Первые исследования циклического поведения УМЗ меди были проведены Агню и Виртманн [132, 133], которые были успешно продолжены Муграби [134, 135]. Например, в [135] наряду с повышением предела выносливости меди после ИПД было показано влияние разного типа структуры, формирующейся в заготовках после РКУП, на их усталостную долговечность. В частности, УМЗ структура меди с равноосными зёрнами имела наиболее стабильное сопротивление циклическому разупрочнению и значительно более высокую

долговечность по сравнению со структурой, имеющей удлиненную фрагментированную структуру.

Некоторые результаты усталостного поведения УМЗ никеля, алюминиевых и медных сплавов были представлены в работах [136-138]. В частности, было показано влияние измельчения структуры на усталостные свойства алюминиевых сплавов. Было обнаружено, что для сплавов 5056, 6061 повышение усталостной прочности после обработки РКУП незначительно. Видимо, для сложных сплавов, имеющих многофазную структуру, зернограничное упрочнение может быть замаскировано такими механизмами, как твердорастворное и дислокационное упрочнение, с другой стороны, перераспределение фаз и легирующих элементов может привести к хрупкости границ зерен и снижению пластичности сплава при комнатной температуре.

В то же время в работах Муграби и Виноградова [133-137] было показано, что малоцикловые усталостные свойства УМЗ материалов оказываются часто не лучше, чем у аналогичных материалов с относительно крупным зерном из-за некоторой потери пластичности после ИПД. Например, в работе [135] представлены экспериментальные данные усталостных испытаний с контролируемой амплитудой пластической деформации меди, которые демонстрируют, что сопротивление усталости при малоцикловых нагрузках крупнозернистой меди значительно выше, чем УМЗ меди после РКУП. Подобное поведение было обнаружено и для алюминия, и сплава Al-Ag (5056) в работе [137].

Различия в усталостном поведении крупнозернистых и УМЗ металлов в условиях циклического нагружения с постоянным напряжением и с контролируемой пластической деформацией попытались объяснить Муграби и Хоппель, используя соотношения Баскина и Коффина-Мэнсона [135]. Их идея схематично представлена на Рисунке 1.4, на котором показана зависимость долговечности от общей амплитуды пластической деформации для крупнозернистого и УМЗ материала. Долговечность в области малоциклового усталости при нагружении с постоянной общей амплитудой деформации за цикл

зависит от упругой ( $\Delta\varepsilon_{el}/2$ ) и пластической ( $\Delta\varepsilon_{pl}/2$ ) составляющих, которые определяются из параметров петли механического гистерезиса:

$$\frac{\Delta\varepsilon_{общ}}{2} = \frac{\Delta\varepsilon_{el}}{2} + \frac{\Delta\varepsilon_{pl}}{2} = \varepsilon'_f (2N_f)^c + \frac{\sigma'_f}{E} (2N_f)^b, \quad (1.6)$$

где  $2N_f$  - число циклов до разрушения,

$\varepsilon'_f$  - коэффициент усталостной пластичности,

$\sigma'_f$  - коэффициент усталостной прочности,

$b$  и  $c$  - параметры, характеризующие усталостную пластичность.

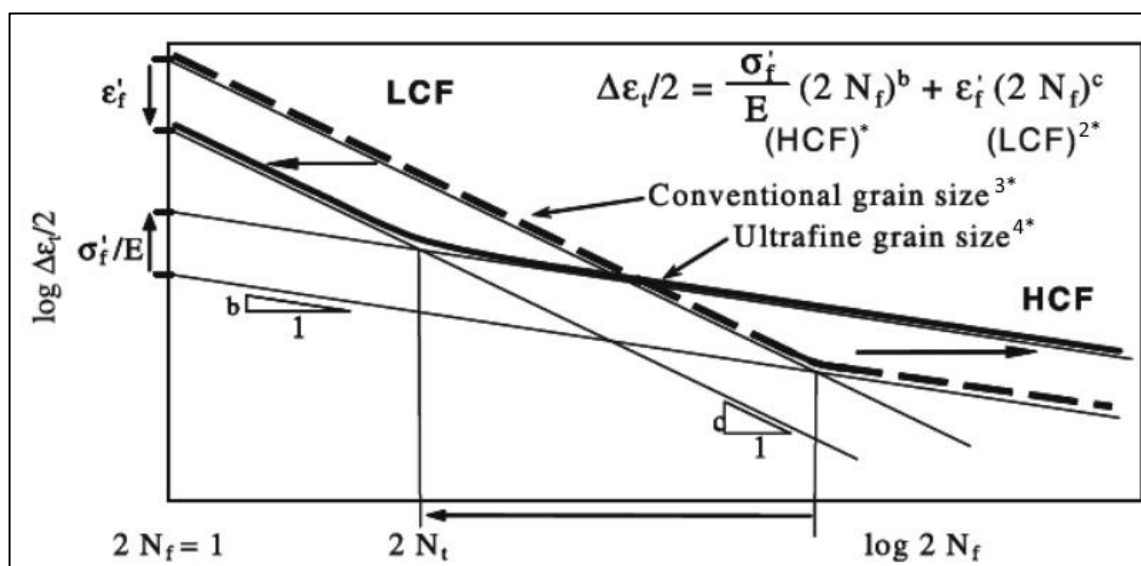


Рисунок 1.4 – Схематическая иллюстрация зависимости числа циклов до разрушения от общей амплитуды пластической деформации для крупнозернистого и УМЗ материала (\*область малоциклового усталости; 2\*область многоциклового усталости; 3\*материалы с традиционным размером зерна; 4\*УМЗ материалы) [139].

УМЗ материал, как известно, демонстрирует при статических испытаниях очень высокую прочность и, во многих случаях, заметно более низкую пластичность по сравнению с крупнозернистым материалом. Более того, разрушающая прочность и разрушающая пластическая деформация коррелируют

с коэффициентом усталостной прочности ( $\sigma'_f$ ) и коэффициентом усталостной пластичности ( $\varepsilon'_f$ ), соответственно [140]. Поэтому значение коэффициента ( $\varepsilon'_f$ ) в соответствии с соотношением Коффина-Мэнсона ожидается для материала с УМЗ структурой заметно ниже, чем для материала с обычным размером зерна. При этом ( $\sigma'_f$ ), который зависит от прочности, для УМЗ материала будет значительно выше. Очевидно, при режиме многоциклового усталости, т.е. с маленькой амплитудой пластической деформации, согласно правилу Баскина, более высокий коэффициент усталостной прочности приведет к увеличению долговечности УМЗ материала по сравнению с крупнозернистым аналогом. При малоцикловом режиме испытаний, когда доминирует пластическая компонента, согласно правилу Коффина-Мэнсона уменьшение коэффициента усталостной пластичности УМЗ материала приводит к сокращению его усталостной долговечности.

Таким образом, из уравнения (1.6) следует, что повышение усталостной долговечности в малоцикловой области зависит не только от прочности материала, но от его пластичности. В то же время имеются экспериментальные данные, подтверждающие, что данное уравнение в ряде случаев справедливо также для области многоциклового усталости. Как показали многие исследования, восприимчивость УМЗ материалов к локализации пластического течения является, пожалуй, главным фактором, который ограничивает их пластичность. Локализация напряжений в материалах после ИПД часто наблюдается как при монотонной, так и циклической деформации в виде полос сдвига, которые являются зародышами последующего разрушения [141].

Существует прямая зависимость между пределом прочности и пределом выносливости титановых сплавов, т.е. повышение прочности материала напрямую приводит к увеличению его долговечности. Рядом авторов было показано, что применение современных методов интенсивной пластической деформации приводит к значительному улучшению свойств титановых сплавов по сравнению с аналогичными полуфабрикатами, выпускаемыми современной промышленностью (Рисунок 1.5).

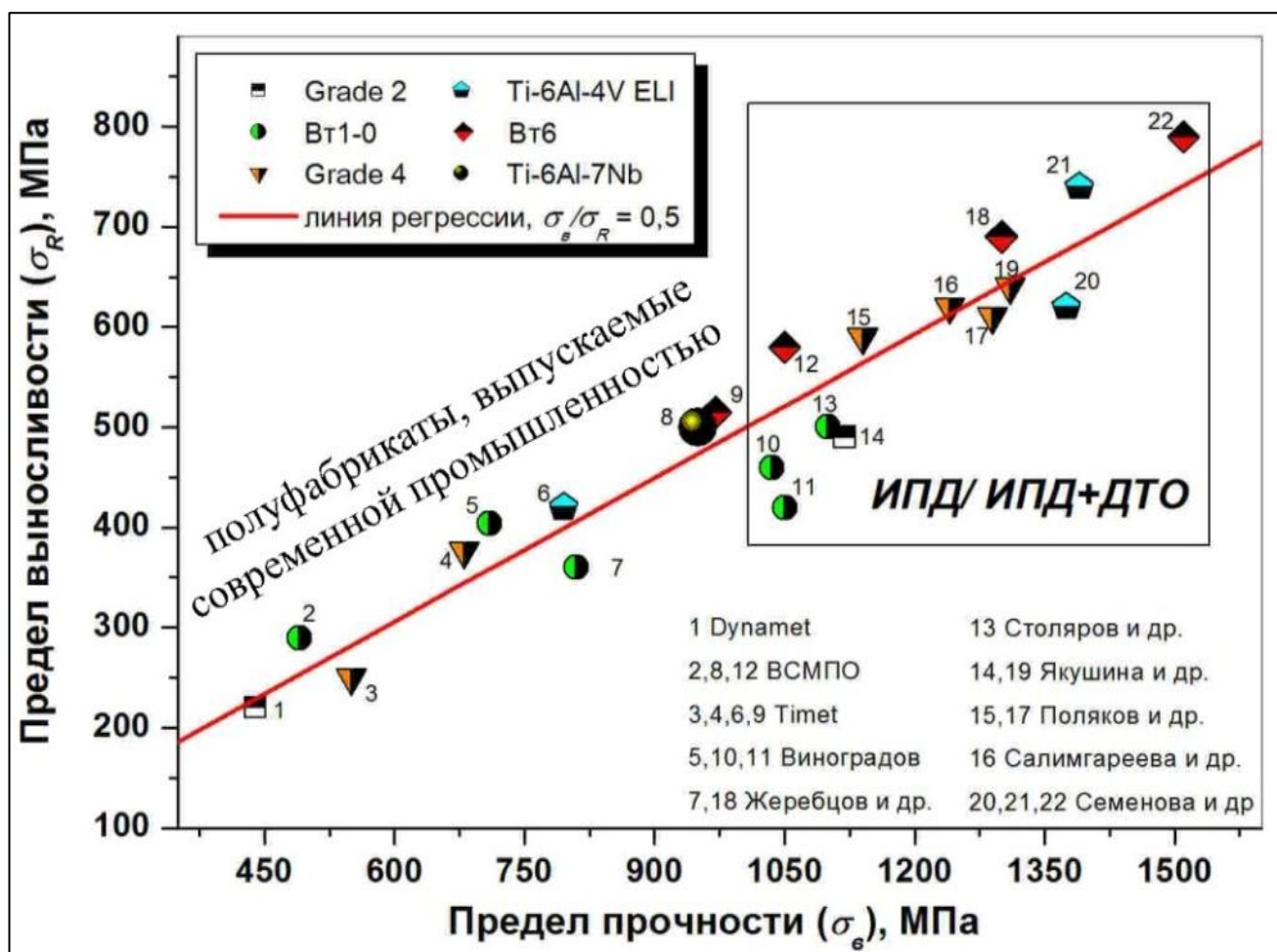


Рисунок 1.5 – Зависимость предела выносливости от прочности титана и его сплавов

Например, в работах Салищева Г.А. и Жеребцова С.В. [142] для определения предела усталости сплава Ti-6Al-4V в крупнозернистом и УМЗ состояниях были выполнены усталостные испытания на изгиб с вращением с контролируемым напряжением на плоских образцах толщиной 2 мм. Испытания проводились при комнатной температуре на воздухе на базе  $2 \cdot 10^{-7}$  циклов с коэффициентом асимметрии цикла, равном нулю, что означает со средним растягивающим напряжением.

Проведенные исследования показали, что предел усталости УМЗ сплава на 20 % выше предела усталости сплава в исходном состоянии. Авторы полагают, что связь между размером зерна и пределом усталости может быть описана с помощью уравнения (1.5), поэтому измельчение зерна приводит к повышению предела усталости. Показано, что энергия разрушения есть сумма энергий

зарождения трещины и распространения трещины. Измельчение структуры обычно приводит к уменьшению энергии распространения трещины из-за образования более гладких траекторий трещин [143]. Соответственно, повышение усталостной прочности УМЗ материалов имеет место благодаря значительному повышению энергии зарождения трещины. Это означает, что повышение общей усталостной долговечности может также иметь отрицательный эффект в том смысле, что это может ухудшить сопротивление росту докритической трещины при усталостных испытаниях с постоянной амплитудой. Тем не менее, увеличение предела прочности и предела усталости сплава Ti-6Al-4V в результате измельчения структуры значительно ниже, чем было описано ранее для чистых металлов [143]. Этот феномен связан с более высокой исходной прочностью сплава по сравнению с прочностью чистого титана, которая обусловлена закалкой и упрочнением пластинами  $\alpha$ -фазы в  $\beta$ -матрице. В сплаве Ti-6Al-4V эффект границ зерен и дислокационного упрочнения, полученный в результате всестороннейковки, сильнее, чем эффект упрочнения тонкими ( $\alpha+\beta$ )-пластинами, полученными в результате ТО. Однако разница между прочностью крупнозернистого и УМЗ сплавов составляет 20-25 %, в то время как предел прочности и предел усталости УМЗ чистого титана более чем в 2 раза выше предела прочности и предела усталости крупнозернистого аналога.

### **1.5. Постановка задачи исследования**

В литературном обзоре были показаны преимущества титановых сплавов по сравнению со сплавами кобальта и нержавеющей стали, которые применяются в остеосинтезе. Сформулированы основные требования, предъявляемые к металлическим материалам, используемым в хирургии: биосовместимость, высокая удельная прочность, сопротивление усталостным нагрузкам. Из представленных литературных данных следует, что среди

применяемых в медицине малолегированных титановых сплавов наилучшие биологические свойства характерны для псевдо- $\alpha$  сплава Ti-6Al-7Nb. Однако по прочности он уступает другим биоматериалам, в особенности сталям и кобальт-хромовым сплавам в деформированном состоянии. В этой связи сплав Ti-6Al-7Nb выбран объектом исследования, а проблему упрочнения данного сплава предложено решить путем формирования в нем УМЗ структуры методами интенсивной пластической деформации.

Проанализированы методы ИПД, основные параметры их реализации, а также преимущества и недостатки их применения. Установлено, что наиболее перспективным методом для получения прутковых полуфабрикатов с ультрамелкозернистой структурой является метод РКУП по схеме «конформ».

Рассмотрены основные закономерности структурообразования в труднодеформируемых малолегированных титановых сплавах с различными типами исходных структур в ходе теплой и горячей пластической деформации. На основе литературных источников изучены основные механизмы трансформации пластинчатой и глобулярных структур в процессе ИПД на примере сплава Ti-6Al-4V. Установлено, что формирование УМЗ структуры в ( $\alpha+\beta$ )-сплавах сильно зависит от температурно-скоростных условий и степени ИПД, поэтому для ее реализации на сплаве Ti-6Al-7Nb необходимо систематическое исследование влияния температуры и скорости РКУП, а также изучение эволюции его микроструктуры для получения однородной УМЗ структуры и повышения комплекса механических свойств.

При анализе публикаций рассмотрено влияние размера зерна на механические свойства некоторых УМЗ и наноструктурных металлов и сплавов. В частности, в анализируемых работах показано, что формирование УМЗ структуры в титановом сплаве Ti-6Al-4V приводит к повышению его прочности и усталостной выносливости в соответствии с законом Холла-Петча. Изучены механизмы ранней локализации деформации – причины низкого запаса пластичности нано- и УМЗ материалов, выявлены общие подходы и пути ее повышения. На основе литературных данных сделан вывод, что создание

бимодальных структур в титановых сплавах, преимущественно состоящих из зерен размером менее 1 мкм и более 25 % зерен размером несколько десятков микрон, может привести к формированию в них структурного состояния, обеспечивающего высокие прочностные и пластические характеристики материала. Данный подход для повышения пластичности в сплаве Ti-6Al-7Nb, полученном РКУП, был использован в диссертационной работе.

Таким образом, в результате анализа современного состояния исследований в области получения УМЗ структур в титановых сплавах в данной диссертационной работе была поставлена следующая **цель**: *установление особенностей формирования УМЗ структуры и достижение высоких механических свойств в псевдо  $\alpha$ -сплаве Ti-6Al-7Nb, подвергнутом РКУП в комбинации с ДТО для получения длинномерных прутковых полуфабрикатов с высокими механическими и функциональными свойствами.*

Для реализации поставленной цели были сформулированы следующие **задачи исследования**:

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. Исследовать особенности формирования 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.



## Глава 2. Материал и методы исследования

### 2.1. Выбор материала исследования и его состав

В качестве материала исследования использовали промышленные горячекатаные прутки псевдо- $\alpha$  титанового сплава Ti-6Al-7Nb (RMI Titanium Co, США). Его химический состав, температура полиморфного  $\beta \rightarrow \alpha + \beta$  превращения и величина эквивалентного содержания  $[Mo]_{\text{экв}}$  и  $[Al]_{\text{экв}}$  представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Химический состав исследуемых сплавов

Сплав	Содержание легирующих элементов, масс. %							$T_{\text{пт}}^2, ^\circ\text{C}$	$[Mo]_{\text{экв}}$	$[Al]_{\text{экв}}$
	Al	Nb	Fe	O	C	N	H			
Ti-6Al-7Nb $\varnothing$ 10, 12, 15, 20 мм	6,3	6,7	0,1	0,2	0,06	0,003	0,004	1005±5	2,1	6,32
ASTM F1295-11	от 5,5 до 6,5	от 6,5 до 7,5	$\leq 0,25$	$\leq 0,20$	$\leq 0,08$	$\leq 0,05$	$\leq 0,009$			

Эквиваленты  $\alpha$  и  $\beta$  стабилизаторов были рассчитаны согласно соотношениям (2.1) и (2.2), где  $[Mo]_{\text{экв}}$  – эквивалент молибдена,  $[Al]_{\text{экв}}$  – эквивалент алюминия, в числителе концентрация элементов в сплаве в массовых процентах, в знаменателе значения второй критической концентрации  $\beta$ -стабилизаторов (для выражения (2.1)) [37]. По данным отечественных и

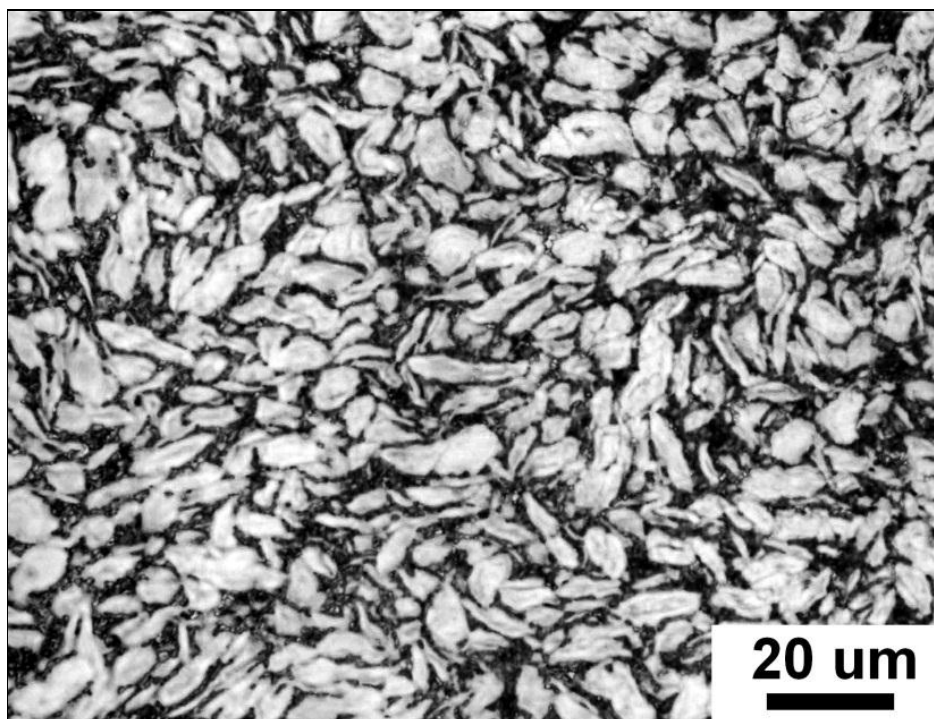
<sup>2</sup> Температура полиморфного перехода  $\beta \rightarrow (\alpha + \beta)$

зарубежных исследований титановые сплавы со значением  $[Mo]_{\text{ЭКВ}} \leq 2,5$  относятся к классу псевдо- $\alpha$  сплавов [37].

$$[Mo]_{\text{ЭКВ}} = \frac{Nb}{3,6} + \frac{Fe}{0,35} = 2,1 \quad (2.1)$$

$$[Al]_{\text{ЭКВ}} = Al + \frac{O}{10} = 6,3 \quad (2.2)$$

В исходном состоянии прутки сплава Ti-6Al-7Nb характеризовались смешанной структурой, состоящей из  $68 \pm 5$  % зерен первичной  $\alpha$ -фазы со средним размером  $10,5 \pm 1,8$  мкм и пластинчатой частично проработанной при прокатке составляющей, типичной для структур титановых сплавов, деформированных при температурах  $(\alpha+\beta)$ -области (Рисунок 2.1).



*Рисунок 2.1 – Исходная микроструктура горячекатаного сплава Ti-6Al-7Nb: светлые области на изображении - зерна первичной  $\alpha$ -фазы, темные области –  $\beta$ -превращенная  $(\alpha+\beta)$ -структура.*

## 2.2. Методы интенсивной пластической деформации для формирования УМЗ структуры в сплаве Ti-6Al-7Nb

Для формирования УМЗ структуры в сплаве Ti-6Al-7Nb использовали метод РКУП, реализующий многоцикловую обработку прессованием заготовки в оснастке с пересекающимися под углом каналами (Рисунок 2.2). 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  $\varepsilon_n$  была рассчитана согласно следующему выражению [57]:

$$\varepsilon_n = \frac{2}{\sqrt{3}} \operatorname{ctg}\left(\frac{\varphi}{2}\right) \quad (2.3)$$

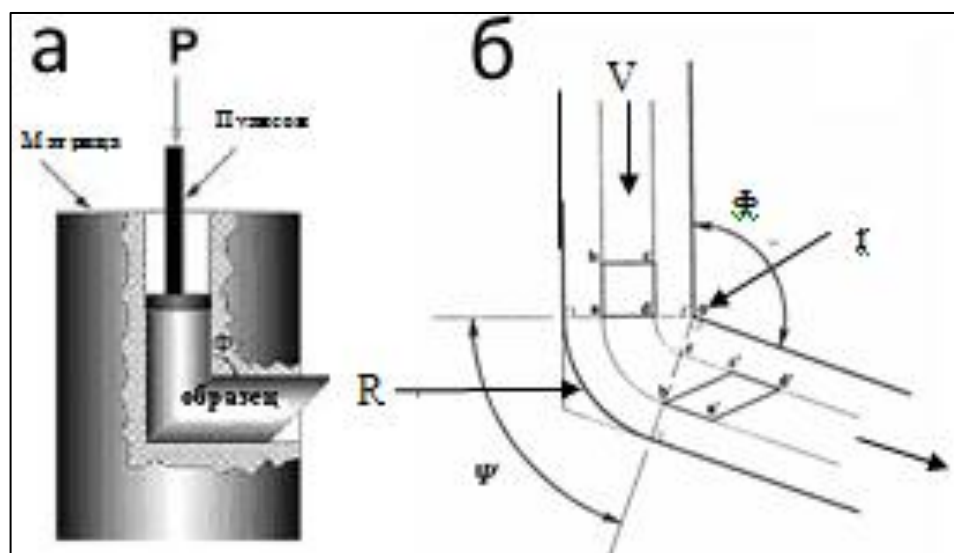


Рисунок 2.2 - Принципиальная схема оснастки РКУП с углом пересечения каналов  $\Phi = 90^\circ$  (а); геометрия канала прессования схема деформации РКУП (б) [66]

Для получения длинномерных прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-6Al-7Nb с УМЗ структурой использовали метод непрерывного РКУП по схеме «конформ». 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» (Рисунок 1.1), созданная в НИИ ФПМ УГАТУ, с каналами квадратного сечения с соотношением сторон  $9 \times 9$ ,  $11 \times 11$  и  $14 \times 14$  мм. Угол сопряжения каналов составлял  $120^\circ$ . Скорость деформации ( $\dot{\epsilon}$ ) составляла  $3 \times 10^{-1}$  и  $3 \text{ с}^{-1}$ ; температура деформации – 500 и 550 °С; Число проходов  $n$  – 6. Степень накопленной деформации за один проход РКУП-К ( $\epsilon_1$ ) составляла 0,67.

Для дополнительного упрочнения и формообразования заготовок из сплава Ti-6Al-7Nb в виде длинномерных полуфабрикатов применяли теплое волочение. Волочение образцов сплава Ti-6Al-7Nb с УМЗ структурой проводили в изотермических условиях при температуре 450 °С с суммарной степенью обжатия  $\sim 80 \%$ . 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.

### 2.3. Микроструктурные исследования

**Металлографические исследования.** Образцы для металлографических исследований готовились в следующей последовательности:

- 1) вырезка на электроискровом станке заготовок под микрошлифы из отобранных проб с подготовкой плоской поверхности;
- 2) механическая шлифовка на шлифовальной бумаге с постепенно уменьшающейся зернистостью от 180 до 2000 и последующая полировка до получения зеркальной поверхности шлифа с использованием алмазных паст и кремниевых суспензий;

3) травление поверхности полированных шлифов сплава Ti-6Al-7Nb с использованием травителей следующего состава:  $\text{HNO}_3$  - 10 мл; HF - 30 мл; остальное вода или глицерин.

Для качественного и количественного анализа микроструктуры использовали оптические микроскопы Epiquant и Olympus GX51 с фотомикрографической системой DP71. Средний размер зерен  $d$  определяли с доверительной вероятностью 0,9 по ГОСТ 21073.3-75 методом подсчета пересечений зерен. Определение фазового состава по объему определяли точечным методом с погрешностью 3 % [144].

**Электронно-микроскопические исследования.** Для проведения электронно-микроскопических исследований образцы сплава Ti-6Al-7Nb готовились последовательно по следующей схеме:

- 1) механическая шлифовка заготовок до толщины 100-150 мкм.
- 2) Вырезка из утоненных заготовок образцов в форме диска диаметром 3 мм.
- 3) Подготовка тонких фольг проводилась методом струйной электрополировки на приборе Tenipol-5 с использованием электролита состава: 60 мл  $\text{HClO}_4$ , 600 мл метанола ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), 360 мл бутанола ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ). Процесс полирования проводили при температуре  $T = -30$  °C и напряжении 25 В. Тонкие фольги исследовали в просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM-2100 с ускоряющим напряжением 200 кВ.

Исследования влияния степени деформации на изменение разориентировок границ зерен/субзерен проводились путем автоматического анализа картин дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD) [145], полученных на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Philips XL40 FESEM с полевой эмиссией при помощи программного обеспечения TSL OIM 6 (EDAX). 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.

Для изучения поверхности рельефа разрушенных в ходе усталостных испытаний образцов применяли сканирующие микроскопы (СЭМ) JSM-6390 и Quanta FEG 250.

### **Рентгеноструктурные и рентгенографические исследования.**

Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводился с помощью установки ДРОН-4 – дифрактометр рентгеновский общего назначения. Съемка велась в медном  $Cu-K_{\alpha}$  излучении в диапазоне от 20 до 130° с шагом 0,02°. Время экспозиции составляло 3 секунды. Полученные данные обрабатывались с помощью специального программного обеспечения X-RAY.

Качественный фазовый анализ проводился подпрограммой PHAN с помощью процедуры поиска и выбора в справочной картотеке подходящих эталонов – стандартов фаз и процедуры отождествления (идентификации) экспериментального спектра с суперпозицией эталонных спектров.

Размеры областей когерентного рассеивания, среднеквадратичные микроискажения решетки, а также параметры решетки определялись с помощью программы PROFILE, предназначенной для обработки профиля рентгеновской линии, полученного в режиме шагового сканирования с постоянным временем счета в точке.

Рентгенографический анализ проводился на установке типа ДРОН-3м, оснащенной автоматическим текстурным гониометром. Съемка на отражение велась в пределах изменения радиального угла  $\gamma$  от 0° до 75° и азимутального угла  $\delta$  от 0° до 360°. При съемке полюсных фигур использовалось фильтрованное рентгеновское излучение  $CuK_{\alpha}$ . Диаметр облучаемой области составлял 0,6 мм. Выходными данными служил массив значений интенсивностей отраженных рентгеновских лучей. Исследование проводилось в геометрическом центре поперечного сечения заготовки (плоскость 2-(-3)) (Рисунок 2.3).

Полученные неполные полюсные фигуры (ПФ) для плоскостей  $(10\bar{1}0)$ ,  $(0002)$  и  $(10\bar{1}1)$  с помощью специального программного пакета достраивались до полных. Затем в программе LaboTEX производились расчеты объемных долей кристаллитов, ориентированных в определенных направлениях, и определялись

кристаллографические ориентировки основных текстурных компонент.

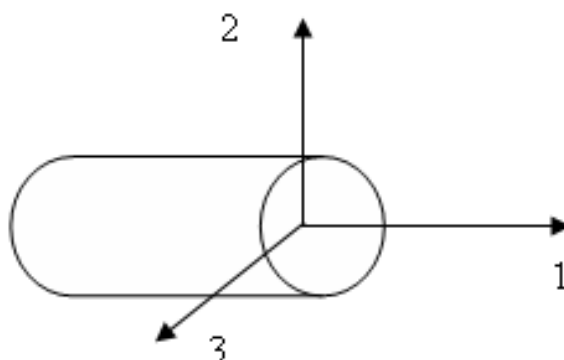


Рисунок 2.3 - Схема, иллюстрирующая область исследования

#### 2.4. Механические испытания

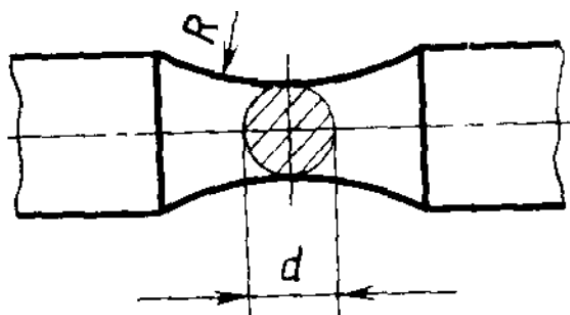
**Испытания на растяжение.** Для определения механических свойств сплава Ti-6Al-7Nb в различных структурных состояниях проводились стандартизированные в соответствии с ГОСТ 1497-84 испытания на растяжение. Согласно расчету длины базы образца  $l_0 = 5,65\sqrt{F_0}$ , где  $F_0$  – начальная площадь поперечного сечения его рабочей части, для испытаний использовались цилиндрические образцы диаметром 3 мм и длиной рабочей части 18 мм, вырезанные из центральной части прутков в направлении его продольной оси.

Испытания проводили на машине «Instron» с механическим приводом. Максимально допустимая нагрузка силоизмерительного датчика составляла 5000 Н. Точность измерения усилия не превышает 1 %. Испытания проводили при комнатной температуре со скоростью перемещения траверсы 1 мм/мин, что соответствовало скорости деформации  $10^{-3} \text{ с}^{-1}$ .

По результатам испытаний оценивали условный предел текучести  $\sigma_{0,2}$ , предел прочности  $\sigma_b$ , относительное сужение  $\psi$ , относительное удлинение до разрушения  $\delta$  и относительное равномерное удлинение  $\delta_p$ , удельную работу деформации  $A$ .

**Измерение микротвердости.** Микротвердость полированных образцов сплава Ti-6Al-7Nb определяли по методу Виккерса на приборе Buehler «Micromet-5101», при нагрузке 100 г и длительностью выдержки 10 секунд. Обработка отпечатков от пирамидального алмазного наконечника – индентора после снятия нагрузки и расчет микротвердости проводились в программе «Omnimet Imaging System».

**Усталостные испытания по схеме «растяжение-сжатие».** Для определения предела выносливости сплава Ti-6Al-7Nb в различных структурных состояниях испытывалось не менее 15 гладких корсетных образцов круглого сечения, схематический вид которых представлен на рисунке 2.4. Рабочая часть образцов по точности была изготовлена по ГОСТ 25347–82. Параметр шероховатости поверхности рабочей части образцов  $Ra$  составил 0,22 мкм, что соответствовало ГОСТ 2789–73.



*Рисунок 2.4 – Схематическое представление образца для усталостных испытаний (ГОСТ 25.502-79, тип образца I)*

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 соответствии с ГОСТ 25.502-79. В результате испытаний были построены кривые усталости и определен предел выносливости исследуемого материала на базе  $1 \times 10^7$  циклов.

**Усталостные испытания по схеме «трехточечный изгиб».** В работе были проведены стандартизированные усталостные испытания образцов сплава Ti-6Al-7Nb в различных структурных состояниях, имитирующих спинальные стержни и



интрамедуллярные спицы (ASTM F2193-02 (2007))<sup>3</sup>. Образцы представляли собой цилиндры длиной 125 мм и диаметром 5 мм, поверхность которых была подготовлена в соответствии с требованиями с ASTM F2193-02.

Для определения предельных изгибающих напряжений  $\sigma_{max}$  были проведены статические испытания на трехточечный изгиб подготовленных образцов до их разрушения. Далее были проведены динамические испытания при напряжениях  $\sigma_{50}$  и  $\sigma_{75}$ , составляющих 50 и 75 %, соответственно, от предельного изгибающего напряжения  $\sigma_{max}$ . Динамические испытания проводили в условиях асимметричного цикла нагружения  $R = 0,1$  с частотой  $f = 10$  Гц на испытательной машине Instron 8862 по схеме, представленной на рисунке 2.5.

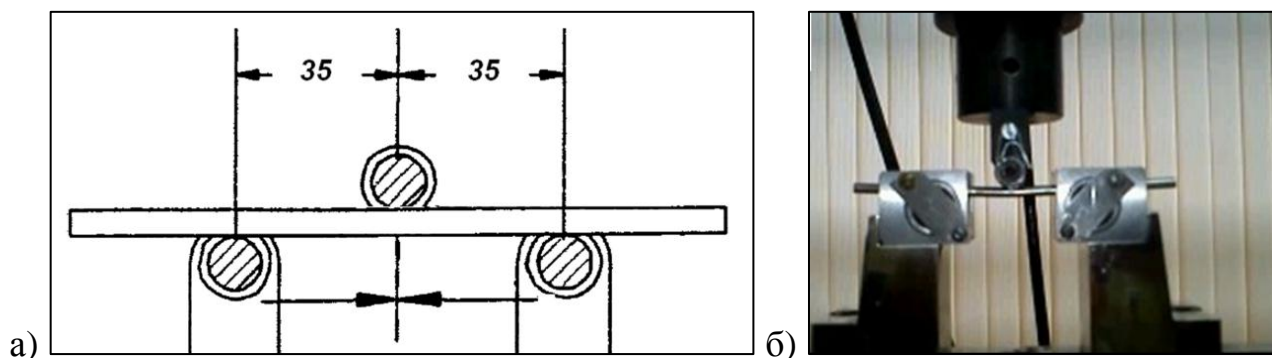


Рисунок 2.5 – а) Схема испытаний; б) внешний вид оснастки

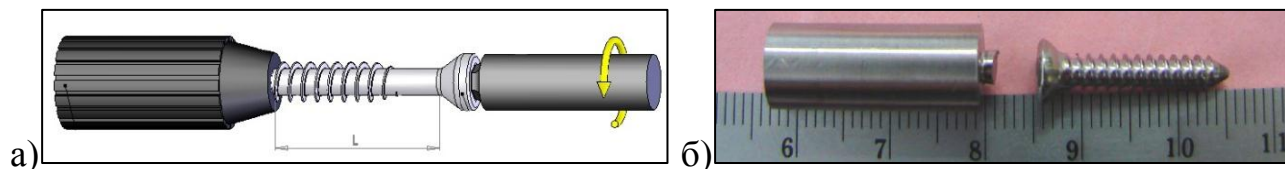
## 2.5. Испытания медицинских кортикальных винтов

С целью оценки перспектив использования УМЗ сплава Ti-6Al-7Nb в качестве материала для хирургического крепежа согласно рекомендациям ASTM F543 (2007)<sup>4</sup> проводились испытания на кручение лабораторных образцов в виде

<sup>3</sup> Standard Specifications and Test Methods for Components Used in the Surgical Fixation of the Spinal Skeletal System (Нормативы и методы испытаний элементов конструкций, используемых для хирургической фиксации отделов позвоночника)

<sup>4</sup> Standard Specification and Test Methods for Metallic Medical Bone Screws (Стандартные нормативы и методы испытаний для металлических кортикальных винтов медицинского назначения)

кортикальных винтов с резьбой М3.5. В результате были определены предельные крутящие моменты и углы при разрыве на лабораторных образцах в виде кортикальных винтов с резьбой М3.5 (Рисунок 2.6).



*Рисунок 2.6 – а) Схема испытания на кручение; б) внешний вид лабораторного образца кортикального винта М3.5, изготовленного из исходного материала*

## 2.6. Биомедицинские испытания

Любая кость состоит из коллагена и гидроксиапатита (ГА). На первой стадии остеосинтеза на поверхности имплантата, если она биоактивна, формируется ГА пленка, которая является подложной для колонизации остеобластовых клеток. Далее колонии формируют новую костную ткань, что приводит к полной регенерации костного материала.

В рамках диссертационной работы совместно с коллегами из Чешской республики<sup>5</sup> и Бразилии<sup>6</sup> была изучена биоактивность поверхности УМЗ сплава Ti-6Al-7Nb и проведен анализ метаболической активности остеобластовых клеток на стадии их колонизации. Все результаты, полученные на сплаве Ti-6Al-7Nb с УМЗ структурой, сравнивались с результатами контрольных групп.

**Исследования биоактивности поверхности исследуемого материала.**  
Для оценки биоактивности поверхности УМЗ сплава Ti-6Al-7Nb проводились

<sup>5</sup> Исследования проводили совместно с кафедрой физики металлов Карлов университета в Институте физиологии Академии наук Чешской Республики

<sup>6</sup> Исследования проводились совместно с кафедрой материаловедения университета Сан Карлоса в сертифицированной лаборатории по тестированию и разработке материалов. Бразилия

исследования 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 [146],

и выдержаны в нем 7 дней. После испытаний проводили качественный и количественный анализ поверхности образцов с помощью СЭМ и конфокального лазерного сканирующего микроскопа OLYMPUS LEXT OLS 4000.

**Метод оценки метаболической активности остеобластовых клеток.** Для оценки биологических характеристик полированных образцов 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 тетразолиевой соли (ХТТ метод) через 72 и 168 ч, затем сравнивали с показателями контрольных групп.

### Глава 3. Формирование ультрамелкозернистой структуры в псевдо- $\alpha$ сплаве Ti-6Al-7Nb методом равноканального углового прессования

Как следует из анализа литературы, одним из важных параметров, влияющих на структурообразование при деформации в ( $\alpha+\beta$ )-титановых сплавах, является исходное структурно-фазовое состояние.

Наиболее типичной является пластинчатая микроструктура, которая может быть получена охлаждением с температур однофазной  $\beta$ -области. При условии мелкого  $\beta$ -зерна при температуре нагрева после охлаждения пластинчатая структура обладает достаточно высокими прочностными свойствами и значительным сопротивлением росту усталостной трещины [36]. Основным механизмом деформации такой структуры является глобуляризация  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз за счет деления пластин поперечными границами с образованием нестабильного 90-градусного тройного стыка между межфазной  $\alpha/\beta$ -границей и внутрифазной поперечной  $\alpha/\alpha$ -границей [78]. В результате глобуляризации формируется квазиизотропная УМЗ структура с размером зерен менее 1 мкм [73-78]. Такая структура обеспечивает высокопрочное состояние материала, которое, как правило, сопровождается значительным снижением его пластичности из-за ранней локализации деформации и шейкообразования [112, 113]. Например, в работах [84, 85] было показано, что в сплаве Ti-6Al-4V после одного прохода РКУП при температурах 600 и 700 °С в образцах с пластинчатой структурой наблюдается более ранняя локализация деформации по сравнению с образцами с глобулярной структурой, что также хорошо согласуется со значениями параметра локализации течения ( $\alpha_S$ ), предложенным Семятиным и Джономасом [147], величина которого для пластинчатой структуры в 2 раза выше, чем для глобулярной.

Ввиду этого наиболее оптимальной с позиции практического применения является исходная микроструктура с глобулярной морфологией фаз, от-

личающаяся хорошим сочетанием прочностных и пластических характеристик [36]. Однако в работах [148, 149] было показано, что после РКУП при температуре 600 °С в сплаве Ti-6Al-4V с исходной глобулярной структурой, в основном состоящей из зерен первичной  $\alpha$ -фазы ( $d \sim 3-5$  мкм) наблюдаются деформационного происхождения двойники, а после РКУП при 700 и 800 °С преимущественно формируется развитая субструктура с малоугловыми границами и размером субзерен от 300 до 700 нм, вклад в упрочнение которой не столь значительный по сравнению с зеренной структурой с большеугловыми границами [93].

Улучшить пластические характеристики материала с УМЗ структурой после ИПД можно за счет повышения коэффициента деформационного упрочнения материала, для чего, как было показано на чистых металлах, эффективно использовать структуру бимодального типа, состоящую из УМЗ матрицы и зерен микронного размера [15, 16, 114, 122]. Экспериментально установлено и проверено на теоретических моделях, что эффективная доля микронных зерен, приводящая к повышению пластичности без потери прочности, составляет не менее 25 % [124, 128]. Данный подход был реализован в данной работе применительно к сплаву Ti-6Al-7Nb, в котором формирование микроструктуры бимодального типа предполагается обеспечить путем предварительной термической обработки и последующей ИПД методом РКУП.

### **3.1. Влияние термической обработки на структурно-фазовый состав и механические свойства сплавов Ti-6Al-7Nb**

В исходном горячекатаном состоянии сплав Ti-6Al-7Nb характеризуется смешанной структурой с объемной долей зерен первичной  $\alpha$ -фазы  $68 \pm 5$  % (Рисунок 2.1). Целью ТО является получение в микроструктуре не более 25 % зерен первичной  $\alpha$ -фазы в ( $\alpha+\beta$ )-матрице пластинчатой морфологии. При этом

после ИПД роль зерен микронного размера в бимодальной структуре будет принадлежать микронным зернам первичной  $\alpha$ -фазы, а УМЗ матрица будет сформирована в двухфазной ( $\alpha+\beta$ )-области. В качестве ТО в работе предложено использовать неполную закалку для обеспечения необходимого соотношения фазовых составляющих и высокий отпуск для полного распада  $\alpha'$  мартенсита.

Для оптимизации исходной микроструктуры сплава Ti-6Al-7Nb были проведены исследования влияния режимов термической обработки на его фазовый состав и структуру. На первом этапе было изучено влияние температуры нагрева под закалку исходных горячекатаных прутков на протекание фазовых и структурных превращений в диапазоне закалочных температур ( $T_{пп} - 50$ ) - ( $T_{пп} + 15$ ) °С. Был проведен качественный и количественный анализ серии полученных микроструктур сплава, построена зависимость параметров структуры от температуры закалки (Рисунок 3.1).

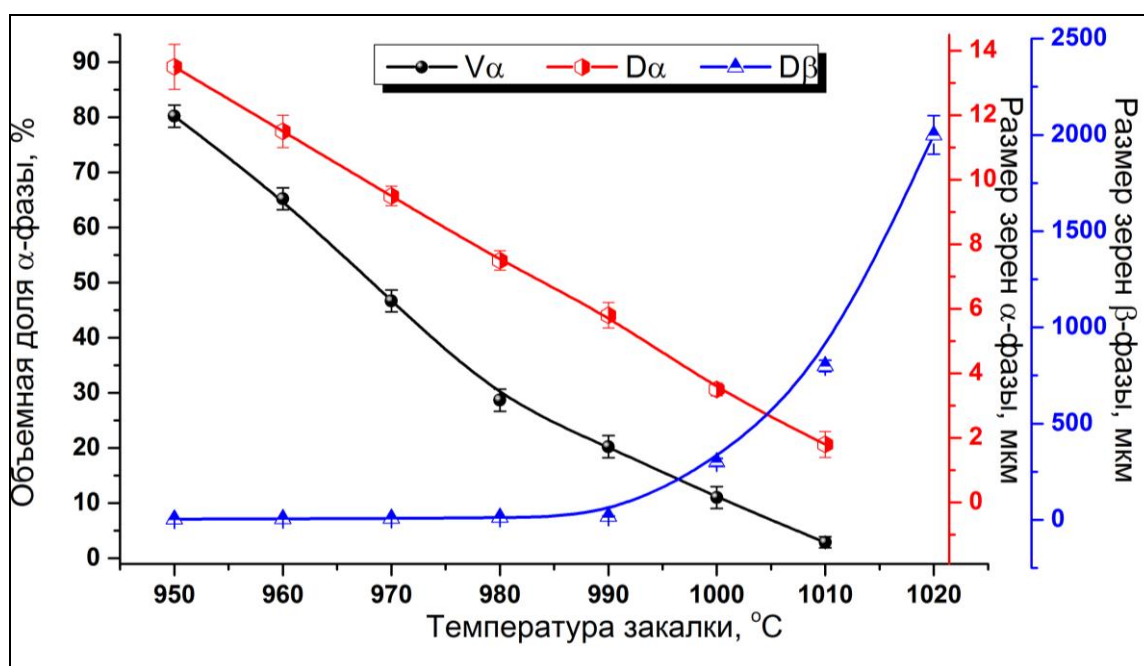


Рисунок 3.1 – Влияние температуры закалки на объемную долю первичной  $\alpha$ -фазы и размер  $\alpha$  и  $\beta$  зерен в сплаве Ti-6Al-7Nb ( $v_{\alpha}$  – объемная доля зерен первичной  $\alpha$ -фазы,  $D_{\alpha}$  – размер зерен первичной  $\alpha$ -фазы,  $D_{\beta}$  – размер зерен  $\beta$ -фазы)

Из рисунка 3.1 видно, что повышение температуры закалки закономерно приводит к уменьшению доли зерен первичной  $\alpha$ -фазы в структуре. При уменьшении доли первичной  $\alpha$ -фазы до  $\sim 10\%$  при  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  ( $T_{пп} - 5\text{ }^\circ\text{C}$ ) наблюдается резкий скачок роста  $\beta$ -зерна, очевидно обусловленный процессами собирательной рекристаллизации. Это приводит к формированию неблагоприятной крупнозернистой структуры, поэтому температуры закалки выше  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  не рекомендуется использовать перед дальнейшей деформацией. Показано, что при температурах закалки  $980\text{-}990\text{ }^\circ\text{C}$  доля  $v_{\alpha}$ , составляющая  $20\text{-}30\%$ , устойчиво сдерживает рекристаллизационные процессы и рост зерен  $\beta$ -фазы, размер  $D_{\beta}$  которых составил в среднем  $15\pm 3\text{ мкм}$ .

Микроструктура после закалки с температуры  $985\text{ }^\circ\text{C}$  характеризуется смешанной структурой, состоящей из  $\alpha'$ -мартенсита с линейным размером пакетов в среднем  $20\text{ мкм}$  и  $23\%$  зерен первичной  $\alpha$ -фазы диаметром  $6,9\pm 0,3\text{ мкм}$ .

Для перевода структуры из метастабильного в равновесное состояние и обеспечения выделения равновесных фаз требуемой морфологии был проведен отпуск. Для титановых сплавов распад  $\alpha''$ -фазы приводит к упрочнению, а  $\alpha'$ -фазы - к разупрочнению [69]. Поэтому в нашем случае отпуск структуры с  $\alpha'$  мартенситом не должен привести к снижению пластичности материала.

Для большинства промышленных титановых сплавов в результате завершения процессов отпуска формируется структура, содержащая  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазы, близкие по составу к равновесному. Основной эффект упрочнения при отпуске обусловлен структурным упрочнением, величина которого может меняться в широких пределах в зависимости от размеров частиц, выделяющихся при распаде фаз [69]. Обычно в интервале температур  $450\text{-}750\text{ }^\circ\text{C}$  распад мартенсита приводит к формированию пластинчатой структуры  $\alpha$ -фазы, размер которой будет зависеть от температуры. Низколегированные титановые сплавы, например, системы Ti-6Al-4V после закалки обычно подвергают традиционному отпуску при температурах  $450\text{-}550\text{ }^\circ\text{C}$ , но при этом за счет выделения очень дисперсных частиц  $\alpha$ -фазы происходит значительное снижение пластичности [69]. Повышение температуры отпуска до  $800\text{ }^\circ\text{C}$  приводит к укрупнению структурных

элементов, но в этом случае обеспечивается более высокая технологическая пластичность. Для обеспечения хорошей пластичности в данной работе на исследуемом сплаве Ti-6Al-7Nb для распада мартенсита после закалки проводили высокий отпуск при температуре 750 °С в течение 4 часов.

После закалки и отпуска в смешанной  $\alpha_n+(\alpha+\beta)$ -структуре сплава Ti-6Al-7Nb было зафиксировано  $25 \pm 5$  % зерен первичной  $\alpha$ -фазы со средним размером  $7,8 \pm 0,3$  мкм (Рисунок 3.2 а).

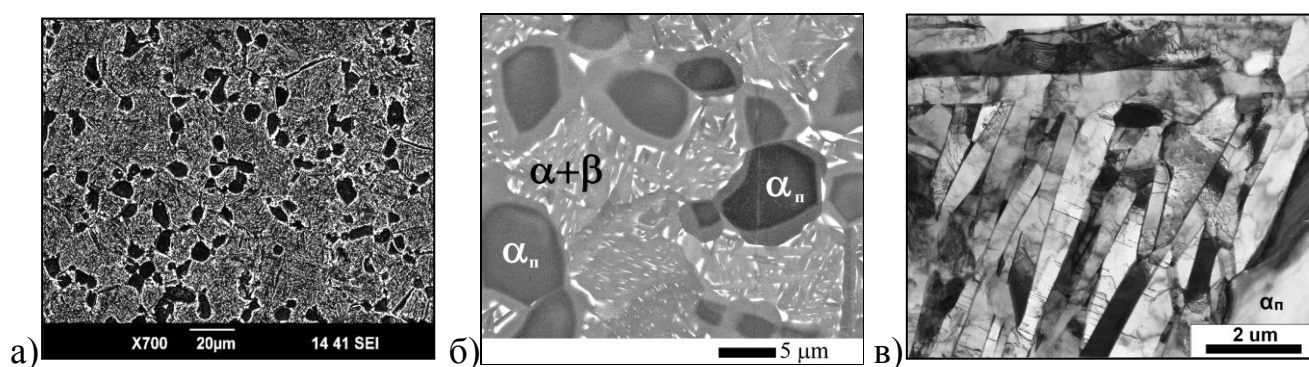


Рисунок 3.2 – Микроструктура сплава Ti-6Al-7Nb после термической обработки:  
 а) Общий вид. РЭМ. Темные области – зерна первичной  $\alpha$ -фазы; б) РЭМ в условия  
 обратно рассеянных электронов, Z-контраст по химическому составу; в)  
 светлопольное изображение. ПЭМ

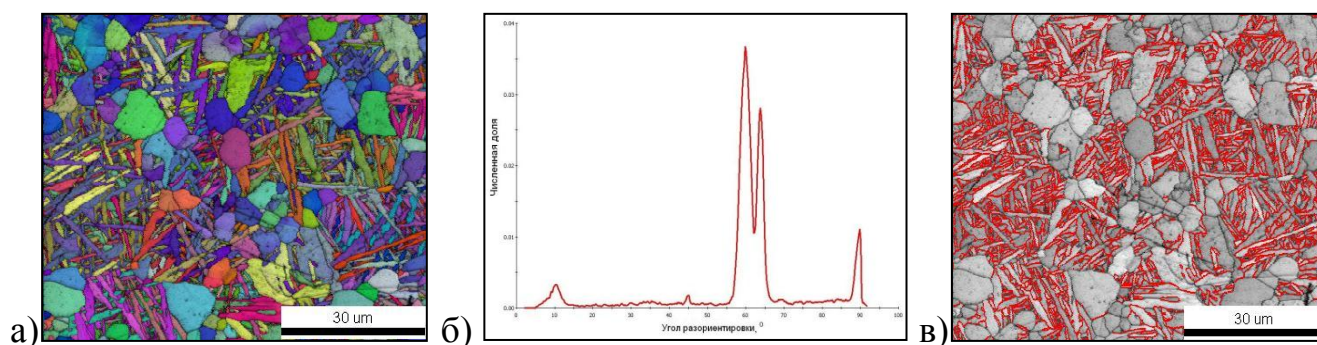
При больших увеличениях изображений, полученных растровой электронной микроскопией в условиях обратно отраженных электронов, внутризеренные области первичной  $\alpha$ -фазы характеризуются различным контрастом (Рисунок 3.2, б). Согласно химическому анализу темные участки обогащены алюминием, а более светлые участки – ниобием. Такую разницу в химическом составе можно объяснить следующим: после первой ступени термической обработки, а именно, неполной закалки с температуры 985 °С в воду, фиксируются первичные зерна  $\alpha$ -фазы, представляющие собой пересыщенный неравновесный твердый раствор замещения Al в ГПУ титане. Поэтому центральная часть зерен имеет более выраженный темный контраст. После отпуска в течение 4-х часов и более медленного охлаждения  $\alpha$ -зерна



диффузионным путем увеличиваются в размере и «покрываются» оторочкой, соответствующей  $\alpha$ -фазе более равновесного состава по сравнению с центральной частью.

Области  $\beta$ -зерен, занимающие около 75 % объема, характеризуются пластинчатой структурой, состоящей из пакетов пластин вторичной  $\alpha$ -фазы со средним поперечным размером  $d_{\alpha\beta} = 480$  нм (Рисунок 3.2, в) и остаточной  $\beta$ -фазы, локализованной между пластинами и в тройных стыках зерен (светлые области на Рисунок 3.2, б).

На рисунке 3.3 представлены результаты структурного анализа с помощью EBSD метода.



*Рисунок 3.3 – Результаты EBSD-анализа термически обработанного сплава Ti-6Al-7Nb: а) EBSD-карта микроструктуры сплава, б) распределение границ по углам разориентировки, в) изображение структуры сплава с выделенными границами в интервале углов разориентировки 55-70°*

Изображение (Рисунок 3.3, а) представляет собой качественную визуализацию типичной дуплексной микроструктуры сплава Ti-6Al-7Nb после термической обработки, что в полной мере согласуется с результатами исследований методом световой микроскопии. Спектр разориентировок характеризуется безусловным доминированием в структуре большеугловых ( $>15^\circ$ ) границ, фракция которых составила 87 %. На гистограмме распределения по углам разориентировок следует отметить 2 острых максимума в интервале 55-70° (Рисунок 3.3, б). Этим пикам примерно соответствуют углы 60 и 64°. Далее с

помощью программного пакета были выделены сегменты границ, ограниченные этим интервалом углов разориентировки (Рисунок 3.3, в). На EBSD-изображении четко выделились границы между кристаллитами вторичной  $\alpha$ -фазы в  $\alpha$ -колониях. Очевидно, что это связано с одним из вариантов реализации ориентационного соотношения Бюргера  $(0001)_\alpha // (011)_\beta; \langle 11\bar{2}0 \rangle_\alpha // \langle 111 \rangle_\beta$ .

На рисунке 3.4 и в таблице 3.1 представлены механические свойства сплава Ti-6Al-7Nb в исходном горячекатаном состоянии и после термической обработки. Термообработка исходного материала, включающая закалку и высокий отпуск, привела к повышению пластичности с 10 до 18 % за счет формирования смешанной структуры при неполной закалке, а также последующего распада  $\alpha'$ -мартенсита и процессов возврата при высоком отпуске. Полная работа пластической деформации при одноосном растяжении образцов после деформации также значительно возрастает, что обусловлено большими затратами энергии на зарождение и перемещение дислокаций [150] (Таблица 3.1).

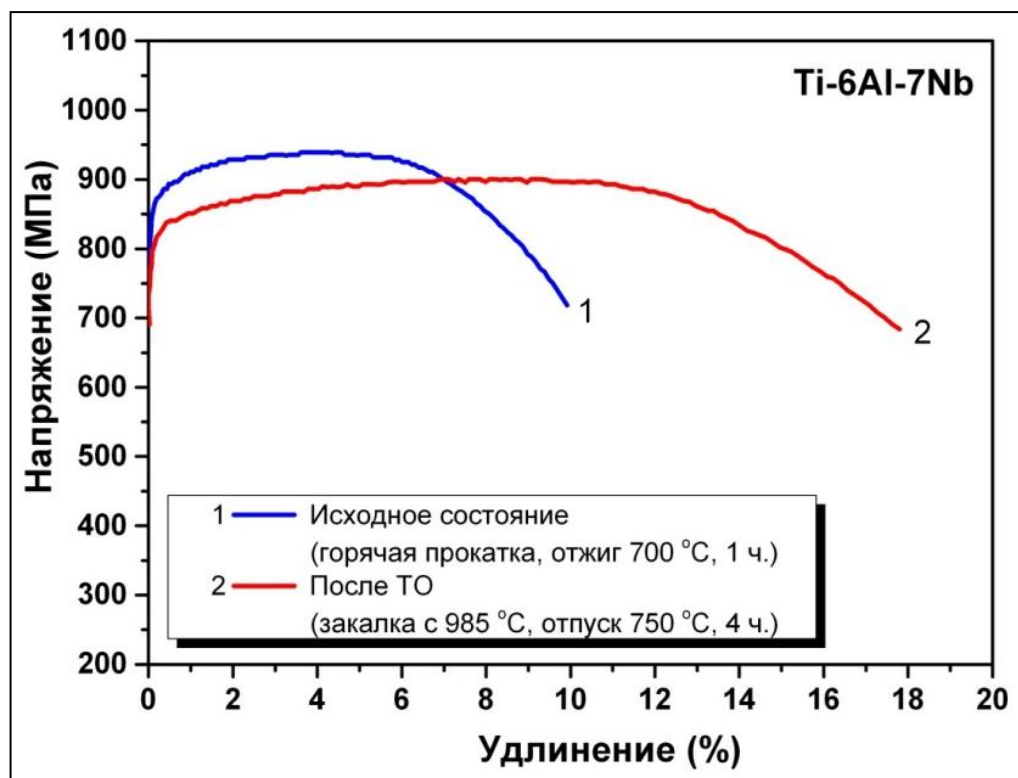


Рисунок 3.4 – Кривые растяжения образцов сплава Ti-6Al-7Nb до и после термической обработки

Таблица 3.1 - Влияние термической обработки на механические свойства сплава  
Ti-6Al-7Nb

Состояние	$\sigma_{0.2}$ , МПа	$\sigma_b$ , МПа	$\delta$ , %	$\delta_p$ , %	$A$ , $\times 10^{-3}$ Дж
исходное	877 $\pm$ 12	943 $\pm$ 15	10 $\pm$ 1	5 $\pm$ 1	8200 $\pm$ 15
ТО	845 $\pm$ 32	910 $\pm$ 25	18 $\pm$ 1	10 $\pm$ 1	16285 $\pm$ 20

Таким образом, в результате 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. Данный режим использован в серии публикаций диссертанта и его соавторов, в частности, в работе [151]. Согласно структурным исследованиям рекомендованный режим ТО сплава Ti-6Al-7Nb приводит к формированию в нем смешанного типа структуры с содержанием зерен первичной  $\alpha$ -фазы 25 %.

### 3.2. Влияние степени деформации при РКУП на эволюцию микроструктуры и механических свойств сплава Ti-6Al-7Nb

Процесс РКУП характеризуется узким очагом деформации и большой ее интенсивностью, поэтому сначала было важно оценить деформационную способность сплава Ti-6Al-7Nb в ходе ИПД. Для проведения РКУП условия обработки были выбраны на основе ранее проведенных исследований на сплаве Ti-6Al-4V [84, 148, 152], который наиболее близок по фазовому составу и механическим свойствам к Ti-6Al-7Nb. Авторами было показано, что наиболее благоприятными температурами прессования могут быть температуры в интервале от 600 до 800 °С. Однако при температуре деформации близкой к 800 °С могут активно проходить процессы собирательной и динамической прерывистой рекристаллизации, что может привести к неоднородности

сформированной структуры [37]. При температурах ниже 600 °С резко снижается деформируемость сплава [35]. Поэтому в данной работе была использована минимальная температура РКУП, обеспечивающая удовлетворительную технологическую пластичность - 600 °С. Также для снижения интенсивности деформации за цикл и повышения восприятия материалом деформационного воздействия угол пересечения каналов в оснастке составил 120°. Для формирования более однородной структуры был выбран маршрут Вс [13].

**Микроструктура.** На рисунке 3.5 представлены типичные микроструктуры сплава Ti-6Al-7Nb после термической обработки и 6 проходов РКУП.

В целом, после РКУП наблюдается бимодальная структура. При качественном анализе оптических изображений микроструктуры (Рисунок 3.5) видно, что после деформации наблюдается размытие контуров и уменьшение контраста между структурными элементами. В продольном и поперечном сечениях можно отметить уменьшение объемной доли зерен первичной  $\alpha$ -фазы и уменьшение ее размера. Согласно статистическому анализу после РКУП ее размер уменьшился - до  $4,0 \pm 0,2$  мкм, а объемная доля – до 12 %.

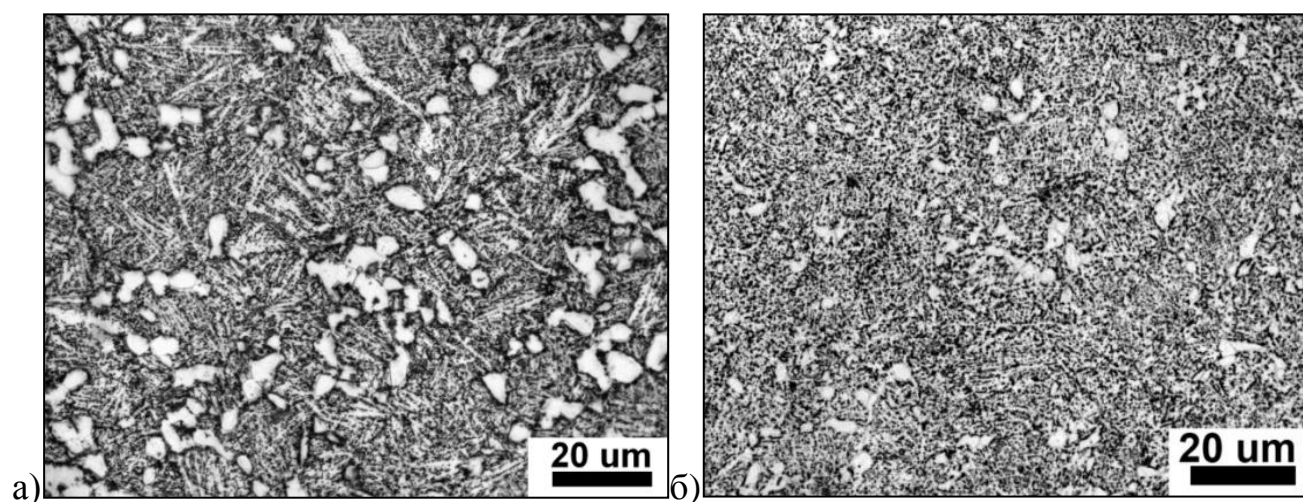


Рисунок 3.5 – Влияние РКУП на микроструктуру сплава Ti-6Al-7Nb: а) состояние после ТО, б) состояние после 6 проходов РКУП ( $\epsilon_6 = 4,02$ ). Продольное сечение

На рисунках 3.6 и 3.7 представлены дифракционные карты микроструктуры, полученные в отраженных электронах, и гистограммы изменения спектров

разориентировок (суб)зерен  $\alpha$ -фазы. Локальный анализ  $\beta$ -фазы методом EBSD в данном сплаве ограничен ввиду ее малого количества и большой погрешности ее определения. На рисунке 3.6 а представлена исходная термообработанная структура, подробное описание которой представлено в разделе 3.1. Данное изображение приведено для сравнения с деформированным состоянием при одних увеличениях.

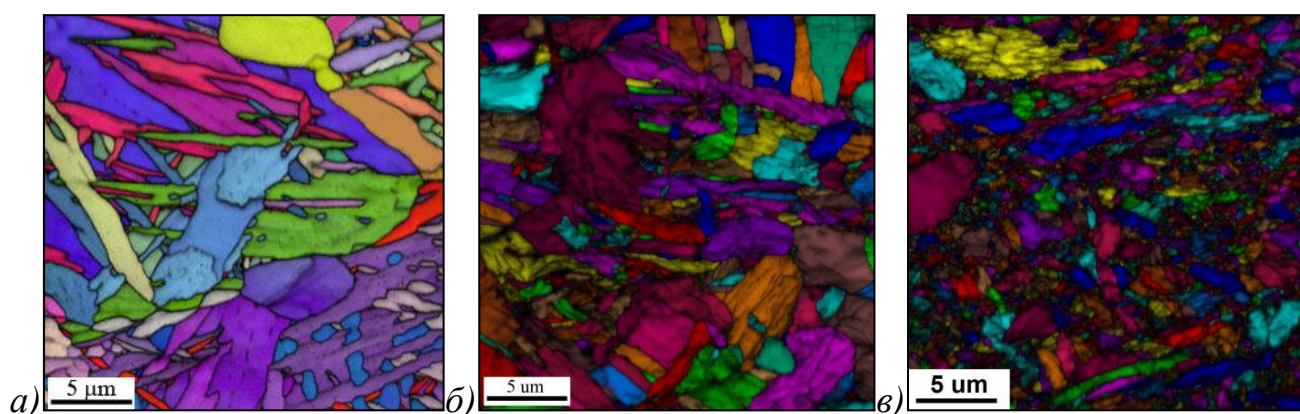


Рисунок 3.6 – Типичные EBSD карты микроструктуры до и после деформации РКУП: а)  $TO \varepsilon_0=0$ , б)  $\varepsilon_1=0,67$ ; в)  $\varepsilon_2=1,34$

Основная особенность эволюции микроструктуры на первых проходах в ходе РКУП при 600 °С заключается в развороте  $\alpha$ -пластин по направлению течения материала и их последующей фрагментации. После первого прохода ( $\varepsilon_1=0,67$ ) часть колоний подвергаются макроскопическому сдвигу, что приводит к значительному изгибу пластин. Колонии, в которых пластины исходно были ориентированы вдоль направления течения материала, мало изменились в процессе деформации (Рисунок 3.6 б). После деформации  $\varepsilon_2=1,34$  (2 прохода) в основном формируется смешанная ( $\alpha+\beta$ )-структура, которая состоит из фрагментов сильно искажённых пластин, «разбитых» малоугловыми границами, а также мелких глобулярных зерен  $\alpha$  и  $\beta$ -фаз. Тело зерен первичной  $\alpha$ -фазы характеризуется развитой субструктурой (Рисунок 3.6 в). В целом, с увеличением степени деформации фракция глобулярных зерен увеличивается, заменяя собой пластинчатую структуру.



Вместе с тем, крупные зерна первичной  $\alpha$ -фазы также постепенно фрагментируются сначала малоугловыми, а, в последствии, большеугловыми границами. Например, после  $\varepsilon_6=4,02$  в  $(\alpha+\beta)$ -области вместо пакетов с пластинами наблюдается практически полностью сфероидизованные зерна  $\alpha$  и  $\beta$ -фаз (Рисунок 3.7 а), за исключением нескольких зерен, разбитых субграницами, что объясняет бимодальное распределение по размерам зерен в  $(\alpha+\beta)$ -области (Рисунок 3.7 б). Наибольшую фракцию в структуре занимают зерна со средним размером 337 нм. При этом на месте прежних крупных зерен первичной  $\alpha$ -фазы наблюдаются новые зерна, ограниченные высокоугловыми граничными поверхностями (Рисунок 3.7 в), что отчетливо наблюдается по результатам EBSD анализа.

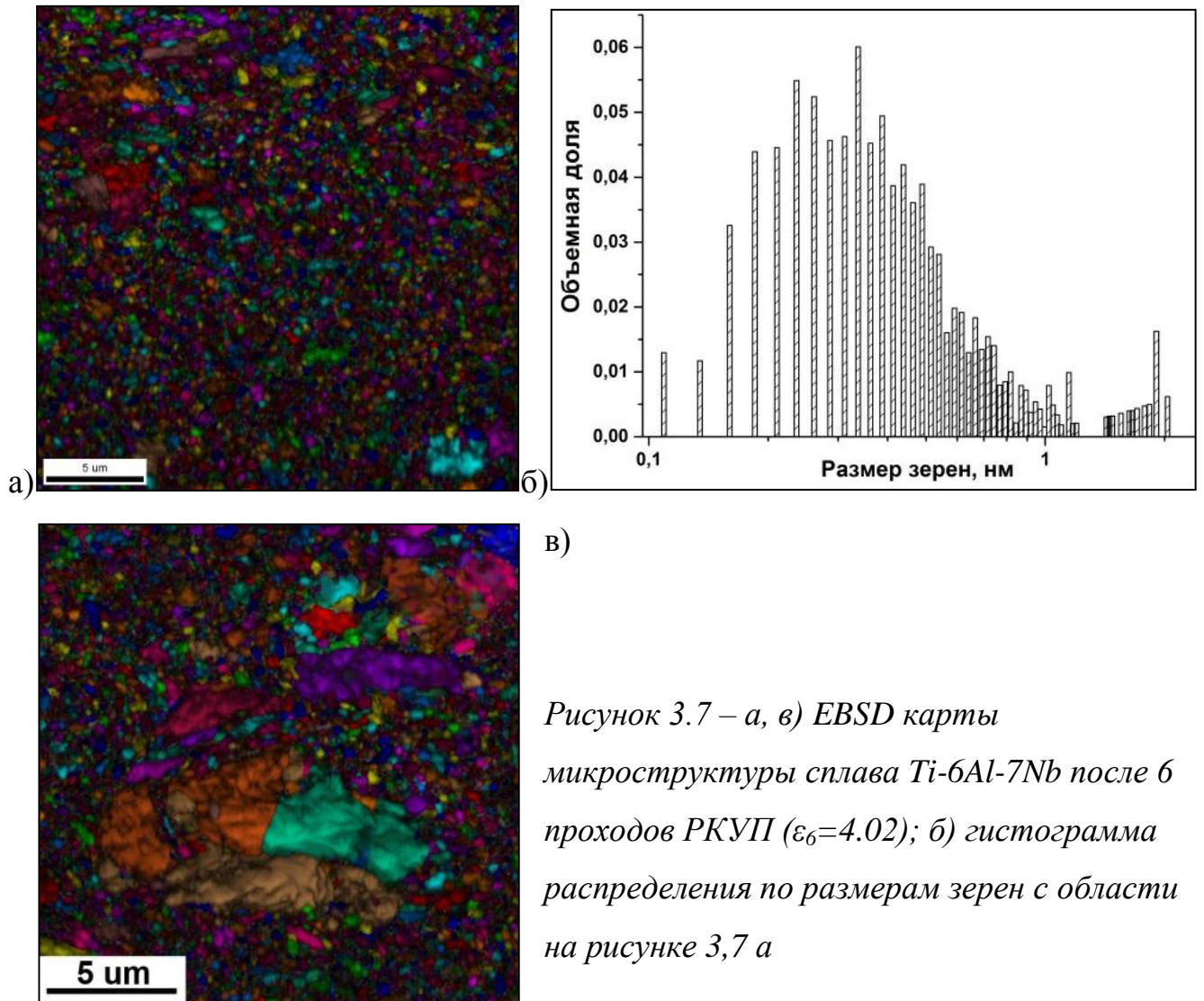


Рисунок 3.7 – а, в) EBSD карты микроструктуры сплава Ti-6Al-7Nb после 6 проходов РКУП ( $\varepsilon_6=4.02$ ); б) гистограмма распределения по размерам зерен с области на рисунке 3,7 а

Метод EBSD анализа также позволяет определить суммарную протяженность всех границ в структуре, ограниченной рамками площади сканирования. Данные для каждого состояния брали с 3-х изображений размером  $100 \times 100$ ,  $35 \times 35$  и  $20 \times 20$  мкм. По этим данным были рассчитаны плотности границ ( $\rho$ ) с малоугловой (менее  $15^\circ$ ) и большеугловой разориентировкой и построены зависимости изменения плотности границ от степени деформации (Рисунок 3.8).

В исходном термообработанном состоянии плотность МУГ невысока и составляет в среднем  $0,15 \pm 0,04$  мкм $^{-1}$ , при этом плотность БУГ –  $1,2 \pm 0,3$  мкм $^{-1}$ . При  $\varepsilon_1 = 0,67$  в структуре наблюдается резкое повышение плотности МУГ до  $1,2 \pm 0,2$  мкм $^{-1}$ , что примерно столько же, сколько и плотность БУГ ( $1,3 \pm 0,3$  мкм $^{-1}$ ), величина которой практически не изменяется. С повышением степени деформации плотность БУГ с  $\varepsilon_2 = 1,34$  до  $\varepsilon_6 = 4,02$  монотонно возрастает, что говорит об увеличении протяженности границ и процессах формирования более мелких зерен. Плотность БУГ при  $\varepsilon_6 = 4,02$  составила  $6,5 \pm 0,8$  мкм $^{-1}$ . При этом стоит отметить, что при этих же степенях деформации доля МУГ значительно не меняется и даже несколько падает после 6 прохода  $\varepsilon_6 = 4,02$ ,  $\rho_{МУГ} = 2,4 \pm 0,43$  мкм $^{-1}$ .

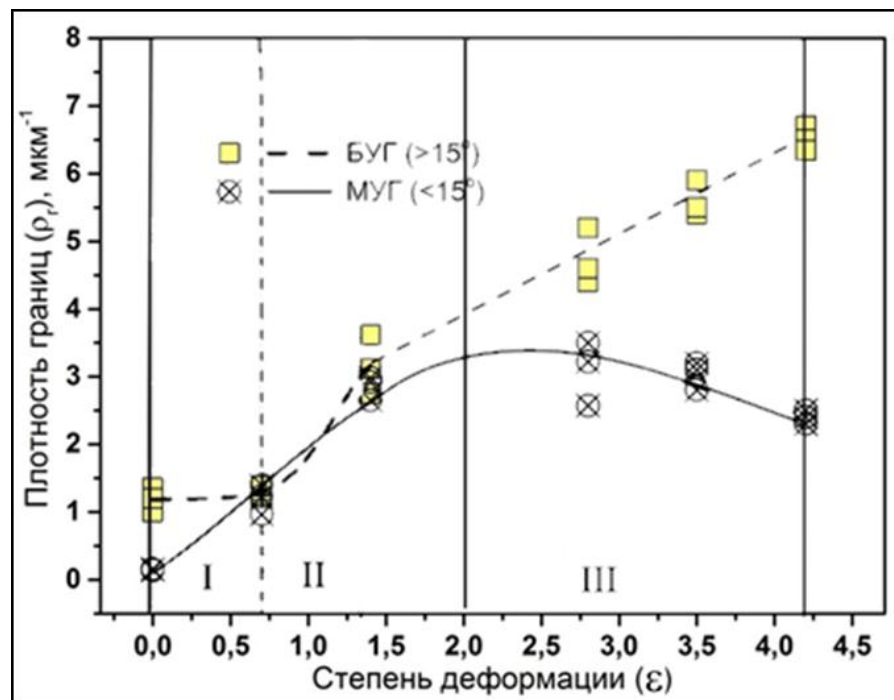
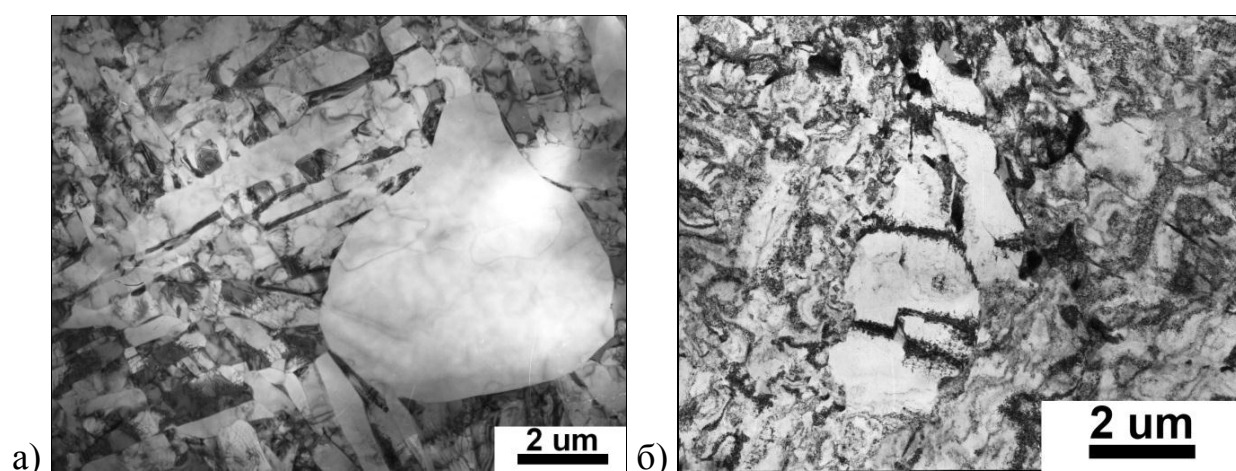


Рисунок 3.8 – Влияние степени деформации при РКУП на плотность МУГ и БУГ в структуре сплава Ti-6Al-7Nb

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 слабоориентированных дислокационных структур в пластинах  $(\alpha+\beta)$ -фаз и зернах первичной  $\alpha$ -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.

Эволюция структуры в сплаве Ti-6Al-7Nb в ходе РКУП была изучена путем анализа изображений, полученных ПЭМ. Наиболее типичные из них представлены на рисунках 3.9–3.11.



*Рисунок 3.9 – Изображения структуры сплава Ti-6Al-7Nb, демонстрирующие зерна первичной  $\alpha$ -фазы до (а) и после деформации РКУП ( $\epsilon_2=1,34$ ) (б)*

После термической обработки внутреннее строение зерен первичной  $\alpha$ -фазы характеризуется практически полным отсутствием дислокационных дефектов (Рисунок 3.9, а). После РКУП с увеличением числа проходов наблюдается постепенное искривление граничных поверхностей зерен и увеличение в их теле плотности решеточных дислокаций. На первых этапах эволюции в зернах преимущественно образуются слабоориентированные структуры ячеистого



типа. При увеличении деформации для снижения полной энергии дислокационной подсистемы происходит самоорганизация дислокационных структур за счет коллективных явлений в системе дефектов-дислокаций, что, в свою очередь, приводит к образованию более сложных сетчатых и ячеисто-сетчатых дислокационных структур [153] (Рисунок 3.9 б).

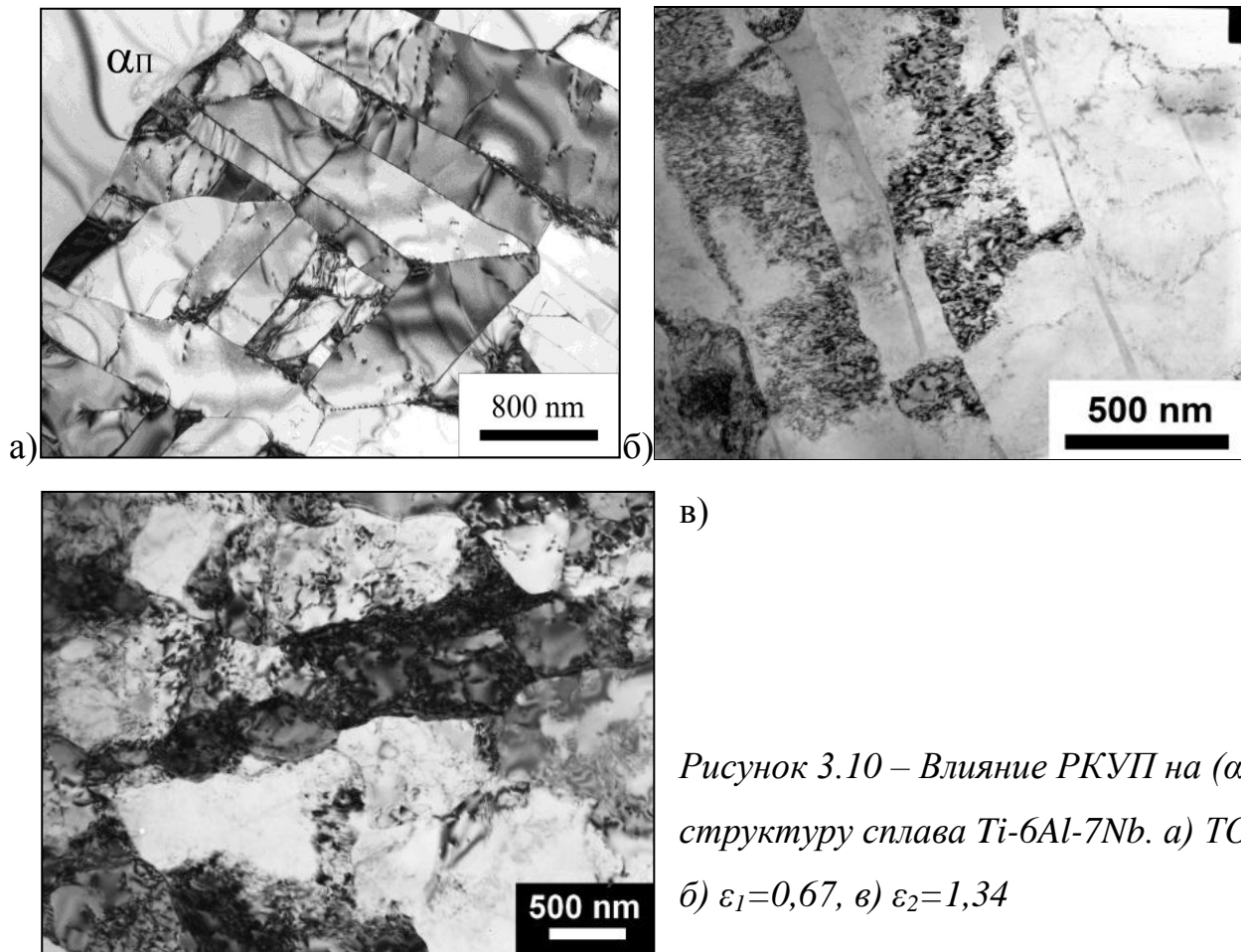


Рисунок 3.10 – Влияние РКУП на  $(\alpha+\beta)$ -структуру сплава Ti-6Al-7Nb. а) ТО, б)  $\epsilon_1=0,67$ , в)  $\epsilon_2=1,34$

На рисунке 3.10 представлены типичные электронно-микроскопические изображения структуры сплава Ti-6Al-7Nb после ТО, 1-ого и 2-ого прохода РКУП в  $\beta$ -превращенной  $(\alpha+\beta)$ -области структуры. Сравнивая микроструктуру сплава до и после РКУП, можно отметить, что после деформации  $\epsilon_1=0,67$  наблюдается искажение межфазных границ между  $\alpha$ -пластинами и прослойками  $\beta$ -фазы, значительно повышается плотность дислокаций по сравнению с термообработанным состоянием, образуются рыхлые дислокационные скопления

(Рисунок 3.10 б). Средний размер  $\alpha$ -пластин составил  $450 \pm 35$  нм. С повышением степени деформации до  $\varepsilon_2=1,34$  пластинчатая структура фрагментируется с образованием пространственной сетки субзеренных границ с высокой плотностью дислокаций (Рисунок 3.10 в).

После  $\varepsilon_4=2,68$  структура характеризуется наличием как малоугловых, так и большеугловых границ. В некоторых случаях большеугловые границы имеют полосчатый контраст, свидетельствующий об их совершенной структуре. Средний размер структурных элементов составил  $390 \pm 65$  нм (Рисунок 3.11 а). После  $\varepsilon_6=4,02$  в структуре формируется зернограничный ансамбль уже из полностью сфероидизированных зерен/субзерен ( $\alpha+\beta$ )-фаз, при этом можно отметить два вида зерен: новые зерна с равновесными границами и неравновесными границами деформационного происхождения. Средний размер структурных элементов составил  $330 \pm 20$  нм (Рисунок 3.11 б).

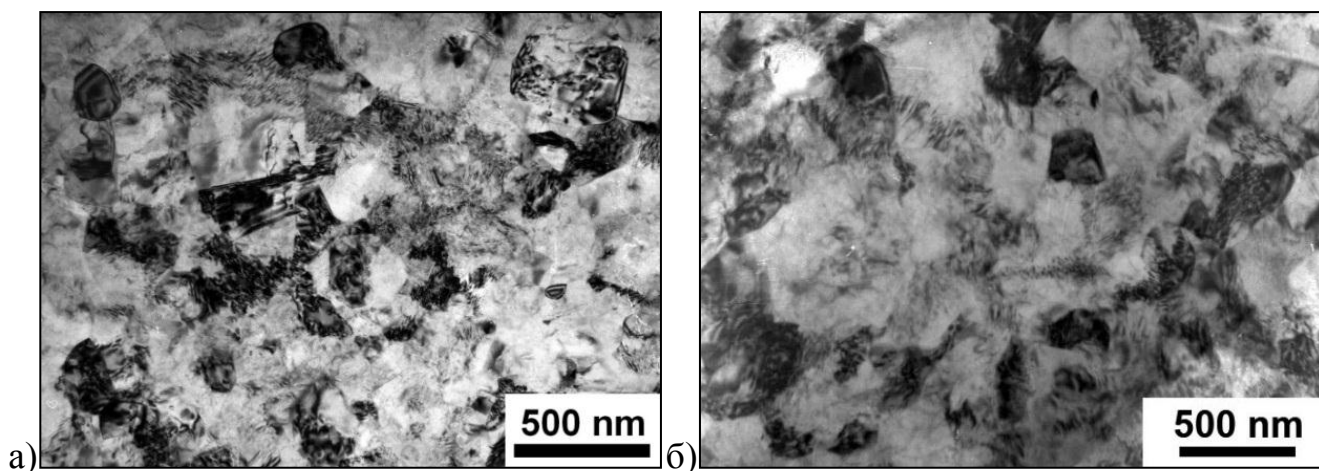


Рисунок 3.11 – Микроструктура сплава Ti-6Al-7Nb: а)  $\varepsilon_4=2,68$ ; б)  $\varepsilon_6=4,02$ . ПЭМ

В целом, полученные результаты статистического анализа размера (суб)зерен по изображения ПЭМ хорошо согласуются с результатами автоматического анализа методом EBSD.

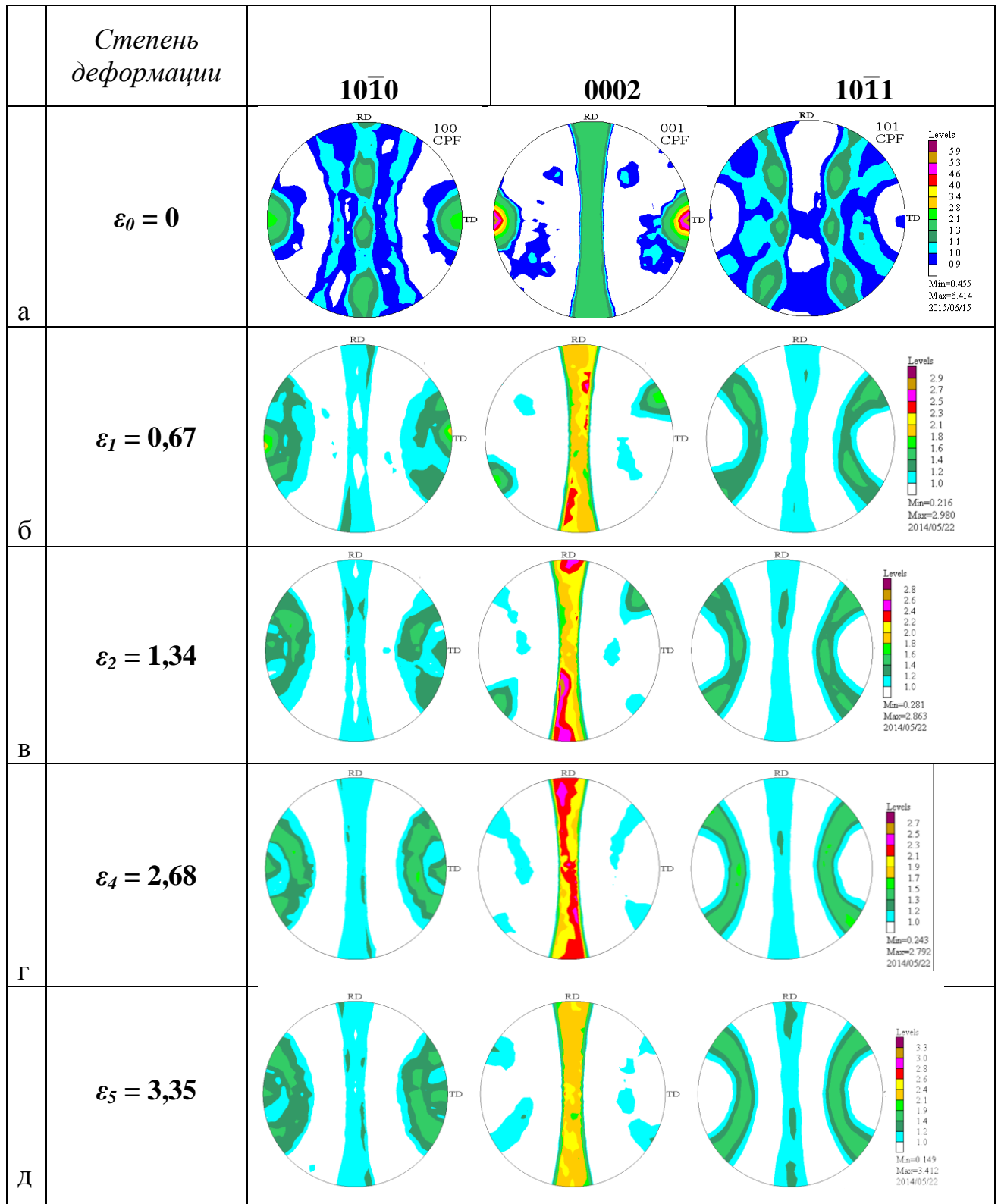
Микроструктурный анализ показал, что с увеличением степени деформации при РКУП в сплаве Ti-6Al-7Nb наблюдается последовательная трансформация структуры из пластинчатой в зерненую. Первый цикл деформации

приводит к значительному повышению плотности дефектов сплава и, прежде всего, дислокаций. По мере развития деформации плотность дислокаций увеличивается, они взаимодействуют друг с другом, образуя слабоориентированные дислокационные субструктуры с малоугловыми границами. При дальнейшей деформации малоугловые границы набирают разориентировку и перестраиваются в БУГ, постепенно образуя зеренную структуру на месте пластин. Процесс трансформации субграниц в границы с большеугловой разориентировкой при деформации принято определять как непрерывную динамическую рекристаллизацию [154]. Границы зерен после непрерывной рекристаллизации соответствуют границам зерен в деформированной структуре. В то же время наличие в структуре зерен с равновесными границами говорит о протекании механизмов прерывистой динамической рекристаллизации, что типично для материалов с низкой энергией дефектов упаковки при повышенных температурах. В результате эволюции после деформации в сплаве Ti-6Al-7Nb на месте пластинчатой структуры формируется зернограницный ансамбль, преимущественно характеризующийся наличием большеугловых границ рекристаллизованных зерен и зерен деформационного происхождения.

В целом изменение структуры титановых сплавов с исходной пластинчатой микроструктурой при горячей и теплой деформации подробно изучены в работах [74-78]. Данные настоящего исследования соответствуют этим результатам применительно к сплаву Ti-6Al-7Nb.

**Текстура.** Были проведены исследования влияния степени деформации в ходе РКУП на образование текстуры в сплаве Ti-6Al-7Nb. В результате съемки на отражение и преобразования полученных данных были построены прямые полюсные фигуры (ППФ), спроецированные на плоскости  $(101\bar{0})$ ,  $(0002)$  и  $(101\bar{1})$  (Рисунок 3.12). Анализ кристаллографической текстуры ТО образцов показал отсутствие предпочтительных ориентировок какой-либо плоскости по отношению к оси образца (Рисунок 3.12 а). Кристаллографические текстуры (Рисунок 3.12 б-

е), сформировавшиеся в сплаве Ti-6Al-7Nb после РКУП, можно охарактеризовать с помощью идеальных ориентировок текстуры простого сдвига (Рисунок 3.12 ж).



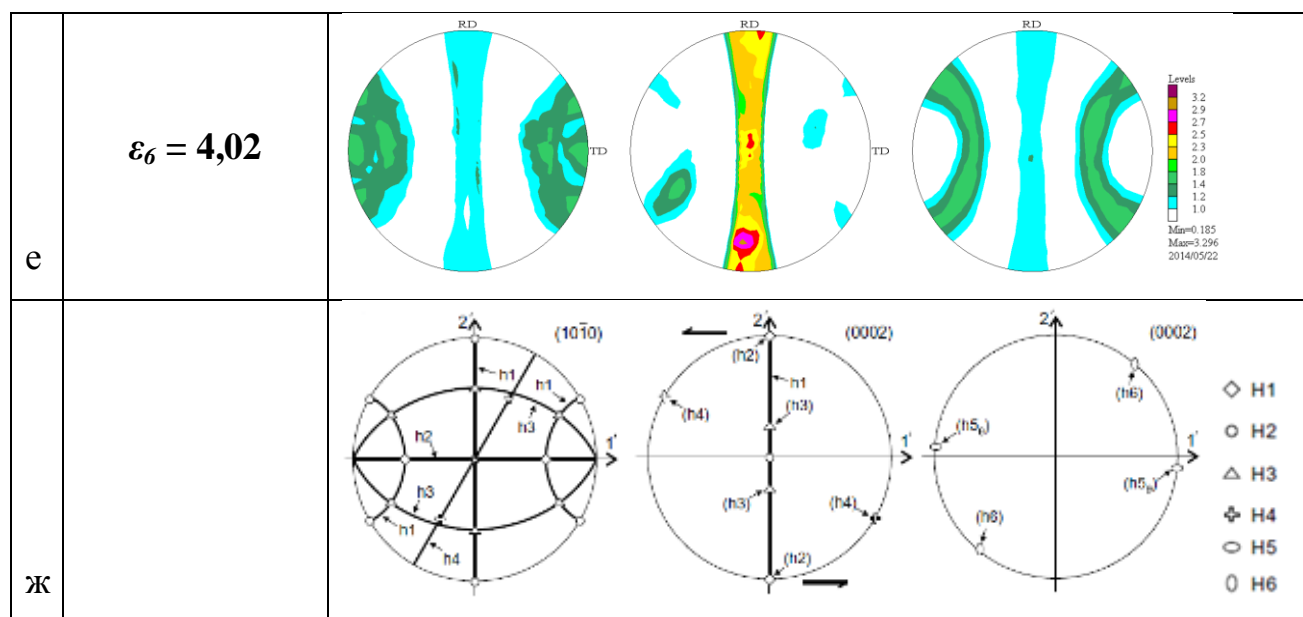


Рисунок 3.12 – Влияние степени деформации в ходе РКУП на изменение текстуры сплава Ti-6Al-7Nb (а-е). Положения идеальных ориентировок на плоскости (0002) и  $(10\bar{1}0)$ , соответствующих состоянию после простого сдвига для металлов с ГПУ-решеткой ( $c/a=1,633$ ): фибры скольжения ( $h1-h4$ ), фибры двойникования ( $h5$  – растяжения и  $h6$  – сжатия)

В деформированном сплаве Ti-6Al-7Nb было обнаружено формирование кристаллографических текстур, характерных для деформации простым сдвигом. После первых проходов РКУП вид формирующихся текстур объясняется активизацией преимущественно базисных, призматических и пирамидальных (первого рода) систем скольжения и, в незначительной мере, двойникованием сжатия. Увеличение числа проходов при РКУП приводит к усилению вклада базисных и призматических систем скольжения, а также незначительному ослаблению вклада пирамидальных систем скольжения (первого рода).

Аналогичные текстурные изменения в ходе РКУП наблюдали экспериментально в металлах с ГПУ решеткой в работах [155, 156].

**Механические свойства.** 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 3.13).

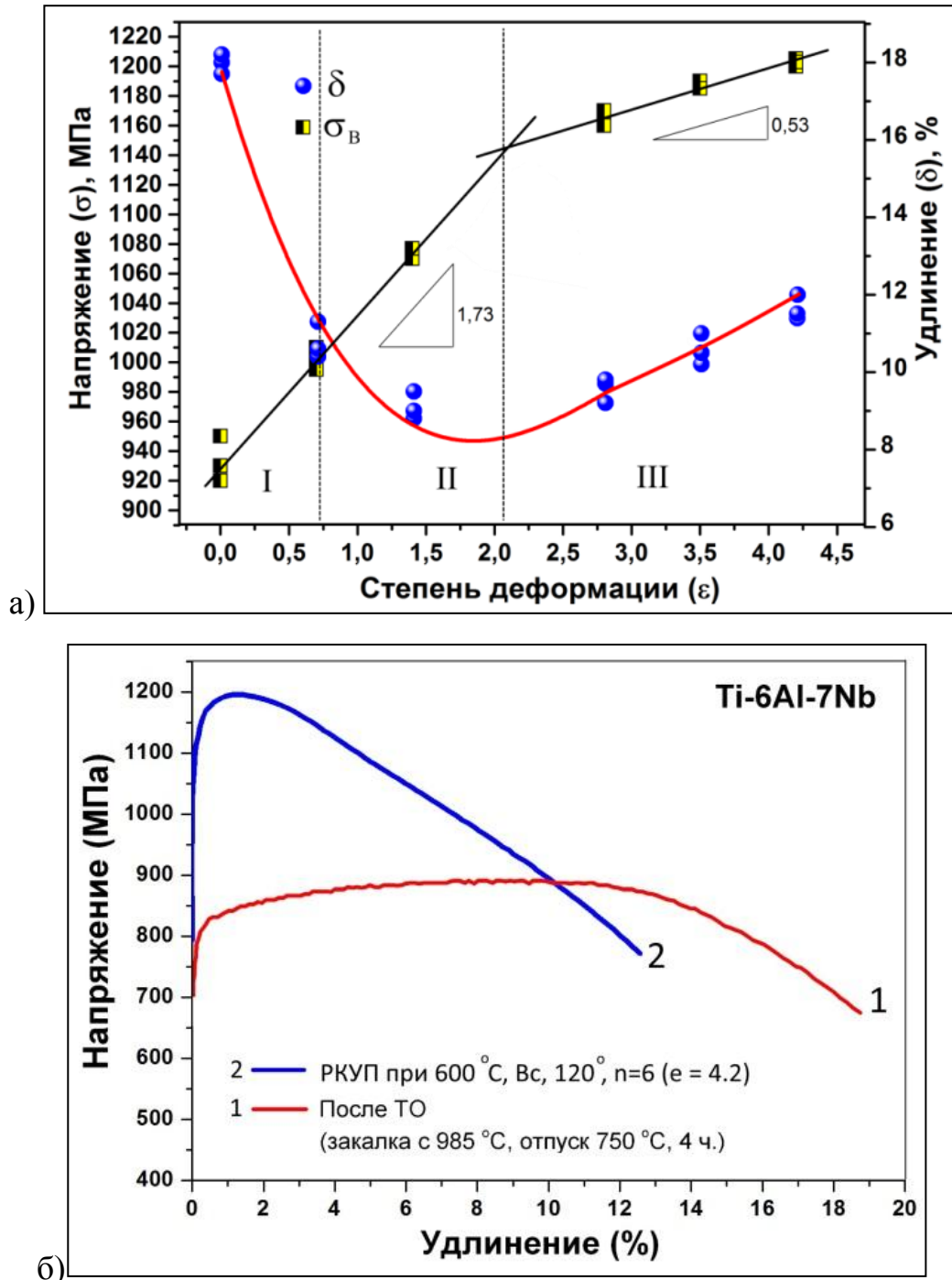


Рисунок 3.13 – Механические свойства сплава Ti-6Al-7Nb: а) влияние степени деформации на предел прочности и относительное удлинение; б) типичные кривые «напряжение-удлинение», полученные одноосным растяжением цилиндрических образцов

Протекание I и II стадий формирования структуры (Рисунок 3.8) привело к значительному повышению прочностных характеристик сплава и сильному снижению величин пластичности:  $\sigma_B$  увеличился с 900 до 1080 МПа,  $\delta$

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.

Третья стадия способствовала дальнейшему приросту прочности ( $\sigma_s$  до 1210 МПа) и увеличению пластичности ( $\delta$  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.

Анализ кривых зависимостей (Рисунок 3.13 а) 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. Увеличение пластичности сплава при больших степенях деформации можно объяснить повышением дислокационной активности, обусловленное снижением плотности МУГ.

Следует добавить, что типичные кривые растяжения сплава Ti-6Al-7Nb после РКУП (Рисунок 3.13 б) по сравнению с кривыми растяжения ТО образцов характеризуются небольшой равномерной пластической деформацией и значительным увеличением протяженности сосредоточенной пластической деформации до момента разрушения. Такое механическое поведение является характерным для металлических материалов, подвергнутых ИПД [13].

### 3.3. Влияние температурно-скоростных параметров РКУП на формирование структуры и механические свойства сплава Ti-6Al-7Nb

Текущее значение сопротивления деформации, определяемое совместным влиянием процессов упрочнения и разупрочнения, в общем виде может быть представлена как функция от температуры, степени и скорости деформации. С помощью исследований влияния различных комбинаций этих параметров на формирование структуры и механические свойства в перспективе можно получать и прогнозировать желаемый комплекс свойств [157].

Наиболее благоприятные условия для интенсификации пластического структурообразования возникают в процессе *низкотемпературного деформирования*. Снижение температуры деформации приводит к повышению структурных дефектов, плотность которых еще более возрастает с увеличением интенсивности деформаций. Повышение *скорости деформирования* также оказывает заметное влияние на интенсивность структурообразования – за счет увеличения протяженности мало- и большеугловых границ изменяются свойства материалов [158]. Вместе с тем, в некоторых работах было отмечено, что большой запас внутренней энергии, полученной при *больших степенях* в процессе ИПД, способен активировать реализацию механизмов деформации, например, зернограничного проскальзывания, типичных для деформации при более высоких температурах [12, 159].

Ранее в работах [148, 149] на примере сплава Ti-6Al-4V была показана возможность деформации медом РКУП труднодеформируемые титановые сплавы при температурах не менее 600-800 °С. Однако наблюдаемый прирост прочности был существенно меньше, чем, например, при переходе к УМЗ и наноструктуре в чистом титане, когда было отмечено увеличение предела текучести более чем в 2 раза [160, 161].

Повышение деформационной способности малолегированных титановых сплавов при температурах РКУП ниже 600 °С возможно путем снижения



скорости деформации за счет повышения времени релаксации структуры, более полного заполнения оснастки материалом и, следовательно, лучшей проработки заготовки. В этой связи на сплаве Ti-6Al-7Nb была проведена серия экспериментов, направленных на получение образцов методом РКУП при различных температурно-скоростных условиях деформации. Используя имеющийся экспериментальный опыт, РКУП проводили в изотермических условиях на инструменте с диаметром каналов 20 мм, с суммарной накопленной степенью деформации  $\varepsilon_0 \sim 4,02$ , углом пересечения  $120^\circ$ , при температурах в интервале от 400 до 600 °С, скоростях деформации 0,2 и 1 с<sup>-1</sup> по маршруту *Вс*.

В результате образцы, полученные при температурах 600, 550 и 500 °С, не имели видимых повреждений и трещин. Заготовки, полученные при более низких температурах 450 и 400 °С, имели явные поверхностные дефекты в виде трещин вдоль направления сдвига (Рисунок 3.14). Метод РКУП заготовок при 500 °С был реализован впервые за счет снижения скорости и увеличении времени деформации.



*Рисунок 3.14 – Вид заготовки после РКУП при температуре 450 °С*

Экспериментально выявили, что при температуре 400, 450 °С возможно проведение 2-х циклов обработки с сохранением целостной заготовки. Однако последующая обработка даже при более высоких температурах (600 °С) не обеспечивает получение бездефектных образцов, что, в первую очередь, связано с недостатком запаса пластичности и реализуемой схемы напряженного состояния.

Микроструктурные исследования деформированных образцов при различных температурах показали, что при  $\varepsilon_0 \sim 4,02$  происходит полная глобуляризация пластинчатой составляющей структуры в зеренную, в то время

как, зерна первичной  $\alpha$ -фазы фрагментируются и измельчаются незначительно (Рисунок 3.15 а и б).

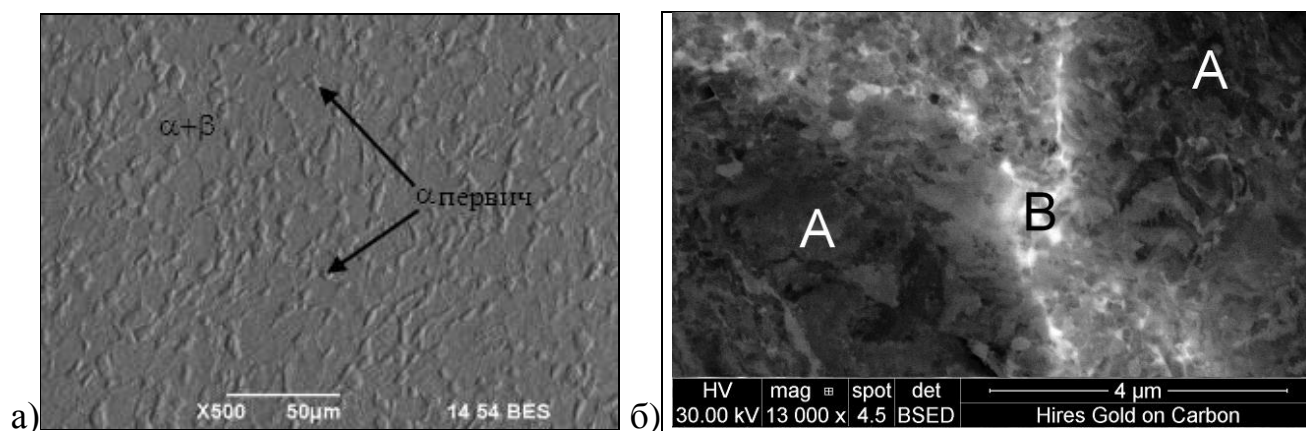


Рисунок 3.15 – Микроструктуры сплава Ti-6Al-7Nb (РКУП,  $T=500-600$  °C и  $\dot{\epsilon}\sim 0,2$  и  $1$   $\text{с}^{-1}$ ): а) СЭМ, б) СЭМ в отраженных электронах: А – зерна первичной  $\alpha$ -фазы, В – УМЗ  $\alpha+\beta$ -матрица

При меньших скоростях деформации увеличивается время прессования, это может привести к более полному протеканию процессов динамического возврата и рекристаллизации, что положительно сказывается на деформационной способности материала, а также может повлиять на структуру. Статистический анализ  $\beta$ -превращенной структуры образцов, полученных РКУП при температуре 550 °C, показал, что в нашем случае скорость деформации незначительно влияет на размер зерна. После РКУП при меньших скоростях ( $\dot{\epsilon}\sim 0,2$   $\text{с}^{-1}$ ) на гистограммах распределения по размеру зерен/субзерен наблюдалось едва заметное смещение максимума в сторону больших размеров (Рисунок 3.16), в структуре были выявлены как более мелкие, так и более крупные зерна по сравнению со структурой, полученной при  $\sim 1$   $\text{с}^{-1}$ . Средний размер зерен/субзерен при  $\dot{\epsilon}\sim 0,2$   $\text{с}^{-1}$  составил  $270\pm 20$  нм, при  $\dot{\epsilon}\sim 1$   $\text{с}^{-1}$  –  $260\pm 20$  нм, т.е. изменение среднего значения размеров зерен находится в одном доверительном интервале для обоих состояний.

Интенсивность деформационного упрочнения увеличивается с уменьшением температуры и, как следствие, приводит к более интенсивному измельчению [158]. Анализ структуры образцов после деформации  $\epsilon_0 \sim 4,02$

показал, что снижение температуры РКУП приводит к уменьшению формирующихся зерен в  $\beta$ -превращенной области (Рисунок 3.17) с  $330 \pm 20$  нм при  $600^\circ\text{C}$  до  $210 \pm 15$  нм при температуре  $500^\circ\text{C}$ .

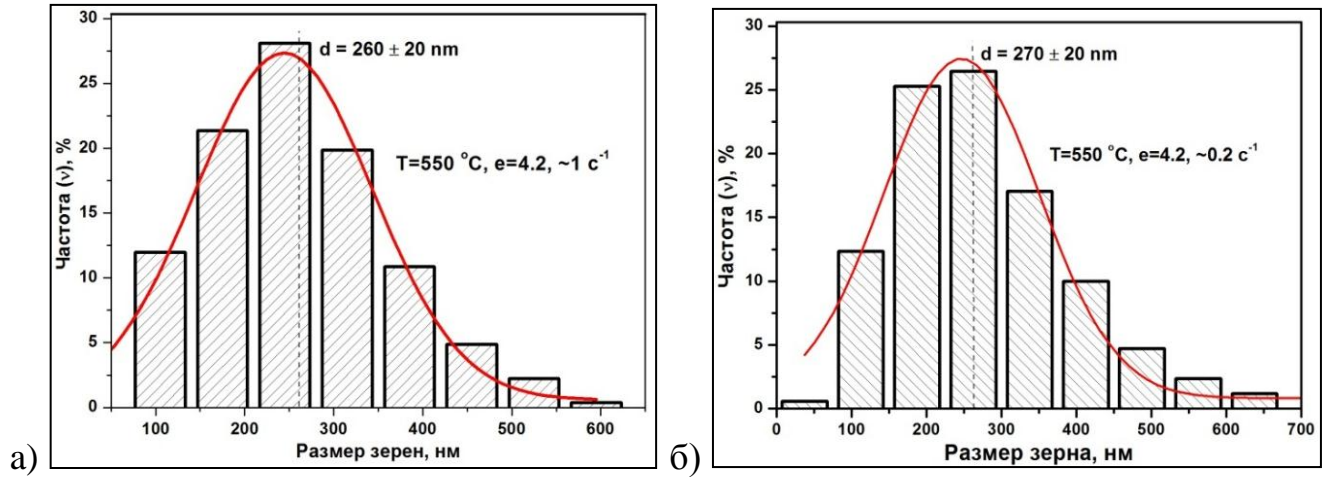


Рисунок 3.16 – Гистограмма распределения по размерам зерен в сплаве Ti-6Al-7Nb (РКУП,  $550^\circ\text{C}$ ): а) со скоростью деформации  $\dot{\epsilon} \sim 1 \text{ c}^{-1}$ ; б)  $\dot{\epsilon} \sim 0,2 \text{ c}^{-1}$

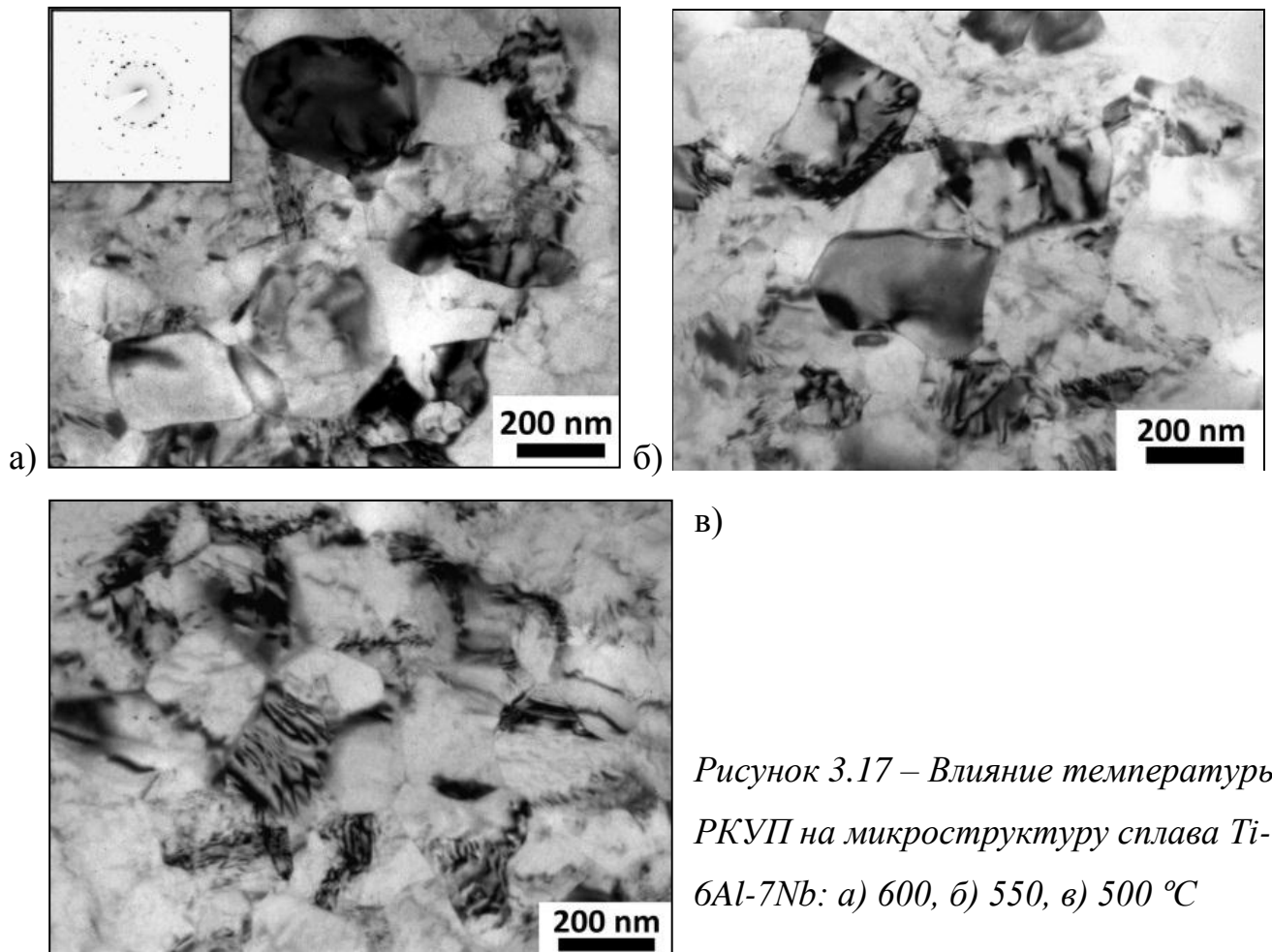


Рисунок 3.17 – Влияние температуры РКУП на микроструктуру сплава Ti-6Al-7Nb: а)  $600^\circ\text{C}$ , б)  $550^\circ\text{C}$ , в)  $500^\circ\text{C}$

Исследование влияния температуры деформации на механические свойства показали, что снижение температуры деформации до 500 °С привело к повышению прочностных характеристик и закономерному снижению пластичности сплава за счет уменьшения размера зерен/субзерен (Рисунок 3.18) ( $\sigma_s = 1330 \pm 10$  МПа,  $\delta = 8,5 \pm 0,5$  %).

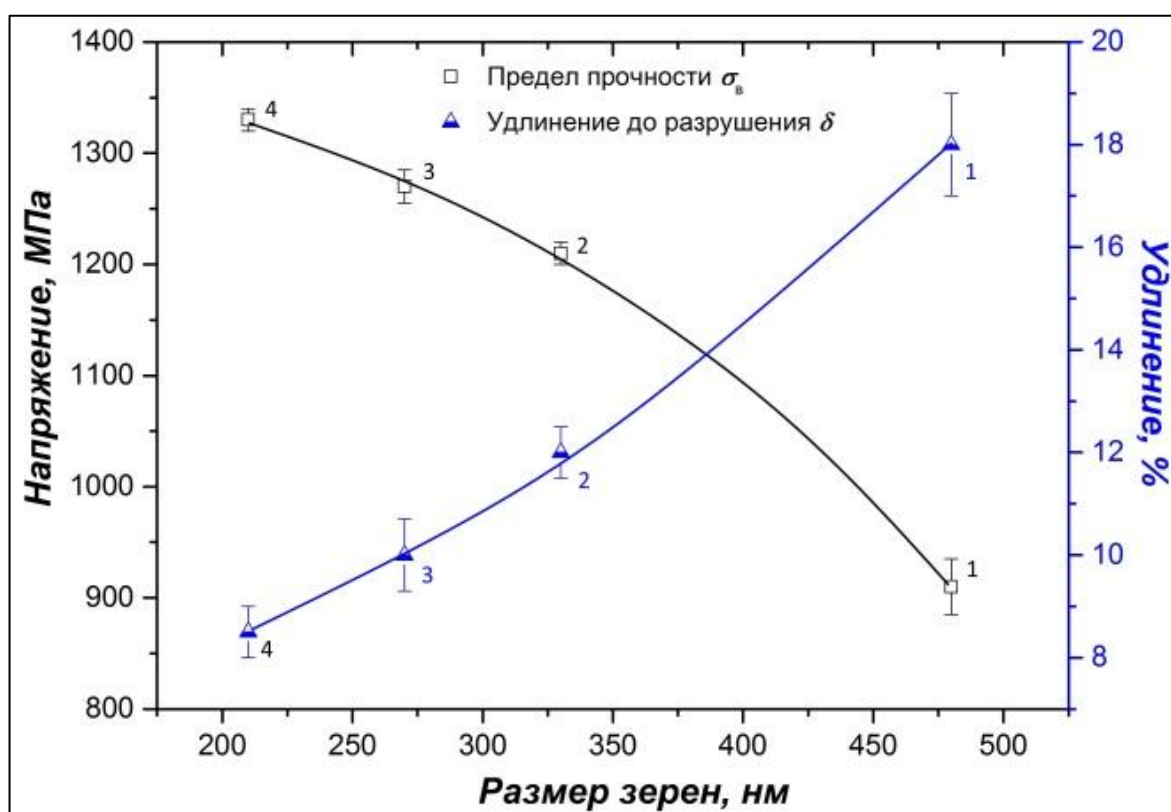


Рисунок 3.18 – Влияние температуры РКУП на механические свойства УМЗ сплава Ti-6Al-7Nb (1 – 700, 2 – 600 °C, 3 – 550 °C, 4 – 500 °C)

Наилучшие механические свойства продемонстрировали образцы, полученные при температуре 600 °C со скоростью деформации  $\dot{\epsilon} \sim 1 \text{ с}^{-1}$ :  $\sigma_{02} = 1190 \pm 15$  МПа,  $\sigma_s = 1210 \pm 10$  МПа,  $\delta = 12,0 \pm 0,5$  %. Данные температурно-скоростные условия РКУП рекомендованы для получения заготовок с УМЗ структурой из сплава Ti-6Al-7Nb. Данный режим обработки обеспечивает повышенный уровень прочности в материале и достаточный уровень пластичности, необходимый для проведения дальнейших формообразующих деформационно-термических обработок.

### 3.4. Влияние температуры отжига на термостабильность структуры и свойств УМЗ сплава Ti-6Al-7Nb

Для исследования термостабильности УМЗ структуры сплава Ti-6Al-7Nb, полученного РКУП, было изучено влияние двухчасовых отжигов в интервале температур от 200 до 600 °С на изменение микротвердости (Рисунок 3.19 а). Выбранный интервал температур отжига соответствует температурам протекания процессов возврата (более 300 °С) в деформированном материале до начала первичной рекристаллизации (менее 600 °С).

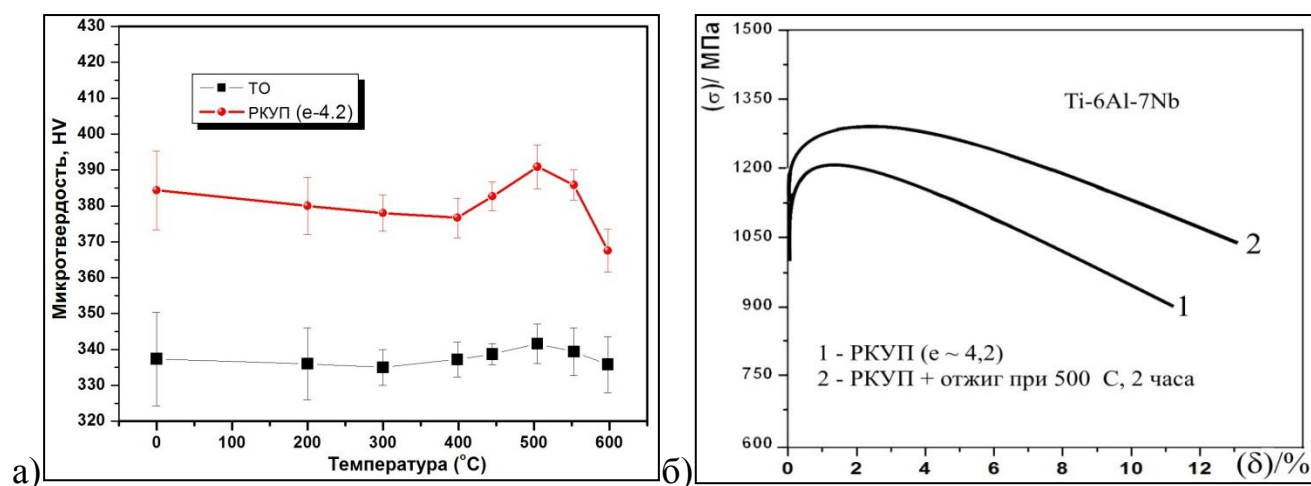
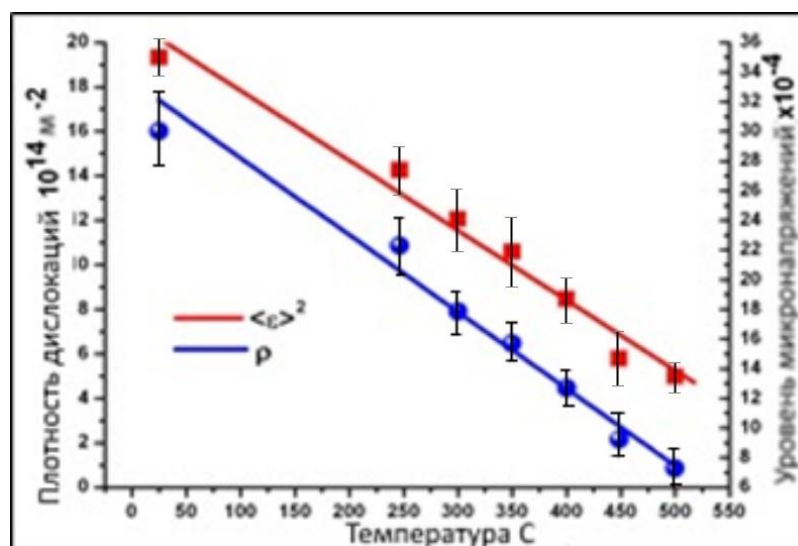


Рисунок 3.19 – Влияние температуры отжига на механические свойства УМЗ сплава Ti-6Al-7Nb

При температурах отжига 200-400 °С в УМЗ Ti-6Al-7Nb наблюдалось незначительное снижение микротвердости, очевидно, связанное с протеканием процессов возврата в деформированной структуре. Об этом свидетельствует уменьшение уровня среднеквадратичных микронапряжений, определенных методом РСА, а также снижение плотности дислокаций в теле зерен, количественный анализ которых проводили по ПЭМ изображениям (Рисунок 3.20).



*Рисунок 3.20 - Влияние температуры отжига на плотность дислокаций и уровень микронапряжений*

После отжига при температурах 450-550 °С в Ti-6Al-7Nb с УМЗ структурой было выявлено нетипичное для УМЗ материалов повышение микротвердости (Рисунок 3.19). Подобное поведение УМЗ сплава Ti-6Al-7Nb было обнаружено автором диссертации на образцах в различных состояниях, полученных разными методами ИПД и ДТО. Некоторые результаты в соавторстве были опубликованы в работах [162, 163].

Повышение твердости УМЗ сплава Ti-6Al-7Nb после отжига может быть связано со стабилизацией структуры за счет закрепления дислокаций, например, примесными атомами или дисперсными наночастицами, как было показано на титане и его сплавах в работах [164-168], или образованием дисперсной вторичной  $\alpha$ -фазы, которая выделилась в результате старения пересыщенного твердого раствора, сформированного в процессе ИПД. Например, авторы [164, 165] предполагают, что наличие субмикроструктурной структуры изменяет кинетику выделения дисперсных частиц в ходе отжига, что делает этот процесс более интенсивным и смещает его в сторону более низких температур. В работе [167] после заключительной стадии обработки в ходе ИПД, проводившейся при температуре 380 °С, были обнаружены частицы интерметаллидов  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  и  $\text{Ti}_2\text{Fe}$ , а также обнаружено присутствие карбида Ti ( $\text{TiC}$ ). Авторы [167] предположили, что

частицы вторых фаз формируются при более низких температурах, но ввиду их метастабильного характера, не дают контраста на электронноскопических изображениях структуры. При повышении температуры отжига до 500 ° и 550 °С в результате термоактивируемых процессов, сопровождающихся ростом зерен и формированием равновесных границ, выделившиеся частицы становятся стабильными и видимыми в структуре.

Повышенные значения нанотвердости в УМЗ сплаве Ti-6Al-4V после отжига при 500 °С было обнаружено также в [168]. Авторы связывали данный эффект с относительной стабилизацией структуры и изменением соотношения  $\alpha$ - и  $\beta$ - фаз, а также с небольшим увеличением объемной доли  $\beta$ -фазы после отжига.

В данной работе при анализе УМЗ структуры сплава Ti-6Al-7Nb, отожженной при температуре 500 °С, на электронограммах, снятых с зерен первичной  $\alpha$ -фазы, были выявлены сверхструктурные рефлексы от интерметаллида алюминид титана  $Ti_3Al$  ( $\alpha_2$ -фазы) (Рисунок 3.21 а). Из-за значительных микроискажений решетки и высокой плотности дислокаций после ИПД предполагаемые частицы  $\alpha_2$ -фазы не дали контраста на электронноскопических изображениях.

Известно, что упорядочение в пересыщенном  $\alpha$ -твердом растворе с выделением  $\alpha_2$ -фазы свойственно для титановых сплавов с содержанием алюминия более 5 % при температурах отпуска (старения) 450-550 °С [69, 169]. По видимому, процессы, протекающие при ИПД, приводят к формированию пересыщенного твердого  $\alpha$ -раствора в сплаве, упорядочение которого инициируется при отжиге.

Механические испытания образцов УМЗ сплава Ti-6Al-7Nb (Рисунок 3.19 б), отожженных при температуре 500 °С, показали одновременное повышение прочности ( $\sigma_e$  – 1260 МПа), равномерного ( $\delta_p$  – 3%) и общего удлинения ( $\delta$  – 13,5%), что можно объяснить протеканием конкурирующих процессов возврата и дисперсионного упрочнения за счет образования наноразмерных частиц  $\alpha_2$ -фазы.



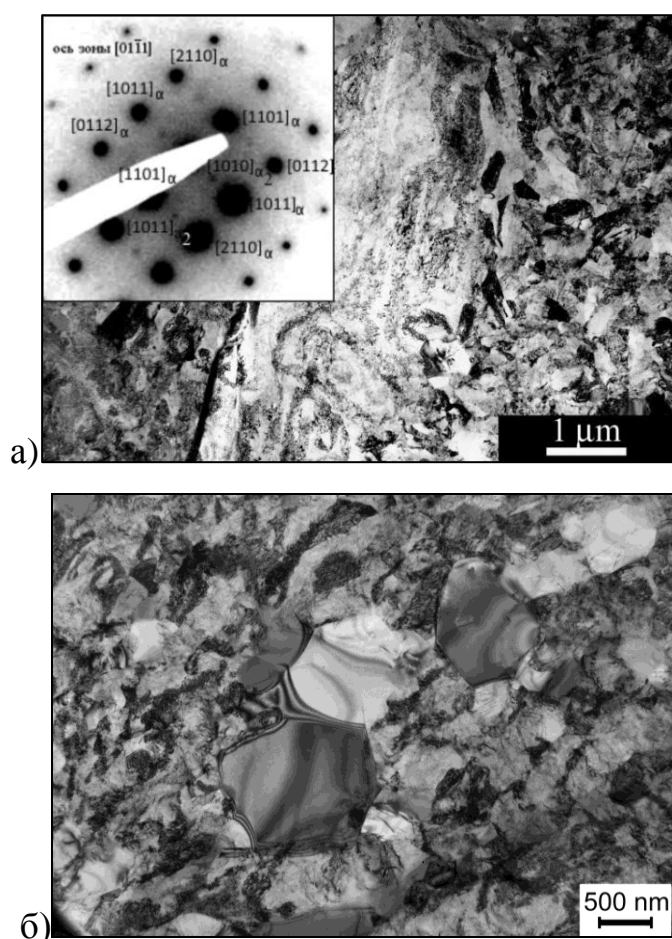


Рисунок 3.21 – Влияние отжига на УМЗ Ti-6Al-7Nb: а) 500 °С, 2 часа - светлопольное изображение зерна первичной  $\alpha$ -фазы в УМЗ ( $\alpha+\beta$ )- матрице и полученная с него картина микродифракции с рефлексами от  $\alpha$  и  $\alpha_2$  – фаз; б) 600 °С, 2 часа - область УМЗ ( $\alpha+\beta$ )-матрицы с рекристаллизованными зернами

После отжига при 600 °С уровень микротвердости отожжённого УМЗ сплава Ti-6Al-7Nb снижается, что, видимо, связано с протеканием процесса первичной рекристаллизации в сплаве, о чем также свидетельствует наличие в структуре крупных свободных от дислокаций зерен с равновесными границами (Рисунок 3.21 б).

На основе полученных результатов влияния температуры на механические свойства УМЗ сплава Ti-6Al-7Nb были выбраны температурные режимы последующей ДТО обработки для получения высокопрочных длинномерных прутковых полуфабрикатов, включающие в себя ТО, РКУП и теплое волочение.



### Выводы по Главе 3

1. С целью эффективного измельчения структуры сплава Ti-6Al-7Nb в ходе РКУП предложена предварительная термическая обработка, включающая неполную закалку с температуры 985 °С и последующий высокий отпуск в течение 4 часов при 750 °С, которая приводит к формированию исходной глобулярно-пластинчатой структуры с фракцией зерен первичной  $\alpha$ -фазы 25 %, необходимой для сдерживания роста исходных  $\beta$ -зерен при нагреве под закалку.
2. Выявлены следующие особенности структурообразования в сплаве Ti-6Al-7Nb при деформации при РКУП (600 °С, 120°, Вс):
  - а) трансформация пластинчатой составляющей на первых проходах РКУП происходит в результате разворота  $\alpha$  и  $\beta$ -пластин по направлению течения материала и их последующая фрагментация с образованием поперечных высокоугловых границ. Фрагментация первичной  $\alpha$ -фазы реализуется путем скольжения и накопления дислокаций с образованием преимущественно субзеренных границ. После достижения степени деформации  $\varepsilon_6 \sim 4,02$  средний размер зерен  $\alpha$  и  $\beta$ -фаз в УМЗ структуре составлял  $330 \pm 20$  нм.
  - б) выявлены 3 стадии зависимости плотности МУГ и БУГ от степени деформации: 1)  $\varepsilon_1 \sim 0,67$  - 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 непрерывной динамической рекристаллизации.
3. Анализ влияния степени деформации и температурно-скоростных параметров РКУП позволил выявить закономерности структурообразования в сплаве Ti-6Al-7Nb. Показано, что применение РКУП по следующим режимам (температура деформации 600 °С,  $\varepsilon_6 \sim 4,02$ , 120°, Вс) приводит к формированию

структуры бимодального типа с размером зерен первичной  $\alpha$ -фазы  $4,0 \pm 0,2$  мкм и смеси  $(\alpha+\beta)$ -фаз  $330 \pm 20$  нм. Обеспечение таких структурных параметров гарантирует достижение в сплаве следующих механических свойств:  $\sigma_{0,2} = 1190 \pm 15$  МПа,  $\sigma_{\delta} = 1210 \pm 10$  МПа,  $\delta = 12 \pm 0,5$  %.

4. Показана принципиальная возможность реализации режима РКУП при 500 °С и скорости деформации  $\dot{\epsilon} \sim 0,2$  с<sup>-1</sup>, обеспечивающего формирование не менее 80 % УМЗ структуры со средним размером зерна  $210 \pm 10$  нм, что обеспечило достижение предела прочности до 1330 МПа при удлинении 8 %.

5. Проведены исследования влияния температуры отжига в интервале 200-600 °С на микроструктуру и механические свойства УМЗ сплава Ti-6Al-7Nb. Обнаружено, что отжиг при температурах 450-500 °С приводит к повышению прочности ( $\sigma_{\delta} - 1260$  МПа) и пластичности сплава ( $\delta_p - 3$  %,  $\delta - 13,5$  %) за счет протекания конкурирующих процессов возврата и дисперсионного упрочнения частицами  $\alpha_2$ -фазы.

## **Глава 4.      Формирование УМЗ структуры и высоких механических свойств в прутковых полуфабрикатах из сплава Ti-6Al-7Nb**

Переход от лабораторных образцов к массовому производству высокопрочных металлических полуфабрикатов специального назначения за счет создания в них УМЗ структурного состояния требует решения как технологических, так и материаловедческих задач. Применение методов ИПД для создания УМЗ материалов видится перспективным направлением, так как они, по сути, относятся к методам ОМД, а значит, имеют возможность встраиваться в существующие технологические цепочки на стадии передела слиток – полуфабрикат или полуфабрикат – изделие [66].

Для успешной реализации метода РКУП необходимо учесть такие факторы как количество циклов, температура и маршрут обработки, а также геометрию оснастки и скорость деформирования. В главе 3 были представлены исследования влияния степени деформации и температурно-скоростных параметров РКУП на особенности структурообразования в сплаве Ti-6Al-7Nb. Было показано, что в этих сплавах деформация при относительно небольших скоростях (менее  $1 \text{ с}^{-1}$ ) и температурах 500 и 550 °С приводит к значительному измельчению зерна менее 270 нм, что обеспечивает высокую прочность и удовлетворительную пластичность в сплаве. Однако деформация с такими скоростями, низкий коэффициент использования материала и ограниченная геометрия получаемых образцов делает невозможным применение традиционного метода РКУП в качестве высокоэффективной технологии ИПД в промышленных масштабах.

Разработка технологии ИПД для промышленного использования и ее интегрирование в технологическую цепь получения готовых прутковых полуфабрикатов была успешно реализована путем создания опытно-промышленного оборудования, реализующего схему типа РКУП по схеме

«конформ» (Рисунок 1.2). На примере чистого титана и малоуглеродистых сталей была показана принципиальная возможность получения длинномерных прутков-полуфабрикатов длиной около 1 метра с УМЗ структурой и прочностью в 1,5-1,8 раз превышающую исходную [18, 19, 170, 171]. Однако перспектива применения метода РКУП-К для получения высокопрочных УМЗ прутковых полуфабрикатов из титановых сплавов, особенно в сочетании с традиционными методами ОМД, таких как волочение, ротационная ковка, прокатка и т.д., с материаловедческой точки зрения требует систематического исследования влияния режимов обработки на микроструктуру и свойства.

Таким образом, в данной главе представлены результаты поисковых исследований, ориентированных на разработку оптимальных технологических режимов получения длинномерных полуфабрикатов из титанового сплава Ti-6Al-7Nb с УМЗ структурой и качественно новым уровнем механических и функциональных свойств с использованием РКУП-К и волочения.

#### **4.1. Исследование влияния технологических параметров РКУП-К на измельчение микроструктуры в сплаве Ti-6Al-7Nb и получение бездефектных прутков с высоким комплексом механических свойств**

В качестве исходного материала были выбраны горячекатаные прутки сплава Ti-6Al-7Nb диаметром 10, 12, 15 мм длиной 500 мм. Перед деформацией прутки были подвергнуты ТО (неполная закалка с 985 °С, отпуск 4 часа при 750 °С), выбор режима которой обоснован в разделе 3.1. На основе результатов исследования деформационной способности образцов сплава Ti-6Al-7Nb при различных температурах РКУП (раздел 3.3) было показано, что интервал температур получения объемных бездефектных заготовок лежит выше 500 °С. Поэтому на первом этапе поисковых работ на прутках диаметром 10 мм с целью

адаптации разработанных для РКУП режимов были применены данные температурные условия деформации на установке РКУП-К.

После первого цикла прессования по схеме РКУП-К при температуре 500 °С были получены заготовки с квадратным сечением 9×9 мм без видимых дефектов. Однако при дальнейшей обработке с увеличением числа циклов наблюдалось частичное разрушение заготовки, при этом на её поверхности со стороны контакта с прижимом (башмаком) в процессе деформации были образованы поверхностные дефекты в виде сетки микротрещин (Рисунок 4.1 а). Следует отметить, что разрушение заготовки наблюдалось преимущественно в её головной части, далее процесс стабилизировался, что связано, видимо, с деформационным разогревом заготовки. От данного эффекта наибольшему тепловому воздействию подвержены контактные поверхности инструмента, что, как правило, приводит к нарушению их геометрии. Наиболее характерными дефектами является выкрашивание и деформация кромок инструмента под действием высоких контактных давлений и температур (Рисунок 4.1 б). При температуре деформации 550 °С было реализовано многопроходное прессование (до 6 циклов,  $\varepsilon_6 \sim 4,02$ ) с получением целых заготовок длиной 400 мм без видимых поверхностных дефектов (Рисунок 4,1 в).



Рисунок 4.1 – Внешний вид заготовки сплава Ti-6Al-7Nb, подвергнутой 2 циклам РКУП-К при 500 °С (а). Рабочая поверхность упора после деформации при 500 °С (б). Внешний вид заготовки, полученной после 6 циклов РКУП-К при 550 °С.

В общем случае повышение скорости деформации приводит к увеличению сопротивления металлов деформированию и повышению прочности, что объясняется резким возрастанием скорости перемещения дислокаций, вызывающим, в свою очередь, увеличение сопротивления кристаллической решетки этому перемещению [44, 90]. Вместе с тем, известно, что при теплой и горячей деформации необходимо учитывать влияние нескольких конкурирующих процессов: упрочняющего и разупрочняющего (возврат и рекристаллизация), а также теплового эффекта пластической деформации. При небольших скоростях тепловой эффект выражается в том, что энергия, затраченная на пластическую деформацию, в основном превращается в теплоту. В данных условиях теплота будет рассеиваться, и процесс будет протекать практически изотермически, а при больших скоростях, напротив, возможен дополнительный температурный эффект, который ведет к разогреву заготовки в ходе деформации [90]. В 3 главе было показано, что скорость деформации при традиционном РКУП не приводит к значительным изменениям структуры и свойств. Чтобы выяснить, влияет ли скорость деформации при РКУП-К на структуру и свойства сплава Ti-6Al-7Nb, были проведены микроструктурные исследования деформированных заготовок и анализ их механических свойств. Режимы получения образцов представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Режимы получения образцов из сплава Ti-6Al-7Nb методом РКУП-К

Обработка	Скорость деформирования ( $v$ ), $\text{мм} \times \text{с}^{-1}$	Скорость деформации* ( $\dot{\epsilon}$ ), $\text{с}^{-1}$	Количество циклов, $n$	Степень деформации, $\epsilon$
РКУП-К, 120°, 550 °C, Вc	28	3	4 и 6	2,68 и 4,02
	2,8	$3 \times 10^{-1}$	4 и 6	2,68 и 4,02

\* Скорость деформации определяли как производную степени деформации от времени.

**Микроструктура.** Микроструктурные исследования всех образцов, полученных по режимам (Таблица 4.1.) методом СЭМ показали, что в ходе РКУП-К при 550 °С в сплаве Ti-6Al-7Nb формируется бимодальная структура, характеризующаяся зернами первичной  $\alpha$ -фазы микронного размера и УМЗ ( $\alpha+\beta$ )-матрицей. Средний размер зерен первичной  $\alpha$ -фазы после 6 проходов РКУП-К с различными скоростями составил  $3,8 \pm 0,4$  мкм . Ориентационная карта (IPF map) (Рисунок 4.2 а) дает представление о кристаллографических направлениях в микроструктуре.

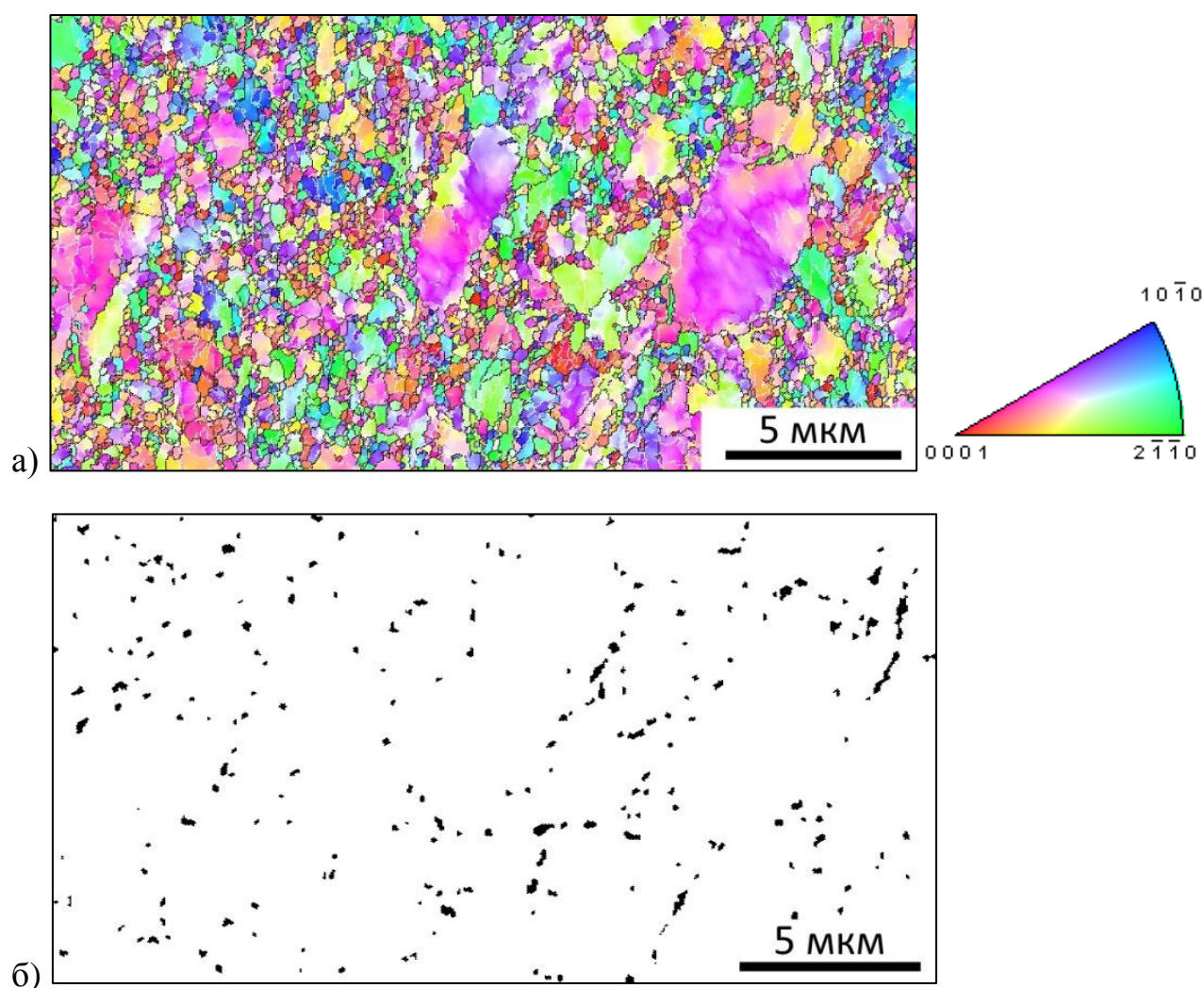
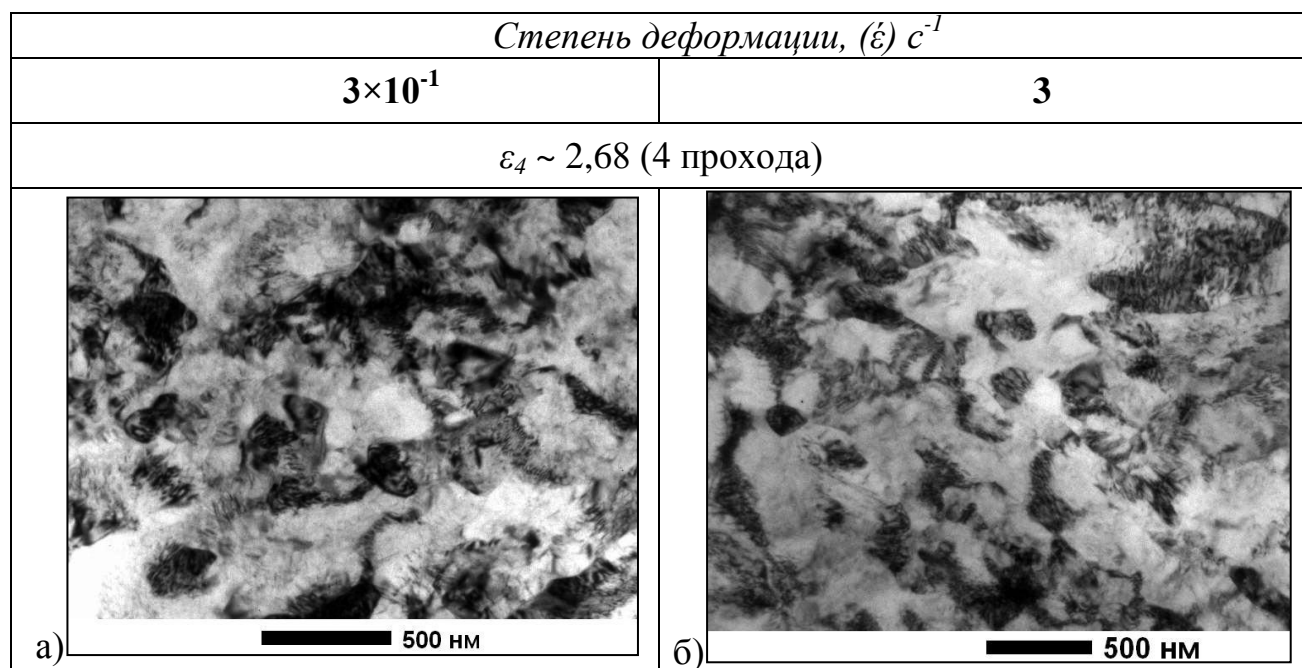


Рисунок 4.2 – Типичные EBSD карты сплава Ti-6Al-7Nb, подвергнутого РКУП-К (550 °С,  $\dot{\epsilon} \sim 3 \text{ с}^{-1}$ ,  $\epsilon \sim 4,02$ ): а) ориентационная карта с обозначенными границами зерен и обратная полюсная фигура [0001] для  $\alpha$ -фазы ; б) фазовая карта распределения зерен  $\beta$ -фазы

В соответствие с проекцией обратной полюсной фигуры для  $\alpha$ -фазы каждому цвету на картине соответствует определенная ориентация кристалла. Анализ ориентационной карты показал, что около 60 % разориентировок границ зерен  $\alpha$ -фазы лежит в диапазоне от 15 до 180°, что по определению соответствует БУГ. Соответственно, около 40 % разориентировок лежит в диапазоне от 2 до 15°, что связано с наличием зерен первичной  $\alpha$ -фазы, деформация которых происходит путем формирования сложных дислокационных структур и субзерен с МУГ. Анализ фазовой карты выявил только 2 % зерен  $\beta$ -фазы, распределение которых наблюдалось преимущественно по границам микронных зерен первичной  $\alpha$ -фазы (Рисунок 4.2 б).

Выявленный в результате РСА уровень упругих микроискажений кристаллической решетки в структуре сплава Ti-6Al-7Nb, полученного РКУП-К, в три раза превысил аналогичную величину термообработанного состояния сплава: с  $(9,4 \pm 1,2) \times 10^{-4}$  до  $(21,0 \pm 2,3) \times 10^{-4}$ . Плотность дислокаций, замеренная по ПЭМ изображениям, возросла на порядок: с  $8 \times 10^{13}$  до  $8,0 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$ .

Исследование влияния скорости и степени деформации на количественные параметры структуры проводили путем ПЭМ анализа тонких фольг (Рисунок 4.3).





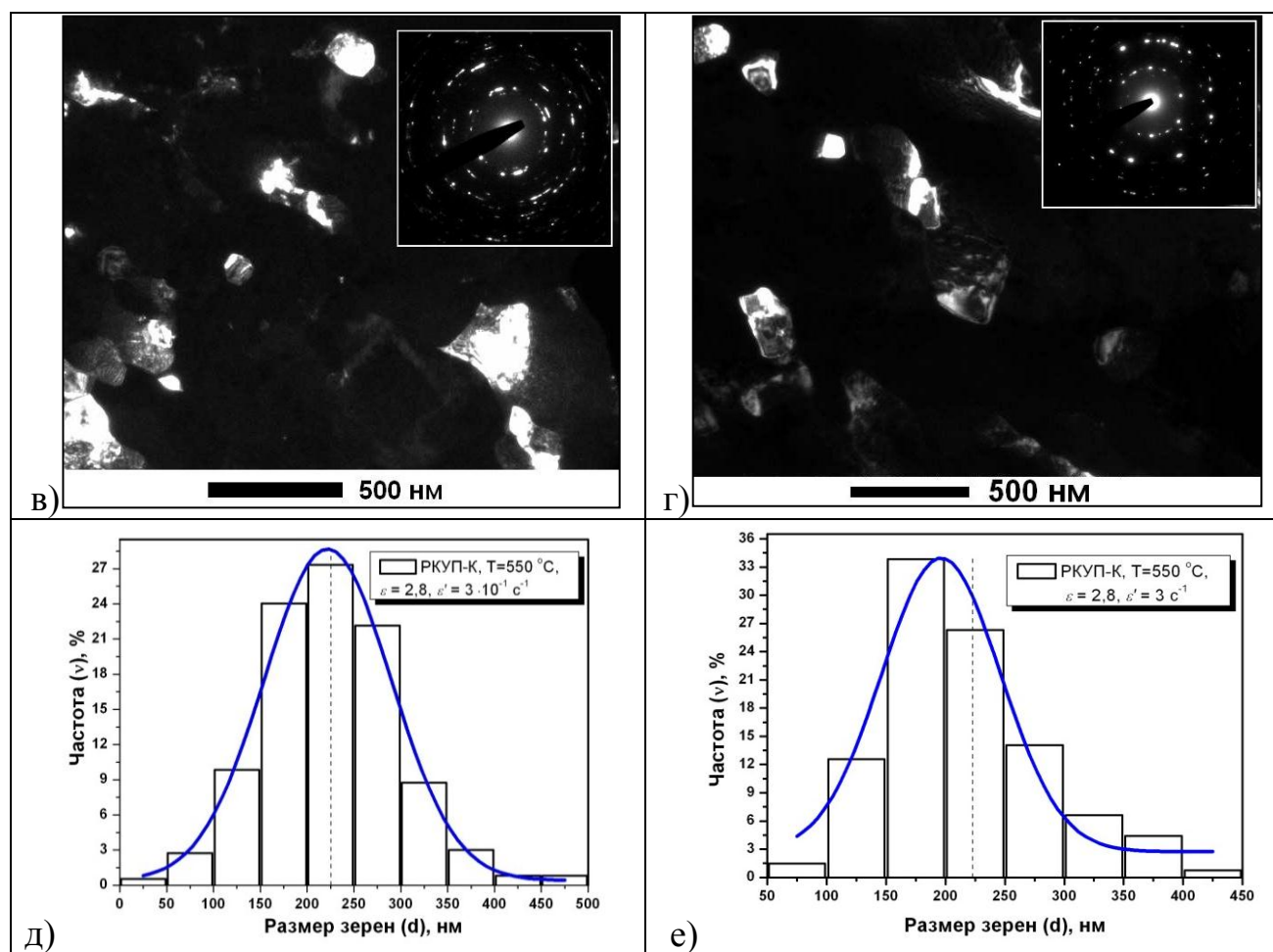


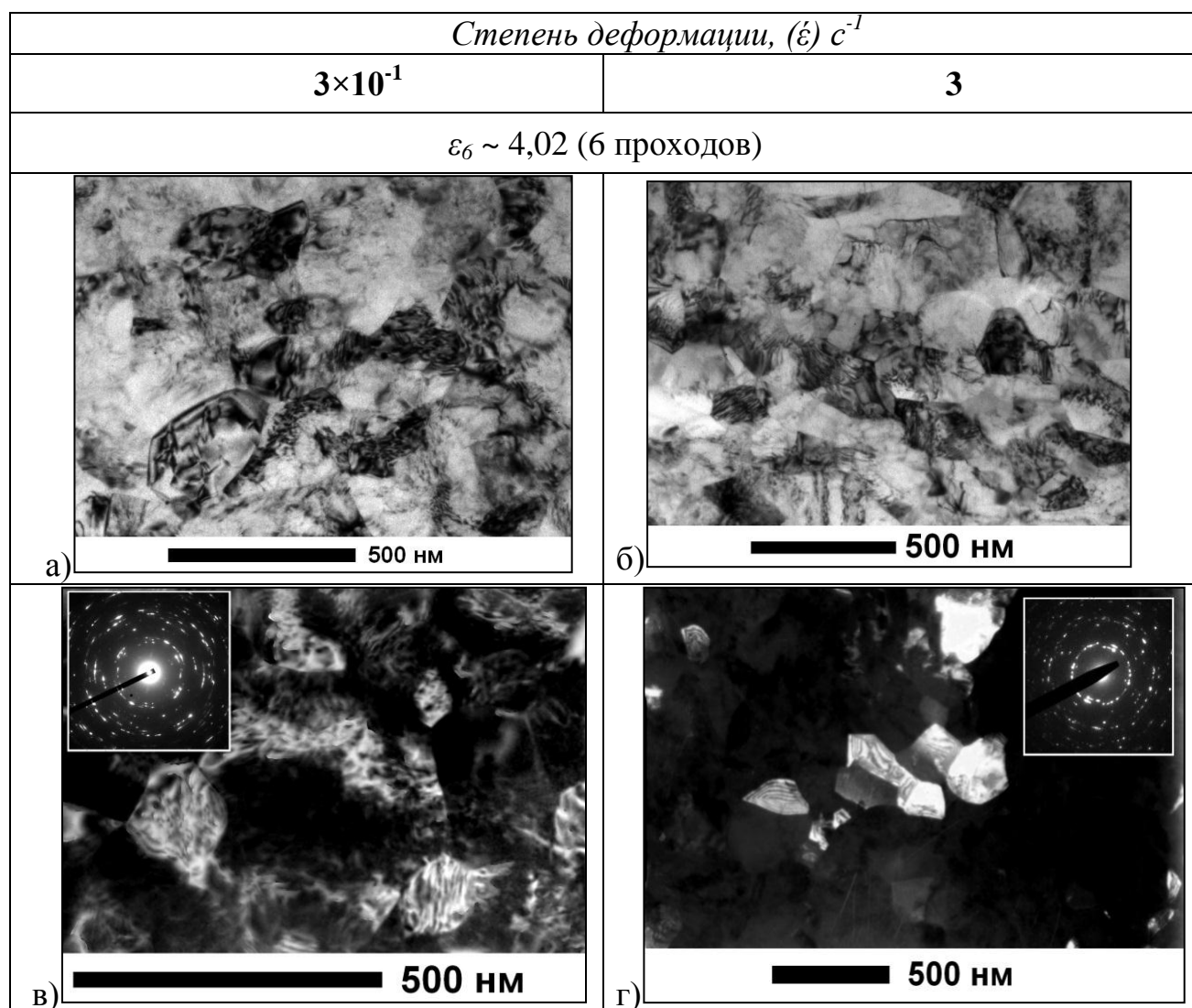
Рисунок 4.3 – Микроструктура сплава Ti-6Al-7Nb после 4 проходов РКУП-К при 550 °С. Слева: скорость деформации  $3 \times 10^{-1} \text{ с}^{-1}$ ; справа: скорость деформации  $3 \text{ с}^{-1}$ . а, б) светлопольное; в, г) темнопольное изображение. Продольное сечение.

ПЭМ. д, е) гистограмма распределения по размерам зерен

Анализ микроструктуры сплава Ti-6Al-7Nb показал, что, в целом, образцы после 4 проходов ( $\epsilon_4 \sim 2,68$ ) РКУП-К при  $\dot{\epsilon} \sim 3 \times 10^{-1}$  и  $3 \text{ с}^{-1}$  в  $\alpha+\beta$ -области характеризуются равноосной структурой со средним размером зерен/субзерен  $230 \pm 20 \text{ нм}$  (Рисунок 4.3 а б). Дифракционные картины, снятые с площади диаметром 1,2 мкм, в обоих случаях представляют собой расположенные на концентрических окружностях рефлексы, имеющие азимутальные размытия, что указывает на преимущественно зеренную структуру деформационного происхождения (Рисунок 4.3 в г). Однако в образце, полученном при РКУП-К со скоростью деформации  $3 \text{ с}^{-1}$  (Рисунок 4.3 е), на гистограмме распределения по размерам зерен наблюдается смещение максимума в сторону меньших размеров по

сравнению с образцами, полученными при той же температуре со скоростью деформации  $3 \times 10^{-1} \text{ с}^{-1}$  (Рисунок 4.3 д). Подобные результаты были получены на образцах, деформированных с различными скоростями традиционным методом РКУП.

Аналогичный анализ структуры, полученной после 6 проходов ( $\epsilon_6 \sim 4,02$ ) РКУП-К, показал, что изменение скорости деформации не привело к заметным структурным изменениям, и, в целом, размеры зерен лежат в пределах погрешности. При  $\dot{\epsilon} \sim 3 \times 10^{-1} \text{ с}^{-1}$  средний размер зерен в структуре составил  $215 \pm 15 \text{ нм}$ ,  $\dot{\epsilon} \sim 3 \text{ с}^{-1} - 205 \pm 15 \text{ нм}$  (Рисунок 4.4).



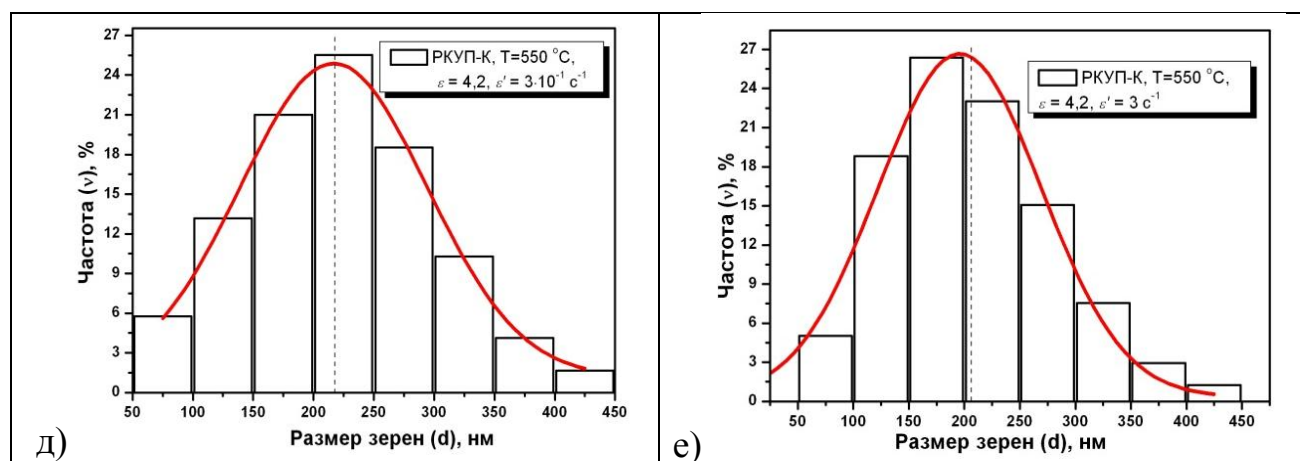


Рисунок 4.4 – Микроструктура сплава Ti-6Al-7Nb после 6 проходов РКУП-К при 550 °С. Слева: скорость деформации  $3 \times 10^{-1} \text{ c}^{-1}$ ; справа: скорость деформации  $3 \text{ c}^{-1}$ . а, б) светлопольное; в, г) темнопольное изображение. Продольное сечение.

ПЭМ. д, е) гистограмма распределения по размерам зерен

Для масштабирования образцов, получаемых РКУП-К, было выявлено влияние исходного диаметра заготовки на размер сформированных зерен/субзерен в УМЗ структуре и механические свойства сплава Ti-6Al-7Nb. Вместе с прутками  $\varnothing 10$  мм использовались термообработанные заготовки диаметром 12 и 15 мм, из которых методом РКУП-К (550 °С,  $3 \text{ c}^{-1}$ ) были получены прутки квадратного сечения со стороной квадрата 11,2 и 13,5 мм, соответственно.

В результате прессования на поверхности и концевых участках образцов сечением  $11,2 \times 11,2 \text{ мм}^2$  дефекты и трещины обнаружены не были (Рисунок 4.5 а). Масштабирование заготовок с исходным диаметром 15 мм, выявило неустойчивость процесса течения материала. После третьего цикла обработки на поверхности заготовки со стороны матрицы (башмака) наблюдались наплывы и трещины (Рисунок 4.5 б). Данная проблема была решена путем увеличения радиуса сопряжения каналов до 3 мм (Рисунок 4.5 в).



Рисунок 4.5 – Типичный вид заготовки сплава Ti-6Al-7Nb, полученной РКУП-К при  $T = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $\dot{\epsilon} \sim 3\text{c}^{-1}$ : а)  $\square 11,2 \times 11,2\text{ мм}^2$ , 6 проходов; б)  $\square 13,5 \times 13,5\text{ мм}^2$ , 3 прохода; в)  $\square 13,5 \times 13,5\text{ мм}^2$ , 6 проходов

**Микроструктура.** После РКУП-К заготовок с различным исходным диаметром в сплаве Ti-6Al-7Nb сформировалась структура бимодального характера. Средний размер зерен первичной  $\alpha$ -фазы во всех образцах сплава лежит в интервале  $4,3 \pm 0,2\text{ мкм}$ . В области  $(\alpha+\beta)$ -матрицы наблюдалась зеренная структура с высокой плотностью дислокаций (Рисунок 4.6).

Результаты статистического анализа микроструктуры показал, что диаметр заготовок оказывает некоторое влияние на средний размер зерен, формируемый в  $\alpha+\beta$ -области сплава после РКУП-К. Причем данная тенденция наблюдалась как для прутков, полученных после 4, так и после 6 проходов (Рисунок 4.7).

В заготовках с сечением  $9 \times 9\text{ мм}^2$  при  $\epsilon_6 = 4,02$  средний размер зерен/субзерен в  $\beta$ -превращенной области в среднем составил  $205 \pm 15\text{ нм}$ , что привело к повышению предела прочности  $\sigma_6$  в сплаве до  $1310 \pm 15\text{ МПа}$  при удлинении  $\delta = 8,2\%$ . В заготовках с сечением  $11,2 \times 11,2\text{ мм}^2$  –  $220 \pm 15\text{ нм}$ , что обеспечило  $\sigma_6 = 1280\text{ МПа}$  и  $\delta = 10\%$ . В заготовках сечением  $13,5 \times 13,5\text{ мм}^2$  размер зерен/субзерен составил  $235 \pm 10\text{ нм}$ ,  $\sigma_6 = 1250 \pm 10\text{ МПа}$ ,  $\delta = 12\%$ .

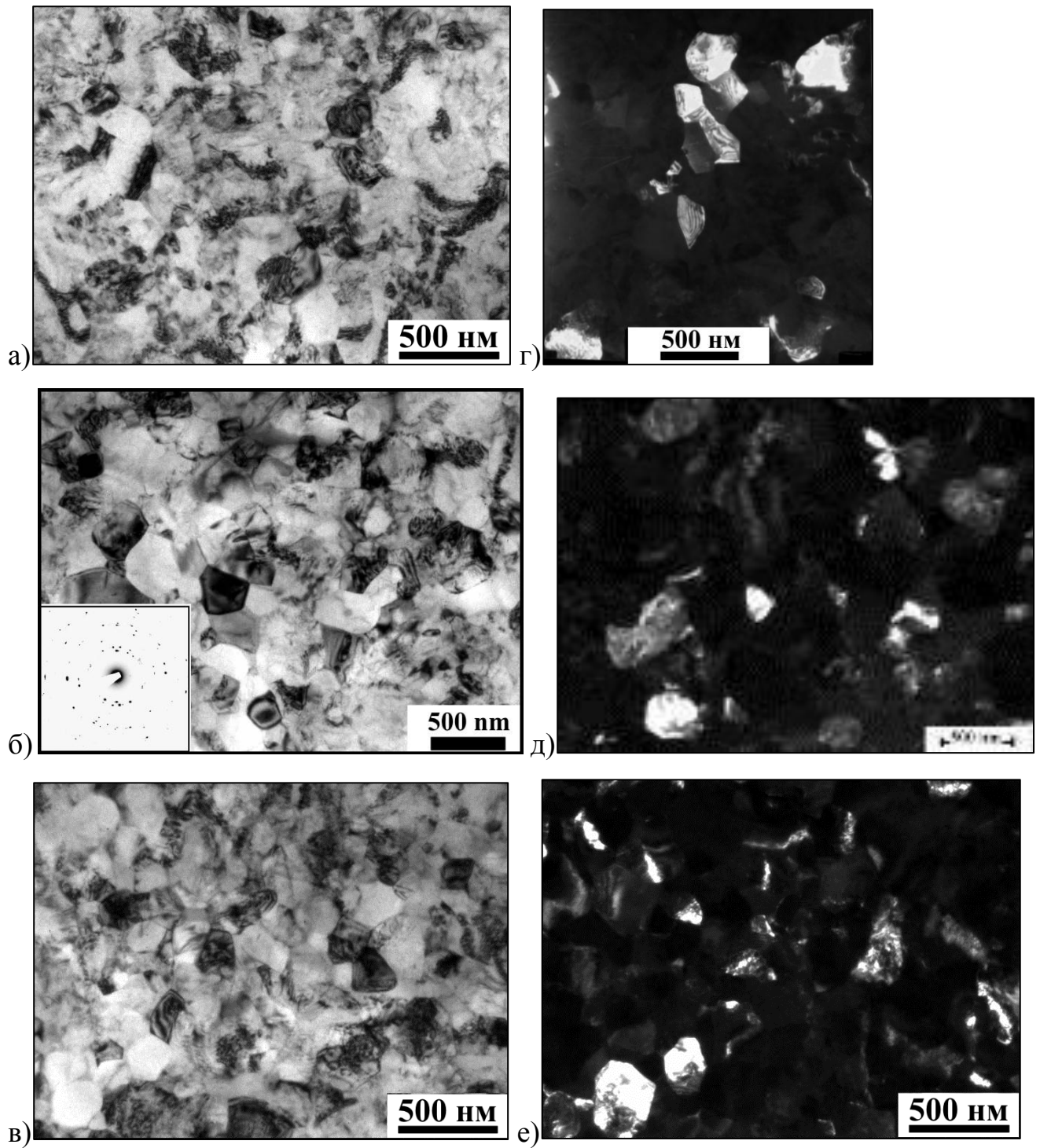


Рисунок 4.6 – Микроструктура сплава Ti-6Al-7Nb после 6 проходов РКУП-К со скоростью деформации  $\dot{\epsilon} \sim 3\text{c}^{-1}$  на образцах различного сечения: а, г)  $9 \times 9 \text{ мм}^2$ ; б, д)  $11,2 \times 11,2 \text{ мм}^2$ ; в, е)  $13,5 \times 13,5 \text{ мм}^2$ . а, б, в) светлопольное, г, д, е) темнопольное изображение.



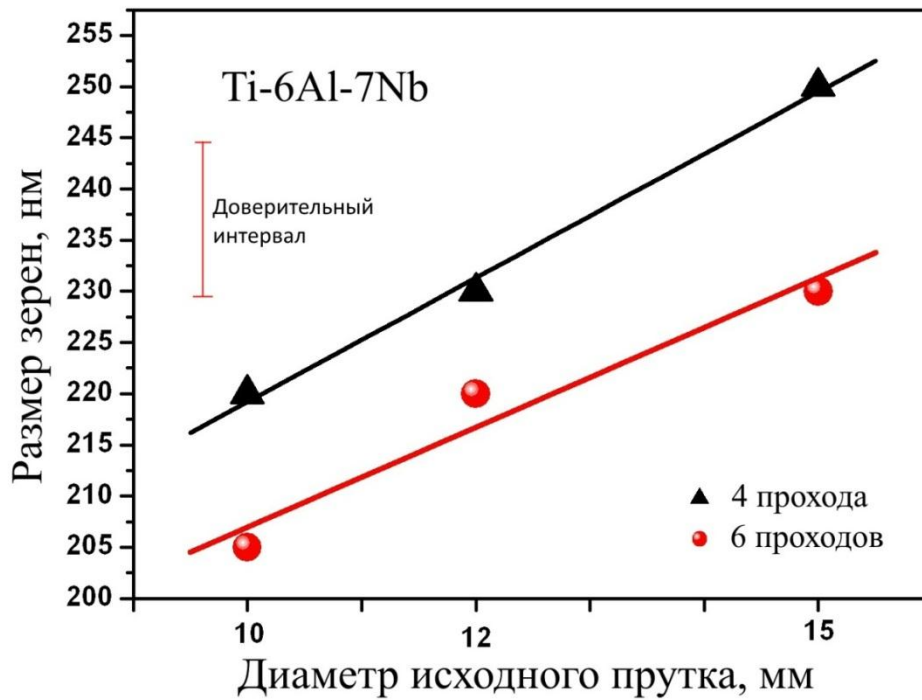


Рисунок 4.7 – Влияние исходного диаметра прутков на размер зерен в сплаве Ti-6Al-7Nb после 4 и 6 проходов РКУП-К

В результате исследований было выявлено, что минимальной температурой деформации РКУП-К с точки зрения получения бездефектных заготовок является температура 550 °С. Также было установлено, что исследуемые скорости деформации не оказывает значительного влияния на структурообразование в сплаве Ti-6Al-7Nb и распределение в нем зерен по размеру. В целом, исследования влияния скорости деформирования и числа проходов при РКУП-К на микроструктуру и механические свойства показали идентичные с традиционным метом РКУП закономерности. В частности, увеличение поперечного сечения заготовки ведет к увеличению размера зерен  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз и, как следствие, к некоторому падению предела прочности с  $1310 \pm 15$  до  $1250 \pm 10$  МПа, соответственно. В данном случае основной причиной масштабного фактора скорее всего является различие в геометрических параметрах очага деформации [172].

## 4.2. Структура, текстура и однородность механических свойств длинномерных прутковых полуфабрикатов сплава Ti-6Al-7Nb, полученных РКУП-К и волочением

В разделе освещены некоторые особенности процесса волочения УМЗ заготовок сплава Ti-6Al-7Nb, полученных РКУП-К, обоснованы режимы его проведения и представлены результаты его влияния на структуру, текстуру и механические свойства исследуемого материала. Также приведены данные по однородности свойств получаемых прутковых полуфабрикатов.

Волочению подвергали заготовки длиной 500 мм и сечением  $\square 11,2 \times 11,2$  мм<sup>2</sup>, полученные после 6 проходов РКУП-К при 550 °С (Рисунок 4.8).



Рисунок 4.8 – Заготовка сплава Ti-6Al-7Nb, полученная РКУП-К

Передняя часть заготовки, которая необходима для захвата, была предварительно обработана на токарном станке до  $\varnothing 9.0$  мм (Рисунок 4.9).

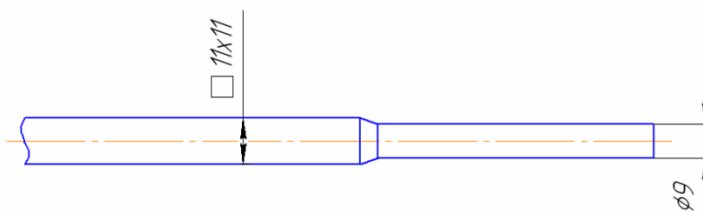
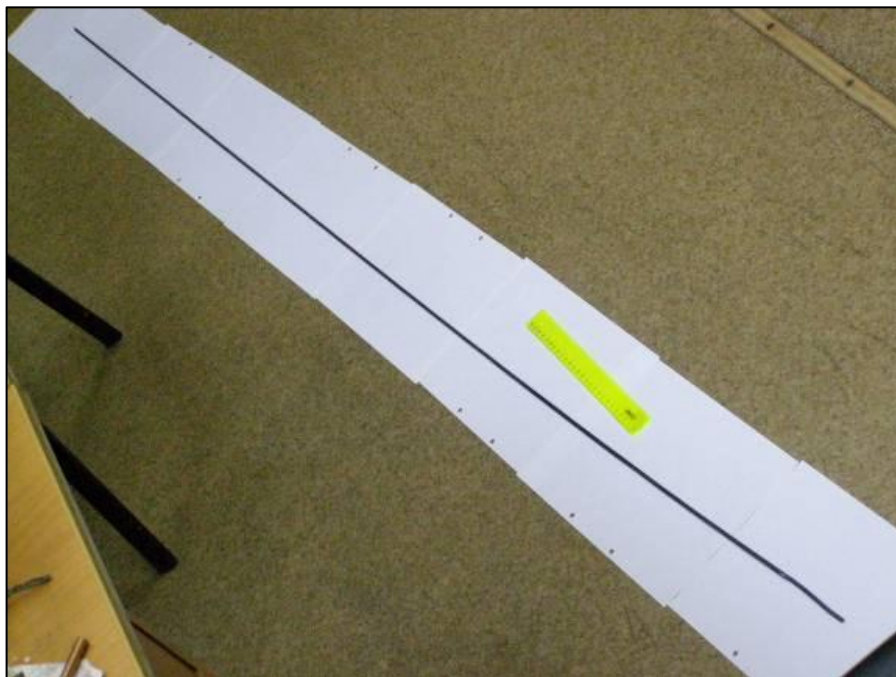


Рисунок 4.9 - Схема обработки прутка для обеспечения захвата заготовки при волочении

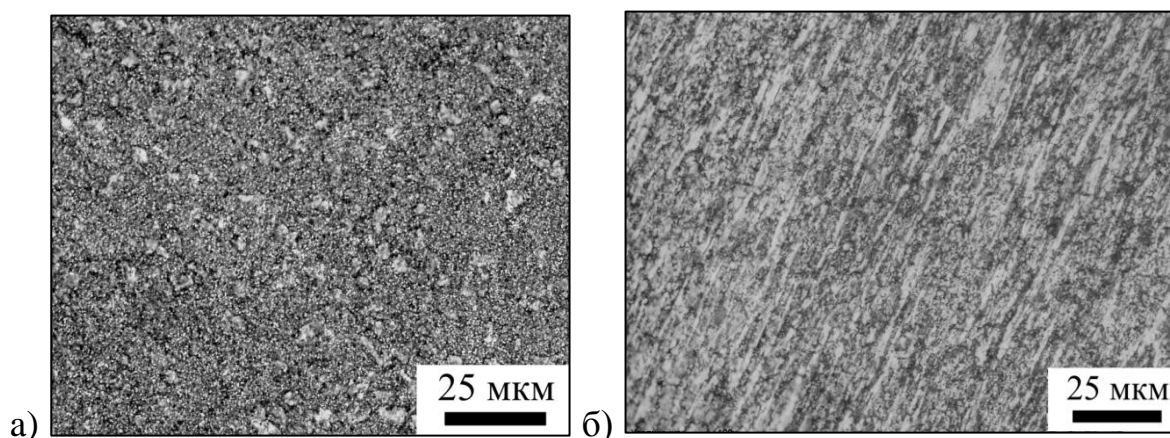
В 3 главе было показано, что в интервале температур 400-500 °С одновременно с возвратом структуры в УМЗ сплаве Ti-6Al-7Nb протекают процессы старения, которые в совокупности приводят к повышению в нем как прочностных, так и пластических характеристик. В связи с этим проведение волочения при этих температурах выглядит весьма привлекательным. Вместе с тем, экспериментально было выявлено, что наименьшей оптимальной для удовлетворительной работы смазочной среды температурой является 450 °С, которая и была выбрана для проведения волочения. Однако в результате эксперимента на поверхности полученных заготовок наблюдались дефекты, которые приводили к возникновению трещин на прутках и их обрыву. Для повышения технологической пластичности материала между технологическими переходами волочения проводили отжиги для снятия внутренних напряжений при 450 °С в течение 1 часа. В процессе опытно-экспериментальных работ выявили, что при использовании такого подхода дефектность образцов была исключена и, в итоге, получены целостные прутки диаметром  $\varnothing$  5 мм и длиной  $l$  более 1 метра (Рисунок 4.10).



*Рисунок 4.10 - Общий вид прутка ( $\varnothing$ 5 мм,  $l \sim 1750$  мм) УМЗ сплава Ti-6Al-7Nb, полученного РКУП-К и теплым волочением*



**Микроструктура.** Структурные исследования прутков УМЗ сплава Ti-6Al-7Nb методом оптической металлографии показали, что применение волочения при 450 °С привело к формированию тонкодисперсной структуры, граничные поверхности которой ориентированы в направлении деформации (Рисунок 4.11). Проведение количественного анализа зерен первичной  $\alpha$ -фазы показало, что в поперечном сечении их размер составил ~ 2 мкм, а в продольном – не менее 15 мкм. Ее объемная доля ~15 %.



*Рисунок 4.11 - Микроструктуры УМЗ сплава Ti-6Al-7Nb, полученного РКУП-К и волочением: а) поперечное, б) продольное сечение. ОМ*

Качественный и количественный анализ структуры в  $\alpha+\beta$ -области исследуемых прутков проводили методом ПЭМ. В поперечном сечении материал характеризуется равноосными зёрнами, средний размер которых, замеренный по темнопольным изображениям, составил  $180 \pm 25$  нм, в продольном сечении -  $950 \pm 70$  нм. Коэффициент формы - 4,3 (Рисунок 4.12).

В целом, в микроструктуре можно выделить 3 типа зерен. Первый тип (Рисунок 4.12 а) – это зёрна с низкой плотностью решеточных дислокаций, окруженные БУГ с толстыми контурами экстинкции. Вторым типом определяются зёрна с беспорядочно организованными или образующими «сетки» дислокациями (2 на рисунке 4.12 а). Также можно выделить третий тип зерен, содержащих ячейки и/или фрагменты (субзёрна) с малоугловыми границами (Рисунок 4.12 д).

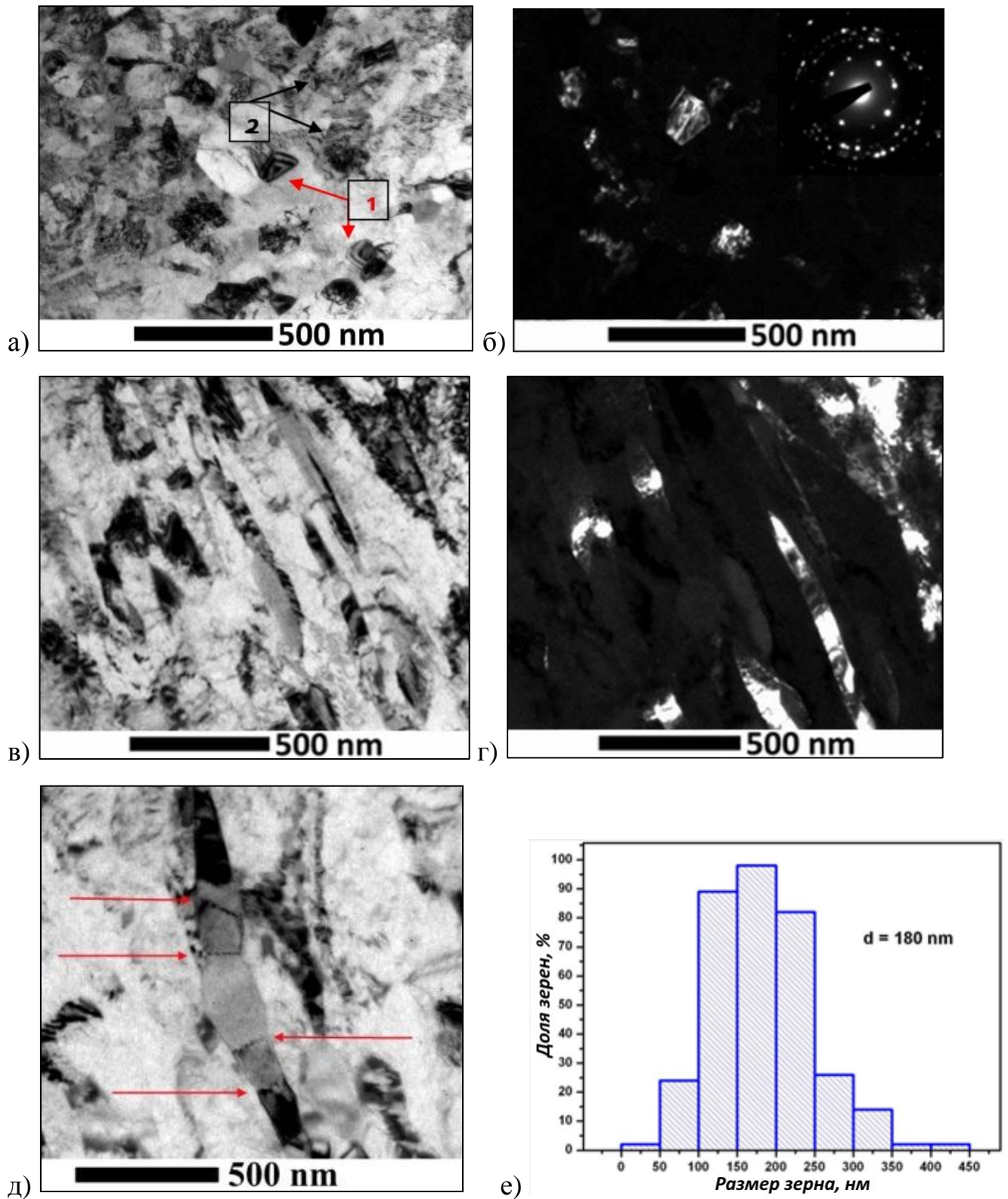


Рисунок 4.12 – Микроструктура УМЗ сплава Ti-6Al-7Nb, полученного РКУП и волочением до  $\phi$  5: а, б) поперечное; в, г, д) продольное сечение; а, в, д) светлопольное; б, г) темнопольное изображение; е) гистограмма распределения по размерам зерен

Каждый тип зерен соответствует определенному этапу эволюции структуры при деформации: хаотическое распределение дислокаций – дислокационные структуры – субзерна – новые зерна. Затем весь цикл повторяется в новых, более мелких зернах заново [153]. Промежуточные между переходами волочения с диаметра на диаметр отжиги ускоряют перестройку дислокационной структуры, что способствует эффективному измельчению структурных единиц при деформации. Равномерное расположение по окружности точечных рефлексов на дифракции также свидетельствует о преимущественном формировании зерен. В продольном сечении мы наблюдали ориентированную вдоль деформации структуру, в удлинённых зернах которой образовались поперечные дислокационные стенки (Рисунок 4.12 в, г). Очевидно, что их эволюция с накоплением деформации также приводит к фрагментации структурных элементов (Рисунок 4.12 д). Гистограмма распределения по размерам зерен носит нормальный характер, что косвенно может свидетельствовать об однородности сформированной структуры (Рисунок 4.12 е).

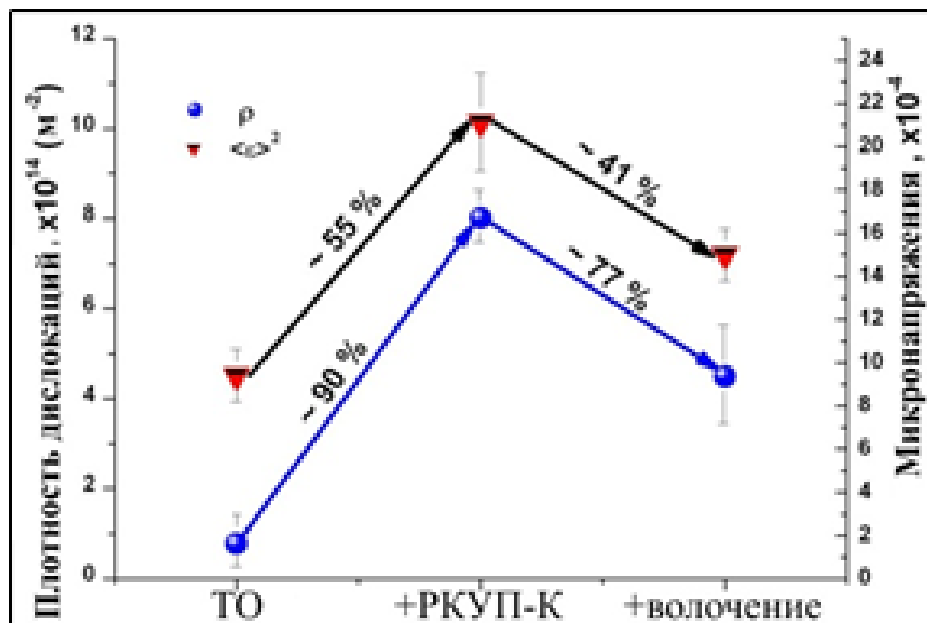


Рисунок 4.13 - Влияние вида обработки на изменение параметров субструктуры:

- а) плотность дислокаций, уровень внутренних микронапряжений. б) область когерентного рассеивания

Из результатов сравнительного количественного анализа микроструктуры (Рисунок 4.13), полученных РСА и ПЭМ, видно, что проведение волочения в близких к изотермическим условиям при температуре деформации и промежуточных отжигах 450 °С приводит к уменьшению плотности дислокаций и внутренних микронапряжений, что свидетельствует о протекании процессов возврата в структуре.

**Текстура.** На рисунке 4.14 представлены экспериментальные полюсные фигуры для сплава Ti-6Al-7Nb, полученного РКУП-К и волочением. Текстурные изменения, характерные для состояния, полученного РКУП-К, аналогичны изменениям, свойственным состоянию после традиционного РКУП (Рисунки 3.12 и 4.14 а). Реализация 6 проходов РКУП-К привела к усилению вклада базисных и призматических систем скольжения.

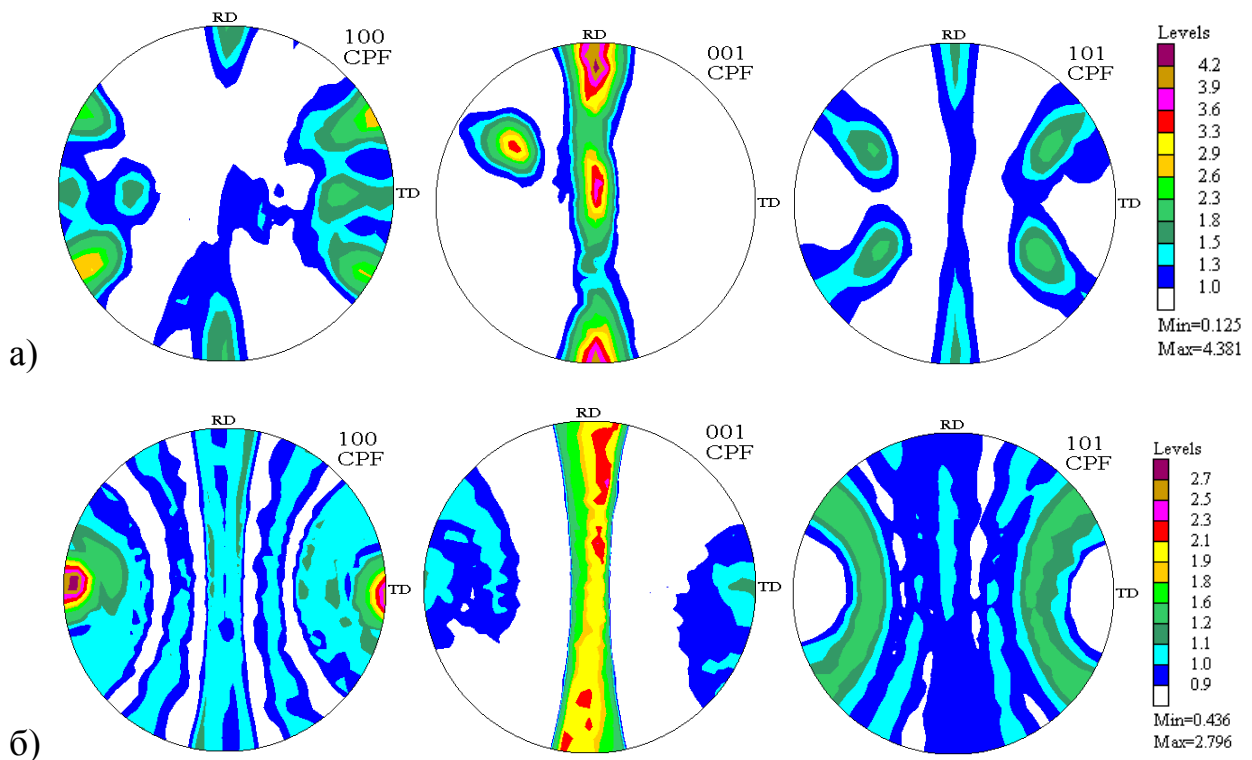


Рисунок 4.14 – Полюсные фигуры для сплава Ti-6Al-7Nb после РКУП-К (а) и волочения (б)

После РКУП-К и волочения сплав Ti-6Al-7Nb характеризуется аксиальной текстурой с преимущественными ориентировками (10-10) по отношению к оси

прутка, что является типичным для титана и его сплавов, полученных волочением [173]. Активность систем скольжения в чистом ГПУ титане зависит от величины критических напряжений сдвига для этих систем скольжения. Для призматических систем скольжения напряжения сдвига равны 90 МПа, для пирамидальных систем скольжения  $\langle a \rangle$  - 105 МПа, для базисной системы скольжения - 115 МПа, 280 МПа для пирамидальной  $\langle a+c \rangle$  [174]. Во время волочения вдоль оси прутка базисные и призматические системы скольжения второго типа наиболее выгодно ориентированы для скольжения дислокаций во время деформации (Рисунок 4.14 б).

**Механические свойства.** Дополнительное повышение степени деформации путем волочения при температуре 450 °С до диаметра 5 мм заготовок из УМЗ сплава Ti-6Al-7Nb привело к закономерному повышению предела прочности в среднем до 1550 МПа по сравнению с образцами после РКУП-К. Также следует отметить значительный прирост (более 2 раз) равномерного удлинения после волочения, что является одним из основных показателей повышения пластичности материала (Рисунок 4.16).

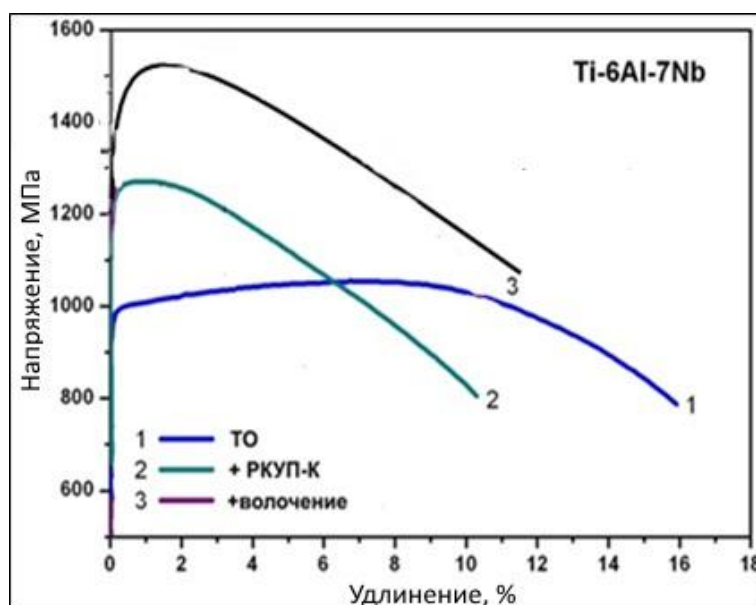


Рисунок 4.16 - Влияние обработки на вид кривых растяжения сплава Ti-6Al-7Nb

В целом, применение комбинированной обработки прутков сплава Ti-6Al-7Nb, включающей РКУП-К и волочение, за счет формирования УМЗ структуры в нем привело к повышению предела текучести  $\sigma_{02}$  до  $1490 \pm 10$  МПа, предела прочности  $\sigma_b$  –  $1550 \pm 7$  МПа и относительного удлинения  $\delta$  до  $12 \pm 1$  %. Такие свойства прутковых полуфабрикатов были достигнуты путем аддитивного вклада зернограницного, дислокационного и дисперсионного механизмов упрочнения, реализованных при комбинированном методе деформации.

Для определения однородности механических свойств был использован коэффициент вариации случайной величины (мера относительного разброса случайной величины, которая показывает, какую долю среднего значения этой величины составляет ее средний разброс), рассчитанный как отношение среднеарифметической выборки к стандартному среднеквадратичному отклонению по формуле 4.1.

$$V = \frac{\sigma}{\bar{x}} \times 100\%, \quad (4.1)$$

где  $\sigma$  – среднеквадратическое отклонение, рассчитанное по формуле:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}, \quad (4.2)$$

$\bar{x}$  - среднеарифметическая выборка:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (4.3)$$

Оценка однородности механических свойств по схеме, представленной на рисунке 4.17, показала, что разброс механических свойств по длине полученных полуфабрикатов не превышает значений, допустимых в международном стандарте ASTM E8-95a (Таблица 4.2).

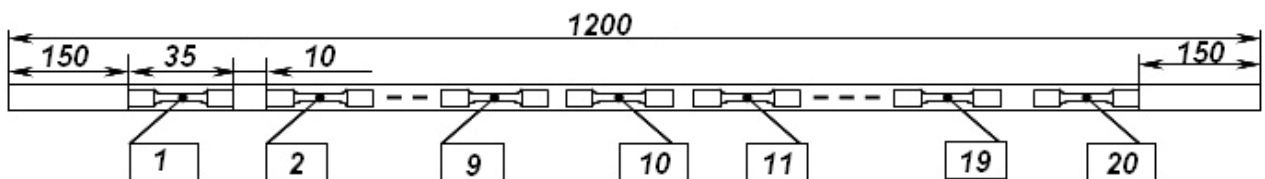


Рисунок 4.17 – Схема вырезки образцов для механических испытаний



Таблица 4.2 - Отклонение от среднего значения механических свойств по длине прутка УМЗ сплава Ti-6Al-7Nb

	$\sigma_s$ , МПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\delta$ , %
Среднее значение	1550	1490	12
Среднее квадратичное отклонение	12,7	16,4	0,62
Коэффициент вариации, %	0,9	1,2	5,4
Коэффициент вариации, % (ASTM E8-95a)	1,3	2,3	5,4

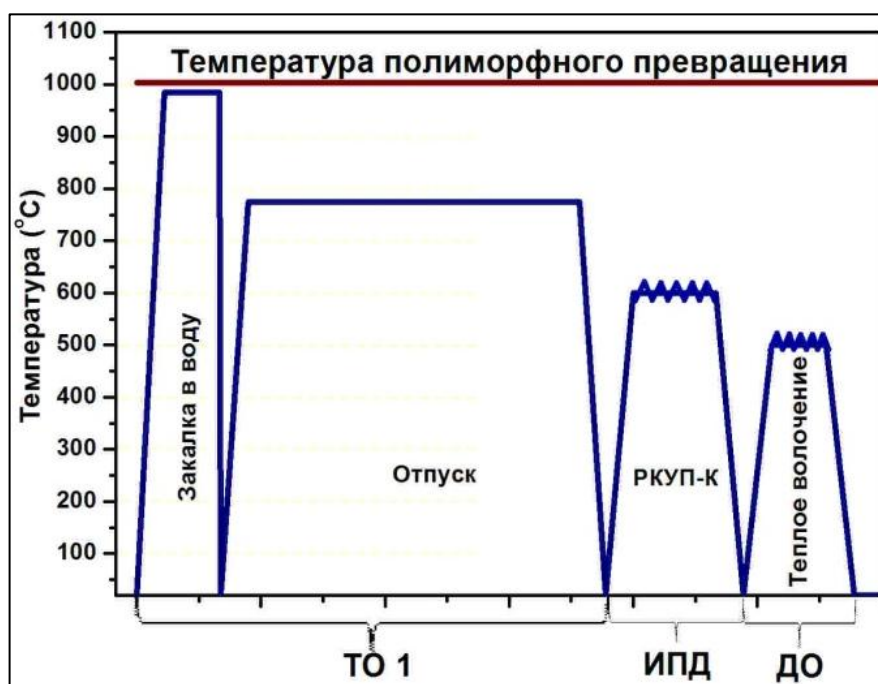


Рисунок 4.18 – Схема ДТО прутков сплава Ti-6Al-7Nb

Таким образом, по результатам исследования влияния режимов РКУП-К и волочения на структурообразование и механические свойства сплава Ti-6Al-7Nb была разработана технология ДТО (Рисунок 4.18) получения высокопрочных прутковых полуфабрикатов сплава Ti-6Al-7Nb длиной не менее 1 метра.

## Выводы по Главе 4

1. Проведены систематические исследования влияния технологических параметров РКУП-К (исходный диаметр заготовок, скорость и температура деформации) на особенности измельчения структуры сплава Ti-6Al-7Nb. Выявлены оптимальные температурно-скоростные условия получения целостных заготовок сплава Ti-6Al-7Nb с УМЗ структурой, а именно  $T = 550 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\varepsilon_\delta \sim 4,02$ ,  $\dot{\varepsilon} \sim 3 \text{ с}^{-1}$ .
2. Установлено, что в выбранных условиях деформации после 6 проходов РКУП-К в термообработанном сплаве формируется микроструктура бимодального типа, состоящая из УМЗ матрицы с  $\alpha+\beta$ -зеренной структурой и микронных зерен первичной  $\alpha$ -фазы ( $\alpha_n$ ), доля которых составляет не более 15 %. Средний размер  $\alpha_n$  во всех образцах сплава лежит в интервале  $4,3 \pm 0,7 \text{ мкм}$ .
3. Показано, что увеличение площади поперечного сечения прутка с  $9 \times 9 \text{ мм}^2$  до  $13,5 \times 13,5 \text{ мм}^2$  оказывает влияние на средний размер (суб)зерен в УМЗ (с  $205 \pm 15$  до  $235 \pm 10 \text{ нм}$ ) и, соответственно, на прочностные характеристики сплава ( $\sigma_\delta$  с  $1310 \pm 15$  до  $1250 \text{ МПа}$ ).
4. Выявлено, что после волочения УМЗ заготовок на степень деформации  $\varepsilon \sim 80 \%$  в  $\alpha+\beta$ -области при температуре  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  в изотермических условиях сплав характеризуется ориентированной по направлению деформации структурой со средним размером зерен в поперечном сечении  $180 \pm 25 \text{ нм}$ , в продольном сечении –  $950 \pm 70 \text{ нм}$ . По данным РСА и анализа ПЭМ изображений было обнаружено, что проведение промежуточных отжигов между технологическими переходами приводит к снижению плотности дислокаций (с  $8,0 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$  до  $4,5 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$ ) и внутренних микронапряжений (с  $21,0 \times 10^{-4}$  до с  $15,2 \times 10^{-4}$ ) по сравнению с состоянием сплава, полученным только РКУП-К. Такие параметры структуры в сплаве Ti-6Al-7Nb обеспечивают в нем высокопрочное состояние,



которое гарантирует следующий уровень механических свойств:  $\sigma_{0.2} = 1490$  МПа,  $\sigma_B = 1550$  МПа,  $\delta = 12$  %,  $\psi \geq 35$  %.

5. Показано, что ДТО, включающая РКУП-К и волочение по разработанным режимам, позволяет получать однородные по механическим свойствам высокопрочные прутковые полуфабрикаты сплава Ti-6Al-7Nb диаметром 5 мм и длиной не менее 1 м, которые соответствуют требованиям международного стандарта ASTM E8-95a.

## 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. В последние годы в данном направлении проводятся активные исследования, которые показали принципиальную возможность повышения усталостных свойств металлов и сплавов путем формирования УМЗ структур методами ИПД. Кроме того, одним из важных требований к биоматериалам является их биосовместимость и способность к остеоинтеграции.

В данной главе представлены результаты исследований влияния УМЗ структуры на усталостные свойства при различных схемах нагружения и характер разрушения в сплаве Ti-6Al-7Nb, а также результаты анализа биосовместимости и оценки клеточного роста на поверхности УМЗ сплава Ti-6Al-7Nb в сравнении с традиционным горячекатаным аналогом с крупнозернистой структурой.

### 5.1. Усталостные свойства прутков УМЗ сплава Ti-6Al-7Nb и особенности его разрушения

Известно, что при малых деформациях в условиях многоцикловых усталостных испытаний кривая усталости подчиняется закону Баскина, который выражается в виде:

$$\Delta \varepsilon = \frac{\sigma'_f}{E} (2N_f)^b, \quad 5.1$$

где  $\sigma'_f$  - коэффициент усталостной прочности,

$E$  – модуль упругости,

$b$  – экспонента усталостной прочности

$N_f$  - число циклов до разрушения.

Повышение прочности в металлических материалах за счет формирования УМЗ структуры приводит к повышению величины  $\frac{\sigma'_f}{E}$  [141, 145], что дает основание ожидать повышенные усталостные свойства и в УМЗ Ti-7Al-7Nb. Результаты усталостных испытаний по схеме «растяжение-сжатие» при симметричном цикле показали, что формирование УМЗ структуры в сплаве Ti-6Al-7Nb привело к повышению предела выносливости на ~ 60 % 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 5.1).

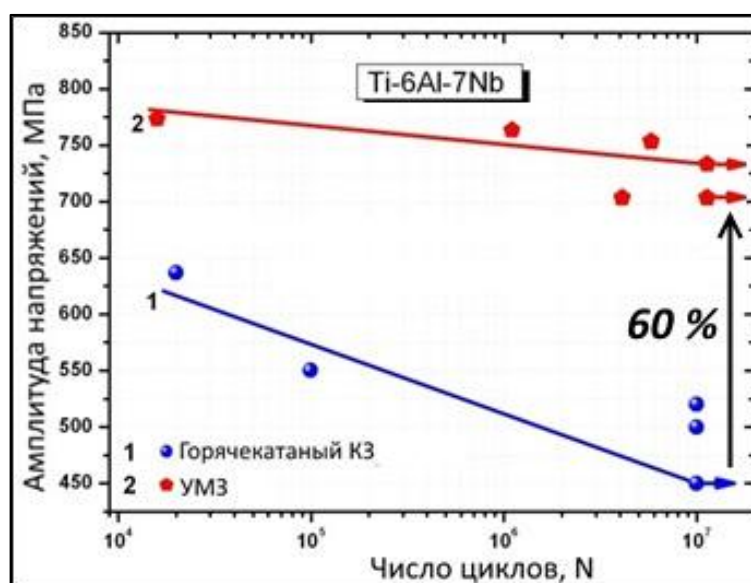


Рисунок 5.1 – Усталостные кривые сплава Ti-6Al-7Nb в горячекатаном и УМЗ состояниях

**Особенности рельефа поверхности разрушенных образцов.** Для определения особенностей усталостного разрушения сплава Ti-6Al-7Nb при «растяжении-сжатии» с крупнозернистой и УМЗ структурой был проведен фрактографический анализ рельефов поверхности изломов образцов после усталостных испытаний. В обоих состояниях на поверхности разрушения можно выделить три типичные

зоны усталостного разрушения: 1 – область зарождения и стабильного роста трещины, 2 – область ускоренного роста трещины, 3 – область статического долома (Рисунок 5.2).

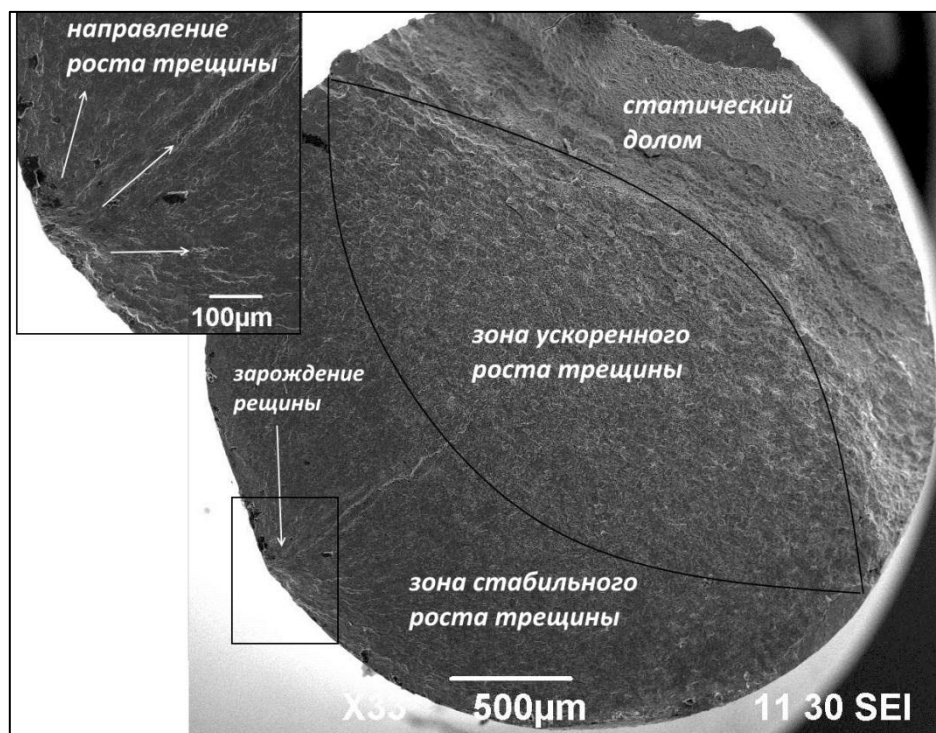


Рисунок 5.2 – Типичный общий вид разрушения образцов сплава Ti-6Al-7Nb после усталостных испытаний в многоциклового области

Фрактографические исследования усталостной зоны разрушения сплава Ti-6Al-7Nb в исходном состоянии показали, что трещина в области стабильного роста развивалась с довольно плоским квазихрупким рельефом поверхности, с типичными усталостными бороздками и вторичными микротрещинами. Расстояние между бороздками составило 380 нм (Рисунок 5.3 а). Зону ускоренного роста усталостной трещины можно охарактеризовать нерегулярным грубым макроборозчатый рельефом с расстоянием между бороздками 600 нм. Также наблюдались вторичные трещины (Рисунок 5.3 б). Статический долом имеет типичный ямочный рельеф, соответствующий вязкому разрушению. Средний диаметр ямок варьируется от 5 до 15 мкм (Рисунок 5.3 в), что, очевидно, обусловлено различными размерными параметрами исходной структуры сплава.

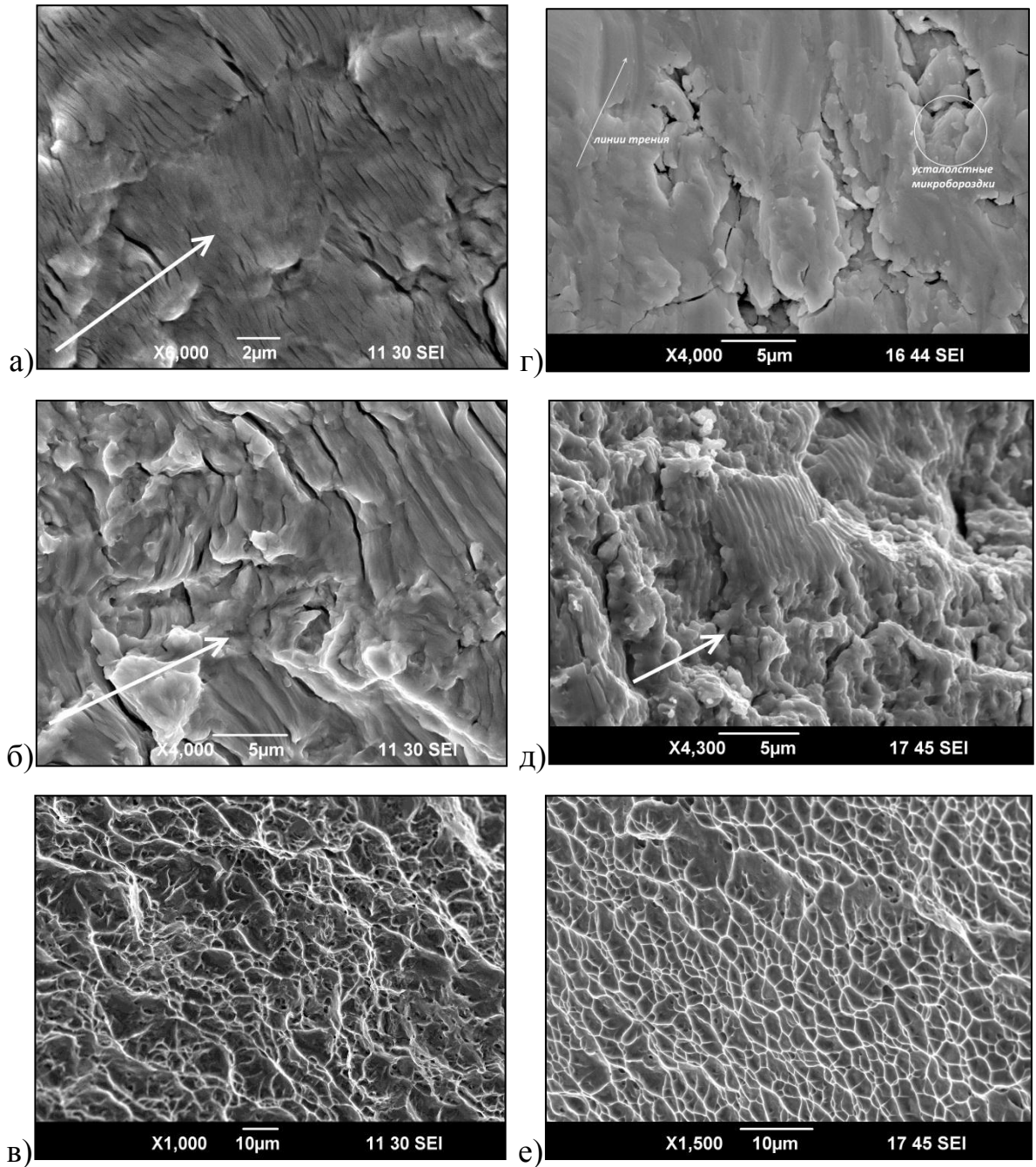


Рисунок 5.3 - Фрактограммы поверхности усталостного разрушения сплава Ti-6Al-7Nb: а, б, в) исходное состояние, многоцикловая усталость при напряжении 525 МПа; г, д, е) УМЗ состояние, многоцикловая усталость при 730 МПа. СЭМ.

Стрелками указано направление роста трещины

По фрактограммам поверхности усталостного разрушения образцов сплава с УМЗ структурой были выявлены некоторые отличия в особенностях рельефа от крупнозернистого образца. В зоне стабильного роста трещины наблюдается сильное наволакивание материала из-за трения соприкасающихся поверхностей в

процессе испытания. Однако при детальном рассмотрении можно выделить области как хрупкого скола, так и фасеток с микробороздками, расстояние между которыми около  $\sim 90$  нм. (Рисунок 5.3 г). Зона ускоренного роста трещины характеризуется смешанным рельефом: области вязко-ямочного разрушения чередуются с фасетками квазискола с усталостными бороздками, расстояние между которыми составило  $\sim 190$  нм (Рисунок 5.3 д). Рельеф статического долома носит типичный вязко-ямочный характер. Средний размер ямок составил  $2,2 \pm 0,4$  мкм (Рисунок 5.3 е).

Особенности кинетики развития трещины можно рассмотреть с точки зрения работы, затраченной на разрушение материала. Эту работу можно разделить на две составляющие – работу зарождения трещины и работу ее распространения [129].

Из-за длительности процесса усталости в сплаве происходят структурные изменения, связанные с накоплением микропластической деформации. По сути, в деформированных материалах из-за высокой дефектности структуры за счет механизмов взаимодействия различных дислокационных структур происходит ранняя локализация микродеформаций и образование микротрещин, распространение которых происходит за счет движения дислокаций в пластической зоне перед вершиной трещины. Эффективным препятствием для дислокационного движения являются границы зерен, поэтому распространение трещины перед границей зерна замедляется за счет действия обратных напряжений по плоскостям скольжения от скопления дислокаций [175]. Так как УМЗ материалы характеризуются большой протяжённостью высокоугловых границ, можно предположить, что работа, необходимая на зарождение трещины в УМЗ Ti-6Al-7Nb, значительно выше по сравнению с работой, затрачиваемой в крупнозернистом аналоге.

Надо отметить, что на скорость распространения трещины в области стабильного роста сильно влияют следующие факторы: частота нагружения, асимметрия цикла и среда испытаний. Микроструктурные характеристики и масштабный фактор не оказывают значительного влияния [129]. В стабильной

зоне в крупнозернистом Ti-6Al-7Nb наблюдаются типичные для этой зоны микромеханизмы усталостного разрушения, такие как «вязкие» бороздки и квазихрупкий отрыв. Также в обоих состояниях в зоне стабильного роста наблюдаются вторичные микротрещины, однако их раскрытие в образцах с крупнозернистой структурой более интенсивное (Рисунок 5.3 а г).

На закономерности ускоренного распространения усталостной трещины сильно влияет микроструктура материала [129]. Здесь мы видим сильные различия в рельефах поверхности разрушенных образцов с исходной и УМЗ структурой. Прежде всего, на усталостных изломах УМЗ образца, наряду с бороздками, наблюдаются признаки ямочного рельефа, что свидетельствует о более вязком характере разрушения. Более того, шаг между бороздками в УМЗ сплаве в 3 раза меньше, чем в исходном материале, что может свидетельствовать о более низкой скорости распространения трещины [129], связанное с высокой протяженностью границ зерен и субзерен в УМЗ Ti-6Al-7Nb. В этом случае работа распространения трещины в УМЗ образцах больше, чем в крупнозернистом аналоге. Об этом также косвенно свидетельствует изменение наклона прямолинейных участков кинетических кривых усталостного разрушения образцов в зоне распространения трещины без учета времени на ее зарождение (Рисунок 5.4).

Кривые рассчитывались по уравнению Пэриса [129, 176]:

$$\frac{dN}{dL} = (\Delta K)^n, \quad (5.2)$$

где  $N$  – число циклов нагружения,

$l$  – длина трещины,

$n$  – постоянная материала,

$\Delta K$  – размах коэффициента интенсивности напряжений, который определяли по формуле:

$$\Delta K = Y \Delta \sigma \sqrt{\pi l}, \quad (5.3)$$

где  $\Delta \sigma$  – разность между максимальным и минимальным приложенным напряжением,  $Y$  – коэффициент, зависящий от геометрии образца.

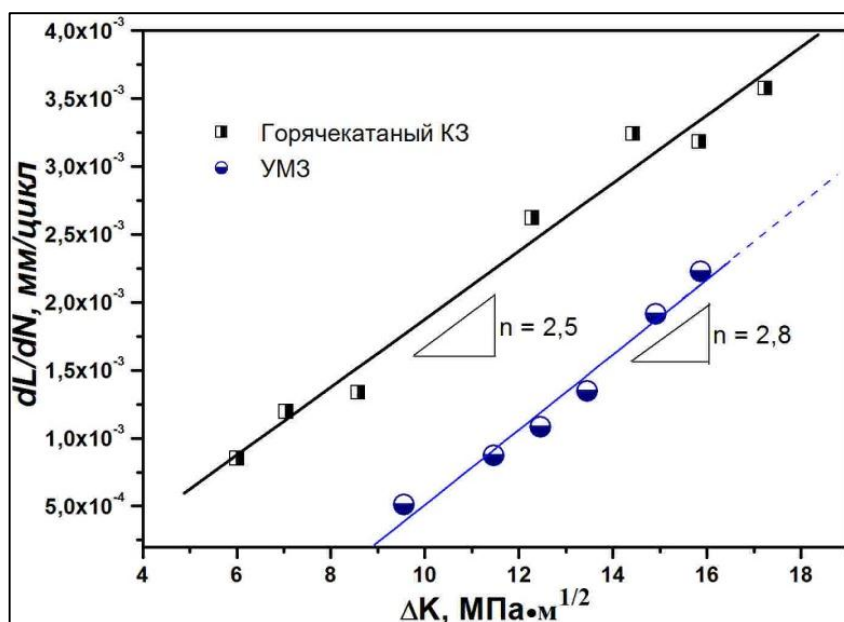


Рисунок 5.4 - Прямолинейные участки кинетических диаграмм усталостного разрушения материала

## 5.2. Сертифицированные испытания изделий из полуфабрикатов УМЗ сплава Ti-6Al-7Nb

Для оценки перспективности хирургического применения полученных по разработанной технологии прутковых полуфабрикатов УМЗ сплава Ti-6Al-7Nb были проведены сертифицированные исследования изготовленных из них образцов, имитирующие медицинские изделия, в сравнении с образцами из горячекатаных прутков, полученных по традиционной технологии.

Одним из важных требований к изделиям, применяемым в остеосинтезе, является способность сопротивления циклическим нагрузкам при изгибе. Особенно это необходимо при эксплуатации интрамедуллярных спиц и позвоночных пластин (ASTM F2193-2). На рисунке 5.5 представлены результаты циклических испытаний образцов, имитирующих спицы, на трехточечный изгиб.

Значение предельного изгибающего напряжения для исходного горячекатаного материала составило 1900 МПа, в УМЗ – 2520 МПа.



Динамические испытания при максимальных напряжениях, составляющих 50 и 75 % от предельного изгибающего напряжения, показали, что оба образца при соответствующих заданных уровнях напряжений отстояли  $5 \times 10^6$  циклов. При этом образец с УМЗ структурой выдержал нагрузку на 25 % больше чем, образец из горячекатаного материала.

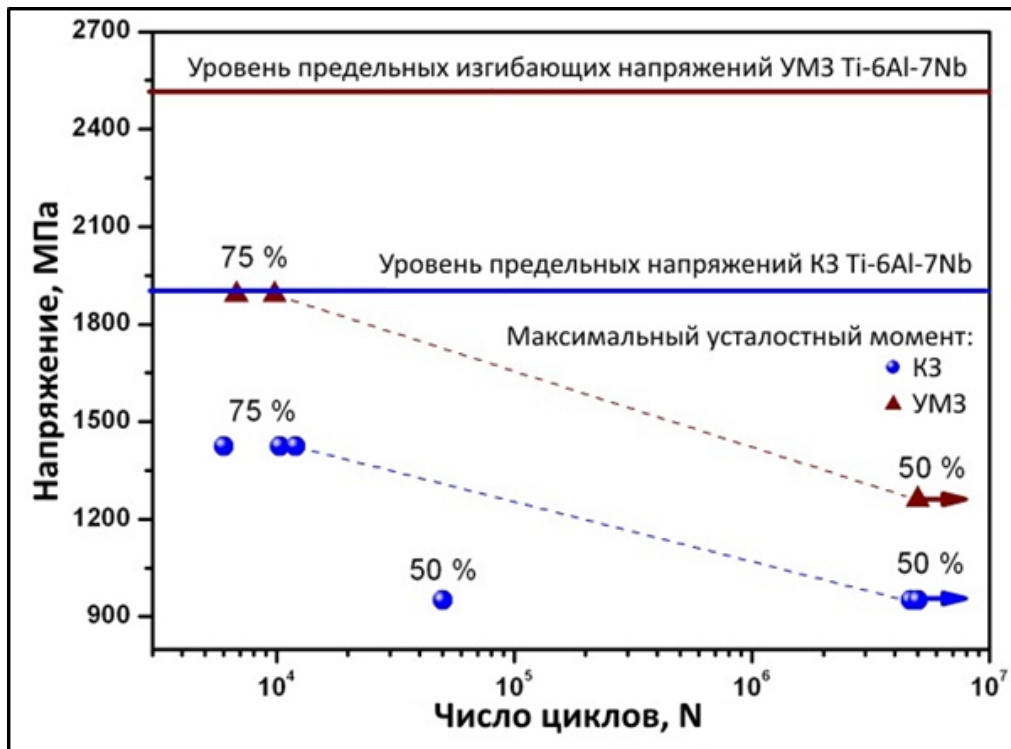


Рисунок 5.5 - Кривые усталости сплава Ti-6Al-7Nb по схеме трехточечный изгиб

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. Поэтому для успешного внедрения новых медицинских материалов необходимо проводить стандартизированные испытания изготовленных из них изделий на кручение.

Анализ результатов испытаний на кручение (Таблица 5.1) лабораторных образцов в виде кортикальных винтов с резьбой М3.5 (Рисунок 5.6) позволил

установить, что изделия, изготовленные из прутков УМЗ сплава Ti-6Al-7Nb, по своим механическим характеристикам при кручении превосходят свои аналоги из материала, полученного по традиционной технологии. Применение разработанной технологии получения высокопрочных прутковых полуфабрикатов позволило повысить максимальный крутящий момент  $M_{max}$  изделий на 56 %. При этом обеспечение пластических характеристик прутков на уровне горячекатаного материала позволило сохранить пластичность изделий, о чем свидетельствует величина максимального угла разрушения тестируемых образцов (Таблица 5.1).

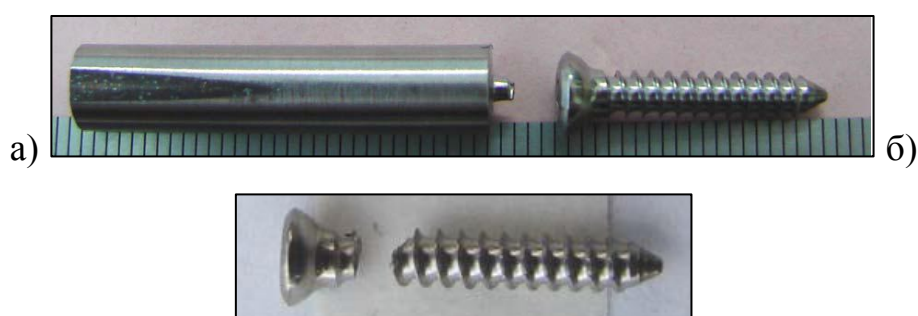


Рисунок 5.6 – Внешний вид кортикальных винтов М3.5, изготовленных из высокопрочных прутков УМЗ сплава Ti-6Al-7Nb: а) до и б) после испытаний

Таблица 5.1 – Результаты испытания кортикальных винтов М3.5 на кручение по ASTM F543

Состояния сплава Ti-6Al-7Nb	Разрушающий крутящий момент ( $M_{max}$ ), Н·м.	Момент при угле поворота $2^\circ$ ( $M_{02}$ ), Н·м.	Угол разрушения ( $\psi$ ), $^\circ$
Традиционный материал ASTM F1295–11 ( $\sigma_s = 950$ МПа, $\delta = 10$ %)	2,5±0,2	2,2±0,3	120±10
Материал с УМЗ структурой ( $\sigma_s = 1550$ МПа, $\delta = 11,5$ %)	3,9±0,4	3,5±0,4	135±8
Норматив для кортикальных винтов М3.5 (ASTM F543)	≥2,3	-	≥180

### 5.3. Биомедицинские испытания УМЗ сплава Ti-6Al-7Nb

Костную ткань можно рассматривать как своего рода биокompозитный материал, в котором сочетаются природный гидроксиапатит (ГА) (кальций-фосфатный материал) и коллаген. Гидроксиапатит, помимо обеспечения метаболизма ткани, придает ей прочность и устойчивость к функциональным нагрузкам. Для достижения оптимальной биологической совместимости имплантируемая конструкция по своим физико-химическим и структурно-морфологическим характеристикам должна приближаться к замещаемым ею структурам, а именно, к костной ткани. Поэтому в идеале поверхность имплантата должна представлять собой биокompозиционный пористый материал на основе биоактивного материала, т.е. гидроксиапатита, обладающего высоким остеointegrационным потенциалом. Пористая структура такого материала позволяет новой костной ткани врастать в поры, не встречая препятствий в виде плотных элементов покрытия. Для улучшения биоактивности титановых сплавов обычно проводят модификацию поверхности изделия в агрессивных средах, например в кислотах или щелочах, что приводит к образованию рельефа, необходимого для формирования ГА. Повышение плотности и протяженности дефектов в материалах с УМЗ структурой способствует формированию более развитого рельефа по сравнению с крупнозернистыми аналогами, что, в свою очередь, должно привести к повышению биоактивности. Подобное заключение было сделано коллективом авторов [177] при исследовании влияния УМЗ структуры на биоактивность технически чистого титана Grade 4.

В данной работе совместно с коллегами из университета Сан-Карлос, (Бразилия) были проведены исследования, направленные на изучение биоактивности поверхности полированных образцов УМЗ сплава Ti-6Al-7Nb [178]. Для модификации поверхности использовали метод травления плавиковой кислотой и дополнительную обработку в растворе 10 моль/л NaOH.

На рисунке 5.7 а и б представлена морфология поверхности образцов УМЗ сплава после травления в плавиковой кислоте, которое привело к формированию развитой пористости на поверхности. После щелочного воздействия поверхность образцов (Рисунок 5.7 в, г) характеризовалась более однородным покрытием с «коралловой» морфологией, о чем также свидетельствуют объемные изображения поверхности образцов после химического воздействия (Рисунок 5.7 д, е).

В результате химической обработки на поверхности образцов сформировалась однородная по площади структура с нанометрическим рельефом и повышенной шероховатостью. Величина  $R_a$  составила  $0,401 \pm 0,069$ ,  $R_z$  –  $2,891 \pm 0,392$ .

После химической обработки образцы были помещены в модельный раствор, близкий по составу к плазме крови человека и выдержаны в нем 7 дней. На рисунке 5.8 представлена морфология и химический состав обработанной поверхности образцов с УМЗ структурой. Видно, что формирование на поверхности образцов рельефа после обработки плавиковой кислотой и щелочью способствовало образованию в модельном растворе трехмерного пористого покрытия из ГА, гранулометрический состав которого характеризовался кривой распределения частиц в диапазоне от 350 до 600 нм (Рисунок 5.8 б). В то время как на поверхности образцов, обработанных только в кислоте, с помощью исследований СЭМ гидроксиапатит выявлен не был. Об этом также свидетельствуют результаты энерго-дисперсионного анализа поверхности (Рисунок 5.8 в, г), на которых после обработки кислотой и щелочью наблюдается наличие более интенсивных пиков от Са и О, входящих в состав гидроксиапатита.

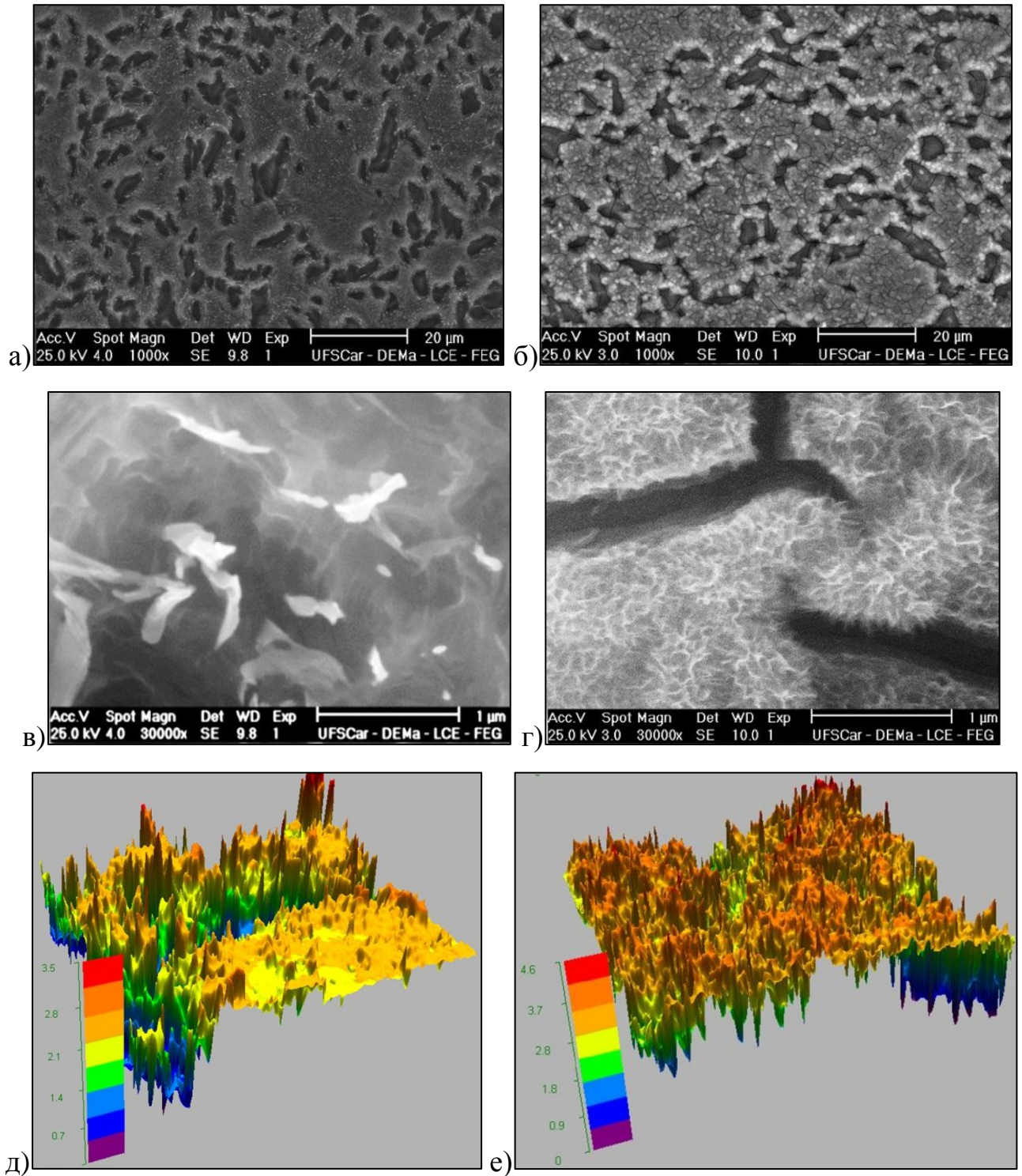


Рисунок 5.7 – Влияние химической обработки на морфологию поверхности УМЗ сплава Ti-6Al-7Nb: а, в, д) плавиковая кислота; б, г, е) плавиковая кислота и щелочь; а, б, в, е) СЭМ; д, е) конфокальный лазерно-сканирующий микроскоп

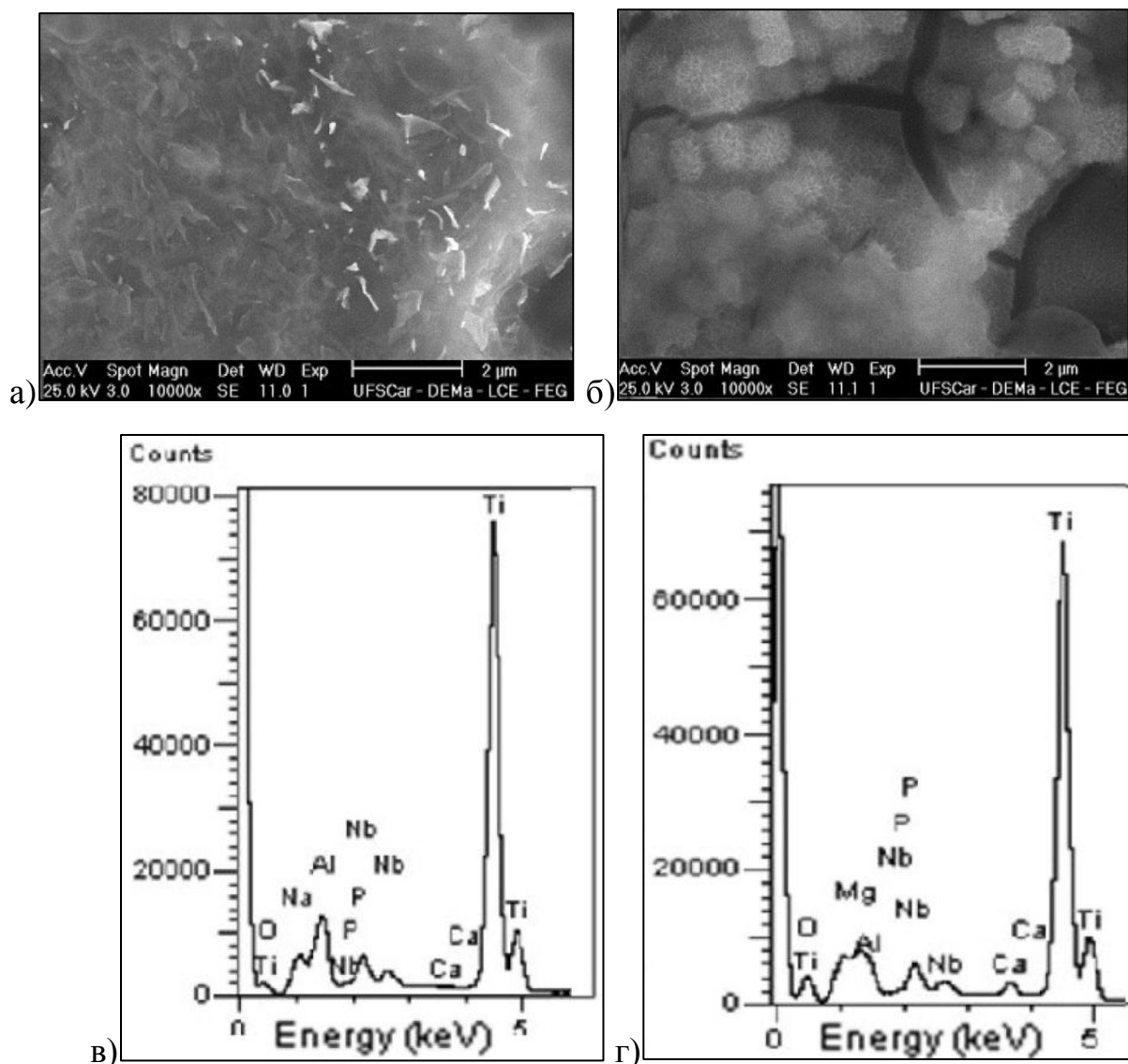


Рисунок 5.8 – Влияние химической обработки на образование ГА на поверхности УМЗ сплава Ti-6Al-7Nb: а, в) плавиковая кислота; б, г) плавиковая кислота и щелочь; а, б) СЭМ; в, г) энерго-дисперсионный анализ

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.

Анализ метаболической активности остеобластовых клеток на стадии колонизации также показал положительные результаты, сравнимые с результатами контрольных групп (Рисунок 5.9). 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.

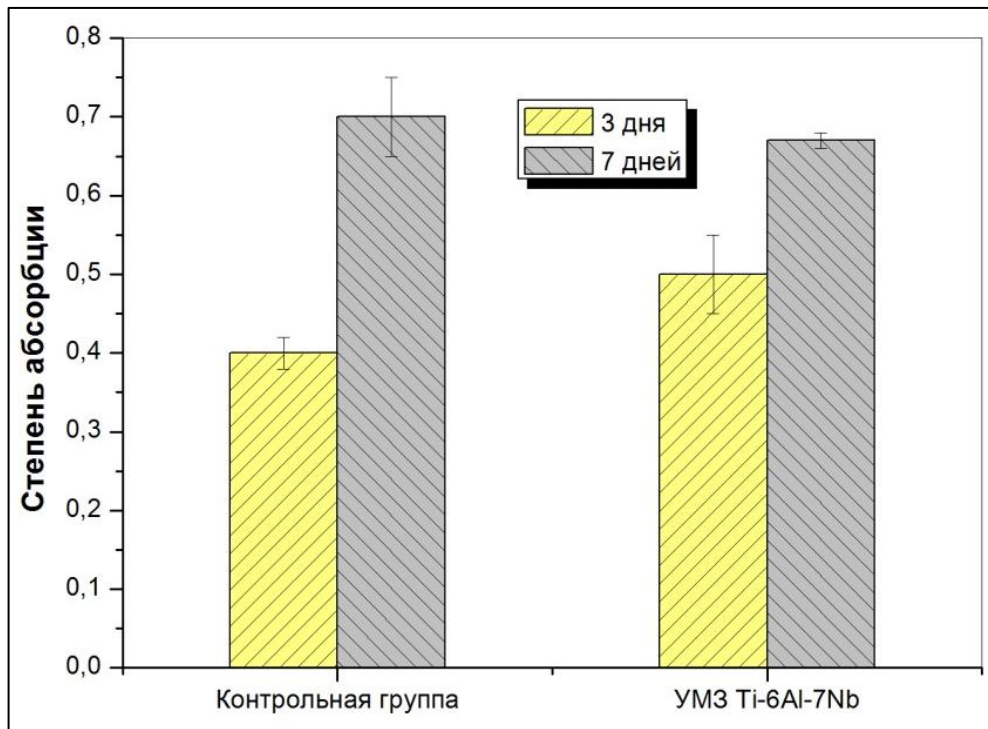


Рисунок 5.9 - Метаболическая активность остеобластовых клеток U-2 OS

Данные результаты согласуются с результатами теста in-vitro, проводимого разными исследователями с клетками фибробласта и остеобласта [178].

### Выводы по Главе 5

1. Изучено влияние УМЗ структуры на усталостное поведение сплава Ti-6Al-7Nb. Показано, что уменьшение размера зерен и повышение плотности дислокаций приводит к значительному увеличению предела выносливости с 450 до 710 МПа на базе  $10^7$  циклов в условиях симметричного цикла испытаний по схеме «растяжение-сжатие».

2. Систематические исследования особенностей механизмов распространения усталостной трещины в исследованном УМЗ сплаве Ti-6Al-7Nb показали, что в отличие от горячекатаного крупнозернистого аналога, в котором микрорельеф поверхности разрушения в зоне ускоренного распространения усталостной трещины связан с преимущественно бороздчатым рельефом, в случае УМЗ структуры наблюдается вязко-ямочное разрушение, а также разрушение по механизму квази-фасеточного скола с усталостными бороздками. Статистический анализ рельефа разрушения, а также оценка участков кинетических диаграмм позволили сделать вывод, что скорость развития трещины в зоне ее распространения в УМЗ образце меньше, чем в аналоге, полученном традиционной технологией.

3. Проведены сертифицированные испытания изделий, имитирующих медицинские изделия: а) при испытании элементов спиц на циклический изгиб было установлено, что при напряжениях, составляющих 50 и 75 % от предельного изгибающего напряжения, на базе  $5 \times 10^6$  циклов образцы с УМЗ структурой выдержали нагрузку на 25 % больше чем, образец из горячекатаного материала. Значение предельного изгибающего напряжения для исходного горячекатаного материала составило 1900 МПа, УМЗ – 2520 МПа; б) лабораторные изделия в виде кортикальных винтов с резьбой М3.5, изготовленные из высокопрочных прутков УМЗ сплава Ti-6Al-7Nb, показали лучшие результаты по максимальному крутящему моменту  $M_{max}$  по сравнению с винтами из горячекатаного материала. Для материала по ASTM F1295– 11  $M_{max}$  составил  $2,5 \pm 0,2$  Н·м, а для УМЗ Ti-6Al-7Nb -  $3,9 \pm 0,4$  Н·м.

4. Проведены биологические исследования УМЗ сплава Ti-6Al-7Nb на способность к образованию на его поверхности гидроксиапатита и интеграции остеобластных клеток: а) показано, что химическая модификация поверхности образцов УМЗ сплава Ti-6Al-7Nb приводит к формированию пористого покрытия ГА со средним размером частиц в интервале от 350 до 600 нм; б) установлено, что формирование УМЗ не оказывает негативного влияния на метаболическую



активность остеобластовых U-2 OS клеток на стадии колонизации и не уступает активности контрольных групп.

5. Положительные результаты комплексных исследований функциональных 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.

### Основные результаты и выводы

1. Установлено, что режим ТО сплава Ti-6Al-7Nb, включающий неполную закалку в воду с температуры  $985 \pm 5$  °C и отпуск в течение 4 часов при  $750 \pm 10$  °C, приводит к формированию оптимальной для ИПД глобулярно-пластинчатой структуры с объемной долей глобулярных зерен первичной  $\alpha$ -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  $\alpha$  и  $\beta$ -пластин по направлению течения материала и их последующей фрагментации с образованием поперечных высокоугловых границ. Фрагментация зерен первичной  $\alpha$ -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  $\alpha$  и  $\beta$ -фаз  $330 \pm 20$  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. 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  $1210 \pm 10$  МПа и условного предела текучести  $1190 \pm 15$  МПа, что на 20 % выше по сравнению с горячекатаным аналогом. При этом относительное удлинение до разрыва образца составило не менее 12 %.

4. Обнаружено повышение микротвердости, предела прочности, равномерного и общего удлинения УМЗ сплава Ti-6Al-7Nb после отжига при температуре 500 °С и времени выдержки 2 часа. Изменение свойств обусловлено протеканием конкурирующих процессов возврата и выделения наноразмерных частиц  $\alpha_2$ -фазы.

5. Рекомендован режим ДТО горячекатаных прутков из сплава Ti-6Al-7Nb, включающий ТО (неполная закалка в воду с 985 °С, высокий отпуск в течение 4 часов при 750 °С), РКУП-К (550 °С, Вc, 120°,  $\varepsilon_6 = 4,02$ ) и теплое волочение (изотермия 450 °С,  $\varepsilon = 80$  %) 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,  $\delta = 12$  %,  $\psi \geq 35$  %.

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 на 35 % 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 M3.5 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.

### Список сокращений и условных обозначений

ТО	Термическая обработка
ДТО	Деформационно-термическая обработка
ТМО	Термомеханическая обработка
ИПД	Интенсивная пластическая деформация
УМЗ	Ультрамелкозернистый
РКУП	Равноканальное угловое прессование
ОМД	Обработка металлов давлением
РКУП-К	Равноканальное угловое прессование по схеме «конформ»
КВД	Кручение под высоким давлением
ВК	Всесторонняя ковка
БУГ	Большеугловые границы
МУГ	Малоугловые границы
EBSD	Автоматический анализ картин дифракции обратно рассеянных электронов
ПЭМ	Просвечивающая электронная микроскопия
СЭМ	Сканирующая электронная микроскопия
РСА	Рентгеноструктурный анализ
ППФ	Прямые полюсные фигуры
ASTM	Американская международная организация, разрабатывающая и издающая стандарты для материалов, продуктов, систем и услуг
ГА	Гидроксиапатит

## Список литературы

1. Соломин, Л. Н. Основы чрескостного остеосинтеза аппаратом Г.А. Илизарова: монография / Л. Н. Соломин. – СПб. : ООО «МОРСАР АВ», 2005.– 544 с.
2. Сергеев, С. В. Современные методы остеосинтеза костей при острой травме опорно-двигательного аппарата : учебное пособие / С. В. Сергеев, Н. В. Загородний, М. А. Абдулхабирова, О. Б. Гришанин, Н. И. Карпович, В. С. Папоян – М. : РУДН, 2008. – 222 с.
3. Brunette, D. M. Titanium in Medicine / D. M. Brunette, P. Tengvall, M. Textor, P. Thomsen. – Berlin Heidelberg : Springer-Verlag, 2001. – 1019 p.
4. Иголкин, А.И. Титан в медицине / А.И. Иголкин // Титан. – 1993. – № 1. – С. 86– 89.
5. Teoh, S. H. Engineering Materials for Biomedical Applications, Biomaterials Engineering and Processing Series / ed. S. H. Teoh – World Scientific, 2004. – 352 p.
6. Ворон, М. М. Влияние легирующих элементов на механические свойства титановых сплавов для эндопротезирования / М. М. Ворон, А. Н. Доний, К. С. Ворон, Д. Е. Шпак // Вестник СевГТУ.- Севастополь: Изд-во СевНТУ, 2011. – Вып. 120: Механика, энергетика, экология. – С. 143-145.
7. Semlitsch, M. Titanium-Aluminum-Niobium Alloy, Development for Biocompatible High Strength Surgical Implants / M. Semlitsch // Sonderdruck uas Biomedizinsche Technik 30. – 1985. – 12. P. 334-339.
8. Narayan, R. Biomedical Materials / ed. R. Narayan – Springer, 2009. — 569 p.
9. ГОСТ Р ИСО 5832-11-2014 Имплантаты для хирургии. Металлические материалы. Часть 11. Деформируемый титановый сплав, содержащий 6-алюминия 7-ниобия. – М. : Стандартинформ, 2015. – 7 с.

10. ASTM F1295-11 Standard Specification for Wrought Titanium-6Aluminum-7Niobium Alloy for Surgical Implant Applications (UNS R56700) – West Conshohocken : ASTM International, 2011. – 5 p.
11. Valiev, R. Z. Producing bulk ultrafine-grained materials by severe plastic deformation / R. Z. Valiev, Y. Estrin, Z. Horita, T. G. Langdon, M. J. Zehetbauer, Y. T. Zhu // JOM. – 2006. – 58. – No4. – 33 p.
12. Valiev, R. Z. Nanostructuring of Metals by Severe Plastic Deformation for Advanced Properties / R. Z. Valiev // Nature Materials. – 2004. – 3. – P. 511-516.
13. Валиев, Р. З. Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура, свойства / Р. З. Валиев, И.В. Александров - М. : ИКЦ «Академкнига», 2007. - 398 с.
14. Valiev, R. Z. Achieving exceptional grain refinement through severe plastic deformation: new approaches for improving the processing technology/ R. Z. Valiev, T.G. Langdon // Metal. Mater. Trans. A. – 2011. - vol. 42A. - P. 2942-2951.
15. Ma, E Eight routes to improve the tensile ductility of bulk nanostructured materials and alloys / E. Ma // JOM. – 2006. - April. – P. 49-53.
16. Koch, C.C. Optimization of strength and ductility in nanocrystalline and ultra-fine grained metals / C.C. Koch // Scripta Mater. – 2003. – vol. 49. – P. 657-662.
17. Семенова, И. П. Механическое поведение ультрамелкозернистых титановых прутков, полученных с использованием интенсивной пластической деформации / И. П. Семенова, А. И. Коршунов, Г. Х. Салимгареева, В. В. Латыш, Е. Б. Якушина, Р. З. Валиев // Физика металлов и металловедение . – 15-07-2008 . – Т. 106, N 2 . – С. 216-224.
18. Gunderov, D. V. Evolution of microstructure, macrotexture and mechanical properties of commercially pure Ti during ECAP-conform processing and drawing / D. V. Gunderov, A. V. Polyakov, I. P. Semenova, G. I. Raab, A. A. Churakova, E. I.

Gimaltdinova, I. Sabirov, J. Segurado, V. D. Sitdikov, I. V. Alexandrov, N. A. Enikeev, R. Z. Valiev // *Materials Science and Engineering a - Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 2013. – 562. – P. 128-136.

19. Рааб, Г.И. Формирование наноструктуры и свойств титановых прутков, в процессе равноканального углового прессования «Conform» с последующим волочением / Г. И. Рааб, А. В. Поляков, Д. В. Гундеров, Р. З. Валиев // *Металлы*, 2009. - № 5. – С. 57-62.

20. Semenova, I. P. Enhanced fatigue properties of ultrafine-grained Ti rods processed by ECAP-Conform / I. P. Semenova, A.V. Polyakov, G. I. Raab, T. C. Lowe, R. Z. Valiev // *Journal of Materials Science*, 2012. – 47. – P. 7777-7781.

21. Беленький, И. Г. Анализ изменений структуры плановых хирургических вмешательств, выполненных у пострадавших с переломами длинных трубчатых костей в условиях городского многопрофильного стационара современного российского мегаполиса / И. Г. Беленький, Д. И. Кутянов // *Современные проблемы науки и образования*. – 2012. – № 2.

22. Тихилов, Р.М. Современное состояние проблемы использования внутреннего остеосинтеза при лечении пострадавших с переломами длинных костей конечностей в условиях городского многопрофильного стационара российского мегаполиса / Р. М. Тихилов, И. Г. Беленький, Д. И. Кутянов // *Травматология и ортопедия России*. – 2012. – № 4 (66), С. 17–25.

23. Stein, H Current trends for the biological treatment of segmental bone loss in high-energy long one fractures / H. Stein, Z. Horesh, A. Lerner // *Orthopedics*. – 2006. - 29. – P. 773-777.

24. Perren, S.M. Evolution of the internal fixation of long bone fractures / S. M. Perren // *J. Bone Joint Surg*. – 2002. - 84B. – 8. – P. 1093-1110.

25. Савич, В. В. Модификация поверхности титановых имплантатов и ее влияние на их физико-химические и биомеханические параметры в

- биологических средах / В. В. Савич, Д. И. Сарока, М. Г. Киселев, М. В. Макаренко; под науч. ред. В. В. Савича. – Минск: Беларус. навука, 2012. – 244 с.
26. Мюллер М. Е. Руководство по внутреннему остеосинтезу / М.Е. Мюллер, М. Алльговер, Р. Шнейдер, Х. Виллингер. – М.: Ad. Marginem, 1996. – 750 с.
27. Ремесло хирурга – важнее всего // CeraNews. Журнал для ортопедов, 2011. – 2. – С. 2-7.
28. Kramer, K.-H. Implants for Surgery – A Survey on Metallic Materials /К.-Н. Kramer // Materials for Medical Engineering // Euromat 99. – 1999. – Vol. 2. – P. 10–29.
29. Проблемы применения хромоникелевых сталей в быту и в медицине / С. П. Ефименко [и др.] // Перспективные материалы. – 1999. – № 2. – С. 44–48.
30. Gebeau, R. C. Biomedical Implant alloy / R. C. Gebeau, R. S. Brown // Advanced Materials & Processes. – 2001. – № 9. – P. 46–48.
31. Carpenter Technology [официальный сайт]. URL: <http://www.carttech.com> (дата обращения 16.06.2015).
32. Рожинский, М.М. Недостатки металлоостеосинтеза длинных трубчатых костей / М. М. Рожинский, Г. И. Кононов, В. В. Козлов // Хирургия, 1981. - № 6. - С. 78-80.
33. Arens, S. Influence of materials for fixation implants on local infection / S. Arens, U. Schlegel, G. Printzen, W. J. Ziegler, S. M. Perren, M. Hansis // J. Bone Joint Surg [Br]. - 1996. – 78. – P. 647-651.
34. Yamada, H. Strength of biological materials / H. Yamada. – New York: R. E. Kriger, 1973. – 342 p.
35. Lutjering G. Titanium / G. Lutjering, J. C. Williams. - Berlin Heidelberg, New York: Springer, 2007. – 442 p.



36. Leyens C. Titanium and Titanium Alloys. Fundamentals and Applications. / C. Leyens, M. Peters (ed.). - Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2003. - 513 p.
37. Ильин, А.А. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства : справочник / А. А. Ильин, Б. А. Колачев, И. С. Полькин. - М.: ВИЛС-МАТИ, 2009. - 520 с.
38. Semlitsch, M. Gelenkendoprothesen-Komponenten aus warmgeschmiedeter und oberflaechenbehandelter Ti-6Al-7Nb-Legierung / M. Semlitsch [et al.] // Biomed. Tech. – 1991. – В. 36. – Р. 112–119.
39. Токсикологические свойства титана, титановых сплавов и биосовместимость [Электронный ресурс] // Портал о хирургии костной ткани [официальный сайт]. URL: <http://bone-surgery.ru> (дата обращения 16.06.2015).
40. Биодegradация и коррозия биоматериалов [Электронный ресурс] // Портал о хирургии костной ткани [официальный сайт]. URL: <http://bone-surgery.ru> (дата обращения 16.06.2015).
41. Implant Materials. Titanium – 6 % Aluminum – 7 % Niobium [Электронный ресурс] // Synthes Global Internet [официальный сайт]. URL: <http://www.synthes.com/>
42. ГОСТ Р ИСО 5832-3-2014 Имплантаты для хирургии. Металлические материалы. Часть 3. Деформируемый сплав на основе титана, 6-алюминия и 4-ванадия. – М.: Стандартинформ, 2015. – 8 с.
43. ГОСТ Р ИСО 5832-1-2010 Имплантаты для хирургии. Металлические материалы. Часть 1. сталь коррозионно-стойкая (нержавеющая) деформируемая М.: Стандартинформ, 2011. – 12 с.
44. Сегал, В.М. Процессы пластического структурообразования металлов / В. М. Сегал, В. И. Резников, В.И. Копылов и др. — Минск: Наука и техника, 1994. — 232 с.

45. Altan, B. S. Severe Plastic Deformation Towards Bulk Production of Nanostructured Materials / Burhanettin S. Altan (Ed). - Nova Science Publishers Inc., 2006.- 612 p.
46. Lowe, T. Investigations and Applications of Severe Plastic Deformation / T. Lowe, R. Z. Valiev (Eds.). - Nato Science Partnership Subseries: 3 Springer Science & Business Media, 2000. – 394 .
47. Zehetbauer, M. J. Nanomaterials by Severe Plastic Deformation / M. J. Zehetbauer, R. Z. Valiev. - John Wiley & Sons, 2006. – 872 p.
48. Mazilkin, A. A. Formation of Nanostructure during High-Pressure Torsion of Al–Zn, Al–Mg and Al–Zn–Mg Alloys / A. A. Mazilkin, O. A. Kogtenkova, B. B. Straumal, R. Z. Valiev, B. Baretzky // Defect and Diffusion Forum. – 2005. - Vols. 237-240. - P. 739-744.
49. Nurislamova, G. Nanostructure and related mechanical properties of an Al-Mg-Si alloy processed by severe plastic deformation / X. Sauvage, M. Murashkin, R. Islamgaliev, R. Valiev // Philosophical Magazine Letters. – 2008. - vol. 88. - issue 6. - 459-466 p.
50. Slesarenko, V. Yu. Formation of amorphous states in  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  alloy subjected to severe plastic deformation: Nanoglass issue / V. Yu. Slesarenko, D. A. Gunderov, P. G. Ulyanov, R. Z. Valiev // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2014. – 63. – 012166.
51. Meng, F. Anomalous temperature dependence of crystalline-to-amorphous transformation induced by high-pressure torsion in  $Zr_{50}(Cu,Al)_{50}$  / F. Meng, K. Tsuchiya, Q. Mei, B. Jiang, Y. Yokoyama // Materials Transactions. – 2013. - vol. 54. - No. 7. – P. 1224-1227.
52. Straumal, B. B. Formation of two amorphous phases in the  $Ni_{60}Nb_{18}Y_{22}$  alloy after high pressure torsion / B. B. Straumal, A. A. Mazilkin, S. G. Protasova, D. Goll, B. Baretzky, A. S. Bakai, S. V. Dobatkin // Kovove Mater. – 2011. – 49. – P. 17–22.

53. Salishchev, G. A. Evolution of microstructure and mechanical behavior of titanium during warm multiple deformation / G. A. Salishchev, S. V. Zharebtsov, R. M. Galeev // *Ultrafine Grained Materials II*, TMS. – 2003. – P. 123-131.
54. Salishchev, G. A. Formation of a submicrocrystalline structure in TiAl and Ti<sub>3</sub>Al intermetallics by hot working / G. A. Salishchev, R. M. Imayev, O. N. Senkov, V. M. Imayev, N. K. Gabdullin, M. R. Shagiev, A.V. Kuznetsov, F. H. Froes // *Mater. Sci. Eng. A*. – 2000. – vol. 286. - №2. – P. 236–243.
55. Бейгельзимер, Я. Е. Интенсивные пластические деформации материалов при гидропрессовании с кручением / Я. Е. Бейгельзимер, В. Н. Варюхин, В. Г. Сынков, С. Г. Сынков // *ФТВД*. - 1998. - Т. 85. - С. 161-17757.
56. Beygelzimer, Y. Microstructural evolution of titanium under twist extrusion / Y. Beygelzimer, V. Varyukhin, D. Orlov, B. Efros, V. Stolyarov, H. Salimgareev // *Proceeding of “Ultrafine Grained Materials II”*, TMS Annual Meeting in Seattle. Washington. - 2002. - P. 43-46.
57. Segal, V. M. Materials processing by simple shear / V.M. Segal // *Mater. Sci. Eng. A*. – 1995. – 197. – P. 157-164.
58. Valiev, R. Z. Nanomaterial advantage / R.Z. Valiev // *Nature*. – 2002. - vol. 419. – P. 887-889.
59. Salimgareeva, G. H. Combined SPD techniques to fabricate nanostructured Ti rods for medical applications / G. H. Salimgareeva, I. P. Semenova, V. V. Latysh, I. V. Kandarov, R. Z. Valiev // *Solid State Phenomena*. – 2006. – vol. 114. – P. 183-188.
60. Александров, И. В. Измельчение микроструктуры в вольфраме интенсивной пластической деформацией / И. В. Александров, Г. И. Рааб, Л. О. Шестакова, А. Р. Кильмаметов, Р. З. Валиев // *Физика металлов и металловедение*. – 2002. - т. 93. - №5. - С. 105-112.

61. Рааб, Г. И. Особенности напряженно-деформированного состояния при равноканальном угловом прессовании с противодавлением / Г. И. Рааб, К. Н. Макарычев, Р. З. Валиев // Физика и техника высоких давлений. – 2005. - том 15. - № 1. – С. 72-80.
62. Raab, G.I. Plastic flow at equal channel angular processing in parallel channels / G.I. Raab // Materials Science and Engineering A. - 2005. - vol. 410-411. - P. 230–233.
63. Raab, G. I. Continuous processing of ultrafine grained Al by ECAP–Conform / G. I. Raab, R. Z. Valiev, T. C. Lowe, Y. T. Zhu // Materials Science and Engineering: A. – 2004. – 382. – P. 30–34.
64. Рааб Г.И. Равноканальное угловое прессование длинномерных изделий / Г. И. Рааб, Р. З. Валиев // Цветная металлургия. - 2000. - №5. – С. 50.
65. Green, D. Continuous extrusion-forming of wire sections / D. Green // J. Inst. Metals. - 1972. - 100. - P. 295-300.
66. Рааб, Г. И. Развитие научных основ технологий интенсивной пластической деформации и создание оборудования по схеме равноканального углового прессования для получения ультрамелкозернистых металлических полуфабрикатов: автореферат диссертации на соискание ученой степени д-ра техн. наук: 05.03.05 / Г. И. Рааб. - Уфа, 2009. - 36 с.
67. Цвиккер, У. Титан и его сплавы/У. Цвиккер. - М.: Металлургия, 1979.-512 с.
68. Белов, С. П. Металловедение титана и его сплавов / С. П. Белов, и др. ; ред. С. Г. Глазунов, Б. А. Колачев . – М. : Металлургия, 1992 . – 351 с.
69. Аношкин, Н. Ф. Титановые сплавы. Металлография титановых сплавов / Н. Ф. Аношкин (ред.). - М.: Металлургия, 1980. - 464 с.
70. Nurul Amin, A.K.M. Titanium Alloys – Towards Achieving Enhanced Properties for Diversified Applications / A.K.M. Nurul Amin. – InTech, 2012. – 240 p.

71. Шаханова, Г. В. Исследование рекристаллизации двухфазных титановых сплавов / Г.В. Шаханова, Н.В. Бухарина. // ТЛС. 1980.- № 8,- С. 60-64.
72. Перцовский, Н. З. Электронно-микроскопическое исследование процессов полигонизации и рекристаллизации в  $\alpha$ -фазе двухфазных ( $\alpha+\beta$ )-титановых сплавов с пластинчатой структурой / Н. З. Перцовский, Н. М. Семенова, М. Я. Брун, О. А. Мозолевская // Физика металлов и металловедение. – 1984. - том 57. - № 4. - С. 737-743.
73. Кайбышев, О. А. Влияние условий сверхпластической деформации на трансформацию пластинчатой микроструктуры в титановом сплаве ВТ9 / О. А. Кайбышев, Р. Я. Лутфуллин, Г. А. Салищев // Физика металлов и металловедение. – 1988. - том 66. - № 6. - С. 1163-1171.
74. Mazurski, M. I. Effect of interface energy anisotropy on thermal stability and transformation of lamellar structures: II / M. I. Mazurski, G. A. Salishchev // Transformation of lamellae physica status solidi (b). – 1995. - vol. 188. - Issue 2. – P. 653–658.
75. Mironov, S. Microstructure evolution during warm working of Ti–6Al–4V with a colony- $\alpha$  microstructure / S. Y. Mironov, M. A. Murzinova, S. V. Zherebtsov, G. A. Salishchev, S. L. Semiatin // Acta Materialia. – 2009. – 57. – P. 2470–2481.
76. Zherebtsov, S. Spheroidization of the lamellar microstructure in Ti–6Al–4V alloy during warm deformation and annealing / S. Zherebtsov, M. Murzinova, G. Salishchev, S. Semiatin // Acta Materialia. – 2011. – 59. – P. 4138–4150.
77. Cabibbo, M. Loss of coherency and interphase  $\alpha/\beta$  angular deviation from the Burgers orientation relationship in a Ti–6Al–4V alloy compressed at 800 °C // M. Cabibbo, S. Zherebtsov, S. Mironov, G. Salishchev // J. Mater. Sci. – 2012. - vol. 48. - issue 3. – P. 1100-1110.

78. Жеребцов, С. В. Динамическая сфероидизация пластинчатой структуры двухфазного титанового сплава ВТ6 в ходе деформации при 800 °С / С. В. Жеребцов // Деформация и разрушение материалов. – 2012. - № 10. – P. 16-24.
79. Seshacharyulu, T. Microstructural mechanism during hot working of commercial Grade Ti-6Al-4V with lamellar starting structure / T. Seshacharyulu, S. C. Medeiros, W. G. Frazier, Y. V. R. K. Prasad // Materials science and engineering. - 2002. - vol. A325. - P. 112-125.
80. Motyka, M. The influence of initial plastic deformation on microstructure and hot plasticity of  $\alpha+\beta$  titanium alloys / M. Motyka, J. Sieniawski // Materials Science and Engineering. - 2010. - vol. 41. - No. 2. - P. 95-103.
81. Semiatin, S. L. Processing-microstructure relationships for Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.1Si / S. L. Semiatin, J. F. Thomas, P. Dadras // Metallurgical and Materials Transactions A. – 1983. - vol. 14. - Issue 11. – P. 2363-2374.
82. Salishchev, G. A. Development of Ti-6Al-4V sheet with low temperature superplastic properties / G. A. Salishchev, R. M. Galeev, O. R. Valiakhmetov, R. V. Safiulin, R. Y. Lutfullin, O. N. Senkov, F. H. Froes, O. A. Kaibyshev // Journal of Materials Processing Technology. – 2001. – 116. – P. 265-268.
83. Zharebtsov, S. V. Production of submicrocrystalline structure in large-scale Ti-6Al-4V billet by warm severe deformation processing / S. V. Zharebtsov, G. A. Salishchev, R. M. Galeev, O. R. Valiakhmetov, S. Yu. Mironov, S. L. Semiatin // Scripta Mater. – 2004. – 51. – P. 1147-1151.
84. Ko, Y. G. Effects of temperature and initial microstructure on the equal channel angular pressing of Ti-6Al-4V alloy / Y. G. Ko, W. S. Jung, D. H. Shin, C. S. Lee // Scripta Mater. – 2003. – 48. – P. 197-202.
85. Kim, S. M. Microstructure development and segment formation during ECA pressing of Ti-6Al-4V alloy / S. M. Kim, J. Kim, D. H. Shin, Y. G. Ko, C. S. Lee, S. L. Semiatin // Scripta Mater. – 2004. – 50. – P. 927-930.

86. Semiatin, S. L. The effect alpha platelet thickness on plastic flow during hot working Ti-6Al-4V with a transformed microstructure / S. L. Semiatin, T. R. Bieler // *Acta Mater.* – 2001. – 49. – P. 3565-3573.
87. Ambard, A. Role of interphases in the deformation mechanisms of an  $\alpha/\beta$  titanium alloy at 20 K / A. Ambard, L. Guetaz, F. Louchet, D. Guichard // *Mater. Sci. Eng.* – 2001. – A319-321. – P. 404-408.
88. Petch, N J. The cleavage strength of polycrystals / N. J. Petch // *J. Iron Steel Inst.* – 1953. – 174. – 8. - P. 25.
89. Hall, E. O. The Deformation and Ageing of Mild Steel: III Discussion of Results / E. O. Hall // *Proc. Phys. Soc.* – 1951. В 64. – P. 747-753.
90. Хоникомб, Р. Пластическая деформация металлов / Р. Хоникомб. - М.: Мир, 1972. - 408 с.
91. Armstrong, R.W. 60 Years of Hall-Petch: past to present nano-scale connections / R. W. Armstrong // *Materials Transactions.* – 2014. – Vol. 55. – No. 1. – P. 2-12.
92. Thompson, A. W. Substructure strengthening mechanisms / A. W. Thompson // *Metallurgical Transactions A.* – 1977. – Vol. 8. – Issue 6. – P. 833-842.
93. Металлофизика высокопрочных сплавов : [Учеб. пособие для вузов по спец. "Физика металлов"] / М. И. Гольдштейн, В . С. Литвинов, Б. М. Бронфин. - М.: Металлургия, 1986. – 310 с.
94. Малыгин, Г. А. Пластичность и прочность микро- и нанокристаллических материалов / Малыгин Г. А. // *Физика твердого тела.* – 2007. – том 49. - вып. 6. - С. 961-982.
95. Armstrong, R.W. The influence of polycrystal grain size on several mechanical properties of materials / R. W. Armstrong // *Metallurgical and Materials Transactions.* – 1970. – Vol. 1. – Issue 5. – P. 1169-1176.

96. Сверхмелкое зерно в металлах : сб. ст. : пер. с англ. / ред. Л. К. Гордиенко. – М.: Металлургия, 1973 . – 383 с.
97. Ashby, M. F. The deformation of plastically non-homogeneous materials / M. F. Ashby // *Philosophical Magazine*. – 1970. – V. 21. - Issue 170. – P. 399-424.
98. Bobylev, S.V. Theoretical models of dislocation emission from grain boundaries in deformed nanocrystalline materials / S.V. Bobylev // *Materials Physics and Mechanics*. – 2011. – 12. - № 1. – P. 126-160.
99. Gertsman, V.Y. The study of grain size dependence of yield stress of copper for a wide grain size range / V. Y. Gertsman, M. Hoffmann, H. Gleiter, R. Birringer // *Acta Met. Mater.* – 1994. – V. 42. – Issue 10. – P. 3539-3544.
100. Jang, J. S. C. The Hall-Petch relationship in nanocrystalline iron produced by ball milling / J. S. C. Jang, C. C. Koch // *Scripta Metallurgica et Materialia*. – 1990. – Vol. 24. – Issue 8. – P. 1599–1604.
101. *Nanostructured Materials: Processing, Properties and Applications* / C C. Koch (Editor). - William Andrew Publishing, 2006. – 784 p.
102. Chokshi, A. H. On the validity of the Hall-Petch relationship in nanocrystalline materials // A. H. Chokshi, A. Rosen, J. Karch, H. Gleiter // *Scripta Metallurgica*. – 1989. - Vol. 23. – P. 1679-1684.
103. Dunstan, D. J. Grain size dependence of the strength of metals: The Hall–Petch effect does not scale as the inverse square root of grain size / D. J. Dunstan, A. J. Bushby // *International Journal of Plasticity*. – 2014. – Vol. 53. – P. 56–65.
104. Padmanabhan, K. A. Inverse Hall–Petch effect in quasi- and nanocrystalline materials / K. A. Padmanabhan, S. Sripathi, H. Hahn, H. Gleiter // *Materials Letters*. – 2014. – Vol. 133. – P. 151-154.
105. Ovid'ko, I. A. Deformation and diffusion modes in nanocrystalline materials / I. A. Ovid'ko // *International Materials Reviews*. – 2005. – Vol. 50. Issue 2. - P. 65-82.



106. Wolf, D. Deformation of nanocrystalline materials by molecular-dynamics simulation: relationship to experiments? / D. Wolf, V. Yamakov, S. R. Phillpot, A. Mukherjee, H. Gleiter // *Acta Materialia*. – 2005. – Vol. 53. – Issue 1. – P. 1-40.
107. Fan, G. J. A model for the inverse Hall–Petch relation of nanocrystalline materials / G. J. Fan, H. Choo, P. K. Liaw, E. J. Lavernia // *Materials Science and Engineering A*. – 2005. – 409. – P. 243-248.
108. Carlton, C. E. What is behind the inverse Hall–Petch effect in nanocrystalline materials? / C. E. Carlton, P. J. Ferreira // *Acta Materialia*. – 55. – P. 3749-3756.
109. Stolyarov, V.V. Mechanical properties of nanostructured titanium alloys processed using severe plastic deformation / V. V. Stolyarov, L. O. Shestakova, A. I. Zharikov, V. V. Latysh, R. Z. Valiev // [In: *Proceeding of 9th. Conf. Titanium 99: science and technology*]. – M.: Nauka, 2001. - V. 1. – 466 p.
110. Yapici, G. G. Microstructure and mechanical properties of severely deformed powder processed Ti–6Al–4V using equal channel angular extrusion / G. G. Yapici, I. Karaman, P. Luo, H. Rack // *Scripta Materialia*. – 2003. – 49. – P. 1021-1027.
111. Yapici, G. G. Microstructure and mechanical properties of severely deformed powder processed Ti-6Al-4V and Ti-6Al-4V/TiC metal matrix composite / G. G. Yapici, I. Karaman, Z. P. Luo // *In Proc.: Ultrafine Grained Materials III*, eds Y. T. Zhu, T. G. Langdon, R. Z. Valiev, S. L. Semiatin, D. H. Shin, T. C. Lowe. – 2004. – P. 433-438.
112. Ma, E. Instabilities and ductility of nanocrystalline and ultrafine-grained metals / E. Ma // *Scripta Materialia*. 2003. – Vol. 49. – Issue 7. – P. 663-668.
113. Андриевский, Р. А. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. Механические и физические свойства / Р. А. Андриевский, А. М. Глезер // *Физика металлов и металловедение*. – 2000. - Том 89. - № 1. - С. 91-112.

114. Wang, Y. M. Three strategies to achieve uniform tensile deformation in a nanostructured metal / Y. M. Wang, E. Ma // *Acta Materialia*. – 2004. – Vol. 52. – Issue 6. – P. 1699-1709.
115. Ma, E. Strain hardening and large tensile elongation in ultrahigh-strength nano-twinned copper / E. Ma, Y. M. Wang, Q. H. Lu, M. L. Sui, L. Lu, K. Lu // *Applied Physics Letters*. – 2004. – 85. – P. 4932.
116. Wua, X.  $\gamma \rightarrow \varepsilon$  martensite transformation and twinning deformation in fcc cobalt during surface mechanical attrition treatment / X. Wua, N. Tao, Y. Hong, J. Lu, K. Lu // *Scripta Materialia*. – 2005. – Vol. 52. – Issue 7. – P. 547-551.
117. Rahman, K. M. The effect of grain size on the twin initiation stress in a TWIP steel / K. M. Rahman, V. A. Vorontsov, D. Dye // *Acta Materialia*. – 2015. – Vol. 89. – P. 247-257.
118. Yuan, G. W. Super strong nanostructured TWIP steels for automotive applications / G. W. Yuan, M. X. Huang // *Progress in Natural Science: Materials International*. – 2014. – 24. – P. 50-55.
119. Marteleur, M. On the design of new  $\beta$ -metastable titanium alloys with improved work hardening rate thanks to simultaneous TRIP and TWIP effects / M. Marteleur, F. Sun, T. Gloriant, P. Vermaut, P. J. Jacques, F. Prima // *Scripta Materialia*. – 2012. – Vol. 66. – Issue 10. – P. 749-752.
120. Hart, E.W. Theory of the tensile test / E.W. Hart // *Acta Metallurgica*. – 1967. – Vol. 15. – Issue 2. – P. 351-355.
121. *Materials at low temperatures.* / eds. R. P. Reed, A. F. Clark. – Metals Park (OH): American Society for Metals, 1983. – 237 p.
122. Zhao, Y. Strategies for improving tensile ductility of bulk nanostructured materials / Y. Zhao, Y. Zhu, E. J. Lavernia // *Advanced Engineering Materials*. – 2010. – Vol. 12. – Issue 8. – P. 769-778.

123. Sevillano, J. G. Ductilization of nanocrystalline materials for structural applications / J. G. Sevillano, J. Aldazabal // *Scripta Materialia*. – 2004. – Vol. 51. – Issue 8. – P. 795-800.
124. Wang, Y. High tensile ductility in a nanostructured metal / Y. Wang, M. Chen, F. Zhou, E. Ma // *Nature*. – 2002. – 419. – P. 912-915.
125. Witkin, D. Al-Mg alloy engineered with bimodal grain size for high strength and increased ductility / D. Witkin, Z. Lee, R. Rodriguez, S. Nutt, E. Lavernia // *Scripta Materialia*. – 2003. – Vol. 49. – Issue 4. – P. 297-302.
126. Zhao, M.-C. Relationship between yield strength and grain size for a bimodal structural ultrafine-grained ferrite/cementite steel / M.-C. Zhao, F. Yin, T. Hanamura, K. Nagai, A. Atrens // *Scripta Materialia*. – 2007. – Vol. 57. – Issue 9. – P. 857-860.
127. Поздняков, В. А. Пластичность нанокристаллических материалов с бимодальной зеренной структурой / В. А. Поздняков // *Письма в ЖТФ*. – 2007. – том 33. – вып. 23. – С. 36-42.
128. Малыгин, Г. А. Прочность и пластичность нанометаллов с бимодальной зеренной структурой / Г. А. Малыгин // *Физика твердого тела*. – 2008. – том 50. – вып. 6. – С. 990-996.
129. Терентьев, В. Ф. Усталость металлических материалов // В. Ф. Терентьев; Отв. Ред. Н.П.Лякишев. – М.: Наука, 2002. – 248 с.
130. Терентьев, В.Ф. Усталостная прочность металлов и сплавов. // М.: Интермет Инжиниринг, 2002. 248с.
131. Mughrabi, H. On the grain-size dependence of metal fatigue: outlook on the fatigue of ultrafine-grained metals / H. Mughrabi // *Investigations and applications of severe plastic deformation (NATO Science Series)*. – Dordrecht Boston-London: Kluwer Academic Publishers. – 2000. – С. 241–253.

132. Agnew, S. R. Cyclic softening of ultra-fine grained copper / S. R. Agnew, J. R. Weetman // *Materials Science and Engineering A*. – 1998. – V. 244. - P. 145-152.
133. Agnew, S. R. Overview of fatigue performance of Cu processed by severe plastic deformation / S. R. Agnew, A. Vinogradov, S. Hashimoto, J. R. Weetman // *Journal Electronic Materials*. – 1999. – V. 28. – P. 1038-1044.
134. Mughrabi, H. Cyclic deformation and fatigue properties of ultrafine grain size materials: current status and some criteria for improvement of the fatigue resistance / H. Mughrabi, H. W. Höppel // *Materials Research Society Symposium Proceeding*. – 2001. – V. 634. – B2.1.1- B2.1.12.
135. Mughrabi, H. Fatigue and microstructure of ultrafine-grained metals produced by severe plastic deformation / H. Mughrabi, H. W. Höppel, M. Kautz // *Scripta Materialia*. – 2004. – V. 51. – 8. – P. 807-812.
136. Höppel, H. W. Microstructural study of the parameters governing coarsening and cyclic softening in fatigued ultrafine-grained copper / H. W. Höppel, Z. M. Zhou, H. Mughrabi, R. Z. Valiev // *Philosophy Magazine A*. – 2002. – V. 82 (9). – P. 1781-1794.
137. Höppel, H. W. An overview: Fatigue behaviour of ultrafine-grained metals and alloys / H. W. Höppel, M. Kautz, C. Xu, M. Murashkin, T. G. Langdon, R. Z. Valiev, H. Mughrabi // *International Journal of Fatigue*. – 2005. - V. 28. – P. 1-10.
138. Thiele, E. Influence of size effect on microstructural changes in cyclically deformed polycrystalline nickel / E. Thiele, C. Holste, R. Klemm // *Zeitung Metallkunde*. – 2002. - V. 93(7). – P. 730-736.
139. Mughrabi, H. Cyclic deformation and fatigue properties of very fine-grained metals and alloys / H. Mughrabi, H. W. Höppel // *International Journal of Fatigue*. – 2010. – V. 32. – P. 1413-1427.
140. Vinogradov A. Multiscale phenomena in fatigue of ultra-fine grain materials / A. Vinogradov, S. Hashimoto // *Materials Transactions*. - 2001. - V. 42(1). - P. 74-84.

141. Vinogradov, A. Yu. Nanocrystalline materials: fatigue / A. Yu. Vinogradov, S. R. Agnew // Dekker Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology. - 2003. – P. 2269-2288.
142. Zharebtsov, S. Mechanical properties of Ti-6Al-4V titanium alloy with submicrocrystalline structure produced by severe plastic deformation / S. Zharebtsov, G. Salishchev, R. Galeyev, K. Maekawa // Materials Transactions. – 2005. - V. 46. - № 9. – P. 2020-2025.
143. Kumar, K. S. Mechanical behavior of nanocrystalline metals and alloys / K. S. Kumar, H. Swygenhoven, S. Suresh // Acta Materialia. – 2003. - V. 51. - №. 19. - P. 5743-5774.
144. Салтыков, С.А. Стереометрическая металлография / С. А. Салтыков – М: Металлургия, 1976. - 270 с.
145. Adams, B. L. Orientation imaging: The emergence of a new microscopy / B. L. Adams, S. I. Wright, K. Kunze // Metallurgical Transactions A. – 1993. – Vol. 24. – Issue 4. – P. 819-831.
146. Kokubo, T. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? / T. Kokubo, H. Takadama // Biomaterials. – 2006. – 27. – P. 2907-2915.
147. Formability and workability of metals: plastic instability and flow localization: ASM series in metal processing (Part 2) / S. L. Semiatin, J. J. Jonas. - American Society for Metals, 1984. - 299 p.
148. Semenova, I. P. The effect of equal-channel angular pressing on the structure and mechanical behavior of Ti-6Al-4V alloy / I. P. Semenova, G. I. Raab, L. R. Saitova, R. Z. Valiev // Mater. Sci. Eng. A. – 2004. - 387-389. – P. 805-808.
149. Semenova, I. P. Microstructural features and mechanical properties of the Ti-6Al-4V ELI alloy processed by severe plastic deformation / I. P. Semenova, L. R. Saitova,

G. I. Raab, A. I. Korshunov, Y. T. Zhu, T. C. Lowe, R. Z. Valiev // *Mat. Sci. Forum.* – 2006. - Vol. 503-504. – P. 757-762.

150. Дарков, А. В. Сопротивление материалов. / А. В. Дарков, Г. С. Шапиро. - М.: Высшая школа, 1975. - 654 с.

151. 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](http://www.science-education.ru/106-7774) (дата обращения: 24.07.2015).

152. Семенова, И. П. Эволюция структуры сплава ВТ6, подвергнутого равноканальному угловому прессованию / И. П. Семенова, Л. Р. Саитова, Р. К. Исламгалиев, Т. В. Доценко, А. Р. Кильмаметов, С. Л. Демаков, Р. З. Валиев // *ФММ.* – 2005. – том 100. - № 1. – С. 53-61.

153. Конева, Н. А. Классификация, эволюция и самоорганизация дислокационных структур в металлах и сплавах / Н. А. Конева // *Соросовский образовательный журнал.* – 1996. - № 6. – С. 99-107.

154. *Recrystallization and related annealing phenomena* / A. Rollett, F. J. Humphreys, G. S. Rohrer, M. Hatherly. - Elsevier, 2004. - 658 p.

155. Beyerlein, I. J. Texture evolution in equal-channel angular extrusion / I. J. Beyerlein, L. S. Tóth // *Progress in Materials Science.* – 2009. – 54. – P. 427-510.

156. Li, S. Texture formation during equal channel angular extrusion of fcc and bcc materials: comparison with simple shear / S. Li, I. J. Beyerlein, M. A. M. Bourke // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2005. – 394. – P. 66-77.

157. Сопротивление пластической деформации металлов и сплавов. Справочник. / П. И. Полухин, Г. Я. Гун, А. М. Галкин. - М.: Металлургия, 1976. - 488 с.

158. Структура деформированных металлов / М. Л. Бернштейн. - М.: Металлургия, 1977. – 431 с.
159. Valiev, R. Z. Paradox of strength and ductility in metals processed by severe plastic deformation / R. Z. Valiev, I. V. Alexandrov, Y. T. Zhu, T. C. Lowe // Joint Materials Research. – 2002. – V 1. – № 17. – P. 5-8.
160. Салищев, Г. А. Формирование субмикроструктурной структуры в титане при пластической деформации и ее влияние на механические свойства / Г. А. Салищев, О. Р. Валиахметов, Р. М. Галеев, С. П. Малышева // Металлы. – 1996. – № 4. - с. 86-91.
161. Жеребцов, С. В. Формирование субмикроструктурной структуры в титановых сплавах интенсивной пластической деформацией / С. В. Жеребцов, Р. М. Галеев, О. Р. Валиахметов О.Р. // Кузнечно-штамповочное производство. - 1999. – № 7. – С. 17-22.
162. Polyakova, V. Influence of annealing on the structure and mechanical properties of ultrafine-grained alloy Ti-6Al-7Nb, processed by severe plastic deformation / V. Polyakova, I. Semenova, R. Valiev // Materials Science Forum. – 2011. – 667-669. – P. 943-948.
163. 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.
164. Салищев, Г. А. Влияние отжига на демпфирование и упругость субмикроструктурного титана и его сплава ВТ8 / Г. А. Салищев, Р. М. Галеев, С. П. Малышева, С. Б. Михайлов, М. М. Мышляев // Физика металлов и металловедение. – 1999. – т. 87. – № 4. – С. 60-65.
165. Салищев, Г. А. Изменение модуля упругости при отжиге субмикроструктурного титана / Г. А. Салищев, Р. М. Галеев, С. П. Малышева,

С. Б. Михайлов, М. М. Мышляев // Физика металлов и металловедение. – 1998. – т. 83. – № 3. – С. 178-181.

166. Крюков, И. И. Межзеренные выделения в технически чистом титане (краткое сообщение) / И. И. Крюков, Е. В. Нестерова, В. В. Рыбин, А. И. Рыбников // Физика металлов и металловедение. – 1981. – т. 52. – № 4. – С. 880-882.

167. Малышева, С. П. Особенности изменения структуры и механических свойств субмикроструктурного титана при деформации в интервале температур (0.15-0.45)Тпл. / С. П. Малышева, Г. А. Салищев, Р. М. Галеев, В. Н. Даниленко, М. М. Мышляев, А. А. Попов // Физика металлов и металловедение. – 2003. – Т. 95. – № 4. С. 98-105.

168. Rack, H. J. Thermal stability of severe plastically deformed VT-6(Ti-6Al-4V) / H. J. Rack, J. Qazi, L. Allard, R. Valiev // Materials Science Forum. – 2008. – V. 584-586. – P. 893-898.

169. Titanium and titanium alloys: scientific and technological aspects (3 Volumes) / Edited by J. C. Williams, A. F. Belov. - New York: Plenum Press, 1982. – 2467 p.

170. Чукин, М. В. Анализ метода непрерывного деформационного наноструктурирования проволоки с использованием концепции технологического наследования / М. В. Чукин, А. Г. Корчунов, Э. М. Голубчик, М. А. Полякова, А. Е. Гулин // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. – 2012. – т. 40. – № 4. – С. 61-65.

171. Чукин, М. В. Применение методов формирования ультрадисперсной структуры при производстве высокопрочной сталемедной продукции / М. В. Чукин, М. А. Полякова, Д. Г. Емалеева, А. Е. Гулин // Сталь. – 2014. – № 4. – С. 100-103.

172. Raab, G. I. Development of SPD technologies and establishment of a production line for rod-shaped semiproducts out of nanostructured titanium for medical application



/ G. I. Raab, F. Z. Utyashev // Materials Science Forum. – 2010. – Vol. 667-669. – P. 1159-1164.

173. Nemat-Nasser, S. Mechanical properties and deformation mechanisms of a commercially pure titanium / S. Nemat-Nasser, W. G. Guo, J. Y. Cheng // Acta Mater. – 1999. – v. 47. – 13. – P. 3705.

174. Oliver, E. C. Intergranular stress evolution in titanium studied by neutron diffraction and self-consistent modelling / E. C. Oliver, M. R. Daymond, J. Quinta Da Fonseca, P. J. Withers // J. Neutron Res. – 2004. – 12. – P. 33-37.

175. Природа усталости металлов / В. С. Иванова, В. Ф. Терентьев. - М.: Металлургия, 1975. – 456 с.

176. Разрушение: кинетика, механизмы, общие закономерности: монография / Л. Р. Ботвина, М.: Наука, 2008. – 334 с.

177. Valiev, R. Z. Nanostructured titanium for biomedical applications / R. Z. Valiev, I. P. Semenova, V. V. Latysh, H. Rack, T. C. Lowe, J. Petruzelka, L. Dluhos, D. Hrusak, J. Sochova // Advance Engineering Materials. – 2008. – v. 8. – P. B15-B17.

178. 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. – 2014. - [doi:10.1016/j.jallcom.2014.11.115](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.11.115) (дата обращения 24.07.2015).

Date: 22.03.2015

## ACT

according to the results of approbation of nanostructured Ti-6Al-7Nb alloy for producing orthopedic implants

The PhD thesis of V.V. Polyakova devoted to the studies of peculiarities of ultrafine-grained structure formation in Ti-6Al-7Nb and Ti-6Al-4V ELI alloys via application of combined severe plastic deformation techniques is aimed at enhancement of functional properties including the strength and the fatigue resistance of products designed for medical purposes.

Nanostructured Ti-6Al-7Nb samples in the shape of rods with a diameter 14 mm were produced at the Institute of Physics of Advanced Materials of Ufa State Aviation Technical University (USATU). This alloy has an average size of structural elements of about 200 nm. The ultimate tensile strength is above 1450 MPa, and the fatigue endurance limit as measured during tension-compression on the basis of  $10^7$  cycles exceeds 650 MPa. The produced material has a significant margin of strength as compared to coarse-grained Ti-6Al-7Nb alloy, which is used in medical industry and has the ultimate tensile strength below 1000 MPa and the fatigue endurance limit of approximately 450 MPa.

Nanostructured Ti-6Al-7Nb rods may be potentially used for producing of the following products which are currently produced from coarse-grained Ti6Al4V alloy: modular and trapeziometacarpal joint replacement stems, femoral, tibial and cortical screws and other fasteners, etc. Superior mechanical properties of this alloy will allow to reduce the diameter of these products resulting in obvious positive medical effect and lower impact on patients during surgery and implant application itself.

The results obtained in the PhD thesis of V.V. Polyakova indicate unambiguously that UFG Ti6Al7Nb alloy may be used for the design of several components of cementless femoral hip joint revision system which upon property checking may be introduced in our production line. Due to the experimental results reported in the PhD. thesis of V.V Polyakova these tests will therefore be simplified and performed on the random basis only focussing on verification of results from Ms. Polyakova's thesis. This will significantly speed up the testing period and the process of introduction of respective products into the production line of our company.

Considering low toxicity, biocompatibility, high strength-to-weight ratio and fatigue endurance limit of nanostructured Ti-6Al-7Nb alloy, it can be undoubtedly recommended for producing of a wide range of medical implants to replace the employment of Ti6Al4V alloy.

On behalf of Beznoska company

  
 .....  
 Executive Director  
 BEZNOSKA s. r. o.  
 Dělnická 2727, 272 01 Kladno 2  
 IČ 437 74 946  
 DIČ CZ43774946  
 - 5 -



Dělnická 2727, 272 01 Kladno, Czech Republic  
 www.beznoska.cz  
 mailbox@beznoska.cz

Tel.: +420/ 312 660 670  
 Fax: +420/ 312 660 216, 312 662 464  
 Mobil: +420/ 602 666 503

IČO 43 77 49 46 – Zapsáno v obchodním rejstříku dne 7. 1. 1992, oddíl C, vložka 6672