

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

На правах рукописи

ПОЛЯКОВ АЛЕКСАНДР ВАДИМОВИЧ

**ЭВОЛЮЦИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ТЕХНИЧЕСКИ ЧИСТОГО ТИТАНА ПРИ РАВНОКАНАЛЬНОМ
УГЛОВЫМ ПРЕССОВАНИЕМ ПО СХЕМЕ «КОНФОРМ»**

05.16.01 – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
Заслуженный деятель науки РБ и РФ,
профессор, д.ф.-м.н. Валиев Р.З.

УФА-2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
ГЛАВА 1. Литературный обзор	8
1.1 Развитие РКУП для получения металлов с УМЗ структурой.....	10
1.2 Влияние комбинированной ИПД с использованием РКУП на структуру и свойства технически чистого титана.....	18
1.3 Свойства титана с УМЗ структурой и перспективы его применения	29
1.4 Постановка задачи	38
ГЛАВА 2. Материал и методы исследования.....	41
2.1 Материал исследования.....	41
2.2 ИПД-обработка методом РКУП-Конформ с последующим волочением.....	42
2.3 Анализ микроструктуры.....	44
2.3.1 Световая микроскопия	45
2.3.2 Электронная растровая микроскопия.....	46
2.3.3 Электронная просвечивающая микроскопия.....	47
2.3.4 Рентгеноструктурный анализ	48
2.4 Испытания механических свойств	49
2.4.1 Измерение микротвердости	49
2.4.2 Испытание на статическое растяжение.....	49
2.4.3 Усталостные испытания.....	52
2.5 Испытания медицинских кортикальных винтов УМЗ Ti Grade 4	53
2.6 Активность U2OS клеток на поверхности образцов УМЗ Ti Grade 4.....	54
ГЛАВА 3. Исследование получения УМЗ структуры в длинномерных титановых прутках методом РКУП-Конформ	55

3.1 Особенности процесса РКУП-Конформ для титановых прутков	55
3.2 Влияние температуры деформирования при РКУП-Конформ на структуру и механические свойства Ti Grade 4	58
3.3 Влияние степени деформации РКУП-Конформ на структуру и механические свойства Ti Grade 4	66
3.4 Выводы по главе	78
ГЛАВА 4. Исследование УМЗ титановых прутков после волочения.....	80
4.1 Процесс волочения УМЗ Ti для получения проволок	80
4.2 Микроструктура и механические свойства прутков Ti Grade 4 после РКУП-Конформ и последующего волочения	82
4.3 Механические свойства прутков и проволоки УМЗ титана	91
4.4 Усталостное поведение и особенности разрушения образцов УМЗ Ti Grade 4 при циклическом нагружении	96
4.5 Распределение механических свойств в прутках УМЗ титана Grade 4	100
4.6 Выводы по главе	105
ГЛАВА 5. Исследование медицинских изделий из УМЗ титана	106
5.1 Биомедицинские свойства УМЗ Ti Grade 4	106
5.2 Получение опытных изделий имплантатов и их аттестация	112
5.3 Апробация и клинические испытания имплантатов из УМЗ Ti Grade 4.....	120
5.4 Выводы по главе	122
Основные выводы по работе	123
Список сокращений и условных обозначений	125
Список литературы	127
Приложение	142

Введение

Благодаря специфичным физико-механическим и химическим характеристикам (низкий модуль упругости, превосходная коррозионная стойкость, высокая удельная прочность, немагнитность и др.), титан и его сплавы находят применение в различных отраслях промышленности. Обладая исключительной биосовместимостью, титан признан лучшим материалом для имплантатов в России и за рубежом [1]. При производстве медицинских изделий наибольшее применение имеет технически чистый титан и сплав Ti-6Al-4V (российский аналог ВТ6). Содержание легирующих элементов в Ti-6Al-4V дает материалу преимущественные характеристики статической и усталостной прочности, однако ионы алюминия и ванадия, имеющиеся в данном сплаве, оказывают токсичное воздействие на человеческий организм [1]. Вместе с тем, механические характеристики чистого титана значительно ниже уровня, достигаемого в титановых сплавах. Поэтому неизбежно растут требования к функциональным свойствам новых изделий, диктуемые стремлением к повышению качества жизни человека. В этой связи повышение статической прочности и долговечности титана является весьма актуальной задачей. Традиционные методы деформационно-термической обработки, такие как волочение, прокатка и др., не всегда позволяют достичь требуемых свойств, так как упрочнение обычно сопровождается значительным снижением пластичности, что снижает способность материала к сопротивлению усталости.

В последние годы большое внимание уделяется исследованиям нового подхода к повышению свойств металлов и сплавов, основанного на уменьшении размера зерна (кристаллитов) и формировании ультрамелкозернистой (УМЗ) (средний размер зерна менее 1 мкм) или нанокристаллической (НК) структуры (средний размер зерна менее 0,1 мкм), используя методы интенсивной пластической деформации (ИПД) [2,3,4]. Формирование в титане УМЗ структуры приводит не только к значительному повышению прочности и сопротивления

усталости, но и позволяет сохранить его пластичность на требуемом уровне. Одним из уже традиционных методов ИПД, с помощью которого возможно получение УМЗ структуры, является равноканальное угловое прессование (РКУП). Однако данный метод имеет низкий коэффициент использования материала, что существенно затрудняет его промышленное внедрение. При реализации РКУП отношение диаметра к длине получаемой цилиндрической заготовки равно примерно 0,2, но для промышленного получения медицинских имплантатов необходимы заготовки/прутки гораздо большей длины. Новой модификацией метода РКУП является РКУП-Конформ (РКУП-К), который позволяет получать заготовки длиной более метра [5]. При этом использование РКУП-К в комбинации с традиционными деформационными методами (прокатка, волочение и т. д.) позволяет получать прутковые полуфабрикаты с геометрическими размерами, востребованными промышленностью.

Использование УМЗ чистого титана с прочностными и усталостными свойствами, превосходящими аналогичные характеристики титановых сплавов, дает возможность создания медицинских имплантатов новой улучшенной конструкции с более высокой долговечностью и биосовместимостью. В то же время разработка более технологичной модификации РКУП по схеме «Конформ» позволит получать прутки из УМЗ титана в промышленных масштабах.

Таким образом, **целью** работы является установление режимов РКУП-Конформ с последующим волочением для формирования ультрамелкозернистой структуры в технически чистом титане марки Grade 4 и повышения его механических и усталостных свойств, а также совершенствования на этой основе технологии получения длинномерных прутков, пригодных для изготовления имплантатов в промышленных условиях.

Научная новизна

1. Выявлены закономерности формирования УМЗ структуры в технически чистом титане Grade 4 в зависимости от условий деформирования (температуры и степени деформации) в процессе РКУП по схеме «Конформ».

2. Определены режимы деформации титана Grade 4, обеспечивающие получение изотропной УМЗ структуры и повышенных механических свойств при обработке, включающей РКУП-К и последующее волочение, а также представлено их физическое обоснование.
3. Впервые установлены особенности эволюции УМЗ структуры и механических свойств в титане Grade 4, подвергнутом волочению, в зависимости от степени накопленной деформации в процессе предварительного РКУП-К.
4. Впервые получена нанокристаллическая структура (средний размер зерен менее 80 нм) в прутках титана Grade 4, обеспечивающая рекордные значения прочности и пластичности ($\sigma_b = 1365$ МПа и $\delta = 15$ %) для технически чистого титана.

Практическая значимость

Показано, что использование метода РКУП-Конформ с последующим волочением позволяет получать длинномерные прутки (длиной до 3 метров) из УМЗ технически чистого титана Grade 4 с пределом прочности 1350 МПа, пределом выносливости 620 МПа (база 10^7 циклов) и уникальной биосовместимостью для широкого промышленного использования. На основе выполненных исследований в ООО «НаноMeT» создана технология, которая успешно применена компанией при производстве прутков УМЗ титана для российских и зарубежных заказчиков.

УГАТУ совместно с ООО «КОНМЕТ» (Москва) был сертифицирован набор дентальных имплантатов «НаноДентал№1» из УМЗ титана для производства и применения в России. Были проведены испытания дентальных имплантатов «НаноДентал_№1» в отделении хирургической стоматологии Клинической стоматологической поликлиники Башкирского государственного медицинского университета и в отделении хирургической стоматологии Клинического центра стоматологии Федерального медико-биологического агентства.

Было получено положительное заключение о возможности применения дентальных имплантатов из «Набора имплантатов из наноструктурного титана

НаноДентал_№1» ТУ 9398-009-02069438-2010 в лечебно-профилактических учреждениях на территории Российской Федерации.

Имплантаты из прутков НС титана производства ООО «НаноMeT» успешно изготавливают компании «Basic Dental» (США) и «Timplant» (Чешская Республика). На данный момент более 7000 имплантатов марки Nanoimplant[®] установлено пациентам, которые показывают превосходные результаты [6].

Положения и результаты, выносимые на защиту

1. Режимы деформирования титана Grade 4 в процессе РКУП-К, обеспечивающие формирование УМЗ структуры и рекордные механические свойства при статической и циклической нагрузке в прутках длиной более 3 м и диаметром от 3 до 6 мм.
2. Особенности эволюции микроструктуры в технически чистом титане Grade 4 в зависимости от степени деформации (ε от 0,7 до 7,0) и температуры деформации (от 150 до 450 °С) в ходе комбинированной обработки, включающей РКУП-Конформ и последующее волочение.
3. Зависимость механических свойств титана Grade 4 при статическом растяжении и усталостной нагрузке от условий деформации в процессе РКУП-Конформ с последующим волочением.
4. Результаты исследований усталостных свойств и характера разрушения УМЗ Ti Grade 4 на гладких образцах.
5. Результаты оценки функциональных свойств опытных медицинских изделий из УМЗ титана, полученного по разработанной на основе результатов настоящей работы технологии.

Автор признателен сотрудникам Научно-исследовательского института физики перспективных материалов ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный авиационный технический университет», где была выполнена большая часть данной работы, а также сотрудникам кафедры сопротивления материалов ФГБОУ ВПО «УГАТУ», компании «Timplant» (Чешская Республика), ООО «НаноMeT» и других организаций за сотрудничество в проведении исследований и практической реализации результатов.

ГЛАВА 1. Литературный обзор

Повышение прочности металлических материалов по сей день остается весьма актуальной задачей. Известными способами повышения прочности сплавов являются легирование, упрочняющая термическая и термомеханическая обработки [7,8]. Использование легирующих элементов и создание, таким образом, новых сплавов, является традиционным для металловедения, но применительно к медицине имеет ряд ограничений, связанных с вредным для организма влиянием многих легирующих элементов. Повышение прочности сплавов методами термической обработки за счет управления морфологией, количеством фазовых составляющих и выделением вторых фаз хорошо изучено и возможно только до определенных пределов [7]. Кроме того, данный способ не может быть использован для чистых металлов. Традиционные способы пластической деформации металлов, такие как ковка, прокатка, протяжка, волочение и др. приводят к измельчению структуры и повышению прочностных характеристик. Однако при этом зачастую формируется текстура и происходит значительное снижение пластичности материалов, что отрицательно сказывается на последующем практическом использовании заготовок металлов, упрочненных такими методами [9]. В последние годы XX века был предложен новый подход повышения прочности, основанный на уменьшении размера зерен (кристаллитов), в структуре металла, до нанометрического размера, что приводит к кардинальному изменению поведения материала и повышению прочностных свойств [10-16].

Наиболее перспективным способом получения такой УМЗ структуры в объеме металла в настоящее время является ИПД. Сущность метода заключается в том, что при ИПД металл подвергается очень большой пластической деформации ($\epsilon \geq 4-6$) в условиях высоких приложенных давлений [2,3]. Методы ИПД могут обеспечить формирование УМЗ структуры в различных объемных материалах. Однако получаемый размер зерен и характер формирующейся структуры зависит от применяемого метода, режимов обработки, химического и

фазового состава, исходной микроструктуры материала. Существует ряд требований [2], которые необходимо учитывать для получения наноструктуры в объемных заготовках при использовании методов ИПД. Прежде всего, это возможность формирования наноструктур, содержащих преимущественно большеугловые границы (БУГ), так как именно они приводят к значительным изменениям свойств металлических материалов. Другим аспектом является однородность получаемой структуры по объему заготовки, что является необходимым условием для обеспечения стабильности свойств. Немаловажным фактором является и отсутствие механических повреждений или разрушения заготовки. Однако эти требования не могут быть реализованы при использовании обычных методов обработки металлов давлением [14]. Для получения объемных материалов с наноструктурой необходимо применять специальные схемы деформирования, позволяющие достигать большой пластической деформации при относительно низких температурах [2,15,16]. Формирование УМЗ структуры в титане возможно различными методами ИПД, включая кручение под высоким давлением, всестороннюю ковку, равноканальное угловое прессование и другие, что приводит к повышению его механических свойств [17-25]. Влияние интенсивной пластической деформации на структуру технически чистого титана выражается в сильном измельчении структуры материала и накоплении высокой плотности дефектов кристаллического строения. Наибольшего измельчения структуры (минимальный размер зёрен/субзёрен составлял 80 нм) удалось достигнуть при интенсивной пластической деформации кручением [19,20]. Однако таким способом, возможно, получать только маленькие образцы для фундаментальных исследований. При всесторонней ковке формируется однородная структура с равноосными зёрнами/субзёрнами, размер которых достигает 300-400 нм [17,18]. Равноканальное угловое прессование, используя разные режимы обработки, приводит к уменьшению размеров зерен до 200 нм [22-25]. Однако метод РКУП также имеет ряд недостатков, ограничивающих его промышленное использование для получения объемных наноструктурных материалов.

1.1 Развитие РКУП для получения металлов с УМЗ структурой

Одним из перспективных методов ИПД, активно развиваемых для получения объемных материалов с УМЗ структурой, является РКУП. Данный метод, реализующий деформацию массивных заготовок простым сдвигом, был предложен в 70-80-х годах 20-го столетия В.М. Сегалом с сотрудниками [26] и впервые разработан и использован для опытного получения УМЗ структур в начале 90-х годов Р.З. Валиевым с соавторами [27]. Эти эксперименты явились основой для создания объёмных наноструктурных металлов с повышенными механическими и функциональными свойствами, используя методы РКУП [2,11, 21,28,29].

На сегодняшний день РКУП является наиболее широко распространённым способом ИПД, позволяющим сформировать УМЗ структуру в объеме металла. Известно, что РКУП предполагает многоцикловую обработку прессованием одной заготовки в оснастке с пересекающимися под углом Φ каналами (Рисунок 1.1.1).

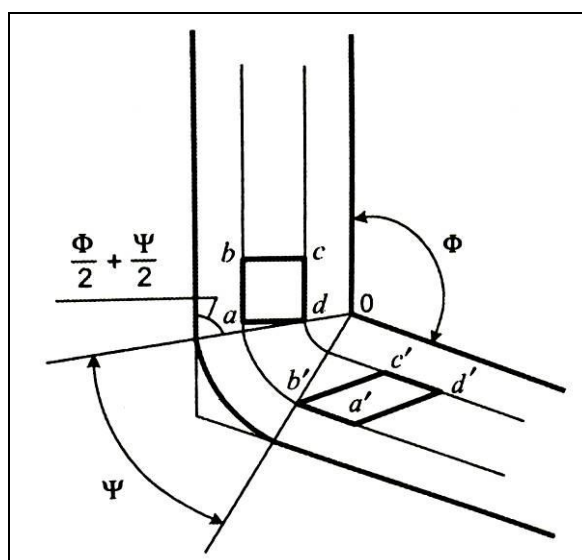


Рисунок 1.1.1 – Принципиальная схема деформации методом РКУП [2]

При РКУП заготовка деформируется по схеме простого сдвига в условиях ротационного течения материала и системе действующих активных и реактивных сил (Рисунок 1.1.2).

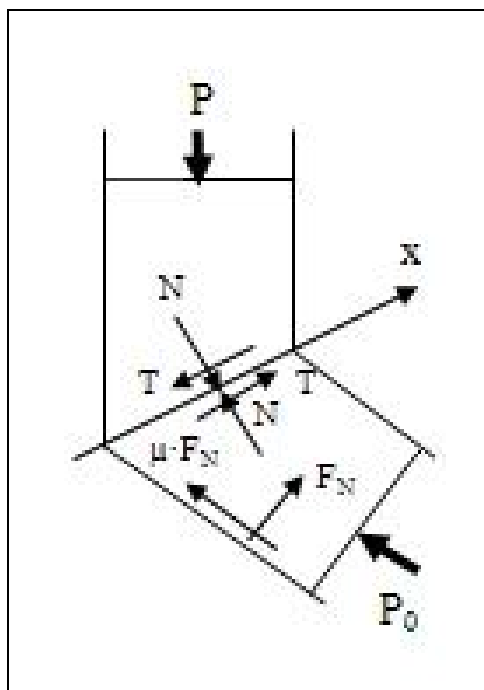


Рисунок 1.1.2 – Схема действующих сил при РКУП [30]

Анализ механики процесса РКУП развивается в работах В. М. Сегала [31-33], позднее Г. И. Раабом с соавторами [30] и А. В. Боткиным [34]. В основу проводимых исследований положено исследование течения материала с использованием линий течения, касательными к которым являются направления скоростей принципиальных деформаций сдвига. Считается, что если эти скорости равны вдоль двух взаимно перпендикулярных направлений, соответствующих линиям течения, то реализуется ситуация чистого сдвига, а если нет, то ситуация простого сдвига. Как правило, течение материала может быть описано суперпозицией чистого и простого сдвига.

Общее соотношение, позволяющее рассчитывать степень деформации металлической заготовки при РКУ прессовании за n проходов, имеет следующий вид [28,35]:

$$\varepsilon_n = \frac{n}{\sqrt{3}} \cdot \left(2 \operatorname{ctg} \left(\frac{\Phi}{2} + \frac{\Psi}{2} \right) + \psi \cdot \operatorname{cosec} \left(\frac{\Phi}{2} + \frac{\Psi}{2} \right) \right) \quad (1.1)$$

Важную роль при формировании УМЗ структуры в объемных металлах в процессе РКУП играет маршрут деформации [28]. Маршрутом деформации называется последовательность определенных углов поворота заготовки относительно продольной оси между проходами через оснастку прессования. Поворот заготовки перед каждым последующем циклом деформации на угол, равный нулю, определяет маршрут «А», для маршрута «В» угол поворота заготовки равен 90°, а для маршрута «С» он составляет 180°. Маршрут В является одним из наиболее эффективных для формирования УМЗ структуры в ходе РКУП [36,37]. Впоследствии были выделены две разновидности маршрута В. Первый, называемый «В_а», предполагает поочередный поворот на 90° между циклами влево (против часовой стрелки), смотря по направлению движения заготовки, и вправо (по часовой стрелке). Второй, именуемый как «В_с», обуславливает поворот заготовки каждый раз только в одну сторону. Поворот на 90° перед каждым следующим проходом обеспечивает в заготовке наилучшее изменение плоскостей сдвига для немонотонной деформации. При этом эффекты возврата (например, Баушингера) проявляются слабо, и в таких условиях увеличение дислокационной плотности структуры происходит более интенсивно. В результате немонотонности РКУП, частота межфрагментных сдвигов увеличивается, что повышает вклад в деформацию линейных и ротационных мод, и усиливает процесс формирования высокоугловых границ и УМЗ структуры [30]. Обеспечить однородное и эффективное формирование УМЗ структуры в объемных заготовках методом РКУП возможно, только определив совокупность таких факторов, как маршрут прессования, скорость и степень деформации (обычно минимальное число циклов n равно 4-8 для разных материалов), температуру обработки, а также геометрию и трибологические параметры оснастки.

В последнее время происходит активное развитие уже традиционного способа РКУП. Основными направлениями такого развития являются повышение интенсивности и эффективности измельчения структуры, применение ИПД к

труднодеформируемым материалам, получение бездефектных заготовок, увеличение габаритов получаемых объемных заготовок, получение длинномерных прутков и листовых заготовок, приближение процесса получения к условиям промышленного производства. Наиболее важные направления и основные результаты этих недавних разработок рассмотрены в обзорных работах [2,3,28]. Особо следует отметить такие варианты, как РКУП с противодавлением, РКУП в оснастке с параллельными каналами и РКУП-Конформ.

РКУП с противодавлением представлено как путь уменьшения растягивающих напряжений в заготовке и, как результат, снижения склонности заготовки к образованию макротрещин и разрушению. Принципиальная схема и общий вид установки представлены на рисунке 1.1.3. В работе [38] исследованы процессы формирования дефектов в объемной заготовке алюминиевого сплава АА6061, подвергнутого РКУП с противодавлением. Проанализировано влияние противодавления, равного 80 МПа, на возможность предотвращения разрушения заготовок. Проведенные исследования показали, что в процессе перемещения в оснастке на поверхности заготовки, контактирующей с внутренним углом пересечения каналов, происходит резкое изменение характера напряжений на растягивающие. Это приводит к образованию на поверхности макротрещин и

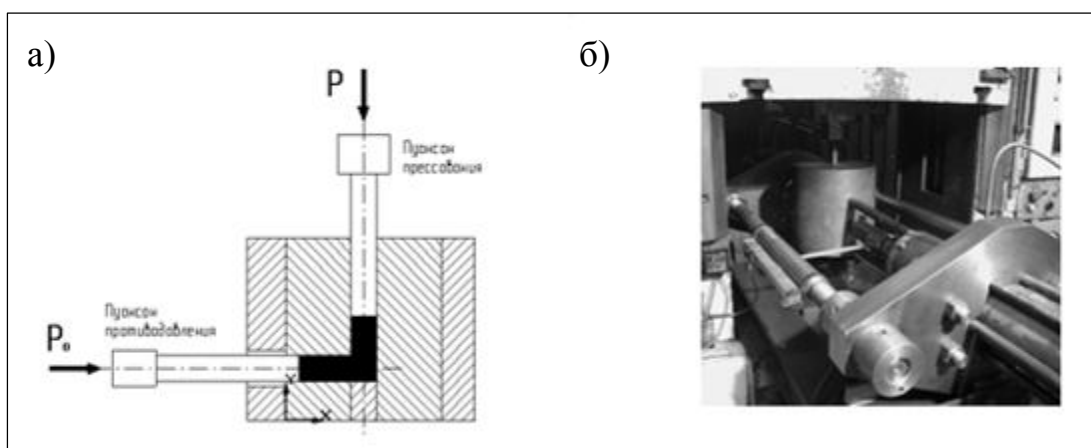


Рисунок 1.1.3 – Принципиальная схема РКУП с противодавлением - а) и общий вид оснастки - б) [30]

разрушению заготовки после 7 проходов. Показано, что противодавление способствует увеличению накопленной степени деформации и препятствует разрушению заготовки в процессе РКУП. Приложение противодавления обеспечивает не менее 10 проходов без разрушения. Сопоставление результатов исследований микроструктурных и механических испытаний, а также влияния противодавления на структуру массивных заготовок 99,9% Cu, подвергнутых 16 проходам РКУП при комнатной температуре с противодавлением и без, показали, что противодавление способствует уменьшению среднего размера зерен до значений ниже 200 нм [39]. При этом с противодавлением увеличивается доля большеугловых границ в структуре материала. В то время как при его отсутствии средний размер фрагментов составлял не менее 280 нм. К тому же наличие противодавления при РКУП положительно влияет на однородность получаемой УМЗ структуры и, соответственно, приводит к более высоким прочностным свойствам. Таким образом, результаты исследований свидетельствуют о положительном влиянии противодавления на эффективность процесса РКУП для формирования наноструктур и характеристики образцов получаемых УМЗ металлов.

Еще одним перспективным методом является РКУП в параллельных каналах (РКУП-ПК), направленный на получение УМЗ заготовок с высоким коэффициентом использования металла (КИМ). Технической особенностью РКУП-ПК является реализация сдвиговой деформации в двух очагах, соответствующих двум последовательным пересечениям каналов в оснастке (Рисунок 1.1.4). Основные преимущества РКУП-ПК связаны с сочетанием повышенных параметров эффективности формирования УМЗ структуры и производительности. Первые описания способа РКУП в оснастке с параллельными каналами представлены в работах [40-43]. В результате РКУП-ПК существенно уменьшается число проходов, необходимое для обеспечения однородной УМЗ структуры.

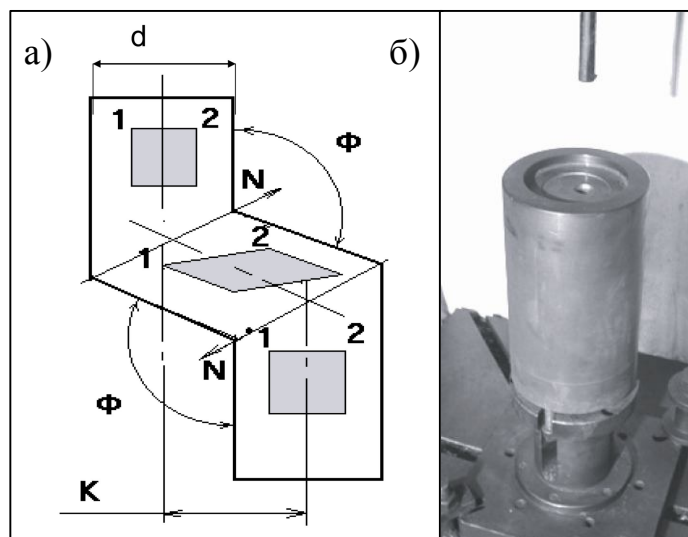


Рисунок 1.1.4 – Схема РКУП с параллельными каналами (а) и общий вид оснастки (б) [43]

Важным параметром в данной схеме РКУП, кроме угла пересечения каналов Φ , является расстояние между осями параллельных каналов K . Указанные параметры оснастки влияют на характер течения материала и напряженно-деформированное состояние. С возрастанием параметра K и угла Φ однородность структуры возрастает. В работе [41] с использованием компьютерного моделирования исследовалось влияние этих параметров на однородность течения материала медной заготовки. Установлено, что остаточная деформация после 1-го прохода примерно равна 2. Результаты моделирования подтверждаются и экспериментальными исследованиями. Другим интересным результатом, полученным при исследовании течения материала в ходе реализации схемы РКУП-ПК, является отсутствие искаженности сетки, нанесенной предварительно на внутреннюю поверхность вертикального разреза заготовки [41], что говорит об однородности течения материала. Результаты моделирования были использованы при конструировании соответствующей оснастки, которая позволяет проводить РКУП-ПК при температурах вплоть до 500 °С. (Рисунок 1.1.4 б). Было проведено 4 прохода на заготовках меди и титана. Исследования полученных образцов методом ПЭМ показали, что сформировавшиеся УМЗ структуры соответствуют восьми проходам обычного РКУП. Данное направление развития метода РКУП

имеет большую практическую ценность, поскольку демонстрирует возможность существенного повышения КИМ при РКУП-ПК, сохраняя высокую эффективность получения однородной УМЗ структуры [42].

Другим, новым направлением развития метода РКУП является модификация, называемая РКУП-Конформ (РКУП-К) [5,44,45] и предназначенная для производства объемных заготовок-прутков с УМЗ структурой в более крупных масштабах. Разработанный в 70-х годах прошлого века «конформ» процесс применяется для непрерывной экструзии проволоки [46]. Для формирования УМЗ структуры «конформ» процесс был совмещен с РКУП [5]. При реализации РКУП-К для создания сил трения, обеспечивающих движение заготовки, используется та же идея, что и при традиционном «конформ» процессе [46]. В то же время при РКУП-К предусматривается возможность многократного прохождения заготовки через оснастку с пересекающимися каналами. Схема РКУП-К метода и экспериментальная установка для реализации процесса представлены на рисунке. 1.1.5.

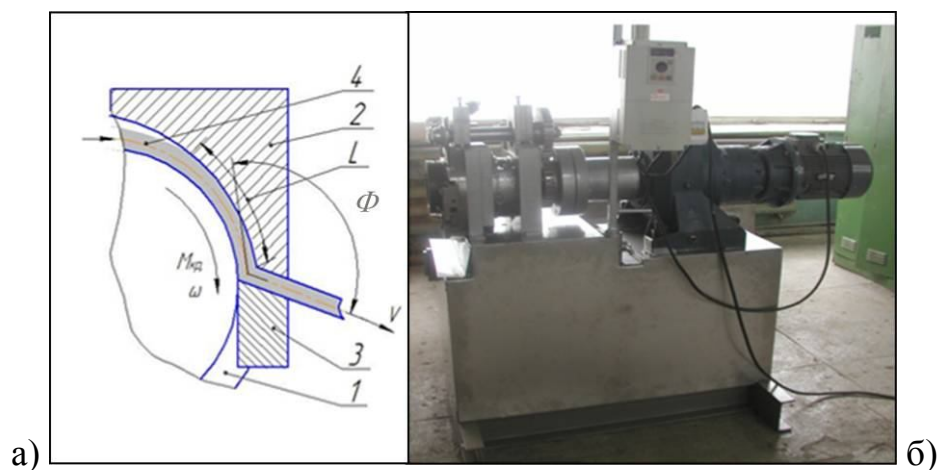


Рисунок 1.1.5 – Принципиальная схема РКУП-К а) и опытно-экспериментальная установка б):

1 - ротор с гравюрой; 2 – прижим; 3 – упор, 4 – заготовка;
 L – длина дуги захвата заготовки, $M_{кр}$ - крутящий момент;
 ω - угловая скорость [30]

Данное направление развития метода РКУП направлено на практическую реализацию идеи повышения свойств металлических материалов, путем формирования УМЗ структуры. Существует ряд преимуществ этого варианта РКУП для получения УМЗ материалов в виде прутков или проволоки, среди которых наиболее важными являются: возможность осуществления непрерывности процесса и использование активных сил трения, действующих в канавке колеса, вместо пуансона, проталкивающего заготовку при обычном РКУП. Это приводит к снижению сил прессования и энергозатрат. Эти два обстоятельства весьма значимы для создания промышленных технологий.

Между заготовкой и поверхностями канала колеса при вращении возникают силы трения, которые заставляют заготовку перемещаться вслед за валом. Ограничительная оснастка направляет заготовку в пересекающийся под углом канал, образуемый неподвижными частями оснастки, где материал испытывает сдвиговую деформацию, как и при традиционном РКУП. Наиболее значимыми параметрами процесса РКУП-К являются: длина дуги захвата заготовки – L (мм), создающаяся за счет эксцентриситета рабочих поверхностей колеса и прижима; крутящий момент на роторе – $M_{кр}$ (Н·м); угловая скорость вращения – ω (с⁻¹); скорость прессования заготовок – V (м с⁻¹) и угол пересечения каналов – Φ (Рисунок 1.1.5). Важным этапом разработки было создание специального оборудования – установки для РКУП-К, что позволило реализовать этот метод на практике. Установка включает в себя энергосиловой агрегат, создающий необходимый крутящий момент, деформирующий блок, обеспечивающий заданные условия прессования, и станину. Крутящий момент непосредственно через муфту передается на рабочий вал деформирующего блока. Выбор такой компоновки обеспечивает при передаче крутящего момента высокий КПД, а также свободный доступ при проведении экспериментальных работ и техническом обслуживании основных узлов.

В работе [5] проволоку длиной более 1 м и диаметром 3-4 мм из крупнозернистого коммерчески чистого Al (99.95%) подвергали обработке РКУП-К при комнатной температуре. Деформацию осуществляли по маршруту С с 1-го

по 4-й проход. В исходном состоянии средний размер зерен составлял 5-7 мкм. При РКУП-К исходное круглое сечение заготовок приобретает прямоугольную форму. При этом сечение приобретает форму канавки колеса. После чего сила трения на единицу длины проволоки увеличивается в связи с увеличением контактной зоны между поверхностью желоба и поверхностью проволоки. Силы трения подводят проволоку к пересекающемуся каналу в неподвижной матрице и приводят к ее деформации. На этом этапе деформационный процесс похож на традиционный процесс РКУП.

Исследования методом ПЭМ показали [5], что получаемые при реализации РКУП-К микроструктура и свойства материала являются типичными для традиционного процесса РКУП. Результаты свидетельствуют о том, что РКУП-К имеет большие перспективы и может быть эффективно использован для формирования УМЗ структуры и повышения свойств металлических длинномерных изделий и проволоки.

1.2 Влияние комбинированной ИПД с использованием РКУП на структуру и свойства технически чистого титана

Для титановых материалов особый интерес имеет сочетание РКУП с последующей деформационно-термической обработкой (ДТО) прокаткой, экструзией, волочением и т.п. Результаты недавних исследований показали, что применение комбинированного метода, включающего РКУП и ДТО, позволяет не только существенно повысить механические свойства титана за счет накопления и развития дефектной структуры до равновесного УМЗ состояния, но и получить полуфабрикаты необходимых размеров и формы [22-25,47-55]. В то же время применение такого подхода для изготовления прутков-полуфабрикатов наноструктурного титана требует определения оптимальных режимов обработки исходных крупнозернистых (КЗ) заготовок (температуры, скорости, степени

деформирования и др.). Для этого необходимо установление взаимосвязи между изменениями, происходящими в структуре металла в процессе деформации, и уровнем получаемых механических свойств. Известно, что для изготовления изделий, применяемых в стоматологии, ортопедии и травматологии, обычно используются прутки до 4 м. Например, при сборке металлических конструкций для восстановления позвоночника используется крепеж с метрической резьбой М4-М8. Как правило, это разнообразные винты и шпильки. В стоматологии это дентальные имплантаты. Для их изготовления необходимы прутки, которые впоследствии обрабатываются на специализированных автоматических токарных станках [56]. Для получения таких длинномерных УМЗ прутков необходим также поиск специальных подходов для обеспечения однородности формируемой структуры и высокого уровня механических свойств.

В последнее время большое внимание уделяется процессам ИПД, проводимым в сочетании с термомеханическими обработками. Такая обработка во многих случаях позволяет дополнительно повысить механические свойства и измельчить структуру [22-24]. В этой связи целесообразным становится использование обработки, сочетающей ИПД и традиционные виды термомеханической обработки, такие как экструдирование, теплая и холодная прокатка, ковка, волочение и т.д.

В ряде работ уже была продемонстрирована возможность дополнительного упрочнения титана, используя сочетание ИПД и традиционных термомеханических обработок [22-24, 57]. Например, авторы [24] исследовали структуру и механические свойства наноструктурного титана, полученного двухступенчатой ИПД – теплым РКУП и последующей холодной прокаткой. 8 проходов РКУП были проведены по маршруту Вс при температуре 400°-450°С на оснастке с углом пересечения каналов 90°. Прокатка после РКУП проводилась при комнатной температуре до достижения степени деформации около 73%. Исследования проводили методами ПЭМ и рентгеноструктурного анализа (РСА), в ходе которых систематически изучали дефектную структуру, включая границы зерен и субзерен, распределение дислокаций и их эволюцию в процессе ИПД.

Показано, что структурная эволюция титана, обработанного данным способом, имеет неоднородность на зеренно/субзеренном уровне, приводящую к иерархии наноструктуры. Размер зерен варьировался от 100 до 600 нм. Крупные зерна (>320 нм) содержали субзерна, которые могли, в свою очередь, иметь дислокационные ячейки. В зернах с размером от 100 до 300 нм наблюдалась ячеистая структура без промежуточных субзерен. Зерна и субзерна размером менее чем 150 нм не содержали дислокационных ячеек, а зерна размером менее 100 нм были свободны от решеточных дислокаций. Средний арифметический размер кристаллитов, определенный РСА, составлял около 40 нм, что согласуется с данными ПЭМ, где средний размер дислокационной ячейки составлял около 45 нм. Предел прочности (σ_B) и предел текучести ($\sigma_{0,2}$) после РКУП и прокатки составлял 1000 МПа и 900 МПа, соответственно.

Авторы [22] исследовали влияние исходной микроструктуры на эволюцию структуры и механических свойств титана во время холодной прокатки. Были исследованы заготовки с различной исходной структурой: крупнозернистое состояние (КЗ) и УМЗ состояние после 8 проходов РКУП. Показано, что исходная УМЗ структура имела благоприятное влияние на механические свойства, формирующиеся после холодной прокатки. Было установлено, что прутки с УМЗ структурой имеют более высокую прочность, и более высокую пластичность после проведения холодной прокатки с различной степенью деформации. ПЭМ исследования показали, что титановые прутки с исходной УМЗ структурой имели после холодной прокатки более мелкую и равноосную микроструктуру, по сравнению с прутками, имеющими исходную КЗ структуру.

Авторы [23,24] исследовали микроструктуру и механические свойства чистого титана, полученного РКУП и холодной экструзией (ХЭ). РКУП (8 проходов) по маршруту Вс при температуре 450°-400°С и угле пересечения каналов 90° в оснастке было использовано в сочетании с холодной экструзией с накопленной степенью деформации от 47% до 75%. Анализ микроструктуры методом ПЭМ показал, что после 8 проходов РКУП в поперечном сечении наблюдаются равноосные зерна с высоко- и малоугловыми границами, что

характерно для материалов, обработанных РКУП. Однако в продольном сечении были видны удлиненные зерна. Это может быть связано с увеличенными габаритами заготовки (в предыдущих исследованиях заготовки имели диаметр 20 мм, а в настоящем – 26 мм). После холодной экструзии в поперечном сечении остаются равноосными, а в продольном сечении зерна вытянуты вдоль направления экструдирования (Рисунок 1.2).

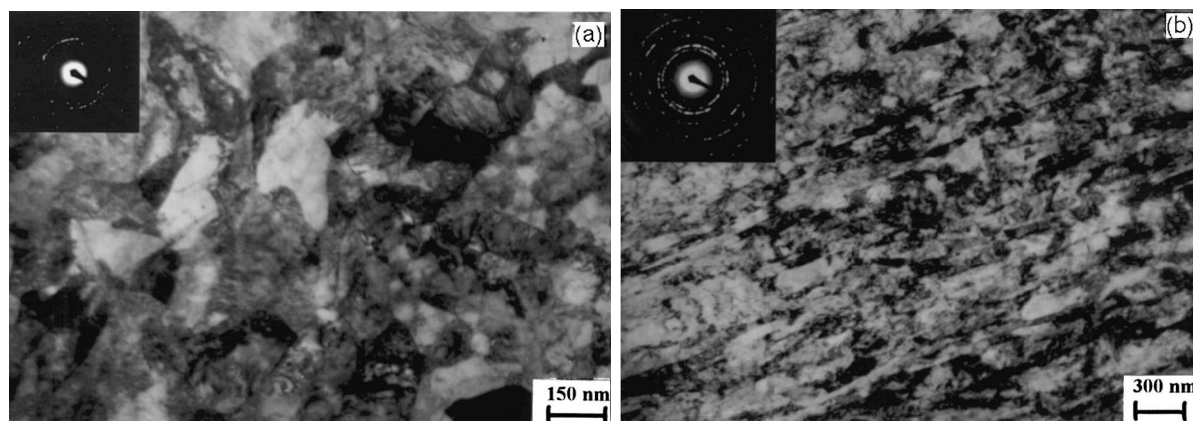


Рисунок 1.2 – Микроструктура титана в поперечном (а) и продольном (б) сечениях после 8 проходов РКУП и последующей холодной экструзии со степенью деформации 75% [23]

Как показали результаты исследований, в работе [22] обработанный таким образом титан термически стабилен при температурах до 300°C: отжиг при этой температуре приводит к повышению пластичности без существенного снижения прочности. Анализ механических свойств, приведенный в таблице 1.1, свидетельствует о значительном увеличении прочности в результате проведенной комбинированной обработки, в итоге, почти в 2 раза, по сравнению с исходным КЗ состоянием.

Авторы [58] исследовали комбинацию двух видов ИПД (РКУП и кручение под высоким давлением) для получения УМЗ состояния в титане. В работе показано, что ИПДК (диаметр дисков 20 мм, толщина – 2 мм, давление 1,5 ГПа, 3 поворота при комнатной температуре или 450°C) следующим за РКУП можно дополнительно улучшить зеренную структуру и повысить прочность чистого

титана. РКУП (температура 450 °С, угол пересечения каналов 90°, 7 проходов) уменьшает размер зерна до 300 нм.

Таблица 1.1 – Механические свойства титана, обработанного ИПД в сочетании с холодной экструзией [23]

Состояние	Микротвердость, МПа		$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	ψ , %
	Попер. сеч	Прод. сеч				
Исходное КЗ	1800	1800	380	460	27	69
РКУП 8 проходов	2700	2810	640	710	14	61
РКУП 8 + ХЭ 47%	2880	2940	910	930	-	55
РКУП 8 + ХЭ 75%	3230	3350	970	1050	8	42

Последующая обработка ИПДК при комнатной температуре повышает плотность дислокаций, дополнительно измельчает структуру и создает неравновесные границы зерен. При этом микротвердость повысилась на 33 % по сравнению с РКУП состоянием. ИПДК при повышенной температуре (450 °С) после РКУП также показало повышение микротвердости, прочности и пластичности (таблица 1.2).

Таблица 1.2 – Механические свойства титана в различном состоянии [58]

Состояние	Микротвердость, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %
Исходное	1800	440	480	24
РКУП (500°-450°С)	2350	520	540	16
РКУП + ИПДК (450°)	2700	530	640	30
РКУП + ИПДК (20°С)	3120	625	730	25

Во всех исследованиях по ИПД Ti показано существенное повышение уровня прочностных свойств (практически в 2 и более раза по сравнению с исходным состоянием). При этом доказано благоприятное влияние РКУП на дальнейшее формирование УМЗ структуры после холодной деформации прокаткой, которое заключается в формировании более равноосной зеренной микроструктуры и повышении прочностных и пластических свойств титана.

Двухступенчатый процесс обработки активирует два механизма упрочнения: уменьшение размера зерна и повышение плотности дислокаций. Титановые заготовки, полученные разными способами ИПД в комбинации с экструзией и прокаткой, демонстрируют высокий уровень механических свойств, почти в 2 раза выше по сравнению с исходным КЗ состоянием (таблица 1.3).

Таблица 1.3 – Механические свойства титана, обработанного комбинированными методами ИПД

Состояние	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	ψ , %	источник
Исходное КЗ	380	460	27	69	[23]
РКУП + ХЭ 47%	910	930	-	55	[23]
РКУП + ХЭ 75%	970	1050	8	42	[23]
РКУП + прокатка (75%)	1020	1150	8		[23,24]
Свободная ковка (размер зерна 0,1 мкм)+ прокатка	715	875	18	63	[59]
КЗ (50 мкм)+ прокатка	570	720	13	60	[59]

Таким образом, в большинстве работ установлена возможность дополнительного упрочнения чистого титана, используя сочетание РКУП и традиционных термомеханических обработок. При этом доказано благоприятное

влияние РКУП на формирование УМЗ структуры после дополнительной деформации прокаткой, которое заключается в формировании более равноосной и однородной по всей длине прутка УМЗ структуры. Сохранение достаточной пластичности УМЗ титана после РКУП позволяет провести формообразующие операции термомеханической обработки, которые способствуют дополнительному измельчению зеренной структуры заготовки, формированию высокой плотности дислокаций, тем самым повышению прочностных и пластических свойств титана. Использование комбинированных методов обработки титана открывает путь для получения наноструктурных титановых полуфабрикатов для практического применения.

В недавних работах [60,61] было показано, что под действием холодной прокатки в технически чистом титане Grade 2 происходит формирование двойниковой структуры с повышенной плотностью дислокаций. С увеличением степени деформации до 88% происходит трансформация структуры и образование малоугловых границ зерен. Вместе с тем, можно сделать вывод о важности комбинации РКУП с последующим традиционным деформационным процессом, например, прокаткой, так как именно за счет немоности воздействия при комбинации с дополнительной обработкой возможно формирование УМЗ структуры с повышенной долей большеугловых границ зерен. При деформации методом РКУП происходит значительная трансформация микроструктуры. В работе [48] было рассмотрено влияние на эволюцию структуры и свойств Ti числа проходов при РКУП, а также его комбинации с традиционными методами обработки давлением. При этом было показано, что значения усилий деформирования и сопротивление деформации возрастают уже при небольших степенях деформации и в дальнейшем, с увеличением степени накопленной деформации (числа проходов), мало меняются. Фактически эти характеристики стабилизируются в зоне 4, 6 проходов, что объясняется формированием на этой стадии относительно равноосной УМЗ структуры (Рисунок 1.2.1) со средним размером зерна 500-700 нм. Формирование УМЗ структуры с таким размером зерен на стадии РКУП дает заметное упрочнение материала, а последующая

операция ДТО с суммарной накопленной деформацией 60% за счет дополнительного измельчения зерен до 150 нм, увеличения плотности дислокаций и накопления других дефектов кристаллической решетки обеспечивает дополнительное упрочнение.

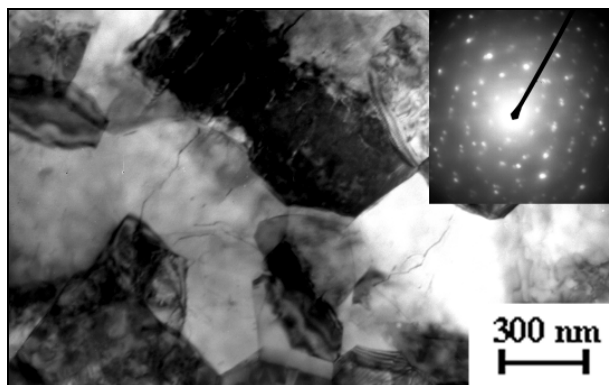


Рисунок 1.2.1 – Микроструктура титана Grade 2 после РКУП 4 проходов, поперечное сечение, ПЭМ [48]

Также в работе [48] было показано, что структура образцов заготовок в поперечном сечении под действием комбинированной обработки, сочетающей РКУП, протяжку и волочение, становится однородной и равноосной. Средний размер зерен при этом составляет 100 нм. Однако в продольном сечении формируется текстура в направлении деформации (Рисунок 1.2.2).

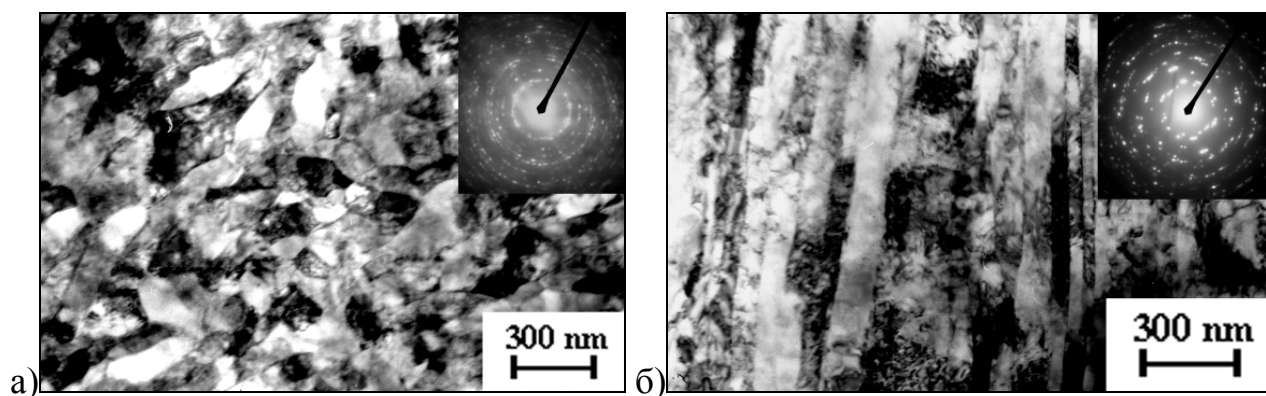


Рисунок 1.2.2 – Микроструктура (ПЭМ) титана Grade 2 после РКУП + ТМО 80%, а) поперечное сечение; б) продольное сечение [48,62]

Структура границ зерен (ГЗ) наряду с их размером и формой является важнейшей характеристикой структуры металлов, полученных ИПД, для достижения новых свойств. Исследования УМЗ материалов, полученных методами ИПД, показали, что уровень их свойств существенно зависит также от строения границ зерен [2,3]. Наилучший комплекс свойств достигается в УМЗ материалах при наличии в структуре неравновесных границ, имеющих большеугловую разориентировку. Металлы с УМЗ структурой, полученные методами ИПД, обладают сложной микроструктурой, а её характеристики зависят от режимов обработки. Таким образом, для создания объемных наноструктурных материалов с улучшенными свойствами необходимо учитывать условия проведения ИПД.

В предыдущих исследованиях было показано, что эффективное измельчение микроструктуры в технически чистом титане при РКУП происходит в диапазоне температур 350-450 °С. В работе [62] РКУП заготовок титана проводили при температурах 400 и 450 °С. Микроструктурные исследования показали, что в титане Grade 2, деформированном при температуре 400 °С, на первых стадиях РКУП фрагментация структуры происходит, преимущественно, двойникованием (Рисунок 1.2.3 а). При степени деформации РКУП, равной 2 и выше, происходит дальнейшая фрагментация структуры, которая обусловлена пересечением и дроблением двойников и постепенным увеличением разориентации субзерен. После 4 проходов формируются зерна/субзерна равноосной формы, размер которых составляет 600 нм. При достижении степени деформации, соответствующей 8 проходам РКУП, размер структурных элементов уменьшается до 350 нм (Рисунок 1.2.3 б). При этом в структуре наблюдаются отдельные зерна, свободные от решеточных дислокаций, что связано с протеканием процессов динамического возврата.

Исследование заготовок титана Grade 4, подвергнутых РКУП показало, что эволюция структуры с увеличением степени деформации аналогична наблюдаемой в титане Grade 2. Однако структура титана Grade 4 после 4 проходов РКУП отличалась большей неоднородностью, характеризующейся

наличием одновременно зерен с размером 300 нм и более крупными (1 и более мкм).

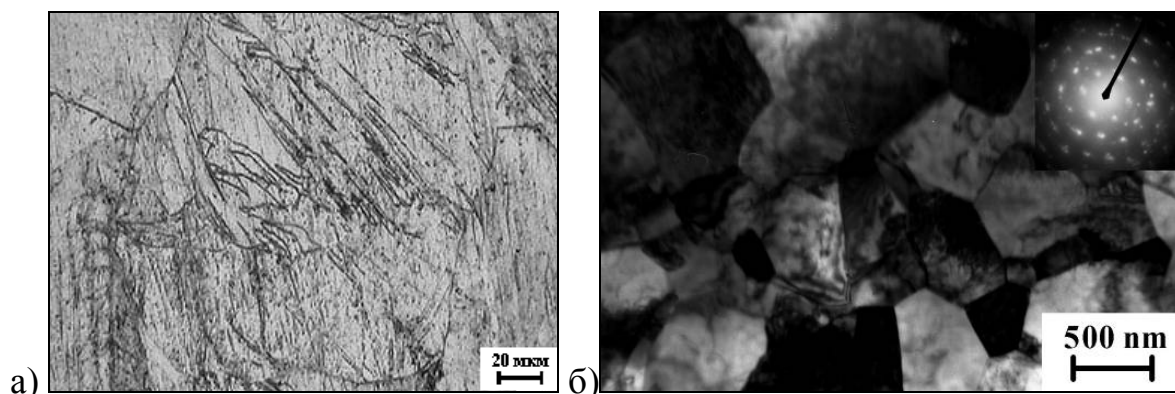


Рисунок 1.2.3 – Микроструктура заготовок из титана Grade 2 после 1 (а), и 4 проходов РКУП (б); продольное сечение; а – СМ, б – ПЭМ. [48, 62]

Также была отмечена удлиненность и неравноосность формы зерен/субзерен. При этом в структуре преобладали малоугловые границы (МУГ) (Рисунок 1.2.4 а). Формирование более однородной УМЗ структуры в объеме заготовки достигалось только после 8 проходов РКУП, в результате чего средний размер зерен/субзерен составлял 400 нм (Рисунок 1.2.4 б). В структуре образцов титана после РКУП наблюдали малоугловые и большеугловые границы, что является типичным для металлов, подвергнутых ИПД обработке.

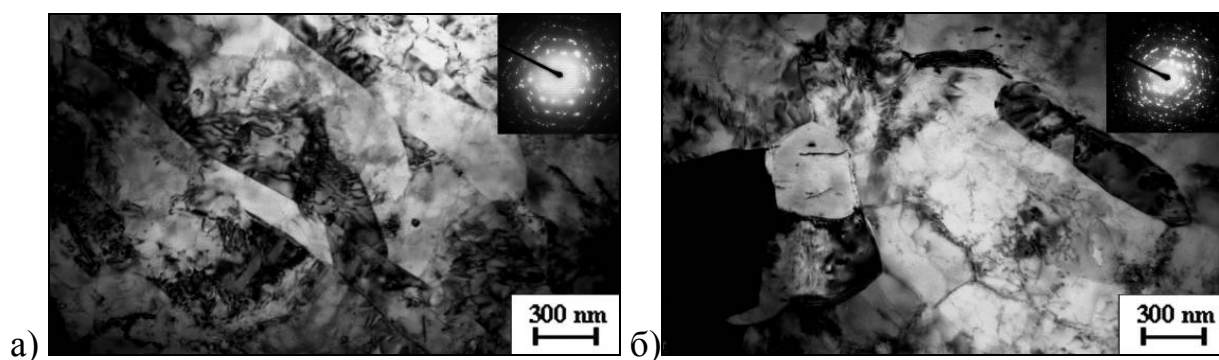


Рисунок 1.2.4. Микроструктура УМЗ заготовок из титана Grade 4 в продольном сечении (а) после 4 и (б) после 8 проходов РКУП [62]

Механические испытания показали, что с увеличением числа проходов РКУП заметно возрастают прочностные характеристики титана. Значительное упрочнение наблюдается уже после первых проходов РКУП за счет уменьшения среднего размера зерен и формирования фрагментированной структуры. Замечателен тот факт, что при увеличении степени деформации с 4 до 8 в титане Grade 4 наряду с повышением прочности наблюдался и прирост пластичности, объясняемый увеличением доли большеугловых границ, способных к зернограницному проскальзыванию.

Дополнительно заготовки титана после РКУП были подвергнуты дальнейшей ДТО методами кузнечной протяжки и волочения. С последующей кузнечной протяжкой на 60 % и волочением на 20 % прутка титана Grade 4 размер зерна уменьшился, и около 70% объема занимают зерна размером около 150 нм (Рисунок 1.2.5 а).

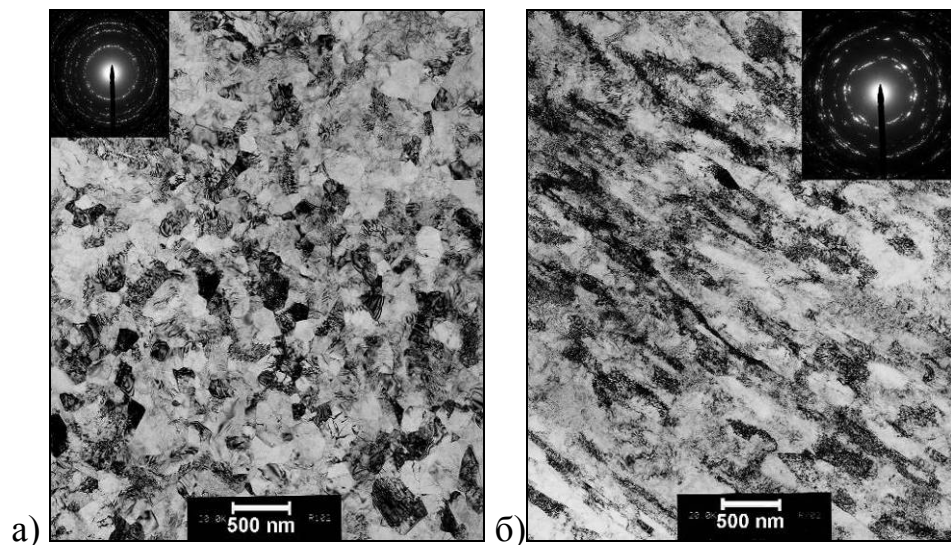


Рисунок 1.2.5 – Микроструктура УМЗ заготовок из титана Grade 4 после кузнечной протяжки со степенью деформации 60 % и волочения со степенью деформации 20 %; а – поперечное сечение, б – продольное сечение, ПЭМ [62]

На снимках ПЭМ наблюдается четкий контраст границ отдельных зерен, что свидетельствует об их большеугловой разориентировке. При этом рефлексы на дифракционных картинах, расположенные достаточно равномерно по окружности, указывали на значительное измельчение структуры и наличие

большеугольных границ зерен. В продольном сечении заготовок после кузнечной протяжки и волочения происходило дальнейшее измельчение структуры, сформировавшейся после РКУП. Равноосные зерна были вытянуты вдоль направления деформации, с шириной равной в среднем 150 нм (Рисунок 1.2.5).

Внутренняя область удлиненных зерен фрагментирована. Наблюдаемый четкий контраст между соседними вытянутыми элементами также свидетельствовал об их большеугольной разориентировке. Дислокационные границы ячеек внутри удлиненных зерен были преимущественно малоугольными. Механическое поведение титана после последующих кузнечной протяжки и волочения с увеличением степени деформации характеризовалось авторами значительным упрочнением за счет дополнительного измельчения структуры и повышения плотности дислокаций. Прочностные характеристики достигали рекордных для титана значений, при этом уменьшалась величина равномерного и общего удлинения вследствие более ранней локализации деформации, характерной для многих объемных УМЗ металлов [63-64].

1.3 Свойства титана с УМЗ структурой и перспективы его применения

Механические свойства титана технической чистоты с УМЗ структурой, как уже показано выше, значительно превышают аналогичные для крупнозернистого (КЗ) титана. При этом некоторые эксплуатационные свойства УМЗ титана такие, как трибологические и коррозионная стойкость, также являются объектом внимания. Авторы [65] исследовали трибологические характеристики УМЗ титана после РКУП с последующей 75 % экструзией. В работе сравнивали адгезионные компоненты коэффициента трения УМЗ и КЗ титана при температуре от 25 °С до 800 °С при различном давлении. Результаты свидетельствуют, что УМЗ структура приводит к уменьшению адгезионной компоненты и, как следствие, понижению

коэффициента трения, что, в свою очередь, улучшает характеристики износа. Снижается способность материала к сцеплению и истиранию. С повышением температуры фрикционный коэффициент образцов КЗ титана показал незначительное повышение. В то время как коэффициент трения образцов УМЗ титана существенно понизился. Также в работе было отмечено, что УМЗ титан имел большую износостойкость, по сравнению с КЗ титаном.

В работе [66] исследовалось коррозионное поведение чистого титана с УМЗ и КЗ структурой. Установлено, что УМЗ титан, полученный методом РКУП, имел лучшую коррозионную стойкость, чем КЗ титан в соляной и в серной кислотах. УМЗ титан по сравнению с КЗ образцами имел более низкую плотность тока коррозии, более положительный коррозионный потенциал (на 2,0-8,8 %) и более положительный потенциал пассивации. Авторами было сделано предположение, что коррозионная стойкость УМЗ титана лучше, благодаря более быстрому формированию пассивной оксидной пленки на поверхности дефектов кристаллов.

Благоприятное сочетание прочностных и коррозионных характеристик обеспечивает применение титана и титановых сплавов во многих областях жизнедеятельности человека [1,67]. Основные области применения титановых сплавов включают применение в морской воде и хлорсодержащих средах. Технически чистый титан наиболее интересен для медицины. Достижения современной медицины в области травматологии, ортопедии и стоматологии направлены на совершенствование используемых методик и материалов для обеспечения наилучшего результата. Попытка найти материал, способный заменить поврежденные твердые ткани человеческого тела, была предпринята много лет назад. Благодаря высокой прочности, металлы стали основными материалами для этой цели, несмотря на возможное выделение токсичных ионов в тело человека [68]. Применение металлических материалов в качестве имплантатов в теле человека происходит в соответствии с основными требованиями, предъявляемыми к медицинским материалам. Наиболее важным

требованием является биосовместимость материала с тканями человеческого организма [1].

Круг материалов, удовлетворяющих критерию биосовместимости, весьма ограничен. Титан и его сплавы являются лучшими металлическими материалами, которые могут быть использованы для медицинских имплантатов. В работе [69] проведено сравнение металлических материалов, используемых для изготовления имплантатов, таких, как нержавеющая сталь, кобальтохромовый сплав, технически чистый титан, титановый сплав Ti-6Al-4V и никелид титана, сплав с эффектом памяти формы, на предмет выделения ионов в человеческое тело и их токсичность. Показано, что формирование оксидной пленки на поверхности металлических материалов играет определенную роль ингибитора выделяющихся ионов. Формирование более плотной оксидной пленки делает материалы на основе титана наиболее привлекательными для применения в медицине, с точки зрения биосовместимости. Кроме того, ионы титана, выделяющиеся в ткани, не обладают токсическим действием на человеческий организм [69]. Окисная пленка на поверхности титана и его сплавов обеспечивает защиту металла от коррозии в большинстве средах. Титановые материалы стойки не только к общей, но и к различным видам локальной коррозии, чего нельзя сказать о нержавеющих сталях [70]. Многочисленные «in vivo» и «in vitro» тесты, а также электронно-микроскопические наблюдения свидетельствуют о превосходной биологической совместимости титана и его основных сплавов с живой тканью [70-72]. Костные и мягкие ткани хорошо прирастают к этим материалам [70,73,74]. При вживлении в организм имплантатов из нержавеющих сталей или кобальтохромовых сплавов вокруг образуются нежизнеспособные ткани, кровоснабжение которых затруднено, что приводит к постепенному высвобождению имплантата. Многолетняя практика ортопедии с использованием титана не знает ни одного зарегистрированного случая появления аллергических реакций, характерных для нержавеющих сталей и кобальтохромовых сплавов [68,75].

Другим немаловажным фактором при разработке металлического материала для замены твердой ткани является модуль упругости. Для передачи адекватного

механического напряжения между материалом и окружающей его кости необходим сопоставимый уровень упругости. Кость является довольно прочным материалом. При деформации лишь на 2 % своей длины кость ломается [76]. Осевой модуль упругости Юнга для кости приближается к 20 ГПа. Уменьшая модуль упругости металлического материала имплантата, снижается напряжение между имплантатом и костью, минимизируется ослабление кости из-за экранирования напряжений [77]. Из-за разницы модулей упругости степень дегенерации и трансформации кости повышаются, что ведет к сокращению срока службы имплантата и требует неоднократного хирургического вмешательства [78]. Модуль упругости титана и титановых сплавов составляет около 110 ГПа, что намного выше модуля упругости кости, который составляет примерно 20 ГПа, однако значительно ниже модулей упругости стали и кобальтохромового сплава (200 ГПа). Стремление снизить значение модуля упругости биоматериалов привело к разработке и интенсивным исследованиям новых бета-титановых сплавов, модуль упругости которых приближается к значениям 60-85 ГПа [9,77-80].

Следующим важным критерием при разработке металлического биоматериала является высокая статическая прочность [68]. Чем выше прочностные свойства материала, тем более он востребован для медицинского применения [68,77]. Однако в теле человека металлические имплантаты чаще подвергаются динамической нагрузке, нежели статической. Например, искусственные суставы подвергаются динамическим и внезапным нагрузкам, что приводит к пограничным условиям нагружения и ограничению срока их службы. При обычных повседневных движениях без спортивной нагрузки сустав выполняет до 5000 циклов нагружений в день. Естественные суставы могут противостоять подобному накоплению нагрузок, т.к. в периоды отдыха происходит их восстановление. Искусственные суставы не имеют данной возможности и, таким образом, накапливают повреждения. Поэтому еще одним из важных критериев разработки материалов для медицинского применения является усталостная прочность. При анализе информации по существующим

биосовместимым металлическим материалам, можно заключить следующее. Титановые материалы являются наиболее биосовместимыми и обладают достаточно высокой прочностью. Технически чистый титан обладает лучшей биосовместимостью по сравнению с его сплавами (Рисунок 1.3.1). Но прочностные и усталостные характеристики чистого титана ниже, чем у сплавов, применяемых в медицине, например сплава Ti-6Al-4V. В то же время для имплантатов, находящихся в теле человека всю жизнь, сплавы с содержанием ванадия и алюминия не подходят ввиду их токсичности. Однако для кратковременного пребывания, например, для временной фиксации сломанных конечностей, данные сплавы вполне пригодны. Современные имплантаты постоянно совершенствуются. При этом существует стремление к уменьшению их размеров при сохранении возможностей. Это позволило бы меньше травмировать пациентов и облегчить работу хирургов. Поэтому поиск металлов, обладающих такими свойствами как биосовместимость и высокая прочность, включая циклическую прочность, является актуальной задачей современного материаловедения.

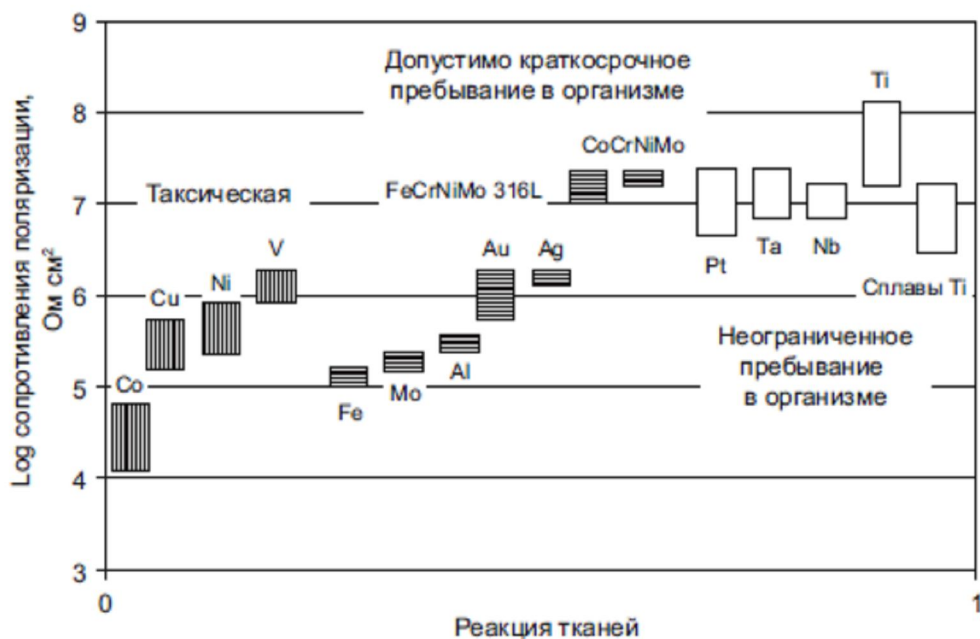


Рисунок 1.3.1 – Реакция тканей организма на металлические материалы в зависимости от их сопротивления коррозии [81]

Наноструктурирование технически чистого титана методами ИПД позволяет значительно повысить механическую прочность, что весьма привлекательно для его применения в медицине и технике. До недавнего времени об усталостном поведении наноструктурных материалов было известно немного, а ранние исследования были противоречивы [82]. В последние годы появились результаты, демонстрирующие возможность значительного повышения предела выносливости при формировании наноструктуры в металлах методами ИПД [82,83-86]. Титан относится к материалам, у которых, как правило, наблюдается определенный предел выносливости. При уменьшении напряжений σ число циклов до разрушения увеличивается, но, при некотором σ_R , которому соответствует число циклов до разрушения 10^6 - 10^7 , кривая становится близкой к горизонтальной и напряжения, меньшие σ_R не приводят к разрушению [8]. Циклическое поведение титана с различным содержанием примесей и размером зерен было подробно исследовано в работах [87,88], где показано значительное увеличение предела выносливости титана при уменьшении размера зерна от 100 до 9 мкм. В работе [88] были проведены исследования титана после РКУП в много- и малоцикловогой области нагружения. Было обнаружено, что формирование УМЗ структуры в титане значительно увеличивает долговечность образцов по сравнению с крупнозернистыми. Исследования усталостных свойств титана после РКУП с размером зерна 500 нм были представлены также в работе [88]. Предел выносливости образцов при испытаниях в условиях контролируемого напряжения достигал значений, близких к 500 МПа. Важное значение для повышения сопротивления усталости и трещиностойкости имеет обработка наноструктурных материалов с целью увеличения их прочности и пластичности [89-91]. Одной из причин снижения пластичности является затруднение процессов зарождения и движения дислокаций в ультрамелких зернах. В связи с этим для получения наноструктурного титана с высокой прочностью и пластичностью необходимо формирование особого типа микроструктуры. Таким образом, анализ литературных данных показал, что

создание УМЗ структуры в титане приводит к повышению усталостных свойств, что весьма привлекательно с точки зрения промышленного применения [49].

Областями применения наноструктурного титана, полученного ИПД, обладающего необходимым уровнем прочностных свойств, могут быть, в первую очередь, ортопедия, травматология и стоматология, что отражено в ряде работ [92,93]. Авторы [92] исследовали возможность конструкционного применения наноструктурированного титана. Результаты механических испытаний и микроструктурных исследований образцов титана после РКУП свидетельствовали о формировании УМЗ структуры и о существенном повышении прочности (предел прочности 816 МПа, удлинение 16 %), по сравнению с исходными (460 МПа и 27 %). В работе показан один из возможных примеров применения наноструктурных материалов, полученных ИПД. Это высокопрочные резьбовые крепежные изделия для использования в автомобилестроении, медицине (Рисунок 1.3.1 а). Также на рисунке 1.3.1 представлены другие варианты применения наноструктурного титана.

В работе [93] были исследованы заготовки из чистого титана, полученные деформацией РКУП в сочетании с деформационно-термической обработкой. Варьируя режимами обработки (количество проходов, степень деформации и маршруты движения заготовки в процессе РКУП), были получены и исследованы 3 наноструктурных состояния, существенно отличающиеся размером и формой зерен, плотностью дефектов и механическими свойствами, представленными в таблице 1.3.1. В состоянии 1 титан характеризовался равноосной микроструктурой со средним размером зерен около 250 нм. В состоянии 2 имел волокнистую в осевом направлении структуру с заметно меньшим размером зерен около 150 нм.

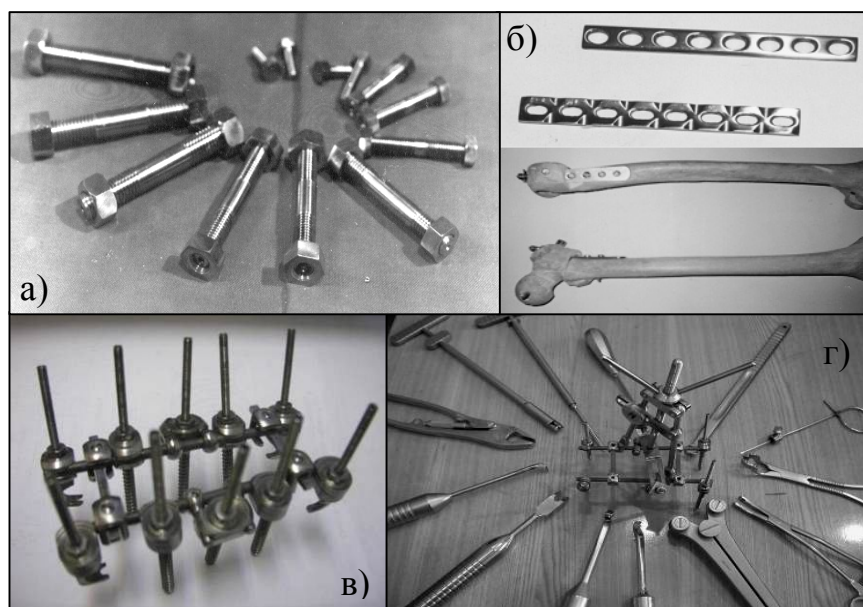


Рисунок 1.3.1 – Применение наноструктурного титана: а) высокопрочные крепежные резьбовые изделия; б) пластины имплантаты для костного остеосинтеза; в) винты и устройство для коррекции позвоночника; г) хирургические инструменты. [92,93]

В состоянии 3 титан характеризовался наименьшим размером зерен и наибольшими значениями микротвердости и механических свойств при растяжении. Продемонстрировано, что предел прочности наноструктурного титана достиг высокого уровня прочности, а пластичность, несмотря на то, что снижается, остается достаточной для практического использования.

Таблица 1.3.1 – Механические свойства чистого титана в различном состоянии [93]

Состояние	Микротвердость, HV	σ_B (МПа)	$\sigma_{0.2}$ (МПа)	δ (%)
Исходное состояние	180	460	380	26
Состояние 1	270	710	625	14
Состояние 2	282	960	725	10
Состояние 3	285	1100	915	9

Высокий уровень механических свойств УМЗ титана, полученного ИПД, делает его пригодным для производства медицинских имплантатов, таких как бедренные и коленные протезы; травмофиксирующие устройства - пластины, винты, штифты; ортопедические и стоматологические протезы и медицинские инструменты. Рынок медицинских изделий в последние годы стал стабильной областью потребления титана. Более 1000 т материала ежегодно используется в имплантатах; по данным обзора фирмы Titanium Information Group, (Великобритания) титан не подвержен коррозии и биосовместим с человеческой тканью. Потребление титана в стоматологии за последнее десятилетие сильно возросло. По данным Центра аналитических исследований Лос-Аламосской национальной лаборатории особый интерес заслуживает применение объемных наноструктурных материалов в медицине и технике. При росте случаев аллергических реакций на различные металлы и сплавы металлов, применяемых в медицине и стоматологии, титан рассматривается как решающая альтернатива. Этот металл имеет очень широкое применение в ортопедии. Кроме вышесказанного из титана изготавливаются различные иглы, корпуса для сердечных стимуляторов и слуховых аппаратов. Титан прозрачен для рентгеновских лучей. На сегодняшний день титан дает возможность использования одного металла в полости рта, и изготовления практически любых конструкций. Между различными частями имплантатов не происходит никаких электрохимических реакций, а окружающие протез ткани не подвергаются воздействию свободных ионов металла [94,95].

В настоящее время медицинское сообщество в области травматологии и стоматологии проявляет большой интерес к титану как материалу для изготовления имплантатов, благодаря высоким физико-химическим свойствам [1]. Успешное использование технически чистого титана в качестве имплантатов также зависит от свойств поверхности изготавливаемых изделий. На сегодняшний момент существует множество методов подготовки поверхности перед установкой имплантата [1]. Показано, что успешная установка имплантата зависит от взаимодействия клеток и тканей в зависимости от химического состава

материала имплантата, а также химического состава, который находится на поверхности имплантата, и рельефа поверхности, который, в свою очередь, тесно связан с размером зерен материала. Химические свойства поверхности зависят от адсорбции компонентов сыворотки крови, а также в значительной степени влияют на взаимодействие, размножение и деление остеобластовых клеток.

Таким образом, существуют широкие перспективы различного применения УМЗ титана. Комбинация перечисленных характеристик позволит успешно применять УМЗ титан для изготовления имплантатов длительного использования.

Исходными материалами для получения наноструктурного титана могут служить разрешенные для медицинских имплантатов титан российской марки BT1-0 и титан международных марок Grade-2 и Grade-4. Следует отметить, что титан российской марки BT1-0 не сертифицирован по международным стандартам для медицинского применения, что ограничивает его рынок сбыта за рубежом. В то же время ведущие Российские фирмы - производители имплантатов (в частности ЗАО «Конмет», Москва) используют для своего производства титан Grade-4 (произведенный, в том числе в России). В связи с этим в настоящей работе в качестве материала для исследований, был выбран технически чистый титан марки Grade 4 (ASTM F-67-06).

1.4 Постановка задачи

Наиболее подходящим металлическим материалом для применения в медицине является чистый титан. Как показывает приведенный обзор литературы, УМЗ титан технической чистоты среди материалов подобного класса обладает рядом преимуществ, заключающихся в повышенных прочностных и пластических характеристиках, а также обладающий комбинацией весьма важных эксплуатационных свойств: высоким уровнем усталостной прочности, одним из самых высоких уровней коррозионной стойкости, а также великолепной

биосовместимостью. Для получения длинномерных титановых прутков с повышенными механическими свойствами наиболее перспективным металлическим материалом для применения в медицине является технически чистый титан марки Grade 4. Как было показано в недавних исследованиях, формирование УМЗ структуры в титане методами РКУП приводит к повышению его механических свойств. Влияние интенсивной пластической деформации на структуру технически чистого титана выражается в сильном измельчении структуры материала и накоплении высокой плотности дефектов кристаллического строения. Другим, не менее важным моментом в процессе РКУП титановых материалов, является получение объёмных длинномерных прутков-полуфабрикатов с однородной УМЗ структурой. Применение комбинированных методов ИПД обладает наиболее перспективными возможностями достижения высокого уровня свойств, приводящих как к формированию УМЗ структуры в объёмных заготовках, так и к достижению высоких механических характеристик. Реализация комбинированного подхода возможна за счет применения оптимальных режимов РКУП в сочетании с дополнительными деформационными обработками. Однако, несмотря на значительное количество работ, посвященных исследованию структуры и механических свойств титана, получаемого ИПД-обработкой различными методами, вопрос о комплексе механических характеристик длинномерных УМЗ титановых полуфабрикатов, подвергнутых РКУП-Конформ с последующим волочением, остается актуальным. Это объясняется наличием ряда особенностей и преимуществ новой разновидности метода РКУП, в частности в комбинации с последующей деформационно-термической обработкой. Также недостаточно данных об усталостном поведении титана, полученного комбинированными методами ИПД, и возможном повышении усталостной прочности, одной из важнейших характеристик для практического применения.

В соответствии с поставленной целью работы решались следующие основные задачи:

1. Определить условия деформирования (степень и температуру деформации) для получения однородной УМЗ структуры и изучить закономерности ее формирования при РКУП-К в технически чистом титане Grade 4.
2. Исследовать влияние степени деформации при РКУП-К на структурообразование и однородность механических свойств в длинномерных прутках после теплого волочения.
3. Изучить влияние УМЗ структуры на усталостные свойства и особенности разрушения чистого титана, полученного РКУП-К с последующим волочением.
4. Исследовать функциональные свойства опытных медицинских изделий, изготовленных из прутков УМЗ чистого титана.

ГЛАВА 2. Материал и методы исследования

2.1 Материал исследования

В качестве материала исследования в данной работе был использован технически чистый титан стандарта Grade 4 (ASTM F67) медицинского назначения производства компании Dynamet Inc., Washington, PA, USA (WO-041425). Исходные горячекатаные прутковые полуфабрикаты диаметром 12 мм и длиной 3 м согласно сертификату имели следующий химический состав в вес. %: 0,006 N; 0,040 C; 0,0015 H; 0,14 Fe; 0,36 O. Исходная микроструктура Ti Grade 4 характеризовалась равноосными зёрнами α -фазы со средним размером зёрна равным 25 мкм (Рисунок 2.1.1).

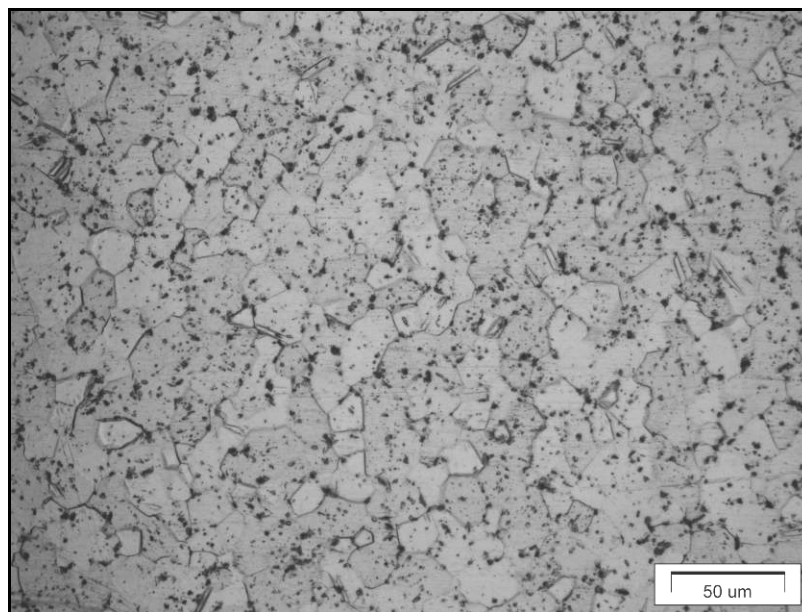


Рисунок 2.1.1 – Микроструктура титана Grade 4 в исходном состоянии

Плотность дислокаций в структуре материала соответствовала деформированному состоянию и составляла $0,13 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$. Материал исследования имел повышенный предел прочности равный 750 МПа, что почти в 1,5 раза больше йодидного титана Grade 4. Механические свойства Ti Grade 4 при

одноосном статическом растяжении при комнатной температуре представлены в таблице 2.1.1.

Таблица 2.1.1 – Механические свойства Ti Grade 4 в состоянии поставки.

σ_B (МПа)	$\sigma_{0,2}$ (МПа)	δ (%)	δ_P (%)	ψ , (%)
769	625	10,0	20,0	50
775*	650*	-	20,0*	43*

* Данные сертификата поставки.

Титан марки Grade 4 отличается повышенным содержанием кислорода и, в некоторых случаях, железа, что делает его наиболее прочным среди титана технической чистоты стандарта Grade и российских аналогов. Увеличение содержания кислорода существенно повышает предел текучести титана и приближает его значение к пределу прочности, но снижая при этом пластичность. С точки зрения пластичности элементы внедрения, такие как кислород, азот и углерод являются наиболее вредными примесями.

2.2 ИПД-обработка методом РКУП-Конформ с последующим волочением

Для реализации РКУП-К использовалась установка «КВ-048.ИФПМ.043911001», созданная в НИИ ФПМ УГАТУ для производственной линии компании «НаноMeT» (Рисунок 2.2.1).

Прутки исходного титана подвергали разному количеству проходов в диапазоне от 1 до 10, через пересекающиеся под углом 120° каналы сечением 11×11 мм, со скоростью $3 \cdot 10^{-3}$ м/с в интервале температур от комнатной до 450 °С. При технологических переходах между этапами деформирования заготовки предварительно подвергали покрытию смазочным веществом и нагреву. Нагрев

до рабочей температуры производили в течение времени, определенного с расчетом, что прогрев на 1 мм в поперечном сечении происходит за одну минуту.



Рисунок 2.2.1 – Вид установки «KB-048.IFPM.043911001» для проведения РКУП-К

Учитывая, что внешний угол Ψ (см. Рисунок 1.1.1) используемой оснастки равен нулю, степень накапливаемой за один проход деформации рассчитывали по вытекающей из (1.1) формуле (2.1).

$$\varepsilon = \frac{2}{\sqrt{3}} \cdot \operatorname{ctg} \left(\frac{\Phi}{2} \right) \quad (2.1)$$

Последующее волочение проводили на установке «KB-044.IFPM.472411001». Внешний вид волочильного стана представлен на рисунке 2.2.2.



Рисунок 2.2.2 Вид установки «КВ-044.ИФПМ.472411001» для проведения последующего за РКУП-К волочения.

Заготовки за несколько переходов протягивались через фильеры диаметром 14-6 мм с шагом уменьшения размера отверстия 1 и 0,5 мм. Волочение проводилось при температуре 200°C. Скорость деформирования при волочении составляла 0,3 м/с. Так же, как и на стадии РКУП-К, между проходами волочения прутки покрывали смазочным материалом и прогревали.

2.3 Анализ микроструктуры

Микроструктурный анализ проводили методами оптической световой, растровой (РЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Получаемые методом РКУП-К прутки рассматривали в поперечном (плоскость YZ) и продольном (плоскость XZ) сечениях согласно рисунку 2.3.1.

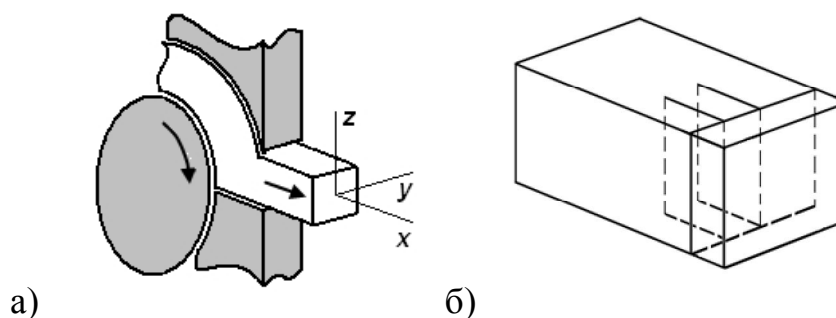


Рисунок 2.3.1 – Ориентация плоскостей XZ и YZ относительно образца (а) и схема вырезки заготовок для фольг на ПЭМ (б)

2.3.1 Световая микроскопия

Металлографический анализ микроструктуры образцов технического титана Grade 4 проводили по снимкам, сделанным в световом микроскопе «OLYMPUS GX51» при увеличении до 1000 раз. Вырезку шлифов осуществляли методом электроэрозионной обработки. Для этой цели использовали электроискровой проволочно-вырезной станок «АРТА-120». Для удаления слоя с измененной структурой поверхность образцов подвергали обработке на шлифовальной машине «Metasinx» с вращающимися кругами. Шлифовку осуществляли на абразивной бумаге различной зернистости в интервале от P500 до P1200, Постепенный переход от более грубой к более тонкой шлифовальной бумаге сопровождался сменой направления шлифования на 90°. Окончательную подготовку шлифов полированием проводили либо вручную, либо механически на станках, подобных применяемым при шлифовке. Ручную полировку осуществляли на алмазных пастах с размером абразивных частиц от 14/7 до 1/0 мкм. При машинной полировке использовали установку «Labapol», а в качестве абразивного материала применяли водную суспензию оксида алюминия. В процессе полирования шлифы периодически промывали в воде. Для травления рабочей поверхности вырезанных образцов титана Grade 4 использовали водный

раствор плавиковой и азотной кислот (4 % HF+20 % HNO₃). Средний размер зерен определяли с доверительной вероятностью 0,95 по ГОСТ 21073.3-75 методом подсчета пересечений зерен [96].

2.3.2 Электронная растровая микроскопия

Для изучения поверхности рельефа разрушенных в ходе усталостных испытаний образцов, а также для дополнительного изучения структуры применяли растровый электронный микроскоп JSM-6390. Съемку поверхности разрушения проводили в режиме вторичных электронов с низкой энергией (менее 50 эВ), при котором электроны образуются на глубине нескольких нанометров от поверхности и фиксируются детектором. Результирующий сигнал переводится в двумерное изображение, которое сохраняется в цифровом виде. Яркость сигнала зависела от количества вторичных электронов, достигнувших детектора. Если пучок сканировал образец перпендикулярно поверхности, то активированная область является однородной относительно оси пучка и определенное количество электронов «покидает» образец. При увеличении угла падения пучка расстояние «вылета» с одной стороны пучка будет уменьшаться, и большее количество вторичных электронов будет эмитировано. Таким образом, ступенчатые поверхности и края изломов образцов ярче, чем плоские поверхности шлифов, что приводит к более четким изображениям. Для исследования влияния степени деформации на изменение разориентировок границ зерен/субзерен и плотность малоугловых (МУГ) и большеугловых (БУГ) границ проводили анализ картин дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD) на РЭМ JEOL 6500 FEG SEM с полевым эмиссионным катодом с ускоряющим напряжением 20 кВ. В зависимости от типа структуры площадь сканирования составляла до 10×20 мкм, шаг сканирования - 30 нм. Границы зерен были идентифицированы с использованием минимального угла разориентации 5° между соседними точками. Образец, наклоненный на угол 70°, помещается в РЭМ. Микроскоп переводится в

режим работы с минимальным размером пучка электронов, и исследуемая поверхность подвергается автоматическому пошаговому сканированию «от точки к точке». Дифрагированные электроны, обратно рассеянные от каждой точки сканирования, формируют дифракционную Кикучи-картину. Дифракционные картины с каждой из точек сканирования усредняются, оцифровываются и автоматически индуцируются. После этого вычисляются три эйлера вских угла, характеризующих ориентировку кристалла, координаты (x, y), определяющие местоположение точки на поверхности образца, коэффициент, характеризующий резкость и четкость Кикучи-полос, коэффициент, определяющий вероятность корректного определения ориентировки, а также фаза материала. Процесс повторяется до тех пор, пока не будет отсканирована заданная площадь.

Анализ полученных результатов проводили при помощи программного обеспечения TSL OIM 6 (EDAX). Из отношения суммарной протяженности малоугловых (МУГ) ($< 15^\circ$) и большеугловых границ (БУГ) к сканируемой площади изображений были определены соответствующие величины плотности границ.

2.3.3 Электронная просвечивающая микроскопия

Исследования тонкой структуры проводили на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM 2100 при ускоряющем напряжении в 200 кВ. Использовали стандартные методики получения светлопольного и темнопольного изображений, а также картин микродифракции (КМД). Подготовка образцов для просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) включала три операции: вырезка заготовок, утонение и электрополировка. На электроэрозионном проволочно-вырезном станке «АРТА 120» из материала исследования были вырезаны заготовки в виде пластин толщиной не более 300 мкм. Вырезку производили в поперечном и продольном направлении относительно оси образца,

согласно схеме на Рисунке 2.3.1 б. Затем заготовки подвергали механическому утонению на шлифовальном круге с использованием абразивной бумаги P1000 (M20). Утонение осуществляли поочередно с двух сторон до толщины ~100 мкм. Далее из пластинок механическим способом вырезали фольги в виде дисков диаметром 3 мм и устанавливали в держатель электрополировальной установки Tenupol 5 (Struers). Двухстороннюю полировку фольг проводили при температурах в интервале -30...-20 °С и напряжении 20 В с использованием электролита следующего состава: 5 % хлорной кислоты, 35 % бутанола и 60 % метанола. Время полировки зависело от величины и качества отверстия в фольге, с края которого должны быть прозрачными для потока электронов в ПЭМ.

Средний размер зерен/субзерен определяли по светлопольным и темнопольным изображениям методом подсчета пересечений зерен по ГОСТ 21073.3-75. Плотность дислокаций определяли по числу точек выходов дислокаций на поверхность фольги по формуле:

$$\rho = n_{\text{т}} M / F,$$

где $n_{\text{т}}$ – число пар точек выходов дислокаций на поверхность фольги; M – это увеличение; F – площадь фотографии.

2.3.4 Рентгеноструктурный анализ

Образцы для рентгеноструктурного анализа (РСА) толщиной 1 мм вырезались электроэрозионным способом в поперечном направлении. Затем образцы подвергались механическому шлифованию на станке LaboPol на шлифовальной бумаге с размером абразива от 250 до 10 мкм. РСА проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4 с использованием $\text{CuK}\alpha$ излучения. Полученные в результате съёмки дифрактограммы подвергались стандартной обработке (сглаживание, вычитание фона). Затем определялись дифракционные пики и рассчитывались соответствующие им межплоскостные расстояния. После

обработки профилей были рассчитаны: размеры областей когерентного рассеивания (ОКР) и степень микродеформации кристаллической решётки с использованием специализированного программного обеспечения.

2.4 Испытания механических свойств

Для оценки механических свойств получаемых образцов титана проводили испытания на микротвердость по методу Виккерса, статические испытания на одноосное растяжение, а также циклические испытания на усталость.

2.4.1 Измерение микротвердости

Измерение микротвердости проводили на образцах, поверхность которых предварительно подвергали механическому шлифованию и полированию. Микротвердость образцов титана 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 производились в программе «Omnimet Imaging System».

2.4.2 Испытание на статическое растяжение

Для оценки механических свойств материала использовали метод статических испытаний на одноосное растяжение при комнатной температуре (ГОСТ 1497-84). Применяли стандартные «короткие» образцы круглого сечения рабочей части с расчетной длиной $l_0 = 5,65\sqrt{F_0}$, где F_0 – начальная площадь поперечного сечения рабочей части (Рисунок 2.4.1). Образцы имели начальный диаметр рабочей части (d_0) 3 мм и начальную расчетную длину (l_0) 15 мм. Образцы изготавливали на токарном станке в соответствии со стандартом [97].

Испытания проводили на машине «Instron» с механическим приводом. Максимально допустимая нагрузка силоизмерительного датчика составляла 5000 Н. Точность измерения усилия не превышает 1 %.

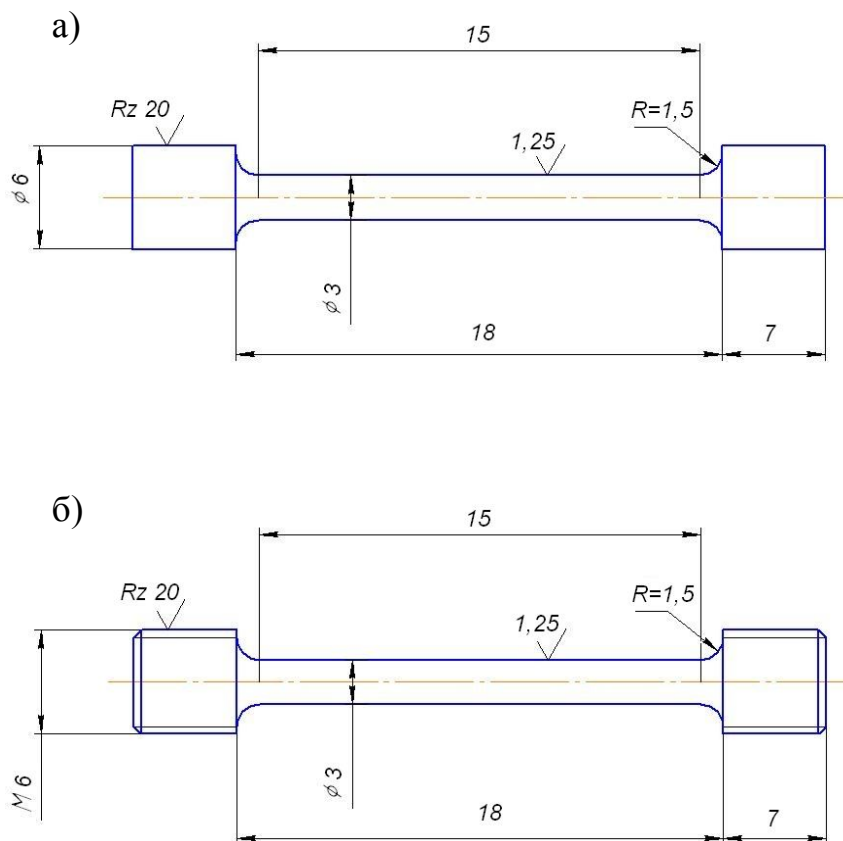


Рисунок 2.4.1 – Образцы для испытаний механических свойств при растяжении, соответствующие (а) Типу III и (б) Типу IV (Гост 1497-84)

Испытания проводили при комнатной температуре со скоростью перемещения траверсы 1 мм/мин (скоростью деформации $1 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$). После испытаний выполняли построение диаграмм растяжения в виде условных растягивающих напряжений (напряжение-деформация). По диаграммам напряжения определяли прочностные характеристики исследуемого материала. Условное (инженерное) напряжение и относительную деформацию определяли по формулам (2.2) и (2.3):

$$\sigma_i = \frac{P_i}{F_0}, \quad (2.2)$$

где σ_i – условное напряжение, Па; P_i – текущая нагрузка, Н.

$$\varepsilon_i = \frac{\Delta l_i}{l_0} \cdot 100, \quad (2.3)$$

где ε_i – относительная деформация, %; Δl_i – приращение начальной расчетной длины образца в любой момент времени, мм. Основные характеристики механических свойств титана Grade 4 определяли графическим способом по диаграмме растяжения [97,98]. Условный предел текучести материала $\sigma_{0,2}$ рассчитывали как напряжение, при котором остаточное удлинение достигает 0,2 %. Вычисления проводили по формуле (2.4):

$$\sigma_{0,2} = \frac{P_{0,2}}{F_0}, \quad (2.4)$$

где $P_{0,2}$ – нагрузка, соответствующая деформации, равной 0,2 %, Н. Условный предел прочности (временное сопротивление) определяли по максимальной нагрузке на первичной диаграмме растяжения:

$$\sigma_B = \frac{P_{\max}}{F_0}. \quad (2.5)$$

Основные характеристики пластичности при испытании на растяжение – относительное удлинение после разрыва δ и относительное сужение ψ рассчитывали по формулам (2.6) и (2.7). Общее относительно удлинение образца вычисляли по первичной диаграмме растяжения. Конечную длину образца l_k определяли до точки разрыва.

$$\delta = \frac{l_k - l_0}{l_0} \cdot 100, \quad (2.6)$$

$$\psi = \frac{F_0 - F_k}{F_0} \cdot 100 \quad (2.7)$$

Так же оценивали относительное равномерное удлинение, где конечную длину определяли до точки максимума на диаграмме растяжения.

2.4.3 Усталостные испытания

Циклические испытания на многоцикловую усталость проводили в нормальных условиях по схеме консольного изгиба с вращением с частотой нагружения $f = 50$ Гц, при симметричном знакопеременном цикле ($R_\sigma = -1$) на базе испытаний $N_0 = 1 \cdot 10^7$ циклов в соответствии с ГОСТ 25.502-79. Схема установки для проведения усталостных испытаний консольным изгибом с вращением и схема образца представлена на рисунке. 2.4.2.¹ Испытания проводили на гладких образцах.

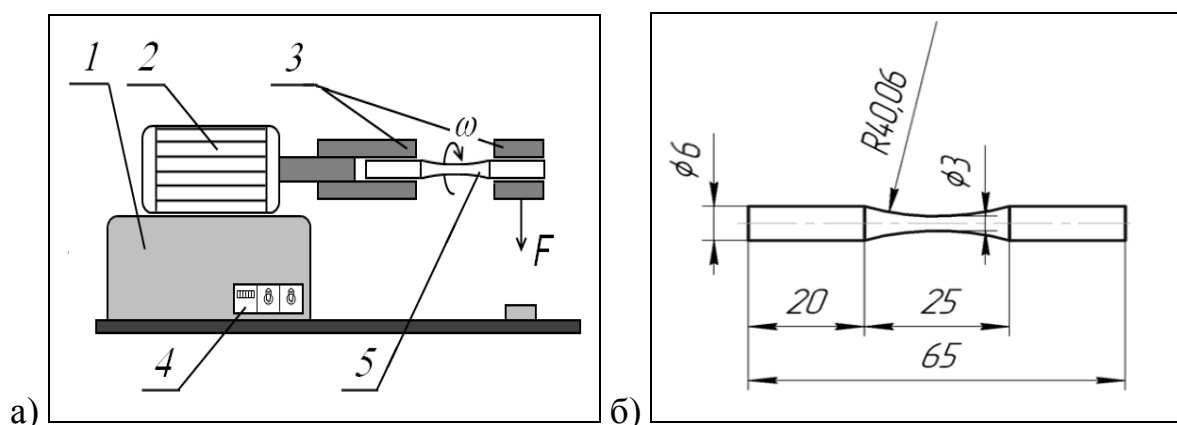


Рисунок 2.4.2 – а) Схема установки для усталостных испытаний на консольный изгиб с вращением, где 1 – станина, 2 – электродвигатель, 3 – цанговые захваты, 4 – счетчик циклов и кнопки управления, 5 – испытываемый образец. б) Схема гладкого образца для усталостных испытаний

Вид гладких образцов представлен на рисунке 2.4.2 б. Рабочую поверхность цилиндрических образцов для усталостных испытаний подвергали шлифовке и механической полировке с обеспечением шероховатости $Ra = 0,63$ мкм.

¹ Усталостные испытания проводили совместно с кафедрой сопротивления материалов ФГБОУ ВПО «УГАТУ»

По результатам испытаний серии образцов строили кривые усталости в координатах максимальное напряжение цикла – число циклов. Предел выносливости σ_R определяли как наибольшее значение амплитуды напряжения цикла, при котором не происходит усталостного разрушения материала после заданного количества циклов.

2.5 Испытания медицинских кортикальных винтов UM3 Ti Grade 4

Для определения предельного крутящего момента и угла при разрыве на лабораторных образцах в виде кортикальных винтов с резьбой М3,5 проводили испытания на кручение со скоростью 2 об/мин, согласно рекомендациям ASTM F543 (2007) (Стандартные нормативы и методы испытаний для металлических кортикальных винтов медицинского назначения). На рисунке 2.4.3 схематически изображен стандартный винт.

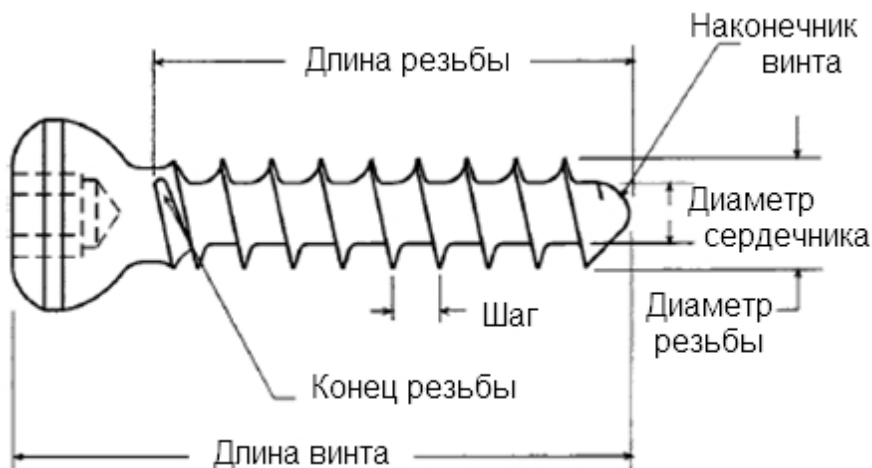


Рисунок 2.4.3 – Схематическое изображение винта

На рисунке 2.4.4 показана схема испытания на вкручивание с оборудованием для определения нагрузки разрушения и угла разрушения при вкручивании.

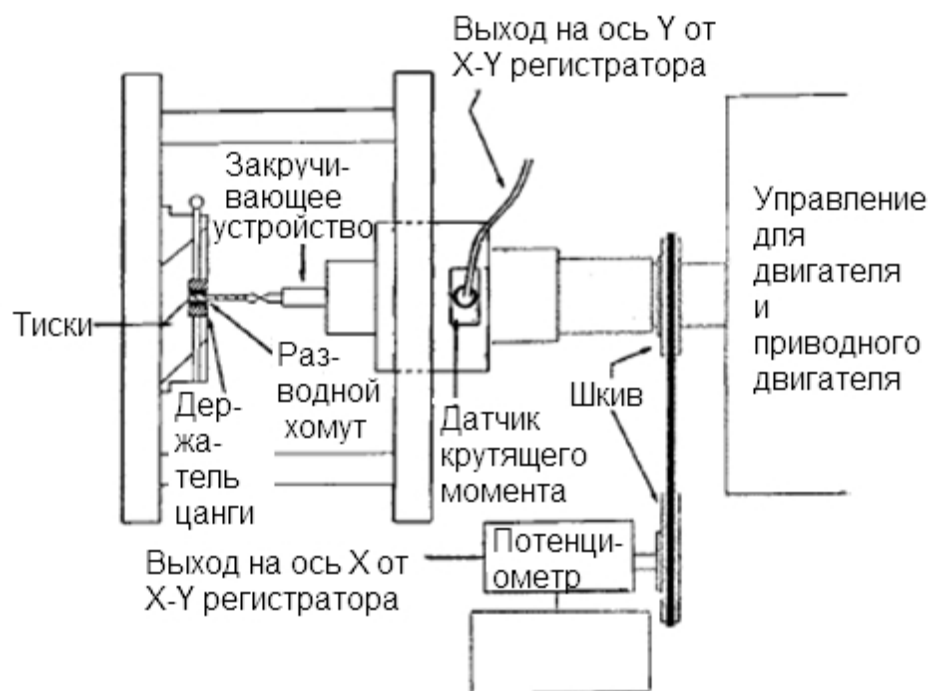


Рисунок 2.4.4 – Тестовая аппаратура для определения нагрузки разрушения и угла разрушения при вкручивании

2.6 Активность U2OS клеток на поверхности образцов УМЗ Ti Grade 4

Для оценки биологических характеристик образцов УМЗ Ti Grade 4, совместно с чешскими коллегами, проводили пролиферацию остеобластовых клеток типа U2OS.² 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 3 и 7 суток, затем сравнивали с показателями контрольных групп.

² Исследования проводили совместно с компанией «Timplant» (Чешская республика).

ГЛАВА 3. Исследование получения УМЗ структуры в длинномерных титановых прутках методом РКУП-Конформ

Как было показано выше, метод РКУП позволяет получать в титане УМЗ структуру, но для этой цели требуется «оптимизация» режимов обработки, – определение температуры, степени и скорости деформации, а так же трибологических условий. Эти задачи актуальны и для метода РКУП-К. Необходимо определение деформационных параметров для получения прутков технически чистого титана с УМЗ структурой. В связи с этим важно иметь понимание о структуре титана при различных режимах ее обработки. В этой главе приводятся результаты исследования влияния условий деформации технически чистого титана Grade 4 методом РКУП-К на образующуюся в результате структуру и механические свойства. Были рассмотрены два основных параметра деформации, влияющие на формирование УМЗ структуры: - температура и степень деформации. Более подробная информация об исследованиях приведена в наших публикациях по этой тематике [99-102, 130].

3.1 Особенности процесса РКУП-Конформ для титановых прутков

Равноканальное угловое прессование «Конформ» проводили на установке, разработанной и созданной коллективом ИФПМ УГАТУ. Общий вид установки представлен в разделе 2.2. В центре неподвижной части установки расположен двигатель, на торсионный вал которого надевается фрикционное колесо с расположенной по окружности канавкой. Благодаря этой канавке, точнее говоря, силам трения, возникающим в месте трехстороннего контакта деформируемого прутка со шкивом, приводится в движение заготовка. Заготовка, захваченная

колесом, подводится к месту, где она встречается с элементом неподвижной части оснастки. Находясь под действием сил трения, заготовка, продвигаясь в подходящий к вращающемуся колесу под углом канал, претерпевает деформацию сдвигом, как и при обычном РКУП (Рисунок 3.1.1).

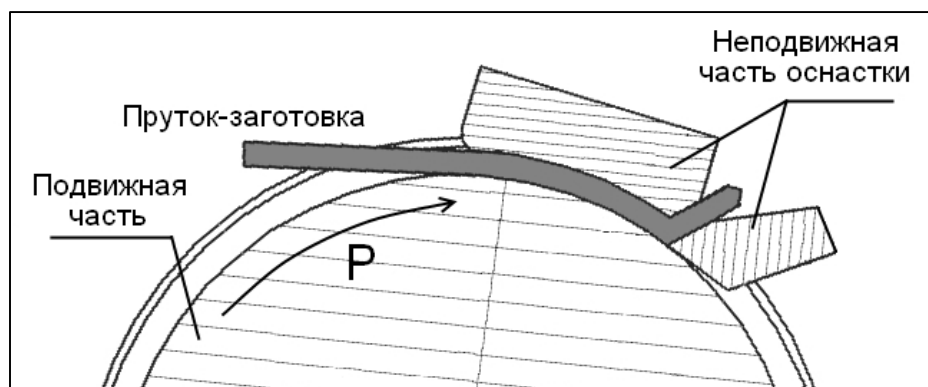


Рисунок 3.1.1 – Принципиальная схема процесса РКУП-Конформ

В настоящей установке угол пересечения каналов составляет 120° , в отличие от наиболее часто используемого при обычном РКУП угла, равного 90° . В отличие от РКУП, при РКУП-К материал подвергали большому числу проходов через каналы. При этом использовали температуру деформации 200°C , что значительно ниже 450°C , температуры, применяемой в работах [62,95,103] для прессования титана, используя оснастку обычного РКУП.

Прутки титана с круглой исходной формой поперечного сечения имели диаметр, равный 12 мм. Длина прутков перед началом процесса обработки составляла не более 1 м. После первого прохода прутки приобретали квадратную форму. Размер поперечного сечения составлял уже 11×11 мм (Рисунок 3.1.2). Заготовки подвергали от 1 до 10 проходов РКУП-К. Прессование прутков проводили по маршруту В_С, то есть образцы перед каждым проходом поворачивали на угол 90° вокруг продольной оси прутка.



Рисунок 3.1.2 – Вид поперечного сечения прутков титана Grade 4, подвергнутых РКУП-К

Поворот заготовки производили после каждого цикла в одном направлении по ходу часовой стрелки. В результате чего получали длинномерные, относительно заготовок после обычного РКУП, прутки длиной более метра. Прутки имели ровную поверхность без видимых трещин и других макродефектов (Рисунок 3.1.3).

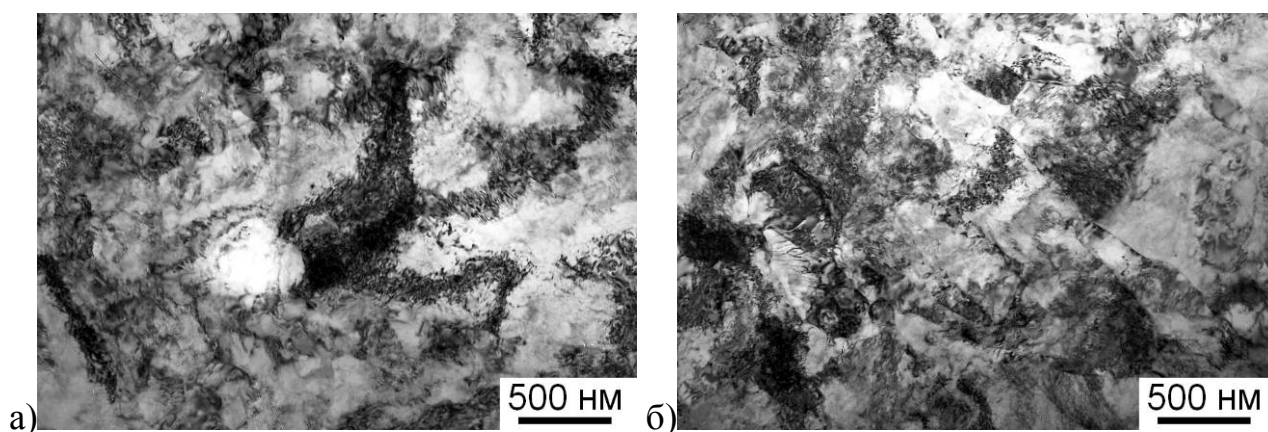


Рисунок 3.1.3 – Вид поверхности прутков титана Grade 4, подвергнутых РКУП-К

3.2 Влияние температуры деформирования при РКУП-Конформ на структуру и механические свойства Ti Grade 4

Исследование влияния температуры деформации РКУП-К проводили на прутках, подвергнутых прессованию на степень деформации 4,2, соответствующую 6 проходам в интервале температур от 150 до 450 °С с шагом 50 градусов. Начальное значение указанного диапазона обусловлено затрудненностью получения цельных, без видимых макроскопических дефектов, заготовок титана Grade 4 после 4 проходов РКУП-К при температуре ниже или равной 100°С. Верхнее значение определено исходя из того, что в структуре титана при температуре выше 400 °С уже могут протекать процессы рекристаллизации.

РКУП-К со степенью деформации ε , равной 4,2, при температуре 150 °С формирует сильно деформированную микроструктуру, состоящую из множества дефектов разного вида (Рисунок 3.2.1). ПЭМ изображения, представленные на рисунке 3.2.1, свидетельствуют о формировании сложных дислокационных скоплений, местами образующих ячейки. Средний размер фрагментов, определенный по ПЭМ снимкам, равен 200 нм.



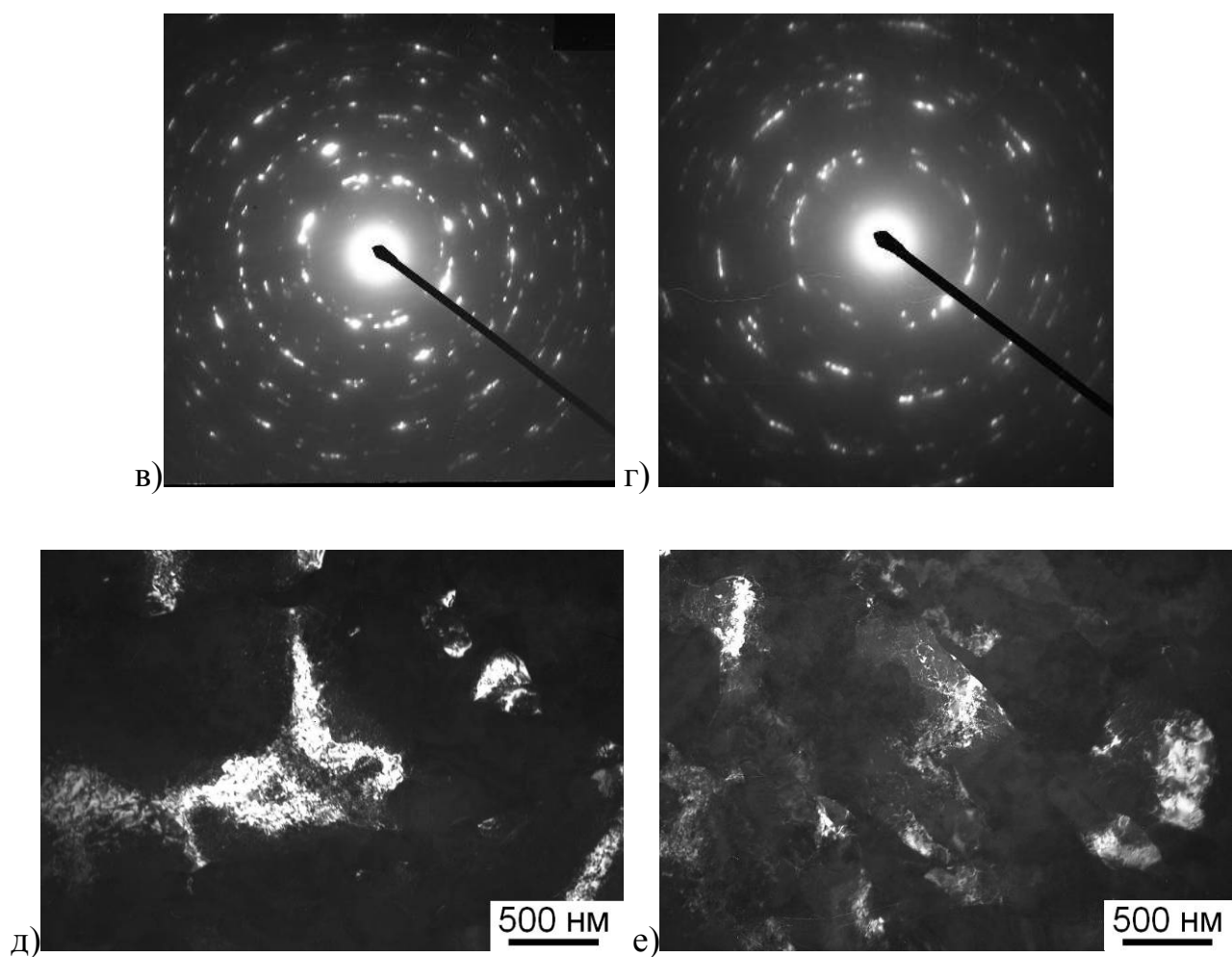


Рисунок 3.2.1 – ПЭМ-изображения структуры Ti Grade 4 после 6 ($\varepsilon = 4,2$) проходов РКУП-К при температуре, равной 150 °С а, в, д – поперечное сечение; б, г, е – продольное сечение; а, б – светлое поле; д, е – темное поле; в, г – электронограмма

Предел прочности титана Grade 4 при растяжении после прессования с такой температурой достигает 1050 МПа (Рисунок 3.2.2). В то же время равномерное и общее удлинение образцов снижается до значений, соответственно, равных 3 и 14 %, соответственно.

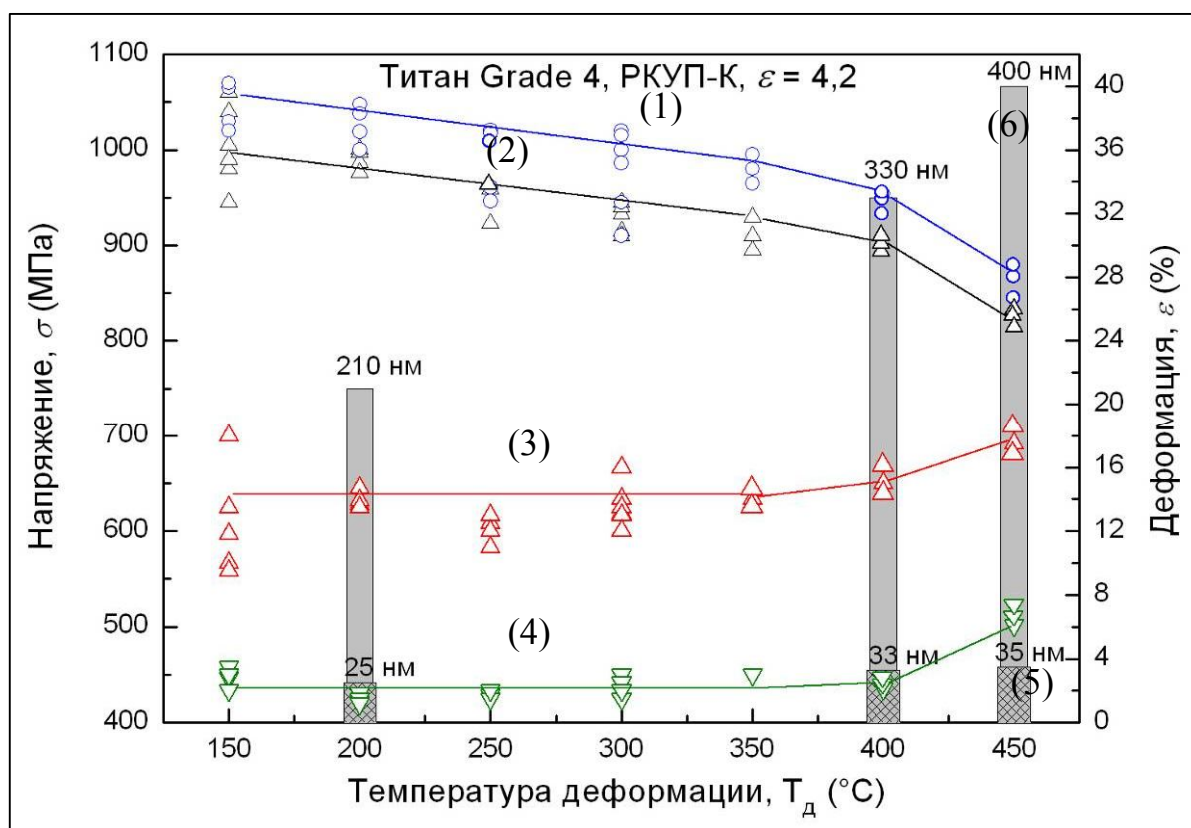


Рисунок 3.2.2 – Зависимость (1) предела прочности, (2) предела текучести, (3) общего и (4) равномерного удлинения, (5) размера ОКР и (6) размера зерен образцов Ti Grade 4, подвергнутых 6 проходам ($\varepsilon = 4,2$) РКУП-К, от температуры деформации

При повышении температуры деформации до 200 °C микроструктура также представляет собой сильно деформированную матрицу с высокой плотностью дислокаций и их ансамблей (Рисунок 3.2.3). При этом элементы дислокационной субструктуры имеют более четкие границы на темнопольных изображениях. Судя по дифракционным картинкам, где имеется много рефлексов, расположенных вдоль окружностей, в структуре присутствуют области с большеугловыми разориентировками. Механические характеристики материала в таком состоянии структуры остаются на том же, что и полученные при 150 °C, уровне. Размер ОКР по данным рентгеноструктурного анализа составляет 25 нм. Дальнейшее повышение температуры деформации методом РКУП-К до 350 °C включительно также не приводит к значительным изменениям наблюдаемого предела текучести образцов титана Grade 4 после шести проходов прессования (Рисунок 3.2.5). Как

видно при обработке в интервале 150-350 °С предел текучести снижается с повышением температуры деформации, изменяясь незначительно.

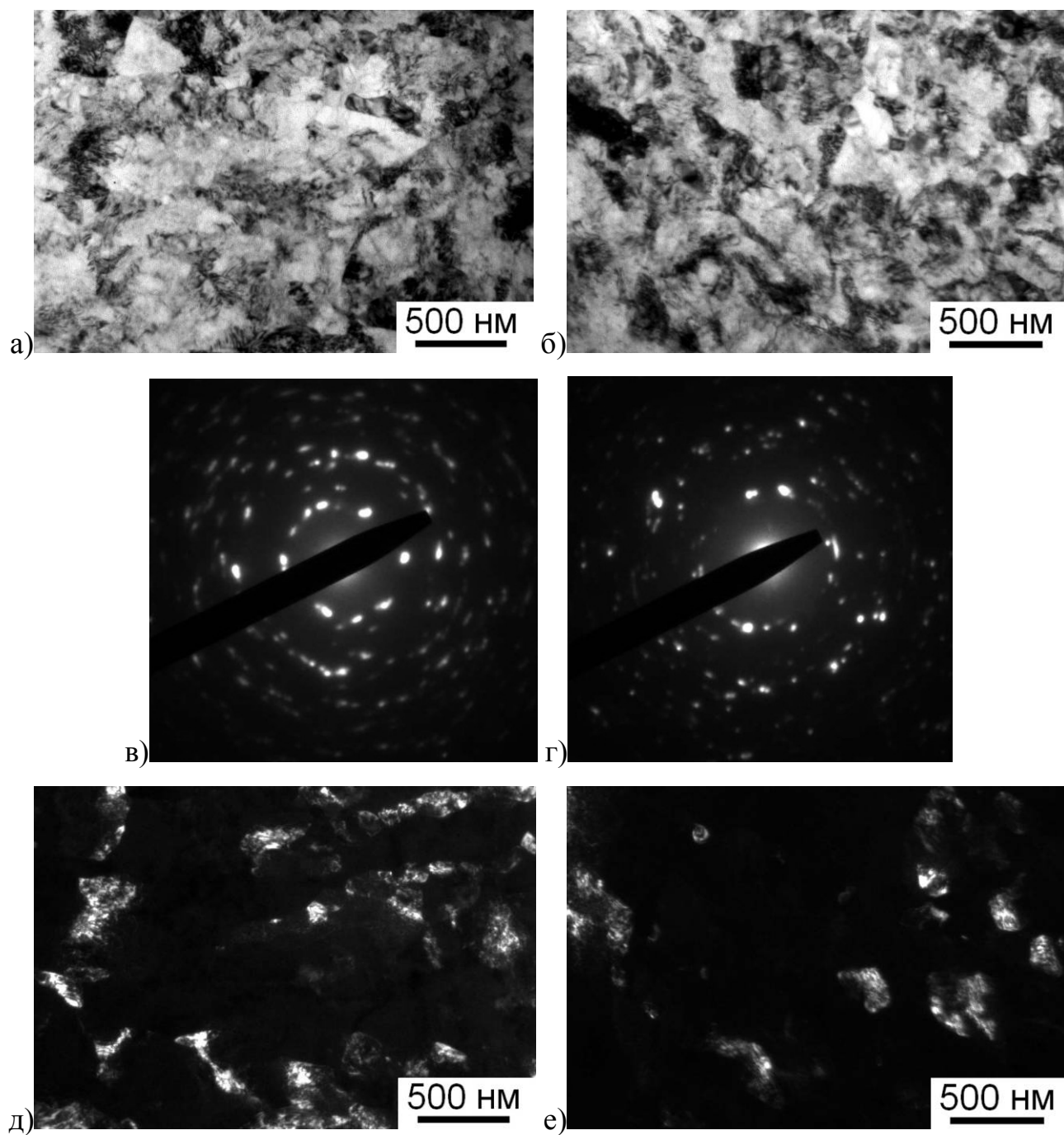


Рисунок 3.2.3 – ПЭМ-изображения структуры Ti Grade 4 после 6 ($\varepsilon = 4,2$) проходов РКУП-К при температуре равной 200 °С а, в, д – поперечное сечение; б, г, е – продольное сечение а, б – светлое поле; д, е – темное поле; в, г – электронограмма

На рисунке 3.2.4 представлены снимки характерной микроструктуры заготовок титана Grade 4, полученных методом РКУП-К при 400 °С, которая отличается существенно меньшей плотностью дислокаций ($1,0 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$ по сравнению с $1,4 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$ после РКУП-К при 200 °С), заметно более четким контрастом границ и увеличенными размерами фрагментов.

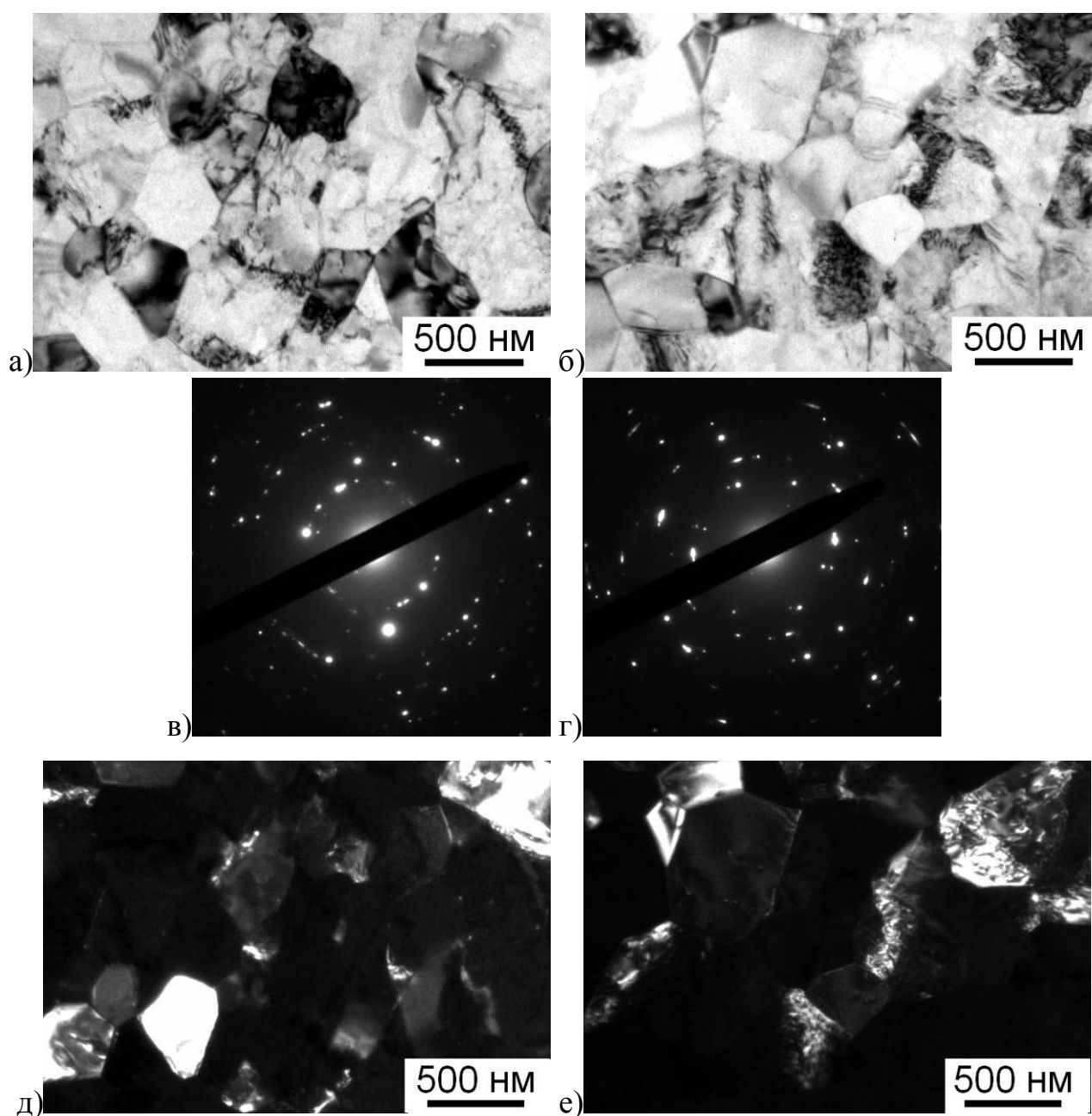


Рисунок 3.2.4 – ПЭМ-изображения структуры Ti Grade 4 после 6 ($\varepsilon = 4,2$) проходов РКУП-К при температуре, равной 400 °С а, в, д – поперечное сечение; б, г, е – продольное сечение а, б – светлое поле; д, е – темное поле; в, г – электронограмма

Средний размер зерен/субзерен такой структуры составляет не менее 330 нм.

Предел прочности образцов Ti Grade 4 после деформации РКУП-К при 400 °С равен 955 МПа, что на 25 % выше значения исходного материала. Общее относительное удлинение образцов составило 16 %, что значительно выше, чем в случае РКУП-К при 350 °С (Рисунок 3.2.5). Резко возросло равномерное удлинение до 6 %.

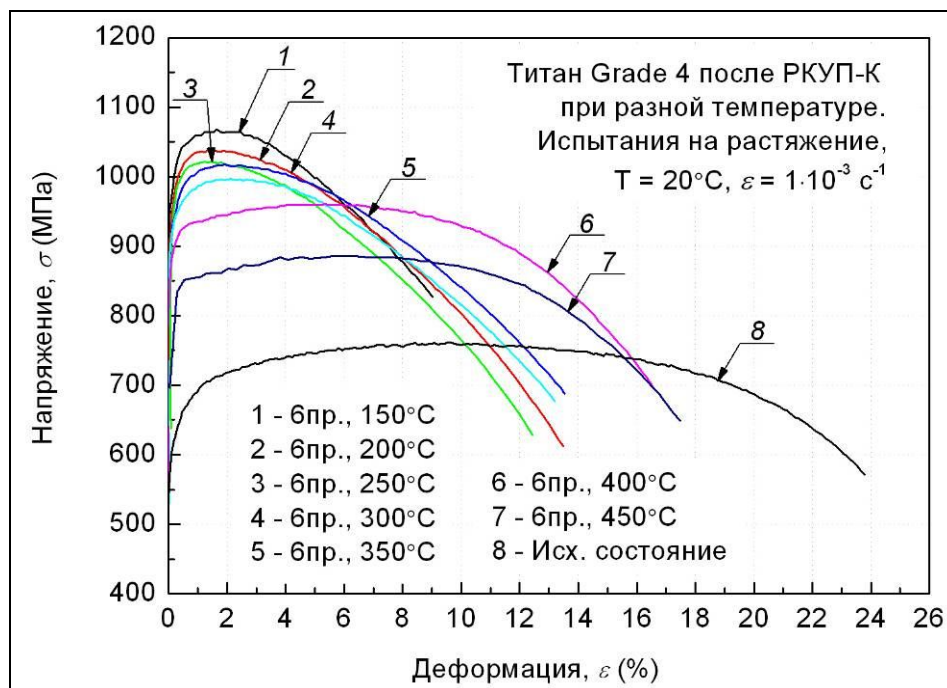


Рисунок 3.2.5 – Кривые растяжения образцов УМЗ Ti Grade 4, полученных в результате РКУП-К при различных температурах в интервале 150-450 °С

Подвергнутые прессованию при 450 °С образцы демонстрируют ещё более высокое удлинение равное 18 %. При этом наблюдается значительное снижение пределов прочности и текучести (Рисунок 3.2.5). Так на прирост предела прочности образцов Ti Grade 4 после 6 проходов ($\epsilon = 4,2$) РКУП-К при температуре деформации 450 °С приходится всего 15 % по сравнению с исходным состоянием металла. На рисунке 3.2.6 изображена микроструктура титана после деформации при 450 °С. Средний размер зерна составил уже 400 нм, плотность дислокаций снижается до $0,89 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$, а размер ОКР, как и при температуре деформации равной 400°С, при 450°С достигает $35 \pm 3 \text{ нм}$.

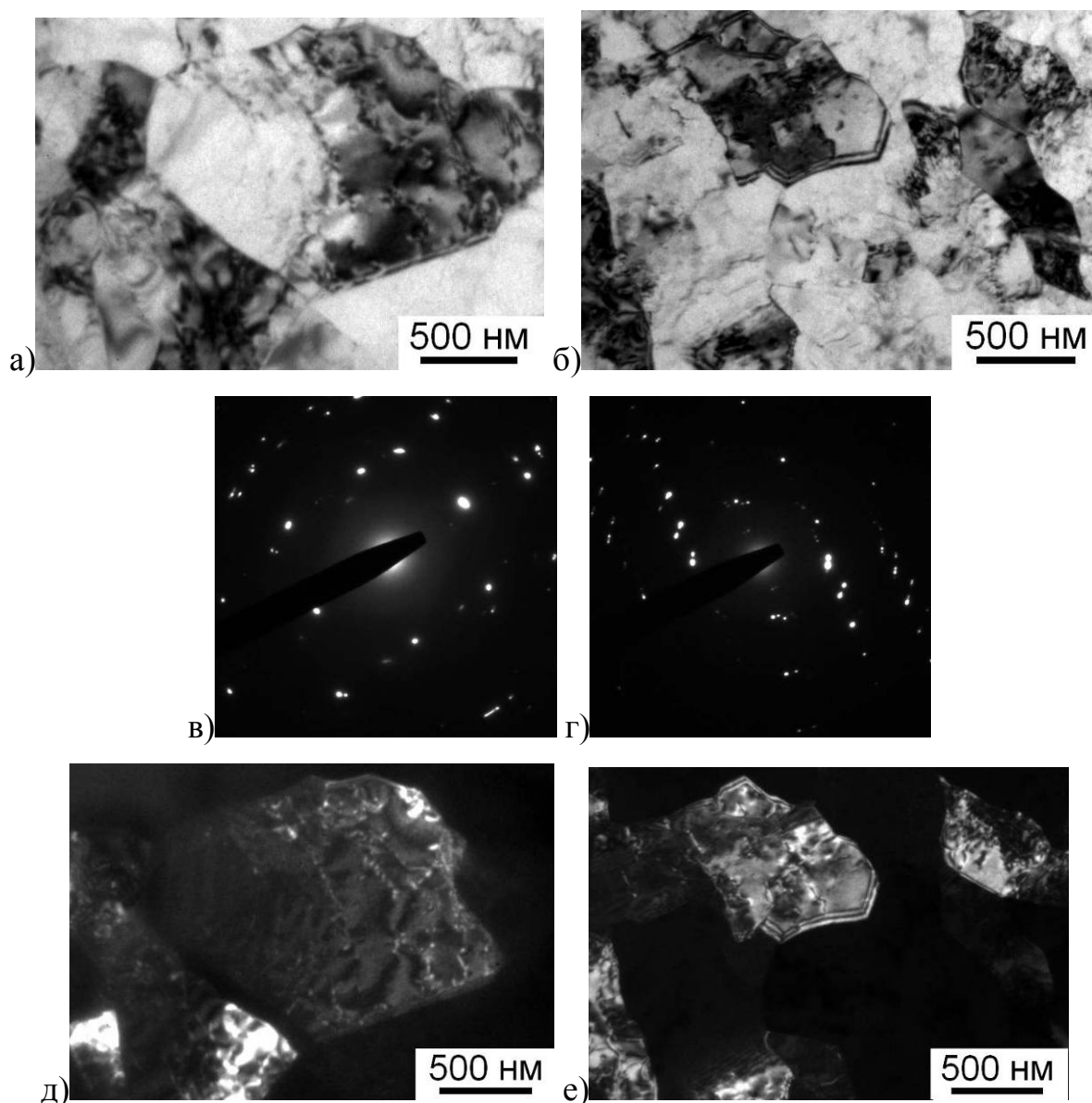


Рисунок 3.2.6 – ПЭМ-изображения структуры Ti Grade 4 после 6 ($\varepsilon = 4,2$) проходов РКУП-К при температуре равной 450 °С: а, в, д – поперечное сечение; б, г, е – продольное сечение; а, б – светлое поле; д, е – темное поле; в, г – электронограмма

Изучение структуры титана Grade 4 после 6 проходов РКУП-К при температурах деформации 200, 400 и 450 °С проводили также методом рентгеноструктурного анализа. Результаты тестов представлены в таблице 3.1, где показаны размеры областей когерентного рассеяния (ОКР), среднеквадратичные смещения атомов и плотность дислокаций в структуре титана в зависимости от температуры деформации. Исследования были проведены для трех интересных

температур. Это крайние точки, 200 и 450 °С, и в переходной зоне 400 °С, где наблюдается изменение характера зависимости механических характеристик материала от температуры деформации при РКУП-К.

Таблица 3.1 – Параметры структуры, полученные методом РСА для образцов титана после 6 проходов РКУП-К.

Состояние	ОКР / d , нм			$\langle \varepsilon^2 \rangle, \times 10^{-4}$			$\rho_d, \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$		
	200°С	400°С	450°С	200°С	400°С	450°С	200°С	400°С	450°С
Исходное	69,5±11 / 2,5×10 ⁴			7,81±1,02			0,13		
РКУП-К 6 проходов	25±2 / 210	33±2 / 300	35±3 / 400	30,37 ± 2,05	29,27 ± 2,36	26,71 ± 2,16	1,4	1,0	0,89

По результатам РСА видно, что размер ОКР, как и размер зерна (Рисунок 3.2.2) растет с увеличением температуры деформации. Однако отметим отсутствие заметной разницы в величинах ОКР для температур 400 и 450 °С. Также видим, что с повышением температуры уменьшается уровень искажения кристаллической решетки титана Grade 4 и плотности дислокаций в структуре металла.

Таким образом, повышение температуры деформации титана Grade 4 методом РКУП-К на степень деформации, равную 4,2, в диапазоне 150–350 °С незначительно понижет пределы текучести и прочности материала при последующем растяжении при комнатной температуре. При температуре 450 °С происходит более значительное снижение прочностных характеристик, что связано с большей интенсивностью протекания процессов возврата и, как следствие, с более крупным размером зерен и меньшей плотностью дислокаций. С повышением температуры РКУП-К также меняется характер зависимости пластичности в районе 400 °С. До этого значения температуры включительно

равномерное и общее удлинение титана не меняется или повышается несущественно.

3.3 Влияние степени деформации РКУП-Конформ на структуру и механические свойства Ti Grade 4

Для изучения влияния степени накопленной деформации на структуру и свойства титана Grade 4 температуру РКУП-К выбирали в интервале от комнатной до 300 °С, где незначительно влияние на получаемую структуру процессов возврата. При обработке при комнатной температуре технически чистый титан выдерживает лишь 2 прохода до появления заметных трещин на заготовке. Минимальная температура, при которой титан Grade 4 позволяет проводить не менее 10 проходов РКУП-К, составляет 200 °С. Как показано в предыдущем разделе, пределы текучести и прочности при этом превышают 950 и 1020 МПа, а микроструктура состоит из зерен/субзерен со средним размером 200 нм. Исходя из вышесказанного, эволюцию микроструктуры и механических свойств титана с увеличением степени накопленной деформации исследовали при температуре обработки 200 °С. Диапазон изменения величины степени деформации заключался между $\varepsilon = 0,7$ и $\varepsilon = 7,0$ включительно (от 1 до 10 проходов РКУП-К).

После одного прохода РКУП-К ($\varepsilon = 0,7$) структура титана приобретает полосовой характер, особенно в продольном сечении заготовки (Рисунок 3.3.1). По данным ПЭМ, после первого прохода формируется фрагментированная структура с малоугловыми разориентировками. Большая часть границ выглядят волнистыми и нечеткими. На снимках встречаются области, свободные от дислокаций. В продольном сечении доля удлиненных фрагментов больше, чем в поперечном. В обоих сечениях наблюдаются фрагменты, окруженные частично четкими границами контраста и частично волнистыми расплывчатыми границами, что характерно для материалов после первых проходов РКУП [62].

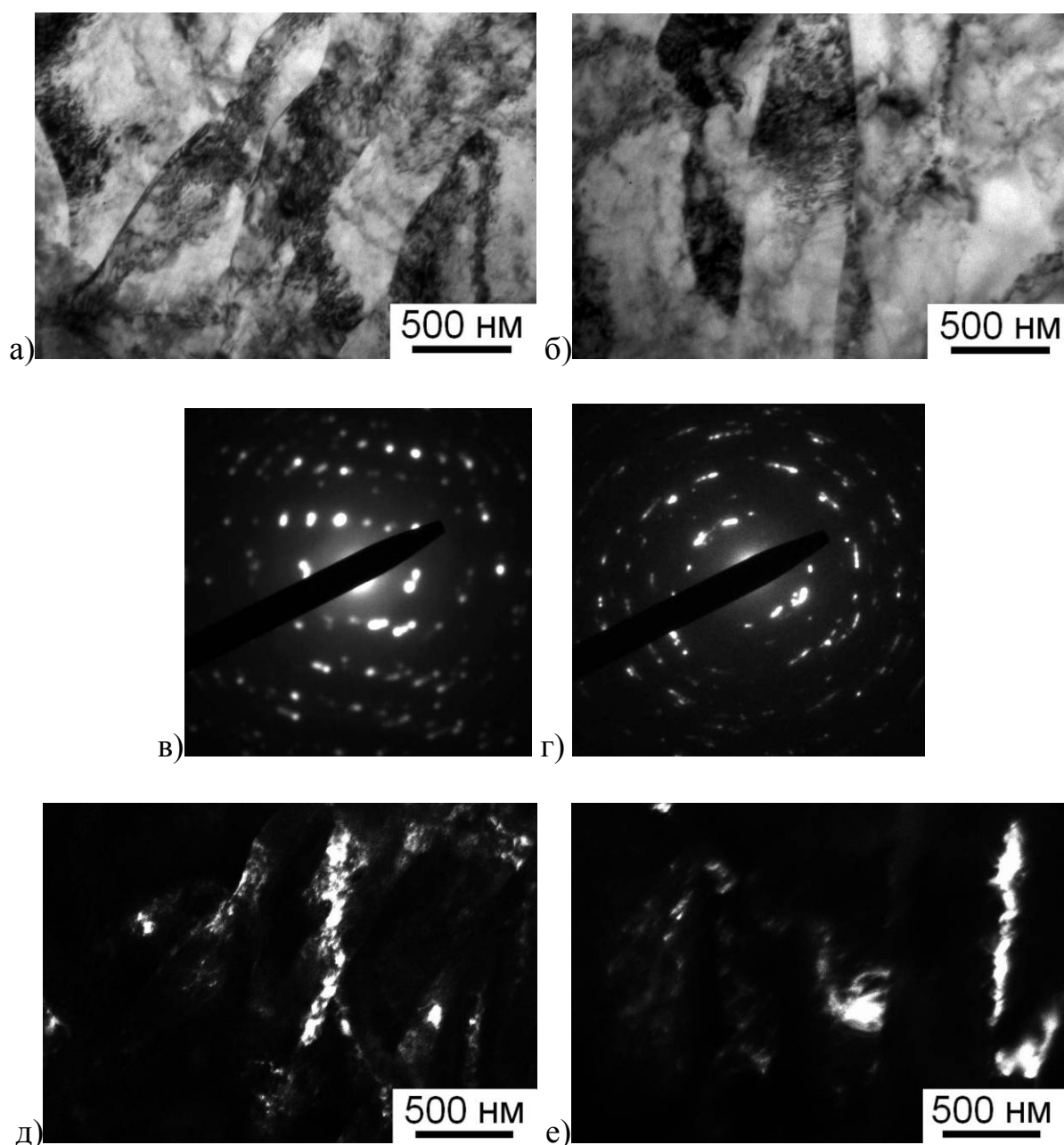


Рисунок 3.3.1 – Микроструктура титана Grade 4 после 1 прохода РКУП-К: а, в, д – поперечное сечение; б, г, е – продольное сечение; а, б – светлое поле; д, е – темное поле; в, г – электронограмма

После второго прохода ($\varepsilon = 1,4$) фрагменты уменьшаются в размерах, но увеличивается плотность дислокаций. Так же, как и после первого прохода, наблюдается полосовая структура, что особенно заметно в продольном сечении образца. Наблюдаются как мелкие, так и более крупные фрагменты структуры. При этом одни из них содержат дефекты, такие как дислокационные ячейки, зоны переплетения дислокаций и т.п., а другие относительно свободны от них (Рисунок

3.3.2). В продольном сечении менее выражена волокнистость структуры (уменьшился коэффициент вытянутости) и образовались равноосные фрагменты относительно малых размеров (около 100 нм), вероятнее всего, с малоугловыми границами. С увеличением числа проходов при РКУП-К до 4 по выбранным режимам большая часть границ фрагментов нечеткие и извилистые. Вид микроструктуры в продольном и поперечном сечениях заметно не различаются (Рисунок 3.3.3).

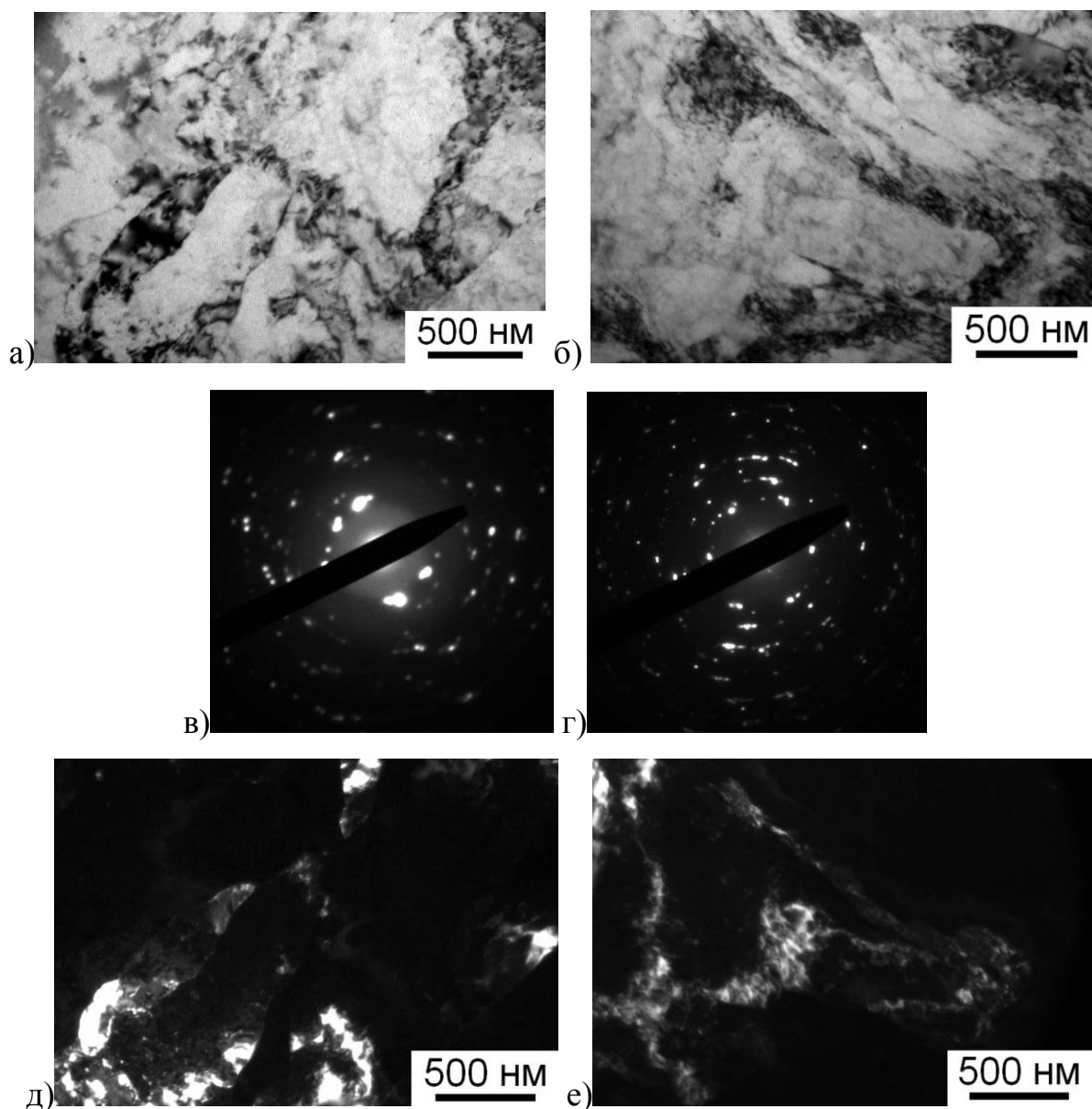


Рисунок 3.3.2 – Микроструктура титана Grade 4 после 2 проходов РКУП-К: а, в, д – поперечное сечение; б, г, е – продольное сечение; а, б – светлое поле; д, е – темное поле; в, г – электронограмма.

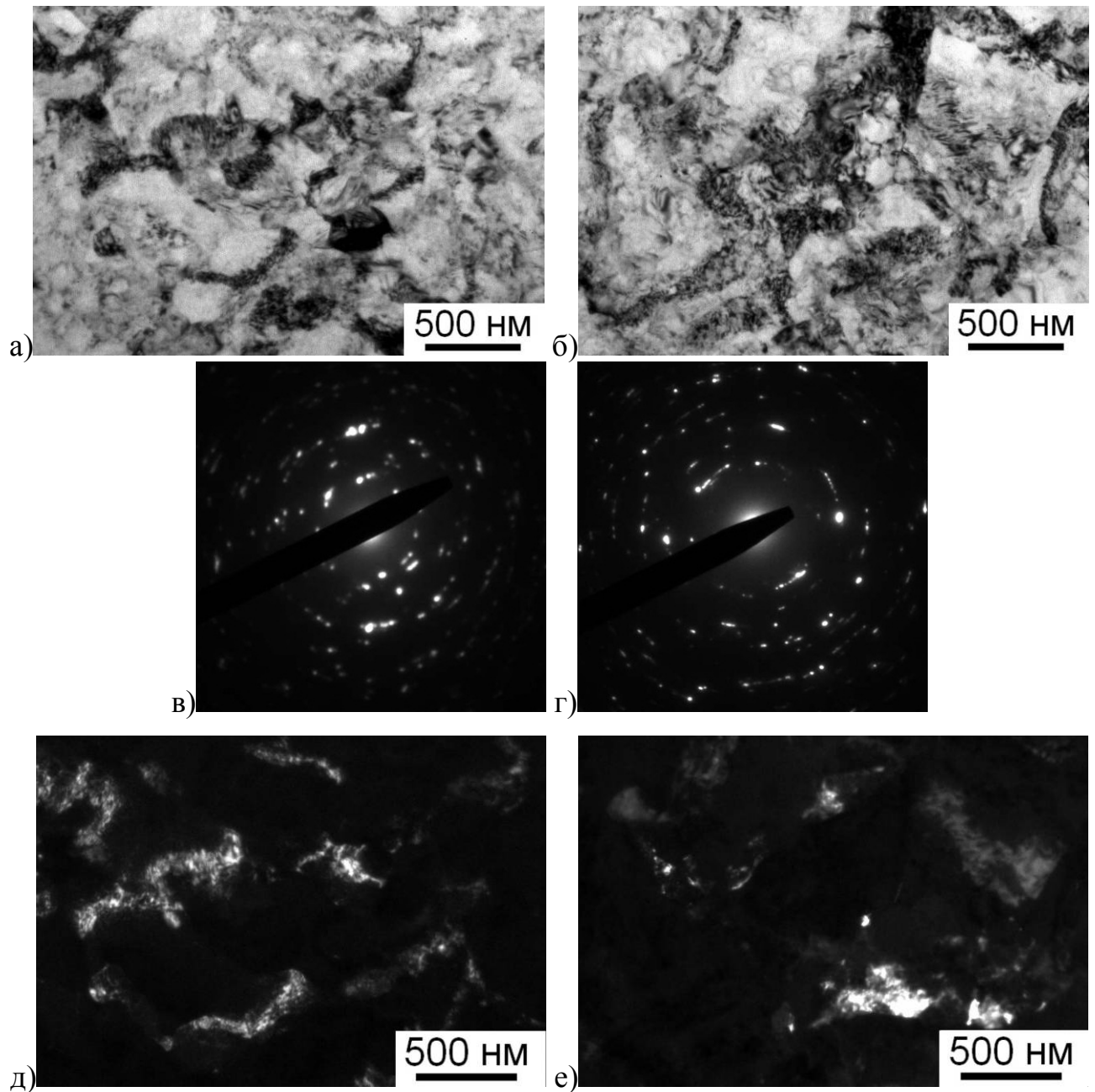


Рисунок 3.3.3 – Микроструктура титана Grade 4 после 4 проходов РКУП-К: а, в, д – поперечное сечение; б, г, е – продольное сечение; а, б – светлое поле; д, е – темное поле; в, г - электронограмма

В обоих сечениях структурные фрагменты более приближены к равноосной форме, отсутствуют области с явной полосовой структурой. Вид электронограмм с большим числом расположенных по кольцам рефлексов свидетельствует о формировании УМЗ структуры, где уже имеются большеугловые границы зерен. Размер зерен/фрагментов составляет около 250 нм, однако из-за неоднородности структуры, высокой дефектности границ элементов, высокой плотности дислокаций, точно определить их размер затруднительно.

При увеличении числа проходов при РКУП-К до 6 вид полученной микроструктуры в целом близок к УМЗ микроструктуре после 4 проходов (Рисунок 3.3.4). В темном поле и в поперечном и в продольном сечении высвечиваются большей частью равноосные зерна/фрагменты размером около 210 нм, т.е. немного меньше по сравнению со структурой после четырех проходов.

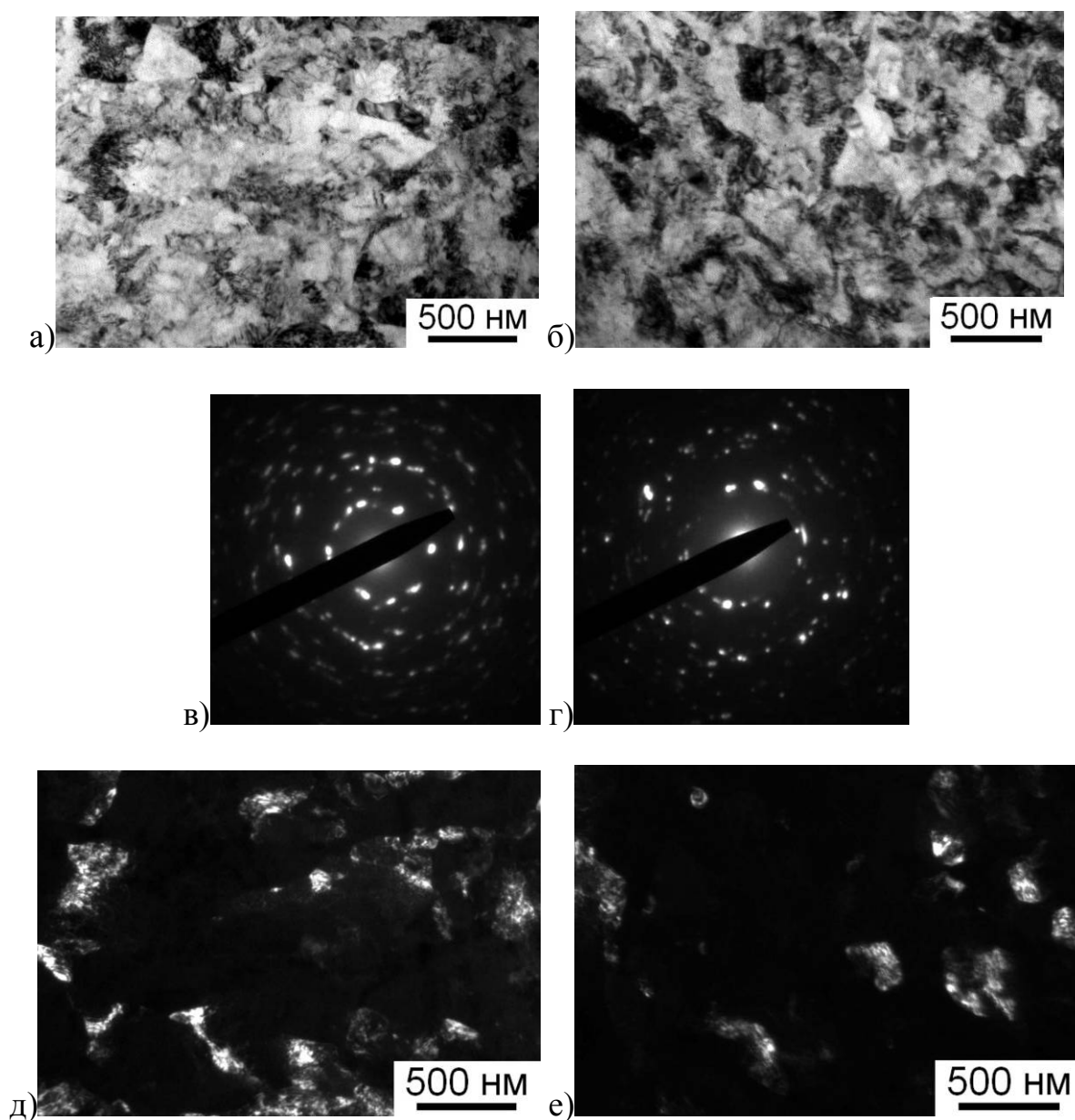


Рисунок 3.3.4 – Микроструктура титана Grade 4 после 6 проходов РКУП-К: а, в, д – поперечное сечение; б, г, е – продольное сечение; а, б – светлое поле; д, е – темное поле; в, г - электронограмма

После 8 проходов РКУП-К размер зерен/субзерен меняется мало. Вместе с тем увеличивается плотность дислокаций, доля большеугловых границ, о чем свидетельствует увеличение числа рефлексов, расположенных по концентрическим окружностям на электронограммах (Рисунок 3.3.5). Средний размер зерен и субзерен равен 195 нм.

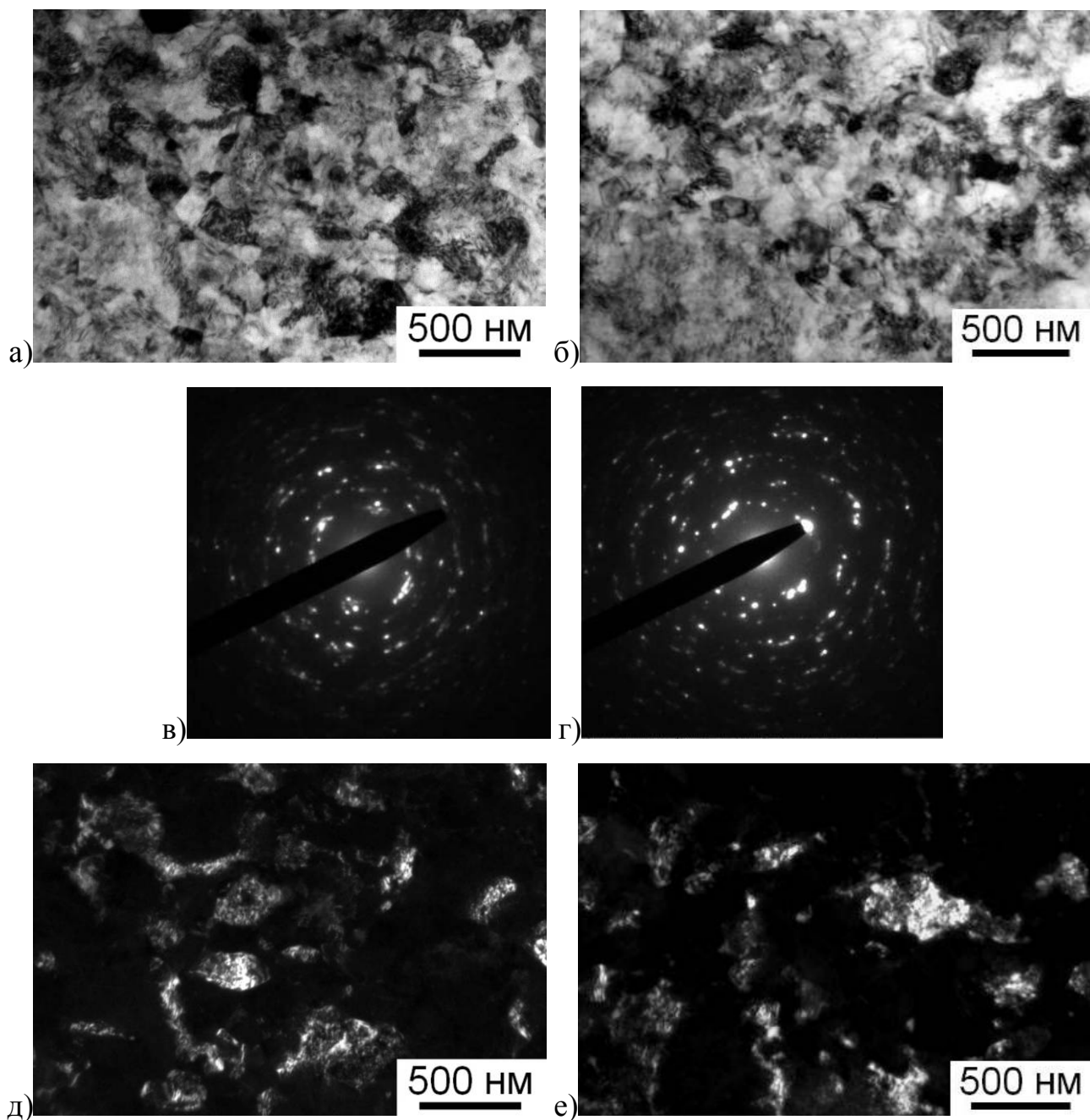


Рисунок 3.3.5 – Микроструктура титана Grade 4 после 8 проходов РКУП-К: а, в, д – поперечное сечение; б, г, е – продольное сечение; а, б – светлое поле; д, е – темное поле; в, г - электронограмма

Увеличение степени деформации при РКУП-К до $\varepsilon \approx 7$ (10 проходов) ведет к образованию УМЗ структуры со средним размером зерен 185 нм. ПЭМ-фотографии структуры титана Grade 4 после 10 проходов при 200 °С иллюстрируют более развитые фрагменты зеренного типа (Рисунок 3.3. 6). Вместе с тем можно отметить визуальное снижение плотности решеточных дислокаций. В результате обработки материала методом РКУП-К здесь формируется гомогенная УМЗ структура, как это происходит при ИПД металлов, в частности, обычным РКУП [104].

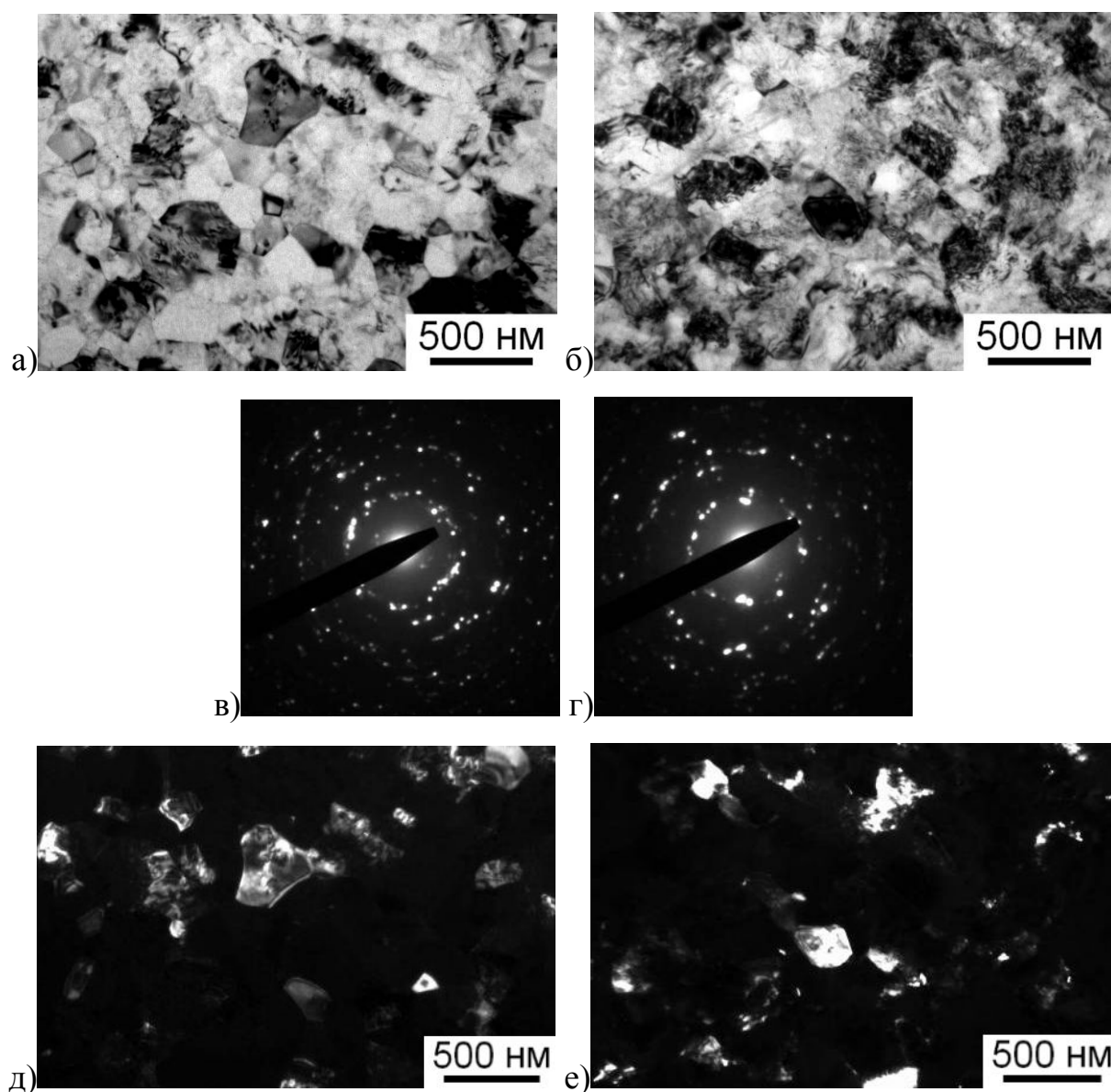


Рисунок 3.3.6 – Микроструктура титана Grade 4 после 10 проходов РКУП-К: а, в, д – поперечное сечение; б, г, е – продольное сечение; а, б – светлое поле; д, е – темное поле; в, г - электронограмма

Изучение механических свойств образцов на растяжение показало, что наибольший прирост прочности (с 750 до 880 МПа) наблюдался уже на 1 проходе (Рисунок 3.3.7) за счет фрагментации исходной структуры с образованием полос деформации с повышенной плотностью дислокаций. Дальнейшее накопление степени деформации с увеличением числа проходов способствовало уменьшению размеров фрагментов с постепенным увеличением их разориентации. После 6 проходов в структуре наблюдаются зерна и/или субзерна преимущественно равноосной формы со средним размером 210 нм, что привело к дополнительному повышению прочности до 1050 МПа. При этом наблюдается снижение пластических характеристик (относительного и равномерного удлинения) до 13,5 и 1,5 %, соответственно, которые стабилизируются и почти не меняются с дальнейшим ростом накопленной деформации. По результатам механических испытаний было установлено, что прирост прочности титана после 8 и 10 проходов, относительно 6, незначителен (Рисунок 3.3.7).

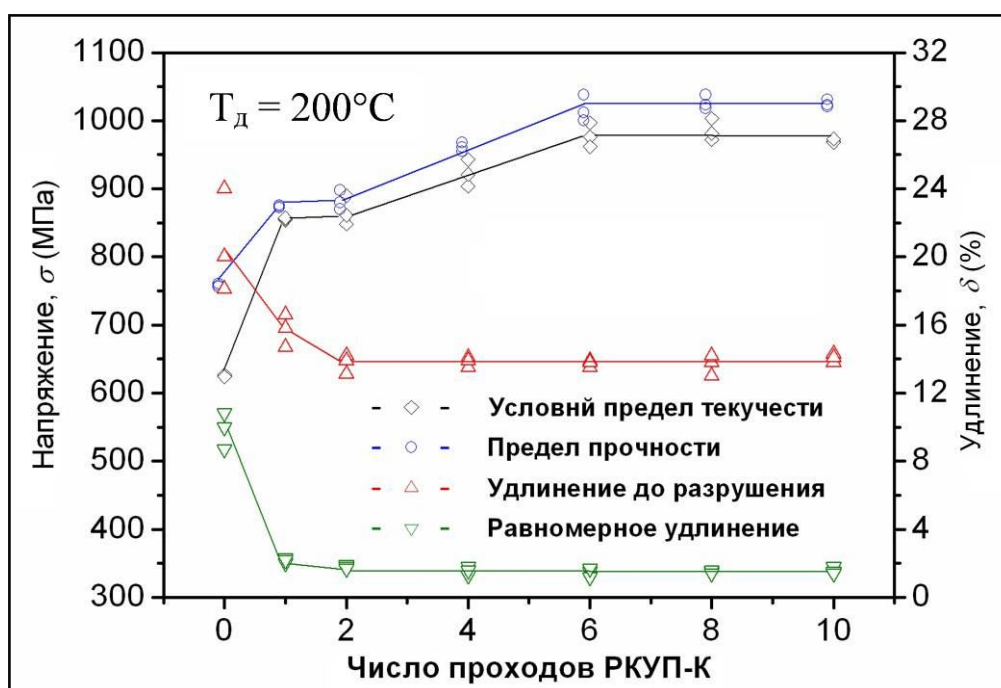


Рисунок 3.3.7 – Зависимость механических характеристик при статическом растяжении для Ti Grade 4, подвергнутого РКУП-К, от количества проходов РКУП-К

Рассмотрим влияние некоторых параметров УМЗ структуры титана на его упрочнение в ходе РКУП-К. Полагая, что вклады основных механизмов упрочнения линейно аддитивны, предел текучести титана Grade 4 можно представить в следующем виде [105]:

$$\sigma_{0,2} = \sigma_0 + \Delta\sigma_{\text{тр}} + \Delta\sigma_{\text{дисл}} + \Delta\sigma_z + \Delta\sigma_{\text{суб}}, \quad (3.1)$$

где σ_0 – напряжение трения кристаллической решетки; $\Delta\sigma_{\text{тр}}$ – твёрдорастворное упрочнение; $\Delta\sigma_{\text{дисл}}$ – дислокационное упрочнение; $\Delta\sigma_z$ – зернограничное упрочнение и $\Delta\sigma_{\text{суб}}$ – субструктурное упрочнение. Если учесть, что величина σ_0 и $\Delta\sigma_{\text{тр}}$ постоянна, то уравнение (3.1) можно записать в виде:

$$\sigma_{0,2} = \sigma_0' + \Delta\sigma_{\text{дисл}} + \Delta\sigma_z + \Delta\sigma_{\text{суб}}, \quad (3.2)$$

где σ_0' – сумма напряжений Пайерлса-Набарро и напряжений, связанных с примесными атомами ($\Delta\sigma_{\text{тр}}$).

Прирост $\sigma_{0,2}$ за счет вклада дислокационного упрочнения можно оценить с помощью уравнения (3.3).

$$\Delta\sigma_d = \alpha G b M \rho^{1/2}, \quad (3.3)$$

где $\alpha = 0,05$; $b = 2,95 \times 10^{-10}$ м; $M = 4,0$; $G = 4,36 \times 10^{10}$ Нм⁻² [106]. Плотность дислокаций была определена экспериментально по ПЭМ-изображениям, ее значения варьировались от 2,5 до $4,3 \times 10^{14}$ м⁻², после 2 и 10 проходов, соответственно. По результатам количественной оценки $\Delta\sigma_d$ составляет 41 МПа после 2 проходов РКУП-К и 54 МПа после 6 и 10 проходов. Учитывая, что данные величины невелики и сопоставимы с ошибкой экспериментального определения предела текучести, тогда уравнение (3.2) можно записать в виде

$$\sigma_{0,2} = \sigma_0' + \Delta\sigma_z + \Delta\sigma_{\text{суб}} \quad (3.4)$$

Как известно, границы зерен являются наиболее эффективным барьером для движения дислокаций. С уменьшением размера зерна d_3 упрочнение материала происходит в соответствии с законом Холла-Петча [107,108] и определяется соотношением (3.5):

$$\Delta\sigma_3 = K_y d_3^{-1/2}, \quad (3.5)$$

где K_y - это коэффициент зернограницного упрочнения материала, не зависящий от размера зерна. Напряжение трения кристаллической решетки σ_0 и коэффициент K_y могут быть различными в титане в зависимости от его состава и процесса обработки. Например в [109] для хорошо отожженного чистого титана $\sigma_0 = 78$ МПа, $K_y = 0,40$ МПа·м^{1/2}, а для титана, подвергнутого сжатию при криогенных температурах $\sigma_0 = 249$ МПа и $K_y = 0,27$ МПа·м^{1/2} [110].

При субструктурном упрочнении соотношение Холла-Петча выполняется не всегда, и в общем случае прирост предела текучести описывается зависимостью (3.6).

$$\Delta\sigma_{\text{суб}} = K_{yc} d_c^{-m}, \quad (3.6)$$

где m – показатель степени, изменяющийся от 0,5 до 1. Считая, что при ИПД образуется развитая субструктура показатель m следует принять равным 0,5. В таком приближении зависимость предела текучести $\Delta\sigma_c$ за счет субструктурного упрочнения от размера элемента субструктуры d_c описывается уравнением типа Холла-Петча, по аналогии с зернограницным упрочнением.

$$\sigma_{0,2} = \sigma_0' + K_y d_3^{-1/2}.$$

В данной работе σ_0' мы принимаем равным 430 МПа, используя экспериментальные данные для отожженного технического СР Ti с величиной эквивалента по кислороду $[O] \approx 1$ [109,111]. Значение K_y принимаем равным 0,24

МПа·м^{1/2}, как наиболее близкое к техническому титану Grade 4 и определенное экспериментально в работе [109]. На рисунке 3.3.8 представлена зависимость напряжения течения титана от размера зерна, экстраполированная в УМЗ область, а также экспериментальные значения, полученные в данной работе. Видно, что соотношение Холла-Петча вполне предсказывает величину $\sigma_{0,2}$ в зависимости от размера зерен для титана Grade 4, подвергнутого РКУП-К. Следует отметить, что данная закономерность сохраняется в диапазоне зерен с размером около 200 нм. При этом известно, что соотношение Холла-Петча может не выполняться для наноструктурных материалов, когда средний размер зерен достигает величины менее 50 нм. В этом случае отклонение Холла-Петча и даже его обратная зависимость связана с вовлечением в деформацию механизма зернограницного проскальзывания [112].

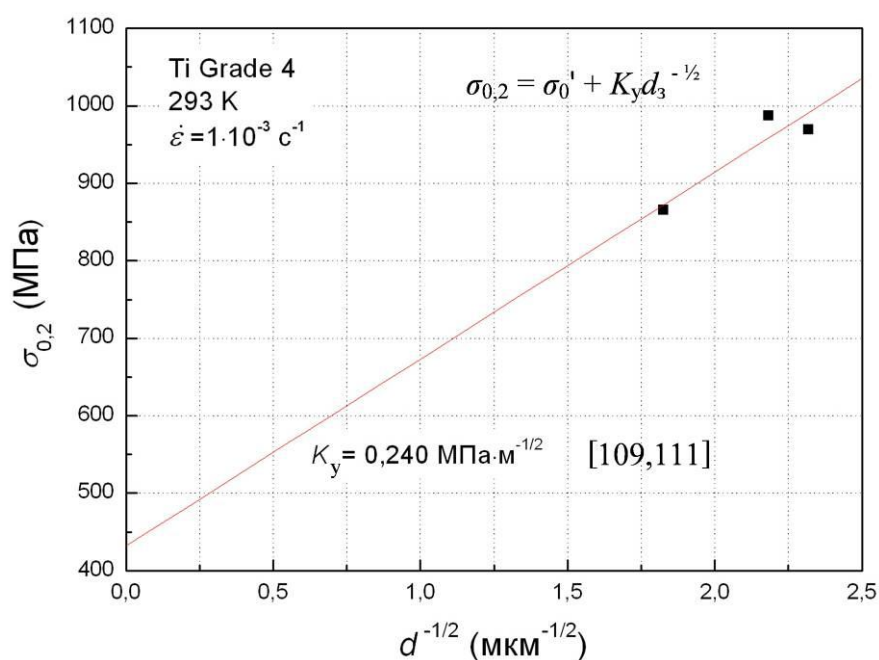


Рисунок 3.3.8 – Известная зависимость напряжения течения титана от размера зерен. Здесь же представлены значения $\sigma_{0,2}$ после 2, 6 и 10 проходов РКУП-К

Было также обнаружено, что увеличение числа проходов до 10 приводит к некоторому улучшению пластичности по сравнению с 2 и 6 проходами (Рисунок 3.3.7). Это можно объяснить, прежде всего, увеличением доли большеугловых

границ в УМЗ структуре, способных к зернограничному проскальзыванию при пластической деформации. Данное предположение подтверждается результатами EBSD анализа структуры полученных в данной работе образцов из Ti Grade 4. Из рисунка 3.3.9 видно, что увеличение степени деформации приводит к одновременному повышению плотности БУГ в УМЗ структуре, при этом после 2 проходов преимущественным процессом эволюции структуры является образование субзерен с МУГ.

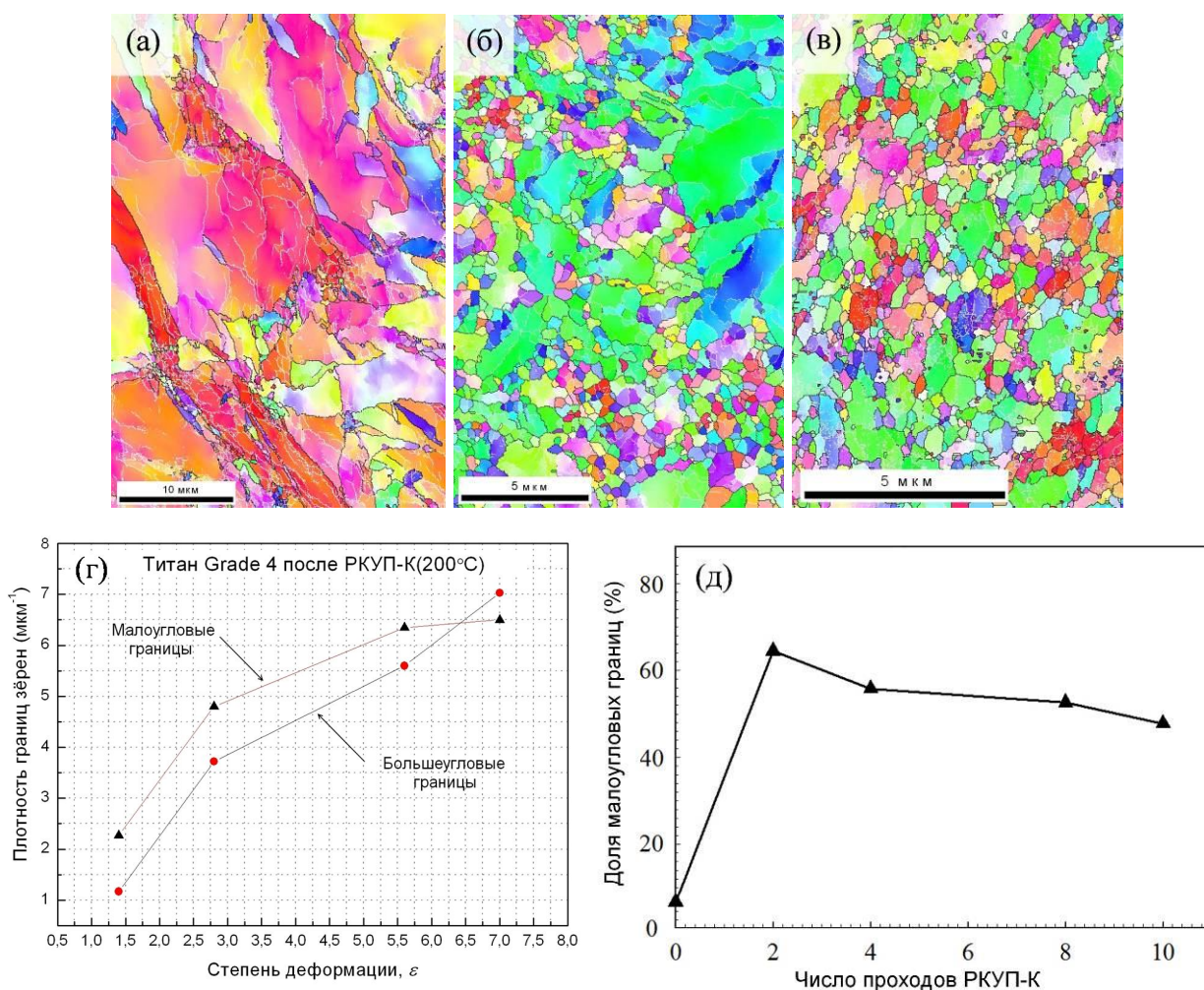


Рисунок 3.3.9 – Микроструктура титана Grade 4 после 2 (а), 6 (б) и 10 (в) проходов РКУП-К в виде карт обратных полюсных фигур, а также изменение плотности границ с мало- и большеугловыми разориентировками при увеличении степени деформации РКУП-К.³

³ Работы проведены совместно с коллегами из Университета Лотарингии (Франция, Мец)

При последующем увеличении степени деформации доля МУГ уменьшается, так как часть из них переходит в число БУГ. После 8 проходов виден существенный прирост плотности БУГ, что свидетельствует о лавинообразном переходе МУГ в БУГ. И уже после 10 проходов БУГ преобладают в УМЗ структуре (Рисунок 3.3.9 г).

Таким образом, получение в титане Grade 4 сочетания высокой прочности и пластичности в результате формирования УМЗ структуры с преимущественно большеугловыми границами должно способствовать повышению деформационной способности при последующем деформировании, так как в этом случае становится возможной реализация, например, механизма зернограницного проскальзывания. В этой связи на следующем этапе исследований основное внимание было уделено влиянию сформированной в Ti Grade 4 микроструктуры после разного числа проходов РКУП-К на ее эволюцию в ходе последующего волочения с целью достижения высокого комплекса механических свойств в длинномерных полуфабрикатах.

3.4 Выводы по главе

1. Исследования влияния температуры деформации в интервале 150 – 450 °С при степени $\varepsilon = 4,2$ (6 проходов) РКУП-К показали, что размер зерна увеличивается с 200 нм при 150 °С до 400 нм при 450 °С за счет активизации процессов возврата и рекристаллизации. В этой связи величина предела текучести образцов Ti Grade 4 при температуре РКУП-К от 150 °С до 400 °С монотонно убывает, соответственно, с 1000 МПа до 930 МПа, но при 450 °С уменьшается более интенсивно до 840 МПа. Общее удлинение образцов с изменением температуры РКУП-К до 350 °С изменяется малозаметно и составляет в среднем 13,5 %. С повышением температуры РКУП-К до 450 °С удлинение образцов увеличивается до 18 %.

2. Степень деформации при РКУП-К от 0,7 до 7 (1-10 проходов) при температуре прессования 200 °С существенно влияет на микроструктуру титана Grade 4. Установлено, что после 1-2 проходов эволюция структуры обеспечивается в основном приростом МУГ деформационного происхождения. Показано, что с увеличением степени деформации до 10 проходов доля БУГ заметно повышается и формируется УМЗ структура со средним размером зерен 185 нм.

3. Эволюция структуры в Ti Grade 4 в ходе РКУП-К привела к увеличению $\Delta\sigma_{0,2}$ с 640 до 980 МПа (после 6 проходов) за счет измельчения структуры. Последующее увеличение степени до 8 и 10 проходов не приводит к интенсивному упрочнению, что обусловлено в основном переходом МУГ в БУГ при сохранении размера ультрамелких зерен в диапазоне 190 ± 5 нм.

5. Показано, что соотношение Холла-Петча вполне описывает значение предела текучести от размера зерна в УМЗ области (до 185 нм) для титана Grade 4 в ходе РКУП-К.

ГЛАВА 4. Исследование УМЗ титановых прутков после волочения

В этой главе освещаются некоторые особенности процесса волочения применительно к Ti Grade 4, подвергнутому РКУП-К. Также рассматриваются изменения, происходящие в структуре материала при последующем за РКУП-К волочением в зависимости от условий деформации, как на стадии волочения, так и на стадии РКУП-К. Приводятся результаты исследования механического поведения Ti Grade 4 после РКУП-К с последующим волочением, а также данные по однородности свойств получаемых прутков. Полученные результаты представлены также в наших публикациях [100-102, 130].

4.1 Процесс волочения УМЗ Ti для получения проволок

Волочение является одним из наиболее экономичных методов обработки металлов. Процесс волочения прутков и проволок довольно прост. Материал один или несколько раз протягивается через оснастку с меньшим, чем номинал заготовки, диаметром отверстия. Схематично принцип деформационной обработки металла волочением можно представить, как это показано на рисунке 4.1.1. В настоящей работе процесс волочения УМЗ прутков технического чистого титана Grade 4, полученных методом РКУП-К, проводили на установке «КВ-044.ИФПМ.472411001» (см. раздел 2.2). Данный волочильный стан состоит из двух основных элементов. Одним из них является рабочая оснастка или волока. А вторым – тянущий механизм, который, в свою очередь, включает в себя зажимное устройство и электродвигатель, связанные между собой цепью. Для проведения теплового волочения в используемой установке предусмотрена возможность нагрева рабочей области и самого инструмента. Температура волоки может достигать 350 °С.

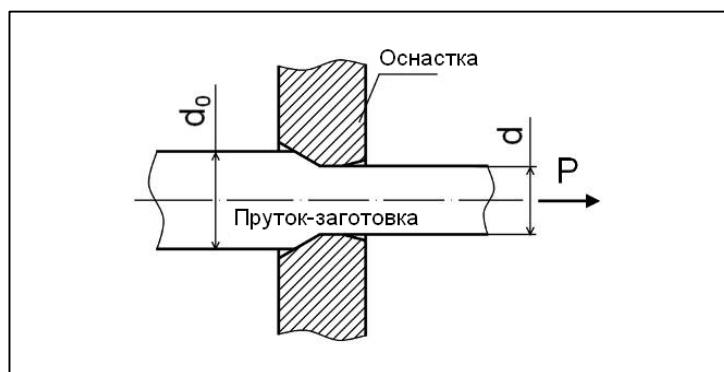


Рисунок 4.1.1 – Схема процесса волочения

В данной работе производили многократное сухое волочение. Прутки протягивали через серию фильер диаметром от 14 до 3 мм. Разница диаметров отверстий предыдущей и последующей волоки не превышала 1 мм. Материал волочили через неподвижную фильеру. На предварительно обработанную в специальном растворе поверхность прутков-заготовок наносилась графитовая смазка. Температура деформации при волочении составляла 200 °С. Непосредственно перед закреплением в тянущем устройстве и началом процесса прутки нагревали до заданной температуры в течение короткого промежутка времени, не превышающего 15 мин. Последующее волочение позволяет дополнительно измельчить структуру и повысить прочность материала, а также получить прутки круглого сечения, наиболее востребованного промышленностью (Рисунок 4.1.2).



Рисунок 4.1.2 – Внешний вид получаемых после волочения прутков УМЗ титана
Grade 4

4.2 Микроструктура и механические свойства прутков Ti Grade 4 после РКУП-Конформ и последующего волочения

В предыдущей главе рассматривается эволюция микроструктуры и механических свойств при растяжении титана с увеличением степени деформации методом РКУП-К. В этом разделе исследованы изменения структуры и механических свойств заготовок Ti Grade 4 после волочения на степень 75 %, следующего за РКУП-К с разным количеством проходов. Температура деформации составляла 200 °С. Волочению подвергали образцы титана после одного прохода прессования и каждого четного числа, до десяти включительно. Для сравнения методом волочения были деформированы заготовки из прутков исходного титана Grade 4 без предварительной обработки методом РКУП-К.

Микроструктура прутка, полученная в результате волочения заготовки из титана Grade 4 в состоянии поставки, состояла из субзерен, вытянутых в виде пакетов «волокон», направленных параллельно ее оси. То есть в результате такого типа деформации в крупных зернах титана за счет дислокационного скольжения происходит образование преимущественно малоугловых субзеренных границ. Совершенно другая ситуация наблюдалась, когда перед волочением проводили РКУП.

Для изучения изменений, происходящих в структуре титана при следующем за РКУП-К волочении, учитывая результаты на рисунке 3.3.7, были выбраны следующие точки – 1, 6 и 10 проходов. На рисунке 4.2.2 представлены снимки микроструктуры образцов прутка титана Grade 4, полученного за один проход РКУП-К с последующим волочением на 75 %.

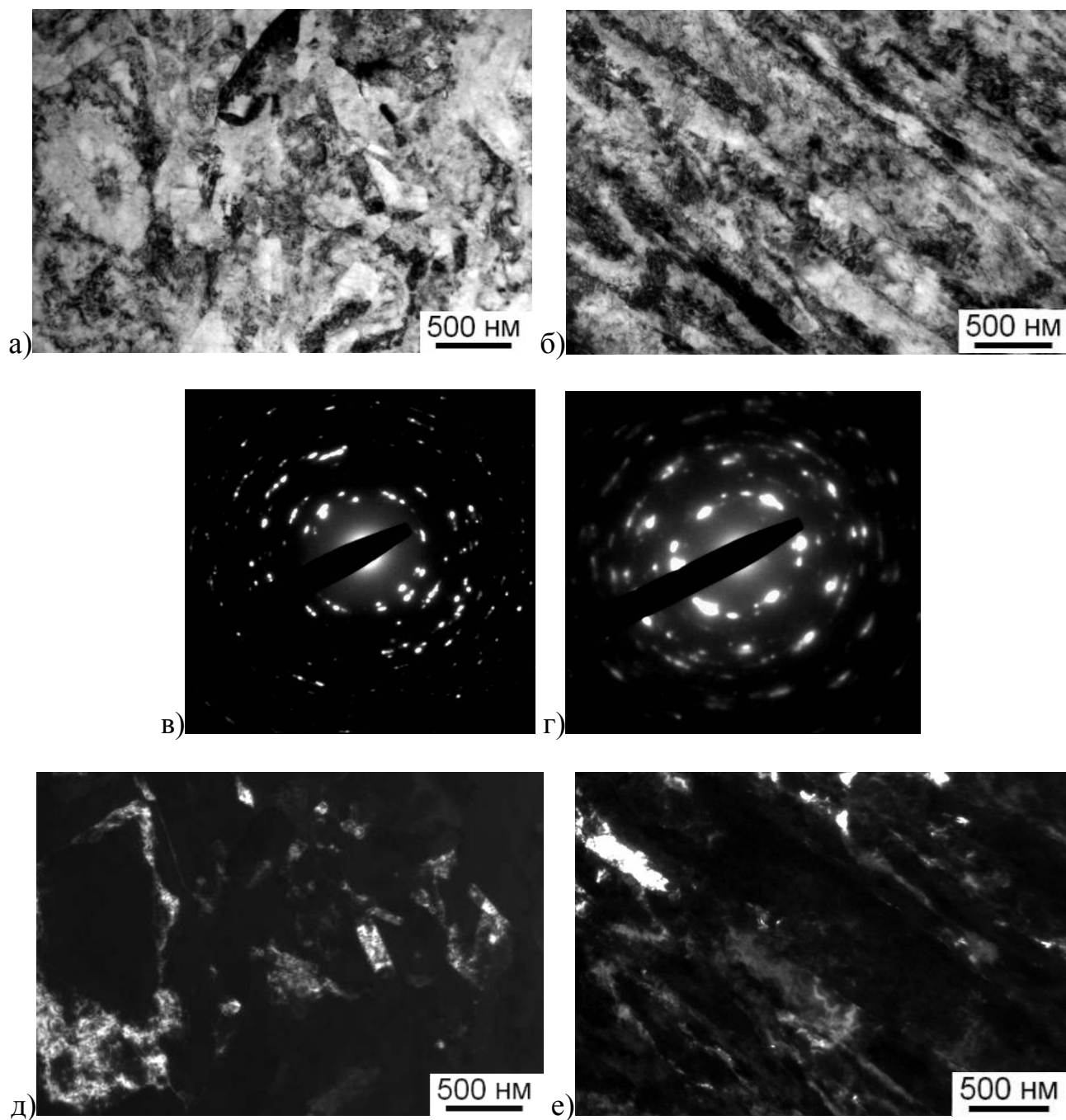


Рисунок 4.2.2 – ПЭМ-изображения структуры Ti Grade 4 после 1 прохода РКУП-К при температуре 200 °С и последующего волочения до $\varnothing 6$ мм (75 %) при температуре 200 °С: а, в, д – поперечное сечение; б, г, е – продольное сечение; а, б – светлое поле; д, е – темное поле; в, г - электронограмма

Дополнительная деформация волочением приводит к дальнейшему измельчению структуры, что хорошо отображено на диаграмме распределения

структурных элементов по размеру (Рисунок 4.2.3). Средний размер фрагментов в основном сконцентрирован в интервале 100 – 350 нм. В поперечном сечении прутка так же, как и после РКУП-К, наблюдаются зёрна/субзёрна с формой, близкой к равноосной (Рисунок 4.2.2 а). Однако в продольном сечении образцов Ti Grade 4 структурные фрагменты вытянуты по направлению волочения. Преобладает структура волокнистого характера (Рисунок 4.2.3). Похожую картину наблюдали и ранее в исследованиях титана, подвергнутого традиционному РКУП с прокаткой [22,24].

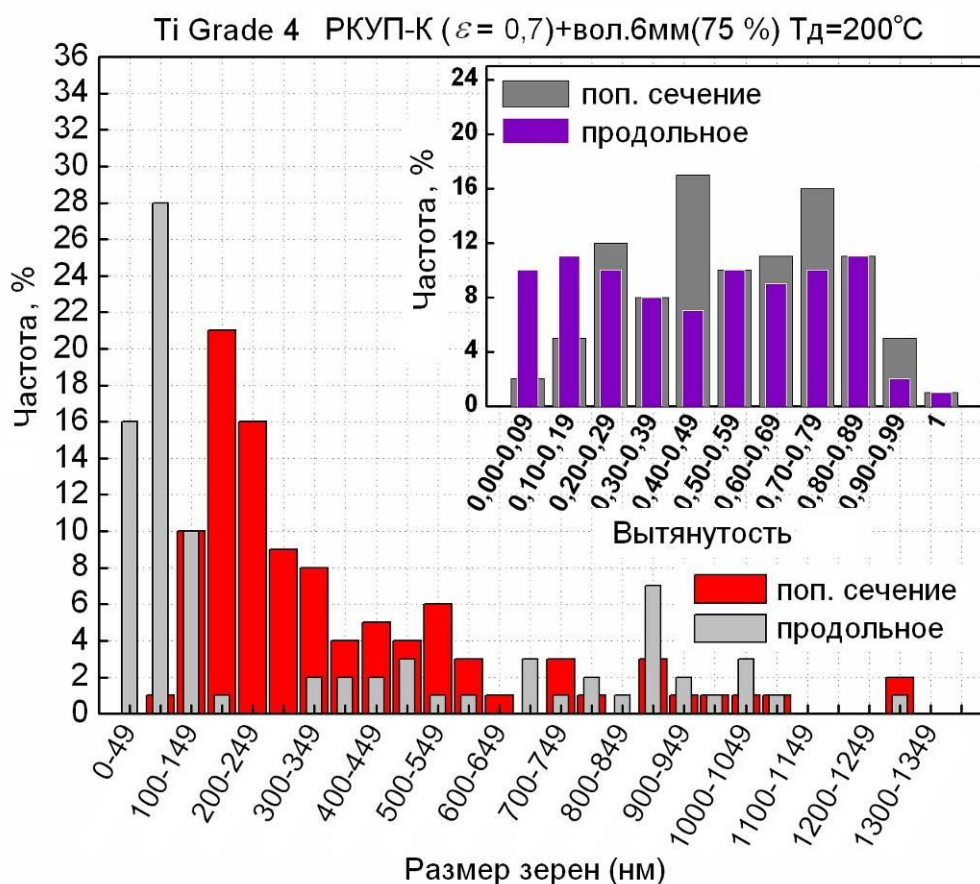


Рисунок 4.2.3 – Распределение зерен/субзерен в структуре Ti Grade 4, полученного после 1 прохода РКУП-К с последующим волочением до $\varnothing 6$ мм ($T_d = 200^\circ\text{C}$), по размеру и коэффициенту вытянутости

Удлинение зерен в микроструктуре материала вдоль направления деформации является типичной картиной, образующейся в процессе волочения. Вместе с тем на картинах микродифракции наблюдали большое число расположенных по окружностям и имеющих азимутальное размытие рефлексов,

что свидетельствует о формировании сильно фрагментированной структуры (Рисунок 4.2.2 в, г). Однако слияние отдельных рефлексов по дифракционному кольцу свидетельствует о преобладании МУГ. В микроструктуре образцов титана, подвергнутых шести проходам РКУП-К и волочению, наблюдали подобные закономерности. Типичные изображения микроструктуры представлены на рисунке 4.2.4.

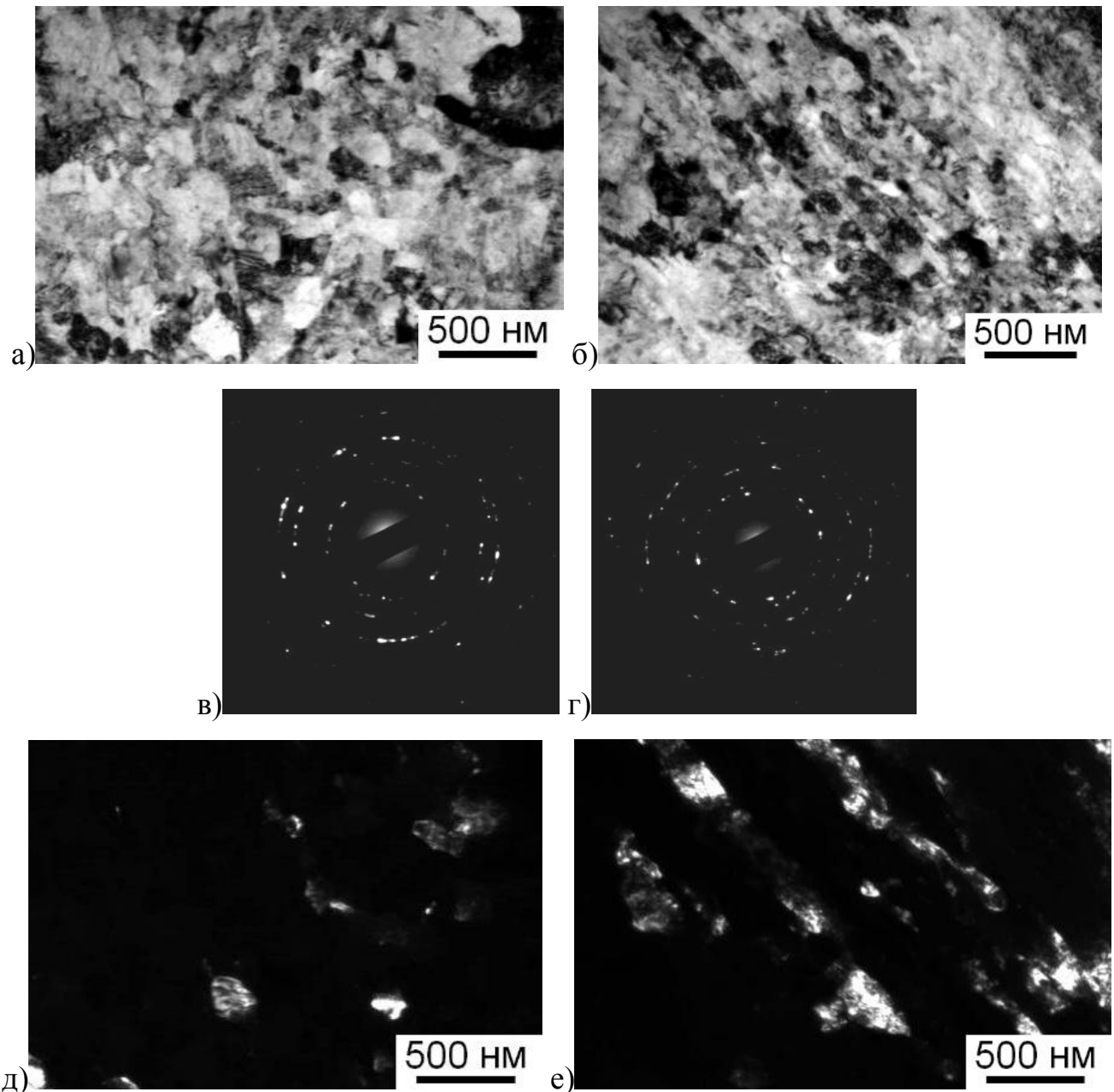


Рисунок 4.2.4 – ПЭМ-изображения структуры Ti Grade 4 после 6 проходов РКУП-К при температуре 200 °С и последующего волочения на 75 % при температуре 200 °С: а, в, д – поперечное сечение; б, г, е – продольное сечение; а, б – светлое поле; д, е – темное поле; в, г - электронограмма

В микроструктуре прутка, который был получен волочением заготовки после 6 проходов РКУП, в продольном сечении также наблюдали удлиненные вдоль направления деформации зерна, однако внутренние области были разбиты малоугловыми дислокационными границами, а размер субзерен достигал 170 нм (Рисунок 4.2.4). Средний размер зерен/субзерен в структуре прутков титана Grade 4, подвергнутых волочению после разного числа проходов РКУП-К, представлен в таблице 4.1. На гистограмме распределения размер структурных фрагментов также находится преимущественно в районе отметки 120 нм (Рисунок 4.2.5).

Таблица 4.1 – Средний размер зерен/субзерен в структуре прутков титана Grade 4, подвергнутых волочению после разного числа проходов РКУП-К

Средний размер Состояние	Поперечное сечение, нм	Продольное сечение, нм	Ширина полос, нм
1 проход РКУП-К с волочением на 75 %	310	320	200
6 проходов РКУП-К с волочением на 75 %	120	215	130 (50÷200)
10 проходов РКУП-К с волочением на 75 %	110	165	130 (50÷200)

В образцах, подвергнутых волочению после 10 проходов РКУП-К, после волочения формируется практически изотропная микроструктура, как в поперечном, так и в продольном сечении.

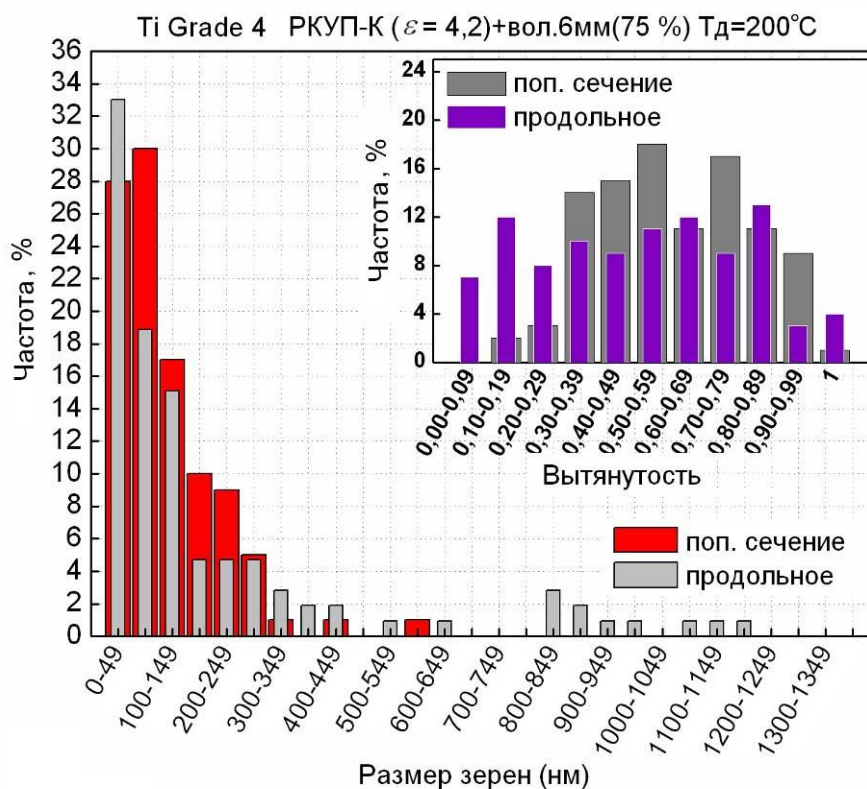


Рисунок 4.2.5 – Распределение зерен/субзерен в структуре Ti Grade 4, полученного после 6 проходов РКУП-К с последующим волочением до \varnothing 6 мм ($T_d = 200^\circ\text{C}$), по размеру и по коэффициенту вытянутости

ПЭМ-изображения соответствующей структуры представлены на рисунке 4.2.6. Несмотря на то, что сохраняется общая коаксиальная направленность структуры в продольном сечении, границы отдельных зерен и субзерен имеют более четкий контраст, а форма зерен близка к равноосной (Рисунок 4.2.6 а, б). Возможно, это связано с активно проходящими при волочении процессами динамической рекристаллизации, обеспеченной достижением критического значения плотности дислокаций и размера зерен. Картины микродифракции имеют вид точечных, расположенных по окружностям, рядом стоящих друг относительно друга рефлексов (Рисунок 4.2.6 в, г), что косвенно свидетельствует о формировании большого числа ультрамелких зерен с большеугловыми границами.

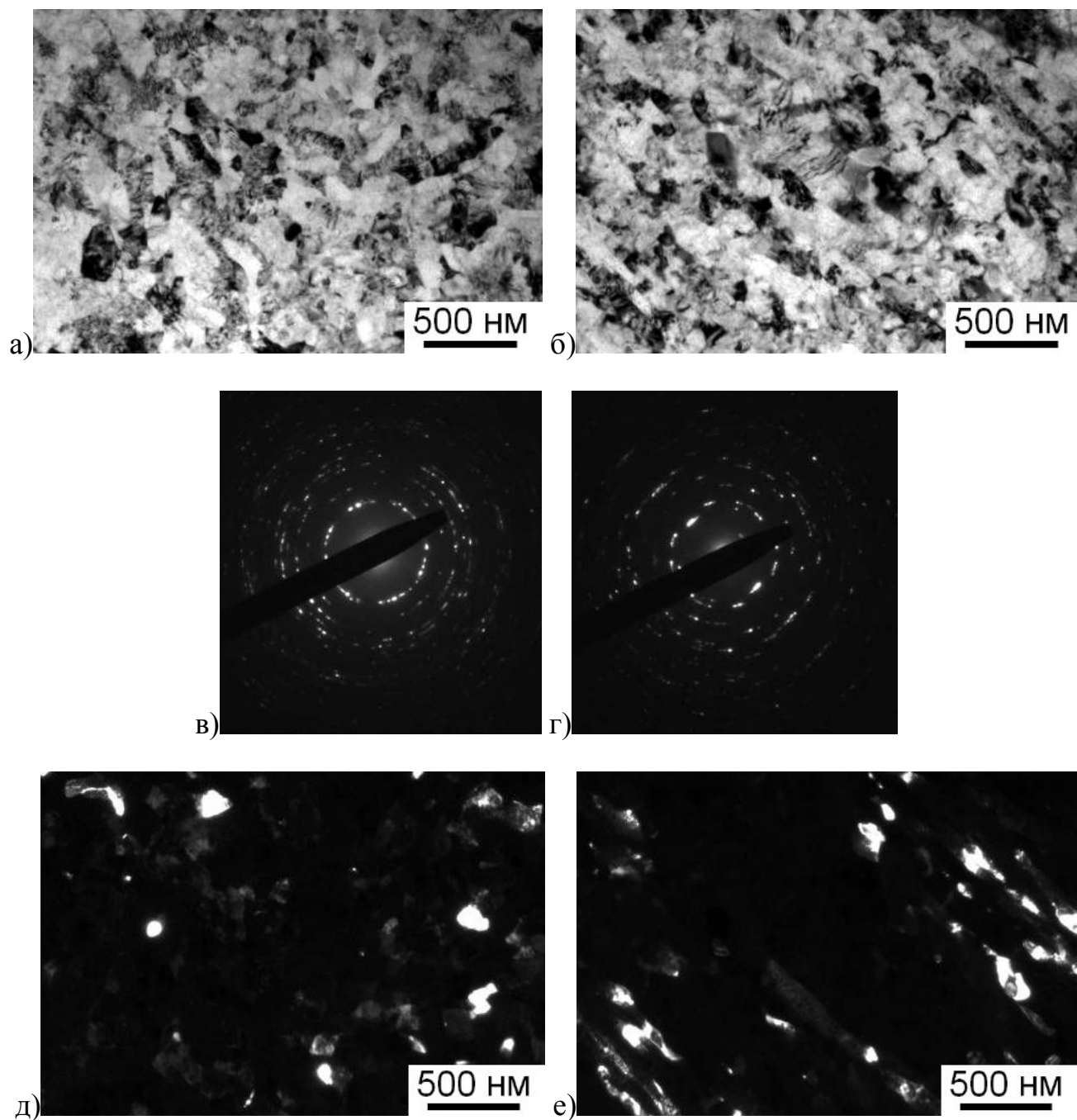


Рисунок 4.2.6 – ПЭМ-изображения микроструктуры Ti Grade 4 после 10 проходов РКУП-К при температуре 200 °С и последующего волочения на 75 % при температуре 200 °С: а, в, д – поперечное сечение; б, г, е – продольное сечение; а, б – светлое поле; д, е – темное поле; в, г - электронограмма

Средний размер зерен в УМЗ структуре после 10 проходов РКУП-К и волочения достигает 110 нм (Рисунок 4.2.7).

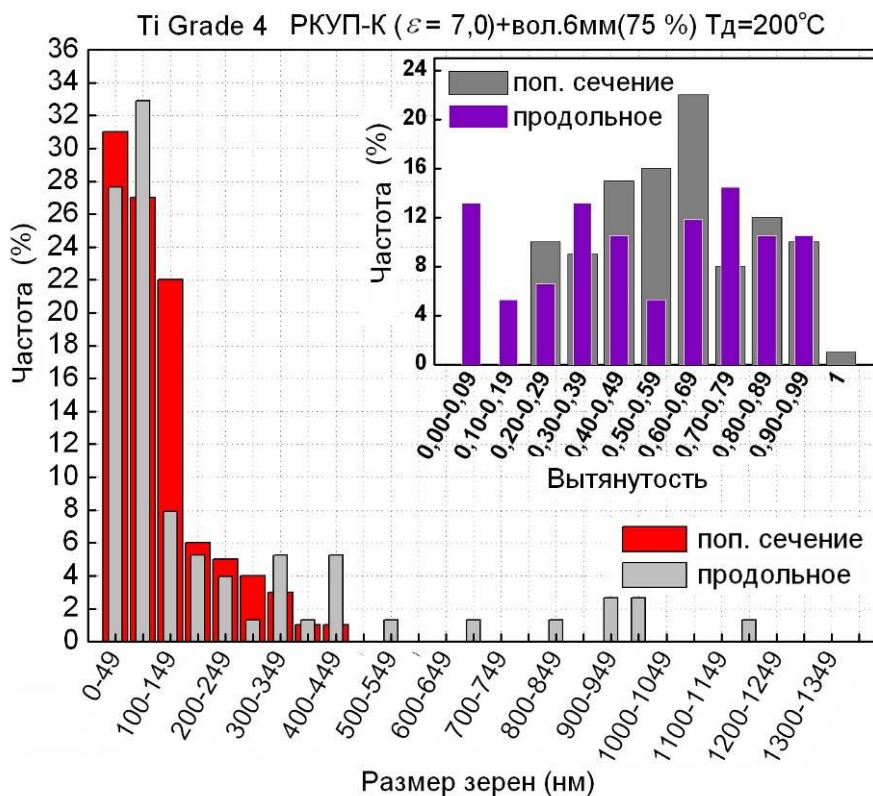


Рисунок 4.2.7 – Распределение зерен/субзерен в структуре Ti Grade 4, полученного после 10 проходов РКУП-К ($T_d = 200^\circ\text{C}$) с последующим волочением до $\phi 6$ мм ($T_d = 200^\circ\text{C}$), по размеру и коэффициенту вытянутости.

Таким образом, особенности микроструктуры, формирующиеся в процессе РКУП-К, оказывают значительное влияние на структурообразование при последующем деформировании волочением. В частности, достижение накопленной деформации на стадии РКУП-К до 7.0 и формирование однородной УМЗ структуры с высокой долей большеугловых границ и средним размером зерен около 185 нм способствовало однородному измельчению структуры в процессе волочения и получению преимущественно зеренной структуры со средним размером зерен 140 нм, как в поперечном, так и в продольном сечении прутка.

На рисунке 4.2.8 представлена зависимость пределов текучести и прочности, а также равномерного и общего удлинений образцов волоченных

прутков титана Grade 4 от величины предшествующей деформации методом РКУП-К.

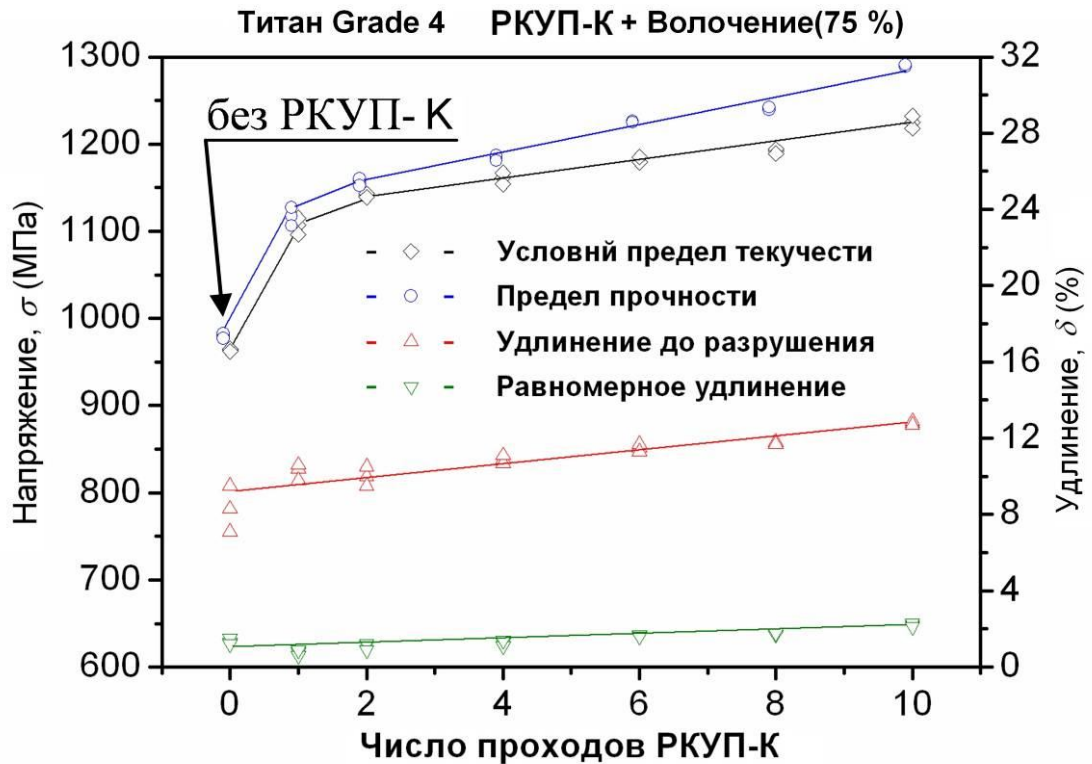


Рисунок 4.2.8 – Зависимость механических характеристик при растяжении Ti Grade 4, подвергнутого РКУП-К с волочением, от степени деформации РКУП-К

По результатам испытаний на растяжение видно, что уровень прочности образцов, которые перед волочением подвергали прессованию, значительно превосходит аналогичный для образцов с одним волочением, разница составляет почти 15 %. Так при проведении волочения заготовок титана после 1-10 проходов предварительного РКУП-К значения пределов текучести и прочности монотонно увеличиваются с 1105 и 1115 МПа после одного прохода до почти 1230 и 1300 МПа после 10, соответственно. В то же время пластичность материала, в отличие от прочности, после волочения не испытывает столь заметного влияния предварительного РКУП-К. Равномерное и общее удлинения образцов, изготовленных из прутков после волочения заготовок Ti Grade 4 без предварительной обработки, остаются на уровне, сравнимом со значениями,

полученными для образцов, волочение которых осуществлено после одного и двух проходов РКУП-К, около 1,5 и 10 %. Однако дальнейшее повышение степени деформации при РКУП-К ведет к росту величин удлинений образцов после волочения, которые к 10 проходам достигают 2 и 13 %, соответственно. Достигнутые после РКУП-Конформ с волочением механические свойства УМЗ Grade 4 аналогичны и даже несколько выше свойств УМЗ Grade 4, полученного РКУП с дополнительной обработкой в предыдущих работах.

Таким образом, увеличение числа проходов РКУП-К до 10 (до $\varepsilon = 7,0$) позволило добиться значительной прочности 1290 МПа с относительным удлинением 14 %. При этом равномерное удлинение увеличилось с 0,8 (волочение после 1 прохода) до 2,5 %, что можно объяснить не только дополнительным уменьшением средних размеров зерен/субзерен до 140 нм, но и увеличением доли большеугловых границ.

На основе результатов работы, приведенных выше, в Институте физики перспективных материалов Уфимского государственного авиационного технического университета приняты 2 основных режима получения прутков УМЗ титана Grade 4 диаметром 6 мм. Первый представлял собой 10 проходов РКУП-К с волочением, в то время как другой, предназначенный для промышленного производства в компании ООО «НаноMeT», содержал, опираясь на положения о достаточности и целесообразности производства, только 6 проходов РКУП-К с волочением до диаметра 6 мм в изотермических условиях при температуре деформации 200 °С.

4.3 Механические свойства прутков и проволоки УМЗ титана

Кроме наиболее востребованных промышленностью прутков-полуфабрикатов диаметром 5-10 мм (например, для автоматизированных станков по изготовлению дентальных имплантатов), весьма перспективным направлением является производство проволоки УМЗ титана Grade 4. С целью исследования такой возможности методом РКУП-К с волочением были изготовлены опытные

образцы диаметром от 6 до 3 мм. Внешний вид таких прутков различного диаметра представлен на рисунке 4.3.1. Полученные прутки подверглись ряду испытаний для изучения структуры и механических свойств.



Рисунок 4.3.1 – Внешний вид экспериментальных прутков и проволоки из УМЗ титана Grade 4, подвергнутых 10 проходам РКУП-К с волочением на степень от 75 до 95 %

Механические испытания на растяжение образцов заготовок диаметром 6 и 5 мм проведены на стандартных образцах круглого сечения. Испытания проволоки диаметром 3 и 4 мм были проведены в соответствии со стандартом ГОСТ 10446-80. Результаты испытаний усреднены по трем образцам каждого диаметра и представлены в таблице 4.2. По результатам механических испытаний на растяжение видно, что увеличение степени деформации волочением с 1,14 до 1,51 привело к небольшому упрочнению УМЗ титана с сохранением пластических характеристик материала. В то же время при механических испытаниях проволоки диаметром 3 мм ($\epsilon \sim 2,53$) наблюдали существенное увеличение предела прочности до 1364 МПа.

Таблица 4.2 – Механические свойства прутков УМЗ Ti Grade-4, подвергнутых 10 проходам РКУП-К с волочением

Прутки из УМЗ Ti Grade 4 диаметром	Механические свойства			
	σ_b (МПа)	$\sigma_{0,2}$ (МПа)	δ , (%)	ψ , (%)
6 мм ($\varepsilon \sim 1,14$)	1262 ± 10	1190 ± 10	$11,5 \pm 0,5$	49
5 мм ($\varepsilon \sim 1,51$)	1285 ± 10	1180 ± 10	$11,3 \pm 0,5$	51
4 мм ($\varepsilon \sim 2,19$)	1319 ± 15	-	$14,8 \pm 1,0$	53
3 мм ($\varepsilon \sim 2,53$)	1364 ± 15	-	$15,6 \pm 1,0$	56

Изображения УМЗ структуры, сформированной в опытных прутках диаметром 6 и 3 мм, показаны на рисунках 4.2.6 и 4.3.2. На рисунке 4.3.2 видно, что прутках диаметром 3 мм в поперечном и продольном сечении формируется однородная УМЗ структура без ярко выраженных признаков вытянутости структурных элементов. Судя по дифракционным картинам, снятым с областей микроструктуры поперечного сечения, видно увеличение числа рефлексов и их более равномерное расположение по кольцевым окружностям, что качественно может указывать на увеличение доли большеугловых границ и уменьшение размера зерен/субзерен.

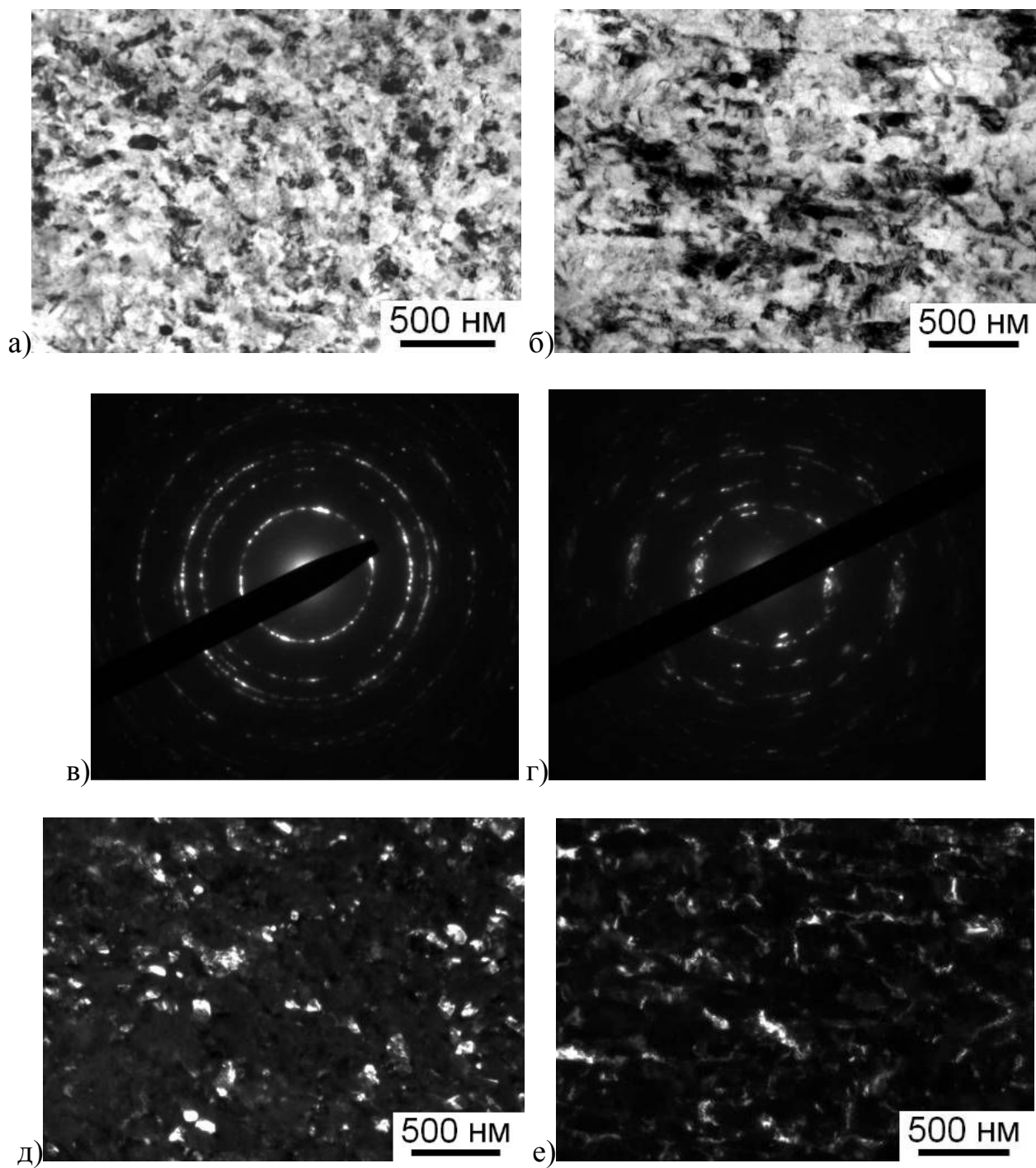


Рисунок 4.3.2 – ПЭМ-снимки микроструктуры Ti Grade 4 после 10 проходов РКУП-К с волочением до диаметра 3 ($\epsilon \sim 95\%$): а, в, д – поперечное сечение; б, г, е – продольное сечение; а, б – светлое поле; д, е – темное поле; в, г – электронограмма

Количественным металлографическим анализом было установлено, что частота (ν , %) встречающихся зерен с размером менее 80 нм увеличилась с 4 до 76 %, по сравнению с прутком диаметром 6 мм (Таблица 4.3).

Таблица 4.3 – Распределение зерен по размерам в микроструктуре прутков диаметром 6 и 3 мм

Диаметр прутка	$d_{\text{ср}}$ в поперечном сечении	Частота, ν (%)	Фактор разориентации формы зерен в продольном сечении	Частота, ν (%)
6 мм	≤ 80 нм	4	$\leq 0,2$	3
	80...150 нм	76	0,2...0,6	66
	≥ 150 нм	24	$\geq 0,6$	31
3 мм	≤ 80 нм	76	$\leq 0,2$	6
	80...150 нм	16	0,2...0,6	70
	≥ 150 нм	8	$\geq 0,6$	24

В микроструктуре прутка диаметром 3 мм видна более развитая дислокационная субструктура, о чем свидетельствуют темнопольные изображения (Рисунок 4.3.2 д,е). По-видимому, более высокая прочность прутка диаметром 3 мм по сравнению с прутком диаметром 6 мм обусловлена уменьшением размера зерна менее 100 нм, а повышение пластичности можно объяснить увеличением доли большеугловых границ, способствующих стабильности течения.

Высокопрочная проволока диаметром 3 мм была использована для изготовления опытных изделий интрамедуллярных спиц для остеосинтеза (см. Главу 5).

4.4 Усталостное поведение и особенности разрушения образцов УМЗ Ti Grade 4 при циклическом нагружении

В последние годы результаты исследований говорят о повышении усталостных свойств металлических материалов за счет формирования в них УМЗ структуры. В большинстве случаев это связано с повышением статической прочности из-за уменьшения размера зерен, и предел выносливости выражают формулой, аналогичной соотношению Холла-Петча. С другой стороны предел выносливости не всегда изменяется в соответствии с ожиданиями, ориентированными на уровень статической прочности [113-115]. Это может быть связано с низкой способностью материала к пластическому течению, т.е. ранней локализацией деформации [116,117]. Поэтому в настоящей работе наряду с повышенной прочностью особое внимание уделяли увеличению пластичности материала с целью достижения высоких усталостных свойств прутков УМЗ титана.

Исследование усталостных свойств прутков УМЗ Ti Grade 4 проводили на гладких образцах в исходном крупнозернистом состоянии и на образцах в УМЗ состоянии с разными механическими свойствами, приведенными в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Механические характеристики прутков Ti Grade 4, полученных по разным режимам

Состояние	Предел текучести, $\sigma_{0,2}$ (МПа)	Предел прочности, σ_B (МПа)	Равномерное удлинение, δ_p (%)	Общее удлинение, δ (%)	Предел выносливости, σ_{-1} (МПа)
Состояние поставки	625	745	8,0	20,0	370
(режим 1)	1140	1240	1,8	12,0	590
(режим 2)	1220	1290	2,5	14,0	620

Прутки были получены после 6 проходов РКУП-К и волочения на 75% (режим 1) и после 10 проходов РКУП-К с волочением на 75 % (режим 2). На рисунке 4.4.1 показаны кривые усталости образцов Ti Grade 4, полученных разным технологическим маршрутом в сравнении с исходным состоянием.

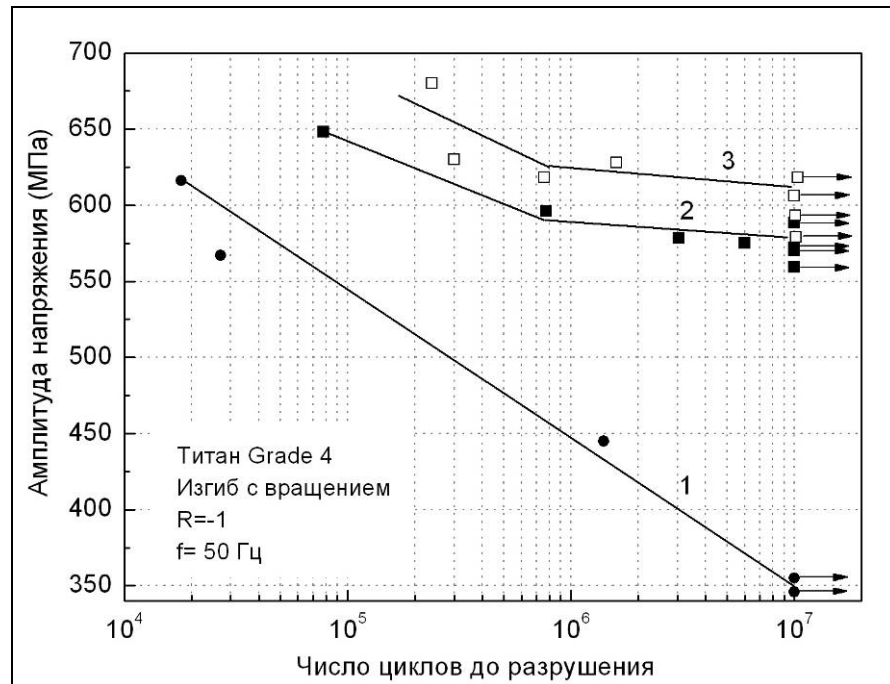


Рисунок 4.4.1 – Усталостные свойства КЗ (1) и УМЗ Ti Grade 4, полученного по режиму 1 (2) и по режиму 2 (3).

Исследование усталостных свойств прутков из УМЗ титана Grade 4 с механическими свойствами $\sigma_B = 1240$ МПа и $\delta = 12$ %, полученных по режиму 1, показали, что предел выносливости образцов составил 590 МПа по сравнению с 380 МПа для состояния поставки. Повышение предела текучести и прочности до 1220 и 1290 МПа, соответственно, увеличило предел выносливости до 620 МПа.

Фрактографический анализ рельефа титана в крупнозернистом состоянии выявил 3 зоны, характерные для металлических материалов: зона стабильного роста трещины, ускоренного роста трещины и зона долома (Рисунок 4.4.2). Трещина распространяется преимущественно по телу зерна (Рисунок 4.4.2 б), также видны вторичные микротрещины, которые свидетельствуют о высоких

критических напряжениях (Рисунок 4.4.2 в). Зона долома характеризуется ямочным микрорельефом (Рисунок 4.4.2 г).

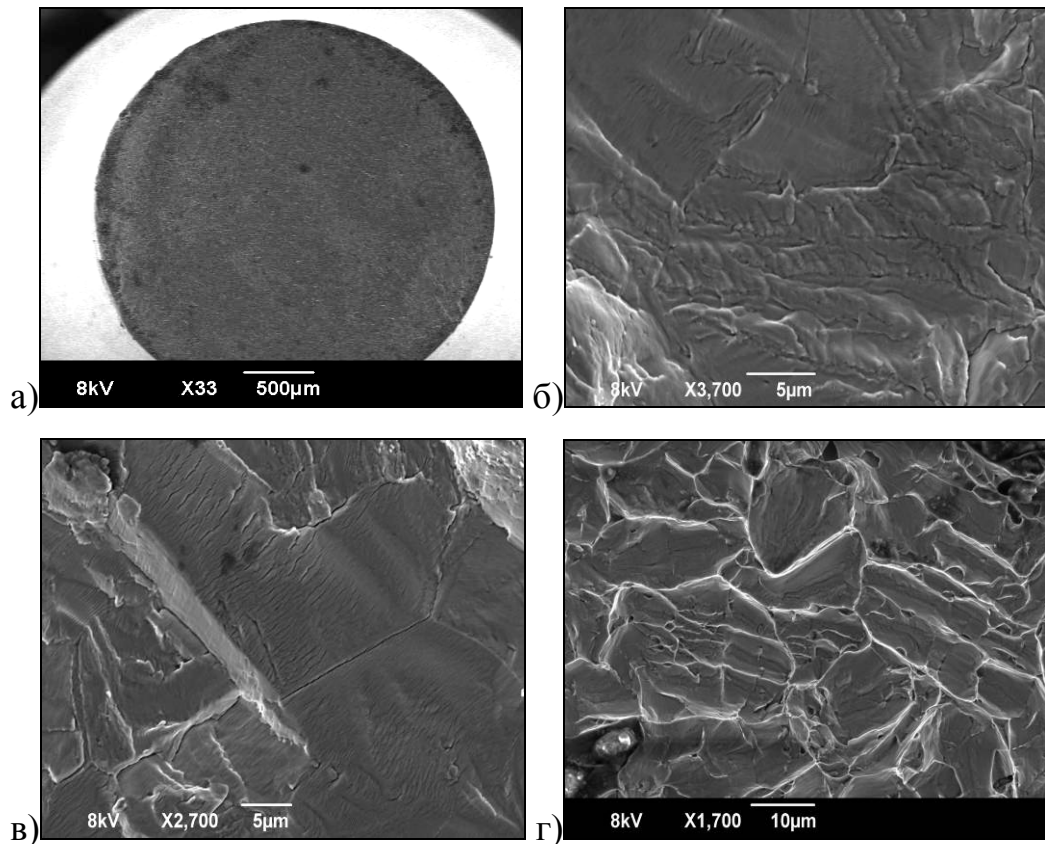


Рисунок 4.4.2 – Микрорельеф излома КЗ титана Grade 4: а – панорамный снимок; б – зона зарождения усталостной трещины; в – усталостные бороздки и микротрещины; г – зона статического долома.

Фрактографические исследования показали, что разрушение является межзеренным, границы типичных зон разрушения более четкие, в отличие от крупнозернистого образца, в котором поверхность имеет «сглаженный» рельеф (Рисунок 4.4.3 а). Усталостные бороздки в изломе не наблюдаются, разрушение характеризуется ямочным микрорельефом, причем размер ямок значительно больше размера зерна (Рисунок 4.4.3 в).

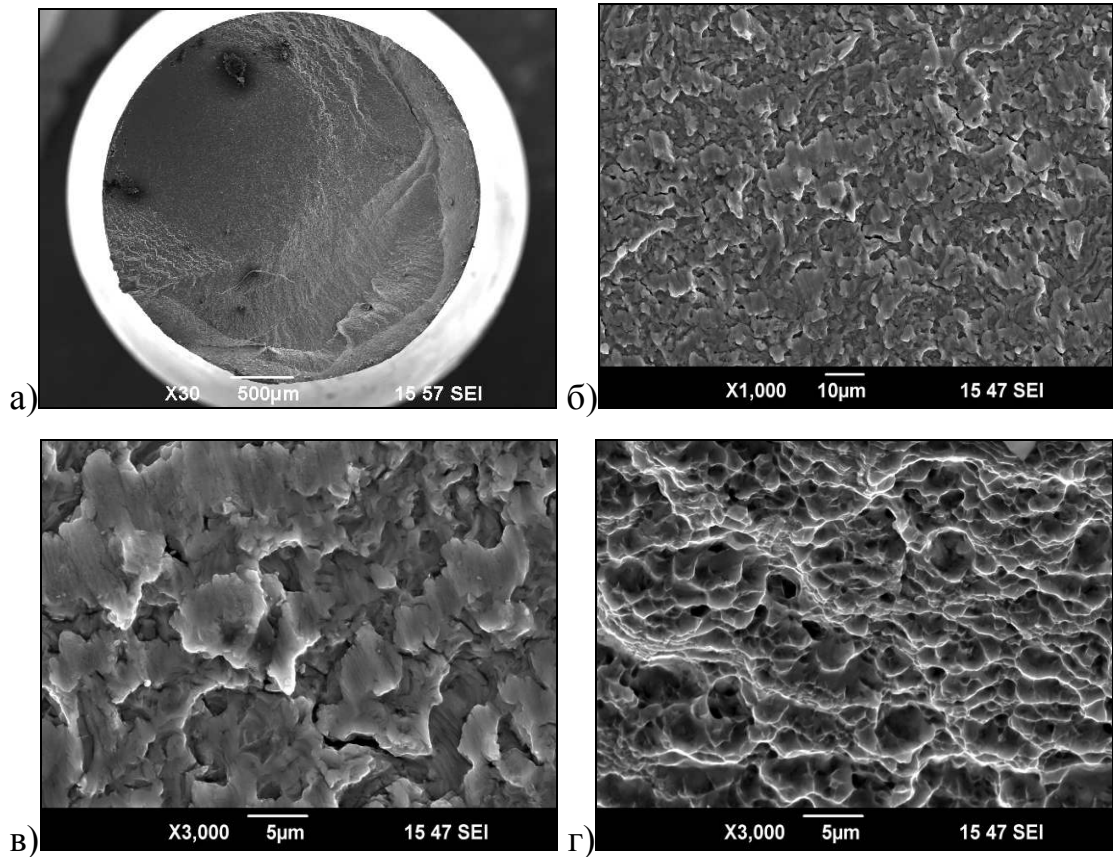


Рисунок 4.4.3 – Микрорельеф излома УМЗ титана Grade 4: а – панорамный снимок ($\times 30$); б – зона стабильного роста трещины ($\times 1000$); в – зона ускоренного роста трещины ($\times 3000$); г – зона долома ($\times 3000$)

Таким образом, достижение наилучшего сочетания прочности и пластичности, в том числе равномерного удлинения после 10 проходов РКУП-К и волочения на 75 % ($\sigma_B = 1290$ МПа, $\delta = 14$ % и $\delta_p = 2,5$ %) позволили увеличить предел выносливости до 620 МПа по сравнению с 590 МПа после 6 проходов РУП-К + волочение и 380 МПа в состоянии поставки.

Очевидно, что критическим параметром УМЗ структуры титана для повышения его усталостной прочности является размер зерна, и его уменьшение до 100 нм обеспечивает значительное увеличение статической прочности. Вместе с тем уровень пластичности УМЗ титана также играет немаловажную роль в сопротивлении усталости, в частности, формирование большеугловых границ способствуют вовлечению в деформацию зернограницных процессов, например,

накоплению дислокаций на границах зерен [118], а равноосная форма зерен способствует однородности пластического течения и снижению вероятности ранней локализации деформации.

4.5 Распределение механических свойств в прутках УМЗ титана Grade 4

Для определения однородности механических свойств прутков титана по микротвердости в поперечном и продольном сечении прутка были вырезаны образцы толщиной более одного миллиметра. Измерение микротвердости в продольном сечении проводили на участках, расположенных согласно схеме (Рисунок 4.5.1) с шагом 1 мм и расстоянием между отпечатками индентора 0,1 мм.

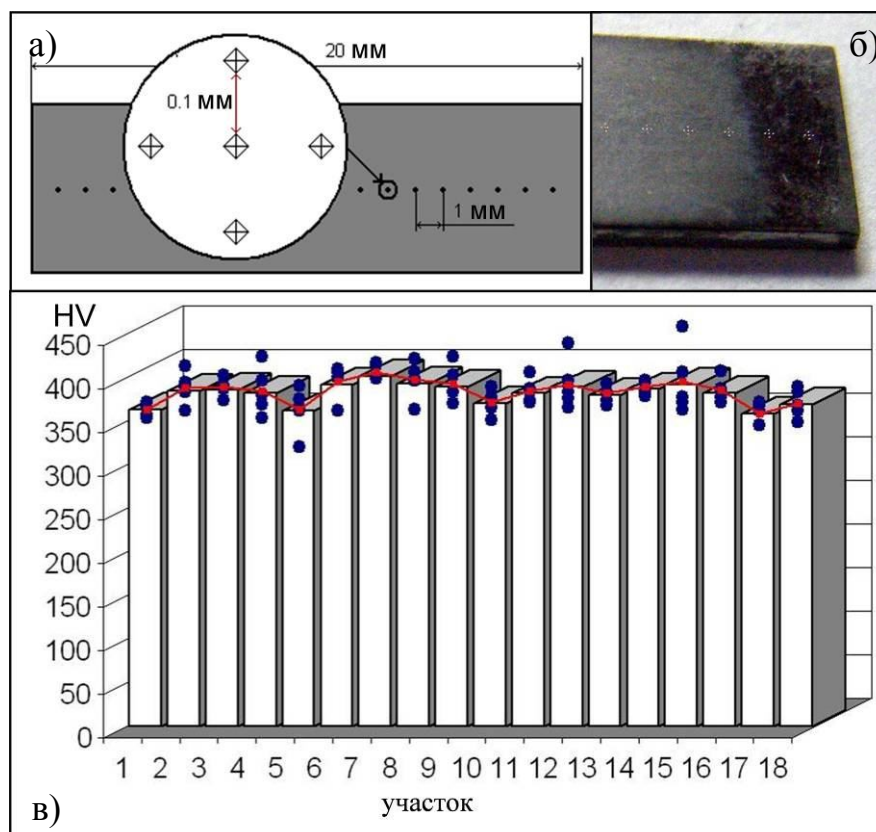


Рисунок 4.5.1 – Схема (а), вид расположения участков и отпечатков индентора (б) и диаграмма распределения значений микротвердости (в) в продольном сечении образца Ti Grade 4 после РКУП-К и последующего волочения по режиму 1.

Измерение микротвердости в поперечном сечении проводили на участках расположенных согласно рисунку 4.5.2. Результаты исследований показали (Рисунок 4.5.1 а и 4.5.2 а), что значения микротвердости находятся в пределах ошибки.

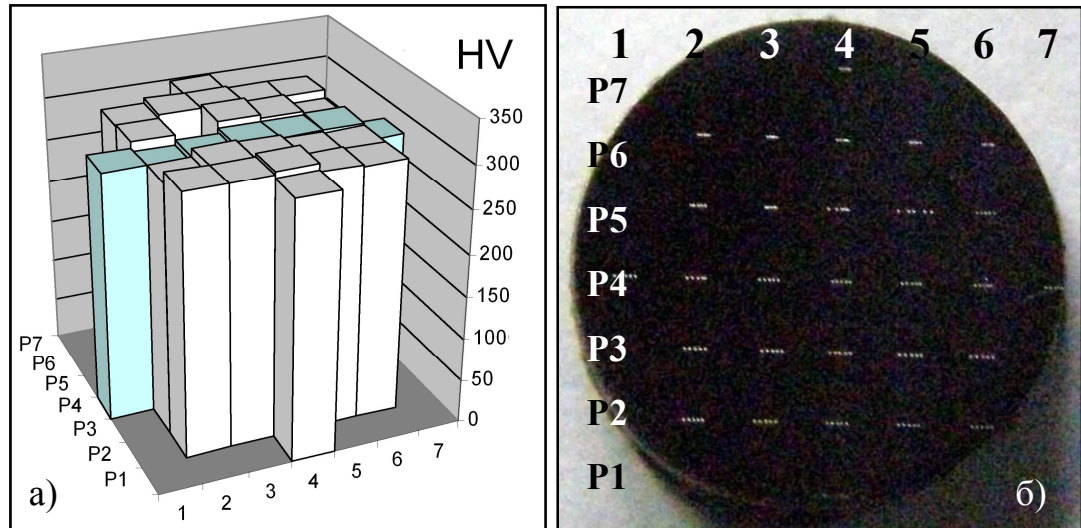


Рисунок 4.5.2 – Диаграмма распределения значений микротвердости (а) и снимок-схема расположения отпечатков индентора (б) в поперечном сечении образца.

Определение однородности механических свойств при растяжении по длине прутков проводили для Ti Grade 4 после РКУП-К при $T_d = 200$ °С длиной 970 мм, и после РКУП-К с последующим волочением до $\phi 6$ при 200 °С длиной 2000 мм. Были проведены механические испытания на растяжение 12 и 10 образцов по схеме, соответственно (Рисунок 4.5.3).

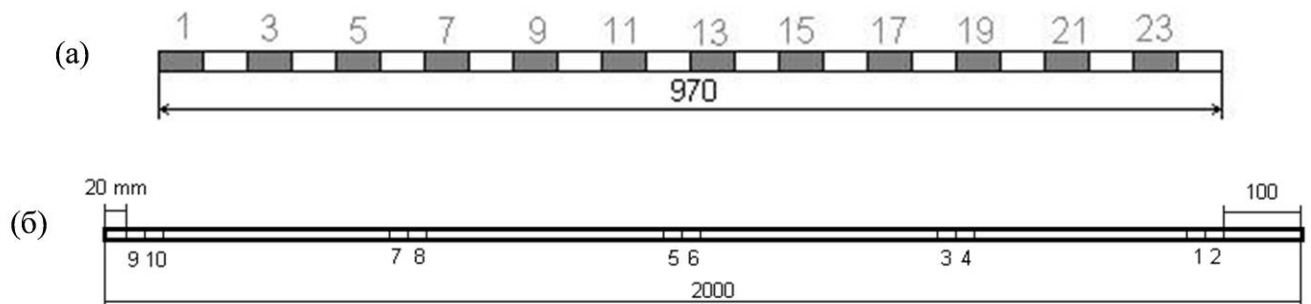


Рисунок 4.5.3 – Схема расположения участков для вырезки из прутков Ti Grade 4 образцов на механические испытания растяжением: а – после РКУП-К; б – после РКУП-К и волочения

Числовые значения результатов проведенных механических испытаний на растяжение оценивали в соответствии с международным стандартом ASTM E8-95a. Результаты испытаний, приведенные в таблицах 4.5 и 4.6, были обработаны с помощью методов математической статистики.

Таблица 4.5 – Механические свойства образцов Ti Grade 4, полученного методом РКУП-К по длине прутка

Участок прутка	σ_B (МПа)	$\sigma_{0,2}$ (МПа)	δ_p (%)	δ (%)
1	1030	983	1,7	14,5
3	1025	955	1,9	14,5
5	1033	985	1,6	13,9
7	1013	975	1,7	15,1
9	1018	989	1,5	14,9
11	1033	999	1,8	14,0
13	1029	973	1,6	14,5
15	1040	998	1,7	13,4
17	1020	951	1,6	13,2
19	1038	987	1,6	13,9
21	1015	1001	1,8	14,7
23	1038	1003	1,7	13,8
среднее	1028	983	1,7	14,2
max	1040	1003	1,9	15,1
min	1013	951	1,5	13,2
коэф. вариации	0,9	1,7	6,6	4,2
коэф. вариации по ASTM E8-95a	$\leq 1,3$	$\leq 2,3$	-	$\leq 5,4$

Основным критерием, по которому оценивалась однородность механических свойств, является коэффициент вариации, рассчитываемый по формуле:

$$CV = \left(\frac{x}{\bar{a}} \right) \cdot 100\%,$$

где x – стандартное (среднеквадратическое) отклонение, \bar{a} – среднее арифметическое выборки.

По результатам испытания видно, что механические свойства прутков при растяжении в различных участках, как на стадии РКУП-К, так и после волочения являются однородными, т.к. не превышают допустимого отклонения.

Таблица 4.6 – Механические свойства образцов Ti Grade-4, полученных методом РКУП-К с волочением, по длине прутка

Участок прутка	σ_B (МПа)	$\sigma_{0,2}$ (МПа)	δ_p (%)	δ (%)
1	1253	1186	1,4	11,9
2	1244	1205	1,6	12,1
3	1232	1188	2,0	12,4
4	1234	1171	1,8	11,1
5	1243	1184	1,9	13,1
6	1239	1190	1,9	11,5
7	1241	1191	1,7	11,4
8	1247	1194	1,9	10,8
9	1245	1194	1,5	13,8
10	1240	1190	1,7	10,2
среднее	1242	1189	1,7	11,8
max	1253	1205	2,0	13,8
min	1232	1171	1,4	10,2
коэф. вариации	0,5	0,7	11,2	9,1
коэф. вариации по ASTM E8-95a	≤ 1,3	≤ 2,3	-	≤ 5,4

Также для исследования повторяемости свойств были проведены усталостные испытания по схеме изгиб с вращением на гладких образцах при одном напряжении, равном 650 МПа. На испытания были отправлены образцы из трех партий, полученных в разное время. При этом свойства образцов одной из

партий заведомо отличались из-за нарушения маршрута. Механические свойства при растяжении образцов УМЗ титана всех трех партий приведены в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Механические свойства Ti Grade 4 (Dynamet 041425 ø12) после РКУП-К с последующим волочением.

Партия	σ_B (МПа)	$\sigma_{0,2}$ (МПа)	δ_p (%)	δ (%)	ψ (%)
1-2011.01.31	1260	1210	2,2	12	51
2-2011.02.14	1185	1125	2,0	14	48
3-2011.04.12	1260	1190	1,7	11	50

Результаты испытаний образцов на сопротивление усталости представлены на рисунке 4.5.4. Из приведенного рисунка видно, насколько близко друг относительно друга разрушаются образцы УМЗ Ti Grade 4 из партий 1 и 3, которые имеют одинаковые значения прочности и пластичности.

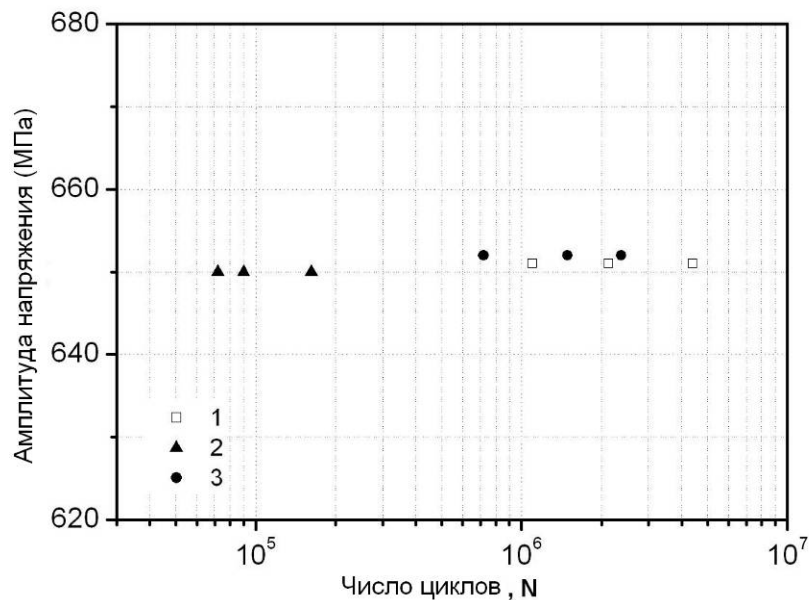


Рисунок 4.5.4 – Результаты усталостных испытаний гладких образцов из УМЗ Ti Grade 4 после РКУП-К с последующим волочением, партия МК-2011.01.31 (1), партия от 2011.02.14 (2) и партия МК-2011.04.12 (3). Условия испытаний: изгиб с вращением, $R_\sigma = -1$, $f = 50$ Гц.

4.6 Выводы по главе

1. Проведение РКУП-К перед волочением играет существенную роль в формировании микроструктуры и механических свойств прутка после волочения. Однородная УМЗ структура заготовки после 10 проходов РКУП-К при последующем волочении способствовала формированию преимущественно зеренной структуры со средним размером зерен 140 нм как в поперечном, так и в продольном сечении прутка, в результате прочность составляла $\sigma_b = 1290$ МПа, а общее относительное и равномерное удлинение составили 14 % и 2,5 %, соответственно.
2. Показано, что достижение наилучшего сочетания прочности и пластичности в Ti Grade 4, в частности, равномерного удлинения после обработки, включающей 10 проходов РКУП-К и волочение на 75 % ($\sigma_b = 1290$ МПа и $\delta_p = 2,5$ %), позволили увеличить предел выносливости до 620 МПа по сравнению с 590 МПа после 6 проходов и волочения ($\sigma_b = 1240$ МПа и $\delta_p = 1,8$ %).
3. На основе результатов исследования были определены режимы получения прутков и проволоки УМЗ титана Grade 4 с высокими свойствами более производительным и менее трудоемким методом РКУП-К с последующим волочением на меньшую степень, по сравнению с обработкой, содержащей традиционное РКУП с дополнительной ДТО. Получаемые прутки обладают пределом прочности при растяжении 1290 МПа, общим удлинением образцов более 14 % и пределом выносливости более 600 МПа, а проволока диаметром 3 мм – превосходной прочностью выше 1350 МПа, достигаемой без снижения пластичности.
4. Прутки из УМЗ Ti Grade 4, получаемые по установленному режиму РКУП-К и волочения, демонстрируют высокую однородность распределения механических свойств материала по длине, по сечению в продольном и поперечном направлении прутка, а также высокую повторяемость результатов.

ГЛАВА 5. Исследование медицинских изделий из УМЗ титана

В предыдущих главах работы показана успешность применения нового метода ИПД для повышения механических свойств технически чистого титана Grade 4. Решена задача получения длинномерных титановых прутков с УМЗ структурой, пределы текучести и выносливости которых превосходны как по сравнению с его крупнозернистым аналогом, так и с легированными титановыми сплавами, применяемыми в медицине. Получаемые по установленным на основе результатов исследования режимам механические свойства раздвигают границы применения чистого титана.

В этой главе рассматриваются некоторые биомедицинские свойства получаемых прутков технически чистого титана Grade 4 с УМЗ структурой. Приводятся примеры опытных изделий, изготавливаемых из УМЗ титана, а также представлены данные по результатам испытаний таких изделий. Результаты также представлены в нашей работе [131,132].

5.1 Биомедицинские свойства УМЗ Ti Grade 4

Формирование в техническом титане УМЗ структуры методом ИПД повышает его прочностные свойства, за счет чего открывается возможность создавать дентальные имплантаты меньшего диаметра. Такие имплантаты с меньшим диаметром способны выдерживать нагрузку соответствующую той, что выдерживают имплантаты обычного дизайна, изготавливаемые из КЗ титана Grade 4. Расчеты, по которым определяется новый возможный размер имплантата, удовлетворяющий действующим нагрузкам, производят с помощью компьютерного анализа, используя численные расчеты упругости и прочности на изгиб в сочетании с нагрузками при сжатии [84]. Такие расчеты показывают, что уменьшение поперечного сечения имплантата компенсируется повышенной

прочностью титана Grade 4 с УМЗ структурой, полученной методом РКУП-К с волочением. В то же время способность имплантата выдерживать нагрузки не уменьшается и является близкой к значениям для стандартного имплантата с диаметром сечения 3,5 мм [119].

Другим очень важным критерием для имплантата является его приживаемость в тканях человека, которая зависит не только от состава, но и от состояния поверхности материала. Топография поверхности, оказывающая значительное влияние на приживаемость клеток на поверхности титановых изделий для медицинского применения [1, 11] Подготовка поверхности изделий из титана методами пескоструйной (абразивной) обработки, химического травления, электрохимической обработки, ионной имплантации, плазменной обработки позволяют улучшить свойства [1]. Использование того или иного метода отражается на параметрах, вновь образовавшегося, оксидного слоя. Три основных типа оксида титана (анатаз, рутил и брукит) существуют отдельно и вместе в различных соотношениях. Одним из наиболее популярных методов обработки поверхности титана является химическое травление. Как показано в [120], химическое травление поверхности позволяет сформировать микрорельеф, оказывающий благоприятное воздействие на приживляемость клеток. К тому же формирование при травлении TiF групп стимулирует процесс образования костной ткани [121].

Проведенные ранее в кооперации с медицинскими центрами исследования по биосовместимости УМЗ титана показали его более высокую биосовместимость даже по сравнению с исходным титаном в опытах по приживлению на поверхности титана клеток [122,123], так и в опытах на животных [124]. Так, исследования цитосовместимости с фибробластовыми клетками показали, что поверхность УМЗ титана имеет значительно большую колонизацию клеток, и, соответственно, более быструю остеоинтеграцию [122,123]. Получено заключение на соответствие УМЗ титана стандартам: ISO/TR 9966-89 и ГОСТ 51148-98 [125]. Высокую эффективность НС титана доказала и клиническая практика его применения [126].

Нами были проведены исследования обработки поверхности титана Grade 4 с КЗ и УМЗ структурой методом химического травления с целью определения условий для формирования необходимого однородного микрорельефа. Образцы КЗ и УМЗ Ti Grade 4 подвергались травлению в растворе плавиковой кислоты и смеси плавиковой и азотной кислот.

При переходе структуры титана в УМЗ состояние, для которого характерна высокая плотность большеугловых границ, происходит изменение параметров оксидного слоя. После травления в 1 % растворе плавиковой кислоты на поверхности образцов КЗ титана формируется рельеф, характеризующийся выступами и углублениями округлой формы со средним размером около 1,5 мкм (Рисунок 5.1.1 а). На поверхности УМЗ титана наблюдали ямки различной глубины с диаметром до 20 мкм (Рисунок 5.1.1 б). Параметр шероховатости поверхности Ra составил 0,42 мкм, в то время как для УМЗ состояния он составил 0,6 мкм.

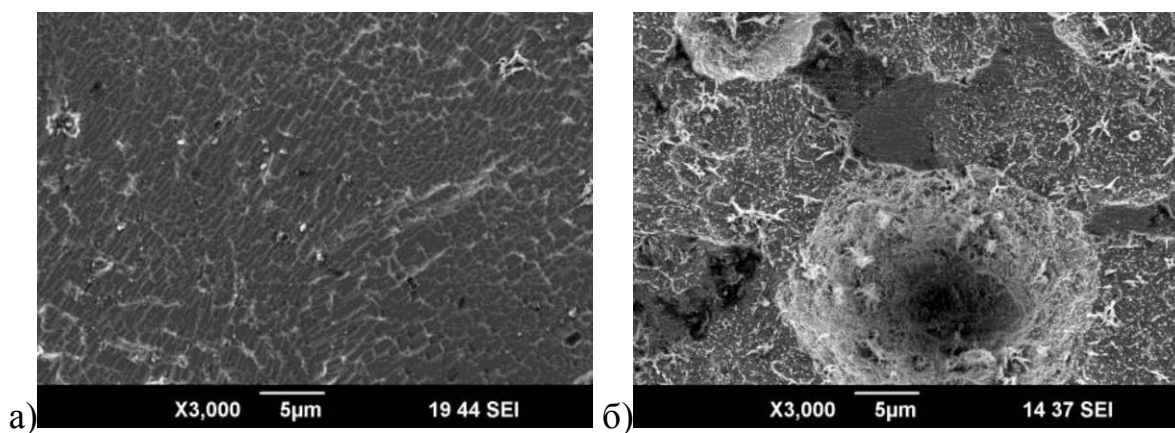


Рисунок 5.1.1 – РЭМ-изображения поверхности (а) КЗ и (б) УМЗ титана Grade 4 после травления в 1 % растворе плавиковой кислоты

Вероятно, отличия обусловлены повышенной плотностью межзеренных границ УМЗ структуры, что ведет к увеличению интенсивности протекания процесса. После травления в смеси кислот на поверхности КЗ структуры наблюдали большое количество ямок размером до 8 мкм (Рисунок 5.1.2 а). Параметр шероховатости составил 2,1 мкм. Травление УМЗ поверхности привело

к формированию ямок с размером от 1 до 7 мкм, а величина Ra составила 1,7 мкм (Рисунок 5.1.2 б).

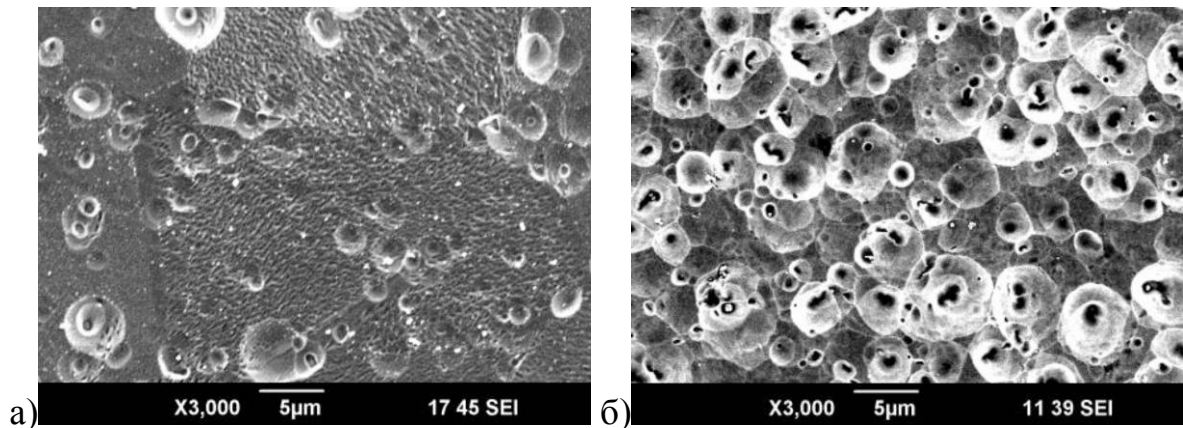


Рисунок 5.1.2 – РЭМ-изображения поверхности (а) КЗ и (б) УМЗ титана Grade 4 после травления в смеси плавиковой и азотной кислот.

Результаты исследований химического травления поверхности титана Grade 4 в КЗ и УМЗ состоянии показали, что мелкозернистая структура подвержена более интенсивному травлению, а наиболее однородный и развитый микрорельеф поверхности формируется у образцов с УМЗ структурой после травления в растворе азотной и плавиковой кислот.

Совместно с компанией «Timplant» (Чешская республика, Острава [6]) были проведены тесты метаболической активности U2OS клеток, подобных человеческим остеобластовым, на поверхности КЗ и УМЗ Ti Grade 4. Поверхность образцов была механически отполирована (Рисунок 5.1.3 а, б), а также подвергнута травлению в смеси кислот (Рисунок 5.1.3 в, г). По рисунку 5.1.3 видно, что на поверхности УМЗ титана наблюдали более развитый рельеф по сравнению с КЗ состоянием, как после механического полирования, так и после травления. Эффект повышения микрошероховатости поверхности и образования специфического рельефа на УМЗ титане было показано ранее в работах других исследователей [127-129].

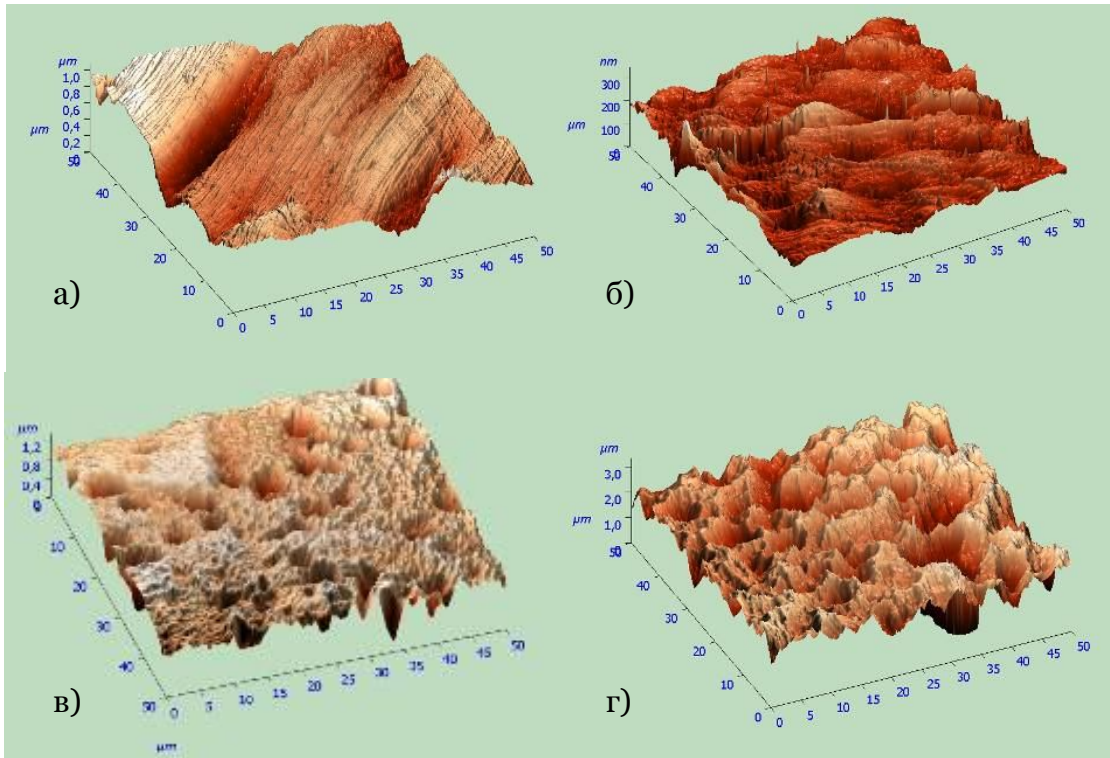


Рисунок 5.1.3 – Рельеф поверхности КЗ (а, в) и УМЗ (б, г) технического титана Grade 4 после полировки (а, б) и травления в смеси кислот HF и HNO₃ в течение 20 минут (в, г)

Результаты исследования кинетики метаболической активности клеток представлены на рисунке 5.1.4. По истечении трех дней с момента посева клеток их наибольшая активность наблюдалась на поверхности после травления по сравнению с полированной поверхностью УМЗ и КЗ образцов. При этом на травленной поверхности образцов разница в активности клеток на УМЗ и КЗ титане была небольшая в отличие от полированной поверхности, когда рост клеток на УМЗ образцах заметно выше по сравнению с КЗ состоянием. По истечении 7 дней со дня посева клеток их активность на травленной поверхности сохранилась очень высокой, тогда как на полированной поверхности заметно уменьшилась в обоих состояниях. Следует отметить также более высокую концентрацию клеток на поверхности УМЗ титана по сравнению с КЗ. Полученные закономерности роста клеток подтверждают повышенную способность поверхности УМЗ титана к колонизации U2OS клеток, подобных

человеческим остеобластовым и, следовательно, лучшую остеоинтеграцию. Данные результаты согласуются с результатами теста in-vitro, проводимого ранее исследователями с клетками фибробласта и остеобласта [123].

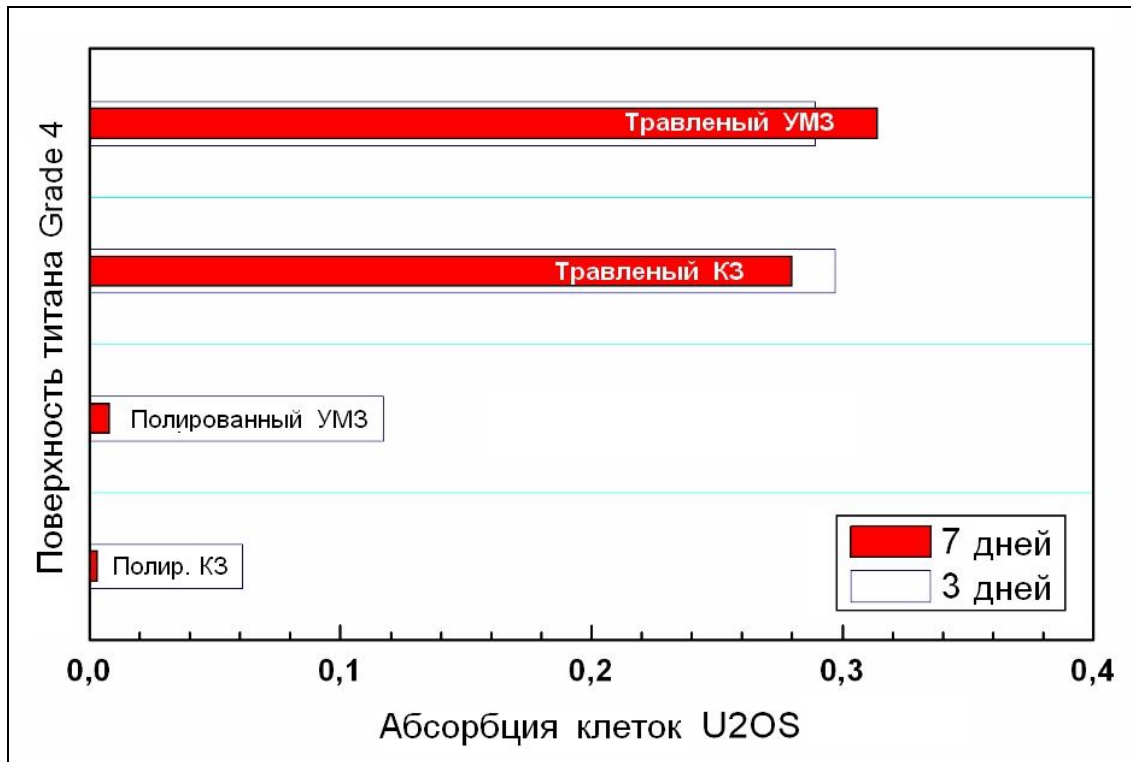


Рисунок 5.1.4 – Метаболическая активность U2OS клеток на поверхности образцов КЗ и УМЗ Ti Grade 4 с различной обработкой через три дня с момента посева и после семи дней

Таким образом, результаты данной работы еще раз продемонстрировали биомедицинские преимущества УМЗ титана для изготовления перспективных конструкций имплантатов медицинского назначения с повышенными функциональными свойствами и биосовместимостью. Разработка новой более производительной комбинированной технологии, включающей РКУП-К и волочение, создает условия применения УМЗ титановых прутков в промышленных масштабах. При этом области их применения могут быть расширены, в частности, в стоматологии и остеосинтезе.

5.2 Получение опытных изделий имплантатов и их аттестация

Как сказано выше, УМЗ титан технической (коммерческой) чистоты является весьма перспективным материалом для производства дентальных имплантатов. Описанные преимущества УМЗ титана как материала медицинских имплантатов определяют высокую экономическую эффективность разработанной технологии.

Важной задачей является получение прутков с геометрией по жестким требованиям прецизионных станков с программным управлением, используемых ведущими производителями имплантатов. Для диаметра пруткового материала 5 мм отклонение по диаметру не должно превышать - 0,018 мм (18 мкм), овальность по всей длине – не более 0,009 мм, а прогиб не должен превышать 2 мм на метр. Такие параметры соответствует высокому классу точности. Получение длинномерного прутка с требуемой геометрией требует применения финишной операции шлифовки на бесцентровых шлифовальных станках. В настоящее время продукция из сортового титана и его сплавов с указанными геометрическими параметрами поставляется в Россию из-за рубежа, в частности, фирмой Perryman (США).

Для реализации результатов многолетней работы коллектива УГАТУ в Уфе создано ООО «НаноMeT» - малое инновационное предприятие, созданное как StartUp-компания. ООО «НаноMeT» заключил лицензионные договора с УГАТУ на использование основополагающих патентов на способы получения и обработки УМЗ титана для медицинских целей. В ООО «НаноMeT» организовано производство длинномерных калиброванных прутков–полуфабрикатов из УМЗ титана для применения в медицине. Коллективами «Института физики перспективных материалов» НИЧ ФГБОУ ВПО «УГАТУ» и ООО «НаноMeT» успешно решена задача получения первых прутков требуемой точности и шероховатости. Прутки из УМЗ титана Grade 4, получаемые методом РКУП-Конформ с последующим волочением по установленным в настоящей работе режимам представлены на рисунке 5.2.1.



Рисунок 5.2.1 – Прутки-полуфабрикаты УМЗ титана Grade 4, полученные с использованием метода РКУП-К

Как уже отмечалось, последние десятилетия во всем мире наблюдается устойчивая тенденция перехода к титану и его сплавам при изготовлении имплантатов. Мировое производство прутков титана только для стоматологии превышает 2 тыс. тонн год. По предварительным оценкам экспертов востребованность УМЗ титана на рынке медицинских материалов может в ближайшее время составить до 200 т. в год. Российский рынок имплантатов сегодня большей частью занят импортной продукцией разного уровня качества и цен. Стоимость УМЗ титановых имплантатов несколько дороже, чем обычных, но за счет сокращения на 40-50 % периода послеоперационной реабилитации общая стоимость имплантации может быть существенно уменьшена.

На данный момент созданное в ООО «НаноMeT» производство УМЗ титана в мировом плане является единственным. А разработанная уфимскими специалистами технология получения высокопрочных прутков из УМЗ титана с рекордной усталостной долговечностью является уникальной. УМЗ титан, получаемый в Уфе, уже получил известность и признание в мире и представляет непосредственный интерес для создания имплантатов следующего поколения [125]. В частности, из УМЗ титана, получаемого по технологии, разработанной по результатам данной диссертационной работы, в компании «Timplant» (Острова,

Чехия) изготавливаются дентальные имплантаты Nanoimplant[®] с диаметром 2,4 мм [<http://www.timplant.cz>] (Рисунок 5.2.2). Эти имплантаты выдерживают такую же нагрузку, как и имплантаты, диаметром 3,5 мм из обычного КЗ титана и могут успешно применяться в случае тонкой кости, когда имплантаты большего диаметра противопоказаны [123]. Сертифицированная система Timplant[®], сделанная по европейскому стандарту EN ISO 13485:2003, была использована также в процессе разработки имплантатов Nanoimplant[®].



Рисунок 5.2.2 – Обычный дентальный имплантат диаметром 3,5 мм Timplant[®] (слева) и имплантат диаметром 2,4 мм Nanoimplant[®] (справа) из УМЗ титана получаемого РКУП-К в Уфе [123]

Также был разработан и изготовлен прототип нового тонкого зубного имплантата диаметром всего 2 мм из УМЗ титана, полученного по технологии, основанной на результатах настоящей работы [6]. Этот имплантат служит как полноценный столб имплантата, который можно ввести в весьма тонкую кость (Рисунок 5.2.3).

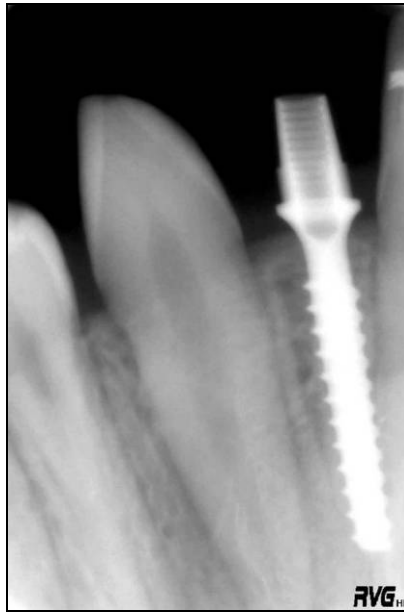


Рисунок 5.2.3 – Снимок с изображением нового зубного имплантата диаметром 2 мм [6]

Использование медицинских имплантатов из УМЗ технически чистого титана вместо широко используемых высокопрочных титановых сплавов, позволяет избегать послеоперационных осложнений, связанных с возможным отторжением имплантатов вследствие наличия в них токсичных элементов, таких как ванадий, кобальт, никель и др.

Кроме компании «Timplant» изготовлением зубных имплантатов из УМЗ титана, получаемого методом РКУП-К, занимается одна из ведущих отечественных компаний производителей медицинских имплантатов ООО «Конмет» (Москва, Россия). На рисунке. 5.2.4 представлен однокомпонентный неразборный дентальный имплантат «Нанодентал № 1».



Рисунок 5.2.4 – Стоматологические имплантаты из набора «Нанодентал № 1» производства ООО «Конмет», изготовленные из УМЗ титана.

Имплантат разработан в ФГБОУ ВПО «УГАТУ» (Уфа) совместно с ООО «Конмет» (Москва). Изготовлен из УМЗ титана повышенной прочности, усталостной выносливости и биосовместимости. Он имеет следующие характеристики:

1) Конструктивные особенности имплантата позволяют равномерно распределить вектора функциональных осевых и боковых нагрузок в губчатом слое кости на большую, в отличие от других форм имплантатов, площадь костной ткани.

2) особенности резьбы позволяют при введении имплантата выполнить функцию нарезки резьбы, а затем уплотнить кость, что, в свою очередь обеспечивает надежную первичную фиксацию и способствует контактному остеогенезу и позволяет ускорить сроки протезирования.

3) Трансгингивальная часть имплантата выполнена в виде конуса, расширяющегося в направлении коронковой части. Полированная поверхность данного элемента обеспечивает ускоренное заживление десны. Нижняя часть трансгингивального элемента выполняет роль запирающего кольца в кортикальном слое, предотвращая проникновение эпителия, а верхняя часть служит ортопедической платформой при протезировании.

Также для определения возможности использования УМЗ Титана Grade 4 в качестве материала для костных шурупов были проведены тесты на скручивание. Испытания были основаны на стандарте ASTM F543: 2007 для металлических медицинских шурупов для костей. На рисунке 5.2.5 проиллюстрирована схема теста.

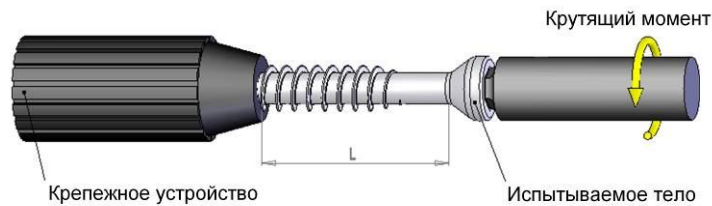


Рисунок 5.2.5 – Схематическое изображения испытания медицинских шурупов для костей

На рисунке 5.2.6 показаны стандартные медицинские шурупы для костей, изготовленные из УМЗ Ti Grade 4, полученного по установленным в настоящей работе режимам, и сплава Ti-6Al-7Nb.

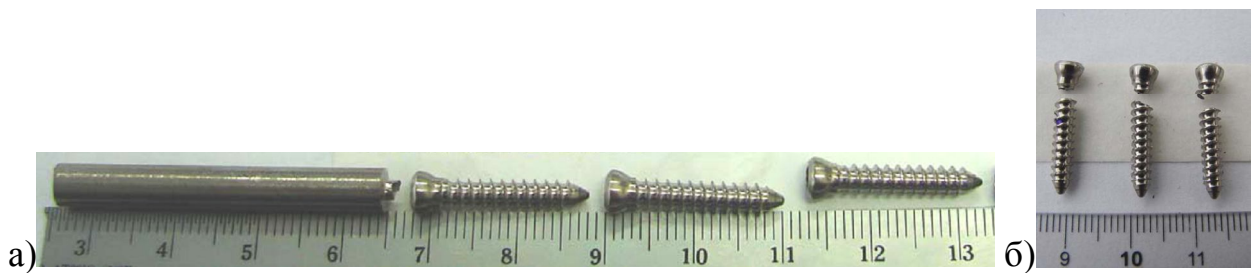


Рисунок 5.2.6 – Медицинские шурупы типа HA3.5 (а) до и (б) после испытаний

В результате тестов были определены крутящий момент при разрушении, деформационный угол в момент разрушения, крутящий момент при угле в 2 градуса и максимальный крутящий момент. Полученные величины для образцов титана Grade 4 в сравнении с титановым сплавом, применяемым в медицине, представлены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Результаты испытаний на вкручивание образцов шурупов УМЗ Ti Grade 4 в сравнении с образцами шурупов, изготовленных из сплава Ti-6Al-7Nb

Материал образцов	Крутящий момент при разрушении (Н·м)	Угол деформации при разрушении (°)	Крутящий момент при 2° (Н·м)	Максимальный крутящий момент (Н·м)
K3 Ti-6Al-7Nb	2,7	120,2	2,2	2,8
УМЗ Ti Grade 4	3.8	143.2	2.7	3.8

Оценка сопротивления вкручиванию полученных образцов изделий показала, что шурупы из УМЗ Ti Grade 4 демонстрируют лучшие результаты по сравнению с изделиями из медицинского сплава Ti-6Al-7Nb.

Другим перспективным направлением для применения УМЗ титана является изготовление спиц для лечения переломов трубчатых костей у детей, как показано на рисунке 5.2.7.

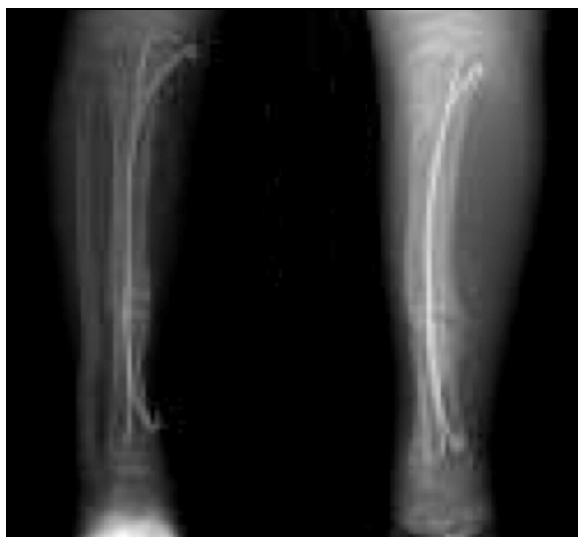


Рисунок 5.2.7 – Снимок с изображением спиц, вставленных в кость.

В УГАТУ коллективом ИФПМ организовано получение опытных спиц из УМЗ титана, получаемого технологией, разработанной по результатам данной работы. Были изготовлены длинномерные прутки из УМЗ титана Grade 4 длиной 2 метра и диаметром $3_{-0,036}$ мм по ТУ 1825-001-84446244-2010 с пределом

прочности 1230 МПа и общим относительным удлинением 11 %. По разработанным эскизам из данных прутков изготовлены 2 комплекта спиц диаметром 3 мм и длиной до 440 мм без анодированного покрытия для проведения испытаний и оценки механических и медицинских требований. Пример таких изделий представлен на рисунке 5.2.8.



Рисунок 5.2.8 – Общий вид медицинских имплантатов для лечения переломов трубчатых костей из УМЗ титана производства УГАТУ

Проведены сравнительные механические испытания растяжением стандартных спиц диаметром 3 мм из сплава Ti-6Al-7Nb производства SYTHES (Швейцария) с пределом прочности 1215 МПа и опытных спиц того же диаметра, изготовленных из УМЗ титана марки Grade 4. Были рассмотрены конструкции ортопедических спиц (TEN) по номенклатуре, дизайну и применению у различных производителей – Stryker, DePuy, Medimetal, RNS Surgicals, Unisys Ortho, Madura Orthosurge Pvt., Nebula, Asco, Ortho Max и других. В настоящее время вышеперечисленные производители в большинстве своем для изготовления спиц используют титановые сплав Ti-6Al-4V с прочностью не более 950 МПа. Основная номенклатура выпускаемых спиц изготавливается с диаметрами 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0 мм и длиной от 300 до 440 мм. В большинстве случаев спицы (TEN) применяются для лечения переломов трубчатых костей у детей в возрасте от 5 до 14 лет. Принимая во внимание статистику переломов у детей, а также с целью минимизации травмирования при проведении данных операций целесообразно применение новой конструкции спиц, выполненных из УМЗ технически чистого титана Grade 4, с измененной конфигурацией сечения и малыми диаметрами, например, 1,25; 1,5; 1,75; 2,0 и 2,25 мм.

Для разработки новой конструкции спицы были проведены патентные исследования и подготовлена заявка на полезную модель «Интрамедуллярная спица для остеосинтеза». Формула полезной модели заключается в изменении конфигурации сечения спицы с одновременным уменьшением диаметра спицы за счет применения УМЗ технического чистого титана марки Grade 4 с повышенной прочностью не менее 1250 МПа. Данная конструкция спицы позволяет увеличить площадь сечения соприкосновения для сращивания обломков кости длинных трубчатых бедренных костей, а также обеспечить высокую гибкость и прочность. Отправлена в ФГБУ «Федеральный институт промышленной собственности» заявка № 04.06-171 на получение патента на данную полезную модель.

5.3 Апробация и клинические испытания имплантатов из УМЗ Ti Grade 4

Разработанные дентальные имплантаты диаметром 2,4 и 2,0 мм марки Nanoimplant[®] в настоящее время установлены уже более 1000 пациентам для клинических наблюдений. Все установленные имплантаты показывают отличные результаты по сравнению с имплантатами других типов [6]. Новые имплантаты Nanoimplant[®] диаметром 2 мм также показали превосходные результаты [119].

Зубные имплантаты «Нанодентал № 1» производства ООО «Конмет», изготовленные из УМЗ титана, также были подвергнуты медицинским испытаниям, о чем свидетельствует протокол о проведении медицинских испытаний изделий медицинского назначения (см. Приложение 1). На рисунке. 5.3.1 изображен стоматологический имплантат «Нанодентал №1» из УМЗ титана, предназначенный для клинических испытаний.

Испытания дентальных имплантатов «НаноДентал_№1» ТУ 9398-009-02069438-2010 проводили в отделении хирургической стоматологии Клинической стоматологической поликлиники Башкирского государственного медицинского университета в период с 25 мая по 16 августа 2010 года. Целью испытаний являлось определение возможности применения дентальных имплантатов из «Набора имплантатов из УМЗ титана НаноДентал_№1» ТУ 9398-

009-02069438-2010, в лечебно-профилактических учреждениях на территории Российской Федерации. Набор был использован для пациентов с различными дефектами зубных рядов, находящихся на хирургическом лечении в Клинической стоматологической поликлиники Башкирского государственного медицинского университета. В исследовании принимали участие 6 пациентов в возрасте от 19 до 63 лет. Послеоперационный период протекал без осложнений, воспалительных явлений на месте установки имплантатов не наблюдалось. По истечению срока, необходимого для приживления имплантата, была обнаружена хорошая стабилизация и интеграция его в костной ткани. В результате было получено положительное заключение.

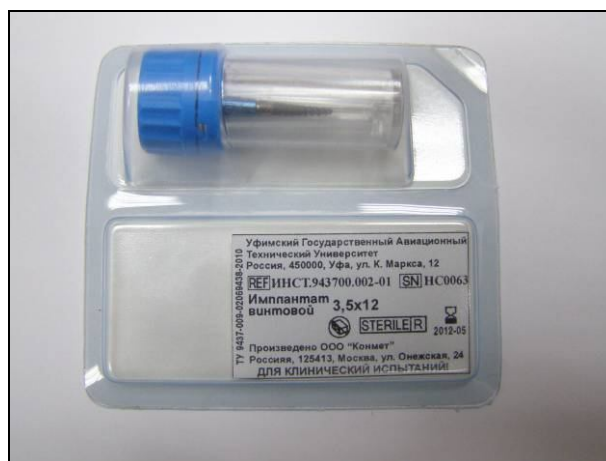


Рисунок 5.3.1 – Стоматологический имплантат «НаноДентал_№1» из УМЗ титана для клинических испытаний в упаковке

Аналогичные медицинские испытания стоматологических имплантатов «НаноДентал_№1» дополнительно были проведены в отделении хирургической стоматологии в Клиническом центре стоматологии Федерального медико-биологического агентства, где также было получено положительное заключение.

Таким образом, клиническая апробация изделий из УМЗ титана, получаемого по технологии, основанной на результатах настоящей работы, убедительно подтверждает большую перспективность использования УМЗ титана для изготовления нового поколения дентальных имплантатов.

5.4 Выводы по главе

1. Исследования биомедицинских свойств УМЗ титана, получаемого методом РКУП-К с последующим волочением, показали, что формирование УМЗ структуры приводит к повышенной способности УМЗ титана к колонизации остеобластовых клеток, свидетельствует о возможности ускоренной остеоинтеграции УМЗ титана Grade 4 в сравнении с аналогами.

2. Возможной причиной этого явления является значительное изменение рельефа поверхности УМЗ титана после кислотного травления, что удастся непосредственно наблюдать при его исследовании в РЭМ.

3. Показана перспективность изготовления из прутков УМЗ титана Grade 4, получаемых комбинированным ИПД методом РКУП-К с последующим волочением, стоматологических имплантатов и медицинских изделий в виде спиц улучшенной конструкции.

4. Оценка сопротивления вкручиванию шурупов из УМЗ титана Grade 4 показала, что полученные величины демонстрируют лучшие результаты по сравнению с аналогичными изделиями из медицинского титанового сплава.

Основные выводы по работе

1. Установлены закономерности эволюции микроструктуры и механических свойств Ti Grade 4 после обработки РКУП-К в интервале температур от 150 до 450 °С. Показано, что наилучшее сочетание прочности и пластичности было достигнуто после обработки при температуре 200 °С ($\sigma_b=1020$ МПа и $\delta=13$ %) за счет формирования УМЗ структуры со средним размером зерен 210 нм.
2. Исследовано влияние степени деформации при РКУП-К в интервале от 0,7 до 7,0 (1-10 проходов) при температуре прессования 200 °С и установлено, что для получения в титане Grade 4 повышенных механических свойств необходимым условием является достижение в заготовке накопленной деформации не менее 4, когда формируется УМЗ структура с преимущественно большеугловыми границами зерен.
3. Показано, что сочетание РКУП-К и последующего волочения играет существенную роль в формировании микроструктуры и высоких механических свойств прутка после обработки. Однородная УМЗ структура заготовки после 10 проходов РКУП-К при последующем волочении обеспечивает формирование преимущественно зеренной структуры со средним размером зерен 140 нм как в поперечном, так и в продольном сечении прутка, в результате прочность составила $\sigma_b = 1290$ МПа, а общее относительное и равномерное удлинение равнялись 14 % и 2,5 %, соответственно.
4. Данная обработка, которая обеспечила наиболее высокую прочность и пластичность в Ti Grade 4, позволила увеличить его предел выносливости до 620 МПа, что заметно превосходит усталостные свойства титановых сплавов.
5. Показано, что увеличение после обработки РКУП-К степени деформации при волочении до $\varepsilon = 85$ % приводит к дополнительному измельчению зеренной

структуры и формированию нанокристаллического состояния (средний размер зерен менее 80 нм), что позволило получить в проволоке диаметром 3 мм рекордные механические свойства при растяжении Ti Grade 4 ($\sigma_B = 1365$ МПа с $\delta = 15 \%$).

6. Полученные результаты исследований обработки титана, с помощью РКУП-К и волочения, использованы для создания в компании ООО «НаноMeT» (г. Уфа) опытной технологии получения прутков-полуфабрикатов.
7. Показана перспективность изготовления медицинских изделий УМЗ Ti Grade 4, получаемых комбинированной обработкой на основе РКУП-К с последующим волочением. Повышенные статические и циклические механические свойства УМЗ Ti Grade 4 позволяют создавать изделия-имплантаты улучшенной конструкции и повышенной надежности.
8. Исследования биомедицинских свойств показали, что формирование в титане УМЗ структуры методом РКУП-К с последующим волочением приводит к значительным изменениям рельефа его поверхности и повышенной способности к колонизации остеобластовых клеток по сравнению с аналогами.

Список сокращений и условных обозначений

КЗ	крупнозернистый
УМЗ	ультрамелкозернистый
НК	нанокристаллический
ИПД	интенсивная пластическая деформация
РКУП	равноканальное угловое прессование
РКУП-К	равноканальное угловое прессование по схеме «Конформ»
РКУП-ПК	РКУП в параллельных каналах
КИМ	коэффициентом использования металла
ИПДК	интенсивная пластическая деформация кручением
ГЗ	границы зерен
БУГ	большеугловые границы
МУГ	малоугловые границы
ПЭМ	просвечивающая электронная микроскопия
КМД	картина микродифракции
РЭМ	растровая электронная микроскопия
РСА	рентгеноструктурный анализ
ОКР	областей когерентного рассеяния
n	число проходов РКУП-К
T_d	температура деформации
Φ	внутренний угол пересечения каналов в оснастке РКУП
Ψ	внешний угол пересечения каналов в оснастке РКУП
ε	относительная степень деформации
$\dot{\varepsilon}$	скорость деформации
d	размер зерен
ρ_d	плотность дислокаций

σ_B	условный предел прочности
$\sigma_{0,2}$	условный предел текучести
δ	общее относительное удлинение
δ_p	величина равномерной деформации
ψ	сужение
σ_R	предел выносливости
R_σ	коэффициент симметричности цикла
N_0	база усталостных испытаний (базовое количество циклов)

Список литературы

1. Brunette, D. M. Titanium in medicine / D. M Brunette, P. Tengvall, M. Textor, P. Thomsen. – Berlin: Springer, 2001. – P. 1019.
2. Валиев, Р.З. Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства / Р. З. Валиев, И. В. Александров. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 398 с.
3. 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 and Y. T. Zhu // JOM. – April 2006. – Volume 58, Number 4. – P. 19.
4. Dobatkin, S. V. Severe Plastic Deformation of Steels: Structure, Properties and Techniques / S. V. Dobatkin. // In Investigations and Applications of Severe Plastic Deformation, T. C. Lowe and R. Z. Valiev (eds.), Kluwer Publishers, NATO Science Series. – 2000. – 3(80). – P. 13.
5. Raab, G.J. Continuous processing of ultrafine grained Al by ECAP-Conform / G. J. Raab, R. Z. Valiev, T. C. Lowe, Y. T. Zhu // Materials Science and Engineering. – 2004. – A382. – P. 30.
6. Timplant ® - дентальные имплантаты [Электронный ресурс]: Система Дентальных Имплантатов Nanoimplant® - Впервые в Мире из наноструктурного титана // URL: <http://www.timplant.cz>
7. Колачев, Б.А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов / Б. А. Колачев, В. И. Елагин, В. А. Ливанов. – М.: МИСИС, 2001. – 416 с.
8. Колачев, Б. А. Титановые сплавы разных стран: Справочник / Б. А. Колачев, И. С. Полькин, В. Д. Талалаев. – М.: ВИЛС, 2000. – 316 с.
9. Niinomi, M. Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods / M. Niinomi // Science and Technology of Advanced Materials. – 2003. – №4. – С. 445.

10. Valiev, R. Z. Nanomaterial Advantage / R. Z. Valiev // NATURE. – 2002. – 419. – P. 887.
11. Valiev, R. Z. Nanostructuring of Metals by Severe Plastic Deformation for Advanced Properties / R. Z Valiev // Nature Mater. – 2004. – 3. – P. 511.
12. Кудря, А.В. Наноматериалы технического и медицинского назначения. В кн. Перспективные материалы. Т. III.. Уч. пособие.–М: Изд-во ТГУ, МИСиС, 2009. – 461 с.
13. Андриевский, Р. А. Наноструктурные материалы / Р. А. Андриевский, А. В. Рагуля. – М.: Academia, 2005. – 192 с.
14. Ultrafine-grained materials prepared by severe plastic deformation / ed. by R. Z. Valiev. – Annales de Chemie. Science des Materiaux, 1996. – 21(6-7). – P. 369.
15. Равноканальное угловое прессование металлических материалов: достижения и направления развития (тематическая подборка статей под ред. В.М. Сегала, С.В. Добаткина и Р.З. Валиева) // Металлы. 2004. № 1,2.
16. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А. И. Гусев. – М. : Физматлит, 2005. – 416 с.
17. Salishchev, G. A. Evolution of microstructure and mechanical behavior of titanium during warm multiple deformation / G. A. Salishchev, S. V. Zherebtsov, R. M. Galeev // Ultrafine Grained Materials II, TMS (The Minerals, Metals and Materials Society). – 2003. – P. 123.
18. 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.
19. Sergueeva, A. V. Advanced mechanical properties of pure titanium with ultrafine grained structure / A. V. Sergueeva, V. V. Stolyarov, R. Z. Valiev, A. K. Mukherjee // Scripta Materialia. – 2001. – 45. – С. 747.
20. Popov, A. A. Structural and mechanical properties of nanocrystalline titanium processed by severe deformation processing / A. A. Popov, I. Yu. Pyshmintsev,

- S. L. Demakov, A. G. Illarionov, T. C. Lowe, R. Z. Valiev // *Scripta Materialia*. – 1997. – 37. – C. 1089.
21. Langdon, T. G. Using equal-channel angular pressing for refining grain size / T. G. Langdon, M. Furukawa, M. Nemoto, Z. Horita // *JOM*. –2000. – 52(4). – P. 30.
 22. Stolyarov, V. V. Effect of initial microstructure on the microstructural evolution and mechanical properties of Ti during cold rolling / V. V. Stolyarov, Y. T. Zhu, G. I. Raab, A. I. Zharikov, R. Z. Valiev // *Materials Science and Engineering*. – 2004. – A 385. – P. 309.
 23. Stolyarov, V. V. Microstructure and properties of pure Ti processed by ECAP and cold extrusion / V. V. Stolyarov, Y. T. Zhu, T. C. Lowe, R. Z. Valiev // *Materials Science and Engineering*. – 2001. – A 303. – P. 82.
 24. Stolyarov, V. V. Grain refinement and properties of pure Ti processed by warm ECAP and cold rolling / V.V. Stolyarov, Y.T. Zhu, I.V. Alexandrov, T.C. Lowe, R.Z. Valiev // *Materials Science and Engineering*. – 2003. – A 343. – P. 43.
 25. Stolyarov, V. V. The development of ultrafine-grained Ti for medical applications / V. V. Stolyarov, V. V. Latysh, R. Z. Valiev, Y. T. Zhu, T. C. Lowe // *Proc. of the NATO ARW on Investigations and Applications of Severe Plastic Deformation (Moscow, Russia), NATO Sci. Series*, eds. T.C. Lowe and R.Z. Valiev, R.Z. Kluwer Publ. – 2000. – 3(80).– P. 367.
 26. Сегал, В.М. Пластическая обработка металлов простым сдвигом / В. М. Сегал, В. И. Резников, А. Е. Дробышевский, В. И. Копылов // *Известия АН СССР, Металлы*. – 1981. – №1. – С. 115.
 27. Valiev, R.Z. Plastic deformation of alloys with submicron-grained structure / R. Z. Valiev, N. A. Krasilnikov, N. K. Tsenev // *Materials Science Engineering*. – 1991. – A137. – P. 35.
 28. Valiev, R. Z. Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement / R. Z. Valiev, T. G. Langdon // *Progress in Materials Science*. – 2006. – 51. – P. 881.

29. Рааб, Г. И. Равноканальное угловое прессование по схеме «Конформ» длинномерных наноструктурных полуфабрикатов из титана / Г. И. Рааб, Р. З. Валиев // Кузнечно-штамповочное производство. Обработка металлов давлением. – 2008. – №1. – С. 21.
30. Рааб, Г. И. Развитие научных основ технологий интенсивной пластической деформации и создание оборудования по схеме равноканального углового прессования для получения ультрамелкозернистых металлических полуфабрикатов: автореф. дис. ... докт. техн. наук: 05.03.05 / Рааб Георгий Иосифович. – Уфа, 2009. – 36 с.
31. Segal, V. M. Materials processing by simple shear / V. M. Segal // Mater. Sci. Eng. – 1995. – A 197. – P. 157.
32. Segal, V. M. Severe plastic deformation: simple shear versus pure shear / V. M. Segal // Materials Science and Engineering. – 2002. – A 338. – P. 331.
33. Segal, V. M. Slip line solutions, deformation mode and loading history during equal channel angular extrusion / V. M. Segal // Materials Science and Engineering. – 2003. – A 345. – P. 36.
34. Боткин, А. В. Научно-методологические основы проектирования процессов углового прессования: автореф. дис. ... докт. техн. наук: 05.16.05 / Боткин Александр Васильевич. – Уфа, 2014. – 37 с.
35. Iwahashi, Y. Principle of Equal-Channel Angular Pressing for the Processing of Ultra-Fine Grained Materials / Y. Iwahashi, J. Wang, Z. Horita, M. Nemoto, T. G. Langdon // Scripta Materialia. – 1996. – 35. – P. 143.
36. Dobatkin, S. V. Effect of the route and strain of equal-channel angular pressing on structure and properties of oxygen-free copper / S. V. Dobatkin, J. A. Szpunar, A. P. Zhilyaev, J. Y. Cho, A. A. Kuznetsov // Materials Science and Engineering. – 2007. – A 462. – P. 132.
37. Langdon, T. G. The principles of grain refinement in equal-channel angular pressing / T. G. Langdon // Materials Science and Engineering. – 2007. – A 462. – P. 3.

38. Lapovok, R. Ye. / R. Ye. Lapovok, P. W. Mckenzie // Ultrafine Grained Materials III, Proceedings of Symposium held during TMS 2004. – USA. 2004. – P. 103.
39. Raab, G.I. Processing Ultrafine-Grained Copper by ECAP with Controlled Back-Pressure / G. I. Raab, N. A. Krasilnikov, R. Z. Valiev // Ultrafine Grained Materials III, Proceedings of Symposium held during TMS 2004. – USA. 2004. – P. 137.
40. Рааб, Г. И. К вопросу промышленного получения объемных ультрамелкозернистых материалов / Г. И. Рааб // Физика и техника высоких давлений. – 2004. – 14(4). – С. 83.
41. Raab, G. I. Advanced ECAP techniques with increased strain per pass / G. I. Raab // TMS 2006, USA. – 2006. – P. 177.
42. Пат. 2188091 Российская Федерация, МПК7 B21D25/02, B21C25. Устройство для обработки металлов давлением / Рааб Г.И., Кулясов Г.В., Полозовский В.А., Валиев Р.З.; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «УГАТУ». - № 2000115099/02; заявл. 09.06.2000; опубл. 20.04.2002. Бюл. 36. 4 с.
43. Raab, G. I. Plastic flow at equal channel angular processing in parallel channels / G. I. Raab // Materials Science and Engineering. – 2005. – A 410. – P. 230.
44. Сегал, В.М. Процессы пластического структурообразования металлов. В. М. Сегал, В. И. Резников, В. И. Копылов и др. – Минск: Навука і тэхніка, 1994. – 232 с.
45. Рааб, Г. И. Равноканальное угловое прессование длинномерных изделий / Г. И. Рааб, Р. З. Валиев // Цветная металлургия. – 2000. – №5. – С. 50.
46. Green, D. Continuous extrusion-forming of wire sections / D. Green // J. Inst. Metals. – 1972. – 100. – P. 295.
47. Latysh, V. Application of bulk nanostructured materials in medicine / V. Latysh, Gy. Krallics, I. Alexandrov, A. Fodor // Current Applied Physics. – 2006. – 6(2). – P. 262.

48. Садикова, Г. Х. Влияние интенсивной пластической деформации и термомеханической обработки на структуру и свойства титана / Г. Х. Садикова, В. В. Латыш, И. П. Семенова, Р. З. Валиев // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 2005. – 11(605). – С. 31.
49. Валиев, Р. З. Наноструктурный титан для биомедицинских применений: новые разработки и перспективы коммерциализации / Р. З. Валиев, И. П. Семенова, В. В. Латыш, А. В. Щербаков, Е. Б. Якушина // *Российские нанотехнологии*. – 2008. – 3(9-10) – С. 80.
50. Valiev, R. Z. Nanostructured titanium for biomedical applications / R. Z. Valiev, I. P. Semenova, V. V. Latysh, H. Rack, T. C. Lowe, J. Petruzek, L. Dluhos, D. Hrusak, J. Sochova // *Advance Engineering Materials*. – 2008. – № 8. – P. B15.
51. Семенова, И. П. Исследование сопротивления усталости титана с ультрамелкозернистой структурой / И. П. Семенова, Г. Х. Салимгареева, В. В. Латыш, С. А. Кунавин, Р. З. Валиев // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 2009. – № 2. – С. 34.
52. Zharebtsov, S. V. Formation of submicrocrystalline structure in titanium and its alloy under severe plastic deformation / S. V. Zharebtsov, G. A. Salishchev, R. M. Galeev // *Defect and Diffusion Forum*. – 2002. – V. 208-209. P. 237.
53. Салищев, Г. А. Формирование субмикроструктурной структуры в титане и титановых сплавах и их механические свойства / Г. А. Салищев, Р. М. Галеев, С. П. Малышева, С. В. Жеребцов и др. // *МиТОМ*. – 2006. – № 2. – С. 19.
54. Kolobov, Yu. R. Diffusion and properties of bulk nanostructured metals and alloys processed by severe plastic deformation / Yu. R. Kolobov, G. P. Grabovetskaya, K. V. Ivanov, M. B. Ivanov // *Defect and diffusion forum*. – 2003. – V. 216-217. – P. 253.
55. Колобов, Ю. Р. Исследования термической стабильности микроструктуры титана, сформированной воздействием интенсивной пластической деформации / Ю. Р. Колобов, А. Г. Липницкий, М. Б. Иванов, И. В. Неласов, С. С. Манохин // *Изв. Вузов. Физика*. – 2011. – № 8. – С. 77.

56. ГОСТ 21608-76. Станки токарные с числовым программным управлением. Основные параметры и размеры. – М.: Стандартинформ, 1976. – 5 с.
57. Stolyarov, V. V. Influence of ECAP routes on the microstructure and properties of pure Ti / V. V. Stolyarov, Y. T. Zhu, I. V. Alexandrov, T. C. Lowe, R. Z. Valiev // *Materials Science and Engineering*. – 2001. – A 299. – P. 59.
58. Stolyarov, V. V. A two step SPD processing of ultrafine-grained titanium / V. V. Stolyarov, Y. T. Zhu, T. C. Lowe, R. K. Islamgaliev, R. Z. Valiev // *Nanostructured Materials*. – 1999. – 11(7). – P. 947.
59. Жеребцов, С. В. Формирование субмикроструктурной структуры в титановых сплавах интенсивной пластической деформацией / С. В. Жеребцов, Р. М. Галеев, О. Р. Валиахметов, С. П. Малышева, Г. А. Салищев, М. М. Мышляев // *Кузнечно-штамповочное производство*. – 1999. – № 7. – P. 17.
60. Zhu, Y. T. Microstructure and mechanical properties of ultrafine-grained Ti foil processed by equal-channel angular pressing and cold rolling / Y. R. Kolobov, G. P. Grabovetskaya, V. V. Stolyarov, N. V. Girsova, R. Z. Valiev // *Journal of Materials Research*. – 2003. – 18(4). – P. 1011.
61. Mingler, B. TEM investigations of Titanium processed by ECAP followed by cold rolling / B. Mingler, V. V. Stolyarov, M. Zehetbauer, W. Lacom, H. P. Karnthaler // *Material Science Forum*. – 2006. – 503. – P. 805.
62. Салимгареева, Г. Х. Структурообразование и формирование свойств в титановых прутках, полученных комбинированной ИПД-технологией: автореф. дис. ... канд. тех. наук: 05.16.01 / Салимгареева Гульназ Халифовна. – Уфа., 2009. – 22 с.
63. Семенова, И. П. Повышение усталостных свойств УМЗ титановых прутков полученных ИПД / И. П. Семенова, Г. Х. Салимгареева, В. В. Латыш, Р. З. Валиев // *Солид Стейт Феномена*. – 2008. – 140. – С. 167.
64. Семенова, И. П. Структура и механические свойства титановых длинномерных полуфабрикатов, полученных интенсивной пластической

- деформацией / И. П. Семенова, В. В. Латыш, Г. Х. Садикова, Р. З. Валиев // Физика техника высоких давлений. – 2005. – 15(1). – С. 81.
65. Stolyarov, V.V. Reduction of friction coefficient of ultrafine-grained CP titanium / V. V. Stolyarov, L. S. Shuster, M. Sh. Migranov, R. Z. Valiev, Y. T. Zhu // Materials Science and Engineering. – 2004. – A 371. – P. 313.
 66. Balyanov, A. Corrosion resistance of ultrafine-grained Ti / A. Balyanov, J. Kutnyakova, N. A. Amirkhanova, V. V. Stolyarov, R. Z. Valiev, X. Z. Liao, Y. H. Zhao, Y. B. Jiang, H. F. Xu, T. C. Lowe, Y. T. Zhu // Scripta Materialia. – 2004. – 51. – P. 225.
 67. Титан // Совместное издание Progr. ООН по окружающей среде. (Пер. с англ.). – М.: Медицина, 1986. – 375 с.
 68. Katti, K. S. Biomaterials in total joint replacement / K. S. Katti // Colloids and surfaces B: Biointerfaces. – 2004. – 39. – P. 133.
 69. Hanawa, T. Metal ion release from metal implants / T. Hanawa // Materials Science and Engineering. – 2004. – C24. – P. 745.
 70. Steineman, S. G. Titanium alloys as metallic biomaterials / S. G. Steineman, S. M. Perren // Proc. of the fifth world conf. on titanium. – 1984. – № 2 – P. 1327.
 71. Nillsen, K. Corrosion of metallic implants / K. Nillsen // Proc. of the 10th Scandinavian corr. Congress, NKM 10. – 1986. – P. 413.
 72. Breme, J. Titanium and titanium alloys, biomaterials of preference / J. Breme // Proc. of the sixth world conf. on titanium. – 1988. – № 1 – P. 57.
 73. 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 // Journal of Bone & Joint Surgery [Br]. – 1996. – V. 78B(4). – P. 647.
 74. Ducheyne, P. In vitro and in vivo modeling of the biocompatibility of titanium / P. Ducheyne // Proc. of the sixth world conf. on titanium. – 1988. – V 1 – P. 551.
 75. Hohmann, D. Application of titanium alloys for orthopedic surgery / D. Hohmann, H. Legal // Proc. of the fifth world conf. on titanium. – 1984. – V 2 – P. 1365.

76. Руководство по внутреннему остеосинтезу./ М. Е. Мюллер, М. Алльговер, Р. Шнейдер, Х. Виллингер // - М.: Ad Marginem, 1996. – 750 с.
77. M. Long, H. Rack, Titanium alloys in total joint replacement – a materials science perspective, *Biomaterials* 19 (1998) 1621-1639
78. Rack, H. J. Titanium alloys for biomedical applications / H. J. Rack, J. I. Qazi // *Materials Science and Engineering*. – 2006. – С 26(8). – P. 1269.
79. Niinomi, M. Mechanical properties of biomedical titanium alloys / M. Niinomi // *Materials Science and Engineering*. – 1998. – A 243. – P. 231.
80. Kuroda, D. Design and mechanical properties of new beta type titanium alloys for implant materials / D. Kuroda, M. Niinomi, M. Morinaga, Y. Kato, T. Yashiro // *Materials Science and Engineering*. – 1998. – A 243. – P. 244.
81. Kramer, K.-H. Implants for Surgery – A Survey on Metallic Materials / K.-H. Kramer // *Materials for Medical Engineering // Euromat 99*. – 1999. – Vol. 2. – P. 10–29.
82. Виноградов, А. Ю. Усталость ультрамелкозернистых материалов полученных равноканальным угловым прессованием / А. Ю. Виноградов, С. Хасимото // *Металлы*. – 2004. – № 1. – С. 51.
83. Mughrabi, H. Fatigue and microstructure of ultrafine-grained metals produced by severe deformation / H. Mughrabi, H. W. Höppel, M. Kautz. // *Scripta Materialia*. – 2004. – 51. – P. 807.
84. Semenova, I. P. Enhanced fatigue strength of commercially pure Ti processed by severe plastic deformation / I. P. Semenova, G. Kh. Salimgareeva, V. V. Latysh, T. Lowe, R. Z. Valiev // *Materials Science and Engineering*. – 2009. – A 503. – P. 92.
85. Якушина, Е. Б. Влияние интенсивной пластической деформации на усталостные свойства длинномерных титановых прутков с ультрамелкозернистой структурой / Е. Б. Якушина, И. П. Семенова, Р. З. Валиев // *Кузнечно-штамповочное производство. ОМД*. – 2008. – № 11. – С. 34.

86. Терентьев, В. Ф. Усталость металлических материалов / В. Ф. Терентьев. – М.: Наука, 2002. – 248 с.
87. Turner, N. G. Fatigue behaviour of titanium / N. G. Turner, W. T. Roberts // Transitions of the metallurgical society of AIME. – 1968. – V 242. – P. 1223.
88. Vinogradov, A. Y. Cyclic behavior of ultrafine-grain titanium produced by severe plastic deformation / A. Y. Vinogradov, V. V. Stolyarov, S. Hashimoto, R. Z. Valiev // Materials Science and Engineering. – 2001. – A 318. – P. 163.
89. Mughrabi, H. Annealing treatments to enhance thermal and mechanical stability of ultrafine-grained metals produced by severe plastic deformation / H. Mughrabi, H. W. Höppel, M. Kautz, R. Z. Valiev // Z. Metallkunde. – 2003. – 94. – P. 1079.
90. Höppel, H. W. Microstructural study of the parameters governing coarsening and cyclic softening in fatigue ultrafine-grained copper / H. W. Höppel, Z. M. Zhou, H. Mughrabi, R. Z. Valiev // Phil. Mag. A. – 2002. – 82. – P. 1781.
91. Vinogradov, A. Fatigue of severe deformed metals / A. Vinogradov, S. Hashimoto // Adv. Eng. Mater. – 2003. – 5. – P. 351.
92. Stolyarov, V. V. Enhanced fatigue and tensile mechanical properties of titanium processed by severe plastic deformation / V. V. Stolyarov, I. V. Alexandrov, Yu. R. Kolobov, M. Zhu, Y. Zhu, T. Lowe, R. Z. Valiev // Proc. of the seventh Int. fatigue congress, Beijing, P.R.China, (Eds: X. R. Wu, Z. G. Wang.) Higher Education Press. – 1999. – 3. – P. 1435.
93. Zhernakov, V. S. The developing of nanostructured SPD Ti for structural use / V. S. Zhernakov, V. V. Latysh, V. V. Stolyarov, A. I. Zharikov, R. Z. Valiev // Scripta Materialia. – 2001. – 44. – P. 1771.
94. Stolyarov, V. V. The development of nanostructured SPD Ti for medical application / V. V. Stolyarov, V. V. Latysh, R. Z. Valiev, Y. T. Zhu, T. C. Lowe, ed. by T. Lowe and R. Valiev, Proceeding of the NATO ARW on Investigation and applications of severe plastic deformation // Kluwer Academic Publishers, 2000. – P. 367.

95. Якушина, Е. Б. Исследование физико-механических и коррозионных свойств наноструктурного титана для применения в технике и медицине автореф. дис. ... канд. тех. наук: 05.02.01 / Якушина Евгения Борисовна. – Уфа, 2009. – 22 с.
96. ГОСТ 21073.3-75 Металлы цветные. Определение величины зерна методом подсчета пересечений зерен. - М.: ИПК издательство стандартов, 1976. – 5 с.
97. ГОСТ 1497-84 Металлы. Методы испытаний на растяжение. – М.: ИПК издательство стандартов, 1997. – 37 с.
98. Золоторевский, В. С. Механические испытания материалов / В. С. Золоторевский. – М.: Металлургия, 1983. – 352 с.
99. Polyakov, A.V. Peculiarities of ultrafine-grained structure formation in Ti Grade-4 using ECAP-Conform / A.V. Polyakov, I. P. Semenova, G. I. Raab, V. D. Sitdikov, R. Z. Valiev // Reviews on advanced material science. – 2012. – v. 31. – P. 78.
100. 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. – 2013. – v. 562. – P. 128.
101. Semenova, I. P. Enhanced fatigue properties of ultrafine-grained Ti rods processed by ECAP-Conform / A.V. Polyakov, G.I. Raab, T.C. Lowe, R.Z. Valiev // Journal of Materials Science. – 2012. - v. 47. – P. 7777
102. Polyakov, A. V. Influence of annealing on ductility of ultrafine-grained titanium processed by equal-channel angular pressing–Conform and drawing // A. V. Polyakov, I. P. Semenova, Y. Huang, G. I. Raab, R. Z. Valiev, T. G. Langdon // MRS Communications. – 2013. – 3. – P. 249.
103. 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. И. Якушина, Р. З. Валиев // Физика металлов и металловедение. – 2008. – 106(2). – С. 1.
104. Langdon, T. G. Twenty-five years of ultrafine-grained materials: achieving exceptional properties through grain refinement / T. G. Langdon // *Acta Materialia*. – 2013. – 61(19). – P. 7035.
 105. Штремель, М. А. Прочность сплавов. Часть 2. Деформация: Учебник для вузов / М. А. Штремель - М.: МИСиС, 1997. – 527 с.
 106. Zharebtsov, S. V. Formation of nanostructures in commercial-purity titanium via cryorolling / S. V. Zharebtsov, G.S. Dyakonov, A.A. Salem, V.I. Sokolenko, G.A. Salishchev, S.L. Semiatin // *Acta Mater.* – 2013. – V 61. – P. 1167.
 107. Hall, E. O. The deformation and ageing of mild steel: III. Discussion of results. / E. O. Hall // *Proc. Phys. Soc. Lond.* – 1951. – B 64. – P. 747.
 108. Petch, N. J. The cleavage of polycrystals / N. J. Petch // *J. Iron Steel Inst.* – 1953. – 174. – P. 25.
 109. Stanford, N. Deformation twinning and the Hall–Petch relation in commercial purity Ti / N. Stanford, U. Carlson, M. R. Barnett // *Metallurgical and materials transactions*. – 2008. – A 39. – P. 934.
 110. Ahn, S. H. Microstructural refinement and deformation mode of Ti under cryogenic channel die compression / S. H. Ahn, Y. B. Chun, S. H. Yu, K. H. Kim, S. K. Hwang // *Mater. Sci. Eng.* – 2010. – A 528. – P. 165.
 111. Conrad, H. Effect of interstitial solutes on the strength and ductility of titanium / H. Conrad // *Progress in Materials Science*. – 1981. – 26. – P. 123.
 112. Conrad, H. On the grain size softening in nanocrystalline materials / H. Conrad, J. Narayan // *Scripta Materialia*. – 2000. – 42. – P. 1025.
 113. Vinogradov, A. Multiscale phenomena in fatigue of ultra-fine grain materials – an overview / A. Vinogradov, S. Hashimoto // *Materials Transactions*. – 2001. – V 42(1). – P. 74.

114. Vinogradov, A. Fatigue of severely deformed materials / A. Vinogradov, S. Hashimoto // In: Nanomaterials by severe plastic deformation, eds. M. J. Zehetbauer and R. Z. Valiev. – Wiley-VCH, Weinheim, 2004. – P. 663.
115. Штремель, М. А. О единстве в многообразных процессах усталости / М. А. Штремель // Деформация и разрушение материалов. – 2011. – 6. – С. 1.
116. Vinogradov, A. Yu. Nanocrystalline materials: fatigue / A. Yu. Vinogradov, S. R. Agnew // Dekker Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology. – 2003. – P. 2269.
117. Vinogradov, A. Yu. Cyclic behavior of ultrafine-grain titanium produced by severe plastic deformation / A. Yu. Vinogradov, V. V. Stolyarov, S. Hashimoto, R. Z. Valiev // Materials Science Engineering. – 2001. A 318. – P. 163.
118. Raab, G. I. Influence of temperature and hydrostatic pressure during equal channel angular on the microstructures of commercial-purity Ti / G. I. Raab, E. P. Soshnikova, R. Z. Valiev // Materials Science Engineering. – 2004. – A 387-389. – P. 674.
119. Dluhoš, L. Manufacturing of functional prototype of implantable medical appliance / L. Dluhoš, J. Petruželka // Final project report, Project ViNaT, Contract No.: 295322, Virtual nanotitanium: Theoretical analysis, design and virtual testing of biocompatibility and mechanical properties of titanium-based nanomaterials, Fp7, 1/2014.
120. Ellingsen, J. E. Improved retention and bone-to-implant contact with fluoride-modified titanium implants / J. E. Ellingsen, C. B. Johansson, A. A. Wennerberg, A. Holmen // The International Journal of Oral & Maxillofacial Implants. – 2004. – 19. – P. 659.
121. Davies, J. E. Understanding peri-implant endosseous healing / J. E. Davies. // Journal of Dental Education. – 2003. – 67(8). – P. 932.
122. Faghihi, Sh. Nanostructuring of a Titanium Material by High-Pressure Torsion Improves Pre-Osteoblast Attachment / Sh. Faghihi, A. P. Zhilyaev, J. A. Szpunar, F. Azari, H. Vali, M. Tabrizian // Adv. Mater. – 2007. – V 19. – P. 1069.

123. 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. – 8. – P. B15.
124. Мухаметов, Ф. Сравнительная оценка влияния на ткани имплантатов из титановых сплавов различной модификации / Ф. Мухаметов, В. Ш. Вагапова, В. В. Латыш и др. // *Проблемные вопросы травматологии и ортопедии. Здравоохранение Башкортостана*. – 2006. – № 2. – С. 43.
125. Заключение Центра восстановительной травматологии и ортопедии ТНЦ СО РАМН (г. Томск) на соответствие стандартам: ISO/TR 9966-89 и ГОСТ 51148-98, 2002.
126. Petruželka, J. Nanostructured Titanium Application in Dental Implants / J. Petruželka, L. Dluhoš, D. Hrušák, J. Sochová // *Sborník vědeckých prací vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava*. roč. LII. č. 1. čl. 1517. ISSN1210-0471. – 2006. – P.177.
127. Faghihi, Sh. Nanostructuring of a titanium material by high-pressure torsion improves pre-osteoblast attachment / Sh. Faghihi, A. P. Zhilyaev, J. A. Szpunar, F. Azari, H. Vali, M. Tabrizian // *Adv. Mater.* – 2007. – 19. – P. 1069.
128. Estrin, Y. Accelerated stem cell attachment to ultrafine grained titanium / Y. Estrin, E. P. Ivanova, A. Michalska, V. K. Truong, R. Lapovok, R. Boyd // *Acta Biomaterialia*. – 2011. – 7(2). – P. 900.
129. Truong, V. K. The influence of nano-scale surface roughness on bacterial adhesion to ultrafine-grained titanium / V. K. Truong, R. Lapovok, Y. S. Estrin, S. Rundell, J. Y. Wang, C. J. Fluke, R. J. Crawford, E. P. Ivanova // *Biomaterials*. – 2010. – 31(13). – P. 3674.
130. 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.
131. Nie, F. L. In vitro and in vivo studies on nanocrystalline Ti fabricated by equal channel angular pressing with microcrystalline CP Ti as control / Nie, F. L., Y. F.

- Zheng, S. C. Wei, D. S. Wang, Z. T. Yu, G. K. Salimgareeva, A. V. Polyakov, and R. Z. Valiev, *Journal of Biomedical Materials Research*. – 2013. – 101A. – 1694.
132. Polyakov, A. V. High fatigue strength and enhanced biocompatibility of UFG CP Ti for medical innovative applications / A. V. Polyakov, I. P. Semenova, R. Z. Valiev // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*. – 2014. – 63

ПРИЛОЖЕНИЕ

УТВЕРЖДАЮ

Главный врач Клинической
стоматологической поликлиники
Башкирского государственного
медицинского университета Росздрава
А.В. Гончаров
2010г.


ПРОТОКОЛ № 1 от 16.08.2010

о проведении медицинских испытаний изделий медицинского назначения

Наименование изделий медицинского назначения: дентальные имплантаты из «Набора имплантатов из наноструктурного титана НаноДентал_№1» ТУ 9398-009-02069438-2010.

Наименование организации разработчика: Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уфимский государственный авиационный технический университет» (ГОУ ВПО УГАТУ) 450000 Уфа, К. Маркса 12

Наименование организации изготовителя: ООО «Конмет» Адрес Россия, 125 413 Москва, ул. Онежская, 24/1

Цель испытаний: Определение возможности применения дентальных имплантатов из «Набора имплантатов из наноструктурного титана НаноДентал_№1» ТУ 9398-009-02069438-2010, в лечебно-профилактических учреждениях на территории Российской Федерации.

Основание для проведения испытаний:

заявка от ГОУ ВПО УГАТУ от 09.03.10, договор между ГОУ ВПО БГМУ и ГОУ ВПО УГАТУ от 30.03.10 2010 г. о проведении клинических испытаний

заключение № 17/10 от 01.03.2010 г. от 12.04.10 о токсикологических испытаниях и испытаниях на стерильность дентальных имплантатов из «Набора имплантатов из наноструктурного титана НаноДентал_№1» выданное ФГУ ВНИИИМТ Росздравнадзора;

протокол № № 14/П-10-88-044 от 01.04.2010 г.г. технических приемочных

испытаний дентальных имплантатов из «Набора имплантатов из наноструктурного титана НаноДентал_№1», выданный ФГУ ВНИИИМТ Росздравнадзора

1. В период с 25 мая по 16 августа 2010 года в Клинической стоматологической поликлинике Башкирского государственного медицинского университета были проведены медицинские испытания дентальных имплантатов из «Набора имплантатов из наноструктурного титана НаноДентал_№1» **ТУ 9398-009-02069438-2010.**

2. Для проведения испытаний были представлены:

- опытные образцы дентальных имплантатов из «Набора имплантатов из наноструктурного титана НаноДентал_№1» **ТУ 9398-009-02069438-2010** (стерилизованные) - 13 шт.;

- инструкция по применению дентальных имплантатов из «Набора имплантатов из наноструктурного титана НаноДентал_№1»;

- копия заключения № 17/10 от 01.03.2010 г. от 12.04.10 о токсикологических и санитарно-химических испытаниях, испытаниях на стерильность дентальных имплантатов из «Набора имплантатов из наноструктурного титана НаноДентал_№1» ТУ 9398-009-02069438-201 выданное ФГУ ВНИИИМТ Росздравнадзора;

- копия протокола № № 14/П-10-88-044 от 01.04.2010 г.г. технических приемочных испытаний дентальных имплантатов из «Набора имплантатов из наноструктурного титана НаноДентал_№1» ТУ 9398-009-02069438-201, выданный ФГУ ВНИИИМТ Росздравнадзора.

Краткая характеристика испытываемого средства и его назначение:

Однокомпонентный неразборный дентальный имплантат «Нанодентал № 1» из наноструктурного титана разработан УГАТУ (Уфа) совместно с ООО «Конмет» (Москва). Имплантат имеет следующие характеристики. Имплантат изготовлен из наноструктурного (НС) титана, повышенной прочности и биосовместимости.

Преимущества, которые дает применение наноструктурного титана в конструкции:

- 1) Повышенная прочность и долговечность благодаря соответствующим характеристикам материала.

2) Ускоренное приживание имплантата благодаря повышенной биосовместимости НС титана (согласно данным литературных источников).

Конструктивные особенности имплантата позволяют:

1) равномерно распределить вектора функциональных осевых и боковых нагрузок в губчатом слое кости на большую, в отличие от других форм имплантатов, площадь костной ткани.

2) особенности резьбы позволяют при введении имплантата выполнить функцию нарезки резьбы, а затем уплотнить кость, что, в свою очередь обеспечивает надежную первичную фиксацию и способствует контактному остеогенезу и позволяет ускорить сроки протезирования.

3) трансгингивальная часть имплантата выполнена в виде конуса, расширяющегося в направлении коронковой части. Полированная поверхность данного элемента обеспечивает ускоренное заживление десны. Нижняя часть трансгингивального элемента выполняет роль запирающего кольца в кортикальном слое, предотвращая проникновение эпителия, а верхняя часть служит ортопедической платформой при протезировании.

Методика проведения испытаний:

Набор может быть использован у пациентов с различными дефектами зубных рядов.

Показания:

- концевые (односторонние, двухсторонние) дефекты зубного ряда;
- полное отсутствие зубов, когда традиционными способами невозможно обеспечить удовлетворительное функционирование полных съемных протезов из-за несостоятельности протезного ложа или отсутствия адаптации к ним;
- одиночные зубы, когда протезирование не может быть эффективным при применении традиционных способов;
- обширные включенные дефекты зубного ряда.

Медицинские испытания проводились в отделении хирургической стоматологии Клинической стоматологической поликлиники Башкирского государственного медицинского университета в соответствии с программой и методиками медицинских испытаний.

В исследовании принимали участие 6 пациентов в возрасте от 19 до 49 лет. Из них 5 женщин, 1 мужчина.

После консультации врача-стоматолога ортопеда проводили изготовление диагностических моделей и шаблонов, после чего определялись показания к проведению хирургического вмешательства. Обследование и подготовка пациентов перед операцией проводились по общепринятым методикам: профессиональная гигиена полости рта, санация полости рта. Дополнительные методы исследования включали в себя: рентгенологическое обследование, в частности ортопантомография челюстей, по показаниям компьютерная томография, лабораторное обследование. Исследование кровотока в окружающих тканях проводили методом ультразвуковой доплерографии с использованием аппарата «Минимакс-Допплер-К».

В послеоперационном периоде обращали внимание на соблюдение гигиены полости рта (как профессиональной, так и индивидуальной), щадящей диеты и т.д. На контрольных осмотрах проводилось клиническое исследование полости рта: оценивали состояние имплантатов, окружающей мягкой и костной ткани.

Результаты исследования показали, что послеоперационный период у всех пациентов протекал без осложнений, операционная рана заживала первичным натяжением. Через 14 дней после операции воспалительных явлений в области раны не наблюдалось. При осмотре через 2,5 месяца имплантаты оставались стабильными, что объективно подтверждено клинико-рентгенологическим обследованием. На контрольных рентген-снимках резорбция альвеолярного отростка вокруг имплантата отсутствовала. Из общего числа пациентов остеоинтеграция имплантатов отмечалась во всех случаях. Ортопедический этап лечения при протезировании на имплантатах нижней челюсти начат через 3 месяца, на верхней челюсти – этап протезирования планируется через 6 месяцев.

Анализируя и суммируя полученные данные можно сделать следующие выводы: Набор «НаноДентал №1» прост в применении, надежен и удобен в работе, что значительно сокращает время оперативного вмешательства.

Во время установки имплантатов происходит хорошая первичная фиксация за счет агрессивной резьбы.

Имплантаты «НаноДентал №1», изготовленные из наноструктурного титана, создают оптимальные условия для быстрого взаимодействия поверхности имплантатов с костной тканью и обеспечивают полноценную остеоинтеграцию. По истечению срока, необходимого для приживления имплантата, обнаружена хорошая стабилизация в костной ткани.

За счет особенностей конструкции и формы имплантатов «НаноДентал №1», можно добиться хороших результатов в эстетическо-значимых зонах альвеолярного отростка.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ. «Набора имплантатов из наноструктурного титана НаноДентал_№1» ТУ 9398-009-02069438-2010, *разработанный* ГОУ ВПО «Уфимский государственный авиационный технический университет» и *изготовленный* ООО «Конмет» (Москва) по данным клинических испытаний отвечает предъявляемым требованиям, рекомендуется к применению в хирургической стоматологии на территории РФ и регистрации в ФС по надзору в сфере здравоохранения и социального развития.

Испытания проводили:

Заведующая отделением хирургической
стоматологии КСП БГМУ,

к.м.н.

Врач стоматолог-хирург, к.м.н.

А.З. Мингазева

Р.Р. Белиевская



Общество с ограниченной ответственностью «НаноМеТ»

ИНН 0274124110, КПП 027401001,
ОКПО 84446244
Р/С 40702810607050000096
в Уфимском фил-ле
ОАО "РГС БАНК" г.Уфа
БИК 048073902
К/С 30101810780730000902
Исх. № от

Почтовый адрес:
450077, Республика Башкортостан,
г. Уфа, ул.К.Маркса, 12
Тел./факс: 8 (347) 273-34-22,
сот.т 89033515719
E-mail: Giraab@mail.ru

«Утверждаю»

Генеральный директор

ООО «НаноМеТ», д.т.н.

Рааб Г.И.

2015 г.



АКТ

внедрения результатов диссертационной работы Полякова А.В. «Эволюция микроструктуры и механических свойств технически чистого титана при равноканальном угловом прессовании по схеме «Конформ»» в технологическом процессе изготовления длинномерных прутков технически чистого титана с УМЗ структурой.

В 2008-2009 годах на созданном при ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный авиационный технический университет» предприятии ООО «НаноМеТ» организовано специализированное опытно-промышленное производство длинномерных полуфабрикатов в виде высокопрочных прутков из наноструктурного технического титана для последующего использования при изготовлении зубных имплантатов. Годовой объем продукции 2,5 тонны в год. В период с 2009 по 2013 г. группой сотрудников научно-исследовательского института физики перспективных материалов ФГБОУ ВПО «Уфимского государственного авиационного технического университета», была разработана технология получения наноструктурных титановых прутков-полуфабрикатов, включающая метод РКУП-Конформ с последующим волочением, для производства медицинских имплантатов. При создании технологического процесса были использованы результаты исследований диссертационной работы Полякова А.В. «Эволюция микроструктуры и механических свойств технически чистого титана при равноканальном угловом прессовании по схеме «Конформ»», которые позволили внести научно-обоснованные коррективы в технологический процесс изготовления наноструктурных прутков на базе ООО «НаноМеТ».

Исполнительный директор

Мустафин Р.Т.