

На правах рукописи



ПОЛЯКОВ АЛЕКСАНДР ВАДИМОВИЧ

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

Специальность 05.16.01 – Metalловедение и термическая обработка
металлов и сплавов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Уфа – 2015

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

Научный руководитель: Валиев Руслан Зуфарович, доктор физико-математических наук, профессор, заслуженный деятель науки РБ и РФ

Официальные оппоненты: Столяров Владимир Владимирович, доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник ФГБУН «Институт машиноведения им. А.А. Благонравова» РАН

Лопатин Николай Валерьевич, кандидат технических наук, начальник отдела проектирования технологических процессов кузнечно-штамповочного производства и гранульной металлургии ОАО «Ступинская металлургическая компания»

Ведущая организация: «Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова» РАН, г. Москва

Защита состоится 28 мая 2015 года в 15:30 часов на заседании диссертационного совета Д 212.132.08 в Национальном исследовательском технологическом университете «МИСиС» по адресу, - 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 4, в аудитории А-305.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИТУ «МИСиС» и на сайте университета <http://misis.ru/science/aspirantura/avtoreferaty-dissertacij>

Автореферат разослан «_____» _____ 2015 года

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор физико-математических наук, профессор



С. И. Мухин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Благодаря своим 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. 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. Вместе с тем, механические характеристики чистого титана значительно ниже уровня, достигаемого в титановых сплавах. Требования к функциональным свойствам новых изделий, диктуемые стремлением к повышению качества жизни человека, неизбежно растут. 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 падением 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 зерен (кристаллитов) и формировании ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры (средний размер зерна менее 1 мкм) или нанокристаллической (НК) структуры (средний размер зерна менее 0,1 мкм) методами интенсивной пластической деформации (ИПД).¹ Формирование в металле УМЗ структуры приводит не только к значительному повышению прочности и сопротивления усталости, но и позволяет сохранить его пластичность на требуемом уровне. Одним из методов ИПД, с помощью которого возможно получение объемных УМЗ заготовок, является равноканальное угловое прессование (РКУП). Однако промышленное использование данного метода существенно затруднено из-за низкого коэффициента использования металла и ряда других недостатков. При обычном 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), с помощью

¹Р.З. Валиев, И.В. Александров Объемные наноструктурные материалы: получение, структура и свойства. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 398с.

которого возможно получение прутков длиной более метра. При этом использование РКУП-К в комбинации с традиционными деформационными методами (прокатка, волочение и т.д.) позволяет получать востребованные промышленностью прутковые полуфабрикаты длиной более 3 м.

Использование УМЗ чистого титана с прочностными и усталостными свойствами, превосходящими аналогичные характеристики для титановых сплавов, дает возможность создания медицинских имплантатов новой облегченной конструкции за счет уменьшения их сечения с высокой долговечностью и биосовместимостью. В то же время использование 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.

Основные решаемые 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 теплового 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.

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 1290 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 Nanoimplant[®] установлено пациентам, которые показывают превосходные результаты (www.timplant.cz).

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 при статическом растяжении и усталостной нагрузке титана Grade 4 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.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались на следующих российских и международных конференциях: Всероссийская молодежная научная конференция «Мавлютовские чтения», РФ, Уфа, УГАТУ, 2008 г.; Всероссийская школа – конференция, РФ, Белгород, БелГУ, 2008, 2009 гг.; Всероссийская молодежная школа-конференция «Современные проблемы металловедения», Абхазия, Пицунда, МИСиС, 2009, 2011 гг.; Международный симпозиум «Bulk nanostructured materials», РФ, Уфа, УГАТУ, 2009, 2011 гг.; II Международный форум по нанотехнологиям, РФ, Москва, 2009 г.; Международная конференция «NanoSPD5», Китай, Нанкин, Nanjing University of Science and Technology, 2011 г.; XXI Уральская школа металловедов-термистов «Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов», РФ, Магнитогорск, МГТУ им. Г.И. Носова, 2012 г.; Международная конференция «NanoSPD6», Франция, Мец, University de Lorraine, 2014 г.; XII Международная конференция по наноструктурным материалам «NANO 2014», Россия, Москва, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.

Работа выполнена в соответствии с направлением научной деятельности «Института физики перспективных материалов» ФГБОУ ВПО «УГАТУ» в рамках проекта международного научно-технического центра (МНТЦ) #4003 «Разработка наноструктурного титана и технологий биоактивного покрытия для производства зубных имплантатов» (2011-2013 гг.); государственных контрактов № 02.740.11.5101 «Фундаментальные и прикладные аспекты усталостного разрушения и получение оптимальных свойств в наноструктурных титановых сплавах» (2009-2010 гг.) и №02.527.11.9019 «Разработка методов получения объемных металлических наноструктурных материалов для инновационного применения» (2007-2008 гг.). Автор также выражает благодарность Лаборатории механики перспективных массивных наноматериалов для инновационных инженерных приложений Санкт-Петербургского государственного университета за проведенный ряд совместных исследований и оказанную поддержку в рамках гранта Правительства РФ; договор 14.B25.31.0017.

Личный вклад автора. Автор участвовал в постановке экспериментов, их выполнении, самостоятельно провел оценку механических свойств опытных образцов, выполнил исследования микроструктуры, обработку и анализ результатов исследований. Автор принимал активное участие в подготовке и написании научных публикаций.

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.

Публикации. По материалам работы опубликовано 16 статей в рецензируемых журналах, из них 10 публикаций в изданиях, входящих в перечень ВАК; 9 публикаций в базе данных Scopus, 6 в базе данных Web of Science и 7 в базе данных РИНЦ.

Структура и объем диссертации. Содержание диссертационной работы изложено в 5 главах на 148 страницах, содержит 70 рисунков, 14 таблиц, список из 132 цитируемых источников.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулирована цель и основные задачи исследования, отражены научная новизна и практическая значимость работы, а также представлены положения, выносимые на защиту.

В первой главе диссертационной работы приведен литературный обзор, в котором обосновывается выбор в качестве материала исследования коммерчески чистого титана марки Grade 4. Рассмотрены методы ИПД для получения УМЗ структуры в технически чистом титане, показаны их преимущества, представлены результаты влияния формирования УМЗ структуры на механические свойства титана. Отражены недостатки существующих методов ИПД и преимущества новой модификации метода РКУП по схеме «Конформ» для получения прутков-полуфабрикатов УМЗ титана. Освещены перспективы применения титана с УМЗ структурой, полученного методом РКУП-К с дополнительным волочением для изготовления медицинских имплантатов.

Вторая глава посвящена описанию методов получения исследуемого материала и методик проведения исследований.

В качестве материала исследования использовали технически чистый титан марки Grade 4 следующего химического состава 0,006 N; 0,040 C; 0,0015 H; 0,14 Fe; 0,36 O вес. %. Исходные горячекатаные прутки диаметром 12 мм характеризовались структурой со

средним размером зерна $d_3 = 25$ мкм с пределом прочности 775 МПа, пределом текучести 650 МПа и относительным удлинением при разрушении 20 %.

Формирование УМЗ структуры в титане Grade 4 осуществляли методом РКУП-К на созданной в УГАТУ установке «КВ-048.ИФПМ.043911001» в каналах квадратного сечения с соотношением сторон 11×11 и углом пересечения 120°. Скорость движения заготовки при деформации составляла 3 мм/с. Температура деформации варьировалась от 25 до 450°С. Степень деформации при РКУП-К варьировалась в интервале от 0,7 до 7,0 (соответственно количеству проходов от 1 до 10). При РКУП-К (Рисунок 1) также как и при обычном РКУП, заготовка деформируется по схеме простого сдвига.

Использование при РКУП-К активных сил трения для создания усилий деформирования, позволяет снизить силы прессования и повысить стойкость оснастки.² В

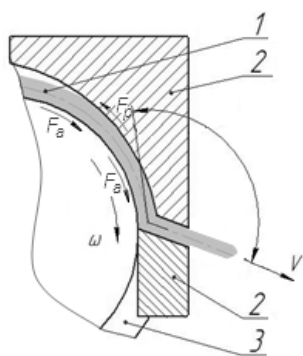


Рисунок 1 – Схема деформации методом РКУП-К (а) и схема НДС при простом сдвиге (б), где 1 - деформируемая заготовка, 2 – неподвижные части установки и 3 – подвижное колесо.

результате простого сдвига тело испытывает сдвиговые деформации, вызванные действием касательных и нормальных напряжений. Общее соотношение, позволяющее рассчитывать степень деформации образца при РКУП-К за n проходов, имеет следующий вид:

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

Степень остаточной деформации за один проход равна 0,7. Так как угол ψ для данной установки равен нулю, значение ε определялось согласно формуле (1).

$$\varepsilon = \frac{2}{\sqrt{3}} \cdot \operatorname{ctg} \left(\frac{\varphi}{2} \right) \quad (1)$$

Последующее за РКУП-К волочение проводили на установке «КВ-044.ИФПМ.472411001». Процесс волочения прутков заключается в том, что материал один или несколько раз протягивается через оснастку с меньшим, чем номинал заготовки, диаметром отверстия. В настоящей работе производили многократное сухое волочение. Прутки протягивали через серию фильер диаметром от 14 до 3 мм. Температура деформации при волочении составляла 200 °С. Непосредственно перед закреплением в тянущем устройстве и началом процесса прутки нагревали до заданной температуры в течение

² G.I. Raab, R.Z. Valiev, T.C. Lowe, Y.T. Zhu Continuous Processing of Ultrafine Grained Al by ECAP-Conform / Materials Science and Engineering. 2004. A382. pp. 30-34.

короткого промежутка времени, не превышающего 15-и минут. Последующее волочение позволяет дополнительно измельчить структуру и повысить прочность материала, а также получить прутки круглого сечения, наиболее востребованного промышленностью. В результате обработки волочением заготовки титана Grade 4 с квадратным после РКУП-К сечением 11×11 мм приобретали конечную форму и вид прутков диаметром до 3 мм.

Исследования структуры материала проводили посредством просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и рентгеноструктурного анализа (РСА). Исследования методом ПЭМ проводили с помощью микроскопа JEOL JEM 2100 при ускоряющем напряжении 200 кВ. РСА осуществляли на дифрактометре Дрон-4. Средний размер зерен определяли по светло- и темнопольным ПЭМ-изображениям по ГОСТ 21073.3-75 методом подсчета пересечений зерен.

Измерения микротвердости проводили на приборе Buehler «Micromet 5101» с нагрузкой 100 г и выдержкой в течение 10 с. Обработка отпечатков индентора и расчет микротвердости производили в программе Omnimet Imaging System в соответствии с ГОСТ 9450-76. Механические характеристики материала при растяжении определяли по ГОСТ 1497-84 на образцах с рабочей длиной образца 15 мм и диаметром рабочей части 3 мм. Испытания проводили на разрывной машине Instron при комнатной температуре со скоростью перемещения траверсы 1 мм/мин ($\sim 1 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$). Усталостные испытания проводили на гладких образцах с диаметром рабочей части 3 мм в соответствии с ГОСТ 25.502-79 при комнатной температуре по схеме изгиба с вращением с частотой 50 Гц и контролем по напряжению.

В третьей главе описаны особенности формирования УМЗ структуры и механических свойств в титане Grade 4 методом РКУП-К в зависимости от степени деформации и температуры прессования, а также влияние получаемой структуры на механические свойства титана Grade 4.

Показано, что образцы титана Grade 4, подвергаемые РКУП-К при комнатной температуре, разрушаются на 3-м проходе вследствие появления трещин в заготовке. Повышение температуры деформации до 200 °С позволило реализовать не менее 6 проходов прессования без разрушения заготовки с общей накопленной степенью деформации $\varepsilon = 4,2$. Дальнейшее повышение температуры до 450 °С при той же степени деформации (6 проходов, $\varepsilon = 4,2$) привело к снижению предела прочности за счет активизации в формируемой структуре процессов возврата и рекристаллизации (Рисунок 2). Об этом свидетельствует рост размера зерен с 210 нм при 200 °С до 400 нм – при 450 °С и, соответственно, падение предела прочности с 1020 до 870 МПа (Рисунок 2).

Таким образом, экспериментально установлено, что наиболее эффективной с точки зрения измельчения структуры ($d_3 = 210$ нм) и сохранения целостности заготовок до 10

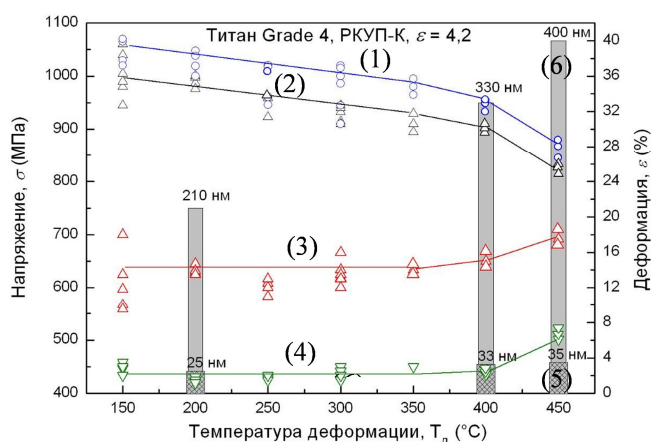


Рисунок 2 — Зависимость (1) предела прочности, (2) предела текучести, (3) общего и (4) равномерного удлинения, (5) ОКР и (6) размера зерен образцов УМЗ Ti Grade 4, после 6 проходов ($\varepsilon = 4,2$) РКУП-К, от температуры деформации в интервале от 150 до 450 °C.

(Рисунок 3а). Электронограммы, снятые с таких участков, имели типичный вид для структуры монокристалльного характера.

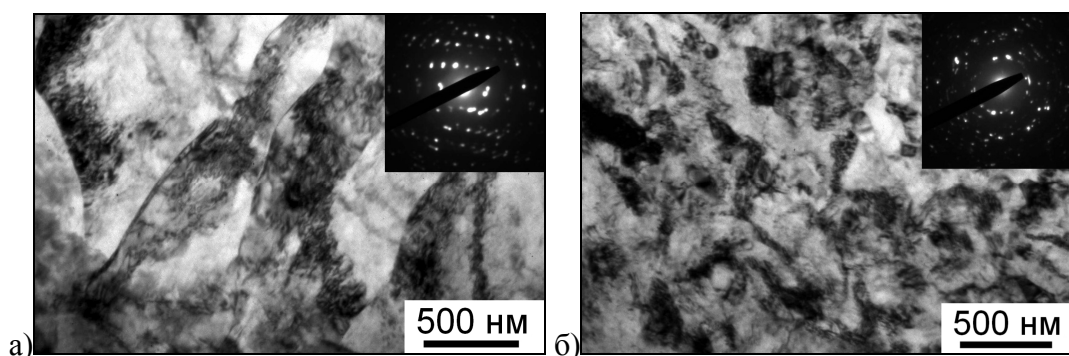


Рисунок 3 — ПЭМ-изображения титана Grade 4 после РКУП-К на степень (а) $\varepsilon = 0,7$ (1 проход) и (б) $\varepsilon = 4,2$ (6 проходов) в поперечном сечении.

В некоторых областях микроструктуры были выявлены двойниковые границы, являющиеся признаком активности механического двойникования в процессе деформации. Увеличение степени деформации привело к образованию как субзерен с малоугловой разориентировкой, так и зерен с большеугловой разориентировкой границ за счёт самоорганизации субструктуры для снижения общей энергии дислокационной подсистемы.

проходов РКУП-К ($\varepsilon = 7,0$) является температура деформации равная 200 °C. Поэтому дальнейшие исследования закономерностей эволюции микроструктуры титана Grade 4 в зависимости от накопленной степени деформации проводились при данной температуре.

Детальные исследования влияния степени деформации методом РКУП-К на эволюцию тонкой структуры титана Grade 4 проводили с помощью ПЭМ. В образцах после первых проходов РКУП-К ($\varepsilon = 0,7$ и 1,4) наблюдали преимущественно слабаразориентированные фрагменты с «рыхлыми» дислокационными границами и повышенной плотностью дислокаций

Об упругих искажениях кристаллической решетки и повышенной плотности дислокаций в большинстве зерен свидетельствовало значительное число контуров экстинкции в структуре.

При $\varepsilon = 4,2$ после 6 проходов РКУП-К микроструктура в титане характеризовалась ультрамелкими зернами с границами деформационного происхождения, имеющими как малоугловые, так и большеугловые разориентировки (Рисунок 3б). В микроструктуре присутствовала также небольшая доля ($< 15\%$) более крупных фрагментированных зёрен размером до 5 мкм. При достижении $\varepsilon = 5,6$ после 8 проходов РКУП-К в заготовке сформировалась УМЗ структура с высокой плотностью дислокаций и средним размером зерен 195 нм. В результате эволюции структуры титана Grade 4 с увеличением степени деформации при РКУП-К до $\varepsilon = 7,0$ после 10 проходов РКУП-К образовался зернограницный ансамбль, преимущественно характеризующийся наличием большеугловых границ (БУГ) деформационного происхождения, о чем свидетельствует вид электронограмм с многочисленными рефлексами, расположенными по концентрическим окружностям (Рисунок 4). Средний размер зерен составил 185 нм. Формирование подобной структуры типично при протекании процессов динамического возврата и рекристаллизации в материалах с низкой энергией дефектов упаковки.

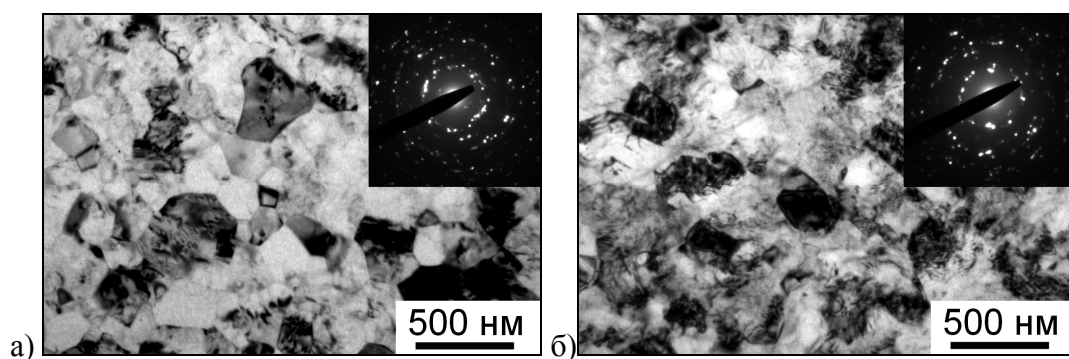


Рисунок 4 – ПЭМ-изображения титана Grade 4 после 10 проходов РКУП-К в (а) поперечном сечении и (б) продольном сечении

По результатам изучения механических свойств образцов титана при растяжении (Рисунок 5) показано, что наибольший прирост предела прочности (с 750 до 880 МПа) наблюдали уже при $\varepsilon = 0,7$ (1 проход) за счёт сильной фрагментации структуры и повышения плотности дислокаций.

После достижения степени $\varepsilon = 4,2$ (6 проходов) прочность увеличилась до 1020 МПа за счёт формирования УМЗ структуры со средним размером зёрен 210 нм. При этом было отмечено снижение пластических характеристик (общего и равномерного удлинения) до 13 и 1,5 %, соответственно, что может быть связано с накоплением высокой плотности дислокаций в ультрамелком зерне и присутствия большого числа малоугловых субзёренных границ. С дальнейшим ростом степени деформации ε при РКУП-К до 5,6 и 7,0 (8 и 10

проходов) прочность материала при растяжении стабилизируется и почти не меняется, что сопровождается незначительным уменьшением размера зерен.

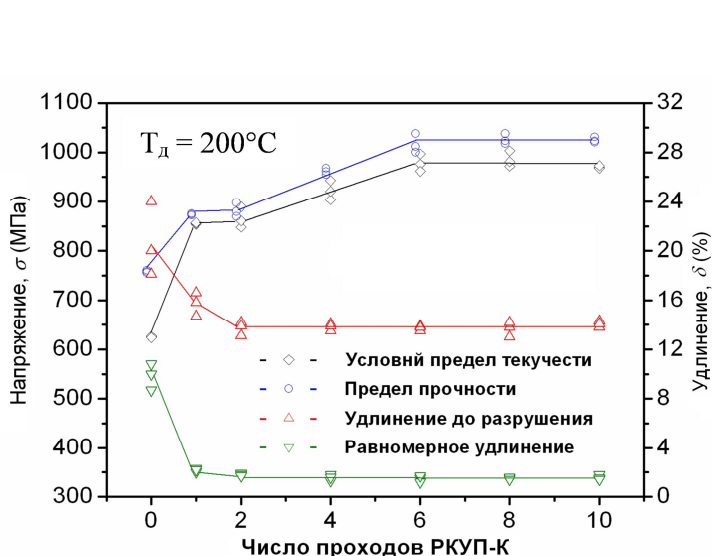


Рисунок 5 – Зависимость механических характеристик при статическом растяжении Ti Grade 4 от степени деформации при РКУП-К.

Была проведена количественная оценка вкладов основных механизмов упрочнения, по результатам которой установлено, что упрочнение титана Grade 4, подвергнутого РКУП-К, достаточно хорошо описывается соотношением (2):

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

где K_y – это коэффициент зернограницного упрочнения, равный для технически чистого титана $0,24 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ ³. Значение σ_0' было принято равным 430 МПа (для хорошо отожженного титана Grade 4).

При этом увеличение числа проходов до 10 привело к небольшому улучшению пластичности по сравнению с 2 и 6 проходами, что можно объяснить увеличением доли большеугловых границ в УМЗ структуре, способных к зернограницному проскальзыванию при пластической деформации.

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

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

$$\sigma_{0,2} = \sigma_0 + \Delta\sigma_{\text{тр}} + \Delta\sigma_{\text{дисл}} + \Delta\sigma_3 + \Delta\sigma_{\text{суб}},$$

где σ_0 – напряжение трения кристаллической решетки; $\Delta\sigma_{\text{тр}}$ – твёрдорастворное упрочнение; $\Delta\sigma_{\text{дисл}}$ – дислокационное упрочнение; $\Delta\sigma_3$ – зернограницное упрочнение и $\Delta\sigma_{\text{суб}}$ – субструктурное упрочнение.

³ N. Stanford, U. Carlson, M. R. Barnett Deformation twinning and the Hall–Petch relation in commercial purity Ti / Metallurgical and materials transactions. – 2008. – A 39. – P. 934.

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.

В четвертой главе приведены результаты исследования зависимости механических свойств прутков технически чистого титана Grade 4 при одноосном статическом растяжении от микроструктуры титана, полученной методом РКУП по схеме «Конформ» и последующем деформировании волочением на степень 75 % при температуре на обеих стадиях 200 °С. Показано влияние степени деформации (числа проходов) при РКУП-К на микроструктуру и механические свойства прутков титана Grade 4 после волочения. Представлены результаты испытаний по однородности распределения механических свойств в поперечном и продольном сечениях прутка. Показано влияние УМЗ структуры на усталостные свойства технически чистого титана Grade 4 и особенности разрушения при циклических нагрузках.

Волочению подвергались образцы титана Grade 4 в исходном крупнозернистом (КЗ) состоянии и после РКУП (1,2,4,6,8 и 10 проходов). Микроструктура титановых прутков, которые подвергали только волочению, состояла из удлинённых субзерен в форме «волокон» параллельно направлению волочения, что типично для данной схемы деформации. В прутках после 1 прохода РКУП-К и волочения на 75 % преобладает подобная структура с выраженной металлографической текстурой вдоль направления волочения. Кардинально иная ситуация наблюдалась в микроструктуре прутка, который подвергался волочению после 6 проходов РКУП-К, когда в заготовке была сформирована уже УМЗ структура. Средний размер зерен/субзерен составил 170 нм. Проведенное после РКУП-К волочение привело к дополнительному измельчению микроструктуры, хотя в продольном сечении ее вытянутость вдоль направления деформации еще сохранилась (коэффициент вытянутости примерно 0,75). Анализ распределения зерен/субзерен по размеру (Рисунок 6а) показал, что наибольшее количество зерен находилось в интервале от 100 до 350 нм.

Микроструктура образцов, подвергнутых волочению после 10 проходов РКУП-К, характеризовалась высокой однородностью как в продольном, так и в поперечном сечениях прутка, а средний размер зерен составил 140 нм (Рисунок 6б и 7).

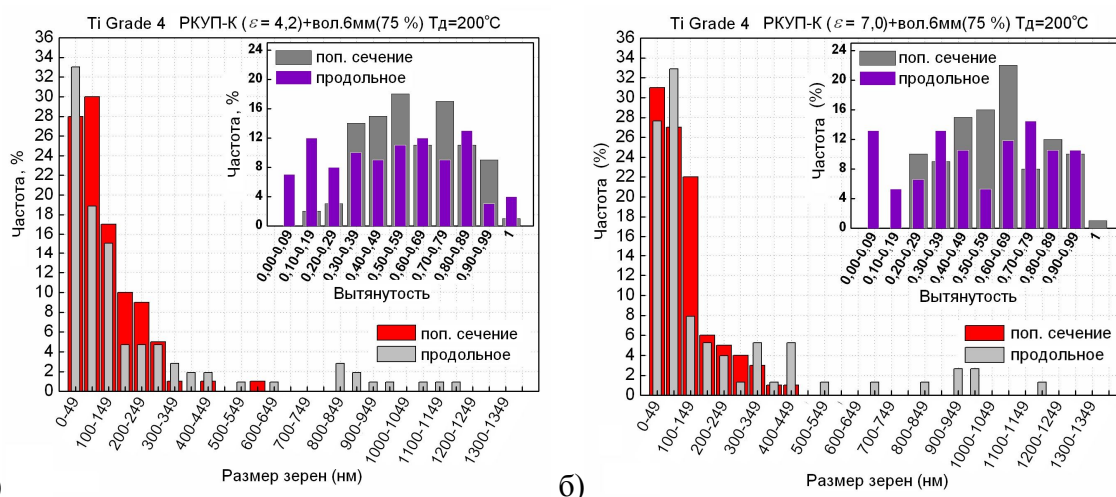


Рисунок 6 – Распределение зерен в структуре Ti Grade 4, после РКУП-К ($T_d = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$) на (а) $\varepsilon = 4,2$ и (б) $\varepsilon = 7,0$ с волочением до $\phi 6\text{ мм}$ ($T_d = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$), по размеру и коэффициенту вытянутости.

О значительном измельчении микроструктуры и наличии в микроструктуре высокой доли БУГ свидетельствуют дифракционные картины, которые имели вид концентрических окружностей с многочисленными рефлексами (Рисунок 7).

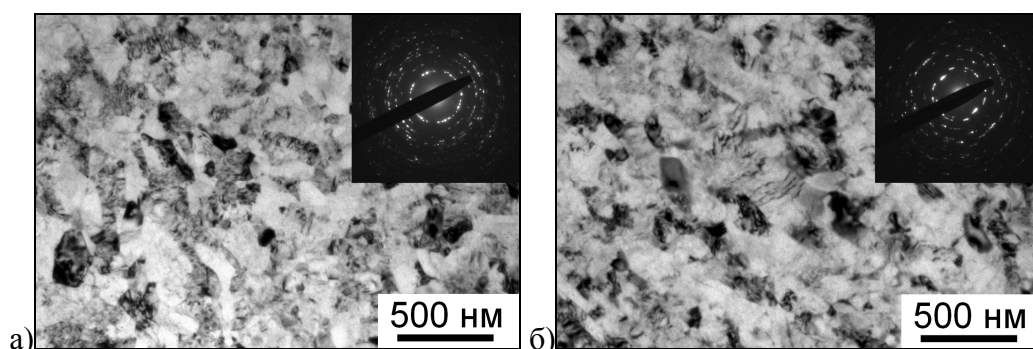


Рисунок 7 – Структура Ti Grade 4 после 10 проходов РКУП-К ($T_d = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$) и последующего волочения на 75 % ($T_d = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$) в (а) поперечном и (б) в продольном сечениях.

По результатам испытаний на растяжение (Рисунок 8) видно, что образцы, которые подвергались только волочению, имели самую низкую прочность ($\sigma_b = 970\text{ МПа}$) и пластичность (относительное удлинение $\delta = 8\text{ }\%$) за счет формирования субзеренной структуры с высокой степенью анизотропии в продольном и поперечном сечениях прутка. Предел текучести и предел прочности образцов, подвергнутых волочению после РКУП-К, монотонно увеличивались с 1105 и 1115 МПа после одного прохода РКУП-К до 1230 и 1300 МПа после 10 проходов, соответственно (Рисунок 8). При этом видно, что увеличение степени деформации (числа проходов) при РКУП-К ведет не только к росту прочности, но и повышению величин удлинений образцов после волочения, которые к 10 проходам достигают 2 и 13 % для равномерного и общего относительного удлинения, соответственно

(Рисунок 8). Такое механическое поведение титана можно объяснить, прежде всего,

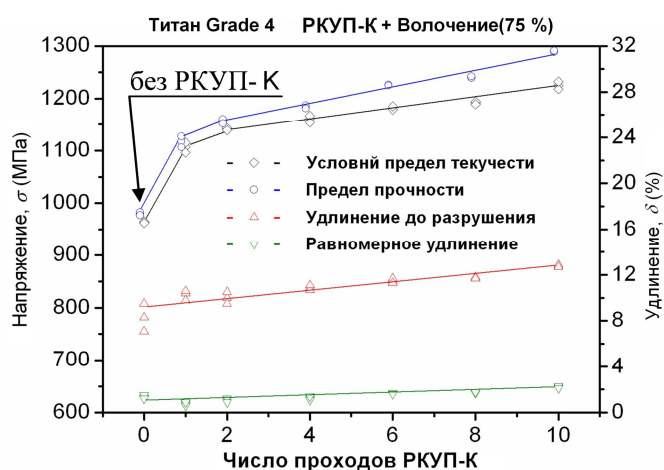


Рисунок 8 — Зависимость механических характеристик при растяжении Ti Grade 4, подвергнутого РКУП-К с последующим волочением при температуре 200 °С от степени деформации на стадии РКУП-К.

титана Grade 4. С целью исследования такой возможности методом РКУП-К с волочением были изготовлены опытные образцы прутков диаметром от 6 до 3 мм. При механических

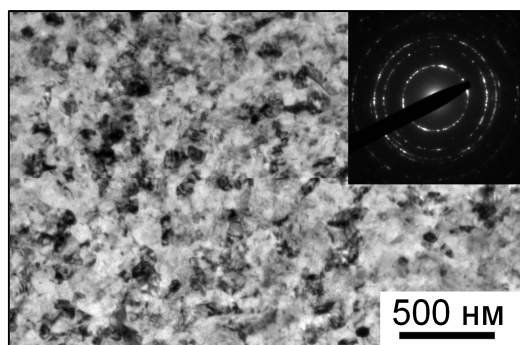


Рисунок 9 — ПЭМ-изображение структуры титана Grade 4 после 10 проходов РКУП-К при температуре 200 °С и последующего волочения на 95 % до $\phi 3$ мм при температуре 200 °С.

формированием после волочения изотропной в продольном и поперечном сечениях УМЗ структуры с высокой долей БУГ и ультрамелким размером зерен (140 нм). Это является главной отличительной особенностью УМЗ структуры по сравнению с субзеренной вытянутой структурой титана после обработки только волочением.

Кроме наиболее востребованных промышленностью прутков диаметром 5-10 мм (например, для автоматизированных станков по изготовлению дентальных имплантатов), весьма перспективным направлением является производство проволок УМЗ

испытаниях растяжением проволоки диаметром 3 мм наблюдали существенное увеличение предела прочности до 1365 МПа за счет формирования УМЗ структуры со средним размером зерен/субзерен менее 80 нм, которую можно квалифицировать как нанокристаллическую (Рисунок 9). В частности, используя количественный металлографический анализ, было установлено, что в прутке диаметром 3 мм частота встречающихся зерен с размером менее 80 нм увеличилась с 4 до 76 % по сравнению с прутком диаметром 6 мм.

Исследование усталостных свойств прутков УМЗ Ti Grade 4 проводилось на гладких образцах в исходном КЗ состоянии и УМЗ образцах с разными механическими свойствами, приведенными в таблице 1.

Таблица 1. Механические свойства 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 (База 10^7 ц.) σ_{-1} , МПа
Исходное	625	745	8,0	20,0	370
2 (режим 1)	1140	1240	1,8	12,0	590
3 (режим 2)	1220	1290	2,5	14,0	620
сплав ВТ-6	856 ⁴	960 ⁴	-	-	540 ⁴

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) до $\varnothing 6$ мм. Исследование усталостных свойств прутков из УМЗ титана 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 прочности до 1290 МПа позволило увеличить предел выносливости до 620 МПа (Рисунок 10).

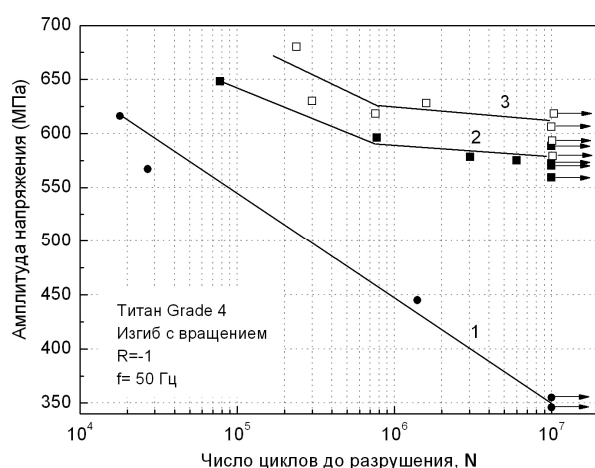


Рисунок 10 – Усталостные свойства КЗ (1) и УМЗ титана Grade 4, полученного по режиму 1 (2) и по режиму 2 (3).

зоны, характерные для усталостного разрушения металлических материалов: зона стабильного роста трещины, ускоренного роста трещины и зона долома (Рисунок 11). В КЗ Ti трещина распространяется преимущественно по телу зерна и сопровождается образованием усталостных бороздок и вторичных микротрещин, которые свидетельствуют о высоких критических напряжениях (Рисунок 11а).

Таким образом, экспериментальные исследования продемонстрировали, что формирование изотропной УМЗ структуры со средним размером зерен 185 нм и достижение наилучшего сочетания прочности и пластичности после обработки по режиму 2 ($\sigma_B = 1290$ МПа и $\delta = 14$ %) позволило обеспечить уровень усталостной прочности Ti Grade 4, сравнимый с усталостной прочностью титанового сплава Ti-6Al-4V (ВТ-6).

Фрактографический анализ рельефа титана в КЗ и УМЗ состояниях выявил 3

⁴ Б. А. Колачев, И. С. Полькин, В. Д. Талалаев Титановые сплавы разных стран: Справочник. – М.: ВИЛС, 2000. – 316 с.

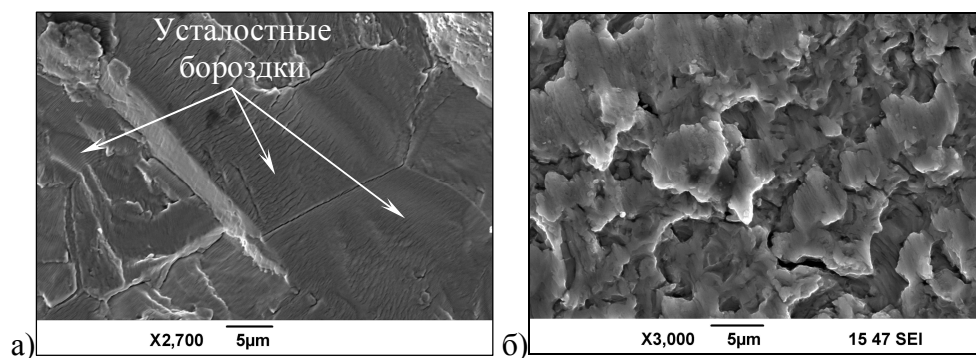


Рисунок 11 – Микрорельеф излома образцов (а) КЗ и (б) УМЗ титана Grade 4 в зоне ускоренного роста трещины.

Границы типичных зон разрушения в изломе более четкие в отличие от крупнозернистого образца, в котором поверхность излома имеет «сглаженный» рельеф. В УМЗ состоянии разрушение происходит преимущественно по границам зерен, что значительно увеличивает путь трещины. Усталостные бороздки в изломе УМЗ образца практически не видны. Зона долома в образцах обоих состояний характеризуется ямочным микрорельефом, причем размер ямок в УМЗ Ti значительно меньше.

Был выполнен анализ распределения механических свойств титана в поперечном и продольном сечении прутка, а также по его длине. Исследования проводили для прутков Ti Grade 4 после РКУП-К при 200 °С длиной 970 мм, и после РКУП-К с волочением до $\phi 6$ при 200 °С длиной 2000 мм. Распределение механических свойств по длине определяли при растяжении стандартных образцов согласно ГОСТ 1497-84. Числовые значения результатов проведенных механических испытаний на растяжение оценивали в соответствии с международным стандартом ASTM E8-95a. Основным критерием, по которому оценивали однородность механических свойств, является коэффициент вариации, рассчитываемый по формуле (3):

$$CV = (s / \bar{a}) \cdot 100\%, \quad (3)$$

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

По результатам испытания установлено, 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 ASTM отклонения.

В пятой главе представлены результаты исследования биомедицинских свойств УМЗ титана Grade 4, описаны опытные изделия из получаемых прутков и результаты их аттестации.

Одним из важным критериев материала имплантата является его приживаемость в тканях человека, которая зависит не только от состава, но и от состояния поверхности. В данной работе были проведены тесты метаболической активности U2OS остеобластовых клеток, подобных человеческим, на поверхности КЗ и УМЗ Ti Grade 4.⁵ Поверхность образцов механически отполирована, а также подвергнута травлению в смеси кислот $\text{HNO}_3 + \text{HF}$. На поверхности УМЗ титана наблюдали более развитый рельеф по сравнению с КЗ состоянием как после механического полирования, так и после травления.

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 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. При этом отмечена более высокая концентрация клеток на поверхности УМЗ титана по сравнению с КЗ. Полученные закономерности роста клеток подтверждают повышенную способность поверхности УМЗ титана к колонизации U2OS клеток, и, следовательно, лучшую остеоинтеграцию.

Также для определения возможности применения УМЗ Титана Grade 4 в качестве материала для костных шурупов были проведены тесты на скручивание в соответствии со стандартом ASTM F543: 2007 для металлических медицинских шурупов для костей. На рисунке 12 проиллюстрирована схема теста.

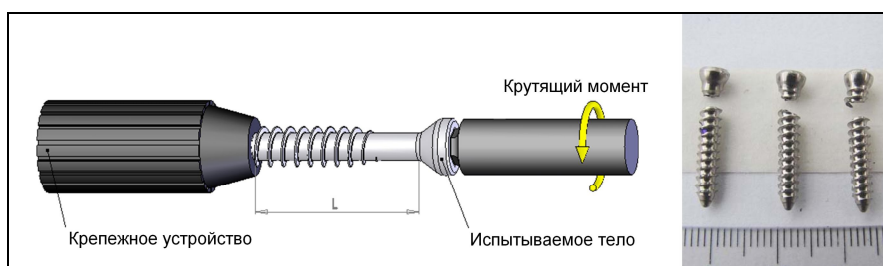


Рисунок 12 – Схематическое изображение испытания медицинских шурупов для костей.

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. Оценка сопротивления вкручиванию полученных образцов изделий показала, что шурупы из УМЗ Ti Grade 4 демонстрируют заметно лучшие

⁵ Работы выполнены в рамках международного сотрудничества НИИ ФПМ, ФГБОУ ВПО «УГАТУ» со специалистами компании «Timplant» (Чешская Республика).

результаты по сравнению с изделиями из медицинского сплава Ti-6Al-7Nb. Это весьма важный результат, поскольку 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.

Другим перспективным направлением для применения ультрамелкозернистого титана является изготовление спиц для лечения переломов трубчатых костей у детей. В настоящее время для изготовления спиц используется титановый сплав Ti-6Al-4V с прочностью около 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. Применение УМЗ технически чистого титана Grade 4 позволило получить спицы новой конструкции с уменьшенным размером сечения (диаметр 1,25; 1,5; 1,75; 2,0 и 2,25 мм), что, в свою очередь, минимизирует травмируемость при проведении операций.

Таким образом, результаты данной работы еще раз продемонстрировали преимущества ультрамелкозернистого 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 высокопрочных титановых прутков в промышленных масштабах. При этом клиническая апробация УМЗ титана, получаемого по технологии, основанной на результатах настоящей работы, убедительно подтверждает большую перспективность его использования для изготовления имплантатов в стоматологии и остеосинтезе.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Установлена эволюция 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 из прутков 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.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Поляков, А. В. Структура и механические свойства технически чистого титана после РКУП – conform с дополнительной деформационно-термической обработкой / А. В. Поляков, Г. И. Рааб, Д. В. Гундеров, Е. П. Сошникова, Х. Ш. Салимгареев // Наноматериалы технического и медицинского назначения (III Международная школа «Физическое материаловедение»): сб. материалов под. ред. А. А. Викарчука. Самара, Тольятти, Ульяновск, Казань, 24-28 сент. 2007 г. – 2007. – С. 382.

2. Валиев, Р. З. Высокопроизводительная технология РКУП-Conform получения наноструктурного титана для имплантатов и перспективы коммерциализации / Р.З. Валиев, Д. В. Гундеров, А. В. Поляков, Г. И. Рааб, К. А. Хисматуллин, L Dluhos // Материалы V международной научно-практической конференции Уфа, 20-22 мая 2009 г. Правовая охрана результатов интеллектуальной деятельности в промышленности и наноиндустрии ГАУ РНТИК «Баштехинформ». – 2009. – С. 131.
3. Гундеров, Д. В. Уникальная разработка уфимских ученых – высокопрочный наноструктурный титан для имплантатов / Д. В. Гундеров, Р. З. Валиев, Г. И. Рааб, И. П. Семенова, А. В. Поляков, А. В. Лукьянов // Сборник «Нефтегазовые технологии и новые материалы – проблемы и решения». Уфа: ООО «Монография». – 2012. – № 1. – С. 276.
4. 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.
5. Поляков, А. В. Эволюция микроструктуры титана Grade 4 с изменением степени деформации при РКУП-Conform / А. В. Поляков, Д. В. Гундеров, Г. И. Рааб, Е. П. Сошникова // Вестник УГАТУ. – 2011. – 15 №1(41). – С. 95.
6. Polyakov, A. V. Evolution of microstructure and mechanical properties of titanium Grade 4 with the Increase of the ECAP-Conform passes / A. V. Polyakov, D. V. Gunderov, G. I. Raab // Materials Science Forum. – 2011. – V. 667-669. – P. 1165.
7. Поляков, А. В. Механическое поведение титана Grade 4, полученного комбинацией РКУП-Conform и волочения / А. В. Поляков, И. П. Семенова // Современные проблемы науки и образования. (2012) № 6 с. 769.
8. 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. – 31. – P. 78.
9. Semenova, I. P. Enhanced fatigue properties of ultrafine-grained Ti rods processed by ECAP-Conform / I. P. Semenova, A. V. Polyakov, G. I. Raab, T. C. Lowe, R. Z. Valiev // Journal of Materials Science. – 2012. – 47. – P. 7777. DOI:10.1007/s10853-012-6675-9.
10. Gunderov, D. V. Evolution of microstructure, macrotexture and mechanical properties of commercially pure Ti during ECAP-conform processing and drawing / D. V. Gunderov, A. V. Polyakov, I. P. Semenova, G. I. Raab, A. A. Churakova, E. I. Gimaltdinova, I. Sabirov, J. Segurado, V. D. Sitdikov, I. V. Alexandrov, N. A. Enikeev, R. Z. Valiev // Materials Science and Engineering A. Structural Materials Properties Microstructure and Processing. – 2013. – 562. – P. 128. DOI:10.1016/j.msea.2012.11.007.

11. Nie, F. L. In vitro and in vivo studies on nanocrystalline Ti fabricated by equal channel angular pressing with microcrystalline CP Ti as control / F. L. Nie, Y. F. Zheng, S. C. Wei, D. S. Wang, Z. T. Yu, G. K. Salimgareeva, A. V. Polyakov, R. Z. Valiev // Journal of Biomedical Materials Research. Part a. – 2013. – 101A. – P. 1694. DOI:10.1002/jbm.a.34472.
12. Гундеров, Д. В. Внутреннее трение и эволюция ультрамелкозернистой структуры при отжиге титана Grade-4, подвергнутого ИПД / Д. В. Гундеров, А. В. Поляков, В. Д. Ситдилов, А. А. Чуракова, И. С. Головин // Физика металлов и металловедение. – 2013. – Т.114 №12. – С. 1.
13. 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.
14. Polyakov, A. V. Fatigue life and failure characteristics of an ultrafine-grained Ti–6Al–4V alloy processed by ECAP and Extrusion / A. V. Polyakov, I. P. Semenova, Y. Huang, R. Z. Valiev, T. G. Langdon // Adv. Eng. Mater.. – 2014. – 16(8). – P. 1038. DOI: 10.1002/adem.201300530
15. Polyakov, A. Physical simulation of hot rolling of ultra-fine grained pure titanium / A. Polyakov, D. Gunderov, V. Sitdikov, R. Valiev, I. Semenova, I. Sabirov // Metallurgical and materials transactions B. – 2014. – 45B. – P. 2315. DOI: 10.1007/s11663-014-0133-9
16. 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 // Mater. Sci. Eng. IOP Conf. Ser.. – 2014. – 63. DOI: 10.1088/1757-899X/63/1/012113