

УДК 538.951

# Механические свойства наноструктурного титана серийного производства

М.Б. Иванов<sup>1</sup>, Ю.Р. Колобов<sup>1</sup>, Е.В. Голосов<sup>1</sup>, И.Н. Кузьменко<sup>1</sup>, В.П. Вейнов<sup>2</sup>, Д.А. Нечаенко<sup>1</sup>, Е.С. Кунгурцев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ГОУ ВПО Национальный исследовательский университет «Белгородский государственный университет», Научно-образовательный и инновационный центр «Наноструктурные материалы и нанотехнологии», 308015, Белгород, ул. Победы, 85

<sup>2</sup>ГУП РТ Всероссийский научно-исследовательский проектный институт медицинских инструментов, 420021, Казань, ул. Карима Тинчурина, 31

E-mail: Ivanov.Maxim@bsu.edu.ru

Поступила в редакцию: 14.07.2010

Принята в печать: 03.02.2011

Проведены исследования структуры и механических свойств наноструктурного титана марки VT1-0, полученного оригинальным методом, сочетающим поперечно-винтовую и продольную прокатки, в сравнении со свойствами промышленных титановых сплавов VT6 и VT16, а также VT1-0 в крупнозернистом состоянии. Исследованы механические свойства указанных материалов при квазистатических испытаниях на растяжение и кручение (в том числе готовых изделий – имплантатов для остеосинтеза), а также при испытаниях на усталость. Показано, что использование разработанного метода воздействия пластической деформацией является эффективным способом формирования высокопрочного НС состояния в титане марки VT1-0, характеризующегося типичной для титановых сплавов чувствительностью к концентраторам напряжений в условиях циклического нагружения и уникально высоким запасом пластичности при кручении.

## MECHANICAL PROPERTIES OF NANOSTRUCTURED TITANIUM OF SERIAL PRODUCTION

Structure and mechanical properties of nanostructured commercially pure titanium VT1-0 were investigated as compared with titanium alloys VT6, VT16 and VT-01 in coarse-grain state. The material was produced by the original method, combining helical and longitudinal rolling. Mechanical properties of above-mentioned materials at quasi-static tensile and torsion tests (including finished products – screws for osteosynthesis), as well as at fatigue tests were studied. It has been shown that using of the developed method of severe plastic deformation is the effective way to form high-strength nanostructured state in unalloyed titanium VT1-0, which characterized by typical for titanium alloys sensitivity to stress concentrator during cyclic loading and uniquely high reserve of plasticity at torsion.

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время реальная потребность в доступных для населения Российской Федерации имплантатах (стоматологических, травматологических, ортопедических) превышает существующее предложение в 3–5 раз. При этом рынок рассматриваемых изделий занимают, в основном, зарубежные компании. Идет постоянное ужесточение требований, предъявляемых к материалам (по большей части металлам и сплавам) для изготовления имплантатов, а именно: к увеличению биохимической и биомеханической совместимости с тканями организма, улучшению функциональных характеристик и экологически чистых технологических процессов при производстве.

В России для изготовления медицинских имплантатов чаще всего используется технически чистый титан VT1-0, а также титановые сплавы Ti-4Al-6V (VT 6), Ti-5Al-2Sn (VT 5-1) и Ti-2,5Al-5Mo-5V (VT 16). Зарубежными аналогами отечественных титановых сплавов являются сплавы Grade-2 и Grade-4 (так называемый технически чистый титан) и титановый сплав Ti-6Al-4V. Все указанные сплавы существенно отличаются по химическому составу и механическим свойствам. Следовательно, проблема выбора более совершенного материала для имплантатов является актуальной. Необходимо отметить, что к материалам, применяемым в медицинской практике, предъявляются особые требования по уровню прочностных и, в особенности, усталостных свойств, поскольку во многих случаях предполагается их длительное использование, и преждевременное разрушение в этом случае недопустимо. С этой точки зрения оптимальным из рассмотренных материалов является сплав Ti-6Al-4V (отечественный аналог VT6). Увеличение прочности в этом сплаве достигнуто за счет введения в его состав алюминия и ванадия. Однако указанные легирующие элементы оказывают вредное влияние на биологические объекты [1]. С точки зрения лучшей биологической

совместимости более перспективными представляются сплавы, относящиеся к группе чистого нелегированного титана (VT1-0, Grade-4).

Одним из компромиссных вариантов сохранения высокой биохимической совместимости при необходимости повышения комплекса механических свойств титановых сплавов является развитый ранее подход, базирующийся на идее формирования субмикроструктурного (СМК) или наноструктурного (НС) состояний в титане технической чистоты [2–5], не содержащем вредных для живого организма легирующих элементов. В соответствии с принятой терминологией к СМК материалам относятся металлы и сплавы с размером зерен в интервале  $10^2$ – $10^3$  нм, а к НС – с размером зерен менее 100 нм. Однако во многих случаях в структуре металлов и сплавов при среднем размере зерен в несколько сот нанометров доля наноразмерных зерен (диаметром менее 100 нм) может составлять единицы или десятки процентов. При этом именно наличие наноразмерных зерен определяет проявление уникальных механических, физических и других свойств. В связи с этим, на наш взгляд, к НС металлам и сплавам можно относить такие материалы, у которых наблюдается проявление уникальных свойств, связанных со значительной (десятки процентов) долей наноразмерных зерен в структуре материала.

Однако большинство известных методов формирования указанных выше состояний воздействием пластической деформацией [2, 6–12] являются малопродуктивными и значительно увеличивают стоимость материала. В работе [13] показано, что одним из наиболее перспективных методов формирования в нелегированном титане (сплав VT1-0) указанных состояний с высокими прочностными характеристиками с точки зрения высокой производительности и малозатратности является метод, сочетающий поперечно-винтовую и продольную прокатки [14]. В настоящее время данный

**ТАБЛИЦА 1** | Химический состав исследованных титановых сплавов ВТ1-0, ВТ6 и ВТ16\*

Сплав	Содержание элементов, вес. %, Тi-основа									
	Al	Mo	V	Zr	Fe	Si	O <sub>2</sub>	C	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
ВТ1-0	0.01	—	—	—	0.12	0.002	0.143	0.004	0.003	0.0008
ВТ6	6.46	—	3.84	0.02	0.083	0.010	0.166	0.005	0.003	0.003
ВТ16	3.21	5.40	4.42	0.11	0.11	0.072	0.140	0.011	0.016	0.003

\*По данным сертификата соответствия ОАО «Корпорация «ВСМПО-АВИСМА»

метод реализован в серийном производстве прутков и профилей из наноструктурного ВТ1-0 и Grade 4 на малом инновационном предприятии при Белгородском госуниверситете «Металл-деформ». Материал используется при производстве набора имплантатов для остеосинтеза трубчатых костей (ТУ 9438-031-47080839-2009 «Имплантаты для травматологии из наноструктурных титановых сплавов», производитель ГУП РТ ВНИПИМИ, г. Казань, регистрационное удостоверение Росздравнадзора № ФСР 2009/05990, сертификат № РОСС RU.ИМ06.В01126), который поставляется в клиники РФ.

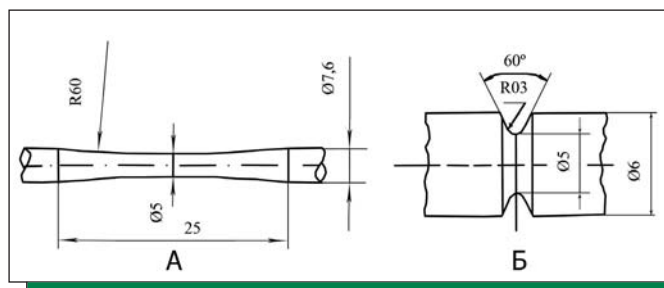
В настоящей работе представлены результаты исследования структуры и механических свойств (испытания на растяжение, усталость, кручение, в том числе готовых изделий – винтов для остеосинтеза) нелегированного титана марки ВТ1-0 в наноструктурном состоянии серийной поставки в сравнении со сплавами ВТ6 и ВТ16 и крупнозернистым ВТ1-0.

**МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

В качестве материала исследований использован титан марки ВТ1-0 (поставщик ОАО «Корпорация «ВСМПО-АВИСМА», г. Верхняя Салда). Содержание примесей в ВТ1-0, а также химический состав исследованных сплавов ВТ6 и ВТ16 приведены в табл. 1.

В результате последовательных режимов механико-термической обработки сплава ВТ1-0 с использованием продольной и поперечно-винтовой прокаток [13, 14] были получены прутки диаметром 8 мм с наноструктурой по ТУ 1825-001-02079230-2009. Весь материал после формирования наноструктуры подвергался финишному отжигу при температуре 350 °С в течение 3 часов для снятия внутренних напряжений.

Структурные исследования титановых сплавов проводили в сечении, продольном к направлению прокатки с использованием растрового электронного микроскопа Quanta 600 FEG с полевой эмиссией. Средний размер зерен в каждом образце определяли построением диаграмм распределения зерен по размерам, как «центр тяжести» этой гистограммы.



**РИСУНОК 1** | Размеры рабочей части образца на усталость при изгибе с вращением. а) гладкий образец, б) образец с V-образным надрезом

Образцы готовили с использованием установок механического шлифования-полирования LaboPol-5 (Struers) и последующей электрополировки поверхности образцов на установке LectroPol-5 (Struers) в растворе 60 мл HClO<sub>4</sub> + 600 мл CH<sub>3</sub>OH + 360 мл CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH при температуре + 5 °С и напряжении U ≈ 23 В.

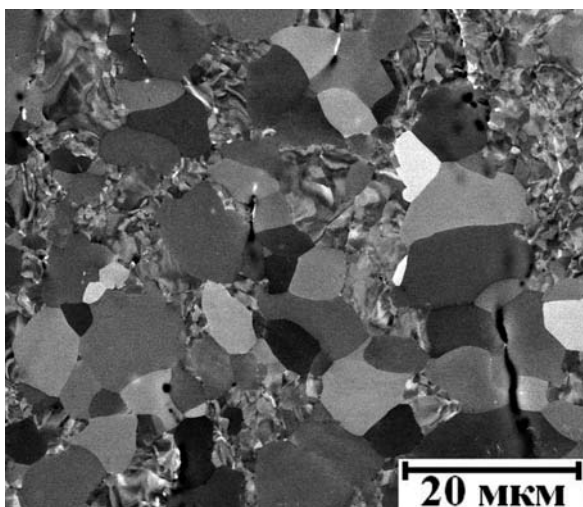
Подробные исследования микроструктуры ВТ1-0 в НС состоянии проводили методом дифракции обратно-рассеянных электронов (ДОРЭ), с использованием приставки фирмы EDAX к растровому электронному микроскопу Quanta 600 FEG и программного обеспечения TexSem Lab (TSL), при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе 26 нА и шаге сканирования 30 нм.

Исследование механических свойств наноструктурного титанового сплава ВТ1-0 проводили в сравнении со свойствами широко применяющихся при изготовлении медицинских костных имплантатов и упоминающихся выше титановых сплавов ВТ6 и ВТ16.

Механические испытания на растяжение проводили при комнатной температуре на машине Instron 5882 со скоростью деформации 1.5 мм/мин. Использовали плоские образцы (размеры рабочей части 4×5×25 мм<sup>3</sup>) и круглые образцы (диаметром 4 мм, длина рабочей части 25 мм). Степень деформации образцов измерялась с использованием тензометра фирмы Instron. Плоские образцы вырезались в форме лопаток из прутка с помощью электроискровой резки, а круглые – на токарном станке. Рабочие поверхности образца подвергали механической шлифовке. По результатам испытаний механических свойств на растяжение определялись характеристики прочности и пластичности: предел текучести (σ<sub>0,2</sub>), предел прочности (σ<sub>B</sub>), однородная деформация (δ<sub>p</sub>) и максимальное удлинение до разрушения (δ).

Для испытаний на усталость при изгибе с вращением использовалась высокоскоростная машина Instron RRM-A2. Частота вращения составляла 50 Гц. Исследования были проведены на гладких образцах (форма предоставлена на рис. 1а) и образцах с имитирующим резьбовую канавку с V-образным надрезом с радиусом R = 0.3 мм у основания (рис. 1б). Для сравнения предела выносливости исследуемых титановых сплавов были построены кривые усталости (кривые Вёлера) в полулогарифмических координатах [15, 16]. Предел ограниченной выносливости при 10<sup>7</sup> циклов определялся по кривой, уравнение которой подбиралось методом наименьших квадратов по экспериментальным точкам.

Деформационные кривые на кручение (момент силы – угол кручения) были получены на установке, изготовленной в научно-образовательном и инновационном центре «Наноструктурные материалы и нанотехнологии» и отвечающей требованиям ГОСТ 3565-80. В установке измеряются угол поворота и момент силы образца. Размер рабочей части образца Ø3.4×8 мм. Расчет сдвигового напряжения по реги-



**РИСУНОК 2** | Микроструктура титана марки ВТ1-0 в исходном состоянии. Растровая электронная микроскопия

**ТАБЛИЦА 2** | Механические свойства (предел текучести  $\sigma_{0,2}$  и прочности  $\sigma_B$ ) при испытаниях на растяжение ВТ1-0 в исходном и НС состояниях, а также сплавов ВТ6 и ВТ16 в исходном состоянии

Материал	$\sigma_{0,2} \pm 10$ , МПа	$\sigma_B \pm 10$ , МПа	$\delta_p$ , %	$\delta$ , %
ВТ1-0 исх.	376	490	13	29
ВТ1-0 НС	786	915	2.1	6.8
ВТ6	912	961	6.5	11
ВТ16	939	1002	5	9

стрируемой величине крутящего момента производился согласно ГОСТ 3565-80 по формуле:

$$\tau = \frac{T}{W_p}, \quad (1)$$

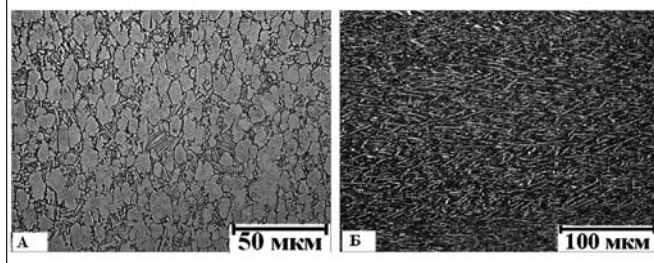
где  $T$  – крутящий момент,  $W_p$  – момент сопротивления:  $W_p = \pi D^3/16$  ( $D$  – диаметр рабочей части образца).

Определение механических свойств винтов кортикальных на кручение проводили согласно ГОСТ Р 50581-93 (ИСО 6475-89). Исследовалась зависимость крутящего момента от угла поворота головки винтов до разрушения. Исследования проводили на винтах с наружным диаметром 4.5 мм, фиксация винта осуществлялась таким образом, чтобы открытыми оставались пять нитей резьбы, подвергающиеся деформации кручением.

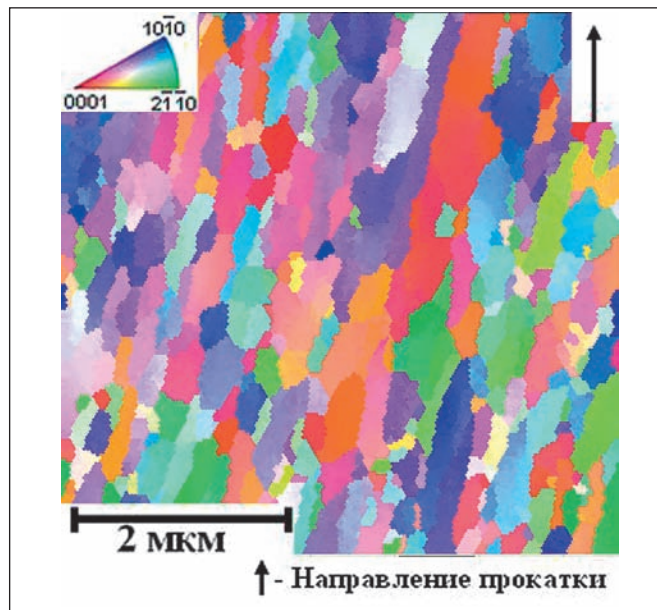
### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В исходном состоянии (заводская поставка) титан марки ВТ1-0 имеет частично рекристаллизованную структуру (рис. 2), со средним размером элементов зеренно-субзеренной смеси  $d = 4.7$  мкм, при этом размер рекристаллизованных зерен в таком материале составляет  $\sim 10$  мкм.

Микроструктура сплава ВТ6 представлена равноосными зернами первичной  $\alpha$ -фазы размерами порядка 20 мкм, а также  $\beta$ -превращенной структурой с пластинами  $\alpha$ -фазы толщиной порядка 4 мкм. Они чередуются с прослойками  $\beta$ -фазы, размер которых порядка 2 мкм (рис. 3а).



**РИСУНОК 3** | Микроструктура сплава ВТ6 (а) и ВТ16 (б). Оптическая металлография



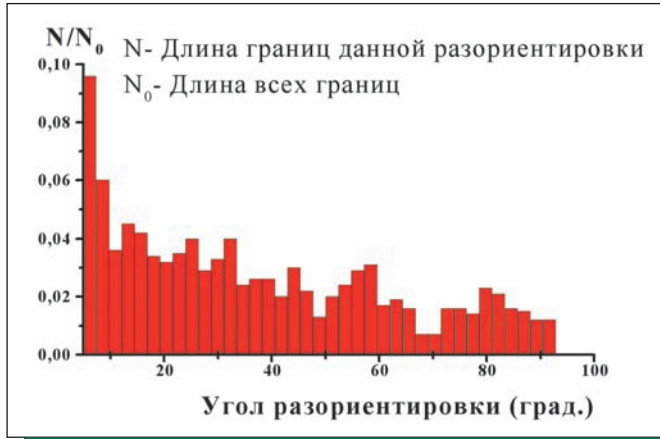
**РИСУНОК 4** | Карта дифракции обратно рассеянных электронов в цветовой гамме кристаллографического треугольника ГПУ решетки титана. Наноструктурное состояние ВТ1-0

Микроструктура сплава ВТ16 представлена смесью  $\alpha$  и  $\beta$  фаз (рис. 3б). Большую часть объема материала занимает пластинчатая структура. Длина пластин от 15 до 50 мкм, толщина от 1 до 3 мкм.

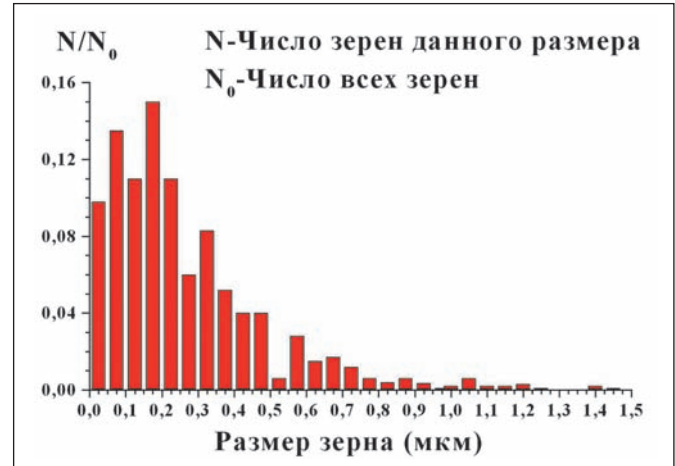
В результате воздействия пластической деформацией методом, сочетающим винтовую и продольную прокатки, в исследуемом титане марки ВТ1-0 было сформировано однородное по сечению наноструктурное состояние. Неоднородности в виде крупных зерен или несплошностей (пор, трещин) в структуре исследуемого материала не наблюдались. Последнее также подтверждается данными измерения плотности методом гидростатического взвешивания и модифицированным методом малоуглового рентгеновского рассеяния [17].

Результаты анализа ДОРЭ свидетельствуют о том, что фрагменты микроструктуры имеют преимущественно вытянутую вдоль оси прокатки форму (рис. 4). Доля большеугловых границ составляет порядка 76 % (рис. 5). При этом средний размер зерен составляет 0.29 мкм (рис. 6), при величине коэффициента неравноосности 0.36.

Результаты механических испытаний на растяжение исследуемых сплавов представлены в табл. 2. Формирование наноструктуры в ВТ1-0 с использованием разработанного метода, сочетающего поперечно-винтовую и продольную прокатки, приводит к значительному (практически в два раза) повыше-



**РИСУНОК 5** | Гистограмма распределения границ по разориентировкам в наноструктурном титане марки VT1-0, по данным дифракции обратно рассеянных электронов



**РИСУНОК 6** | Гистограмма распределения зерен по размерам в наноструктурном титане марки VT1-0, по данным дифракции обратно рассеянных электронов

нию пределов текучести ( $\sigma_{0,2}$ ) и прочности ( $\sigma_B$ ) по сравнению с исходным состоянием.

Отметим, что для титана VT1-0 в НС состоянии прочностные характеристики примерно на 5–10 % ниже, чем у легированных сплавов VT6 и VT16, в то же время пластичность (максимальное удлинение до разрушения) у НС VT1-0 существенно выше.

С уменьшением размера структурных элементов (зерен, субзерен) для металлических материалов характерно увеличение прочностных характеристик как при статических нагрузках, так и при циклических испытаниях – на усталость. Для циклического нагружения зависимость предела ограниченной выносливости  $\sigma_{-1}$  от размера зерна  $d$  выражается известной формулой, аналогичной соотношению Холла-Петча и соответствующей зависимости  $\sigma_{-1} \approx kd^{-1/2}$ . Однако эта зависимость оказывается не всегда выполняющейся для НС материалов [18]. Необходимо отметить, что усталостные испытания являются одним из основных видов испытаний для медицинских имплантатов, а также материала, применяемого для их изготовления.

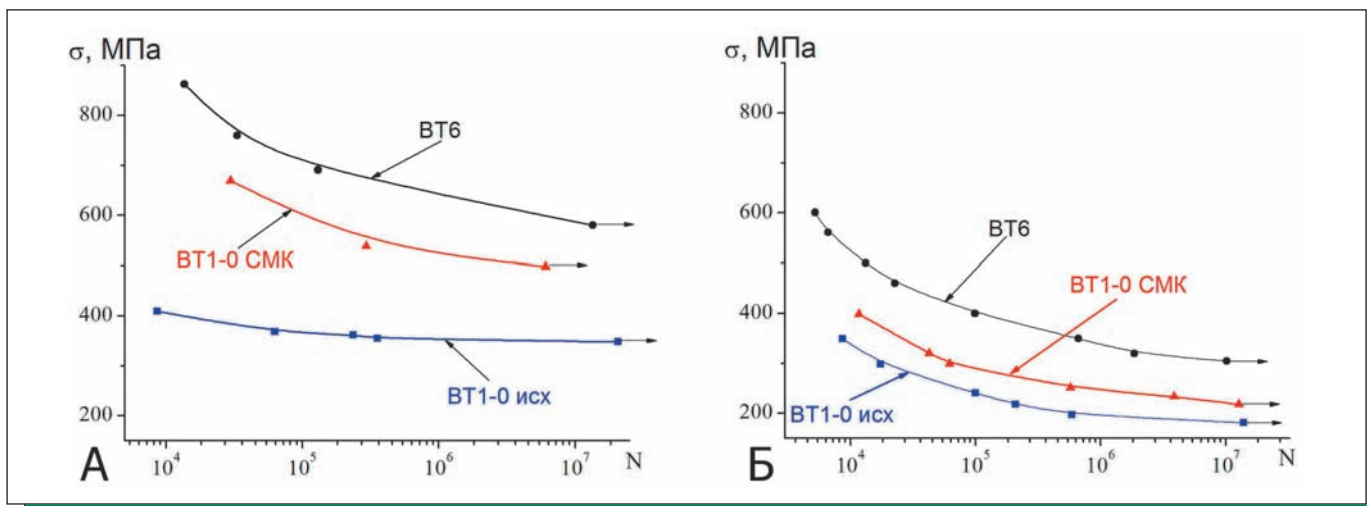
Наличие концентраторов напряжений в металлических материалах, связанное с такими дефектами, как царапины и надрезы, а также особенностями конструкции (отверстия, резьбы), приводит к снижению предела выносливости.

Необходимо отметить, что усталостная трещина сама по себе является надрезом, вызывающим высокую концентрацию напряжений. В области концентратора повышается локальное напряжение в материале. Фактическое напряжение у вершины концентратора  $\sigma_{max}$  значительно больше номинального  $\sigma_n$ . Отношение  $\sigma_{max}/\sigma_n = \alpha_\sigma$  называется теоретическим коэффициентом концентрации напряжений при их упругом распределении. Для того вида образцов, которые были исследованы в настоящей работе (рис. 1б), из литературы известно, что теоретический коэффициент концентрации напряжений составляет порядка 3.3. Снижение пределов выносливости при наличии концентратора напряжений оценивается эффективными коэффициентами концентрации:

$$K_\sigma = \frac{\sigma_{-1}}{\sigma_{-1K}}, \quad (2)$$

где  $\sigma_{-1}$  – предел ограниченной выносливости без концентратора,  $\sigma_{-1K}$  – предел ограниченной выносливости с концентратором напряжений. Эта величина (2) характеризует чувствительность материала к надрезу.

В табл. 3 приведены значения предела ограниченной выносливости исследованных титановых сплавов, полученных из экспериментальных данных (рис. 7), и эффективный



**РИСУНОК 7** | Зависимости амплитуды напряжения от числа циклов до разрушения наноструктурного титана VT1-0 в сравнении со сплавом VT6. Образцы гладкие (а) и с надрезом (б)

**ТАБЛИЦА 3** | Предел ограниченной выносливости при испытаниях с концентратором напряжений (надрезом) и без него, усталостная чувствительность к надрезу ( $K_\sigma$ ) для титана марки VT1-0 и сплава VT6

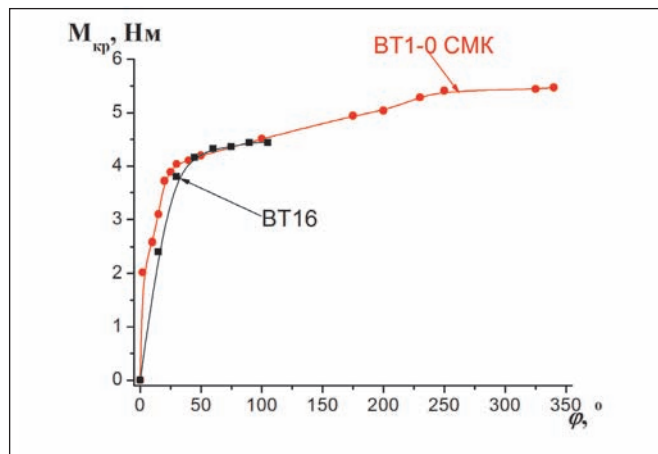
Материал	Геометрия образца	$\sigma_{-1}$ , МПа при $N=1 \cdot 10^7$	$K_\sigma = \frac{\sigma_{-1}}{\sigma_{-1K}}$	$\frac{\sigma_{-1}}{\sigma_B}$
VT1-0 исх.	гладкие	350	1.8	0.7
	с надрезом	190		0.4
VT1-0 НС ( $d_{cp} = 0.29$ мкм)	гладкие	490	2.0	0.5
	с надрезом	240		0.3
VT6	гладкие	600	2.0	0.6
	с надрезом	300		0.3

коэффициент концентрации напряжений, рассчитанный из соотношения (2) для V-образного надреза, использованного в настоящей работе.

Из рис. 7 видно, что формирование наноструктуры в титановом сплаве VT1-0 приводит к увеличению предела ограниченной выносливости примерно на 50 % относительно исходного состояния (рис. 7а, табл. 3) как для значений, полученных при испытаниях с концентратором напряжений, так и без него. Однако к наиболее интересным результатам, полученным при испытаниях на усталость, относятся данные по чувствительности к надрезу (табл. 3). Считается, что развитие трещины в материале с наноразмерной структурой при наличии концентратора напряжений должно происходить более интенсивно, чем для крупнозернистого состояния. Полученные результаты демонстрируют, что для НС титанового сплава VT1-0 чувствительность к надрезу не имеет существенного отличия в значениях  $K_\sigma$  (табл. 3) в сравнении с крупнозернистым состоянием VT1-0 и сплавом VT6.

Наибольший интерес для практического применения представляют испытания готовых изделий. К таким материалам медицинского назначения в первую очередь относятся винты для травматологии. Отметим, что материалы для винтов медицинского назначения должны обладать не только значительной механической прочностью на растяжение-сжатие и усталость, но и значительной пластической деформацией на кручение при высоком сдвиговом напряжении. На рис. 8 приведена зависимость крутящего момента от угла поворота головки винтов для остеосинтеза (кортикальных винтов) диаметром 4.5 мм из титана марки VT1-0 в НС состоянии и крупнозернистого сплава VT16 промышленной поставки. Как видно из рис. 8, винты из НС титана марки VT1-0 по прочности не уступают соответствующим из сплава VT16, при этом демонстрируют чрезвычайно высокую пластичность (максимальный угол до разрушения при кручении).

Для сравнения данных, полученных при испытании винтов (рис. 8), с данными испытаний цилиндрических образцов (в соответствии с ГОСТ 3565-80) приведена табл. 4, в которой представлены результаты испытаний на кручение титановых сплавов VT6, VT16 в крупнозернистом состоянии, а также титана VT1-0 в НС состоянии. В таблице приведены:  $\varphi_{max}$  – угол закручивания при разрушении,  $\tau_{0.3}$  – предел текучести при кручении,  $\tau_{пч}$  – условный предел прочности при кручении. Согласно результатам испытаний, НС VT1-0 не только не уступает по прочности сплавам VT6 и VT16, но и демонстрирует чрезвычайно высокую пластичность (максимальный угол до разрушения при закручивании составля-



**РИСУНОК 8** | Зависимость крутящего момента от угла поворота при испытаниях на кручение кортикальных винтов диаметром 4.5 мм. Кривая 1 – сплав VT16 в крупнозернистом состоянии. Кривая 2 – титан марки VT1-0 в НС состоянии

ет 410 град), что почти вдвое превышает соответствующий для сплава VT6 и в три раза – для сплава VT16.

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ**

Ресурс пластичности является важнейшим показателем надежности, так как в условиях реальной медицинской операции по протезированию разрушение винтов из обычного титанового сплава иногда происходит непосредственно уже при монтаже конструкции. К наиболее частому виду разрушения относится «скручивание» головки винта при его вворачивании в предварительно засверленную кость. Как результат, хирургу необходимо высверлить остаток (резьбовую часть) винта из кости и изменить конфигурацию устанавливаемой конструкции с использованием новых вариантов фиксации. Данная процедура приводит не только к незапланированному увеличению времени операции, но и увеличению риска неправильного функционирования имплантатов, в особенности при использовании пластин компрессионного типа.

Согласно ГОСТ Р 50581-93 винты кортикальные с наружным диаметром 4.5 мм, изготовленные из нержавеющей стали, должны выдерживать минимальный крутящий момент без разрушения 4.4 Н·м при минимальном угле поворота головки винта ( $\varphi_{min}$ ) не менее 180°. Вышеуказанные показатели на винты из титановых сплавов в литературе отсутствуют. Ориентируясь на ГОСТ Р 50581-93, можно отметить, что винты, серийно выпускаемые из титанового сплава VT16 (аналогичные результаты демонстрирует сплав VT6), выдерживают минимальный крутящий момент, при этом угол поворота при разрушении в среднем составляет 100°. В то же время винты, изготовленные из НС титана марки VT1-0, имеют максимальный угол до разрушения при кручении, значительно превосходящий величину  $\varphi_{min} = 180^\circ$ , установленную российскими и международными стандартами (рис. 8).

Полученные в настоящей работе данные по кручению цилиндрических образцов (табл. 4) и винтов (рис. 8) изменяют представление о наноструктурных металлах, как о материалах, обладающих малой пластичностью. Снижение пластичности обычно вменяют НС материалам в качестве недостатка их практического использования и технологичности. Однако к настоящему времени уже надежно установлено, что низкая пластичность, в том числе НС титана, связана с формированием полос локализованной деформации на ранних стадиях течения (1–2 %). При этом существенную роль в локализации и, как результат, пластичности НС материала играет

**ТАБЛИЦА 4** | Механические свойства на кручение НС титана марки ВТ1-0 и сплавов ВТ6 и ВТ16 серийной поставки

Материал	d, мм	l, мм	$\varphi_{\max}$ , град	$\tau_{0.3 \pm 10}$ , МПа	$\tau_{\text{лч} \pm 10}$ , МПа
ВТ1-0 НС	3.40	8.0	410	465	773
ВТ6	3.40	8.0	260	580	770
ВТ16	3.40	8.0	142	671	800

геометрия образца [19]. Сужение же в шейке в большинстве случаев остается высоким. Из анализа приведенных результатов (*табл. 2*) можно сделать вывод, что твердорастворное упрочнение (за счет легирующих элементов в сплавах ВТ6 и ВТ16) во многом эквивалентно субструктурному и (зернограничному упрочнению НС титана марки ВТ1-0) по большинству показателей. Однако при определенных видах испытаний (схемах деформации), например, таких как кручение, ресурс пластичности чистого металла (в данном случае титана) с НС структурой оказывается в несколько раз выше такового для сплава на его основе с эквивалентной прочностью. Вероятно, это можно отнести к еще одному уникальному свойству материалов со сверхмелким зерном. Тем не менее, по мнению авторов, обнаруженному поведению НС титана при кручении есть рациональное объяснение, заключающееся в следующем.

С уменьшением размера зерен и соответственно увеличением объемной доли материала, относящегося к границам зерен, роль их в реализации механизмов деформации, таких как зернограничное проскальзывание (ЗГП) и диффузионная ползучесть, возрастает (обзорные работы по данному вопросу опубликованы недавно [5, 20, 21]). При этом роль внутризеренного дислокационного скопления снижается, поскольку существование дислокаций в нанозернах является энергетически невыгодным. Таким образом, где количество зерен наномасштабного интервала размеров составляет десятки процентов, в наноструктурных материалах зернограничное проскальзывание, в том числе и кооперативное ЗГП [22], способно эффективно конкурировать с движением решеточных дислокаций даже при комнатной температуре, поскольку неравновесное состояние границ зерен приводит к значительному понижению сопротивления зернограничному проскальзыванию вследствие значительного увеличения коэффициентов диффузии [23–25]. При испытаниях на кручение (схема напряженного состояния чистого сдвига) однородная наноструктура создает возможность для реализации кооперативного зернограничного проскальзывания с высокой плотностью параллельных друг другу локализованных полос сдвига. Это позволяет без значительного упрочнения и разрушения образца достигать высоких степеней деформации. Вероятнее всего, именно этот эффект и приводит к высокой пластичности на кручение как гладких образцов, так и резьбовых конструкций (кортикальных винтов для остеосинтеза) из НС титана ВТ1-0.

Повышение механических свойств (предела текучести, прочности), а также сопротивления усталостному разрушению металлических материалов, подвергнутых интенсивной пластической деформации, обнаружено и детально исследовано в многочисленных работах российских и зарубежных авторов (см., например, обзорные статьи [2, 8, 18]). Однако достаточно убедительные примеры проявления уникальных механических свойств, одним из которых является чувстви-

тельность к концентратору напряжений в условиях циклического нагружения НС титана в сравнении с его мелкозернистым состоянием, обнаружены и исследованы только в последние годы. Первые предварительные результаты обобщены в [6]. Результаты более подробных исследований, в которых приведены сравнительные данные для НС титана и мелкозернистого титана и его сплавов, изложены в настоящей работе.

Отсутствие значительного роста величины чувствительности к концентратору напряжения при увеличении предела ограниченной выносливости дает возможность повысить конструкционную прочность металлических материалов. Это открывает возможности создания из сплава ВТ1-0, с размером зерна в наномасштабном интервале, конструкций, которые ранее изготавливались только из высокопрочных легированных титановых сплавов (типа ВТ6 и ВТ16). Появление указанной выше положительной характеристики напрямую связано с первоначальной идеей использования интенсивной пластической деформации – наноразмерной зерно-субзеренной структуры в металле (с долей большеугловых границ зерен более 70–80 %). Получить такую структуру путем первичной рекристаллизации после обычной деформации невозможно. Можно предполагать, что именно зеренная структура НС материала ответственна за близкую по величине к мелкозернистому титану чувствительность к концентратору напряжений. При этом согласно терминологии авторов, изложенной во введении, к наноструктурным материалам относятся те, доля наноразмерных зерен в которых составляет десятки процентов. Одним из способов получения такой наноструктуры с большеугловыми границами зерен является поперечно-винтовая прокатка и ее сочетание с монотонной деформацией [13], которая была использована в настоящей работе для получения материала – наноструктурного титана марки ВТ1-0 (*рис. 4*).

Необходимо отметить, что крупнозернистый титан ВТ1-0 (исходный материал, который использовался в настоящей работе) имел в состоянии поставки частично рекристаллизованную структуру (*рис. 2*). В связи с медицинским использованием титана и клиническими испытаниями изделий из него [5] данный материал в состоянии поставки имел минимальное содержание алюминия (фактическое содержание составляло 0.01 вес. % при требованиях < 0.7 вес. % по ОСТ1 90013-81, *табл. 1*). Для выполнения требований ОСТ1 90173-75 по уровню прочности (400–550 МПа) режим прокатки на предприятии производителе (ОАО «Корпорация «ВСМПО-АВИСМА») был скорректирован, в том числе был проведен не полный рекристаллизационный отжиг. Таким образом, полученные оригинальные данные о чувствительности крупнозернистого титана ВТ1-0 к концентратору напряжений не совсем отвечают существующим для полностью рекристаллизованного материала, а характеризуют его частично рекристаллизованное состояние. Это в еще большей степени подтверждает предположение о ключевой роли ансамбля границ зерен в формировании механических свойств наноструктурных материалов, поскольку во многих работах за наноструктуру принимают зеренно-субзеренную смесь, в которой малоугловые границы доминируют.

Тем не менее следует отметить, что физическая природа сохранения невысокой чувствительности к концентратору напряжения для наноструктурного титана остается до конца не выясненной. Известно, что уменьшение размеров зерен в глобулярной структуре увеличивает скорость роста усталостной трещины [26], что было подтверждено и для НС титана [27]. Примечательным в данном случае является тот факт, что кинетические диаграммы усталостного разрушения

титана в НС состоянии в работе [27] и мелкозернистого сплава ВТ6 с равноосными зёрнами порядка 2 мкм [26] при одинаковом коэффициенте асимметрии цикла оказываются близкими. Несмотря на представление об наноструктурном титане как о высокопрочном состоянии данного материала, установлено, что он склонен к упрочнению при циклическом нагружении [8] (это не является характерным для металлических материалов при усталости [15]) в большей степени, чем крупнозернистый материал. Близкие величины скоростей роста усталостной трещины в сплаве ВТ6 и нелегированном НС титане, а также упрочнение при циклическом нагружении, косвенно свидетельствуют в пользу отсутствия «катастрофического» повышения чувствительности к концентратору напряжений в НС состоянии. Это и было подтверждено экспериментально в настоящей работе.

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Проведены исследования структуры и механических свойств наноструктурного титана марки ВТ1-0 серийной поставки, полученного по технологии, сочетающей поперечно-винтовую и продольную прокатки, в сравнении со свойствами промышленных титановых сплавов ВТ6 и ВТ16, а также сплавом ВТ1-0 в крупнозернистом состоянии.

Установлено, что наноструктурное состояние нелегированного титана марки ВТ1-0 с преимущественно зеренной структурой (долей большеугловых границ зёрен 75 % и более) характеризуется существенно большей пластичностью при испытаниях на кручение как гладких цилиндрических образцов, так и резьбовых конструкций (винтов для остеосинтеза) по сравнению с соответствующей для легированных титановых сплавов с эквивалентной прочностью.

Формирование наноструктурного состояния в титане не приводит к катастрофическому увеличению чувствительности к концентратору напряжений в условиях циклического нагружения. Полученное значение величины чувствительности к концентратору напряжений при усталостных испытаниях на кручение с изгибом является типичным для крупнозернистых титановых сплавов и титана марки ВТ1-0 в частично рекристаллизованном состоянии.

Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что твердорастворное упрочнение титана за счет легирующих элементов (реализованное в сплавах ВТ6, ВТ16 и других) по изменению большинства показателей механических свойств при комнатной температуре (прочность и пластичность, ограниченный предел выносливости и чувствительность к концентратору напряжений в условиях циклического нагружения) эквивалентно зернограничному упрочнению, реализуемому путем создания наноструктуры в нелегированном титане. Предполагается, что уменьшение размера зёрен до наномасштабного уровня уже при комнатной температуре приводит к появлению высокотемпературных механизмов деформации, что обеспечивает реализацию улучшенных характеристик пластичности для наноструктурных металлов. ■

*Работа поддержана ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг. (государственные контракты № 14.740.11.0705 и № 16.740.11.0025) и аналитической ведомственной целевой программой «Развитие научного потенциала высшей школы» (проект № 2.1.2/1061). Исследования выполнены с использованием аналитического оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» БелГУ.*

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

- Yoshimitsu O., Sethumadhvan R., Yoshimasa I., Tetsuya T. // Corrosion resistance, mechanical properties, corrosion fatigue strength and cytocompatibility of new Ti alloys without Al and V. *Biomaterials*. 1998. № 19. P. 1197–1215.
- Дударев Е.Ф., Кашин О.А., Колобов Ю.Р. и др. // Микропластическая деформация поликристаллического и субмикроструктурного титана при статическом и циклическом нагружении. *Известия вузов. Физика*. 1998. № 12. С. 20–25.
- Колобов Ю.Р., Кашин О.А., Сагымбаев Е.Е., Дударев Е.Ф., Бушнев Л.С., Грабовецкая Г.П., Почивалова Г.П., Гирсова Н.В., Столяров В.В. // Структура, механические и электрохимические свойства ультрамелкозернистого титана. *Изв. вузов. Физика*. 2000. № 1. С. 77–85.
- Колобов Ю.Р., Валиев Р.З., Грабовецкая Г.П. и др. Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов. *Новосибирск: Наука*. 2001.
- Колобов Ю.Р. // Технологии формирования структуры и свойств титановых сплавов для медицинских имплантатов с биоактивными покрытиями. *Российские нанотехнологии*. 2009. № 11–12. С. 19–31.
- Валиев Р.З., Семенова И.П., Латыш В.В., Щербakov А.В., Якушина Е.Б. // Наноструктурный титан для биомедицинских применений: новые разработки и перспективы коммерциализации. *Российские нанотехнологии*. 2008. Т. 3. № 9–10. С. 80–89.
- Валиев Р.З. // Создание наноструктурных металлов и сплавов с уникальными свойствами, используя интенсивные пластические деформации. *Российские нанотехнологии*. 2006. Т. 1. № 2. С. 208–216.
- Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные материалы: получение, структура и свойства. М: ИКЦ «Академкнига». 2007.
- Бейгельзимер Я.Е., Варюхин В.Н., Сенков С.Г. и др. // Новые схемы накопления больших пластических деформаций с использованием гидроэкструзии. *Физика и техника высоких давлений*. 1999. Т. 9. № 3. С. 109.
- Segal V.M. // Equal channel angular extrusion: from macromechanics to structure formation. *Mater. Sci. Eng. A*. 1999. V. 271. P. 322–333.
- Варюхин В.Н., Спусканик В.З., Матросов Н.И. и др. // Равноканальная многоугольная экструзия. *Физика и техника высоких давлений*. 2001. Т. 11. № 1. С. 31–39.
- Nakashima K., Horita Z., Nemoto M., Langdon T.G. // Development of a multi-pass facility for equal-channel angular pressing to high total strains. *Mater. Sci. Eng. A*. 2000. V. 281. P. 82–87.
- Иванов М.Б., Пенкин А.В., Колобов Ю.Р., Голосов Е.В., Нечаенко Д.А., Божко С.А. // Теплая поперечно-винтовая прокатка в валках конической формы как метод интенсивной пластической деформации. *Деформация и разрушение материалов*. 2010. № 9. С. 13–18.
- Патент РФ 2389568. Способ получения субмикроструктурной структуры в нелегированном титане. Колобов Ю.Р., Иванов М.Б., Голосов Е.В., Пенкин А.В. — приоритет от 29.12.2008 г.
- Терентьев В.Ф. Усталостная прочность металлов и сплавов. М: Интермет Инжиниринг. 2002.
- Терентьев В.Ф. // Предел выносливости металлов и сплавов. *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2008. № 2. С. 47–56.
- Бетехтин В.И., Колобов Ю.Р., Голосов Е.В., Кардашев Б.К., Нарыкова М.В. // Влияние интенсивной пластической деформации при винтовой и продольной прокатке на структуру и механические свойства титанового сплава ВТ1-0. *Сборник материалов XIX Петербургские чтения по проблемам прочности*. 2010. Ч. 2. С. 4–5.
- Терентьев В.Ф. // Сопротивление усталости сплавов титана и железа с субмикроструктурной и наноструктурной. *Обзор. Металловедение и термическая обработка металлов*. 2007. № 10. С. 21–28.
- Столяров В.В. // Механические испытания на растяжение наноструктурных материалов. *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2008. Т. 74. № 1. С. 54–57.
- Андреевский Р.А., Глезер А.М. // Прочность наноструктур. *Успехи физических наук*. 2009. Т. 179. № 4. С. 337–358.
- Колобов Ю.Р., Липницкий А.Г., Иванов М.Б., Голосов Е.В. // Роль диффузионно-контролируемых процессов в формировании структуры и свойств металлических наноматериалов. *Композиты и наноструктуры*. 2009. № 2. С. 5–32.
- Ivanisenko Yu., Kurmanaeva L., Weissmueller J. et al. // Deformation mechanisms in nanocrystalline palladium at large strains. *Acta Materialia*. 2009. № 57. P. 3391–3401.
- Kolobov Yu.R., Grabovetskaya G.P., Ivanov M.B., Zhilyaev A.P. and Valiev R.Z. // Grain boundary diffusion characteristics of nanostructured nickel. *Scripta Materialia*. 2001. V. 44. № 6. P. 873–878.
- Kolobov Yu.R., Grabovetskaya G.P., Ivanov K.V., Ivanov M.B. // Grain Boundary Diffusion and Mechanisms of Creep of Nanostructured. *Metals Interface Science*. 2002. V. 10. № 1. P. 31–36.
- Kolobov Yu.R., Grabovetskaya G.P., Ivanov K.V., Ivanov M.B., Naidenkin E.V. // Diffusion and plasticity of submicrocrystalline metals and alloys. *Solid state phenomena*. 2003. V. 94. P. 35–40.
- Ильин А.А., Колачев Б.А., Полькин И.С. *Титановые сплавы. Состав, структура, свойства*. Справочник. М: ВИЛС–МАТИ. 2009.
- Halton T., Tabachnikova E.D., Surech S. // Fatigue behavior of nanocrystalline metals and alloys. *International Journal of Fatigue*. 2005. V. 27. № 10–12. P. 1147–1158.