

УДК 669.295:539.5

Ю.Р. КОЛОБОВ, А.Г. ЛИПНИЦКИЙ, М.Б. ИВАНОВ, И.В. НЕЛАСОВ, С.С. МАНОХИН

ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ МИКРОСТРУКТУРЫ ТИТАНА, СФОРМИРОВАННОЙ ВОЗДЕЙСТВИЕМ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ¹

Рассматриваются результаты имеющихся в литературе и проведенных авторами теоретических и экспериментальных исследований закономерностей и механизмов диффузионно-контролируемых процессов в наноструктурированных металлах и сплавах. Методом молекулярной динамики в рамках модифицированного метода погруженного атома исследован процесс собирательной рекристаллизации нанокристаллического титана. Предложено аналитическое описание кинетики рекристаллизации с учетом вкладов тройных стыков в термодинамическую движущую силу. Методами просвечивающей, в том числе высокоразрешающей электронной микроскопии, исследована кинетика собирательной рекристаллизации в наноструктурированном титане VT1-0. Определена температурная зависимость и значения энергии активации собирательной рекристаллизации. Обсуждаются вопросы практического применения наноструктурированного нелегированного титана в медицине.

Ключевые слова: наноструктурированный титан, границы зерен, тройные стыки, диффузионно-контролируемые процессы, зернограничная диффузия, рекристаллизация, компьютерное моделирование.

Введение

Создание новых конструкционных и функциональных материалов с улучшенными свойствами базируется на результатах фундаментальных исследований закономерностей формирования их структуры и природы физико-химических процессов, протекающих в таких материалах в реальных условиях их создания и эксплуатации. Формирование физико-механических, электрофизических и других свойств таких материалов во многом определяется внутренними межкристаллитными поверхностями раздела (границы зерен (ГЗ), субзерен и фаз), а также внутренними свободными поверхностями раздела, связанными с наличием пор и трещин) [1–8]. В частности, увеличение протяженности границ, связанное с уменьшением размеров зерен и фаз при переходе от обычных поликристаллических материалов к субмикрокристаллическим (СМК) и, особенно, к нанокристаллическим (НК) и наноструктурированным (НС) материалам приводит к существенному изменению в развитии процессов тепло- и электропереноса, пластической деформации и разрушения, деградации структуры и других процессов [3, 7, 8]. Терминами субмикро- и нанокристаллические в литературе обычно обозначают материалы, имеющие размер зерна 0,1–1 мкм и менее 0,1 мкм соответственно. Наноструктурированными или наноструктурными называют материалы (в том числе композиционные), которые получены, как правило, с использованием внешнего воздействия (например, интенсивной пластической деформацией (ИПД)) или другими методами. Такие материалы имеют хотя бы в одном измерении размер элементов структуры менее 0,1 мкм. При этом в металлических материалах, полученных методами ИПД, за характеристику дисперсности структуры часто принимают измеряемый экспериментально (например, методом просвечивающей или растровой электронной микроскопии) размер элементов зеренно-субзеренной структуры, в общем случае не совпадающий с расстоянием между большеугловыми границами, т.е. размером зерен поликристалла. Поэтому данный фактор требует специального обсуждения при сравнении экспериментальных результатов с теоретическими моделями процессов, протекающих в таких материалах.

Круг вопросов, обсуждаемых в данной работе, сосредоточен на рассмотрении закономерностей и механизмов диффузионно-контролируемых процессов, развивающихся на внутренних межкристаллитных поверхностях раздела в металлических системах с СМК-структурой и в НС-состоянии, а также роли указанных процессов в формировании таких структур и свойств данного класса материалов. Можно предполагать, что наука о диффузионно-контролируемых процессах на

¹ Работа проведена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг. (госконтракты № 02.740.11.0137, 14.740.11.0022) с использованием аналитического оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» БелГУ.

внутренних поверхностях раздела является областью исследований, в которой реализация тесного взаимодействия между экспериментом, теорией и компьютерным моделированием имеет принципиальное значение [9]. Это обусловлено множеством факторов, влияющих на развитие указанных процессов на атомном уровне. В настоящей работе основное внимание уделено обсуждению результатов исследований закономерностей и механизмов диффузионно-контролируемого роста зерен при рекристаллизации СМК- и НК-титана, области применения которого в качестве материала изделий для травматологии, ортопедии и стоматологии интенсивно расширяются в последние годы. Представлены оригинальные результаты авторов и обзор проведенных ранее исследований. Авторы не претендуют на полный анализ затронутых вопросов и базируются главным образом на результатах своих работ. Обзор завершается обсуждением практического применения исследованных материалов и технологий, разработанных во многом на основе целенаправленного использования установленных закономерностей диффузионно-контролируемых процессов.

1. Особенности развития диффузии и диффузионно-контролируемых процессов в наноструктурированных металлических материалах

В последние полтора десятилетия активно разрабатываются и исследуются объемные субмикроструктурные и наноструктурированные металлы, сплавы и композиты на их основе, полученные воздействием интенсивными пластическими деформациями в сочетании с традиционными методами механо-термической обработки. В соответствии с принятой терминологией, как отмечалось выше, к СМК-материалам относятся металлы и сплавы с размером зерен в интервале 100–1000 нм, а к НС – с размером элементов зеренно-субзеренной структуры менее 100 нм. Однако во многих случаях в структуре СМК-металлов и сплавов при среднем размере зерен в несколько сот нанометров доля наноразмерных зерен (диаметром менее 100 нм) может составлять до нескольких десятков процентов. При этом, как показано во многих работах [3, 7], 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. Интерес к СМК- и НС-материалам обусловлен прежде всего их физико-химическими и механическими свойствами, существенно отличающимися от соответствующих для обычных ультрамелкозернистых (размер зерен 1–10 мкм) и, тем более, от крупнозернистых (КЗ) поликристаллов (размер зерен более 10 мкм). В частности, металлы и сплавы в наноструктурированном состоянии обладают высокой прочностью при сохранении удовлетворительной или, в некоторых случаях, даже более высокой пластичностью, чем в мелкозернистом состоянии. В них наблюдается низкотемпературная и/или высокоскоростная сверхпластичность [3, 6, 10–12]. Указанные свойства СМК- и НС-металлов и сплавов определяют широкую перспективу их практического применения. Вместе с тем в таких материалах изменяются фундаментальные, обычно структурно-нечувствительные свойства, такие, как упругие модули, температуры Кюри и Дебая, удельная теплоемкость и др. [3]. Установлено, что в СМК- и НС-металлах, полученных воздействием пластической деформации, коэффициенты зернограничной диффузии на несколько порядков величины выше по сравнению с соответствующими для индивидуальных ГЗ в бикристаллах или ГЗ в крупнозернистых поликристаллах [13–19]. Увеличение коэффициентов диффузии в обсуждаемом состоянии приводит к высокой чувствительности такой структуры к воздействию внешней среды. Так, например, наличие диффузионных потоков примеси с поверхности в глубь СМК- и НС-металлов вызывает значительное увеличение скорости их ползучести и деформации до разрушения [20, 21]. Тем самым процессы зернограничной диффузии играют определяющую роль в формировании структурно-чувствительных свойств таких материалов, что связано с большой протяженностью и высокой диффузионной проницаемостью их границ зерен.

Однако до настоящего времени в литературе отсутствует общепринятая точка зрения на многие вопросы, касающиеся особенностей протекания диффузии и диффузионно-контролируемых процессов в НС- и НК-материалах. При этом большинство имеющихся в литературе работ по прямому измерению параметров диффузии проведены на НК-материалах. В частности, обнаружен большой разброс экспериментальных данных по значениям коэффициентов диффузии и энергий активации диффузии в металлах в НК- и НС-состояниях. Предполагается, что это связано с различными технологическими режимами формирования наноструктуры, различной концентрацией

неконтролируемых примесей и другими факторами. По этим и другим причинам отсутствует детальное понимание особенностей физических механизмов диффузионно-контролируемых процессов, протекающих в НК-материалах. До сих пор в литературе ведется дискуссия о том, отличаются ли коэффициенты диффузии по границам зерен в металлах и сплавах в НК-состоянии от соответствующих в крупнозернистых металлах или же особенности протекания диффузионно-контролируемых процессов в НК-состоянии связаны лишь с большей долей вещества границ зерен по сравнению с соответствующей в обычных материалах [3].

Одной из проблем в сопоставлении проведенных различными авторами результатов исследований диффузии по границам зерен в НС- и НК-металлах и сплавах является наличие зернограничной пористости, часто обнаруживаемой в указанных материалах, получаемых воздействием интенсивной пластической деформацией [22–24]. Наличие такой пористости может быть причиной проявления сверхбыстрой диффузии по свободным поверхностям зернограничных пор и трещин. При таком механизме массопереноса величины эффективных экспериментально измеряемых коэффициентов диффузии могут превышать на много порядков соответствующие значения для диффузии по границам зерен в крупнозернистых поликристаллах.

Однако можно предполагать, что возможность образования указанной пористости зависит от режима и условий реализации процесса интенсивной пластической деформации. С участием авторов данной статьи было показано, что, например, формирования СМК- и НК-состояний воздействием интенсивной пластической деформации методом поперечно-винтовой прокатки в валках конической формы в оптимальном режиме деформирования не приводят к образованию даже нанопористости [26, 27].

Решение задачи улучшения служебных характеристик и возможность оценки ресурса работы НК- и НС-материалов в реальных условиях эксплуатации прежде всего требует рассмотрения проблемы термической стабильности наноструктурного состояния и разработки способов торможения процессов возврата и рекристаллизации. Уменьшение температуры начала и ускоренное развитие указанных процессов в рассматриваемом состоянии обусловлено большой избыточной энергией, связанной, как отмечалось выше, с развитой внутренней поверхностью границ зерен, являющихся неравновесными дефектами в поликристаллическом материале и обладающих большей энергией по сравнению с объемом зерен. Традиционно данная проблема рассматривается с точки зрения выявления роли энергии и подвижности границ зерен в условиях наличия зернограничных сегрегаций, либо мелкодисперсных вторичных фаз в объеме и на границах зерен [1, 3, 28]. В результате многочисленных исследований были установлены два основных механизма подавления роста зерен: уменьшение подвижности ГЗ за счет взаимодействия с частицами дисперсных фаз и атомами примесей или уменьшение энергии границ зерен (а значит, и движущей силы роста зерен) при сегрегации на них малорастворимых примесей. Вместе с тем обнаружен эффект так называемой «обратной» кинетики роста, когда скорость последнего замедляется (в сравнении с соответствующей, рассчитываемой по интерполированным значениям для крупнокристаллического состояния) при среднем размере зерен ниже некоторой критической величины [29]. Природа этого эффекта до сих пор далека от полного понимания. Здесь следует также отметить традиционное пренебрежение вкладом тройных стыков (ТС) зерен при рассмотрении эффектов, связанных с избыточной энергией нанокристаллического состояния. В опубликованных работах многих авторов получены противоречивые результаты о величине энергии тройных стыков. Можно предположить, что существующие противоречивые данные объясняются использованием различных модельных представлений о структуре ГЗ и ТС, что естественно приводит к противоречивым результатам [30, 31].

В связи с изложенным выше для разработки и реализации на практике оптимальных режимов формирования наноструктуры в различных материалах, получения нанокомпозитов и анализа закономерностей деградации их структуры в реальных условиях эксплуатации большое значение имеет понимание особенностей механизмов диффузионно-контролируемых процессов в таких материалах. Экспериментальные исследования в этом направлении затруднены в связи с малым размером структурных элементов и атомным масштабом протекающих процессов. Это же обстоятельство обуславливает актуальность изучения механизмов диффузионно-контролируемых процессов в НК-материалах методами компьютерного моделирования на атомном уровне [16]. Исследования на таком уровне составляют основу для развития моделей, позволяющих теоретически рассчитывать и прогнозировать поведение НК-материалов, используя методологию многомасштабного моделирования материалов и процессов [9] в совокупности с методами мезомеханики [32]. Такие подходы дают также возможность тестирования указанных моделей с привлечением

компьютерного эксперимента. Проведенные в последние годы экспериментальные и теоретические исследования структуры, свойств и механизмов физико-химических процессов, протекающих в наноматериалах, со всей очевидностью выявили актуальность компьютерного моделирования при проведении фундаментальных исследований и, особенно, конструировании таких материалов [9, 16, 32].

Большинство известных методов формирования СМК- и НС-состояний воздействием интенсивной пластической деформацией [3, 33] являются малопродуктивными и значительно увеличивают стоимость материала. В связи с этим актуальным представляется совершенствование созданной с участием авторов настоящей работы высокоэффективной и малозатратной технологии получения промышленного сортамента полуфабрикатов СМК- и НС-титана и сплавов на его основе с улучшенными механическими и функциональными характеристиками для изготовления изделий медицинского назначения в условиях промышленного производства с использованием упомянутого выше метода поперечно-винтовой прокатки [26, 27, 34].

В рамках выполненного в последние годы крупного Комплексного проекта ФЦП Минобрнауки по приоритетному направлению «Наноиндустрия и наноматериалы» по теме «Разработка опытно-промышленных технологий получения нового поколения медицинских имплантатов на основе титановых сплавов» такая технология, включающая, как отмечалось выше, поперечно-винтовую прокатку, была разработана и освоена на малом предприятии «Металл-деформ» при Национальном исследовательском Белгородском государственном университете. налажено серийное производство фасонных профилей и прутков и пластин из титана технической чистоты (сплав ВТ1-0 и Grade-4) с СМК-структурой. На производственной базе одного из организационных участников проекта (ГУП «Всероссийский научно-исследовательский и проектный институт медицинских инструментов», г. Казань) из указанного материала изготавливаются серийные партии имплантатов для травматологии (пластины и винты). Эти изделия успешно прошли клинические испытания, сертифицированы и поставляются в настоящее время в клиники РФ.

Известно, что полуфабрикаты с субмикроструктурной структурой, полученные воздействием интенсивной пластической деформации, характеризуются высокими внутренними напряжениями, источниками которых являются границы зерен деформационного происхождения, дислокации и дислокационные субграницы. Наличие таких напряжений увеличивает трудоемкость получения изделий и может приводить к их короблению, а также является серьезным препятствием для их последующего применения. Наиболее простым способом снятия внутренних напряжений в металлическом полуфабрикате является нагрев и выдержка при определенной температуре. В полуфабрикатах из СМК-титана ВТ1-0, Grade-4 остаточные напряжения доводятся до безопасного уровня при сохранении высоких механических свойств проведением дорекристаллизационного отжига после всего цикла их технологического передела. Предполагается, что такую возможность удастся реализовать за счет формирования мелкодисперсных выделений, блокирующих миграцию границ зерен и тормозящих вследствие этого развитие процесса рекристаллизации [3, 35, 36]. Однако этот вопрос требует специального обсуждения, которое проводится в следующих разделах статьи.

2. Молекулярно-динамическое моделирование рекристаллизации нанокристаллического титана

Нанокристаллические материалы со средним размером зерен менее 100 нм представляют большой интерес для практических приложений благодаря уникальному сочетанию физических и механических свойств [36–38]. К настоящему времени разработаны несколько методов создания таких материалов: метод компактирования нанопорошков [39], частичная кристаллизация из аморфного состояния [40] и первичная рекристаллизация материалов с большой степенью деформации с множественным образованием зародышей новых зерен [41]. Независимо от метода создания получаемый материал характеризуется большой долей атомов, находящихся в межзеренных областях. Поскольку вклад границ зерен в избыток энергии поликристалла по отношению к его кристаллическому аналогу быстро возрастает обратно пропорционально среднему размеру зерен, в НК-материалах существует большая термодинамическая сила для сокращения суммарной площади ГЗ или, эквивалентно, для увеличения среднего размера зерен (D). Поэтому, как отмечалось выше, одним из важнейших вопросов для реализации практических приложений НК-материалов является их термическая стабильность по отношению к росту зерен. В связи с этим значительное

внимание исследователей уделяется изучению особенностей кинетики роста зерен в НК-состоянии и возможности влиять на этот процесс с целью его максимального замедления или полного подавления при температурах их обработки на технологических стадиях и при практическом использовании. Согласно классическим представлениям, развитым для случая поликристаллов, проблема стабильности НК-состояния по отношению к увеличению размера зерен D рассматривается в терминах подвижности и энергии границ зерен. Известны два основных механизма подавления роста зерен – уменьшение подвижности ГЗ благодаря закреплению частицами дисперсной фазы или взаимодействию ГЗ с малоподвижными атомами примесей и уменьшение энергии ГЗ, а значит, и движущей силы роста зерен при зернограничной сегрегации атомов примесей. Изучению роста зерен в НК-материалах посвящено множество работ и значительная часть некоторых обзорных статей и книг (см. обзорную работу [41] и ссылки в ней). К настоящему времени теоретически предсказано существование НК-состояния сплавов, обладающего более низкой энергией в сравнении с кристаллическим состоянием, благодаря снижению энергии ГЗ из-за сегрегации слабо растворимых примесей [42]. Обсуждение экспериментальных и теоретических работ, посвященных этому эффекту, проводится в [43, 44]. Однако в целом теория стабильности НК-состояния находится в стадии становления. Здесь следует отметить сложность описания структуры НК-материалов, в которой часто присутствует целый ряд важных факторов, вносящих неточности в интерпретации экспериментальных результатов. К таким факторам относятся: искажения кристаллической решетки и связанные с ними напряжения, неоднородности химического и фазового составов, эффекты упорядочения и другие факторы, наблюдаемые в гетеросистемах [41]. В этой связи для установления особенностей расчета термодинамической силы и кинетики роста зерен в НК-состоянии представляет интерес проведение компьютерных экспериментов по моделированию процесса роста зерен в НК-металлах методом молекулярной динамики. Такие модельные эксперименты дают возможность исследовать процесс роста зерен в идеальной монокристаллической системе без влияния примесей и установить роль малого (порядка десятков нанометров) размера зерен в кинетике роста как основы дальнейшего изучения этого процесса в гетерогенных системах. Ранее молекулярно-динамическое моделирование титана было проведено с использованием полуэмпирических потенциалов взаимодействия между атомами [45], построенных в рамках модифицированного метода погруженного атома. Данные потенциалы хорошо воспроизводят фазовую диаграмму P – T титана, установленную из данных экспериментальных исследований и результатов расчетов «из первых принципов» методом функционала электронной плотности [46]. Эти потенциалы использовались нами ранее для изучения самодиффузии по межзеренной области, что позволило в настоящей работе сопоставить энергии активации процесса роста зерен и самодиффузии по межзеренной области ГПУ-титана.

Отметим, что в проведенных к настоящему времени молекулярно-динамических исследованиях роста зерен в нанокристаллических материалах [47] мало внимания уделялось построению зависимостей среднего размера зерен от времени моделирования. Проводилось лишь качественное обсуждение близости кинетики роста к линейной или параболической зависимостям [48].

Были проведены одиннадцать молекулярно-динамических экспериментов по моделированию нанокристаллического титана при постоянных температурах в интервале от 700 до 1200 К с шагом 50 К. Для построения модельных образцов использовался известный подход, основанный на разбиении пространства на полиэдры Вороного и заполнении полиэдров кристаллитами, выращенными из зародышей в центрах полиэдров при случайной кристаллической ориентации каждого зародыша. Молекулярно-динамический шаг моделирования составлял 3 фс при использовании алгоритма Верлета в скоростной форме. Образец предварительно нагревался за 2000 шагов до температуры исследования методом масштабирования скоростей, затем 3000 шагов с использованием алгоритма Nose-Hoover [49]. После этого проводился молекулярно-динамический эксперимент в течение 100 000 шагов. Через каждые 100 шагов записывалась усредненная по этим шагам полная энергия системы. Состояние системы для анализа сохранялось через каждые 10 000 шагов. По построению модельный образец содержал 100 зерен в виде полиэдров Вороного в расчетной ячейке. Начальный средний размер зерен в модельном образце, определенный методом секущих, составлял $D = 5,1$ нм. Отметим, что определенный таким образом размер зерен связан с часто используемым определением среднего размера зерен D^* как диаметра сферы, объем которой равен среднему объему зерен в образце, соотношением $D^* = 1,65 D$ [50].

На рис. 1 проиллюстрирован пример моделирования нанокристаллического образца титана, содержащего 416761 атомов в расчетной ячейке в форме куба с периодическими граничными ус-

ловиями, после молекулярно-динамического моделирования при 1000 К. В центре расчетной ячейки хорошо видно зерно, которое увеличивалось в процессе моделирования. Ниже этого зерна видно объединение двух зерен в одно, которое является одним из механизмов увеличения среднего размера зерен в процессе собирательной рекристаллизации нанокристаллического материала. Можно видеть, что имела место собирательная рекристаллизация без быстрого роста одного или нескольких зерен.

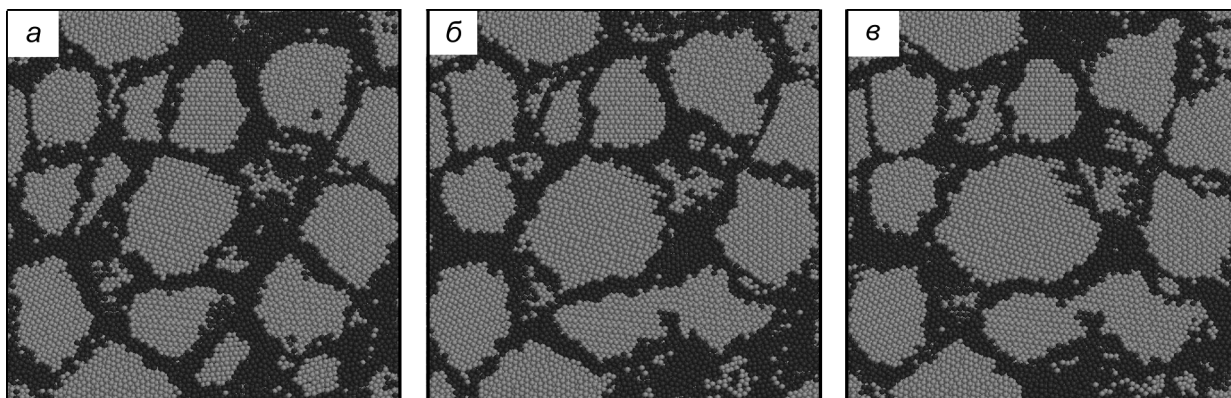


Рис. 1. Сечение модельного образца титана, содержащего 416761 атомов в расчетной ячейке в форме куба размером $20 \times 20 \times 20$ нм с периодическими граничными условиями, после молекулярно-динамического моделирования при 1000 К. Светлым оттенком серого цвета выделены атомы с локальным окружением ГПУ-решетки титана, черным цветом – атомы с прочим локальным окружением, которые преимущественно расположены в границах зерен и их тройных стыках: *а* – исходное состояние, содержащее в расчетной ячейке 100 зерен со средним размером зерен $D = 5,1$ нм; *б* – после 150 пс; *в* – после 300 пс ($D = 6,8$ нм)

Используемый метод определения среднего размера зерен в процессе моделирования требует специального обсуждения. Применение прямого определения D через подсчет числа пересечений секущей линии с границами зерен, как видно из рис. 1, является проблематичным из-за сложности областей границ зерен и тройных стыков в случае рассмотренных средних размеров зерен, при которых сечение областей границ зерен трудно рассматривать как тонкие линии, а тройными стыками при этом пренебрегать. Надо сказать, что такой способ, несмотря на отмеченную проблему с точностью определения D , все-таки используется (см., напр., [48]). В данной работе мы обошли эту проблему, применяя точное термодинамическое соотношение между удельной избыточной энергией на единицу объема и средним размером зерен D в нанокристаллическом материале [50].

Для сопоставления полученной энергии системы со средним размером зерен проведен тестовый расчёт модельных нанокристаллических образцов титана с известными (по построению) средними размерами зерен, при всех температурах исследования. Температура в таких образцах для градуирования удельной избыточной энергии в единицах среднего размера зерен устанавливалась в течение 1000 шагов методом масштабирования скоростей атомов и 1000 шагов с использованием алгоритма Nose-Hoover. На основании полученной информации о средней энергии системы определялась средняя энергия границ зерен и тройных стыков согласно работе [50]. Примеры графиков интерполяции приведены на рис. 2.

На основании полученных значений энергий границ зерен и тройных стыков установлено соответствие средней энергии системы при заданной температуре среднему размеру зерна при заданной температуре.

Пример результатов молекулярно-динамического моделирования нанокристаллического титана при постоянной температуре для описанной выше серии значений температуры представлены на рис. 3 в виде графических зависимостей средних размеров зерен от времени моделирования. На этих же графиках приведены результаты интерполяции согласно аналитическим зависимостям, которые получены из рассмотрения движущей силы рекристаллизации с учетом тройных стыков и обсуждаются далее.

В литературе широко используют известный подход к описанию кинетики роста, исходя из пропорциональности скорости миграции границы зерна v эффективной термодинамической движущей силе P , вызывающей перемещение границы зерна [51, 52]:

$$v = M \cdot P, \quad (1)$$

где M – подвижность (мобильность) границы зерна. Подвижность границ зерен зависит от температуры согласно соотношению типа зависимости Аррениуса

$$M = M_0 \exp\left(-\frac{Q}{k_B T}\right). \quad (2)$$

Здесь Q – энергия активации миграции границы зерна; k_B – постоянная Больцмана; M_0 – предэкспоненциальный множитель.

В рамках известного приближения Бурке и Тарнбалла [51, 52] принимается, что эффективной термодинамической движущей силой для собирательной рекристаллизации является давление Лапласа

$$P = 2\gamma_{ГЗ} / R, \quad (3)$$

где R – средний радиус кривизны границ зерен; $\gamma_{ГЗ}$ – средняя энергия границ зерен на единицу площади границ зерен в поликристаллическом образце. Используя уравнения (1) и (3) и полагая $v = dR/dt$, получаем [52]

$$\frac{dR}{dt} = \frac{\alpha M \gamma_{ГЗ}}{R}. \quad (4)$$

Интегрирование этого уравнения приводит к соотношению

$$R^2 - R_0^2 = ct, \quad (5)$$

где $c = \alpha M \gamma_{ГЗ}$; R_0 – средний радиус зерен при $t = 0$. Многие измерения размеров зерен D от времени t при постоянной температуре показали, что кинетика роста зерен может быть описана эмпирической зависимостью [51, 52]

$$D^2 - D_0^2 = c_1 t. \quad (6)$$

При этом константа n , как правило, не равна 2. Это отклонение объясняют

влиянием зернограницной сегрегации атомов примесей, замедлением подвижности границ зерен образованием включений дисперсных фаз и другими причинами [52]. Не будем рассматривать эти причины, а отметим, что в данном случае рассматривается нанокристаллический титан, в котором возможно значительное влияние тройных стыков на избыточную энергию [50]. Вместе с тем при получении соотношения (5) вклад тройных стыков в движущую силу, вызывающую рост зерен, не рассматривался.

Модифицируем соотношение (5) с учетом тройных стыков. Для этого отметим, что эффективная движущая сила (3) с точностью до геометрического множителя представляет собой удельную избыточную энергию нанокристаллического материала на единицу объема, если пренебречь тройными стыками. С учетом тройных стыков отмеченная удельная избыточная энергия равна [50]

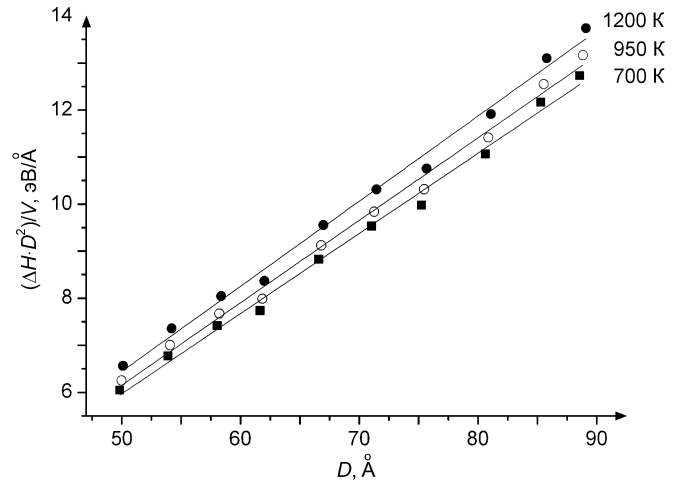


Рис. 2. Зависимость рассчитанной избыточной энергии на единицу объема, умноженной на квадрат среднего размера зерна D^2 от D

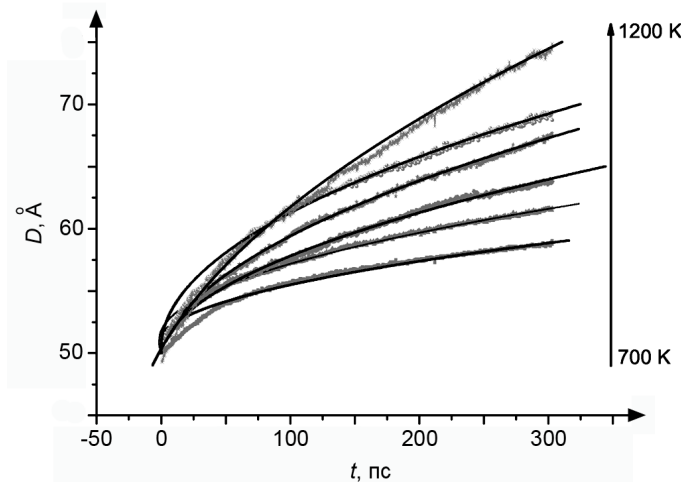


Рис. 3. Зависимости средних размеров зерен от времени изотермического молекулярно-динамического моделирования в нанокристаллическом титане в температурном диапазоне 700–1200 К (шаг по температуре 100 К). Черными символами показаны результаты определения средних размеров зерен через каждые 0,3 пс моделирования. Линии проведены с помощью интерполяции кинетики роста зерен при постоянной температуре согласно аналитической зависимости, обсуждаемой в тексте

$$\frac{dH}{v} = \frac{2\gamma_{ГЗ}}{D} + \frac{\lambda\gamma_{ТС}^*}{D^2}. \quad (7)$$

Здесь ΔH – избыточная энергия нанокристаллического образца по отношению к его монокристаллическому аналогу; V – объем образца; $\gamma_{ТС}^*$ – средняя энергия тройных стыков (ТС), определенная как избыток по отношению к энергии границ зерен, сходящихся к одной линии их тройного стыка; λ – геометрический параметр, равный 2,63 в случае зерен случайной формы и размеров. В этом случае, интегрируя соотношение

$$\frac{dD}{dt} = M \left(\frac{2\gamma_{ГЗ}}{D} + \frac{\lambda\gamma_{ТС}^*}{D^2} \right)$$

по времени при постоянной температуре, используя температурную зависимость подвижности границы зерна (2) и введя соответствующие обозначения для постоянных величин, получаем

$$a_0(D^2 - D_0^2) - b_0(D - D_0) = k_0 t e^{-\frac{Q}{k_B T}}.$$

Здесь мы пренебрегли в левой части соотношения слагаемым, пропорциональным $\ln\left(\left(D - \frac{1}{2}\right) / \left(D_0 - \frac{1}{2}\right)\right)$, поскольку величина данного слагаемого много меньше оставленных двух слагаемых при всех рассматриваемых средних размерах зерен D .

Отсюда, введя обозначения $a = \frac{a_0}{k_0 t e^{-\frac{Q}{k_B T}}}$ и $b = \frac{b_0}{k_0 t e^{-\frac{Q}{k_B T}}}$, получим

$$a(D^2 - D_0^2) - b(D - D_0) = t. \quad (8)$$

Параметры a и b зависимости (8) оптимизировались для каждой рассмотренной температуры из условия наилучшего воспроизведения данных, представленных точками на графиках, приведенных на рис. 3.

Величины Q_a и Q_b энергии активации рекристаллизации Q , определяемые из температурных зависимостей a и b соответственно, рассчитывались методом наименьших квадратов из наклона графических зависимостей $\ln(a)$ и $\ln(b)$ от $1/k_B T$, представленных на рис. 4. При этом температура

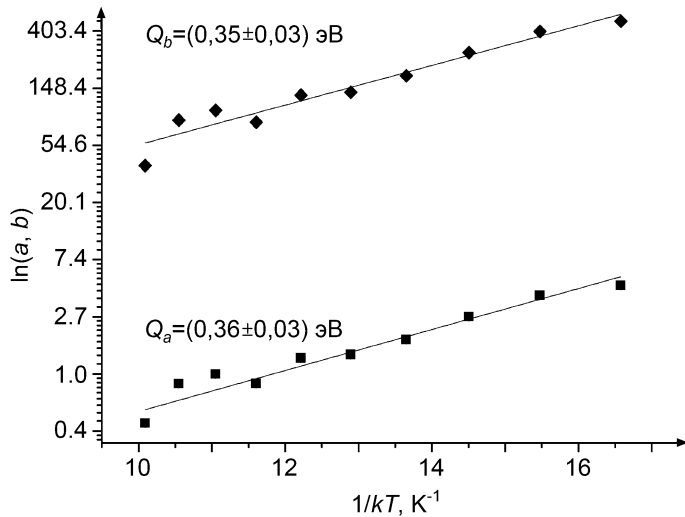


Рис. 4. Линейная интерполяция рассчитанных значений $\ln(a)$ и $\ln(b)$ от $1/k_B T$ методом наименьших квадратов

1200 К не учитывалась в расчете, поскольку она превышает температуру полиморфного превращения ГПУ–ОЦК-титана, равную 1156 К [53]. Температура 1200 К в дальнейшем рассматривается только из соображений качественного тестирования полученных результатов, имея ввиду необходимость отклонения полученных для нее данных из общей тенденции, наблюдаемой при меньших температурах.

Как видно из рассчитанных значений (рис. 4), величины Q_a и Q_b энергии активации рекристаллизации Q , рассчитанные из температурных зависимостей a и b , хорошо согласуются между собой и равны 0,35 эВ/атом в пределах ошибки вычислений методом наименьших квадратов.

Прежде чем переходить к обсуждению полученных результатов моделирования и к сопоставлению их с имеющимися экспериментальными данными, рассмотрим описание полученных результатов моделирования с помощью эмпирического выражения (6), часто использующегося для получения количественных характери-

стик кинетики роста зерен при постоянной температуре [52], включая исследование процесса роста в нанокристаллическом титане, полученном формированием сильно деформированного состояния в шаровой мельнице и последующей первичной рекристаллизацией [54]. Для этого прологарифмируем выражение (6), предварительно подставив в него величину c_1 в виде, отражающем ее

температурную зависимость $c_1 = k_0 t e^{-\frac{Q}{k_B T}}$, и введем обозначение $y = 1/k_B T$. Получим выражение

$$\ln(D^n - D_0^n) + Q \cdot y - \ln(k_0) = \ln(t). \quad (9)$$

Рассматривая в этом выражении n , Q , k_0 как вещественные параметры, оптимизируем их из условия наилучшего воспроизведения одновременно всех данных, полученных нами для температур от 700 до 1150 К. Для сопоставления проведем такую же оптимизацию параметров полученного аналогичным образом выражения

$$\ln(a_0(D^2 - D_0^2) - b_0(D - D_0)) + Q \cdot y = \ln(t), \quad (10)$$

следующего из соотношения (8), установленного выше из рассмотрения вкладов границ зерен и тройных стыков в избыточную энергию нанокристаллического материала. В этом случае оптимизируемыми параметрами соотношения (10) являются a_0 , b_0 и Q . Пример определения средних размеров зерен D в зависимости от натурального логарифма времени моделирования для рассмотренных температур и их интерполяции с помощью оптимизированных параметров выражений (9) и (10) представлен на рис. 5, где эмпирические зависимости (9) показаны пунктирными кривыми, а полученные нами зависимости (10) – сплошными кривыми.

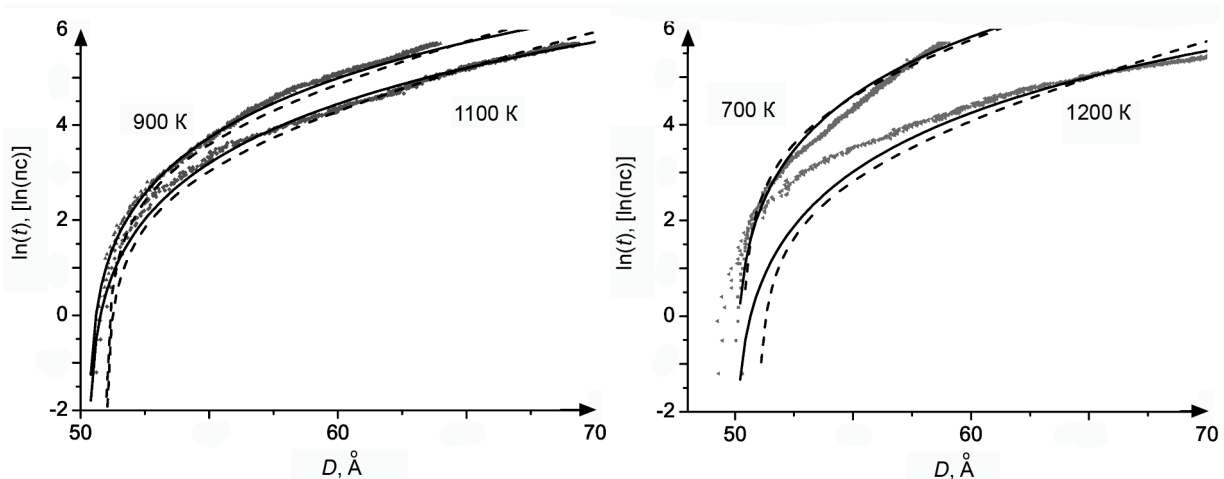


Рис. 5. Взаимосвязь средних размеров зерен D и $\ln(t)$ и интерполяции этих взаимосвязей выражением (9) – пунктирные кривые и выражением (10) – сплошные кривые

Как видно из рис. 5, аналитическое выражение (10), несмотря на отсутствие среди параметров показателя n , в целом значительно лучше описывает увеличение среднего размера зерен при постоянной температуре в сравнении с эмпирической зависимостью (9), за исключением температуры 1200 К, которая не рассматривалась при оптимизации и резко выделяется из общей тенденции. Из рис. 3 видно, что полученное соотношение (8) хорошо описывает кинетику роста при всех рассмотренных температурах. Отклонения на графиках рис. 3 в начале моделирования при наиболее низких рассмотренных температурах (700–800 К) объясняются недостатком метода молекулярной динамики, который при этих температурах не позволил выйти на стационарный режим рекристаллизации за период подготовки модельных образцов. Поэтому можно сделать вывод, что включение в рассмотрение энергии тройных стыков позволяет хорошо описывать кинетику роста зерен в нанокристаллическом титане с помощью зависимости (8) и, в то же время, имеет преимущество физической обоснованности выражения (8) в сравнении с эмпирической зависимостью (6), в которой отсутствует обоснование величины показателя n (кроме наиболее простого случая $n = 2$).

Итоговые количественные характеристики изученной рекристаллизации нанокристаллического титана в сопоставлении с данными известных экспериментов представлены в табл. 1. В этой

таблице «модель 1» обозначает использование развитой нами модели рекристаллизации с учетом тройных стыков, описываемой зависимостью среднего размера зерен от времени молекулярно-динамического моделирования при постоянной температуре, представленной выражением (8) и следствием из него (9). «Модель 2» обозначает аналогичную зависимость, представленную известным эмпирическим выражением (6) и следствием из него (10). При этом для сопоставления энергии активации во всех приведенных в таблице случаях выражены в единицах кДж/моль. Показатель рекристаллизации n не указан для экспериментальных работ, в которых данный показатель не исследовался, а для количественной характеристики рекристаллизации использовалась только энергия активации Q .

Таблица 1

Результаты расчетов характеристик рекристаллизации в сравнении с известными данными экспериментов по исследованию рекристаллизации нанокристаллического титана

Модели	Q , кДж/моль	n
Модель 1. Независимая для каждой температуры интерполяция (рис. 3, (8))	34±2	2
Модель 1. Интерполяция общей для всех температур зависимостью (рис. 5, (9))	22,2±0,1	2
Модель 2. Интерполяция общей для всех температур зависимостью (рис. 5, (10))	23,3±0,1	9,64±0,04
Модель 2. Эксперимент [54] в нанокристаллическом титане, полученном интенсивной деформацией в шаровой мельнице	128,3	11
	105,9	9
Эксперимент [55] в титане, полученном компактированием порошков	13	-
Прочие эксперименты по рекристаллизации в коммерчески чистом титане [56]	23; 35; 64; 66; 88	-

Обсудим представленные в табл. 1 результаты. Прежде всего отметим хорошее согласие величин показателя степени n в эмпирическом выражении (6), установленных из результатов моделирования ($n = 9,64$) и экспериментальных данных по рекристаллизации в нанокристаллическом титане, полученном деформацией в шаровой мельнице (величина n , согласно [54], лежит в интервале от 9 до 11). При этом величина энергии активации рекристаллизации (128,3–105,9 кДж/моль), полученная в экспериментальной работе [54], значительно больше таковой, полученной из данных моделирования (23,3 кДж/моль по эмпирической модели 2). Различие в энергии активации, по-видимому, качественно можно объяснить, например, насыщением азотом в шаровой мельнице (увеличение содержания азота в титане после деформации в шаровой мельнице отмечено в [54]). Образующиеся при этом включения нитрида титана накапливаются на границах зерен по мере их миграции и снижают подвижность границ зерен с увеличением размера зерен титана, увеличивая эффективную энергию активации собирательной рекристаллизации в этом случае. Однако, как видно из отмеченного совпадения величин показателя кристаллизации n , данная характеристика n мало чувствительна к зернограницной сегрегации азота в ГПУ-титане при использовании эмпирического выражения (6) для описания кинетики роста зерен. Также следует отметить, что, как видно из данных во второй и третьей строках табл. 1, рассчитываемое значение энергии активации слабо зависит от использования физически обоснованной (модель 1) или эмпирической (модель 2) моделей.

Среди всех представленных в табл. 1 данных наименьшая энергия активации рекристаллизации установлена для субмикроскопического титана, полученного компактированием порошков: $Q = 13$ кДж/моль. Такое, относительно низкое значение Q , возможно связано с наличием большого избыточного объема границ зерен, обычно присутствующего при указанном методе получения.

Из табл. 1 также видно, что полученные данные по энергии активации 22,2 и 34 кДж/моль, для двух способов расчета этой величины, располагаются в нижней области значений энергии активации рекристаллизации в коммерчески чистом титане: 23, 35, 64, 66 и 88 кДж/моль. Учитывая, что исследования проведены для идеально чистого титана и что влияние атомов остаточных примесей обычно приводит к повышению энергии активации миграции границ зерен, можно заключить, что энергия активации рекристаллизации титана без влияния примесей составляет 22–

34 кДж/моль. Более однозначная величина энергии активации, по-видимому, не может быть установлена в интервале температур 700–1150 К, поскольку в ее значение дает вклад метод ее определения. При этом интересно отметить, что установленная величина энергии активации значительно меньше энергии активации самодиффузии по произвольным границам зерен общего типа в ГПУ-титане (82 ± 6) кДж/моль, полученной нами из моделирования самодиффузии в нанокристаллическом титане при использовании тех же потенциалов межатомных взаимодействий, как и в настоящей работе. Соответствующий метод расчета диффузионных характеристик из результатов молекулярно-динамического моделирования описан ранее [57]. Рассчитанное значение находится в хорошем согласии с данными диффузионного эксперимента в нанокристаллическом ГПУ-титане 96 кДж/моль [58]. Значительно более низкое значение энергии активации рекристаллизации в сравнении с энергией активации самодиффузии в нанокристаллическом титане отмечалось также в [55]. Установление физической природы такого необычного соотношения между энергиями активации рекристаллизации и зернограничной самодиффузии требует проведения дальнейших исследований.

Таким образом, изложено физически обоснованное описание кинетики роста зерен при собирательной рекристаллизации, учитывающее тройные стыки границ зерен. На примере молекулярно-динамического моделирования нанокристаллического титана в рамках модифицированного метода погруженного атома исследована кинетика собирательной рекристаллизации титана и установлена ее энергия активации.

3. Экспериментальное исследование кинетики собирательной рекристаллизации наноструктурированного титана

Исследование кинетики рекристаллизации при отжигах в исходном наноструктурированном состоянии проводили на примере нелегированного титана марки BT1-0 (химический состав (мас. %): Al – 0,010; C – 0,004; N – 0,003 Fe – 0,120; Si – 0,002; H₂ – 0,0008; O – 0,143; Ti – основа).

В проведенных ранее исследованиях были разработаны режимы механико-термической обработки сплава BT1-0 с использованием продольной и поперечно-винтовой прокаток, позволяющие получать прутки наноструктурированного титана диаметром 4–10 мм по ТУ 1825-001-02079230-2009 [59, 60]. В данной работе использовали прутки Ø 6 мм, которые подвергались финишному отжигу при температуре 623 К в течение 3 ч для снятия внутренних напряжений.

Рост зерен изучали в температурном интервале 483–743 К. Структурные исследования проводили в сечении, продольном к направлению прокатки с использованием просвечивающего электронного микроскопа Tescan G2 F20 S-TWIN. Были использованы следующие методы получения изображения в просвечивающей, в том числе высокоразрешающей, электронной микроскопии: а) светлопольное и темнопольное изображения; б) светлопольной просвечивающей растровой электронной микроскопии с регистрацией высокоугловых рассеянных электронов. Тонкие фольги для просвечивающей электронной микроскопии готовили с использованием установок механического шлифования-полирования LaboPol-5 и последующей струйной полировки на установке TenuPol-5 фирмы «Struers» с использованием электролита: 20 % HClO₄ + 80 % CH₃CO₂H.

Характеристики микроструктуры и механических свойств исходного HC-состояния титана приведены в работе [61]. Необходимо отметить, что в структуре материала присутствуют в основном большеугловые границы зерен, доля которых составляет порядка 76 %. В настоящей работе для исследования процессов собирательной рекристаллизации рассчитывали средний размер элементов зеренно-субзеренной структуры. С этой целью строили гистограммы распределения субзерен по размерам по горизонтальным и вертикальным секущим с последующим усреднением. Таким образом, в эксперименте были учтены не только больше-, но и малоугловые границы.

Определение энергии активации роста зерен проводили по температурной зависимости кинетического параметра C в уравнении (6) (см. п. 2). Линейную аппроксимацию и значение энергии активации получали методом наименьших квадратов.

На рис. 6 приведены примеры микроструктуры, а на рис. 7 – гистограмма распределения субзерен по размерам титана BT1-0 в исходном HC-состоянии и после отжига 743 К. Температурная зависимость кинетического параметра C из уравнения (6) в приближении степенного показателя n , равного 2 и 11, приведена на рис. 8. В приближении квадратичного закона роста зерен на температурной зависимости можно выделить три участка с условными названиями «низкотемпературный», «повышенных» и «высоких» температур.

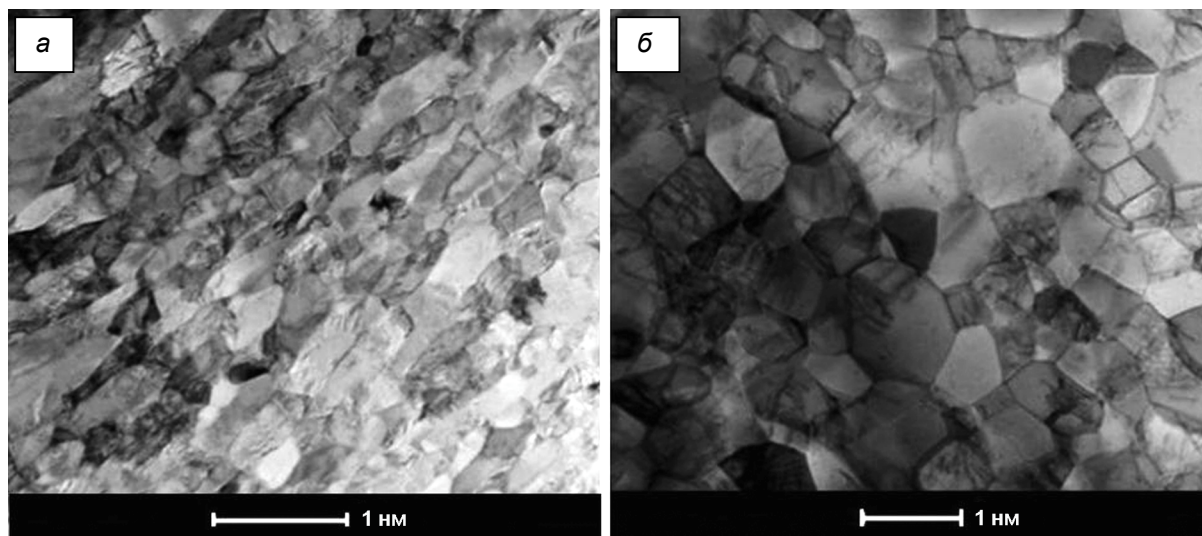


Рис. 6. Микроструктура титана ВТ1-0: *a* – в исходном наноструктурном состоянии; *б* – после отжига 743 К, 1 ч (субмикроструктурное состояние). Просвечивающая растровая электронная микроскопия в режиме сканирования

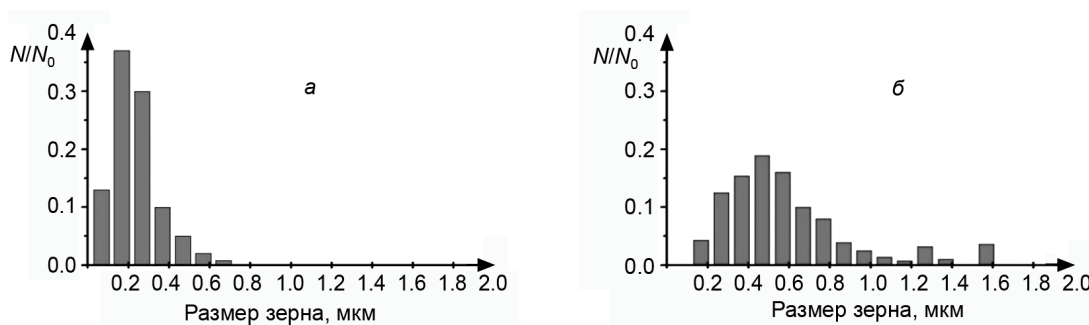


Рис. 7. Гистограмма распределения субзерен по размеру: *a* – в исходном наноструктурном состоянии; *б* – после отжига 743 К, 1 ч (субмикроструктурное состояние)

При «высоких» температурах отжига (свыше 743 К) наблюдается аномальный рост зерен, характеризующийся их бимодальным распределением по размеру (рис. 7, *б*). Появление второго максимума связано с наблюдаемым ростом отдельных крупных зерен (рис. 6, *б*). Как известно, одной из наиболее часто встречающихся причин проявления аномального роста зерен является неоднородное распределение тормозящих миграцию границ частиц вторичных фаз. Однако в рассматриваемом случае другой причиной этого может быть наличие малоугловых границ субзерен, подвижность которых существенно отличается от соответствующей для большеугловых границ. В результате изменяется кинетика роста зерен, которая в данном случае не должна подчиняться квадратичной зависимости размера зерна от времени. Кроме этого, наличие двух возможных причин аномального роста зерен (субзерен) может вносить некоторую неопределенность в сравнении экспериментальных данных с теоретическими.

При «повышенных» температурах (ниже 723 К, но выше 623 К) рост зерен можно считать нормальным, при этом определяемая из эксперимента энергия активации составляет (120 ± 9) кДж/моль. Низкотемпературная ветвь роста зерен характеризуется величиной энергии активации (62 ± 6) кДж/моль. Необходимо отметить, что чаще всего в экспериментах по исследованию роста зерен в титане наблюдалась другая кинетическая зависимость размера зерна от времени при изотермических отжигах, как, например, в работе [54]. К сожалению, разброс экспериментальных данных не позволяет в наших экспериментах точно определить параметр n в (6). Однако удастся провести косвенные оценки рациональности выбора кинетической зависимости. Так, если в расчет принять кинетику со степенным показателем n , равным 11 (как это показано в [54]), вид температурной зависимости кинетического фактора C в уравнении (6) сохраняется, однако она оказывается разбита уже

только на два температурных интервала, при этом при «повышенных» температурах энергия активации роста зерен имеет величину (270 ± 20) кДж/моль, а при низких – (80 ± 40) кДж/моль (рис. 8, б).

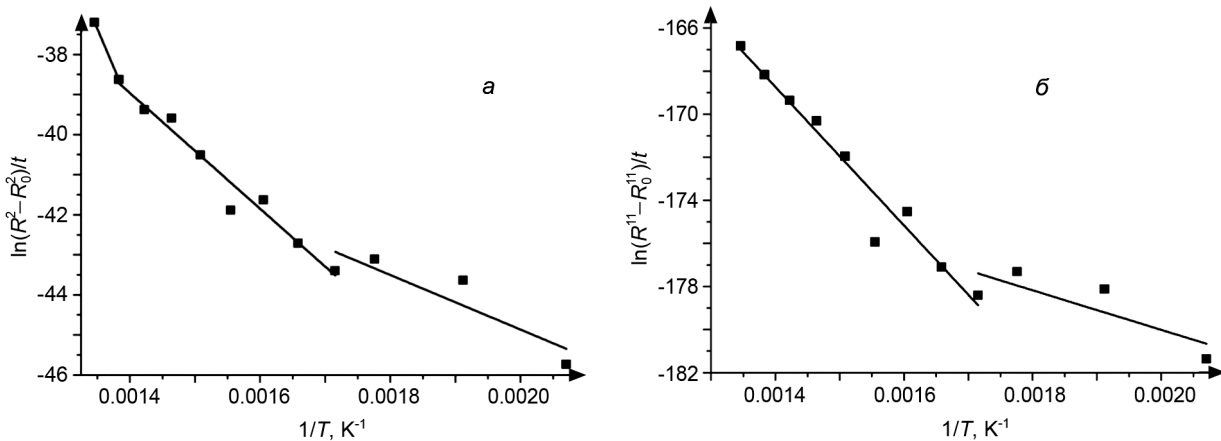


Рис. 8. Температурная зависимость скорости роста зерен в наноструктурном титане марки ВТ1-0 в приближении величины степенного показателя: а – $n = 2$; б – $n = 11$

Из проведенного анализа следует, что при температурах выше 623 К (необходимо отметить, что это температура предварительного отжига) в титане равновероятно могут реализоваться несколько кинетических зависимостей роста зерен, при этом в пределах погрешности эксперимента (точности в определении среднего размера зерна, связанной, в том числе, с однородностью микроструктуры, наследованной, в свою очередь, от ликвационных различий по примесям в слитке титана) определить их вид не представляется возможным. Тем не менее наиболее вероятным является классическая кинетика с квадратичной зависимостью размера зерна от времени отжига с энергией активации около 120 кДж/моль.

При низких температурах достоверно наилучшую сходимость данных демонстрирует кинетическая зависимость со степенным показателем $n = 2$ и энергией активации 62 кДж/моль. Так или иначе, независимо от выбора показателя n экспериментально определяемая энергия активации роста зерен при температурах ниже 623 К не может превышать 80 кДж/моль. Известные из литературы величины энергий активации различных процессов в титане, а также оригинальные данные приведены в табл. 2.

Таблица 2

Значения «эффективной» энергии активации ползучести Q_c , энергии активации собирательной рекристаллизации $Q_{гес}$ (оригинальные данные), энергий активации объемной самодиффузии Q_v и самодиффузии по границам зерен Q_b титана

Q_c , кДж/моль [62]		Q_v , кДж/моль [63]	Q_b , кДж/моль [63]	Q_b^* , кДж/моль [62]	$Q_{гес}$, кДж/моль	
СМК $T = 523-623$ К	КЗ	КЗ	КЗ	СМК	СМК $T < 623$ К	СМК $T > 623$ К
128	252	303	187	70	62	>120

Общеизвестно, что излом на температурной зависимости скорости рекристаллизации в сторону увеличения энергии активации процесса при увеличении температуры связывается с условной активацией миграции границ за счет их отрыва от включений или сегрегаций. Из анализа данных табл. 2 следует, что при низких температурах энергия активации собирательной рекристаллизации НС-титана близка к энергии активации самодиффузии по границам зерен (измеренной для НС-состояния в [62]). Увеличение температуры отжига до 623 К и выше, вероятно, приводит к отрыву границ от тормозящих её частиц или сегрегаций, что эффективно повышает энергию активации процесса, а также приводит к аномальному росту отдельных зерен. Включениями, тормозящими границы, могут оказаться карбиды, которые должны обнаруживаться в материале ввиду малой растворимости углерода в ГПУ-титане при низких температурах.

Действительно, в работах авторов [64] было установлено существование дисперсных частично когерентных карбидов в титане технической чистоты (марки ВТ1-0) после различных термических обработок. Высокодисперсные карбиды титана пластинчатой морфологии наблюдались и в серии экспериментов по росту зерен в настоящей работе. Так, после отжига при 683 К в течении 8 ч объем зерен НС-титана заполнен частично когерентными включениями (рис. 9, а). Эти частицы, как и отмечалось ранее в [64], идентифицируются как карбид с ГЦК-подрешеткой атомов титана (рис. 9, б).

В работе других авторов [65] процесс стабилизации границ зерен в НС-титане связывается с зернограничными сегрегациями углерода. Образование последних фиксировалось как раз в материале, подвергнутом отжигу при 623 К. Таким образом, свыше 623 К может происходить отрыв границ от сегрегаций углерода с образованием карбидов в объеме зерен (рис. 9).

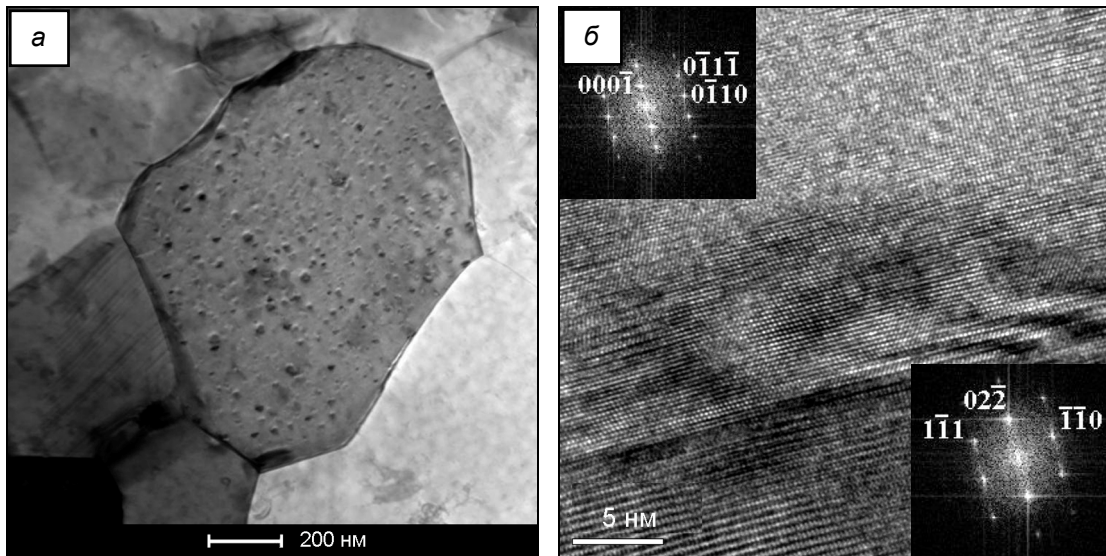


Рис. 9. Изображение частиц карбида титана в НС-титане после отжига 683 К: а – частицы в зерне (сканирующая ПЭМ); б – одиночная частица: ось зоны ГПУ-матрицы $[2\bar{1}\bar{1}0]$, ось зоны ГЦК-частицы $[011]$ (высокоразрешающая просвечивающая электронная микроскопия с фурье-преобразованием элементов изображения (вверху – с матрицы, внизу – с частицы))

Известные экспериментальные данные [66, 67] указывают на значение энергии активации объемной диффузии углерода в ГПУ-титане в диапазоне от 128 до 188 кДж/моль. К сожалению, данные по зернограничной диффузии углерода в титане отсутствуют (вероятнее всего, значение энергии активации зернограничной диффузии углерода в титане должно быть ниже соответствующего для объемной диффузии). Таким образом, контролировать температурную зависимость роста зерен в НС-титане может как зернограничная самодиффузия, так и зернограничная (объемная) диффузия углерода, в зависимости от того, каков механизм миграции и ее торможения – частицами либо сегрегациями.

4. Применение наноструктурированного титана в медицине

Как известно, кроме чисто научных проблем формирования и стабилизации структуры СМК и НС-состояний в металлических материалах, имеет место проблема экономичности и производительности методов обработки воздействием пластической деформации, особенно в тех случаях, когда необходимо получать серийные партии образцов промышленного сортамента. Одним из примеров этого является получение СМК- и НС-нелегированного титана технической чистоты для использования в медицине.

Однако, несмотря на многочисленные проведенные ранее работы по формированию субмикроструктурных и наноструктурных состояний в сплаве ВТ1-0 различными методами, малозатратное и высокопроизводительное малотоннажное производство сплава ВТ1-0 в СМК- и НС-состояниях удалось реализовать именно с применением традиционных методов обработки металлов давлением [36, 60, 61]. Было использовано сочетание винтовой и сортовой прокатки, адапти-

рованных ранее для прокатки труднодеформируемых сплавов на основе вольфрама и молибдена [68]. Путем сочетания различных видов прокаток удалось получить однородную, глобулярную субмикроструктурную структуру со средним размером зерна ~ 150 нм (рис. 10) в прутках малого диаметра (6–8 мм) из титана технической чистоты (сплав ВТ1-0) с высоким уровнем механических свойств (табл. 3). Размеры элементов структуры в таком титане изменяются, как правило, в пределах от 0,05 до 0,5 мкм (доля наноразмерных зерен ~ 35 %).

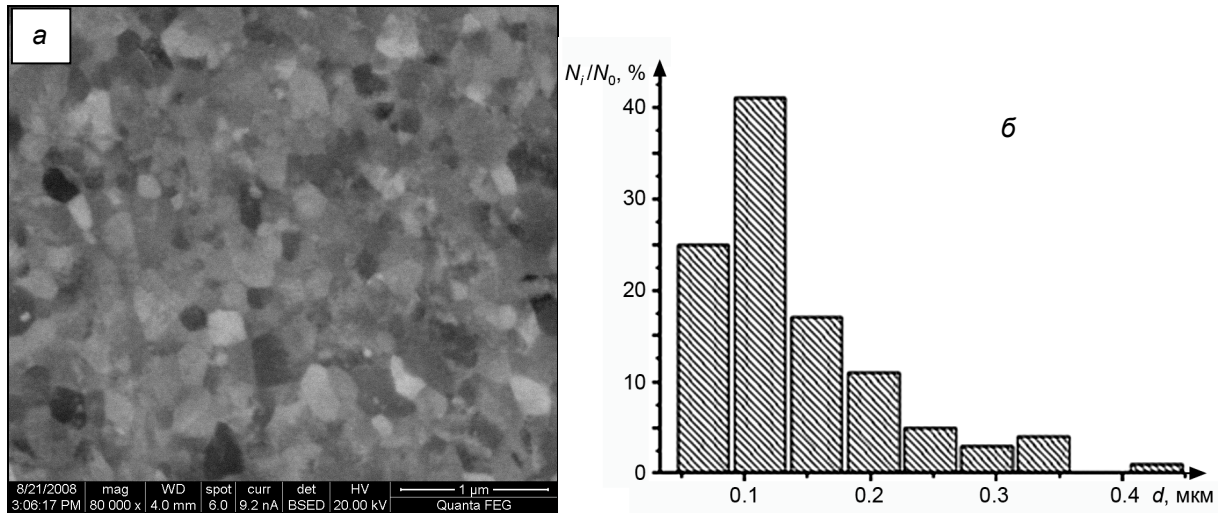


Рис. 10. Типичная субмикроструктурная структура (а) и гистограмма распределения зерен по размерам (б) титана ВТ1-0, обработанного сочетанием радиально-сдвиговой, винтовой и сортовой прокаток: N_i – число зерен i -го интервала, N_0 – общее число зерен

Таблица 3

Механические свойства титановых сплавов, используемых в медицине

Свойства	Grade-4*	ВТ1-0**	ВТ1-0 наноструктурное состояние	ВТ6**
Предел прочности, МПа	700	460	950	970
Пластичность, %	28	27	18	17

* Производитель RegumanCo, США.

** Производитель ОАО «Корпорация ВСМПО-АВИСМА», РФ.

Обсуждаемый метод обработки при использовании специальных режимов деформации позволяет получить более однородную наноструктуру, в которой размеры структурных элементов лежат в пределах от 30 до 300 нм, а средний размер составляет 90 нм (рис. 11), при этом доля зерен размером менее 100 нм составляет 64 %.

Формирование СМК-структуры в титане приводит к повышению прочности и пластичности при растяжении, увеличению предела выносливости при циклическом нагружении. Предел прочности при растяжении технического чистого титана ВТ1-0 в наноструктурном состоянии, полученном сочетанием радиально-сдвиговой, винтовой и сортовой прокаток, как видно из табл. 3, соответствует титановому сплаву ВТ6. Наиболее интересные результаты были получены при испытании на кручение готовых имплантатов – винтов для остеосинтеза. Согласно результатам испытаний, винты из НС-сплава ВТ1-0 по прочности не уступают соответствующим из сплава ВТ16 [36, 61]. При этом винты из наноструктурированного титана демонстрируют чрезвычайно высокую пластичность (максимальный угол до разрушения при кручении превышает соответствующий для сплава ВТ16 почти в 3 раза). Ресурс пластичности НС-титана является важнейшим показателем надежности винтов из такого материала, так как в условиях реальной медицинской операции по протезированию разрушение винтов из обычного титанового сплава иногда происходит непосредственно уже при монтаже конструкции. Проведенные ранее испытания на мало- и многоцикловую усталость показали, что субмикроструктурный и наноструктурный сплав ВТ1-0 имеет сопротивление усталости на уровне легированного сплава ВТ6 [3, 36]. Полученные в последнее время

данные показывают, что чистый СМК-титан имеет достаточно высокое сопротивление усталости, в том числе на образцах с надрезом [61]. Имеющиеся результаты позволяют рассматривать наноструктурный титан ВТ1-0 вполне пригодным в качестве замены сплавов ВТ6 и ВТ16, а также для импортозамещения зарубежного сплава Grade-4, применяющегося в стоматологии.

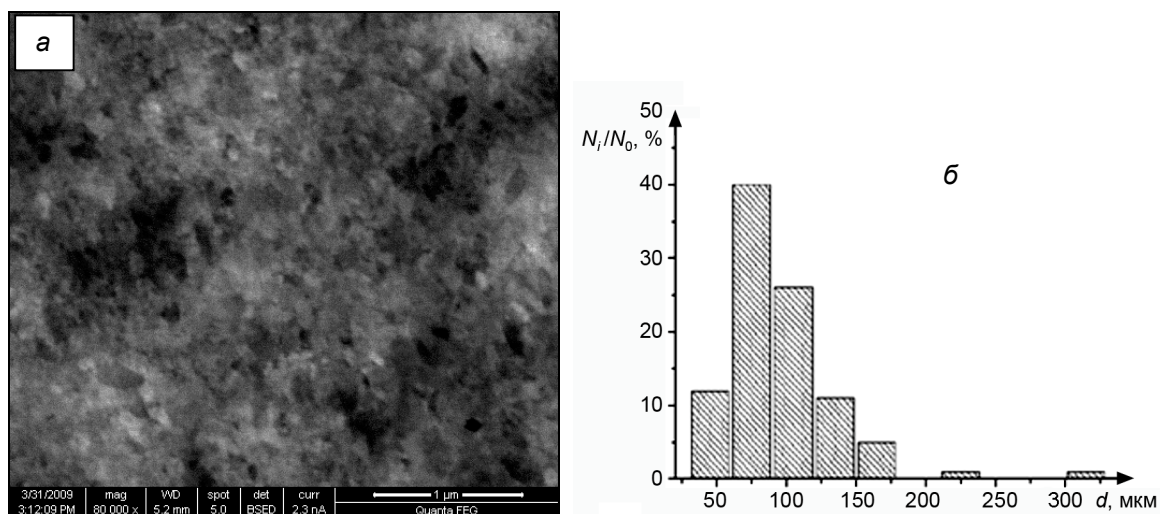


Рис. 11. Микроструктура (а) и гистограмма распределения по размерам зерен (б) титана ВТ1-0, обработанного в предельно допустимых температурно-скоростных условиях деформирования при сочетании радиально-сдвиговой, винтовой и сортовой прокаток: N_i – число зерен i -го интервала, N_0 – общее число зерен

К настоящему времени разработанные на основе описанных выше методов малозатратные и высокопроизводительные технологические процессы получения фасонных профилей и круглых прутков из титана ВТ1-0 в наноструктурном и субмикроструктурном состоянии использованы в технологии получения промышленных партий материалов для медицинских имплантатов, которые, как отмечалось в п. 1, в настоящее время поставляются в клиники РФ (рис. 12).

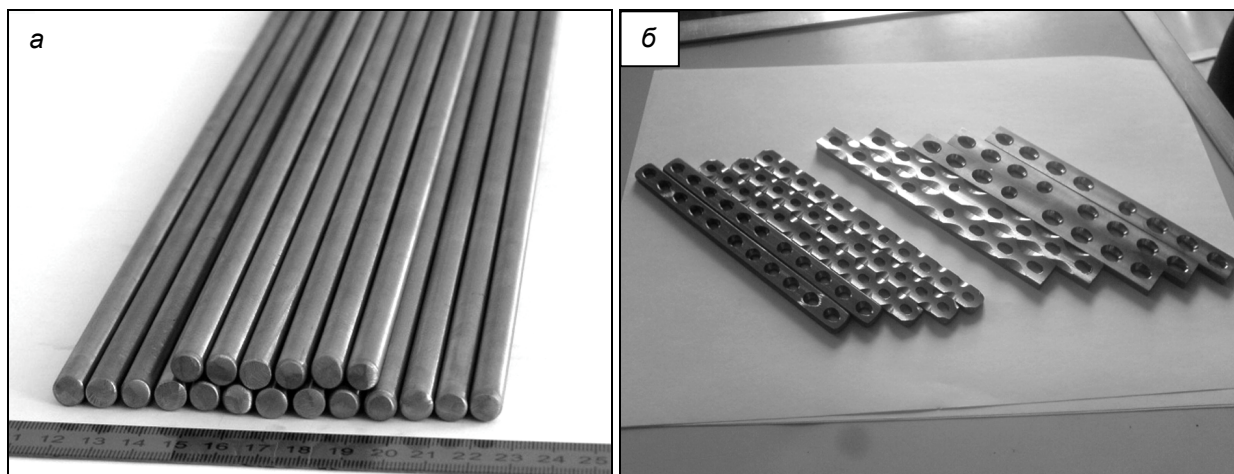


Рис. 12. Опытная партия: а – прутков субмикроструктурного нелегированного титана (сплав ВТ1-0) для изготовления медицинских имплантатов и б – пластин для травматологии, изготовленных из субмикроструктурного нелегированного титана

Важнейшим вопросом современного медицинского материаловедения является разработка методов и способов модификации поверхности титана и его сплавов с целью улучшения биосовместимости. Среди методов обработки поверхности титана, его сплавов и других материалов наибольшее распространение в последние годы получило нанесение тонких защитных биоинертных оксидных и биоактивных кальций-фосфатных покрытий. Пористые наноструктурные кальций-фосфатные покрытия на титане и его сплавах достаточной толщины (свыше 10 мкм) получают наиболее технологичным и все чаще применяемым микродуговым методом нанесения в электролитах,

содержащих фосфаты кальция в виде водных растворов или суспензий [70–73]. Имплантаты, изготовленные из СМК-титановых сплавов, с керамическим биоактивным покрытием удовлетворяют требованиям по уровню сопротивления усталостному разрушению, обладают хорошими остеоинтеграционными свойствами, значительно уменьшают срок сращения костной ткани [36]. В настоящее время интенсивно проводятся работы по развитию методов формирования кальций-фосфатных покрытий на СМК- и НС-титане и его сплавах [36, 73, 74]. С этой целью разработаны методы синтеза нанокристаллического гидроксилатапата и электролитов на его основе [75, 76].

Заключение

Проведен анализ результатов теоретических и экспериментальных исследований диффузии и диффузионно-контролируемых процессов в наноструктурированных металлах, получаемых воздействием интенсивной пластической деформации.

Дано физическое обоснование необходимости учета тройных стыков границ зерен при описании кинетики собирательной рекристаллизации нанокристаллических материалов.

На примере молекулярно-динамического моделирования нанокристаллического титана в рамках модифицированного метода погруженного атома исследована кинетика собирательной рекристаллизации титана и установлена ее энергия активации. Показано, что увеличение среднего размера зерен от времени моделирования при постоянной температуре хорошо описывается полученной в работе аналитической зависимостью, учитывающей вклад тройных стыков границ зерен в термодинамическую силу процесса собирательной рекристаллизации. При этом энергия активации рекристаллизации в несколько раз меньше энергии активации самодиффузии по произвольным границам зерен общего типа в титане.

Установлено, что температурная зависимость собирательной рекристаллизации СМК-титана имеет два выраженных интервала. При температурах ниже температуры предварительного отжига СМК-титана (выбранной в настоящей работе 623 К) собирательная рекристаллизация (рост зерен) подчиняется степенному закону с показателем $n = 2$ и энергией активации процесса 62 кДж/моль. Изменение температуры отжига свыше 623 К приводит к повышению энергии активации рекристаллизации не менее чем до 120 кДж/моль.

Рассмотрены вопросы промышленного получения и практического использования наноструктурированного титана в качестве материала для медицинских имплантатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колобов Ю.Р. Диффузионно-контролируемые процессы на границах зерен и пластичность металлических поликристаллов. – Новосибирск: Наука, 1998. – 185 с.
2. Каблов Е.Н., Голубовский Е.Р. Жаропрочность никелевых сплавов. – М.: Машиностроение, 1998. – 463 с.
3. Колобов Ю.Р., Валиев Р.З., Грабовецкая Г.П. и др. Зернограницная диффузия и свойства наноструктурных материалов. – Новосибирск: Наука, 2001. – 232 с.
4. Шалин Р.Е., Светлов И.Л., Качанов Е.Б. и др. Монокристаллы никелевых жаропрочных сплавов. – М.: Машиностроение, 1997. – 336 с.
5. Каблов Е.Н., Толораия В.Н., Орехов Н.Г. // МиТОМ. – 2002. – № 7. – С. 7–11.
6. Орлов А.Н., Перевезенцев В.Н., Рыбин В.В. Границы зерен в металлах. – М.: Металлургия, 1980. – 198 с.
7. Колобов Ю.Р., Каблов Е.Н., Козлов Э.В. и др. / под ред. акад. Е.Н. Каблова и проф. Ю.Р. Колобова. Структура и свойства интерметаллидных материалов с нанофазным упрочнением. – М.: МИСИС, 2008. – 230 с.
8. Карпов М.И., Внуков В.И., Волков К.Г. и др. // Материаловедение. – 2004. – № 2. – С. 47–52.
9. Алфимов М.В. // Российские нанотехнологии. – 2007. – Т. 2. – № 7–8. – С. 1–5.
10. Колобов Ю.Р., Дударев Е.Ф., Лэнгдон Т.Г. и др. // Металлы. – 2004. – № 2. – С. 116–122.
11. Naidenkin E.V., Dudarev E.F., Kolobov Yu.R., et al. // Mater. Sci. Forum. – 2006. – V. 503–504. – P. 983–988.
12. Перевезенцев В.Н. // Физика металлов и материаловедение. – 1997. – Т. 83. – Вып. 2. – С. 77–82.
13. Грабовецкая Г.П., Мишин И.П., Раточка И.В. и др. // Письма в ЖТФ. – 2008. – Т. 34. – № 4. – С. 1–7.
14. Kolobov Yu.R., Grabovetskaya G.P., Ivanov M.B., et al. // Scripta Met. – 2001. – V. 44. – No. 6. – P. 873–878.
15. Wurschum R., Reimann K., Grub S., et al. // Phil. Mag. B. – 1997. – V. 76. – No. 4. – P. 407.
16. Колобов Ю.Р., Липницкий А.Г., Неласов И.В., Грабовецкая Г.П. // Изв. вузов. Физика. – 2008. – № 4. – С. 47–60.
17. Kolobov Yu.R. and Ivanov K.V. // Mater. Sci. Forum. – 2006. – V. 503–504. – P. 141–148.

18. Грабовецкая Г.П., Раточка И.В., Колобов Ю.Р., Пучкарева Л.Н. // ФММ. – 1997. – Т. 83. – № 3. – С. 112–116.
19. Перевезенцев В.Н., Пупынин А.С., Свирина Ю.В. // Физика металлов и металловедение. – 2005. – Т. 100. – № 1. С. 17–23.
20. Kolobov Yu.R., Grabovetskaya G.P., Ratochka I.V., et al. // Ann. Chim. – 1996. – No. 11. – P. 483–492.
21. Kolobov Yu.R., Grabovetskaya G.P., Ivanov K.V., and Ivanov M.B. // Inter. Sci. – 2002. – V. 10. – No. 1. – P. 31–36.
22. Ribbe J., Baiter D., Scmitz G., and Divinski S. // Scripta Mat. – 2009. – V. 61. – No. 2. – P. 129–132.
23. Бетехтин В.И., Sklenicka V., Saxl I. и др. // ФТТ. – 2010. – Т. 52. – Вып. 8. – С. 1517–1523.
24. Lapovok R., Tomus D., Mang J., et al. // Acta Mater. – 2009. – V. 57. – P. 2909–2918.
25. Divinski S.V., Ribbe J., Reglitz G., et al. // J. Appl. Phys. – 2009. – V. 106. – P. 063502–063508.
26. Бетехтин В.И., Колобов Ю.Р., Кардашев Б.К. и др. // Материалы 51-й Междунар. конф. «Актуальные проблемы прочности», Харьков, Украина, 16–20 мая 2011 г. – Харьков, 2011. – С. 12.
27. Иванов М.Б., Пенкин А.В., Колобов Ю.Р. и др. // Деформация и разрушение материалов. – 2010. – № 9. – С. 13–18.
28. Gleiter H. // Prog. Mater. Sci. – 1989. – V. 33. – P. 223–315.
29. Krill C.E., Helfen L., Michels D., et al. // Phys. Rev. Lett. – 2001. – V. 86. – No. 5. – P. 842–845.
30. Caro A. and Van Swygenhoven H. // Phys. Rev. – 2001. – V. B63. – P. 134101.
31. Weissmüller J. // Proceedings of the 22nd Riso international symposium on materials science: Structure, properties and modelling. – Denmark, 2001. – P. 155–176.
32. Физическая мезомеханика и компьютерное конструирование материалов / под ред. В.Е. Панина. – Новосибирск: Наука, 1995. – Т. 1. – 298 с.; Т. 2. – 320 с.
33. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные материалы: получение, структура и свойства. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 398 с.
34. Колобов Ю.Р., Иванов М.Б., Голосов Е.В., Пенкин А.В. Способ получения субмикрористаллической структуры в нелегированном титане // Патент № 2389568 RUC1 // Изобретения. Полезные модели. Бюл. № 14. 20.05.2010.
35. Колобов Ю.Р., Раточка И.В., Иванов К.В., Липницкий А.Г. // Изв. вузов. Физика. – 2004. – № 8. – С. 49–64.
36. Колобов Ю.Р. // Российские нанотехнологии. – 2009. – Т. 4. – № 11–12. – С. 69–81.
37. Gleiter H. // Acta Mater. – 2000. – V. 48. – No. 1. – P. 1–29.
38. Kumar K.S., Van Swygenhoven H., and Suresh S. // Acta Mater. – 2003. – V. 51. – P. 5743–5774.
39. Gleiter H. // Prog. Mater. Sci. – 1989. – V. 33. – P. 223–330.
40. Lu K. and Sun N.X. // Philosoph. Magazine Lett. – 1997. – V. 75. – No. 6. – P. 389–395.
41. Andrievski R.A. // J. Mater. Sci. – 2003. – V. 38. – P. 1367–1375.
42. Weissmuller J. // Nanostruct. Mater. – 1993. – V. 3. – No. 1/6. – P. 261–273.
43. Detor C.A. and Schuh J. // Acta Mater. – 2007. – V. 55. – P. 4221–4232.
44. Detor J., Miller M.K., and Schuh C.A. // Philosoph. Magazine. – 2006. – V. 86. – No. 28. – P. 4459–4475.
45. Hennig R.G., Lenosky T.J., Trinkle D.R., et al. // Phys. Rev. B. – 2008. – V. B78. – P. 054121.
46. Kohn W. and Sham L.J. // Phys. Rev. – 1965. – V. A140. – No. 4. – P. 1133–1138.
47. Moldovan D., Yamakov V., Wolf D., and Phillpot S.R. // Phys. Rev. Lett. – 2002. – V. 89. – P. 206101–206105.
48. Farkas D., Bringa E., and Caro A. // Phys. Rev. – 2007. – V. B75. – P. 184111.
49. Hoover W.G. // Phys. Rev. A – 1985. – V. 31. – P. 1695–1697.
50. Липницкий А.Г. // Материаловедение. – 2009. – № 2. – С. 2–9.
51. Горелик С.С. Рекристаллизация металлов и сплавов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1978. – 568 с.
52. Hatherly M. and Humphreys F. Recrystallization and Related Annealing Phenomena. – 2004, PERGAMON. – P. 658.
53. Цвиккер У. Титан и его сплавы: пер. с нем. – М.: Металлургия, 1979. – 511 с.
54. Sun F., Zuniga A., Rojas P., and Lavernia E.J. // Metallurg. Mater. Trans. A. – 2006. – V. 37. – P. 2069–2078.
55. Zahiri S.H., Fraser D., and Jahedi M. // J. Thermal Spray Technol. – 2009. – V. 18. – No. 1. – P. 16–22.
56. Guclu F.M., Cimenoglu H., and Kayali E.S. // Mater. Sci. Eng. C. – 2006. – V. 26. – P. 1367–1372.
57. Lipnitskii A.G., Nelasov I.V., and Kolobov Yu.R. // Defect and Diffusion Forum. – 2011. – V. 309–310. – P. 45–51.
58. Dudarev E.F., Pochivalova G.P., Kolobov Yu.R., et al. // Rus. Phys. J. – 2004. – V. 47. – No. 6. – P. 617–625.
59. Колобов Ю.Р., Иванов М.Б., Голосов Е.В., Пенкин А.В. Способ получения субмикрористаллической структуры в нелегированном титане // Патент РФ № 2389568. – Приоритет от 29.12.2008 г.
60. Иванов М.Б., Пенкин А.В., Колобов Ю.Р. и др. // Деформация и разрушение материалов. – 2010. – № 9. – С. 13–18.
61. Иванов М.Б., Колобов Ю.Р., Голосов Е.В. и др. // Российские нанотехнологии. – 2011. – Т. 6. – № 5–6. – С. 72–78.

62. Грабовецкая Г.П., Колобов Ю.Р., Чернова Л.В., Гирсова Н.В. // Физич. мезомех. – 2002. – Т. 5. – № 6. – С. 87–94.
63. Herzig Chr., Wilger T., Przeorski T., et al. // Intermetallics. – 2001. – No. 9. – P. 431–442.
64. Нечаенко Д.А., Манохин С.С., Иванов М.Б. // Материалы XI Уральского школы-семинара молодых ученых-металловедов. 8–12 ноября 2010. – Екатеринбург, 2010. – С. 158–161.
65. Semenova I., Salimgareeva G., Da Costa G., et al. // Adv. Eng. Mater. – 2010. – V. 12. – No. 8. – P. 803–807.
66. Suzuki S., Sato T., Kurokawa A., and Ichimura S. // J. Surf. Anal. – 2005. – V. 12. – No. 2. – P. 166–169.
67. Arvieu C., Manaud J.P., and Quenisset J.M. // J. All. Comp. – 2004. – V. 368. – P. 116–122.
68. Шаповал А.Н., Горбатюк С.М., Шаповал А.А. Интенсивные процессы обработки давлением вольфрама и молибдена. – М.: Издательский дом «Руда и Металлы», 2006. – 352 с.
69. Valiev R.Z., Semenova I.P., Latysh V.V., et al. // Nanotechnol. Rus. – 2008. – V. 3. – No. 9–10. – P. 593–601.
70. Kolobov Yu.R., Karlov A.V., Bushnev L.S., and Sagimbaev E.E. // Acta Orthoped. Scand. – 1998. – V. 69. – No. 280. – P. 48–50.
71. Karlov A.V., Kolobov Yu.R., Busnev L.S., et al. // Medical & Biological Engineering & Computing. – 1999. – V. 37. – No. 3. – P. 198–199.
72. Kolobov Yu.R., Karlov A.V., Sagymbaev E.E., et al. // Bioceramics. – 2000. – V. 13. – P. 215–218.
73. Колобов Ю.Р., Дручинина О.А., Иванов М.Б. и др. // Нано- и микросистемная техника. – 2009. – № 2. – С. 48–54.
74. Шашкина Г.А., Иванов М.Б., Легостаева Е.В. и др. // Физич. мезомех. – 2004. – Т. 7. – Ч. 2. – С. 123–126.
75. Волковняк Н.Н., Иванов М.Б., Колобов Ю.Р., Бузов А.А., Чуев В.П. Способ получения наноразмерного гидроксилпатита // Патент РФ № 2342319. 28.12.2008 г.
76. Волковняк Н.Н., Иванов М.Б., Колобов Ю.Р. Способ получения электролита для нанесения биоактивных покрытий // Патент РФ №2345181. 27.01.2009 г.

Научно-образовательный и инновационный центр
«Наноструктурные материалы и нанотехнологии» БелГУ, г. Белгород, Россия
E-mail: Kolobov@bsu.edu.ru; Nelasow@bsu.edu.ru

Поступила в редакцию 06.07.11.

Колобов Юрий Романович, д.ф.-м.н., профессор, руководитель;
Липницкий Алексей Геннадьевич, д.ф.-м.н., зав. лаб. теоретических исследований и компьютерного моделирования;
Иванов Максим Борисович, к.ф.-м.н., директор, зав. лабораторией биоматериалов;
Неласов Иван Викторович, к.ф.-м.н., науч. сотр.;
Манохин Сергей Сергеевич, науч. сотр.