

9. Страумал Б.Б., Швиндлерман Л.С. // Поверхность. Физика. Химия. Механика. 1986. № 10. С. 5 – 14.
10. Титоров Д.Б. // Физика металлов и металловедение. 1973. Т. 36. № 1. С. 91 – 96.
11. Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов / Ю.Р. Колобов, Р.З. Валиев, Г.П. Грабовецкая и др. – Новосибирск: Наука, 2001. – 232 с.
12. Fujita T., Horita Z., Langdon T.G. // Materials Science Forum. 2002. V. 396-402. P. 1061 – 1066.
13. Вершинина Т.Н., Иванов М.Б., Колобов Ю.Р. и др. // Изв. вуз. Физика. 2007. № 1. С. 36 – 42.
14. A b e F. // Materials Science and Engineering A. 2004. № 387 – 389. P. 565 – 569.

© 2012 г. Т.Н. Вершинина, Ю.Р. Колобов,
М.В. Леонтьева-Смирнова
Поступила 21 февраля 2012 г.

УДК 669.295:54-116

**Ю.П. Шаркеев¹, А.Ю. Ерошенко¹, В.А. Кукареко²,
А.В. Белый³, В.А. Батаев⁴**

¹Институт физики прочности и материаловедения СО РАН (г. Томск)

²Объединенный институт Машиностроения НАН Беларуси (г. Минск)

³Физико-технический институт НАН Беларуси (г. Минск)

⁴Новосибирский государственный технический университет

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЙ ТИТАН. ПРИМЕНЕНИЕ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА*

Материалом для изготовления имплантатов в большинстве случаев служат титановые сплавы или нержавеющие стали, которые обладают хорошими механическими свойствами. Однако эти материалы содержат вредные для живого организма легирующие элементы, такие как никель, алюминий, ванадий и др. Наиболее предпочтительными для применения в медицине являются чистые титан [1, 2], цирконий, ниобий и их сплавы, обладающие комплексом уникальных физико-механических и биологических свойств. Основным недостатком и сдерживающим фактором для расширения спектра применения, в частности, титана, для имплантатов являются низкие механические свойства титана, в том числе его выносливость в условиях действия периодических нагрузок и циклическая долговечность. Преобразование титана в наноструктурированное (ультрамелкозернистое) состояние позволяет решить эту проблему. В настоящее время задача получения объемных заготовок из наноструктурированного титана с высокими механическими свойствами решена [3]. Для этого применяют различные методы интенсивной пластической деформации [3 – 7]: равноканальное угловое прессование [3, 4] и его модификации, *abc*-прессование и его модификации [5 – 7] и др. В результате интенсивной пластической деформации в титане по всему объему заготовки может быть сформировано наноструктурированное состояние, которое обеспечивает механические свойства на уровне

показателей среднелегированных титановых сплавов, например, ВТ6.

Создание объемной наноразмерной структуры позволяет кардинально повысить прежде всего механические свойства металлических материалов: пределы текучести и прочности, сопротивление усталостному разрушению, износостойкость, циклическую долговечность и др. Отметим, что для получения наноструктурированного состояния титана требуется использование не менее двух последовательно применяемых методов интенсивной пластической деформации [6, 7], которые могут быть объединены и в едином цикле [3].

В работах [6, 7] предложен комбинированный двухэтапный метод интенсивной пластической деформации, включающий *abc*-прессование в пресс-форме и многоходовую прокатку в ручьевых валках. Применяется осадка заготовки в пресс-форме с трех- или четырехкратным последовательным изменением оси сжатия (что аналогично многоступенчатому *abc*-прессованию [5]) в сочетании с прокаткой. На первом этапе деформацию заготовки проводят на гидравлическом прессе со скоростью $10^{-3} - 10^{-1} \text{ с}^{-1}$. Каждый цикл при заданной температуре включает однократную осадку на 40 – 50 % с последующей сменой оси деформации путем поворота заготовки вокруг продольной оси на 90°. Температура заготовки понижается ступенчато в интервале 700 – 400 °С при переходе к следующему циклу. На втором этапе заготовки деформируют путем прокатки в ручьевых или гладких валках при комнатной температуре. Величина накопленной деформации при прокатке достигает 90 %. В результате прокатки получают заготовки в виде прутков или пластин. Готовые заготовки для снятия внутренних напряжений и увели-

* Работа выполнена при частичной финансовой поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН, проект 18.2; Программы фундаментальных исследований СО РАН на 2010 – 2012 гг., проект № III.20.2.2, РФФИ, грант № 11-08-98057_р_сибирь_а.

чения пластичности подвергаются отжигу в среде аргона при температуре 250 или 300 °С.

В результате двухэтапной обработки и низкотемпературного отжига в заготовке титана формируется однородная зеренно-субзеренная наноструктура (рис. 1) со средним размером элементов (зерен, субзерен, фрагментов) менее 100 нм. Такое наноструктурированное состояние обеспечивает пластичность до 6–10 %, пределы текучести и прочности 1100 и 1160 МПа соответственно.

В ряде случаев требуется обеспечить значения механических характеристик несколько ниже вышеприведенных, тогда на первом этапе пресс-форму не используют. Формирующуюся структуру при этом необходимо будет отнести к ультрамелкозернистой [7].

Предел текучести $\sigma_{0,2}$, предел прочности σ_b , относительное удлинение δ до разрушения при растяжении, предел выносливости σ_0 при циклическом изгибе на базе $3 \cdot 10^6$ циклов, микротвердость H_μ заготовок титана BT1-0 в наноструктурированном, субмикрокристаллическом и крупнозернистом состояниях, а также применяемых в медицине сплава BT6 и титана марки Grade 4 (США) приведены в таблице (данные для ультрамелкозернистого состояния приведены для случая прессования без пресс-формы). Прокатка в ручьевых и гладких валках является необходимым условием, так как обеспечивает формирование достаточно однородной структуры по всему объему заготовки.

Измельчение структуры титана приводит к существенному повышению его усталостных характеристик. Однако циклическая долговечность титана в наноструктурированном состоянии при требуемом уровне действующих напряжений, как правило, составляет $5 \cdot (10^5 - 10^6)$ циклов, что недостаточно для долговременной работы медицинских имплантатов или изделий. Проблема повышения циклической долговечности, в том числе наноструктурированного титана, актуальна, ее следует решать при температурах ниже порога рекристаллизации, что позволит сохранить наноструктурированное состояние. Одним из способов повышения усталостных свойств является модифицирование поверхностных слоев методом высокоинтенсивной ионной имплантации [8]. Введение в поверхностный слой азота с высокой концентрацией приводит к увеличению предела выносливости и циклической долговечности материала. В настоящей работе приведены

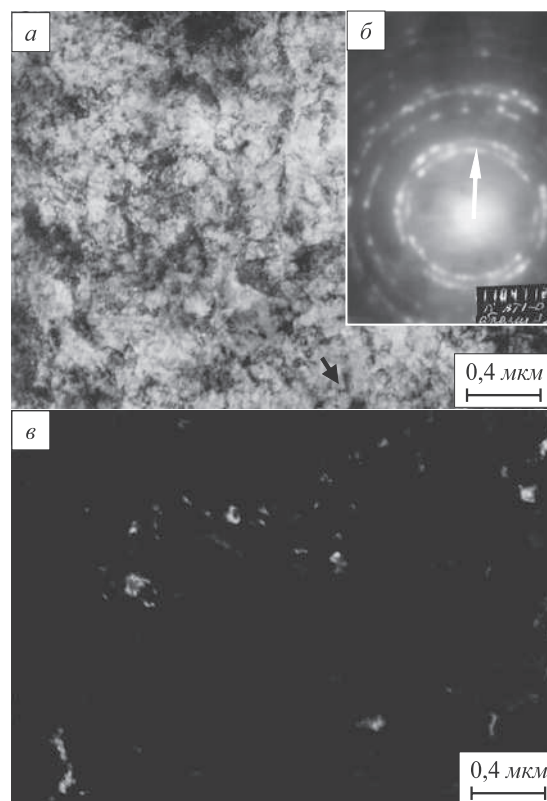


Рис. 1. Наноструктурированный титан:
а и б – светлопольное изображение и соответствующая микродифракционная картина; в – темнопольное изображение в рефлексе [100]

результаты авторов по применению высокоинтенсивной ионной имплантации для повышения циклической долговечности наноструктурированного (ультрамелкозернистого) титана марки BT1-0.

Заготовки титана в виде прутков получали комбинированным методом, включающим *abc*-прессование без пресс-формы и многоходовую прокатку с последующим дорекристаллизационным отжигом [7]. Крупнозернистое состояние для сравнительных исследований было получено рекристаллизационным отжигом наноструктурированного титана при температуре 850 °С, после отжига средний размер зерна составил 20 мкм. Для многоцикловых испытаний из заготовок титана в различных структурных состояниях были вырезаны плоские образцы в форме лопаток [9].

Часть образцов титана в наноструктурированном и крупнозернистом состояниях подвергали высокоин-

Механические характеристики титана и титановых сплавов

Материал, состояние	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_b , МПа	σ_0 , МПа	δ , %	H_μ , МПа
BT1-0, крупнозернистое	270	400	280	23	1800
BT1-0, наноструктурированное	1100	1160	580	6	3200
BT1-0, ультрамелкозернистое	700	1000	>300	7	2700
Grade 4	≥480	≥550	–	15	2200
BT6	1010	1100	570	>6	3500

тенсивной ионной имплантации азота при энергии ионов 2–3 кэВ и плотности ионного тока 2 мА/см² [9]. Интегральная доза падающих ионов составляла $(3 \div 4) \cdot 10^{19}$ ион/см². В зависимости от исходного структурного состояния образцов и с учетом термической стабильности наноструктурированного титана температура в процессе ионной обработки составляла 350, 400 и 550 °С.

Циклические испытания образцов проводили на установке УИП-2 по методу симметричного поперечного изгиба консольно закрепленного пластинчатого образца при заданных амплитудах деформации, которые соответствовали уровням знакопеременных напряжений 270–800 МПа. Испытывали пять партий образцов титана в различных состояниях: 1 – исходное крупнозернистое со средним размером зерен 20 мкм; 2 – исходное наноструктурированное (ультрамелкозернистое) со средним размером элементов структуры до 200 нм; 3 – крупнозернистое после высокоинтенсивной ионной имплантации азотом при 550 °С в течение 1,5 ч; 4 и 5 – наноструктурированное после высокоинтенсивной ионной имплантации при 350 °С в течение 1,5 ч и при 400 °С в течение двух часов соответственно.

Для всех образцов титана зависимость числа циклов до разрушения (N) от напряжения циклических испытаний (σ_{\max}) имеет стандартный вид прямой Вёллера [9]. Результаты усталостных испытаний приведены на рис. 2.

В случае крупнозернистой структуры титана в исследованном диапазоне циклических напряжений разрушение происходит при $N \leq 5 \cdot 10^4$. При амплитуде циклических напряжений 280 МПа образец в крупнокристаллическом состоянии разрушился после 10^5 цик-

лов (рис. 2, линия 1). Переход от крупнозернистого состояния к наноструктурированному (ультрамелкозернистому) значительно повышает циклическую долговечность титана (рис. 2, линия 2); в частности, при напряжениях испытаний 270 МПа число циклов до разрушения возрастает до $1,8 \cdot 10^6$.

Ионная обработка титана как в крупнокристаллическом, так и в наноструктурированном состояниях существенно повышает циклическую долговечность титана. Ограниченный предел выносливости (на базе $2 \cdot 10^6$ циклов) для титана в крупнокристаллическом состоянии после ионной обработки при 550 °С составил 300 МПа (рис. 2, линия 3).

Ионная обработка титана в наноструктурированном состоянии при 400 °С приводит, с одной стороны, к рекристаллизации и укрупнению элементов наноструктурированной структуры титана, что способствует снижению его выносливости, а с другой стороны, насыщение азотом поверхностных слоев увеличивает сопротивление зарождению в них усталостных микротрещин, в том числе за счет возникновения в них сжимающих напряжений [8], что повышает выносливость титана. В результате комплексного воздействия прямая выносливости для титана, имплантированного при 400 °С, располагается выше аналогичной прямой для ультрамелкозернистого титана, не подвергнутого ионной обработке (рис. 2, линия 4), что указывает на определяющую роль состояния поверхностного слоя в процессах разрушения при знакопеременном нагружении. В случае ионной имплантации ультрамелкозернистого титана при температуре 350 °С зарегистрировано увеличение в 2,5 раза числа циклов до разрушения по сравнению с этим же параметром для неимплантированного состояния (рис. 2, линия 5). Увеличение циклической долговечности имплантированного сплава связано с замедлением процессов формирования зародышевых усталостных трещин в модифицированных азотом поверхностных слоях титана [9].

Одним из перспективных применений титана в высокопрочном наноструктурированном состоянии является дентальная имплантология, где требуются небольшие объемы материала для изготовления имплантата при умеренной цене изделия, а температура эксплуатации имплантата – это температура организма. В институте физики прочности и материаловедения СО РАН совместно с Новокузнецким государственным институтом усовершенствования врачей и ОАО «Сибирский химический комбинат» разработаны современные конструкции внутрикостных винтовых дентальных имплантатов [10]. Комплект дентальных имплантатов из наноструктурированного титана ВТ1-0, инструменты и принадлежности показаны на рис. 3. Поверхность имплантата имеет двухуровневую шероховатость и несет на себе резорбируемое аморфное микродуговое кальций-фосфатное покрытие, обеспечивающее стабильную остеоинтеграцию имплантата в костной ткани.

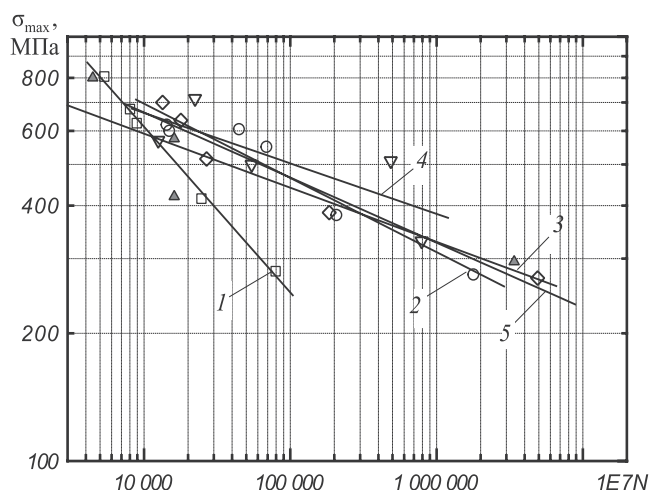


Рис. 2. Зависимость числа циклов до разрушения (N) от амплитуды циклических напряжений σ_{\max} для образцов титана в различных состояниях:

1, □ – крупнозернистое; 2, ○ – наноструктурированное; 3, △ – крупнозернистое после ионной имплантации при 550 °С; 4, ▼ и 5, ◇ – наноструктурированное после ионной имплантации при 400 и 350 °С



Рис. 3. Дентальные винтовые имплантаты, инструменты и принадлежности из наноструктурированного (ультрамелкозернистого) титана

Нанесение кальций-фосфатного покрытия на титан производится на оригинальной установке микродугового нанесения покрытий с импульсным источником питания Microarc-3.0 в электролите на основе ортофосфорной кислоты, гидроксиапатита и карбоната кальция, что позволяет значительно увеличить содержание кальция в покрытии по сравнению с традиционно используемыми покрытиями [11].

Выполненные исследования морфологических особенностей изменений костной ткани в зоне введения имплантатов показали, что дентальные имплантаты из наноструктурированного титана обладают повышенной остеоинтеграцией. Конструкции обеспечивают первоначальную устойчивость при введении в костную ткань, сокращение длительности операции имплантации и снижение степени травмирования костной ткани.

Выводы. Предложен комбинированный двухэтапный метод интенсивной пластической деформации, включающий *abc*-прессование в пресс-форме и многоходовую прокатку в ручьевых или плоских валках, позволяющий получать заготовки титана ВТ1-0 с однородной структурой по всему объему заготовки. Средний размер элементов сформированной зеренной-субзеренной структуры составляет менее 100 нм. Такое наноструктурированное (ультрамелкозернистое) состояние обеспечивает механические свойства на уровне показателей среднепрочных титановых сплавов. Значитель-

ное (до 10^7 циклов) повышение циклической долговечности изделий из наноструктурированного титана достигнуто при высокоинтенсивной низкоэнергетической ионной имплантации азота. Ионно-лучевое легирование поверхностных слоев титана проводится при температурах ниже предела термической стабильности наноструктурированного титана, тем самым сохраняется наноструктура. Разработан комплект дентальных имплантатов из наноструктурированного (ультрамелкозернистого) титана, инструменты и принадлежности, которые прошли все необходимые (включая клинические) испытания и апробированы на практике.

Авторы признательны своим коллегам, принимавшим участие при выполнении работы на различных этапах.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Параскевич В.Л. // Новое в стоматологии. 2000. № 8. С. 7 – 15.
2. Шаркеев Ю.П., Поленичкин В.К. // Перспективные материалы. 2009. Спец. выпуск. № 7. С. 372 – 377.
3. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 398 с.
4. Копылов В.И., Чувильдиев В.Н. – В кн.: Наноструктурные материалы: получение и свойства. – Минск: НАНБ, 2000. С. 13 – 17.
5. Салищев Г.А., Галеев Р.М., Малышева С.П. и др. // МиТОМ. 2006. № 2. С. 19 – 26.
6. Шаркеев Ю.П., Ерошенко А.Ю., Братчиков А.Д. и др. // Нанотехника. 2007. № 3 (11). С. 81 – 88.
7. Ерошенко А.Ю., Шаркеев Ю.П., Толмачев А.И. и др. // Перспективные материалы. 2009. Спец. выпуск. № 7. С. 107 – 112.
8. Белый А.В., Кукареко В.А., Патеюк А. Инженерия поверхностей конструкционных материалов концентрированными потоками ионов азота. – Минск: Белорусская наука, 2007. – 244 с.
9. Шаркеев Ю.П., Кукареко В.А., Ерошенко А.Ю. и др. // Перспективные материалы. 2011. Спец. выпуск. № 12. С. 126 – 132.
10. Патент № 2441621 РФ. Дентальный внутрикостный имплантат и абатмент для него. / Шаркеев Ю.П., Поленичкин В.К., Белявская О.А., Поленичкин А.В., Шешуков С.И. // Изобретения. Полезные модели. 2012. № 4. С. 98. Заявл. 16.08.2010. Опубл. 10.02.2012.
11. Легостаева Е.В., Комарова Е. Г., Шаркеев Ю. П. и др. // Перспективные материалы. 2011. Спец. выпуск. № 13. С. 456 – 464.

© 2012 г. Ю.П. Шаркеев, А.Ю. Ерошенко,
В.А. Кукареко, А.В. Белый, В.А. Батаев
Поступила 8 февраля 2012 г.