

УДК 669.295:54-116

*Ю.П. ШАРКЕЕВ**, *А.Ю. ЕРОШЕНКО**, *В.И. ДАНИЛОВ**, *А.И. ТОЛМАЧЕВ**, *****, *П.В. УВАРКИН**, *Ю.А. АБЗАЕВ****

МИКРОСТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ И УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫХ ТИТАНА И ЦИРКОНИЯ, СФОРМИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ¹

Представлены результаты исследования микроструктуры, механических свойств и термостабильности структуры и свойств биоинертных титана ВТ1-0 и циркония Э110 в наноструктурированном и ультрамелкозернистом состояниях, сформированных комбинированной интенсивной пластической деформацией, включающей *abc*-прессование в пресс-форме или без пресс-формы и многоходовую прокатку в ручьевых или гладких валках. Показано, что комбинированная интенсивная пластическая деформация позволяет получать заготовки титана и циркония в наноструктурированном и ультрамелкозернистом состояниях, что обеспечивает значительное повышение механических свойств, сопоставимых со свойствами титановых сплавов, например ВТ6, ВТ16. Для предела текучести и микротвердости для титана и циркония выполняется соотношение Холла – Петча.

Ключевые слова: титан ВТ1-0, цирконий Э110, наноструктурированное и ультрамелкозернистое состояние, комбинированный метод *abc*-прессования с прокаткой, микроструктура, механические свойства.

Введение

В большинстве случаев материалом для изготовления медицинских имплантатов служат титановые сплавы, обладающие достаточно высоким уровнем механических свойств. Однако титановые сплавы содержат токсичные для живого организма легирующие элементы, такие, как никель, алюминий, ванадий и др., присутствие которых может вызвать и вызывает в организме воспалительные и аллергические реакции [1]. В этом аспекте предпочтительными для применения являются вентильные биоинертные металлы – титан, цирконий, ниобий, тантал и их сплавы, обладающие уникальным комплексом физико-механических и биологических свойств [2–4]. Специальные температурно-деформационные обработки, к которым относятся и методы интенсивной пластической деформации (ИПД), такие, как равноканальное угловое прессование и его различные модификации, кручение под высоким давлением, всесторонняя ковка (*abc*-прессование), экструзия т.д. [5, 6], позволяют получать заготовки и изделия с наноструктурой и высокими механическими свойствами. По сравнению с крупнокристаллическим состоянием, создание объемной наноразмерной структуры позволяет кардинально повысить механические свойства металлических материалов, таких, как пределы текучести и прочности, твердость и микротвердость, износостойкость, сопротивление усталостному разрушению, циклическая долговечность и др. При этом характер формирующейся структуры и ее термостабильность зависят от применяемого метода или сочетания методов ИПД и их деформационно-температурных режимов [5–11]. Как правило, наноструктурированного состояния в металлах и сплавах удается достичь за счет комбинированных методов ИПД, например *abc*-прессования с прокаткой [6].

В работе представлены результаты исследования микроструктуры, механических свойств и их термостабильности для титана ВТ1-0 и циркония Э110 в наноструктурированном и ультрамелкозернистом состояниях, сформированных в результате комбинированной ИПД.

Объекты и методика эксперимента

В качестве материала исследования были выбраны технически чистый титан марки ВТ1-0 и цирконий, легированный ниобием (1мас. % Nb, сплав Э110). Исходное состояние в титане получали отжигом в аргоне при температуре 800 °С в течение 1 ч. В результате отжига было получено крупнозернистое состояние с равноосными зёрнами, средний размер которых был равен 25 мкм (рис. 1, а). Образцы циркония предварительно подвергались отжигу при температуре 580 °С в те-

¹ Работа выполнена при частичной финансовой поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН, проект 8.21, проект 5ФНМ-45; Программы фундаментальных исследований СО РАН, 2013–2016 гг., проект III.23.2.2. ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» 2012–2013 гг., соглашение № 8036.

чение 3 ч в вакууме. В рекристаллизованном состоянии микроструктура циркония Э110 представлена равноосными зернами α -Zr и частицами Nb, расположенными по границам и в теле матричных зерен. На микродифракционных картинах для исходного состояния имеются рефлексы от Nb, α -Zr и β -Zr. Средний размер зерен циркония составил 2,8 мкм, а частиц ниобия – 0,4 мкм (рис. 1, б). Исходное состояние циркония с таким средним размером зерна следует отнести к мелкозернистому.

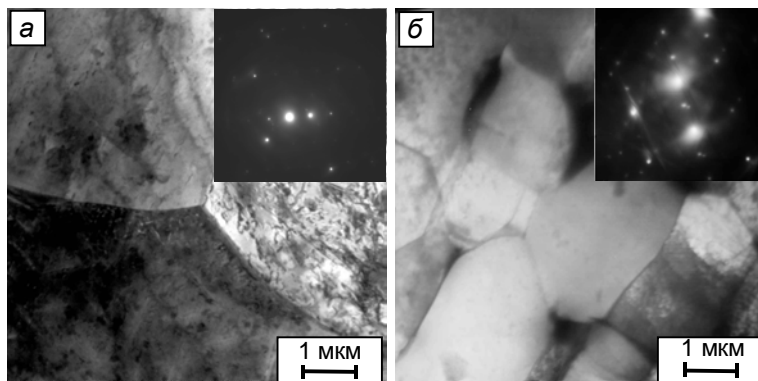


Рис. 1. Светлопольные электронно-микроскопические изображения микроструктуры с соответствующими микрофракциями технически чистого титана ВТ1-0 (а) и циркония Э110 (б) в крупнозернистом состоянии

Ультрамелкозернистую структуру в заготовках титана и циркония получали комбинированным методом ИПД, а именно свободным *abc*-прессованием в сочетании с многоходовой прокаткой в ручьевых или гладких валках. На первом этапе деформацию заготовки проводили на гидравлическом прессе со скоростью 10^{-3} – 10^{-1} с $^{-1}$. Каждый цикл при заданной температуре включал осадку на 40–50 %. После каждого цикла прессования заготовку поворачивали на 90° и затем подвергали следующему циклу. Для получения наноструктурированного состояния вместо *abc*-прессования применяли *abc*-прессование в пресс-форме [7]. В этом случае проводили осадку заготовки в пресс-форме с трех или четырехкратным последовательным изменением оси сжатия, что аналогично многоступенчатому *abc*-прессованию [12], в сочетании с прокаткой. При переходе к каждому следующему циклу прессования температуру заготовки при прессовании понижают ступенчато в интервале 500–400 °С.

На втором этапе заготовки деформировали прокаткой в ручьевых или гладких валках при комнатной температуре. Прокатка в ручьевых или гладких валках является необходимым условием, так как обеспечивает формирование однородной структуры по всему объему заготовки. Величина накопленной деформации при прокатке составила 90 %. После прокатки заготовки имели форму прутков или пластин. Готовые заготовки для снятия внутренних напряжений и увеличения пластичности подвергали отжигу в атмосфере аргона при температуре 300 или 350 °С.

Различные структурные состояния в титане с размером элементов структуры (зерна, субзерна и фрагмента) в интервале 0,2–32 мкм получали в результате часовых отжигов в интервале температур 350–900 °С титана, находящегося в наноструктурированном и ультрамелкозернистом состояниях. Для циркония состояния с различным размером структурных элементов в диапазоне 0,2–0,55 мкм получали за счет применения нескольких деформационных режимов обработки с различной степенью деформирования: *abc*-прессования и *abc*-прессования с последующей прокаткой [11].

Микроструктуру образцов исследовали с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Средний размер элементов структуры (зерен, субзерен, фрагментов) рассчитывали методом секущей [13]. Микроструктурные исследования и измерения микротвердости после *abc*-прессования и прокатки проводили в продольном сечении заготовок. Механические испытания на растяжение были проведены на испытательной машине «Инстрон». Микротвердость измеряли по Виккерсу на микротвердомерах ПМТ-3М и Duramin 5.

В результате двухэтапной ИПД и низкотемпературного отжига в заготовках титана формируется однородная зеренно-субзеренная наноструктура со средним размером элементов структуры менее 0,1 мкм (рис. 2, а). В случае отсутствия требований обеспечения предельно высоких механических характеристик титана ВТ1-0, на первом этапе прессование проводят в свободных усло-

виях без пресс-формы [8]. При этом средний размер элементов структуры для титана составляет более 0,1 мкм, что соответствует ультрамелкозернистому состоянию. На рис. 2, б приведено изображение микроструктуры титана в ультрамелкозернистом состоянии, сформированном при применении свободного *abc*-прессования без пресс-формы с последующей прокаткой со средним размером элементов структуры равным 0,2 мкм.

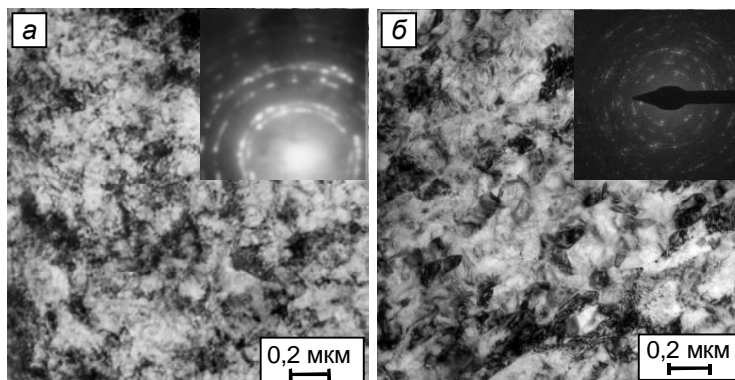


Рис. 2. Светлопольные электронно-микроскопические изображения микроструктуры с соответствующими микрофракциями наноструктурированного титана (а) и ультрамелкозернистого титана (б)

На рис. 3 представлена зависимость микротвердости титана от температуры и времени отжига для наноструктурированного титана. Стрелкой указано значение микротвердости для наноструктурированного титана. На рисунке также обозначена область термостабильности уровня микротвердости, которая соответствует температурному диапазону 250–300 °С, а временному диапазону – 1–3 ч. Полученные результаты позволяют говорить о верхнем пределе термостабильности механических свойств наноструктурированного и ультрамелкозернистого состояний титана при температурах до 300 °С. При более низких температурах (менее 40 °С) структура и механические свойства будут сохраняться в течение длительного времени. Установленный верхний предел термостабильности механических свойств (на примере микротвердости) титана в наноструктурированном и ультрамелкозернистом состояниях во многом и определяет его практическое применение как биоинертного высокопрочного материала для медицинских имплантатов [7, 9].

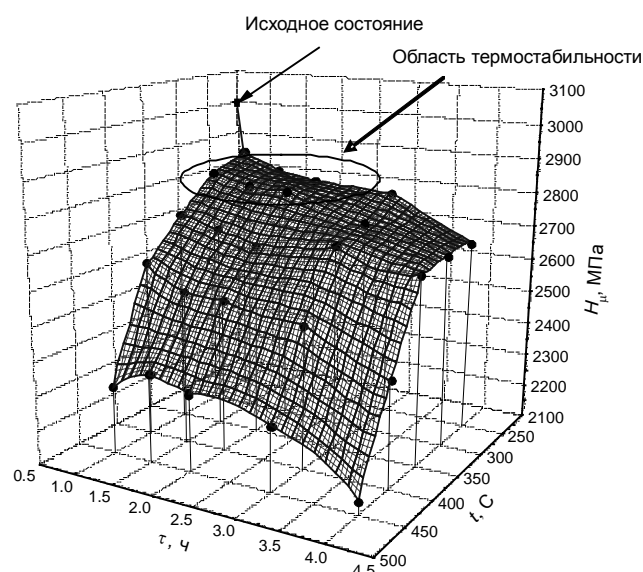


Рис. 3. Зависимость микротвердости ультрамелкозернистого титана от времени и температуры отжига

Кривые течения титана в наноструктурированном и крупнозернистом состояниях приведены на рис. 4. Видно, что наноструктурированное состояние обеспечивает пластичность до 8–10 %, а пределы текучести и прочности – соответственно до 1100 и 1160 МПа.

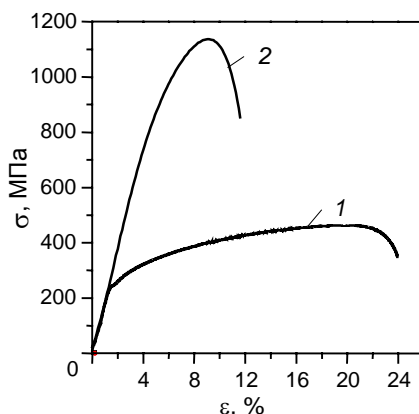


Рис. 4. Диаграмма растяжения титана в крупнозернистом (кр. 1) и наноструктурированном (кр. 2) состояниях

На рис. 5 представлена микроструктура циркония после свободного *abc*-прессования (без пресс-формы) в сочетании с многоходовой прокаткой до деформаций 75 и 90 %. Средний размер элементов структуры циркония, подвергнутого *abc*-прессованию и дополнительной прокатке до 75 % составил 0,36 мкм. На светлопольных изображениях просматриваются выделения Nb. На микродифракции выявлены группы рефлексов от основной фазы α -Zr и фазы Nb, а также выявляется вторичная фаза оксида циркония ZrO_2 . Средний размер зерен частиц ниобия уменьшился до 0,18 мкм по сравнению с исходным состоянием. Это свидетельствует о частичном растворении выделений ниобия при интенсивной пластической деформации в зернах циркония с образованием твердого раствора.

Микроструктура циркония после *abc*-прессования и дополнительной прокатки до 90 % более однородна по сравнению после прокатки в ручьевых валках до 75 %. В данном случае средний размер структурных элементов фазы циркония уменьшился до 0,2 мкм, а частиц ниобия – до 0,12 мкм. Расшифровка микродифракционной картины выявила также рефлексы основной фазы α -Zr и Nb и оксид циркония ZrO_2 .

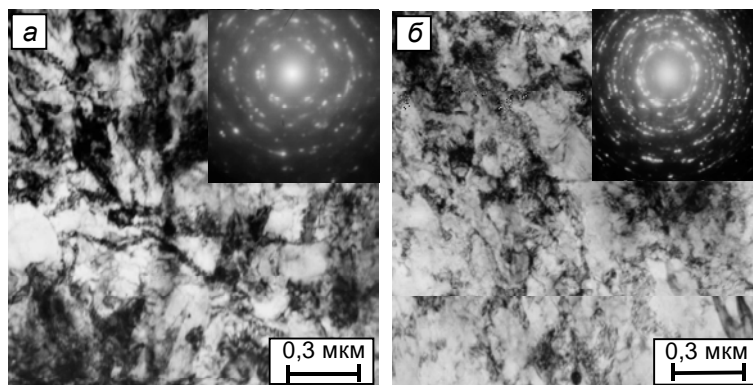


Рис. 5. Светлопольные электронно-микроскопические изображения микроструктуры с соответствующими микрофракциями циркония после ИПД: с прокаткой до 75 % (а); с прокаткой до 90 % (б)

Кривые течения для ультрамелкозернистого и мелкокристаллического исходного циркония приведены на рис. 6. Напряжение течения для ультрамелкозернистого циркония значительно выше по сравнению с мелкокристаллическим состоянием. Предел текучести равен 300 МПа, а предел прочности – 860 МПа. В то же время понижается предельная пластичность ультрамелкозернистого циркония, она равна 7 % при растяжении.

В таблице приведены данные по механическим свойствам заготовок титана и циркония в различных структурных состояниях: наноструктурированном, ультрамелкозернистом и крупнозернистом. Для сравнения в таблице приведены данные для сплавов ВТ6 и ВТ16, коммерчески чистого титана марки Grade 4, циркониевых сплавов Э110 и Э125, которые находят применение в медицине. Как видно из таблицы, реализация интенсивной пластической деформации комбинированным методом *abc*-прессования с последующими прокаткой и дорекристаллизационным отжигом позволяет получать заготовки титана и циркония в наноструктурированном и ультрамелкозернистом состояниях с высокими механическими свойствами, соответствующими свойствам титановых сплавов, например ВТ6 и ВТ16.

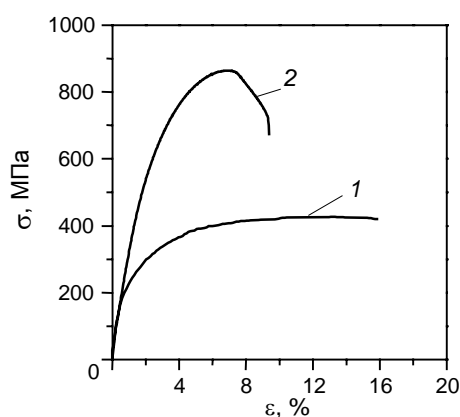


Рис. 6. Диаграмма растяжения циркония в мелкозернистом (кр. 1) и ультрамелкозернистом (кр. 2) состояниях

Механические характеристики титана, циркония и некоторых их сплавов

| Материал | $\sigma_{0,2}$, МПа | σ_b , МПа | σ_0 , МПа | δ , % | H_μ , МПа |
|---|----------------------|------------------|------------------|--------------|---------------|
| ВТ1-0, крупнозернистое состояние | 240 | 400 | 280 | 23 | 1800 |
| ВТ1-0, наноструктурированное состояние | 1100 | 1160 | 580 | 6 | 3000–3200 |
| ВТ1-0, ультрамелкозернистое состояние | 700 | 1000 | > 300 | 7 | 2700–2800 |
| Grade 4 | ≥ 480 | ≥ 550 | - | 15 | 2200 |
| ВТ-16 | 1000 | 1050 | - | >10 | 3400 |
| ВТ-6 | 1010 | 1100 | 570 | >6 | 3500 |
| Цирконий, легированный ниобием (1 мас. % Nb), крупнозернистое состояние | 200 | 430 | - | 15 | 1500 |
| Цирконий, легированный ниобием (1 мас. % Nb) ультрамелкозернистое состояние | 490 | 860 | - | >7 | 2600–2800 |
| Цирконий, легированный ниобием (2,5 мас. % Nb), крупнозернистое состояние | 280–380 | 450–570 | 380 | 25 | 1700 |

Примечание. $\sigma_{0,2}$ – предел текучести; σ_b – предел прочности; δ – относительное удлинение до разрушения при растяжении; σ_0 – предел выносливости при циклическом изгибе на базе $3 \cdot 10^6$ циклов; H_μ – микротвердость.

Уменьшение среднего размера элементов структуры металлов приводит к значительному увеличению уровня механических свойств, обычно объясняемому зернограничным упрочнением материала на основе соотношения Холла – Петча [14]. На рис. 7 приведены зависимости предела текучести и микротвердости от размера зерна d и $d^{-1/2}$ для титана. Полученные зависимости приведенных механических характеристик от размера зерна в степени $d^{-1/2}$ являются линейными, что свидетельствует о выполнении соотношения Холла – Петча для титана в исследованном интервале размеров зерен и элементов структуры (0,1–32 мкм).

Зависимость между величиной микротвердости и средним размером элементов структуры для циркония приведена на рис. 8. Как видно из рисунка, между величиной микротвердости и величинами d и $d^{-1/2}$ наблюдается линейная зависимость, что свидетельствует также о выполнении соотношения Холла – Петча в интервале зерен и элементов структуры 0,2–2,8 мкм. Отметим, что соотношение Холла – Петча дает количественное описание предела текучести или напряжения течения материала с уменьшением размера зерна. Отметим, что соотношение Холла – Петча выполняется

и для элементов структуры, а именно зерен, субзерен и фрагментов. Границы зерен, субзерен и фрагментов тормозят движение дислокаций, обеспечивая субструктурное упрочнение.

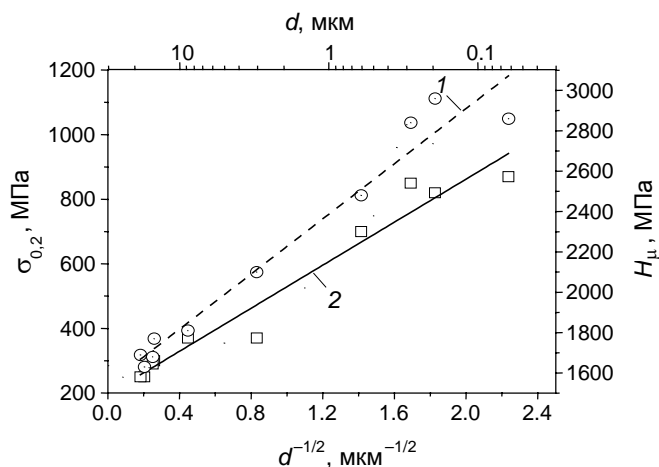


Рис. 7. Зависимости микротвердости (кр. 1) и предела текучести (кр. 2) от среднего размера элементов структуры d и $d^{-1/2}$ для образцов титана ВТ1-0

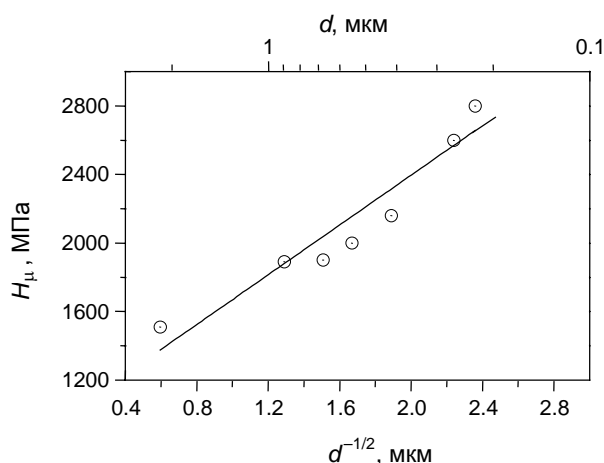


Рис. 8. Зависимость микротвердости от среднего размера элементов структуры d и $d^{-1/2}$ для образцов циркония Э110

Заключение

Комбинированный двухэтапный метод интенсивной пластической деформации, включающий *abc*-прессование в пресс-форме или свободное *abc*-прессование и многоходовую прокатку в ручьевых или гладких валках, позволяет получать заготовки титана и циркония в наноструктурированном и ультрамелкозернистом состояниях, что обеспечивает значительное повышение механических свойств, сопоставимых со свойствами сплавов, применяемых в медицине, например ВТ6, ВТ16. Для предела текучести и микротвердости образцов титана и циркония выполняется соотношение Холла – Петча в исследуемом интервале размеров зерен и элементов структуры.

Авторы признательны Г.П. Коробицыну, принимавшему участие в работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карлов А.В., Шахов В.П. Системы внешней фиксации и регуляторные механизмы оптимальной биомеханики. – Томск, 2001. – 478 с.
2. Mitsuo Niinomi, Masaaki, and Junko Hieda. // Acta Biomaterialia. – 2012. – V. 8. – P. 3888–3903.
3. Mohamed Abdel-Nady Gepreel and Mitsuo Niinomi // J. Mech. Behavior Biomed. Mater. – 2013. – V. 20. – P. 407–415.
4. Иванова М.С., Пирожкова М.А. // Российский стоматологический журнал. – 2008. – № 3. – С. 40–44.
5. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 398 с.

6. Сегал В.М., Резников В.И., Копылов В.И. и др. Процессы пластического структурообразования металлов. – Минск: Навука і тэхнша, 1994. – 232 с.
7. Шаркеев Ю.П., Ерошенко А.Ю., Братчиков А.Д. и др. // Нанотехника. – 2007. – № 3(11). – С. 81–88.
8. Ерошенко А.Ю., Шаркеев Ю.П., Толмачев А.И. и др. // Перспективные материалы. – 2009. – № 7. – С. 107–112.
9. Sharkeev Yu.P., Legostaeva E.V., Eroshenko A.Yu., et al. // Composite Interfaces. – 2009. – V.16. – P. 535–546.
10. Шаркеев Ю.П., Ерошенко А.Ю., Кукареко В.А. и др. // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2012. – № 8. – С. 60–63.
11. Sharkeev Yu.P., Eroshenko A.Yu., Kulyashova K.S., et al. // Materialwissenschaft und Werkstofftechnik. – 2013. – V. 44. – No. 2–3. – P. 198–204.
12. Шаркеев Ю.П., Поленичкин В.К., Белявская О.А., Поленичкин А.В., Шешуков С.И. Дентальный внутрикостный имплантат и абатмент для него // Патент № 2441621 РФ. Бюл. 2012. № 4. С. 98. Заявл. 16.08.2010. Оpubл. от 10.02.2012.
13. Салтыков С.А. Стереометрическая металлография. – М.: Металлургия, 1976. – 270 с.
14. Kozlov E.V., Koneva N.A., Trishkina L.I., and Zhdanov A.N. // Rus. Metallurgy (Metally). – 2010. – V. 4. – P. 264–267.

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
г. Томск, Россия

Поступила в редакцию 06.08.13.

**Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск, Россия

***Томский государственный архитектурно-строительный университет,
г. Томск, Россия

E-mail: sharkeev@ispms.tsc.ru

Шаркеев Юрий Петрович, д.ф.-м.н., профессор, зав. лаб. физики наноструктурных биокомпозитов;
Ерошенко Анна Юрьевна, к.т.н., науч. сотр. лаб. физики наноструктурных биокомпозитов;
Данилов Владимир Иванович, д.ф.-м.н., профессор, гл. науч. сотр. лаб. физики прочности;
Толмачев Алексей Иванович, гл. специалист, лаб. физики наноструктурных биокомпозитов;
Уваркин Павел Викторович, ведущ. технолог лаб. физики наноструктурных биокомпозитов;
Абзаев Юрий Афанасьевич, д.ф.-м.н., профессор каф. высшей математики.