

PACS numbers: 62.20.Qp, 62.23.St, 62.25.Mn, 81.07.Bc, 81.40.Ef, 87.85.jj, 87.85.Va

Формирование наноструктурированных состояний и связанных с ними улучшенных свойств материалов медицинского и технического назначения

Ю. Р. Колобов, М. Б. Иванов, Е. В. Голосов

*Научно-образовательный и инновационный центр
«Наноструктурные материалы и нанотехнологии»
Белгородского государственного университета,
ул. Победы, 85,
308015 Белгород, Россия*

Рассматриваются основные фундаментальные и технологические аспекты формирования структуры и свойств субмикрористаллических (СМК) и наноструктурированных (НС) металлических материалов воздействием интенсивной пластической деформации. Обсуждаются вопросы практического применения развитых на основе целенаправленного использования диффузионно-контролируемых процессов технологий получения субмикро- и наноструктурированных материалов медицинского и технического назначения с улучшенными служебными характеристиками. Анализируются преимущества использования метода микродугового оксидирования с применением электролитов с добавлением наногидроксиапатита (с размером кристаллов менее 100 нм) для формирования биопокрытий на поверхности медицинских имплантатов.

Розглянуто основні фундаментальні і технологічні аспекти формування структури та властивостей субмікрористалічних (СМК) і наноструктурованих (НС) металевих матеріалів впливом інтенсивної пластичної деформації. Обговорюються питання практичного застосування розвинутих на основі цілеспрямованого використання дифузійно-контрольованих процесів технологій одержання субмікро- та наноструктурованих матеріалів медичного й технічного призначення з покращеними службовими характеристиками. Аналізуються переваги використання методи мікродугового оксидування з застосуванням електролітів з додаванням наногідроксиапатиту (з розміром кристалів менше 100 нм) для формування біопокриттів на поверхні медичних імплантатів.

The basic fundamental and technological aspects of structure formation and properties of submicrocrystalline (SMC) and nanostructured (NS) metallic materials by severe plastic deformation are considered. Issues of practical appli-

cations of technologies developed on the basis of purposeful use of diffusion-controlled processes for fabrication of submicro- and nanostructured materials of medical and technical purposes with improved service characteristics are discussed. Advantages of application of the microarc oxidation using electrolytes with the addition of nanohydroxyapatite (with crystal sizes less than 100 nm) to form biocoatings on the surface of medical implants are analysed.

Ключевые слова: наноструктурированное состояние, технически чистый титан, биоактивное покрытие, наногидроксипатит.

(Получено 18 ноября 2010 г.)

Разработка новых конструкционных и функциональных материалов с улучшенными свойствами во многом определяется результатами фундаментальных исследований закономерностей формирования их структуры и природы физико-химических процессов, протекающих в материалах в реальных условиях эксплуатации. Особая роль во влиянии на физико-механические, химические, электрофизические и другие свойства материалов принадлежит внутренним поверхностям раздела (границам зерен (ГЗ), субзерен, фаз), а также свободным поверхностям и связанным с ними наличием пор и трещин. Поэтому увеличение протяженности границ при уменьшении размера кристаллитов и переход от обычных поликристаллических материалов к наноструктурированным ведет к принципиальному изменению в развитии процессов тепло- и электропереноса, пластической деформации и разрушения, дегградации структуры [1–5].

Выполненные в последние два десятилетия прошлого века фундаментальные исследования закономерностей формирования фрагментированных структур с образованием большеугловых границ зерен в ходе большой пластической деформации при обычных или повышенных температурах во многом определили прогресс в разработке современных методов получения субмикроструктурных (СМК) и наноструктурных (НС) металлов и сплавов воздействием пластической деформации [1–3].

В [1, 2] рассмотрены основные результаты исследований закономерностей формирования зеренно-субзеренных структур при воздействии интенсивной/большой пластической деформацией с целью уменьшения размера элементов структуры до наномасштабного уровня и увеличения доли большеугловых границ зерен (ГЗ) в зеренно-субзеренном ансамбле, состоящем из дислокационных малоугловых границ субзерен и большеугловых границ зерен.

Установлено, что целенаправленное увеличение доли большеугловых границ зерен в полигонизированной структуре за счет формирования большеугловых границ путем последовательного увеличения углов разориентировки на малоугловых границах субзерен при многократном чередовании прокатки (на небольшую степень

деформации) и последующего дорекристаллизационного отжига в чистых металлах (на примере Ni, Mo), не приводит к уменьшению размера элементов зеренно-субзеренной структуры ниже, чем 0,4–0,5 мкм. Это согласуется с имеющимися в литературе теоретическими оценками «насыщения» процесса «дробления» структурных элементов при достижении ими указанного интервала размеров [1]. На примере жаропрочных дисперсно-упрочненных сплавов системы Ni–3 об % HfO₂ (ThO₂ или Y₂O₃) показано, что указанный размер может быть уменьшен за счет имеющей место в таких сплавах корреляции размеров субзерен с расстоянием между частицами, принадлежащими интервалу размеров 400–500 Å (для спектра распределения частиц по размерам от 50 до 1500 Å, характерного для рассматриваемых сплавов). Такая корреляция возникает вследствие преимущественного (на начальных этапах описанной выше механико-термической обработки) формирования малоугловых границ на частицах из указанного выше интервала размеров.

Эффективными способами формирования зеренно-субзеренных структур с большой долей большеугловых границ и уменьшением размера элементов структуры являются: интенсивная пластическая деформация методами кручения под высоким давлением, равноканального углового прессования (РКУП) (в том числе с последующей прокаткой [2]); винтовая экструзия, всестороннее прессование в штамповой оснастке, винтовая экструзия в сочетании с обычной сортовой прокаткой. При использовании РКУП наноструктурированное состояние, отвечающее значительной (до 80% от общего числа) доле наноразмерных (менее 100 нм) зерен, как правило, удается сформировать в чистых металлах, лишь при использовании РКУП с противодавлением. В меньшей степени на практике для формирования СМК и НС состояний применяются методы воздействия взрывом, потоками заряженных частиц и другие.

В последние годы обнаружено, что в процессе интенсивной пластической деформации, в том числе некоторыми из перечисленных выше методов, в металлах и сплавах наблюдается образование микро- и нанопористости на границах зерен. Это приводит к существенному уменьшению сопротивления усталости указанных материалов в СМК и НС состояниях, хотя и не обнаруживается при испытаниях на активное растяжение.

Таким образом, созданные в последние десятилетия методы обработки воздействием пластической деформацией в основном базируются на идее сохранения формы модельного образца при накоплении большой пластической деформации.

Освоение для реальных практических применений результатов научно-исследовательских работ, посвященных проблеме достижения предельного измельчения зерен в металлических материалах с использованием воздействия пластической деформацией, столкну-

лось с серьезными трудностями, связанными со стоимостью обработки и производительностью, достигаемой в технологическом процессе. Кроме этого, возникли трудности при дальнейшем переделе наноструктурированных полуфабрикатов до требуемой номенклатуры промышленного сортамента (листы, прутки и т.п.) при условии сохранения наноструктуры, то есть без нагревов до высоких температур. В связи с этим авторы многих работ, посвященных созданию новых технологий, вернулись к поиску классических методов обработки металлов давлением, которые можно было бы использовать для формирования наноструктуры. К таким методам относятся, например, «конформ» процесс, представляющий «наматывания» за счет сил трения прутка на барабан прокатного стана с последующей экструзией или РКУП [6]. При этом, однако, была потеряна универсальность и адаптивность РКУ-прессования, но появилась возможность получения длинномерного прутка. К сожалению, сохранились другие трудности выполнения этой обработки: сложность в аппаратном исполнении, стоимость и износ оснастки.

Особенно актуальна проблема экономичности и производительности методов обработки воздействием пластической деформацией в тех случаях, когда необходимо получать образцы промышленного сортамента. Одним из примеров этого является получение СМК и НС нелегированного титана технической чистоты для использования в медицине.

Несмотря на многочисленные выполненные ранее работы по формированию субмикро- и наноструктуры в сплаве ВТ1-0 различными методами, малозатратное и высокопроизводительное малотоннажное производство указанного сплава в СМК и НС состояниях в работах автора с сотрудниками удалось реализовать именно с применением традиционных методов обработки металлов давлением. Было использовано сочетание радиально-сдвиговой, винтовой и сортовой прокатки, адаптированных ранее для прокатки труднодеформируемых сплавов на основе вольфрама и молибдена [7]. Эти методы являются широко распространенными и детально изученными [8]. Однако они не рассматривались ранее в материаловедческой литературе с точки зрения определения оптимальных траекторий и температурно-скоростных интервалов деформации, последовательности использования этих методов к задаче целенаправленного создания и последующего устранения неоднородности проработки сечений полуфабрикатов при получении субмикроструктурного и наноструктурного состояний в пластинах или прутках относительно небольшого размера, например для сплавов на основе титана.

Использование станов для радиально-сдвиговой и винтовой прокатки актуально еще и потому, что продуктом деформационной обработки является прутки с высокой точностью геометрических размеров. Такие станы унифицированы для выпуска прутка любого

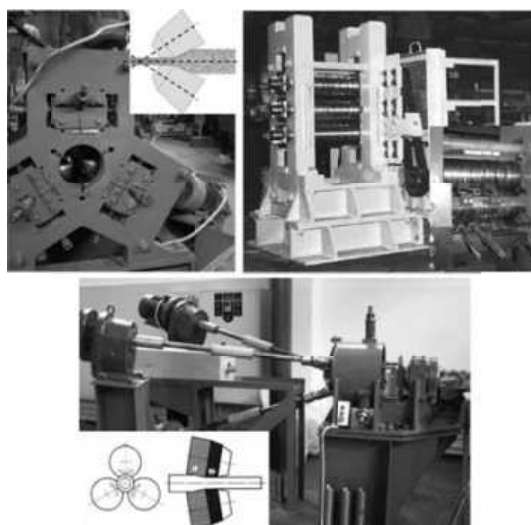


Рис. 1. *a* — стан винтовой прокатки МИСИС-10; *б* — стан сортовой прокатки ТРИО-450; *в* — стан радиально-сдвиговой прокатки РСШ14-40.

диаметра из заготовок достаточно широкого диапазона размеров. Применение указанных методов прокатки основано на использовании трехвалковых станов с грибовидными или чашевидными валками (рис. 1) [7, 8], позволяющими реализовать большие степени деформации за один проход (с коэффициентом вытяжки 1,2–5,0). Кроме того, при винтовой прокатке реализуется схема напряженного состояния, близкая к всестороннему сжатию с большими сдвиговыми деформациями. Наиболее интенсивные сдвиговые деформации локализуются в зоне пересечения линий скольжения металла — кольцевой зоне поперечного сечения, характерной для трехвалковой схемы. Использование такой схемы позволяет вести процесс с большим коэффициентом вытяжки за проход и обрабатывать труднодеформируемые материалы [7, 8].

Это успешно используется в металлургическом производстве сортового проката, в том числе титановых сплавов [1–3]. В работах автора с соавторами удалось путем сочетания радиально-сдвиговой, винтовой и сортовой прокаток получить однородную, глобулярную субмикроструктурную структуру со средним размером зерна $\cong 150$ нм (рис. 2) в прутках малого диаметра (6–8 мм) из титана технической чистоты (сплав ВТ1-0) с высоким уровнем механических свойств (табл. 1).

Размеры элементов структуры в таком титане изменяются, как правило, в пределах от 0,05 до 0,5 мкм (доля наноразмерных зерен $\cong 35\%$). Обсуждаемый метод обработки при использовании специальных режимов деформации позволяет получить более однородную

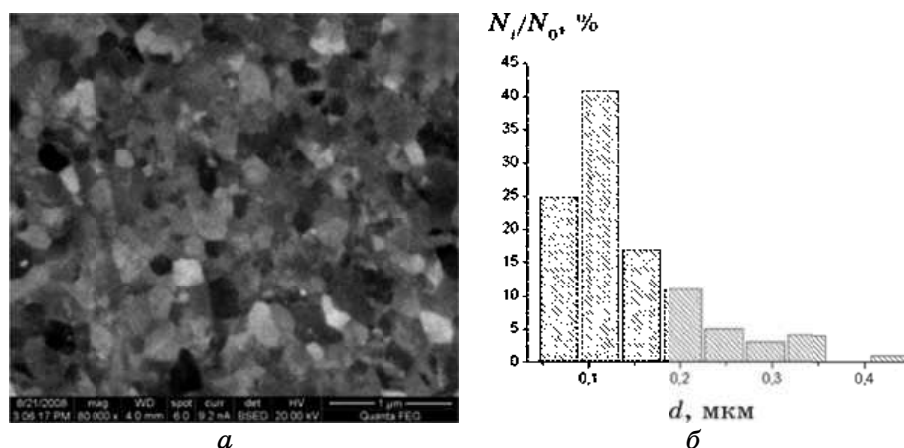


Рис. 2. *a* — типичная субмикроструктурная структура и *б* — гистограмма распределения зерен по размерам титана ВТ1-0, обработанного сочетанием радиально-сдвиговой, винтовой и сортовой прокаток. (N_i — число зерен i -го интервала; N_0 — общее число зерен) [3, 4].

ТАБЛИЦА 1. Механические свойства титановых сплавов.

	Grade-4*	ВТ1-0**	Наноструктурное состояние ВТ1-0	ВТ 6**
Предел прочности, МПа	700	460	950	970
Пластичность, %	28	27	18	17

*Производитель Pegguman Co., США.

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

наноструктуру, в которой размеры структурных элементов лежат в пределах от 30 до 300 нм, а средний размер составляет 90 нм (рис. 3), при этом доля зерен размером менее 100 нм составляет 64%.

Предел прочности при растяжении технически чистого титана ВТ1-0 в наноструктурном состоянии, полученном сочетанием радиально-сдвиговой, винтовой и сортовой прокаток, как видно из табл. 1, близок к соответствующему для высокопрочного титанового сплава ВТ6. Наиболее интересные результаты были получены при испытании на кручение готовых имплантатов — винтов для остеосинтеза. На рисунке 4 представлены зависимости крутящего момента от угла поворота при испытаниях на кручение винтов для остеосинтеза диаметром 4,5 мм, изготовленных из сплава ВТ16 (сплав системы Ti-Al-V-Mo), и рассматриваемого выше наноструктурного титана ВТ1-0.

Согласно результатам испытаний, винты из НС-сплава ВТ1-0 по прочности не уступают соответствующим из сплава ВТ16. При этом

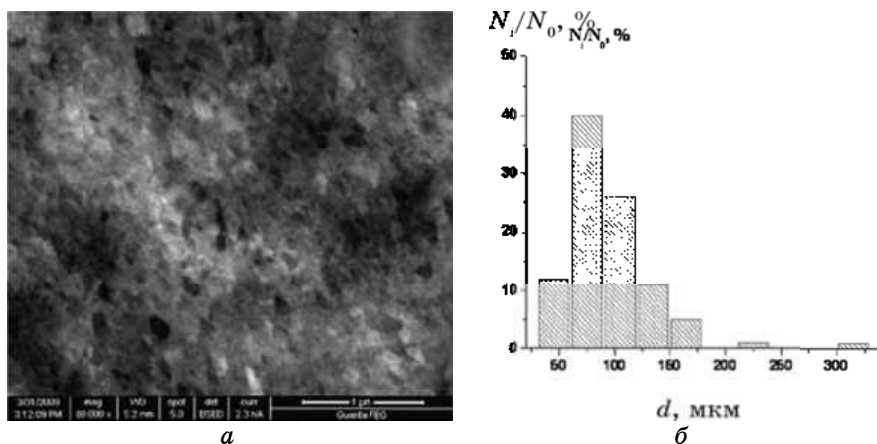


Рис. 3. *a* — микроструктура и *б* — гистограмма распределения по размерам зерен титана ВТ1-0, обработанного в предельно допустимых температурно-скоростных условиях деформирования при сочетании радиально-сдвиговой, винтовой и сортовой прокаток (N_i — число зерен i -го интервала; N_0 — общее число зерен) [3, 4].

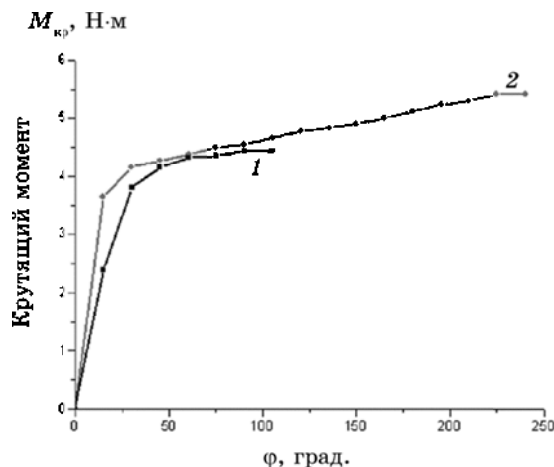


Рис. 4. Зависимость крутящего момента от угла поворота при испытаниях на кручение винтов для остеосинтеза диаметром 4.5 мм. Кривая 1 — сплав ВТ16 в крупнозернистом состоянии. Кривая 2 — технически чистый титан ВТ1-0 в наноструктурном состоянии [3].

винты из наноструктурированного титана демонстрируют чрезвычайно высокую пластичность (максимальный угол до разрушения при кручении).

Ресурс пластичности НС-титана является важнейшим показате-

лем надежности винтов из такого материала, т.к. в условиях реальной медицинской операции по протезированию разрушение винтов из обычного титанового сплава иногда происходит уже непосредственно при монтаже конструкции. Выполненные ранее испытания на мало- и многоцикловую усталость показали, что субмикросталлический и наноструктурный сплав ВТ1-0 имеет сопротивление усталости на уровне легированного сплава ВТ6 [2]. Полученные результаты позволяют рассматривать наноструктурный титан ВТ1-0 в качестве замены сплавов ВТ6 и ВТ16, а также для импортозамещения зарубежного сплава Grade-4, применяющегося в стоматологии.

Известно, что полуфабрикаты с субмикросталлической структурой, полученные воздействием интенсивной пластической деформацией при умеренных температурах, характеризуются высокими внутренними напряжениями, источниками которых являются границы зерен деформационного происхождения, дислокации и дислокационные субграницы. Наличие таких напряжений может приводить к короблению изделий и является серьезным препятствием для их использования в медицине. Наиболее простым способом снятия внутренних напряжений в металлическом полуфабрикате является нагрев и выдержка при определенной температуре. Эффективность отжига возрастает с увеличением температуры, однако для СМК- и НС-титана возможно выполнение отжигов только при температурах ниже начала процессов рекристаллизации.

На рисунке 5 показано, что в деформированном состоянии технически чистый титан ВТ1-0 характеризуется высокими остаточ-

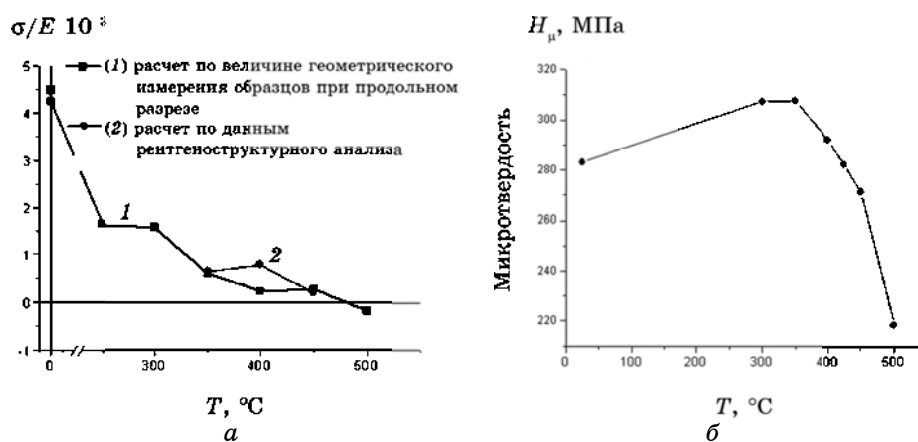


Рис. 5. *a* — зависимости величины остаточных напряжений от температуры отжига, рассчитанные по величине геометрического изменения образцов при продольном разрезе (кривая 1) и по данным рентгеноструктурного анализа (кривая 2); *б* — значение микротвердости [3, 4].

ными напряжениями первого рода, которые значительно уменьшаются в результате отжига при температурах не выше 350°C. Такой отжиг не только не приводит к уменьшению механических свойств (на примере микротвердости), но и, по-видимому, за счет процессов старения (этот эффект ранее обсуждался в [3, 4]) происходит некоторое упрочнение. В [3, 4] показано, что обсуждаемый эффект связан с выделениями частиц типа микрокарбидов с упорядоченным расположением слоев Ti–C.

К настоящему времени разработанные на основе описанных выше методов малозатратные и высокопроизводительные технологические процессы получения фасонных профилей и круглых прутков из титана ВТ1-0 с нано- и субмикроструктурной структурой использованы в технологии получения опытно-промышленных партий материалов для медицинских имплантатов в рамках реализации заданий Комплексного проекта Федеральной целевой программы Минобрнауки по теме «Разработка опытно-промышленных технологий получения нового поколения медицинских имплантатов на основе титановых сплавов». К настоящему времени указанные материалы успешно прошли клинические испытания и используются для производства имплантатов для травматологии на предприятии ГУП «Всероссийский научно-исследовательский и проектный институт медицинских инструментов» (г. Казань).

В настоящее время, в т.ч. в рамках указанного выше Комплексного проекта, выполняются работы по развитию методов формирования кальций-фосфатных покрытий на субмикроструктурном и наноструктурном титане и его сплавах в нескольких научно-исследовательских организациях России [3]. С этой целью разработаны методы синтеза нанокристаллического гидроксиапатита и электролитов на его основе [9]. В настоящее время композиционные биопокрытия, разрабатываемые в Центре наноструктурных материалов и нанотехнологий Белгородского госуниверситета, наносимые на наноструктурный титан методом микродугового оксидирования, в растворах с содержанием наногидроксиапатита успешно прошли первичный скрининг (оценку острой цитотоксичности и матриксных свойств поверхности) в ФГУ «Московский научно-исследовательский онкологический институт им. П. А. Герцена». Исследования лаборатории физиологии адаптационных процессов БелГУ *in vivo* показали, что биопокрытия при оперативном вмешательстве не вызывают реакций отторжения в живом организме. Об этом свидетельствует отсутствие активации иммунной системы, демонстрируемое данными по определению концентрации С-реактивного белка и интерлейкина 1 β в плазме крови животных после имплантации. Полученные результаты позволяют рекомендовать имплантаты на основе СМК- и НС-титана с микродуговыми кальций-фосфатными биоактивными покрытиями для выполнения клинических испытаний.

На примере титана, не содержащего вредных для живого организма легирующих элементов, показано, что повышенная диффузионная проницаемость по границам зерен позволяет реализовать технологические схемы формирования стабилизированных дисперсными частицами субмикроструктурных и наноструктурных состояний. Такие состояния обеспечивают высокие значения прочности, сопротивления усталостному разрушению при сохранении удовлетворительной пластичности. Это позволяет использовать разработанный материал для изготовления медицинских имплантатов.

Разработаны высокопроизводительные малозатратные способы формирования высокопрочного (при улучшенной пластичности) субмикроструктурного и наноструктурного состояний в нелегированном титане.

Создан опытно-промышленный участок по производству полуфабрикатов субмикроструктурного и наноструктурного медицинского титана промышленного сортамента в объеме сегодняшней потребности соответствующих предприятий РФ. Малое предприятие «Металл-деформ», созданное при Белгородском государственном университете, выпустило первые партии материала, из которого организацией ВНИПИМИ (г. Казань) изготовлены коммерческие партии медицинских имплантатов, поступившие в клиники РФ.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Р. Колобов, *Диффузионно-контролируемые процессы на границах зерен и пластичность металлических поликристаллов* (Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН: 1998).
2. Ю. Р. Колобов, Р. З. Валиев, Г. П. Грабовецкая и др., *Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов* (Новосибирск: Наука: 2001).
3. Yu. R. Kolobov, *Nanotechnologies of Russia*, 4, Nos. 11–12: 758 (2009).
4. Ю. Р. Колобов, А. Г. Липницкий, М. Б. Иванов, Е. В. Голосов, *Композиты и наноструктуры*, № 2 (2): 5 (2009).
5. Ю. Р. Колобов, Е. Н. Каблов, Э. В. Козлов и др., *Структура и свойства интерметаллидных материалов с нанофазным упрочнением* (Москва: Изд-во «МИСиС»: 2008).
6. Я. Е. Бейгельзимер, В. Н. Варюхин, Д. В. Орлов, С. Г. Сынков, *Винтовая экструзия — процесс накопления деформации* (Донецк: Фирма ТЕАН: 2003).
7. С. П. Галкин, Е. А. Харитонов, В. К. Михайлов, *Титан*, № 1 (12): 39 (2003).
8. С. П. Галкин, *Способ винтовой прокатки* (Патент РФ № 2293619 RU C1. 20.02.2007).
9. О. А. Дружинина, М. Б. Иванов, В. В. Сирота, М. А. Лазебная, Г. В. Храмов, Я. В. Трусова, Н. С. Сергеева, И. К. Свиридова, *Нано- и микросистемная техника*, № 2: 48 (2009).