

**На правах рукописи**



**Резяпова Луиза Рустамовна**

**МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И БИОСОВМЕСТИМОСТЬ  
НАНОСТРУКТУРНОГО ТИТАНА *GRADE 4*  
ДЛЯ МЕДИЦИНСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ**

**Специальность:**

**2.6.6. Нанотехнологии и наноматериалы**

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук**

**Уфа – 2023**

Работа выполнена в ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий»

Научный руководитель: заслуженный деятель науки РФ и РБ,  
доктор физико-математических наук, профессор,  
**Валиев Руслан Зуфарович**

Официальные оппоненты: **Салищев Геннадий Алексеевич**  
доктор технических наук, профессор  
Белгородский государственный университет  
(г. Белгород), лаборатория объемных  
наноструктурных материалов, руководитель;

**Шаркеев Юрий Петрович**  
доктор физико-математических наук, профессор  
ФГБУН «Институт физики прочности и  
материаловедения» СО РАН (г. Томск), лаборатория  
физики наноструктурных биокompозитов, главный  
научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Уральский федеральный университет имени  
первого Президента России Б.Н. Ельцина»,  
г. Екатеринбург

Защита диссертации состоится «20» 03 2024 г. в 10:00 часов на заседании  
диссертационного совета 24.2.479.14 на базе Федерального бюджетного  
образовательного учреждения высшего образования «Уфимский университет  
науки и технологий» по адресу: 450008, г. Уфа, ул. К. Маркса, 12.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального  
государственного бюджетного образовательного учреждения высшего  
образования «Уфимский университет науки и технологий» и на сайте  
<https://uust.ru/>.

Автореферат разослан «15» 01 2024 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
к.т.н., доцент



Е.В. Бобрук

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** В последние десятилетия в нашей стране и за рубежом большое внимание в медицине уделяется развитию и совершенствованию новых материалов и технологий их использования для имплантации, способствующих ускоренному заживлению и даже восстановлению костной ткани человека.

В настоящее время основное количество имплантатов в челюстно-лицевой хирургии (ЧЛХ) и стоматологии изготавливаются из металлических материалов, прежде всего титана и его сплавов. Преимущества титана, представленные хорошей биосовместимостью, высокой коррозионной стойкостью и низким модулем упругости по сравнению с другими металлическими материалами, обуславливают его наиболее предпочтительное применение. Однако чистый титан обладает относительно низкими прочностными свойствами. Легирование титана такими элементами как ванадий и алюминий способствует повышению механических характеристик, но оказывает токсичное воздействие на организм человека, приводя к негативным последствиям и как правило, нарушению качества его жизни.

В этой связи разработка инновационных подходов повышения прочностных характеристик титана при сохранении и особенно улучшении его коррозионных и биосовместимых свойств является весьма актуальной задачей.

### **Степень разработанности.**

Многочисленные исследования последних двух десятилетий показали, что эффективным методом повышения прочностных характеристик металлических материалов является применение интенсивных пластических деформаций (ИПД), позволяющих сформировать в объеме заготовок однородную ультрамелкозернистую (УМЗ) структуру с размерами зерен на наноуровне. Кроме того, формирование УМЗ структуры методами ИПД обычно сопровождается образованием и других наноструктурных особенностей таких как дислокационные субструктуры, наноразмерные выделения вторых фаз и сегрегации легирующих элементов на границах зерен.

В работах российских и зарубежных ученых было показано, что различными методами ИПД можно получать объемные заготовки титана *Grade 4* с УМЗ структурой и пределом прочности до 1100...1200 МПа.

Подобное увеличение прочностных характеристик технически чистого титана позволяет изготавливать имплантаты с конструкцией более миниатюрных размеров и уменьшить площадь хирургического вмешательства. Однако вопрос о природе столь высокой прочности технически чистого титана и возможностях управления его прочностными свойствами требует дальнейших исследований.

Управление механическими свойствами титана открывает возможность создания имплантатов с улучшенной конструкцией и повышенной биофункциональностью, позволяющих без опасения аллергических и негативных реакций со стороны организма, улучшить приживаемость и сократить время заживления в постоперационный период.

**Целью данной работы** является улучшение механических и биомедицинских свойств технически чистого титана *Grade 4* за счет его наноструктурирования методами интенсивной пластической деформации и демонстрация на этой основе возможности изготовления ряда медицинских имплантатов с повышенными конструкционными и функциональными характеристиками.

**Задачи исследования:**

1) Исследовать закономерности формирования наноструктуры и нанодисперсных частиц вторых фаз в титане *Grade 4* после обработок интенсивными пластическими деформациями.

2) Проанализировать вклады механизмов упрочнения в наноструктурном титане *Grade 4* и, на этой основе, дать научно-обоснованные рекомендации по режимам обработки методом равноканального углового прессования по схеме Конформ с дальнейшим волочением, улучшающих его механические свойства.

3) Исследовать влияние параметров резания на шероховатость поверхности полуфабрикатов-прутков из крупнозернистого и наноструктурного титана *Grade 4*, полученного равноканальным угловым прессованием по схеме Конформ с дальнейшим волочением.

4) Провести исследование конструкционных свойств при различных видах нагружения, а также остеоинтеграционных свойств *in vivo* опытных изделий-имплантатов типа пластин и винтов, изготовленных из наноструктурных полуфабрикатов титана *Grade 4*.

**Научная новизна:**

1. Установлено, что интенсивная пластическая деформация в сочетании с термическими обработками наряду с формированием в титане *Grade 4* наноструктуры с размером зерен  $\alpha$ -фазы  $100\pm 10$  нм, существенно изменяет распределение и морфологию наноразмерных частиц вторых фаз ( $\beta$ -фазы и интерметаллидов  $Ti_2Fe$ ), что оказывает существенное влияние на механические и функциональные свойства материала.

2. Анализ вкладов механизмов упрочнения наноструктурного титана *Grade 4* показал, что его высокопрочное состояние ( $\sigma_b = 1510\pm 30$  МПа) может быть достигнуто за счет дополнительного дисперсионного упрочнения наноразмерными частицами  $\beta$ -фазы, интерметаллидами  $Ti_2Fe$  и образованием сегрегаций легирующих элементов на границах зерен, с сохранением при этом высокой доли зернограницного упрочнения.

3. Установлено повышение механических свойств наноструктурного титана *Grade 4*, полученного с помощью равноканального углового прессования по схеме Конформ с дальнейшим волочением, обеспеченное наряду с формированием ультрамелкозернистой структуры выделениями нанодисперсных частиц вторых фаз –  $\beta$ -фазы титана и интерметаллида  $Ti_2Fe$ .

4. Наноструктурирование титана методами интенсивной пластической деформацией позволяет не только повысить его механические свойства, но и улучшает его обрабатываемость резанием при изготовлении прутков полуфабрикатов для медицинских изделий и дает возможность улучшить их конструкцию.

5. Показано, что медицинские имплантаты типа пластины и винта из нанотитана демонстрируют повышенные механические свойства при различных видах нагружения (испытания на растяжение, усталость и скручивание) и обладают ускоренной остеоинтеграцией за счет создания наноразмерной шероховатости после химического модифицирования поверхности.

#### **Теоретическая и практическая значимость работы:**

Теоретическая значимость работы заключается в том, что установленные закономерности формирования наноструктуры титана *Grade 4* с наноразмерными частицами вторых фаз (частиц  $\beta$ -фазы с размером  $90\pm 10$  нм и интерметаллидов  $Ti_2Fe$  с размером  $22\pm 2$  нм) имеют фундаментальную ценность для титановых сплавов и разработки режимов их термомеханической обработки, приводящей к сверхпрочному состоянию (от  $\sigma_B = 680\pm 10$  МПа до  $\sigma_B = 1510\pm 30$  МПа).

Практическая значимость работы заключается:

– в научно-обоснованных режимах термомеханической обработки, включающей последовательное применение термических обработок, равноканального углового прессования по схеме Конформ и волочения, улучшающих механические свойства полуфабрикатов – прутков, пригодных для изготовления изделий имплантатов в виде пластин и винтов, и их миниатюризации;

– в результатах исследования механической обработки прутковых полуфабрикатов титана *Grade 4*, представляющих практический интерес в связи с возможностью повышения ее производительности за счет увеличения скорости резания для наноструктурного титана по сравнению с крупнозернистым титаном с целью достижения минимальной шероховатости  $Ra$  ( $0,3\pm 0,03$  мкм) обработанной поверхности;

– в улучшении эксплуатационных свойств и ускорении процессов остеоинтеграции имплантатов в виде пластин и винтов для челюстно-лицевой хирургии, изготовленных из наноструктурного титана *Grade 4*.

#### **Методология и методы исследования.**

При выполнении работы использовалось современное аналитическое оборудование, стандартизированные методики проведения испытаний, корректное применение положений физического материаловедения. Исследование носило экспериментально-теоретический характер.

Химический состав исследуемого материала определяли с помощью оптико-эмиссионного спектрометра. Образцы наноструктурного титана получали методами интенсивной пластической деформации кручением и равноканальным угловым прессованием по схеме Конформ с дальнейшим волочением. Микроструктурные исследования проводили при помощи растровой (РЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и методом атомно-силовой микроскопии. Фазовый состав определяли с помощью дифрактометра и энергодисперсионной спектроскопии. Механические свойства определяли разрушающими методами контроля. Модификация поверхности осуществляли методами химического травления. Биомедицинские характеристики исследовали *in vivo*.

### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Закономерности формирования нанодисперсных частиц вторичных фаз ( $\beta$ -фазы размером  $90\pm 10$  нм и интерметаллида  $Ti_2Fe$  размером  $22\pm 2$  нм) в титане *Grade 4* в результате фазовых превращений при последовательном применении методов интенсивной пластической деформации (интенсивная пластическая деформация кручением, равноканальное угловое прессование по схеме Конформ) и термических обработок.

2. Вклад нанодисперсных частиц в упрочнение наноструктурного технически чистого титана *Grade 4*, полученного интенсивными пластическими деформациями в сочетании с термическими обработками, обеспечивающий в совокупности с другими упрочняющими механизмами, наиболее высокую прочность материала.

3. Результаты исследования влияния режимов резания на параметры шероховатости полуфабрикатов имплантатов из крупнозернистого и наноструктурного титана *Grade 4*, показывающие возможность достижения минимальной шероховатости  $Ra$  ( $0,3\pm 0,03$  мкм) нанотитана при повышенной скорости резания.

4. Результаты исследования эксплуатационных свойств, а также *in vivo* исследований опытных имплантатов в виде пластины и винтов из нанотитана для челюстно-лицевой хирургии, демонстрирующие более высокие механические свойства и скорость остеоинтеграции по сравнению с серийно изготавливаемыми изделиями.

**Степень достоверности и апробация результатов.** Достоверность полученных результатов и выводов обеспечивается использованием современного аналитического оборудования, стандартизированных методик проведения испытаний, корректным применением положений физического материаловедения и подтверждается положительными результатами *in vivo* экспериментов опытных образцов-имплантатов из нанотитана.

Основные результаты, изложенные в диссертационной работе, были доложены автором и обсуждены на XX Международной научно-технической Уральской школы-семинара металлургов – молодых ученых (г. Екатеринбург, 2020); V Международной научно-технической конференции «Мавлютовские чтения» (г. Уфа, 2021); III Международной школе-конференции «Получение, структура и свойства высокоэнтропийных материалов» (г. Екатеринбург, 2021); X Международной школе «Физическое материаловедение» (г. Тольятти, 2021); девятой Международной конференции «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов» (г. Москва, 2021); XXI Международной научно-технической Уральской школы-семинара металлургов - молодых ученых (г. Екатеринбург, 2022); Всероссийской научной конференции с международным участием «IV Байкальский материаловедческий форум» (г. Улан-Удэ, 2022).

Результаты работы по исследованию и получению высокопрочного наноструктурного титана для производства дентальных имплантатов использованы и внедрены в производственной деятельности ООО «НС Технология».

Работа проводилась в рамках выполнения проектов РФФИ междисциплинарный № 20-63-47027 «Разработка и исследование наноструктурных металлов и миниатюризация медицинских изделий» и № 22-19-00445 «Ультрамелкозернистые гетерогенные легкие сплавы с превосходной прочностью, пластичностью и ударной вязкостью».

**Личный вклад автора.** Данная работа является законченной научно-квалификационной работой, направленной на решение задачи повышения прочностных характеристик титана медицинского применения без ухудшения его коррозионных и биосовместимых свойств. Автор принимал непосредственное участие в постановке задач, получении и анализе результатов, обработке экспериментальных данных, подготовке всех публикаций, является корреспондирующим автором в 3 статьях, рецензируемых изданий *Scopus* и *Web of Science*. Все экспериментальные результаты получены непосредственно автором и при его непосредственном участии (в совместных работах по обработке резанием прутков титана *Grade 4* и механических испытаниях медицинских опытных изделий в виде пластин и винтов и испытаниях *in vivo* и механической обработки прутков титана *Grade 4*).

Автор выражает глубокую благодарность д.т.н. Клевцову Г. В. (ТГУ), д.м.н. Матчину А. А. (ОрГМУ), д.т.н. Песину М. В. (ПНИПУ), д.м.н. Миначову Т. Б. (БГМУ), Мустафину Р. Т. (ООО «НаноMeT») за совместные работы.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 20 научных работ, из них 5 работ в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, 4 работы входит в международные базы цитирования *Web of Science* и *Scopus*, и 13 тезисов.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация изложена на 118 страницах, содержит 60 рисунков, 24 таблицы, состоит из введения, пяти глав, основных результатов и выводов, списка из литературы из 162 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** описано состояние проблемы, обоснована актуальность выбранной темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, положения, выносимые на защиту.

**Первая глава** посвящена анализу материалов, применяемых для изготовления медицинских имплантатов. Показано, что одним из наиболее перспективных металлов, в качестве материала имплантатов различного назначения, является технически чистый титан. Он обладает рядом уникальных свойств, например, низкой плотностью и отличными показателями биосовместимости. Однако прочностные свойства чистого титана значительно уступают аналогичным показателям титановых сплавов, что ограничивает его обширное применение.

В данной главе также рассмотрены основные методы ИПД, используемые для формирования УМЗ и наноструктуры. Недавние исследования и разработки убедительно демонстрируют, что наноструктурированный технически чистый титан

является весьма перспективным материалом для биомедицинских применений. Формирование в нем УМЗ структуры с размером зерен в нано и/или субмикронном диапазоне, используя методы интенсивной пластической деформации, позволяет достигнуть очень высокой прочности ( $\sigma_B > 1200$  МПа) и усталостной долговечности, значения которых заметно выше, чем в титановых сплавах, что весьма важно для создания медицинских имплантатов улучшенной конструкции. Более того, отсутствие значительного количества легирующих элементов в технически чистом титане делает этот материал наиболее привлекательным для обеспечения его повышенной остеоинтеграции. Опубликованные данные *in vitro* исследований поддерживают такую тенденцию. В то же время, имеются лишь первые прецизионные *in vivo* исследования оценки остеоинтеграционных свойств нанотитана. Вместе с тем известно, что лучшие остеоинтеграционные свойства тесно связаны с поверхностной модификацией материала, созданием специфического рельефа и/или нанесения биоактивного покрытия. Однако для наноструктурных материалов, в том числе нанотитана, влияние поверхностной модификации на их биофункциональность практически не изучено.

На основании этого была сформулирована **цель и задачи** исследования.

Во **второй главе** приведены исходный материал и описание методик проведения исследований. В качестве материала исследования использовался технически чистый титан *Grade 4* в виде горячекатаных прутков, изготовленных на ПАО «Корпорация ВСМПО-АВИСМА» г. Верхняя Салда.

Формирование опытных образцов с наноструктурой осуществлялось методом интенсивной пластической деформации кручением (ИПДК) на оригинальной научной установке «СКРУДЖ-200» при удельном сжимающем давлении 6 ГПа. Скорость вращения подвижного бойка при ИПДК составляла 0,2 об/мин. Длинномерные промышленные прутки с наноструктурой были получены методом равноканального углового прессования по схеме Конформ (РКУП-К) с последующим волочением. РКУП-К осуществляли по следующему режиму: температура деформации 200 °С, угол пересечения каналов 120 °, маршрут деформации Вс, количество проходов – 4 прохода. Эти работы проводились совместно в НИИ ФПМ «УУНиТ» и ООО «Наномет».

Исследования микроструктуры образцов в различном состоянии проводили на фольгах с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) *JEOL JSM-6490LV* и просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) *JEOL JEM-2100*. Средний размер структурных элементов рассчитывали с помощью компьютерной программы «*GrainSize*», путем усреднения не менее 100 замеров.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с использованием рентгеновского дифрактометра *Bruker D2 Phaser* на *CuK $\alpha$*  излучении ( $\lambda=0,1540562$  нм) и с помощью дифрактометра *Rigaku Ultima IV* на *CuK $\alpha$*  излучении в пределах углов рассеяния  $2\theta$  от 25 до 95°.

Микротвердость образцов по методу Виккерса определяли на автоматическом микротвердомере *EmcoTest «DuraScan-50»*. Максимальная прикладываемая нагрузка



на индентор составляла 0,98 Н, время выдержки 10 с. Для расчета среднего значения микротвердости брали не менее сорока измерений диагоналей отпечатков.

Механические испытания на одноосное статическое растяжение проводили в соответствии с методикой, описанной в ГОСТ 1497-84 «Металлы. Методы испытаний на растяжение» на электромеханической испытательной машине *Instron 5982* при комнатной температуре. Начальная скорость деформации образцов составляла  $10^{-3} \text{ с}^{-1}$ .

Механические испытания образцов имплантатов проводились в ФГБОУ ВО «ТГУ» (г. Тольятти). Испытания пластин на одноосное растяжение и усталостные испытания проводились на установке *Instron ElectroPuls E1000* до момента разрушения пластин. Механические испытания на скручивание винтов проводилось на испытательной машине КТЦ-405-20-0,5 в соответствии с требованиями ГОСТ Р 50581-93 (ИСО 6475-89) и ГОСТ Р 50582-93 (ИСО 2835-91)

Механическая обработка прутков резанием проводилась в ФГАОУ ВО «ПНИПУ» (г. Пермь) на высокотехнологичном токарно-винторезном станке *JET GH-1640 ZX*, с использованием режущего инструмента в виде пластины *CNMG 160608-46*. Частота вращения заготовки ( $n$ ) варьировалась в диапазоне от 660 до 1800 (об/мин), глубина резания ( $t$ ) изменялась от 0,05 до 0,3 мм, а подача ( $s$ ) 0,06 – 0,23 мм/об. Соответственно, скорость резания ( $V$ ) составляла 9,4 и 25,4 м/мин. Измерения шероховатости прутков проводились на профилограф-профилометре *Mitutoyo SurfTest SJ-210*.

Модификацию поверхности образцов-имплантатов проводили с помощью методов механического полирования и химического травления. Рельеф поверхности опытных образцов-имплантатов изучали с помощью сканирующего зондового микроскопа *NT-MDT Integra Prima*.

Биомедицинские характеристики образцов-имплантатов исследовались *in vivo* в совместных работах в рамках взаимодействия Евразийского научно-образовательного центра на базе ФГБОУ ВО «Башкирский государственный медицинский университет» и ФГБОУ ВО ОрГМУ.

В третьей главе представлены результаты исследований особенностей формирования наноструктуры технически чистого титана Grade 4 после термомеханической обработки с применением метода ИПДК.

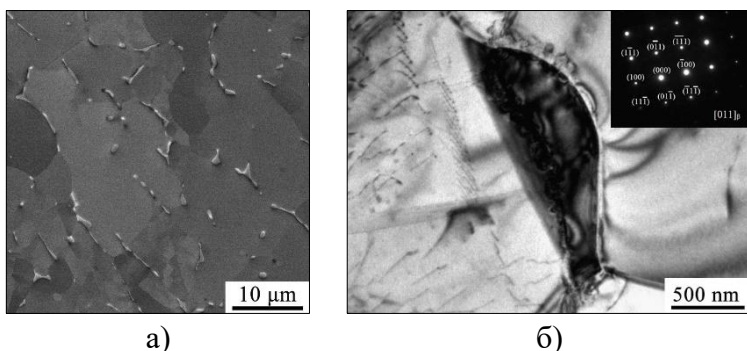


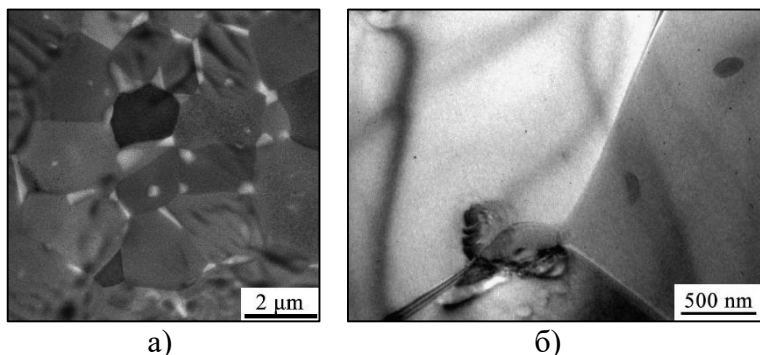
Рисунок 1 – Микроструктура исходного горячекатаного титана *Grade 4*, наблюдаемая в РЭМ (а) и ПЭМ (б)

В исходном горячекатаном состоянии зерна имели глобулярную форму со средним размером  $8,3 \pm 0,9 \text{ мкм}$  (рис. 1, а).

По границам зерен наблюдались отдельные локальные протяженные (2-3 мкм) выделения частиц  $\beta$ -фазы шириной около 1 мкм (рис. 1, б) и частицы, округлой формы с размерами менее 0,6 мкм (рис. 1)

в теле зерен. Определенный с помощью энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) на ПЭМ химический состав частиц показал в них наличие титана и железа.

ИПДК привела к измельчению зерен до  $80\pm 10$  нм и увеличению плотности дислокаций. При этом на электронограммах наблюдались дифракционные кольца от  $\alpha$ - и  $\omega$ - фаз.



а)

б)

Рисунок 2 – Микроструктура титана *Grade 4* после ИПДК+700, наблюдаемая в РЭМ (а) и ПЭМ (б)

Последующая термическая обработка при  $700\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 30 минут, привела к распаду  $\omega$ -фазы и развитию процессов рекристаллизации. Помимо формирования и роста новых зерен, наблюдалось увеличение и в размерах наночастиц до  $350\pm 30$  нм (рис. 2).

Повторная обработка методом ИПДК вновь привела к измельчению структуры, формированию  $\omega$ -фазы и увеличению плотности дефектов, а последующий низкотемпературный отжиг при  $350\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 30 минут привел к релаксации структуры, распаду  $\omega$ -фазы, с сохранением нанодисперсных размеров интерметаллидов и частиц  $\beta$ -фазы.

На рентгенограммах горячекатаного титана *Grade 4*, после ИПДК+700 и после ИПДК+700+ИПДК+350 помимо пиков от  $\alpha$ -фазы присутствуют пики, принадлежащие  $\beta$ -фазе и интерметаллиду  $\text{Ti}_2\text{Fe}$ . При этом после ИПДК+700+ИПДК+350 пики, принадлежащие интерметаллиду, наименее выражены, по сравнению с титаном в горячекатаном состоянии, что говорит об уменьшении количества объемной доли данной фазы, а пики от  $\beta$ -фазы наоборот наиболее выражены, что по-видимому связано с увеличением ее объемной доли. Высокие давления, присутствующие при обработке ИПДК, способствовали образованию метастабильной  $\omega$ -фазы титана после ИПДК и после ИПДК+700+ИПДК обработок.

Таким образом, термомеханическая обработка, включающая в себя чередование ИПДК с различными видами отжигов, привела к увеличению количества нанодисперсных частиц в материале. С помощью полученных в различных состояниях снимков ПЭМ и РФА методом малоуглового рентгеновского рассеяния были определены структурные параметры титана *Grade 4*: средний размер зерен ( $d_{\text{зерен}}$ ), общая плотность дислокаций ( $\rho$ ), средний размер ( $d_{\text{ср.}}$ ) и объемная доля ( $f$ ) вторых фаз (таблица 1).

Структурные параметры технически чистого титана *Grade 4* в различных состояниях существенно отличаются и оказывают разное влияние на прочностные свойства материала (рис. 3). Как показали расчеты, наибольший вклад в упрочнение нанотитана *Grade 4* во всех состояниях вносят зернограничный и дислокационный механизмы.

Таблица 1 – Структурные параметры технически чистого титана *Grade 4* после различных обработок

Состояние	$d_{\text{зерен}}$ , мкм	Общая плотность дислокаций, $\rho$ , $M^{-2}$	$d_{\text{ср.}, Ti_2Fe}$ , нм	$d_{\text{ср.}, \beta\text{-фазы}}$ , нм	$f$ , $\beta$ -фаза, %	$f$ , $Ti_2Fe$ , %	$f$ , $\omega$ -фаза, %
Горячекатаный	8,3±0,9	$\approx 2,4 \times 10^{14}$	560±40	500±50	1,1±0,5	1,1±0,5	0
ИПДК	0,08±0,01	$\approx 1,9 \times 10^{15}$	29±2	80±10	0,4±0,2	1,1±0,5	9,6±0,5
ИПДК+700	2,3±0,1	$\approx 1,9 \times 10^{14}$	140±10	350±30	2,5±0,5	3±0,5	0
ИПДК+700+ИПДК	0,07±0,01	$\approx 1,2 \times 10^{15}$	22±2	70±10	3±0,5	1,5±0,5	28±3
ИПДК+700+ИПДК+350	0,1±0,01	$\approx 2,1 \times 10^{14}$	22±2	90±10	3±1	1,1±0,1	0

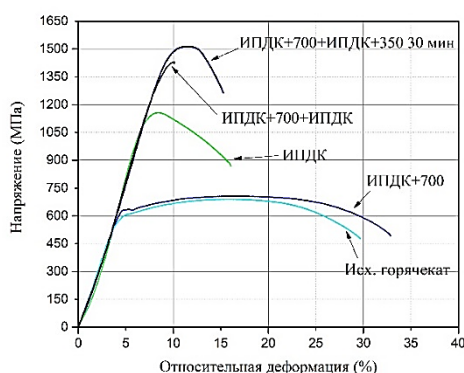


Рисунок 3 – Кривые напряжение-деформация титана *Grade 4* после различных обработок

После обработки титана *Grade 4* по режиму ИПДК + отжиг 700 °С + ИПДК удалось достигнуть высоких показателей прочности за счет измельчения зерна, высокой плотности дислокаций и значительной объемной доли вторых фаз. Однако в данном состоянии наблюдалась крайне низкая пластичность. Отжиг при 350 °С позволил снизить уровень внутренних напряжений за счет аннигиляции высокой плотности дефектов кристаллической решетки и распада  $\omega$ -фазы, что привело к заметному росту пластичности.

Одновременно с этим наблюдался и рост прочности, связанный со вкладом в упрочнение наноразмерных частиц  $\beta$ -фазы и интерметаллидов  $Ti_2Fe$ , с сохранением при этом высокой доли зернограничного упрочнения. Дополнительный вклад в высокую прочность нанотитана очевидно также вносит механизм упрочнения, связанный со структурой границ зерен и наличием зернограничных сегрегаций, но его природа требует дополнительных исследований. Таким образом, после термомеханической обработки технически чистого титана *Grade 4* по режиму: ИПДК + отжиг 700 °С + ИПДК + отжиг 350 °С удалось достигнуть рекордной прочности ( $\sigma_b \approx 1500$  МПа) со значительной пластичностью ( $\varepsilon \approx 9.5$  %).

Исследование влияния термомеханической обработки на структуру и свойства титана *Grade 4*, рассмотренное в Главе 3, объясняет повышение его прочностных свойств на лабораторных образцах. В **четвертой главе** представлены результаты исследования структуры и свойств объемных заготовок из нанотитана в виде прутков заданных размеров, полученных методом РКУП-К с дальнейшим волочением, предназначенных для изготовления опытных имплантатов.

При изучении структуры горячекатаного состояния титана *Grade 4* в Главе 3 были выявлены протяженные выделения вторых фаз, размер которых достигал нескольких микрометров. В случае с термомеханической обработкой лабораторных образцов, при чередовании ИПДК и последующих отжигов, измельчение вторых фаз

происходило из-за прикладываемых высоких давлений. Однако, аналогичные степени деформации не удастся достигнуть при использовании РКУП-К. В этой связи, перед реализацией процесса РКУП-К провели предварительную термическую обработку в виде отжига при температуре 650 °С с целью формирования однородного твердого раствора.

Получение объемных заготовок было проведено по режиму, разработанному в НИИ ФПМ, который обеспечивает максимальные прочностные свойства. Данный режим заключается в использовании РКУП-К, для уменьшения размера зерна, и последующего волочения, с целью дополнительного упрочнения и достижения заданных размеров прутков. РКУП-К с последующим волочением проводилось при температуре 200 °С, что позволило примесным атомам выделиться из твёрдого раствора в виде мелких частиц.

Сочетание РКУП-К и волочения привело к заметному измельчению зерен (рис. 4). Микроструктура в поперечном сечении состояла из зерен/субзерен с размером  $117\pm 26$  нм (рис. 4, а). В продольном направлении структура приобрела полосовой характер (рис. 4, б). Ширина полос составляла  $103\pm 21$  нм, а длина достигала 1-2 мкм. Многочисленные рефлексы по окружностям на картинах микродифракций, подтвердили образование УМЗ структуры и преимущественно высокоугловую разориентировку границ зерен (рис. 4, а, б). На темнопольных снимках наблюдались нанодисперсные частицы, размером  $12\pm 4$  нм (рис. 4, в). Анализ дифракционных картин выявил их «одинокые» рефлексы, но не подлежащие идентификации.

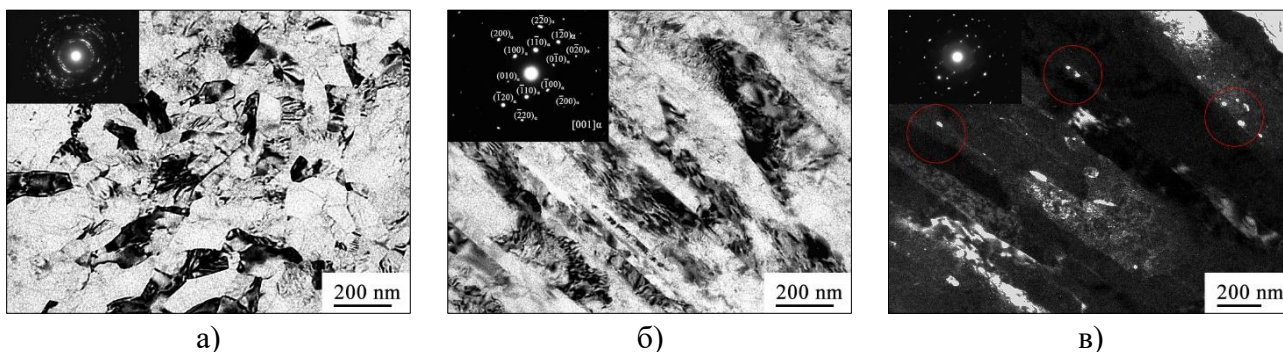


Рисунок 4 – Изображение микроструктуры титана *Grade 4* после РКУП-Конформ с дальнейшим волочением (ПЭМ): а) светлопольное изображение в поперечном сечении; б) светлопольное изображение в продольном сечении с микродифракционной картиной; в) темнопольное изображение в продольном сечении

Результаты РФА показали, что РКУП-К с дальнейшим волочением создает в материале повышенное количество дефектов и искажений кристаллической решетки, выражающееся в уширении дифракционных пиков. В данном состоянии присутствовали пики, принадлежащие  $\beta$ -фазе и интерметаллиду  $Ti_2Fe$ , аналогично найденным фазам в исходном горячекатаном состоянии и после термомеханической обработки, рассмотренных в 3 Главе.

Оценка параметров решетки  $\alpha$ -фазы показала, что в исходном крупнозернистом (КЗ) титане параметры решетки составляют  $a = 0,29531$  нм,  $c = 0,46930$  нм. В результате обработки ИПДК+700+ИПДК+350 параметры решетки уменьшались и

стремились к значениям, характерным для чистого титана (BT1-0):  $a = 0,29526$  нм,  $c = 0,46894$  нм. Как известно, наличие железа в твердом растворе титана приводит к росту периода решетки. Обнаруженное уменьшение периода решетки свидетельствует об обеднении матрицы титана железом. При реализации РКУП-К с дальнейшим волочением, параметр решетки  $a$  увеличился и составил  $a = 0,29583$  нм, а параметр  $c$  уменьшился до значений  $c = 0,46956$ .

Объемная доля вторых фаз приблизительно одинакова после обеих термомеханических обработок. Однако средний размер частиц вторых фаз после ИПДК+700+ИПДК+350, равный  $17,5 \pm 10$  нм, больше, чем после РКУП-К с дальнейшим волочением =  $12 \pm 4$  нм, что вероятнее всего связано с введением перед РКУП-К предварительного отжига при  $650$  °С.

Прочностные характеристики после ИПДК+700+ИПДК+350 выше, чем после РКУП-К и дальнейшего волочения (табл. 2), что связано очевидно, как с особенностями микроструктуры, так и типом исследуемых образцов.

Действительно, после термомеханической обработки, включающей ИПДК, образцы были вырезаны в поперечном направлении, после РКУП-К с волочением – в продольном направлении.

Таблица 2 – Механические свойства титана *Grade 4* в различных структурных состояниях

Состояние	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma_b$ , МПа	$\varepsilon$ , %
Горячекатаный	$500 \pm 40$	$680 \pm 10$	$23,9 \pm 1,4$
ИПДК+700+ИПДК+350	$1340 \pm 20$	$1510 \pm 30$	$9,5 \pm 2,0$
РКУП-К + волочение	$960 \pm 25$	$1230 \pm 5$	$8 \pm 1$

Таким образом, наличие железа в технически чистом титане *Grade 4* обуславливает образование частиц интерметаллидных фаз и  $\beta$ -фазы титана, наблюдаемых как в исходном КЗ состоянии, так и после различных термомеханических обработок, которые способствуют повышению прочностных характеристик в технически чистом титане *Grade 4* наряду с другими механизмами упрочнения.

Процесс изготовления имплантатов состоит из нескольких этапов, одним из которых является предварительная механическая обработка прутков-полуфабрикатов титановых заготовок. При этом режимы резания оказывают определяющее влияние на рельеф поверхности.

В работе проведено исследование механической обработки прутков диаметром 5 мм с нано- и КЗ структурой титана *Grade 4* на токарно-винторезном станке. Частота вращения заготовки ( $n$ ) варьировалась в диапазоне от 660 до 1800 (об/мин), глубина резания ( $t$ ) изменялась от 0,05 до 0,3 мм, а подача ( $s$ ) 0,06 – 0,23 мм/об. Соответственно, скорость резания ( $V$ ) составляла 9,4 и 25,4 м/мин.

Оценка параметра шероховатости показала, что при обработке материала со скоростью резания 9,4 м/мин шероховатость ( $Ra$ ) нанотитана *Grade 4* имеет большие значения, по сравнению с КЗ титаном. С увеличением скорости резания до 25,4 м/мин шероховатость ( $Ra$ ) нанотитана уменьшается, а шероховатость КЗ титана наоборот возрастает и превышает значения нанотитана. Таким образом, увеличение скорости

резания позволяет получать более равномерный профиль поверхности и меньший параметр шероховатости  $Ra$ , равный  $0,3\pm 0,03$  мкм на прутках с наноструктурой по сравнению с КЗ прутками, что благоприятно влияет на производительность операции механической обработки.

Для сравнения эксплуатационных свойств изделий были изготовлены опытные образцы-имплантаты для ЧЛХ из нанотитана *Grade 4* с УМЗ структурой и титана с КЗ структурой, вид которых представлен на рисунке 5 и проведены комплексные механические испытания на растяжение, скручивание и усталостные свойства.



Рисунок 5 – Внешний вид пластин (а) и винтов (б) из нанотитана

При испытаниях на растяжение пластины из нанотитана выдержали нагрузку в 3,5 раза выше по сравнению с пластинами из КЗ титана. Механические испытания винтов на скручивание показали, что крутящий момент, приводящий к разрушению винтов из нанотитана, несколько (в 1,2 раза) выше, чем крутящий момент винтов из КЗ титана. При этом углы поворота винтов из КЗ и нанотитана примерно равны друг другу.

Скорости распространения усталостных трещин в КЗ и нанотитане примерно равны друг другу. Однако нанотитан оказался менее чувствительным к циклическим перегрузкам при испытаниях, т.к. коэффициент  $n$  в уравнении Пэриса, описывающего прямолинейный участок кинетических диаграмм, для нанотитана ниже, чем для КЗ титана (5,2 против 6,8).

Таким образом, проведенные исследования показывают, что изделия медицинского назначения (пластины и винты) из нанотитана *Grade 4* с УМЗ структурой обладают более высокой прочностью при различных видах нагружения (растяжение, усталостная прочность, скручивание) по сравнению с изделиями из КЗ титана. Это открывает возможность миниатюризации изделий медицинского назначения из нанотитана с УМЗ структурой при сохранении их основных эксплуатационных свойств.

В пятой главе был проведен сравнительный анализ влияния модифицирования поверхности на остеоинтеграционные свойства образцов-имплантатов из титана *Grade 4*. Первый сравнительный анализ был проведен на образцах-имплантатах в виде игл длиной 10 мм и диаметром 1 мм, изготовленных из титановых прутков с УМЗ структурой и нанодисперсными составляющими, полученных РКУП-К с последующим волочением, и с КЗ структурой. Были подготовлены 4 вида образцов-имплантатов: 1 – наноструктурный УМЗ титан после механической полировки; 2 – наноструктурный УМЗ титан после химического травления растворе  $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2$  в течении 2 часов; 3 – КЗ титан после механической полировки и 4 – КЗ титан после химического травления растворе  $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2$  в течении 2 часов.

Механическая полировка образцов вне зависимости от структуры материала, как показали исследования методами РЭМ и зондовой микроскопии, формирует гладкую бездефектную текстуру поверхности. Морфология поверхности наноструктурного образца-имплантата после травления более однородна, по сравнению с КЗ образцом. На поверхности наноструктурного образца выявляется равномерное распределение «ямок» с размерами  $0,9\pm 0,2$  мкм. При этом, поверхность КЗ образца имеет неупорядоченную структуру с явно выраженными перепадами высот, характеризующих глубокое травление по границам зерен. Помимо границ зерен, травление происходило и внутри самих зерен, с образованием ямочной структуры. Ямки травления на поверхности КЗ образцов, со средним диаметром  $0,6\pm 0,1$  мкм, образованы достаточно неоднородно внутри отдельно взятых зерен, и имели различную плотность по объему материала.

На всех исследуемых состояниях были определены основные параметры шероховатости (табл. 3):  $Ra$  (среднее арифметическое отклонение профиля) и  $Rq$  (среднее значение измеренных отклонений от средней линии взятых на длине оценки), а также другие амплитудные параметры, которые характеризуют поверхность на основе вертикальных отклонений профиля шероховатости от средней линии:  $Rt$  (максимальная высота профиля) и  $Rv$  (глубина наиболее глубокой впадины на профиле шероховатости на длине оценки).

Таблица 3 – Параметры шероховатости образцов-имплантатов в виде игл

Состояние	$Ra$ , нм	$Rq$ , нм	$Rt$ , нм	$Rv$ , нм
УМЗ полированный	$17\pm 3$	$21\pm 4$	$105\pm 10$	$58\pm 11$
УМЗ травленный	$74\pm 10$	$94\pm 14$	$554\pm 140$	$286\pm 112$
КЗ полированный	$29\pm 4$	$35\pm 5$	$184\pm 37$	$91\pm 25$
КЗ травленный	$44\pm 12$	$54\pm 15$	$188\pm 58$	$104\pm 39$

Наибольшие параметры шероховатости имеют образцы в УМЗ травленном состоянии, наименьшие параметры – образцы в УМЗ полированном состоянии (таблица 3).

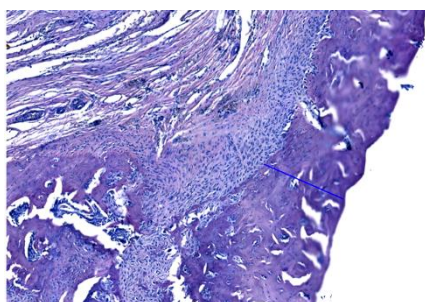


Рисунок 6 – Зона контакта кость-имплантат УМЗ травленного образца

Проведенные испытания *in vivo* показали, что все внедренные образцы-имплантаты из технического чистого титана не являются токсичными для тканей живого организма: не наблюдалось никаких аллергических реакций или побочных эффектов.

Независимо от рельефа поверхности, процесс остеоинтеграции происходил на всех образцах. При этом, формирование костной ткани наиболее интенсивно произошло на наноструктурных образцах после химического травления, где четко наблюдаются остециты и остеобласты, создающие костную ткань (рис. 6).

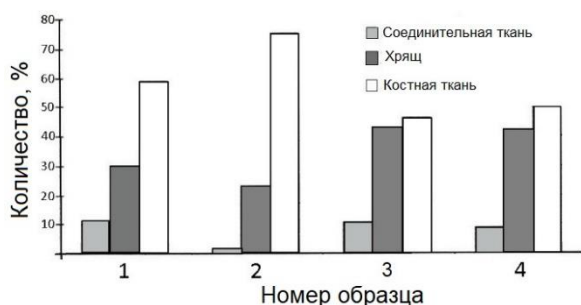


Рисунок 7 – Сравнение образованного количества тканей при внедрении различных образцов-имплантатов:

1 – УМЗ полированный; 2 – УМЗ травленный; 3 – КЗ полированный; 4 – КЗ травленный

меньше на КЗ образцах, чем на наноструктурных образцах.

Второй сравнительный анализ проводился на пластинах и винтах для челюстно-лицевой хирургии двух видов: нанотитановые имплантаты и имплантаты фирмы ООО «Конмет».

Проведенный микрорентгеноспектральный анализ поверхности выявил повышенное содержание кислорода в пластинах фирмы ООО «Конмет», вероятно обусловленное формированием на заключительных этапах их изготовления покрытия методом оксидирования.

Проведенные исследования топографии поверхности с определением параметров шероховатости показали (табл. 4), что у стандартных пластин фирмы ООО «Конмет» параметр  $Ra$  примерно в 5 раз больше, чем у наноструктурных пластин. Аналогичная тенденция прослеживается и для остальных параметров шероховатости.

Таблица 4 – Статистические параметры шероховатости поверхности пластин и винтов

Состояние	$Ra$ , нм	$Rq$ , нм	$Rt$ , нм	$Rv$ , нм
Пластины				
Наноструктурная пластина	25±5	30±5	185±45	105±25
Пластина фирмы ООО «Конмет»	120±25	155±25	925±10	485±100
Винты				
Наноструктурные винты	60±10	80±15	435±120	175±45
Винты фирмы ООО «Конмет»	70±20	95±20	565±120	240±45

Винты для крепления пластин отличаются между собой видом резьбы. Проведенный микрорентгеноспектральный анализ поверхности винтов показал, что винты фирмы ООО «Конмет» сделаны из сплава Ti-Al-Nb.

Параметры шероховатости поверхности винтов определяли между витками (табл. 4). Среднее арифметическое отклонение профиля  $Ra$  винтов фирмы ООО «Конмет» и винтов из нанотитана относительно схожи. Остальные параметры шероховатости винтов фирмы ООО «Конмет» значительно выше, чем у наноструктурных винтов.

На рис. 7 показано соотношение доли тканей, определенных при морфологическом анализе зоны контактов кость-имплантат для образцов с разной поверхностью.

Травление образцов привело к улучшению показателей остеоинтеграции, а создание ультрамелкозернистой структуры в титане значительно увеличило положительное влияние на процессы остеоинтеграции, количество костной ткани на границе кость-имплантат существенно



Проведенные исследования позволили проследить динамику костно-раневого процесса при заживлении переломов нижней челюсти, зафиксированных на костными пластинами и винтами.

Установлена хорошая биосовместимость и остеоинтеграция титановых мини-пластин и мини-винтов при закреплении костных отломков челюсти, как при использовании нанотитановых конструкций, так и при применении медицинских изделий ООО «Конмет». В обеих сериях эксперимента через 4 недели после остеосинтеза перелома выявлена полноценная консолидация отломков челюсти при отсутствии дезинтеграции мини-пластин и мини-винтов.

Исследования зоны контакта костных блоков с винтами и пластинами, прилежащими к нижней челюсти, выявили наличие интегрированных костных структур на резьбовой части винтов и между витками резьбы, что свидетельствует об успешной остеоинтеграции винтов из нанотитана.

При изучении костных блоков после применения винтов и пластин компании ООО «Конмет» установлено, что на поверхности их резьбовой части и прилежащей к зоне перелома пластины также визуализируется плотное соединение костной ткани с поверхностью резьбы и пластины, но преобладают волокнистые структуры в виде менее минерализованной ткани.

Проведенное комплексное исследование свидетельствует о высокой эффективности использования имплантатов, изготовленных из нанотитана *Grade 4*, при лечении костных переломов. Ускоренная остеоинтеграция изделий из нанотитана с УМЗ структурой очевидно связана с рядом факторов. Во-первых, это повышенная химическая чистота титана *Grade 4*, где отсутствуют нежелательные химические элементы. Во-вторых, создание УМЗ структуры в титане приводит к высокой плотности границ зерен, которые значительно увеличивают внутреннюю энергию материала и как результат влияют на морфологию оксидной пленки на поверхности имплантатов, что также благоприятно для адгезии клеток костной ткани. Кроме этого, очевидно благоприятным фактором является также оптимальная поверхностная шероховатость изделий после их механической обработки, полирования и последующего химического модифицирования.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено комплексное исследование механических и биомедицинских свойств технически чистого титана *Grade 4* и разработан подход их значительного повышения за счет наноструктурирования материала при формировании ультрамелкозернистой структуры и нанодисперсных частиц вторых фаз методами термомеханической обработки с модификацией морфологии поверхности, и получены следующие результаты:

1) Показано, что при термомеханических обработках технически чистого титана *Grade 4* существенно меняется морфология вторых фаз, а именно  $\beta$ -фазы и интерметаллидов соединения  $Ti_2Fe$ . После термомеханической обработки,

состоящей из чередования ИПДК и термических обработок, обеспечивается наноструктура с нанодисперсными частицами  $\beta$ -фазы размером  $90\pm 10$  нм и интерметаллида  $Ti_2Fe$  размером  $22\pm 2$  нм. После РКУП-К с дальнейшим волочением также обеспечивается наноструктура с нанодисперсными частицами  $\beta$ -фазы и интерметаллида  $Ti_2Fe$  размером  $12\pm 4$  нм. Объемная доля частиц вторых фаз после термомеханических обработок составляет около 3 %.

2) Наноразмерные частицы, выделяющиеся в большем количестве в титане *Grade 4* после термомеханической обработки в виде ИПДК+отжиг 700+ИПДК+отжиг 350, обеспечивают дополнительное упрочнение (на 130...150 МПа), и позволяет достичь наиболее высокой прочности  $\approx 1510$  МПа в технически чистом титане *Grade 4*.

3) Увеличение скорости резания поверхностной обработки прутков полуфабрикатов с наноструктурой позволяет получать более равномерный профиль поверхности и меньший параметр шероховатости  $Ra$  ( $0,30\pm 0,03$  мкм) по сравнению с крупнозернистыми прутками ( $Ra = 0,64\pm 0,17$  мкм), что обеспечивает повышение производительности обработки прутков-полуфабрикатов.

4) Медицинские имплантаты в виде пластин и винтов из нанотитана с УМЗ структурой обладают более высокими механическими свойствами при различных видах нагружения (прочность на растяжение 3,5 раза выше; число циклов нагружения до разрушения в 2,8 раза выше; крутящий момент в 1,2 раза выше) по сравнению с изделиями из КЗ титана, что открывает возможность миниатюризации изделий для стоматологии и челюстно-лицевой хирургии.

5) Формирование шероховатости поверхности образца-имплантата из нанотитана способствует лучшему процессу остеоинтеграции, тем самым ускоряя формирование костной ткани на границе кость-имплантат и облегчая лечение в постоперационный период.

**Перспективы дальнейшей разработки темы диссертации** заключаются в:

1) более прецизионном исследовании наночастиц и сегрегаций в титане *Grade 4* после термомеханической обработки, обеспечивающей повышенную прочность материала; 2) исследовать возможность увеличения пластичности титана *Grade 4* без потери высоких прочностных свойств ( $\approx 1500$  МПа), корректируя режимы термомеханической обработки.

**Публикации в научных изданиях, индексируемых базой данных RSCI и в научных изданиях, индексируемых международными базами данных, перечень которых определен в соответствии с рекомендациями ВАК:**

1. Резяпова, Л. Р. Исследование выделений вторых фаз в наноструктурном технически чистом титане / Л.Р. Резяпова, Р.Р. Валиев, В.Д. Ситдилов, Р.З. Валиев // Письма о материалах. – 2021. – Т. 11, № 3 (43). – С. 345-350. (К1)

2. Усманов, Э. И. Влияние термообработки на микроструктуру и микротвердость титана *Grade 4*, подвергнутого ИПДК / Э.И. Усманов, Л.Р.

Резяпова, Р.Р. Валиев // Вестник Уфимского государственного авиационного технического университета, 2021. – Т. 25. – № 3(93). – С. 3-9. (К2)

3. Резяпова, Л. Р. Исследование старения и механических свойств наноструктурного титана / Л.Р. Резяпова, Р.Р. Валиев, Э.И. Усманов, Р.З. Валиев // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. – 2021. – № 3(57). – С. 67-73. (К2)

4. Усманов, Э. И. Высокопрочное состояние и механизмы упрочнения титана с ультрамелкозернистой структурой / Э.И. Усманов, Л.Р. Резяпова, Р.З. Валиев // Физическая мезомеханика. – 2023. – Т.26. – № 3. – С. 5-17.

5. Валиев, Р. З. Сверхпрочность наноструктурных металлических материалов: физическая природа и механизмы упрочнения / Р.З. Валиев, Э.И. Усманов, Л.Р. Резяпова // Физика металлов и металловедение. – 2022. – Т. 123. № 12. – С. 1355-1361. (К1)

**Публикации в остальных изданиях, материалы конференций:**

1. Klevtsov, G. V. Strength of Products Made of Ultrafine-Grained Titanium for Bone Osteosynthesis / G.V. Klevtsov, R.Z. Valiev, L.R. Rezyapova, N.A. Klevtsova, M.N. Tyurkov, M.L. Linderov, M.V. Fesenyuk, O.A. Frolova // Materials. – 2022. – V.15. – P.8403.

2. Резяпова, Л. Р. Исследование процесса старения в ультрамелкозернистом технически чистом титане / Л.Р. Резяпова, Р.Р. Валиев // Уральская школа молодых металловедов: Сборник материалов XX Международной научно-технической Уральской школы-семинара металловедов – молодых ученых. – 2020. – С.332-334.

3. Rezyapova, L. R. Influence of SPD treatment and annealing on structural-phase transformations in titanium Grade 4 / L.R. Rezyapova, E.I. Usmanov, R.R. Valiev, R.Z. Valiev // SYNTHESIS, STRUCTURE, AND PROPERTIES OF HIGH-ENTROPY MATERIALS: Abstracts of the III International Conference and School of Young Scientists Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russia. – 2021. – P. 77-78.

4. Резяпова, Л. Р. Влияние интенсивной пластической деформации на структуру и свойства технически чистого титана Grade 4 / Л.Р. Резяпова, Р.Р. Валиев, Э.И. Усманов, Р.З. Валиев // Уральская школа молодых металловедов. – 2022. С. 150-153.

5. Резяпова, Л. Р. Влияние режимов ИПД на механические свойства титана Grade 4 / Л.Р. Резяпова, Р.Р. Валиев, Э.И. Усманов, Р.З. Валиев // Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием «IV Байкальский материаловедческий форум». – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН. – 2022. – С. 563.

Соискатель

Резяпова Л. Р.

**РЕЗЯПОВА Луиза Рустамовна**

**МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И БИОСОВМЕСТИМОСТЬ  
НАНОСТРУКТУРНОГО ТИТАНА *GRADE 4*  
ДЛЯ МЕДИЦИНСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ**

**Специальность:**

**2.6.6. Нанотехнологии и наноматериалы**

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук**