

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования «Уфимский университет науки и технологий»

На правах рукописи



Резяпова Луиза Рустамовна

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

Специальность 2.6.6. Нанотехнологии и наноматериалы

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
профессор Валиев Р. З.

Уфа – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1 Анализ современного состояния научных исследований в области титана и его сплавов для медицинских применений	11
1.1 Металлические материалы, применяемые для изготовления медицинских имплантатов	12
1.2 Методы повышения прочностных характеристик технически чистого титана и использование высокопрочного титана для миниатюризации имплантатов.....	18
1.3 Влияние морфологии поверхности на остеоинтеграционные свойства титановых имплантатов	25
1.4 Постановка задачи.....	31
ГЛАВА 2 Материал и методы исследования	33
2.1 Материал исследования	33
2.2 Интенсивная пластическая деформация	34
2.3 Механическая обработка прутков резанием	35
2.4 Микроструктурные исследования	36
2.4.1 Растровая электронная микроскопия	37
2.4.2 Просвечивающая электронная микроскопия	38
2.4.3 Исследование структуры поверхности образцов-имплантатов методом атомно-силовой микроскопии.....	39
2.5 Рентгенофазовый анализ	39
2.6 Определение механических свойств	40
2.6.1 Измерение микротвердости	40
2.6.2 Статические испытания на одноосное растяжение	41
2.6.3 Механические испытания имплантатов.....	43
2.7 Обработка поверхности образцов-имплантатов методом химического травления.....	43
2.8 Испытания <i>in vivo</i> образцов, изготовленных из титана <i>Grade 4</i>	44
Глава 3 Структура и свойства титана <i>Grade 4</i> , полученного термомеханической обработкой	46
3.1 Влияние термомеханической обработки на формирование ультрамелкозернистой структуры в титане <i>Grade 4</i>	47
3.2 Исследование эволюции выделений вторых фаз в технически чистом титане	51

3.3 Влияние термомеханической обработки на механические свойства титана <i>Grade 4</i>	58
3.3.1 Влияние структурных элементов на прочностные характеристики титана <i>Grade 4</i> после термомеханической обработки	60
Выводы по ГЛАВЕ 3	65
Глава 4 Исследование структуры и свойств прутков-полуфабрикатов из нанотитана.....	66
4.1 Микроструктура и механические свойства прутков	67
4.2 Механическая обработка прутков титана <i>Grade 4</i>	72
4.3 Формирование опытных образцов-имплантатов	77
4.4 Исследование служебных свойств медицинских изделий из нанотитана	78
Выводы по ГЛАВЕ 4.....	82
Глава 5 Наноструктурный титан для медицинских имплантатов с улучшенной конструкцией и повышенной биосовместимостью	83
5.1 Влияние механической и химической обработки поверхности на рельеф и топографию опытных образцов-имплантатов.....	83
5.2 <i>In vivo</i> исследования реакции костной ткани и характер остеointеграции внедренных образцов-имплантатов.....	92
Выводы по ГЛАВЕ 5	97
ЗАКЛЮЧЕНИЯ	98
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	100
Приложение 1. Акт использования результатов	118

ВВЕДЕНИЕ

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 [1-7].

В настоящее время основное количество имплантатов в челюстно-лицевой хирургии (ЧЛХ) и стоматологии изготавливаются из металлических материалов, прежде всего титана и его сплавов [1, 2, 7, 8]. Преимущества титана, включающие относительно низкий модуль упругости по сравнению с другими металлическими материалами, повышенная стойкость к коррозии и высокая биосовместимость с тканями тела человека, обуславливают его наиболее предпочтительное применение [1, 2]. 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 [9, 10].

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) [11-14], при которых формируется ультрамелкозернистая (УМЗ) структура с нанозернами. Кроме того, использование методов ИПД обычно сопровождается образованием и других наноструктурных особенностей таких как дислокационные субструктуры, наноразмерные выделения вторых фаз и сегрегации легирующих элементов на границах зерен [11-14].

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 [11-14].

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 постоперационной 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 со размером зерен α -фазы 100 ± 10 нм, существенно изменяет распределение и морфологию наноразмерных частиц вторых фаз (β -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 β -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 – β -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 β -фазы с размером 90 ± 10 нм и интерметаллидов Ti_2Fe с размером 22 ± 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 (β -фазы размером 90 ± 10 нм и интерметаллида Ti_2Fe размером 22 ± 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 металловедов – 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 металловедов - 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 РНФ 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 изданиях *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 наименования.

ГЛАВА 1 Анализ современного состояния научных исследований в области титана и его сплавов для медицинских применений

Благодаря своей потребности и бурному развитию в последние десятилетия имплантология челюстно-лицевой хирургии занимает важное место в мировой медицине [1-5].

Челюстно-лицевой хирургия – направление медицины, занимающееся восстановлением зубов и костей челюстно-лицевого скелета человека с помощью различных материалов - имплантатов [3, 6].

Имплантат внедряется в организм человека на продолжительное время или на всю жизнь. В этой связи к материалу, из которого изготавливается имплантат, предъявляется ряд основных требований: он не должен вызывать токсического или аллергического воздействия на организм человека и нарушать его функцию работы; растворяться и подвергаться коррозии [1-4]. Помимо этого, материал имплантата должен обладать достаточным запасом прочности и быть упругим при воздействии внешних механических нагрузок (жевании) в течение всего времени использования [1-4].

Таким образом, для внедрения в организм человека имплантат должен быть изготовлен из особого биосовместимого материала с достаточным уровнем механических свойств.

Развитие стоматологической имплантологии в последние десятилетия связано не только с совершенствованием техники и технологии проведения дентальных операций, но и с множественными опытными работами по подбору материалов имплантатов [7, 8].

1.1 Металлические материалы, применяемые для изготовления медицинских имплантатов

Первые научные разработки в истории стоматологической имплантологии относятся к началу 20-ого века [3, 5]. Хотя имплантаты использовались людьми с Древних времен, доподлинно известно о множестве проблем с отторжением материалов в организме человека [3, 5]. Многие используемые материалы вызывали аллергию, воспаления и инфекции, что значительно ухудшало работу имплантата [9, 10].

За вековую эпоху интенсивного развития и открытий, медицина претерпела множество существенных изменений, в том числе и дентальная имплантология. Благодаря накопленному опыту и длительным клиническим испытаниям было сформулировано основное требование, предъявляемое к материалам имплантатов - биосовместимость [3, 6, 8, 16]. Т.е. используемый материал не должен являться причиной побочных эффектов, а способствовать клеточному или тканевому ответу [17]. Кроме этого, материал должен обладать необходимым комплексом функциональных свойств, к которым относятся коррозионная стойкость, усталостная прочность, высокая прочность и пластичность, жесткость [17].

При этом материалы имплантатов не обязательно должны быть органическими [4, 5, 7, 15, 19]. В совокупности, это позволило перейти к направленной разработке специальных материалов и нормативно-технической документации для имплантатов [20].

В настоящее время для имплантации применяется два вида материалов – керамические и металлические [3, 5].

Одним из наиболее известных представителей керамических материалов, используемых в стоматологии, является диоксид циркония [7, 21]. Он обладает рядом преимуществ по сравнению с металлическими материалами: хорошей биосовместимостью, повышенной прочностью при сжатии, достигающей значений 3400 МПа и прочностью на изгиб 1250 МПа [7]. Диоксид циркония также отличается высокими эстетическими показателями – цвет материала соответствует

цвету естественных тканей зуба [7]. При этом, обладающий достаточно высокой коррозионнотойкостью цирконий имеет ряд недостатков: уступает титану по прочностным характеристикам и удельному весу (почти в 1,5 раза), значительно дороже из-за сложного производства и не имеет референций в использовании вследствие своей новизны. Однако в последнее время появляется все больше сведений, о его использовании в качестве внутрикостных стоматологических имплантатов [21].

Применение различных металлов и сплавов регламентируется стандартом ИСО 5832, согласно которому для имплантации разрешены коррозионнотойкая сталь марки *AISI 316L* (1.4441), стали с высоким содержанием азота и нелегированный титан марок *Grade*.

Использование стали и кобальтохромовых сплавов в качестве имплантатов для челюстно-лицевой хирургии повышает риски развития кожных аллергических реакций [22, 23] и показывает значительный процент осложнений, что обусловлено канцерогенным влиянием никеля в их составе.

Титан обладает необходимыми свойствами для успешного использования в качестве материала для имплантатов, такими как низкая плотность, высокая устойчивость к коррозии и превосходной биосовместимостью за счет образования устойчивого оксидного слоя на поверхности (рисунок 1.1) [1, 2, 24, 25].

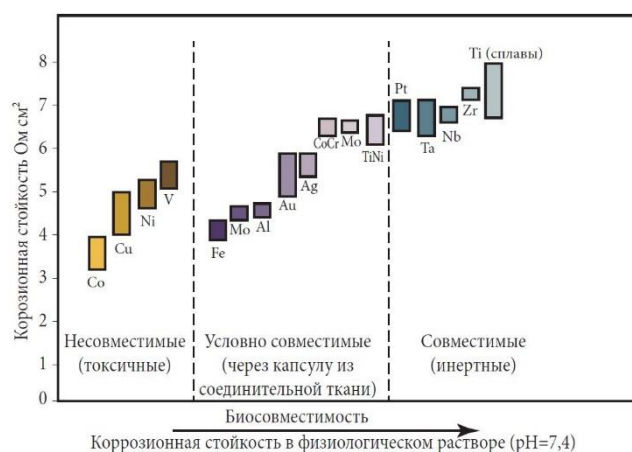


Рисунок 1.1 – Сравнение коррозионных свойств металлов [26]

Для применения титана в имплантологии необходимо повышать его механические свойства, например, методами легирования, т.к. чистый титан имеет невысокие механические свойства [8, 25].

Титан существует в двух полиморфных модификациях: α и β . При температуре нагрева выше $882,5\text{ }^\circ\text{C}$ из стабильной гексагональной α -модификации ($a = 0,29\text{ нм}$ и $c = 0,467\text{ нм}$) титан превращается в кубическую объемноцентрированную β -модификацию ($a = 0,331\text{ нм}$ при $900\text{ }^\circ\text{C}$). Полиморфный переход вызывает изменение параметров кристаллической решетки, физических и механических свойств титана [27-31].

Легирование титана оказывает существенное влияние на температуру полиморфного превращения и механические свойства (рисунок 1.2). Характер взаимодействия легирующих элементов с титаном лежит в основе их классификации [27-32].

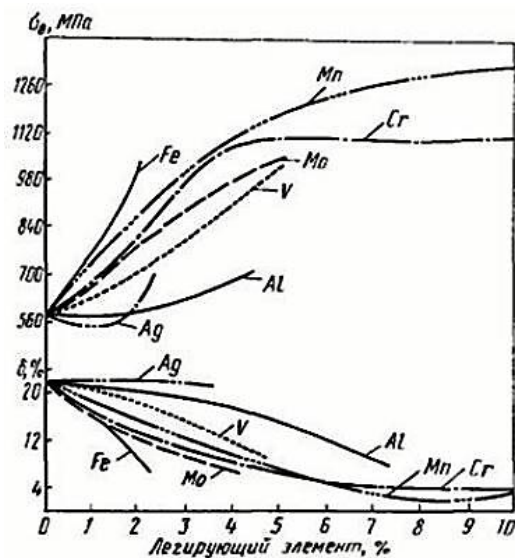


Рисунок 1.2 – Влияние легирующих элементов на прочность в титановых сплавах [33]

По влиянию на полиморфизм титана, все элементы (примеси и специально вводимые элементы) подразделяются на 3 группы стабилизаторов.

Первой группе принадлежат α -стабилизаторы. В этот список входят следующие элементы: алюминий, галлий, индий, углерод, азот и кислород, повышающие температуру полиморфного превращения. Вторая группа представлена β -стабилизаторами, которая в свою очередь разбивается на 3

подгруппы: β -эвтектоидные стабилизаторы – хром, марганец, железо, медь, никель, свинец, бериллий и кобальт – элементы, понижающие температуру полиморфного превращения. В титановых сплавах, содержащих данные элементы, происходит эвтектоидный распад β -фазы на α - и γ -фазы, при достаточно низкой температуре. Изоморфные β -стабилизаторы – ванадий, молибден, ниобий и тантал – элементы, введение которых позволяет β -раствору не претерпевает эвтектоидного распада и сохраняться до комнатной температуры. Псевдо- β -изоморфные стабилизаторы – рутений, родий, рений, осмий, иридий и вольфрам – при достаточно большом содержании которых полностью стабилизируют β -фазу при комнатной температуре в богатой титаном области сплава, а в области, обедненной титаном, образуют новые фазы и неинвариантные равновесия. К третьей группе стабилизаторов относят нейтральные упрочнители, не особо влияющие на полиморфные превращения титана: германий, цирконий, торий, олово и гафний [29, 30]. В зависимости от вида и количества примесных элементов, в сплавах титана могут образовываться стабильные и нестабильные фазы.

В соответствии с отношением количества α - и β -фазы, титановые сплавы классифицируют на α -сплавы, псевдо- α -сплавы, ($\alpha + \beta$)-сплавы, псевдо- β -сплавы и β -сплавы.

В стоматологической имплантологии нашли применение α - и ($\alpha + \beta$)-сплавы, к которым относятся различные вариации технически чистого титана. Одним из наиболее широко используемых в медицине двухфазного $\alpha + \beta$ -сплава на сегодняшний день является титановый сплав ВТ6, легированный ванадием и алюминием. Несмотря на то, что ВТ6 изначально был создан для применения в авиации, его высокая коррозионная стойкость и хорошая биосовместимость позволили ему занять важное место в медицинской промышленности [28, 34-38]. По значениям прочности, сплав ВТ6 не уступает стали и кобальтовым сплавам. Кроме того, модуль Юнга ВТ6 наиболее приближен к модулю Юнга кости, по сравнению с «конкурентными» материалами. Для медицинского применения это является большим преимуществом, т.к. снижает вероятность резорбции кости [39-41].

Такой подход к решению проблемы прочностных свойств (легирование) создает новые проблемы в виде ухудшения биосовместимых свойств и усталостной долговечности [8, 25]. Несмотря на хорошие показатели свойств, долгосрочная эксплуатация имплантатов из ВТ6 вызывает сомнения, вследствие высвобождения ионов основных легирующих компонентов, что может привести к серьезным последствиям для организма человека [42]. Кроме этого, само по себе наличие ванадия и алюминия в химическом составе сплава приводит к ухудшению биосовместимости и уменьшению усталостной долговечности [32, 43]. Ванадий является очень токсичным элементом, воздействующим негативно на окружающие ткани. Он вызывает ферментную недостаточность и отрицательно влияет на биохимические и физиологические процессы, происходящие в клетках организма, преимущественно накапливается в почках, печени, и вызывает различные патологии: экземы, аллергические реакции, нарушает функции кровообращения, дыхания и нервной системы [32, 38, 44]. Алюминий, хотя и не относится к токсичным материалам, но может вызывать появление рубцовых изменений, уменьшение гемоглобина и эритроцитов в крови, местно-раздражающую реакцию и повреждения нервной функции. Также алюминий снижает метаболическую активность костной ткани и замедляет минерализацию, а также может подавлять процессы образования эритроцитов в костном мозге [32].

Проведенные профессором *Nowzari H.* в 2009 г. экспериментальные работы показали, что при установке имплантата из ВТ6, алюминий и ванадий уже через 2 недели нахождения имплантата внутри организма, обнаруживаются в почках и печени, что очевидно является опасным для организма [45]. В этой связи разработка альтернативных методов повышения прочности титана с сохранением или даже улучшением биосовместимости является весьма важным для ученых-материаловедов.

Марки и химический состав сплавов, используемых для производства дентальных имплантатов в настоящее время, приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Химический состав титановых сплавов, применяемых в дентальной имплантологии [46, 47]

Элементы, % по массе	Сплав						
	<i>Grade 1</i>	<i>Grade 2</i>	<i>Grade 3</i>	<i>Grade 4</i>	BT1-00	BT1-0	BT-6
Ti	основа	основа	основа	основа	основа	основа	основа
V	-	-	-	-	-	-	3,5-4,5
Al	-	-	-	-	-	-	5,5-6,75
Fe	0,2	0,3	0,3	0,5	0,15	0,25	0,4
O	0,18	0,25	0,35	0,5	0,1	0,2	0,2
H	0,015	0,015	0,015	0,015	0,008	0,01	0,015
C	0,1	0,1	0,1	0,1	0,05	0,07	0,1
N	0,03	0,03	0,05	нет	0,04	0,04	0,05

Помимо двухфазных сплавов, стоматологическая медицина применяет α -сплавы, которые характеризуются однофазной α -структурой. В литературе отмечаются лучшие биосовместимые характеристики технически чистых титанов по сравнению с его сплавами [1, 2, 8, 25]. Группу отечественных материалов представляют BT1-0 и BT1-00, а за рубежом применяют «коммерчески» чистые титаны марок *Grade* от 1 до 4 [25, 48-50]. Они могут содержать небольшое количество замещающих легирующих (Al или Sn) и промежуточных элементов (кислород, углерод или азот), которые растворимы в гексагональной α -фазе, а также элементы с ограниченной растворимостью, такие как Fe, V и Mo. Максимальное количество железа (0,5 вес.%) содержит в себе *Grade 4* и с уменьшением номера марки его количество снижается. В отличие от BT1-0, который может содержать в себе токсичный для организма алюминий, что показано в работах [32, 38, 42, 44], содержание небольшого количества железа в титане марки *Grade* не несет за собой отрицательного влияния на организм человека. Железо в марках *Grade* присутствует как преднамеренная легирующая добавка, которая закрепляет границы зерен и помогает контролировать рост зерна при рекристаллизации [48-50].

С точки зрения биологической совместимости более перспективными представляются α -сплавы. Однако их прочностные свойства уступают более легированным сплавам (таблица 1.2). Увеличение механических характеристик материала возможно за счет создания субмикроструктурных и наноразмерных структур, используя термические и деформационные обработки [51].

Таблица 1.2 – Механические свойства некоторых титановых сплавов [46, 47]

	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
<i>Grade 1</i>	240	170	24
<i>Grade 2</i>	345	230	20
<i>Grade 3</i>	450	380	18
<i>Grade 4</i>	550	440	15
BT1-00	200-400	350	20
BT1-0	345	250	15
BT-6	885	830	8

Несмотря на накопленный многолетний опыт применения различных стоматологических имплантатов, ученые продолжают поиск материалов, отвечающих всем необходимым требованиям.

1.2 Методы повышения прочностных характеристик технически чистого титана и использование высокопрочного титана для миниатюризации имплантатов

Необходимость достижения требуемого комплекса физико-механических характеристик металлов и сплавов привела к развитию различных подходов, обеспечивающих их формирование. В промышленности различают следующие основные виды воздействия/управления физико-механическими характеристиками металлических материалов:

- легирование;

- термическая обработка;
- деформационно-термическая обработка.

Однако не все из них применимы к титановым материалам, используемым в имплантологии, например, легирование, о котором написано ранее. Рассмотрим более подробно применяемые подходы к повышению свойств технически чистого титана.

Термическая обработка. Повышение свойств металлов и сплавов при термической обработке основано на протекании при нагреве различных фазовых превращений в твердом состоянии. При этом изменение свойств металлов происходит при обеспечении высоких скоростей охлаждения, т.е. закалке.

В основном закалку применяют для сложнолегированных материалов, в которых возможно формирование пересыщенного твердого раствора атомами легирующих элементов. При этом повышение прочностных характеристик происходит за счет изменения количества и морфологии структурных составляющих и ограничено некоторым пределом в зависимости от степени легирования [52]. В этой связи методы только термической обработки практически неприменимы для чистых металлов.

Деформационно-термическая обработка. Деформационно-термическая обработка представляет собой совокупность операций, направленных на изменение, преимущественно измельчение, структурных составляющих металлов и сплавов посредством силового (обработка металла давлением) и термического воздействия. Применительно к титану и титановым сплавам различают: высокотемпературную термомеханическую обработку (ВТМО), предварительную термомеханическую обработку (ПТМО), низкотемпературную термомеханическую обработку (НТМО), механотермическую обработку (МТО), а также различные их комбинации [53]. Схематично, основные виды ТМО представлены на рисунке 1.3.

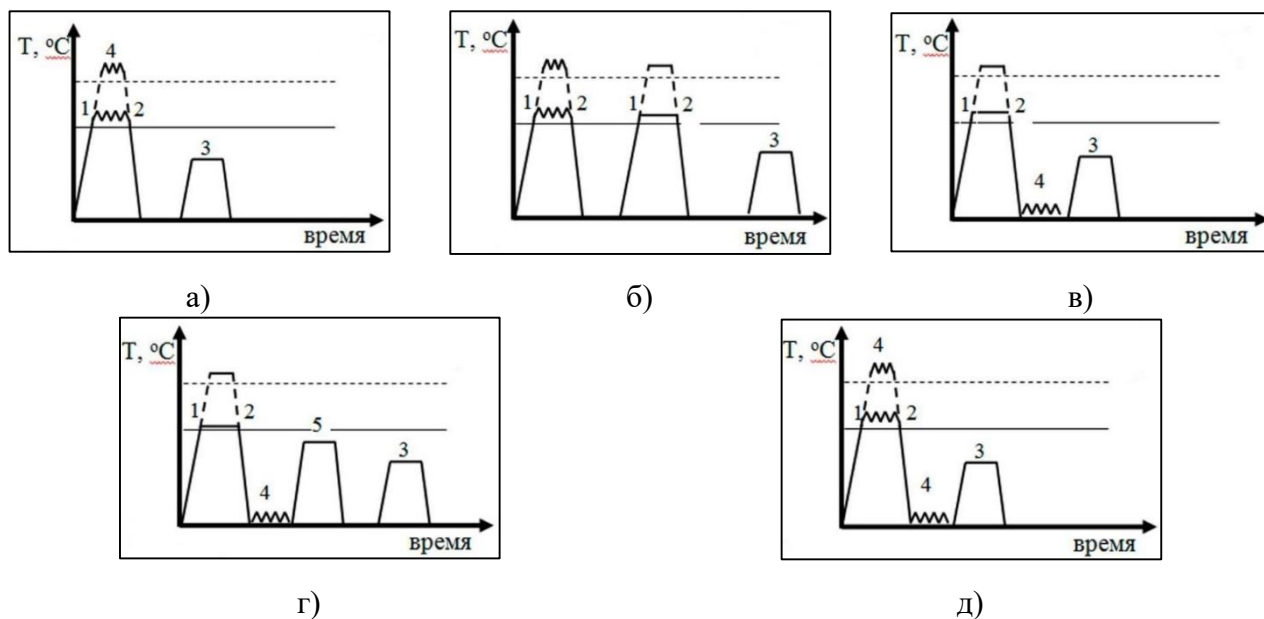


Рисунок 1.3 – Основные виды ТМО титана и титановых сплавов:

а – ВТМО; б – ПТМО; в – НТМО; г – МТО; д – ВТМО+НТМО:

1 – нагрев до температуры закалки и деформацию; 2 – охлаждение в воде; 3 – старение;

4 – деформация; 5 – полигонизационный нагрев [53]

В свою очередь в силовом (деформационном) воздействии, в зависимости от параметров напряженно-деформированного состояния металлов при их реализации, различают распространенные методы деформации, такие как прокатка, волочение, ковка, прессование, и методы ИПД – равноканальное угловое прессование (РКУП), ротационная ковка, кручение под высоким давлением [14, 54-56]. Традиционные подходы имеют ряд недостатков и ограничений по своему применению. Они характеризуются анизотропией сформированной структуры, многократным уменьшением геометрических размеров готовых деталей по сравнению с исходными заготовками, большими удельными прикладываемыми давлениями и практически полным отсутствием механизмов управления текстурообразованием [57]. Указанные выше недостатки привели к необходимости создания и развития инновационных методов обработки металлов давлением – методов ИПД, которые позволяют сформировать УМЗ и даже наноразмерные структуры без существенного изменения геометрических размеров заготовок [12-14].

Всесторонняя ковка. Метод всесторонней ковки известен давно и представляет собой многократное повторение операций свободной осадки заготовок с последующей протяжкой с переменной оси приложения нагрузки и поэтапным снижением температуры деформирования. Впервые для формирования УМЗ структур данный метод использовал Г.А. Салищев и соавторы [57, 59]. В основном данную схему деформирования применяют для труднодеформируемых сталей и сплавов на основе никеля и титана. При этом средний размер формируемых зерен в этих материалах составляет 60-100 нм. К основным недостаткам данного метода относят высокую трудоемкость и необходимость использования дорогостоящей оснастки.

Винтовая экструзия. Метод основан на реализации сдвиговой деформации заготовки при ее прохождении через матрицу с винтовым каналом. Максимальная величина деформации за один проход при данной схеме составляет $\gamma \sim 2$ [12, 60]. Недостатком данного способа формирования УМЗ структур является сильная анизотропия свойств вследствие формирования неоднородной текстуры в продольном сечении заготовок.

Интенсивная пластическая деформация кручением (ИПДК). Метод основан на использовании наковальни Бриджмена между которыми помещается образец, с последующим прикладыванием высокого давления (до 10 ГПа) и повороте подвижной наковальни вследствие которого в материале реализуется элементарная сдвиговая деформация [14, 61-64]. В зависимости от угла поворота истинная логарифмическая степень деформации может достигать значений $e \approx 5$ и более. Метод имеет ограниченность в геометрических размерах подвергаемых деформации заготовок. В этой связи он не нашел промышленного применения, но представляет особый интерес для ученых-материаловедов с точки зрения изучения УМЗ структур на модельных образцах различных материалов.

В работе [65] показан положительный эффект мегапластической деформации в камере Бриджмена сплавов ВТ1-00 и ВТ1-0 на механические свойства. Помимо увеличения прочностных характеристик наблюдается улучшение коррозионностойкости материалов, за счет образования УМЗ структуры. Также,

высокое давление обеспечило в материале образование метастабильной ω -фазы. Данная фаза также была изучена в работах [66-68], где рассмотрено влияние приложенного давления на количество сформированной метастабильной фазы.

Рассматривая ИПДК как обработку материалов для имплантатов на примере магния [69], помимо повышения механических свойств, ИПДК одновременно позволяет сохранить биосовместимые свойства.

РКУП. Так же, как и при ИПДК, здесь реализуется простой сдвиг. РКУП успешно используется для получения объемных наноструктурных заготовок, обладающих улучшенным комплексом физико-механических и функциональных характеристик. [13, 14, 70-72]. Основной принцип этого метода заключается в намеренно повторяющейся обработке заготовок в оснастке с каналами, которые пересекаются относительно друг друга (рисунок 1.4).

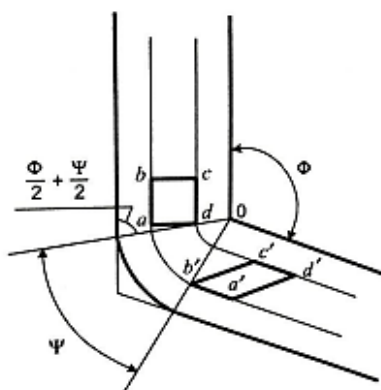


Рисунок 1.4 – Принципиальная схема деформации методом РКУП [14]

Процесс измельчения структурных составляющих и зерна при РКУП зависит от маршрута деформации [71], т.е. от угла поворота заготовки вокруг продольной оси, который изменяется при каждом прохождении ее через оснастку. Различают: маршрут «А» – угол поворота равен нулю; маршрут «В» – угол поворота равен 90° ; и маршрут «С» – угол поворота равен 180° . Проведенные авторами работ [73, 74] эксперименты показали, что наиболее предпочтительным, с точки зрения формирования однородности структуры в объеме заготовки, является маршрут «В», а дальнейшее развитие данного метода привело к выделению его подвидов – маршрут «В_с» и маршрут «В_а».

Следует отдельно отметить, что помимо маршрута деформации на процесс формирования УМЗ структуры немаловажную роль оказывают температура и скорость прессования, количество проходов (степень деформации) и т.д.

Исследования применимости методов ИПД, в частности РКУП, для измельчения структуры различных материалов и, как следствие, формирования в них уникального сочетания свойств подробно изложены в обзорных работах [12, 14, 71].

Необходимость формирования повышенного комплекса механических и эксплуатационных свойств различных металлов обусловило интенсивное развитие в последние годы комбинированного подхода к обработке материалов, сочетающего в себе как традиционные методы, так и методы ИПД [75-84]. Такой подход позволяет достигнуть высоких свойств полуфабрикатов заданной (необходимой) конфигурации для последующего изготовления изделий [75-84].

Применительно к технически чистым титановым сплавам известны работы [75-85] в которых исследуется влияние сочетания ТМО и методов ИПД на структуру и механические свойства. Показано [77], что применение 8 проходов РКУП при 450...500 °С по маршруту B_c и последующей прокаткой при комнатной температуре с суммарной степенью деформации около 75 % формирует неоднородную по объему субзеренную структуру с размером 100...600 нм. При этом, наблюдаемые зерна имели ячеистую структуру с ярко выраженными дислокационными ячейками (рисунок 1.5).

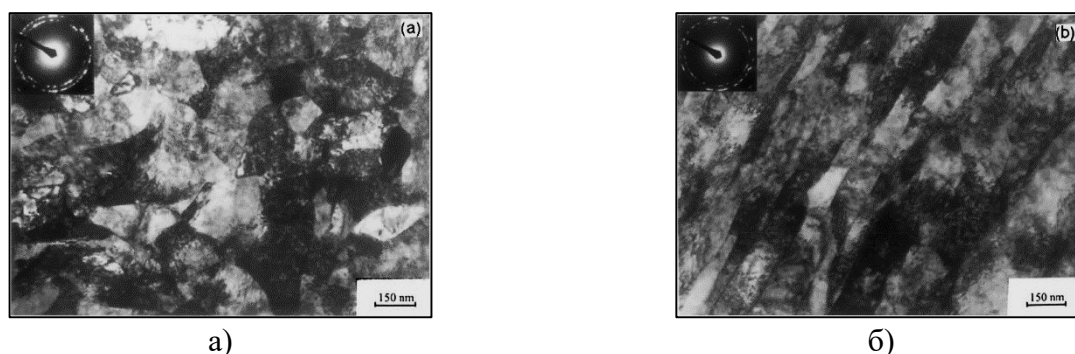


Рисунок 1.5 – Микроструктуры ПЭМ титановой заготовки, обработанной РКУП по маршруту B_c за 8 проходов с последующей холодной прокаткой: а) поперечное сечение; б) продольное сечение [77]

По данным [77] сформированная структура позволила повысить прочностные свойства титана до 1000 МПа.

Исследования влияния исходного состояния на эволюцию микроструктуры при холодной деформации традиционными методами [75-77] показали, что предварительное измельчение зерна оказывает благоприятное влияние, как на процесс последующего деформирования, так и на уровень формируемых свойств: достигаются большая прочность и пластичность. При этом установлено, что предварительная деформация методом РКУП приводит к формированию текстуры в продольном направлении заготовки, которая наследуется и в ряде случаев усиливается при последующей холодной деформации (рисунок 1.6) [76, 77].

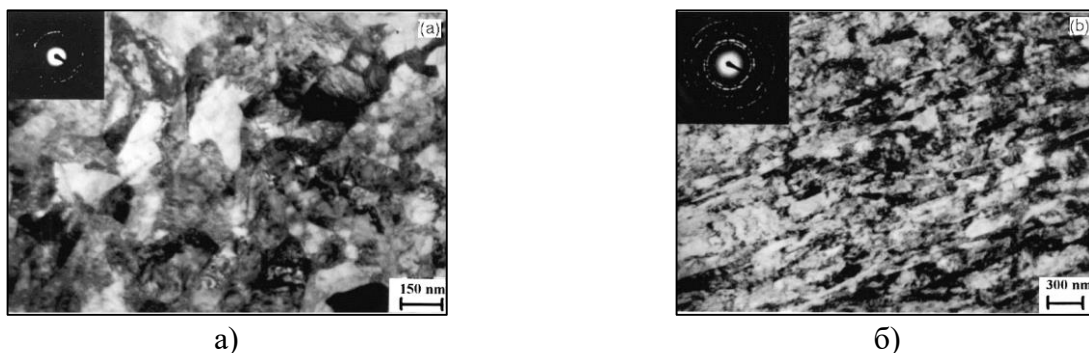


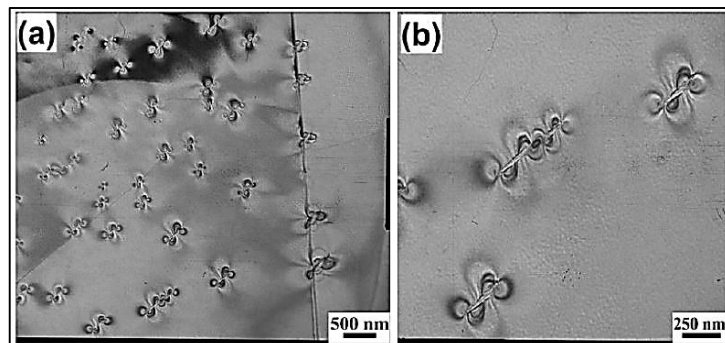
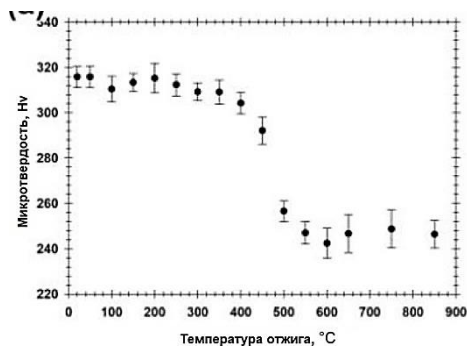
Рисунок 1.6 – Микроструктуры ПЭМ поперечного (а) и продольного (б) сечения титановой заготовки, обработанной РКУП по маршруту B_c за 8 проходов, с последующей холодной экструзией [76]

Известна работа [86] в которой авторы исследовали влияние комбинированной обработки различными методами ИПД (РКУП + ИПДК по различным режимам) на структуру и свойства титана. Установлено, что ИПДК после РКУП позволяет дополнительно измельчить зерно и повысить плотность дислокаций, приводя к повышению прочностных характеристик на 30 %.

Сочетание различных методов ИПД в работе [87] позволило получить высокие прочностные свойства не только на образцах, но и на длинномерных заготовках, обеспечивая практический интерес их применения для изготовления изделий с расширенным набором эксплуатационных свойств.

Комбинирование РКУП-Конформ (РКУП-К) с дальнейшим высокотемпературным отжигом титана *Grade 4* в исследованиях [88] привело к

растворению нанодисперсных частиц, обогащенных железом. Растворенное железо способствовало частичному фазовому превращению $\alpha \rightarrow \beta$, в результате которого образовались наноразмерные частицы (рисунок 1.7, б), придающие упрочнение материалу (рисунок 1.7, а) [88].



а)

б)

Рисунок 1.7 – Влияние температуры отжига на микротвердость титана *Grade 4*(а) и ПЭМ изображения, иллюстрирующие процесс осаждения частиц после отжига титана *Grade 4* в интервале температур 600-750 °C (б) [88]

Повышение механических свойств позволяет уменьшить геометрические размеры конструкции имплантата, что благоприятно влияет на процедуру внедрения имплантатов и ускоряет процесс заживления в постоперационный период. Так, в работе [89] были использованы методы ИПД в качестве упрочнения материала для имплантатов. Сравнение механических свойств наноструктурированного и крупнокристаллического состояния позволило показать, что использование наноструктур для имплантатов позволит уменьшить размеры изделий без потерь прочностных характеристик. Также преобладание усталостных свойств в наноструктурных материалах показано в работе [90].

1.3 Влияние морфологии поверхности на остеоинтеграционные свойства титановых имплантатов

Клинический успех имплантации зависит не только от механических свойств материала, но также определяется геометрией и топографией поверхности

имплантата. После установки имплантаты вступают во взаимодействие с тканями организма. Эта связь должна оставаться прочной в условиях повседневных нагрузок, т.е. должно произойти полное сращение имплантата с живой тканью (остеоинтеграция) за время восстановительного цикла [5]. Остеоинтеграция является важнейшим условием для эффективного и длительного использования имплантата.

Для имплантатов, внедренных в организм на длительный срок и контактирующих с мягкими тканями, необходимо свести к минимуму химическое воздействие на организм и уменьшить площадь контакта с тканями, снижая шероховатость. Для имплантатов, которые контактируют с костной тканью, поверхность наоборот должна быть с более развитым рельефом для увеличения площади контакта [91].

Улучшение остеоинтеграционных свойств имплантатов возможно за счет регулирования параметров шероховатости посредством поверхностной обработки различными методами [3-6, 9, 10, 16, 92-95]. К основным методам модификации поверхности относят механическую обработку, кислотное травление, оксидирование, струйно-абразивную обработку, нанесение покрытий и т.п.

Известно, что первичной обработкой имплантатов является лезвийная обработка, когда материал подвергается воздействию режущими инструментами. Сравнительное исследование лезвийной обработки крупнозернистого (КЗ) и УМЗ титана рассматривается в работе *R. Lapovok* и др. [96]. Результаты сравнения показали преимущество УМЗ структуры в производительности обработки и чистоты поверхности.

Одним из наиболее простых методов придания шероховатости является пескоструйная обработка, заключающаяся в воздействии на поверхность твердыми частицами под напором сжатого воздуха. Параметры шероховатости в этом случае зависят от размера частиц. При этом используемый абразивный материал часто внедряется в поверхность, снижая остеоинтеграционные и коррозионностойкие свойства имплантата, т.к. в качестве материала для обработки часто используется оксид алюминия Al_2O_3 [97]. Также для пескоструйной обработки применяется

оксид титана TiO_2 , использование которого показало значительное улучшение контакта кость-имплантат, по сравнению с необработанной поверхностью в работе *Ivanoff C.-J.* [98].

Травление кислотами является ещё одним способом модифицирования поверхности с приданием ей нужных характеристик шероховатости. При травлении материала на поверхности образуются микропоры и ямки в несколько микрометров и меньше. Благодаря такому типу поверхности происходит ускоренная остеоинтеграция, улучшается взаимодействие клеток и адсорбция биомолекул [99, 100]. В работе [93] обработка кислотами имплантов из $Ti6Al4V$ придала поверхности микронную и субмикронную шероховатость, с характерными порами после травления (рисунок 1.8). В данном материале имеются токсичные элементы, однако содержание удалось снизить за счет кислотной обработки, вероятно за счет поверхностного выщелачивания. Авторами было установлено, что произошло улучшение биосовместимости мини-имплантов за счет обработки поверхности кислотами, которая способствовала прикреплению клеток организма к имплантату.

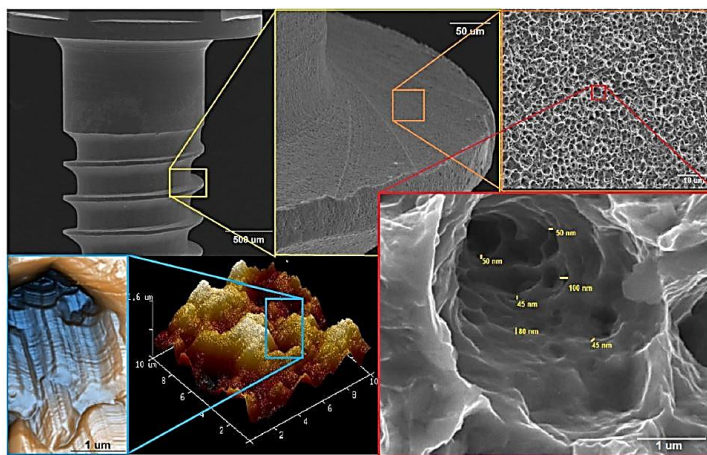


Рисунок 1.8 – Мини-имплантаты $Ti6Al4V$ после обработки поверхности методом травления [93]

Для уменьшения бактериальной колонизации – т.е. закрепление бактерий с последующим их размножением, используют осаждение ионов циркония [101, 102], магния [103], фтора [104, 105] и т.д. на поверхность имплантатов. Так, авторами [106] было выполнено осаждение ионов фтора на поверхность после кислотного травления (рисунок 1.9). Результаты эксперимента показали, что это

способствовало увеличению количества мертвых бактерий на поверхности, т.к. фторид незначительно окисляет цитоплазму, следовательно, вызывая гибель бактерий [105, 107].



Рисунок 1.9 – Снимки сканирующего электронного микроскопа поверхностей с поэтапной обработкой, показывающее уменьшение количества бактерий на поверхности с осажденными ионами фтора [106]

В качестве электрохимической модификации поверхности применяют анодирование и оксидирование. Анодирование чистого титана позволяет получить оксид титана TiO_2 с трубчатой структурой на поверхности (рисунок 1.10) [108], размеры которых можно регулировать, управляя параметрами процесса анодирования (рисунок 1.10) [109]. Образование оксидных нанотрубок способно усилить образование апатита, улучшить коррозионностойкость и биосовместимость [110, 111].

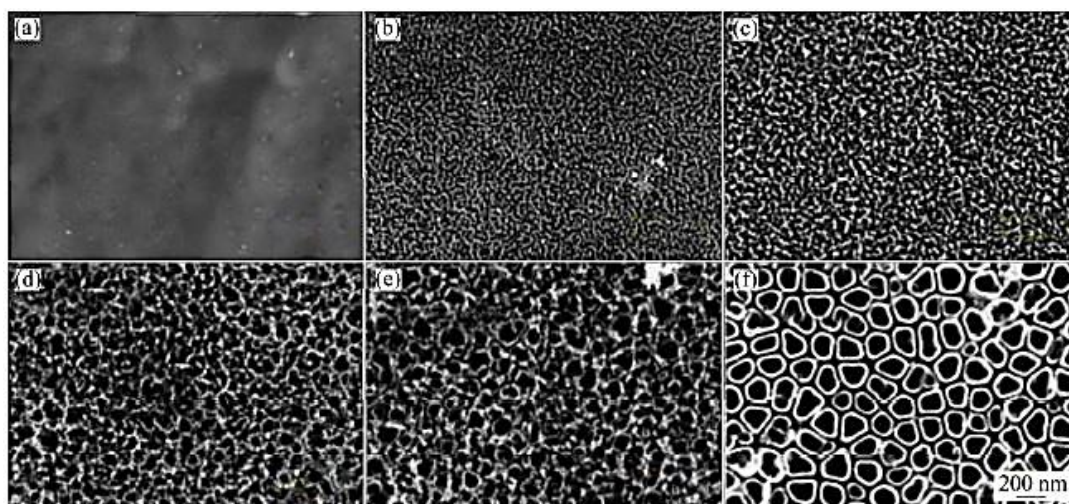


Рисунок 1.10 – Микрофотографии поверхности сплава Ti-6Al-7Nb, анодированного в разное время: (а) 12 с; (б) 5 мин; (в) 10 мин; (г) 15 мин; (д) 30 мин; (е) 60 мин [108]

Микродуговое оксидирование, также известное как плазменно-электролитическое оксидирование, тоже применяется для создания покрытий имплантатов. Используемая обработка приводит к образованию наноразмерного оксидного слоя на поверхности имплантата. Как и при анодировании, на поверхности могут образоваться оксидные нанотрубки. Оксидирование используют для повышения прочности поверхности, коррозионной стойкости, а также в качестве антибактериального покрытия [110].

Еще один метод модифицирования поверхности имплантатов представлен в работе [112]. Комбинированная методика обработки поверхности в виде химико-механической полировки, заключающейся в полировании поверхности суспензией, приготовленной с использованием абразива оксида алюминия и азотной кислоты, позволила добиться авторам контролируемой шероховатости с одновременным формированием оксидного слоя, который также возможно нормировать, в результате чего клетки организма лучше прилипали к поверхности имплантата.

Известна также работа [113], в которой методика обработки сочетает в себе пластическую деформацию материала с последующим химическим травлением и атомно-слоевым осаждением поверхности оксида титана, что значительно улучшило остеоинтеграцию имплантата по сравнению с не модифицированными образцами. В течение периода наблюдений осложнений или осевого смещения имплантата (рисунок 1.11, а) не было выявлено. Данные толщины кортикального слоя на границе кость-имплантат продемонстрировали повышенное новообразование костной ткани у животных (рисунок 1.11, б). Также подтвердилась хорошая фиксация и высокий уровень остеоинтеграции имплантатов (рисунок 1.11, в).

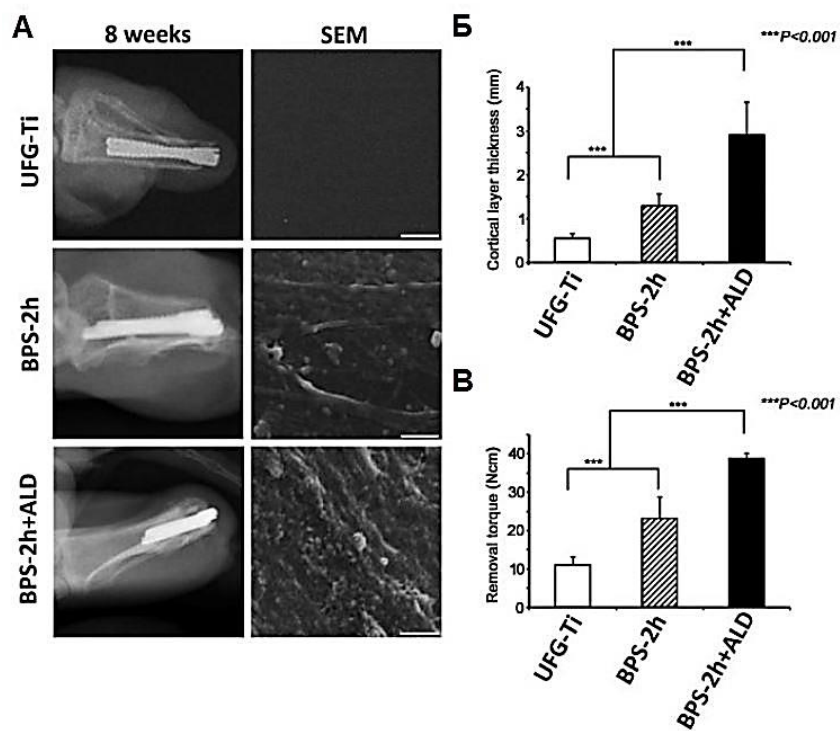


Рисунок 1.11 – Оценка имплантатов при эксперименте *in vivo*: а – рентгенограммы имплантатов через 8 недель после операции и изображения поверхности извлеченных имплантатов; б – толщина кортикального слоя (мм) на границе кость-имплантат; в – сила остеоинтеграции (момент удаления, Н×см) [113]

1.4 Постановка задачи

Согласно анализу литературы, создание новых медицинских материалов с высокими механическими свойствами является одним из весьма значимых вопросов. Наиболее перспективным материалом, в совокупности отличающийся своей биосовместимостью и низкой плотностью, является титан. Однако, чистый титан уступает в значениях прочностных свойств легированным сплавам.

Повысить прочностные характеристики объемных заготовок чистого титана для дальнейшего изготовления медицинских имплантатов различного назначения возможно, используя процесс РКУП-К с дальнейшим волочением, формируя в материале наноструктуру.

Помимо механических свойств, значимым являются свойства поверхности, обработка которой придаёт необходимую для успешной остеоинтеграции шероховатость изделий.

Таким образом, была сформулирована **цель данной работы** – 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.

Для достижения поставленной цели в работе решались **следующие задачи**:

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 osteointegrационных свойств *in vivo* опытных изделий-имплантатов типа пластин и винтов, изготовленных из наноструктурных полуфабрикатов титана *Grade 4*.

ГЛАВА 2 Материал и методы исследования

2.1 Материал исследования

Материалом исследования являлся технически чистый титан класса 4 – *Grade 4* в виде прутков диаметром 12 мм, производства ПАО «Корпорация ВСМПО-АВИСМА» г. Верхняя Салда. Прутки были получены литьем с последующей горячей прокаткой. Согласно сертификату качества № 08689R16, материал имеет химический состав, представленный в таблице 2.1. Контроль химического состава исходных горячекатаных прутков был осуществлен на оптико-эмиссионном спектрометре *Bruker Q4 Tasman*.

Микроструктура титана *Grade 4* после горячей прокатки состоит из зерен незначительной вытянутости (рисунок 2.1), со средним размером $8,3 \pm 0,9$ мкм. По границам зерен наблюдались выделения частиц второй фазы шириной около 1 мкм и длиной до 2-3 мкм (рисунок 2.1, а), а в теле зерен – частицы округлой формы размерами до 0,6 мкм (рисунок 2.1, б) [114].

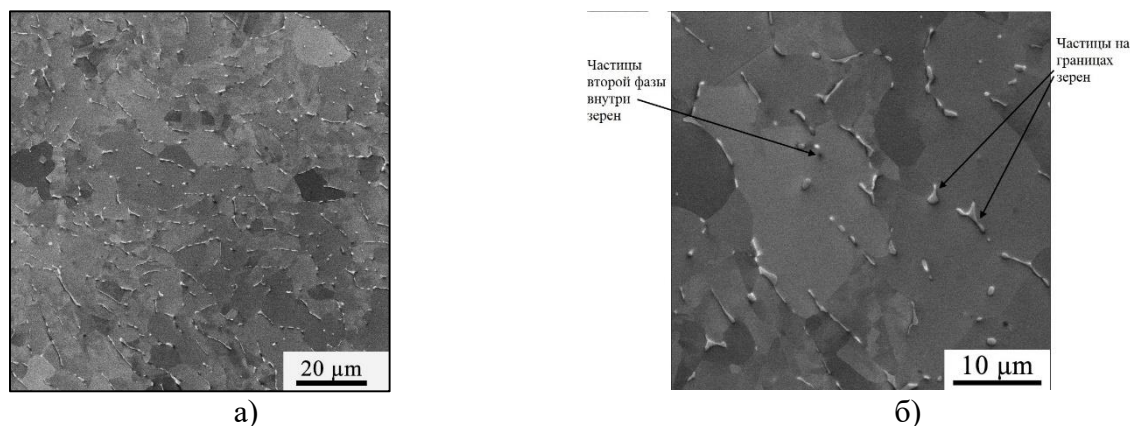


Рисунок 2.1 – Микроструктура горячекатаного титана *Grade 4* [114]

Таблица 2.1 – Химический состав титана *Grade 4*, согласно сертификату качества № 08689R16

Элемент	<i>Ti</i>	<i>N</i>	<i>C</i>	<i>H</i>	<i>Fe</i>	<i>O</i>	прочие примеси
Количество, вес.%	основа	< 0,003	0,005-0,008	0,0001-0,0006	0,37-0,38	0,31-0,32	0,077-0,081

2.2 Интенсивная пластическая деформация

1) ИПДК (рисунок 2.2) осуществляли на оригинальной научной установке «СКРУДЖ-200» в НИИ ФПМ ФГБОУ ВО «УУНиТ» [14], при удельном сжимающем давлении 6 ГПа. Образцы для обработки ИПДК имели высоту 6 мм. Для достижения полной наполненности канавки проводили осадку исходных образцов до 3-ех миллиметровой толщины. Подвижный боёк вращался со скоростью 0,2 об/мин. В результате были получены образцы толщиной ≈ 1 мм и диаметром 20 мм.

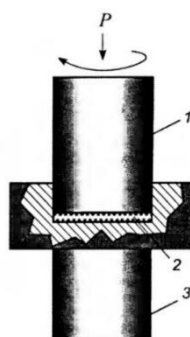


Рисунок 2.2 – Схема ИПДК: 1 – пуансон; 2 – образец; 3 – суппорт [14]

2) Для получения длинномерных прутков с УМЗ структурой применяли метод РКУП-К с последующим волочением (рисунок 2.3). РКУП-К осуществляли на установке «КВ-048.ИФПМ.043911001» совместно с НИИ ФПМ «УУНиТ» и ООО «НаноMeT» по следующему режиму: температура деформации – 200 °С, угол пересечения каналов – 120 °, маршрут деформации *Vc*, количество проходов – 4 прохода [115]. Для равномерной деформации перед каждым проходом заготовку поворачивали на 90° вокруг своей оси.

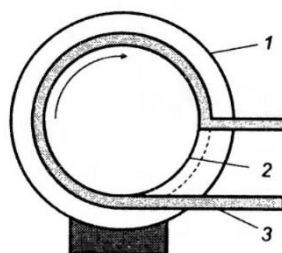


Рисунок 2.3 – Схема процесса РКУП-К: 1 – ограничительная оснастка; 2 – вращающийся центральный вал; 3 – заготовка [14]

Волочение заготовок после РКУП-К проводили до диаметра прутков 6 мм за 17 проходов с шагом изменения диаметра фильеры 0,5 мм. Температура волочения составляла 200 °С, скорость деформирования 0,3 м/с.

2.3 Механическая обработка прутков резанием

Механическую обработку прутков резанием проводили в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет» (г. Пермь) на высокотехнологичном токарно-винторезном станке *JET GH-1640 ZX*, с использованием режущего инструмента в виде пластины *CNMG 160608-46*.

Для исследования были выбраны две скорости резания, которые находятся в предпочтительном диапазоне режимов резания чистого титана, не приводящие к повышенному износу режущего инструмента и ухудшению свойств обрабатываемого материала [116-118].

Частота вращения заготовки (n) варьировалась в диапазоне от 660 до 1800 (об/мин). Глубина резания (t) – срезаемый слой металла за один рабочий проход, изменялась от 0,05 до 0,3 мм. Подача (s) – расстояние, которое проходит инструмент за один оборот обрабатываемой заготовки, изменялась от 0,06 – 0,23 мм/об.

Величина скорости резания (V) рассчитывалась исходя из частоты вращения заготовки и ее диаметра по формуле: $V = (\pi \times D \times n) / 1000$, м/мин, где $\pi \approx 3,14$; D – диаметр прутка; n – количество оборотов. Скорость резания (V) составляла 9,4 и 25,4 м/мин при количестве оборотов 660 об./мин и 1800 об./мин соответственно. Все использованные режимы указаны в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Режимы резания УМЗ и КЗ прутков титана Grade 4

№	Режимы резания		
	<i>n</i> , об./мин	<i>s</i> , мм/об.	<i>t</i> , мм
1	660	0,06	0,05
2	660	0,06	0,3
3	660	0,23	0,05
4	660	0,23	0,3
5	1800	0,06	0,05
6	1800	0,06	0,3
7	1800	0,23	0,05
8	1800	0,23	0,3

Измерение шероховатости проводили на профилограф-профилометре Mitutoyo Surftest SJ-210. Параметр шероховатости *Ra* представляет собой среднее арифметическое значение отклонений от средней линии. Для расчета среднего значения параметра *Ra* проводили измерения по десяти линиям длиной около 3 мм вдоль прутков.

2.4 Микроструктурные исследования

Исследование микроструктуры титана *Grade 4* проводили на растровом (РЭМ) и просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) [119, 120]. Образцы, после ИПДК изучали в поперечном направлении, а образцы, полученные методом РКУП-К изучали в продольном и поперечном направлении.

2.4.1 Растровая электронная микроскопия

Исследование микроструктуры титана *Grade 4* с помощью РЭМ осуществляли на специально подготовленных образцах. Подготовка образцов включала в себя 4 этапа: вырезка заготовки, шлифование, полирование и химическое травление.

Шлифовку образца осуществляли механическим способом, с последовательным переходом от более грубой к более мелкой абразивной бумаге. Полирование проводили на круге, покрытом сукном с коротким ворсом, с применением водной суспензии абразивных алмазных порошков. После полировки образцы тщательно промывали спиртом для удаления остатков абразива и других загрязнений.

Для выявления структурных составляющих шлифы подвергали химическому травлению. Травление шлифов проводилось специально приготовленным раствором для титановых сплавов, состав которого представлен в таблице 2.3. Исследуемую поверхность протирали ватным тампоном смоченном раствором для травления, время травления подбиралось экспериментально. После травления образцы промывали в дистиллированной воде и сушили фильтровальной бумагой.

Таблица 2.3 – Раствор для химического травления

Наименование	HF	HNO ₃	C ₂ H ₅ (OH)
Содержание	2 мл	2 мл	96 мл

Исследование микроструктуры проводили с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) *JEOL JSM-6490LV* [120]. Принцип работы микроскопа основан на взаимодействии электронного пучка с поверхностью исследуемого образца. Съемку осуществляли в режиме вторичных электронов с ускоряющим напряжением 20 кВ. Химический состав крупных частиц определяли с помощью рентгеновского микроанализатора *INCA-Energy*, которым оснащен растровый микроскоп. Микроанализатор работает по энергодисперсионному

принципу, в соответствии с которым происходит одновременная регистрация всех участков рентгеновского спектра.

2.4.2 Просвечивающая электронная микроскопия

Микроструктура исследовалась на специально подготовленных образцах (фольгах) толщиной 100-150 мкм в просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) *JEM-2100* с ускоряющим напряжением 200 кВ [119, 120].

Подготовка образцов включала в себя:

- вырезку заготовки;
- механическое утонение до толщины 100...150 мкм;
- вырезку заготовок фольг диаметром 3 мм;
- электрохимическое полирование для получения отверстия, края которого прозрачны для электронов.

Электрохимическая полировка проводилась на установке *TenuPol-5*, производства *Struers*. Работа этой установки основана на процессе утонения образца-анода с противоположных сторон двумя струями электролита, состав которого указан в таблице 2.4. Температура электролита при полировке составляла -30 °С, напряжение на зажимах электролитической ячейки 25 В.

Таблица 2.4 – Состав электролита для электролитического полирования титана *Grade 4*

	CH ₃ OH	C ₄ H ₉ OH	HCl	жидкий азот
Количество, мл	300	175	30	до достижения t ≈ - 30 °С

Используя программу «*GrainSize*», была проведена оценка среднего размера структурных составляющих, усреднив для этого не менее ста измерений.

2.4.3 Исследование структуры поверхности образцов-имплантатов методом атомно-силовой микроскопии

Рельеф поверхности опытных образцов-имплантатов изучали с помощью сканирующего зондового микроскопа *NT-MDT Integra Prima*. Зондовый микроскоп работает на основе силового взаимодействия между зондом и исследуемой поверхностью. Это взаимодействие регистрируется с помощью специальных зондовых датчиков, которые представляют собой упругие консоли с острыми зондовыми наконечниками. Сила, приложенная к зонду со стороны поверхности образца, вызывает изгиб консоли.

Обработку полученных изображений для определения параметров шероховатости поверхности образцов проводили в программном обеспечении *Gwyddion 2.11*. Параметры шероховатости были определены по 10-ти случайно выбранным линиям для каждого состояния. В работе определяли 4 параметра шероховатости: Ra (среднее арифметическое отклонение профиля), Rq (среднее значение измеренных отклонений от средней линии взятых на длине оценки), Rt (максимальная высота профиля) и Rv (глубина наиболее глубокой впадины на профиле шероховатости на длине оценки) [121].

2.5 Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на дифрактометрах *Rigaku Ultima IV* на $CuK\alpha$ излучении в пределах углов рассеяния 2θ , ° от 25 до 95° и *Bruker D2 Phaser* на $CuK\alpha$ излучении ($\lambda=0,1540562$ нм). Съемку дифрактограмм осуществляли на параллельном пучке в режиме «на просвет», с уменьшением скорости сканирования и рентгеновским излучением большей интенсивности. Шаг сканирования составлял 0,02°, длительность экспозиции на точку – 2 с. Методика данной съемки подробно описана в работах [122, 123].

Межплоскостные расстояния кристаллической структуры по полученной дифракционной картине рассчитывали с помощью закона Вульфа-Брэггов по формуле [124]:

$$n\lambda = 2 \cdot d_{hkl} \sin \theta, \quad (1)$$

где $n = 0, 1, 2, 3$ и т. д.;

λ – длина волны рентгеновского излучения;

d_{hkl} – расстояние между атомными плоскостями.

Для идентификации фазового состава использовали базу данных *PDF-2*. Расчет объемной доли и плотности дислокаций проводили методом Ритвельда. Области когерентного рассеяния (ОКР) и микроискажения решетки были рассчитаны с применением модели анизотропного уширения линий, т.к. α -фаза титана имеет гексагональную решетку [114]. Учитывая значения размеров ОКР и микроискажений была рассчитана плотность дислокаций [114]. Размер нанодисперсных выделений определяли, используя методику малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР).

2.6 Определение механических свойств

2.6.1 Измерение микротвердости

Значения микротвердости измеряли на автоматическом микротвердомере *EmcoTest «DuraScan-50»* по методу Виккерса, путем вдавливания в исследуемый образец правильной алмазной пирамиды с углом при вершине 136° . Максимальная прикладываемая нагрузка на индентор составляла 100 г, время выдержки 10 с. В программном обеспечении «*Ecos Workflow*» проводили измерение диагоналей отпечатков. Принимая во внимание разнородность структуры после ИПДК, измерения микротвердости проводили в центральной части радиуса (рисунок 2.4).

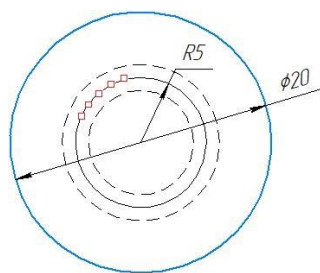


Рисунок 2.4 – Схема измерения микротвердости на образцах после ИПДК [114]

2.6.2 Статические испытания на одноосное растяжение

Механические испытания на 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 с начальной скоростью деформации составляла 10^{-3} с^{-1} .

Для оценки механических свойств исходного горячекатаного титана *Grade 4* и после РКУП-К с дальнейшим волочением применяли стандартные образцы круглого сечения (рисунок 2.5).

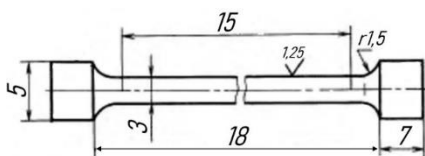


Рисунок 2.5 – Эскиз образцов для механических испытаний на одноосное статическое растяжение

Образцы после разных режимов ИПДК вырезали из области, находящейся в середине радиуса крученных заготовок (рисунок 2.6), с пропорциональным уменьшением размеров стандартных образцов, что гарантирует получение однородных механических свойств. Для каждого структурного состояния было испытано по 3 образца.

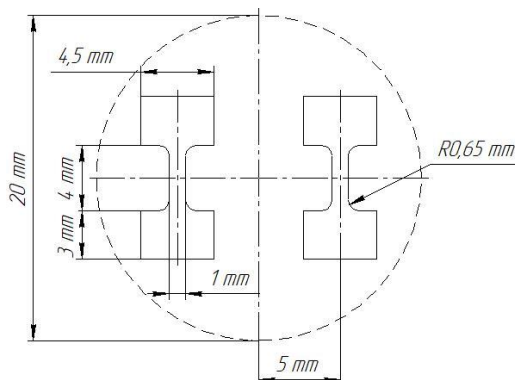


Рисунок 2.6 – Схема вырезки образцов для механических испытаний на одноосное статическое растяжение, с их расположением на заготовках после ИПДК [114]

Экспериментально полученные значения перемещения подвижной траверсы и прикладываемого при этом усилия на образец были использованы для автоматического построения диаграммы «усилие-перемещение». Кривые «напряжение-деформация» строили по результатам расчетов по следующим формулам:

$$\sigma = \frac{F}{A_0}, \quad (2)$$

где σ – условные нормальные напряжения; F – растягивающие образец усилия; A_0 – площадь поперечного сечения образца.

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l} \cdot 100\%, \quad (3)$$

где ε – относительное удлинение; l – начальная длина и удлинение образца; Δl – удлинение образца.

2.6.3 Механические испытания имплантатов

Механические испытания имплантатов проводили в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Тольяттинский государственный университет» (г. Тольятти).

При механических испытаниях на растяжение пластины крепили винтами в штампе, имитирующем кость. Сечение пластин в центральной части составляло 0,6×2,6 мм. Испытания проводили с использованием установки *Instron ElectroPuls E1000*. При испытаниях пластины нагружали до разрушения [125].

Для усталостных испытаний пластин были выбраны следующие параметры нагружения: форма цикла – синусоидальная; коэффициент нагрузки $R=0,1$; частота нагружения $\nu=20$ Гц; нагрузка $P=180$ Н. Испытания проводили до разрушения с контролем общего количества циклов нагружения [125].

Механические испытания на скручивание винтов проводили 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). Крутящий момент прикладывали таким образом, чтобы головка винта вращалась с равномерной угловой скоростью 1 об./мин с постепенным увеличением вращающего момента до момента перелома винта. Максимальные крутящий момент и угол поворота регистрировали автоматически с построением диаграммы испытания [125].

2.7 Обработка поверхности образцов-имплантатов методом химического травления

Для исследования были изготовлены образцы-имплантаты длиной 10 мм и диаметром 1 мм из прутков, полученных методом РКУП-К с дальнейшим волочением.

Полировку образцов проводили механическим способом с использованием алмазных паст до получения гладкой блестящей поверхности. Химическое травление проводили после полировки в растворе $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2$ с соотношением реагентов – 7/3, время выдержки – 2 часа [113]. После травления образцы были тщательно промыты в дистиллированной воде и ацетоне, а затем высушены на воздухе.

2.8 Испытания *in vivo* образцов, изготовленных из титана *Grade 4*

Испытания на остеоинтеграционные свойства проводили в рамках взаимодействия Евразийского научно-образовательного центра на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Башкирский государственный медицинский университет» Министерства здравоохранения Российской Федерации (г. Уфа) и в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования "Оренбургский государственный медицинский университет" Министерства здравоохранения Российской Федерации (г. Оренбург).

Испытания проводили на лабораторных крысах методом внедрения образцов-имплантатов длиной 10 мм и диаметром 1 мм. Крысы были акклиматизированы в течение не менее двух недель до начала эксперимента. Все исследования проводили в соответствии с правилами проведения испытаний *in vivo* [126, 127]. При проведении эксперимента строго соблюдали требования нормативно-технических документов, регламентирующих проведение исследований с участием животных: Правила лабораторной практики, утвержденные приказом Минздрава России № 708 от 23.08.2010, «Правила проведения работ с использованием экспериментальных животных», «Европейская конвенция по защите животных», изложенная в Директиве Европейского сообщества (86/609/ЕС).

Введение образцов-имплантатов в организм крыс осуществляли после их анестезии внутрибрюшной инъекцией кетамина (75 мг/кг) и силазина (10 мг/кг) путем вскрытия костно-мозгового канала в области дистального метаэпифиза бедренной кости. Морфологический анализ системы кость-имплантат проводили через 8 недель после введения. Животных выводили из эксперимента путем передозировки эфирного наркоза.

Испытания пластин и винтов из УМЗ титана и имплантатов заводского изготовления проводили на 54 половозрелых кроликах самцах породы Шиншилла массой 2,5-3 кг. Содержание, кормление, уход за животными и выведение их из эксперимента осуществляли в соответствии со строгим соблюдением принципов, изложенных в Конвенции по защите позвоночных животных, используемых для экспериментальных и других целей (г. Страсбург, Франция, 1986) и согласно Правилам надлежащей лабораторной практики Российской Федерации (приказ МЗ РФ N199н от 1.04.2016 г.) [2, 128].

В 1-ой серии исследований (15 животных) использовали экспериментальную модель открытого перелома нижней челюсти, зафиксированного с помощью пластин и винтов из УМЗ титана. Во 2-ой серии исследований (15 животных) фиксацию отломков осуществляли стандартными пластинами и винтами заводского исполнения. Данный методический подход традиционно используется в *in vivo* экспериментах с использованием имплантатов ЧЛХ. Подробнее методики исследований представлены в работах [129-132].

Глава 3 Структура и свойства титана *Grade 4*, полученного термомеханической обработкой

Как было показано ранее, формирование УМЗ структур в различных материалах, в том числе и механизмы такой трансформации, рассмотрены во многих работах. Однако основное внимание исследователи уделяли поведению границ зерен, оставляя без анализа процессы выделения дисперсных частиц в технически чистых титановых сплавах, которые в свою очередь могут значительно повысить уровень механических характеристик сплавов без ухудшения биосовместимости и коррозионной стойкости. Особый интерес представляет влияние промежуточных отжигов на выделение частиц вторых фаз в чистых титанах.

На сегодняшний день в открытом доступе имеются единичные публикации [88, 133, 134], описывающие влияние отжигов на микроструктурные изменения, в частности выделение вторых фаз, и свойства УМЗ чистых титанов. Например, в работах [133, 134] авторам удалось достигнуть оптимальных механических свойств наноструктурного титана VT1-00, используя термическую обработку в виде отжига при 450 °С в течение 1 часа, вследствие которой в материале произошло выделение наночастиц. Авторы работы [88] приводят результаты, в которых в титане класса 4 после термообработок при 600 °С и выше наблюдали растворение частиц первичных фаз. По их мнению, это способствовало полиморфному превращению $\alpha \rightarrow \beta$ при температурах ниже температуры β -фазового перехода (882 °С) и выделению наночастиц β -фазы.

Из металлургии титана и его сплавов известно, что железо является элементом, стабилизирующим β -фазу [27-32]. Вследствие этого даже его малое количество оказывает эффективное упрочнение за счет образования частиц β -фазы.

Исходя из этого, исследование влияния чередующихся процессов ИПД и термообработок (термомеханическая обработка) на изменения микроструктуры и фазового состава технически чистого титана *Grade 4* составляет большой интерес

для обеспечения повышения механических свойств, изготовленных из него, имплантатов.

3.1 Влияние термомеханической обработки на формирование ультрамелкозернистой структуры в титане *Grade 4*

В исходном горячекатаном состоянии в структуре прутков титана *Grade 4* наблюдались равноосные зерна с размерами от 5 до 15 мкм (рисунок 3.1). Выделения вторых фаз располагались как по границам зерен (частицы протяженностью до 2-3 мкм и шириной около 1 мкм), так и в теле зерен (частицы округлой формой с размерами менее 0,6 мкм) (рисунок 3.1, а) [114]. По-видимому, наблюдаемые частицы вторых фаз по границам зерен являются частицами β -фазы, которые сформировались при деформировании исходной заготовки при высоких температурах. Детальный фазовый анализ исходного состояния представлен в разделе 3.2. На ПЭМ изображении (рисунок 3.1, б) по границам кристаллитов прослеживался полосчатый контраст, характерный для равновесного состояния границ зерен, толщинные контура инстинкции и единичные дислокации. Полученная дифракционная картина имела точечный характер (рисунок 3.1, б), что свидетельствует о малом количестве дефектов в кристаллической решетке и крупном размере кристаллитов.

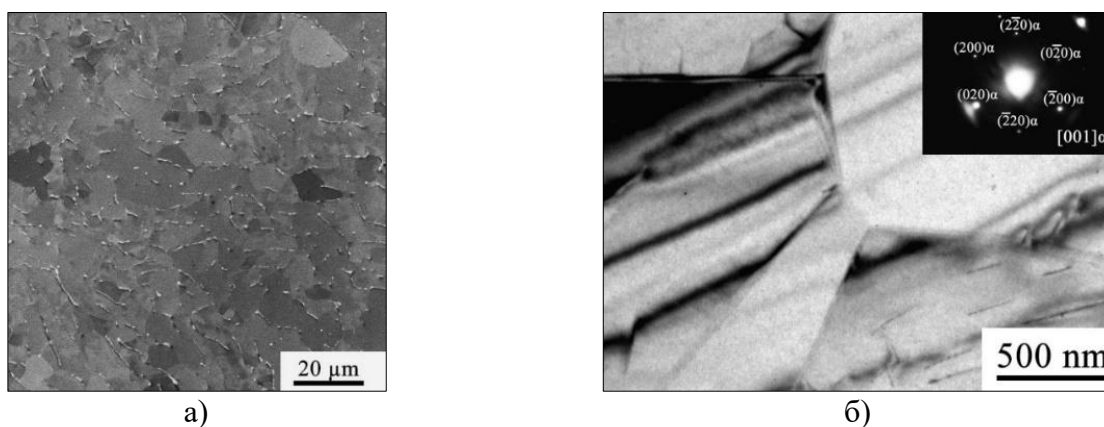


Рисунок 3.1 – Типичная микроструктура исходного горячекатаного титана *Grade 4*, полученная в: а) РЭМ; б) ПЭМ [114, 135]

Формирование УМЗ структуры на образцах проводили методом ИПДК при комнатной температуре с количеством оборотов $N=10$. Из представленных на рисунке 3.2 снимков видно, что использованная деформационная обработка привела к формированию однородной структуры с высокой плотностью дислокаций и средним размером зерен 80 ± 10 нм. При этом, из-за высокой степени наклепа и, как следствие, повышенной плотности дефектов, выявить обнаруженные в исходном состоянии частицы вторых фаз не представлялось возможным. Электронограмма для данного состояния представлена размытыми по окружности рефлексамми, как результат высокого уровня внутренних напряжений.

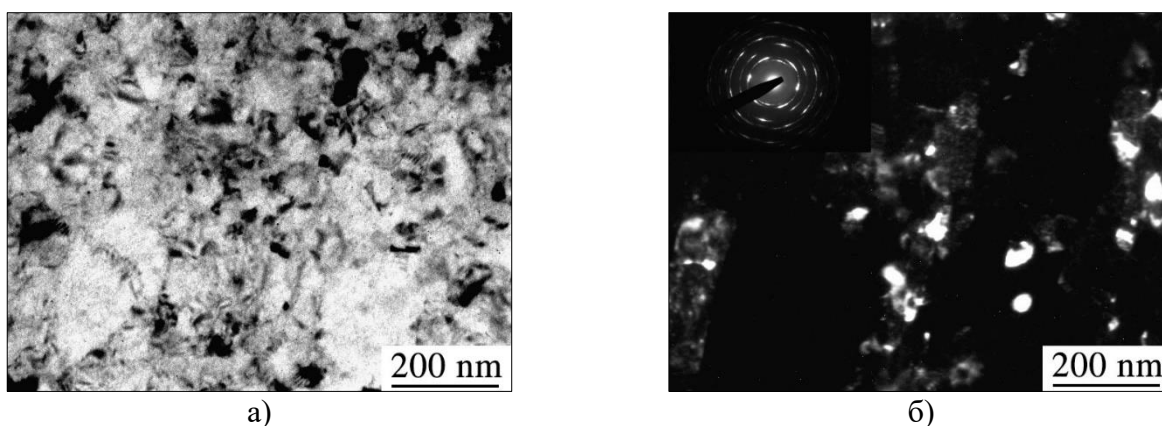


Рисунок 3.2 – Микроструктура титана *Grade 4* после ИПДК (ПЭМ):

а) светлопольное изображение; б) темнопольное изображение

Отжиг деформированного состояния при $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ способствовал развитию процессов рекристаллизации и росту новых зерен α титана до $2,3\pm 0,1$ мкм (рисунок 3.3, а). В структуре, также, как и в исходном горячекатаном состоянии, наблюдались вытянутые выделения вторых фаз по границам матричных зерен (рисунок 3.3, а). Однако размер наблюдаемых выделений значительно уменьшился и составил в ширину 190 ± 15 нм и длину до 400 нм. Исследования структуры с помощью ПЭМ позволили установить наличие дисперсных частиц эллипсоидной формы с шириной от 40 до 150 нм и длиной от 100 до 350 нм и сферической формы со средним размером 70 нм, расположенных в теле зерен (рисунок 3.3, б). Следует отдельно отметить, что реализованная обработка привела не только к измельчению частиц вторых фаз, но и к более равномерному их распределению в объеме материала, что в свою очередь должно положительно сказаться на его прочностных

характеристиках. Дифракционная картина для данного состояния представляла собой точечные рефлексы, характерные для крупнозернистой структуры (рисунок 3.3, б).

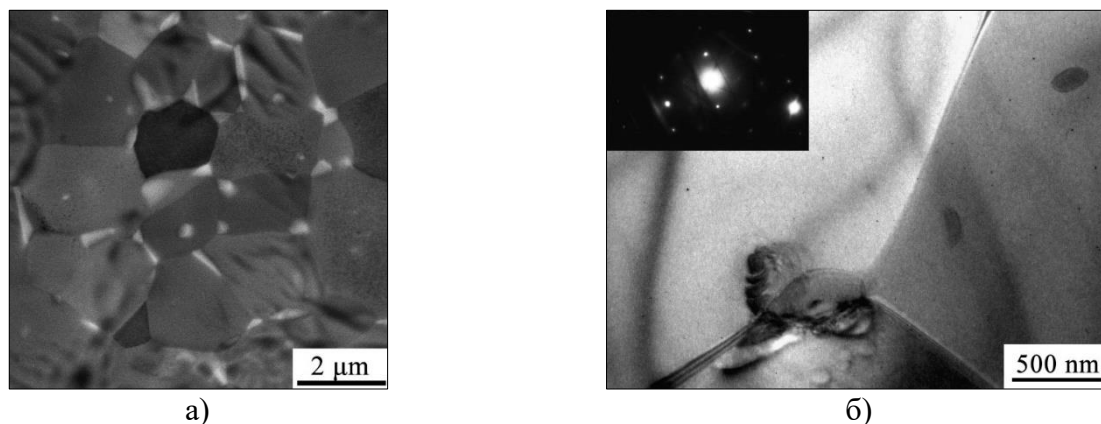


Рисунок 3.3 – Микроструктура титана *Grade 4* после ИПДК и отжига при 700 °С, полученная в: а) РЭМ; б) ПЭМ [114]

Повторная деформация методом ИПДК сформировала УМЗ структуру с высокой плотностью дислокаций. Средний размер зерен уменьшился с 2,3 мкм до 70 ± 10 нм (рисунок 3.4). При этом, из-за высокой плотности дефектов, также, как и после первого этапа деформационной обработки, выявление частиц вторых фаз весьма затруднено. Рефлексы размыты по окружности на электронограмме (рисунок 3.4), что подтверждает измельчение структуры с формированием большеугловых разориентировок границ зерен.

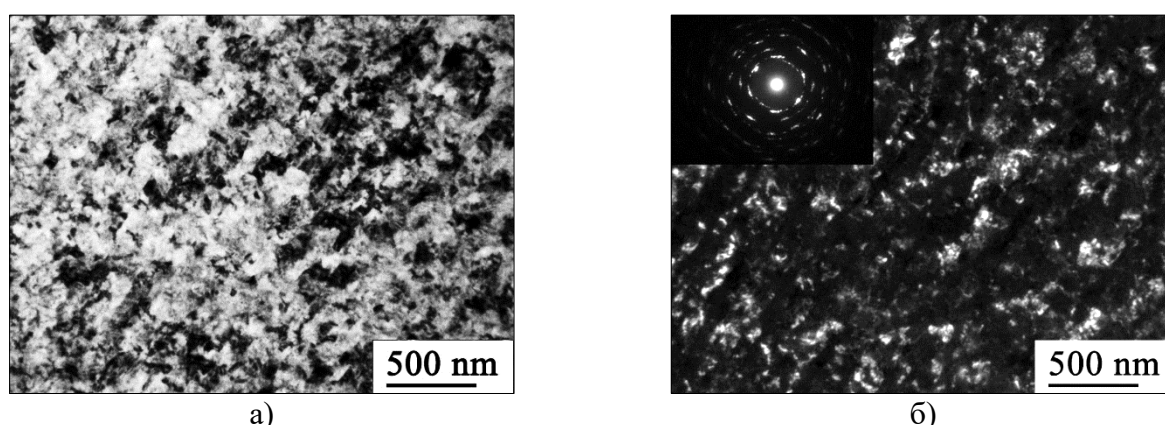


Рисунок 3.4 – Микроструктура титана *Grade 4* после ИПДК, отжига при 700 °С и ИПДК (ПЭМ): а) светлопольное изображение; б) темнопольное изображение [114]

Последующий низкотемпературный отжиг при 350 °С в течении 30 минут сохранил УМЗ структуру. На ПЭМ изображениях более отчетливо наблюдались

границы зерен (рисунок 3.5, а), при этом размер зерен незначительно увеличился до 100 ± 10 нм (рисунок 3.5). На темнопольном изображении (рисунок 3.5, б) наблюдались наночастицы размером около 20 нм. По-видимому, отжиг при $350\text{ }^\circ\text{C}$ в течении 30 минут привел к уменьшению плотности дислокаций и снижению внутренних напряжений в материале, о чем свидетельствует уменьшение размытия рефлексов на электронограмме (рисунок 3.5, б).

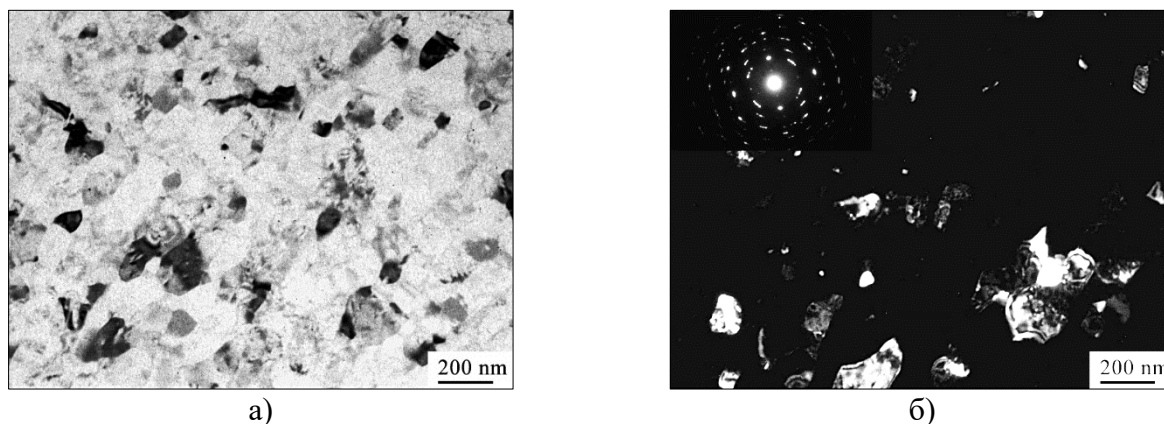


Рисунок 3.5 – Микроструктура титана *Grade 4* после ИПДК, отжига при $700\text{ }^\circ\text{C}$, ИПДК и отжига при $350\text{ }^\circ\text{C}$: а) светлопольное изображение; б) темнопольное изображение [114]

В таблице 3.1 представлены сводные данные о структурных изменениях, протекающих в результате реализованной термомеханической обработки.

Таблица 3.1 – Структурные параметры технически чистого титана *Grade 4* после различных обработок [114]

Состояние	Средний размер зерен, d , мкм	Общая плотность дислокаций, ρ , м^{-2}
Горячекатаный	$8,3\pm 0,9$	$\approx 2,4 \times 10^{14}$
ИПДК	$0,08\pm 0,01$	$\approx 1,9 \times 10^{15}$
ИПДК + отжиг $700\text{ }^\circ\text{C}$	$2,3\pm 0,1$	$\approx 1,9 \times 10^{14}$
ИПДК + отжиг $700\text{ }^\circ\text{C}$ + ИПДК	$0,07\pm 0,01$	$\approx 1,2 \times 10^{15}$
ИПДК + отжиг $700\text{ }^\circ\text{C}$ + ИПДК + отжиг $350\text{ }^\circ\text{C}$	$0,1\pm 0,01$	$\approx 2,1 \times 10^{14}$

3.2 Исследование эволюции выделений вторых фаз в технически чистом титане

Проведенные микроструктурные исследования показали, что в исходном горячекатаном состоянии наблюдались зерна α -фазы и незначительное количество наноструктурных выделений (рисунок 3.6). С целью идентификации наблюдаемых выделений были получены микродифракционные (МД) картины и выполнен рентгенофазовый анализ.

Идентификационный анализ микродифракционных картин с частиц, расположенных по границам зерен, в исходном горячекатаном титане *Grade 4* позволил установить β -фазу титана (рисунок 3.6, б).

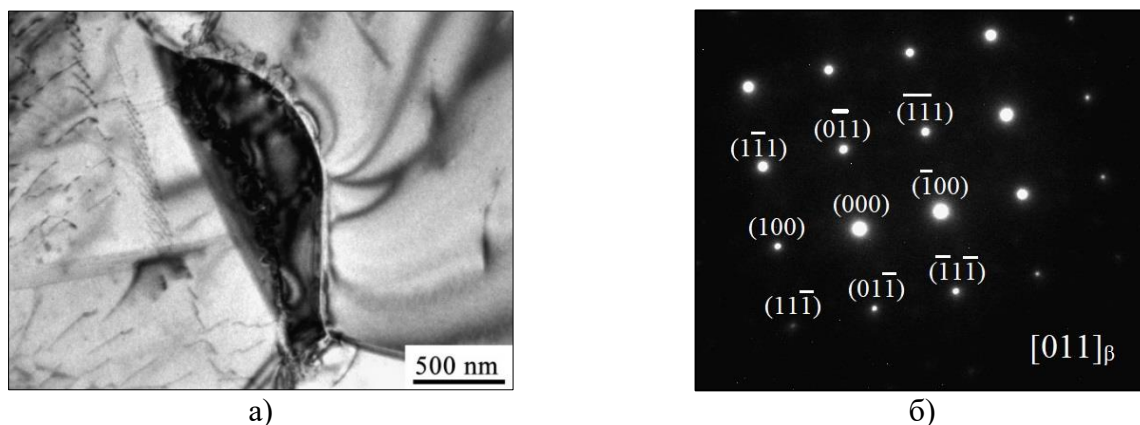
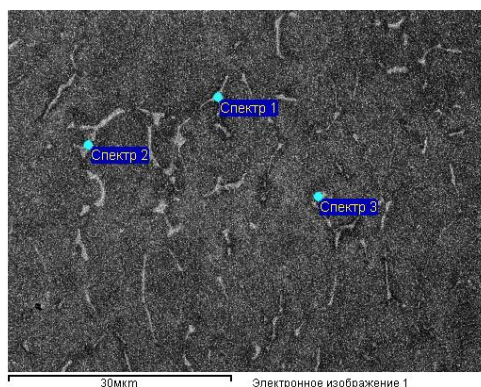


Рисунок 3.6 – Микроструктура (ПЭМ) горячекатаного титана *Grade 4*:

а) частицы β -фазы; б) микродифракционная картина [114]

Дополнительно проведенные элементный анализ с помощью энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС), показал наличие железа в этих частицах (рисунок 3.7). Однако выявленное различие в содержании железа в частицах может указывать на присутствие в материале также интерметаллидных частиц состава Ti-Fe.



Спектр 1: Ti – 94,42 вес.%, Fe – 5,58 вес.%;

Спектр 2: Ti – 94,84 вес.%, Fe – 5,16 вес.%;

Спектр 3: Ti – 95,62 вес.%, Fe – 4,38 вес.%.

Рисунок 3.7 – Микроструктура (РЭМ) горячекатаного титана *Grade 4*

Обработка ИПДК привела к сильному деформированию структуры (рисунок 3.8, а, б) и образованию метастабильной ω - фазы, что подтверждается наличием на электронограмме присущих ей дифракционных колец (рисунок 3.8, в).

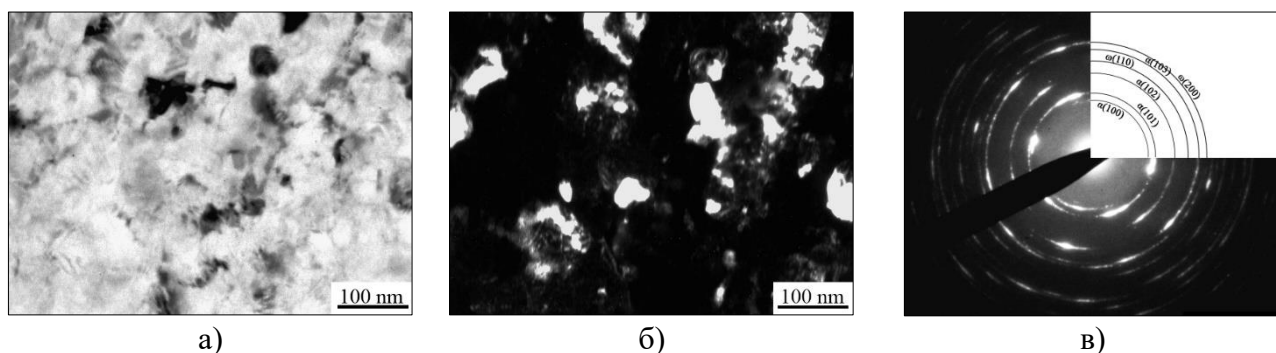


Рисунок 3.8 – Светлопольное (а) и темнопольное (б) изображение в рефлексе (101) с микродифракционной картиной (в), микроструктуры титана *Grade 4* после ИПДК, полученное с помощью ПЭМ

Термическая обработка деформированного титана *Grade 4* при 700 °С в течение 30 минут привела к рекристаллизации структуры и формированию новых зерен α титана с размерами $2,3 \pm 0,1$ мкм. Исследования структуры с помощью ПЭМ позволили установить наличие частиц β -фазы различной морфологии (рисунок 3.9).

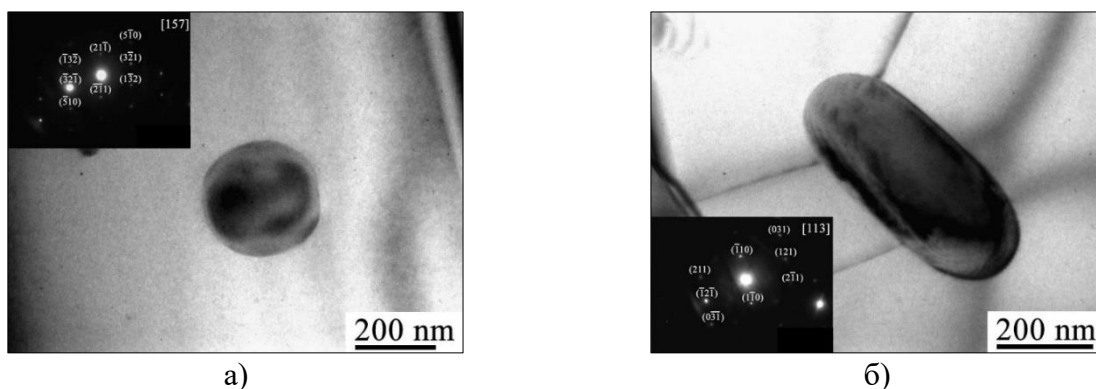


Рисунок 3.9 – Светлопольные изображения найденных частиц в титане *Grade 4* после ИПДК+700 °С [122]

Однако, выполненный с помощью ЭДС элементный анализ указывает на наличие железа в частицах, количество которого изменяется от 1,5 до 6,7 вес.% (рис. 3.10), что указывает на присутствие в объеме материала, помимо частиц β -фазы, интерметаллидных соединений.

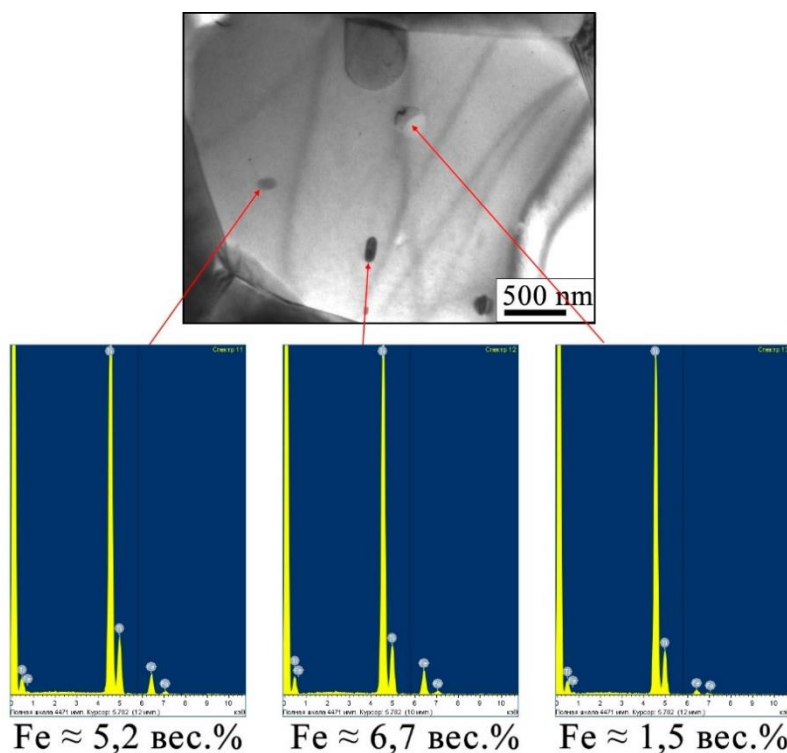


Рисунок 3.10 – Химический состав частиц, найденных в титане *Grade 4*

Повторное ИПДК вновь деформировало структуру и привело к измельчению зерен (рисунок 3.11). На микродифракционных картинах наблюдались кольцевые рефлексы основной α -фазы и ω -фазы размером 45 ± 15 нм, образованной вследствие высокого давления при обработке ИПДК (рисунок 3.11, в).

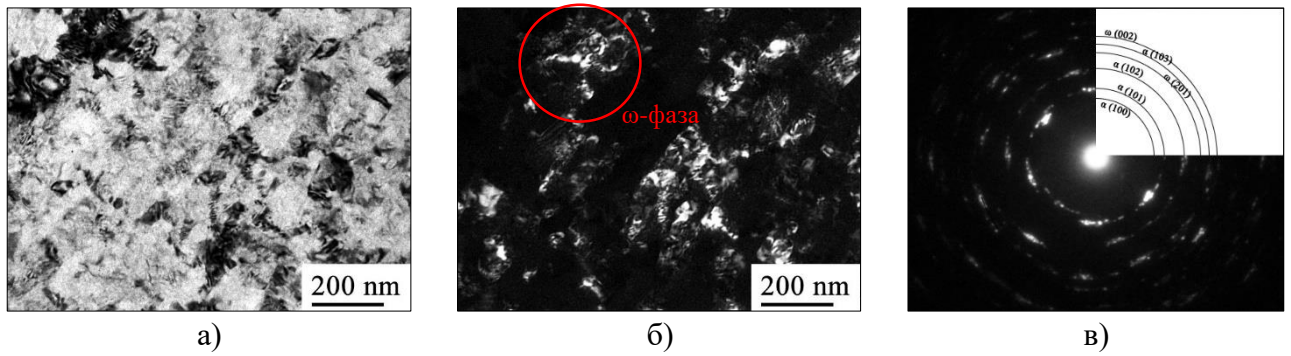


Рисунок 3.11 – Микроструктура титана *Grade 4* после ИПДК+700+ИПДК (ПЭМ):
 а) светлопольное изображение; б) темнопольное изображение в рефлексе $(101)_\alpha$; в) МД
 картина и схемой её идентификации

Низкотемпературный отжиг при $350\text{ }^\circ\text{C}$ в течении 30 минут дважды деформированного титана *Grade 4* привел к распаду метастабильной ω -фазы. На микродифракционных картинах присутствовали рефлексы, принадлежащие β -фазе титана (рисунок 3.12, г).

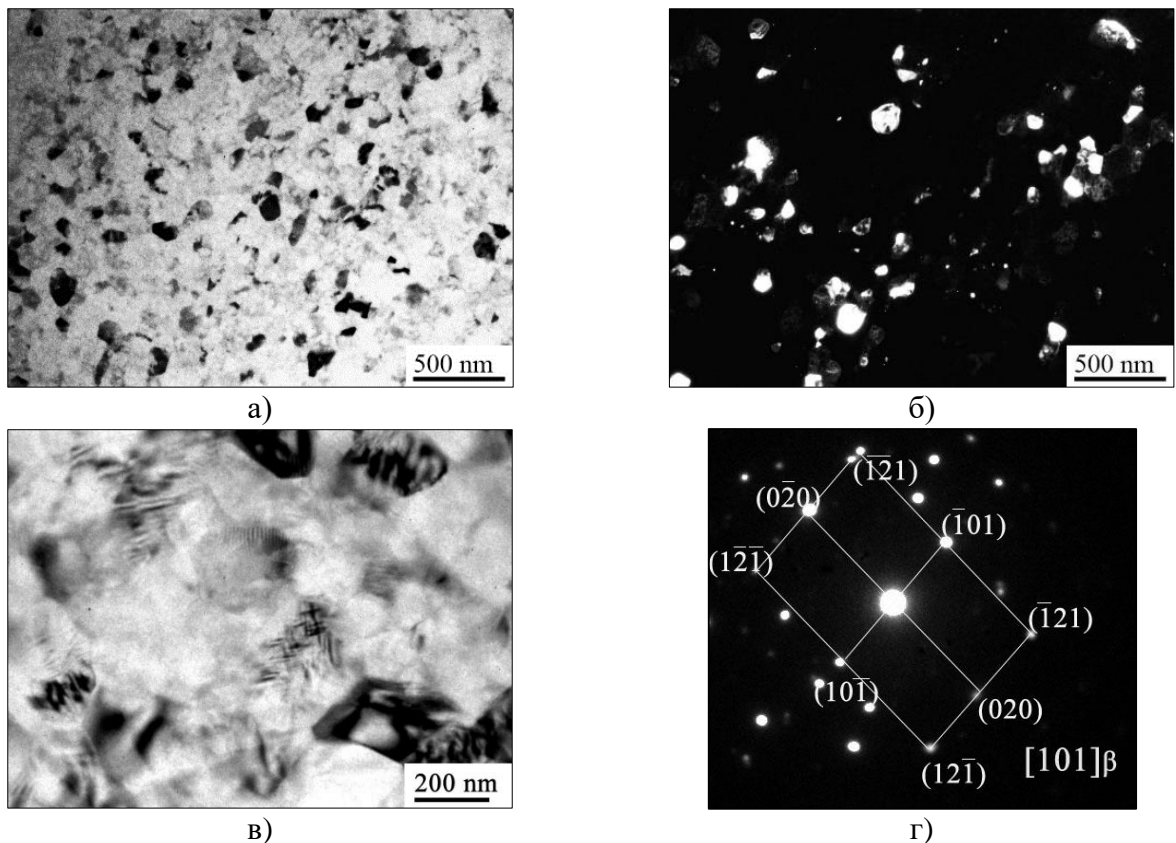


Рисунок 3.12 – Изображения микроструктуры титана *Grade 4* после ИПДК+700+ИПДК+350 (ПЭМ): а), в) светлопольное изображение; б) темнопольное изображение;
 г) микродифракционная картина [114]

Для подтверждения фазового состава титана *Grade 4* после различных этапов термомеханической обработки был проведен РФА.

В исходном горячекатаном состоянии (рис. 3.13, а) основной набор пиков соответствует α -Ti. Также присутствуют пики, принадлежащие β -фазе на углах $2\theta \approx 38.4^\circ$ $(110)_\beta$ и 82.0° $(220)_\beta$ и соединению Ti_2Fe на углах $2\theta \approx 41.0^\circ$ $(511)_{Ti_2Fe}$, 57.0° $(444)_{Ti_2Fe}$ и 59.2° $(711)_{Ti_2Fe}$.

Как известно из литературных источников [66, 67] при деформационных обработках с давлением более 2 ГПа в титане образуется метастабильная ω -фаза. Данная фаза, в количестве $9,6 \pm 0,5$ % (таблица 3.2), обнаружена после обработки ИПДК. На рентгенограмме присутствуют пики α - и ω -фаз на углах $2\theta \approx 39.0^\circ$ $(1010+1120)_\omega$ и 84.0° $(2240)_\omega$ (рис. 3.13, б). Деформация сгенерировала большое количество дефектов и искажений кристаллической решетки, что в совокупности с наложением пиков от разных фаз, выражается в заметном уширении дифракционных пиков. При этом пики вторых фаз, наблюдаемые в горячекатаном состоянии, не выявляются либо совпадают с пиками основной фазы.

Высокотемпературный отжиг при $700^\circ C$ в течение 30 минут, привел к распаду ω -фазы (рис. 3.13, в). На рентгенограмме также, как и в исходном состоянии наблюдаются пики вторых фаз: β -фазы на углах $2\theta \approx 38.3^\circ$ $(110)_\beta$ и 82.0° $(220)_\beta$ и Ti_2Fe углах $2\theta \approx 41.0^\circ$ $(511)_{Ti_2Fe}$, 57.0° $(444)_{Ti_2Fe}$ и 59.0° $(711)_{Ti_2Fe}$, однако значения интенсивности после высокотемпературного отжига выше, чем в горячекатаном состоянии, что говорит о большем количестве данных фаз в объеме материала. После отжига при $700^\circ C$ в области двухфазного состояния, при охлаждении произошел эвтектоидный распад $\beta \rightarrow \alpha + \text{интерметаллид}$, что объясняет изменение интенсивности и увеличение объемной доли фаз интерметаллида Ti_2Fe и β -фазы (таблица 3.2).

Дополнительная деформация вновь привела к образованию метастабильной ω -фазы, пики которой наблюдаются пики на углах $2\theta \approx 39.0^\circ$ $(10\bar{1}0+10\bar{2}0)_\omega$, 77.0° $(0002)_\omega$ и 83.1° $(2240)_\omega$ (рис. 3.13, г), объемная доля которой достигает 28 ± 3 %, что соответствует данным работ [66, 136-138].

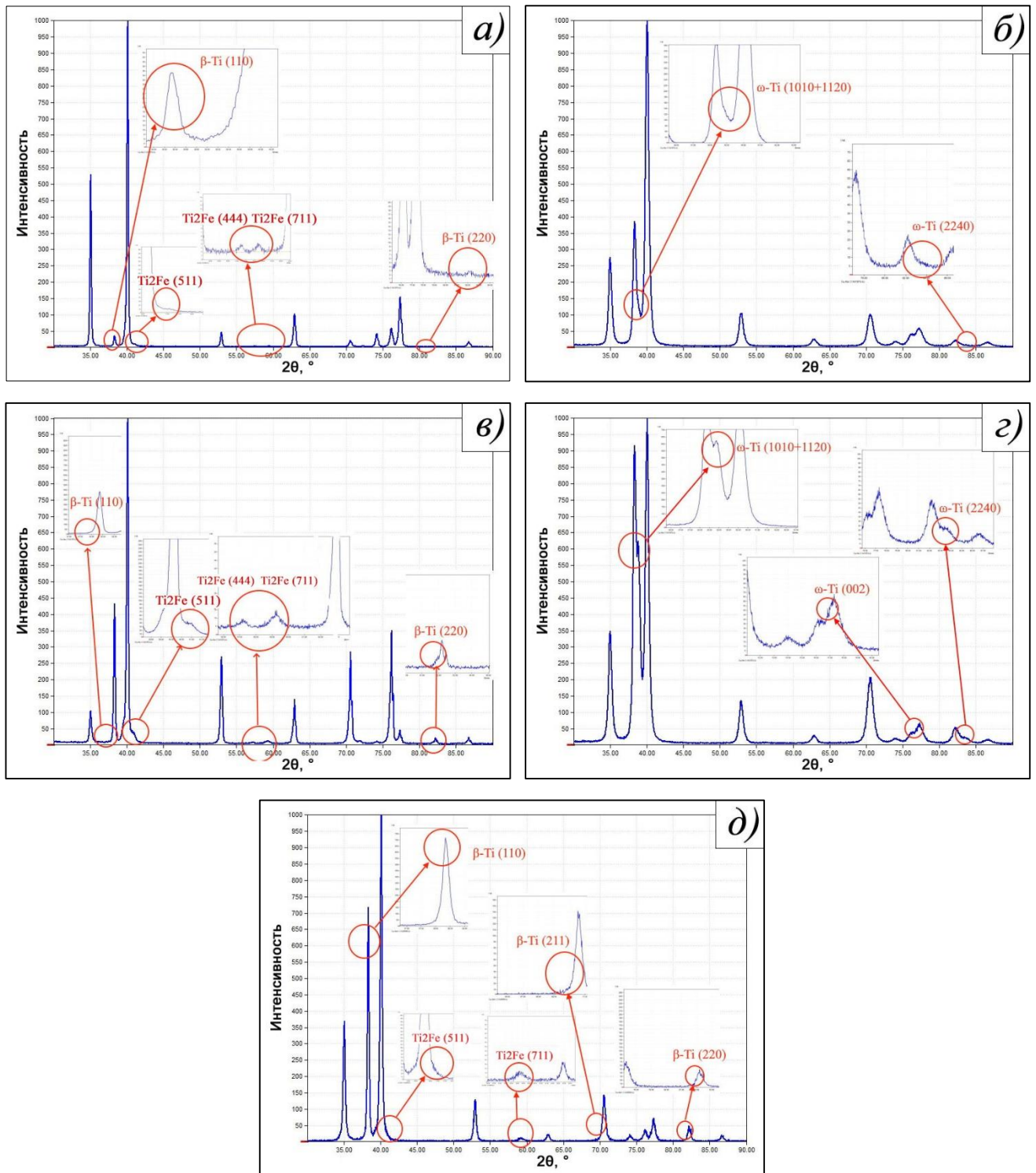


Рисунок 3.13 – Дифрактограммы титана *Grade 4* после различных этапов термомеханической обработки: а) горячекатаный титан; б) после ИПДК; в) после ИПДК+700; г) после ИПДК+700+ИПДК; д) после ИПДК+700+ИПДК+350

Низкотемпературный отжиг при 350 °С привел к распаду метастабильной ω -фазы (рис. 3.13, д). На рентгенограмме, помимо пиков основной фазы, также наблюдаются пики вторых фаз: β -фазы на углах $2\theta \approx 38.3^\circ$ (110) $_{\beta}$, 69.6° (211) $_{\beta}$, 82.0°

(220) $_{\beta}$, и интерметаллидной фазы Ti_2Fe на $2\theta \approx 41.0^\circ$ (511) $_{Ti_2Fe}$ и (711) $_{Ti_2Fe}$. При этом пики интерметаллида Ti_2Fe наименее выражены, по сравнению с титаном после ИПДК+700, что говорит об уменьшении количества объемной доли данной фазы. Однако, пики от β в данном состоянии наоборот наиболее выражены, что по видимому связано с увеличением ее объемной доли. По результатам малоуглового рентгеновского рассеяния, размер интерметаллидных частиц составил 22 ± 2 нм (таблица 3.2) [114]. Структурные параметры титана *Grade 4*, фазовый и полуколичественный анализ в различных состояниях указаны в таблицах 3.2 и 3.3.

Таблица 3.2 – Количество вторых фаз титана *Grade 4* в различном структурном состоянии, полученные по результатам РФА, %

Состояние	Объемная доля фаз, %			
	α -Ti	β -Ti	ω -Ti	Ti_2Fe
Горячекатаный	97,8 \pm 1	1,1 \pm 0,5	0	1,1 \pm 0,5
ИПДК	88,9 \pm 1,2	0,4 \pm 0,2	9,6 \pm 0,5	1,1 \pm 0,5
ИПДК + отжиг 700 °С	94,5 \pm 1	2,5 \pm 0,5	0	3 \pm 0,5
ИПДК + отжиг 700 °С + ИПДК	67,5 \pm 4	3 \pm 0,5	28 \pm 3	1,5 \pm 0,5
ИПДК + отжиг 700 °С + ИПДК + отжиг 350 °С	95,9 \pm 1,5	3 \pm 1	0	1,1 \pm 0,5

Таблица 3.3 – Структурные параметры технически чистого титана *Grade 4* после различных обработок [114, 140]

Состояние	Средний размер зерен, d , мкм	Общая плотность дислокаций, ρ , m^{-2}	Средний размер частиц Ti_2Fe , r , нм	Средний размер β -фазы, нм
Горячекатаный	8,3 \pm 0,9	$\approx 2,4 \times 10^{14}$	560 \pm 40	500 \pm 50
ИПДК	0,08 \pm 0,01	$\approx 1,9 \times 10^{15}$	29 \pm 2	80 \pm 10
ИПДК + отжиг 700 °С	2,3 \pm 0,1	$\approx 1,9 \times 10^{14}$	140 \pm 10	350 \pm 30
ИПДК + отжиг 700 °С + ИПДК	0,07 \pm 0,01	$\approx 1,2 \times 10^{15}$	22 \pm 2	70 \pm 10
ИПДК + отжиг 700 °С + ИПДК + отжиг 350 °С	0,1 \pm 0,01	$\approx 2,1 \times 10^{14}$	22 \pm 2	100 \pm 10

Таким образом, термомеханическая обработка, включающая в себя чередование ИПДК с различными видами отжигов, привела к увеличению нанодисперсных частиц в материале.

3.3 Влияние термомеханической обработки на механические свойства титана *Grade 4*

Оценку влияния различных этапов термомеханической обработки на механические свойства титана *Grade 4* проводили путем измерения микротвердости и испытаний на одноосное статическое растяжение при комнатной температуре.

Формирование УМЗ структуры в титане *Grade 4* методом ИПДК с количеством оборотов $N=10$ привело к значительному повышению значений микротвердости с $237\pm 2 \text{ Hv}$ до $353\pm 7 \text{ Hv}$ (рисунок 3.14). Последующий высокотемпературный отжиг при $700 \text{ }^\circ\text{C}$ деформированного состояния снизил микротвердость вплоть до $266\pm 5 \text{ Hv}$ (рисунок 3.14), что связано с рекристаллизацией структуры [135, 139, 140]. При этом значения микротвердости несколько выше значений микротвердости исходной горячекатаного состояния. По-видимому, это связано с измельчением и более равномерным распределением частиц вторых фаз в объеме материала.

Повторное кручение повысило микротвердость до $423\pm 8 \text{ Hv}$ (рисунок 3.14). Дальнейший отжиг при $350 \text{ }^\circ\text{C}$ сохранил высокие значения микротвердости – $433\pm 3 \text{ Hv}$ (рисунок 3.14) [139, 140].

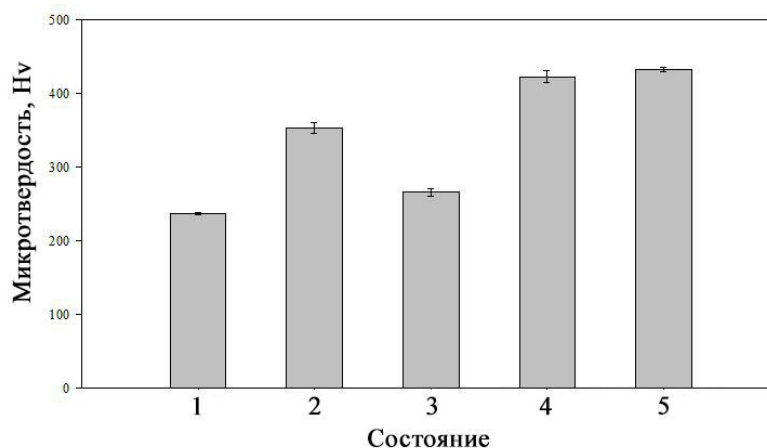


Рисунок 3.14 – Микротвердость титана *Grade 4* после различных этапов термомеханической обработки: 1 – горячекатаное состояние; 2 – после ИПДК; 3 – после ИПДК + отжиг 700 °С; 4 – после ИПДК + отжиг 700 °С + ИПДК; 5 – после ИПДК + отжиг 700 °С + ИПДК + отжиг 350 °С

Диаграммы условных напряжений для исследуемых состояний представлены на рисунке 3.15.

В исходном горячекатаном состоянии кривая типична для материалов, полученных горячей прокаткой. Формирование УМЗ структуры в материале методом ИПДК существенно повлияло на механические свойства материала. Изменение характера кривой заключается в уменьшении равномерной деформации по сравнению с исходным горячекатаным состоянием, повышением прочности в 2 раза с 500 ± 40 МПа до 1020 ± 10 МПа и снижением пластичности материала с $23,9 \pm 1,4$ % вплоть до $8,9 \pm 1,2$ %. Высокотемпературный отжиг деформированного материала привел к рекристаллизации структуры материала и потере достигнутых значений прочности до 600 ± 10 МПа, при этом параметры пластичности достигают значений выше, чем в исходном горячекатаном состоянии $30,8 \pm 2,0$ %. Повторное ИПДК привело к значительному увеличению прочности материала до значений 1200 ± 40 МПа. Однако существенный рост прочности сопровождался серьезной потерей в пластичности до 0,9 %. Заключительный низкотемпературный отжиг при температуре 350 °С стабилизировал структуру, снял напряжения в материале и повысил пластичность до $9,5 \pm 2,0$ %, что обеспечило возможность его конструкционного применения. Наряду с этим достигнута рекордно высокая прочность технически чистого титана *Grade 4*, равная 1510 ± 30 МПа [114, 139, 140].

В таблице 3.4 представлены обобщенные результаты оценки механических свойств материала на различных этапах термомеханической обработки.

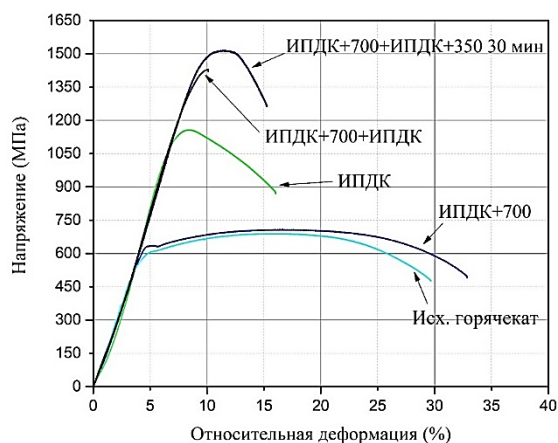


Рисунок 3.15 – Кривые напряжение-деформация титана *Grade 4* после различных этапов термомеханической обработки [114]

Таблица 3.4 – Механические свойства титана *Grade 4* после различных этапов термомеханической обработки [114, 140]

Состояние	H_{μ}, H_v	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_b , МПа	ε , %
Горячекатаное	237±2	500±40	680±10	23,9±1,4
ИПДК	353±7	1020±10	1170±10	8,9±1,2
ИПДК + отжиг 700 °С	266±5	600±10	720±10	30,8±2,0
ИПДК + отжиг 700 °С + ИПДК	423±8	1200±40	1340±20	0,9±0,4
ИПДК + отжиг 700 °С + ИПДК + отжиг 350 °С	433±3	1340±20	1510±30	9,5±2,0

3.3.1 Влияние структурных элементов на прочностные характеристики титана *Grade 4* после термомеханической обработки

Влияние структурных изменений на прочностные характеристики титана *Grade 4* после термомеханической обработки рассмотрели путем установления механизмов упрочнения после каждого этапа обработки. В соответствии с [141-143] был проведен расчет вкладов различных факторов упрочнения таких как

зернограничный ($\sigma_{гз}$), дислокационный ($\sigma_{д}$), твердорастворный ($\sigma_{тв}$) и дисперсионный ($\sigma_{ор}$):

$$\sigma_{т} = \sigma_0 + \sigma_{гз} + \sigma_{д} + \sigma_{тв} + \sigma_{ор}, \quad (4)$$

где $\sigma_0 \approx 80$ МПа – напряжение трения кристаллической решетки в титане [142]; $\sigma_{гз}$ – зернограничное упрочнение (эффект Холла-Петча); $\sigma_{д}$ – дислокационное упрочнение; $\sigma_{тв}$ – твердорастворное упрочнение; $\sigma_{ор}$ – дисперсионное упрочнение.

1) Зернограничное упрочнение рассчитывали с помощью соотношения Холла-Петча [141-147]:

$$\sigma_{гз} = k_{хп} d^{-1/2}, \quad (5)$$

где d – средний размер зерен и $k_{хп}$ – коэффициент Холла-Петча.

Значение Холла-Петча различно для материалов с УМЗ и крупнозернистой структурой [145]. Исходя из этого были использованы два значения $k_{хп}$: 0,45 МПа \times м^{1/2} для КЗ титана и 0,12 МПа \times м^{1/2} для УМЗ титана. Максимальное зернограничное упрочнение около 450 МПа проявляется в титане *Grade 4* после повторной обработки ИПДК (режим ИПДК+700+ИПДК), и связано с наименьшим размером зерна, тогда как наименьшее значение наблюдается у исходного горячекатаного титана и составляет всего 160 МПа.

2) Вклад дислокационного упрочнения рассчитывали с помощью уравнения Тейлора [145, 146]:

$$\sigma_{д} = M\alpha_1 Gb\sqrt{\rho}, \quad (6)$$

где для титана [145, 146]: $\alpha_1 = 0,2$ – константа дислокационного упрочнения; $b = 0,295$ нм – вектор Бюргера для $\langle a \rangle$ дислокаций ($\frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0 \rangle$) [143]; $G = 45,6$ ГПа – модуль сдвига и $M = 3$ – фактор Тейлора; ρ – общая плотность $\langle a \rangle$ дислокаций.

3) Твердорастворное упрочнение определяли с помощью уравнения [145-147]:

$$\sigma_{ТВ} = 0.02G\sqrt{c}, \quad (7)$$

где c – кислородный эквивалент в атомных процентах, определяемый как $O + 2N + \frac{3}{4}C$ [145-147].

По данным работы [146] известно, что изменение уровня примесей в технически чистом титане после обработки оказывает незначительное воздействие на его упрочнение. В этой связи, твердорастворное упрочнение титана *Grade 4* после обработок принимали равному твердорастворному упрочнению исходного состояния 70 МПа.

4) Дисперсионное упрочнение рассчитывали с помощью уравнения Орована [142, 146]:

$$\sigma_{ор} = \frac{0.16Gb}{\lambda} \ln \frac{r}{b}, \quad (8)$$

где r – радиус частиц и λ – среднее расстояние между центрами частиц, которое определяется как [142, 146]:

$$\lambda = \left(\frac{4\pi r^3}{3f} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (9)$$

где f – объемная доля частиц.

5) К формируемой после высоких давлений метастабильной ω -фазе уравнение Орована не применимо [148, 149]. Поэтому после ИПДК и ИПДК+700+ИПДК была применена композитная модель «замедления сдвига» [148, 149], с помощью которой был рассчитан вклад ω -фазы. Здесь предполагается, что деформация вторичной фазы происходит за счет возникновения касательных

напряжений на границе её раздела с матрицей. Данной упрочнение ($\sigma_{зс}$) определяется следующим уравнением:

$$\sigma_{зс} = 0.48\sigma_{ум}f, \quad (10)$$

где $\sigma_{ум}$ – предел текучести матричной фазы; f – объемная доля вторичной фазы.

Результаты расчётов сведены в таблицу 3.5 и сводную гистограмму зависимости вкладов упрочнения в значение предела текучести (рисунок 3.16).

Таблица 3.5 – Расчетные вклады в прочность титана Grade 4 различных механизмов упрочнения

Состояние	σ_T , МПа	σ_T расч., МПа	σ_0 , МПа	$\sigma_{ГЗ}$, МПа	σ_d , МПа	$\sigma_{ТВ}$, МПа	$\sigma_{ор}$, МПа	σ_{SL} , МПа
Горячекатаный	500	450	80	160	130	70	10	0
ИПДК	1020	1035		420	360		60	45
ИПДК+700	600	590		300	110		30	0
ИПДК + 700 + ИПДК	1200	1100		450	290		90	120
ИПДК + 700 + ИПДК + 350	1340	720		370	120		80	0

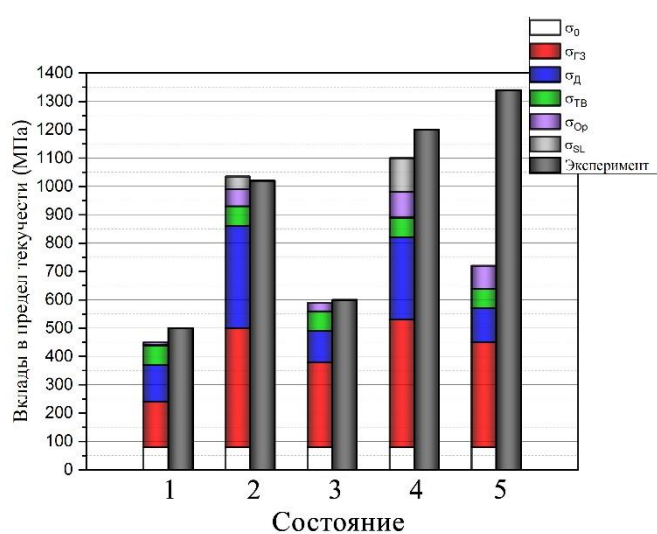


Рисунок 3.16 – Вклады в упрочнение титана Grade 4 после:

- 1 – горячей прокатки; 2 – ИПДК; 3 – ИПДК + отжиг 700 °С; 4 – ИПДК + отжиг 700 °С + ИПДК;
5 – ИПДК + отжиг 700 °С + ИПДК + отжиг 350 °С

Из представленных данных видно, что рассчитанные значения предела текучести находятся в соответствии с практически полученными значениями для всех состояний, кроме ИПДК + отжиг 700 °С + ИПДК + отжиг 350°С.

В работе [150] показано, что существенное замедление зарождения дислокаций возможно за счет образования сегрегаций легирующих элементов на границах зерен, которые вносят вклад в дополнительное упрочнение материала. Также образование сегрегаций на границах зерен титана *Grade 4* после термомеханических обработок показано в работе [151].

Расчет показал, что основное упрочнение титана *Grade 4* обеспечивается зернограницным и дислокационным механизмами. Высокая прочность после ИПДК + отжиг 700 °С + ИПДК была достигнута формированием наноразмерных зерен, высокой плотностью дислокаций и объемной долей вторых фаз. Однако такое упрочнение материала привело к существенному снижению пластичности. Заключительный низкотемпературный отжиг позволил повысить пластичность материала до уровня конструкционного применения за счет распада метастабильной ω -фазы и аннигиляции высокой плотности дефектов (снижение уровня внутренних напряжений). При этом произошел рост прочности до рекордных значений для чистого титана. Дополнительный вклад в высокую прочность нанотитана, в соответствии с данными работ [150] и [151] внес механизм упрочнения, связанный со структурой границ зерен и наличием зернограницных 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 было получено высокопрочное состояние ($\sigma_B \approx 1510$ МПа) со значительной пластичностью ($\epsilon \approx 9,5$ %).

Выводы по ГЛАВЕ 3

1) Установлено, что в титане *Grade 4* после термомеханической обработки, состоящей из чередования ИПДК и термических обработок, формируется наноструктура с частицами β -фазы размером 90 ± 10 нм и интерметаллида Ti_2Fe размером 22 ± 2 нм.

2) Термомеханическая обработка, включающая в себя ИПДК + отжиг при 700 °C + ИПДК + отжиг 350 °C, обеспечивает рекордно высокие значения прочности в технически чистом титане *Grade 4* ($\sigma_B \approx 1510$ МПа).

3) Установлено, что природа высокой прочности технически чистого титана, подвергнутого термомеханической обработке обусловлена формированием УМЗ структуры, нанодисперсными выделениями вторых фаз и сегрегациями на границах зерен.

Глава 4 Исследование структуры и свойств прутков-полуфабрикатов из нанотитана

В предыдущей Главе были описаны результаты исследований, показывающие наличие нанодисперсных частиц вторых фаз в титане *Grade 4*, количество и размеры которых изменялось на каждом этапе термомеханической обработки. Данные частицы способствовали достижению высоких прочностных характеристик технически чистого титана на лабораторных образцах. Однако, использованная термомеханическая обработка не позволяет сформировать объемные заготовки для изготовления медицинских изделий.

Альтернативным интенсивной пластической деформации кручением методом обработки является РКУП, который привлек к себе большое внимание в качестве метода получения прутков с УМЗ структурой, и обеспечивающий формирование уникальных физико-механических свойств в объеме материалов [12-14, 53]. Особый интерес представляет комбинация процессов РКУП и Конформ. Конформ-процесс представляет собой продавливание материала по круговой траектории между подвижной и неподвижной матрицами. Сочетание РКУП-К с последующим волочением обеспечивает получение более тонких прутков, которые необходимы при изготовлении медицинских имплантатов различного назначения. При этом, использование более прочных УМЗ материалов позволит миниатюризировать медицинские имплантаты без ухудшения их служебных свойств при различных видах нагрузки.

В данной Главе рассмотрены структурные и механические параметры объемных заготовок в виде прутков заданных размеров, полученных методом РКУП-К с дальнейшим волочением, предназначенных для изготовления опытных имплантатов, а также представлены результаты комплексной сравнительной оценки служебных свойств опытных медицинских изделий из титана с различной структурой.

4.1 Микроструктура и механические свойства прутков

При изучении структуры горячекатаного состояния титана *Grade 4* в Главе 3 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 удается достигнуть при использовании РКУП-К. В этой связи, перед реализацией процесса РКУП-К предлагается проведение предварительной термической обработки в виде отжига при температуре 650 °С с целью формирования однородного твердого раствора.

Получение объемных заготовок было проведено по режиму, представленному в работе Полякова А.В. [115], 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 проводили при температуре 200 °С, что должно позволить примесным атомам выделиться из твёрдого раствора в виде мелких частиц.

Сочетание РКУП-К и волочения привело к заметному измельчению зерен. Микроструктура в поперечном сечении состоит из зерен/субзерен с размером 117 ± 26 нм (рисунок 4.1, а). В продольном направлении структура приобрела полосовой характер (рисунок 4.1, б). Ширина полос составила 103 ± 21 нм, а длина достигла нескольких микрометров. Многочисленные рефлексии по окружностям на картинах микродифракций, подтверждают образование УМЗ структуры и преимущественно высокоугловую разориентровку границ зерен (рисунок 4.1, б).

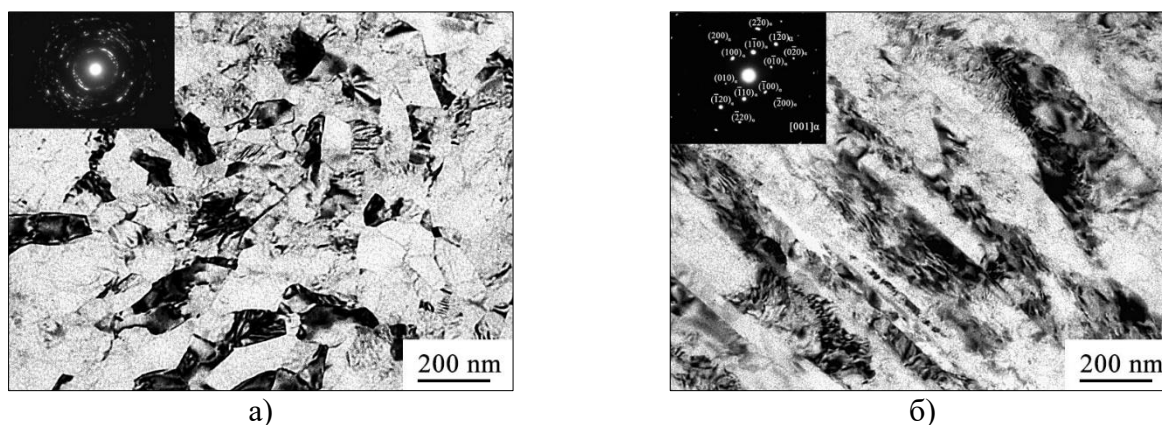


Рисунок 4.1 – Микроструктура титана *Grade 4* после РКУП-К с дальнейшим волочением (ПЭМ): а) поперечное сечение; б) продольное сечение

В продольном направлении на темнопольных снимках наблюдались мелкие частицы, размером 12 ± 4 нм (рисунок 4.2). Анализ дифракционных картин, снятых в продольном и поперечном направлении, указывает на α -фазу титана. Однако на электроннограммах наблюдались «одиночные» рефлексы, не подлежащие идентификации (рисунок 4.1).

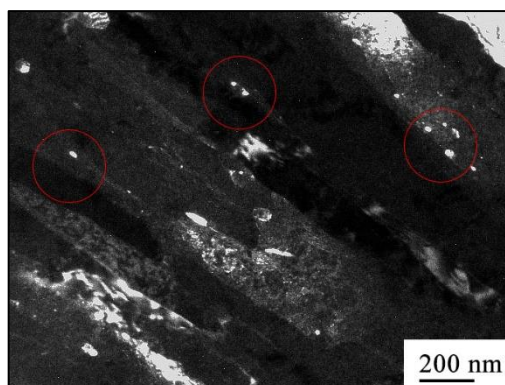


Рисунок 4.2 – Электронно-микроскопическое изображение микроструктуры в продольном направлении титана *Grade 4* после РКУП-К с дальнейшим волочением, полученное методом ПЭМ в темном поле

С целью установления природы формирования выявленных наночастиц был проведен РФА (рисунок 4.3). РКУП-К с дальнейшим волочением создал в материале повышенное количество дефектов и искажений кристаллической решетки, что выражается в уширении дифракционных пиков. Помимо пиков α -фазы присутствуют пики, принадлежащие β -фазе на углах $2\theta \approx 38.3^\circ$ (110) $_{\beta}$, 82.0°

(220)_β и интерметаллиду Ti₂Fe на углах 41.2° (511)_{Ti₂Fe}, 57.0° (444)_{Ti₂Fe} и 59.0° (711)_{Ti₂Fe}.

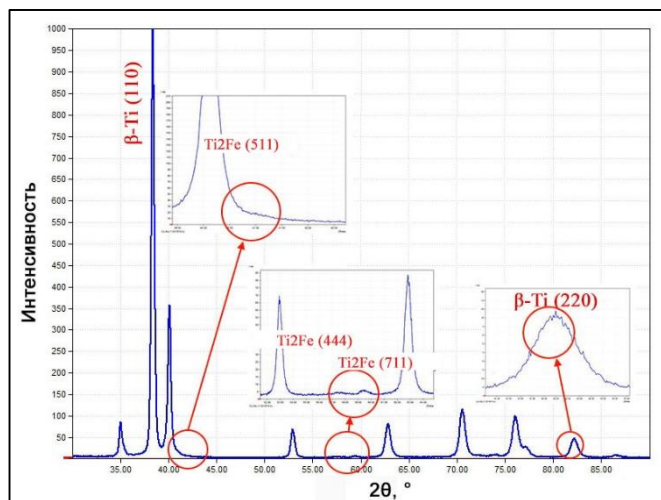


Рисунок 4.3 – Рентгенограмма титана *Grade 4* после РКУП-К с дальнейшим волочением

По результатам РФА были определены параметры решетки α -фазы (таблица 4.1). Для сравнения влияния этапов термомеханической обработки на решетку титана *Grade 4* также представлены параметры решетки горячекатаного и высокопрочного состояния (ИПДК+700+ИПДК+350), полученного в Главе 3.

В исходном горячекатаном состоянии параметры решетки составляют $a = 0,29531$ нм, $c = 0,46930$ нм. В результате обработки ИПДК+700+ИПДК+350 значения параметров решетки становятся ниже и приближаются к значениям, свойственным чистому титану. Как известно, наличие железа в твердом растворе титана приводит к росту периода решетки [27-30]. 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, в котором составляет 12 ± 4 нм. По-видимому, это связано с проведением предварительной термической обработки перед РКУП-К.

Сводные данные по фазовому составу, полуколичественному анализу и параметрам решетки α -фазы представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Параметры титана *Grade 4* после различных обработок

Состояние	Размер кристаллической решетки α -фазы, нм	Объёмные доли вторых фаз титана, %		
		α -Ti	β -Ti	Ti ₂ Fe
Горячекатаный	0,29531 0,46930	97,8±1	1,1±0,5	1,1±0,5
ИПДК + отжиг 700 °С + ИПДК + отжиг 350 °С	0,29526 0,46894	95,9±1,5	3±1	1,1±0,5
РКУП-Конформ + волочение	0,29583 0,46895	96±2	3±1	менее 3 %
BT1-00 (Бюро национальных стандартов)	0,2950 0,4687			

На рисунке 4.4 и в таблице 4.2 представлены результаты механических испытаний на растяжение титана *Grade 4* после различных обработок. При термомеханической обработке ИПДК+700+ИПДК+350 отмечается уменьшение участка равномерной деформации на графике, значительное увеличение пределов текучести и прочности при снижении пластичности [114]. РКУП-К с дальнейшим волочением также привел к повышению прочностных характеристик материала с потерей пластических свойств. Повышение прочности объясняется формированием УМЗ структуры в материале, внесением дефектов кристаллического строения в структуру при интенсивной деформации, а также наличием нанодисперсных частиц.

Сводные данные по изменению механических свойств представлены на рисунке 4.4 и в таблице 4.2.

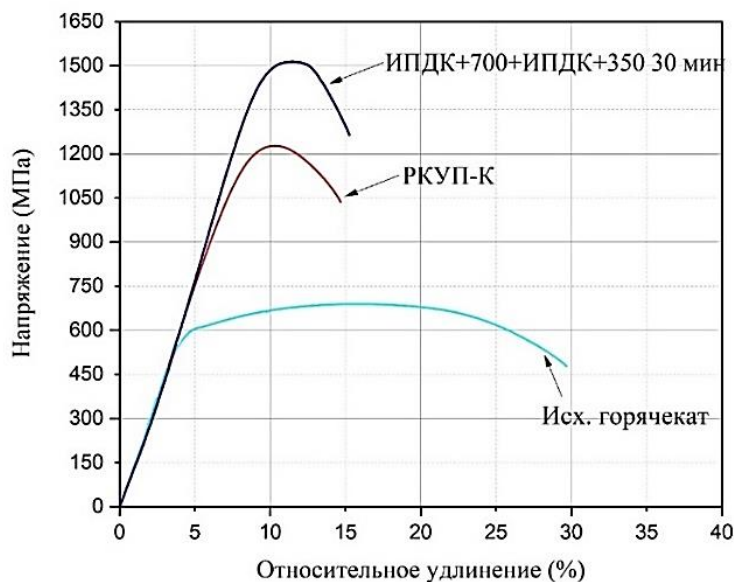


Рисунок 4.4 – Кривые напряжение-деформация титана *Grade 4* в различном структурном состоянии

Таблица 4.2 – Механические свойства титана *Grade 4* в различных структурных состояниях [114]

Состояние	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_b , МПа	ε , %
Горячекатаный [114]	500±40	680±10	23,9±1,4
ИПДК + отжиг 700 °С + ИПДК + отжиг 350 °С [114]	1340±20	1510±30	9,5±2,0
РКУП-Конформ + волочение	960±25	1230±5	8,0±1,0

Прочностные характеристики после ИПДК+700+ИПДК+350 выше, чем после РКУП-К с дальнейшим волочением. По-видимому, разница в свойствах связана с: 1) после ИПДК+700+ИПДК+350 образцы были вырезаны в поперечном направлении, а после РКУП-К с дальнейшим волочением в продольном; 2) наличием текстуры в структуре прутка после РКУП-К с дальнейшим волочением – в продольном направлении зерна достигают нескольких микрометров, что приводит к снижению зернограницного упрочнения.

Таким образом, РКУП-К с дальнейшим волочением позволяет получать объемные заготовки с УМЗ структурой и нанодисперсными частицами вторых фаз и повышенными прочностными свойствами материала.

4.2 Механическая обработка прутков титана *Grade 4*

Изготовление большинства имплантатов осуществляется в несколько этапов: получения прутков; предварительной механической обработки прутков-полуфабрикатов; накатки или нарезании резьбы; пескоструйной обработки и дальнейшего травления в химических растворах.

Известно, что при предварительной механической обработке, из-за низкой теплопроводности титана, происходит сильный нагрев режущего инструмента в зоне контакта с обрабатываемым прутком, вследствие чего происходит адгезионное изнашивание режущей части инструмента и его быстрый износ [35, 96, 116, 152]. Помимо этого, высокий нагрев в области контакта режущего инструмента и обрабатываемого материала может привести к развитию процессов рекристаллизации и, как следствие, формированию анизотропии структуры и свойств, что ухудшит качество имплантатов.

Важным параметром качества поверхности прутков-полуфабрикатов является шероховатость. Понижение класса чистоты поверхности снижает эксплуатационные характеристики, т.к. может способствовать образованию микротрещин и концентраторов напряжений [153].

В этой связи оптимизация режимов предварительной механической обработки наноструктурного титана при производстве имплантатов ЧЛХ является одной из важных задач. Проведено сравнительное экспериментальное исследование качества поверхностного слоя прутков титана *Grade 4* с различной структурой после механической обработки.

Наноструктурные прутки с УМЗ структурой были получены методом РКУП-К с дальнейшим волочением. Средний размер зерна в материале составлял 117 ± 26

мм. Для сравнения были получены прутки с КЗ структурой путем проведения отжига наноструктурных прутков при 600 °С в течение 30 минут. Микроструктура отожженного прутка состояла из зерен среднего размера $5,2 \pm 1,1$ мкм. Прутки с различной структурой диаметром 5 мм были обработаны на токарно-винторезном станке.

Т.к. при повышении скорости резания происходит повышение температуры в зоне резания для обработки титана используют низкие скорости резания от 5 до 80 м/мин [117]. Для исследования были выбраны две скорости резания, которые находятся в предпочтительном диапазоне режимов резания чистого титана, не приводящие к повышенному износу режущего инструмента и ухудшению свойств обрабатываемого материала.

Частота вращения заготовки (n) варьировалась в диапазоне от 660 до 1800 (об/мин). Глубина резания (t) – срезаемый слой металла за один проход инструмента, изменялась от 0,05 до 0,3 мм. Подача (s) – расстояние, которое проходит инструмент за один оборот обрабатываемой заготовки, изменялась от 0,06 – 0,23 мм/об (таблица 4.3).

Таблица 4.3 – Режимы резания и шероховатость УМЗ и КЗ прутков титана Grade 4 после механических обработок

№	Режимы резания			УМЗ	КЗ
	n , об./мин	s , мм/об.	t , мм	Ra , мкм	Ra , мкм
1	660	0,06	0,05	$0,77 \pm 0,05$	$0,41 \pm 0,04$
2	660	0,06	0,3	$1,16 \pm 0,25$	$0,32 \pm 0,05$
3	660	0,23	0,05	$2,02 \pm 0,11$	$1,94 \pm 0,09$
4	660	0,23	0,3	$1,75 \pm 0,05$	$1,64 \pm 0,06$
5	1800	0,06	0,05	$0,57 \pm 0,07$	$0,47 \pm 0,07$
6	1800	0,06	0,3	$0,30 \pm 0,03$	$0,64 \pm 0,17$
7	1800	0,23	0,05	$1,43 \pm 0,20$	$1,68 \pm 0,10$
8	1800	0,23	0,3	$1,54 \pm 0,08$	$1,88 \pm 0,03$

Величину скорости резания (V) рассчитывали исходя из частоты вращения заготовки и ее диаметра: $V = (\pi \times D \times n) / 1000$, м/мин, где $\pi \approx 3,14$; D – диаметр прутка; n – количество оборотов. Скорость резания (V) составляла 9,4 и 25,4 м/мин при количестве оборотов 660 об./мин и 1800 об./мин соответственно. Все применяемые режимы и измеренная шероховатость поверхности обработанных прутков указаны в таблице 4.3.

Гистограмма зависимости параметра шероховатости Ra от изменения основных параметров обработки: скорость подачи (s), глубина резания (t), частота вращения заготовки (n) представлена на рисунке 4.5.

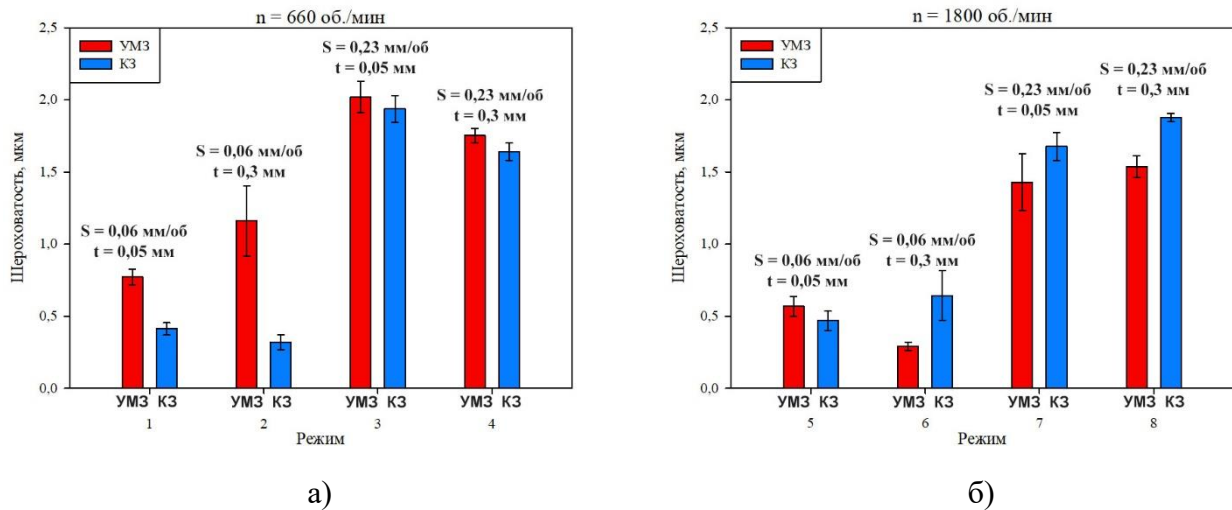


Рисунок 4.5 – Шероховатость поверхности УМЗ и КЗ титана *Grade 4* в зависимости от режимов обработки со скоростями резки $V=9,4$ м/мин (а) и $V=25,4$ м/мин (б)

При низкой скорости резания ($V=9,4$ м/мин) и низкой скорости подачи ($s = 0,06$ мм/об.) увеличение глубины резания (t) с 0,05 мм до 0,3 мм привело к повышению шероховатости нанотитана, в то время как шероховатость КЗ титана осталась примерно на одном уровне (рисунок 4.5, а, режим 1 и 2). Увеличение скорости подачи до $s = 0,23$ мм/об. при одинаковой глубине резания и низкой скорости резания ($V=9,4$ м/мин) привело к повышению шероховатости (рисунок 4.5, а, режим 1 и 3, 2 и 4). Однако увеличение глубины резания (t) до 0,3 мм при высокой скорости подачи ($s = 0,23$ мм/об.) привело к незначительному снижению шероховатости как наноструктурного, так и КЗ титана (рисунок 4.5, а режим 3 и 4).

При высокой скорости резания ($V=25,4$ м/мин) и низкой скорости подачи ($s = 0,06$ мм/об.) увеличение глубины резания (t) с $0,05$ мм до $0,3$ мм привело к уменьшению шероховатости нанотитана и незначительному увеличению шероховатости КЗ титана (рисунок, 4.5, б, режим 5 и 6). Увеличение скорости подачи до $s = 0,23$ мм/об. при одинаковой глубине резания привело к повышению шероховатости наноструктурных и КЗ прутков (рисунок 4.5, б, режим 5 и 7, 6 и 8). Увеличение глубины резания до $0,3$ мм при высокой скорости подачи $s = 0,23$ мм/об. также привело к незначительному увеличению шероховатости (рисунок 4.5, б, режим 7 и 8).

Различие шероховатости помимо значений также прослеживалось во внешнем виде поверхности, полученном с помощью РЭМ (рисунок 4.6). При скорости резания $V=9,4$ м/мин на внешнем виде прутков всех состояний наблюдалась рельефная поверхность после 3 и 4 режимов обработки (рисунок 4.6). Однако периодические колебания наружного диаметра достигали больших значений на нанопрутках.

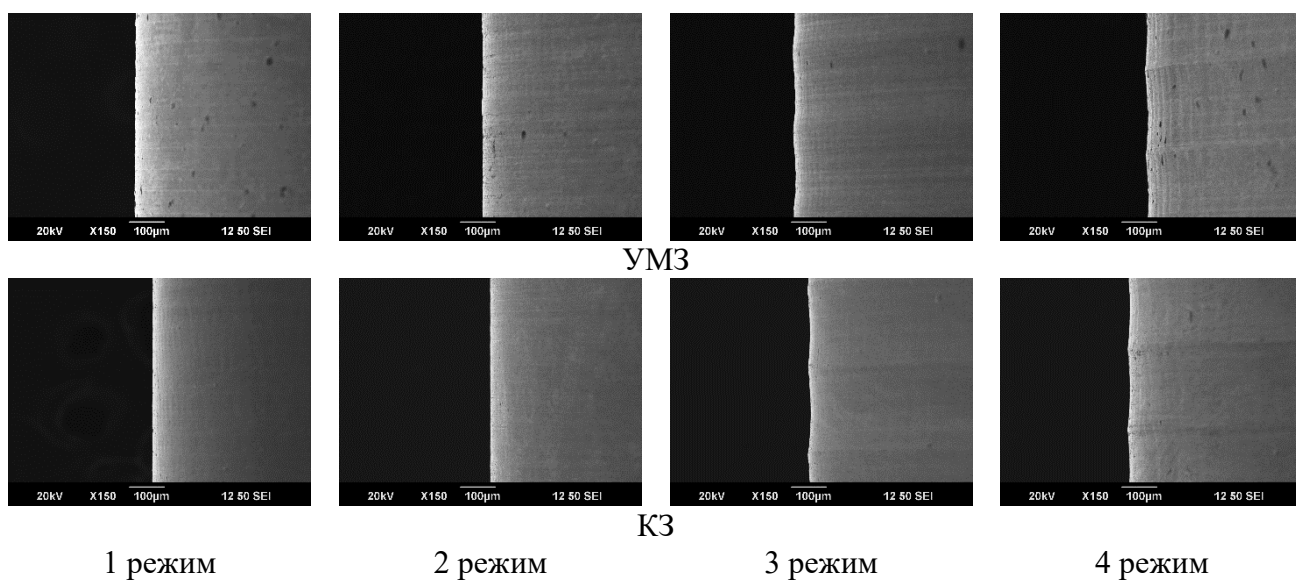


Рисунок 4.6 – Внешний вид поверхности прутков УМЗ и КЗ титана *Grade 4* в зависимости от режимов обработки поверхности при скорости резания $V=9,4$ м/мин

При увеличении скорости резания до $V=25,4$ м/мин наблюдалась противоположная ситуация. Рельефная поверхность после 7 и 8 режимов обработки и периодические колебания наружного диаметра достигали больших значений на

КЗ прутках (рисунок 4.7). Помимо рельефа профиля на КЗ прутках после 7 и 8 режимов обработки также наблюдались «отрывистые» поперечные риски.

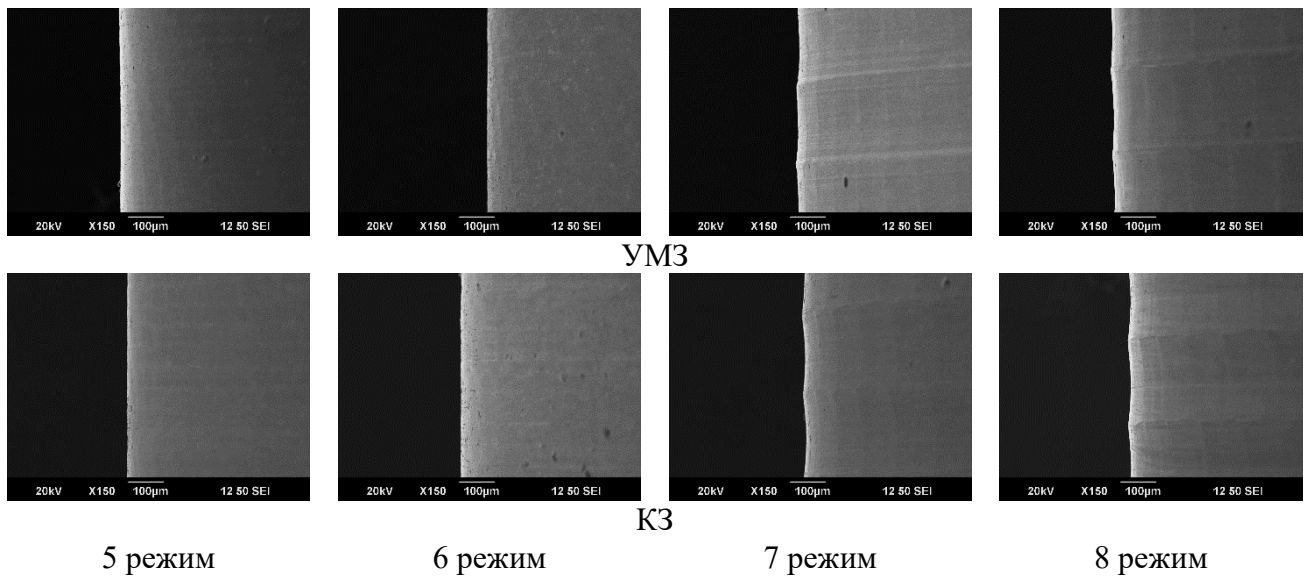


Рисунок 4.7 – Внешний вид поверхности прутков УМЗ и КЗ титана *Grade 4* в зависимости от режимов обработки поверхности при скорости резания $V=25,4$ м/мин

Увеличение скорости резания с 9,4 до 25,4 м/мин привело к понижению значений параметра шероховатости Ra на нанопрутках, в отличие от прутков с КЗ структурой, где наблюдалось повышение шероховатости (ухудшение класса чистоты поверхности). Более равномерный и постоянный профиль поверхности после механической обработки был получен на нанопрутках, обработанных по режиму № 6 ($n = 1800$ об./мин, $s = 0,06$ мм/об., $t = 0,3$ мм), с шероховатостью $Ra = 0,30 \pm 0,03$ мкм.

Полученные данные свидетельствуют, что УМЗ структура с нанодисперсными частицами способствует формированию более равномерного и постоянного профиля поверхности при токарной обработке по различным режимам, что представляет практический интерес в связи с возможностью повышения производительности механической обработки прутков-полуфабрикатов.

4.3 Формирование опытных образцов-имплантатов

Для сравнения механических свойств изделий опытные образцы-имплантаты изготавливали из титана *Grade 4* в УМЗ и КЗ состоянии. Для получения КЗ состояния применяли гомогенизирующий отжиг при 680 °С горячекатаных прутков. Данная обработка позволила получить в прутках КЗ структуру с размером зерна ≈ 25 мкм.

Для получения УМЗ структуры прутки подвергали РКУП-К при температуре 200 °С по маршруту *Вс*, с дальнейшим волочением при температуре 200 °С. Структурообразование в УМЗ прутках подробно описано в параграфе 4.1.

Перед испытаниями было проведено компьютерное моделирование с оценкой напряженно-деформированного состояния элементов исследуемых медицинских изделий.

Результаты моделирования и оценки напряженно-деформированного состояния в пластинах при растяжении показали локализацию эквивалентных напряжений, наблюдаемых в областях кромок отверстий и на галтелях (зоны 4, 5) (рисунок 4.8) в пластинах, изготовленных как из КЗ, так и из УМЗ титана. Такие локальные напряжения могут быть причиной разрушения как при статическом растяжении, так и при циклическом нагружении от максимальных циклов растяжения [125].

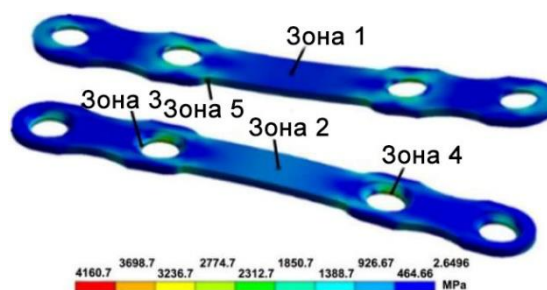


Рисунок 4.8 – Локализованные эквивалентные напряжения, возникающие в различных зонах пластин из титана при растяжении. Зоны 1 и 2 расположены в центральной области верхней и нижней частей пластин; зоны 3 и 4 расположены по краям отверстий; зона 5 расположена на галтелях пластин [125]

Моделирование напряженно-деформированного состояния винтов из КЗ и УМЗ титана при кручении выявило наличие значительных эквивалентных напряжений в области между головкой и резьбовой частью (рисунок 4.9), которые могут привести к срезу винтов. Расчет показывает, что зависимость эквивалентных напряжений от крутящего момента в диапазоне от 0 до 0,24 Н практически линейна. При крутящем моменте, равном 0,29 Н×м, эквивалентные напряжения достигают значений, близких к пределу прочности КЗ и УМЗ титана [125].

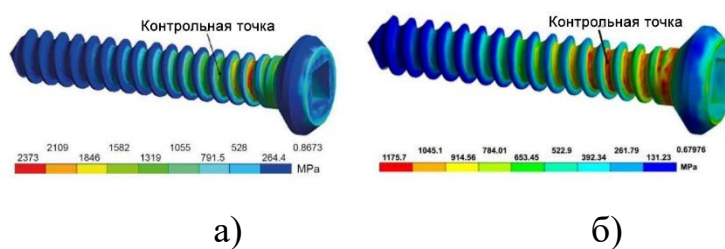


Рисунок 4.9 – Эквивалентное напряжение в винте из УМЗ титана для его упругой (а) и упругопластической (б) моделей [125]

4.4 Исследование служебных свойств медицинских изделий из нанотитана

Основными служебными свойствами медицинских изделий из титана является предел выносливости и статическая нагрузка разрушения.

Проведенные усталостные испытания образцов из КЗ и УМЗ титана *Grade 4* показали, что при одном и том же значении коэффициента интенсивности напряжений K скорости распространения усталостных трещин в КЗ и УМЗ титане в средней части кинетической диаграммы примерно равны друг другу (рисунок 4.10). Однако коэффициент n в уравнении Пэриса, описывающий прямолинейный участок кинетических диаграмм, для УМЗ титана ниже, чем для КЗ титана (5,2 против 6,8) (таблица 4.4) [125]. Следовательно, УМЗ титан менее чувствителен к циклическим перегрузкам, возникающим при эксплуатации изделий медицинского назначения. Более медленный прирост скорости развития усталостной трещины с увеличением коэффициента интенсивности напряжений K и меньшая чувствительность к циклическим перегрузкам УМЗ титан, по-видимому, связаны с

более пластичным характером усталостного разрушения УМЗ титан по сравнению с КЗ титаном [125].

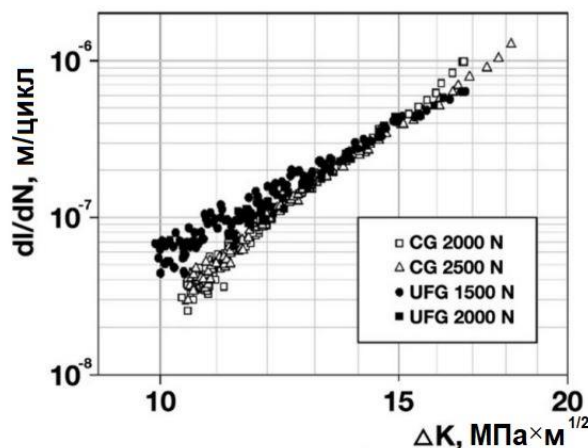


Рисунок 4.10 – Прямолинейный участок кинетических диаграмм усталостного разрушения для КЗ (светлые точки) и УМЗ титана (темные точки) при различных значениях нагрузки P , Н [125]

Таблица 4.4 – Уравнения Пэриса, описывающие прямолинейный участок кинетических диаграмм усталостного разрушения для КЗ и УМЗ титана [125]

Состояние	Уравнение
КЗ титан	$\frac{dl}{dN} = 4.2 \times 10^{-15} (\Delta K)^{6.8}$
УМЗ титан	$\frac{dl}{dN} = 43 \times 10^{-13} (\Delta K)^{5.2}$

Механические испытания пластин на растяжение показали (рисунок 4.11, а, б), что пластины из УМЗ титана выдерживают нагрузку в 3,5 раза выше, чем пластины из КЗ титана (таблица 4.5). При этом удлинение до разрушения пластин из КЗ и УМЗ титана практически одинаково. Более высокие прочностные свойства УМЗ *Grade 4* титана при растяжении по сравнению с КЗ титаном, несомненно, благоприятно сказываются на стойкости пластин для костного остеосинтеза к статическому растяжению. Разрушение пластин при натурных испытаниях произошло в местах локализации эквивалентных напряжений, выявленных при моделировании, что свидетельствует о необходимости серьезного усовершенствования конструкций пластин (рисунок 4.12) [125].

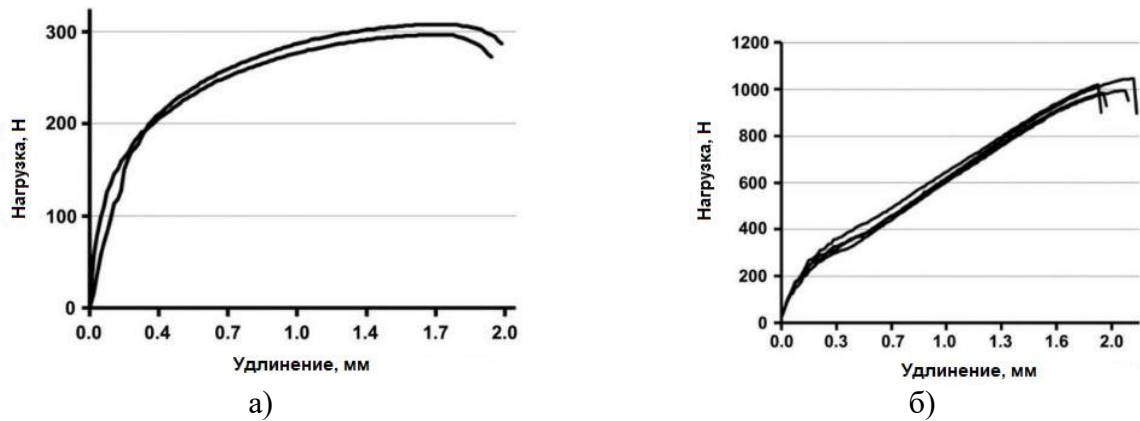


Рисунок 4.11 – Кривые растяжения пластин из КЗ (а) и УМЗ (б) титана [125]

Таблица 4.5 – Параметры разрушения пластины

Материал	Нагрузка, Н	Удлинение, мм
КЗ титан	302±5	1,95±0,05
УМЗ титан	1011±12	2,04±0,13



Рисунок 4.12 – Характерный вид пластины УМЗ титана после испытаний на растяжение [125]

Результаты усталостных испытаний пластин показали, что пластины из УМЗ титана выдержали количество циклов нагружения до разрушения в 2,8 больше, чем пластины из КЗ титана (табл. 4.6) при одинаковых условиях испытаний. Как и при испытаниях на растяжение, все пластины, независимо от состояния структуры, разрушились при усталостном нагружении в области отверстий [125]

Таблица 4.6 – Средний срок службы пластин [125]

Материал	Количество циклов до разрушения
КЗ титан	$(4,6 \pm 2,0) \times 10^3$
УМЗ титан	$(1,3 \pm 0,3) \times 10^4$

Испытания винтов на скручивание показали, что разрушение винтов из УМЗ титана произошло при значениях крутящего момента в 1,2 раза выше, чем значения крутящего момента, вызывающего разрушение винтов из КЗ титана (рисунок 4.13).

При этом углы поворота винтов из КЗ и УМЗ титана примерно равны друг другу (таблица 4.7) [125].

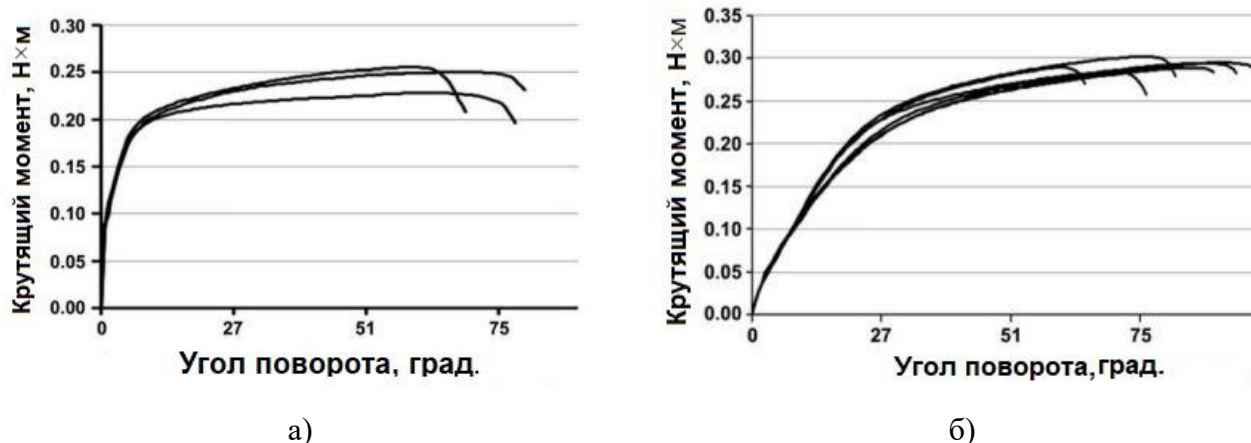


Рисунок 4.13 – Диаграммы «момент-угол поворота» по результатам испытаний винтов на кручение из КЗ (а) и УМЗ (б) титана [125]

Таблица 4.7– Параметры разрушения пластины [125]

Материал	Крутящий момент, Н×м	Угол поворота, град
КЗ титан	0,24±0,01	69±8
УМЗ титан	0,29±0,01	80±15

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

Выводы по ГЛАВЕ 4

1. Сочетание РКУП-К с дальнейшим волочением позволило получить наноструктурный технически чистый титан *Grade 4* с УМЗ структурой и нанодисперсными частицами β -фазы и интерметаллидов Ti_2Fe размерами 12 ± 4 нм.

2. Определены оптимальные параметры механической обработки резанием нанотитана, обеспечивающие низкие значения шероховатости поверхности и равномерный профиль прутков-полуфабрикатов ($Ra = 0,3\pm 0,03$ мкм): $n = 1800$ об./мин, $s = 0,06$ мм/об., $t = 0,3$ мм.

3. Опытные образцы-имплантаты в виде пластин и винтов, изготовленные из УМЗ титана *Grade 4*, обладают более высокими механическими свойствами, по сравнению с образцами-имплантатами из КЗ титана. При растяжении пластины из УМЗ титана выдерживают нагрузку в 3,5 раза выше, чем пластины из КЗ титана; при усталостных испытаниях пластины из УМЗ титана выдержали число циклов нагружения до разрушения в 2,8 больше, чем пластины из КЗ титана; крутящий момент, приводящий к разрушению винтов из УМЗ титана, в 1,2 раза выше, чем крутящий момент винтов из КЗ титана.

Глава 5 Наноструктурный титан для медицинских имплантатов с улучшенной конструкцией и повышенной биосовместимостью

Создание УМЗ структуры с размером зерен на нано- или субмикронном уровне резко повышает его прочностные свойства, что является весьма необходимым для создания медицинских имплантатов улучшенной конструкции. Вместе с тем остеоинтеграционные свойства имплантатов тесно связаны с модификацией их поверхности – создания специфического рельефа и/или нанесения биоактивного покрытия.

В данной главе представлены результаты сравнительных *in vivo* исследований титановых образцов имплантатов с разным размером кристаллитов (зерен) и различной обработкой поверхности.

5.1 Влияние механической и химической обработки поверхности на рельеф и топографию опытных образцов-имплантатов

Имплантаты в виде игл. Образцы-имплантаты длиной 10 мм и диаметром 1 мм были изготовлены из исходного горячекатаного прутка *Grade 4* и прутков с УМЗ структурой предварительно подвергнутых РКУП-К с последующим волочением.

Модифицирование поверхности образцов-имплантатов осуществляли с помощью механического полирования и химического травления. Полировку образцов проводили механическим способом с использованием алмазных паст до получения гладкой блестящей поверхности. Химическое травление проводили после полировки в растворе $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2$ с соотношением реагентов – 7/3, время выдержки – 2 часа [113]. После травления образцы были тщательно промыты в дистиллированной воде и ацетоне, а затем высушены на воздухе.

Совокупно для изучения топографии поверхности и остеоинтеграционных свойств были получены по 3 образца-имплантата после различных обработок (таблица 5.1).

Таблица 5.1 – Структурное состояние и поверхностные обработки образцов-имплантатов титана Grade 4 в виде игл

№	Структурное состояние	Поверхностная обработка
1	Наноструктурный УМЗ титан	Механическое полирование
2	Наноструктурный УМЗ титан	Механическое полирование + химическое травление
3	КЗ титан	Механическое полирование
4	КЗ титан	Механическое полирование + химическое травление

На рисунках 5.1 (а) и 5.1 (в) представлен внешний вид поверхности полированных образцов-имплантатов. Механическая полировка образцов вне зависимости от состояния исходного материала (КЗ или УМЗ) сформировала гладкую бездефектную текстуру поверхности (рисунок 5.1, а, в). Внешний вид поверхности образцов после травления представлен на рисунке 5.1 б, г. Травление привело к значительному изменению рельефа поверхности, сформировалась микрошероховатая поверхность с ямками и впадинами (рисунок 5.1).

Морфология поверхности УМЗ образца-имплантата после травления более однородна, по сравнению с КЗ образцом. Наиболее четко это выявляется при исследовании структуры при большем увеличении (рисунок 5.2).

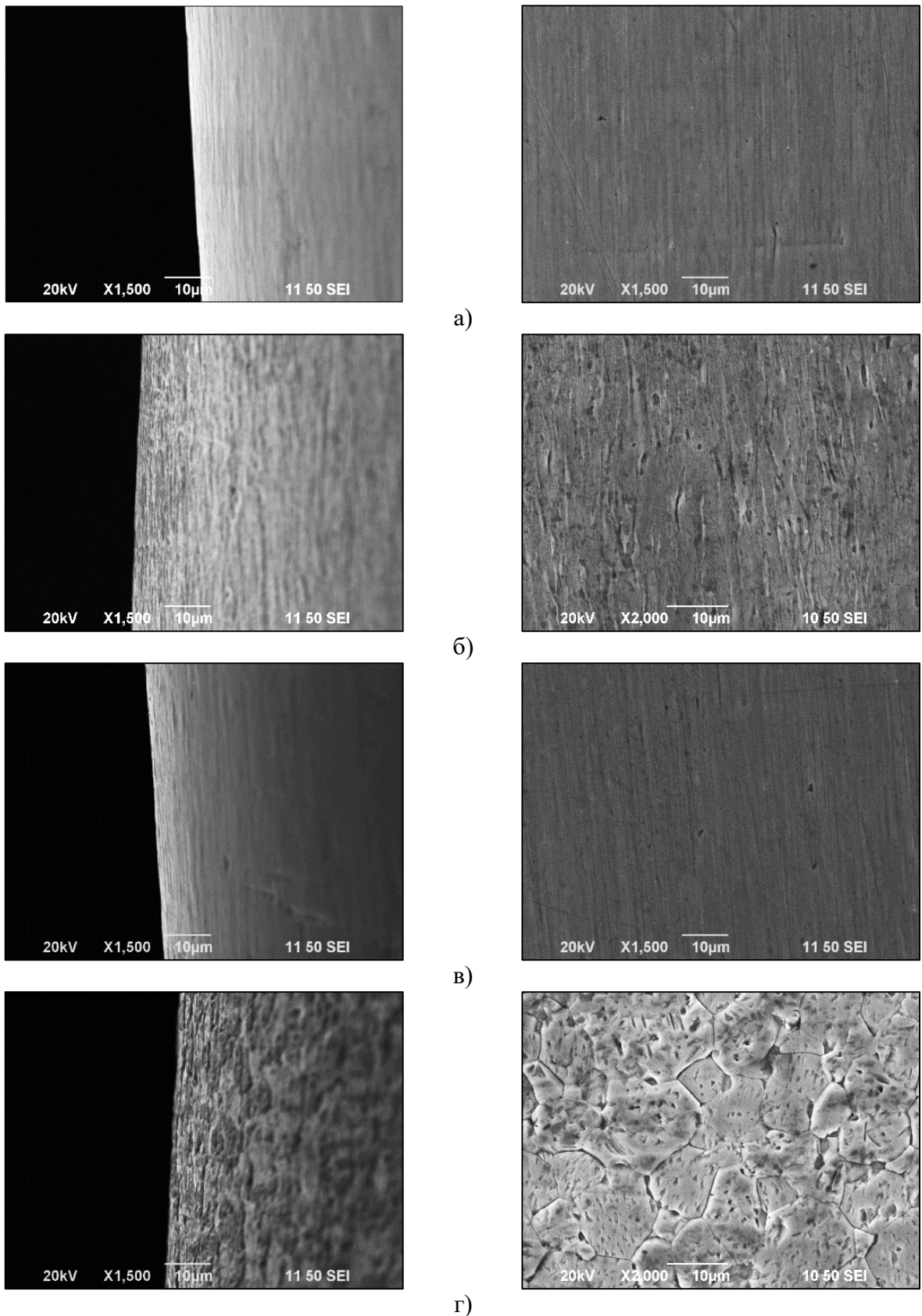


Рисунок 5.1 –Изображения поверхности образцов (РЭМ):

а) УМЗ полированный; б) УМЗ после травления; в) КЗ полированный; г) КЗ после травления

При увеличении $\times 5000$ (рисунок 5.2) на поверхности УМЗ образца выявлялось равномерное распределение «ямок» с размерами $0,9\pm 0,2$ мкм. При этом, поверхность КЗ образца имела 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, имеют средние размеры $0,6\pm 0,1$ мкм, образованы достаточно неоднородно внутри отдельно взятых зерен, и имеют различную плотность по объему материала.

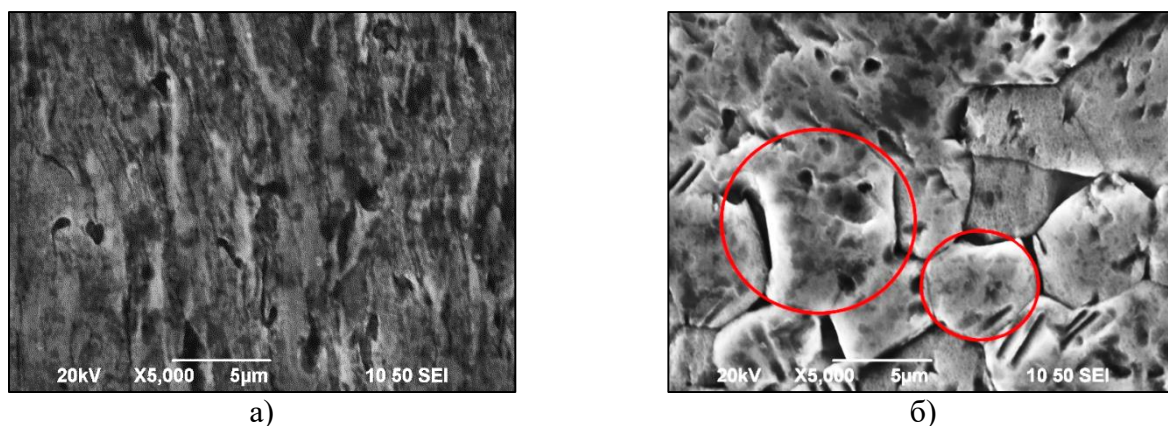


Рисунок 5.2. – Изображения поверхности образцов (РЭМ): а) УМЗ состояние; б) КЗ состояние. Красным цветом выделены области с неоднородным травлением зерен

На всех исследуемых состояниях были определены основные параметры шероховатости (таблица 5.2): 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) [121].

Обработка травлением увеличило значения параметров шероховатости, как УМЗ, так и КЗ образцов. Так как у КЗ образцов травление по границам зерен произошло наиболее интенсивнее в глубь материала, параметры шероховатости для КЗ образцов были измерены внутри зерен.

Наибольшие параметры шероховатости имели образцы в УМЗ травленном состоянии, наименьшие параметры – образцы в УМЗ полированном состоянии (рисунок 5.3). Максимальная средняя шероховатость Ra у травленного УМЗ образца и составляет 74 ± 10 нм, минимальная у УМЗ полированного 17 ± 3 нм.

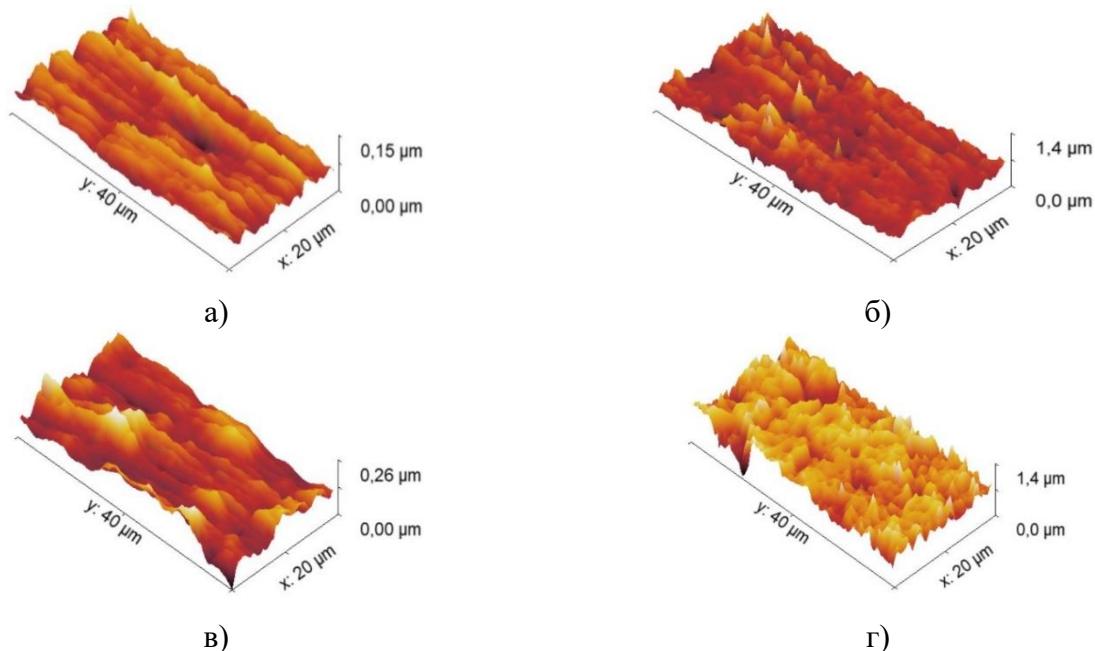


Рисунок 5.3 – 3D изображения отдельных выбранных участков: а) УМЗ полированного образца; б) УМЗ травленного образца; в) КЗ полированного образца; г) КЗ травленного образца

Для более наглядной сравнительной оценки шероховатости, по полученным результатам была построена гистограмма распределения Ra и Rq (рисунок 5.4).

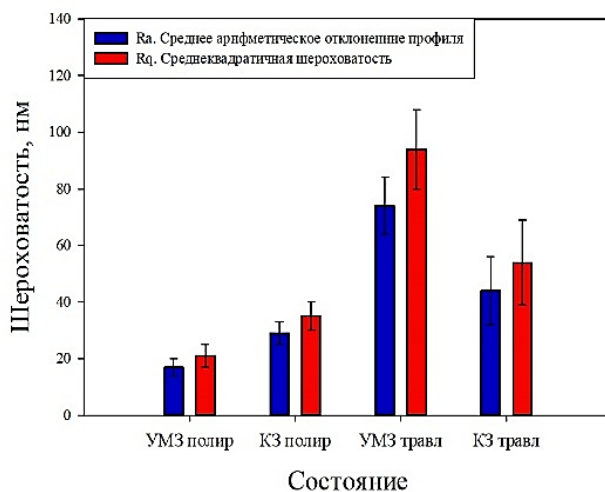


Рисунок 5.4 – Гистограмма сравнения значений шероховатости для образцов в различном состоянии

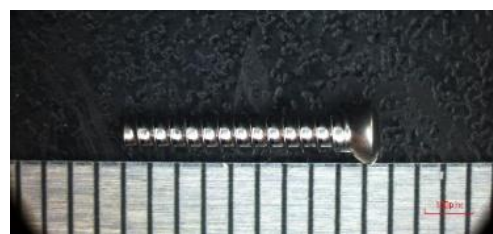
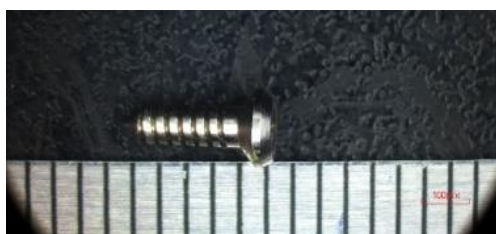
Таблица 5.2 – Значения параметров шероховатости

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

Имплантаты в виде пластин и винтов. В качестве материалов исследования были использованы пластины и винты для ЧЛХ двух видов: нанотитановые имплантаты и стандартные имплантаты заводского изготовления.

Для изготовления нанотитановых имплантатов использовали прутки-полуфабрикаты, предоставленные российской инновационной компанией ООО «НаноMeT». Прутки были получены из технически чистого титана марки *Grade 4* методом РКУП-К с последующим волочением.

Из прутков-полуфабрикатов были изготовлены мини-пластины и мини-винты, внешний вид которых представлен на рисунке 5.5 (а). Для сравнения были взяты стандартные пластины и винты производства российской компании ООО «Конмет» (рисунок 5.5, б).



а)

б)

Рисунок 5.5 – Внешний вид пластин и винтов:

а) – наноструктурные имплантаты; б) – имплантаты фирмы ООО «Конмет»

На поверхности пластин, изготовленных из наноструктурного титана, наблюдались риски, не имеющие преимущественной ориентации (рисунок 5.6, а, в). Ширина рисок варьировалась в диапазоне от 1 до 5 мкм, а протяженность некоторых из них достигала 1 мм. В отличие от наноструктурных пластин, пластины фирмы ООО «Конмет» имеют более развитую поверхность с равномерным распределением ямок со средним размером $3,4 \pm 0,8$ мкм (рисунок 5.6, б, г), наличие которых косвенно свидетельствует о применении на финишных операциях их изготовления либо операции травления, либо нанесения специального покрытия.

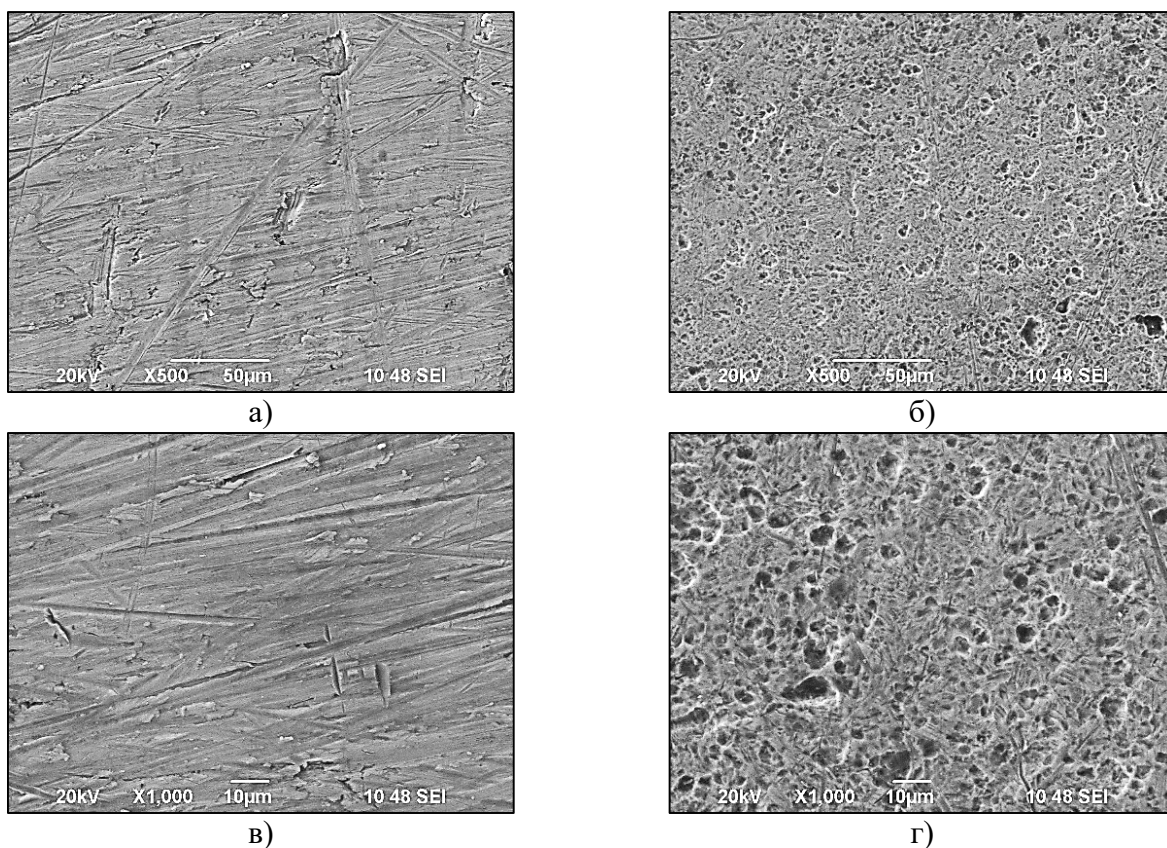


Рисунок 5.6 – Структура поверхности пластин-имплантатов, полученная в РЭМ:

а, в) – наноструктурные пластины; б, г) – пластины фирмы ООО «Конмет»

По результатам химического анализа основного материала обеих пластин было установлено, что они изготовлены из технически чистого титана (таблица 5.3). Однако, в поверхности пластин фирмы ООО «Конмет» обнаружено повышенное содержание кислорода, что позволяет сделать предположение о

формировании на заключительных этапах их изготовления покрытия методом оксидирования.

Таблица 5.3 – Химический состав материала пластин, %.вес.

Вид имплантата	Содержание Ti	Содержание O
Наноструктурная пластина	100	-
Пластина фирмы ООО «Конмет», основной металл	100	-
Пластина фирмы ООО «Конмет», покрытие	78,57	21,43

Проведенные исследования топографии поверхности (рисунок 5.7) с определением параметров шероховатости показали, что у стандартных пластин фирмы ООО «Конмет» параметр Ra составил 120 ± 25 нм, что примерно в 5 раз больше, чем у наноструктурных пластин ($Ra = 25\pm 5$ нм). Аналогичная тенденция прослеживается и для остальных параметров шероховатости (таблица 5.4).

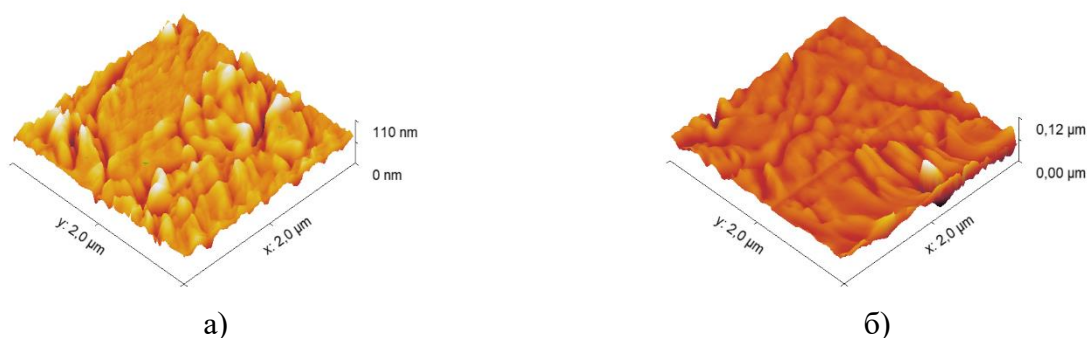


Рисунок 5.7 – Трехмерный вид поверхности пластин, снятый с площади 2×2 мкм: а) – наноструктурные пластины; б) – пластина фирмы ООО «Конмет»

Таблица 5.4 – Статистические параметры шероховатости поверхности пластин

Состояние	Ra , нм	Rq , нм	Rt , нм	Rv , нм
Наноструктурная пластина	25 ± 5	30 ± 5	185 ± 45	105 ± 25
Пластина фирмы ООО «Конмет»	120 ± 25	155 ± 25	925 ± 10	485 ± 100

Винты для крепления пластин (рисунок 5.8) отличаются между собой видом резьбы. У винтов фирмы ООО «Конмет» ширина витков составляет 330 мкм, а шаг

резьбы – 200 мкм, в то время как у наноструктурных винтов ширина витков составляет всего 40 мкм, а шаг резьбы – 550 мкм.



Рисунок 5.8 – Внешний вид винтов, полученный в РЭМ:
а) – наноструктурные винты; б) – винты фирмы ООО «Конмет»

Проведенный микрорентгеноспектральный анализ поверхности винтов (таблица 5.5) показал, что винты фирмы ООО «Конмет» изготовлены из сплава Ti-Al-Nb.

Таблица 5.5 – Химический состав материала винтов, вес. %

Материал	Ti	Al	Nb
Наноструктурные винты	100	-	-
Винты фирмы ООО «Конмет»	88,5	5,4	6,1

Параметры шероховатости поверхности винтов определяли между витками (рисунок 5.9, таблица 5.6). Среднее арифметическое отклонение профиля R_a винтов фирмы ООО «Конмет» и наноструктурных винтов относительно схожи и составляли 70 ± 20 нм и 60 ± 10 нм соответственно. Среднеквадратичная шероховатость R_q также находилась на одном уровне: 95 ± 20 нм для винтов фирмы ООО «Конмет» и 80 ± 15 нм для наноструктурных винтов. Остальные параметры шероховатости винтов фирмы ООО «Конмет» значительно выше, чем у наноструктурных винтов.



Рисунок 5.9 – Трехмерный вид поверхности винтов: а) наноструктурные винты; б) стандартные винты заводского изготовления

Таблица 5.6 – Статистические параметры шероховатости поверхности винтов

Состояние	Ra , нм	Rq , нм	Rt , нм	Rv , нм
Наноструктурные винты	60 ± 10	80 ± 15	435 ± 120	175 ± 45
Винты фирмы ООО «Конмет»	70 ± 20	95 ± 20	565 ± 120	240 ± 45

5.2 *In vivo* исследования реакции костной ткани и характер остеоинтеграции внедренных образцов-имплантатов

Имплантаты в виде игл. Проведенные испытания *in vivo* показали, что все внедренные образцы-имплантаты из технически 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, представленных в параграфе 5.2.1. Сначала в области контакта имплантата с костью происходили процессы резорбции (разрушения) костного вещества, сопровождающиеся образованием молодой, менее плотной соединительной ткани. Со временем эта ткань становилась более зрелой, структурированной и постепенно превращалась в грубоволокнистую (фиброзную) соединительную ткань. Эта фиброзная ткань, в свою очередь, преобразовывалась в хрящевую или костную ткань.

По полученным изображениям наблюдалось наиболее активное формирование волокнистой костной ткани на образцах с УМЗ поверхностью

(рисунок 5.10, а, б). При этом, формирование костной ткани наиболее интенсивно произошло на УМЗ образцах после химического травления, где четко наблюдаются остециты и остеобласты, создающие костную ткань (рисунок. 5.10, б). Костная ткань в объеме более $71,2 \% \pm 12,4 SD$ на образцах УМЗ травленных образцов достоверно больше по сравнению с УМЗ полированными образцами, аналогичный показатель у которых составил менее $62,4 \% \pm 8,3 SD$ при уровне значимости $p < 0,05$.

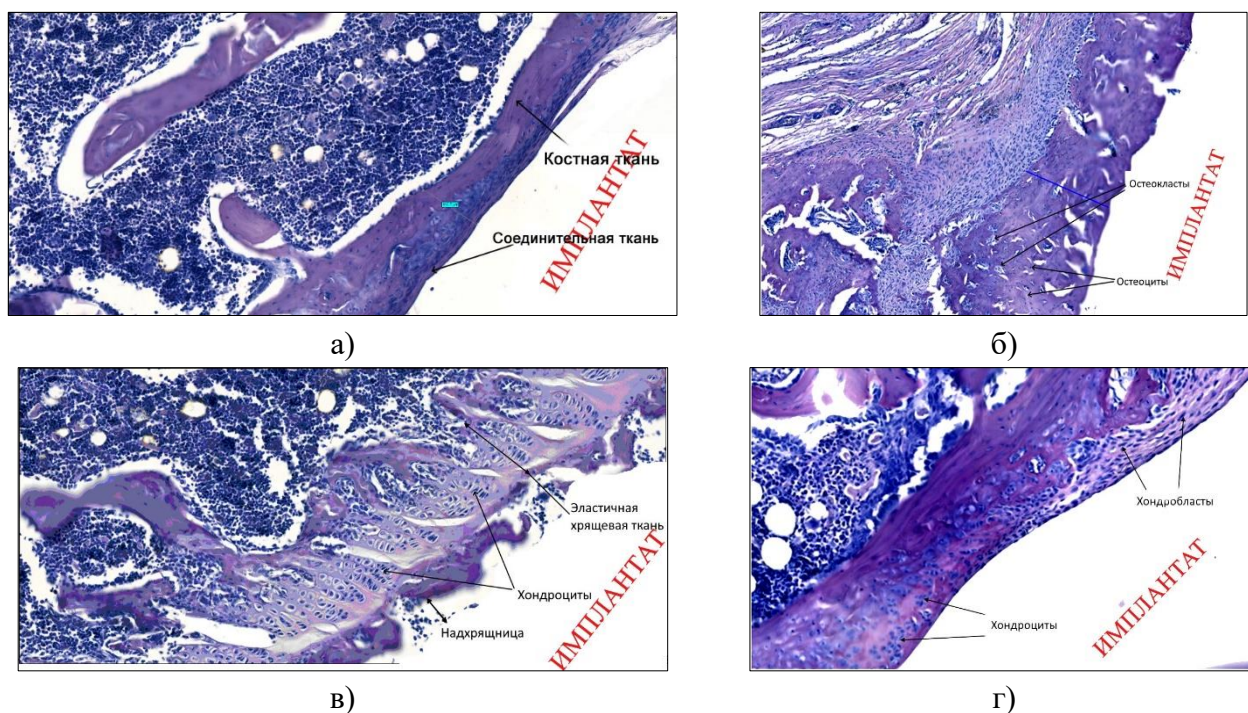


Рисунок 5.10 – Зона контакта кость-имплантат: а) УМЗ полированного образца; б) УМЗ травленного образца; в) КЗ полированного образца; г) КЗ травленного образца. Увеличение $\times 125$. (Белое поле – внедрённые образцы-имплантаты)

Исследование остеоинтеграции образцов в КЗ состоянии с различной обработкой поверхности показали, что несмотря на высокие параметры шероховатости после травления, на границе кость-имплантат произошло формирование лишь хрящевой ткани (рисунок 5.10, в, г). На границе кость-имплантат КЗ полированных образцов наблюдался слой надхрящницы и далее уже зона эластической хрящевой ткани с группами хондроцитов в виде выстроенных колонок. У КЗ травленного образца на границе кость-имплантат наблюдалось множество хондробластов волокнистого слоя хрящевой ткани и молодые хондроциты новообразованной хрящевой ткани. Структура трабекулярной костной

ткани при внедрении КЗ полированного и КЗ травленного одинакова при средних значениях $45,8 \pm 6,5 SD$ и уровне значимости различий $p > 0,05$.

На рисунке 5.11 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 УМЗ структуры в титане значительно увеличило положительное влияние на процессы остеоинтеграции, количество костной ткани на границе кость-имплантат существенно меньше на КЗ образцах, чем на УМЗ.

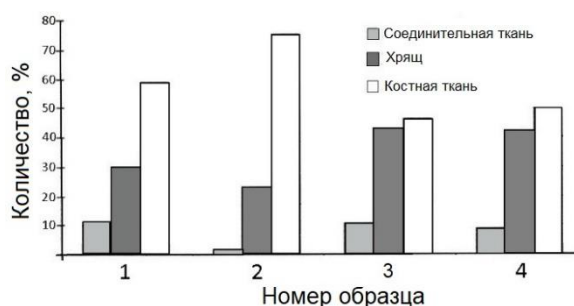


Рисунок 5.11 – Сравнение количества тканей при внедрении образцов с различной поверхностной структурой:

1 – УМЗ полированная; 2 – УМЗ травленная; 3 – КЗ полированная; 4 – КЗ травленная

Такая улучшенная остеоинтеграция образцов из нанотитана с УМЗ структурой очевидно связана с рядом факторов. Во-первых, как показали проведенные исследования, травление УМЗ титана привело к формированию поверхностного рельефа, который является наиболее оптимальным для *in vitro* биосовместимости, благодаря повышенной прикреплённости клеток и пролиферации, что приводит к улучшению биомедицинских свойств при взаимодействии поверхности имплантатов с тканью организма [128, 154]. Кроме того, создание УМЗ структуры в титане с высокой плотностью границ зерен, как известно, значительно увеличивает внутреннюю энергию материала и как результат влияет на морфологию оксидной пленки на поверхности имплантатов [155], что также благоприятно для адгезии клеток костной ткани [156, 157]. Данный факт подтверждает и обнаруженное повышение количества костной ткани на полированной поверхности УМЗ титана в сравнении с КЗ титаном.

Имплантаты в виде пластин и винтов. Проведенные исследования позволили проследить динамику костно-раневого процесса при заживлении переломов нижней челюсти, зафиксированных надкостными пластинами и винтами. Основой заживления раны кости служит нормальное функционирование клеток.

Как известно [132, 158-162], тяжелое воспаление и апоптоз – причины нарушения остеоинтеграции, а также отторжения имплантатов.

Установлена хорошая биосовместимость и остеоинтеграция титановых мини-пластин и мини-винтов при закреплении костных отломков челюсти, как при использовании УМЗ титановых 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 (рисунок 5.12).

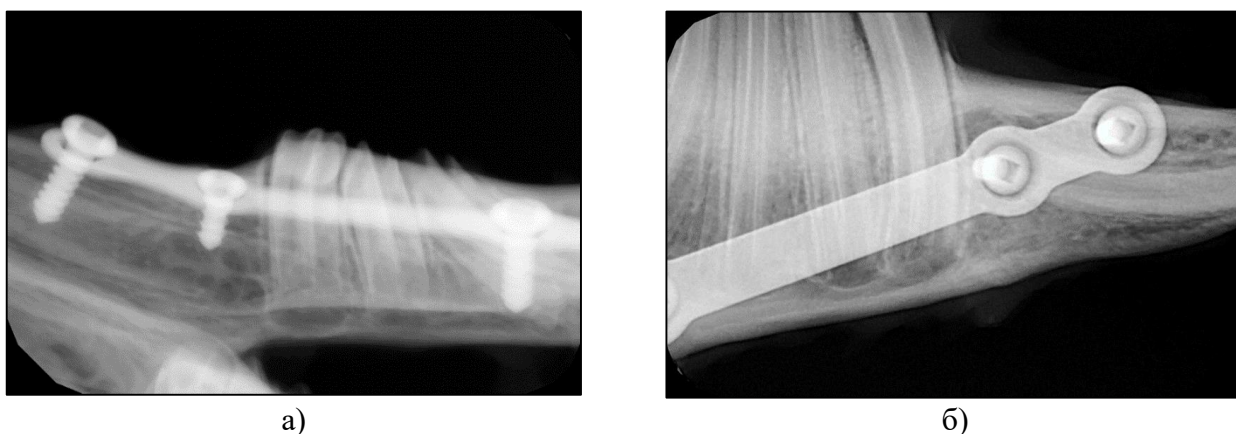


Рисунок 5.12 – Радиовизиограмма в области перелома нижней челюсти после остеосинтеза пластинами и винтами из УМЗ титана (а), а также пластинами и винтами компании ООО «Конмет» (б), в аксиальной (а) и боковой проекции (б).

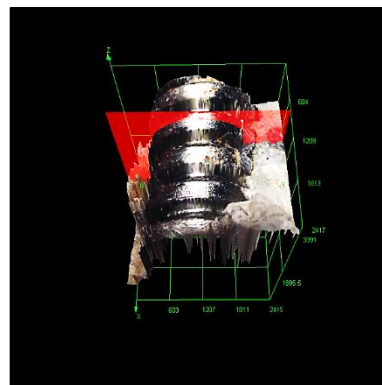
Видна полная консолидация отломков через 4 недели после операции

Также изучались костные блоки в зоне контакта с винтами и пластинами, прилежащими к нижней челюсти. Выявлено наличие интегрированных костных структур на резьбовой части винтов. Хорошо визуализируется остеоинтеграция винта из УМЗ титана. Костная ткань выросла между витками резьбы (рисунок 5.13, а, б). При исследовании блока при большем увеличении в 3D формате (рисунок 5.13, б) визуализировалась шероховатость поверхности пластины с

немногочисленными фрагментами костной ткани на рельефе в виде «снежных шапок».



а)



б)

Рисунок 5.13 – Область контакта резьбы винта из УМЗ титана с костной тканью в 2D (а) и 3D формате (лазерный конфокальный сканирующий микроскоп)

При изучении костных блоков после применения винтов и пластин компании ООО «Конмет» установлено, что на поверхности их резьбовой части и прилегающей к зоне перелома пластины также визуализируется плотное соединение костной ткани с поверхностью резьбы и пластины, но преобладают волокнистые структуры в виде менее минерализованной ткани (рисунок 5.14).



а)



б)

Рисунок 5.14 – Область контакта резьбы (а) и поверхность резьбы (б) винта компании ООО «Конмет» с костной тканью (лазерный конфокальный сканирующий микроскоп)

Проведенное комплексное исследование свидетельствуют о высокой эффективности использования имплантатов, изготовленных из УМЗ титана *Grade 4*, при лечении костных переломов. Высокая 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 [156]. Кроме того, формирование УМЗ структуры привело к высокой плотности границ зерен, которые значительно увеличивают внутреннюю энергию материала и как результат влияют на морфологию оксидной пленки на поверхности имплантатов [155, 157], что также благоприятно для адгезии клеток костной ткани. Очевидно благоприятным фактором является также оптимальная поверхностная шероховатость изделий после их вырезки и механической полировки. Эта шероховатость ниже, чем в имплантатах фабричного изготовления, но очевидно вполне достаточна для обеспечения повышенной остеоинтеграции.

Выводы по ГЛАВЕ 5

1. Модифицирование поверхности, а именно химическое травление, образцов-имплантатов в виде игл, изготовленных из наноструктурного титана *Grade 4* с УМЗ структурой, по сравнению с КЗ титаном *Grade 4*, способствует наилучшему процессу остеоинтеграции при *in vivo* исследованиях, ускоряя формирование кости на границе кость-имплантат.

2. Использование нанотитана с УМЗ структурой в качестве имплантатов в виде пластин и винтов для ЧЛХ способствовало наилучшему процессу остеоинтеграции при комплексных *in vivo* исследованиях по сравнению со стандартными имплантатами фабричного изготовления.

ЗАКЛЮЧЕНИЯ

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 β -фазы и интерметаллидов соединения Ti_2Fe . После термомеханической обработки, состоящей из чередования ИПДК и термических обработок, обеспечивается наноструктура с нанодисперсными частицами β -фазы размером 90 ± 10 нм и интерметаллида Ti_2Fe размером 22 ± 2 нм. После РКУП-К с дальнейшим волочением также обеспечивается наноструктура с нанодисперсными частицами β -фазы и интерметаллида Ti_2Fe размером 12 ± 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 ≈ 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

нагрузки 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 (≈ 1500 МПа), корректируя режимы термомеханической обработки.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brunette, D.M. Titanium in medicine: material science, surface science, engineering, biological responses and medical applications / D.M. Brunette, P. Tengvall, M. Textor, P. Thomson. – Berlin: Springer, 2001. – P. 1019.
2. Froes, F.H. Titanium in Medical and Dental Applications / F.H. Froes, M. Qian. – UK: Woodhead Publishing, 2018. – P. 654.
3. Параскевич, В.Л. Дентальная имплантология: основы теории и практики, научно-практическое пособие / В.Л. Параскевич. – МН.: ООО "Юнипресс", 2002. – 368 с.
4. Куцевляк, В.И. Учебное пособие для студентов стоматологических факультета и врачей-интернов / В.И. Куцевляк, Н.Б. Гречко, С.В. Алтунина. – Харьков: ХГМУ, 2005. – 183 с.
5. Вортингтон, Ф. Остеоинтеграция в стоматологии / Ф. Вортингтон, Б. Ланг, В. Лавелле. – Издательство "Квинтэссенция", 2005. – 126 с.
6. Иванов, А. С. Основы дентальной имплантологии : учебное пособие / А.С. Иванов. – 2-е изд., стер. – Спец.Лит, 2013. – 63 с.
7. Чертов, С. А. Обзор свойств материалов, используемых в производстве дентальных имплантатов / С. А. Чертов, С. В. Стойков // Украинский стоматологический альманах. – 2013. – № 4. – С. 101-104.
8. Сидельникова А.И. Сравнительная характеристика материалов группы титана, используемых в производстве современных дентальных имплантатов / А.И. Сидельников // ИнфоДЕНТ. – 2000. – №5. – 15 с.
9. Bazaka, K. Implantable Devices: Issues and Challenges / K. Bazaka, M.V. Jacob // Electronics. – 2012. – № 2 (4). – P. 1-34.
10. Bazaka, K. Anti-bacterial surfaces: natural agents, mechanisms of action, and plasma surface modification / K. Bazaka, M. Jacob, W. Chrzanowski, K. Ostrikov // RSC Advances. – 2015. – № 5 (60). – P. 48739-48759.

11. Valiev, R. Z. Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation. Progress in Materials Science / R. Z. Valiev, R. K. Islamgaliev, I. V. Alexandrov // Progress in Materials Science. – 2000. – 45. – P. 103-189.
12. Valiev, R. Z. Producing bulk ultrafine-grained materials by severe plastic deformation / R. Z. Valiev, Y. Estrin, Z. Horita, T. G. Langdon, M. J. Zehetbauer, Y. T. Zhu // JOM. – 2006. – 58. – № 4. – 33 p.
13. Valiev, R. Z. Nanostructuring of Metals by Severe Plastic Deformation for Advanced Properties / R. Z. Valiev // Nature Materials. – 2004. – 3. – P. 511-516.
14. Валиев, Р. З. Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура, свойства / Р. З. Валиев, И.В. Александров – М. : ИКЦ «Академкнига», 2007. – 398 с.
15. Williams, D. F. On the mechanisms of biocompatibility / D.F. Williams // Biomaterials. – 2008. – № 29 (20). – P. 2941-2953.
16. Жусев, А.И. Дентальная имплантация: Критерии успеха / А.И. Жусев, А.Ю. Ремов. – М., 2004. – 220 с.
17. Teoh, S. H. Engineering Materials for Biomedical Applications, Biomaterials Engineering and Processing Series / S. H. Teoh – World Scientific, 2004. – 352 p.
18. Elias, C.N. Biomedical applications of titanium and its alloys / C.N. Elias, J.H.C. Lima, R.Z. Valiev RZ, M.A. Meyers // JOM. – 2008. – № 60 (3). – P. 46-49.
19. Semenova, I.P. Enhanced fatigue strength of commercially pure Ti processed by severe plastic deformation / I.P. Semenova, G.K. Salimgareeva, V.V. Latysh, T. Lowe, R.Z. Valiev // Materials Science and Engineering A. – 2009. – № 503 (1-2). – P. 92-95.
20. Fernandes, D. J. Properties and Performance of Ultrafine Grained Titanium for Biomedical Applications / D.J. Fernandes, C.N. Elias, R. Z. Valiev // Materials Research. – 2015. – № 18 (6). – P. 1163-1175.
21. Гажва, С. И. Керамические материалы для безметалловых реставраций: химическое строение, свойства, показания к применению / С. И. Гажва, А. И. Тетерин, Е. И. Смирнова // Кремлевская медицина. Клинический вестник. – 2022. – № 1. – С. 109-114.

22. Ivanova, E.P. *Metallic Biomaterials: Types and Advanced Applications* / E.P. Ivanova, K. Bazaka, R.J. Crawford // *In New Functional Biomaterials for Medicine and Healthcare*; Woodhead Publishing: Cambridge, UK, – 2014. – P. 121-147.
23. Prasad, K. *Metallic Biomaterials: Current Challenges and Opportunities* / K. Prasad, O. Bazaka, M. Chua, M. Rochford, L. Fedrick, J. Spoor, K. Bazaka // *Materials*. – 2017. – № 10 (8).
24. Иванов, С.Ю. Новая серия титановых сплавов для дентальных имплантатов / С.Ю. Иванов, М.В. Ломакин, В.Г. Анташев [и др.] // *Новое в стоматологии*. – 2001. – №9. – 10 с.
25. Иголкин, А.И. Титан в медицине / А.И. Иголкин // *Титан (Научно-технический журнал)*. – 1993. – №1. – С. 86-90.
26. Коллеров, М.Ю. Проблемы и перспективы применения титановых сплавов в медицине / М. Ю. Коллеров, В. С. Спектор, С. В. Скворцова [и др.] // *Титан*. – 2015. – № 2(48). – С. 42-53.
27. Аношкин, Н.Ф. Титановые сплавы. Металлография титановых сплавов / Н.Ф. Аношкин – М.: Металлургия, 1980. – 464 с.
28. Ильин, А.А. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства. Справочник. / А.А. Ильин, Б.А. Колачев, И.С. Полскин – М.: ВИЛС – МАТИ, 2009. – 520 с.
29. Чечулин, Б.Б. Титановые сплавы в машиностроении / Б.Б. Чечулин, С.С. Ушков, И.Н. Разуваева, В.Н. Гольдфрайн – «Машиностроение», 1977 – 248 с.
30. Цвиккер, У. Титан и его сплавы / У. Цвиккер – Нью-Йорк, 1974. – пер. М., «Металлургия», 1979 – 512 с.
31. Попов, А. А. Фазовые и структурные превращения в металлических сплавах : Рекомендовано методическим советом Уральского федерального университета для студентов вуза, обучающихся по направлениям подготовки 22.03.01, 22.04.01 — Материаловедение и технология материалов и 22.04.02 — Металлургия / А. А. Попов, М. А. Жиликова, М. А. Зорина ; Министерство образования и науки Российской Федерации, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина. – Екатеринбург :

- Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, 2018. – 316 с.
32. Корнилов, И.И. Титан: источники, составы, свойства, металлохимия и применения / И.И. Корнилов – Москва, 1975. – 308 с.
33. Александров, В.К. Полуфабрикаты из титановых сплавов / В. К. Александров, Н. Ф. Аношкин, Г. А. Бочвар и др. – М.: Металлургия, 1979. – 512 с.
34. Колачев, Б.А. Физическое металловедение титана / Б.А. Колачев. – М.: Металлургия, 1976. – 184 с.
35. Егорова, Ю.Б. Влияние структуры на обрабатываемость резанием титановых сплавов / Ю.Б. Егорова, А.А. Ильин, Б.А. Колачев, В.К. Носов, А.М. Мамонов // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2003. – №. 4. – С. 16—21.
36. Колачев, Б.А. Структура и механические свойства отожженных $\alpha+\beta$ -титановых сплавов / Б.А. Колачев, М.Г. Вейцман, Л.Н. Гуськова // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1983. – №. 8. – С. 54—57.
37. Niinomi, M. Mechanical properties of biomedical titanium alloys / M. Niinomi // Mater. Sci. Eng. A. – 1998. – Vol. 243. – P. 231—236.
38. Страумал, Б.Б. Сплавы для медицинских применений на основе β -титана / Б.Б. Страумал, А.С. Горнакова, А.Р. Кильмаметов [и др.] // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. – 2020. – № 6. – С. 52-64.
39. Григорьян, А.С. Проблемы интеграции имплантатов в костную ткань: (теоретические аспекты) / А.С. Григорьян, А.К. Топоркова. – Москва: Техносфера, 2007. – 127 с.
40. Terheyden, H. Osseointegration - communication of cells/ H. Terheyden, N. P. Lang, S. Bierbaum, B. Stadlinger // Clinical Oral Implants Research – 2011. – № 23(10). – P. 1127–1135.
41. Yamada, H. Strength of biological materials / H. Yamada. – New York: R. E. Krieger, 1973. – 342 p.
42. Nag S. Microstructural evolution and strengthening mechanisms in Ti—Nb—Zr—Ta, Ti— Mo—Zr—Fe and Ti—15Mo biocompatible alloys / S. Nag, R. Banerjee, H.L. // Fraser. Mater. Sci. Eng. C. – 2005. – Vol. 25. – P. 357—362.

43. Шаркеев, Ю.П. Объемный ультрамелкозернистый титан с высокими механическими свойствами для медицинских имплантатов / Ю.П. Шаркеев, А.Ю. Ерошенко, А.Д. Братчиков [и др.] // Нанотехника. – 2007. – №3(11). – С. 81-87.
44. Warner, K.L. Implications of metallic corrosion in total knee arthroplasty / K.L. Warner // Clin. Orthop. Relat. Res. – 1991. – Vol. 271. – P. 12—20.
45. Хасанова Л. Р. Перспектива использования имплантатов из нанотитана в стоматологии // Научно-практический журнал «Медицинский вестник Башкортостана». – Уфа, 2010. – Т. №5. – № 1. – С. 62-64.
46. ГОСТ Р ИСО 5832-2-2020 Импланты для хирургии. Металлические материалы. Часть 2. Нелегированный титан. – М.: Стандартинформ, 2020. – 8 с.
47. ГОСТ 19807-91 Титан и сплавы титановые деформируемые. Марки. – М.: Комитет стандартизации и метрологии СССР. – 5 с.
48. Schutz, R.W. Corrosion of Titanium and Titanium Alloys / R.W. Schutz, D.E. Thomas // Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering. 1987. – Vol. 13. – P. 669-706.
49. Okazaki, K. . Recrystallization and grain growth in titanium: I. characterization of the structure / K. Okazaki, H. Conrad // Metallurgical Transactions. – 1978. – № 3(9). – P. 2411–2421.
50. Sibus, H. Titanium, Titanium Alloys, and Titanium Compounds / H. Sibus, V. Güther, O. Roidl, F. Habashi, H. Uwe Wolf, C. Siemers // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. – 2017. – P. 1–35.
51. Шаркеев, Ю.П. Наноструктурный титан биомедицинского назначения / Ю. П. Шаркеев, А. Д. Братчиков, Ю. Р. Колобов [и др.] // Физическая мезомеханика. – 2004. – Т. 7, № S1-2. – С. 107-110.
52. Колачев, Б.А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов / Б. А. Колачев, В. И. Елагин, В. А. Ливанов. – М.: МИСИС, 2001. – 416 с.
53. Бобрук, Е. В. Современные методы деформационно-термической обработки: от традиционных материалов до наноструктурных: учебное пособие / Е. В. Бобрук, И. П. Семенова, Р. З. Валиев. – Уфа: УГАТУ, 2015. – 112 с.

54. Altan, B. S. Severe Plastic Deformation Towards Bulk Production of Nanostructured Materials / Burhanettin S. Altan (Ed). – Nova Science Publishers Inc., 2006. – 612 p.
55. Lowe, T. Investigations and Applications of Severe Plastic Deformation / T. Lowe, R. Z. Valiev (Eds.). – Nato Science Partnership Subseries: 3 Springer Science & Business Media, 2000. – 394 p.
56. Zehetbauer, M. J. Nanomaterials by Severe Plastic Deformation / M. J. Zehetbauer, R. Z. Valiev. – John Wiley & Sons, 2006. – 872 p.
57. Сегал, В.М. Процессы пластического структурообразования металлов / В. М. Сегал, В. И. Резников, В.И. Копылов и др. — Минск: Наука и техника, 1994. — 232 с.
58. Salishchev, G. A. Evolution of microstructure and mechanical behavior of titanium during warm multiple deformation / G. A. Salishchev, S. V. Zherebtsov, R. M. Galeev // Ultrafine Grained Materials II, TMS. – 2003. – P. 123-131.
59. Salishchev, G. A. Formation of a submicrocrystalline structure in TiAl and Ti3Al intermetallics by hot working / G. A. Salishchev, R. M. Imayev, O. N. Senkov, V. M. Imayev, N. K. Gabdullin, M. R. Shagiev, A.V. Kuznetsov, F. H. Froes // Mater. Sci. Eng. A. – 2000. – Vol. 286. – №2. – P. 236–243.
60. Бейгельзимер, Я. Е. Интенсивные пластические деформации материалов при гидропрессовании с кручением / Я. Е. Бейгельзимер, В. Н. Варюхин, В. Г. Сынков, С. Г. Сынков // ФТВД. – 1998. – Т. 85. – С. 161-177.
61. Mazilkin, A. A. Formation of Nanostructure during High-Pressure Torsion of Al–Zn, Al–Mg and Al–Zn–Mg Alloys / A. A. Mazilkin, O. A. Kogtenkova, B. B. Straumal, R. Z. Valiev, B. Baretzky // Defect and Diffusion Forum. – 2005. – Vol. 237-240. – P. 739-744.
62. Slesarenko, V. Yu. Formation of amorphous states in Ti50Ni25Cu25 alloy subjected to severe plastic deformation: Nanoglass issue / V. Yu. Slesarenko, D. V. Gunderov, P. G. Ulyanov, R. Z. Valiev // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2014. – 63. – 012166.
63. Meng, F. Anomalous temperature dependence of crystalline-to-amorphous transformation induced by high-pressure torsion in Zr50(Cu,Al)50 / F. Meng, K.

- Tsuchiya, Q. Mei, B. Jiang, Y. Yokoyama // *Materials Transactions*. – 2013. – Vol. 54. – № 7. – P. 1224-1227.
64. Straumal, B. B. Formation of two amorphous phases in the Ni₆₀Nb₁₈Y₂₂ alloy after high pressure torsion / B. B. Straumal, A. A. Mazilkin, S. G. Protasova, D. Goll, B. Baretzky, A. S. Bakai, S. V. Dobatkin // *Kovove Mater.* – 2011. – 49. – P. 17–22.
65. Черетаева, А.О. Влияние мегапластической деформации в камере Бриджмена на фазовые превращения, коррозионное поведение и микротвердость титана марок ВТ1-00 и ВТ1-0 / А.О. Черетаева, Н.А. Шурыгина, А.М. Глезер // *Вектор науки Тольяттинского государственного университета*. – 2020 – № 1. – С. 77-85.
66. Zhilyaev, A.P. Shear induced ω -phase in titanium / A.P. Zhilyaev, V. A. Popov, A. R. Sharafutdinov, V. N. Danilenko // *Letters on Materials*. – 2011,. – Vol. 1. – P. 203-207.
67. Kilmametov, A. R. The $\alpha \rightarrow \omega$ and $\beta \rightarrow \omega$ phase transformations in Ti–Fe alloys under high-pressure torsion/ A. R. Kilmametov, Y. Ivanisenko, A. A. Mazilkin, B. B. Straumal, A. S. Gornakova, O. B. Fabrichnaya, H. Hahn // *Acta Materialia*. – 2018. – № 144. – P. 337–351.
68. Kilmametov, A. R. Transformations of α' martensite in Ti–Fe alloys under high pressure torsion / A.R. Kilmametov, Y. Ivanisenko, B.B. Straumal, A.A. Mazilkin, A.S. Gornakova, M.J. Kriegel, O. Fabrichnaya, D. Rafaja, H. Hahn // *Scripta Materialia* – 2017. – № 136 – P. 46-49.
69. Li. W. In vitro and in vivo studies on ultrafine-grained biodegradable pure Mg, Mg-Ca alloy and Mg-Sr alloy processed by high-pressure torsion / W. Li, X. Liu, Y. Zheng, R. W. Wang, W. Qiao, K. Yeung, K. M.C. Cheung, S. Guan, O. Kulyasova, R.Z. Valiev // *Biomater. Sci.* – 2020.
70. Langdon, T. G. Using equal-channel angular pressing for refining grain size / T. G. Langdon, M. Furukawa, M. Nemoto, Z. Horita // *JOM*. – 2000. – 52(4). – P. 30.
71. Valiev, R. Z. Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement / R. Z. Valiev, T. G. Langdon // *Progress in Materials Science*. – 2006. – 51. – P. 881.

72. Рааб, Г. И. Равноканальное угловое прессование по схеме «Конформ» длинномерных наноструктурных полуфабрикатов из титана / Г. И. Рааб, Р. З. Валиев // Кузнечно-штамповочное производство. Обработка металлов давлением. – 2008. – №1. – С. 21.
73. Dobatkin, S. V. Effect of the route and strain of equal-channel angular pressing on structure and properties of oxygen-free copper / S. V. Dobatkin, J. A. Szpunar, A. P. Zhilyaev, J. Y. Cho, A. A. Kuznetsov // *Materials Science and Engineering*. – 2007. – A 462. – P. 132.
74. Langdon, T. G. The principles of grain refinement in equal-channel angular pressing / T. G. Langdon // *Materials Science and Engineering*. – 2007. – A 462. – P. 3.
75. Stolyarov, V. V. Effect of initial microstructure on the microstructural evolution and mechanical properties of Ti during cold rolling / V. V. Stolyarov, Y. T. Zhu, G. I. Raab, A. I. Zharikov, R. Z. Valiev // *Materials Science and Engineering*. – 2004. – A 385. – P. 309.
76. Stolyarov, V. V. Microstructure and properties of pure Ti processed by ECAP and cold extrusion / V. V. Stolyarov, Y. T. Zhu, T. C. Lowe, R. Z. Valiev // *Materials Science and Engineering*. – 2001. – A 303. – P. 82.
77. Stolyarov, V. V. Grain refinement and properties of pure Ti processed by warm ECAP and cold rolling / V. V. Stolyarov, Y. T. Zhu, I. V. Alexandrov, T. C. Lowe, R. Z. Valiev // *Materials Science and Engineering*. – 2003. – A 343. – P. 43.
78. Валиев, Р. З. Наноструктурный титан для биомедицинских применений: новые разработки и перспективы коммерциализации / Р. З. Валиев, И. П. Семенова, В. В. Латыш, А. В. Щербаков, Е. Б. Якушина // *Российские нанотехнологии*. – 2008. – 3(9-10) – С. 80.
79. Valiev, R. Z. Nanostructured titanium for biomedical applications / R. Z. Valiev, I. P. Semenova, V. V. Latysh, H. Rack, T. C. Lowe, J. Petruzek, L. Dluhos, D. Hrusak, J. Sochova // *Advance Engineering Materials*. – 2008. – № 8. – P. B15.
80. Семенова, И. П. Исследование сопротивления усталости титана с ультрамелкозернистой структурой / И. П. Семенова, Г. Х. Салимгареева, В. В.

- Латыш, С. А. Кунавин, Р. З. Валиев // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 2009. – № 2. – С. 34.
81. Zharebtsov, S. V. Formation of submicrocrystalline structure in titanium and its alloy under severe plastic deformation / S. V. Zharebtsov, G. A. Salishchev, R. M. Galeev // *Defect and Diffusion Forum.* – 2002. – V. 208-209. – P. 237.
82. Салищев, Г. А. Формирование субмикроструктурной структуры в титане и титановых сплавах и их механические свойства / Г. А. Салищев, Р. М. Галеев, С. П. Малышева, С. В. Жеребцов и др. // *МиТОМ.* – 2006. – № 2. – С. 19.
83. Kolobov, Yu. R. Diffusion and properties of bulk nanostructured metals and alloys processed by severe plastic deformation / Yu. R. Kolobov, G. P. Grabovetskaya, K. V. Ivanov, M. B. Ivanov // *Defect and diffusion forum.* – 2003. – V. 216-217. – P. 253.
84. Колобов, Ю. Р. Исследования термической стабильности микроструктуры титана, сформированной воздействием интенсивной пластической деформации / Ю. Р. Колобов, А. Г. Липницкий, М. Б. Иванов, И. В. Неласов, С. С. Манохин // *Изв. Вузов. Физика.* – 2011. – № 8. – С. 77.
85. Popov, A. A. Effect of deformation and subsequent heating on the structure and properties of commercially pure nanostructured titanium / A. A. Popov, I. Yu. Pyshmintsev, S. L. Demakov [et al.] // *The Physics of Metals and Metallography.* – 1997. – Vol. 83, No. 5. – P. 550-554.
86. Stolyarov, V. V. A two step SPD processing of ultrafine-grained titanium / V. V. Stolyarov, Y. T. Zhu, T. C. Lowe, R. K. Islamgaliev, R. Z. Valiev // *Nanostructured Materials.* – 1999. – 11(7). – P. 947.
87. Рааб, Г.И. Перспективы развития новых опытно-коммерческих методов интенсивной пластической деформации / Г.И. Рааб, Г.Н. Алешин, Э.И. Фахрединова, А.Г. Рааб, Р.Н. Асфандияров, Д.А. Аксенов, И.С. Кодиров // *МТД.* – 2019. – Т. 1. – № 1. – С. 48-57.
88. Dyakonov, G. S. Annealing behavior of severely-deformed titanium Grade 4 / G. S. Dyakonov, S. Mironov, N. Enikeev, I. P. Semenova, R. Z. Valiev, S. L. Semiatin // *Materials Science and Engineering: A.* – 2018.

- 89.Матчин, А.А. Наноструктурированные титановые материалы для стоматологии и челюстно-лицевой хирургии / А. А. Матчин, Г. В. Клевцов, Р. З. Валиев [и др.] // Оренбургский медицинский вестник. – 2013. – Т. 1. – № 3. – С. 29-32.
- 90.Клевцов, Г. В. Прочность и механизм разрушения наноструктурированных легких материалов при циклическом нагружении / Г. В. Клевцов, Р. З. Валиев, Н. А. Клевцова // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. – 2015. – Т. 20. – № 1. – С. 85-91.
- 91.Рожнова, О.М. Биологическая совместимость медицинских изделий на основе металлов, причины формирования патологической реактивности (обзор иностранной литературы) / О.М. Рожнова, В.В. Павлов, М.А. Садовой // Бюллетень сибирской медицины. – 2015. – 14(4). – С.110-118.
- 92.de Souza, A. S. Bone regeneration around implants with modified surface by acid conditioning with the fluoride ions deposition / A. S. de Souza, L. T. Colombo, H. Hadad, A. F. P. Santos, R. Capalbo da Silva, P. P. Poli, C. N. Elias, E. Vedovatto, F. Á. Souza, P. S. P. de Carvalho // Journal of Osseointegration. – 2020. – 12(3). – P. 222–228.
- 93.Fernandes, D. J. Influence of acid treatment on surface properties and in vivo performance of Ti6Al4V alloy for biomedical applications / D. J. Fernandes, R. G. Marques, C. N. Elias // Journal of Materials Science: Materials in Medicine. – 2017. – 28(10).
- 94.Григорян, А.С. Способы механической обработки поверхности дентальных имплантатов и их влияние на интегрирование имплантатов в костную ткань / А.С. Григорян, А.В. Архипов // Стоматология. – 2012. Т. 91. – № 5. – С. 4042.
- 95.Sharkeev, Y. P. The structure and physical and mechanical properties of a novel biocomposite material, nanostructured titanium-calcium-phosphate coating / Y. P. Sharkeev, E. V. Legostaeva, Y. A. Eroshenko [et al.] // Composite Interfaces. – 2009. – Vol. 16, No. 4. – P. 535-546.
- 96.Lapovok, R. Machining of coarse grained and ultra fine grained titanium/ R. Lapovok, A. Molotnikov, Y. Levin, A. Bandaranayake, Y. Estrin // Journal of Materials Science. – 2012. № 47(11). – P. 4589–4594.

97. Aparicio, C. Corrosion behaviour of commercially pure titanium shot blasted with different materials and sizes of shot particles for dental implant applications/ C. Aparicio, F. Javier Gil, C. Fonseca, M. Barbosa, J. A. Planell // *Biomaterials*. – 2003. – № 24(2). – P. 263–273.
98. Ivanoff, C.-J. Histologic evaluation of the bone integration of TiO₂ blasted and turned titanium microimplants in humans/ C.-J. Ivanoff, G. Widmark, C. Hallgren, L. Sennerby, A. Wennerberg // *Clinical Oral Implants Research*. – 2001. – № 12(2). – P. 128–134.
99. Elias, C.N. Factors affecting the success of dental implants / C.N. Elias // In: Turkeyilmaz I, editor *Implant Dentistry - A Rapidly Evolving Practice*. – 2011. – P. 319–364.
100. Elias, C.N., Meirelles L. Improving osseointegration of dental implants / C.N. Elias, L. Meirelles // *Expert Rev. Med. Devices*. – 2010. – № 7. – P. 241–56.
101. Liu, K. High-potential surface on zirconia ceramics for bacteriostasis and biocompatibility / K. Liu, G. Wang, S. Guo, J. Liu, W. Qu, N. Liu et al. // *Colloids Surf B Biointerfaces*. – 2020.
102. Al-Radha, A.S. Surface properties of titanium and zirconia dental implant materials and their effect on bacterial adhesion / A.S. Al-Radha, D. Dymock, C. Younes, D. O’Sullivan // *J. Dent*. – 2012. – 40(2). – P.146-53.
103. Zhou, W. Based on the synergistic effect of Mg²⁺ and antibacterial peptides to improve the corrosion resistance, antibacterial ability and osteogenic activity of magnesium-based degradable metals / W. Zhou, J. Yan, Y. Li, L. Wang, L. Jing, M. Li, et al. // *Biomater Sci*. – 2021. – 9(3). – P. 807-25.
104. Zhao, Q. Antibacterial and osteogenic activity of a multifunctional microporous coating codoped with Mg, Cu and F on titanium / Q. Zhao, L. Yi, A. Hu, L. Jiang, L. Hong, J. Dong // *Journal of Materials Chemistry B*. – 2019. – 7(14). – 22 p.
105. Zhou, J. F-doped TiO₂ microporous coating on titanium with enhanced antibacterial and osteogenic activities / J. Zhou, B. Li, Y. Han // *Science Reports* – 2018. – 8(1). – 12 p.

106. Lemos, A. B. Nanometric Deposition of Fluoride Ions on Titanium Alloys and its Influence on In Vitro Bacterial Adhesion and Viability / A. B. Lemos, C. N. Elias, R. R. Bastos, E. F. Martinez // *Materials Research*. – 2021. – 24. – 7 p.
107. Shin, D.Y. Fluorine-ion-releasing injectable alginate nanocomposite hydrogel for enhanced bioactivity and antibacterial property/ D.Y. Shin, K.H. Cheon, E.H. Song, Y.J. Seong, J.U. Park, H.E. Kim, et al. // *International journal of biological macromolecules*. – 2019. – 123. – p. 866-877.
108. Mohan, L. Effect of electrolyte temperature and anodization time on formation of TiO₂ nanotubes for biomedical applications [J] / L. Mohan, C. Dennis, N. Padmapriya, C. Anandan, N. Rajendran // *Materials Today Communications*. – 2020. – 23.: 101103.
109. Кокатев, А.Н. Самоорганизация биоактивного наноструктурированного оксидного слоя на поверхности спеченного порошка губчатого титана при электрохимическом анодировании / А. Н. Кокатев, К. В. Степанова, Н. М. Яковлева, В. Е. Толстик, А. И. Шелухина, А. М. Шульга // *ЖТФ*. – 2018. – Т. 88. – Выпуск 9. – С. 1377–1383.
110. Tsuchiya, H. Hydroxyapatite growth on anodic TiO₂ nanotubes [J] / H. Tsuchiya, J. M. Macak, L. Müller, J. Kunze, F. Müller, P. Greil, S. Virtanen, P. Schmuki // *Journal of Biomedical Materials Research A*. – 2006. – 77A(3). – P. 534–541.
111. Beltrán-Partida, E. Improved in vitro angiogenic behavior on anodized titanium dioxide nanotubes / E. Beltrán-Partida, B. Valdéz-Salas, A. Moreno-Ulloa, A. Escamilla, M.A. Curiel, R. Rosales-Ibáñez, J.M. Bastidas // *Journal of Nanobiotechnology* – 2017. – 15 (1). – 21 p.
112. Ozdemir, Z. Application of chemical mechanical polishing process on titanium based implants / Z. Ozdemir, A. Ozdemir, G.B. Basim // *Materials Science and Engineering: C*. – 2016. – Vol. 68. – P. 383–396.
113. Nazarov, D. V. Enhanced Osseointegrative Properties of Ultra-Fine-Grained Titanium Implants Modified by Chemical Etching and Atomic Layer Deposition /

- D.V. Nazarov, V. M. Smirnov, E.G. Zemtsova, N.M. Yudintceva, M.A. Shevtsov, R.Z. Valiev // ACS Biomaterials Science & Engineering. – 2018. – 42 p.
114. 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.
115. Поляков А.В. Эволюция микроструктуры и механических свойств технически чистого титана при равноканальном угловом прессовании по схеме «Конформ»: дис. ... канд.техн. наук: 05.16.01/Поляков Александр Вадимович. – У., 2015. – 141 с.
116. Жучков, Н.С. Повышение эффективности обработки резанием заготовок из титановых сплавов / Н.С. Жучков, П.Д. Беспыхатный, А.Д. Чубаров и др. – М.: Машиностроение, 1989. – 152 с.
117. Багаутдинов, Р. Р. Общие рекомендации по выбору режимов резания при обработке титановых сплавов / Р. Р. Багаутдинов, И. В. Макаров // Молодой ученый. — 2021. — № 40 (382). — С. 15-17.
118. Чертовских, С. В. Влияние структурного состояния титана на параметры обрабатываемости резанием / С. В. Чертовских // Инновации и перспективы развития в нефтегазовом деле – 2021. – С. 512-520.
119. Хейденрайх, Р. Основы просвечивающей электронной микроскопии / Пер. с англ. [и предисл.] В. М. Кардонского и А. Г. Хачатуряна. - Москва: Мир, 1966. – 471 с.
120. Брандон, Д. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля / Д. Брандон, У. Каплан. – Москва: Техносфера, 2004. – 384 с.
121. ГОСТ 25142-82 Шероховатость поверхности. Термины и определения. – М.: Стандартинформ, 2018. – 14 с.
122. Резяпова, Л.Р. Исследование выделений вторых фаз в наноструктурном технически чистом титане / Л. Р. Резяпова, Р. Р. Валиев, В. Д. Ситдииков, Р. З. Валиев // Письма о материалах. – 2021. – Т. 11, № 3(43). – С. 345-350.

123. Sitdikov V.D. Full-scale use of X-ray scattering techniques to characterize aged Al-2wt.%Cu alloy / V. D. Sitdikov, M. Yu. Murashkin, R. Z. Valiev // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – Vol.735. – P. 1792-1798.
124. Горелик, С.С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ / С.С. Горелик, Ю. А. Скаков, Л.Н. Расторгуев. – Москва: МИСиС, 1994. – С. 328.
125. 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
126. Nie F.L. In vitro and in vivo studies on nanocrystalline Ti fabricated by equal channel angular pressing with microcrystalline CP Ti as control / F.L. Nie, Y.F. Zheng, S.C. Wei, D.S. Wang, Z.T. Yu, G.K. Salimgareeva, A.V. Polyakov, R.Z. Valiev // *J Biomed Mater Res*. – 2013. – Vol. 101 A. – P. 1694-1707.
127. Svensson, S. Osseointegration of titanium with an antimicrobial nanostructured noble metal coating/ S. Svensson, F. Suska, L. Emanuelsson, A. Palmquist, B. Norlindh, M. Trobos, P. Thomsen // *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*. – 2013. – Vol. 9(7). – P. 1048–1056.
128. Bauer, S. Engineering Biocompatible Implant Surfaces Part I: Materials and Surfaces / S. Bauer, P. Schmuki, K. von der Mark, J. Park // *Prog. Mater. Sci*. – 2013. – 5. – P. 261-326.
129. Facca, S. In Vivo Osseointegration of Nano-Designed Composite Coatings on Titanium Implants/ S. Facca, D. Lahiri, F. Fioretti, N. Messadeq, D. Mainard, N. Benkirane-Jessel, A. Agarwal // *ACS Nano*. – 2011. – Vol. 5(6). – pp. 4790–4799.
130. De Oliveira, J. C. S. Three-dimensional strut plate for the treatment of mandibular fractures: a systematic review / J. C. S. De Oliveira, L. B. Moura, J. D. S. de Menezes, M. A. C. Gabrielli, V. A. Pereira Filho, E. Hochuli-Vieira // *International Journal of Oral and Maxillofacial Surgery*. – 2018. – Vol. 47 (3). – pp. 330-338.

131. Choi, T. J. The Use of Microplates for Internal Fixation of Comminuted Mandibular Fractures / T. J. Choi, Y. H. Chung, J. Y. Cho, J. S. Burm // *Annals of Plastic Surgery*. – 2019. – Vol. 82 (1). – pp. 55-61.
132. Матчин, А.А. Иммуногистохимическая характеристика репаративных процессов в зоне экспериментального перелома нижней челюсти / А.А. Матчин, А.А. Стадников, Е.В. Носов, Г.В. Клевцов, Е.В. Блинова // *Сборник трудов Национального конгресса с международным участием «Паринские чтения 2022»*. – 2022. – С. 473-479 с.
133. Казаченок, М.С. Влияние термического отжига на механическое поведение технического титана VT1-0, имеющего субмикроструктурную структуру в поверхностном слое или в объеме материала / М.С. Казаченок, А.В. Панин, Ю.Ф. Иванов, Ю.И. Почивалов, Р.З. Валиев // *Физ. мезомех.* – 2005. – Т. 8. – № 4. – С. 37-47
134. Малышева, С.П. Особенности изменения структуры и механических свойств субмикроструктурного титана при деформации в интервале температур (0,15-0,45) Тпл / С.П. Малышева // *Физика металлов и металловедение*. – 2003. – Т.95. – № 4. – С. 98-105.
135. 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.
136. Straumal, B.B. Phase Transformations in Ti-Fe Alloys Induced by High-Pressure Torsion / B.B. Straumal, A.S. Gornakova, A.A. Mazilkin // *Advanced Engineering Materials*. – 2015. – Vol. 17. – № 12. – P. 1835-1841.
137. Kriegel, M. J. Transformation Pathway upon Heating of Ti-Fe Alloys Deformed by High-Pressure Torsion / M.J. Kriegel, A.R. Kilmametov, M. Rudolph, B.B. Straumal, A.S. Gornakova, H. Stöcker, Y. Ivanisenko, O. Fabrichnaya, H. Hahn, D. Rafaja // *Advanced Engineering Materials*. – 2018. – Vol. 20 (4). – P. 7.

138. Errandonea, D. Pressure-induced $\alpha \rightarrow \omega$ transition in titanium metal: a systematic study of the effects of uniaxial stress/ D. Errandonea, Y. Meng, M. Somayazulu, D. Häusermann // *Physica B: Condensed Matter* 355. – 2005. – P. 116-125.
139. 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.
140. 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.
141. Sabirov, I. Nanostructured aluminium alloys produced by severe plastic deformation: New horizons in development / I. Sabirov, M.Y. Murashkin, R.Z. Valiev // *Materials science and engineering: A*. – 2013. – Vol. 560. – pp. 1-24.
142. Гольдштейн, М. И. *Металлофизика высокопрочных сплавов* / М.И. Гольдштейн, В.С. Литвинов, Б.М. Бронфин. – Москва: *Металлургия*, 1986. – 312 с.
143. Popov, A.A. Structural and mechanical properties of nanocrystalline titanium processed by severe plastic deformation / A.A. Popov, I.Yu. Pyshmintsev, S.L. Demakov, A.G. Illarionov, T.C. Lowe, A.V. Sergeyeva, R.Z. Valiev // *Scr. Mater.* – 1997. – Vol.37. – pp. 1089-1094.
144. Langdon, T. G. Twenty-five years of ultrafine-grained materials: Achieving exceptional properties through grain refinement/ T.G. Langdon // *Acta Materialia*. – 2013. – Vol. 61. – № 19. – pp. 7035-7059.
145. Luo, P. Quantitatively Analyzing Strength Contribution vs Grain Boundary Scale Relation in Pure Titanium Subjected to Severe Plastic Deformation / P. Luo, Q. Hu, X. Wu // *Metall Mater Trans A* 47. – 2016. – pp. 1922–1928.
146. Luo, P. A modified Hall–Petch relationship in ultrafine-grained titanium recycled from chips by equal channel angular pressing / P. Luo, D.T. McDonald, W. Xu, S. Palanisamy, M.S. Dargusch, K. Xia // *Scripta Materialia*. – 2012. – Vol. 66. – P. 785-788.

147. Conrad, H., Effect of interstitial solutes on the strength and ductility of titanium / H. Conrad // *Progress in Materials Science*. – 1981. – Vol. 26. – P. 123-403.
148. Scattergood, R.O. Strengthening mechanisms in nanocrystalline alloys / R.O. Scattergood, C.C. Koch, K.L. Murty, D. Brenner // *Materials Science and Engineering: A*. – 2008. – Vol. 493. – № 1-2. – P. 3-11.
149. Kamat, S.V. Mechanical properties of particulate-reinforced aluminum-matrix composites / S.V. Kamat, J.P. Hirth, R. Mehrabian // *Acta Metallurgica*. – 1989. – Vol. 37. – № 9. – P. 2395-2402.
150. Bobylev, S.V. Strength enhancement induced by grain boundary solute segregations in ultrafine-grained alloys / S.V. Bobylev, N.A. Enikeev, Sheinerman A.G., Valiev R.Z. // *International Journal of Plasticity*. – 2019. – Vol. 123. – P. 133-144.
151. Semenova, I. Enhanced Strength and Ductility of Ultrafine-Grained Ti Processed by Severe Plastic Deformation / I. Semenova, G. Salimgareeva, G. Da Costa, W. Lefebvre, R. Valiev // *Adv. Eng. Mater.* – 2010. – Vol. 12. – P. 803-807.
152. Илларионов, А. Г. Технологические и эксплуатационные свойства титановых сплавов: учебное пособие / А. Г. Илларионов, А. А. Попов. — Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2014 – 137 с.
153. Semenova I. Machinability Features of Ti-6Al-4V Alloy with Ultrafine-Grained Structure / I. Semenova, A. Polyakov, A. Gareev, V. Makarov, M. Pesin // *Metals*. – 2023. – Vol. 13 (10). – P. 1721.
154. Rani, V.V.D. The design of novel nanostructures on titanium by solution chemistry for an improved osteoblast response / V.V.D. Rani, K. Manzoor, D. Menon // *Nanotechnology*. – 2009. – № 20.
155. Valiev, R. Z. Bulk nanostructured materials: Fundamentals and applications / R. Z. Valiev, A. P. Zhilyaev, T. G. Langdon. – Hoboken, New Jersey : Wiley, 2013. – 440 p.
156. Valiev, R. Z. Nanostructured commercially pure titanium for development of miniaturized biomedical implants / R.Z. Valiev, I. Sabirov, E.G. Zemtsova, E. V. Parfenov, L. Dluhoš, T.C. Lowe // *Titanium in Medical and Dental Applications*. – 2018. – P. 393–417.

157. Estrin, Y. Mechanical performance and cell response of pure titanium with ultrafine-grained structure produced by severe plastic deformation / Y. Estrin, R. Lapovok, A.E. Medvedev, C. Kasper, E. Ivanova, T.C. Lowe // *Titanium in Medical and Dental Applications*. – 2018. – P. 419–454.
158. Borys, J. Free Radical Production, Inflammation and Apoptosis in Patients Treated With Titanium Mandibular Fixations-An Observational Study / J. Borys, M. Maciejczyk, B. Antonowicz, J. Sidun, M. Świdorska, A. Zalewska // *Observational Study Front Immunology* – 2019. – № 10.
159. Sun, X. Ki-67: more than a proliferation marker / X. Sun, P. D Kaufman // *Chromosoma*. – 2018. – № 127(2). – P. 175-186.
160. Chen, C. Caspase-3 and gasdermin E detection in peri-implantitis / C. Chen, Z. Jiang, Q. Jiang, W. Dai, Q. Shao, Q. Chen, Y. Wang, G. Yang // *Biochimica et Biophysica Acta Molecular Basis of Disease*. – 2021. – № 1867. – 8 p.
161. Portes, J. Computerized Evaluation of the Immunoexpression of Ki-67 Protein in Odontogenic Keratocyst and Dentigerous Cyst / J. Portes, K.S.G. Cunha, L.E. da Silva, A.K.F. da Silva, D.C. Conde, A. Silva Junior // *Head Neck Pathol*. – 2020. – № 14(3). – P. 598-605.
162. Yilmaz D. Anti-Apoptotic and Pro-Apoptotic Bcl-2 Family Proteins in Peri-Implant Diseases / D. Yilmaz, M. Gürsoy, U.K. Gürsoy. // *Clin Oral Implants Res*. – 2023. – № 34(6). – P. 582-590.

Приложение 1. Акт использования результатов



АКТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ
диссертационной работы Резяповой Луизы Рустамовны
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Настоящий акт составлен комиссией в составе:

Табачков Л. В., начальник производства ООО «НС Технологии»

Смирнов А. В., начальник отдела технического контроля ООО «НС Технологии»

Комиссия рассмотрела результаты совместной работы по соглашению о научно-техническом сотрудничестве № 1408-05/108 от 27.09.2019 г. между ООО «НС Технологии» и ФГБОУ ВО «УГАТУ» и констатирует следующее:

1. ООО «НС Технологии» производит дентальные имплантаты SynthesPro из наноструктурного титана, получаемого методом равноканального углового прессования (Конформ).

2. Диссертационная работа Резяповой Л.Р. «Механические свойства и биосовместимость наноструктурного титана Grade 4 для медицинских применений» обладает актуальностью, представляет практический интерес для повышения характеристик наноструктурного титана для производства дентальных имплантатов.

3. Технологические рекомендации, разработанные в рамках диссертации Резяповой Л.Р., в отношении комбинированного режима получения наноструктурного титана для медицинских применений, используются в производственном процессе ООО «НС Технологии».

Члены комиссии:

Табачков Л. В.

Смирнов А. В.