

07,01

## Влияние структурного состояния и оксидного покрытия на механостабильность титана VT1-0 при его циклическом нагружении

© В.И. Бетехтин<sup>1</sup>, А.Г. Кадомцев<sup>1</sup>, М.В. Нарыкова<sup>1</sup>, О.В. Амосова<sup>1</sup>, Ю.Р. Колобов<sup>2</sup>,  
V. Sklenicka<sup>3</sup>, J. Dvorak<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Белгородский государственный национальный исследовательский университет,  
Белгород, Россия

<sup>3</sup> Institute of Physics of Materials, Academy of Sciences of the Czech Republic,  
Brno, Czech Republic

E-mail: Maria.Narykova@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 12 мая 2021 г.

В окончательной редакции 12 мая 2021 г.

Принята к публикации 13 мая 2021 г.

Установлено, что усталостные свойства субмикроструктурного титана существенно выше, чем для его крупнозернистого состояния. Нанесение оксидного покрытия ведет к небольшому повышению этих свойств для титана как с субмикроструктурной, так и с крупнозернистой структурой. Анализируются некоторые особенности усталостного разрушения субмикроструктурного и крупнозернистого титана.

**Ключевые слова:** субмикроструктурный и крупнозернистый титан, VT1-0, усталость, микродуговое оксидирование.

DOI: 10.21883/FTT.2021.11.51595.109

### 1. Введение

Титан в силу особенностей своих свойств (низкая плотность, коррозионная стойкость, хорошая биосовместимость) является основным конструкционным материалом в медицинской области [1,2]. С учетом этого получение высокопрочного титана и изучение влияния на эволюцию и стабильность его прочностных характеристик в условиях длительного циклического нагружения весьма актуально. Не менее важным представляется оценка влияния на прочность титана оксидного покрытия, которое улучшает биосовместимость титановых имплантатов с организмом человека [1]. В настоящее время для получения высокопрочного титана с субмикроструктурной (СМК) структурой используют обычно методы интенсивной пластической деформации (ИПД) [3–5]. Однако, сформированная при ИПД структура нестабильна [5,6], и ее эволюция в процессе длительного нагружения может привести к снижению прочностных свойств [7,8]. Важна также оценка вклада в эти свойства поверхностного покрытия.

С учетом всего вышесказанного основной целью настоящей работы являлось изучение влияния сложного циклического нагружения на величину и механостабильность прочностных свойств титана с СМК и крупнозернистой (КЗ) структурой и оценка вклада в эволюцию этих свойств оксидного покрытия. При анализе особенностей усталостного разрушения учитывались полученные ранее результаты [9–13].

### 2. Материалы и методы

Объектом исследований в настоящей работе является титан технической чистоты (сплав VT1-0) в СМК- и КЗ-состояниях. СМК-состояние было получено по разработанному авторами [2] режиму механико-термической обработки с использованием продольной и поперечно-винтовой прокатки, позволяющих получать прутки СМК-титана диаметром 4–10 мм. В настоящей работе использовались прутки титанового сплава VT1-0 диаметром 8 мм, которые подвергали финишному отжигу при температуре 623 К в течении 3 часов для снятия внутренних напряжений первого рода. После указанной обработки сплав характеризуется однородной зеренно-субзеренной структурой со средним размером структурных элементов порядка 190 нм. Однородная рекристаллизованная структура VT1-0 (КЗ-состояние) была получена из СМК-структуры выдержкой при  $T = 823$  К в течении одного h. Средний размер зерна для КЗ-состояния составляет 2.35 мкм.

Для проведения исследования усталостных свойств из стержней изготавливались образцы с толщиной рабочей области 1 мм и шириной 3 мм. На поверхность образцов как в СМК-состоянии, так и в КЗ-состоянии методом микродугового оксидирования (МДО) было нанесено покрытие толщиной 8–10 мкм. В состав покрытия входят оксиды кремния (не менее 30 mol.%), оксиды кальция (не менее 2.5 mol.%), оксиды фосфора (не более 6 mol.%), оксиды натрия (от 0.5 до 3.0 mol.%), а также оксиды титана (не менее 20 mol.%).

Такие покрытия, обладающие высокой макропористостью и хорошей износостойкостью, с успехом в последнее время используются в протезировании и стоматологии [1]. Протезы из титана с биосовместимым покрытием могут находиться в теле человека много лет. На протяжении всего этого периода они испытывают циклические нагрузки. Поэтому изучение усталостной долговечности титана, в том числе с нанесенным покрытием, является одной из актуальных задач в биомедицине.

Для исследования усталостных характеристик при растягивающей нагрузке для образцов титанового сплава ВТ1-0 использовалась испытательная машина, оснащенная электромагнитным приводом, Instron Electropulse E3000 в режиме нагружения с частотой 50 Hz при комнатной температуре. Испытания проводили по схеме нагружения растяжением в симметричном пилообразном цикле в области нагружения  $0.9\sigma_{max} - 0.2\sigma_{max}$ . Предельное количество циклов для исследованных образцов составляло  $2 \cdot 10^6$ , а величина нагрузки, при которой не происходило разрушения при этом числе циклов, служила характеристикой условного предела выносливости.

Одна из причин нестабильности СМК-титана, способствующая снижению его прочностных свойств при длительном нагружении, может быть связана с образованием при ИПД нанопористости. Действительно, в [9–16] показано, что при разных методах ИПД в металлах и сплавах образуются поры размером  $\sim 10 - 100$  nm. Наличие таких нанопор практически не влияет на характеристики прочности при „кратковременном“ нагружении (предел прочности, текучести, микротвердость), но в условиях длительного нагружения в режиме ползучести, усталости эти нанопоры могут являться „очагами“ развития микроразрушения, снижающими высокие механические свойства и механостабильность титана [7].

С учетом этого обстоятельства в работе методом малуглового рентгеновского рассеяния (МРР), модернизированным авторами [9,10,17], определяли параметры нанопор и оценивали их объем. Помимо этого, прецизионным методом тройного гидростатического взвешивания (погрешность не превышала  $10^{-4}$ ) измерялась плотность титана до и после ИПД. Плотность и ее изменение (дефект плотности) позволяли оценить суммарный объем повреждаемости, вносимый ИПД. Сопоставление дефекта плотности и объема выявленных методом МРР нанопор позволяет вычислить вклад последних в общую повреждаемость за счет ИПД.

Методом электронной сканирующей микроскопии в работе были получены и проанализированы данные по поверхности разрушения СМК- и КЗ-образцов титана после их усталостного испытания при  $2 \cdot 10^6$  циклах и долома.

### 3. Экспериментальные результаты и их анализ

Прежде всего рассмотрим и проанализируем результаты циклических испытаний для образцов СМК- и

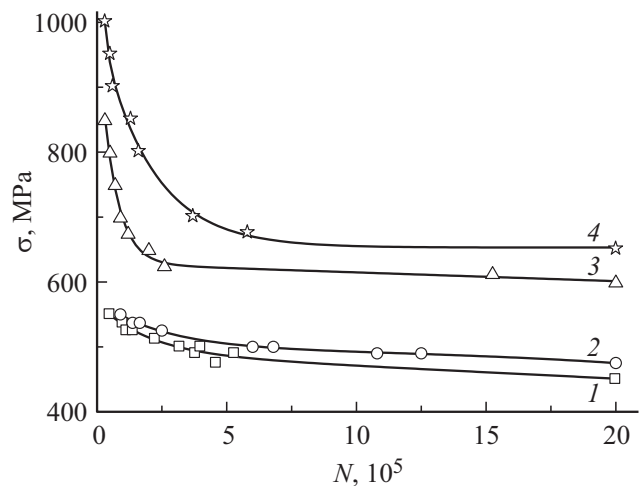


Рис. 1. Кривые Веллера титана ВТ1-0 в различных состояниях: 1 — КЗ-состояние, 2 — КЗ-состояние + МДО-покрытие, 3 — СМК-состояние, 4 — СМК-состояние + МДО-покрытие.

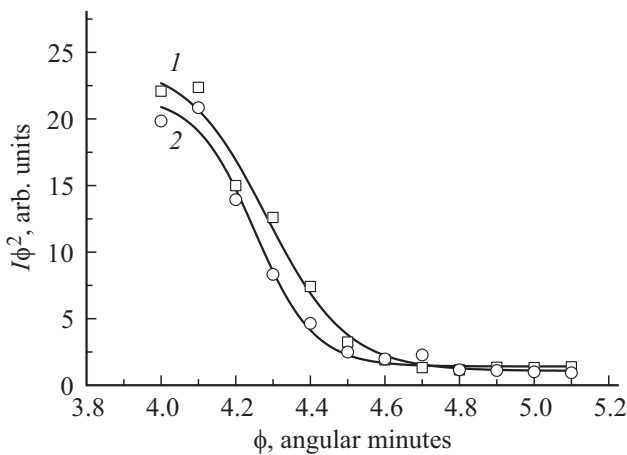
КЗ-титана. На рис. 1 для этих образцов показана зависимость величины приложенных нагрузок (в области  $0.9\sigma_{max} - 0.2\sigma_{max}$ ) от числа циклов (кривые Веллера). Условный предел выносливости (УПВ) определялся по кривой, уравнение которой подбиралось по экспериментальным точкам методом наименьших квадратов. В результате установлено, что величина условного предела выносливости для титана с СМК-структурой  $611 \pm 8$  МПа, а для титана с КЗ-структурой —  $450 \pm 8$  МПа. Таким образом, при  $2 \cdot 10^6$  циклах нагружения УПВ титана с СМК-структурой в  $\sim 1.4$  больше, чем для КЗ-аналога. Показательно, что кривые усталости для СМК-титана проходят существенно выше, чем для КЗ-состояния во всем интервале исследованных нагрузок.

Однако, как видно из рис. 1, для СМК-титана спад усталостной кривой с ростом числа циклов происходит более резко, чем для КЗ-титана. Это приводит к тому, что в процессе циклического нагружения „эффективность“ СМК-состояния уменьшается: при  $2 \cdot 10^5$  циклах УПВ СМК-титана был в 1.6 раз больше, чем для КЗ-титана, а при  $2 \cdot 10^6$  циклах это отношение уменьшилось до 1.4.

Падение „эффективности“ СМК-структуры может быть связано с развитием повреждаемости (в основном, нанопористости) в СМК-титане после ИПД.

Действительно, результаты исследованных МРР образцов СМК- и КЗ-титана до их усталостных испытаний показали, что в СМК-титане после ИПД образуются нанопоры размером  $\sim 20$  nm.

На рис. 2 приведен второй инвариант рентгеновского рассеяния до и после воздействия на образец гидростатического давления 1 GPa. Как показано в [9,10,17], воздействие такого давления ведет к залечиванию несплошностей.



**Рис. 2.** Кривые втормых инвариантов рентгеновского рассеяния для ВТ1-0: 1 — СМК-состояние, 2 — СМК-состояние после приложения гидростатического давления 1 ГПа.

Это позволяет выявить долю малоуглового рассеяния, обусловленного наличием несплошностей. В предположении сферической формы нанопор были оценены согласно [17,18] их средние размеры и концентрации, а также объемная доля. Оказалось, что для СМК-титана объемная доля составляет  $\sim 4 \cdot 10^{-4}$ .

Аналогичные исследования, проведенные для титана в КЗ-состоянии, практически не выявили наличия нанопористости. Очевидно, что высокотемпературный отжиг, который использовался для получения КЗ-титана, привел к существенному залечиванию нанопор.

Было проведено также измерение плотности КЗ- и СМК-титана до их испытания в условиях циклического нагружения. Оказалось, что плотность КЗ-титана 4.4983, а СМК-титана — 4.4963 г/см<sup>3</sup>, т.е. заметно меньше. Дефект плотности при сравнении СМК-титана, содержащего нанопоры, и беспористого КЗ-титана составил  $4.4 \cdot 10^{-4}$ . Это значение достаточно хорошо согласуется с объемом нанопор, выявленных в СМК-титане методом МРР. Последнее свидетельствует о том, что образовавшееся в СМК-титане при его получении методом ИПД разуплотнение обусловлено, в основном, образованием нанопористости.

Таким образом, небольшое снижение условного предела выносливости в процессе усталостного нагружения обусловлено, очевидно, эволюцией нанопористости, которая образовалась еще в процессе приготовления высокопрочной СМК-структуры. Тем не менее, механостабильность СМК-титана остается достаточно высокой, и его условный предел выносливости после  $2 \cdot 10^6$  циклов, как уже отмечалось, существенно выше, чем для КЗ-состояния.

О влиянии нанопористости, образовавшейся в СМК-титане в процессе ИПД, на условный предел выносливости свидетельствуют также данные, полученные авторами ранее [12]. В интервале  $10^4$ – $10^7$  циклов были получены кривые Веллера для двух партий („А“ и „В“)

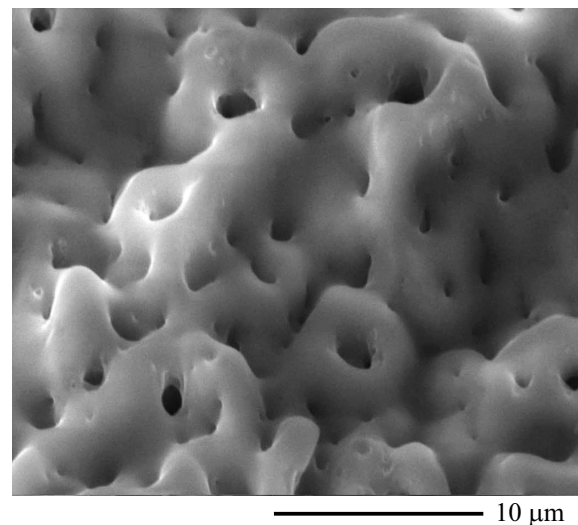
СМК-титана, изготовленных в том же, что и в настоящей работе, режиме. Структурные исследования показали, что размер зерен ( $\sim 190$  нм) и их разориентация в партиях „А“ и „В“ одинаковы. Однако, условный предел выносливости образцов в партии „А“ оказался 252, а в партии „В“ — 212 МПа. При этом уровень нанопористости, образовавшейся после ИПД, в партии „В“ оказался выше, чем в партии „А“.

Отметим, что более высокая нанопористость СМК-титана партии „В“ обусловлена, очевидно, более высоким (чем в партии „А“) содержанием неметаллических включений типа карбидов. В процессе больших ИПД эти включения способствуют образованию повышенной концентрации вакансий, коагуляция которых ведет к образованию нанопор [10] и снижению УПВ и долговечности при циклическом нагружении.

В связи с этим важно отметить, что при длительном нагружении и в условиях высокотемпературной ползучести ряда СМК-металлов и сплавов, приготовленных разными методами ИПД, именно эволюция „исходных“ нанопор ведет к снижению их долговечности (механостабильности). Термобарическое залечивание образовавшихся в процессе ИПД нанопор позволяет повысить долговечность (ресурс эксплуатации) высокопрочных СМК-металлов и сплавов [7,8].

Совокупность полученных и рассмотренных выше данных позволяет полагать, что механостабильность имплантатов, изготовленных из СМК-титана, может быть также повышена за счет разработки оптимальных режимов залечивания образовавшихся в них в процессе ИПД повреждений типа нанопор.

Рассмотрим и проанализируем теперь полученные в работе данные о усталостных характеристиках СМК- и КЗ-титана с нанесенными на их поверхность оксидными покрытиями (рис. 1). Эти покрытия имеют разветвлен-



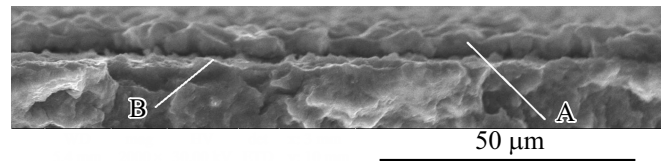
**Рис. 3.** Изображение морфологии поверхности МДО-покрытий на сплаве ВТ1-0. Растровая электронная микроскопия при увеличении 100 000 под углом 45°.

ную пористую поверхность (рис. 3), которая, как отмечалось, способствует повышению биосовместимости имплантатов с организмом человека. Помимо этого, как следует из полученных данных (рис. 1), оксидные покрытия ведут еще и к небольшому повышению усталостных свойств (кривые Веллера) во всем исследованном диапазоне циклических нагрузок. Этот упрочняющий эффект покрытий имеет место как для СМК-, так и для КЗ-титана. Однако спад усталостной кривой с ростом числа циклов для СМК-образцов с покрытиями происходит более резко, чем для КЗ-образцов с покрытиями. Подобный эффект наблюдается и для СМК- и КЗ-титана без покрытий, но в случае покрытий он даже более сильный. Так, для СМК-титана с покрытиями при  $2 \cdot 10^5$  циклах УПВ в 1.8 раз выше, чем для КЗ-титана. При  $2 \cdot 10^6$  циклах это отношение составляет 1.4. Иными словами, при циклических испытаниях СМК-титана с покрытиями тенденция понижения условного предела выносливости с ростом числа циклов нагружения даже несколько более высокая, чем для СМК-титана без покрытий.

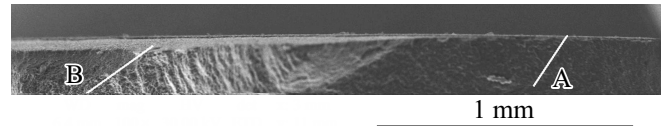
Представляется, что основной причиной снижения „эффективности“ СМК-титана с покрытиями и без покрытий является эволюция при циклическом нагружении „исходной“ нанопористости. В случае СМК-титана с покрытиями имеется, очевидно, еще один фактор, влияющий на ход изменения кривой Веллера. Таким фактором может быть морфология поверхности СМК- и КЗ-титана, на которую наносится оксидное покрытие. Известно, что при циклическом нагружении усиливается роль поверхностных дефектов [19–21] и особенностей дислокационно-дисклинационной структуры тонких ( $\sim 10\text{--}30\ \mu\text{m}$ ) приповерхностных слоев [22–24]. Возможно, что отжиг при достаточно высокой температуре, который проводился для перевода СМК-структуры в КЗ-состояние, привел к менее дефектной приповерхностной структуре КЗ-титана по сравнению с СМК-аналогом. Это обстоятельство увеличивает соотношение условного предела выносливости при  $10^5$  циклах нагружения СМК- и КЗ-титана с покрытиями по сравнению с этими образцами без покрытий.

Рассмотрим теперь некоторые результаты электронно-микроскопических исследований, которые проводились при изучении поверхности разрыва образцов после их циклического нагружения и доведения до разрыва при активном нагружении.

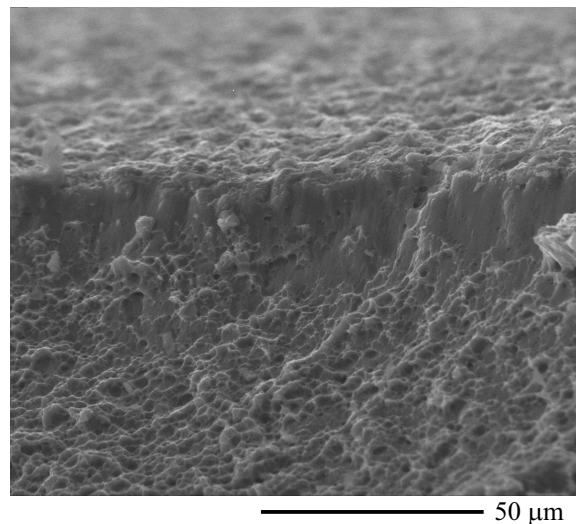
Основное внимание при этих исследованиях уделялось влиянию покрытий и их связи с усталостным разрушением. Прежде всего отметим, что полученные на поверхности излома данные свидетельствуют об отсутствии отслаивания покрытий при разрушении образцов (рис. 4). Отслаивание наблюдается только в области разрушения из-за большой локальной деформации образцов при их доломе (рис. 5). Это говорит о хорошей адгезионной связи покрытий с поверхностью образцов титана. В поверхностных образцах титана покрытия оказывают упрочняющий эффект и противодействие пластической



**Рис. 4.** Изображение поверхности излома образца VT1-0 с МДО-покрытием в области усталостного разрушения; А — МДО-покрытие, В — граница раздела металл–покрытие.



**Рис. 5.** Изображение поверхности излома образца VT1-0 с МДО-покрытием в области усталостного разрушения после долома; А — МДО-покрытие отслоилось, В — область отслаивания МДО-покрытия.



**Рис. 6.** Изображение поверхности излома в приповерхностной области образца VT1-0 с покрытием после усталостных испытаний в области долома.

деформации. Об этом свидетельствует изменение направленности формы ямок при усталостном разрушении в приповерхностных слоях: ямки вытянуты не вдоль направления нагрузки, а перпендикулярно поверхности покрытия (рис. 6). (Как известно, ямки вытягиваются вдоль максимальной нагрузки).

Вероятно, что более высокое значение усталостной прочности для образцов с покрытиями связано с их влиянием на залечивание поверхностных и приповерхностных дефектов, которые являются „очагами“ развития разрушения при циклическом нагружении. Нельзя также исключить, что оксидные покрытия могут иметь более высокие механические характеристики, чем СМК-

и КЗ-титан, и их нанесение способствует повышению усталостных характеристик.

#### 4. Заключение

Установлено, что условный предел выносливости (УПВ) при  $2 \cdot 10^6$  циклах нагружения у СМК-титана с покрытиями и без них в 1.4 раза больше, чем у аналогичного КЗ-титана. Оксидные покрытия ведут к небольшому ( $\sim 8\%$ ) повышению усталостных характеристик СМК- и КЗ-титана во всем интервале изучения циклического нагружения.

Обнаружена тенденция снижения УПВ у СМК-титана при росте числа циклов нагружения. Так для СМК-титана без покрытий УПВ при  $\sim 2 \cdot 10^5$  циклах был в 1.6 раз больше, чем у КЗ-титана. Структурные исследования показали, что наблюдаемый эффект (снижение отношения УПВ с 1.6 до 1.4) может быть обусловлен эволюцией повреждений (особенно нанопористостью), образовавшихся в процессе ИПД при получении СМК-состояния.

Для СМК-титана с покрытиями этот эффект при  $2 \cdot 10^5$  циклах нагружения оказывается 1.8, т.е. еще больше. Анализируется природа упрочняющего влияния оксидных покрытий на долговечность и УПВ при циклическом нагружении СМК- и КЗ-титана.

#### Благодарности

Выражаем признательность к.ф.-м.н. И.В. Неласову (Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Россия) за ценный вклад при проведении микроскопических исследований.

#### Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и ЧНФ в рамках научного проекта № 19-58-26005.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] N. Huang, P. Yang, Y.X. Leng, J.Y. Chen, H. Sun, J. Wang, G.J. Wang, P.D. Ding, T.F. Xi, Y. Leng. *Biomaterials* **24**, 13, 2177 (2003).
- [2] Ю.Р. Колобов. *Рос. нанотехнологии* **4**, 11–12, 69 (2009).
- [3] H. Gleiter. *Progr. Mater. Sci.* **33**, 233 (1986).
- [4] Р.З. Валиев, Г.В. Александров. *Наноструктурные металлы, полученные методами интенсивной пластической деформации*. Логос, М. (2002). 272 с.
- [5] Р.А. Андриевский, А.М. Глезер. *УФН* **179**, 4, 337 (2009).
- [6] Р.А. Андриевский. *Успехи химии* **83**, 4, 365 (2014).
- [7] В.И. Бетехтин, А.Г. Кадомцев, М.В. Нарыкова. *ФТТ* **62**, 2, 267 (2020).
- [8] J. Dvorak, V. Sklenicka, V.I. Betekhtin, A.G. Kadomtsev, P. Kral, M. Svoboda. *Mater. Sci. Eng. A.* **584**, 103 (2013).
- [9] В.И. Бетехтин, А.Г. Кадомцев, V. Sklenicka, I. Saxl. *ФТТ* **49**, 10, 1787 (2007).
- [10] В.И. Бетехтин, V. Sklenicka, Б.К. Кардашев, I. Saxl, А.Г. Кадомцев, М.В. Нарыкова. *ФТТ* **52**, 8, 1517 (2010).
- [11] Б.К. Кардашев, В.И. Бетехтин, М.В. Нарыкова, А.Г. Кадомцев, О.В. Амосова. *ЖТФ* **89**, 10, 1563 (2019).
- [12] В.И. Бетехтин, Ю.Р. Колобов, V. Sklenicka, А.Г. Кадомцев, М.В. Нарыкова, J. Dvorak, Е.В. Голосов, Б.К. Кардашев, И.Н. Кузьменко. *ЖТФ* **85**, 1, 66 (2015).
- [13] R. Lapovok, D. Tomus, J. Mang, Y. Estrin, T.C. Lowe. *Acta Mater.* **57**, 2909 (2009).
- [14] J. Ribbe, G. Schmitz, D. Gunderov, Y. Estrin, Y. Amouyal, S.V. Divinski. *Acta Mater.* **61**, 5477 (2013).
- [15] S.V. Divinski, G. Reglitz, I.S. Golovin, M. Peterlechner, R. Lapovok, Y. Estrin, G. Wilde. *Acta Mater.* **82**, 11 (2015).
- [16] X. Sauvage, R. Pippan. *Mater. Sci. Eng. A* **410–411**, 345 (2005).
- [17] В.И. Бетехтин, А.Г. Кадомцев. *ФТТ* **47**, 5, 801 (2005).
- [18] A. Guinier, G. Fournet. *Small-Angle Scattering of X-rays*, J. Wiley, N.Y. (1955). 268 p.
- [19] I.R. Krammer. *Fundamental Phenomena Mater. Sci.* **4**. N.Y. Plenum. Press. 351 (1967).
- [20] V.F. Terentyev, S.V. Dobatkin, S.A. Nikulin, V.I. Kopylov, D.V. Prosvirnin, S.O. Rogachev, I.O. Bannykh. *Kovove Mater.* **49**, 65 (2011).
- [21] А.Ю. Виноградов, С. Хасимото. *Металлы*. **1**, 51 (2004).
- [22] В.И. Бетехтин, В.И. Владимиров, А.И. Петров, А.Г. Кадомцев. *Поверхность. Физика, химия, механика* **7**, 144 (1986).
- [23] В.И. Владимиров. *Физическая природа разрушения металлов*. *Металлургия, М.* (1984). 280 с.
- [24] В.И. Владимиров, А.Е. Романов. *Дисклинации в кристаллах*. *Наука, Л.* (1986). 223 с.

Редактор Е.Ю. Флегонтова