

На правах рукописи



Иванов Алексей Евгеньевич

Влияние термической и термоводородной обработок на структуру и механические свойства монолитных изделий и пористых покрытий из титановых сплавов, полученных по аддитивным технологиям

Специальность

Специальность 2.6.1. «Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов»

Автореферат

диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Москва, 2022 г.

Работа выполнена на кафедре «Материаловедение и технология обработки материалов» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)»

Научный руководитель: – доктор технических наук, профессор
Скворцова Светлана Владимировна

Официальные оппоненты: – **Попов Артемий Александрович**
доктор технических наук, профессор,
ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»,
заведующий кафедрой

– **Ашмарин Артем Александрович**,
кандидат технических наук,
ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова
Российской академии наук,
заведующий лабораторией

Ведущая организация: – ФГАОУ ВО «Московский политехнический университет»

Защита диссертации состоится «27» декабря 2022 г. в 16 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Д 212.125.15 в ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)» (МАИ) по адресу: 121552, г. Москва, ул. Оршанская, д. 3. ауд. 307Б. Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просим направлять по адресу: 125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 4, А-80, ГСП-3, МАИ, ученому секретарю диссертационного совета Скворцовой Светлане Владимировне и по электронной почте skvortsovasv@mai.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Университета и на сайте https://mai.ru/upload/iblock/8ee/v7oc4n30dtridc4o51f85g88ntgj7rv7/Dissertatsiya_Ivanov.pdf

Автореферат разослан «___» _____ 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного Совета



Скворцова С.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Имплантируемые изделия, изготавливаемые из промышленных полуфабрикатов титановых сплавов, таких как ВТ6 (Ti-6Al-4V), ВТ1-0 (Grade 1, 2) и Ti-6Al-7Nb, уже давно и успешно применяются в отечественной и зарубежной медицинской практике. Тенденция замены имплантатов из кобальтовых сплавов и нержавеющей стали на титановые обусловлена хорошей биологической и механической совместимостью последних, их высокой коррозионной стойкостью, способностью к остеоинтеграции, высокой удельной прочностью, малой магнитной восприимчивостью, обеспечивающей возможность и эффективность МРТ - диагностики.

В настоящее время ведётся активное внедрение аддитивных технологий в промышленное производство с использованием как полимерных, так и металлических материалов. Одним из наиболее интенсивно развивающихся направлений по использованию 3D-принтеров для производства изделий является медицина.

Однако высокая стоимость оборудования и сырья ограничивают применение аддитивных технологий для производства серийных изделий. Селективное лазерное сплавление используется в основном для изготовления индивидуальных изделий, учитывающих анатомические особенности пациентов. Однако оно может применяться и для печати серийных компонентов эндопротезов сложной формы, например, коленного сустава, которые затруднительно получать механической обработкой деформированных полуфабрикатов или фасонным литьём.

В последнее время метод прямого лазерного нанесения стал использоваться для создания пористых покрытий на изделиях для повышения их остеоинтеграционных свойств, например, для чаш вертлужного компонента эндопротеза тазобедренного сустава. В этом случае необходима разработка оптимальной архитектуры пористой поверхности с определённым распределением размеров пор. Кроме того, остаётся открытым вопрос повышения прочности контакта пористого покрытия с основой.

Одним из способов повышения адгезионной прочности покрытия к основе может рассматриваться термоводородная обработка, которая частично или полностью устраняет «механическую» границу раздела за счёт микропластической деформации, сопровождающей фазовые превращения. Однако необходима разработка и новых, менее энергозатратных и экономически целесообразных технологических процессов, обеспечивающих надёжную работу изделий.

Вследствие формирования в процессе 3D-печати метастабильной структуры и высокого уровня остаточных напряжений необходимо проведение термической обработки, обеспечивающей формирование равновесной структуры и снятие

напряжений. Рекомендуемым режимом термической обработки обычно является отжиг при температурах $830^{\circ}\pm 20^{\circ}\text{C}$, что обеспечивает существенное снижение не только остаточных напряжений, но и прочностных свойств. Однако не для всех изделий, получаемых 3D-печатью, этот режим является оптимальным. Например, если титановый компонент работает в узле трения, то необходимо обеспечить высокую чистоту поверхности, которая достигается при повышенной твёрдости (37-39 ед. HRC). Поэтому необходимы исследования, направленные на разработку параметров отжига, обеспечивающих снижение до безопасного уровня остаточных напряжений при сохранении в материале повышенной прочности и твёрдости. Ограничена и противоречива информация о текстуре в «напечатанных» изделиях, которая также оказывает влияние на их прочностные и эксплуатационные характеристики.

Поэтому изучение процессов структурообразования в образцах и изделиях из титановых сплавов, полученных селективным лазерным сплавлением или прямым лазерным нанесением, и их влияния на физико-механические и технологические свойства является актуальной научной и практической задачей.

Работа выполнена в рамках государственного задания №FSFF-2020-0017 «Теоретические и экспериментальные исследования в области получения и обработки перспективных металлических и композиционных материалов на основе алюминиевых и титановых сплавов».

Цель и задачи

Цель диссертационной работы состояла в установлении закономерностей формирования фазового состава и структуры в образцах и изделиях из титановых сплавов ВТ6 и ВТ1-0, полученных селективным лазерным сплавлением или прямым лазерным нанесением, при термической и термоводородной обработках, и разработке на этой основе технологий обработки изделий, обеспечивающих получение требуемого уровня механических и эксплуатационных свойств.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Установить влияние термической и термоводородной обработок на формирование структуры и свойств заготовок из титанового сплава, полученных методом селективного лазерного сплавления.
2. Установить влияние термической и термоводородной обработок на величину и характер остаточных напряжений в заготовках из титанового сплава ВТ6, полученных методом селективного лазерного сплавления.
3. Разработать архитектуру пористого покрытия из сплава ВТ1-0, полученного прямым лазерным нанесением на основу из сплава ВТ6.
4. Изучить влияние способа получения пористого покрытия, термической и термоводородной обработок на структуру границы раздела основа-покрытие.

5. Оценить влияние различных видов обработки на адгезионную прочность пористого покрытия к основе.
6. Разработать технологии обработки компонентов эндопротезов, полученных селективным лазерным сплавлением или прямым лазерным нанесением, обеспечивающие требуемый уровень свойств.

Научная новизна

1. Разработана методика расчёта размеров, количества и глубины пор в покрытии, которая позволила сформировать требуемую архитектуру пористого поверхностного слоя из сплава ВТ1-0 на подложке из сплава ВТ6 при прямом лазерном нанесении порошка.
2. Показано, что в образцах из сплава ВТ6, полученных селективным лазерным сплавлением, формируются растягивающие остаточные напряжения на уровне 500 МПа. Установлено, что последующий нагрев до 550°C приводит к изменению их на сжимающие величиной до 100 МПа. Последующее повышение температуры нагрева до 850°C приводит к постепенному их снижению до 45 МПа.
3. Установлено, что вакуумный отжиг в β -области при температурах на 220°-270°C выше температуры полиморфного превращения обеспечивает формирование физико-химического контакта между основой из сплава ВТ6 и пористым покрытием из сплава ВТ1-0 за счёт протекания процессов микропластической деформации при фазовых превращениях и пониженном пределе текучести, а также выравнивающей диффузии легирующих элементов.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Доказано, что в изделиях из сплава ВТ6, полученных методом селективного лазерного сплавления, возможно формирование только пластинчатой морфологии α -фазы, которая наследуется от α' -мартенсита, образующегося в структуре вследствие быстрого отвода тепла из зоны расплавления микрообъёмов.
2. Разработан метод получения заданной архитектуры пористого покрытия из порошка сплава ВТ1-0, полученного прямым лазерным нанесением, с преобладанием пор размером от 100 до 400 мкм. Разработанный метод был использован ФГУП «ЦИТО» при нанесении пористого покрытия на чаши вертлужного компонента эндопротеза тазобедренного сустава, что подтверждено соответствующим актом.
3. Разработана технология термической обработки образцов из сплава ВТ6 с пористым покрытием из сплава ВТ1-0, включающая вакуумный отжиг при температуре 1150°C в течение 1 часа для покрытия, полученного плазменным напылением, и 1100°C в течение 1 часа для покрытия, полученного прямым лазерным нанесением, что позволило увеличить долю физико-химического контакта до 60% и 70%, а напряжение среза с 17 до 160 МПа и с 40 до 185 МПа, соответственно. Разработанная технология была внедрена в АО «Имплант МТ» и

ФГУП «ЦИТО» для производства чаш вертлужного компонента эндопротеза тазобедренного сустава, что подтверждено соответствующими актами.

4. Разработана технология термической обработки заготовок из сплава ВТ6, полученных методом селективного лазерного сплавления, включающая вакуумный отжиг при температуре 750°C в течение 7 часов, что обеспечило в них твердость 37-38 ед. HRC и позволило получить при механической полировке требуемую чистоту поверхности ($Ra \leq 0.04$ мкм). Разработанная технология была использована АО «Имплант МТ» при изготовлении эпифизарного бедренного компонента коленного сустава.

Методология и методы исследования

Методологической основой исследования послужили работы ведущих российских и зарубежных ученых, государственные стандарты РФ.

При выполнении работы были использованы современные методы исследования: металлографический, рентгеноструктурный и микрорентгеноспектральный анализы, испытания на растяжение и сжатие, на ударную вязкость и многоцикловую усталость, измерение твердости и плотности.

Положения, выносимые на защиту

1. Закономерности формирования структуры в образцах из сплава ВТ6, полученных селективным лазерным сплавлением, в зависимости от температуры отжига.
2. Закономерности изменения остаточных напряжений в образцах из сплава ВТ6, полученных селективным лазерным сплавлением, в зависимости от температуры отжига.
3. Методика расчёта размера и количества пор в покрытии.
4. Разработка архитектуры поверхности с регламентированным размером пор при прямом лазерном нанесении металла.
5. Закономерности изменения физико-химического контакта основа-пористое покрытие и напряжений среза при термической и термоводородной обработках.

Степень достоверности и апробация результатов

Все результаты получены на поверенном оборудовании с использованием лицензионного программного обеспечения. Стандартные испытания и исследования проводились в соответствии с требованиями научно – технической документации, действующей на территории Российской Федерации (ГОСТ и ISO).

Материалы научной квалификационной работы доложены на 14 научно – технических конференциях и семинарах, в том числе: в XIX и XX Международных научно-технических Уральских школах металловедов – молодых ученых, г. Екатеринбург, 2018, 2020 гг.; Четвёртом междисциплинарном научном форуме с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии», г.

Москва, 2018 г.; XLV, XLVI, XLVII и XLVIII Международной молодежной научной конференции «Гагаринские чтения», г. Москва, 2019, 2020, 2021, 2022 гг.; Всероссийской школе-конференции с международным участием «Аддитивные технологии в цифровом производстве. Металлы, сплавы, композиты», Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» г. Москва, 2019 г.; International Conference on Modern Trends in Manufacturing Technologies and Equipment 2019 (ICMTMTE 2019), г. Севастополь, 2019 г.; Шестом междисциплинарном научном форуме с международным участием "Новые материалы и перспективные технологии", г. Москва, 2020 г.; 17-й, 18-й, 19-й и 20-й Международной конференции «Авиация и космонавтика», г. Москва, 2018, 2019, 2020 и 2021 гг.

Публикации. Результаты проведенных исследований опубликованы в 26 научных работах, из них 3 статьи в изданиях, входящих в перечень ВАК и 3 в журналах, включенных в международные системы цитирования.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, общих выводов, списка цитируемой литературы и 2-х приложений. Объем диссертации составляет 159 страниц, включая 69 рисунков, 15 таблиц и список литературы из 133 наименований.

Основное содержание работы

Глава 1. Состояние вопроса и постановка задач исследований

В главе рассмотрены требования, предъявляемые к материалам и конструкциям эндопротезов крупных суставов. Оценены преимущества и недостатки сплавов на основе титана, применяемых в медицине.

Сделан обзор различных методов нанесения пористых покрытий. Показано, что самым распространённым является метод плазменного напыления чистого титана, что обеспечивает хорошую остеоинтеграцию при размере пор от 100 до 400 мкм.

Рассмотрены современные методы производства изделий по аддитивным технологиям, их преимущества и недостатки. Проведён анализ структуры и свойств 3D-изделий из титана.

Рассмотрено влияние термической обработки на изменение структуры и комплекс механических свойств образцов и изделий, полученных селективным лазерным сплавлением и прямым лазерным нанесением. Отдельно рассмотрена возможность применения термоводородной обработки как эффективного способа преобразования объёмной структуры в титановых сплавах. Показано, что ТВО может быть использовано для увеличения площади физико-химического контакта пористого покрытия с основой.

На основании литературных данных поставлена цель работы и

сформулированы задачи исследований.

Глава 2. Объекты и методы исследования

Исследования проводили на образцах с размерами 10x10x55 мм, Ø12x110 мм и Ø12x70 мм из сплава ВТ6 (Ti-6Al-4V), полученных селективным лазерным сплавлением, на установках: Concept Laser M2 Cusing, EOS M290, 3DS с использованием порошка CL 41Ti ELI, Ti64 Grade 23 и ВТ6, соответственно, и пористого покрытия из сплава ВТ1-0, полученного прямым лазерным нанесением на установке Insstek MPC DMT 3D Metal Printer и плазменным напылением на установке УПУ-3Д.

Вакуумный отжиг образцов проводили в печи модели «ВЕГА-1М» в интервале температур 500 - 1150 °С при глубине вакуума порядка $6 \cdot 10^{-3}$ Па.

Металлографические исследования проводили с помощью оптического микроскопа AXIO Observer.Alm при увеличениях до 1000 крат и программного комплекса NEXSYS ImageExpert. Подготовка образцов для металлографического анализа осуществлялась по стандартной методике.

Измерение твердости по методу Роквелла проводили на приборе BUEHLER Macromet 5100Т алмазным конусом с углом у вершины 120° и закруглением радиусом в 0,2 мм по шкале НРС с нагрузкой 150 кгс по ГОСТ 9013-59.

Наводороживающий отжиг проводили в среде молекулярного водорода в установке Сивертса.

Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре ДРОН-7 с квазифокусирующей схемой по Брэггу-Брентано при ускоряющем напряжении 35кВ и анодном токе 25мА в фильтрованном медном (CuK_α) излучении.

Кристаллографическую текстуру образцов определяли методом построения и анализа обратных полюсных фигур (ОПФ).

Кратковременные механические испытания на растяжение проводили согласно ГОСТ 1497-84 на универсальной машине «TIRATEST 2300».

Кратковременные динамические испытания на удар проводили согласно ГОСТ 9454-78 на универсальном маятниковом копере ТКМ-300.

Шероховатость поверхности измеряли на приборе «HOMMEL TESTER T500» в соответствии с ГОСТ 2789–73.

Соппротивление многоциклового усталости определяли по ГОСТ 25.502-79 на испытательной машине UBM100 по схеме чистого изгиба с вращением, коэффициент асимметрии $R=-1$, частота нагружения $f=50$ Гц, базовое число циклов 10^7 .

Плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания согласно ГОСТ 20018-74.

Микрорентгеноспектральный анализ проводили на растровом электронном

микроскопе Nova NanoSem 650 безэталонным методом с использованием системы энергодисперсионного анализатора EDAX.

Глава 3. Влияние термической и термоводородной обработок на структуру и свойства образцов из титанового сплава Ti-6Al-4V, полученных методом селективного лазерного сплавления

В главе рассмотрено изменение структуры и свойств образцов из сплава Ti-6Al-4V, полученных селективным лазерным сплавлением (СЛС), после различных видов обработок. Исследования проводили на образцах, полученных на оборудовании разных производителей.

Плотность всех образцов составила 4420 кг/м^3 , что практически соответствует плотности деформированного сплава ВТ6, а шероховатость поверхности (R_z) изменялась от 44 до 65 мкм.

Для дальнейших исследований были приняты следующие обозначения направлений в образцах, полученных методом СЛС (рис. 1).

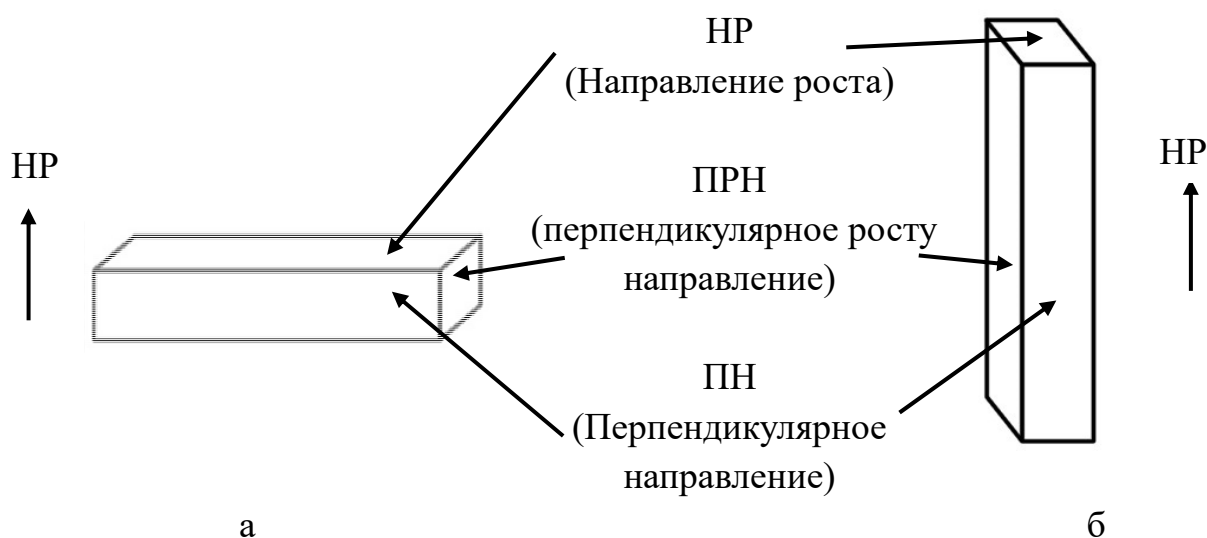


Рисунок 1. Условное обозначение плоскостей и направлений в горизонтальных (а) и вертикальных (б) образцах из сплава Ti-6Al-4V, полученных СЛС

Все образцы в исходном состоянии имели идентичную структуру: в направлении роста β -зерна – практически равноосную, а в перпендикулярном росту направлении – столбчатую. Внутризёрная структура представлена α' мартенситом, что свидетельствует об очень быстром отводе тепла в процессе 3D-печати (рис. 2). Величина β -зерна составила около 100-120 мкм в направлении роста и 200-250 мкм в поперечном росту направлении.

Вследствие формирования мартенситной структуры образцы после печати имели высокую твердость 38-49 HRC. Поэтому окончательной операцией обработки всегда является отжиг в вакууме или защитной атмосфере. Обычно

применяют отжиг при температурах 800-850°C, что приводит к существенному снижению твердости.

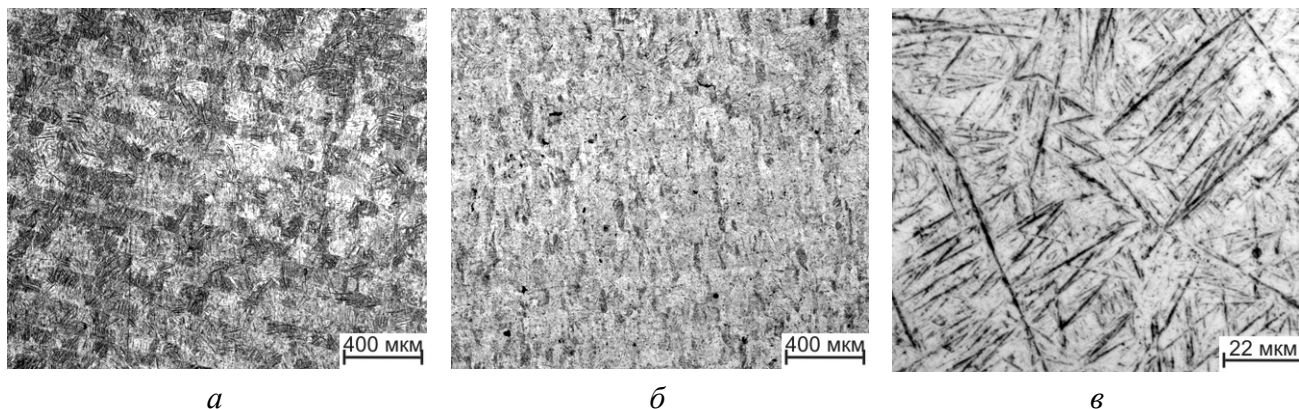


Рисунок 2. Структура образцов из сплава Ti-6Al-4V, полученных СЛС, в НР (а,в) и ПРН (б)

Однако не всегда такой режим является оптимальным. В зависимости от условий эксплуатации часто требуется более высокий запас и твердости, и прочности. Поэтому было исследовано влияние температуры отжига на формирование структуры и изменение твердости образцов из сплава Ti-6Al-4V.

Проведённые металлографические исследования показали, что образующаяся в процессе вакуумного отжига α -фаза всегда имеет пластинчатую морфологию, которая наследуется от мартенситной структуры. С повышением температуры происходит укрупнение структурных составляющих. В основном происходит рост пластин α -фазы по толщине (рис. 3).

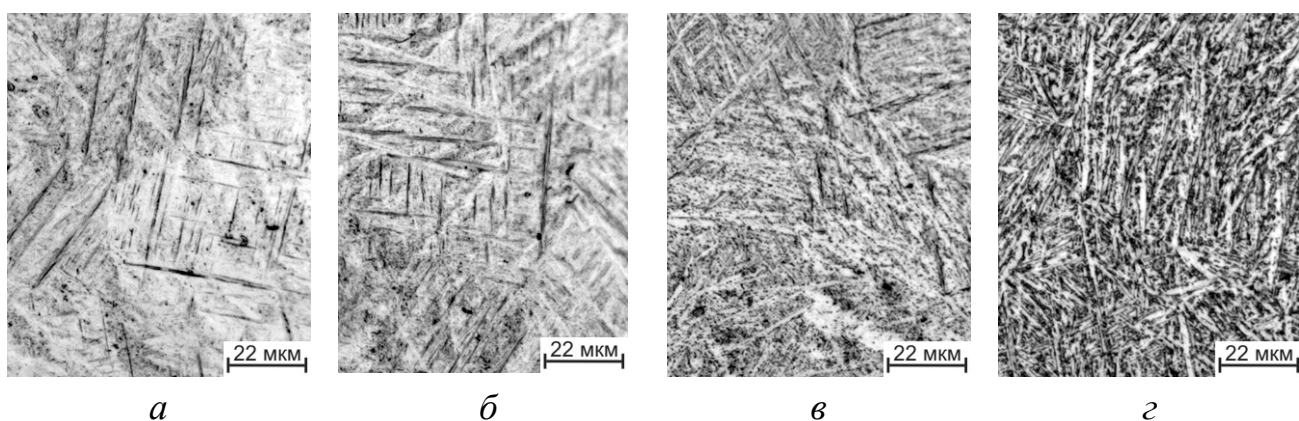


Рисунок 3. Структура образцов из титанового сплава Ti-6Al-4V после вакуумного отжига при температурах 550°C, 4 часа (а), 650°C, 3 часа (б), 750°C, 2,5 часа (в) и 850°C, 2 часа (г)

Изменение температуры вакуумного отжига позволяет изменять твердость образцов. Так, вакуумный отжиг при 550°C позволяет получить твердость на уровне 43 ед. HRC, увеличение температуры нагрева приводит к постепенному снижению твердости (рис. 4).

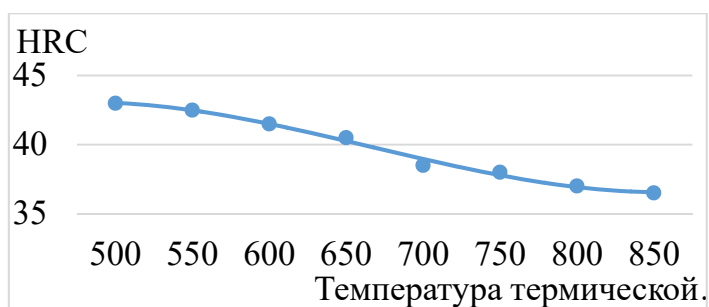


Рисунок 4. Влияние температуры нагрева на изменение твердости образцов из сплава Ti-6Al-4V, полученных методом СЛС

Термоводородная обработка является одним из эффективных способов преобразования структуры в титановых сплавах. Поэтому было исследовано её влияние на изменение структуры образцов, полученных 3D-печатью. Наводороживающий отжиг до концентрации 0,8% по массе проводили при температуре 850°C, что позволило получить практически однофазную β -структуру (рис. 5а). Изменяя температуру последующего вакуумного отжига была получена структура с различной морфологией α -фазы: от мелкодисперсной пластинчатой при 625°C до близкой к глобулярной при 820°C (рис. 5б-г)

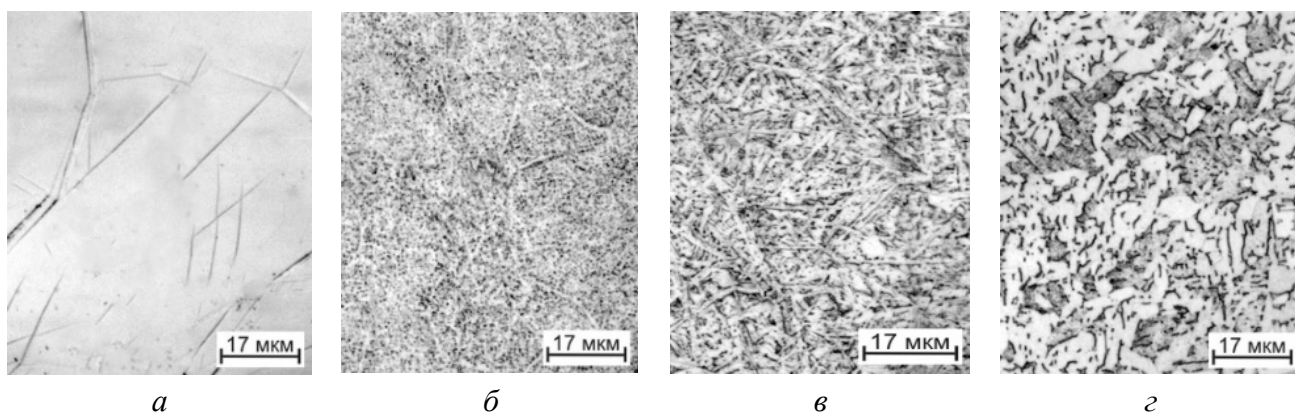


Рисунок 5. Структура образцов из сплава Ti-6Al-4V после наводороживающего отжига до концентрации 0,8 масс% (а) и вакуумного отжига при 625° (б), 750° (в) и 820°C (г)

На следующем этапе работы изучено влияние термической и термоводородной обработок на механические свойства образцов из титанового сплава Ti-6Al-4V (табл. 3, 4).

Механические испытания показали, что максимальную прочность и минимальную пластичность имели образцы после отжига при 550°C. Повышение температуры отжига приводит к постепенному снижению прочности и увеличению пластичности (табл. 4). Однако, несмотря на формирование пластинчатой структуры, даже после отжига при 850°C наблюдаются низкие значения ударной вязкости.

Таблица 3. Механические свойства образцов из сплава Ti-6Al-4V, полученных методом СЛС, после термоводородной обработки.

Механические свойства	Н.О.: 850°C, C _H =0,8%*		
	ВО:625°C, 8 ч.	ВО:750°C, 6 ч.	ВО:820°C, 4 ч.
σ _B , МПа	1215	1110	950
σ _{0,2} , МПа	1160	1070	920
δ, %	13,6	15,8	17,05
ψ, %	50,5	56,1	60,5
КСУ, МДж/м ²	0,33	0,52	0,73
Количество циклов до разрушения при σ=400 МПа	10 ⁷ ↑	10 ⁷ ↑	10 ⁷ ↑
*Н.О.-наводороживающий отжиг; C _H -концентрация водорода, масс%; ВО-вакуумный отжиг			

Таблица 4. Механические свойства образцов из сплава Ti-6Al-4V, полученных методом СЛС после термической обработки (вакуумного отжига)

Режим	Направление роста образца	HRC	σ _B , МПа	σ _{0,2} , МПа	δ, %	ψ, %	КСУ, МДж/м ²	Количество циклов до разрушения при σ=400 МПа
550°C, 4 часа	Горизонтал.	42,5	1300	1235	6,0	22,5	0,22	10 ⁷ ↑
	Вертикал.		1370	1325	6,0	21	0,18	10 ⁷ ↑
650°C, 3 часа	Горизонтал.	40,5	1230	1185	9,0	26,5	0,26	10 ⁷ ↑
	Вертикал.		1280	1245	7,5	23,5	0,25	10 ⁷ ↑
750°C, 2,5 часа	Горизонтал.	38	1125	1079	17,5	32,5	0,28	10 ⁷ ↑
	Вертикал.		1160	1134	12,0	27,5	0,29	10 ⁷ ↑
850°C, 2 часа	Горизонтал.	36,5	1080	1010	16,5	43	0,32	10 ⁷ ↑
	Вертикал.		1100	1055	14,5	35,5	0,31	10 ⁷ ↑

Проведённые фрактографические исследования изломов образцов после испытания на удар выявили присутствие отдельных круглых пор, что свидетельствует о непроплаве частиц порошка в процессе СЛС. Эти поры являются концентраторами напряжений и местами зарождения трещин, что, по-видимому, обуславливает низкие значения ударной вязкости (рис. 6).

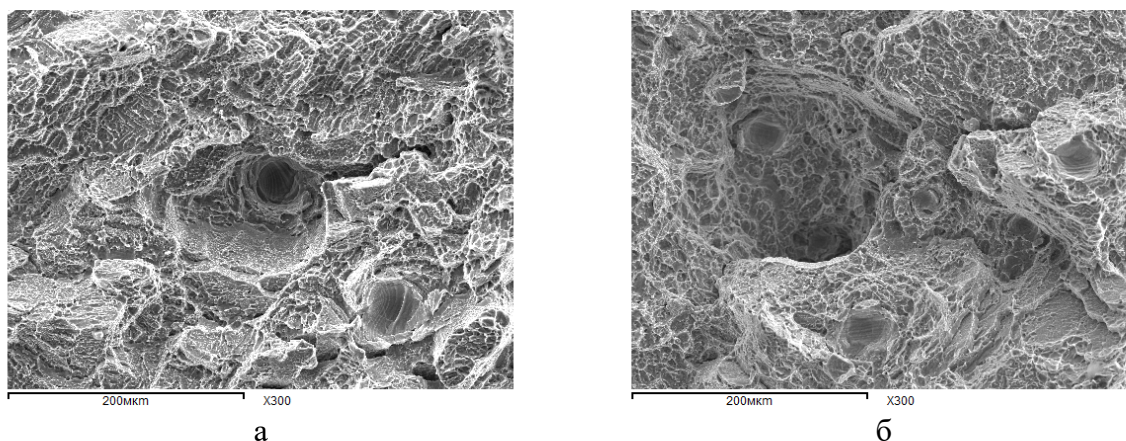


Рисунок. 6. Фактограммы изломов образцов из сплава Ti-6Al-4V после испытаний на ударную вязкость, предварительно отожжённых при 650 (а) и 850°C (б)

Проведённые испытания показали небольшую анизотропию механических свойств образцов, выращенных вертикально и горизонтально (рис. 1, табл. 4). Поэтому на следующем этапе работы было исследовано формирование текстуры в образцах из сплава Ti-6Al-4V. Съёмку дифрактограмм проводили с трех сторон образцов, как показано на рисунке 1. В исходном состоянии преимущественных ориентировок кристаллографических плоскостей обнаружено не было. Последующий отжиг приводит к изменению распределения полюсной плотности на ОПФ (рис. 7).

На гранях с размером 10x10 мм, которые расположены перпендикулярно друг к другу в вертикальном и горизонтальном образцах, повышенную полюсную плотность имеют призматические плоскости $(10\bar{1}0)_\alpha$ или $(11\bar{2}0)_\alpha$, а на гранях с размером 55x10 мм – базисная плоскость $(0001)_\alpha$. Таким образом, по отношению к прикладываемой нагрузке при испытаниях ориентация горизонтальных и вертикальных образцов по текстурным компонентам была однотипная. Более высокие значения предела прочности в вертикальных образцах по сравнению с горизонтальными, по-видимому, обусловлены наличием в последних большей призматической составляющей (рис. 7).

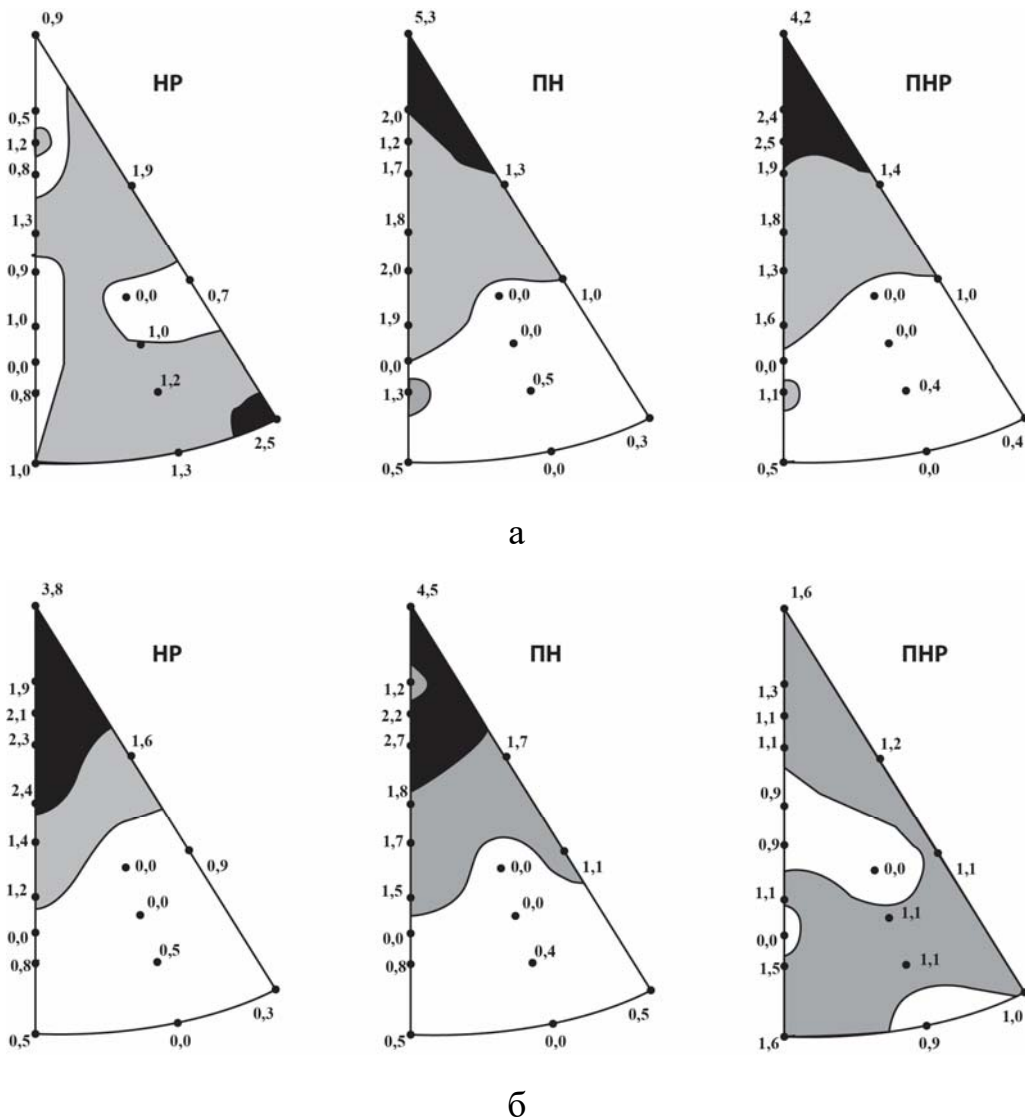


Рисунок. 7. Обратные полюсные фигуры вертикального (а) и горизонтального (б) образцов из сплава ВТ6, полученных СЛС, после отжига при 750°C

В процессе селективного лазерного сплавления формируется не только метастабильная структура, но и высокий уровень остаточных напряжений. Поэтому на следующем этапе работы было изучено влияние термической и термоводородной обработок на величину остаточных напряжений в образцах из титанового сплава Ti-6Al-4V.

Как показали проведенные исследования, основные изменения в напряженном состоянии происходят вдоль направления роста. Установлено, что в исходном состоянии в образцах формируются растягивающие напряжения (σ_z) на уровне 520 МПа (рис 8).

Нагрев до 550°C и выдержка в течение 4 часов изменяет напряжения на сжимающие и снижает их уровень в 5 раз. Последующее увеличение температуры отжига до 650°C приводит к их снижению до 45 МПа, и они остаются на этом уровне вплоть до температуры 850°C. Таким образом, проведенные исследования

показали, что нагрев выше 550°C гарантирует практически полное снятие остаточных напряжений в изделиях.

Термоводородная обработка не приводит ни к изменению знака, ни к снятию остаточных напряжений, что, по-видимому, обусловлено большими объёмными эффектами $\alpha \leftrightarrow \beta$ превращений под действием водорода.

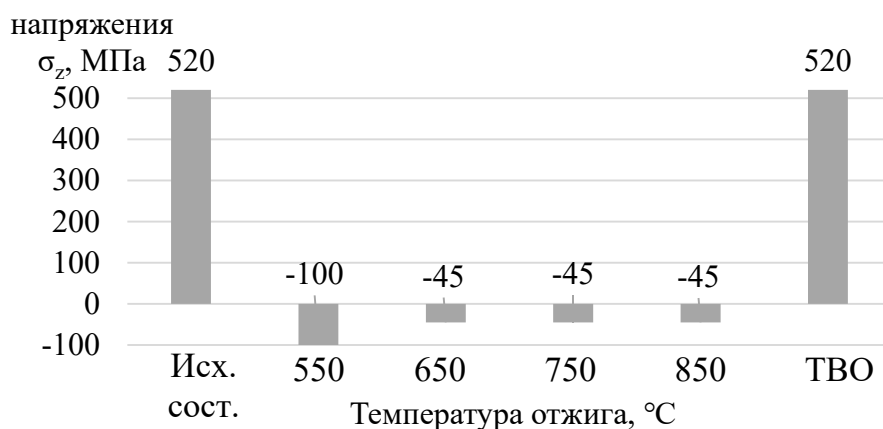


Рисунок 8. Влияние термической и термоводородной обработок на уровень остаточных напряжений в образцах из сплава Ti-6Al-4V, полученных методом СЛС

Глава 4. Влияние различных видов обработки на структуру и свойства пористых покрытий, полученных различными методами

Глава посвящена изучению структуры пористых покрытий и влиянию различных видов обработки на физико-химический контакт на границе раздела покрытие-основа.

Для создания требуемой пористости при разработке архитектуры остеоинтеграционного покрытия была разработана методика её оценки. Оценка проводилась металлографическим методом на поперечном сечении образцов по 5 полям зрения, при этом суммарная протяженность измеряемого покрытия составляла не менее 12000 мкм. С помощью программного комплекса NEXSYS ImageExpert Pro3.6 измерялись размеры открытых пор, а затем рассчитывалось их распределение по длине образца или изделия (рис 9).

Разработку архитектуры поверхности проводили исходя из того, что оптимальный размер пор должен находиться в интервале 100-400 мкм, что соответствует размерам васкуляризованных костных клеток для обеспечения их остеоинтеграции и кровоснабжения в условиях приложения значительных функциональных нагрузок.

Для получения заданных размеров и распределения открытых пор были опробованы разные параметры сканирования при прямом лазерном нанесении пористого остеоинтеграционного покрытия.

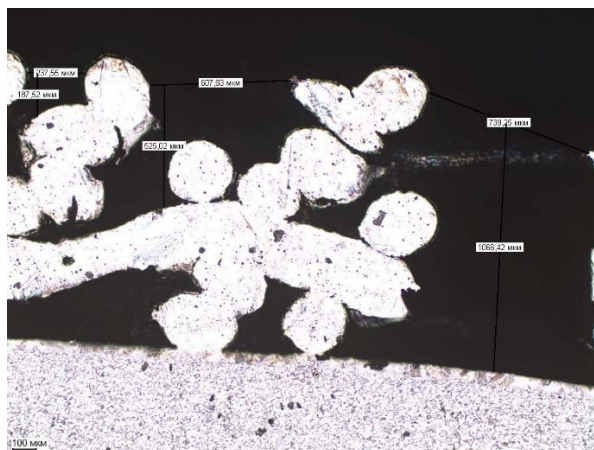
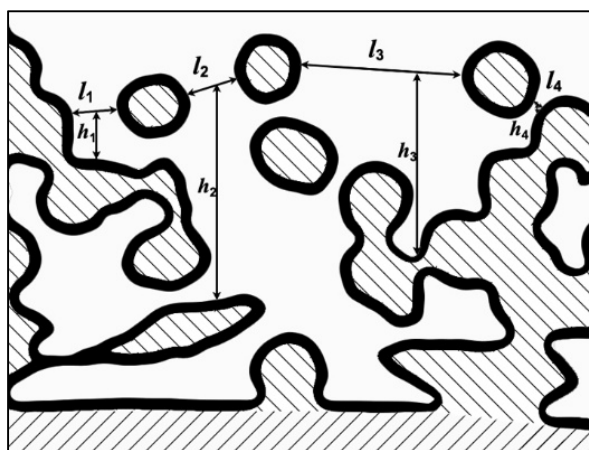


Рисунок 9. Схематическое изображение измерения открытых пор в покрытии

При шаге сканирования 0,8 мм, рекомендованном производителем оборудования, основная доля пор приходилась на размеры более 400 мкм. Уменьшение шага сканирования до 0,5 мм со смещением на 0,1 мм каждого последующего слоя привело к формированию практически монолитного покрытия с шероховатой поверхностью. Нанесение покрытия с шагом от 0,6 до 0,8 мм для каждого последующего слоя обеспечило хорошую сквозную пористость и необходимое распределение пор по размерам (рис. 10).

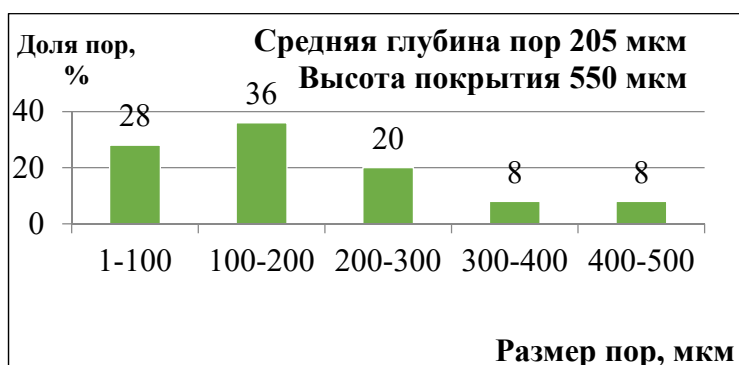


Рисунок 10 Распределение размеров пор в покрытии, полученном прямым лазерным нанесением порошка с шагом 0,6-0,8 мм

На следующем этапе работы было изучено влияние способа получения пористого покрытия на его структуру и состояние границы раздела между основой из сплава ВТ6 и покрытием из сплава ВТ1-0. Было установлено, что структура покрытия, полученного прямым лазерным нанесением порошка, как и в случае селективного лазерного сплавления, представлена мартенситом α' . Кроме того, было обнаружено, что в основе вблизи границы раздела с покрытием формируется зона термического влияния, которая имеет «видманштеттову» структуру. Доля физико-химического контакта основа-покрытие составила 50% (рис. 11а).

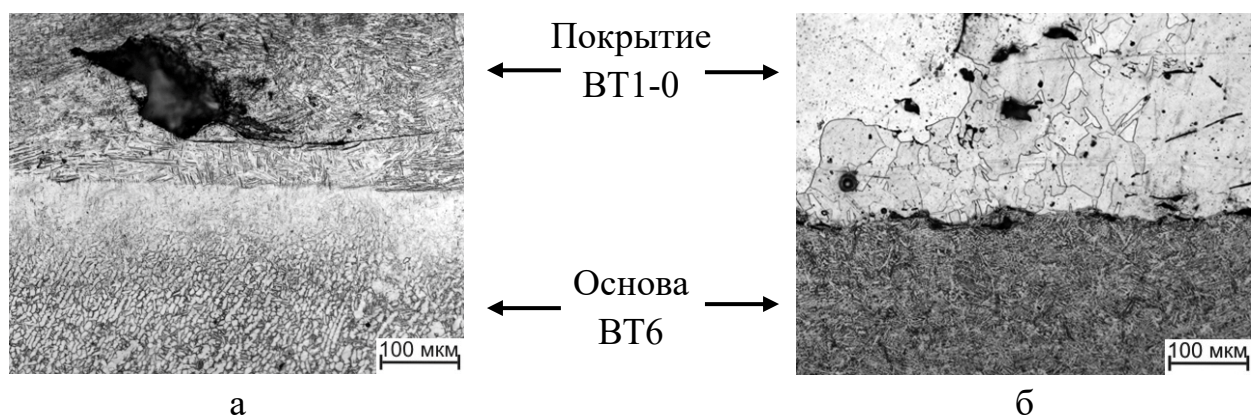


Рисунок 11. Граница раздела основы с покрытием, полученным методом ПЛНМ (а) и методом плазменного напыления (б)

Структура покрытия у образцов, полученных плазменным напылением представлена равноосными зёрнами α -фазы (рис. 11б), зоны термического влияния обнаружено не было, так как чаша не испытывает интенсивного нагрева. В отличие от образцов с 3D-покрытием у образцов с плазменным покрытием граница раздела четко выявлена и практически отсутствует физико-химический контакт (не более 10%) (рис. 11б).

Установлено, что вакуумный отжиг при температурах 1150°C для плазменного покрытия и 1100°C для 3D-покрытия позволяет получить равновесную ($\alpha+\beta$)-структуру и увеличить долю физико-химического контакта до 60 и 70%, соответственно. Термоводородная обработка более эффективна для формирования физико-химического контакта покрытие-основа при использовании обоих способов нанесения покрытия (рис. 12).

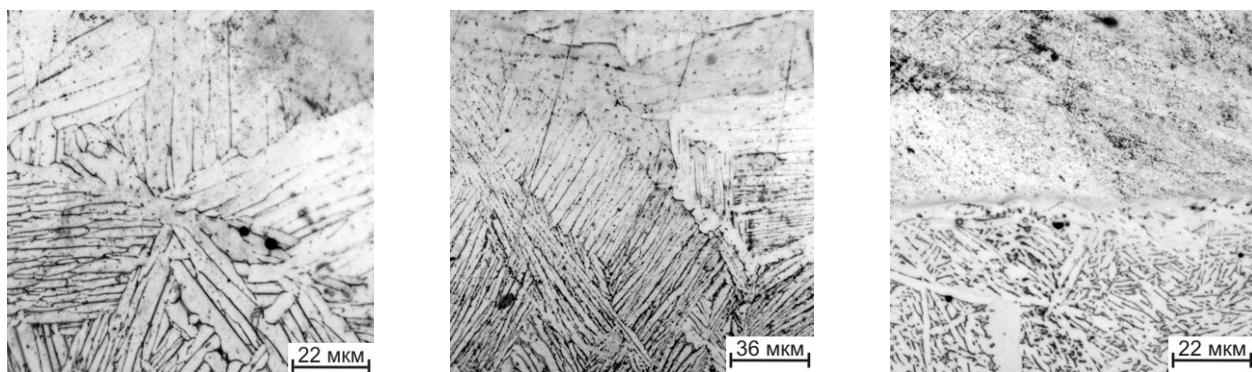


Рисунок. 12. Структура границы раздела покрытие-основа после вакуумного отжига образцов с плазменным покрытием при 1150°C (а), 3D-покрытием при 1100°C (б) и после ТВО (в)

Установлено, что проведение высокотемпературного вакуумного отжига увеличивает напряжение среза с 17 до 160 МПа для плазменного покрытия, и с 40 до 185 МПа для 3D-покрытия за счет увеличения доли физико-химического контакта. Термоводородная обработка позволяет повысить эти значения до 210 и

185 МПа, соответственно.

Глава 5. Разработка технологии обработки изделий, полученных по аддитивным технологиям

На основании проведённых исследований был опробован разработанный метод получения заданной архитектуры пористого покрытия прямым лазерным нанесением порошка на полусферическую заготовку чаши эндопротеза тазобедренного сустава. Проведённые исследования показали, что полученное распределение размера пор в покрытии удовлетворяет требованиям по пористости (рис. 13).

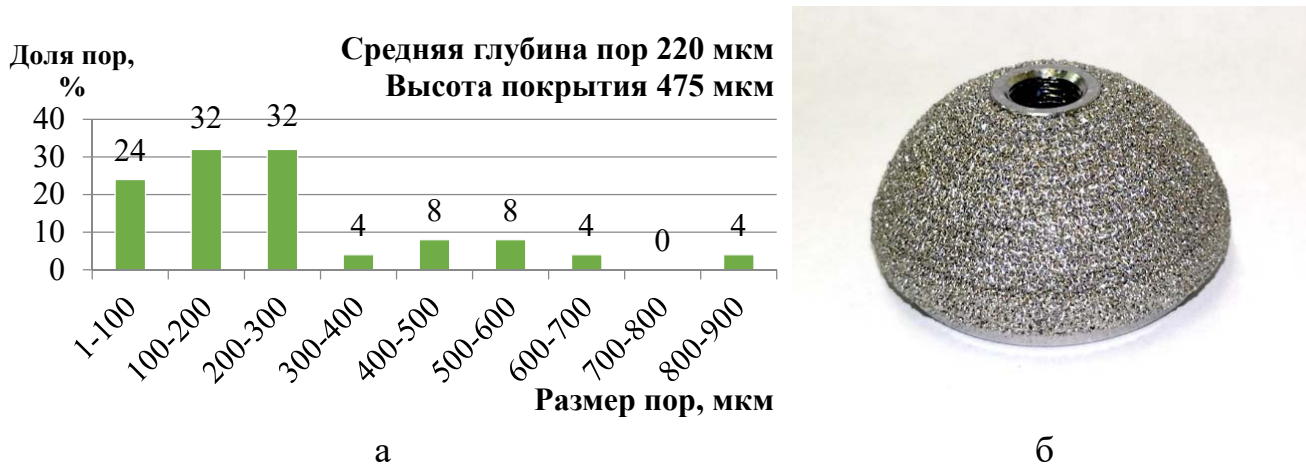


Рисунок 13. Распределение размеров пор в покрытии (а), внешний вид чаши (б) с пористым покрытием, полученным прямым лазерным нанесением порошка

Разработанный метод был использован ФГУП «ЦИТО» при производстве ацетабулярной чаши с пористым покрытием эндопротеза тазобедренного сустава.

Разработанные режимы отжига были опробованы при обработке чаш с 3D-покрытием производства ФГУП «ЦИТО» и плазменным покрытием производства АО «Имплант МТ». Показано, что структура на границе основа-покрытие обеих чаш и доля физико-химического контакта идентичны, полученным ранее на образцах (рис. 14).

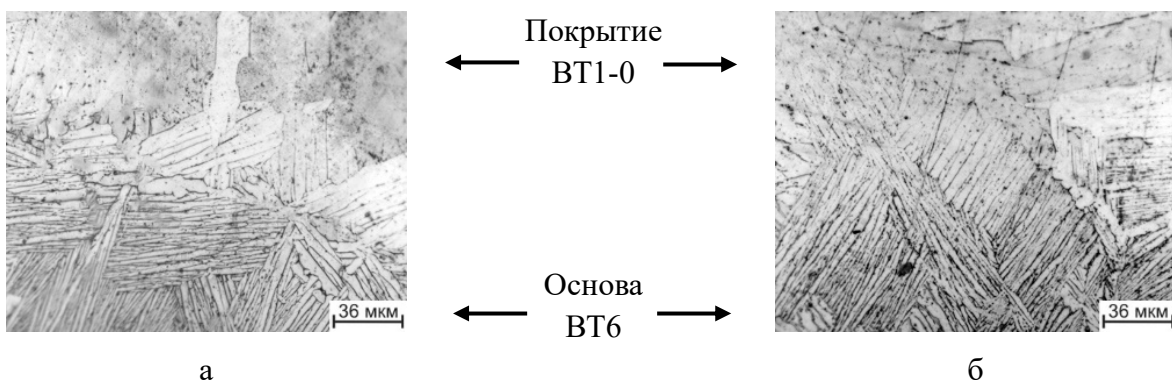


Рисунок 14. Границы раздела основа VT6-плазменное покрытие (а) и основа VT6-3D-покрытие (б) после отжига

Применение высокотемпературного отжига взамен ТВО на ацетабулярных чашах позволило сократить время производства в 2 раза и снизить его себестоимость. Разработанная технология термической обработки была внедрена на предприятиях АО «Имплант МТ» и ФГУП «ЦИТО» при производстве ацетабулярного компонента эндопротеза тазобедренного сустава.

Методом селективного лазерного сплавления были получены образцы бедренного компонента эндопротеза коленного сустава (рис. 15а). Этот компонент работает в узле трения в паре с платформой из сверхвысокомолекулярного полиэтилена. Для обеспечения износостойкости необходима высокая чистота контактной поверхности, которая обеспечивается механической полировкой при твердости заготовки на уровне 37-39 ед. HRC. Требуемый уровень твердости на заготовках был получен отжигом в вакууме при температуре 750°C. Это позволило получить после механической полировки шероховатость поверхностей трения (R_a) не более 0,04 мкм.

Разработанная технология была использована АО «Имплант МТ» при производстве эпифизарного бедренного компонента эндопротеза коленного сустава (рис. 15б).

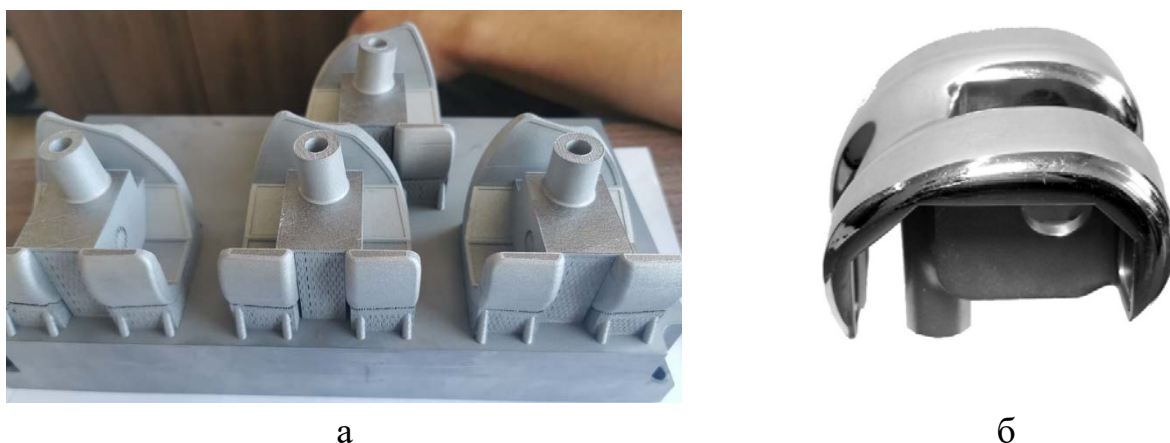


Рисунок. 15. Внешний вид заготовок бедренного компонента эндопротеза коленного сустава после 3D-печати (а), механической обработки и полировки (б)

Выводы по работе

1. Изучено влияние различных видов обработки на формирование фазового состава, структуры и свойств образцов из сплава Ti-6Al-4V, полученных селективным лазерным сплавлением. Показано, что, изменяя температуру вакуумного отжига при термоводородной обработке, можно получить в образцах структуру от мелкодисперсной пластинчатой (625°C), до близкой к глобулярной (820°C). Применение только вакуумного отжига для образцов, полученных селективным лазерным сплавлением, всегда приводит к формированию пластинчатой морфологии α -фазы, которая наследуется от мартенситной

структуры. Показана возможность управления уровнем свойств путём изменения температуры вакуумного отжига. Так, вакуумный отжиг при 550°C позволяет получить твёрдость на уровне 43 ед. HRC и предел прочности 1370 МПа. При повышении температуры отжига до 850°C твёрдость снижается до 34 ед. HRC, а прочность до 1070 МПа.

2. Установлено влияние температуры отжига на величину и знак остаточных напряжений в образцах из титанового сплава Ti-6Al-4V, полученных методом селективного лазерного сплавления. Показано, что после 3D-печати в образцах формируются растягивающие напряжения на уровне 500 МПа. Установлено, что нагрев до 550°C изменяет напряжения на сжимающие и снижает их уровень в 5 раз. Дальнейшее повышение температуры отжига приводит к снижению уровня напряжений до 45 МПа.

3. Изучено формирование текстуры в образцах размером 10x10x50 мм из титанового сплава Ti-6Al-4V, полученных селективным лазерным сплавлением, при их «выращивании» в горизонтальном и вертикальном направлениях. Установлено, что текстура не зависит от направления «выращивания» образца. Показано, что на гранях с размером 10x10 мм, которые расположены перпендикулярно друг к другу в вертикальном и горизонтальном образцах, повышенную полюсную плотность имеют призматические плоскости $(10\bar{1}0)_\alpha$ или $(11\bar{2}0)_\alpha$, на гранях с размером 50x10 мм – формируется базисная текстура $(0001)_\alpha$. Установлено, что в горизонтально выращенных образцах значения предела прочности на 20-70 МПа выше, чем в вертикальных, что обусловлено наличием в последних небольшой призматической составляющей текстуры.

4. На основе изучения структуры пористых покрытий разработана методика расчёта размеров и количества пор. На основании проведённых исследований разработана архитектура пористого покрытия из титанового сплава VT1-0, полученного методом прямого лазерного нанесения, с наибольшей долей пор размером 100-400 мкм.

5. Изучено влияние способа нанесения пористого покрытия и температуры нагрева на структуру границы раздела покрытия из сплава VT1-0 с основой из сплава VT6. Показано, что доля физико-химического контакта основа-покрытие для плазменного метода нанесения составляет 10%, а для прямого лазерного нанесения – 50%. Установлено, что вакуумный отжиг при температуре 1150°C в течение 1 часа образцов с плазменным покрытием позволяет увеличить долю физико-химического контакта до 60%, а напряжение среза с 17 до 160 МПа. Обнаружено присутствие зоны термического влияния в структуре основы из сплава VT6 вблизи границы раздела с пористым покрытием, полученным прямым лазерным нанесением. Показано, что проведение вакуумного отжига при температуре 1100°C в течение 1 часа позволяет получить равновесную $(\alpha+\beta)$ -

структуру на границе раздела основа-покрытие, повысить долю физико-химического контакта до 70% и увеличить напряжение среза с 40 до 185 МПа. Применение термоводородной обработки увеличивает долю контакта до 70% для обоих методов нанесения покрытия и напряжение среза до 210 МПа для плазменного покрытия и 185 МПа для 3D покрытия.

6. Разработан метод получения заданной архитектуры пористого покрытия на заготовке в виде полусферы из сплава ВТ6 методом прямого лазерного нанесения. Разработанный метод был использован ФГУП «ЦИТО» при нанесении пористого покрытия на чаши вертлужного компонента эндопротеза тазобедренного сустава, что подтверждено соответствующим актом.

7. Разработана технология термической обработки образцов из сплава ВТ6 с пористым покрытием из сплава ВТ1-0, включающая вакуумный отжиг при температуре 1150°C в течение 1 часа для покрытия, полученного плазменным напылением, и 1100°C в течение 1 часа для покрытия, полученного прямым лазерным нанесением, что позволило увеличить долю физико-химического контакта до 60% и 70%, а напряжение среза с 17 до 160 МПа и с 40 до 185 МПа, соответственно. Разработанная технология была внедрена в АО «Имплант МТ» и ФГУП «ЦИТО» для производства чаш вертлужного компонента эндопротеза тазобедренного сустава, что подтверждено соответствующими актами.

8. Методом селективного лазерного сплавления были получены опытные образцы бедренного компонента эндопротеза коленного сустава. Термическая обработка при 750°C в течение 7 часов позволила получить твердость 37-39 ед. НРС и параметр шероховатости после механической полировки поверхностей трения (Ra) не более 0,04 мкм. Разработанная технология была использована АО «Имплант МТ» при изготовлении эпифизарного бедренного компонента коленного сустава.

Список основных публикаций по теме работы в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК и Scopus

1. Скворцова С. В. Влияние дополнительного легирования водородом на структуру и фазовый состав интерметаллидного сплава ВТИ-4 / С. В. Скворцова, О. З. Пожого, В. А. Пожого, А. Е. Иванов // *Металлы*. – 2019. – № 6. – С. 3-13. – EDN NHAOUO. (ВАК);

Skvortsova SV, Pozhoga OZ, Pozhoga VA, Ivanov AE. Effect of additional hydrogen alloying on the structure and the phase composition of a VTI-4 intermetallic alloy. *Russ Metall (Metally)* [Internet]. 2019;2019(11):1151-60 (Scopus).

2. Исследование влияния параметров термической обработки на структуру и свойства ($\alpha+\beta$)-титанового сплава / С. В. Скворцова, О. Н. Гвоздева, Н.

В. Ручина, А. Е. Иванов // Титан. – 2018. – № 4(62). – С. 20-25. – EDN SFXFRD. **(ВАК)**.

3. Иванов А.Е. Исследование структуры и свойств пористых титановых покрытий, полученных различными методами / А.Е. Иванов, С.В. Скворцова, Н.В. Ручина, Н.А. Мамонтова, В.С. Спектор, М.Д. Тевс // Титан. – 2022. – № 1(74). – С. 20-25. **(ВАК)**.

4. Skvortsova SV, Ivanov AE, Lidzhiev AA, Ruchina NV. Influence of Various Production and Processing Methods on the Structure and Properties of Porous Titanium Coatings; 2022. 947 p. DOI: 10.4028/p-x25u62 **(Scopus)**.

5. Skvortsova SV, Spektor VS, Ivanov AE, Trusov PA, Duvidzon VG. Comparison of the structure and properties of samples from TI-6AL-4V alloy received on different printers for 3D printing. In: Journal of Physics: Conference Series; DOI: 10.1088/1742-6596/1942/1/012008 **(Scopus)**.

6. Ivanov A. The influence of thermomechanical processing on the structure and mechanical properties of rods made of high-strength titanium alloys of different classes / Ivanov A, Orlov A, Golubovskii E. Mater Today Proc [Internet]. 2019;19:2163-6 **(Scopus)**.