



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«МОСКОВСКИЙ АВИАЦИОННЫЙ ИНСТИТУТ  
(национальный исследовательский университет)»

---

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 2.6.1. Металловедение и термическая обработка металлов и  
сплавов.

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор  
Скворцова Светлана Владимировна

Москва 2022

|  | Стр. |
|--|------|
| Введение.....  | 5    |
| Глава I. Состояние вопроса и постановка задач исследований.....  | 12   |
| 1.1 Применение титановых сплавов в медицине.....   | 12   |
| 1.1.1 Общая характеристика титана и сплавов на его основе.....   | 12   |
| 1.1.2 Биосовместимость титана и сплавов на его основе.....   | 14   |
| 1.2 Требования, предъявляемые к компонентам эндопротезов крупных суставов.....                               | 16   |
| 1.3 Особенности конструкции компонентов эндопротезов крупных суставов  | 19   |
| 1.4 Методы нанесения пористых покрытий. Их структура и свойства.....   | 23   |
| 1.4.1 Метод плазменного напыления.....   | 26   |
| 1.4.2 Метод детонационного напыления.....  | 28   |
| 1.4.3 Получение титанового покрытия методом вакуумного плазменного напыления.....                            | 29   |
| 1.4.4 Метод газодинамического напыления.....   | 37   |
| 1.4.5 Метод ударного воздействия.....  | 41   |
| 1.4.6 Метод нанесения серебро содержащего биопокрытия.....   | 43   |
| 1.4.7 Метод получения пористого трехслойного биоактивное покрытия.....                                       | 45   |
| 1.4.8 Метод напыления абразивными частицами.....   | 46   |
| 1.4.9 Метод получения биоактивного кальций-фосфатные пористые покрытия покрытие на имплантате из титана..... | 48   |
| 1.4.10 Получение пористых металлических каркасов и покрытий с применением порообразователя.....              | 52   |
| 1.5 Производство изделий из сплавов на основе титана по аддитивным технологиям (АТ).....                     | 52   |
| 1.5.1 Современные методы 3D-печати металлических изделий. Термины и определения.....                         | 54   |

|   |  |     |
|---|--|-----|
| 1.5.2   | Формирование структуры и свойств изделий из титана и его сплавов, полученных по АТ.....  | 56  |
| 1.6   | ТВО как метод обработки сплавов на основе титана.....  | 64  |
| 1.7   | Заключение по литературному обзору и постановка цели и задач исследования .....  | 69  |
| Глава II. Объекты и методы исследования.....  |  | 73  |
| 2.1   | Объекты исследования.....  | 73  |
| 2.2   | Методы исследования.....   | 74  |
| Глава III. Влияние термической и термоводородной обработок на структуру и свойства образцов из титанового сплава Ti-6Al-4V, полученных методом селективного лазерного сплавления..... |  | 85  |
| 3.1   | Структура и фазовый состав образцов из титанового сплава Ti-6Al-4V, полученных методом СЛС.....  | 87  |
| 3.2   | Влияние термической и термоводородной обработок на структуру образцов из титанового сплава Ti-6Al-4V, полученных методом СЛС...                          | 89  |
| 3.3   | Влияние термической и термоводородной обработок на механические свойства образцов из титанового сплава Ti-6Al-4V, полученных методом СЛС.....            | 91  |
| 3.4   | Влияние термической и термоводородной обработок на величину остаточных напряжений в образцах из титанового сплава Ti-6Al-4V, полученных методом СЛС..... | 100 |
| 3.5   | Текстурообразование в образцах из сплава VT6, полученных селективным лазерным сплавлением.....   | 101 |
| Выводы по Главе III.....  |  | 107 |
| Глава IV. Влияние различных видов обработки на структуру и свойства пористых покрытий, полученных различными методами.....  |  | 109 |
| 4.1   | Создание архитектуры пористого покрытия методом прямого лазерного нанесения металла.....   | 109 |

|     |   |     |
|-----|---|-----|
| 4.2 | Влияние способа получения пористого покрытия на его структуру и границу раздела основы-покрытие.....                          | 114 |
| 4.3 | Влияние термической и термоводородной обработок на формирование структуры границы раздела основа-покрытие.....                | 117 |
| 4.4 | Влияние различных видов обработки на адгезионную прочность пористого покрытия.....  | 126 |
|     | Выводы по Главе IV.....   | 128 |
|     | Глава V. Разработка технологии обработки изделий, полученных по аддитивным технологиям.....                                   | 129 |
| 5.1 | Разработка технологии нанесения пористого покрытия методом прямого нанесения металла на ацетабулярные чаши из сплава ВТ6..... | 129 |
| 5.2 | Разработка технологии производства эпифизарного компонента (мышцелка) коленного сустава.....                                  | 133 |
|     | Выводы по главе V.....  | 137 |
|     | Выводы по работе.....   | 139 |
|     | Список использованной литературы.....   | 142 |
|     | Приложения.....   | 157 |

## **Введение**

### **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  $\beta$ -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  $\alpha$ -фазы, которая наследуется от  $\alpha'$ -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 12 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.; XLIV, XLV, XLVI, XLVII и XLVIII Международной молодежной научной конференции «Гагаринские чтения», г. Москва, 2018, 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.; 18-й, 19-й и 20-й Международной конференции «Авиация и космонавтика», г. Москва, 2019, 2020 и 2022 гг.

Результаты проведенных исследований опубликованы в 26 научных работах, из них 3 в изданиях, входящих в перечень ВАК и 4 в журналах, включенных в международные системы цитирования.

## **Глава I Состояние вопроса и постановка задач исследований**

### **1.1 Применение титановых сплавов в медицине**

#### **1.1.1 Общая характеристика титана и сплавов на его основе**

Титан является металлом светло-серебристого цвета, занимает девятое место по распространенности элемента и четвертое место по распространенности конструкционного металла в земной коре, уступая только алюминию, железу и магнию. К сожалению, он редко встречается в высоких концентрациях и никогда не встречается в чистом виде, из-за чего сложность обработки металла делает его дорогостоящим. Титан был открыт совсем недавно, по сравнению с остальными конструкционными металлами, поэтому он не может похвастаться разнообразием номенклатуры титановых сплавов: существенно уступает номенклатуре железных, алюминиевых, никелевых сплавов [1-3].

Титан имеет ряд особенностей-достоинств над другими конструкционными металлами: высокую удельную прочность в широком интервале рабочих температур, жаропрочность в сочетании с высокой коррозионной стойкостью, что обуславливает применение этого металла и сплавов во всевозможных отраслях промышленности.

Наиболее выгодный интервал температур применения титана простирается от глубокого холода (чистый титан и некоторые его сплавы не хладноломки даже в жидком гелии) до 500-600°C. В этом температурном интервале титановые сплавы по удельной прочности превосходят все другие конструкционные металлы [1-3].

При сравнении конструкционных металлов в таблице 1.1, можно заметить превосходство титана в тугоплавкости, имеет наименьшие значения теплопроводности, электропроводности и коэффициента термического расширения. По плотности титан относится к легким металлам и занимает промежуточное положение между алюминием и железом [1].

Таблица 1.1 – Физические свойства титана и других металлов [1].

| Свойства  | Ti     | Mg    | Al    | Fe     | Cu     |
|---|--------|-------|-------|--------|--------|
| Температура плавления, С°   | 1665   | 650   | 660   | 1535   | 1083   |
| Плотность г/см <sup>3</sup>   | 4,51   | 1,74  | 2,70  | 7,86   | 8,94   |
| Теплопроводность при 20°<br>С, кал/(см•с•град)  | 0,0407 | 0,35  | 0,57  | 0,17   | 0,92   |
| Электросопротивление при<br>20° С, мкОм•см  | 55,4   | 4,4   | 2,68  | 10     | 1,72   |
| Теплоемкость (0-100°С),<br>кал/(г•град)   | 0,126  | 0,245 | 0,211 | 0,109  | 0,093  |
| Коэффициент линейного<br>расширения (0-100°С)•10 <sup>6</sup> ,<br>град <sup>-1</sup> | 8,9    | 25,7  | 24    | 11,9   | 16,4   |
| Модуль нормальной<br>упругости E, кгс/мм <sup>2</sup>                                 | 11200  | 4550  | 7250  | 20 000 | 12 250 |

Одна из особенностей этого металла – необычайно высокая чувствительность к примесям атмосферных газов – кислорода и азота, которые губительно влияют на свойства, охрупчивая их.

Можно утверждать, что Титан не уступает железу в плане большого разнообразия структур и свойств, т.к. обладает полиморфизмом, хорошей сплавляемостью с большинством металлов, а также образует обширные области твердых растворов и металлидных фаз с переменной растворимостью.

Среди  $\alpha + \beta$ - титановых сплавов сплав ВТ6 на сегодняшний день является самым распространенным материалом. Более 50% всех используемых сегодня полуфабрикатов изготавливаются из этого сплава.

Сплав ВТ6 и его аналог Ti-6Al-4V отличаются пониженной чувствительностью к концентраторам напряжения, а также обладают достаточно высокой технологической пластичностью. Из сплава ВТ6 изготавливают практически все виды полуфабрикатов: поковки, штамповки, прутки, профили и некоторых других полуфабрикатов. Эти сплавы поддаются операциям формоизменения, после чего могут быть подвергнуты упрочняющей термической обработке. Однако при ее проведении надо учитывать возникающие трудности, заключающиеся в следующем [1-3]:

1. Титан – химически активный элемент, поэтому нуждается в защите поверхности (для этого понадобятся высококачественные защитные покрытия, например, из эмали, которая также улучшает заполняемость штампов и снижает потребляемую мощность) или же применении нейтральной атмосферы при нагревах.

2. Способность к УТО приводит к чувствительности и к термическому циклу при сварке, и к ухудшению свойств сплава, такие как пластичность, могут значительно ухудшаться в шве или в зоне термического влияния. Поэтому часто требуется термическая обработка уже готового изделия после сварки, что вызывает дополнительные сложности в виде окисления и поводки. Одним из решений этой проблемы является частичный или местный отжиг.

### **1.1.2 Биосовместимость титана и сплавов на его основе**

Достоинством титана является хорошая биосовместимость, так как на его поверхности самопроизвольно образуется стабильный и инертный оксидный слой. Титан инертен в отношении тканей в организме человека. Он очень мало ионизирует в физиологических растворах, продукты его коррозии не токсичны, кроме того, они не распространяются по всему организму, концентрируясь вблизи имплантата [4-7]

Наличие тонкой оксидной пленки, образующейся на поверхности титана и его сплавов, обеспечивает защиту металла от коррозии во многих средах, в том числе и в физиологических. В этих условиях титановый сплав ВТ6 стоек не только к общей, но и к различным видам локальной коррозии, чего нельзя сказать о нержавеющей сталях [7].

После имплантации в организм человека титан подвергается частичной коррозии, на данный момент ее механизмы изучены плохо [4-7]. Для установления механизма, управляющего процессом пассивного растворения титана в различных средах, необходимо более детальное изучение кинетики [4,5,7]. Но считается [4-7], что организм человека насыщен титаном, и в соответствии с этим, растворимый титан, попадающий в организм при имплантации, не может быть активным. Чистый титан считается абсолютно не растворимым, инертным и к тому же биосовместимым. Окись титана в воде также является не растворимой и устойчивой к действию растворов кислот и щелочей. Нормой считается содержание титана в крови в количестве 2,5 мкг% [4-7].

Металл может депонироваться в костях и легких и при ингаляции окиси титана возможно развитие пневмосклероза, фиброз легких и разрастание соединительной ткани. При имплантации титановых сплавов в организм животных, проявление аллергических реакций было минимальным [4-7].

Титан и сплавы являются более устойчивыми к коррозии чем нержавеющая сталь, кобальт-хром-никелевые и кобальт-хром-молибденовые сплавы. Также не происходит выраженная резорбация костной ткани и стрессорное влияние. Титан может применяться для лечения переломов длинных трубчатых костей. Он показывает более высокую устойчивость к изнашиванию, чем сталь [8].

Титановые сплавы имеют не только наилучшую биосовместимость по сравнению с другими сплавами, используемыми в медицине, но и обладают лучшим комплексом механических свойств, особенно, если рассматривать

удельные характеристики, т.е. характеристики, отнесенные к плотности материала (табл. 1.2) [9].

Таблица 1.2. Механические свойства титана и сплавов на его основе [10].

| Состояние                      | $\sigma_{0,2}$ ,<br>МПа | $\sigma_{в}$ ,<br>МПа | $\frac{\sigma_{0,2}}{\rho}$ ,<br>МПа·см <sup>3</sup> /Г | $\delta$ ,<br>% | $\sigma_{-1}$ ,<br>МПа | $\frac{\sigma_{-1}}{\rho}$ ,<br>МПа·см <sup>3</sup><br>/Г | E,<br>ГПа |
|--------------------------------|-------------------------|-----------------------|---|-----------------|------------------------|---|-----------|
| Чистый титан                   | 485                     | 550                   | 122   | 15              | 290                    | 64  | 103       |
| Ti-6Al-4V<br>(деформированный) | 800                     | 950                   | 216   | 10              | 500                    | 114   | 110       |
| Ti-6Al-4V<br>(литой+ГИП)       | 760                     | 840                   | 191   | 6               | 320                    | 72  | 110       |
| Ti-6Al-2,5Fe                   | 895                     | 1020                  | 227   | 15              | 500                    | 111   | 110       |
| Ti-6Al-7Nb                     | 900                     | 1100                  | 244   | 10              | 550                    | 122   | 110       |

## 1.2 Требования, предъявляемые к компонентам эндопротезов крупных суставов

Эндопротезирование сустава – современный, наиболее эффективный метод восстановления подвижности сустава путем полной или частичной его замены искусственными компонентами. При патологии тазобедренного сустава эндопротезирование служит основным методом лечения, позволяющим избавить пациента от боли, хромоты и одновременно устранить укорочение конечности [11].

Эндопротезы тазобедренного сустава по конструктивному исполнению повторяют элементы и геометрию естественного биологического сустава и обычно изготавливаются в виде ножки, на которой выполнена шейка, головки и чаши [12].



Основным требованием, предъявляемым к материалу имплантата является биологическая совместимость или, по крайней мере, биологическая инертность (которая связана напрямую с коррозионной стойкостью) - способность материала вызвать приемлемый ответ макроорганизма или не вызывать его совсем. Влияние материала и продуктов его деградации не должны приводить к значимым эффектам, а положительное влияние должно заключаться в виде врастания костной ткани в эндопротез [13]. Важно, чтобы материалы имели высокий уровень коррозионной стойкости, удельной прочности, усталостной устойчивости, и низкий модуль упругости. что сразу ограничивает возможность выбора подходящего материала. В частности, для элементов скелета такими материалами могут являться гидроксиапатит или углеродосодержащие материалы, способные взаимодействовать с костными структурами и замещать их [14,15]. Также к ним относятся материалы на основе различных соединений металлов с неметаллами. Однако, из-за низких значений конструктивных свойств, имплантаты чаще изготавливают из материалов на основе металлов и сплавов [15-18].

Ниже приведены основные параметры, по которым оценивают биосовместимость материалов для имплантатов [19-20].

1. Коррозионная стойкость - у титанов и сплавов ее придают образующиеся на поверхности оксиды [14, 19-22].

2. Токсичность – металлические сплавы, имеющие в составе ванадий, алюминий, кобальт, хром, кадмий, железо наносят вред организму. При этом их использовании таких сплавов в качестве материала имплантата, возможно растворение легирующих элементов в организме и накопление их в жизненно важных органах [14, 19-22].

3. Определенные прочностные свойства, особенно это касается высоконагруженных деталей эндопротеза тазобедренного сустава [23].

4. Механическая совместимость – это достигается конструктивными особенностями имплантатов, и использование материалов с модулем упругости близком к модулю упругости костных структур и цемента. Существующие в клинической практике эндопротезы по своим техническим характеристикам должны отвечать определенным международным требованиям, установленным системой стандартов ГОСТ Р ИСО 7206-1; ГОСТ Р ИСО 14630 [19,24].

В настоящее время разработаны международные стандарты [25], в которых указаны химический состав материалов, применяемых в медицине, и их механические свойства. Материалы, не отвечающие требованиям стандарта, не могут быть использованы для производства имплантатов.

Главной задачей при создании эндопротеза является получение длительно функционирующего имплантата, позволяющего устранить болевой синдром и улучшить функциональные возможности человека [16].

К материалам, которые применяют на сегодняшний день в эндопротезировании относят: нержавеющие стали, титан и его сплавы, сплавы циркония и тантала, кобальтохромовые сплавы, керамика [16].

Поверхность металлических компонентов эндопротезов может быть: шероховатой, которую создают путем обработки в струе песка (ножки и чашки бесцементной фиксации 5-8 мкм); пористой, которую создают путем спекания шариков или проволоки (ножки и чашки бесцементной фиксации); полированной (головки, вкладыши чашек при парах трения металл-металл, ножки цементной фиксации) [16].

У разных авторов имеются различные мнения по вопросу, какой же размер пор является оптимальным. В работе [26] приводятся результаты исследований на лабораторных животных, направленных на определение прочности сцепления цилиндрических имплантатов с пористым покрытием из порошка титана разного

размера с прилежащими костными тканями. На рисунке 1.1. представлена зависимость прочности на срез от размера пор и срока имплантации.

Из рисунка 1.1 видно, что уже через 2-3 месяца прочность на срез достигает максимума в 17-18 МПа, причем в диапазоне размеров пор 100-300 мкм.

Отличительными особенностями реакции окружающих тканей на пористые имплантаты по сравнению с цельнометаллическими являются: быстрое исчезновение свободной щели, гематомы и воспаления вокруг конструкции, минимальная толщина фиброзной капсулы, фиксация к имплантату контактирующих тканей. Постепенно граница между инородным телом и живыми тканями перестает существовать и представляет собой плавный бесконфликтный переход из одного в другое композитное тело [26].

В современной медицинской практике широко используются имплантаты из титановых сплавов, но у 5-10% пациентов все-таки происходит отторжение подобных имплантатов [27]. В связи с этим важно увеличить биосовместимость имплантатов- эндопротезов. Технология плазменного нанесения биосовместимого покрытия на имплантаты из титановых сплавов предлагает покрытие имплантата чистым титаном [25].

### **1.3 Особенности конструкции компонентов эндопротезов крупных суставов**

В зависимости от различных потребностей и особенностей организма существует 2 основных вида эндопротезов тазобедренного сустава: бесцементный (основной частью крепления служит прочное соприкосновение и срастание кости с шероховатой поверхностью эндопротеза, что дает кости «прорасти» внутрь конструкции) и цементный (скрепляющим элементом служит так называемый «костный цемент» – полимерный материал из полиметилметакрилата).

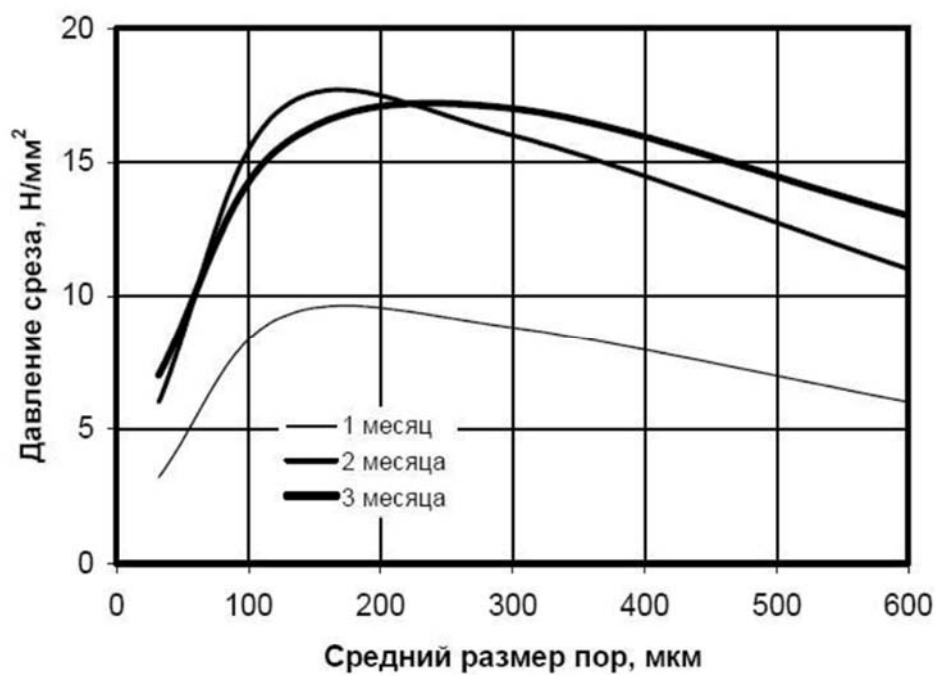


Рисунок 1.1. - Зависимость прочности сцепления с костной тканью титановых имплантатов от среднего размера пор и срока имплантации [26]

Для фиксации в процессе эндопротезирования важно закрепление ножки и чаши протеза. Оба элемента могут быть выполнены как цементным, так и бесцементным методом. Тогда весь протез будет относиться к гибридной модели.

На рисунке 1.2 изображен общий вид эндопротеза тазобедренного сустава бесцементной фиксации, где 1 – бедренный компонент эндопротеза, «ножка», 2 – головка эндопротеза, 3 – вкладыш, 4 – вертлужный компонент, «чаша» эндопротеза.

Главная технологическая задача ацетабулярного и бедренного компонентов заключается в прочной фиксации в кости и закреплении в них шарнирного соединения, что должно обеспечить функциональную целостность замещенного сустава. Они подвергаются различного рода нагрузками, которые необходимо передать на кость, не создавая при этом в ней напряжений и, не приводящие к разрушению эндопротеза [29].

Основные три фактора, определяющие надёжность работы эндопротеза [30,31]:

1. Механические свойства должны быть максимально приближены к механическим свойствам окружающей костной ткани.
2. Плотная фиксация имплантата в костной ткани, в зависимости от требующих это статических и динамических нагрузок.
3. Стимуляция интеграции оперированной костной ткани за счет упругих деформаций имплантата.

Последнее достигается созданием шероховатой или пористой поверхностью на компонентах эндопротеза.



Рисунок 1.2. Общий вид эндопротеза тазобедренного сустава бесцементной фиксации, где 2, 3, 4– ацетабулярный компонент, 1 – бедренный компонент [28].

#### **1.4 Методы нанесения пористых покрытий. Их структура и свойства**

Способы нанесения покрытий можно классифицировать с различных позиций. По виду (состоянию) используемых материалов – нанесение покрытий в твердом (или твердом дисперсном) состоянии; нанесение покрытий из жидкой фазы (эмульсии, суспензии, лаки, шликер); нанесение покрытий из электролитических растворов; нанесение покрытий из расплавов; нанесение покрытий из газов или газовых смесей [32-38]. Для нанесения пористых покрытий на чаши эндопротезов тазобедренного сустава используют все вышесказанные методы, а также методы плазменного напыления.

Технологии по плазменному нанесению пористых покрытий обладают заметным преимуществом, по сравнению с другими методами нанесения покрытий. Во-первых, данная технология, не сужает круг выбора материалов покрытий [40]. Они могут быть металлическими, полимерными, керамическими, композиционными, как с низкой, так и высокой температурой плавления.

Технологии напыления условно можно разделить на две группы: газотермическое напыление и вакуумно-конденсационное напыление [32-38]. Особенностью методов газотермического напыления (ГТН) является то, что получаемое покрытие формируется из направленного потока дисперсных частиц со средним размером 10-200 мкм [38]. Морфология материала покрытия формируется при соударении нагретых частиц с «холодной подложкой». При этом образуется слоистая поверхность, состоящая из деформированных сплэтов, соединенная контактными участками [40].

В зависимости от источника теплоты и движущих сил переноса различают следующие методы напыления плазменное, газопламенное, детонационное, дуговая металлизация и высокочастотная металлизация. В первых трех методах источник нагрева совмещен с источником распыления и ускорения частиц (рис. 1.3).

Для создания потока частиц используют либо порошки, либо проволоку(стержни). При использовании проволоки поток частиц образуется посредством расплавления проволоки и ее распыления скоростным потоком автономного газа или самим источником теплоты (рис 1.4) [40].

Процесс газотермического напыления покрытий представляет собой сложную совокупность физико- химических механических явлений. Его можно разделить на два основных этапа: формирование двухфазного потока (газовой струи с дисперсными частицами) и формирование самого покрытия (Рисунок 1.4) [40].

На втором этапе формируется покрытие при соударении расплавленных частиц с поверхностью основы, в результате чего частицы плотно ложатся друг на друга и, растекаясь, заполняют неровности шероховатой поверхности. Благодаря их высокой температуре в зоне контакта возникают участки схватывания (приваривания), и частицы прочно соединяются между собой и с основой с образованием сложной структуры покрытия (Рисунок 1.5). Граница раздела между покрытием и основой – 1 определяет прочность соединения (адгезия покрытия). Свойства самого покрытия обуславливаются прочностью сцепления между частицами по границе – 3 (когезия покрытия). Граница раздела между слоями (межслойная граница) – 2, полученная за один проход распылителя, возникает из-за различной выдержки во времени между нанесением частиц в слое и между слоями, в результате чего поверхность слоя покрытия загрязняется, окисляется. Пятно химического взаимодействия не заполняет всю площадь контактной поверхности между частицами и основой. Его диаметр –  $D_x$  зависит от интенсивности межатомного взаимодействия на границе частица – подложка [40].



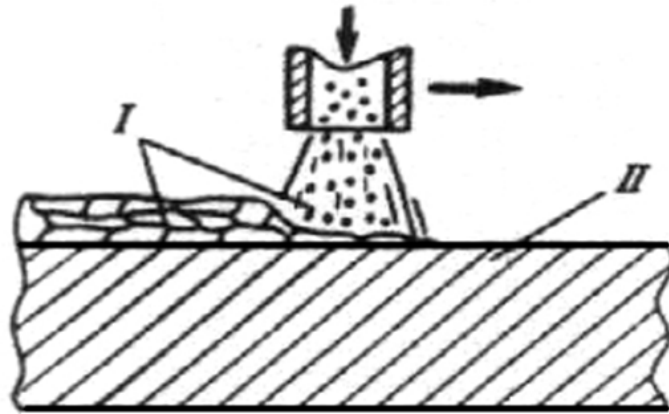


Рисунок 1.3 – Схема нанесения газотермических покрытий; I – материал покрытия,  
II – изделие ускорения разделены [40].



Рисунок 1.4 – Процесс нанесения покрытия (плазменной, газопламенной струей) [40].

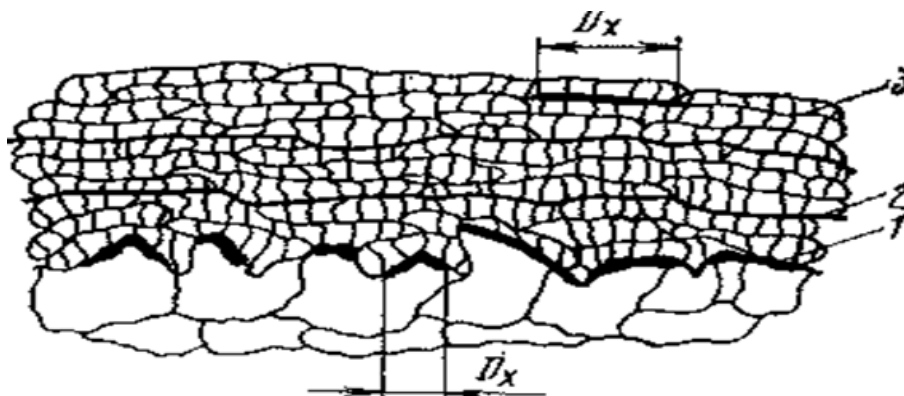


Рисунок 1.5 – Схема структуры покрытия [40].

Метод ГТН позволяет получать покрытия с заданной твердостью, износостойкостью, жаропрочностью, антифрикционностью, коррозионной стойкостью. Применять газотермические покрытия выгодно при любых масштабах производства - от индивидуального и малосерийного до высокопроизводительного автоматизированного. Высокая эффективность и универсальность этого метода определяется следующими особенностями: возможностью нанесения покрытий из различных материалов – чистых металлов, сплавов, оксидов, боридов, карбидов и их сочетанием в различных пропорциях; возможностью получения покрытий на самых различных конструкциях и материалах – на металлах, стеклах, керамике, пластмассах и т.д.; малой деформацией напыляемого изделия; низким расходом материала покрытия, толщина которого составляет 0,1 – 1,0 мм; высокой производительностью (от 1 кг/ч до нескольких десятков и даже сотен кг/ч в зависимости от способа напыления. Большим достоинством метода ГТН является возможность изменять в процессе напыления состав материала и его структуру от обычной до мелкозернистой и аморфной, что позволяет регулировать в широких пределах свойства получаемого покрытия [40].

#### **1.4.1 Метод плазменного напыления**

Первые газотермические покрытия были получены методом газопламенного распыления, затем была предложена технология электродуговой металлизации. Возможности ГТН существенно расширились с применением и источников низкотемпературной плазмы (рис 1.6). Плазменное напыление резко повысило качество покрытий, поскольку появилась возможность в широких пределах управлять энергетикой процесса (рабочая температура плазменной струи от 5000 до 15000°K) и создавать покрытия практически из любых материалов, в том числе и из композиционных материалов, которые не могут быть получены другими методами [40].



Рисунок 1.6 – Пример плазменного напыления детали [41].

Потребность в материалах с очень высокими эксплуатационными характеристиками появилась и непрерывно растет в связи с развитием новых отраслей техники, для которых характерно быстрое увеличение рабочих нагрузок, температур, агрессивности рабочих сред. Метод плазменного напыления позволяет получать покрытия, отвечающие указанным требованиям. Так, для изготовления легких конструкционных деталей, работающих при высоких температурах, были предложены композиционные материалы с металлической матрицей (Al, Mg, Ti и другие легкие металлы и сплавы) армированные волокнами короткими, непрерывными или в виде нитевидных кристаллов (B, C, SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, W). Повысить качество получаемых композиционных материалов возможно в сочетании технологии напыления с последующим горячим прессованием, прокаткой или пропиткой жидкими металлами, или полимерами [41].

Плазменные покрытия обладают высокой плотностью и хорошим сцеплением с основой. К недостаткам метода можно отнести сравнительно низкую производительность процесса напыления, шум при работе, интенсивное ультрафиолетовое излучение [42].

#### **1.4.2 Метод детонационного напыления**

Особые условия формирования покрытий имеют место при детонационно-газовом напылении покрытий. В этом методе используют специфический способ нагрева и распыления и ускорения напыляемых частиц [43].

Источник представляет собой высокоскоростной поток газовой смеси, образующейся в результате направленного взрыва, обусловленного детонацией (рис. 1.7). Детонация представляет собой процесс химического превращения взрывчатого вещества при распространении по нему детонационной волны с максимально возможной скоростью, превышающей скорость звука в данной среде.

Детонационная волна образуется в камере водоохлаждаемого ствола установки (детонационной пушки), в которую одновременно с рабочей газовой смесью подается порошок напыляемого материала. Скорость продуктов детонации определяет скорость напыляемых частиц. Обычно это высокие скорости, достигающие 800 – 1200 м/с. При такой скорости частицы в момент столкновения с поверхностью подложки могут разогреваться до 4000°С и выше. Высокая скорость движения частиц и их разогрев при детонационном напылении обеспечивает получение покрытий высокой плотности и прочности сцепления с основой. При этом температура основного материала остается низкой, исключая его деформацию или иное физическое изменение, что позволяет использовать этот способ напыления для прецизионных деталей и для получения покрытий с высокой адгезией [43,44].

К недостаткам метода можно отнести низкую производительность метода – за один "выстрел" получается покрытие толщиной  $\approx 6$  мкм (производительность установки 4 – 5 "выстрела" в секунду, рабочая толщина покрытия 0,25 – 0,3 мм). Из-за большого шума (до 140дБ) оборудование для детонационного напыления приходится устанавливать в камере со звукоизолирующими стенами [15].

#### **1.4.3 Получение титанового покрытия методом вакуумного плазменного напыления**

Вакуумное напыление представляет объединение способов получения тонких покрытий, в которых атомарный поток осаждаемого вещества создается с помощью физических этапов испарения материалов в вакууме или распыления атомов поверхности исходного материала в результате бомбардировки ускоренными ионами или нейтральными атомами.

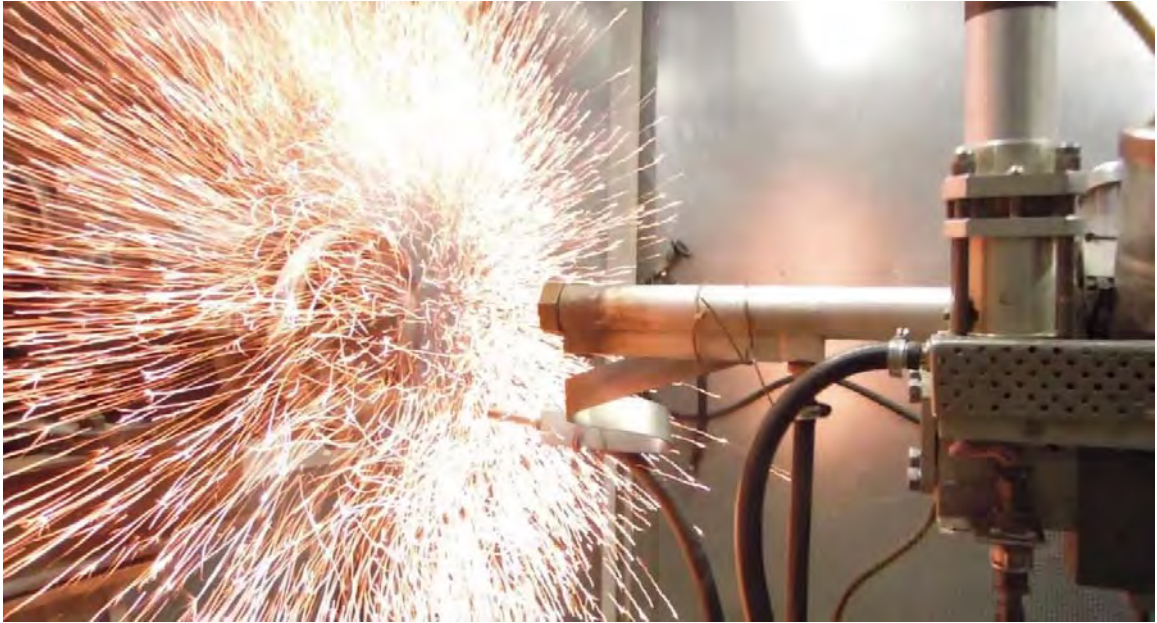


Рисунок 1.7 – Пример детонационного напыления детали [45].

Исходным материалом для покрытия обычно служит порошок, иногда также применяют проволоку, стержни или прутки. Поэтому на первой стадии нанесения покрытия решается задача распыления, т.е. диспергирования, распределения и нагрева вещества покрытия в газовом потоке. В результате получают двухфазный поток, состоящий из напыляемых частиц и нагретого газа. При ударе о поверхность детали частицы деформируются и, при наложении друг на друга, образуют покрытие. В это же время двухфазная струя нагревает поверхность детали в зоне напыления. Энергетические характеристики двухфазного потока, количество частиц и их распределение в потоке регулируется в зависимости от требований технологии.

Свойства покрытия и его равномерное нанесение на поверхность детали зависят от распределения частиц в потоке как по массе и скорости, так и по их энергетическому состоянию. Одной из важнейших задач технологии и аппаратуры для нанесения покрытий является создание двухфазных потоков с заданным распределением и энергией частиц.

В процессе напыления в двухфазном потоке происходит взаимодействие между частицами и газом. Вследствие высокой температуры газа это взаимодействие протекает быстро и в зависимости от состава газа может вести к образованию новых веществ – нитридов, оксидов, карбидов и других соединений. Поэтому состав газа двухфазного потока и его химическая активность являются важным параметром процесса получения покрытия.

Суть плазменного напыления заключается в бомбардировке поверхности твердого тела отдельными атомами, ионами или молекулами, имеющими энергию, большую энергии связи атома тела, материал мишени распыляется. Если поблизости от нее поместить подложку, то часть атомов распыляемой мишени попадет на подложку и конденсируется (напыляется), образуя пленку. Этот способ

нанесения металла на поверхность более точно передает свойства и состав напыляемого металла [46].

Плазма – частично или полностью ионизированный газ, состоящий из ионов, электронов и атомов. Атом любого вещества, попадая в плазму ионизируется и становится ее частицей, что позволяет смешивать то, что в природе не соединяется, например, металл и газ. Плазма подчиняется большинству газовых законов и ведет себя во многих отношениях как газ. Однако она отличается от газа электропроводностью и взаимодействием с магнитными полями. Ее считают квазинейтральной системой, т.е. как бы почти нейтральной; электрически нейтральная в среднем, в достаточно больших объемах или за достаточно большие промежутки времени.

Для нанесения покрытий применяют низкотемпературную плазму, сформированную при атмосферном давлении и представляющую собой высоко нагретый газ с относительно невысокой степенью ионизации. Температура в такой плазме составляет  $10^3$ - $10^5$  К, т.е. всего несколько электронвольт.

Достоинства низкотемпературной плазмы:

- хорошие технологические свойства: высокая энтальпия
- хорошие переносные свойства – способность передавать температуру и скорость напыляемым частицам.

Средняя кинетическая энергия электронов, ионов и нейтральных частиц разная, из-за чего в плазме различают температуру электронов  $T_e$ , температуру ионов  $T_i$  и атомную температуру  $T_0$ . Обычно температуру этих трех составляющих исходит из неравенства  $T_e \gg T_i > T_0$ . Очень большая разница между температурами электронов и ионов объясняется большим различием в величине массы электронов и ионов. Газовый разряд создается и поддерживается внешним источником электроэнергии, который передает ее непосредственно электронам плазмы. Ионы приобретают свою энергию от электронов путем столкновений с ними. Однако при



каждом столкновении вследствие большой разницы в массе легкий электрон передает иону лишь небольшую часть своей кинетической энергии и отскакивает от него. Для полной передачи энергии электрон должен много раз столкнуться с ионами. Отдавая энергию при столкновении, одновременно электрон приобретает энергию от источников электрического тока, питающего разряд. Поэтому в газовом разряде обычно температура электронов превышает температуру ионов [47].

Одним существенным недостатком при плазменном нанесении покрытий из порошков несмотря на высокую температуру плазмы – это проблематичность равномерного и полного плавления всего напыляемого материала. Объясняется это тем, что большинство неметаллических материалов имеют низкую теплопроводность, и поэтому частицы таких материалов медленно нагреваются в плазме [47].

Для того чтобы ввести порошок в плазму, его переводят во взвешенное состояние в потоке транспортирующего газа. Затем этот поток вместе с порошком вдувают в плазму, в результате чего образуется двухфазный поток, состоящий из плазмы, в которой распределены частицы конденсированного вещества. Под действием сил инерции и газодинамических сил частицы порошка проникают внутрь струи плазмы, нагреваются и ускоряются в ней.

Эффективность использования энергии плазмы при нанесении покрытий порошком во многом определяется конструкцией плазмотрона. При распылении проволоки конструктивные особенности плазменного распылителя влияют на теплофизику процесса в гораздо меньшей степени. В целом распыление проволоки имеет более высокие показатели по производительности и использованию энергии, а также по стабильности напыления, поскольку распыление наступает только тогда, когда теплообмен между плазмой и проволокой приводит к ее плавлению. Поэтому в случае нанесения покрытий распылением проволоки или стержней свойства покрытия имеют высокую стабильность [48].

Плазменную струю широко используют в качестве источника нагрева распыления и ускорения частиц при напылении покрытий. Обладая высокой скоростью истечения и температурой, она обеспечивает возможность напыления практически любых материалов.

Плазменную струю получают различными способами:

- Дуговой подогрев газа
- высокочастотный индукционный
- электрический взрыв
- лазерный нагрев
- и др.

Обобщенная схема процесса плазменного напыления покрытия приведена на рисунке 1.8. При плазменном напылении возможна как радиальная, так и осевая подача распыляемого материала в виде порошка или проволоки (в нашем случае, порошка). Используют различные виды плазменных струй: турбулентные, ламинарные, дозвуковые и сверхзвуковые, закрученные и незакрученные, осесимметричные и плоско симметричные, непрерывные и импульсные и т.д. В настоящее время еще не найдены решения, позволяющие широко использовать ламинарные струи для напыления. Трудности связаны, главным образом, с подачей порошка.

При порошковых способах напыления особенно большое значение имеет преобразование мощности дуги в тепловую мощность плазменной струи. Наибольшая эффективность нагрева газа будет происходить при максимальных значениях напряженности столба дуги и его длины. Подача порошков осуществляется в радиальном направлении в различные участки плазменного распылителя. Введение порошка в плазменную струю производится ниже среза сопла или непосредственно в сопло. Наиболее эффективна подача в сопло выше расположения в нем анодного (или катодного) пятна.

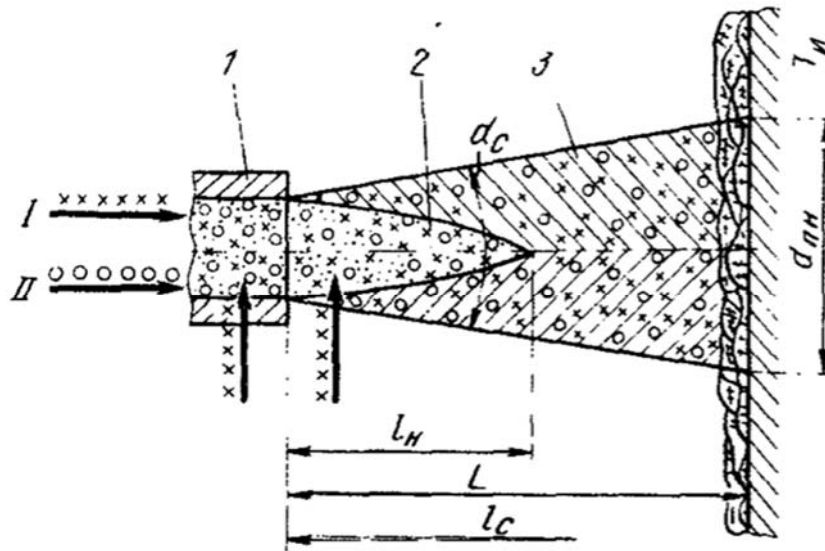


Рисунок. 1.8. Обобщенная схема процесса плазменного напыления покрытий: 1-плазмообразующее сопло; 2 – ядро плазменной струи – начальный участок  $l_n$ ; 3 – основной участок плазменной струи  $l_c$ ; I – подача распыляемого материала; II – подача плазмообразующего газа [48].

На практике применяют большое количество различных установок, которые можно классифицировать по следующим признакам:

- по способу получения плазмы
- по способу защиты процесса
- по давлению в камере
- по регенерации газа

Для плазменного напыления используют в основном дуговые плазменные распылители, ВЧ- и СВЧ-плазматроны, а также некоторые другие находятся в стадии разработки и совершенствования.

Данный метод напыления обладает несколькими преимуществами:

1. Объекты различных размеров подвергаются возможному покрытию: мосты, суда, трубопроводы, строительные конструкции, котлы, коленчатые валы, лопадки турбин, пресс-инструмент и др.
2. Диапазон толщины покрытия варьируется от 0,01 до 10 и более миллиметров.
3. Для покрытий допускается заданная пористость (от нуля до 30 и более процентов).
4. Материалами для покрытий могут служить те, у которых имеется точка плавления.
5. В качестве подложки используют дерево, стекло, пластмассы, керамика, композиционные материалы, металлы.
6. Нанесение покрытий может производиться в условиях широкого диапазона состава, температуры, давления среды — от динамического вакуума в специальной камере и атмосферы воздуха до подводного напыления.
7. Благодаря фильтрам сухого и мокрого типа, которыми снабжают системы удаления запылённого воздуха, полностью улавливается пыль, таким образом поддерживая экологичность метода.

Перспективность плазменного нанесения определяется совокупностью следующих качеств:

1. Осаждение пленок металлов и диэлектриков, сплавов и композиционных соединений происходит без изменения стехиометрического состава, если температуры распыляемой мишени и подложки остаются достаточно низкими.

2. Поскольку процесс распыления не предусматривает расплавление материала, можно получать пленки тугоплавких материалов, а также неплавящихся материалов.

3. Регулировкой состава энергетических ионов и газовой среды во время нанесения можно изменять свойства получаемых пленок, контролировать и управлять их стехиометрией.

4. Подложку и растущую пленку можно очищать до начала процесса, в процессе и после окончания процесса нанесения ионной бомбардировкой.

5. Пленки имеют лучшую адгезию, чем пленки, полученные другими методами в силу высокой энергии распыленных частиц, поступающих на подложку. Высокая энергия обеспечивает получение плотных пленок [49].

#### **1.4.4 Метод газодинамического напыления**

Сущность традиционных газотермических методов нанесения покрытий заключается в необходимости нагрева дисперсного материала до температуры плавления или выше, ускорения и переноса его до напыляемой поверхности высокотемпературными струями [50]. В результате происходят сложные физико-химические процессы, включающие в себя реакции окисления, выгорания мелкодисперсных порошков, разложенные ряда материалов. Таким образом, наряду с позитивными процессами в этом случае реализуется и негативные, связанные с использованием высокотемпературных потоков газа или плазмы [50]. К настоящему времени предложены и реализуются подходы, позволяющие

уменьшить влияние негативных факторов на физико-технические характеристики покрытий и связанные в основном с оптимизацией процессов газотермического напыления (рис. 1.9) [50].

Метод «холодного» газодинамического напыления (ХГН) позволяет решить эту важную проблему принципиально иным путем, используя в качестве основной не тепловую, а кинетическую энергию напыляемых частиц, ускоряемых холодным газом, и тем самым нивелировать негативные высокотемпературные эффекты [50].

Сущностью технологии ХГН является то, что покрытия формируются из нерасплавленных высокоскоростных частиц размером 50-0,01 мкм, ускоряемых в сверхзвуковых аэродинамических установках до скорости 1000м/с и более, при температуре рабочего газа существенно ниже температуры плавления материала частиц [50].

Следовательно, отличительна особенность технологии ХГН (в сравнении с плазменной, газоплазменной, детонационной) состоит в том, что основным энергетическим источником формирования покрытий является кинетическая энергия напыляемых частиц, сообщаемая им сверхзвуковым потоком рабочего газа, что обеспечивает получение покрытий с минимальными температурными напряжениями без сквозных пор и микротрещин и обуславливает высокие электропроводящие, антикоррозийные и прочностные (адгезионно-когезионные) свойства.

Процесс адгезионного взаимодействия частицы с подложкой при газодинамическом напылении можно рассматривать в рамках подхода, широко используемого при анализе газотермического напыления. Однако следует учитывать, что при газодинамическом напылении более значительно, чем в газотермических методах, влияние кинетической энергии частиц, приводящее к некоторым существенным отличиям взаимодействия холодных и расплавленных частиц, характерных для газотермических методов напыления.



Рисунок 1.9 – Пример газодинамического напыления детали [51].

Так температура в контакте «частица—подложка» в случае холодных частиц будет зависеть от тепловыделения в зоне интенсивной пластической деформации, что несущественно при взаимодействии с подложкой расплавленных частиц. На адгезионное взаимодействие существенное влияние оказывает также упругая разгрузка, происходящая после прекращения пластической деформации. Для расплавленных частиц такой проблемы практически не существует [50].

Отличительной особенностью метода ХГН является возможность получения покрытий при температуре струи 0-500°C, меньшей температуры плавления материала частиц. В связи с этим отсутствуют эффекты высокотемпературного окисления, испарения, плавления, кристаллизации, газовыделения и т.д., характерные для газотермических методов [52]. К преимуществам метода относятся [50]:

- Возможность использования порошков с размером менее 30-50мкм, в том числе ультрадисперсных, что приводит к улучшению качества покрытия: увеличивается его плотность, уменьшается объем микропустот. Структура становится более однородной. Появляется возможность уменьшить толщину покрытия;
- отсутствие существенного нагрева частиц и связанных с ним процессов высокотемпературного окисления, фазовых переходов, что позволяет получать покрытия со свойствами, близких к свойствам материала исходных частиц, а также композиционные покрытия из механической смеси порошков, значительно различающихся по физико-термическим свойствам;
- отсутствие существенного термического воздействия на обрабатываемое изделие, что позволяет наносить покрытия на подложке из нетермостойких материалов;
- простота технической реализации и улучшение безопасности работ в связи с отсутствием высокотемпературных струй.



### 1.4.5 Метод ударного воздействия

Процесс обработки наноструктурного титанового имплантата, методом ударного воздействия (рисунке 1.10) заранее подготовленную верхнюю часть имплантата-2 сопрягают с крепежным элементом -1 в виде стрежня и проводят погружение в рабочей камере -5 [53]. Следующий шаг - это создание отрицательного давления в камере (вакуумирование). Для того, чтобы избавиться от микробов на пористом покрытии имплантата используют инфракрасное и ультрафиолетовое излучение. Данная обработка позволяет наилучшим образом стерилизовать покрытие. После этого емкость для жидкости-3 заполняется лекарственным препаратом «Ляпис» (5%-й раствор  $\text{AgNO}_3$ ). В конечном итоге закреплённый протез опускается в данный препарат и, происходит насыщение эндопротеза лекарственным веществом. Следом проводят механическую обработку методом ударного воздействия. Данный способ обработки провоцирует процесс заполнения пор пористого покрытия - лекарственным веществом. Если размер пор слишком мал, то ударное воздействие производят максимально допустимым, все зависит от технологичности устройства. Экспериментально было показано, что при частоте воздействия около 100 герц, поры не заполняются должным образом. Данный показатель варьируется в пределах 65-75% [53].

Таким образом, данная технология обработки эндопротеза позволяет создать пористое антибактериальное покрытие, насыщенное лекарственным препаратом. Данный метод имеет ряд преимуществ. Создаётся антибактериальная среда, увеличивается капиллярный эффект нанопор, повышается остеоинтеграция эндопротеза с костью человека.

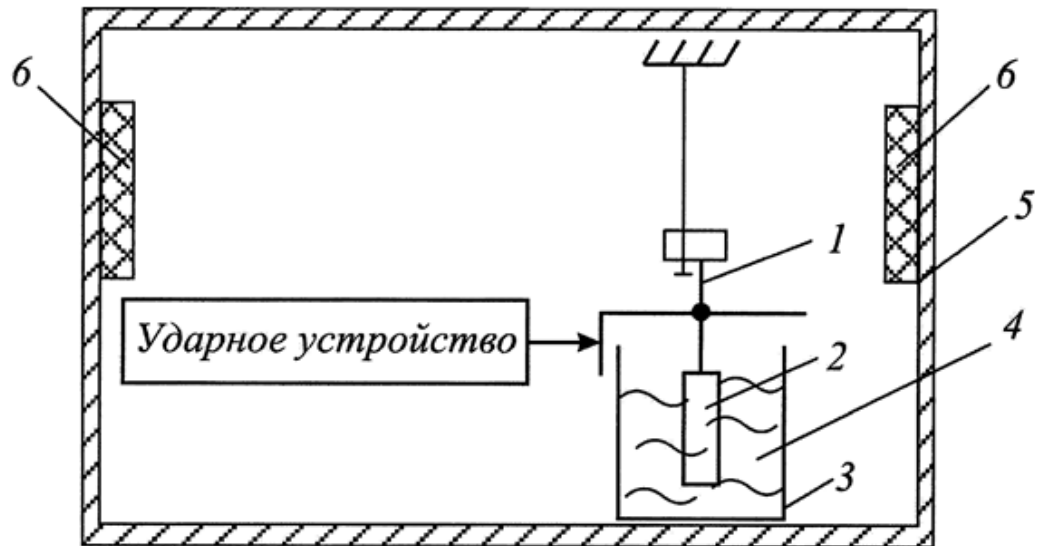


Рисунок 1.10 – Пошаговый процесс обработки наноструктурного титанового имплантата. 1- крепежный элемент, 2 - эндопротез, 3 - сосуд, 4 - лекарственный препарат, 5- рабочая камера, 6 - (ИК, УФ) излучение [53].

#### 1.4.6 Метод нанесения серебро содержащего биопокрyтия

Данный метод осуществляется с помощью предварительной обработки поверхности имплантата с помощью струйной обработки порошком электрокорунда. Далее осуществляют плазменное напыление титанового подслоя на поверхность титана (рис. 1.11) [54].

После этого осуществляется плазменное напыление порошка гидроксиапатита. Полученное серебросодержащего биопокрyтие проводят имплантацией ионов серебра на установке ионного легирования. Полученные промышленным способом кристаллы  $\text{AgNO}_3$  помещают в камеру испарения источника ионов установки ионного легирования [54].

Вытягивающийся из источника ионный ( $\text{Ag}^+$ ) пучок фокусируется, ускоряется и попадает на поверхность гидроксиапатитового покрyтия титановых имплантатов, которые закреплены на барабане в приемной камере.

Данного способа нанесения позволяет получать покрyтия с развитой морфологией, с антимикробными свойствами, которые обусловлены комплексом терапевтических свойств,: широким антибактериальным спектром в отношении патогенной флоры, в том числе устойчивой к антибиотикам; сложностью вырабатывания у патогенных микроорганизмов защитных механизмов к действию ионов серебра; хорошо выраженным ранозаживляющим действием, что будет способствовать быстрой и надежной остеоинтеграции имплантата с биологическими тканями за счет наименьшего процента их отторжения [54].

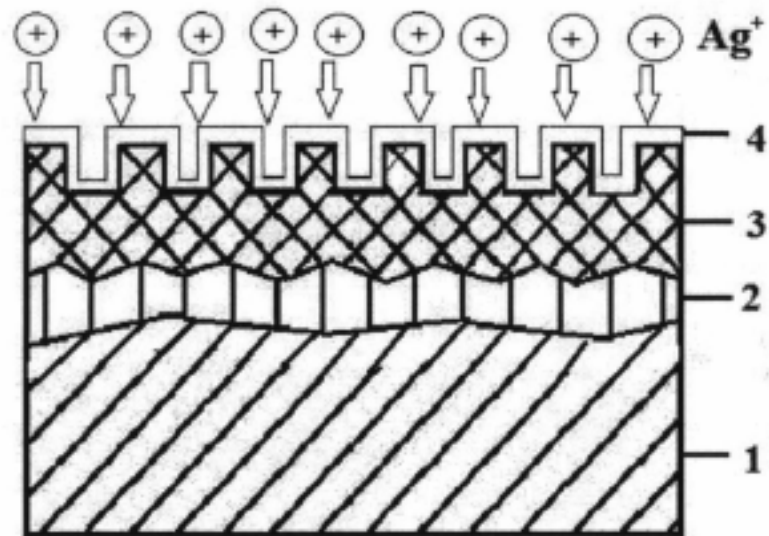


Рисунок 1.11 – Схема технологии формирования и поперечное сечение серебро содержащего биопокрyтия на поверхности гидроксиапатитового покpытия титанового имплантата, состоящего из плазмонапыленных слоев титана, где 1 – титановая основа имплантата, 2 – плазмонапыленный титановый под слой, 3 – слой плазмонапыленного порошка гидроксиапатита, 4 – серебро содержащий слой [54].

#### **1.4.7 Метод получения пористого трехслойного биоактивного покрытия**

На титановую основу 1 (рис. 1.12) первым слоем напыляют Ti дисперсностью 3-6 микрометра на дистанции 60-80 миллиметра и толщиной 5-10 микрометра. После этого наносят второй слой 3 Ti с дисперсностью 50-100 мкм, дистанция 100 мм, толщина 50-100 мкм. Третий слой 4 состоит из механической смеси титана и гидроксиапатита с соотношением 20 на 40 процента, дистанция 80 мм и толщина покрытия 10-20 мкм. Для изготовления четвертого слоя покрытия используют смесь порошка гидроксиапатита (ГА) и фторгидроксиапатита в соответствии 2/3 от общей массы состава [55].

Для того чтобы получить покрытие, соответствующее всем нормам, оптимальной морфологией и однородностью производят плазменное напыление гидроксиапатита, в следствии чего происходит диспергирование.

Как показывает практика, аналогичное напыление порошком фторгидроксиапатита не приведёт к нужному результату. Данное напыление не будет способствовать прорастанию костной ткани в структуру пористого покрытия [55].

При использовании порошка фторгидроксиапатита в качестве побочного элемента биоактивного обязуется достаточное количество кроветворных клеток и меньше стромальных. Следовательно, можно полагать, что данный фактор способствует построению костной ткани и остеоинтеграции [56].

После этого проводят предварительную подготовку эндопротеза, с помощью струи электрорунда с размером частиц 100-200 мкм под давлением 6,5 атмосфер [57].

Затем производят ультразвуковое обезжиривание. Протезы, прошедшие воздушно-абразивную обработку, кладут в ванну со специальным раствором. Данное обезжиривание снижает загрязненность имплантата от остаточных органических веществ.

После обработки изделия проводят послойное плазменное напыление из титана VT1-00. Послойное плазменное напыление покрытий осуществляли в атмосфере в струе защитного газа аргона. Напыление последних слоев проводили при токе плазменной дуги 450-500А, с дистанцией напыления 100 мм. С помощью данного метода можно получить пористое биоактивное покрытие с рядом положительных качеств, а именно: развитая морфология, однородная поверхность и способность быстрой и надежной интеграции в костную ткань.

#### **1.4.8 Метод напыления абразивными частицами**

Данный метод представляет собой создание трехмерного капиллярно-пористого покрытия толщиной не более одного миллиметра с биоактивным верхним слоем [58].

Титан марки VT1-00 использовали для подложек в виде цилиндров диаметром 9 миллиметров и длиной 100 мм и в виде проволоки диаметром 1,2 мм для напыления трехмерного капиллярно пористого Ti покрытия со средней пористостью 45%.

Перед напылением поверхность всех подложек подвергали обработке абразивными частицами  $Al_2O_3$  со средним размером 700 мкм. Половину подложек дополнительно обработали стеклянными шариками со средним диаметром 120 мкм.

Трехмерное капиллярно пористое титановое покрытия изготавливали на универсальной плазменной установке УПУ-3д дуговым плазмотроном постоянного тока.

После предварительной форвакуумной откачки в камере заполненной газом(аргоном) проводили процесс напыление ТКП.

С помощью плазменной струи подогревали поверхность титановых подложек и только потом производили нанесение покрытия.

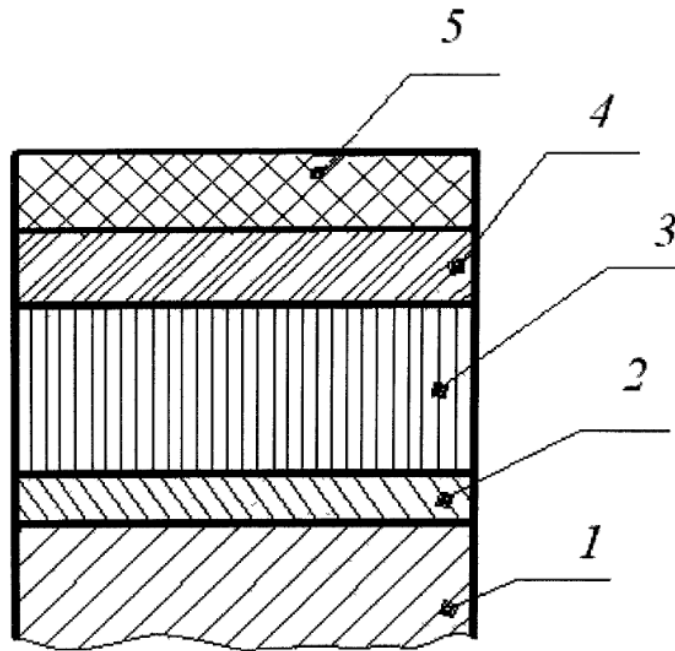


Рисунок 1.12 – Схема нанесения слоев [55].

Температуру подогрева повышали за счет увеличения времени воздействия плазменной струи, 0, 2, 5, 8, 12 и 16 с.

Структура трехмерного капиллярно пористого покрытия в основном состоит из гребней и впадин. Чтобы решить данную проблему используют пластмассу марки Meltifast. Данным материалом заполняют поры и в конечном итоге покрытия будут нагружаться и сдвигаться в последовательном порядке.

После выше сказанного проводят испытание на сдвиг. Для начала напыленные цилиндрические заготовки из титана разрезают на несколько образцов.

В центрирующую втулку помещают матрицу с уже обработанной подложкой. После этого производят нагружение с помощью пуансона.

На рисунке 1.13 можно увидеть структуру границы между подложкой и покрытием.

Таким образом, с помощью предварительного напыления абразивным частица, удаётся достичь максимальную сдвиговую прочность трехмерного капиллярно-пористого покрытия титана.

#### **1.4.9 Метод получения биоактивного кальций-фосфатные пористые покрытия покрытие на имплантате из титана**

В данном методе покрытия наносятся на внутрикостные имплантаты, произведённые из Ti. Данные изделия были произведены с помощью многократного прессование и деформации формы. Далее производили прокатку, вместе с дорекристаллизационным отжигом. Размер мельчайших компонентов(зёрен) составлял не менее 90 нанометров.



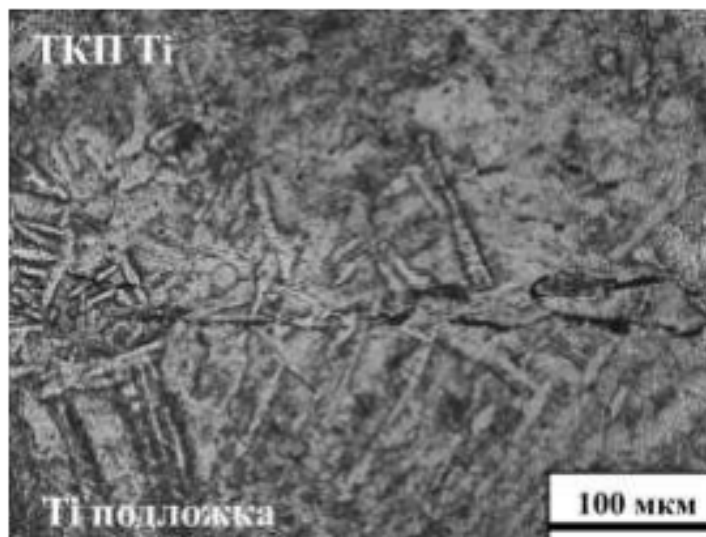


Рисунок 1.13 – Структура границы между подложкой и покрытием при напылении на подложку [58].

Получение биоактивного покрытия происходило следующим образом [59].

- пескоструйная обработка;
- травление металла;
- нанесение кальций-фосфатного покрытия.

С помощью профилметра определяли шероховатость исследуемой поверхности.

На рисунке 1.14 можно увидеть ярко выраженную морфологию металла. Ее удалось достичь после пескоструйной обработки и последующей микроскопии. Для того чтобы повысить шероховатость поверхности изделия использовали порошок корунда (крупной фракции).

Следующий этап метода заключается в химическом травлении протеза. Данное действие позволяет создать многоуровневую пористую структуру (35-55%). На рисунке 1.15 можно увидеть поры размером 1-2 микрометра.

Для того чтобы имплантаты имели биологические и оптимальный остеointеграционные свойства, на них наносили кальций-фосфатные покрытия, состоящие из гидроксиапатита, фосфорной кислоты и кальция. Данные пористые покрытия имеют высокую биосовместимость, пористость (45%) и шероховатость [60]. Структура поверхности не имеет дефектов: сколов и трещин. Таким образом, можно сказать, что кальций-фосфатные пористые покрытия обладают последующим заживляющим эффектом и способствуют интеграции в костную ткань [61].

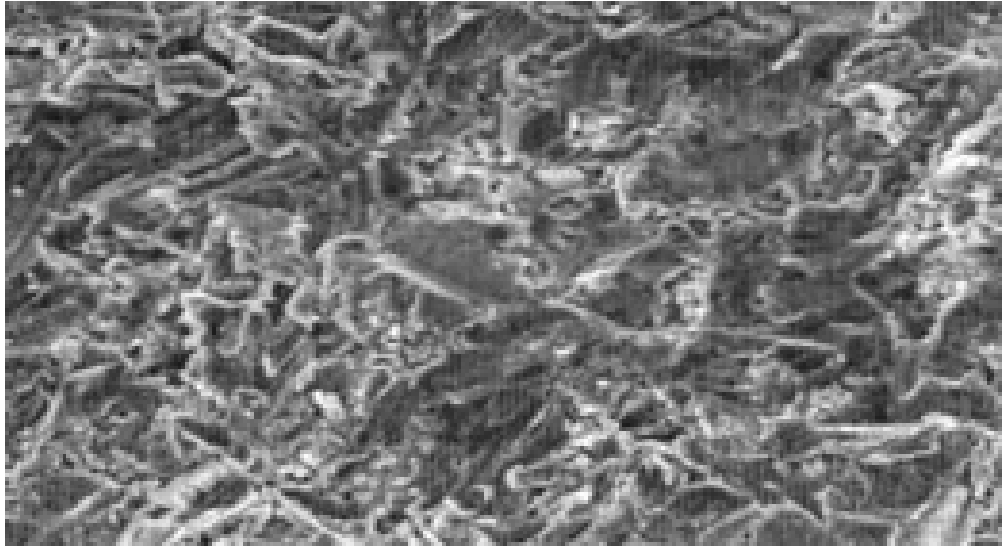


Рисунок 1.14 – Структура металла после пескоструйной обработки [59].

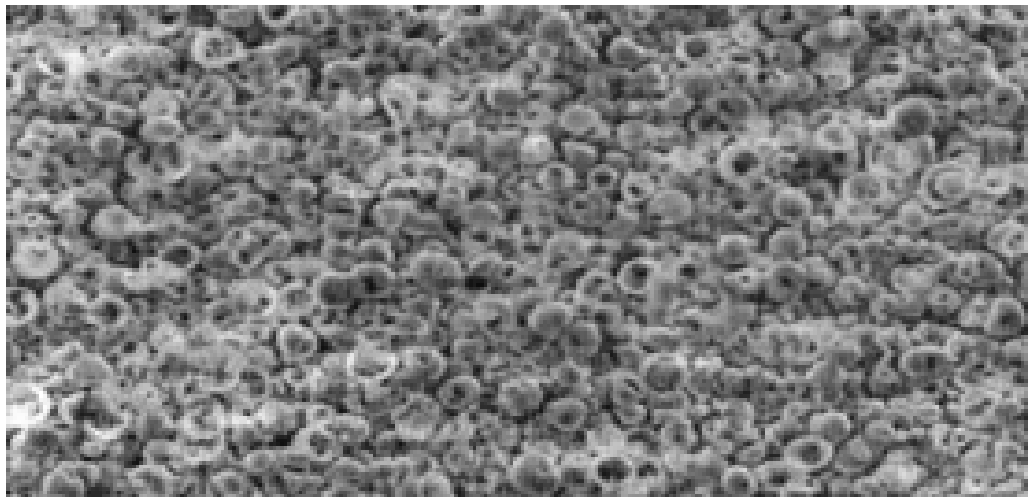


Рисунок 1.15 – Образовавшиеся поры после химического травления металла [59].

#### **1.4.10 Получение пористых металлических каркасов и покрытий с применением порообразователя**

Данный метод разработанный компанией DePuy позволяет получить пористые металлические каркасы и покрытия на эндопротезах тазобедренного сустава (рис. 1.16) [62].

На рисунке 1.17 продемонстрирована схема получения данного покрытия. Порошок титана (от примерно 32 мкм до примерно 45 мкм и NaCl (от 250 мкм до примерно 300 мкм) смешивали в соотношении примерно 25:75 Ti:NaCl по объему. Добавляли воду после обратного осмоса в количестве, соответствующем примерно 700 мкл на 100 см<sup>3</sup> смеси Ti: NaCl. Смесь помещали в форму и прессовали в сырое каркас при давлении прессования 45 фунтов на квадратный дюйм. Сырой каркас помещают на водяную баню до растворения NaCl. Полученный металлический каркас подвергают спеканию при температурах от 1200 до 1700°C с различным временем выдержки. Структуры из спеченного металлического пористого изделия имели пористость около 65%. Предел текучести при сжатии и предел текучести при изгибе составили 77 МПа и 196 МПа соответственно [62].

#### **1.5 Производство изделий из сплавов на основе титана по аддитивным технологиям (АТ)**

В последнее время для создания пористых покрытий стали использовать аддитивные технологии [62-66].

3D печать металлических изделий имеет множество преимуществ, самое главное – это возможность создавать изделия сложных форм с большей экономической эффективностью по сравнению с традиционными методами (рис. 1.18). Однако, как и любая развивающаяся технология, данная технология имеет ряд ограничений и недостатков, над решением которых бьются ученые и инженеры

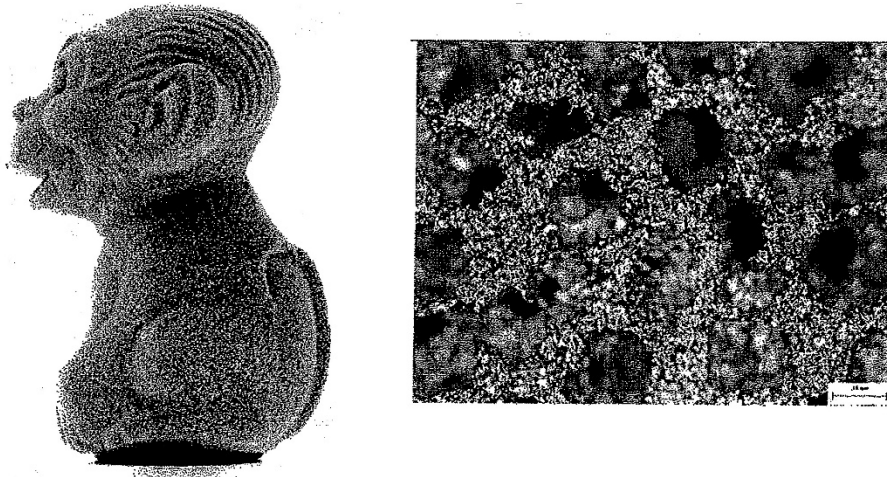


Рисунок 1.16. Структура пористого изделия из спеченного металлического порошка [62]

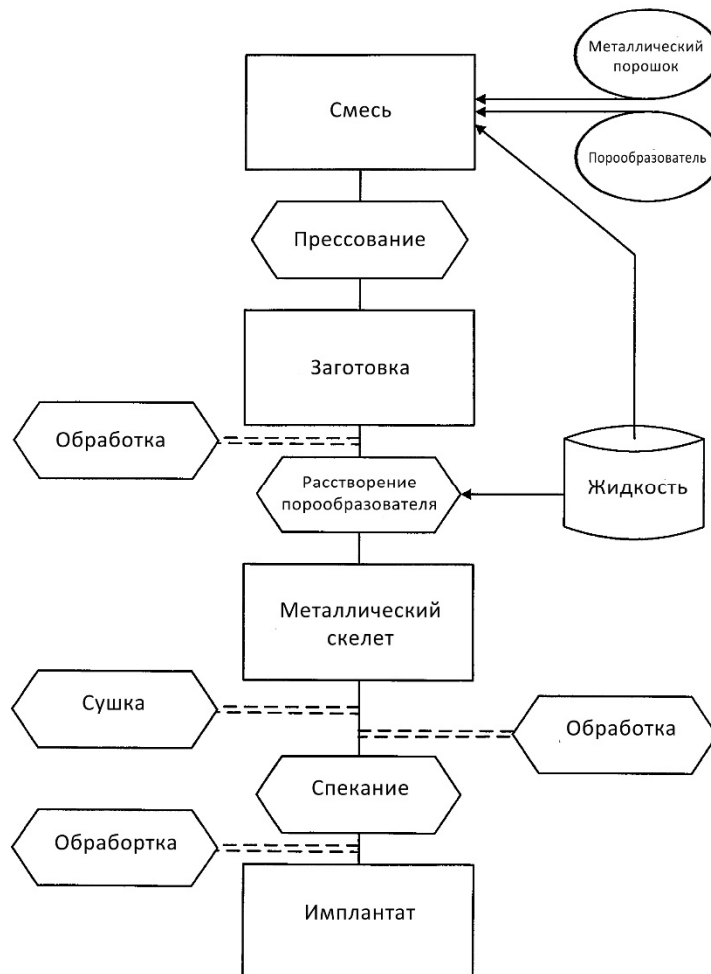


Рисунок 1.17. Схему процесса изготовления пористой подложки [62]

во всем мире. Одной из таких сложностей – управление нагревом и скоростью охлаждения материала. Так как материал нагревается локально (относительно всего изделия), создается температурный градиент (вызванный высокой скоростью охлаждения), могут образовываться сегрегации легирующих элементов и другие дефекты структуры [67-71]. Так как изделие состоит из множества слоев, следует учитывать цикличность нагрева, другими словами, нужно понимать какое влияние оказывает повторный нагрев обработанного слоя. Соответственно следует учитывать данные факты, влияющий на формирование структуры и получаемых свойств.

Кроме ряда научно-технических проблем в аддитивном производстве существуют проблемы со стандартизацией. Так как данная индустрия находится на начальном этапе развития разработка стандартов ведется, как в России, так и за рубежом [72, 72]. Неполнота сертификационных испытаний накладывает ограничение на применение в некоторых областях, например, авиации, где сертификационные испытания изделий – один из важнейших этапов разработки.

### **1.5.1 Современные методы 3D-печати металлических изделий.**

#### **Термины и определения**

Существует достаточно большое количество технологий 3D-печати для металлических изделий. Все аддитивные технологии имеют в себе следующие, основные, этапы [30]:

- 1) Создание исходного материала (порошки, гранулы, полимеры, металлические проволоки и т.д.);
- 2) Создание компьютерной объемной модели;
- 3) Печать
- 4) Финишная обработка

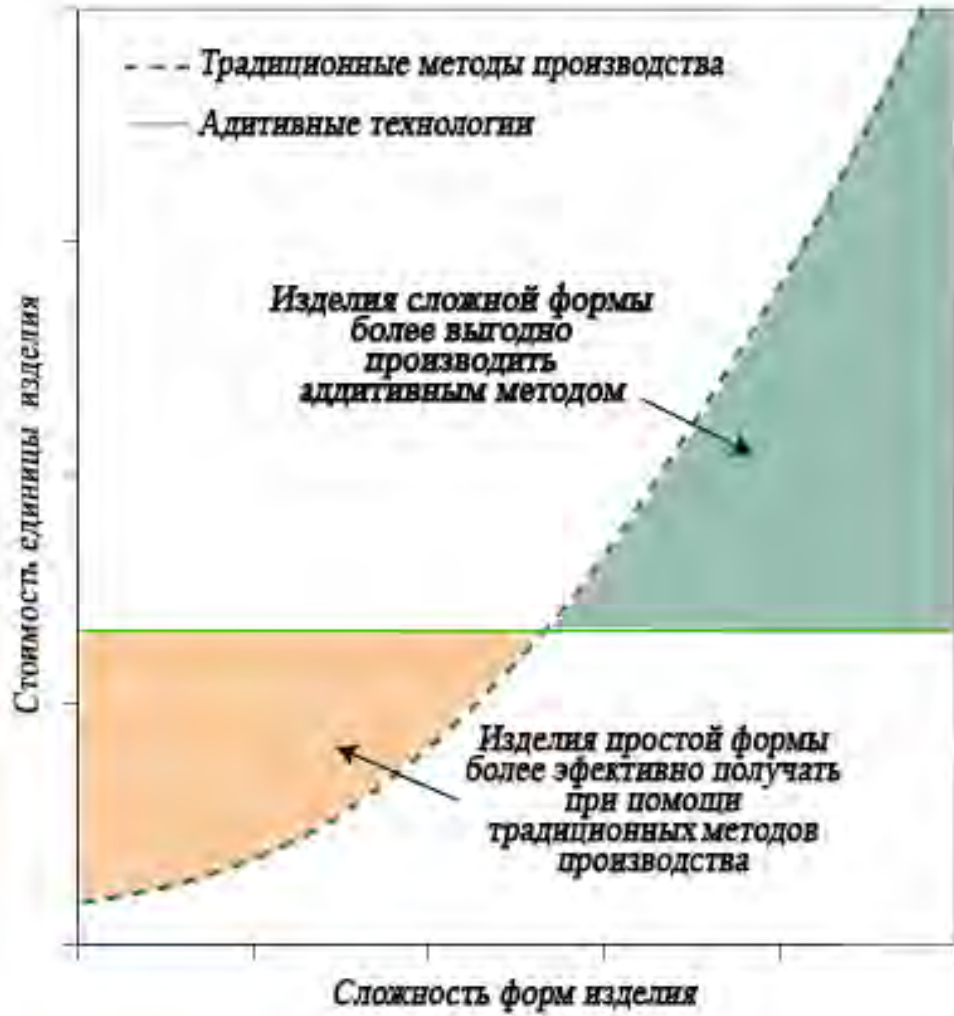


Рисунок 1.18 – Экономический фактор при производстве изделий [72].

3D-принтер – это печатное оборудование для создания высокоточных макетов и изделий по образцам трехмерных виртуальных моделей. Принцип действия таких аппаратов заключается в послойном «выращивании» заданного объекта из различных рабочих материалов (полимеров, пластикатов, смол, металла, целлюлозы, керамики) [73-76].

Технологии 3D-печати металлических изделий классифицируют по:

- Типу используемого материала (порошок, проволока, гранулы)
- Типу термического воздействия (Powder Based Fusion или Direct energy deposition)
- Другим технологическим характеристикам

Но самым принципиальным различием, по которому можно разделить все аддитивные технологии на два основных класса - это метод формирования слоя. В технологии первого класса слой рабочего материала создается по всей площади рабочей камеры, т.е. сначала весь объём камеры заполняют материалом, и по окончании обработки готовая деталь находится внутри объема неиспользованного рабочего материала и наносится новый слой материала, Powder Based Fusion [77-78]. В технологии второго класса сначала наносится материал (локально), а после его точно подвергают спеканию с предыдущим слоем, т.е. порошок изначально подается локально, в то место где будет происходить термическая обработка, Direct energy deposition [79-86].

### **1.5.2 Формирование структуры и свойств изделий из титана и его сплавов, полученных по АТ**

Сплав Ti-6Al-4V – один из самых распространённых и широко применяемых титановых сплавов, как для традиционного производства, так и для 3D печати. Ti-6Al-4V широко применяется в аддитивной технологии в виде порошка сферической формы (рис.1.19), реже в виде проволок.



Авторами работ [10-12] изучалась микроструктура различных заготовок и изделий, полученных при помощи аддитивного производства. Механические свойства полуфабрикатов из титановых сплавов, созданных при помощи 3D-печати, в исходном состоянии и после различных режимов термической обработки представляют особый интерес.

В исходном состоянии после 3D-печати микроструктура состоит в основном из мартенситной  $\alpha'$ -фазы. Это видно по уширению  $\alpha$ -Ti-пииков и практическому отсутствию  $\beta$ -Ti-пииков на дифрактограмме, соответствующей исходному состоянию (рис. 1.20 а), что свидетельствует о пересыщенности  $\alpha'$ -твердого раствора. После термической обработки уширение  $\alpha'$ -пииков исчезает, появляются выраженные пики, соответствующие  $\beta$ -Ti фазе (рис. 1.20 б). Таким образом, термическая обработка, включающая в себя отжиг при  $T = 900^\circ\text{C}$ , охлаждение в печи и повторный отжиг при  $T = 700^\circ\text{C}$ , приводит микроструктуру в равновесное двухфазное состояние [88, 90-32].

В таблице 1.3 приведены результаты локальных измерений химического состава, полученные с помощью энергодисперсионного микрорентгеноспектрального анализа. Видно, что метод СЛС обеспечивает высокую химическую однородность в объеме заготовки.

Таблица 1.3 – Результаты EDX-анализа прутка в исходном состоянии, полученного методом СЛС из сплава VT6 [88]

| Торец прутка | Содержание элементов, вес. % |         |           |
|--------------|------------------------------|---------|-----------|
|              | Al                           | Ti      | V         |
| Условно верх | 6.40±0.1                     | 89.93±1 | 3.67±0.12 |
| Условно низ  | 6.26±0.1                     | 90.10±1 | 3.65±0.12 |

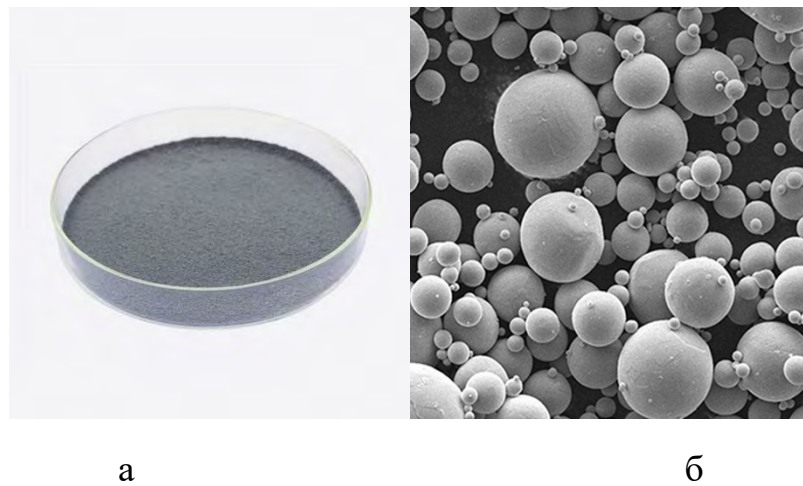


Рисунок 1.19 – Порошковый Ti-6Al-4V: а) внешний вид порошка; б) внешний вид частиц порошка [93].

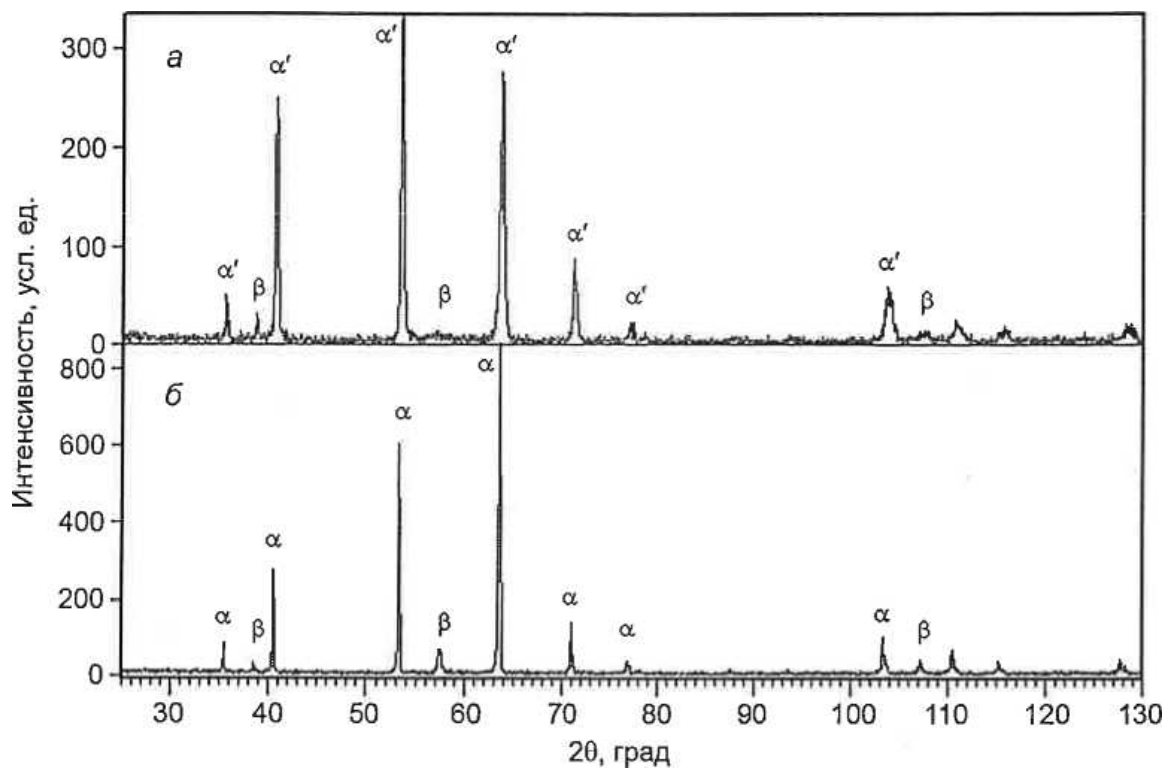


Рисунок 1.20 – Диффрактограммы прутка, полученного методом SLM из сплава ВТ6:

*а* – исходное состояние; *б* – состояние после термической обработки [88]

В таблице 1.4 представлены механические свойства на растяжение образцов, вырезанных из отожженного прутка, полученного методом СЛС, и отожженного сплава ВТ6, полученного обычным литьем. Сравнение показывает, что прочность материала, полученного методом СЛС, соответствует прочности литого сплава, а пластичность существенно выше. Последнее может быть объяснено меньшими размерами микроструктурных составляющих, которые были получены при СЛС в результате быстрого охлаждения. В случае обычного литья скорость охлаждения слитка существенно меньше, что приводит к сильному росту  $\beta$ -зерен [94].

Таблица 1.4 – Механические свойства термически обработанного прутка, полученного методом СЛС из сплава ВТ6, в сравнении со свойствами термически обработанного сплава ВТ6, полученного обычным литьем [88, 95]

| Метод получения + ТО                     | 20°C         |                      |                  | 400°C        |                      |                  |
|--|--------------|----------------------|------------------|--------------|----------------------|------------------|
|  | $\delta$ , % | $\sigma_{0,2}$ , МПа | $\sigma_b$ , МПа | $\delta$ , % | $\sigma_{0,2}$ , МПа | $\sigma_b$ , МПа |
| СЛС + отжиг: 900°C (1 ч) + 700°C (2 ч)   | 15           | 855                  | 988              | 15           | 414                  | 644              |
| Литье + отжиг: 955°C (1 ч) + 620°C (2 ч) | 5-8          | 855-900              | 935-970          | -            | -                    | -                |

Изучение деформационного рельефа показало, что более интенсивно деформация развивается в  $\beta$ -фазе, которая мягче  $\alpha$ -фазы. Это приводит к несовместности деформации между  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазой и зарождению трещин между ними (рис. 1.21 а, б). Разрушение имеет преимущественно вязкий характер (рис. 1.21 в). Влияние слоев, сформировавшихся в ходе СЛС, на развитие деформации и разрушение не обнаруживается.

Таким образом, метод СЛС обеспечивает получение химически однородного прутка со структурой, состоящей в основном из мартенситной  $\alpha'$ -фазы. Термическая обработка, включавшая в себя двухстадийный отжиг при температурах  $(\alpha+\beta)$ -фазовой области, приводит материал в термодинамически равновесное двухфазное состояние.

Изучение механических свойств на растяжение и деформационного рельефа поверхности образцов, деформированных при комнатной температуре, показывает, что механизмы деформации и механическое поведение материала, полученного методом СЛС и подвергнутого последующей термической обработке, соответствуют литому сплаву ВТ6 в термически обработанном состоянии [96]. Влияние слоев, сформировавшихся в ходе СЛС, на развитие деформации и разрушение не выявляется, что свидетельствует о высокой когезионной прочности между слоями, соответствующей прочности обычного материала [88, 97, 98].

В работе [87] были исследованы усталостная прочность и механизмы разрушения образцов из сплава Ti-6Al-4V, полученных методом СЛС. Цилиндрические заготовки для образцов были выращены с использованием порошка титанового сплава CL41TiELI (аналог сплава ВТ6) фракцией 20-45 мкм (фирма Concept Laser, Германия). Параметры лазерного воздействия: мощность 89 Вт, скорость перемещения лазера 850 м/с, диаметр пятна лазера 150 мкм, толщина сплавляемого слоя 30 мкм. Заготовки выращивались под углами  $90^\circ$  и  $45^\circ$  к платформе построения в среде аргона с последующим отжигом в вакууме при  $850^\circ\text{C}$ , 1ч.

Особенности технологии СЛС (сплавление слоя порошка по квадратам с постоянным, установленным перекрытием) обусловили клетчатую морфологию структуры сплава (рис. 1.22 а). В некоторых участках материала наблюдали одиночные поры округлой формы средним размером 60 мкм (рис. 1.22 б).

Образование пор связано со спецификой плавления тонкого слоя порошка под воздействием лазерного излучения; при этом поры могут возникать как внутри зон плавления, так и по линиям сплавления лазерных треков. При примерно сопоставимых значениях предела прочности образцов обоих способов выращивания у образцов, построенных под углом  $45^\circ$ , относительное удлинение примерно вдвое выше (табл. 1.5).

Таблица 1.5 – Механические свойства образцов из сплава CL41TiLi, выращенных методом СЛС под различными углами к платформе построения [87]

| Угол построения, град. | Предел прочности, МПа | Относительное удлинение, % |
|------------------------|-----------------------|----------------------------|
| 90                     | 1100-1200             | 3-5                        |
| 45                     | 870-1160              | 8,8                        |

Результаты циклических испытаний показали, что образцы, выращенные вертикально, имеют ограниченный предел выносливости, равный 270 МПа (число циклов до разрушения  $N_p = 3 \cdot 10^5$ ), а при выращивании образцов под углом  $45^\circ$  предел выносливости материала на базе  $10^7$  циклов составил 550 МПа. Более высокая усталостная прочность образцов, выращенных под углом  $45^\circ$  к платформе, связана с их более высокой пластичностью. С учетом результатов [87] можно отметить, что сплав, выращенный методом СЛС под углом  $45^\circ$ , имеет циклическую прочность на уровне деформированного сплава, полученного по традиционной технологии.

Усталостное разрушение образцов во всех случаях происходило по вязкому механизму. Изображение поверхности излома образца, выращенного в вертикальном направлении и разрушившегося при максимальном напряжении в

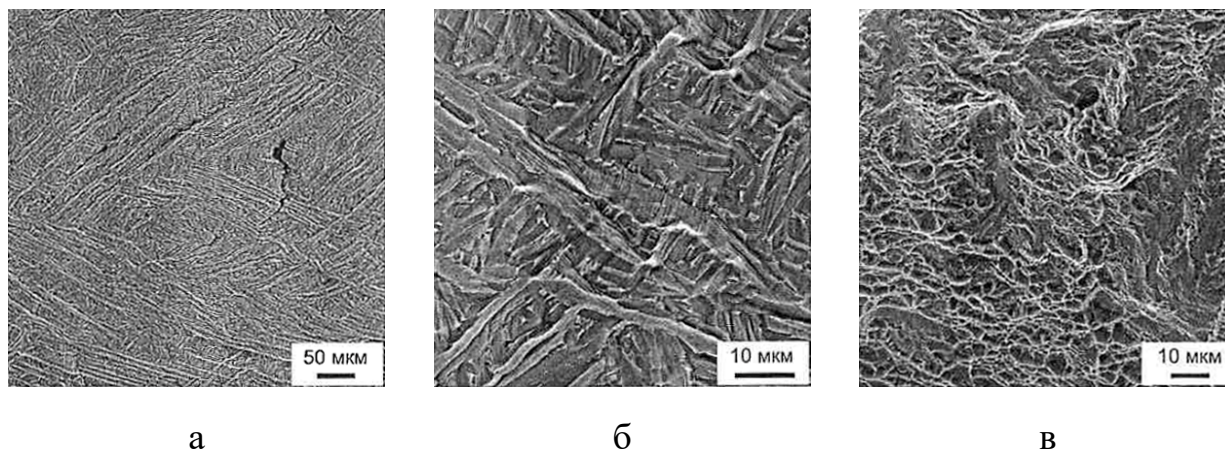


Рисунок 1.21 – Деформационный рельеф на поверхности образца, вырезанного из прутка, полученного методом SLM из сплава ВТ6, при разных увеличениях (а, б) и изображение поверхности разрушения образца, полученное после испытания на растяжение при комнатной температуре (в) [88]

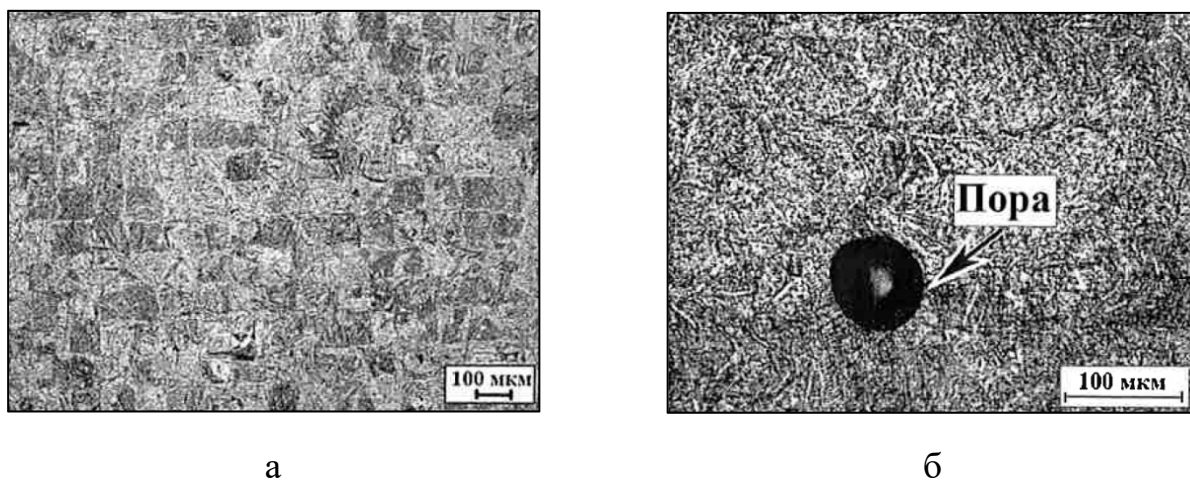


Рисунок 1.22 – Структура образца, полученного методом СЛС из порошка титанового сплава CL41TiLi; заготовка выращена под углом 90° к платформе построения [87]

цикле  $\sigma_{\max} = 300$  МПа и числе циклов  $N_p = 1,95 \cdot 10^5$ , приведено на рис. 1.23 а. На изломе можно выделить область усталостного разрушения (область А) и зону статического долома (зону Б). В зоне усталостного распространения трещины хорошо различимо скопление нерасплавленных частиц порошка (рис. 1.23 б).

Результаты спектрального анализа показали, что химический состав частиц близок к химическому составу исходного сплава (табл. 1.6).

Таблица 1.6 – Химический состав сплава CL41TiELI, полученного методом СЛС, в зоне с нерасплавленными частицами порошка [87]

| Спектр | Содержание, % (масс.) |       |      |
|--------|-----------------------|-------|------|
|        | Al                    | Ti    | V    |
| 1      | 7,45                  | 89,88 | 2,67 |
| 2      | 5,42                  | 86,68 | 7,90 |
| 3      | 6,42                  | 90,64 | 2,94 |
| 4      | 5,94                  | 91,08 | 2,97 |

Вторым распространённым методом 3D печати является метод прямого лазерного нанесения металла. В работе [74] изучалось влияние термического воздействия на двух фазную ( $\alpha+\beta$ ) структуру получаемых изделий. В данной работе применялся метод послойного «наплавления» проволоки из Ti-6Al-4V. Кроме проблем, связанных с формированием оптимальной структуры в аддитивных технологиях существует множество проблем, связанных с порошковыми технологиями, а именно: высокие требования к порошковым материалам (химическая чистота, дисперсность и форма частиц), проблема получения плотного материала и проблемы пористости [74].

Микроструктура изделий, полученных методом прямого лазерного нанесения отличается для разных слоев [74], так в самом верхнем слое структура имеет вид тонких мелких пластин  $\alpha$ -фазы в  $\beta$ -матрице, в то время как структура с нижней стороны (первый наносимый слой), имея также пластинчатое строение, но пластины  $\alpha$ -фазы имеют гораздо

большой размер (рис. 1.24) [74,91]. Такое отличие в микроструктуре объясняется тем, что на самый последний (верхний слой) термическое воздействие происходило всего лишь 1 раз, в то время как на первый (нижний) слой столько раз сколько было циклов печати (слоев), при этом каждый последующий цикл имел все меньшее влияние на первый слой [74].

Для образца, полученного данным методом удалось достичь высоких характеристик, предел прочности составлял от 929 до 1014 МПа, близкий к уровню титанового сплава, полученного традиционным методом [74].

### **1.6 ТВО как метод обработки сплавов на основе титана**

Одним из возможных путей повышения эксплуатационных свойств титановых сплавов – это применение к заготовкам, и готовым изделиям термоводородной обработки. Термоводородная обработка позволяет в широком диапазоне изменить структуру, а, соответственно и уровень свойств [96].

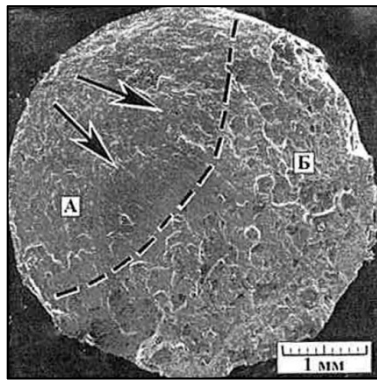
Водород - единственный элемент, который достаточно легко и в больших количествах поглощается материалами на основе гидридообразующих элементов и так же легко удаляется из твердого раствора при термической обработке в вакууме [100-102]. Это позволяет использовать его в качестве временного легирующего элемента в металлических материалах на определенной стадии производства полуфабрикатов и изделий.

ТВО включает в себя три основные задачи [96]:

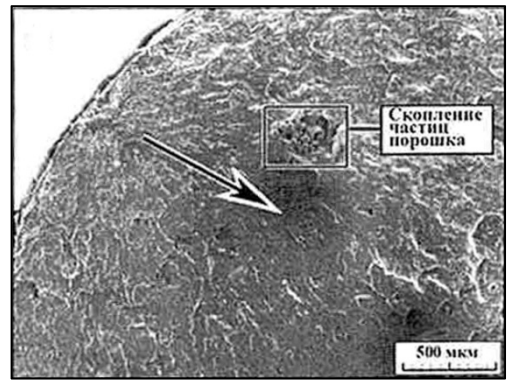
- насыщение водородом до определенной концентрации;
- термическое воздействие на материал, легированный водородом;
- удаление водорода при термической обработке в вакууме.

Термоводородная обработка основана на сочетании обратимого легирования водородом с термическим воздействием, понятие которой, как нового вида обработки титановых сплавов впервые было сформулировано в работе [103].



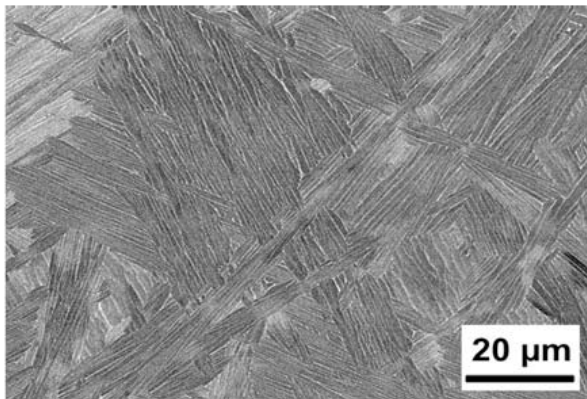


а

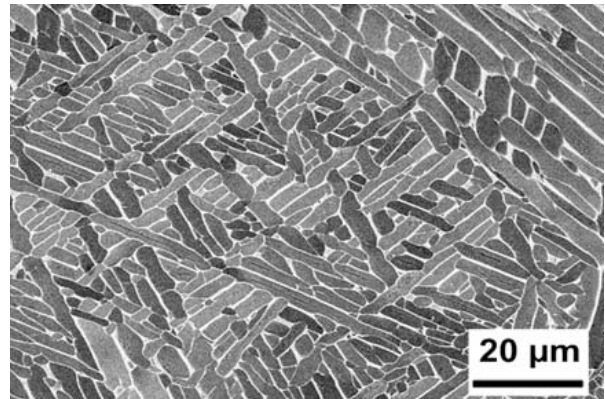


б

Рисунок 1.23 – Поверхность усталостного разрушения образца, выращенного под углом  $90^\circ$ ;  $\sigma_{\max} = 300$  МПа,  $N_p = 1,95 \cdot 10^5$  циклов. Стрелками показано направление роста усталостной трещины [87]



а



б

Рисунок 1.24 – Микроструктура образца Ti-6Al-4V полученного методом прямого лазерного нанесения металла: а) верхний (последний напечатанный) слой; б) нижний (первый напечатанный слой) [74]

В основе ТВО лежат фундаментальные исследования по влиянию водорода на механизм и кинетику фазовых и структурных превращений, происходящих в титановых сплавах под его воздействием, результаты которых обобщены в монографии [104].

Водород можно ввести в титановые сплавы в процессе плавки или в литые и деформированные заготовки.

В связи с относительно низкой растворимостью водорода в жидком титане (0,1%) наводороживание до оптимальных с точки зрения водородной технологии концентраций (0,3–0,6%) практически неосуществимо вследствие необходимости создания очень большого давления атмосферы водорода (9–36 атм.) в процессе плавки. Поэтому титан и его сплавы наводороживают в твердом состоянии [105].

Хотя, в указанных средах сложно контролировать концентрацию введенного водорода при наводороживании титана. Также стоит учитывать замедление протекания процесса по причине образования кислородосодержащего поверхностного слоя в образцах.

Введенный в заготовки водород даже при комнатной температуре обладает заметной подвижностью. При этом атомы водорода скапливаются в важных для деформации плоскостях скольжения и двойникования и затрудняют перемещение дислокаций, что сильно уменьшает способность металла к деформации независимо от ее скорости [106].

В тот момент, когда растворимость водорода достигает предела,  $\alpha$ -фаза становится нестабильной по отношению к гидриду ( $\gamma$ ), который выделяется преимущественно в виде пластин вдоль особенно плотноупакованных плоскостей, что в полном объеме тормозит движение дислокаций, в результате чего пластичность резко снижается и возникает хрупкое разрушение.

Данное явление называется водородной хрупкостью, к ней наиболее склонны альфа и особенно псевдо- $\alpha$ -титановые сплавы, содержащие малое количество  $\beta$ -фазы [99].

Водород, а точнее его влияние на фазовые и структурные превращения, технологические и эксплуатационные свойства в качестве легирующего элемента изучаются с момента начала промышленного освоения титана и до сих пор.

Было принято считать водород вредной примесью в титановых сплавах, отчего основные усилия исследователей были направлены на установление максимально допустимых его концентраций в полуфабрикатах и деталях, чтобы исключить развитие в них водородной хрупкости в процессе эксплуатации [99].

Уникальность этого легирующего элемента заключается в том, что, благодаря диффузионной подвижности, сильному влиянию на процессы фазовых превращений и структурообразования, водород дает осуществлять обратимое легирование без изменения агрегатного состояния материала.

Следует отметить, что водородная хрупкость в титановых сплавах в наиболее опасной форме проявляется при замедленном разрушении, когда металл находится под действием постоянного или мало изменяющегося во времени напряжения. Собственно, разрушение сводится к тому, что в результате направленной диффузии атомов водорода в поле напряжений перед вершиной трещины создается концентрация водорода, приводящая к выделению хрупких гидридов [107,108].

Вакуумный отжиг основан на обратимости взаимодействия титана и его сплавов с водородом; при этом под обратимостью понимается возможность именно обратимого изменения концентрации, а не структурного состояния [105].

Температуру вакуумного отжига выбирают исходя из двух условий. Во-первых, она не должна быть ниже 550–600°C, т. к. только выше этих температур происходит растворение оксидной пленки, которая препятствует диффузии водорода на поверхность. Во-вторых, температура вакуумного отжига определяется конкретным режимом

водородной технологии. В большинстве случаев она не должна превышать температуру  $(\alpha+\beta)/\beta$ -перехода (точку  $A_{c3}$ ), нагрев выше которой может привести к формированию в процессе охлаждения  $\beta$ - превращенной пластинчатой структуры, что сопровождается снижением пластических свойств и сопротивления усталости [105].

Длительность вакуумного отжига также зависит от нескольких факторов, таких как начальная концентрация водорода, сечение отжигаемых полуфабрикатов и др. При подборе времени выдержки следует принимать во внимание также тот факт, что в начальные моменты дегазации выделение водорода из металла может быть очень значительным, что требует ступенчатого нагрева с промежуточными выдержками. Избежать осложнений из-за слишком интенсивного выделения водорода можно также с помощью термоциклирования или удаления водорода в потоке аргона [103,105].

В работе [109] исследовалось влияние ТВО на сращивание титанового покрытия с основой. Покрытие из сплава ВТ1-0 наносилось на отливку ножки из сплава ВТ6Л наносилось методом плазменного напыления. Приведенные металлографические исследования показали практически полное отсутствие физико-химического контакта между основой и покрытием после напыления. На границе раздела выявляется пора шириной от 3 до 10 мкм, а доля участков с физико-химическим контактом составляет всего 3% от общей протяженности границы раздела. Проведенный качественный микрорентгеноспектральный анализ по алюминию и ванадию через границу раздела с шагом 5 мкм показал отсутствие переходной зоны: при переходе от сплава ВТ6Л к покрытию из ВТ1-0 содержание Al и V изменяется скачкообразно (рис. 1.25 а).

Для исследования сращивания покрытия с основой был выбран режим ТВО, разработанный для преобразования литой структуры: наводороживающий отжиг при температуре 800°C до 0,8% водорода и трехступенчатый вакуумный отжиг при температуре 500°C,  $\tau_{\text{в}} = 2\text{ч}$ , нагрев до 750°C,  $\tau_{\text{в}} = 3\text{ч}$ , нагрев до 800°C,  $\tau_{\text{в}} = 2\text{ч}$ .

Проведенные металлографические и микрорентгеноспектральные исследования показали практически полное исчезновение пор на границе раздела основа – покрытие и образование переходной зоны, в которой состав постепенно меняется от состава, характерного для сплава ВТ6Л до чистого титана (рис. 1.25 б). Ширина диффузионной

переходной зоны составляла 25-40 мкм. Также проводилось сравнение доли физико-химического контакта основа-покрытие после ТВО и трехступенчатого вакуумного отжига (рис. 1.26).

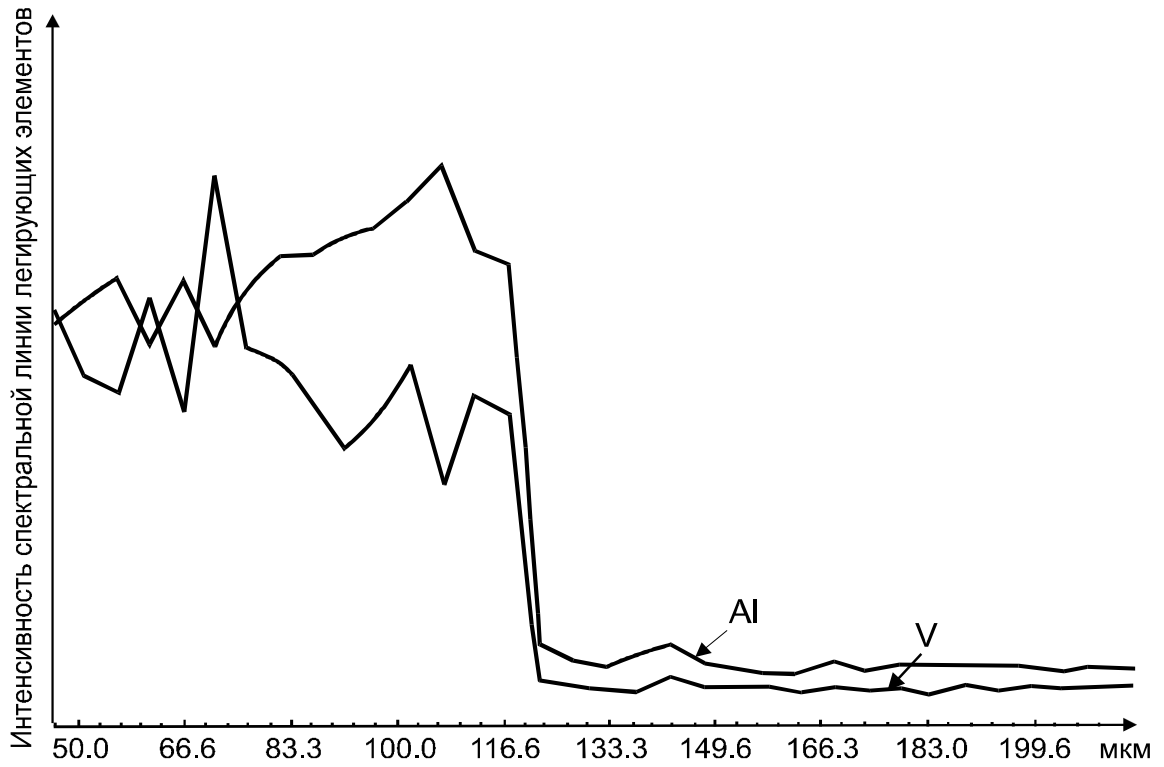
Основной вклад в сращивание вносит наводороживающий отжиг, когда количество водородосодержащей  $\beta$ -фазы максимально. При вакуумном отжиге фазовые превращения начинаются при более низких температурах, когда  $\beta$ -фаза имеет более высокие значения предела текучести [109].

### **1.7 Заключение по литературному обзору**

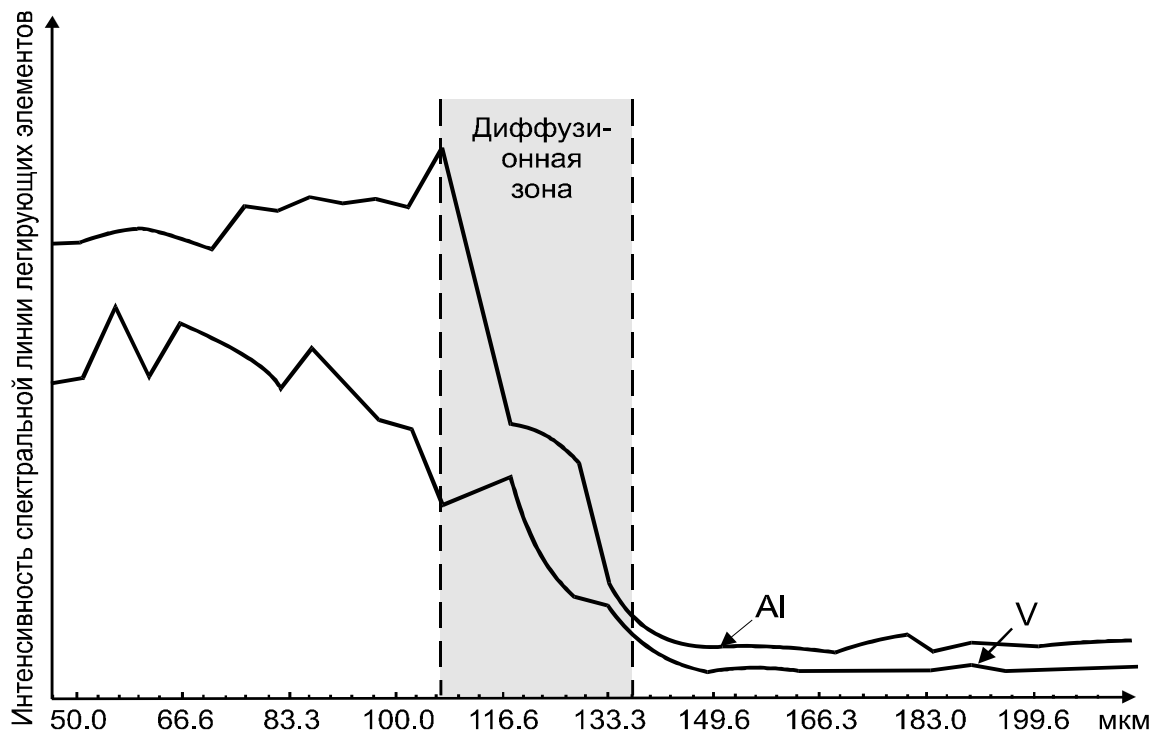
Проведенный обзор литературы показал, что эндопротезы крупных суставов являются изделиями к которым предъявляются особые требования по биосовместимости и механическим свойствам, обеспечивающие надёжную эксплуатацию в организме человека. В качестве пористого покрытия применяют чистый титан, дающий наилучшую биосовместимость среди имплантируемых металлов.

Показано, что для получения хорошей остеоинтеграции эндопротеза с костью размер пор покрытия должен быть в диапазоне 100-500 мкм. Самый распространённый метод нанесения такого покрытия является плазменное напыление чистого титана. Покрытие наносят на ацетабулярные чаши из сплава ВТ6 бесцементной фиксации.

Анализ литературных данных показал, что различают два основных вида 3D-печати титановых сплавов это прямое лазерное нанесение металлов (ПЛНМ) и селективное лазерное сплавление (СЛС). Основное отличие состоит в том, что при СЛС происходит запрограммированное сплавление отдельных частиц в каждом слое металлического порошка лазерным лучом, в результате чего происходит «выращивание» объёмного изделия. При печати методом ПЛНМ порошок подаётся



а



б

Рисунок 1.25. Распределения легирующих элементов в образце из сплава ВТ6Л с напыленным покрытием из сплава ВТ1-0: в исходном состоянии (а) и после ТВО (б). [109]

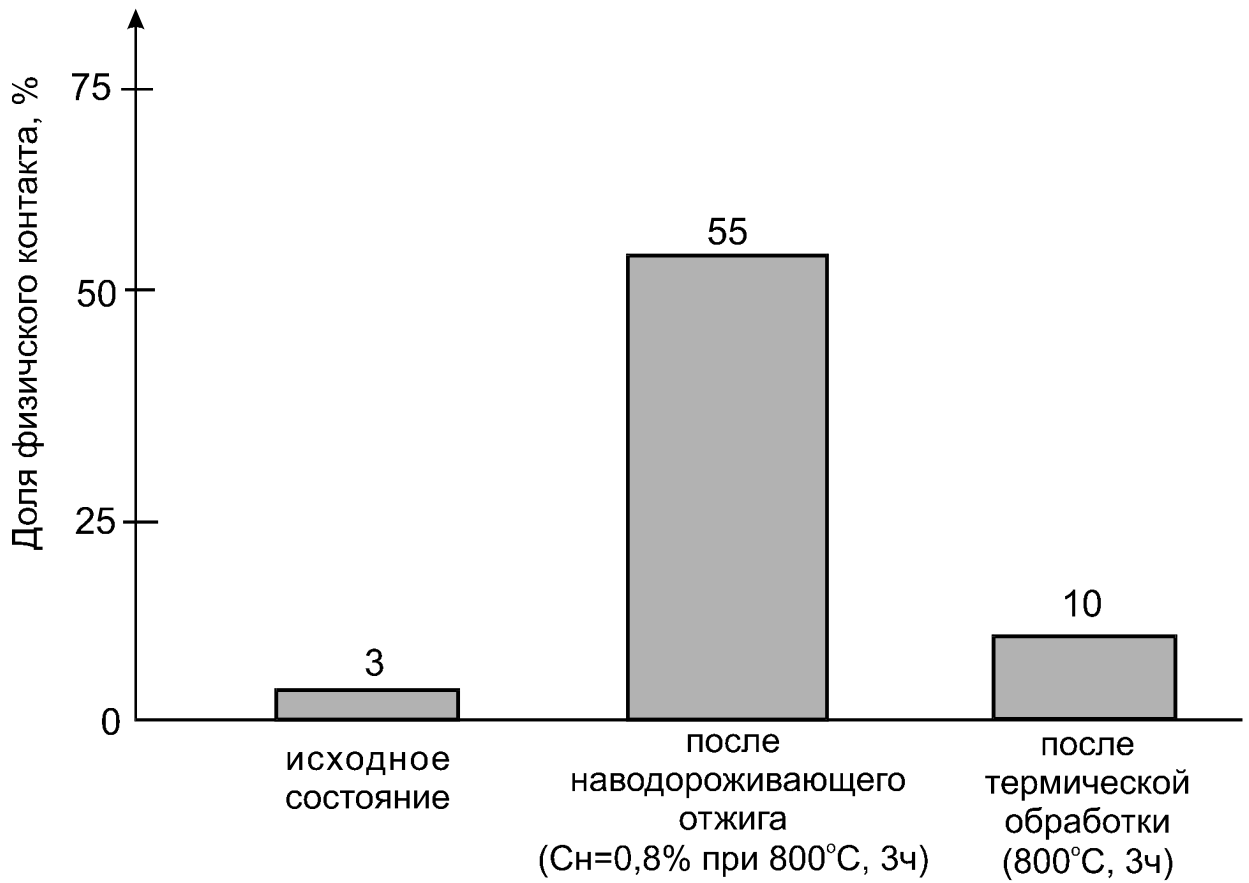


Рисунок 1.26. Доля физического контакта и структура переходной зоны между сплавом ВТ6 и титановым покрытием [109]

в зону излучения лазерного луча и происходит его сплавление. Этот метод позволяет не только полностью «выращивать» объёмные изделия, но и «наращивать» практически готовые конструкции, полученные по традиционным технологиям.

На основании вышеизложенного **цель** настоящей работы состояла в изучении фазовых и структурных превращений, протекающих в образцах из титановых сплавов, полученных методами селективного лазерного сплавления и прямого лазерного нанесения металла, в процессе различных видов обработки для обеспечения требуемого уровня физико-механических свойств.

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

1. Изучить влияние термической и химико-термической обработок на формирование структуры и свойств в заготовках из титанового сплава ВТ6 (Ti-6Al-4V), полученных методом селективного лазерного сплавления.
2. Изучить влияние термической и химико-термической обработок на величину остаточным напряжений в заготовках из титанового сплава ВТ6 (Ti-6Al-4V), полученных методом селективного лазерного сплавления.
3. Исследовать влияние способа получения пористого покрытия на структуру и границу раздела основы-покрытие
4. Изучить влияние термической и термоводородной обработок на структуру границы раздела основа-пористое покрытие, полученного различными методами.
5. Определить влияние различных видов обработки на адгезионную прочность пористого покрытия.
6. Разработать технологию нанесения пористого покрытия методом прямого лазерного нанесения металла на ацетабулярные чаши из сплава ВТ6.



## Глава II. Объекты и методы исследования

### 2.1 Объекты исследования

Исследование проводили на образцах 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. Химический состав порошка показан в таблице 2.1. Внешний вид образцов показан на рисунке 2.1.

Таблица 2.1 – Химический состав титанового порошка для 3D-печати

| Марка   | Ti         | Al          | V             | Zr       | Si       | Fe        | O         | H          | N         | C         |
|---|------------|-------------|---------------|----------|----------|-----------|-----------|------------|-----------|-----------|
| Ti-6Al-4V от Dentaureum (для принтера Concept Laser M2 Cusing в 2018) | Основ<br>а | 5,92        | 3,7           | -        | -        | 0,14      | 0,11<br>6 | 0,0039     | 0,018     | 0,05<br>2 |
| CL 41Ti ELI (для принтера Concept Laser M2 Cusing в 2019)             | Основ<br>а | 5,5-<br>6,5 | 3,5 -<br>4,5  | -        | -        | <0,<br>25 | <0,<br>13 | <0,01<br>3 | <0,0<br>5 | <0,<br>08 |
| Ti64 Grade 23 (для принтера EOS M290)                                 | Основ<br>а | 5,5-<br>6,5 | 3,50-<br>4,50 | -        | -        | <0,<br>25 | <0,<br>13 | <0,01<br>3 | <0,0<br>5 | <0,<br>08 |
| ВТ6 (для принтера 3DS)  | Основ<br>а | 6,12        | 4,05          | -        | -        | 0,10      | 0,10      | 0,005      | 0,02      | 0,02      |
| ВТ6 по ГОСТ 19807-91  | Основ<br>а | 5,3-<br>6,8 | 3,5-<br>5,3   | <0,<br>3 | <0,<br>1 | <0,<br>6  | <0,<br>2  | <0,01<br>5 | <0,0<br>5 | <0,<br>1  |

Также исследования проводили на чашах вертлужного компонента тазобедренного сустава бесцементной фиксации, полученных из прутковых

заготовок сплава ВТ6. Пористое покрытие из сплава ВТ1-0 наносилось методом прямого лазерного нанесения металла на установке Insstek MPC DMT 3D Metal Printer (рис. 2.1а) и методом вакуумного плазменного напыления (рис. 2.2б).

Для напыления использовали установку УПУ-3Д с мощностью плазмотрона 12 кВт, расход плазмообразующего газа 0,7 г/с. Покрытие наносилось в 2 этапа. На первом этапе в качестве материала для напыления использовали проволоку из сплава ВТ1-0 диаметром 1,6 мм. На втором – порошок сплава ВТ1-0 с размером фракций 100-150 мкм.

3D-покрытие было получено на принтере Insstek MPC DMT 3D Metal Printer с подачей порошка 2,8 гр/мин, и толщиной напыленного слоя 0,200мм.

## 2.2. Методы исследования

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

Металлографические исследования проводили с помощью оптического микроскопа AXIO Observer.Alm (Karl Zeiss Jena, Германия) при увеличениях до 1000 крат и помощью программного комплекса NEXSYS ImageExpert. Подготовка образцов для металлографического анализа осуществлялась по стандартной методике [110-112]. Образцы подвергали шлифовке наждачной бумагой различных номеров (от Р60 до Р2500) и окончательной электрополировке в стеклянном водоохлаждаемом сосуде. В качестве катода использовали аустенитную нержавеющую сталь, анодом служил образец; напряжение на электродах 35–50 В. Для электрополировки использовали электролит следующего состава: 4 частей уксусной кислоты ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ , плотность  $1\text{ г/см}^3$ ) и 1 части хлорной кислоты ( $\text{HClO}_4$ , плотность  $1,6\text{ г/см}^3$ ).



Рисунок. 2.1. Внешний вид образцов, полученных методом СЛС



*a*



*б*

Рис. 2.2. Внешний вид чаши вертлужного компонента эндопротеза тазобедренного сустава с 3D-покрытием (а) и с плазменным покрытием (б).

После окончания процесса электрополировки (или механической полировки) поверхность шлифа подвергали химическому травлению в стандартном растворе: 3мл плавиковой кислоты (HF) + 6мл азотной кислоты (HNO<sub>3</sub>) + 141 мл дистиллированной воды (H<sub>2</sub>O) или в более мягком растворе на основе глицерина: 5мл плавиковой кислоты (HF) + 45мл азотной кислоты (HNO<sub>3</sub>) + 50мл глицерина. Травление проводили при комнатной температуре, время выдержки выбирали в зависимости от конкретного образца, в среднем в течение 5–10сек, способ нанесения травителя – смачивание поверхности шлифа.

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

Наводороживающий отжиг проводили в среде молекулярного водорода в установке Сивертса (рис. 2.3) по технологической схеме:

- нагрев в вакууме и выдержка при заданной температуре;
- напуск водорода и выдержка;
- охлаждение до комнатной температуры со скоростью 1 К/с, за счет удаления вакуумной реторты с образцами из рабочего пространства нагревательной печи и дополнительного обдува потоком воздуха от вентилятора.

Принцип действия установки Сивертса основан на термическом разложении порошка гидрида титана в реторте, предварительно откачанной на высокий вакуум. Газообразный молекулярный водород собирается в баллон. По достижении заданного давления в баллоне (рассчитывается исходя из требуемой конечной концентрации в образцах с учетом их массы) доступ водорода перекрывается, и баллон посредством трубопроводов и специальных вакуумных клапанов соединяется с ретортой, в которой находятся образцы при заданной температуре.

О протекании процесса поглощения водорода образцами свидетельствует изменение давления в системе. После поглощения заданного количества водорода реторта с образцами охлаждается в потоке воздуха от вентилятора.

О завершении процесса сорбции водорода судили по установлению равновесного давления в замкнутой системе. Количество введенного водорода контролировали по привесу образцов с помощью точных электронных лабораторных весов Adventure AR2140 (абсолютная погрешность не выше 0,0001 гр). Конечное содержание водорода рассчитывали по формуле 2.1:

$$C_K = \frac{m_{\text{обр.}}^{\text{конечная}} - m_{\text{обр.}}^{\text{начальная}}}{m_{\text{обр.}}^{\text{конечная}}} \times 100\% \quad (2.1)$$

где  $C_K$  – конечная концентрация водорода, [масс. %];

$m_{\text{обр.}}^{\text{начальная}}$  – масса образца до наводороживания;

$m_{\text{обр.}}^{\text{конечная}}$  – масса образца после наводороживающего отжига

Концентрация водорода после вакуумного отжига определялась спектральным методом на спектрографе ИСП-51 с электронной аналитической приставкой МОРС-1/2048/РСІ и специализированным программным обеспечением, разработанным в Институте спектроскопии РАН [99].

Рентгеноструктурный анализ при комнатной температуре проводили на дифрактометре ДРОН-7 с квазифокусирующей схемой по Брэггу-Брентано при ускоряющем напряжении 35кВ и анодном токе 25мА. в фильтрованном медном ( $\text{CuK}_\alpha$ ) излучении. Скорость съемки составляла 2 град./мин., скорость счета импульсов устанавливалась автоматически в пределах от 1000 до 40000 имп./с.

По результатам рентгеноструктурного анализа определяли качественный и количественный фазовый состав образцов в соответствии с методикой [113,114]. Значение угла отражения измеряли по центру массы дифракционных максимумов, а интенсивность отражений – графическим методом по максимальному значению.

По данным рентгеноструктурного анализа рассчитывали периоды кристаллических решеток фаз [114]. Также определяли полуширину дифракционных максимумов как отношение их интегральной интенсивности к высоте.

Анализ напряжений проводили с помощью метода « $\sin^2\psi$ » [115-119]. Основой этого метода является тот факт, что во всех кристаллитах образца межплоскостные расстояния  $d$  атомных плоскостей, одинаково ориентированных по отношению к действующим упругим напряжениям, изменяются одинаково. В свою очередь, изменение межплоскостных расстояний  $\Delta d_{HKL}$  приводит к смещению рентгеновских линий на угол  $\Delta\theta_{HKL}$  в соответствии с соотношением (2.2):

$$\Delta d_{HKL} = d_{HKL} \operatorname{ctg} \theta_{HKL} \cdot \Delta \theta_{HKL} \quad (2.2)$$

Где  $\theta_{hkl}$  – угол отражения рентгеновских лучей от плоскости ( $hkl$ )

$d$  - межплоскостное расстояние

$\Delta\theta_{HKL}$  – смещение рентгеновской линии под действием упругих напряжений

Рентгенографический метод позволяет определить величину напряжения  $\sigma_\varphi$ , которое действует в плоскости главных нормальных напряжений  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  и составляет с ними произвольный угол  $\varphi$ . При этом плоскость действия главных напряжения совпадает с плоскостью исследуемого образца (рис. 2.4).

Для количественного описания кристаллографической текстуры использовали метод обратных полюсных фигур (ОПФ), основанный на расчёте интегральных интенсивностей дифракционных максимумов  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз [120]. ОПФ строили в области стандартных стереографических треугольников, при этом у каждого полюса  $N_{hkl}$  указывали расчётную полюсную плотность  $P_{hkl}$  (рис. 2.5), рассчитанную по формуле Морриса (2.3):

$$P_{hkl} = \frac{I_{hkl} / I_{hkl}^{эм.}}{\sum_{\Delta} A_{hkl} \cdot \left( I_{hkl} / I_{hkl}^{эм.} \right)}, \quad (2.3)$$

где  $P_{hkl}$  – полюсная плотность рефлекса ( $hkl$ );

$A_{hkl}$  – нормировочный множитель, определяемый долей площади стереографического треугольника вокруг нормали к  $\{hkl\}$ , ограниченной большими кругами, делящими угловые дистанции между соседними нормальями на стереографической проекции пополам ( $\sum A_{hkl} = 1$ );

$I_{hkl}$  – интегральная интенсивность ( $I_{hkl}^{ЭТ}$  – то же, для эталона, не имеющего текстуры).

Расчет интенсивностей по формуле (2.3) исключает необходимость учета условий съемки [121].

Кратковременные механические испытания на растяжение проводили согласно ГОСТ 1497-84 на универсальной машине «TIRATEST 2300». Диаметр и расчетную длину образцов измеряли на инструментальном микроскопе ВМИ-1 с точностью  $\pm 0,01$  мм. Механические свойства определяли в соответствии с ГОСТ 1497–84 по первичным кривым растяжения в координатах нагрузка – абсолютное удлинение, которые автоматически записывались на диаграммной ленте испытательной машины. Точная оценка величин обеспечивалась при записи диаграмм с применением тензометров.

Для оценки уровня кратковременных механических свойств использовали следующие параметры: временное сопротивление разрыву ( $\sigma_B$ ), предел текучести - ( $\sigma_{0,2}$ ), относительное удлинение ( $\delta$ ) и относительное сужение ( $\psi$ ) [122]. Для определения этой группы свойств использовали стандартные образцы.

Испытания на ударную вязкость осуществляли по ГОСТ 9454-88 на образцах с U - образным вырезом на маятниковом копёре ПСВ-30.

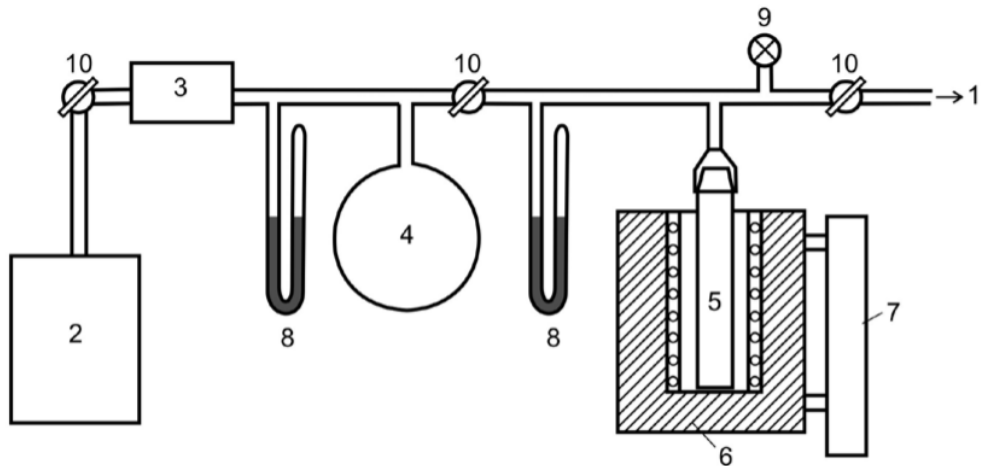


Рисунок 2.3 – Схема установки для наводороживания титановых сплавов в среде молекулярного водорода [99]: 1 – к вакуумной системе; 2 – источник водорода; 3 – система очистки водорода; 4 – газовый баллон; 5 – реторта с образцами; 6 – печь; 7 – устройство перемещения печи; 8 – ртутные манометры; 9 – датчик вакуумметра; 10 – вакуумные краны.

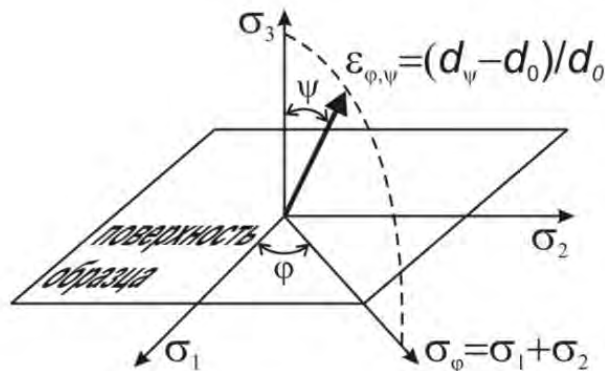


Рисунок 2.4 – Схема действия напряжений относительно поверхности образца для метода « $\sin^2\psi$ » [115-119]

где:

$\phi$  – угол, определяющий ориентацию искомого суммарного напряжения;

$\sigma_\phi = \sigma_1 + \sigma_2$  – напряжение, которое действует в плоскости нормальных напряжений (в плоскости образца)  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$ ;

$\psi$  – угол поворота (наклона) поверхности образца относительно симметричного положения при осуществлении несимметричной съемки;

$d_0$  – межплоскостное расстояние в ненапряженном образце;

$\epsilon_{\phi,\psi}$  – деформация в направлении, определяемом углами  $\phi$  и  $\psi$ ;

$d_\psi$  – межплоскостное расстояние в напряженном образце при съемке под углом

$\psi$ .



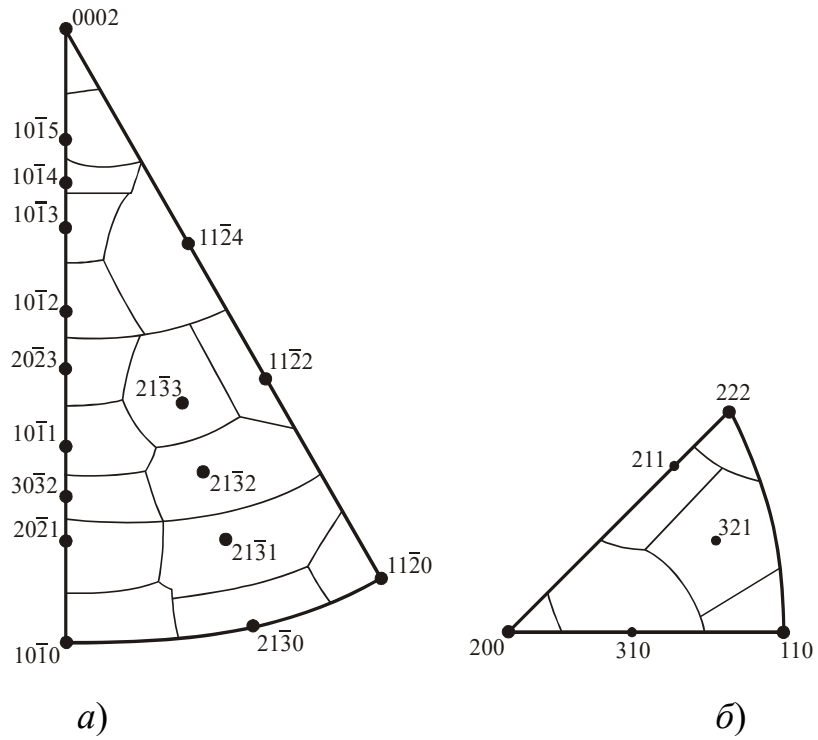


Рисунок 2.5 – Стандартные стереографические треугольники кристаллов с ГП решеткой ( $c/a=1,6$ ) (а) и ОЦК решеткой (б), поделенные на области  $A_{hkl}$  [121]

Шероховатость поверхности измеряли на приборе для определения параметров шероховатости «НОММЕЛ TESTER T500» в соответствии с ГОСТ 2789–73. На поверхности образца выбирался отрезок, состоящий из шести базовых длин  $l$ , используемых для выделения неровностей, характеризующих шероховатость поверхности. На всем протяжении базовых длин производились замеры параметров шероховатости  $R_a$  и  $R_z$ . среднее арифметическое отклонение профиля  $R_a$  – это среднее арифметическое из абсолютных значений отклонений профиля в пределах базовой длины, которое определяется по формулам:

$$R_a = \frac{1}{l} \cdot \int_0^l |y| dx, \text{ [мкм]} \quad (2.4)$$

или

$$R_a = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n |y|, \text{ [мкм]} \quad (2.5)$$

где  $l$  – базовая длина;

$n$  – число выбранных точек профиля на базовой длине.

Высота неровностей профиля по десяти точкам  $R_z$  – это сумма средних абсолютных значений высот пяти наибольших выступов профиля и глубин пяти наибольших впадин профиля в пределах базовой длины. Она вычисляется по формуле:

$$R_z = \frac{\sum_{i=1}^5 |y_{pmi}| + \sum_{i=1}^5 |y_{vmi}|}{5}, \text{ [мкм]} \quad (2.6)$$

где  $y_{pmi}$  – высота  $i$ -го наибольшего выступа профиля;

$y_{vmi}$  – глубина  $i$ -той наибольшей впадины профиля.

Так как согласно ГОСТу параметр  $R_a$  является предпочтительным при оценке шероховатости полированных поверхностей, то в дальнейшем для оценки и сопоставления неровностей полированных поверхностей использовался именно

этот параметр шероховатости. Для оценки шероховатости остальных поверхностей применяли параметр  $R_z$ .

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 определялась методом гидростатического взвешивания согласно ГОСТ 20018-74.

Микрорентгеноспектральный анализ проводили на растровом электронном микроскопе Nova NanoSem 650 безэталонным методом с использованием системы энергодисперсионного анализа EDAX.

Экспериментальные данные обрабатывали методами математической статистики [123]. Величины абсолютной и относительной ошибки опыта по основным методам исследования, рассчитанные с доверительной вероятностью  $\alpha = 0,95$ , приведены в таблице 2.2. В том случае, если ошибка метода определяется погрешностью прибора, то для него в таблице приведена абсолютная ошибка, а если ошибка метода зависит от абсолютной величины измеряемого параметра – относительная.

Таблица 2.2 – Абсолютная и относительная ошибка опыта

| Измеряемая величина | Условное обозначение | Абсолютная ошибка, % | Относительная ошибка, % |
|---------------------|----------------------|----------------------|-------------------------|
| Температура нагрева | $t_H$                | 5°C                  | –                       |
| Скорость охлаждения | $v^o$                | –                    | 7                       |
| Твердость           | HRC                  | 1 отн.ед.            | –                       |

| Измеряемая величина                 | Условное обозначение                 | Абсолютная ошибка, % | Относительная ошибка, % |
|-------------------------------------|--------------------------------------|----------------------|-------------------------|
| Плотность                           | $\rho$                               | -                    | -                       |
| Шероховатость                       | Rz                                   | -                    | -                       |
| Условный предел текучести           | $\sigma_{0,2}$                       | 10 МПа               | —                       |
| Временное сопротивление разрыву     | $\sigma_B$                           | 10 МПа               | —                       |
| Относительное удлинение             | $\delta$                             | —                    | 5                       |
| Относительное сужение               | $\varphi$                            | —                    | 5                       |
| Ударная вязкость                    | KCU                                  | -                    | -                       |
| Геометрические размеры образцов, мм | длина<br>диаметр<br>ширина<br>высота | 0,1 мм               | —                       |

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

На первом этапе работы были исследованы образцы, полученные на оборудовании разных производителей методом селективного лазерного сплавления (СЛС). в 2018 и 2019 годах на принтере Concept Laser M2 Cusing в 2020 такие же образцы были получены на принтере EOS M290 и в 2022 на принтере 3DS (рис. 3.1).

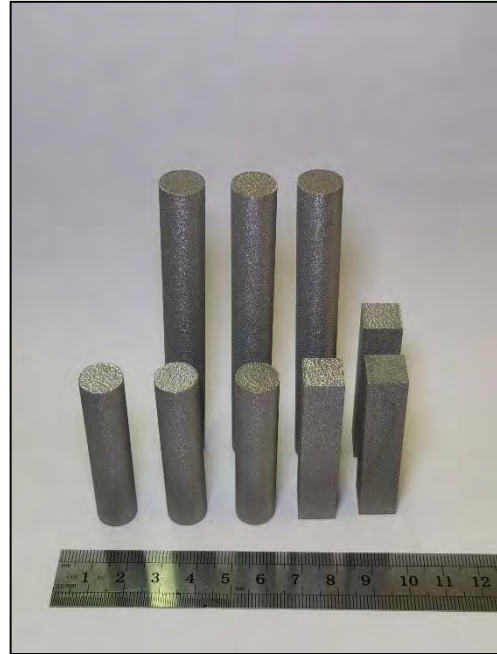
Вначале была измерена плотность всех образцов методом гироскопического взвешивания. Проведенные исследования показали, что она составляет 4420 кг/м<sup>3</sup>, что практически соответствует плотности деформируемого сплава ВТ6 (табл. 3.1). Изготовление изделий на 3D-принтерах должно обеспечивать минимальную последующую механическую обработку, поэтому очень важна шероховатость, получаемых поверхностей. Полученные результаты по измерению шероховатости говорят, что каждым годом происходило улучшение чистоты поверхности R<sub>z</sub> от 65,21 мм до 44,29 мм [124].

Таблица 3.1. Значения плотности и шероховатости поверхности образцов, полученных методом СЛС. [124]

| Принтер                             | Concept Laser M2 Cusing | Concept Laser M2 Cusing | EOS M290 | 3DS   | Деформированный ВТ6 |
|-------------------------------------|-------------------------|-------------------------|----------|-------|---------------------|
| Год изготовления образцов           | 2018                    | 2019                    | 2020     | 2022  | -                   |
| Плотность ρ, кг/м <sup>3</sup>      | 4419                    | 4420                    | 4390     | 4420  | 4450                |
| Шероховатость, R <sub>z</sub> , мкм | 65,21                   | 64,14                   | 54,26    | 44,29 | -                   |



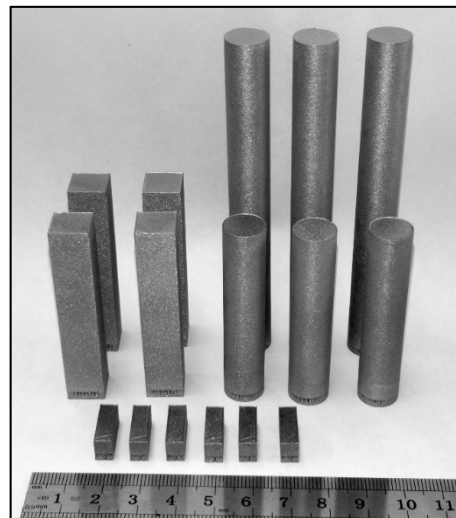
а



б



в



г

Рисунок. 3.1. Внешний вид образцов, полученных методом СЛС на различных принтерах: Concept Laser M2 Cusing (2018 г. – а), Concept Laser M2 Cusing (2019 г. – б), EOS M290 (2020 г. – в) и 3DS (2022 г. – г)

### **3.1 Структура и фазовый состав образцов из титанового сплава Ti-6Al-4V, полученных методом СЛС**

Для дальнейших исследований были приняты следующие обозначения направлений в образцах, полученных методом СЛС. Направление роста (НР) и перпендикулярное росту направление (ПРН) (рис. 3.2)

В исходном состоянии все образцы, полученные на разных принтерах, в направлении роста имели структуру практически равноосных  $\beta$ -зерен (рис. 3.3 а), а в перпендикулярном росту направлении –  $\beta$ -зерна имеют столбчатую морфологию, вытянутыми в направлении печати (рис. 3.3 б). Внутризёренная структура представлена  $\alpha'$  мартенситом (рис. 3.3 в), что свидетельствует об очень быстром отводе тепла в процессе 3D-печати. Величина  $\beta$ -зерна составляет около 100-120 мкм в направлении роста и длину 200-250 мкм в поперечном росту направлении [124].

Далее было проведено измерение твердости в различных направлениях печати (табл. 3.2). У образцов напечатанных в 2018 году, твердость в направлении НР составила 38 ед. HRC и 35 ед. HRC в направлении ПРН. Твердость образцов на таком же лазере, напечатанных в 2019 году составила около 37 ед. HRC во всех направлениях. На образцах, полученных в 2020 году, на принтере EOS, твердость у образцов, полученных, составила в НР 36 ед. HRC и 34,5-36,5 ед. HRC в ПРН. У образцов, напечатанных на принтер 3DS в 2022 году также имеется небольшой разброс по твёрдости в зависимости от направления печати. Так в направлении НР твердость после печати составила 40 ед. HRC и 38-39 ед. HRC в направлении ПРН. Такой разброс значений, по-видимому, связан с нестабильностью печати [87] и, возможно, разными условиями охлаждения слоев в процессе 3D-печати.

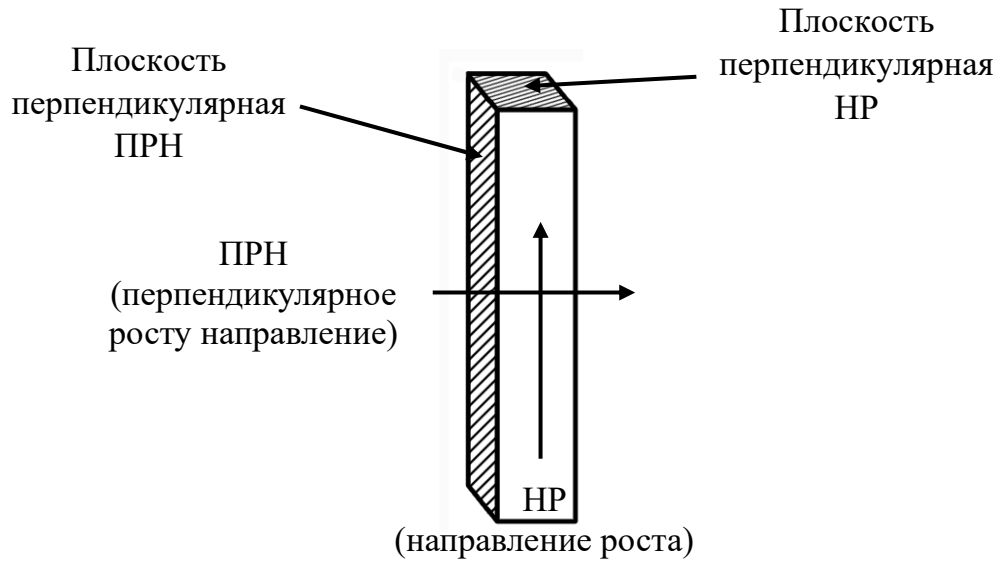
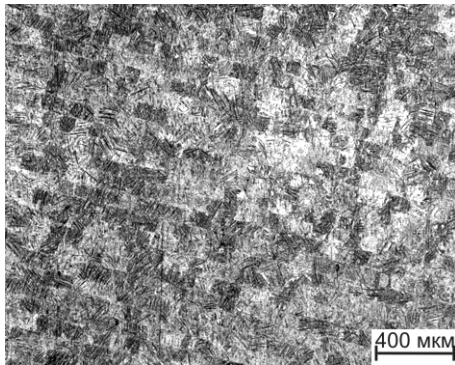
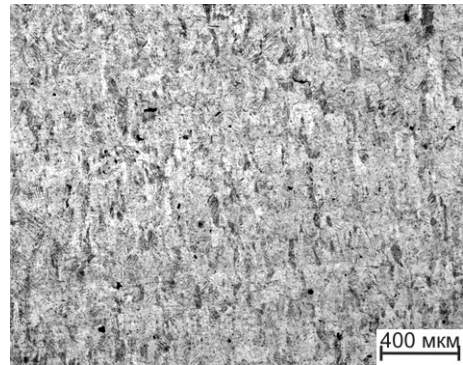


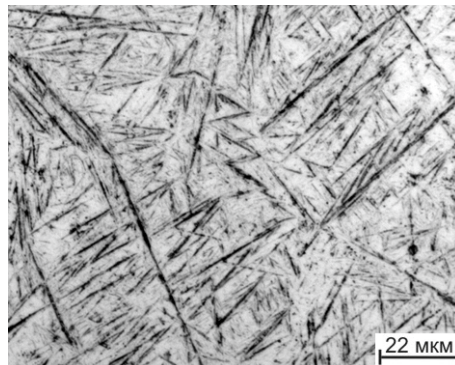
Рисунок 3.2. Схематическое обозначение направлений и плоскостей в образцах, полученных методом СЛС



*a*



*б*



*в*

Рис. 3.3. Структура образцов из сплава Ti-6Al-4V в НР (а), ПРН (б) и внутризеренная (в)



Однако можно отметить общую тенденцию – это совершенствование конструкции принтеров и технологии печати, что обеспечивает получение в образцах и изделиях более стабильных свойств и качество поверхности.

Таблица 3.2. Твердость в разных направлениях образцов из сплава Ti-6Al-4V, полученных методом СЛС [124]

|                    | Concept<br>Laser M2<br>Cusing | Concept<br>Laser M2<br>Cusing | EOS M290  | 3DS   |
|--------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------|-------|
| Год изготовления   | 2018                          | 2019                          | 2020      | 2022  |
| Направление печати | Твердость HRC                 |                               |           |       |
| НП                 | 38                            | 37                            | 36        | 40    |
| ПРН                | 35                            | 37                            | 34,5-36,5 | 38-39 |

### 3.2 Влияние термической и термоводородной обработок на структуру образцов из титанового сплава Ti-6Al-4V, полученных методом СЛС

На следующем этапе работы было исследовано влияние термической обработки на формирование структуры и механические свойства образцов из титанового сплава Ti-6Al-4V. Анализ литературных данных показал, что чаще всего отжиг образцов, полученных 3D-печатью, проводят в интервале температур от 800° до 850°С при времени выдержки от 4 до 1 часа. Поэтому для исследований была выбрана средняя температура 820°С.

Отжиг проводили в вакууме в течении 4-х часов.

Так как отжиг проводился в ( $\alpha+\beta$ )-области, то размер и морфология исходного  $\beta$ -зерна не изменился (рис. 3.4 а,б). Изменилась внутризеренная структура, которая теперь представлена  $\alpha$ -фазой, имеющей пластинчатую

морфологию, которая наследуется от мартенсита, и небольшим количеством  $\beta$ -фазы (рис. 3.4 в). Твердость всех образцов после термической обработки выравнивается во всех направлениях и на разных образцах находится в пределах 34-37 ед. HRC (табл. 3.3) [124].

Таблица 3.3. Твердость образцов НР и ПРН, полученных методом СЛС, после отжига при 820°C [124]

|                           | Concept<br>Laser M2<br>Cusing | Concept<br>Laser M2<br>Cusing | EOS M290 | 3DS  |
|---------------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------|------|
| Год изготовления образцов | 2018                          | 2019                          | 2020     | 2022 |
| ВО: 820°C, 4 часа         | Твердость HRC                 |                               |          |      |
| НР                        | 37                            | 35                            | 34       | 36,5 |
| ПРН                       | 37                            | 35                            | 34       | 36,5 |

Таким образом, проведённые исследования показали, что, вследствие формирования в процессе 3D-печати мартенситной  $\alpha'$ -структуры, при последующем отжиге в образцах образующаяся в процессе распада при отжиге  $\alpha$ -фаза всегда будет иметь пластинчатую морфологию, что может негативно сказываться на пластических и усталостных свойствах.

На кафедре на протяжении нескольких десятилетий ведутся работы по изучению влияния обратимого легирования водородом на структуру и свойства сплавов на основе титана. Термоводородная обработка (ТВО) позволяет в широком диапазоне изменить структуру, и, соответственно, свойства полуфабрикатов и изделий. Поэтому на следующем этапе работы было исследовано влияние ТВО на преобразование структуры образцов, полученных 3D-печатью. На основании ранее

проведённых на кафедре исследований [99, 125-130], наводороживание проводили до концентрации 0,8% по массе при температуре 850°C, что позволяет получить практически однофазную  $\beta$ -структуру (рис. 3.5 а). Вакуумный отжиг проводили при температурах 625°, 750° и 820°C, что позволило получить частицы  $\alpha$ -фазы разной степени дисперсности и морфологии (рис. 3.5 б,в,г).

### **3.3 Влияние термической и термоводородной обработок на механические свойства образцов из титанового сплава Ti-6Al-4V, полученных методом СЛС**

На следующем этапе работы были проведены исследования механических свойств образцов из титанового сплава Ti-6Al-4V, полученных на разных принтерах в разные годы (табл. 3.4) [124].

Если на образцах, полученных 4 года назад наблюдался большой разброс твердости по длине образцов, то у образцов, изготовленных в более поздние годы этого разброса практически не наблюдается. Также образцы, полученные в более поздние годы имеют более стабильный уровень механических свойств после отжига. Если на образцах, полученных в 2018 году наблюдалась нестабильность свойств: относительное удлинение колебалось в образцах от 12 до 16%, а относительное сужение изменялось почти в 2 раза, и образцы не выдерживали десяти миллионов циклов при напряжении 400 МПа, то на более поздних образцах этого уже не наблюдалось.

Однако не для всех изделий требуется именно такой запас прочности. Например, как показали ранние проведённые исследования [131], чтобы обеспечить требуемую чистоту поверхности для обеспечения надёжной работы узлов движения из титановых сплавов, необходимо, чтобы её твердость была на уровне 37-39 ед. HRC. Достичь её рекомендуемым методом обработки невозможно.

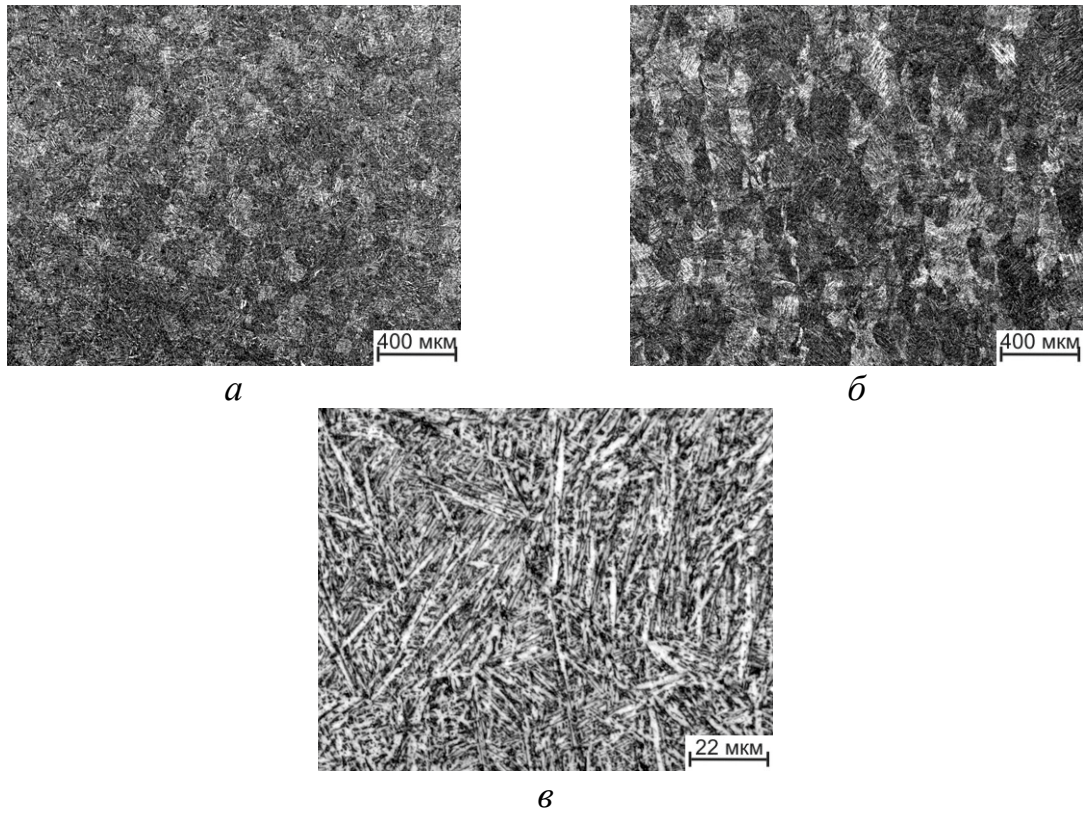


Рис. 3.4. Структура образцов из сплава Ti-6Al-4V после отжига в НП (а) и ПРН (б) и внутризеренная (в)

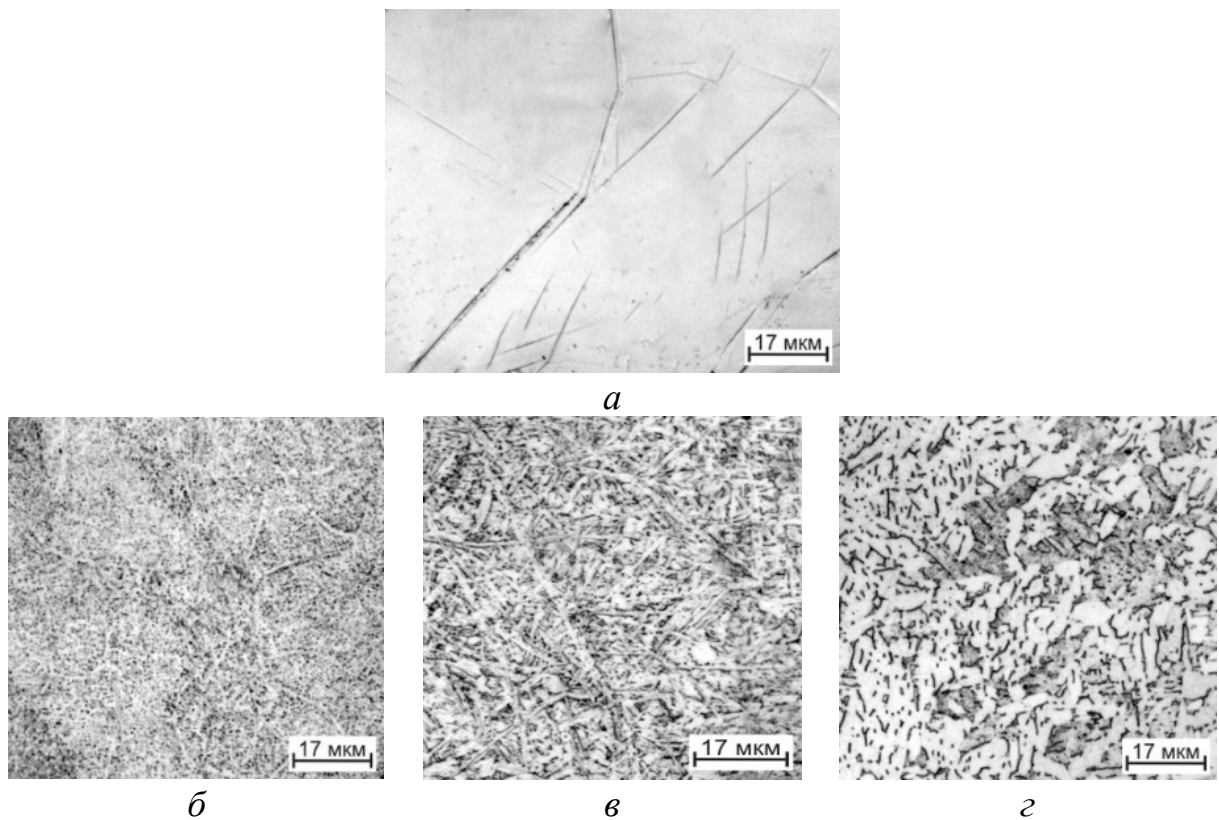


Рисунок 3.5. Структура образцов из сплава Ti-6Al-4V после наводороживающего отжига до концентрации 0,8% масс (а) и вакуумного отжига при температурах 625° (б), 750° (в) и 820°С (г)

Таблица 3.4. Механические свойства образцов из сплава Ti-6Al-4V, полученным методом СЛС, после отжига при 820°C [124]

|  | Concept Laser<br>M2 Cusing | Concept Laser<br>M2 Cusing | EOS M290        | 3DS             |
|--|----------------------------|----------------------------|-----------------|-----------------|
| Год изготовления образцов                            | 2018                       | 2019                       | 2022            | 2022            |
| HRC  | 37                         | 35                         | 34              | 36,5            |
| $\sigma_B$ , МПа                                     | 985-990                    | 1013-1022                  | 1006-1011       | 1017-1023       |
| $\sigma_{0,2}$ , МПа                                 | 885-890                    | 943-972                    | 977-985         | 967-974         |
| $\delta$ , %   | 12-16                      | 15-18                      | 16-17           | 15-16           |
| $\psi$ , %   | 35-62                      | 46-48                      | 53-55           | 49-51           |
| KCU, МДж/м <sup>2</sup>                              | 0,45-0,47                  | 0,48-0,52                  | 0,67-0,68       | 0,51-0,52       |
| Количество циклов до разрушения при $\sigma=400$ МПа | $10^5 - 10^6$              | $10^6 - 10^7 \uparrow$     | $10^7 \uparrow$ | $10^7 \uparrow$ |

Получить требуемые размеры структурных составляющих, возможно с помощью термоводородной обработки (рис. 3.5)

Механические свойства образцов, обработанных по режимам, описанным в разделе 3.2, представлены в таблице 3.5. Необходимо отметить высокую стабильность значений прочностных, пластических и усталостных свойств. Это, по-видимому, обусловлено тем, что в процессе ТВО происходит микроскопическая деформация и исчезновение микропористости. Изменение температуры вакуумного отжига

позволяет в широком диапазоне изменять свойства образцов из сплава Ti-6Al-4V, полученных методом СЛС.

Таблица 3.5. Механические свойства образцов из сплава Ti-6Al-4V, полученных методом СЛС, после термоводородной обработки.

| Механические свойства                         | Н.О.: 850°C, C <sub>H</sub> =0,8% |                   |                   |
|---|-----------------------------------|-------------------|-------------------|
|   | ВО:625°C, 8 ч.                    | ВО:750°C, 6 ч.    | ВО:820°C, 4 ч.    |
| σ <sub>B</sub> , МПа                          | 1215                              | 1110              | 950               |
| σ <sub>0,2</sub> , МПа                        | 1160                              | 1070              | 920               |
| δ, %  | 13,6                              | 15,8              | 17,05             |
| ψ, %  | 50,5                              | 56,1              | 60,5              |
| КСУ, МДж/м <sup>2</sup>                       | 0,33                              | 0,52              | 0,73              |
| Количество циклов до разрушения при σ=400 МПа | 10 <sup>7</sup> ↑                 | 10 <sup>7</sup> ↑ | 10 <sup>7</sup> ↑ |

Однако, ТВО является долгим и энергозатратным процессом. Получать различный уровень свойств 3D-изделий возможно не только ТВО, но и варьируя температуру вакуумного отжига.

На следующем этапе работы были проведены исследования влияния температуры нагрева на формирование структуры и механические свойства образцов, полученных методом СЛС. Для исследования был взят интервал температур от 500 до 850°C с шагом 50°C. Обработку проводили в вакууме. На основании проведённых исследований была построена зависимость изменения твёрдости образцов от температуры нагрева (рис. 3.6). Установлена практически

линейная зависимость твёрдости от температуры. При температуре 500°C твёрдость образцов была самая высокая и составила 43 ед. HRC. С повышением температуры нагрева твёрдость постепенно снижается и после отжига при 850°C составляет 36,5 ед. HRC.

Проведённые металлографические исследования показали, что образующаяся в процессе распада  $\alpha$ -фаза наследует пластинчатую морфологию мартенсита. Визуально она очень похожа на структуру образцов после СЛС (рис. 3.3 в). После нагрева в интервале температур 500-650°C в структуре наблюдается присутствие отдельных тонких и длинных пластин  $\alpha$ -фазы с расположенными между ними дисперсными пластинами  $\alpha$ -фазы, что обеспечивает сплаву высокую твёрдость (рис. 3.7 а-г). С повышением температуры происходит укрупнение структурных составляющих. В основном происходит рост пластин  $\alpha$ -фазы по толщине (рис. 3,7 д-з).

На следующем этапе работы были проведены механические испытания образцов после различных режимов обработки.

Максимальную прочность и минимальную пластичность имели образцы после старения при 550°C. Повышение температуры нагрева приводит к постепенному снижению прочности и увеличению пластичности.

Несмотря на то, что в структуре отожженных образцов после СЛС формируется пластинчатая структура, которая укрупняется с повышением температуры нагрева (рис. 3.7), значения ударной вязкости образцов оказались на достаточно низком уровне, не смотря на хороший запас пластичности (табл. 3.6).

Поэтому на следующем этапе работы были проведены фрактографические исследования изломов образцов. Было обнаружено наличие отдельных круглых пор, что свидетельствует о не проплаве отдельных частиц порошка в процессе СЛС (рис. 3.9). Эти поры являются концентраторами напряжений и местами зарождения трещин (рис. 3.8)

Таблица 3.6. Механические свойства образцов из сплава Ti-6Al-4V, полученным методом СЛС после термической обработки

| Режим           | Направление роста образца | HRC  | $\sigma_b$ , МПа | $\sigma_{0,2}$ , МПа | $\delta$ , % | $\psi$ , % | KCU, МДж/м <sup>2</sup> | Количество циклов до разрушения при $\sigma=400$ МПа |
|-----------------|---------------------------|------|------------------|----------------------|--------------|------------|-------------------------|--|
| 550°C, 4 часа   | Горизонтал.               | 42,5 | 1300             | 1235                 | 6,0          | 22,5       | 0,22                    | $10^7 \uparrow$                                      |
|                 | Вертикал.                 |      | 1370             | 1325                 | 6,0          | 21         | 0,18                    | $10^7 \uparrow$                                      |
| 650°C, 3 часа   | Горизонтал.               | 40,5 | 1230             | 1185                 | 9,0          | 26,5       | 0,26                    | $10^7 \uparrow$                                      |
|                 | Вертикал.                 |      | 1280             | 1245                 | 7,5          | 23,5       | 0,25                    | $10^7 \uparrow$                                      |
| 750°C, 2,5 часа | Горизонтал.               | 38   | 1125             | 1079                 | 17,5         | 32,5       | 0,28                    | $10^7 \uparrow$                                      |
|                 | Вертикал.                 |      | 1160             | 1134                 | 12,0         | 27,5       | 0,29                    | $10^7 \uparrow$                                      |
| 850°C, 2 часа   | Горизонтал.               | 36,5 | 1080             | 1010                 | 16,5         | 43         | 0,32                    | $10^7 \uparrow$                                      |
|                 | Вертикал.                 |      | 1100             | 1055                 | 14,5         | 35,5       | 0,31                    | $10^7 \uparrow$                                      |

Таким образом, проведённые исследования показали, что с помощью термической обработки можно в широком диапазоне изменять механические свойства образцов, полученных 3D-печатью.

Однако не случайно производители 3D-принтеров рекомендуют после печати высокотемпературный отжиг. Причём отжиг позволяет не снимая изделие с плиты, на которой их выращивают, не удаляя поддержки. Это связано с формированием в процессе печати высокого уровня напряжений. Поэтому на следующем этапе работы было исследовано влияние температуры нагрева на величину остаточных напряжений в образцах из сплава Ti-6Al-4V, полученных методом СЛС.



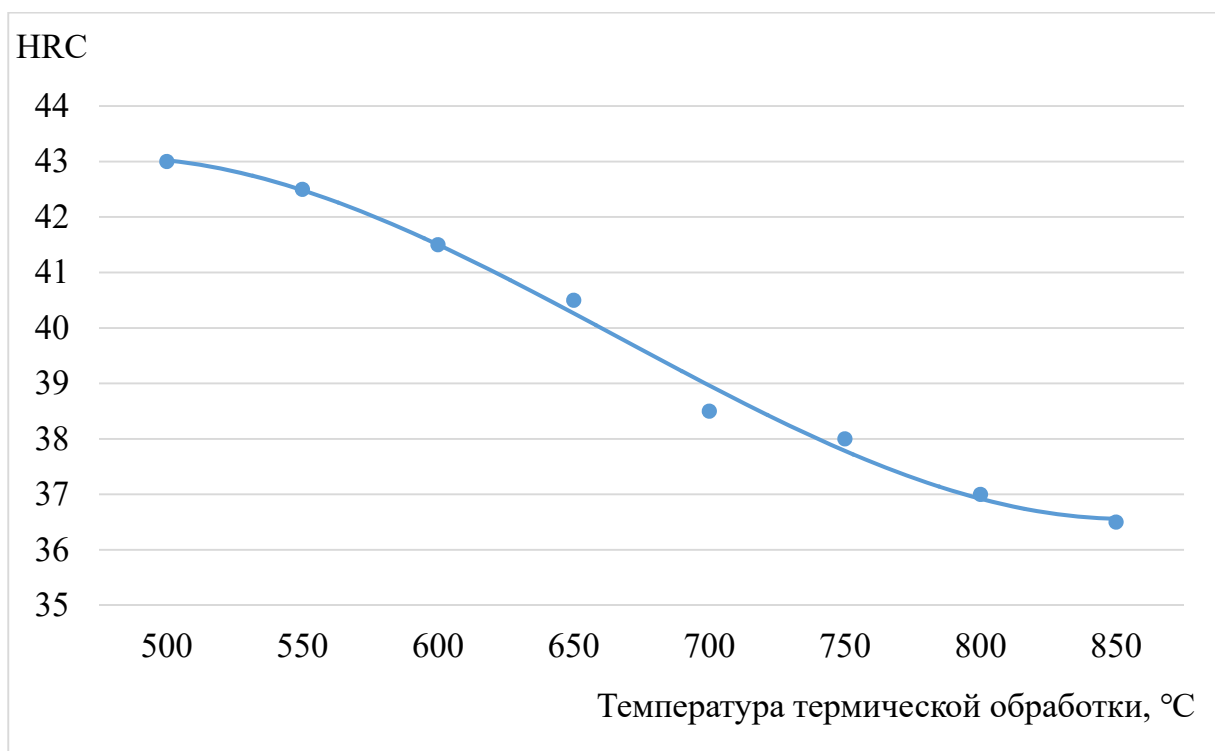


Рисунок 3.6. Влияние температуры нагрева на твердость образцов из сплава Ti-6Al-4V, полученным методом СЛС

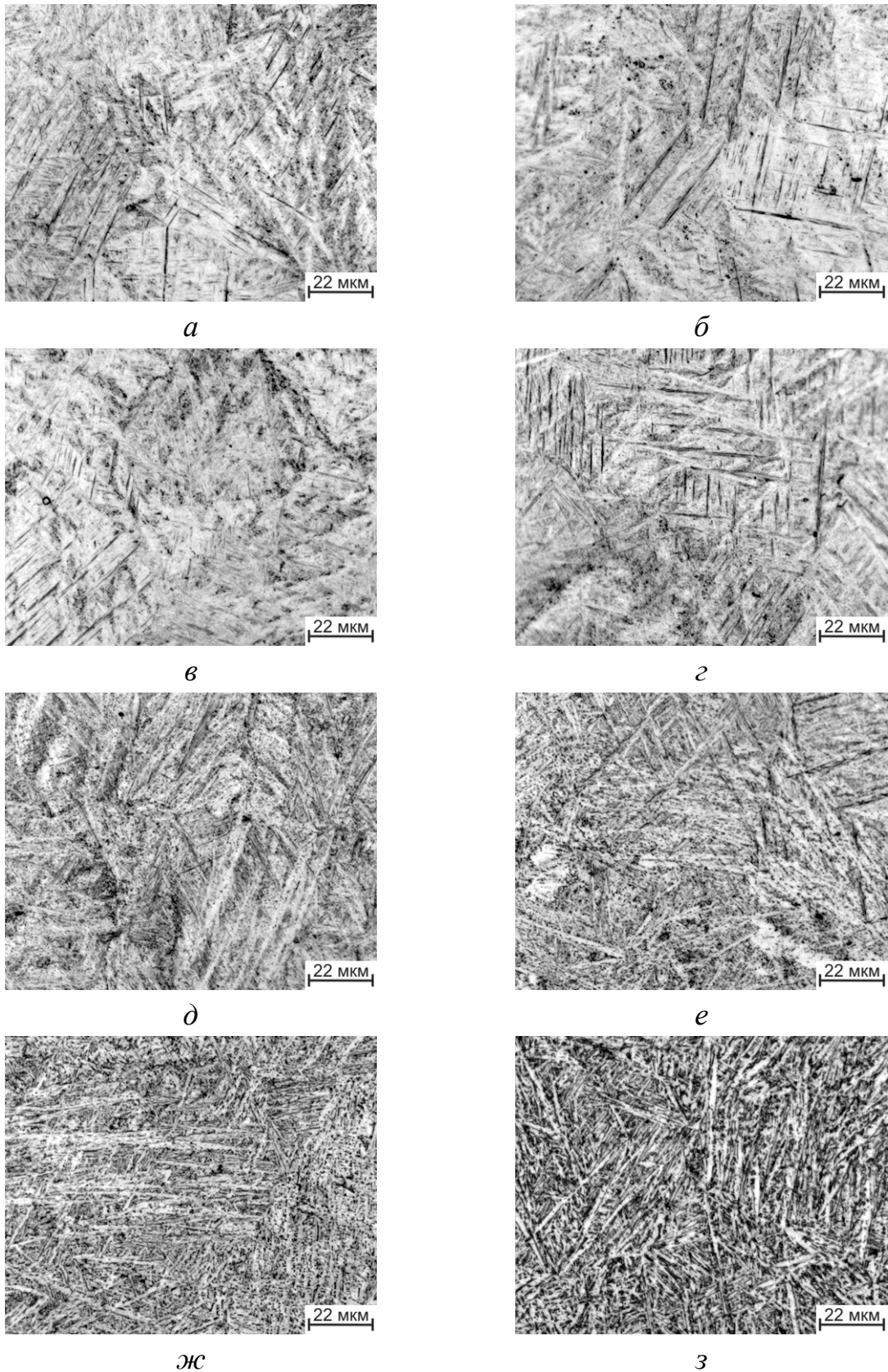
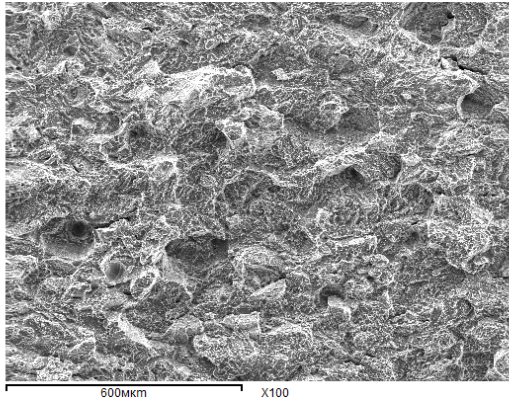
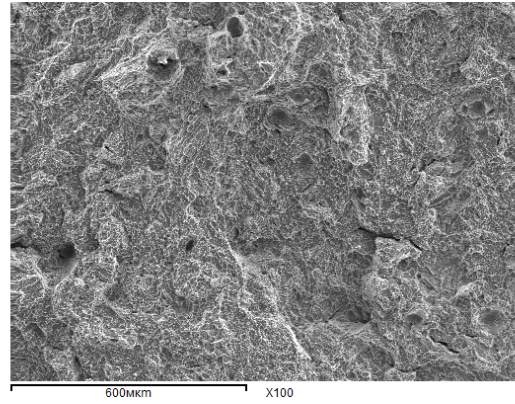


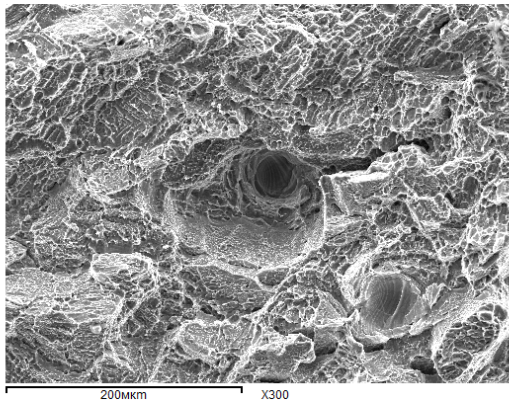
Рисунок 3.7. Структура образцов из титанового сплава Ti-6Al-4V после термической обработки при температурах: 500°C, 6 часов (*a*), 550°C, 4 часа (*б*), 600°C, 3 часа (*в*), 650°C, 3 часа (*г*), 700°C, 3 часа (*д*), 750°C, 2,5 часа (*e*), 800°C, 2 часа (*ж*), 850°C, 2 часа (*з*)



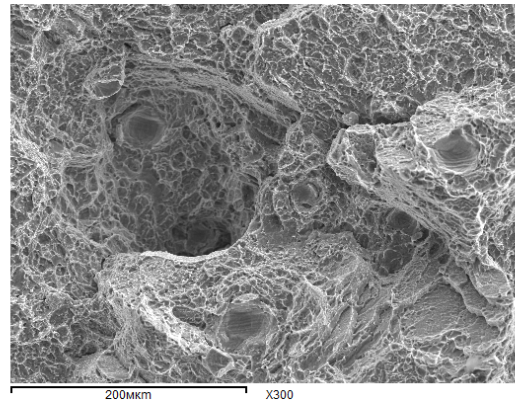
а



б



в



г

Рисунок. 3.8. фактография изломов образцов из сплава Ti-6Al-4V после испытаний на ударную вязкость, предварительно отожжённых при 650° (а,в) и 850°С (б,г)

### **3.4 Влияние термической и термоводородной обработок на величину остаточных напряжений в образцах из титанового сплава Ti-6Al-4V, полученных методом СЛС**

Как показали проведённые исследования, получать различный уровень свойств 3D-изделий возможно не только с помощью ТВО, но и варьируя температуру вакуумного отжига. Однако большой локальный нагрев микрообъемов в процессе печати и формирование метастабильной структуры приводят к возникновению остаточных напряжений, величина которых зависит от энергетического режима 3D-печати, условий теплоотвода и от химического состава сплава. А для получения стабильных свойств и надёжной работы изделий необходимо гарантировать снятие напряженного состояния. Поэтому на следующем этапе работы был исследован уровень остаточных напряжений в зависимости от температуры нагрева.

Как показали проведенные исследования основные изменения в напряженном состоянии происходят вдоль направления роста. Установлено, что в исходном состоянии в образцах, полученных селективным лазерным сплавлением, действующие вдоль направления роста напряжения  $\sigma_z$  достигают значений 520 МПа, причём эти напряжения растягивающие (рис 3.9).

Нагрев до 550°C и выдержка в течении 4 часов в 5 раза снижает уровень остаточных напряжений, причём знак их меняется на противоположный. Последующее увеличение температуры отжига приводит к снижению напряжений до 45 МПа и они остаются на одном уровне вплоть до нагрева до температуры 850°C.

Таким образом проведённые исследования показали, что нагревая выше 550°C гарантирует практически полное снятие остаточных напряжений в изделиях. Вследствие того, что после печати формируется структура  $\alpha'$ -мартенсита, то низкотемпературную обработку можно рассматривать как отпуск, который

приводит к распаду мартенсита, формированию дисперсной структуры, обладающей высокой твердостью и прочностью. С повышением температуры размер структурных составляющих укрупняется, что, соответственно приводит к плавному снижению прочностных характеристик и повышению пластических.

В тоже время при термоводородной обработке в изделиях сохраняется высокий уровень остаточных растягивающих напряжений. По-видимому, это обусловлено большими объёмными эффектами превращений, происходящих под действием водорода. Следовательно, использовать ТВО для преобразования структуры изделий, полученных 3D-печатью, нецелесообразно.

Таким образом проведенные исследования показали, что в изделиях, полученных 3D-печатью с помощью термической обработки можно получать требуемый комплекс физико-механических свойств не опасаясь появления поволодок или короблений изделий из-за присутствия в них остаточных напряжений.

### **3.5 Текстурирование в образцах из сплава ВТ6, полученных селективным лазерным сплавлением**

На следующем этапе работы была исследована текстура в образцах из сплава ВТ6, полученных методом СЛС, в исходном состоянии и после изотермической выдержке при повышенных температурах.

Съёмку проводили с трёх сторон на образцах размером 10x10x50 мм, выращенных в горизонтальном и вертикальном направлениях. На рисунке 3.10 показано условное обозначение направлений

В исходном состоянии, то есть после СЛС, в образцах не обнаружено текстурованности. Причём во всех трёх направлениях в образцах, выращенных горизонтально или вертикально, распределение полюсной плотности практически идентично (рис. 3.11).

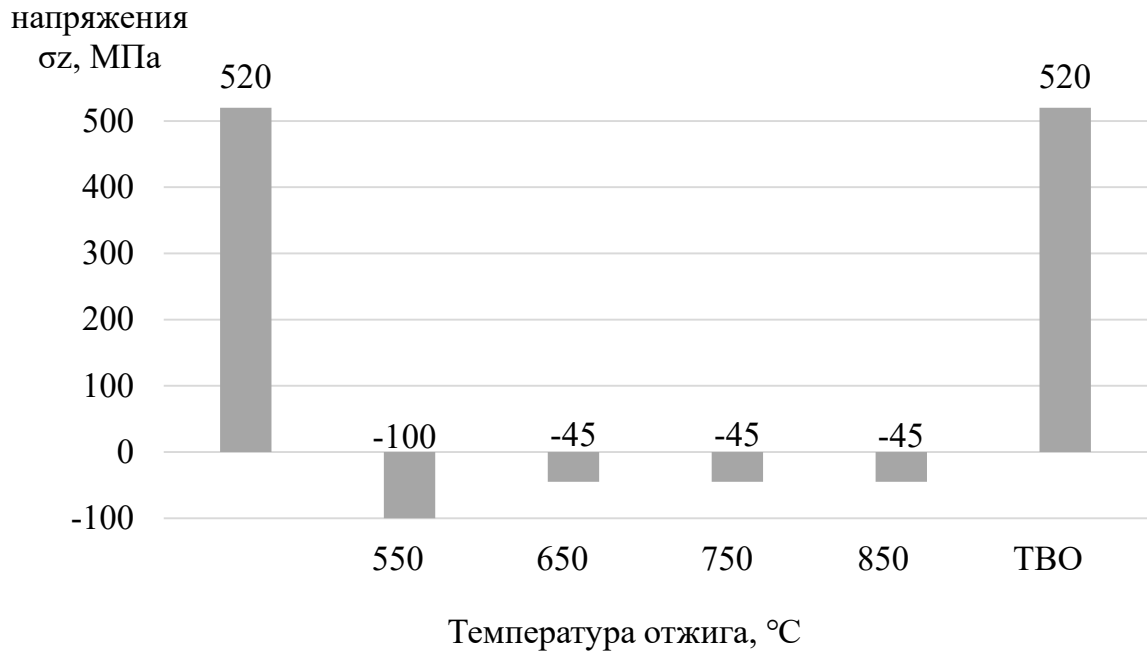


Рисунок 3.9. Влияние термической и термоводородной обработок на уровень остаточных напряжений в образцах из сплава Ti-6Al-4V, полученных методом СЛС

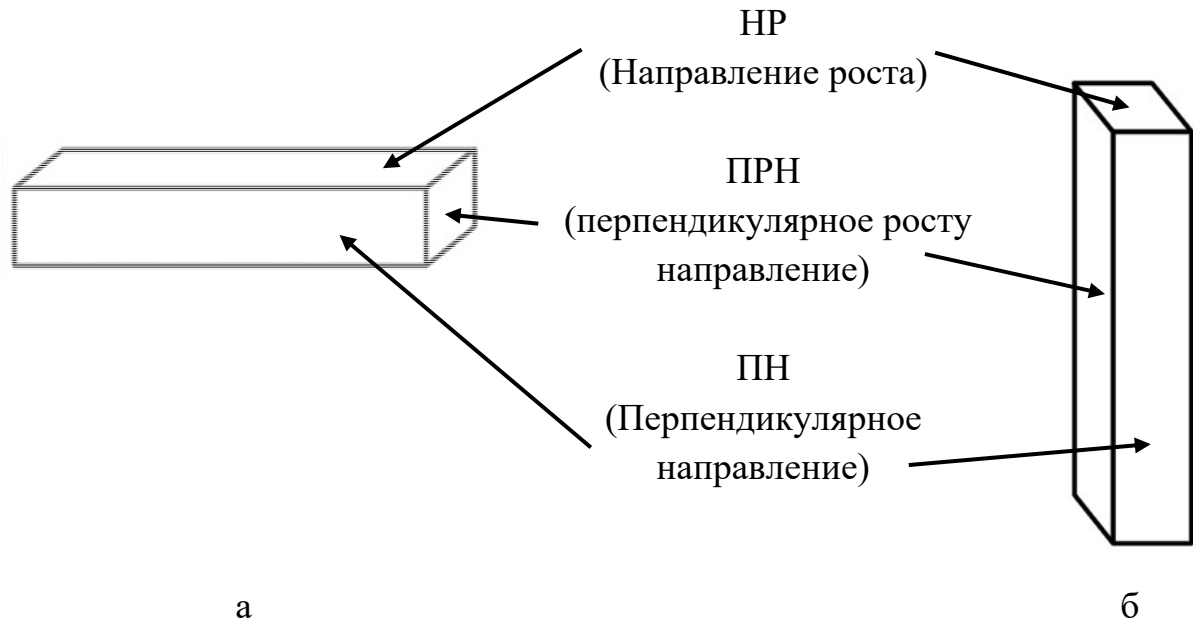


Рисунок 3.10. Условное обозначение направлений в горизонтальных (а) и вертикальных (б) образцах из сплава ВТ6, полученных СЛС

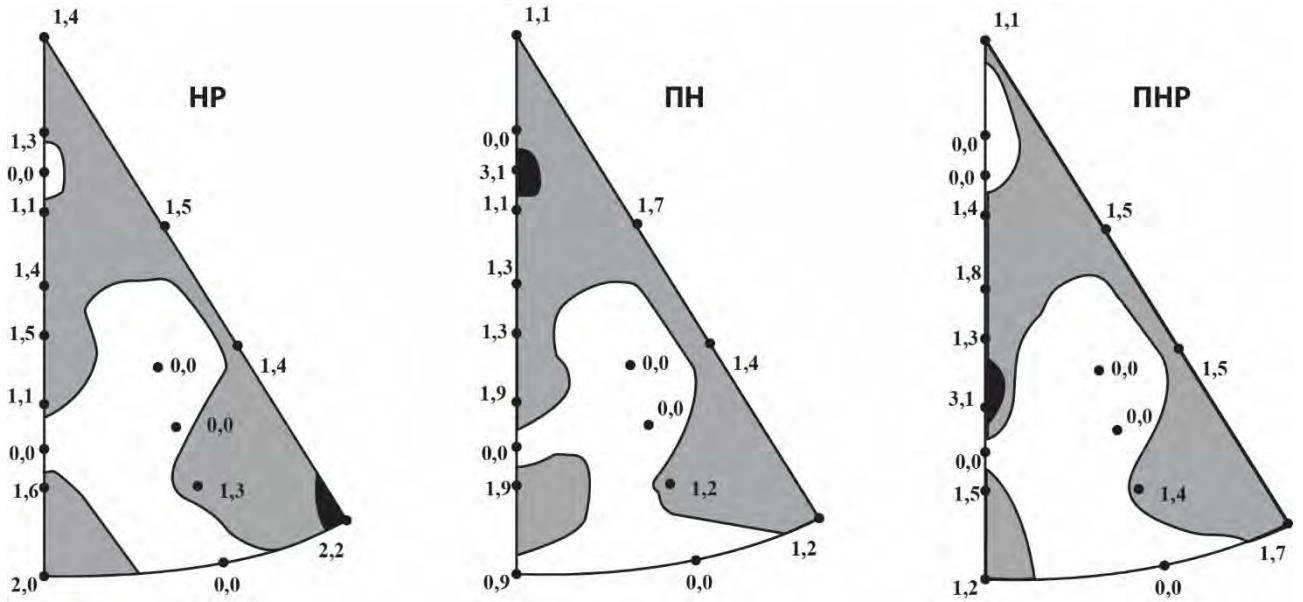
Последующий нагрев в интервале температур 550°-850°С принципиально изменяет картину распределение полюсной плотности, которая зависит и от направления их «выращивания».

Все образцы, независимо от температуры отжига, имели идентичную кристаллоградиентную текстуру. Так все образцы, выращенные в вертикальном направлении имели ярко выраженную базисную текстуру  $(0001)_\alpha$  в ПН и ПРН, а в направлении роста (НР) – призматическую  $(11\bar{2}0)_\alpha$  (рис. 3.12)

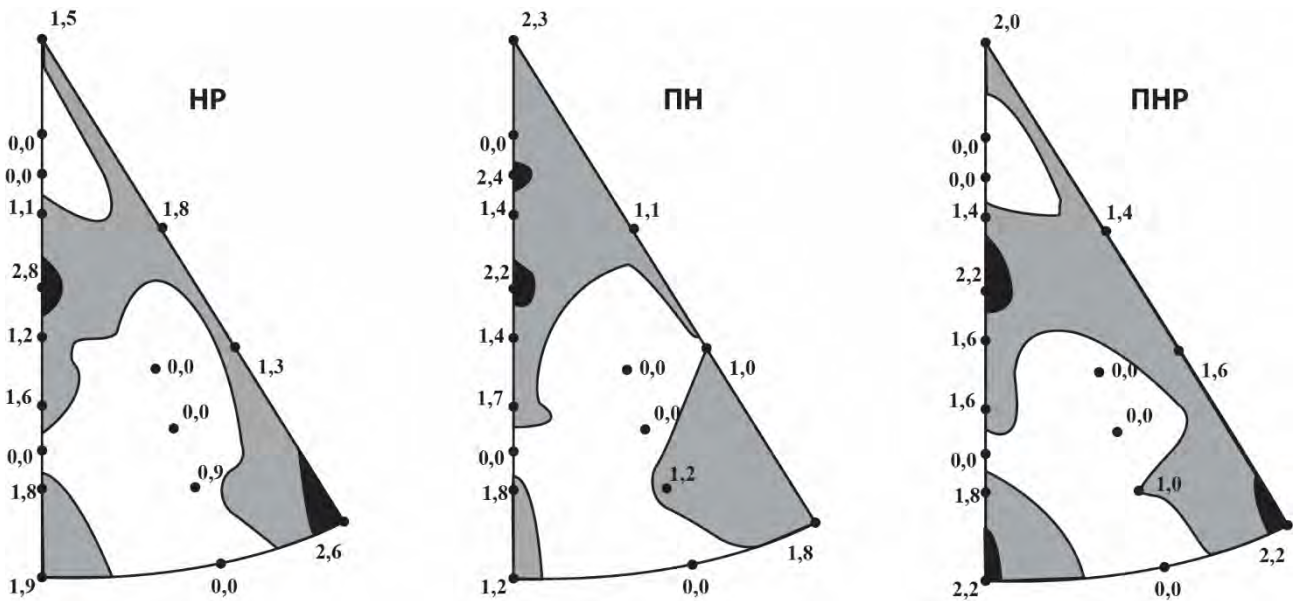
Образцы, выращенные в горизонтальном направлении, имеют идентичную текстуру, но по-другому распределённую по направлениям: в направлении роста (НР) и ПР – наблюдается базисная текстура  $(0001)_\alpha$ , а в ПРН – призматическая  $(10\bar{1}0)_\alpha$ .

Таким образом, проведённые исследования показали, что текстура, формируемая в образцах из сплава ВТ6, полученных СЛС, зависит от площади поверхности, а не от направления «выращивания». Так, у образцов со стороной размером 10x10 мм формируется призматическая текстура  $(10\bar{1}0)_\alpha$  или  $(11\bar{2}0)_\alpha$ . Причём сами плоскости в горизонтальных и вертикальных образцах расположены перпендикулярно друг другу (рис. 3.10, 3.12 и 3.13). А в образцах со стороной 10x50 мм формируется базисная текстура  $(0001)_\alpha$  (рис. 3.10, 3.12 и 3.13).

Несмотря на идентичность текстурованности образцов, выращенных в вертикальном и горизонтальном направлениях, проведённые механические испытания показали всё-таки наличие анизотропии свойств (табл. 3.6). Причём в вертикальных образцах прочность на 20-70 МПа ниже, чем в горизонтальных. По-видимому, это обусловлено тем, что в вертикально выращенных образцах во всех трёх направлениях наблюдается несколько большая полюсная плотность призматических плоскостей, чем в горизонтально выращенных образцах. (табл 3.7).



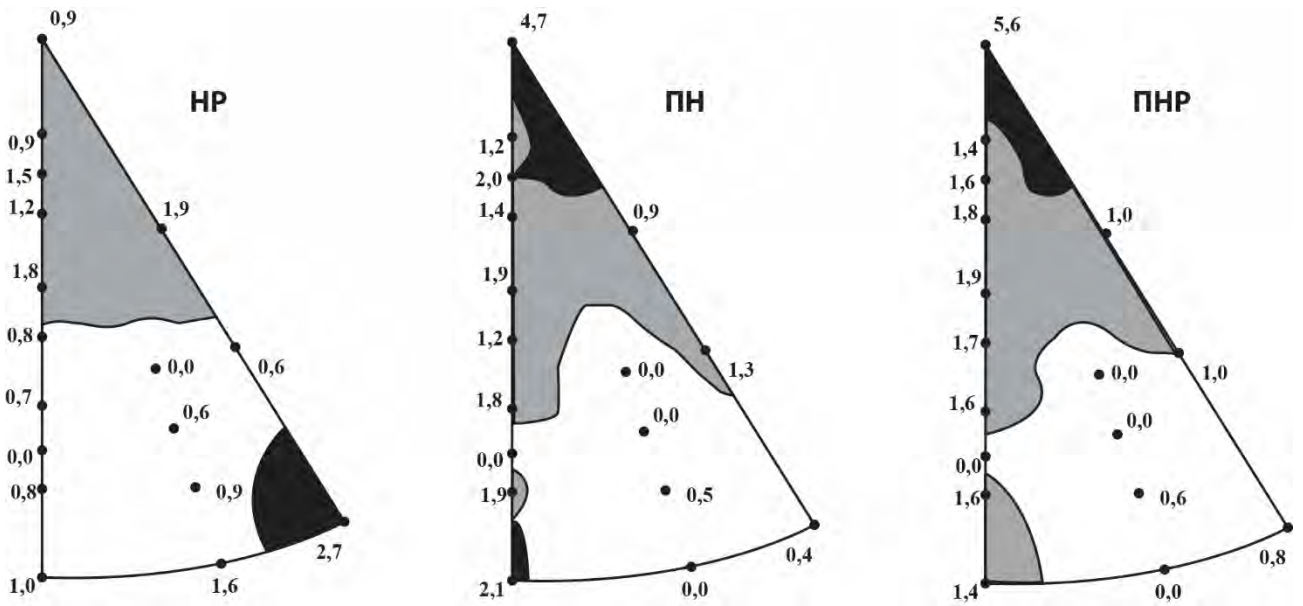
а



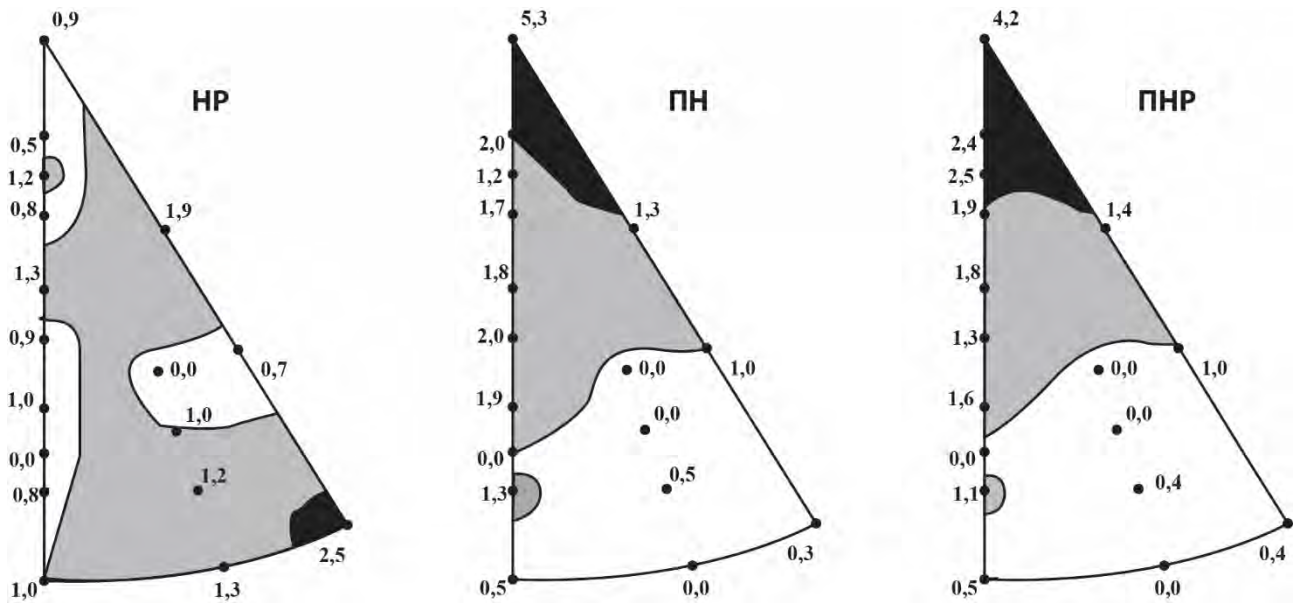
б

Рисунок. 3.11. ОПФ образцов из сплава ВТ6 после селективного лазерного сплавления в горизонтальном (а) и вертикальном (б) направлении



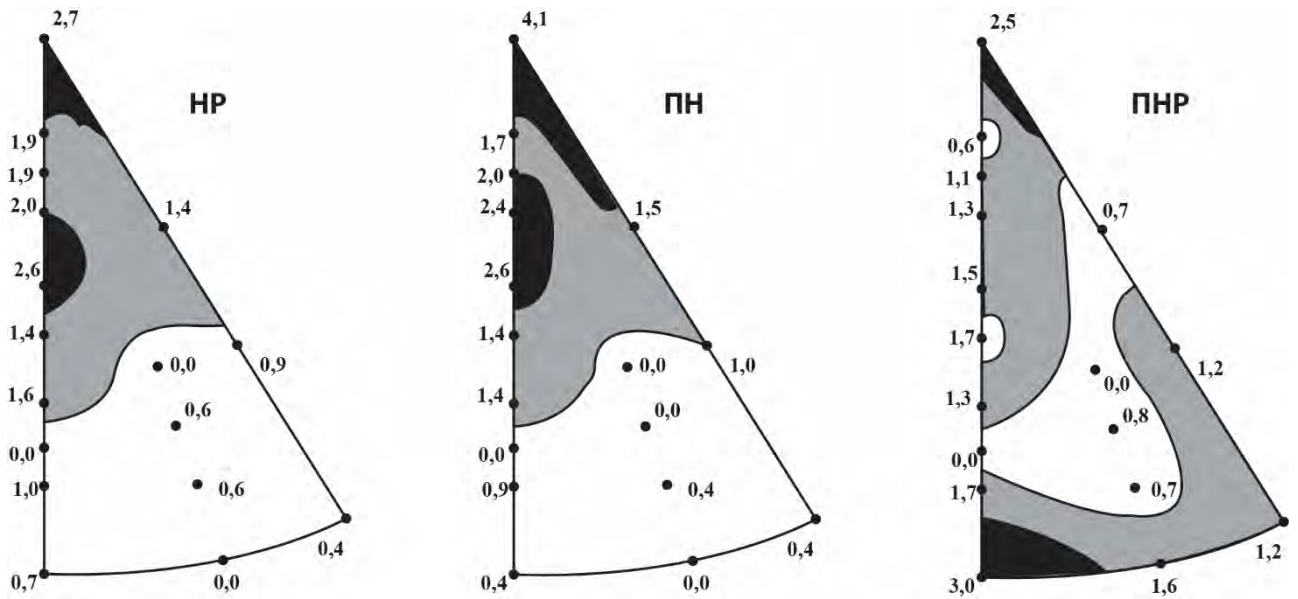


а

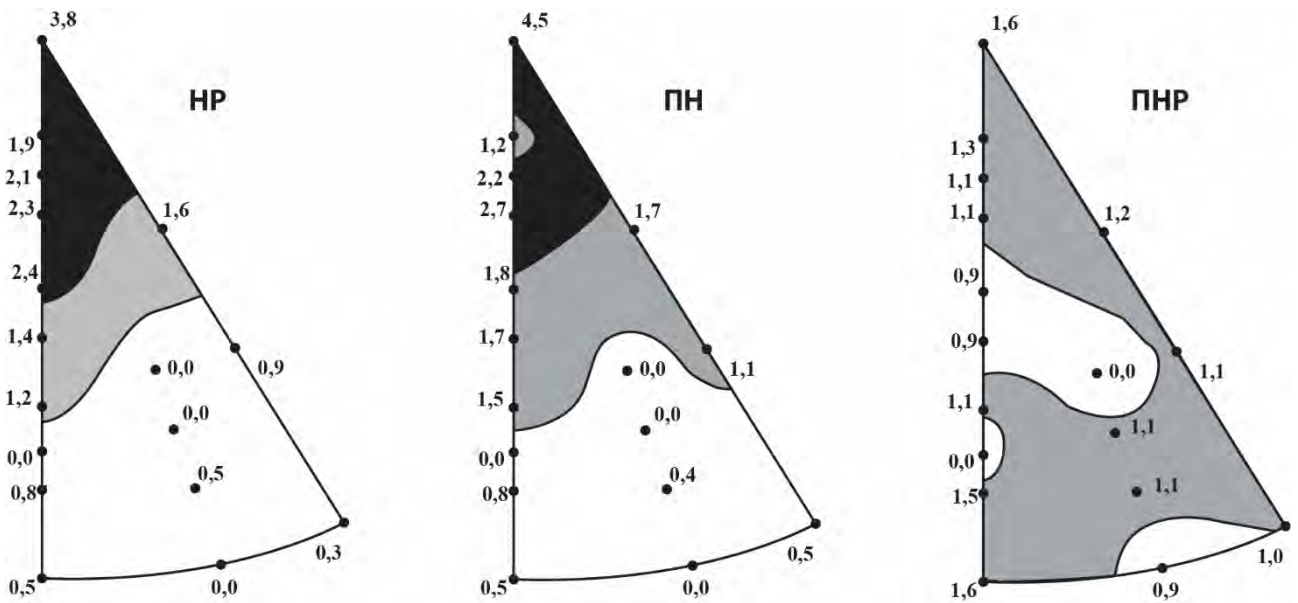


б

Рисунок. 3.12. ОПФ образцов из сплава ВТ6, полученных СЛС в вертикальном направлении, после отжига при 550° (а) и 750°С (б)



а



б

Рисунок. 3.13. ОПФ образцов из сплава ВТ6, полученных СЛС в горизонтальном направлении, после отжига при 550° (а) и 750°С (б)

Таблица 3.7. Полюсная плотность плоскости  $(10\bar{1}0)_\alpha$  или  $(11\bar{2}0)_\alpha$   $\alpha$ -фазы в зависимости от температуры нагрева и направления выращивания образца

| Температура<br>нагрева | Вертикальные образцы |     |     | Горизонтальные образцы |     |     |
|------------------------|----------------------|-----|-----|------------------------|-----|-----|
|                        | НР                   | ПН  | ПРН | НР                     | ПН  | ПРН |
| 550°C                  | 2,7                  | 2,1 | 1,4 | 0,7                    | 0,4 | 3,0 |
| 650°C                  | 2,5                  | 0   | 0   | 0,4                    | 0   | 2,0 |
| 750°C                  | 2,5                  | 0,5 | 0,5 | 0,5                    | 0,5 | 1,6 |
| 850°C                  | 2,1                  | 1,9 | 1,8 | 0,6                    | 0,3 | 1,5 |

### Выводы по Главе III

1. Установлено, что применение термоводородной обработки с наводороживающим отжигом при температуре 850°C с последующим вакуумным отжигом при температуре 820°C позволяет получить  $(\alpha+\beta)$ -структуру близкую к глобулярной, в то время как при вакуумном отжиге всегда формируется  $\alpha$ -фаза пластинчатой морфологии, «наследуемой» от мартенсита.

2. Показано, что термической обработкой старением образцов полученных 3D-печатью при температуре 500°C можно повысить твёрдость до 43 ед. HRC, а проведённый отжиг при температуре 850°C можно снизить твёрдость до 34-36 ед. HRC и получить стабильный уровень механических свойств по уровню, не уступающих образцам полученным по традиционным технологиям.

3. Показано, что после 3D-печати в образцах или изделиях растягивающие напряжения около 500 МПа. Установлено, что нагрев до 550°C снижает уровень остаточных напряжений в 5 раз, причем они становятся сжимающими. Дальнейшее повышение температуры приводит к снижению уровня напряжений до 45 МПа.

4. 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  $\bar{(1010)}_{\alpha}$  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.

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

### **4.1 Создание архитектуры пористого покрытия методом прямого лазерного нанесения металла**

Каждый компонент эндопротеза выполняет заданную функцию, поэтому он должен обладать определённым комплексом свойств, которые, в том числе, задаются конструктивно. В частности, чаша должна иметь пористое покрытие для протекания процессов остеоинтеграции, обеспечивающей надёжную работу ацетабулярного компонента и протеза в целом. Основное требование, предъявляемое к чашам с пористым покрытием это прочный физико-химический контакт покрытия с основой, чтобы в процессе эксплуатации не происходило его отслаивания. Попадание частиц покрытия в узел трения ведёт к его катастрофическому износу и необходимости проведения повторной операции. На рисунке 4.1 показан пример отслаивания пористого покрытия.

Второе требование, которое предъявляется к покрытиям, это размер открытых пор, в которые должны прорасти остеобласты. Как показали исследования [26], эти поры должны иметь нерегулярный характер и основная их доля должна приходиться на размер от 100 до 500 мкм.

Для создания требуемого уровня пористости при разработке архитектуры остеоинтеграционного покрытия, была разработана методика её оценки, которая была описана нами в работе [132, 133]. Оценка проводилась металлографическим методом на поперечном сечении чаши по полученным 5 полям зрения, при этом, суммарная протяженность измеренного покрытия составила 12775 мкм. С помощью программного комплекса NEXSYS ImageExpert Pro3.6 были измерены ширина и глубина открытых пор после чего было подсчитано их распределения по длине изделия (рис 4.2).



Рисунок 4.1 Внешний вид чаш с отслоившимся пористым покрытием

Известно [26], что оптимальный размер пор должен находиться в интервале 100-500 мкм, что соответствует размерам васкуляризованных костных клеток. что обеспечивает их остеоинтеграцию и кровоснабжение в условиях приложения значительных функциональных нагрузок [26].

Для анализа пористости были использованы два типа покрытия на чашах двух фирм: одно получено методом плазменного напыления фирмы (рис. 4.3 а) и второе – запатентованным методом (рис 4.3 б). Как показали проведённые расчеты, оба покрытия по размерам пор удовлетворяют необходимым требованиям. Однако распределение пор в запатентованном покрытии более правильное, когда на средний промежуток размера пор приходится максимальная процентная доля (рис. 4.4) [132, 133].

Метод прямого лазерного нанесения металла является перспективным для создания пористого покрытия на чаши вертлужного компонента эндопротеза тазобедренного сустава.

Поэтому следующий этап работы заключался в разработке параметров сканирования при печати методом ПЛНМ пористого остеоинтеграционного покрытия для получения заданного размера и распределения открытых пор. Проводилась оценка структуры и пористости 3D- покрытий по разработанной методике.

Вначале 3D-покрытия наносили по рекомендованным производителем режимам. В качестве материала покрытия служил порошок чистого титана, который наносили на основу, которой служила пластина из титанового сплава ВТ6 толщиной 2,3 мм. Нанесение покрытия производилось при шаге сканирования 0,8 мм. Как показали расчёты, почти 40% пор оказались больше 500 мкм (рис 4.5).

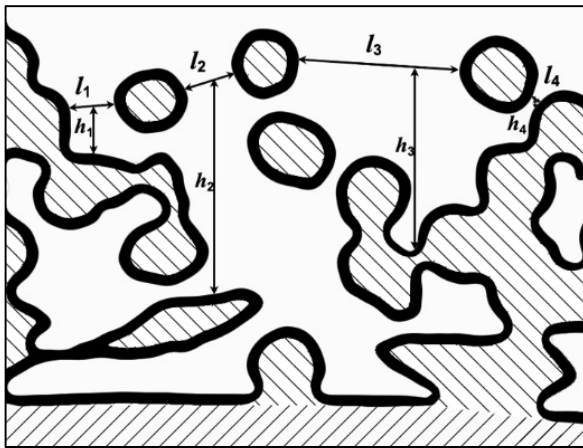


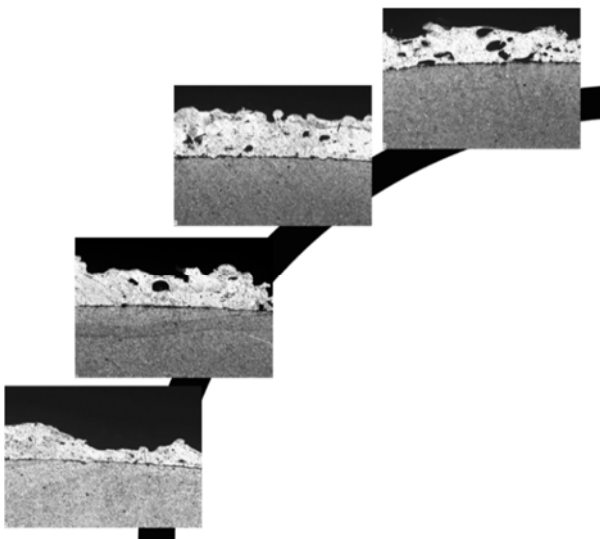
Рисунок 4.2. Схематическое изображение измерения открытых пор в покрытии



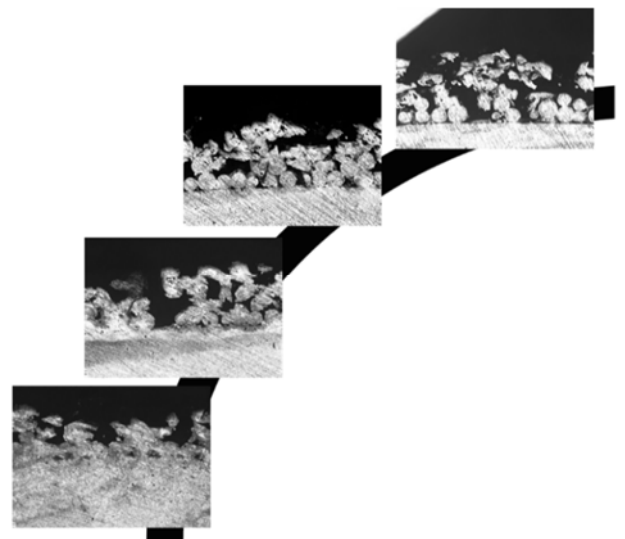
а



б



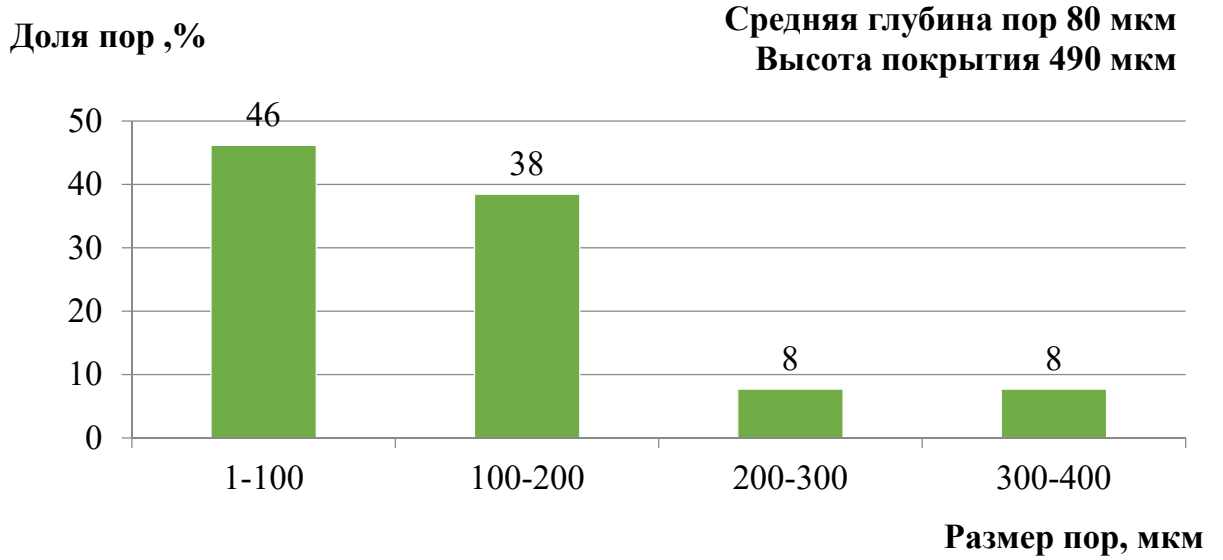
в



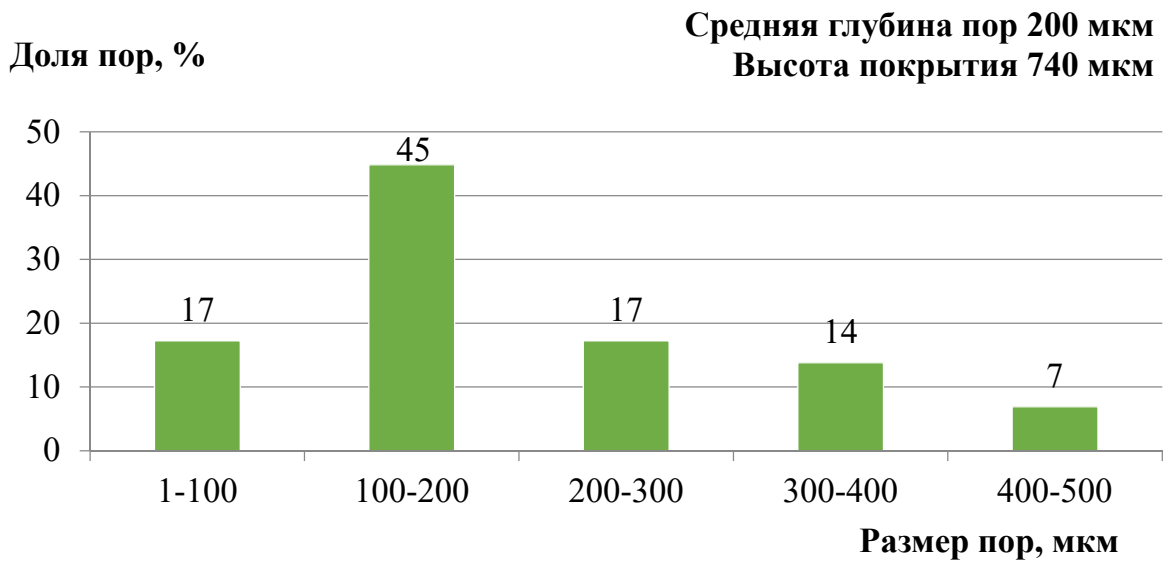
г

Рисунок 4.3. Внешний вид чаш (а,б) и структура в поперечном сечении (в,г) с плазменным (а,в) и запатентованным (б,г) покрытиями





а



б

Рисунок 4.4. Распределение размера пор в плазменном (а) и запатентованном (б) покрытиях

Тогда была предпринята попытка уменьшить шаг сканирования до 0,5 мм. Такой режим печати привел к формированию практически монолитного покрытия с шероховатой поверхностью, что несомненно негативно может сказаться при последующей остеоинтеграции (рис. 4.6). На следующем этапе нанесение покрытия проводили с изменяющимся шагом от 0,6 до 0,8 мм через 0,1 мм. Исследование поперечного сечения показало, что оно имеет хорошую сквозную пористость и необходимое распределение пор по размерам (рис. 4.7).

Таким образом, проведенные исследования показали, что для получения требуемого распределения открытых пор необходимо проводить сканирование с изменяющимся шагом от 0,6 до 0,8 мм, а для получения необходимой толщины необходимо нанесение трех слоёв покрытия.

#### **4.2 Влияние способа получения пористого покрытия на его структуру и границу раздела основы-покрытие**

Структура покрытия, полученного методом ПЛНМ, как и в случае селективного лазерного сплавления (глава 3), представлена мартенситом  $\alpha'$  (рис. 4.8а). Кроме того, было обнаружено, что в основе вблизи покрытия имеется зона термического влияния, которая имеет мелкозернистую пластинчатую структуру, отличающуюся от структуры объема основы (рис. 4.8б) Это обусловлено сильным разогревом поверхности и быстрым отводом тепла в основу. Более того, было обнаружено достаточно большое количество «не проплавленных» порошинок, расположенных в открытых и закрытых порах в покрытии, которые могут «высыпаться» из покрытия в процессе проведения операции по установке эндопротеза, что может негативно сказаться на работоспособности изделия (рис 4.8б). На структуре видно (рис. 4.8), что по границе раздела покрытие-основа не везде идёт его «прилегание» к основе, о чём свидетельствует наличие микропор.

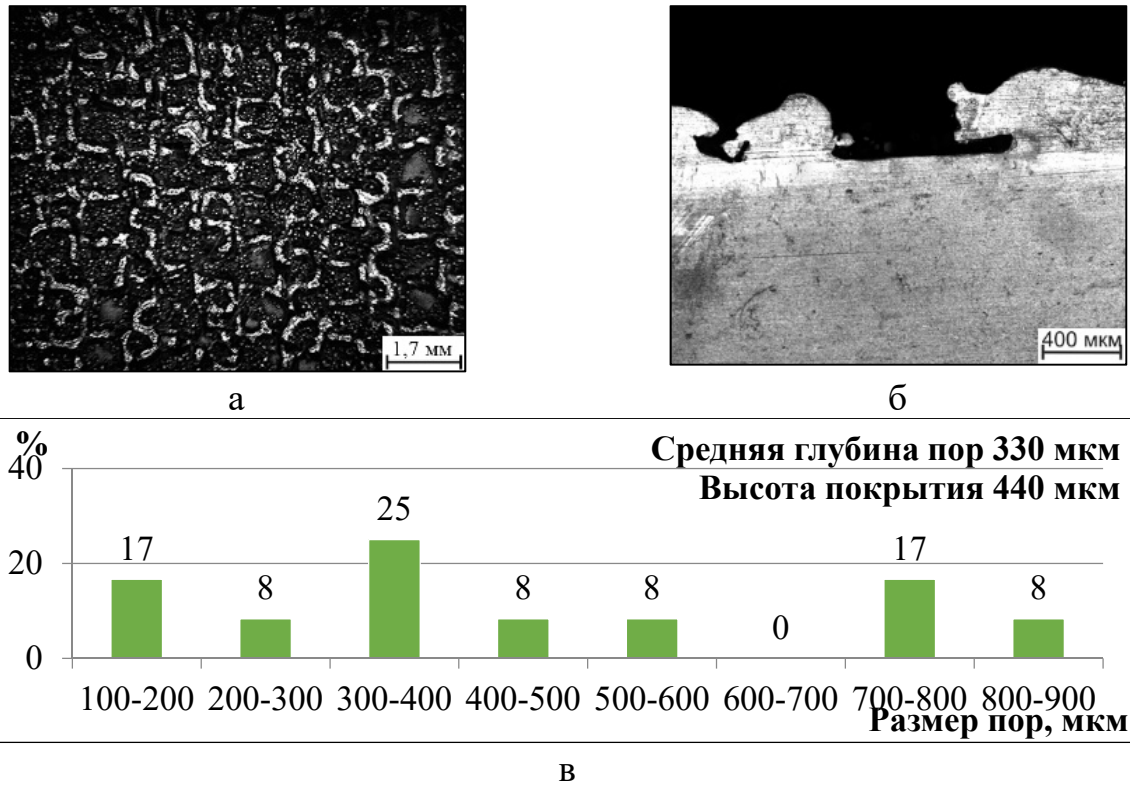


Рисунок 4.5. Внешний вид (а), структура (б), и распределение размера пор (в) покрытия, полученного методом ПЛНМ с шагом 0,8 мм

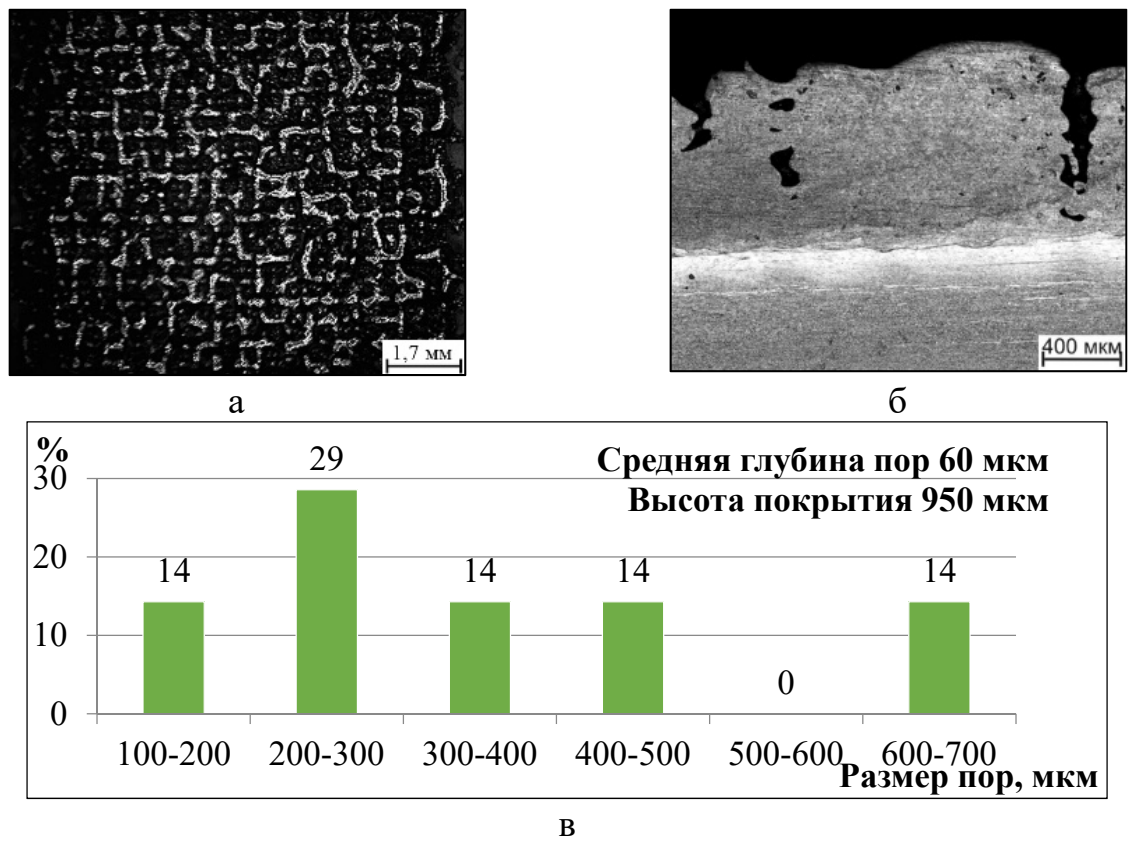
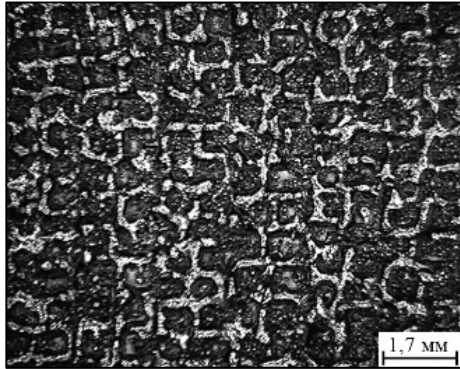
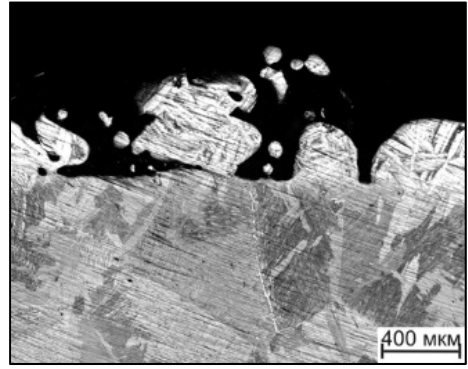


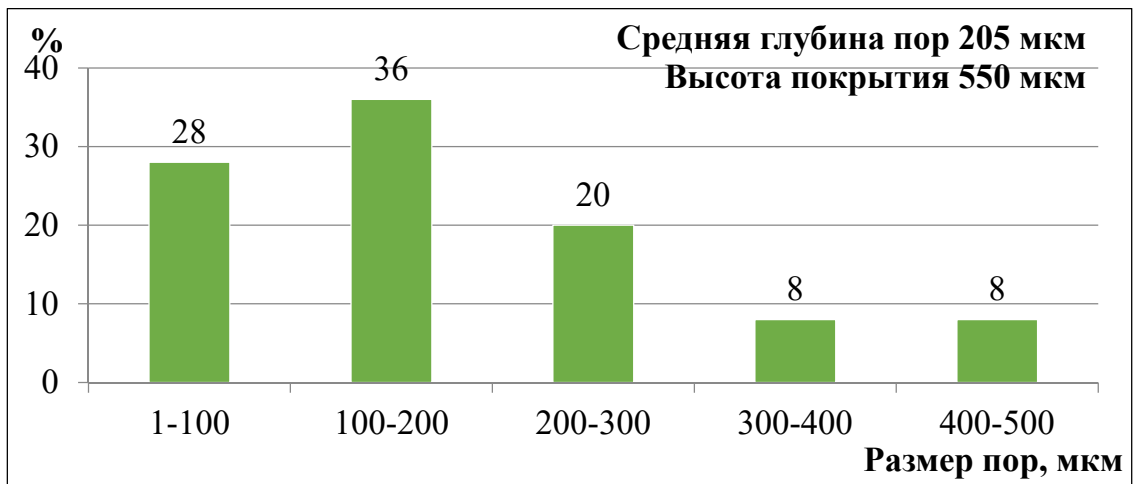
Рисунок 4.6. Внешний вид (а), структура (б), и распределение размера пор (в) покрытия, полученного методом ПЛНМ с шагом 0,5 мм



а



б



в

Рисунок 4.7. Внешний вид (а), структура (б), и распределение размера пор (в) покрытия, полученного методом ПЛНМ с шагом 0,6-0,8 мм

У образцов с покрытием, полученным методом плазменного напыления вблизи границы раздела основа-покрытие зоны термического влияния обнаружено не было, так как она не испытывают такого высокого термического воздействия в процессе нанесения, а структура покрытия представлена слегка деформированными  $\alpha$ -зернами, в отличие от образцов с 3D-покрытием у образцов с плазменным покрытием граница раздела ещё более четко выражена (рис. 4.9).

### **4.3 Влияние термической и термоводородной обработок на формирование структуры границы раздела основа-покрытие**

Как показали проведённые исследования после напыления структура покрытия находится в метастабильном состоянии, поэтому необходимо проведение отжига для приведения её в равновесие. Кроме того, на границе раздела основа-покрытие наблюдается наличие большого количества микропор, которые существенно снижают прочность сцепления покрытия с основой.

Поэтому на следующем этапе работы для обеспечения физико-химического контакта на границе раздела и «не проплавленными» частицами порошка, а также преобразования структуры в покрытии и в зоне термического влияния вначале была опробована термоводородная обработка (ТВО), которая, как показали ранее проведённые исследования, даёт положительный результат [109].

Термоводородная обработка образцов с нанесённым пористым покрытием включала в себя наводороживание при температуре 820°C до 0,7% водорода по массе и вакуумный отжиг при 820°C в течение 5 часов. Применение данной обработки позволило получить развитую пластинчатую ( $\alpha+\beta$ )-структуру в основе и рекристаллизованные зерна  $\alpha$ -фазы в покрытии (рис. 4.10 а,б), а на границе раздела наблюдается закрытие микропор и образование физико-химического контакта на границе раздела основа-покрытие.

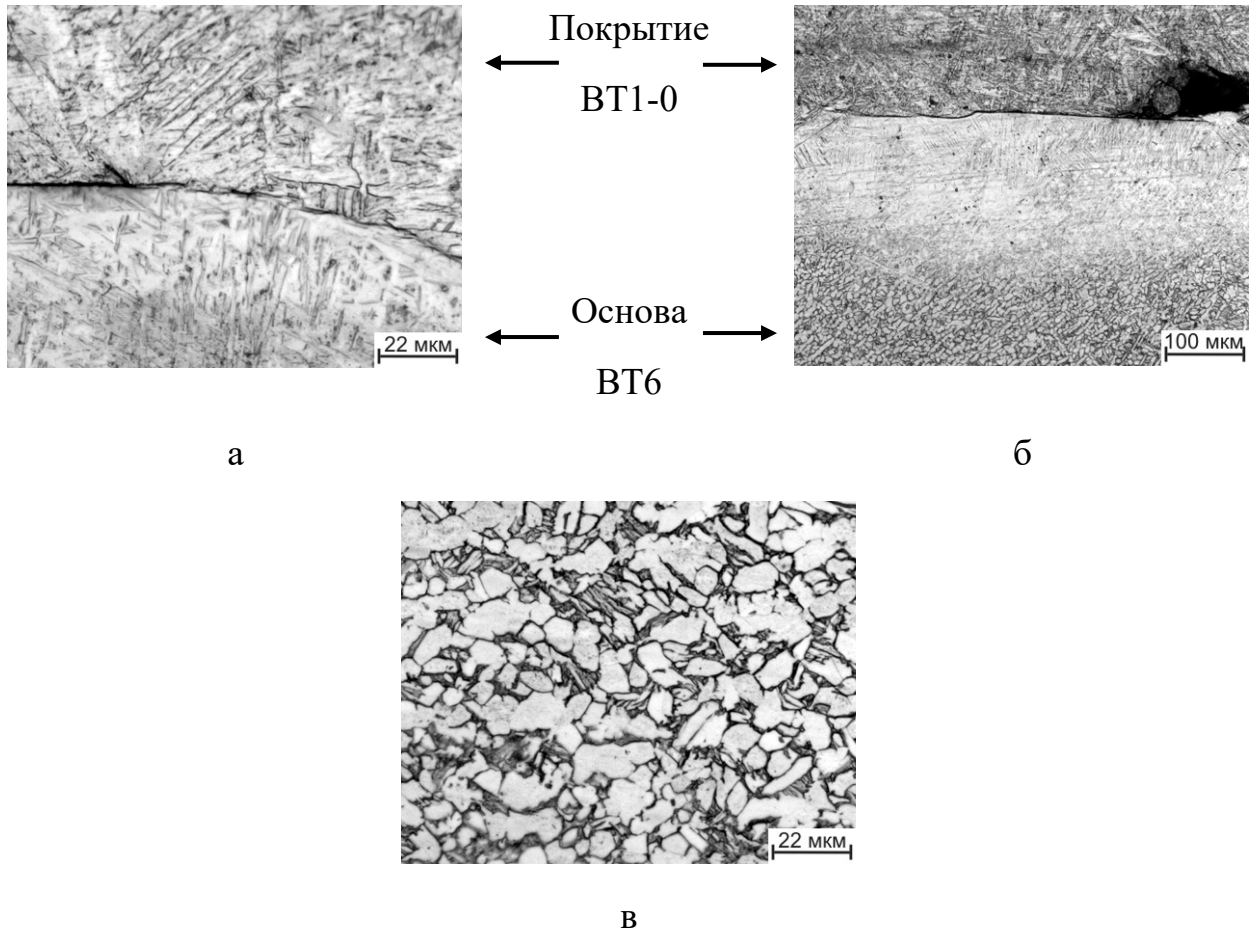


Рисунок 4.8. Граница раздела основа-покрытие, полученного методом ПЛНМ (а), зона термического влияния (б) и структура основы из сплава VT6 (в)

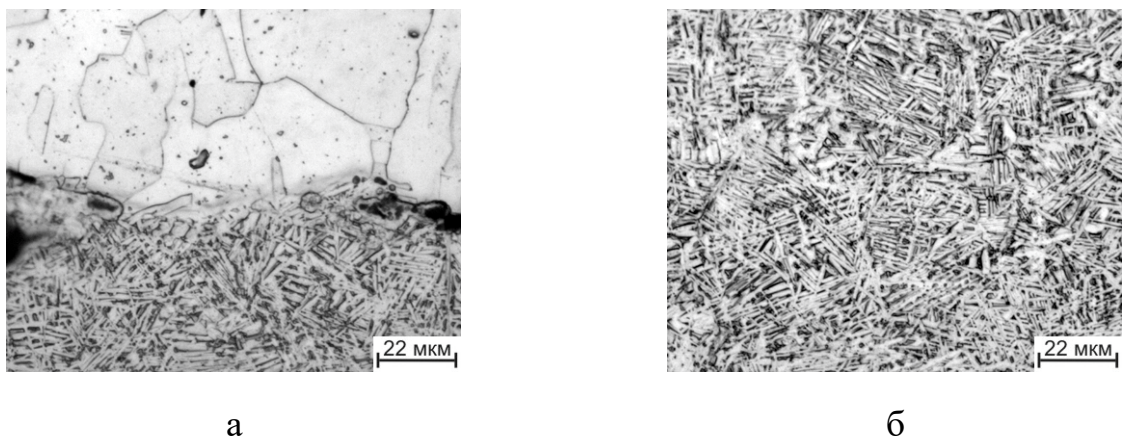


Рисунок 4.9. Граница раздела основа-покрытие, полученного методом плазменного напыления (а) и структура основы из сплава VT6 (б)

Была подсчитана доля физико-химического контакта до и после обработки. Для этого была подсчитана суммарная протяжённость границы с плотным механическим контактом покрытия с основой от общей протяженности границы раздела в процентном соотношении. Проведённые расчёты показали, что после напыления доля контакта находится на уровне 40%, а после ТВО увеличивается до 70%.

Исчезновение границы раздела покрытие-основа и образование физико-химического контакта в процессе термоводородной обработки связано с развитием пластической деформации, обусловленной водородным пластифицированием. Обратимое легирование материала водородом вызывает протекание фазовых превращений, приводящих к возникновению межфазных напряжений, которые инициируют в водородосодержащей  $\beta$ - фазе микропластическую деформацию. Основной вклад в сращивание вносит наводороживающий отжиг, когда количество водородосодержащей  $\beta$ -фазы максимально.

Однако ТВО является энергетически затратным и низко производительным процессом. Известно, что при отжиге в  $\beta$ -области за счёт активизации процессов диффузии и растворению оксидной плёнки под собственным весом происходит диффузионная сварка. Однако в результате медленного охлаждения такая обработка приводит к формированию грубопластинчатой структуры, негативно влияющей на пластичность и усталостную прочность сплавов на основе титана. Поэтому такая обработка применима только к изделиям, не испытывающих циклических нагрузок, в этом случае она не будет оказывать негативного влияния на работоспособность изделия. Именно к таким изделиям относится чашка эндопротеза тазобедренного сустава.

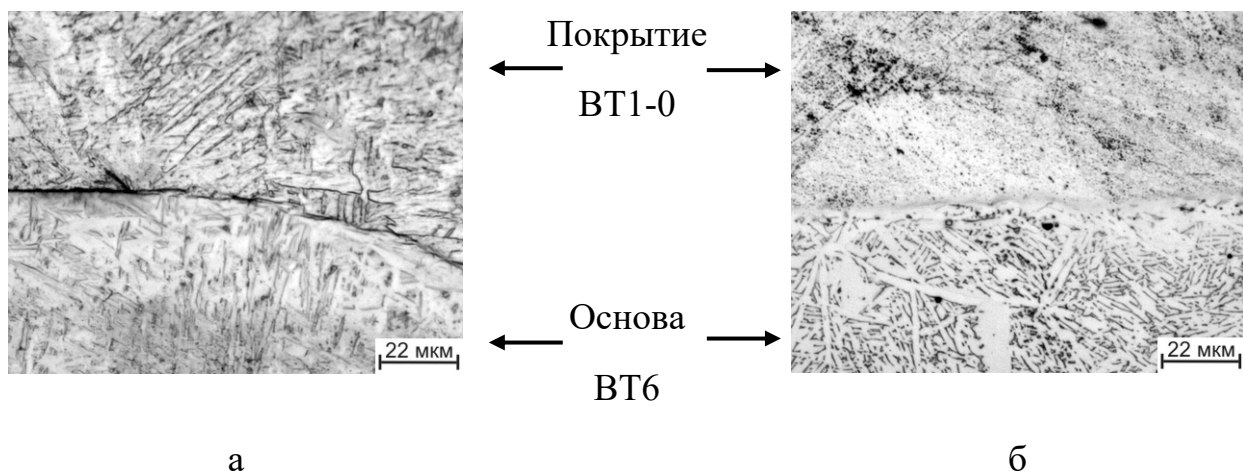


Рисунок 4.10. Структура основы и пористого покрытия образцов, полученных методом ПЛНМ до (а) и после ТВО (б)



Поэтому на следующем этапе работы было исследовано влияние температуры нагрева в вакууме на изменение доли физико-химического контакта покрытия с основой. Для этого образцы с пористым покрытием были подвергнуты вакуумному отжигу в  $\beta$ -области. Вначале исследования проводились на образцах с плазменным покрытием, которое подвергались вакуумному отжигу при температурах 1000°C, 1100°C 1150°C и максимальной температурой 1250°C. Время выдержки варьировалось от 2 до 1 часа в зависимости от температуры.

Проведенные металлографические исследования показали, что отжиг позволяет получить равновесную ( $\alpha+\beta$ )-структуру. После отжига в  $\beta$ -области и медленного охлаждения до комнатной температуры формируется пластинчатая структура  $\alpha$ -фазы с образованием « $\alpha$ -оторочки» по границам исходного  $\beta$ -зерна (рис. 4.11). Увеличение температуры нагрева практически не оказывает влияния на структуру основы и покрытия, наблюдается лишь небольшое её укрупнение (рис. 4.11). Увеличение температуры отжига оказывает существенное влияние на долю физико-химического контакта между покрытием и основой. Если в исходном состоянии эта доля не превышала 10%, то изотермическая выдержка при температуре 1000°C в течении 2-х часов увеличивает её до 35%. Каждое последующее повышение температуры на 50°C увеличивает долю контакта на 15%. А при нагреве до 1250°C она составляет 90% (рис. 4.12).

Для дальнейших исследований плазменного покрытия в качестве обработки был выбран вакуумный отжиг при температуре 1150°C, позволяющий получить оптимальный по времени выдержки и экономическим показателям режим, обеспечивающий высокую долю физико-химического контакта.

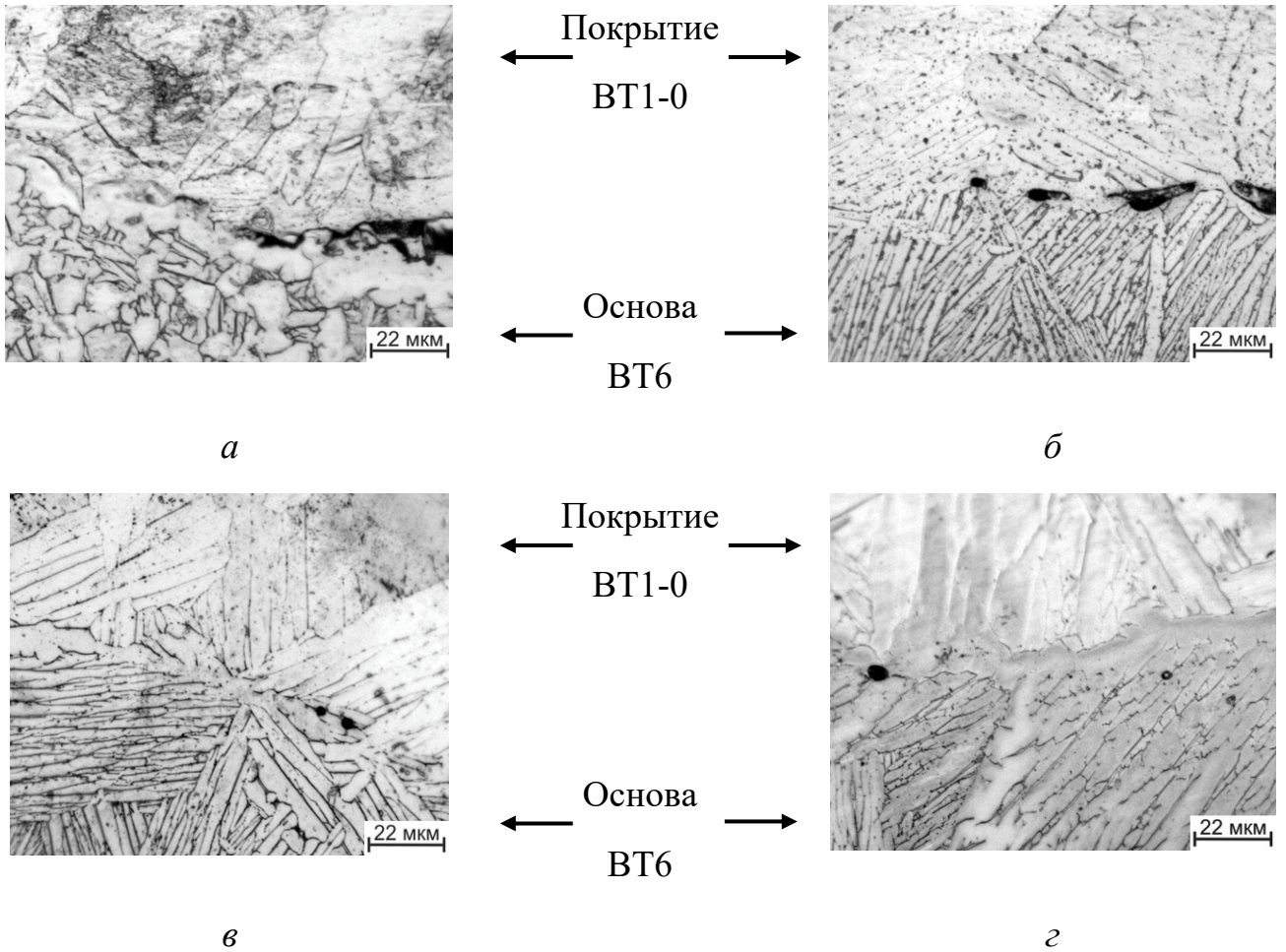


Рисунок. 4.11. Структура границы раздела покрытие-основа после вакуумного отжига при 1000°C (*a*), 1100°C (*б*), 1150°C (*в*) и 1250°C (*г*)

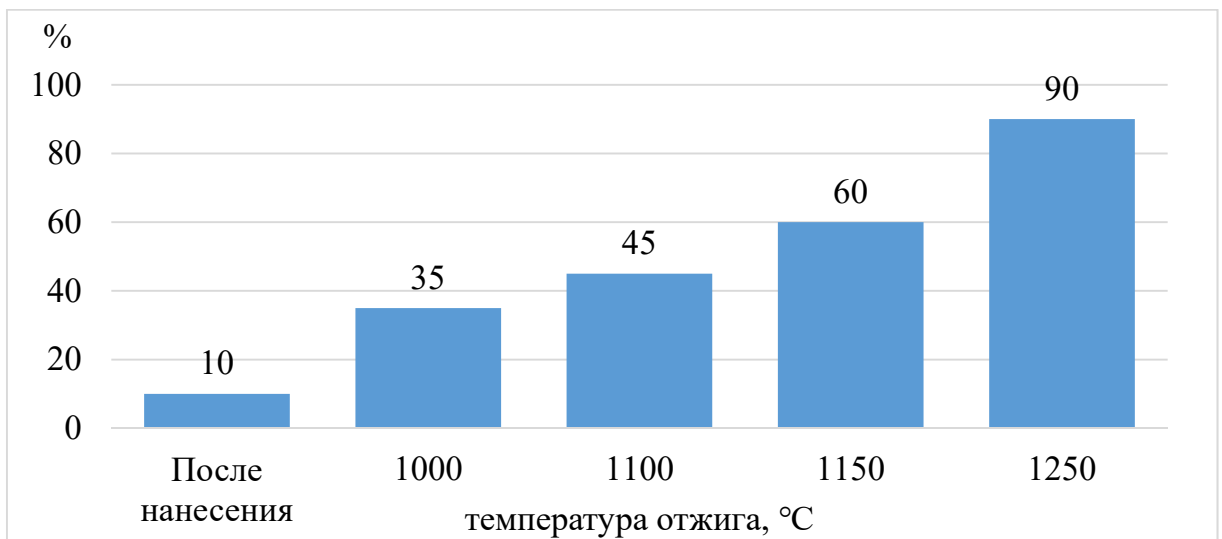


Рисунок 4.12. Влияние температуры вакуумного отжига на долю физико-химического контакта основа-покрытие образцов при плазменном напылении

Так как в исходном состоянии на образцах с 3D-покрытием доля физико-химического контакта уже находится на достаточно высоком уровне (40%), то для преобразования структуры и повышения доли физико-химического контакта границы основа-покрытие на образце с 3D-покрытием вакуумный отжиг также проводим из  $\beta$ -области при температуре 1100°C, что на 50°C ниже, чем температура нагрева для образцов с плазменным покрытием. Образцы выдерживались при данной температуре 1 час. Проведённая термическая обработка позволила получить структуру аналогичную образцам с плазменным покрытием, которая также характеризуется внутризеренной пластинчатой структурой и наличием  $\alpha$ -оторочки (рис. 4.13), а доля физико-химического контакта увеличилась до 70%, как и после ТВО (рис. 4.14). Проведение высокотемпературного вакуумного отжига также позволило провести диффузионную сварку частиц порошка, находящихся в открытых и закрытых порах покрытия.

Для определения как изменяется химический состав переходной зоны между основой и плазменным покрытием был проведён качественный микрорентгеноспектральный анализ по алюминию и ванадию. Проведенный анализ границы раздела в исходном состоянии, то есть после нанесения покрытия показал отсутствие какой-либо переходной зоны: при переходе от основы сплава ВТ6 к покрытию из ВТ1-0. Содержание Al и V изменяется скачкообразно (рис 4.15а). Проведение термоводородной обработки приводит к формированию переходной зоны, в которой состав постепенно меняется от состава, характерного для сплава ВТ6 до чистого титана (рис. 4.15б). Ширина этой диффузионной переходной зоны составляла 20-30 мкм. Проведение вакуумного отжига при температуре 1150°C также позволило получить ширину переходную зоны 8-12 мкм и со схожим изменением содержания в ней алюминия и ванадия. Аналогичные результаты были получены и на образцах с 3D-покрытием.

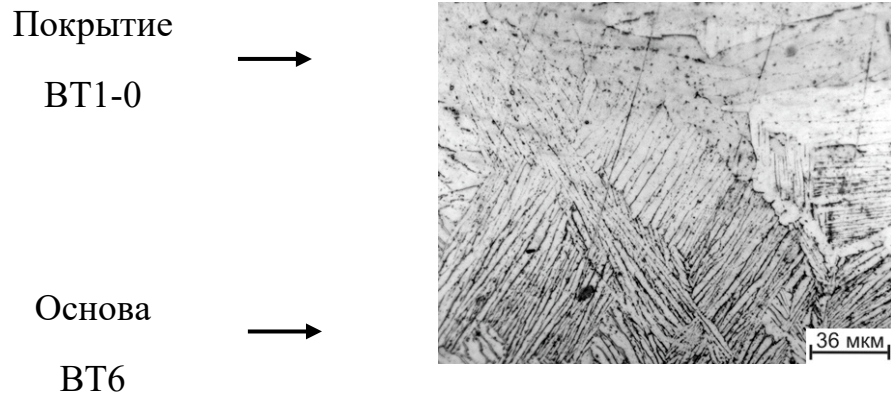


Рис. 4.13. Структура границы раздела основа-3D-покрытие после вакуумного отжига при температуре 1100°C

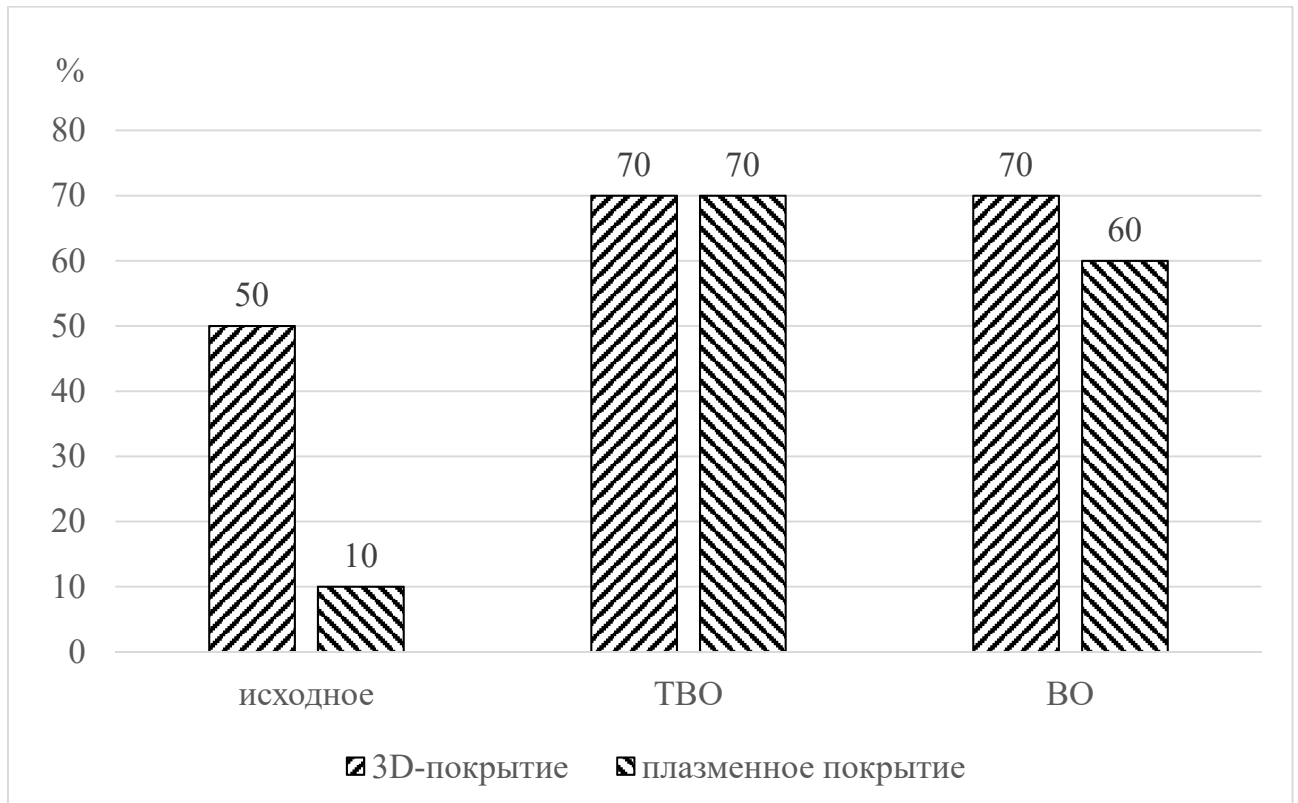
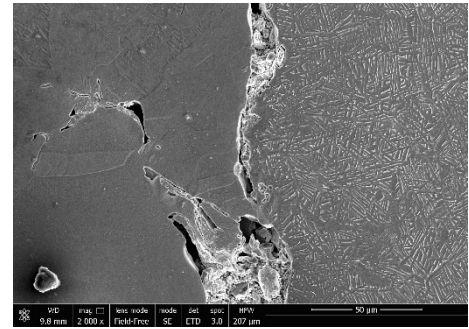
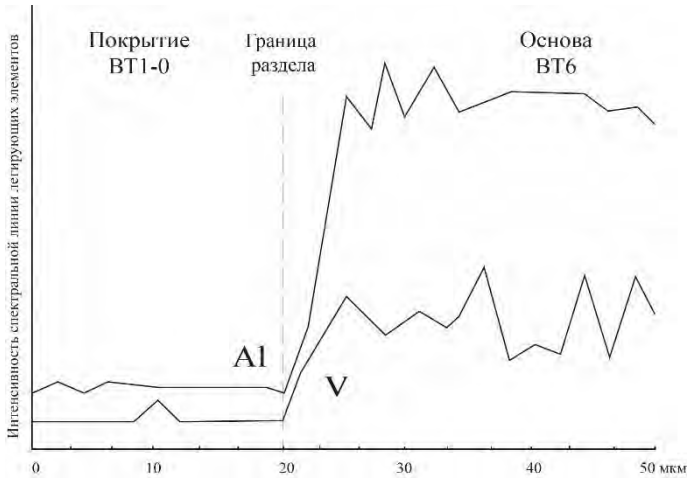
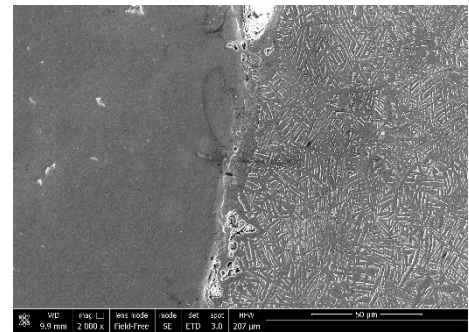
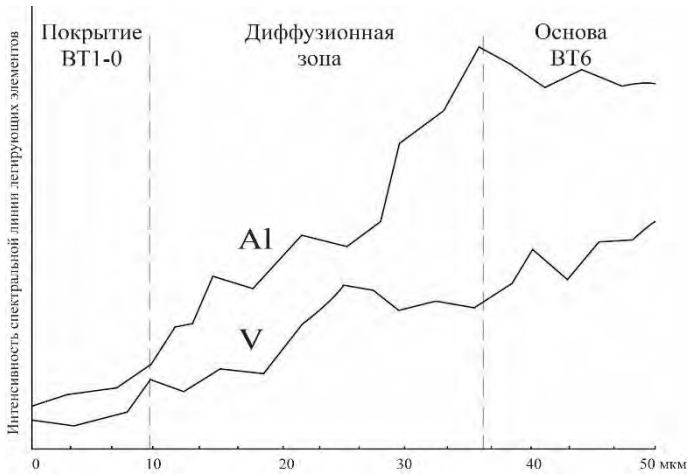


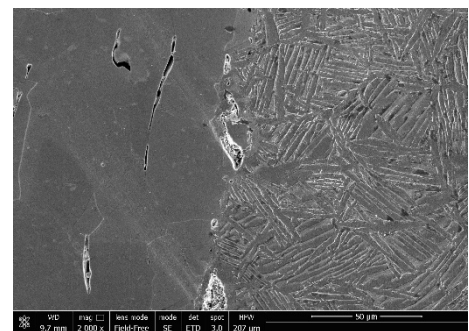
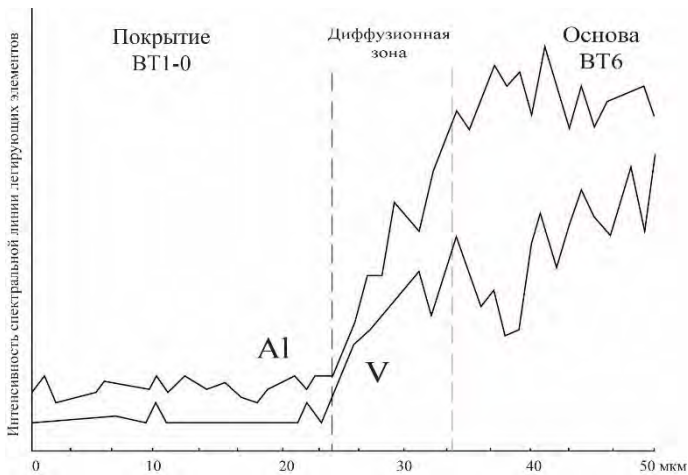
Рисунок 4.14. Доля физико-химического контакта на границе раздела основа-покрытие образцов с 3D и плазменными покрытиями в исходном состоянии и после вакуумного отжига и после термоводородной обработки



а



б



в

Рисунок 4.15. Распределения легирующих элементов в зоне контакта основа из сплава VT6 – плазменное покрытие из сплава VT1-0 в исходном состоянии (а) и после ТВО (б) и ВО (в)

#### **4.4 Влияние различных видов обработки на адгезионную прочность пористого покрытия**

На следующем этапе работы было изучено влияние различных видов обработки на адгезионную прочность покрытий. Для исследования на адгезионную прочность были изготовлены цилиндрические образцы из сплава ВТ6, на которые наносилось покрытие плазменным напылением, и 3D-покрытие наносилось на цилиндрические и плоские образцы из сплава ВТ6. Испытания проводились на образцах в исходном состоянии и после термоводородной обработки и вакуумного отжига.

Напряжение среза на образцах с плазменным покрытием в исходном состоянии составило 17 МПа и 40 МПа с 3D-покрытием. Проведённый вакуумный отжиг при температурах 1150°C для плазменного покрытия и 1100°C для 3D-покрытия позволяет увеличить это значение до 160 МПа и 185 МПа, соответственно, что почти в 10 и 5 раз больше значений по сравнению с исходным состоянием. Проведённая для сравнения ТВО позволила получить значение напряжения среза для 3D-покрытия на том же уровне, что и после вакуумного отжига, а напряжение среза для плазменного покрытия повышается до 210 МПа (рис. 4.17).

Таким образом, проведённые исследования показали, что замена термоводородной обработки на вакуумный отжиг образцов с пористым покрытием также позволяет получить высокие результаты по физико-химическому контакту покрытие-основа и адгезионной прочности.

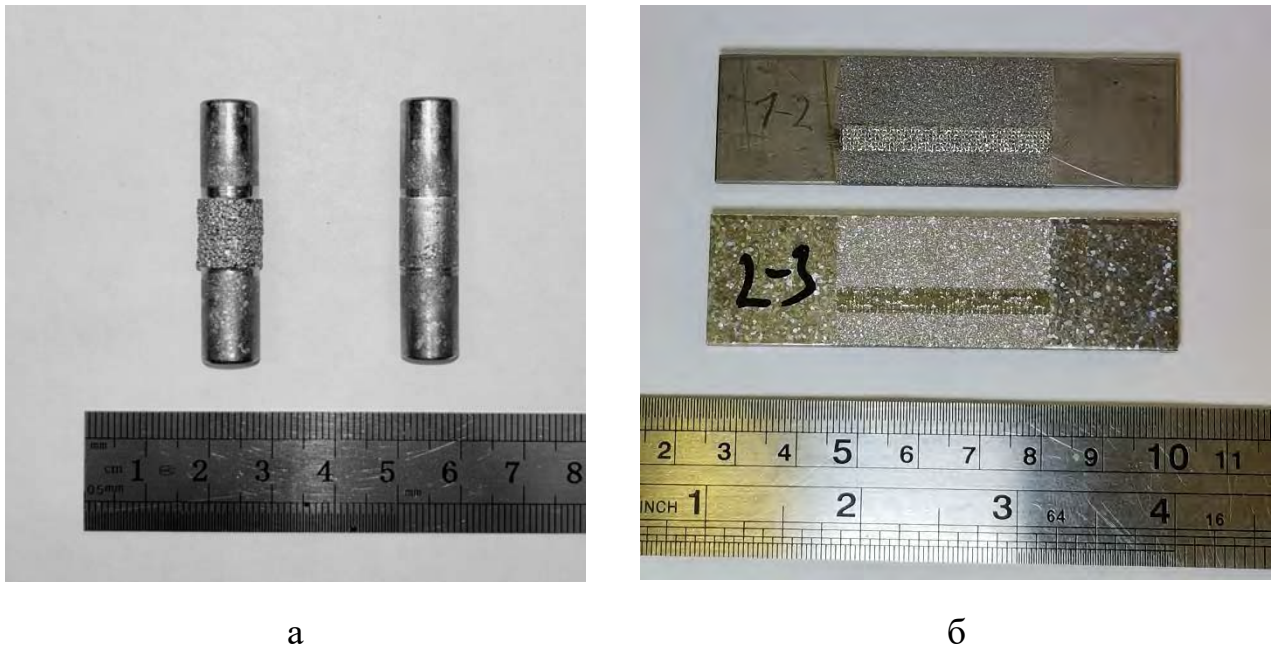


Рисунок 4.16. Внешний вид образцов с плазменным напылением (а) и с покрытием полученным методом ПЛНМ (б) до и после испытания на напряжение среза



Рисунок 4.17. Адгезионная прочность 3D и плазменного покрытий в исходном состоянии и после термоводородной обработки и вакуумного отжига

## Выводы по Главе IV

1. Разработана архитектура покрытия из титанового сплава VT1-0 полученного методом ПЛНМ с требуемым уровнем пористости с большей долей пор размером 100-400 мкм. Показано, что пористое остеоинтеграционное покрытие, полученное на образцах методом ПЛНМ, имеет хороший физико-химический контакт на границе раздела основа-покрытие в исходном состоянии, чем покрытие, полученное методом вакуумного плазменного напыления, у которого практически отсутствует контакт на границе раздела.

2. Показано, 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. Установлено, что термоводородная обработка более эффективная для формирования физико-химического контакта покрытие-основа.

3. Установлено, что высокотемпературный вакуумный отжиг за счет увеличения физико-химического контакта увеличивает напряжение среза с 17 до 160 МПа для плазменного покрытия, и с 40 до 185 МПа для 3D-покрытия. Термоводородная обработка позволяет повысить эти значения до 210 и 185 МПа, соответственно.



## **Глава V. Разработка технологии обработки изделий, полученных по аддитивным технологиям**

### **5.1 Разработка технологии нанесения пористого покрытия методом прямого нанесения металла на ацетабулярные чаши из сплава ВТ6**

На следующем этапе работы было опробовано нанесение пористого покрытия разработанной архитектуры на чашу ацетабулярного компонента эндопротеза тазобедренного сустава. Пористое покрытие из порошка сплава ВТ1-0 методом ПЛНМ было нанесено на заготовку чаши, полученной из прутка сплава ВТ6 (рис. 5.1).

По разработанной в главе IV методике, были рассчитана открытая пористость и проведены металлографические исследования границы раздела чаша-покрытие. Проведённые исследования показали, что полученное распределение размера пор в покрытии удовлетворяет требованиям по пористости для остеоинтеграционных покрытий. Из гистограммы на рисунке 5.2 видно, что наибольшее количество пор находится в интервале 100-300 мкм. Также, как и на образцах, в покрытии чаши было обнаружено большое количество «не проплавленных» порошинок как видно на рисунке 5.3, расположенных в открытых порах, которые в процессе установки чаши могут «высыпаться» из покрытия, а их попадание в узел трения приведёт к его катастрофическому износу.

Доля физико-химического контакта, как и на плоских образцах после печати, составила 50%.

Были также исследованы чаши, полученные по серийной технологии АО «Имплант МТ» после плазменного напыления. Внешний вид чаш и распределение размера пор в покрытии показан на рис 5.4.

Если при прямом лазерном нанесении металла имеется возможность контроля создаваемой структуры поверхности, то при плазменном напылении она практически отсутствует. Поэтому в полученном покрытии основная доля пор

приходится на размер 100-200 мкм, кроме того, средняя глубина пор почти в 3 меньше, чем у 3D-покрытия. После плазменного напыления на границе раздела основа-покрытие четко видна граница раздела (рис. 5.4 в)

Для обеспечения физико-химического контакта на границе раздела и «не проплавленными» порошинками, а также преобразования структуры в покрытии и зоне термического влияния был проведён высокотемпературный вакуумный отжиг в  $\beta$ -области при температуре 1100°C, который как показали ранее проведённые исследования, даёт положительный эффект. Известно, что при отжиге в  $\beta$ -области за счёт активизации процессов диффузии и растворению оксидной плёнки происходит диффузионная сварка. Однако такая обработка приводит к формированию грубопластинчатой структуры, негативно влияющей на пластичность и усталостную прочность титановых сплавов. Но ацетабулярная чаша после имплантации работает в ненапряженном состоянии и не испытывает циклических нагрузок, поэтому формирование такой структуры не будет оказывать негативного влияния на работоспособность изделия.

В настоящее время в серийную технологию АО «Имплант МТ» по производству чаш с пористым покрытием входит операция по термоводородной обработке заготовок чаш, которая позволяет добиться хорошего приращивания покрытия к основе. Однако это технология является энергозатратной и трудоемкой. Проведенные нами исследования, описанные в главе IV, показали эффективность применения высокотемпературного вакуумного отжига взамен ТВО.

Отжиг проводился на чашах с покрытием, полученным методом ПЛНМ, при температуре 1100°C и на чашах с плазменным покрытием при температуре 1150°C. Чаши выдерживались при данной температуре 1 час. После отжига были проведены металлографические исследования влияния высокотемпературного вакуумного отжига на структуру и долю физико-химического контакта границы



Рис. 5.1. Внешний вид чаши с покрытием, полученным методом ПЛНМ

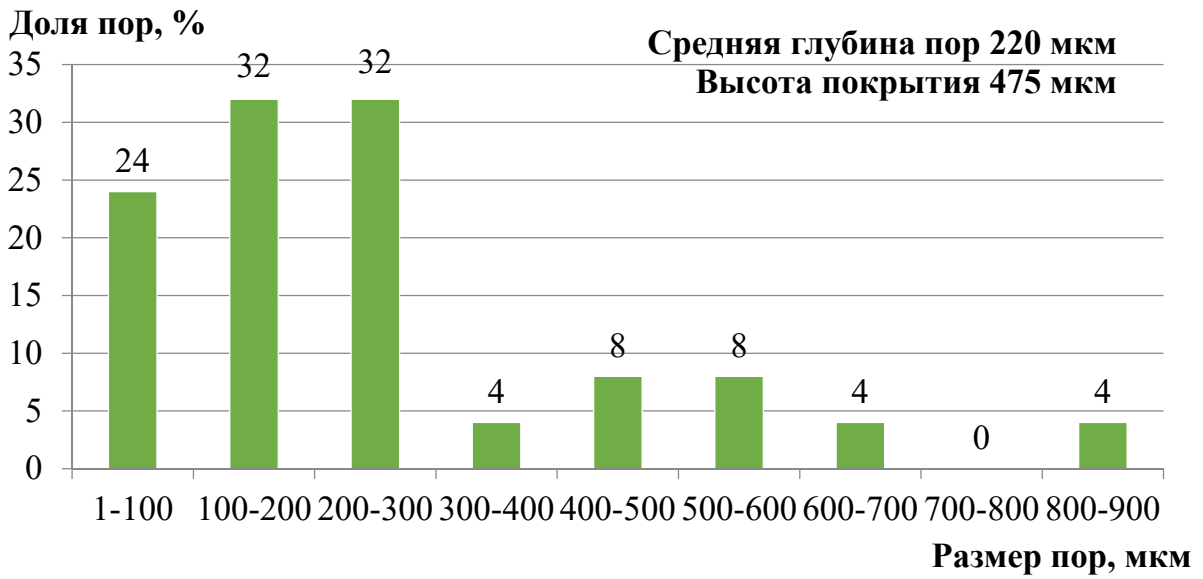


Рисунок 5.2. Распределение размера пор в покрытии, полученном методом ПЛНМ

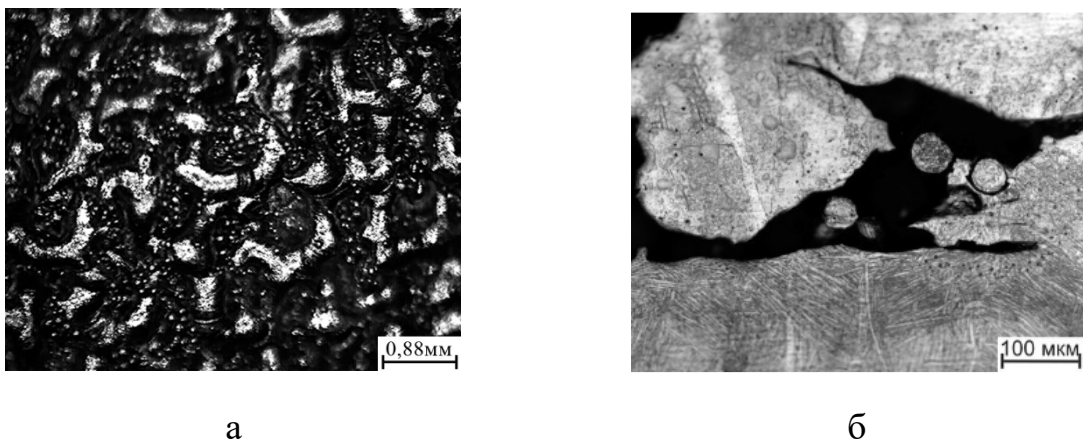
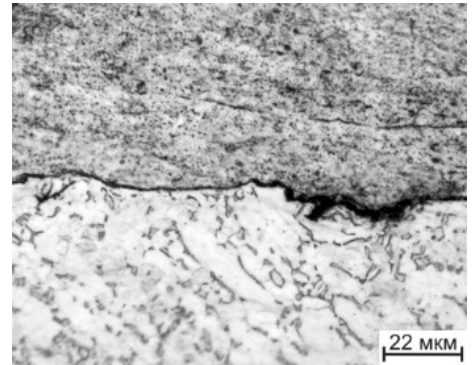
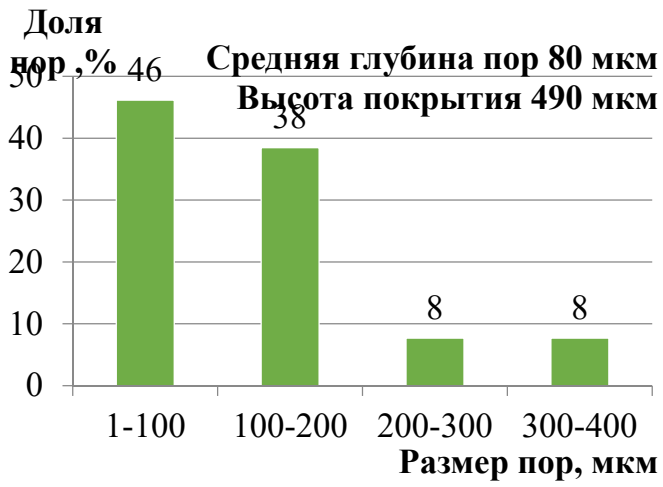


Рисунок 5.3. Пористое покрытие, нанесённое на чашу методом ПЛНМ: внешний вид (а) и поперечное сечение (б)



а



в

Рисунок 5.4. Внешний вид чаши с плазменным покрытием (а), распределение размера пор (б) и граница раздела основа-покрытие (в)

раздела покрытие-чаша. Структура на границе основа-покрытие обеих чаш, как и в образцах в главе IV, имеет равновесную ( $\alpha+\beta$ )-структуру с пластинчатой структурой  $\alpha$ -фазы и с образованием « $\alpha$ -оторочки» по границам исходного  $\beta$ -зерна (рис. 5.4). Доля физико-химического контакта повысилась до 60% для плазменного покрытия и 70% для покрытия, полученного методом ПЛНМ (рис. 5.5).

Применение высокотемпературного отжига взамен ТВО на ацетабулярных чашах позволило сократить время производства в 2 раза и снизить себестоимость производства (рис. 5.6).

Разработанные технологии нанесения 3D-покрытия и термической обработки были внедрены на предприятиях АО «Имплант МТ» и ФГУП «ЦИТО» при производстве ацетабулярного компонента эндопротеза тазобедренного сустава, что подтверждено соответствующими актами (приложение 1).

## **5.2 Разработка технологии производства эпифизарного компонента (мышцелка) коленного сустава**

В настоящее время метод селективного лазерного сплавления используется в основном для производства индивидуальных изделий. Из-за высокой стоимости производства использовать его для серийных изделий нецелесообразно. Однако оно может использоваться для производства серийных изделий в том случае, если их геометрия имеет сложную форму и её трудно получить традиционными методами механической обработки.

К таким сложным по геометрии изделиям относится эпифизарный компонент (мышцелка) коленного сустава. В настоящее время он изготавливается по выплавляемым моделям из кобальтового сплава, который по биосовместимости и другим свойствам сильно уступает титановому сплаву ВТ6.

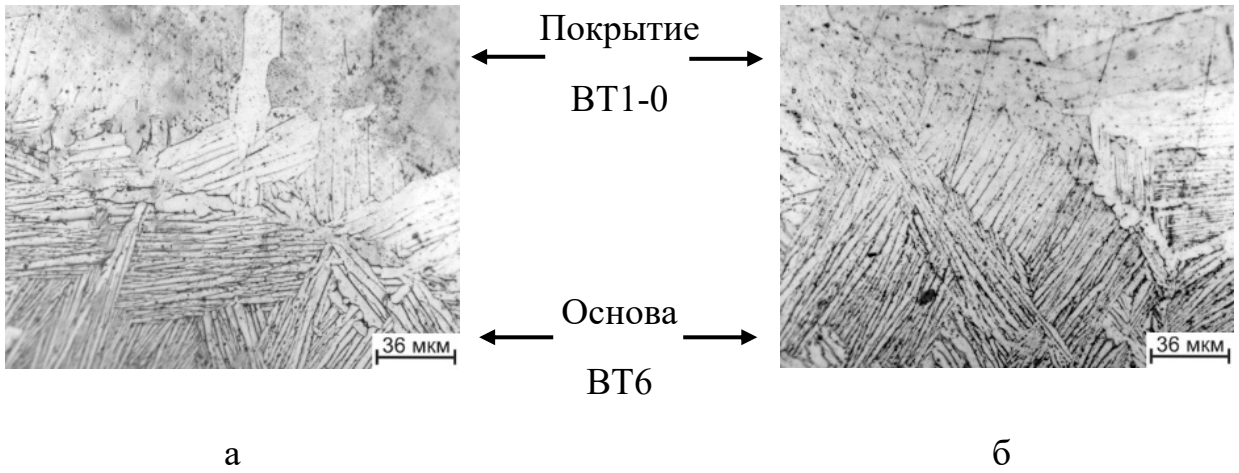


Рисунок 5.4. Влияние высокотемпературного вакуумного отжига на структуру границы раздела покрытие-чаша с плазменным покрытием (а) и 3D-покрытием (б)

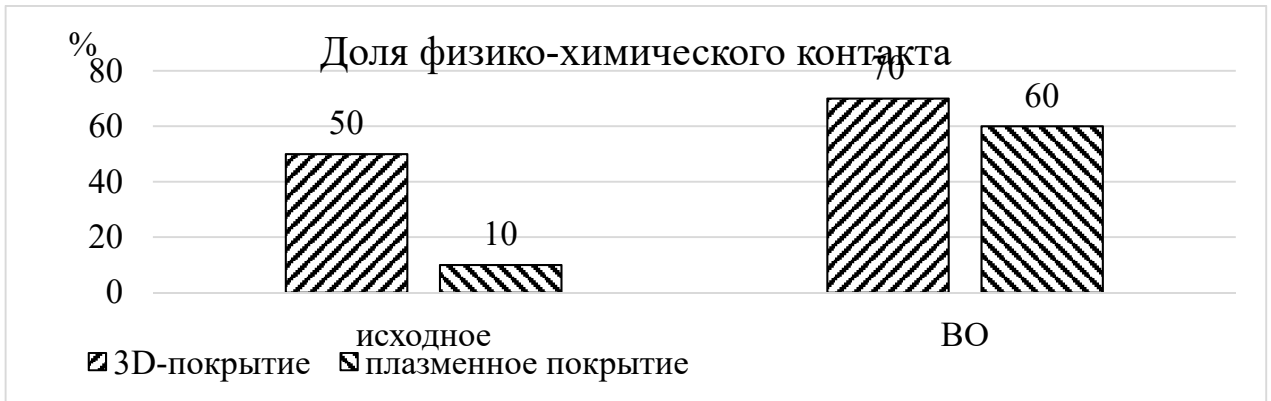


Рисунок 5.5. Влияние вакуумного отжига на долю физико-химического контакта границы раздела покрытие-чаша

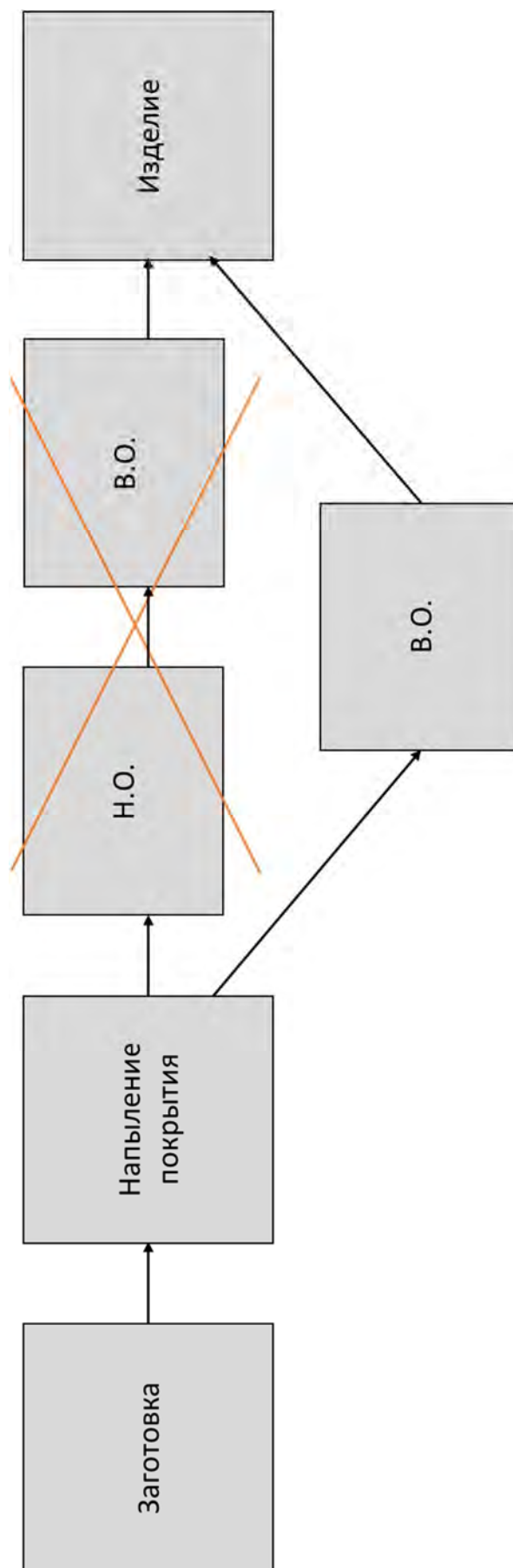


Рисунок 5.6. Технология изготовления чаши с пористым покрытием

На следующем этапе работы методом СЛС были напечатаны мышцелки эндопротеза коленного сустава (рис. 5.6). Так как мышцелка работает в узле трения, то для обеспечения надежной работы коленного сустава необходимо, чтобы её поверхность имела высокую износостойкость, что достигается высокой чистотой поверхности и её модифицированием азотом. Как показали ранее проведённые исследования полируемость титана улучшается при твердости на уровне 37-39 ед. HRC. Требуемый уровень твёрдости возможно получить применяя вакуумный отжиг при температуре 750°C. Описанные в главе III исследования показали, что обработка при данной температуре позволяет снять остаточные напряжения, при сохранении на хорошем уровне прочности и твёрдости.

Для контроля проведённой обработки на следующем этапе работы были проведены металлографические исследования. Структура и твердость после вакуумного отжига при температуре 750°C у заготовки мышцелки такая же как у опытных образцов после обработки из главы III (рис. 5.7).

Из напечатанной заготовки было изготовлено изделие (рис. 5.8).

Для обеспечения низкого коэффициента трения, необходимо, чтобы шероховатость поверхности мышцелки, работающая в паре трения, была не более 0,04 мкм. Поэтому на завершающем этапе работы провели шлифовку и полировку, трущейся поверхности мышцелки. (рис. 5.9). Шероховатость составила 0,03 мкм. Таким образом, проведенные исследования показали, что проведение вакуумного отжига при температуре 750°C обеспечивает получение в 3D-заготовках твердость, которая позволяет получить на поверхности изделия требуемой чистоты.

Разработанная технология постобработки мышцелок коленного сустава была внедрена в АО «Имплант МТ» при производстве эпифизарного бедренного компонента сустава, что подтверждено соответствующим актом (Приложение 1)



## **Выводы по главе V**

1. Разработана архитектура пористого покрытия, наносимого на заготовку ацетабулярной чаши эндопротеза тазобедренного сустава из сплава ВТ6 методом прямого лазерного нанесения металла, с размером пор 100-400 мкм, что обеспечивает наилучшую остеоинтеграцию чаши “Press Fit”.

2. Разработана и опробована на производстве технология с применением высокотемпературного вакуумного отжига, позволяющая получить высокую адгезионную прочность пористых покрытий, полученных методом плазменного напыления и прямого лазерного нанесения металла, взамен термоводородной обработки.

3. Методом селективного лазерного сплавления были получены мышцелки эндопротеза коленного сустава. Пост обработка позволила получить твердость, обеспечивающую низкий износ изделия в узле трения и шероховатость (Ra) не более 0,04 мкм.

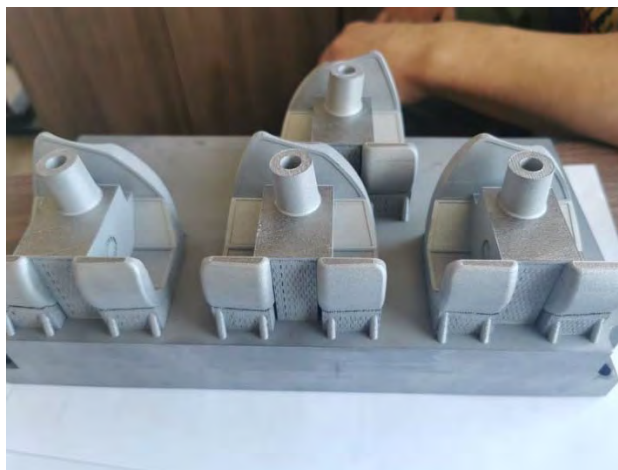
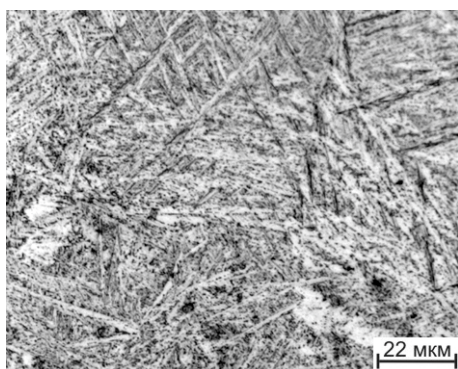
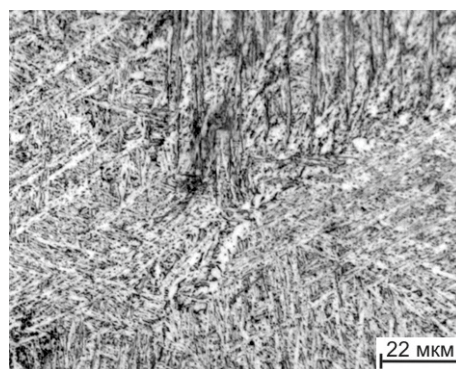


Рисунок. 5.6. Внешний вид заготовок мышцелок эндопротеза коленного сустава после печати



а



б

Рисунок. 5.7. Структура опытного образца (а) и мышцелки (б) из сплава ВТ6 после вакуумного отжига при температуре 750°С



Рисунок. 5.8. Внешний вид мышцелки эндопротеза коленного сустава после механической обработки и полировки

## 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  $\alpha$ -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  $(1010)_\alpha$  или  $(1120)_\alpha$ , 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 ВТ1-0, 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 ВТ1-0 с основой из сплава ВТ6. 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 ВТ6 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 использованной литературы

1. Глазунов, С.Г. Конструкционные титановые сплавы / С.Г. Глазунов, В.Н. Моисеев.- М.: Металлургия, 1974.- 368 с.
2. Гармата В. А., Петрунько А. Н., Галицкий Н. В., Олесов Ю. Г., Сандлер Р. А. Титан. М.: Металлургия, 1983, 559 с.
3. Ильин А. А., Колачёв Б. А., Полькин И. С. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства. Справочник. – М.: ВИЛС-МАТИ, 2009. – 520 с.
4. Titanium in Medical and Dental Applications: сб. науч. тр. / Woodhead Publishing Series in Biomaterials; под ред. Francis Froes, Ma Qian.: Titanium Powder Metallurgy: Science, Technology and Application (ISBN: 978-0-12-800054-0), 2018
5. Анализ современных технологий и материалов в эндопротезировании / Г. П. Котельников, А. В. Колсанов, А. Н. Николаенко [и др.] // Саркомы костей, мягких тканей и опухоли кожи. – 2016. – № 4. – С. 18-24.
6. М.Ю. Коллеров, В.С. Спектор, А.М. Мамонов, С.В. Скворцова. Проблемы и перспективы применения титановых сплавов в медицине//Материаловедение. – 2015. – №2. – С. 52–53.
7. Анализ современных технологий и материалов в эндопротезировании / Г. П. Котельников, А. В. Колсанов, А. Н. Николаенко [и др.] // Саркомы костей, мягких тканей и опухоли кожи. – 2016. – № 4. – С. 18-24.
8. ГОСТ 9.301-86 Покрyтия металлические и неметаллические неорганические
9. Эндопротезы тазобедренного сустава в России: философия построения, обзор имплантатов, рациональный выбор / Ал. А. Надеев, С. В. Иванников. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006.—177 с. : ил.—ISBN 5-94774-297-7
10. Ильин А.А., Колачёв Б.А., Полькин И.С. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства. Справочник. – М.: ВИЛС – МАТИ, 2009. – 520 с.

11. Кузьменко В.В., Фокин В.А. Ортопедия, травматология и протезирование, 1991, № 10, с. 74-78.
12. Привес М.Г., Лысенков Н.К., Бушкович В.И. Анатомия человека. Издание девятое, переработанное и дополненное. Москва, «Медицина», 1988, 675 с.
13. Тихонравова, Е. В. Перспективные материалы для эндопротезирования суставов / Е. В. Тихонравова // Дни науки студентов Владимирского государственного университета имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых : Сборник материалов научно-практических конференций, Владимир, 12 марта – 06 2018 года. – Владимир: Владимирский государственный университет им. Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых, 2018. – С. 94-102.
14. Ильин А.А., Мамонов А.М., Скворцова С.В., Карпов В.Н., Поляков О.А., Применение титана и его сплавов в медицине // В сб Перспективные технологии легких и специальных сплавов М, ФИЗМАТЛИТ, 2006, с 399-408
15. И.В. Кнетс, Г.О. Пфафрод, Ю.Ж. Саулгозис. Деформирование и разрушение твердых биологических тканей. Рига, «Зинатне», 1980, 319с.
16. Бегун П.И, Афонин П.Н, Моделирование в биомеханике, Москва, Высшая школа 2004, 390с.
17. Evans F. Mechanical properties of bone. – Springfield, Illinois, 1973.
18. Donson D. Medical engineering – the multi-disciplinary challenge // Proc. Inst. Mech. Eng. – 1991. – V. 205. – P. 1-10.
19. ГОСТ Р ИСО 14630-2011 «Имплантаты хирургические неактивные. Общие требования» М.: Стандартинформ. 2011 г.
20. Sugiyama H. et al. Torsional fixation of the femoral component in cementless total hip arthroplasty: newly designed Tunnel shape femoral component / H.

Sugiyama, K. Murota, Y. Tomita et al. // Hip biomechanics. - Tokyo, 1993.— P. 313—320.

21. Кузьменко В.В., Фокин В.А. Ортопедия, травматология и протезирование, 1991, № 10, с. 74-78.

22. Тихонравова, Е. В. Перспективные материалы для эндопротезирования суставов / Е. В. Тихонравова // Дни науки студентов Владимирского государственного университета имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых : Сборник материалов научно-практических конференций, Владимир, 12 марта – 06 2018 года. – Владимир: Владимирский государственный университет им. Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых, 2018. – С. 94-102.

23. International standard. Implants for surgery – metallic materials. ISO 5832.

24. ГОСТР ИСО 7206-01 «Имплантаты для хирургии. Эндопротезы тазобедренного сустава частичные и тотальные. Часть 1. Классификация и обозначение размеров» М.: Стандартиформ. 2005 г.

25. J.D. Bobyn, A.H. Glassman, H. Goto, J. Krigier, J. Miller and C. Brooks, Clin. Orthop. Relat. Res., 261 (1990), p. 196-213.

26. Ильин А.А., Мамонов А.М., Карпов В.Н., Балберкин А.В., Загородний Н.В., Бабин С.В., Егоров Е.Н. Пористые слоистые композиционные материалы на основе титана в эндопротезах тазобедренного сустава. Технология легких сплавов, 2008, No 3, с. 73–79.

27. Дрелих, И. В. Ионно-плазменное напыление установка ионно-плазменного напыления / И. В. Дрелих // Актуальные проблемы современного машиностроения : Сборник трудов Международной научно-практической конференции, Юрга, 11–12 декабря 2014 года / Юргинский технологический институт. – Юрга: Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 2014. – С. 48-50.



28. -Биосовместимость материалов эндопротеза нового поколения при тотальном эндопротезировании тазобедренного сустава / А. Н. Косяков, О. А. Розенберг, В. К. Бондарь [и др.] // Ортопедия, травматология и протезирование. – 2010. – № 4(581). – С. 105-115. – EDN QLSHUN.
29. Загородний Н.В. Эндопротезирование тазобедренного сустава. Основы и практика. Москва, «ГЭОТАР-Медиа», 2011, 520 с.
30. Rosso R. Five-year review of the isoelastic PM total hip endoprosthesis // Arch. Orthop. Trauma Surg, 1988, v. 107, №2, p. 86-88.
31. Ninimäki T., Puranen J., Jalovaara P. Total hip arthroplasty using isoelastic femoral stems // J. Bone Jt. Surgery, 1994, v. 76-B, №3, p. 413-418.
32. Процессы формирования газотермических покрытий и их моделирование. – Минск: Беларус. Навука, 2011. – 357 с. ISBN 978-985-08-1270-4
33. Методы нанесения покрытий / И.Л. Синани, Е.М. Федосеева, Г.А. Береснев: учеб. пособие. – Пермь: Изд-во Перм. гос. техн. ун-та, 2008. – 110 с.
34. Плазменные покрытия (методы и оборудование): учебное пособие / В.П. Кривобоков, Н.С. Сочугов, А.А. Соловьёв. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. – 104 с. ISBN 5-98298-191-5
35. Газотермические покрытия из порошковых материалов / Ю. С. Борисов [и др.]. Киев : Наукова думка, 1987. 544 с.
36. Петров С. В., Карп И. Н. Плазменное газозвушное напыление. Киев : Наукова думка, 1993. 495 с.
37. Пузряков А. Ф. Теоретические основы технологии плазменного напыления : учеб. пособие. 2-е изд. М. : МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2008. 360 с.
38. Бесцементные бедренные компоненты: история и современное состояние вопроса / И. И. Шубняков, А. Риахи, М. И. Шубняков [и др.] // Травматология и ортопедия России. – 2020. – Т. 26. – № 2. – С. 160-179. – DOI 10.21823/2311-2905-2020-26-2-160-179. – EDN RBDHXP.

39. Пугачёв А. Н., Пучков А. П., Наумов В. Г. Эндопротез тазобедренного сустава полный «Компомед» // Гений ортопедии. 2004. №3. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/endoprotez-tazobedrennogo-sustava-polnyy-kompomed> (дата обращения: 12.04.2022).

40. Защитные покрытия: учебное пособие / М. Л. Лобанов, Н. И. Кардолина, Н. Г. Россина, А. С. Юровских; [науч. ред. Ю. Г. Эйсмонт]. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2014. – 200 с.

41. URL: <https://labequip.ru/wp-content/uploads/0/f/5/0f5479dada843a33068f7f3b711be8f2.png>

42. Кутепов, А.М. Вакуумно-плазменное и плазменно-растворное модифицирование полимерных материалов / А.М. Кутепов. - М.: Наука, 2004. - 102 с

43. Шоршоров М.Х., Харламов Ю. А. Физико-химические основы детонационно-газового напыления покрытий. М. : Наука, 1978. 224 с.

44. Ульшин В.А, Харламов М.Ю. Оптимизация параметров детонационно-газового напыления с использованием генетического алгоритма // Автоматическая сварка. - 2005. - №2. - С. 32-37.

45. URL: <https://www.plakart.pro/upload/iblock/009/0094d46c9eadb0aa38984e62baeada16.jpg>

46. Порошковая металлургия и напыленные покрытия / В. Н. Анциферов, Г. В. Бобров, Л. К. Дружинин [и др.]. – Ленинград : Металлургия, 1987. – 792 с.

47. Кудинов, В. В. Нанесение покрытий напылением. Теория, технология и оборудование : [Учеб. для металлург. и машиностроит. спец. вузов] / В. В. Кудинов, Г. В. Бобров; Под ред. Б. С. Митина. - М. : Металлургия, 1992. - 432 с

48. Жернаков Владимир Сергеевич, Мардимасова Тамара Николаевна, Смыслов Анатолий Михайлович, Дубин Алексей Иванович, Акбашев Вадим Ринатович Моделирование остаточных напряжений при ионно-плазменном

напылении в элементах конструкции // Вестник УГАТУ = Vestnik UGATU. 2019. №3 (85). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/modelirovanie-ostatochnyh-napryazheniy-pri-ionno-plazmennom-naprylenii-v-elementah-konstruktsii> (дата обращения: 06.04.2022).

49. Белов С.П., Глазунов С.Г., Колачев Б.А. и др. Металловедение титана и его сплавов (серия «Титановые сплавы»). М.: Metallurgiya. 1992.

50. Архипов В. Е., Лондарский А. Ф., Москвитин Г. В., Пугачев М. С., Газодинамическое напыление: Структура и свойства покрытий. М. : КРАСАНД. 2017. – 240 с.

51. URL: [https://st6.stpulscen.ru/images/product/379/848/405\\_big.jpg](https://st6.stpulscen.ru/images/product/379/848/405_big.jpg)

52. Евсеев Г. В. Оборудование и технология газопламенной обработки металлов неметаллических материалов / Г. В. Евсеев, Д. Л. Глизманенко. М.: Машиностроение, 2004 314 с.

53. Патент РФ № 2014130974/14, 25.07.2014 / Способ насыщения пористого покрытия эндопротезов // Патент России № 2560508. 2014. /Таран В.М., Лясникова А.В., Маркелова О.А., Дударева О.А., Гришина И.П.

54. Патент РФ № 2014154108/15,29.12.2014 / Способ формирования серебросодержащего биосовместимого покрытия на титановых имплантатах // Патент России № 2 581 825. 2014. / Перинская И.В., Перинский В.В., Пятакова К.С., Часова М.В., Перинская Е.Д.

55. Патент РФ № 2013135030/15,25.07.2013 / Способ изготовления внутрикостных имплантатов с биоактивным покрытием // Патент России № 2 530 573. 2013. / Лясникова А.В., Дударева О.А.

56. Курдюмов С.Г. Фторгидроксиапатит для дентальной имплантации/ С.Г. Курдюмов, А.И. Воложин, В.П. Орловский//Современные проблемы имплантологии: труды VI Международной научно-технической конференции. - Саратов, 2002. - С.69-71.

57. Лясникова А.В. Стоматологические имплантаты. Исследование, разработка, производство, клиническое применение / А.В. Лясникова и др. - Саратов: Сарат. гос. техн. ун-т, 2006. - 254 с.; Лясникова А.В.

58. Прочность пористых титановых покрытий для имплантатов //Радюк А.А.//50 XIII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». Москва. 17-20 октября 2017 г. / Сборник трудов. – М:ИМЕТ РАН, 2017, 530.

59. Патент РФ № 2008137320/15, 17.09.2008 / Биоактивное покрытие на имплантате из титана и способ его получения // Патент России № 2385740. 2008. /Легостаева Е.В., Шаркеев Ю.П., Толкачева Т.В., Толмачев А.И., Уваркин П.В.

60. Бутовский К.Г., Лясников А.В., Ленин А.В., Пенкин Р.В., Лясников В.Н. Электроплазменное напыление в производстве внутрикостных имплантатов. - Саратов: Сарат. гос. Техн. ун-т, 2006. - 200 с.

61. Хлусов И.А., Карлов А.В., Шаркеев Ю.П., Пичугин В.Ф., Колобов Ю.Р., Шашкина Г.А., Иванов М.Б., Легостаева Е.В., Сухих Г.Т. Остеогенный потенциал мезенхимальных стволовых клеток костного мозга *in situ*: роль физико-химических свойств искусственных поверхностей // Клеточные технологии в биологии и медицине. - 2005. - №3. - С.164-173.

62. Patent No. US 2010/0076569 A1/ 25.03.2010 /Medical implant and production thereof // Патент в США № 2010/0076569 A1 / Langhorn, J.

63. Мамаева, А. А. Изготовление биоматериалов методами 3D-печати / А. А. Мамаева, А. К. Кенжегулов, А. В. Паничкин // Modern Science. – 2020. – № 7-2. – С. 360-369. – EDN YIQMYX.

64. Gatto, M. L., Groppo, R., Bloise, N., Fassina, L., Visai, L., Galati, M., Mengucci, P. // Topological, mechanical and biological properties of Ti6Al4V scaffolds for bone tissue regeneration fabricated with reused powders via electron beam melting. Materials, 2021. 14(1), 1-20. doi:10.3390/ma14010224.

65. Аддитивные технологии - динамично развивающееся производство / О. Н. Гончарова, Ю. М. Бережной, Е. Н. Бессарабов [и др.] // Инженерный вестник Дона. – 2016. – № 4(43). – С. 123. – EDN YJKSTJ.
66. Gatto ML, Groppo R, Bloise N, Fassina L, Visai L, Galati M, Iuliano L, Mengucci P. Topological, Mechanical and Biological Properties of Ti6Al4V Scaffolds for Bone Tissue Regeneration Fabricated with Reused Powders via Electron Beam Melting. *Materials (Basel)*. 2021 Jan 5;14(1):224. doi: 10.3390/ma14010224. PMID: 33466387; PMCID: PMC7794945.
67. Konečná, Radomila & Kunz, Ludvík & Bača, Adrián & Nicoletto, Gianni. // Long Fatigue Crack Growth in Ti6Al4V Produced by Direct Metal Laser Sintering. *Procedia Engineering*. 2016. 160. 69-76. 10.1016/j.proeng.2016.08.864.
68. Libo Zhou, Tiechui Yuan, Jianzhong Tang, Jianjun He, Ruidi Li, Mechanical and corrosion behavior of titanium alloys additively manufactured by selective laser melting – A comparison between nearly  $\beta$  titanium,  $\alpha$  titanium and  $\alpha + \beta$  titanium, *Optics & Laser Technology*, Volume 119, 2019, 105625, ISSN 0030-3992, <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2019.105625>.
69. Структура и свойства сплава ВТ6, полученного методом послойного селективного спекания порошка / А. Д. Тересов, Ю. Ф. Иванов, Е. А. Петрикова, Н. Н. Коваль // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2017. – Т. 60. – № 8. – С. 93-97. – EDN ZDQNGI.
70. Причины неоднородного лазерного сплавления смеси мелкодисперсных порошков титана и ниобия / В. А. Овчинников, Р. Г. Ахметшин, А. В. Разин [и др.] // Фундаментальные исследования. – 2015. – № 11-6. – С. 1094-1097. – EDN VLDCHF.
71. Duda T., Raghavan L. V. 3D metal printing technology //IFAC-PapersOnLine. – 2016. – Т. 49. – №. 29. – С. 103-110.

72. Debroy T. et al. Scientific, technological and economic issues in metal printing and their solutions //Nature materials. – 2019. – С. 1.
73. Зленко М.А. Аддитивные технологии в машиностроении / М.В. Нагайцев, В.М. Довбыш // пособие для инженеров. – М. ГНЦ РФ ФГУП «НАМИ» 2015. 220 с.
74. Baufeld B., Van der Biest O., Gault R. Additive manufacturing of Ti–6Al–4V components by shaped metal deposition: microstructure and mechanical properties //Materials & Design. – 2010. – Т. 31. – С. S106-S111.
75. Am Power [электронный ресурс]: [https://am-power.de/en/insights/metal-additive-manufacturing/#av\\_section\\_2](https://am-power.de/en/insights/metal-additive-manufacturing/#av_section_2) (дата обращения 25.04.2020)
76. Мирзахакимов С. Б., Султанова Ф. Р. Технологии 3D принтеров использующие для печати металл //Вестник КГУСТА. – 2016. – №. 3. – С. 18-23.
77. [«Аддитивные технологии: настоящее и будущее» : материалы IV международной конференции (г. Москва, 30 мар. 2018 г.), [Электронный ресурс] / ФГУП «ВИАМ». – М. : ВИАМ, 2018. – 450 с. – ISBN 978-5-905217-XX-X.
78. Логачева, А. И. Аддитивные технологии производства ответственных изделий из металлов и сплавов (обзор) / А. И. Логачева, Ж. А. Сентюрин, И. А. Логачев // Перспективные материалы. – 2015. – № 5. – С. 5-15. – EDN TTJMRX.
79. Yang L. et al. Additive manufacturing of metals: the technology, materials, design and production. – Switzerland : Springer, 2017. – С. 65-70.
80. Yilmaz O., Uglu A. A. Shaped metal deposition technique in additive manufacturing: A review //Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture. – 2016. – Т. 230. – №. 10. – С. 1781-1798.
81. Довбыш В. М. Аддитивные технологии и изделия из металла/Довбыш ВМ, Забеднов ПВ, Зленко МА [Электронный ресурс] //Режим доступа: [nami.ru/upload/AT\\_metall.pdf](http://nami.ru/upload/AT_metall.pdf).

82. Chauhan, Amit & Shukla, Dr Mukul. Residual Stress Modeling and Simulation of Direct Metal Laser Sintered Ti-6Al-4V Alloy. *Materials Today: Proceedings*. 2019. 18. 5189-5195. 10.1016/j.matpr.2019.07.518.

83. Konečná, Radomila & Kunz, Ludvík & Bača, Adrián & Nicoletto, Gianni. Long Fatigue Crack Growth in Ti6Al4V Produced by Direct Metal Laser Sintering. *Procedia Engineering*. 2016 160. 69-76. 10.1016/j.proeng.2016.08.864.

84. Promoppatum, Patcharapit & Onler, Recep & Yao, Shi-Chune. Numerical and Experimental Investigations of Micro and Macro Characteristics of Direct Metal Laser Sintered Ti-6Al-4V products. *Journal of Materials Processing Technology*. 2016 240. 10.1016/j.jmatprotec.2016.10.005.

85. Особенности структуры сплава Ti-6Al-4V, полученного методом селективного лазерного сплавления / О. Г. Оспенникова, С. А. Наприенко, П. Н. Медведев [и др.] // Труды ВИАМ. – 2019. – № 10(82). – С. 14-24. – DOI 10.18577/2307-6046-2019-0-10-14-24. – EDN MFGRES.

86. Bykovskiy, D.P. & Petrovskiy, V & Sergeev, K & Osintsev, A. & Dzhumaev, Pavel & Polskiy, V. Direct metal laser deposition of titanium powder Ti-6Al-4V. *Journal of Physics: Conference Series*. 2017. 941. 012031. 10.1088/1742-6596/941/1/012031.

87. Геров, М.В. Исследование усталостной прочности сплава Ti-6Al-4V, полученного методом селективного лазерного плавления / М.В. Геров, Е.Ю. Владиславская, В.Ф. Терентьев и др. // Деформация и разрушение материалов. – 2016. - №5 – С. 14-20.

88. Назарова, Т.И. Микроструктура и механические свойства на растяжение сплава ВТ6, полученного методом селективного лазерного плавления / Т.И. Назарова, В.М. Имаев, Р.М. Имаев и др. // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2015. – Т.58. - №6 – С. 25-29.

89. Польшкин, И.С. Получение деталей из титана с «тейлор»-структурой и свойствами / И.С. Польшкин, Н.Г. Бурого, И.С. Никитин // Титан. – 2012. – № 4(38). – С. 37–41.

90. Особенности структуры сплава Ti-6Al-4V, полученного методом селективного лазерного сплавления / О. Г. Оспенникова, С. А. Наприенко, П. Н. Медведев [и др.] // Труды ВИАМ. – 2019. – № 10(82). – С. 14-24. – DOI 10.18577/2307-6046-2019-0-10-14-24. – EDN MFGRES.

91. Смирнова, Е. А. Структура и свойства образцов из титанового сплава Ti-6Al-4V, полученных при помощи 3D-технологии прямого нанесения металла / Е. А. Смирнова, М. А. Герман, Д. В. Фисенкова // Гагаринские чтения - 2019 : Сборник тезисов докладов XLV Международной молодежной научной конференции, Москва, Барнаул, Ахтубинск, 16–19 апреля 2019 года / Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет). – Москва, Барнаул, Ахтубинск: Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), 2019. – С. 924.

92. R.P.Mulay, J.A.Moore, J.N.Florando, N.R.Barton, M.Kumar Microstructure and mechanical properties of Ti–6Al–4V: Mill-annealed versus direct metal laser melted alloys // Materials Science & Engineering A 666 (2016) 43–47.

93. URL:

<http://trackgoods.store/imgx/kf/HTB1q2zaKf9TBuNjy0Fcq6zeiFXaT.jpg>

94. Ильин, А.А. Титановые сплавы. Состав. Структура. Свойства. Справочник. / А.А. Ильин, Б.А. Колачев, И.С. Польшкин - ВИЛС-МАТИ, М., 2009. - 520 с.

95. Thijs L., Verhaeghe F., Craeghs T., et al. // Acta Mater. - 2010.-V. 58.-P. 3303-3312.

96. I. Yadroitsev, I. Smurov, Selective laser melting technology: from the single laser melted track stability to 3D parts of complex shape, Physics Procedia, 5, 2010.



97. I. Yadroitsev, L. Thivillon, Ph. Bertrand, I. Smurov. Strategy of manufacturing components with designed internal structure by selective laser melting of metallic powder, *Applied Surface Science*, 254, 2007.

98. G. M. Martinov, A. B. Ljubimov, A. S. Grigoriev, L. I. Martinova. Multifunction numerical control solution for hybrid mechanic and laser machine tool//*Procedia CIRP: Fifth Cirp Conference on High Performance Cutting 2012*. Т. 1, 2012.

99. Ильин, А.А. Водородная технология титановых сплавов / А.А. Ильин, Б.А. Колачев, В.К. Носов, А.М. Мамонов - М.: «МИСИС», 2002 - 392 с.

100. Талалаев, В.Д. Перспективные направления водородной технологии титановых сплавов / В.Д. Талалаев, Б.А. Колачев, Ю.Б. Егорова и др // *Авиационная промышленность* – 1991 - №1 - с. 27-30.

101. Колачев, Б.А. Водородная технология титановых сплавов / Б.А. Колачев, В.Д. Талалаев // *Титан* – 1993 - №1 - с.43-46.

102. Керр В.Р и др. Использование водорода в качестве легирующего элемента // *Титан-80: Наука, технология, применение. Труды IV Международной конференции по титану. Япония, Киото: Пер. с англ. М.: ОНТИ ВИЛС, 1981. т.4 - с. 216-236.*

103. Ильин, А.А. Механизм и кинетика фазовых и структурных превращений в титановых сплавах/ А.А. Ильин. – М.: Наука, 1994. – 304 с.

104. Ильин А. А., Колачев Б. А., Польшкин И. С. Титановые сплавы. – 2009.

105. Weiss I., Semiatin S. L. Thermomechanical processing of alpha titanium alloys—an overview //*Materials Science and Engineering: A*. – 1999. – Т. 263. – №. 2. – С. 243-256.

106. Моисеев В. Н. Бета-титановые сплавы и перспективы их развития //*Металловедение и термическая обработка металлов*. – 1998. – №. 12. – С. 11-14.

107. Борисова Е. А. и др. Металлография титановых сплавов //М.: Металлургия. – 1980. – Т. 464. – С. 4.
108. Колачев Б. А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. – 1981.
109. Разработка технологических способов обеспечения регламентированной микроструктуры и заданного комплекса механических свойств компонентов эндопротезов тазобедренного сустава из титанового сплава ВТ6 : автореферат дис. кандидата технических наук : 05.16.01 / Рос. гос. технологич. ун-т им. К. Э. Циолковского. - Москва, 2000. - 23 с.
110. Титановые сплавы. Металлография титановых сплавов / Кол. авторов. Под общ. ред. д.т.н., проф. С.Г. Глазунова, д.т.н., проф. Б.А. Колачёва. – М.: Металлургия, 1980. – 464 с.
111. Вашуль, Х. Практическая металлография. Методы изготовления образцов / Х. Вашуль - Пер. с нем. – М.: Металлургия, 1988. – 319 с.
112. Беккерт, М. Справочник по металлографическому травлению / М. Беккерт, Х. Клемм - Пер. с нем. – М.: Металлургия, 1979. – 336 с
113. Русаков, А.А. Рентгенография металлов / А.А. Русаков – М.: Атомиздат, 1977. – 479 с.
114. Методическая рекомендация. Качественный и количественный рентгеновский анализ фазового состава титановых сплавов. ВИЛС, МР 18-36/СМИ-75. – 1975. – 39 с.
115. Моисеев, В.Н. Сварные соединения титановых сплавов / В.Н. Моисеев, Ф.Р. Куликов, Ю.Г. Кириллов, Л.В. Шолохова, Ю.В. Васькин – М.: Металлургия, 1979. – 248 с.
116. Золоторевский, Б.Б. Остаточные напряжения и деформации в сварных соединениях титанового сплава ВТ6 / Б.Б. Золоторевский, Т.Г. Шубладзе, А.Ф. Тихонова // Сварочное производство. – 1982. - №1. – С. 23–25.

117. Винокуров, В.А. Сварные конструкции / В.А. Винокуров - Москва, 1982. – 354 с.

118. Гуревич, С.М. Металлургия и технология сварки титана и его сплавов / С.М. Гуревич, В.Н. Замков, Я.Ю. Компан, Н.А. Кушниренко, Г.К. Харченко, В.Е. Блащук, В.Б. Волков, С.Д. Загребенюк, В.П. Прилуцкий, В.К. Сабокаръ - Киев: Наукова Думка. – 297 с.

119. Грабин, В.Ф., Основы металловедения и термической обработки сварных соединений из титановых сплавов / В.Ф. Грабин – Киев: Наукова Думка, 1975. – 261 с.

120. Бородкина, М.М. Рентгенографический анализ текстуры металлов и сплавов / М.М. Бородкина, Э.Н. Спектор – М.: Metallurgy, 1981. – 270 с.

121. Burgers W.G. The process of transition of the cubic bodycentered modification into the hexagonal close-packed modification of zirconium // Physica, 1934, Vol. 1, p. 561-575.

122. Золоторевский, В.С. Механические свойства материалов: Учебник для вузов. 2-е изд. / В.С. Золоторевский – М.: Metallurgy, 1983. – 352 с.

123. Джонсон, Н. Статистика и планирование эксперимента в технике и науке. Т.1 / Н. Джонсон, Ф. Лион. - Методы обработки данных. М. Мир, 1980. – 512 с.

124. Comparison of the structure and properties of samples from Ti-6Al-4V alloy received on different printers for 3D printing / S. V. Skvortsova, V. S. Spektor, A. E. Ivanov [et al.] // Journal of Physics: Conference Series : 6, Moscow, 23–27 ноября 2020 года. – Moscow, 2021. – P. 012008. – DOI 10.1088/1742-6596/1942/1/012008. – EDN ETQQGU.

125. Ильин, А.А. Фазовые и структурные превращения в титановых сплавах, легированных водородом / А.А. Ильин // Изв. вузов. Цветная металлургия – 1987 - №1 - с. 96-101.

126. Ильин, А.А. Влияние водорода на распределение легирующих элементов между  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазами в титановом сплаве ВТ23 / А.А. Ильин, Ю.В.

Михайлов, В.К. Носов, В.М. Майстров // Физико-химическая механика материалов (ФХММ) – 1987 - №1. – С. 112–114.

127. Ильин, А.А. Влияние термоводородной обработки на структуру и свойства отливок из титановых сплавов / А.А. Ильин, С.В. Скворцова, А.М. Мамонов и др. // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2002. - №5. – С. 10-13.

128. Ильин, А.А. Влияние термической обработки и легирования водородом на структуру и деформируемость титановых сплавов при нормальной температуре / А.А. Ильин, М.Ю. Коллеров, В.К. Носов, С.В. Скворцова // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2002. - №5. – С. 17- 21.

129. Скворцова, С.В. Влияние водорода на фазовые и структурные превращения в титановом сплаве ВТ6 / С.В. Скворцова, П.В. Панин, Н.А. Ночовная, И.А. Грушин, Н.Г. Митропольская // Технология легких сплавов. –2011. – №4. – с. 35-40.

130. Skvortsova S.V., Kollerov M.Y., Mamonov A.M., Gurtovaya G.V. and Ovchinnikov A.V. Application of Hydrogen Technologies for Increasing the Operating Characteristic of Stem of Hip Implant Made of Titanium Alloy, Procured By Mold Castings - International Journal of Advanced Biotechnology and Research (IJBR) - ISSN 0976-2612, Online ISSN 2278–599X - Vol-7, Issue-4, 2016, pp1586-1592

131. Ильин А.А., Федирко В.Н., Мамонов А.М., Сарычев С.М., Чернышова Ю.В. Влияние комплексных технологий обработки на структурное состояние поверхности и эксплуатационные свойства медицинских имплантатов из титанового сплава ВТ6 // Титан. 2014. № 4. С. 4-11

132. Иванов А. Е., Скворцова С. В., Ручина Н. В., Мамонтова Н. А., Спектор В. С., Тевс М. Д. Исследование структуры и свойств пористых титановых покрытий, полученных различными методами //Титан – 2022 – №1(74), с. 4-8.

133. S. V. Skvortsova, A. E. Ivanov, A. A. Lidzhiev, N. V. Ruchina. Influence of Various Production and Processing Methods on the Structure and Properties of Porous Titanium Coatings / // Key Engineering Materials. – 2022. – Vol. 910 KEM. – P. 947-952. – DOI 10.4028/p-x25u62. – EDN FEMQCB.

## ПРИЛОЖЕНИЯ

УТВЕРЖДАЮ  
Заместитель генерального директора  
ФГУП «ЦИТО»



Скоблев А.А.  
« 18 » 2022г.

## АКТ ВНЕДРЕНИЯ

Настоящим актом подтверждаем, что результаты диссертационной работы Иванова А.Е. «Влияние термической и термоводородной обработки на структуру и механические свойства монолитных изделий и пористых покрытий из титановых сплавов, полученных по аддитивным технологиям» использованы в технологических процессах изготовления медицинских изделий. Получены следующие положительные результаты:

1. Вакуумный отжиг при 1100°C чаши с пористым покрытием ацетабулярного компонента эндопротеза тазобедренного сустава обеспечивает образование физико-химического контакта на границе раздела покрытие - основа с уровнем прочности на срез 185 МПа;

2. Разработана архитектура пористого покрытия из сплава ВТ1-0, наносимого на заготовку чаши ацетабулярного компонента из сплава ВТ6 методом прямого лазерного нанесения с регламентированным размером пор от 100 до 400 мкм.

Главный технолог

Косятов П.В.



АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО  
«ИМПЛАНТАТЫ МАТЕРИАЛЫ ТЕХНОЛОГИИ»  
АО «ИМПЛАНТ МТ»

тел: +7 (495) 7-403-403  
e-mail: amt@implants.ru  
адрес: 121552, Москва, ул. Оршанская, дом 5, ком. 1

УТВЕРЖДАЮ  
Директор производственной базы  
АО «Имплант МТ»



Овчинников А.В.

## АКТ ВНЕДРЕНИЯ

Настоящим актом подтверждаем, что результаты диссертационной работы Иванова А.Е. «Влияние термической и термоводородной обработки на структуру и механические свойства монолитных изделий и пористых покрытий из титановых сплавов, полученных по аддитивным технологиям» использованы в следующих технологических процессах изготовления медицинских изделий:

1. Вакуумный отжиг при 1150°C чаши с пористым покрытием ацетабулярного компонента эндопротеза тазобедренного сустава позволило увеличить долю физико-химического контакта покрытие-основа с 10 до 60%, напряжение среза с 17 до 160 МПа;
2. Вакуумный отжиг при 750°C эпифизарного бедренного компонента коленного сустава, полученного селективным лазерным сплавлением, позволило получить твердость 37,5 ед. HRC и парамент шероховатости Ra поверхности трения при полировке не более 0,04 мкм.

Главный конструктор

Поляков О.А.