

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ МЕТАЛЛОВ ИМЕНИ М.Н. МИХЕЕВА
УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

ЕЖОВ ИГОРЬ ВЯЧЕСЛАВОВИЧ

**НЕРАВНОВЕСНЫЕ СОСТОЯНИЯ В МЕЛКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МЕДИЦИНСКИХ
СПЛАВАХ КОБАЛЬТА И ТИТАНА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СЕЛЕКТИВНОГО
ЛАЗЕРНОГО СПЛАВЛЕНИЯ**

Специальность 05.16.01 – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук
Казанцева Наталия Васильевна

Екатеринбург – 2021

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	11
1.1 Аддитивные технологии в медицине.....	11
1.1.1 Классификация методов аддитивных технологий.....	11
1.1.2 Применение СЛС-материалов в медицине.....	12
1.1.3 Основные факторы, влияющие на микроструктуру и механические свойства СЛС-материалов.....	15
1.2 Особенности структуры и фазовых превращений в титановых сплавах.....	21
1.2.1 Кристаллическая структура.....	21
1.2.2 Фазовые диаграммы.....	22
1.2.3 Фазовые превращения.....	25
1.3 Механические свойства СЛС-сплава Ti-6Al-4V.....	28
1.3.1 Влияние микроструктуры на механические свойства.....	28
1.3.2 Остаточные напряжения.....	34
1.3.3 Влияние термообработки на микроструктуру и механические свойства.....	36
1.4 Особенности структуры и фазовых превращений в кобальтовых сплавах.....	38
1.4.1 Кристаллическая структура и фазовые диаграммы.....	38
1.4.2 Фазовые превращения в сплаве Co-Cr-Mo.....	43
1.5 Механические свойства медицинских изделий, изготовленных из СЛС-сплава Co-Cr-Mo.....	44
1.5.1 Прочностные свойства.....	44
1.5.2 Коррозионная стойкость.....	45
1.5.3 Шероховатость.....	45
1.6 Постановка задачи исследования.....	47
2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА.....	49
2.1 Ti-6Al-4V образцы.....	49
2.2 Co-Cr-Mo образцы.....	53
2.3 Механические испытания.....	55
2.3.1 Модуль упругости и твердость при наноиндентировании.....	55
2.3.2 Плотность.....	58
2.3.3 Вибрационная обработка.....	58
2.3.4 Испытания на растяжение.....	59
2.4 Методы структурных исследований.....	60
2.4.1 Оптическая металлография.....	60
2.4.2 Рентгеноструктурный анализ.....	60
2.4.3 Растровая электронная микроскопия.....	62
2.4.4 Электронная просвечивающая микроскопия.....	62

2.4.5	Атомно-зондовая томография	63
2.4.6	Анализ кислорода	63
3	СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОБРАЗЦОВ СПЛАВА Ti-6Al-4V, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО СПЛАВЛЕНИЯ	64
3.1	Влияние содержания кислорода и азота на структуру и свойства.....	65
	СЛС-сплава Ti-6Al-4V	65
3.2	Текстура и двойникование в СЛС-сплаве Ti-6Al-4V	70
3.3	Мартенситные превращения в СЛС-сплавах Ti-6Al-4V	77
3.4	Влияния геометрии построения образца в методе СЛС на микроструктуру и прочностные характеристики сплава Ti-6Al-4V	91
3.5	Сравнительный анализ структуры и внутренних напряжений в СЛС-сплаве.....	101
	Ti-6Al-4V и литых сплавов, деформированных винтовой экструзией.....	101
3.6	Структура СЛС-сплава Ti-6Al-4V после низкочастотной вибрационной обработки	107
3.7	Выводы к главе 3	111
4	СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА Co-Cr-Mo, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ СЛС.....	112
4.1	Структура СЛС-сплава Co-Cr-Mo	113
4.2	Механические свойства СЛС-сплава Co-Cr-Mo.....	119
	ОБЩИЕ ВЫВОДЫ	122
	СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	124
	БЛАГОДАРНОСТИ.....	125
	СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ	126
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	127

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Аддитивные технологии, использующие лазерные 3D-принтеры, являются новой методикой изготовления изделий в 21 веке. С момента появления в середине 1980-х годов, аддитивные технологии претерпели много изменений, и в наши дни эта методика развивается быстрыми темпами. В отличие от традиционных методов, лазерные 3D-принтеры позволяют производить детали с геометрией любой сложности, например, специальные пористые структуры и решетки или полые конструкции. Благодаря компьютерным программам аддитивные технологии, использующие лазерные 3D-принтеры, начинают активно применять в медицине (в нейрохирургии, ортопедии и стоматологии), поскольку можно, учитывая персональные особенности человеческого организма изготавливать имплантаты с большой точностью.

Интерес к материалам на основе титана, получаемым методами аддитивных технологий, очень высок. Особенно востребован сплав Ti-6Al-4V, на который приходится более 50% общего использования титановых сплавов. Уникальные механические характеристики этого сплава делают его идеальным для использования в аэрокосмической, автомобильной и морской промышленности. Кроме того, данный сплав является наиболее широко используемым в биомедицине, благодаря своим высоким биомеханическим и химическим свойствам.

Сплавы Co-Cr-Mo также более 70 лет успешно используются в медицине как материалы для ортопедических имплантатов благодаря их высокой биосовместимости, хорошей комбинации прочности и сопротивления усталости, низкой скорости ползучести и высокому сопротивлению коррозии. Другим направлением для этого сплава в медицине является стоматологическое применение. Сплавы Co-Cr-Mo служат материалом для изготовления зубных протезов. Эти сплавы устойчивы в агрессивной среде ротовой полости, а высокая прочность и износостойкость материала служит залогом хорошего качества и долговечности зубопротезных конструкций. Обнаружено, что Co-Cr-Mo сплавы, полученные методом селективного лазерного сплавления (СЛС), обладают специфической микроструктурой, определяющей их механические свойства. Таким образом, получение готовых изделий медицинского назначения с помощью аддитивных технологий из сплавов Ti-6Al-4V и Co-Cr-Mo является актуальной задачей.

Обнаружено, что металлические материалы, полученные с помощью аддитивных технологий, использующих самый точный метод - СЛС, к сожалению, находятся в неравновесном состоянии. При этом, использование известных промышленных термических

режимов снятия внутренних напряжений для этих сплавов в случае СЛС не приводит к быстрым и эффективным результатам, что свидетельствует о специфических свойствах (скорость диффузии, параметры мартенситных превращений, особенности текстуры) СЛС-сплавов, требующих специальных исследований.

Целью диссертационной работы было экспериментально установить причины образования неравновесных состояний в мелкокристаллических медицинских сплавах на основе кобальта и титана, изготовленных методом селективного лазерного сплавления.

Для достижения цели ставились следующие **задачи**:

1. С помощью структурных методов, включающих рентгеноструктурный анализ, металлографию, растровую и просвечивающую микроскопию, провести анализ дефектов и условие образования неравновесных структур в сплавах Ti-6Al-4V и Co-Cr-Mo, изготовленных методом селективного лазерного сплавления.
2. Установить влияние геометрии построения при послойном (аддитивном) нанесении порошка методом селективного лазерного сплавления на формирование структуры и механические свойства в сплаве Ti-6Al-4V.
3. Определить соответствие сплавов, полученных методом селективного лазерного сплавления, по химическому составу традиционным материалам медицинского назначения. В сплаве Ti-6Al-4V, изготовленном методом селективного лазерного сплавления, определить содержание кислорода и азота и оценить их влияние на механические свойства.
4. Провести сравнительное изучение биосовместимых титановых Ti-6Al-4V сплавов, полученных методом селективного лазерного сплавления и традиционными промышленными методами литья и деформации, с целью выявления сходства и различия физических процессов, протекающих в материалах во время лазерного сплавления и при обычных способах получения мелкокристаллических материалов.
5. Разработать основы методики изготовления Ti-6Al-4V и Co-Cr-Mo сплавов методом селективного лазерного сплавления, в которую входит определение технологических параметров работы 3D-принтера EOSINT M280 и режимов постобработки образцов.

Основные результаты работы, определяющие ее научную новизну

В работе впервые:

1. Установлено, что причиной образования неравновесных фаз в изученных сплавах, в ходе селективного лазерного сплавления, является циклический нагрев образца в процессе его изготовления и высокая скорость охлаждения. В сплаве Ti-6Al-4V обнаружен мартенсит двух типов с разной степенью обогащения легирующим элементом (V) и разной

- кристаллической решеткой: α' (ГПУ) и α'' (орторомбическая). В сплаве Co-Cr-Mo, полученном методом селективного лазерного сплавления, после гомогенизирующего отжига обнаружено формирование неравновесных γ -фазы (ГЦК) и мартенситной ε -фазы (ГПУ).
2. Установлено протекание мартенситного текстурно-фазового перехода в процессе лазерного сплавления в образце Ti-6Al-4V за счет прямого мартенситного $\beta_{001} \rightarrow \alpha'$ превращения. Ростовая текстура в СЛС-сплавах связана с послойным способом их получения в 3D лазерном принтере и высокой скоростью охлаждения зоны расплава.
 3. Показано, что под действием высоких термических напряжений, возникающих в процессе лазерного сплавления, в сплаве Ti-6Al-4V образуются двойники растяжения $\{10\bar{1}2\} \langle \bar{1}011 \rangle$, в сплаве Co-Cr-Mo обнаружено образование ГЦК двойников с плоскостью двойникования $\{111\}$.
 4. Разработаны основы методики изготовления Ti-6Al-4V и Co-Cr-Mo сплавов методом селективного лазерного сплавления, в которую входит определение технологических параметров работы 3D-принтера EOSINT M280 и режимов постобработки образцов.

Методология и методы исследования

Методологической основой послужили научные труды ведущих отечественных и зарубежных ученых в области металловедения, физики конденсированного состояния, термической и термомеханической обработки сплавов, основные положения теории фазовых превращений, прочности и пластичности. Для выполнения поставленных задач в работе были использованы наиболее современные и информативные методы физических исследований: аналитическая просвечивающая и растровая электронная микроскопия высокого разрешения, рентгеноструктурный анализ, метод ядерного микроанализа, атомно-зондовая томография, измерения механических свойств и модулей упругости при наноиндентировании, а также два этапа обработки сплавов Ti-6Al-4V для измельчения структуры - винтовая экструзия и винтовое прессование.

На защиту выносятся следующие результаты и положения

1. Закономерности формирования неравновесных структур в сплавах Ti-6Al-4V и Co-Cr-Mo, изготовленных методом селективного лазерного сплавления. За счет циклического нагрева образца в процессе его синтеза и высокой скоростью охлаждения в СЛС-сплаве Ti-6Al-4V

формируются мартенсит двух типов, имеющих разную степень обогащения легирующим элементом (V) и разную кристаллическую решетку: α' (ГПУ) и α'' (орторомбическая). В сплаве Co-Cr-Mo образуется неравновесная γ -фаза (ГЦК).

2. Двойникование в сплавах Ti-6Al-4V и Co-Cr-Mo обусловлено высокими напряжениями, которые возникают в материале в процессе лазерного сплавления. В СЛС сплаве Ti-6Al-4V образуются двойники растяжения $\{10\bar{1}2\} \langle \bar{1}011 \rangle$, в СЛС сплаве Co-Cr-Mo обнаружено образование ГЦК двойников с плоскостью двойникования $\{111\}$.
3. Ростовая текстура β_{001} в Ti-6Al-4V -сплаве, связанная с послойным способом его получения в 3D лазерном принтере и высокой скоростью охлаждения зоны расплава, и последующий мартенситный текстурно-фазовый переход за счет прямого мартенситного $\beta_{001} \rightarrow \alpha'$ превращения.
4. Результаты исследования содержания кислорода и азота в СЛС-образцах Ti-6Al-4V, полученных с помощью лазерного 3D-принтера EOSINT M280, соответствующие содержанию в исходном порошке и находятся в пределах допустимого диапазона для титановых сплавов медицинского назначения. Полученные результаты показывают, что использованный режим работы принтера EOSINT M280 обеспечивает точное воспроизведения химического состава медицинского сплава Ti-6Al-4V.
5. Результаты исследования физических процессов, протекающих в мелкокристаллических: СЛС-сплаве Ti-6Al-4V и литом сплаве Ti-6Al-4V, подвергнутом обработке винтовой экструзией и винтовым прессованием; которые проявляются в уровне остаточных упругих напряжений. В образцах Ti-6Al-4V после винтовой экструзии присутствуют остаточные сжимающие напряжения, связанные с неравномерной объемной пластической деформацией. В СЛС-образце обнаружены остаточные растягивающие напряжения, возникшие как за счет фазового (мартенситного) превращения, так и за счет термической деформации при лазерном изготовлении.
6. Технологические параметры работы 3D-принтера EOSINT M280 и режимы постобработки СЛС-образцов Ti-6Al-4V и Co-Cr-Mo, необходимые для изготовления сплавов с высокими механическими свойствами методом селективного лазерного сплавления.

Научная и практическая значимость работы

Полученные в диссертационной работе новые знания о структуре и дефектном состоянии титановых и кобальтовых сплавов медицинского назначения, позволяют утверждать, что сплавы, синтезированные с помощью лазерного 3D-принтера, обладают специфическими свойствами,

отличными от свойств сплавов того же химического состава, изготовленных традиционными способами.

Представленные в диссертационной работе результаты способствуют пониманию процессов деформации и разрушения новых сплавов, изготовленных методом селективного лазерного сплавления, и таким образом, являются одним из ключевых моментов, необходимых для применения их в биомедицине.

Практическая ценность диссертационной работы состоит в том, что на основании результатов комплексного изучения структуры и механических свойств СЛС-сплавов Ti-6Al-4V и Co-Cr-Mo, предложены набор технологических параметров 3D-принтера EOSINT M280 и режимы релаксационного отжига, обеспечивающие получение материалов с высокими механическими свойствами.

Результаты исследований, представленные в диссертации, могут быть использованы как лекционно-учебный материал при обучении студентов средних и высших учебных заведений по специальности «Аддитивные технологии».

Получен акт внедрения результатов диссертационной работы в ОАО «Региональный инжиниринговый центр», г. Екатеринбург.

Степень достоверности полученных результатов

Достоверность результатов обеспечена использованием проверенных и апробированных методов испытаний материалов, применением апробированных и аттестованных способов обработки экспериментальных данных, а также использованием современных методов структурного анализа (рентгеновского, металлографического, электронно-микроскопического), измерений механических и физических свойств, и определения погрешностей измерений. Результаты исследований, приведенные в настоящей работе, хорошо согласуются между собой и не противоречат известным в научной литературе представлениям и результатам.

Личный вклад автора

Диссертационная работа выполнялась Ежовым И.В. под научным руководством и при участии д.ф.-м.н. Казанцевой Н.В. Постановка цели и задач работы проводилась автором совместно с научным руководителем.

Автором **лично** выполнен полный цикл приготовления образцов для просвечивающей электронной микроскопии, растровой электронной микроскопии, рентгеновского фазового и структурного анализа, и измерений твердости при наноиндентировании. Сплавы Ti-6Al-4V и Co-

Cr-Mo для исследований были получены методом селективного лазерного сплавления с помощью установки EOSINT M280 (EOS GmbH) в ОАО "Региональный инжиниринговый центр" (г. Екатеринбург) по соглашению о сотрудничестве ИФМ и Регионального инжинирингового центра, № 5S/16; образцы из промышленного прутка Ti-6Al-4V были получены на Верхне-Салдинском металлургическом заводе и предоставлены для исследований директором научной производственной фирмы «Рутений» к.т.н. Волковым А.Е., для получения эталона кобальтового СЛС сплава из порошка Co-Cr-Mo совместно со старшим научным сотрудником лаборатории прецизионных сплавов и интерметаллидов ИФМ УрО РАН к.т.н. Давыдовым Д. И. был выплавлен образец методом дуговой плавки в атмосфере гелия.

Лично автором проведена обработка, анализ и систематизация полученных экспериментальных данных. Автором **лично** проведены систематические исследования полученных сплавов методами рентгеноструктурного фазового анализа. Автор принимал участие в проведении большей части металлографических и электронно-микроскопических исследований и измерений механических свойств. Автор совместно с научным руководителем участвовал в обсуждении результатов, изложенных в диссертации, формулировал ее основные положения и выводы. Результаты исследований неоднократно докладывались автором на всероссийских и международных конференциях.

Апробация работы

Основные результаты, выводы и положения диссертации были представлены и обсуждались на следующих конференциях: XVII Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-17) (Екатеринбург, 2016 г.), 2-й Международный форум «Техноюнити – Электронно-лучевые технологии для микроэлектроники» (Москва, Зеленоград, 2017 г.), Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Современные технологии и материалы новых поколений» (Томск, 2017 г.), LIX международной конференции "Актуальные проблемы прочности" (Тольятти, 2017 г.), III, IV International scientific conference "MATERIAL SCIENCE. NONEQUILIBRIUM PHASE TRANSFORMATIONS", Варна, Болгария, 2017 и 2018 гг.), 19th International Conference on Additive Manufacturing and Mechatronics (Гавана, Куба, 2017 г.), Annual Meeting of the German Crystallographic Society (DGK) (Эссен, Германия, 2018 г.), XV International scientific congress summer session «MACHINES. TECHNOLOGIES. MATERIALS» (Варна, Болгария, 2018 г.), XXIII Петербургские чтения по проблемам прочности, посвященные 100-летию ФТИ им. А.Ф. Иоффе и 110-летию со дня рождения чл.-кор. АН СССР А.В. Степанова (Санкт-Петербург, 2018 г.), 3rd International Conference on New Materials and High Technologies

(Томск, 2018 г.), XIX Международная научно-техническая Уральская школа-семинар металлургов - молодых ученых (Екатеринбург, 2018г.), International Conference on Advanced Materials and Processing “The 10th Pacific Rim. PRISM 10” (Сиань, Китай, 2019 г.), III Международная конференция молодых ученых по современным проблемам материалов и конструкций (Улан-Удэ, 2019 г.), EUROMAT 2019, European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes (Стокгольм, Швеция, 2019 г.), 20th Annual International Conference RAPDASA-2019 (Фри-Стейт, ЮАР, 2019 г.).

Диссертационная работа выполнялась в рамках государственного задания по теме «Диагностика» № АААА-А18-118020690196-3 и при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ) № 17-03-00084 (2017 - 2019 гг.).

Соответствие диссертации паспорту специальности

Диссертация соответствует пункту 2 – «Теоретические и экспериментальные исследования фазовых и структурных превращений в металлах и сплавах, происходящих при различных внешних воздействиях» и пункту 3 – «Теоретические и экспериментальные исследования влияния структуры (типа, количества и характера распределения дефектов кристаллического строения) на физические, химические, механические, технологические и эксплуатационные свойства металлов и сплавов» паспорта специальности 05.16.01 – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 8 статей в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, а также 11 тезисов докладов и материалах международных и российских научных конференций.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав, общих выводов и списка литературы. Объем работы 141 страница, включая 73 рисунка, 19 таблиц. Список литературы составляет 168 наименований.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Аддитивные технологии в медицине

1.1.1 Классификация методов аддитивных технологий

Производство с помощью аддитивных технологий (АТ), использующих лазерные 3D-принтеры, является новым методом изготовления деталей. В отличие от традиционных методов изготовления, лазерный 3D-принтер позволяет получать детали с геометрией любой сложности, например, специальные пористые структуры и решетки или полые конструкции [1]. Благодаря этому аддитивные технологии можно применять в медицине, учитывая персональные особенности человеческого организма, изготавливать имплантаты с большой точностью с помощью компьютерных программ, что необходимо в нейрохирургии, ортопедии и стоматологии [2].

В литературе есть несколько названий методов АТ, предложенных разработчиками и которые используются для производства изделий, предназначенных для медицины: селективное лазерное сплавление (SLM - Selective Laser Melting, компания SLM Solutions, Германия) и прямое лазерное спекание металлов (DMLS - Direct metal laser sintering, компания EOS, Германия) [3]. В России согласно ГОСТу Р 57558-2017 [4], эти два метода не различают, а просто называют технологией лазерного спекания/сплавления. По классификации ASTM¹ в версии 2012 года аддитивные технологии, основанные на селективном спекании частиц строительного материала (порошка), называют «Powder Bed Fusion». Ещё одним популярным методом изготовления образцов из порошка является электронно-лучевое плавление (EBM – Electron Beam Melting, компания Arcam, Швеция) [3].

Принципиальное различие между методами селективного лазерного сплавления (СЛС) и электронно-лучевого сплавления (ЭЛС) состоит в том, что в процессе СЛС для плавления/спекания металлических порошков используется лазер, а в процессе ЭЛС для плавления используется электронный луч. Оба метода, могут быть использованы для изготовления специфических имплантатов, которые не требуют пластической деформации во время операции, в отличие от имплантатов, изготовленных традиционными методами [5].

¹ American Society for Testing and Materials, организация в США, которая занимается разработкой технических стандартов для широкого спектра материалов, изделий, систем и услуг, в частности и в области аддитивных технологий.

1.1.2 Применение СЛС-материалов в медицине

Металлические материалы оптимальны для применения в биомедицине из-за преимуществ таковых, и в особенности - титана, по сравнению с другими биоматериалами, благодаря их удельной прочности, коррозионной стойкости, малому весу, низкой токсичности и др. [6]. Несмотря на выдающиеся биомеханические, физико-химические и биофункциональные свойства титана и его сплавов, чистый титан имеет большой недостаток как биоматериал из-за его высокого модуля упругости и низкой пластичности (по сравнению с костью), что может вызвать разрушение кости [7]. Чтобы уменьшить модуль упругости, с помощью методов аддитивного производства было предложено использовать процесс, называемый введенной пористостью, который включает введение в материал значительного числа взаимосвязанных пор [2, 8]. Более 20 лет назад авторы [9] в своей обзорной работе объявили, что областью будущих клинических исследований будет изготовление имплантатов с переменной пористостью.

На сегодняшний день для пористых материалов на основе титана достигнуты значения модуля упругости от 40 до 60 ГПа, но и эти значения превышают модуль упругости костной ткани [8]. Авторы работы [10], путем прессования и вакуумного спекания губчатых титановых гранул, получили пористый титан, который имеет значительно меньший модуль Юнга (3-4 ГПа), чем объемный титан и его сплавы (100-110 ГПа). Данное значение приближается к модулю упругости губчатой костной ткани, что снижает риск отторжения имплантата, вследствие биомеханического расхождения между имплантатом и реципиентной костью. Измерения механических свойств этих материалов (твердость, прочность на изгиб и ударная вязкость) показали, что объемная доля пор в этом компакте, которая является оптимальной для функциональных свойств, не должна превышать 50% [11].

В работе [12] авторы, используя технологию СЛС для производства пористых имплантатов на основе титана (Ti-6Al-4V), получили материалы с размерами пор от 500 мкм до 1000 мкм и с модулем упругости в диапазоне от 0,4 до 11 ГПа. Эти результаты демонстрируют, что методы АТ, возможно, являются единственной многообещающей технологией для производства имплантатов с низким модулем упругости, который может имитировать костную ткань.

Известно [13], что модуль упругости пористых структур уменьшается с увеличением пористости (рисунок 1.1).

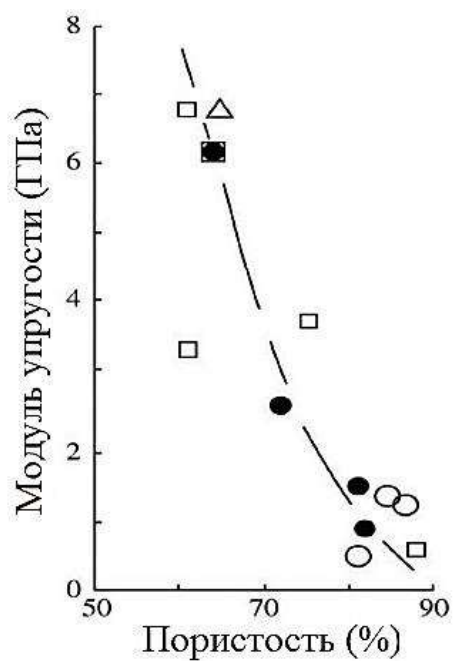


Рисунок 1.1 – Зависимость модуля упругости сплава Ti-6Al-4V от пористости [13]

Используя ЭЛС авторы [13, 14] получили открытые ячейки с различными структурами в виде пористых стенок (рисунок 1.2).

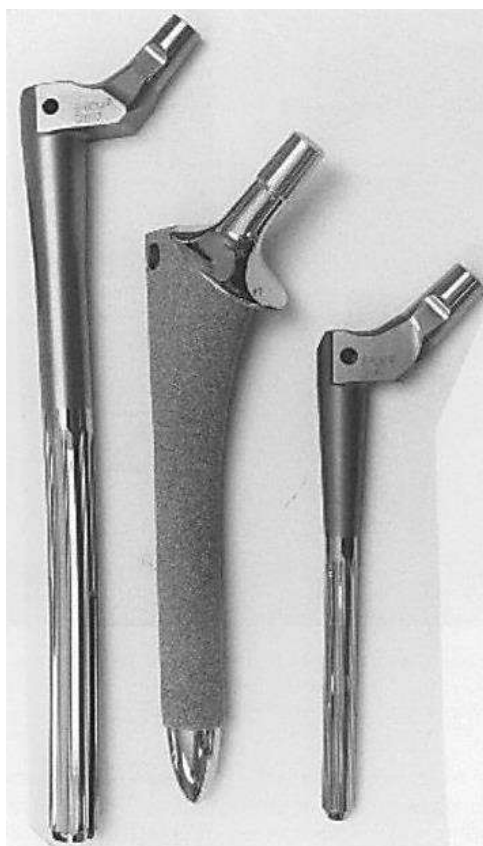


Рисунок 1.2 – Образцы серийно разработанных бедренных имплантатов. Средний образец представляет собой имплантат с полностью пористым покрытием [14]

В работе [15] исследовали возможность использования технологии СЛС для изготовления функциональных пористых зубных имплантатов с плотной сердцевиной и пористой поверхностью, используя порошок Ti-6Al-4V с размером частиц 1-10 мкм. Авторами был сделан вывод, что модуль упругости пористой поверхности зубного имплантата сопоставим с модулем костной ткани. Схожие результаты были получены авторами работы [16], в которой сообщается об изготовлении зубных имплантатов методом селективного лазерного сплавления из титанового порошка для получения плотной сердцевины и пористой оболочки. Большинство производимых в настоящее время пористых имплантатов имеют плотное ядро с пористой поверхностью (рисунок 1.2, центральный образец) [17].

Что касается сплавов предназначенных для применения в стоматологии, то наиболее предпочтительными являются сплавы на основе кобальта (Co-Cr-Mo) благодаря их высокой прочности, высокой коррозионной и износостойкости, высокой биосовместимости и относительно низкой стоимости [18].

Существует два основных подхода к производству металлических конструкций из стоматологических сплавов Co-Cr-Mo с использованием АТ. Первый основан на предварительном изготовлении восковых/полимерных моделей с помощью 3D-печати, а готовые конструкции отливаются из стоматологического сплава по трехмерным моделям (рисунок 1.3а). Второй подход заключается в изготовлении металлического каркаса из порошка по трехмерной виртуальной модели с помощью селективного лазерного сплавления или электронно-лучевого сплавления (рисунок 1.3б) [19].

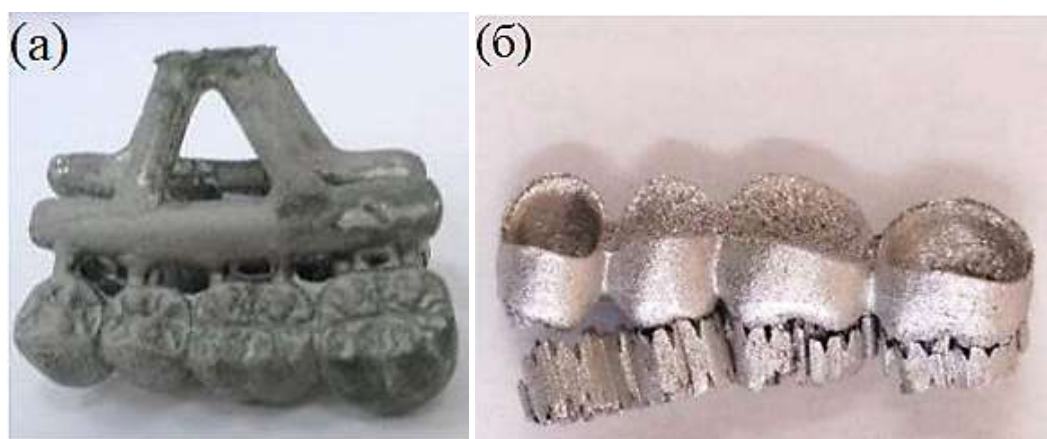


Рисунок 1.3 – Зубные мосты, изготовленные методом литья (а) и методом СЛС (б) [19]

Авторы [19, 20] исследовали микроструктуру и механические свойства стоматологических сплавов Co-Cr-Mo, изготовленных методом литья и селективного лазерного сплавления. Они определили, что точность размеров СЛС-деталей Co-Cr-Mo выше, чем у литых образцов, благодаря тому, что процесс изготовления контролируемый, легкий и относительно быстрый.

Микроструктура стоматологических СЛС-сплавов Co-Cr-Mo является более мелкозернистой и более однородной по величине зерна по сравнению с микроструктурой литых сплавов, что определяет более высокую твердость и износостойкость.

Технология селективного лазерного сплавления позволяет получать непрерывную сеть связанных пор по всему объему изделия, что невозможно при традиционных методах изготовления [21]. Механические свойства пористых изделий могут быть значительно улучшены и соответствовать требованиям для применения в медицине, контролируя форму пористых изделий, распределение пор по размерам и их взаимосвязанность [22 – 24].

Таким образом, с помощью методов СЛС и ЭЛС возможно изготовить высокопористый микропографический имплантат из сплавов кобальта и титана с точностью до нескольких сотен микрон, что позволяет получать максимальную площадь соприкосновения для лучшего контакта кости с имплантатом.

1.1.3 Основные факторы, влияющие на микроструктуру и механические свойства СЛС-материалов

При построении деталей в установке селективного лазерного сплавления важную роль играет целый ряд характеристик: мощность лазера, качество и размер порошка, расстояние между слоями, качество поверхности подложки [25, 26]. В работе [27] исследовали влияние мощности лазера и скорости сканирования на механические свойства и микроструктуру образцов Ti-6Al-4V, изготовленных методом СЛС (таблица 1.1).

Таблица 1.1 – Параметры изготовления СЛС - образцов [27]

Режим работы	Мощность лазера, В	Скорость сканирования, м/с
I	120	0,2
II	110	0,4
III	110	1,2

На образце, изготовленном по параметрам первого режима обработки, видно, что высокая мощность лазера позволила полностью расплавить порошок Ti-6Al-4V, но при этом образовались трещины (рисунок 1.4а) вследствие высокого уровня остаточных напряжений. Полное непрерывное плавление в один проход было получено с использованием второго режима. На рисунке 1.4б видно, что образец, полученный по II режиму, имеет гладкие непрерывные плотные расплавленные поверхности, которые указывают на идеальное металлургическое соединение

отдельных дорожек, образец, полученный по третьему режиму, имел шариковые поверхности (рисунок 1.4в), указывающие на то, что данный режим не позволил достигнуть полного расплавления порошка в результате нестабильности плавления, недостаточной мощности лазера и высокой скорости сканирования Ti-6Al-4V (рисунок 1.4в).

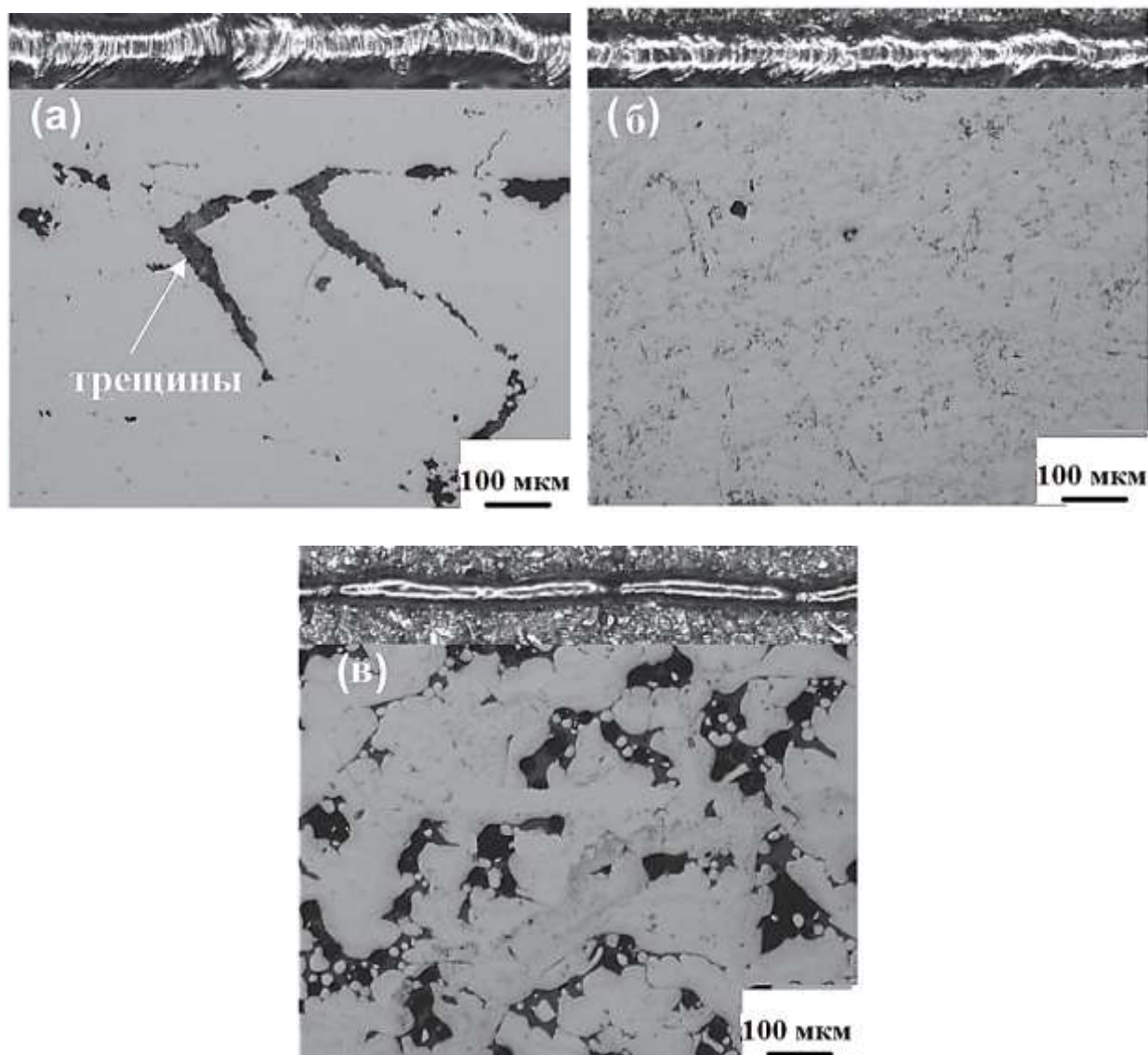


Рисунок 1.4 – Структуры поперечного сечения СЛС-сплава Ti-6Al-4V (широкая зона), после однократного прохода (узкая зона), полученные при различных параметрах обработки:

а) режим I; б) режим II; в) режим III [27]

Таким образом, в работе [27] были определены оптимальные параметры (режим II), позволяющие получить образцы с плотностью $4,13 \text{ г/см}^3$, которая сопоставима с плотностью ($4,30 \text{ г/см}^3$) технического сплава Ti-6Al-4V.

Скорость сканирования была определена несколькими авторами как один из основных определяющих факторов механических свойств и микроструктуры изделий, полученных методом СЛС [28, 29]. Авторы [30] одни из первых провели эксперимент для определения оптимальных параметров процесса изготовления СЛС-образцов (таблица 1.2). Изменяя скорость сканирования от 0,05 м/с до 0,2 м/с они выявили, что выбор скорости сканирования 0,1 и 0,2 м/с позволяет контролировать дорожки сканирования. При низкой скорости 0,05 м/с значительно варьировалась ширина дорожек сканирования.

Таблица 1.2 – Оптимальные параметры изготовления образцов при различной скорости сканирования [30]

Варианты сканирования	Скорость сканирования, м/с	Расстояние между полосами сканирования, мкм	Мощность лазера, В	Толщина порошкового слоя, мкм
Образец 1	0,2	75	42	30
Образец 2	0,1	75	42	30
Образец 3	0,05	75	42	30

Также, в этой работе [30] авторы исследовали влияние расстояния между полосами сканирования на микроструктуру и механические свойства образцов, изготовленных СЛС методом, с диаметром лазерного пятна 52 мкм. Они меняли интервал сканирования (рисунок 1.5) - расстояние между полосами (таблица 1.3) для трех разных образцов из СЛС-сплава Ti-6Al-4V, сохраняя все остальные параметры постоянными.

Таблица 1.3 – Параметры обработки с различным интервалом сканирования [30]

Рабочие параметры	Скорость сканирования, м/с	Расстояние между полосами сканирования, мкм	Мощность лазера, В	Толщина порошкового слоя, мкм
Образец 1	0,2	50	42	30
Образец 2	0,2	75	42	30
Образец 3	0,2	100	42	30

Было обнаружено, что при большом расстоянии сканирования соседние полосы едва ли будут касаться друг друга (100 мкм). Но с шагом сканирования 50 мкм соседние полосы перекрываются почти на 50%.

Известно, что стратегии сканирования оказывают большое влияние на микроструктуру и механические свойства СЛС-изделий. В современных СЛС-принтерах используются два основных типа стратегий сканирования, таких как проход лазера с чередованием направления полос и проход лазера с чередующимися блоками (рисунок 1.5). Чтобы получить образец с перекрещенным направлением полос сканирования, направление сканирования (рисунок 1.5а) поворачивается против часовой стрелки на $\sim 67^\circ$ для каждого нового слоя по сравнению с предыдущим слоем, в результате чего получается рисунок перекрещенных полос.

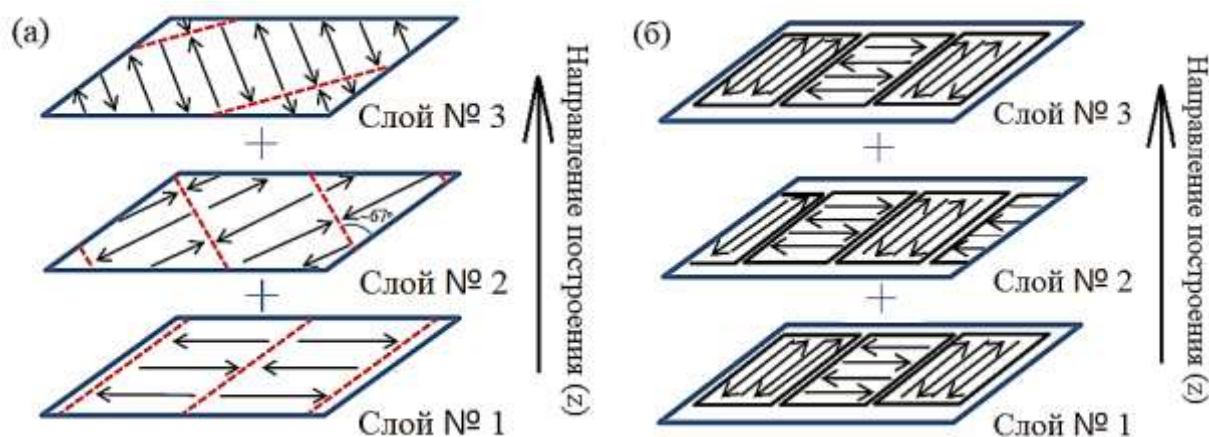


Рисунок 1.5 – Схематическое изображение: а) сканирование полос, показывающее направление сканирования внутри каждой полосы (красная пунктирная линия); б) сканирование блоками, показывающее направление сканирования в каждом блоке [31]

В микроструктуре сплава Инконель 625, полученного методом СЛС (рисунок 1.6), угол между полосами сканирования последовательных слоев оказался равным 67° [31].

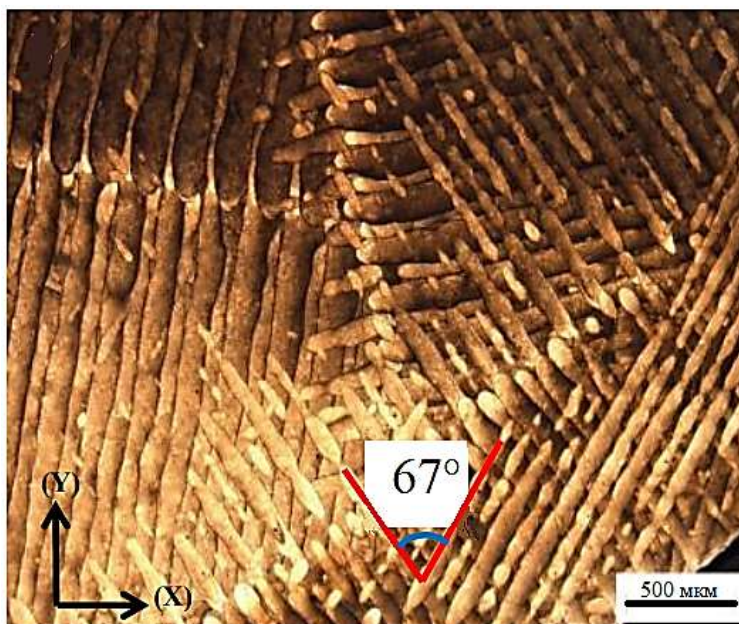


Рисунок 1.6 – Микроструктура СЛС-сплава Инконель 625 в горизонтальном (плоскость XY) сечении [31]

Авторы работы [32] исследовали влияние стратегий сканирования на относительную плотность СЛС-сплава Ti-6Al-4V. Они обнаружили, что зигзагообразная чередующаяся стратегия дает наибольшую плотность, поскольку нерасплавленных зон между соседними полосами сканирования меньше из-за поворота линий сканирования на 90° в каждом новом слое. В уже упомянутой работе [30] авторы также отметили, что стратегия с перекрещенным направлением полос сканирования (чередующийся зигзаг) дала наибольшую плотность образцов.

В [33] авторы исследовали влияние направления построения на механические свойства СЛС-образцов из нержавеющей стали 316L. Были построены четыре горизонтальных образца с различной ориентацией от 30° до 90° с шагом 15° (рисунок 1.7а) в плоскости X Y. Другой набор образцов был спроектирован вдоль направления высоты (ось Z) (рисунок 1.7б). СЛС-образцы были изготовлены при оптимальных параметрах: мощность лазера 180 Вт, скорость сканирования 0,9 м/с, толщина порошкового слоя 20 мкм, интервал сканирования 60 мкм. Результаты показали значительную анизотропию: горизонтально построенные образцы имеют лучшие механические свойства, чем образцы, построенные в вертикальном направлении. Образец, построенный в направлении 0° (параллельно оси X), показал худшее удлинение и прочность, в то время как образец, построенный под углом 45° , имел лучшее сочетание прочности и пластичности. Максимальное удлинение было отмечено для образцов, построенных под углом 60° .

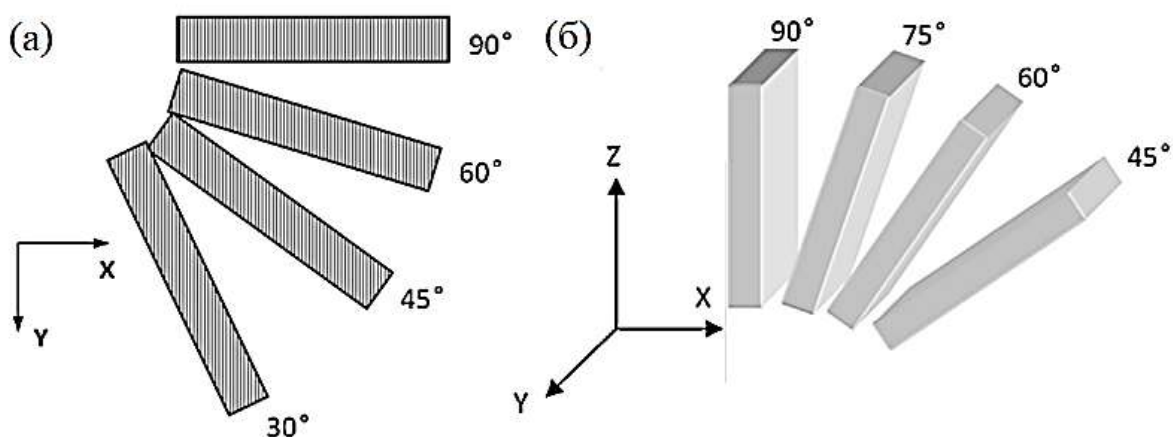


Рисунок 1.7 – Ориентация построения: а) горизонтальная; б) вертикальная [33]

Как правило, во время процесса СЛС зерна растут от более холодной стороны к более теплой, поскольку верхняя поверхность подвергается воздействию лазерного луча, она будет теплее, а нижняя поверхность опирается на затвердевшую металлическую подложку и будет относительно прохладнее. Зерна будут ориентироваться в направлении теплового градиента, который лежит в плоскости, параллельной платформе построения. Следовательно, образцы, построенные с другим направлением роста, будут иметь разную ориентацию зерна с различными механическими свойствами [33]. Авторы [34] сообщили о влиянии двух ориентаций построения на механические свойства изделий из сплава Ti-6Al-4V, исследованных компанией EOS. Горизонтальные СЛС-образцы имеют лучшие механические свойства по сравнению с вертикальными образцами.

Неоптимальные параметры процесса и сложность равномерной укладки порошкового слоя в процессе изготовления образцов методом селективного лазерного сплавления приводят к производству менее плотных изделий по сравнению с традиционными методами производства. Пористость в виде микродефектов, нерасплавленного порошка и пустот служат факторами повышения напряжения, которые оказывают непосредственное влияние на механические свойства СЛС-изделия [35].

Ещё одной из основных причин пористой структуры является низкая плотность энергии E лазерного пучка. Согласно формуле 1.1, она напрямую зависит от мощности лазера, это один из наиболее важных технологических параметров, с помощью которого можно получить плотную структуру [30].

$$E = \frac{P}{v \cdot h \cdot t}, \quad (1.1)$$

где E – плотность энергии, Дж/мм²; P – мощность лазера, Вт; v – скорость сканирования, мм/с; h – расстояние между полосами, мм; t – толщина порошкового слоя, мм.

Таким образом, правильный выбор основных технологических параметров - мощности лазера, скорости и стратегии сканирования, которые влияют на форму и размеры ванны расплавленного металла и, следовательно, на пористость и микроструктуру - обеспечит получение изделий с низкой плотностью пор и сравнительно хорошим качеством поверхности.

1.2 Особенности структуры и фазовых превращений в титановых сплавах

1.2.1 Кристаллическая структура

Чистый титан, как и ряд других металлов (кальций, железо, кобальт, цирконий) - может существовать в двух полиморфных модификациях. Однако каждая модификация стабильна только в определенных температурных диапазонах. Титан и большинство титановых сплавов кристаллизуются при низких температурах в модифицированную гексагональную плотноупакованную (ГПУ) структуру, которая называется α -титаном. При высоких температурах стабильна объемно-центрированная кубическая структура (ОЦК), которая называется β -титаном. Температура β -превращения для чистого титана составляет 882°C [36]. Температура превращения сильно зависит от элементов внедрения, замещения и чистоты металла. На рисунке 1.8 схематично изображены элементарные атомные ячейки ГПУ α -титана и ОЦК β -титана [36].

В α -титане параметры ГПУ решетки составляют $a = 0,295$ нм и $c = 0,468$ нм (рисунок 1.8а). Полученное отношение c/a для чистого α -титана составляет 1,587, что меньше идеального отношения 1,633 для гексагональной плотноупакованной кристаллической решетки. Параметра ОЦК решетки чистого β -титана при 900°C составляет $a = 0,332$ нм [36,37].

Кроме того, на рисунке 1.8а указаны три наиболее плотно упакованных типа кристаллографических плоскостей ГПУ α -Ti: плоскость (0001), называемая базисной плоскостью, одна из трех плоскостей ($10\bar{1}0$), называемых призматическими плоскостями, и одна из шести ($10\bar{1}1$) плоскостей, называемых пирамидальными плоскостями. Три оси a_1 , a_2 и a_3 являются плотно упакованными направлениями с индексами $\langle 11\bar{2}0 \rangle$. На рисунке 1.8б показан один из шести вариантов наиболее плотно упакованных плоскостей решетки ОЦК β -Ti – {110}. Плотно упакованными направлениями данной кристаллической решетки являются четыре направления $\langle 111 \rangle$ [36, 37].

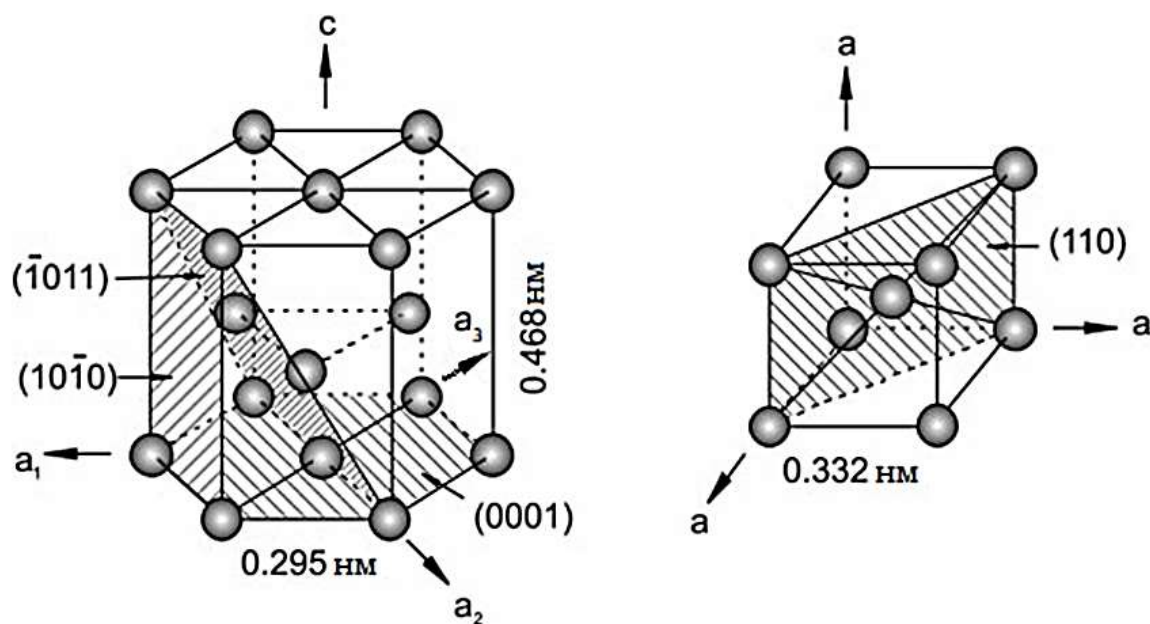


Рисунок 1.8 – Кристаллическая структура: а) ГПУ α -Ti; б) ОЦК β -Ti [36]

1.2.2 Фазовые диаграммы

Сплавы на основе титана могут быть классифицированы на α , $\alpha + \beta$ и β - сплавы в зависимости от типа легирующего элемента и состава. Легирующие элементы, в зависимости от их влияния на температуру бета-превращения титана, классифицируются как нейтральные, α -стабилизаторы или β -стабилизаторы (рисунок 1.9) [36, 37]. Альфа-стабилизирующие элементы расширяют поле α -фазы до более высоких температур, в то время как бета-стабилизирующие элементы сдвигают поле β -фазы до более низких температур. Нейтральные элементы оказывают небольшое влияние на температуру β -превращения [38].

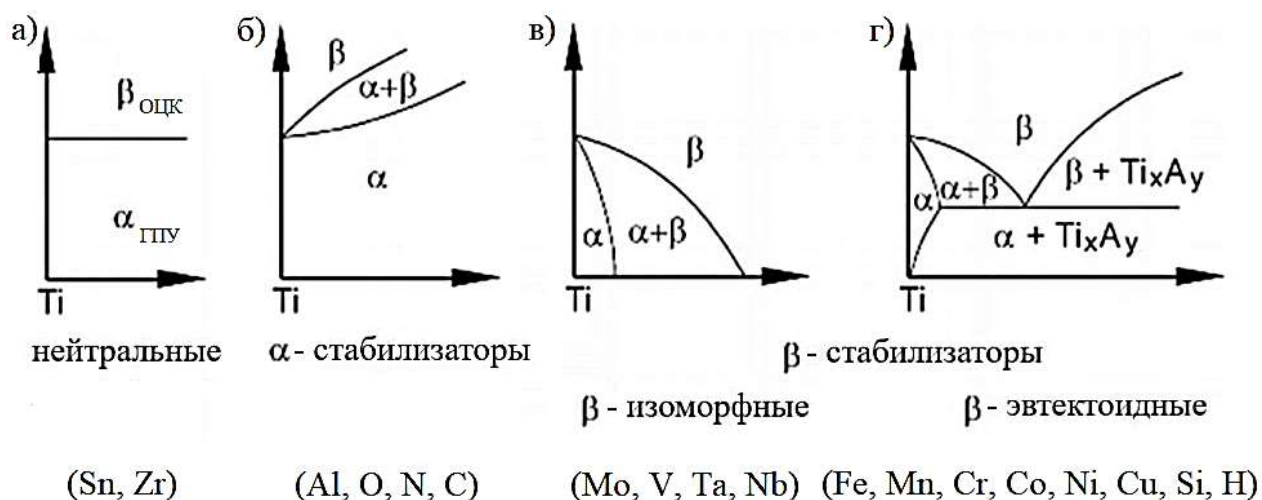


Рисунок 1.9 – Схематичное изображение влияния легирующих элементов на фазовые диаграммы титановых сплавов: а) нейтральные; б) α -стабилизаторы; в-г) β -стабилизаторы [36]

Среди α -стабилизаторов наиболее важным легирующим элементом является алюминий, поскольку он единственный распространенный металл, который повышает температуру полиморфного превращения и обладает большой растворимостью (с понижением температуры растворимость алюминия в α -титане уменьшается с 11,6 % (по массе) при 1080°C до 6 % при 550°C) как в альфа-, так и в бета-фазах [39]. Также к α -стабилизаторам относятся такие элементы внедрения как кислород, азот и углерод. Эти элементы, как и алюминий, повышают температуру полиморфного превращения с увеличением содержания растворенного вещества и создают двухфазную область $\alpha+\beta$, как это видно на рисунке 1.9б [37,39]. Стоит отметить, что среди элементов внедрения, кислород может рассматриваться как легирующий элемент в титане только в тех случаях, когда определенное содержание этого элемента необходимо для получения желаемого уровня прочности, это особенно важно для различных марок технического титана, например, Вt 1-0, Вt-6 [40]. Другие α -стабилизаторы включают в себя галлий, германий и редкоземельные элементы, но их растворимость в твердом состоянии значительно ниже по сравнению с алюминием или кислородом, и ни один из этих элементов обычно не используется в качестве легирующего элемента [37, 40].

Бета-стабилизирующие элементы подразделяются на β -изоморфные (рисунок 1.9в) и β -эвтектоидные (рисунок 1.9г). Наиболее часто используемыми β -изоморфными стабилизирующими элементами в титановых сплавах являются ванадий, молибден и ниобий из-за их высокой растворимости в титане. Достаточные концентрации этих элементов позволяют стабилизировать β -фазу до комнатной температуры. Из β -эвтектоидных элементов стоит отметить хром, железо и кремний, которые используются во многих титановых сплавах, тогда как никель, медь, марганец, вольфрам, имеют очень ограниченное применение. Эти элементы используются только в одном или двух сплавах специального назначения [38, 41].

Как было сказано выше, алюминий является наиболее важным α -стабилизатором и поэтому присутствует во многих титановых сплавах. На диаграмме состояния Ti-Al (рисунок 1.10) видно, что помимо α - и β - фаз, которые имеют центральное значение для обычных титановых сплавов, присутствуют несколько интерметаллидных фаз, таких как Ti_3Al (α_2), $TiAl$, $TiAl_2$ - (γ) и $TiAl_3$ [38]. С увеличением содержания алюминия будет образовываться фаза Ti_3Al (α_2), а двухфазная область ($\alpha+Ti_3Al$) начинается при содержании Al почти 5% при температуре около 500°C. Чтобы избежать заметного количества выделений Ti_3Al в α -фазе, содержание алюминия в большинстве титановых сплавов ограничено примерно 6% [40]. На диаграмме видно, что для этого уровня алюминия (около 6%) температура превращения α/β , которая равна 882°C для чистого титана, увеличивается приблизительно до 1000°C для двухфазной области ($\alpha+\beta$). В дополнение к обычным титановым сплавам, фазовая диаграмма Ti-Al также является основой для так называемых алюминидов титана, которые являются недавно разработанными сплавами на основе

двух интерметаллидных соединений: Ti_3Al (α_2) и $TiAl$ (γ). Представляющие технический интерес, эти сплавы также могут быть многофазными в зависимости от легирующих элементов [37].

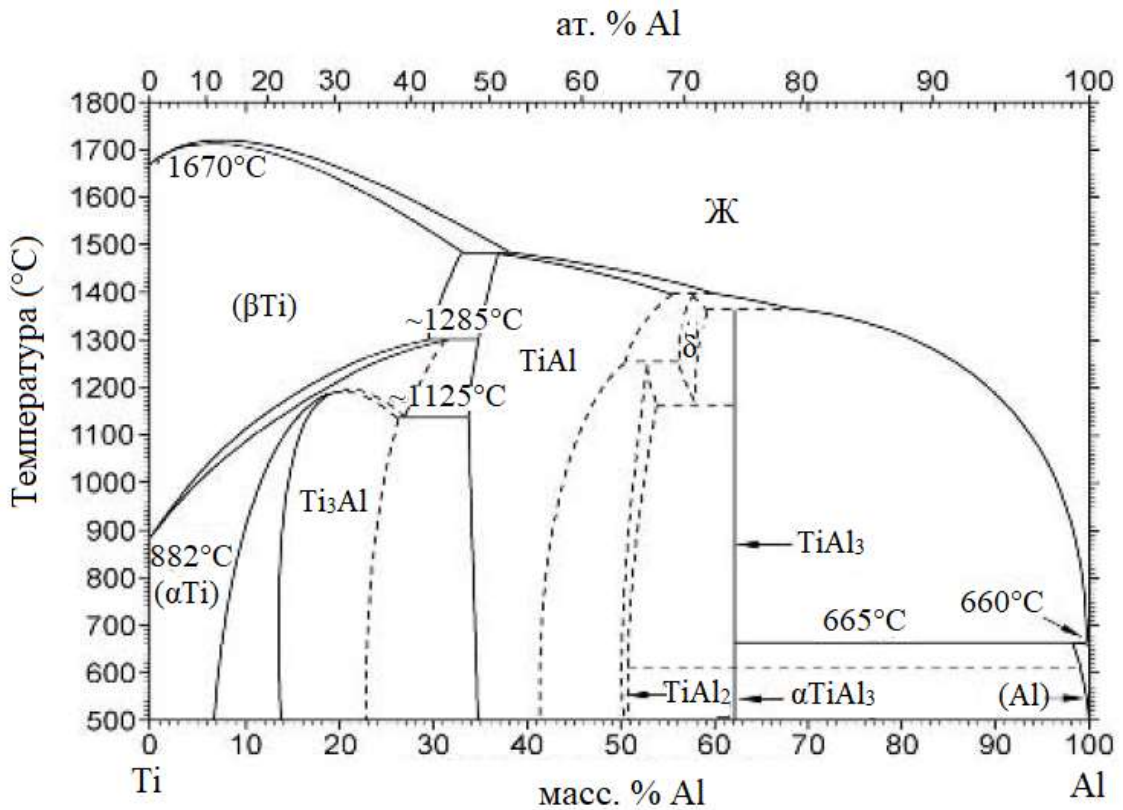


Рисунок 1.10 – Двухкомпонентная фазовая диаграмма Ti-Al [38]

Следует отметить, что большинство титановых сплавов являются многокомпонентными. Как упоминалось ранее, двойные фазовые диаграммы могут служить только качественным ориентиром. В принципе, следует использовать тройные или четверные фазовые диаграммы. Например, на рисунке 1.11, показаны изотермические разрезы системы Ti-Al-V при 1000°C, 900°C и 800°C [38]. На практике же, двойные диаграммы или квазибинарные - единственный выбор, который имеют металлурги, ввиду отсутствия многокомпонентных фазовых диаграмм.

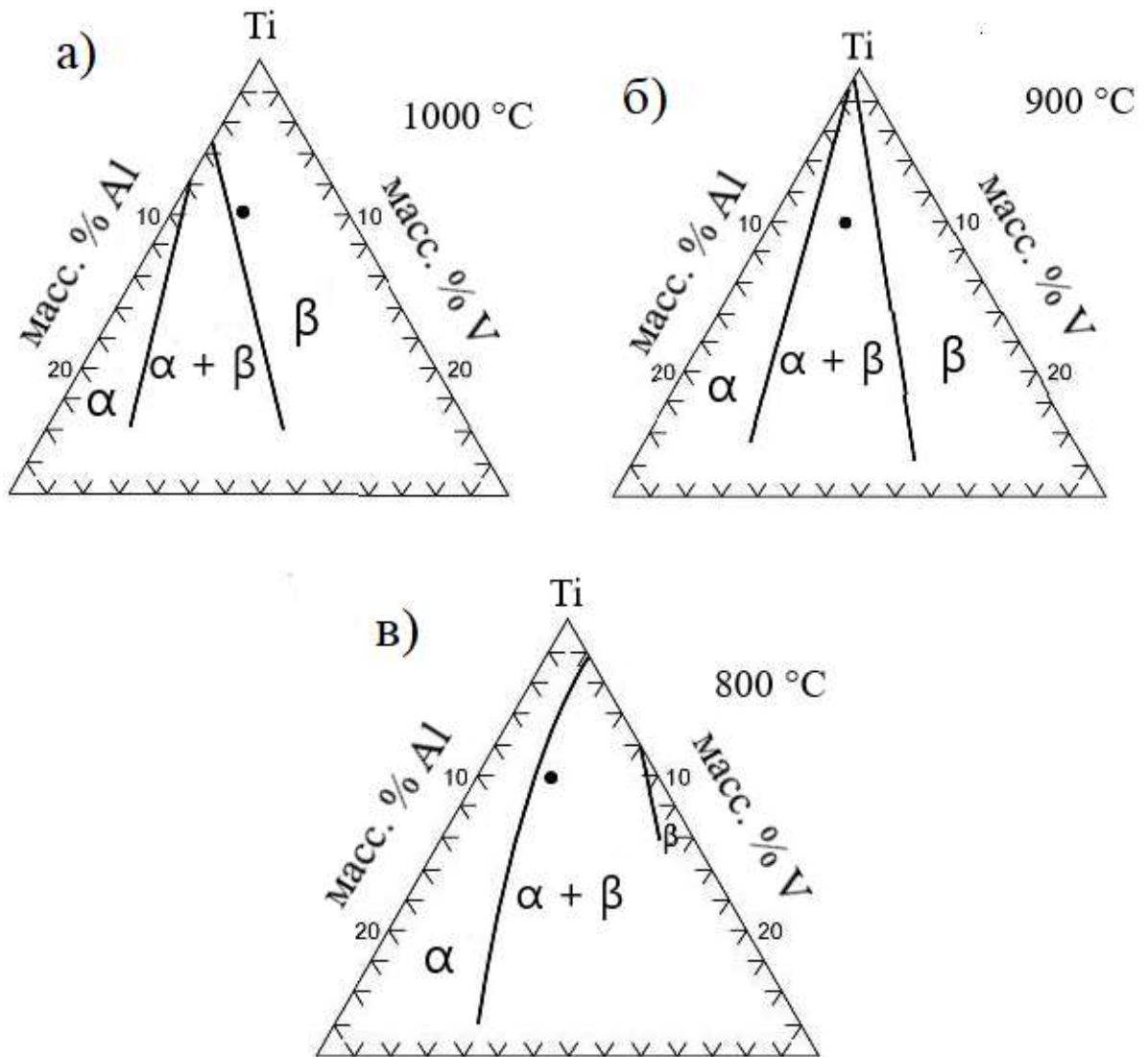


Рисунок 1.11 – Изотермические срезы трехкомпонентной фазовой диаграммы Ti-Al-V: а) 1000°C, б) 900°C, в) 800°C (черная точка - Ti-6Al-4V) [38]

1.2.3 Фазовые превращения

Фазовое превращение $\beta \rightarrow \alpha$ в титановых сплавах может происходить по мартенситному механизму или по механизму диффузионно-контролируемого зарождения и роста, в зависимости от скорости охлаждения, и состава сплава. Мартенситное превращение происходит бездиффузионно, то есть посредством кооперативного направленного смещения атомов в процессе перестройки решетки. Состав твердого раствора при этом не меняется. Гексагональный мартенсит обозначается как α' и наблюдается в двух морфологиях: реечной и пластинчатой. Реечный мартенсит встречается лишь в системах с высокой температурой мартенситного превращения, например, в технически чистом титане. Пластинчатый мартенсит состоит из α' -пластин. Кроме того, в титановых сплавах образуется мартенситная фаза с орторомбической

решеткой, обозначаемая α'' . Области, обогащенные α'' -мартенситом, образуют характерную модулированную микроструктуру. Температура начала мартенситного превращения титана зависит от примесей, таких как кислород, а также от легирующих компонентов: α -стабилизаторы увеличивают, а β -стабилизаторы уменьшают температуру начала мартенситного превращения. [37, 42].

В сплавах Ti-6Al-4V были обнаружены два типа мартенситных превращений, а именно $\beta \rightarrow \alpha'$ и $\beta \rightarrow \alpha''$. Фазы α' и α'' - метастабильные и имеют кристаллографические соотношения с исходной β -фазой: $(110)_\beta \parallel (0001)_{\alpha'}$ и $\langle 1-11 \rangle_\beta \parallel \langle 11-20 \rangle_{\alpha'}$ [43] и $\{001\}_{\alpha''} \parallel \{110\}_\beta$ и $\langle 100 \rangle_{\alpha''} \parallel \langle 001 \rangle_\beta$ [44]. Тип мартенсита α' или α'' , который образуется при закалке в сплаве Ti-6Al-4V, зависит от температуры закалки и концентрации β -стабилизирующих элементов в β -фазе [45]. При закалке от температуры выше β -превращения, когда легирующие элементы гомогенно распределены в β -фазе, обычно образуется α' -гексагональный мартенсит. Обнаружено, что насыщенный α' -мартенсит трансформируется из β -фазы, когда концентрация ванадия в β -фазе составляет менее 4,27 ат. % (4,65 вес. %). ГПУ α' -мартенситная фаза (пространственная группа $R\bar{6}3/mmc$, $a = 0,293$ нм, $c = 0,467$ нм) образуется в сплавах Ti-6Al-4V при быстром охлаждении [43]. Минимальная скорость охлаждения $20^\circ\text{C}/\text{c}$ необходима для образования мартенситных фаз, а при скорости охлаждения выше $525^\circ\text{C}/\text{c}$ вся микроструктура может выглядеть как α' -мартенсит [46]. В работе [46] предложена схематическая диаграмма (рисунок 1.12) зависимости фазового состояния от скорости охлаждения для Ti-6Al-4V.

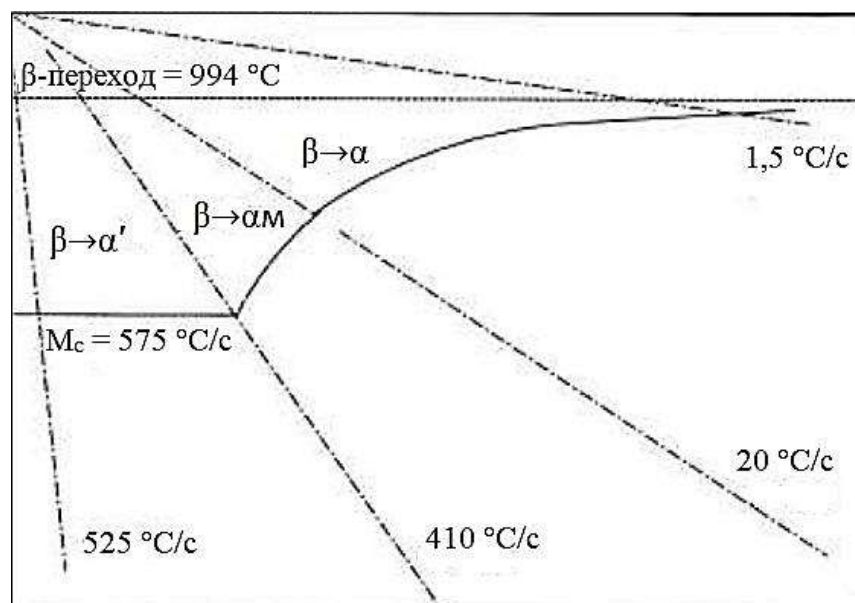


Рисунок 1.12 – Схематическая зависимость фазового состава от скорости охлаждения во время затвердевания (от 1050°C). Начальное состояние сплава Ti-6Al-4V - β -фаза [46]

На этой диаграмме температура начала $\beta \rightarrow \alpha'$ -мартенситного перехода составляет всего 575°C, а температура β -перехода - 994°C. Образование α' -мартенсита способствует упрочнению и снижению пластичности сплава [45].

При закалке из двухфазной области $\alpha + \beta$, концентрация легирующих элементов в β -фазе зависит от температуры и изменяется между указанными выше значениями. Поэтому в зависимости от скорости охлаждения можно найти продукты преобразования α' или α'' . Пересыщенная α'' -фаза (5,5-8,0 вес. % V) имеет орторомбическую кристаллическую структуру [47, 48]. В сплаве Ti-6Al-4V α'' -фаза образуется в локализованных областях с концентрацией ванадия в диапазоне от 9 до 13 вес. % [45]. Эта метастабильная фаза особенно интересна термоупругими свойствами [44].

Обнаружено сверхупругое поведение в сплавах β -титана при обратимом напряженно-индуцированном $\beta \rightarrow \alpha''$ мартенситном превращении [49]. Кристаллическая структура мартенситной α'' -фазы в сплавах β -Ti представлена в виде объемно-центрированной орторомбической фазы, которая имеет пространственную группу *Cmcm* и параметры решетки $a = 0,3152$ нм, $b = 0,4854$ нм и $c = 0,4642$ нм [46]. Параметры решетки изменяются в зависимости от состава сплава [50]. Процесс двойникования в орторомбической мартенситной α'' -фазе в β -титановых сплавах подробно проанализирован в работах [44, 51, 52]. В отличие от ГПУ α' -мартенсита, появление орторомбического α'' -мартенсита приводит к размягчению, и его распад приводит к упрочнению титановых сплавов [45, 47]. И α' и α'' - мартенситные фазы распадаются при старении до равновесия α и β -фаз [45].

Микроструктура СЛС-сплава Ti-6Al-4V формируется мартенситным превращением β -фазы при очень высоких скоростях охлаждения, около 10^6 К/с. Высокие скорости охлаждения при лазерном спекании сплавов Ti-6Al-4V ELI² не позволяют стабилизировать β -фазу, обогащенную ванадием. Во время затвердевания при лазерном сплавлении, метастабильная α' -мартенситная фаза в Ti-6Al-4V обычно находится внутри исходных β -зерен [43, 53, 54]. Тем не менее, в сплаве Ti-6Al-4V, полученном с помощью селективного лазерного сплавления, наблюдался метастабильный α'' -орторомбический мартенсит [12]. Однако авторы [12] отметили факт, но подробно не изучили это превращение. Изучение метастабильных фазовых превращений в титановых сплавах, производимых аддитивными технологиями, является актуальной научной и промышленной задачей, поскольку формирование метастабильных фаз влияет на механические свойства сплавов.

² Ti-6Al-4V ELI (Extra Low Impurities) или Ti-6Al-4V Grade 23 – считается более чистым, чем Ti-6Al-4V Grade 5 из-за низкого содержания железа, а также элементов внедрения, углерода и кислорода. Известен своим применением в медицинской и стоматологической промышленности.

1.3 Механические свойства СЛС-сплава Ti-6Al-4V

1.3.1 Влияние микроструктуры на механические свойства

Основными параметрами, которые определяют механические свойства пластинчатых микроструктур, являются: размер β -зерна, размер скоплений α -пластин, толщина α -пластин и морфология межпластинчатой границы раздела [55], рисунок 1.13.



Рисунок 1.13 – Схема микроструктуры сплава Ti-6Al-4V: а) размер исходного β -зерна; б) толщина α -пластин; в) размер скоплений с параллельными α -пластинами [55]

По мере увеличения скорости охлаждения, длина пластин будет уменьшаться из-за увеличения плотности зародышей, что приведет к более высокому пределу текучести (рисунок 1.14а), сопротивлению зарождения трещины (многоцикловая усталость), сопротивлению распространения микротрещины (малоцикловая усталость). Пластинчатая микроструктура обладает преимуществом высокой ударной вязкости и стойкости к распространению макротрещин, но имеет низкие свойства при растяжении [55]. При чрезвычайно высокой скорости охлаждения колонии α -пластин объединяются в одну мартенситную пластин [56].

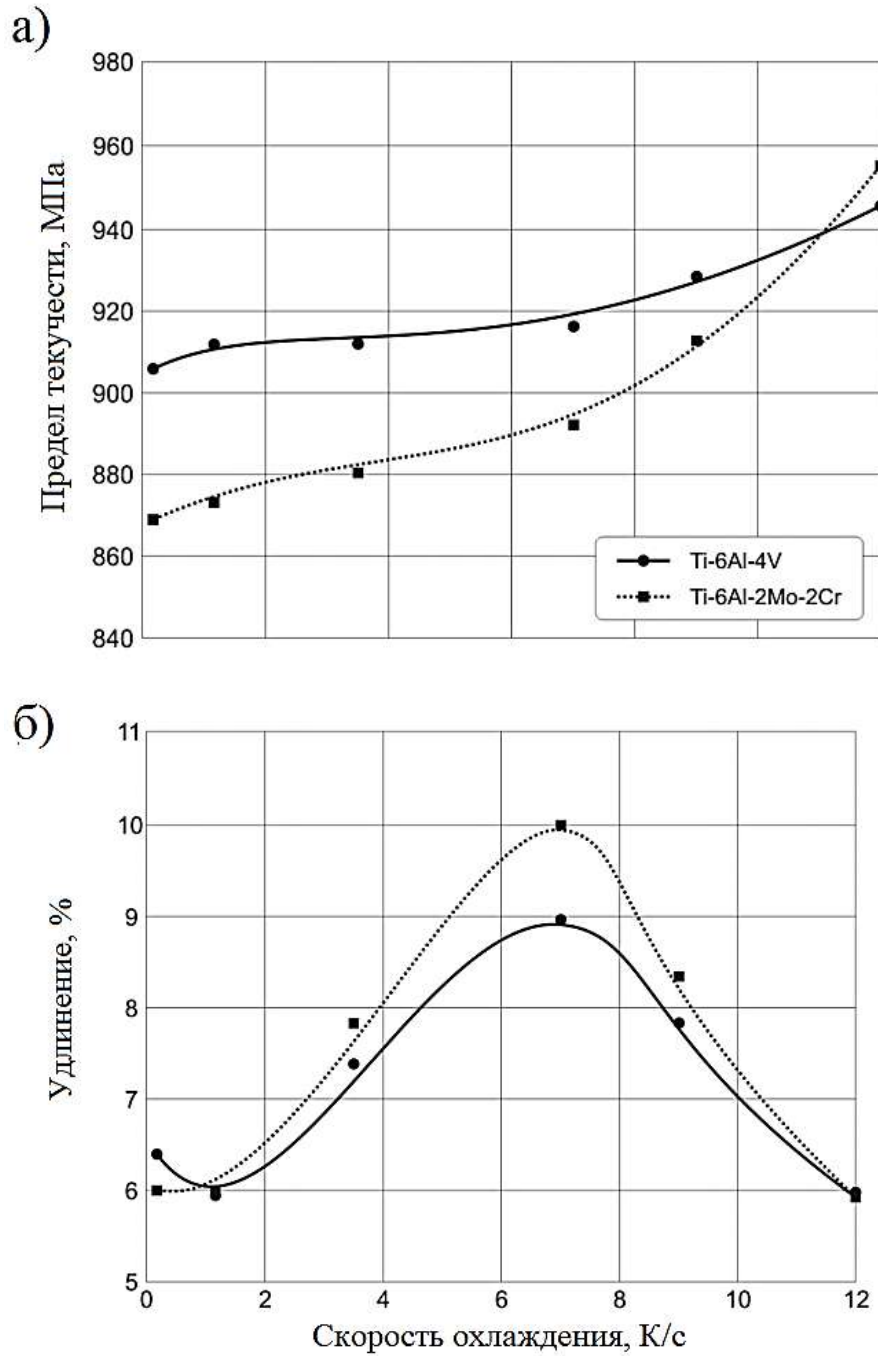


Рисунок 1.14 – Зависимость предела текучести (а) и относительного удлинения при растяжении (б) от скорости охлаждения из β -фазы для сплавов Ti-6Al-4V и Ti-6Al-2Mo-2Cr [55]

Различные скорости охлаждения в воде (ЗВ), на воздухе (ОВ) и с печью (ОП) приводят к различным механическим свойствам, представленным в таблице 1.4. На сегодняшний день стандарты ASTM для хирургических имплантатов сплава Ti-6Al-4V требуют следующие значения: предел прочности при растяжении ≥ 825 МПа, предел текучести ≥ 758 МПа, относительное сужение $\geq 8\%$ и $\geq 14\%$ соответственно [58].

Результаты испытаний на растяжение показывают, что образцы после закалки из области β -фазы имели низкую пластичность, которую можно было бы повысить путем отжига при более высокой температуре в α/β -области.

Таблица 1.4 – Механические свойства Ti-6Al-4V после различных термических обработок [57]

Вариант обработки	Температура, °С / обработка	Предел прочности, МПа	Предел текучести, МПа	Удлинение, %	Уменьшение площади, %
1	1066 / ЗВ	1108	953	7,7	19,2
	после старения	1170	1057	8,5	19,2
2	954 / ЗВ	1119	953	17	60,2
	после старения	1183	1069	16,5	56,4
3	899 / ЗВ	1117	924	15,2	53,9
	после старения	1117	1013	15,3	47,5
4	843 / ЗВ	1009	772	20	54,7
	после старения	1077	977	16,5	48,8
5	1066 / ОВ	1060	945	7	10,3
	после старения	1060	940	9,8	16
6	954 / ОВ	955	846	17,8	54,1
	после старения	1020	896	16,1	45,7
7	899 / ОВ	1002	869	17,5	54,7
	после старения	1029	938	17,3	50,2
8	843 / ОВ	1020	878	17,8	47,7
	после старения	1034	931	16,8	46,9
9	1066 / ОП	1041	938	10,5	15,6
	после старения	1011	938	9,5	15,4
10	954 / ОП	940	836	18,8	64
	после старения	967	883	18,2	49,1
11	899 / ОП	963	855	16,5	43,3
	после старения	963	876	16,8	48,3
12	843 / ОП	997	924	17,3	48,9
	после старения	1062	954	17	48,6

Для получения субмикроструктурной структуры и, как следствие, повышения свойств титановых сплавов, эффективно применяют методы интенсивной пластической деформации (ИПД) [59–61].

В результате больших пластических деформаций металлов (эквивалентная деформация составляет обычно $\epsilon_i = 5 \dots 10$ [60]) размеры их структурных элементов уменьшаются и достигают значений, характерных для наноструктурных и ультрамелкозернистых материалов. Вследствие этого металлы после ИПД приобретают уникальные свойства, многие из которых представляют практический интерес. В частности, они обладают весьма высокой пластичностью в сочетании с высокой прочностью. [62]

Практически все традиционные методы влияния на механические свойства материалов повышают лишь одну из этих характеристик за счет снижения другой. У наноструктурного титана, прочность в 2 раза больше, чем крупнокристаллического, и он обладает хорошей биосовместимостью [63].

Винтовая экструзия (ВЭ) относится к новому поколению процессов ИПД [64].

Суть ВЭ состоит в том, что призматический образец продавливают через матрицу с каналом, содержащим два призматических участка, разделенных участком винтовой формы (рисунок 1.15).

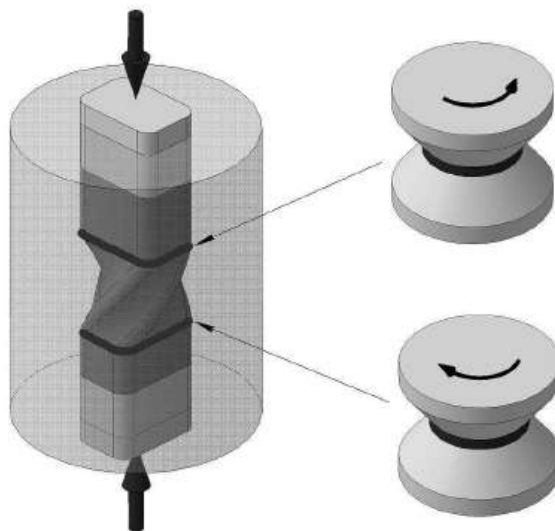


Рисунок 1.15 – Схема ВЭ с областями интенсивного сдвига [65]

В ходе обработки материал испытывает интенсивный сдвиг, сохраняя идентичность начального и конечного сечений образца. Последнее обстоятельство позволяет осуществлять его многократную экструзию с целью накопления большой деформации, приводящей к изменению структуры и свойств материала. Важнейшей отличительной чертой ВЭ от других методов ИПД является мощный вихревой поток в очаге деформации, который обеспечивает интенсивное

перемешивание деформируемого материала и создает предпосылки для формирования необычных структур и образования новых фаз. Эффективность обработки методом ВЭ на данный момент показана на титановых сплавах: ВТ1-0, ВТ-6, ВТ-22. [63].

Авторы [66] обнаружили, что теплая винтовая экструзия существенно повышает прочностные характеристики образца из сплава ВТ1-0 при сохранении высокого уровня пластичности и позволяет эффективно подготовить структуру исходного материала к последующему монотонному деформированию (таблица 1.5).

Таблица 1.5 – Механические свойства титановых образцов после различных видов деформационной обработки [66]

Марка сплава	Вид обработки	$\sigma_{в}$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	H_{μ} , МПа
ВТ1-0	горячекатаный, исходный	450	375	22	1600
ВТ1-0	4 прохода ВЭ (400°C)+отпуск 300°C 1 час	670	630	22	2490
ВТ1-0	4 прохода ВЭ (400°C)+теплая прокатка (400°C, отн. обжатие 80 %)+отпуск 300°C 1 час	790	760	15	3000

Как видно в таблице 1.5, после четырех проходов теплой ВЭ прочностные характеристики заготовки выросли в полтора раза, пластичность при этом не упала. Последующая теплая прокатка привела к дальнейшему росту прочностных свойств, при некотором (в рамках допустимого) падении величины относительного удлинения. В целом же механические характеристики пластин, полученных из сплава ВТ1-0, приблизились по своим значениям к свойствам сплава ВТ-6 [66].

В работе [67] автор предложил способ деформации сдвигом, осуществляемый по схеме кручения, осадки, прессования (КОП) [68], для получения массивных заготовок.

Для того чтобы осуществить процесс по схеме КОП необходима гранёная заготовка. Такую заготовку возможно получить методом литья или непосредственно из слитка путем механической резки или деформации. Операции (нагрев, кручение, осадка и прессование) можно производить многократно по заданному циклу, который изображен на рисунке 1.16.

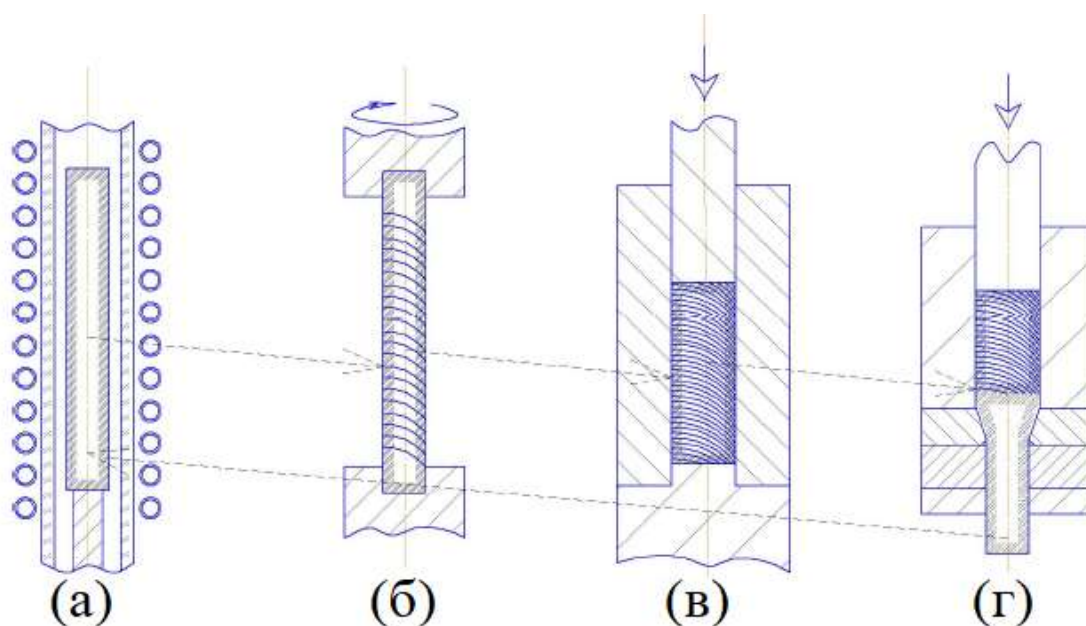


Рисунок 1.16 – Схема многократного цикла операций: а) нагрев; б) кручение; в) осадка; г) прессование [67]

После нагрева до 1050°C заготовка поступала на установку скручивания, где проводилась операция кручения на один, два и три оборота. После операции кручения заготовка охлаждалась в воде. Далее следовал повторный индукционный нагрев заготовки до 1050°C , которую осаживали пуансоном в штампе на прессе усилием 250 т с коэффициентом обжатия 1,8 до диаметра 30 мм. Затем проводилась механическая обработка: проточка 1 мм на сторону. Последняя операция прессования заготовки через фильеру квадратного сечения 20×20 мм производилась после нагрева до 1050°C . Полученная заготовка после прессования охлаждалась в воде. [67]

В работе [67] была использована литая заготовка из ВТ-6, полученная донным сливом в медную холодную форму, на электронно-лучевой печи дискового донного слива. На рисунке 1.17а-б показана исходная микроструктура в поперечном и продольном сечении. На рисунке 1.17 в показана микроструктура образца в поперечном сечении после кручения этой заготовки на полтора оборота, осадки и прессования. Структура зерна в среднем с 800 мкм измельчилась до 11,5 мкм.

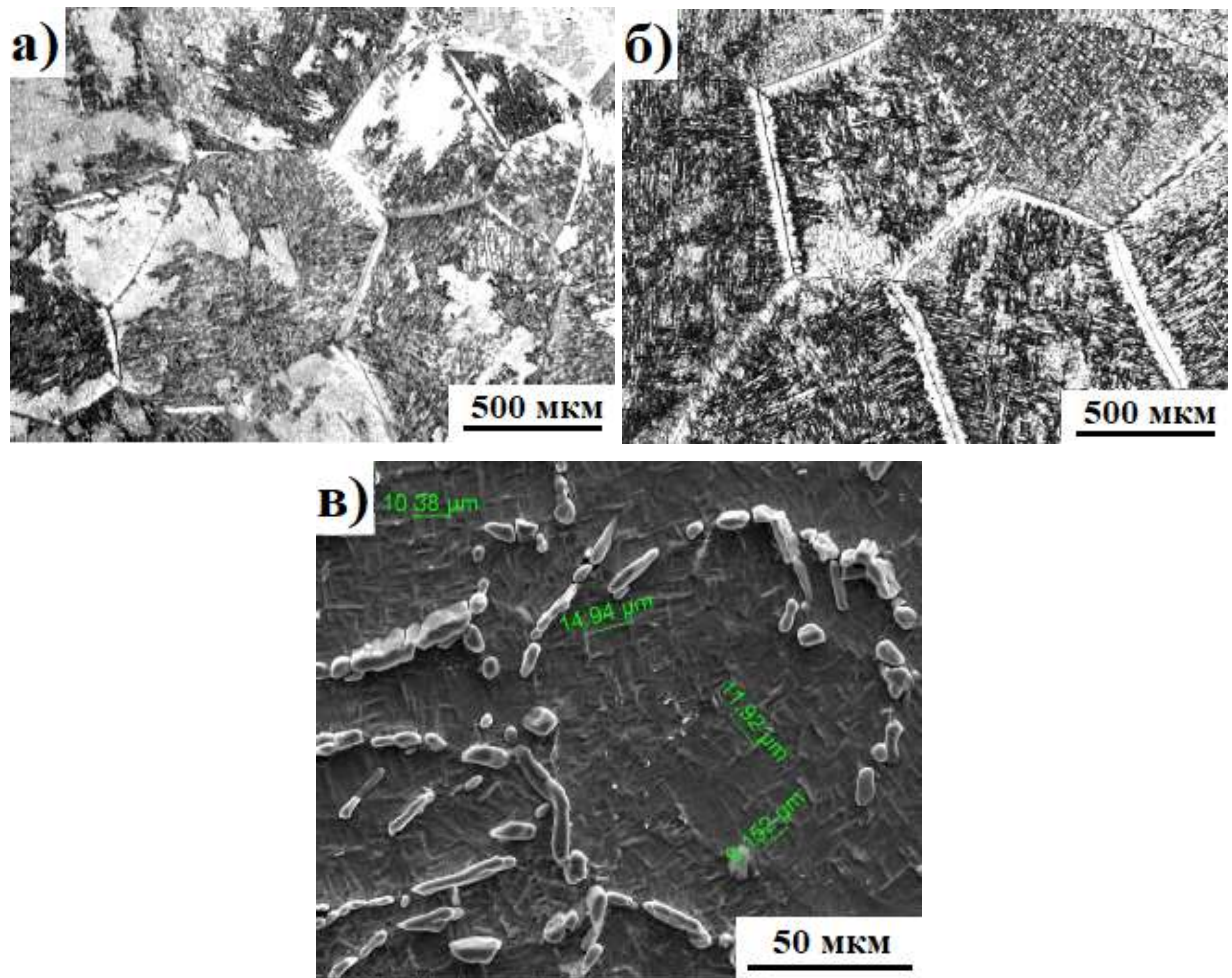


Рисунок 1.17 – Микроструктура литой заготовки из сплава ВТ-6: а) в поперечном направлении; б) в продольном направлении; в) в поперечном направлении, прошедшей операцию кручения (540°), осадки и прессования, коэффициент вытяжки 1,8 [67]

На основании анализа результатов исследований можно сделать выводы, что при интенсивной пластической деформации сложнолегированных титановых сплавов методом винтовой экструзии происходит интенсивное дробление зерен, сопровождающееся увеличением, как прочностных характеристик, так и пластических.

1.3.2 *Остаточные напряжения*

Высокий температурный градиент из-за локализованного теплового ввода от лазера приводит к тому, что ранее затвердевшие слои препятствовали тепловому расширению вновь сформированных областей, вследствие чего возникают температурные напряжения в изготовленных СЛС-изделиях. Остаточные напряжения представляют собой серьезную проблему при эксплуатации СЛС-материалов, поскольку они могут вызвать ухудшение механических свойств, искажение деталей и образование микротрещин.

В работе [25] остаточные напряжения были измерены методом рентгеноструктурного анализа в исходных СЛС-образцах сплава Ti-6Al-4V, выращенных на подложке и без нее. При этом использовались одинаковые параметры процесса изготовления. Остаточные напряжения были растягивающими и варьировались от 200 до 800 МПа. Аналогичные значения были получены в образцах, изготовленных стандартным методом литья. Различия в полученных значениях остаточных напряжений может быть связана с морфологией обрабатываемого слоя и неоднородностью слоев насыпанного порошка в 3D-принтере, что приводит к различным деформациям при охлаждении. Деформация во время охлаждения может быть описана как суперпозиция упругой и пластической, а также компонентов деформации ползучести [25, 69]. В работе [69] авторы обнаружили, что так называемая «ванна расплава» и зона термического влияния имеют удлиненную форму в направлении сканирования лазерного луча. Когда прекращается воздействие лазерного луча на облученную зону, дорожка затвердевает и остывает. При этом различные слои материала охлаждаются и сжимаются с разной скоростью. Во время лазерного плавления высокие сжимающие и растягивающие напряжения наблюдаются в начальной точке «ванны расплава».

В качестве способа для снятия внутренних остаточных напряжений, кроме самого популярного – отжига, используют вибрационную обработку.

Вибрационная обработка уже несколько лет успешно применяется в нефтегазовой промышленности для снижения остаточных внутренних напряжений в сварных соединениях [70]. Этот процесс обеспечивается тем, что в случае резонансных колебаний в структуре металла возникают высокие амплитуды динамических напряжений, которые существенно влияют на перераспределение напряжений во всем объеме материала. Установлено, что вибрационная обработка титановых сплавов позволяет снизить остаточные внутренние напряжения до 60%, необходимая для этого частота вибрационной обработки должна быть не менее 50 Гц [71].

Метод низкочастотной виброобработки предназначен для снятия остаточных механических напряжений в металлоконструкциях больших габаритов с высокими требованиями прочностных характеристик. При использовании метода происходит определение собственной частоты металлоконструкции, после чего конструкция подвергается вибрационной обработке на этой частоте в течение 15–20 минут, в результате чего происходит перераспределение механических напряжений. Метод низкочастотной виброобработки позволяет обрабатывать не только малогабаритные конструкции, но и массой свыше 100 тонн, где не всегда возможно применение термообработки [72, 73].

1.3.3 Влияние термообработки на микроструктуру и механические свойства

Высокие скорости охлаждения и послойный процесс 3D-печати приводит к появлению в микроструктуре α/β Ti-6Al-4V СЛС-сплавов неравновесной мартенситной игольчатой α' -фазы и анизотропному механическому поведению. Чтобы получить необходимые механические свойства, вышеупомянутые отрицательные эффекты метода СЛС должны быть устранены посредством термической обработки. Однако микроструктура исходных СЛС-образцов в значительной степени не идентична микроструктурам образцов, полученных традиционными методами, поэтому стандартные термообработки могут не давать требуемый результат. Для получения необходимой микроструктуры необходимо подобрать оптимальные параметры термообработки, такие как: время выдержки, изменение температуры и скорость охлаждения [74, 75]. Авторы [75] исследовали эволюцию структуры и механические свойства СЛС-изделий сплава Ti-6Al-4V после различных видов отжига. Первый набор образцов нагревали выше температуры β -перехода (1015°C) в течение 30 минут, охлаждали со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 730°C и затем охлаждали с печью до комнатной температуры, как показано на рисунке 1.18а (синяя линия - обработка 1). На первом этапе происходил: распад мартенситной микроструктуры, а на втором этапе снятие напряжения материала.

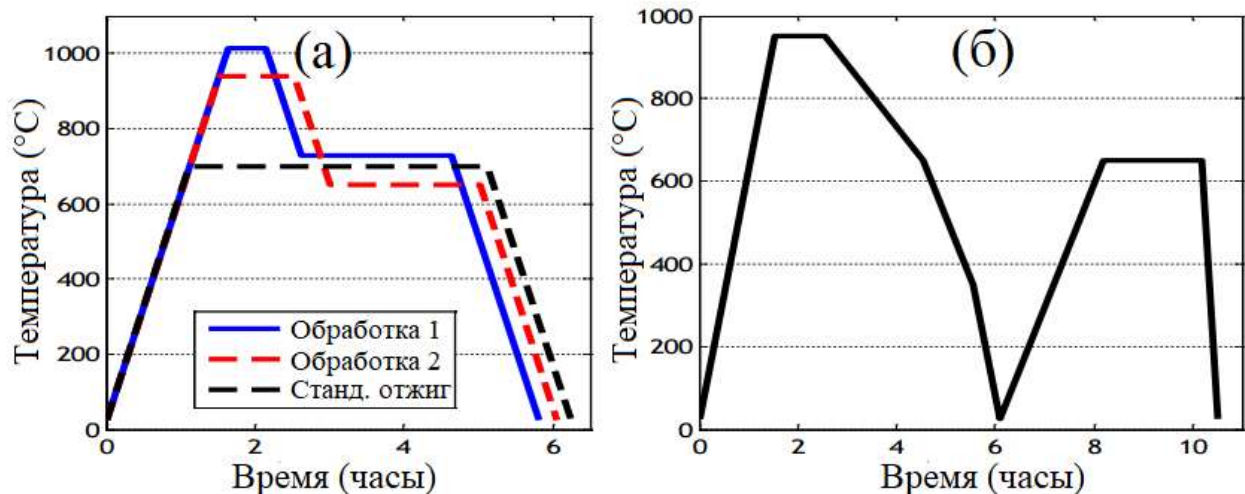


Рисунок 1.18 – Схема термообработки СЛС-сплава Ti-6Al-4V [75]

Второй набор образцов отжигали в области $\alpha+\beta$ ниже температуры β -перехода (940°C) Ti-6Al-4V в течение 1 часа и охлаждали со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 650°C и затем охлаждали с печью до комнатной температуры (рисунок 1.18а), красная пунктирная линия - обработка 2.

Третий тип отжига предназначался для получения образца Ti-6Al-4V с высокой прочностью и пластичностью. Первая стадия обработки повышала пластичность материала, в то время как

вторая стадия упрочняла материал путем охлаждения в муфельной печи, охлаждение с печью позволяло предотвратить чрезмерный рост зерна. Было обнаружено снижение твердости обработанных образцов по сравнению с необработанными образцами. Было также отмечено, что твердость, зарегистрированная после термообработки в осевом направлении, отличалась от радиального направления. Это означает, что СЛС-образец сохраняет анизотропные характеристики даже после многоступенчатого отжига.

Авторы [76] также предложили три типа отжига для снятия внутренних напряжений исходных СЛС-образцов и повышения их пластичности (рисунок 1.19).

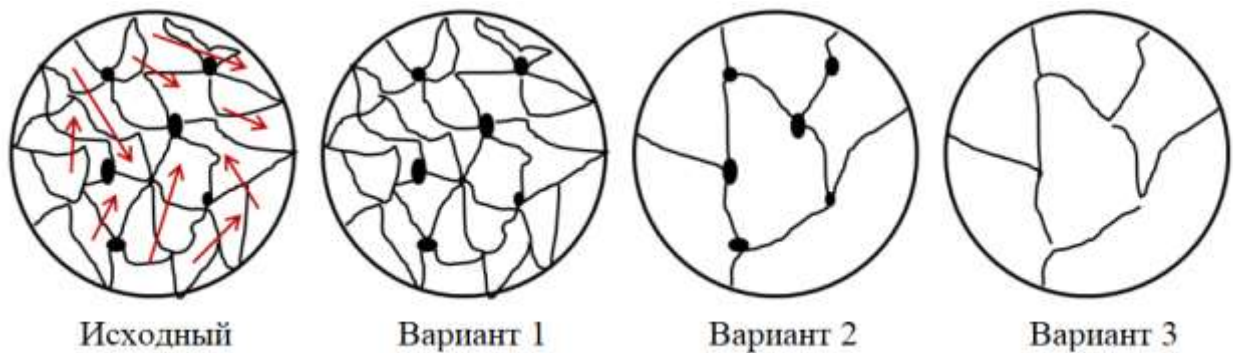


Рисунок 1.19 – Типы структуры СЛС-сплава Ti-6Al-4V после разных видов отжига [69]

Первый комплект образцов (вариант 1) нагревали со скоростью $50^{\circ}\text{C}/\text{час}$ от 750°C до 850°C в течение 2 часов в атмосфере аргона и охлаждали с печью. Второй (вариант 2) и третий (вариант 3) комплект образцов отжигали в вакууме при 950°C и 1050°C , соответственно, в течение 2 часов и охлаждали с печью. Вариант 1 включал отжиг исходного образца при низкой температуре в течение короткого времени для снятия внутренних напряжений. Термическая обработка во втором варианте происходила при более высокой температуре, и микроструктура СЛС-образцов Ti-6Al-4V изменялась от α' -мартенсита к $\alpha+\beta$ состоянию (рисунок 1.19 - вариант 2). Третий вариант отжига привел к огрублению зерна СЛС-сплава Ti-6Al-4V. Этот тип отжига увеличил пластичность образца (рисунок 1.20).

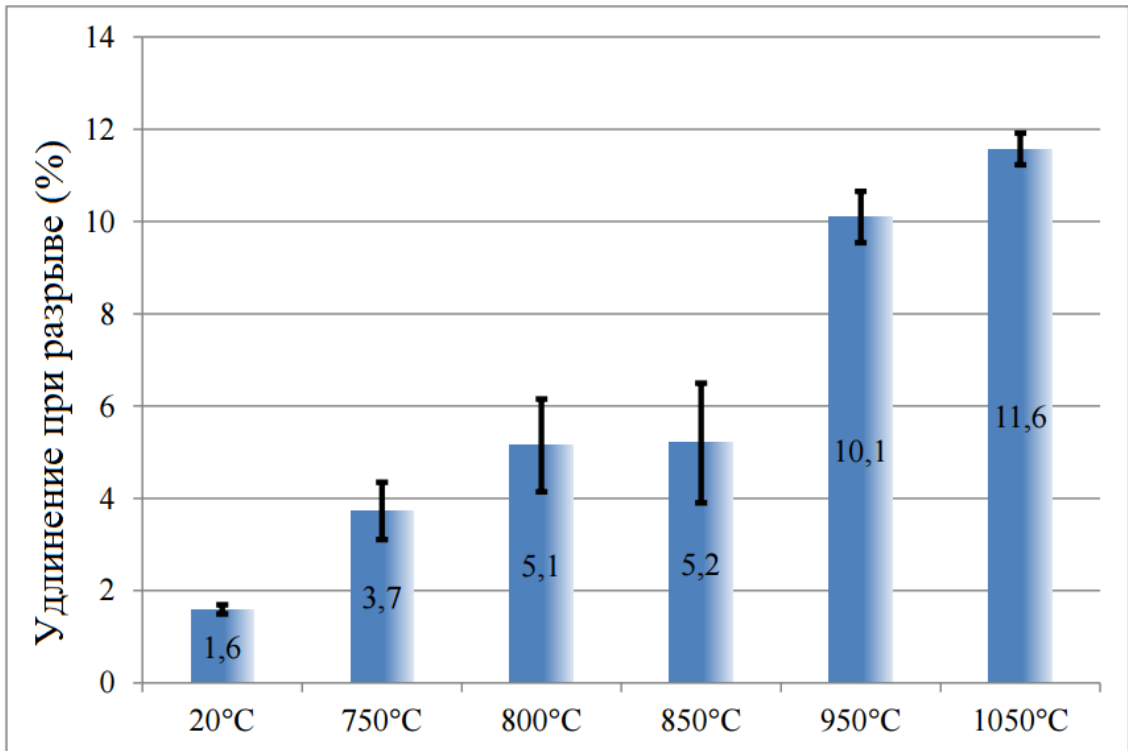


Рисунок 1.20 – Зависимость пластичности от температуры отжига [76]

1.4 Особенности структуры и фазовых превращений в кобальтовых сплавах

1.4.1 Кристаллическая структура и фазовые диаграммы

Согласно фазовой диаграмме (рисунок 1.21) стоматологические сплавы Co-Cr имеют ГЦК-структуру (γ -фаза) при высоких температурах и ГПУ (ϵ -фаза) при комнатной температуре [77]. ГЦК-фаза определяет пластичность, а ГПУ-фаза определяет коррозионную стойкость и износостойкость сплава [64]. Поэтому свойства стоматологических сплавов Co-Cr зависят от соотношения между γ/ϵ – фазами, типом, количеством и распределением карбидной фазы в микроструктуре. При правильном легировании микроструктура стоматологических сплавов Co-Cr состоит в основном из γ -фазы и карбидов типа $M_{23}C_6$ [77].

Из-за наличия хрома сплав должен затвердеть, исключая эвтектический переход, при 1397°C. ГЦК γ -фаза, которая затвердевает из жидкости, стабильна до 950°C, когда должно начаться мартенситоподобное превращение в ГПУ ϵ -фазу [14]. Однако, согласно [18], γ -фаза в стоматологических сплавах остается стабильной вплоть до комнатной температуры. При более низких температурах в сплавах с высокой концентрацией хрома (24-30 масс.%), наблюдается эвтектоидный распад: $\epsilon \rightarrow Co_3Cr + Co_2Cr$. При более высокой концентрации Cr (31-40 масс.%) происходит распад: $\epsilon \rightarrow Co_2Cr + Co_3Cr_2$ (рисунок 1.21).

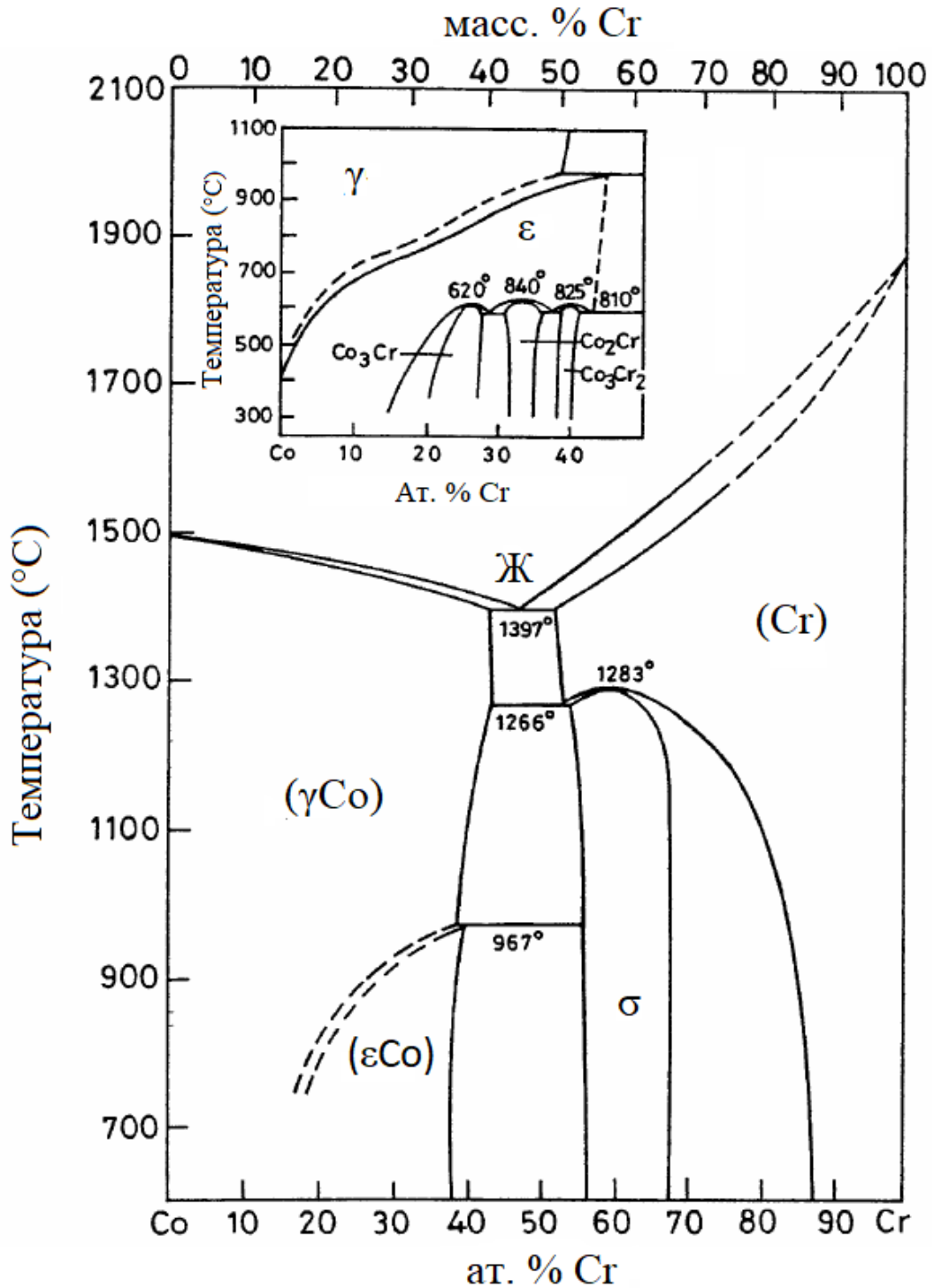


Рисунок 1.21 – Двухкомпонентная фазовая диаграмма Co - Cr [79]

Система Co-Cr-Mo была впервые исследована почти 70 лет назад в работе [80]. Авторы провели исследование в области состава до 65 масс. % Cr и 65 масс. % Mo на 1200°C. Была обнаружена новая тройная фаза R с неизвестной кристаллической структурой. На рисунке 1.22 показан изотермический разрез трехкомпонентной фазовой диаграммы Co-Cr-Mo при 1200°C.

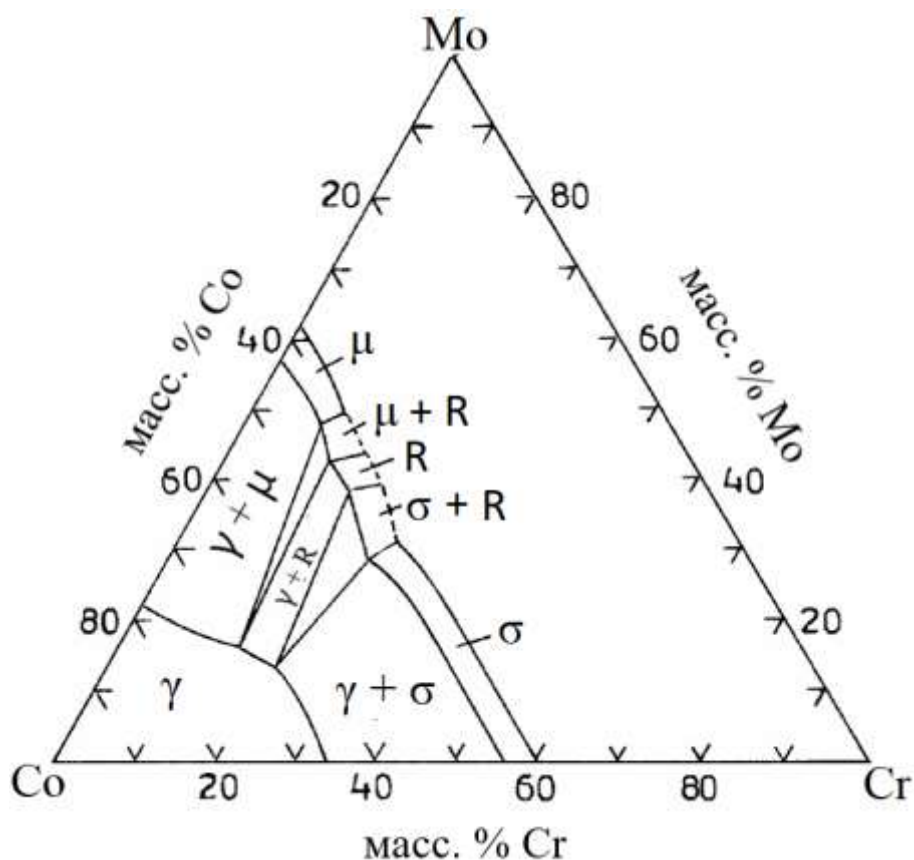


Рисунок 1.22 – Изотермический разрез трехкомпонентной фазовой диаграммы Co-Cr-Mo при 1200°C [80]

На диаграмме видно существование σ -фазы от Co-Cr до 30 масс. % Mo и μ -фазы от Co-Mo до примерно 10 масс. % Cr, в узких фазовых областях вдоль линии, составляющей приблизительно 41 масс. % Co. Между двумя фазовыми областями σ - и μ - фаз было обнаружено, что тройная промежуточная фаза R существуют в диапазонах ~ 39-44 масс. % Co и ~ 38-43 масс. % Mo, соответственно. Была определена граница ГЦК γ -фазы, которая показывает максимальную растворимость Mo ~ 21 масс. %.

Позднее [81] после этой работы были проведены исследования при температуре 1300°C (рисунок 1.23).

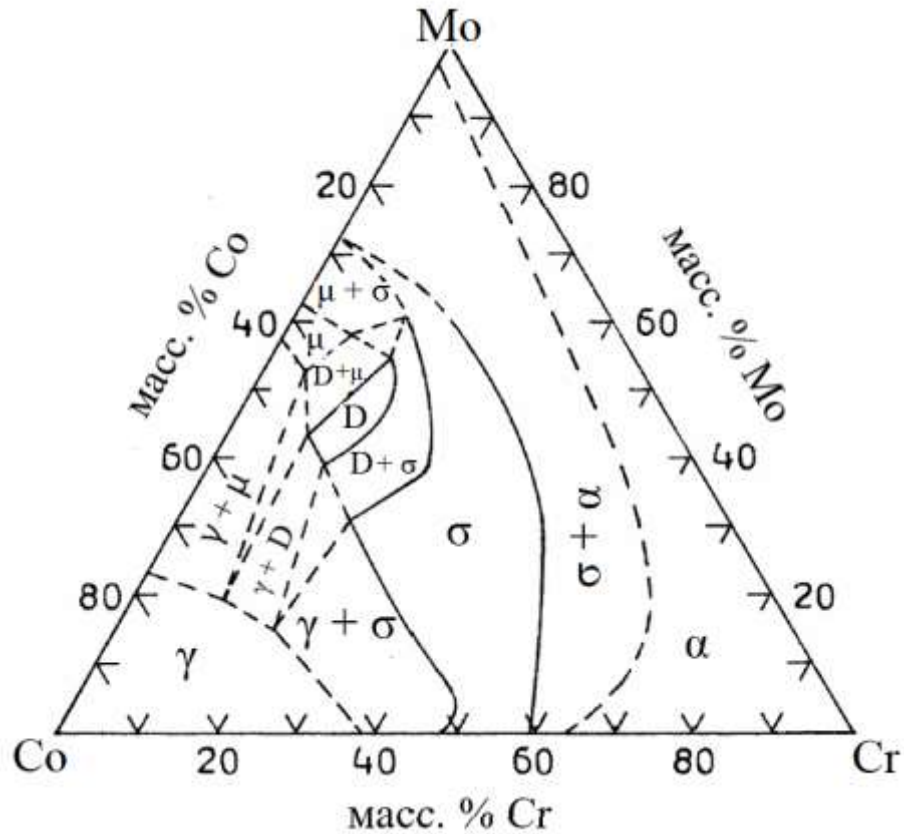


Рисунок 1.23 – Изотермический разрез трехкомпонентной фазовой диаграммы Co-Cr-Mo при 1300°C [81]

На изотермическом разрезе видно область σ -фазы, расширяющуюся от Co-Cr до Co-Mo. Но стоит отметить, что граница σ -фазы вблизи Co-Mo не могла быть точно определена, так же как и границы μ -фазы, из-за сегрегации фаз в сплаве. Между областями σ - и μ - фаз авторы обнаружили новую промежуточную фазу – D, рентгенограмма которой показала некоторое сходство с R-фазой, обнаруженной при 1200°C. В своей следующей работе авторы подтвердили с помощью рентгеноструктурного анализа, что D-фаза и R-фаза – одинаковые [82].

Более поздние данные о системах Co-Cr и Co-Mo [83] указывают на то, что составы фазовой границы σ -, γ - и α - фаз сильно отличаются от ранее известных данных и что σ -фаза стабильна только ниже 1283°C в системе Co-Cr и выше $1000 \pm 100^\circ\text{C}$ в системе Co-Mo. Таким образом, фазовые диаграммы (рисунки 1.22-1.23) нуждались в уточнении. Поскольку σ -фаза не стабильна выше 1283°C в системе Co-Cr, σ -фаза должна иметь трехфазное равновесие с γ - и α - фазами при 1300°C в области Co-Cr. Авторы [83] предложили модификацию изотермического сечения при 1300°C, рисунок 1.24.

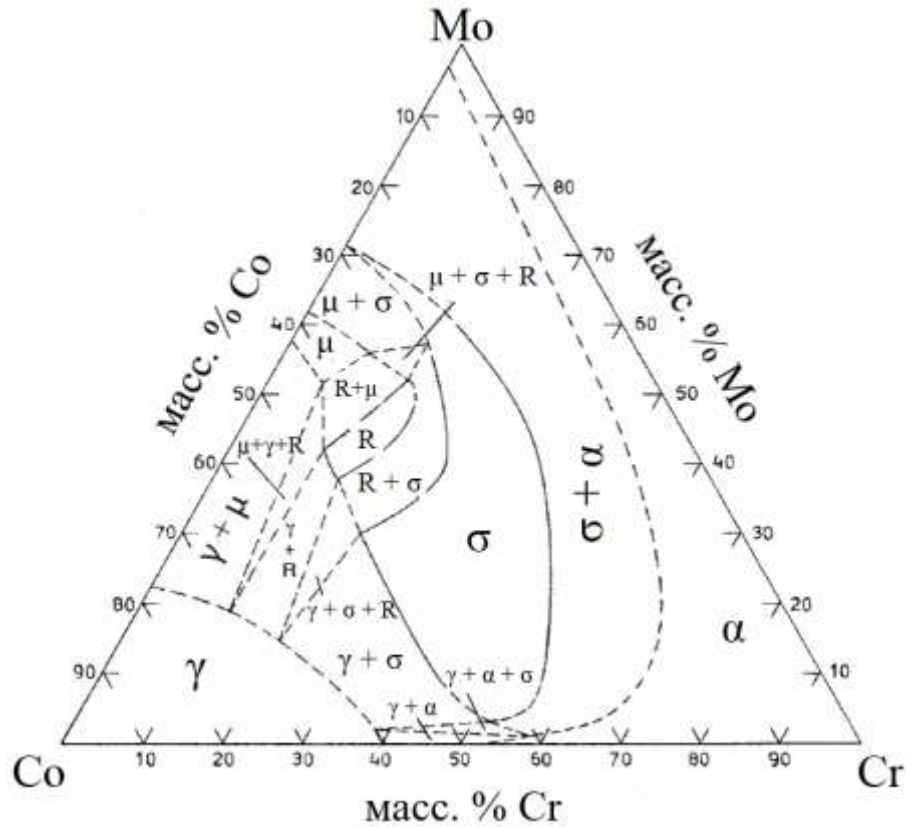


Рисунок 1.24 – Модифицированный изотермический разрез трехкомпонентной фазовой диаграммы Co-Cr-Mo при 1300°C [83]

В настоящее время нет никаких других данных для системы Co-Cr-Mo, поэтому необходимо подробно ее исследовать при 1200°C на составах с высоким содержанием Cr и Mo при более длительных отжигах для достижения фазового равновесия.

Химический состав стоматологических сплавов Co-Cr-Mo состоит из 53-67% Co, 25-32% Cr, 2-6% Mo и небольшого количества W, Si, Al и др. [84]. Молибден является одним из основных легирующих элементов в большинстве стоматологических сплавов. Его концентрация варьируется от 3 до 11% [85] (в большинстве сплавов - 4,5-5%). Молибден сильный карбидообразующий элемент, уменьшает внутреннюю пористость, его наличие обуславливает повышение прочности за счет твердорастворного упрочнения и измельчения зерна в литых сплавах [85]. Из-за относительно большого количества Cr в сплавах Co-Cr-Mo образуется плотный слой Cr_2O_3 толщиной 1-4 нм на поверхности, а также карбиды в микроструктуре изделий, определяющие высокую твердость, коррозионную стойкость и износостойкость [77].

Как было сказано выше, кроме карбидов в Co-Cr-Mo сплавах, полученных обычным способом литья, может образовываться сигма фаза $Cr_{0,6}Co_{0,4}$ (σ -фаза, структурный тип $Cr_{0,49}Fe_{0,51}$, пространственная группа $P42/mnm$ (136)). В сплавах Co-Cr-Mo в состав сигма фазы также входит молибден ($Co_{0,6}(Cr, Mo)_{0,4}$). Эта фаза является равновесной согласно диаграмме состояния Co-Cr-

Мо [86]. Сигма фаза относится к разряду топологически плотноупакованных фаз (ТПУ) и является нежелательной фазой, поскольку приводит к сильному охрупчиванию сплава [87]. В сплаве Co-29Cr-6Mo, полученном обычным способом литья, образование сигма фазы было обнаружено на границах зерен во время изотермического отжига при 800°C в течение 24 часов [88]. Также было показано, что в литом сплаве Co-Cr-Mo (ASTM F-75) образование сигма фазы происходит при карбидных превращениях во время затвердевания сплава [89]. В СЛС-сплавах Co-Cr-Mo сигма фаза была обнаружена после дополнительного старения при 900°C в течение двух часов, что сопровождалось резким повышением микротвердости по сравнению с исходным значением [90].

1.4.2 Фазовые превращения в сплаве Co-Cr-Mo

Структура Co-Cr-Mo сплавов состоит из двух основных фаз: ГЦК γ -фазы и ГПУ ϵ -фазы, кроме того могут присутствовать карбиды хрома и молибдена. Количество и состав карбидов зависит от химического состава сплава Co-Cr-Mo и определяет трибологические свойства [91]. В сплавах Co-Cr-Mo температура полиморфного превращения ГЦК \rightarrow ГПУ составляет 970°C. Переход в этих сплавах от ГЦК-фазы к ГПУ-фазе очень медленный из-за низкой величины химической движущей силы в данном температурном диапазоне, таким образом, метастабильная γ -фаза становится доминирующей [92]. Образование ГПУ ϵ -фазы происходит мартенситным способом.

Согласно литературным данным, ГЦК \rightarrow ГПУ превращение в сплавах Co-Cr-Mo может быть достигнуто с помощью пластической деформации [93], закалкой из ГЦК высокотемпературной области [93] или посредством изотермического старения в температурном диапазоне 800-850°C [94]. Энергия дефектов упаковки в ГЦК кобальте очень низкая и составляет порядка 10-50 мДж/м² [95]. Дефекты упаковки, образованные частичными дислокациями Шокли, служат зародышами для образования ГПУ-фазы. Эти же дефекты упаковки участвуют и в формировании ГЦК-двойников. В сплавах Co-Cr-Mo было обнаружено, что структура мартенситной ГПУ ϵ -фазы содержит большое количество дефектов упаковки [96]. Двухфазная ($\gamma + \epsilon$) структура была также обнаружена в СЛС-сплаве Co-26Cr-6Mo в [97]. В работе [98] сообщалось, что мартенситное превращение $\gamma \rightarrow \epsilon$ в Co-Cr-Mo сплавах, полученных обычным способом литья, зависит от размера зерна, и может быть подавлено при размере зерна меньше 90 мкм.

1.5 Механические свойства медицинских изделий, изготовленных из СЛС-сплава Co-Cr-Mo

1.5.1 Прочностные свойства

При разработке СЛС технологии получения изделий из медицинского сплава Co-Cr-Mo необходимо достигнуть необходимых значений плотности, твердости и прочностных свойств материала, шероховатости поверхности изделия.

Особенности процесса СЛС, характеризующиеся высокими скоростями нагрева и охлаждения, определяют уникальную микроструктуру и механические свойства стоматологических сплавов Co-Cr-Mo, более высокие, чем у литых сплавов [98]. В СЛС-сплавах более высокая твердость объясняется однородной микроструктурой с тонкой морфологией [98] и более высокой объемной долей ϵ -фазы, которая может достигать в некоторых случаях 70% [99]. Влияние карбидов на твердость СЛС-изделий незначительно по сравнению с литыми образцами, поскольку при высокоскоростных процессах изготовления образцов количество карбидов мало [99].

Авторы [100] исследовали прочность на разрыв двух стоматологических сплавов Co-Cr-Mo, изготовленных методами литья и СЛС. Они установили более чем в 1,5 раза более высокий предел прочности СЛС-сплавов (1363-1472 МПа) по сравнению с литыми (900 МПа). В другой работе [101] авторы исследовали трехкомпонентный зубной мост³ из СЛС- сплава Co-Cr-Mo. Они определили, что его твердость находится в диапазоне $400 \pm 14 \text{ HV}_{10}$ и $462 \pm 22 \text{ HV}_{0,05}$, а средняя прочность на растяжение составляла 1157 МПа, то есть была равной прочности деформируемого сплава и примерно в два раза превышала прочность литого сплава Co-Cr-Mo (655 МПа). Микроструктура образцов зубных мостов, сделанных СЛС-методом, была неравновесной, содержала $98,7 \pm 1,8\%$ ГЦК твердого раствора, обогащенного Co, и $1,3 \pm 0,5\%$ ГПУ-фазы. В исследовании [102] установили схожую твердость ($407-460 \text{ HV}$) четырехкомпонентных зубных мостов⁴ Co-Cr-Mo, сделанных СЛС-методом, которая выше, чем у литого сплава, и имеет почти равномерное распределение по глубине каждой коронки. В работах [18, 98] показано, что предел текучести СЛС-сплава Co-Cr-Mo выше, чем у литого сплава, а модуль упругости почти идентичный (таблица 1.6).

³ Трехкомпонентный зубной мост – зубной мост на 3 зуба.

⁴ Четырехкомпонентный зубной мост – зубной мост на 4 зуба.

Таблица 1.6 – Среднее значение механических свойств литых и СЛС-сплавов [18]

Сплав	σ_r , МПа	E, ГПа	HRC	HV
Co-Cr-Mo (литой)	410	209	33	335
Co-Cr-Mo (СЛС)	720	213	39	382

Более высокая твердость и более однородная микроструктура стоматологических СЛС-сплавов Co-Cr-Mo определяют их более высокую износостойкость и коррозионную стойкость [103].

1.5.2 Коррозионная стойкость

Несмотря на усовершенствование в технике и конструкции имплантатов, используемых в стоматологии и хирургии, износ и коррозия их опорных поверхностей остаются главными причинами раннего разрушения [104]. На изделия из сплавов Co-Cr-Mo может влиять синергетическое действие: как агрессивных жидкостей человеческого тела, так и трения [105, 106]. Осколки износа, ионы и частицы металлов могут оставаться в месте имплантации или распространяться на другие органы и лимфатические узлы [107], увеличивая риск гиперчувствительности или вызывая каскад воспалительных процессов [108, 109]. Это обусловлено и потенциально вредными эффектами, связанными с высокой токсичностью побочных продуктов, образующихся в процессе коррозии [110]. Авторы [111] провели комплексное исследование литых и СЛС-сплавов Co-Cr-Mo. Механические испытания показали, что СЛС-изделия Co-Cr-Mo соответствуют требованиям по твердости, прочности и жесткости. Что касается коррозии – СЛС-образцы показали более низкую эмиссию, чем литые, из-за более однородной и более тонкой микроструктуры расплавленного лазером материала.

1.5.3 Шероховатость

Особенности процесса селективного лазерного сплавления и параметры используемых порошков определяют высокую шероховатость поверхности стоматологических СЛС-сплавов Co-Cr-Mo. Положение образца и ориентация в направлении построения, выбор и моделирование подложки также имеют большое значение [112]. Точность и связь между шероховатостью поверхности и углом наклона с использованием специальных моделей были исследованы в работе [111]. Было доказано, что шероховатость поверхности зависит от толщины слоя и угла

наклона к основанию. Среднее арифметическое отклонение профиля (Ra) варьируется между 6-18 мкм для толщины слоя 20 мкм и 13-33 мкм для толщины слоя 50 мкм. Более высокие значения относятся к меньшему углу наклона к основанию (8°), а более низкие значения – к большему углу 70° . В исследовании [113] подтвердили, что шероховатость поверхности зависит от направления построения. Самое низкое значение в образцах, перпендикулярных направлению построения (под углом 0°) – Ra = 10,22 мкм, затем следуют образцы под углом 45° с Ra = 13,67 мкм, и наибольшее значение в образцах, параллельных направлению построения (под углом 90°) – Ra = 18,17 мкм. В работе [114] было установлено, что шероховатость вестибулярной поверхности⁵ второго нижнего премоляра⁶ четырехкомпонентного зубного моста, изготовленного методом СЛС, почти в четыре раза выше (Ra = 4,24 мкм), чем шероховатость обычного литого моста (Ra = 1,11 мкм). Ожидается, что значительно более высокая шероховатость и частично расплавленный порошок на поверхности СЛС-образцов может привести к увеличению механических, а также химических компонентов адгезии эмали к сплавам Co-Cr-Mo, способствуя тем самым повышению адгезионной прочности эмалевого покрытия зубов.

⁵ Вестибулярная поверхность зуба (*faces vestibularis*) - одна из пяти поверхностей коронки зуба, прилежит к преддверию полости рта. У передних зубов она еще называется губной, у боковых зубов - щечной.

⁶ Премоляр - малый коренной зуб. Один из двух зубов, расположенных в зубном ряду взрослых людей с обеих сторон челюстей за клыками перед большими коренными зубами.

1.6 Постановка задачи исследования

Таким образом, результаты, представленные в литературном обзоре, показывают, что сплавы на основе титана и кобальта широко используются для биомедицинских применений, особенно сплавы Ti-6Al-4V и Co-Cr-Mo, из-за их исключительных механических и биомеханических свойств, которые во многом зависят от типа кристаллической структуры, состава и способа производства. Однако, равновесные и неравновесные микроструктуры в биосовместимых кобальтовых и титановых медицинских сплавах, полученных СЛС-методом, и их сравнение с промышленными кобальтовыми и титановыми сплавами мало изучены. В литературном обзоре представлены единичные исследования физических процессов, протекающих при селективном лазерном сплавлении в медицинском сплаве Ti-6Al-4V, однако нет сравнительных исследований этих процессов с процессами, протекающими в промышленном сплаве ВТ-6 при высокотемпературной деформации. Также мало изучено влияние содержания кислорода и азота на структуру и свойства СЛС-материалов, хотя эти параметры очень важны, особенно для изделий медицинского назначения. На сегодняшний день научно доказано, что материалы, полученные методом СЛС, находятся в неравновесном состоянии. При этом, использование промышленных термических режимов снятия внутренних напряжений, известных для литых сплавов-аналогов, в случае СЛС сплавов не всегда приводит к эффективным результатам. Это свидетельствует о специфических свойствах (скорость диффузии, параметры мартенситных превращений, особенности текстуры) СЛС-сплавов, требующих поиска других способов и режимов обработки, обеспечивающих релаксацию внутренних остаточных напряжений, например, использование низко-частотной вибрации.

Поэтому **целью** диссертационной работы было экспериментальное установление причин образования неравновесных состояний в мелкокристаллических медицинских материалах на основе кобальта и титана, полученных методом селективного лазерного сплавления.

Для достижения данной в работе были поставлены и решены следующие **задачи** исследования:

1. С помощью методов структурного анализа, включающих рентгеноструктурный анализ, металлографию, растровую и просвечивающую микроскопию, провести анализ дефектов и условие образования неравновесных структур в сплавах Ti-6Al-4V и Co-Cr-Mo, изготовленных методом селективного лазерного сплавления.
2. Установить влияние геометрии построения при послойном (аддитивном) нанесении порошка методом селективного лазерного сплавления на формирование структуры и механические свойства в сплаве Ti-6Al-4V.

3. Определить соответствие сплавов, полученных методом селективного лазерного сплавления, по химическому составу и механическим свойствам традиционным материалам медицинского назначения. В сплаве Ti-6Al-4V, изготовленном методом селективного лазерного сплавления, определить содержание кислорода и азота и оценить их влияние на механические свойства.
4. Провести сравнительное изучение биосовместимых титановых Ti-6Al-4V сплавов, полученных методом селективного лазерного сплавления и традиционными промышленными методами литья и деформации, с целью выявления сходства и различия физических процессов, протекающих в материалах во время лазерного сплавления и при обычных способах получения мелкокристаллических материалов.
5. Разработать основы методики изготовления Ti-6Al-4V и Co-Cr-Mo сплавов методом селективного лазерного сплавления, в которую входят определение технологических параметров работы 3D-принтера EOSINT M280 и режимов постобработки образцов.

2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1 Ti-6Al-4V образцы

Для изготовления титановых образцов был взят порошок Ti-6Al-4V (ELI), произведенный компанией TLS Technik GmbH & Co. Химический состав порошка соответствовал стандартам ASTM B348 (Grade 23) [101] и ASTM F136 (Grade 5) [58] для медицинских назначений. Химический состав порошка приведен в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Химический состав порошка Ti-6Al-4V [58, 115]

Сплав	Состав, масс. %							
	Ti	Al	V	Fe	O ₂	H ₂	N ₂	C
Ti-6Al-4V ASTM B348 (Grade 23)	Осн.	5,5-6,5	3,5-4,5	<0,25	<0,13	<0,0125	<0,03	<0,08
Ti-6Al-4V ASTM F136 (Grade 5)	Осн.	5,5-6,5	3,5-4,5	<0,25	<0,13	<0,012	<0,05	<0,08

Образцы изготовили в ОАО "Региональный инжиниринговый центр" (г. Екатеринбург) по соглашению о сотрудничестве Института физики металлов УрО РАН (ИФМ УрО РАН) (г. Екатеринбург) - Регионального инжинирингового центра, № 5S/16. В Центральном технологическом университете (г. Блумфонтейн, ЮАР) в рамках сотрудничества между ИФМ УрО РАН и Карлстадским университетом (г. Карлстад, Швеция), при поддержке Департамента науки и техники, гранта Национального исследовательского фонда Южной Африки (Grant №97994), и программой по Аддитивным технологиям (Contract №CSIR-NLC SPAM 15-MOA-CUT-01).

Для структурных исследований были получены образцы методом селективного лазерного сплавления с помощью установки EOSINT M280 (EOS GmbH) (рисунок 2.1), оборудованной иттербиевым волоконным лазером, работающим на длине волны 1075 нм (IPG Photonics Corp.), при напряжении до 400 В и скорости сканирования до 2 м/с. Размеры образцов составляли 100x10x10 мм (длина x ширина x высота) (рисунок 2.2).



Рисунок 2.1 – 3D-принтер EOSINT M280



Рисунок 2.2 – Горизонтальный образец из сплава Ti-6Al-4V, изготовленный на 3D-принтере

Мощность лазера и скорость сканирования были выбраны согласно стандартным режимам установки EOSINT M280 для титановых сплавов. Режимы отличались только толщиной порошкового слоя - 30 и 60 мкм. Использовалась схема возвратно-поступательного сканирования в атмосфере аргона с расстоянием между полосами сканирования 100 мкм. Уровень кислорода в камере составил 0.07–0.12%. Изготовленные образцы по химическому составу были схожи с исходным порошком. Для снятия напряжений был выполнен стандартный для литого сплава релаксационный отжиг при 650°C, 30 минут в вакууме с последующим охлаждением в воде.

Структура исходного порошка представлена на рисунке 2.3. Максимальный размер порошинок составил 40-50 мкм.

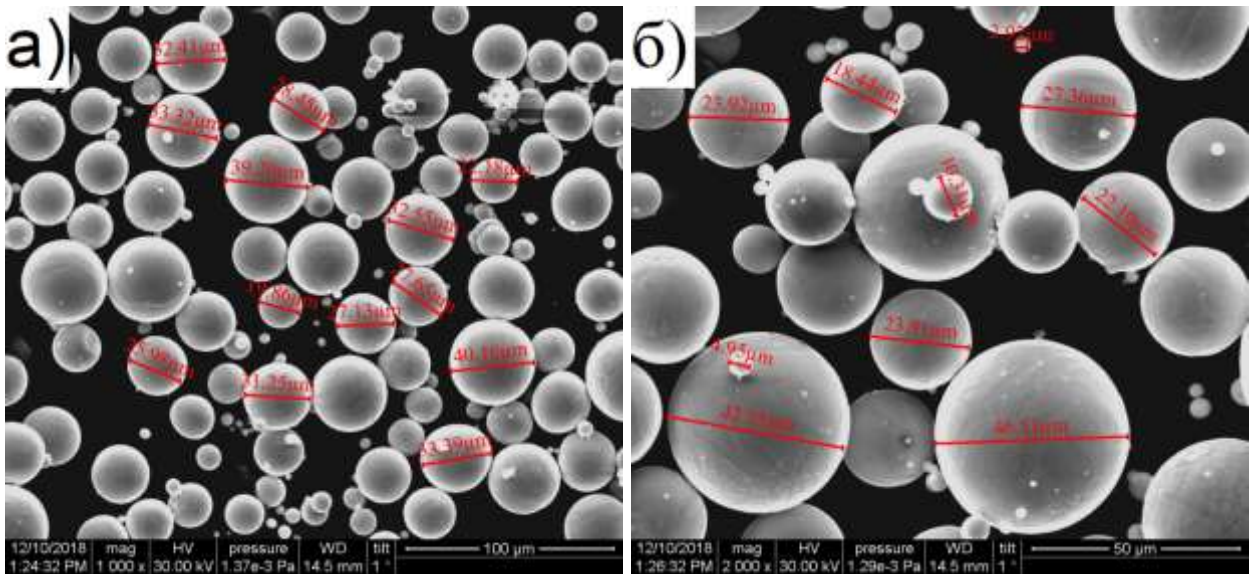


Рисунок 2.3 – Структура исходного порошка Ti-6Al-4V ASTM B348 (Grade 23) при различном увеличении

Для исследования содержания кислорода и азота в сплаве Ti-6Al-4V были изготовлены горизонтальные образцы на одинаковых 3D-принтерах EOSINT M280 при одинаковых режимах работы в научных центрах в России (Региональный инженеринговый центр, г. Екатеринбург) и в Южной Африке (Центральный технический университет, г. Блумфонтейн). Grade 23 использовался в российской установке, а Grade 5 использовался в Южной Африке. Для исследований влияния геометрии построения образцов на микроструктуру и механические свойства был взят порошок Ti-6Al-4V (ELI) ASTM B348 (Grade 23). Образцы размерами 2x10x10 мм были изготовлены под углами 0°, 30°, 45° и 90° относительно платформы построения. Расположение образцов на рабочем столе установки EOSINT M280 приведено на рисунке 2.4. В качестве эталона был взят образец из прутка промышленного медицинского сплава Ti-6Al-4V (ELI) ASTM F136 (Grade 5).

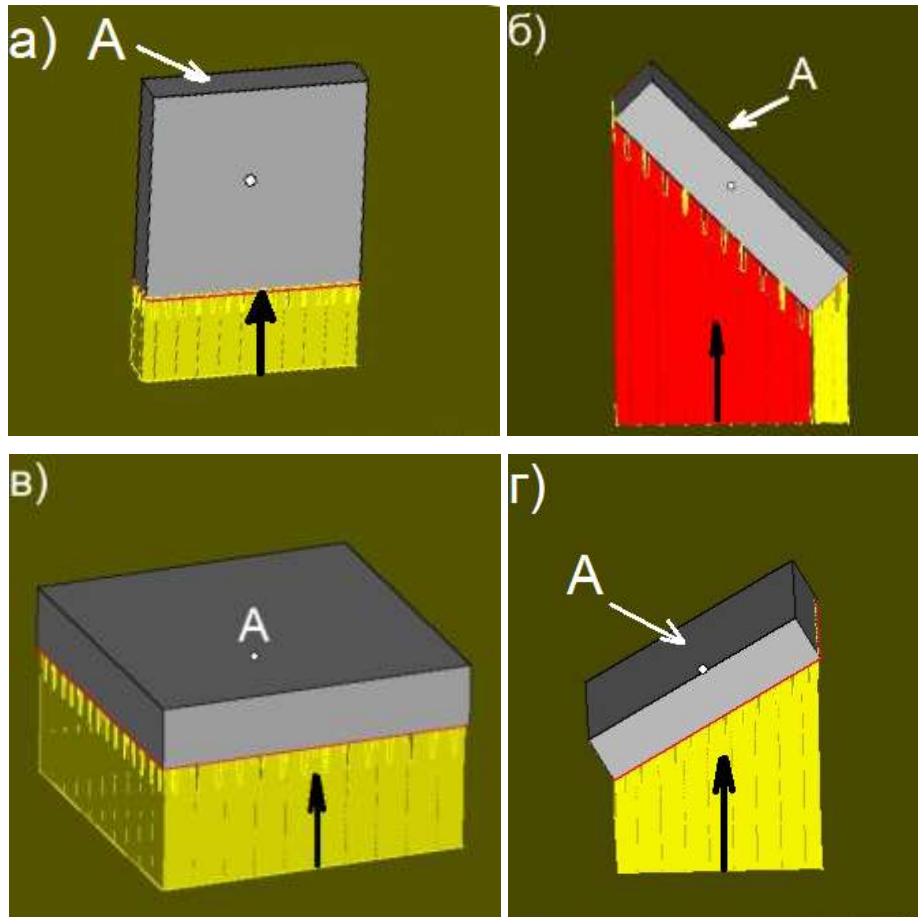


Рисунок 2.4 – Схема расположения образцов на рабочем столе установки EOS M 280:
 а) вертикально; б) под углом 45 градусов; в) горизонтально; г) под углом 30 градусов (черной стрелкой указано направление построения)

Для сравнительного анализа структуры и внутренних напряжений использовались образцы из промышленного прутка Ti-6Al-4V после обработки одним из методов обработки металлов давлением, который состоит из винтовой экструзии (ВЭ), осадки и винтового прессования (ВП) [68,116]. Образцы были получены на запатентованной установке для крупногабаритных слитков промышленного производства [117] на Верхне-Салдинском металлургическом заводе и представлены для исследований директором научной производственной фирмы «Рутений» к.т.н. Волковым Анатолием Евгеньевичем.

Литую заготовку получили донным сливом в медную холодную форму, на электронно-лучевой печи дискового донного слива и многократно провели операции (нагрев, кручение, осадка и прессование) по заданному циклу. После нагрева до 1050°C заготовка поступала на установку скручивания, где проводилась операция кручения на один, два и три оборота. После операции кручения заготовка охлаждалась в воде. Далее следовал повторный индукционный нагрев заготовки до 1050°C, которую осаживали пуансоном в штампе на прессе усилием 250 т с коэффициентом обжатия 1,8 до диаметра 30 мм. Затем проводилась механическая обработка:

проточка 1 мм на сторону. Последняя операция прессования заготовки через фильеру квадратного сечения 20×20 мм производилась после нагрева до 1050 °С. Полученная заготовка после прессования охлаждалась в воде [67, 68]. На рисунке 2.5 представлены шлифы образцов после ВЭ и ВП.

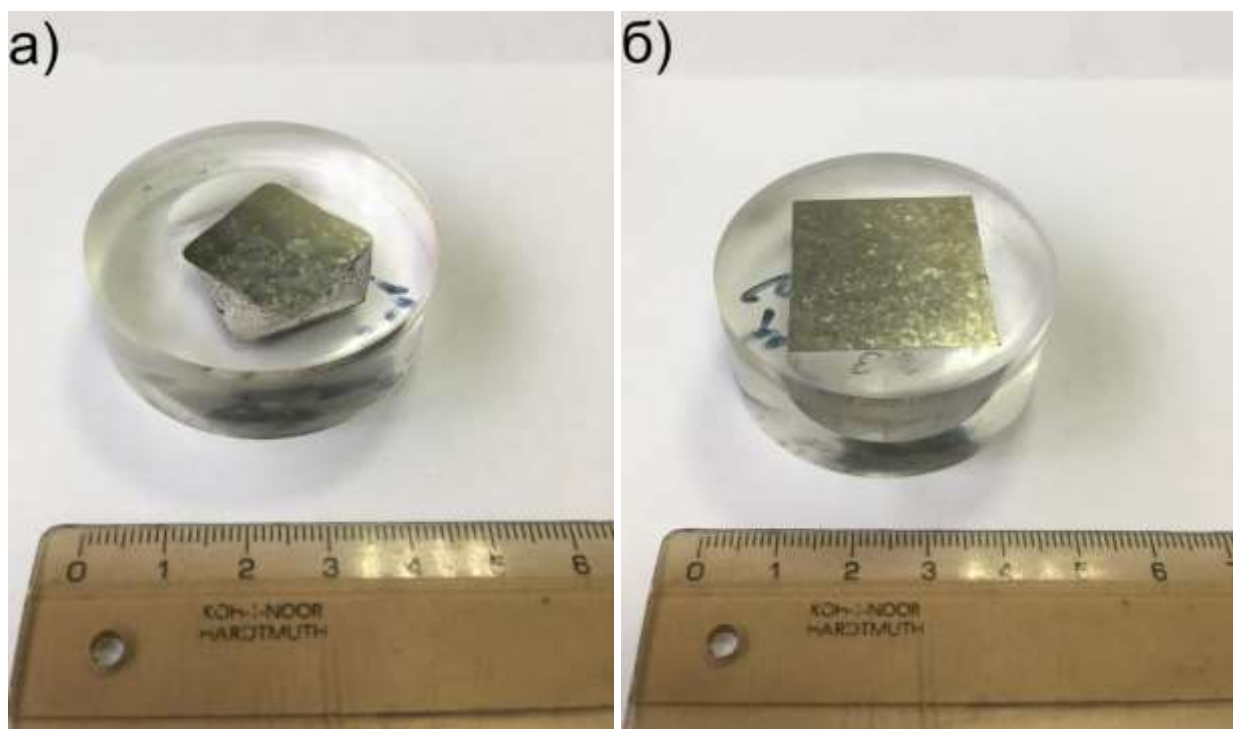


Рисунок 2.5 – Шлиф прутка после ВЭ (а) и поперечный шлиф после ВП (б)

В качестве эталона сравнения для СЛС-сплава Ti-6Al-4V был использован образец промышленного литого медицинского сплава Ti-6Al-4V (ELI) (Grade 5) после отжига 750 °С, 1 час, охлаждение на воздухе. Направление вырезки образца: продольное.

2.2 Co-Cr-Mo образцы

Для изготовления кобальтовых образцов был взят медицинский порошок Co-Cr-Mo марки ПР-КХ28М6, произведенный российской компанией «Полема». Химический состав порошка по ТУ 14-22-265-2016 [118], соответствует стандарту ASTM F1537 [119], используемому для медицинских назначений (таблица 2.2).

Таблица 2.2 – Химический состав порошка Co-Cr-Mo [118, 119]

Порошок	Состав, масс. %								
	Co	Cr	Mo	Si	Mn	Ni	Fe	C	N ₂
Co-Cr-Mo, ТУ 14-22-265- 2016	Осн.	26-30	5-7	<1	<1	<0,1	<0,75	<0,16	0,14
Co-Cr-Mo, ASTM F1537	Осн.	26-30	5-7	<1	<1	<1	<0,75	<0,14	<0,25

Образцы изготовили в ОАО "Региональный инжиниринговый центр" (г. Екатеринбург) по соглашению о сотрудничестве ИФМ - Регионального инжинирингового центра, № 5S/16. Образцы размерами 100x10x10 мм (рисунок 2.7) были получены методом СЛС с помощью установки EOSINT M280 (EOS GmbH), оборудованной иттербиевым волоконным лазером, работающим на длине волны 1075 нм (IPG Photonics Corp.), при напряжении до 400 В и скорости сканирования до 2 м/с. Толщина порошкового слоя была 30 мкм, использовалась схема возвратно-поступательного сканирования в атмосфере азота с расстоянием между полосами сканирования 100 мкм, уровень кислорода в камере менее 0,12%.

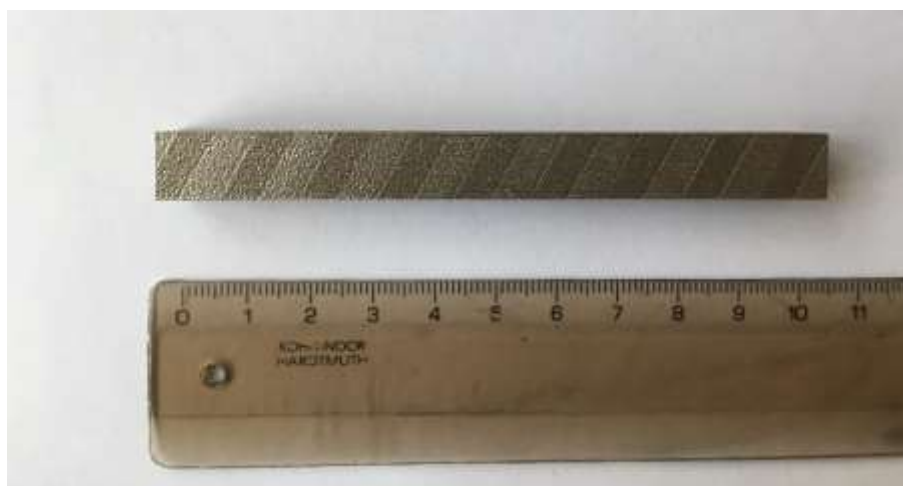


Рисунок 2.7 – Горизонтальный образец из сплава Co-Cr-Mo, изготовленный на 3D-принтере (вид сверху)

Для получения эталона кобальтового СЛС сплава из порошка Co-Cr-Mo был выплавлен образец методом дуговой плавки в атмосфере гелия старшим научным сотрудником лаборатории прецизионных сплавов и интерметаллидов ИФМ УрО РАН к.т.н. Давыдовым Денисом Игоревичем. Для снятия упругих напряжений в литых и СЛС-сплавах Co-Cr-Mo был проведен

стандартный для образцов, полученных обычными способами литья, отжиг при 1150°C, 30 минут в вакууме с последующим охлаждением с печью.

Структура исходного порошка представлена на рисунке 2.8. Максимальный размер порошинок составил 50 мкм.

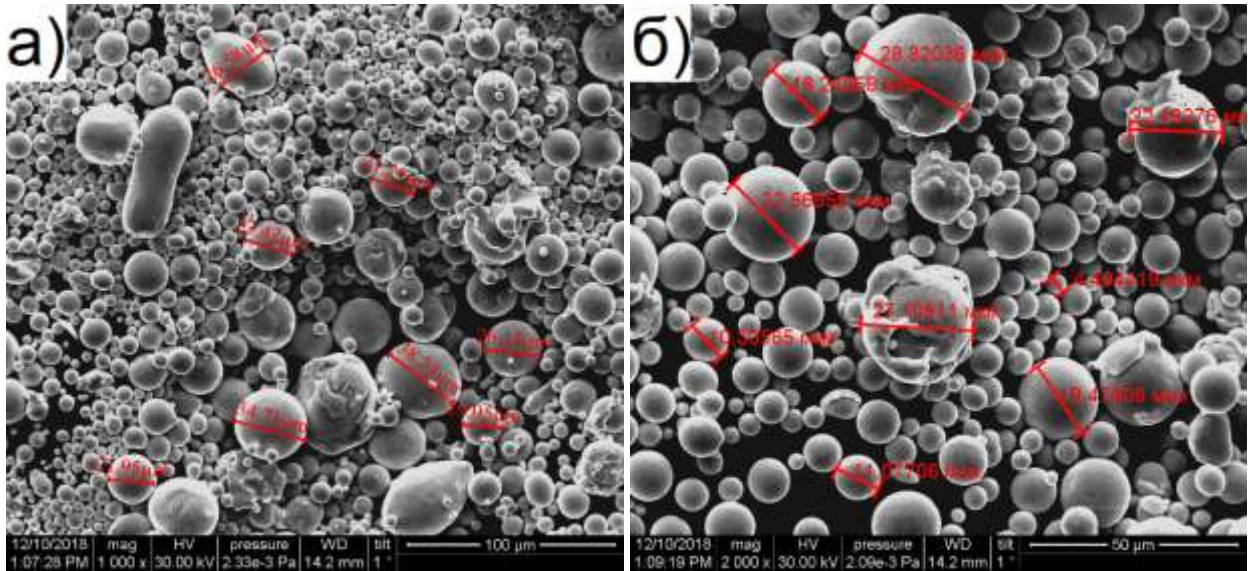


Рисунок 2.8 – Структура исходного порошка Co-Cr-Mo при различных увеличениях

2.3 Механические испытания

2.3.1 Модуль упругости и твердость при наноиндентировании

Механические свойства (модуль упругости и твердость при наноиндентировании) были измерены в центре коллективного пользования ИФМ УрО РАН к.ф.-м.н. Завалишиным Владимиром Александровичем на установке NanoTest-600 при комнатной температуре в автоматическом режиме при нагрузке 32 мН и времени приложения нагрузки в каждой точке 10 секунд. Минимальное количество точек для одного образца – 10. При индентировании использовался индентор Берковича – трехгранная пирамидка с углом 65,03° между осью и гранью. Анализ кривых наноиндентирования (рисунок 2.9) проводили с использованием метода Оливера-Фарра (Oliver and Pharr's) [120].

Твердость вычисляли по формуле:

$$H = \frac{P_{\max}}{A}, \quad (2.1)$$

где P_{\max} – максимальная приложенная нагрузка, A – площадь контакта индентора с образцом.

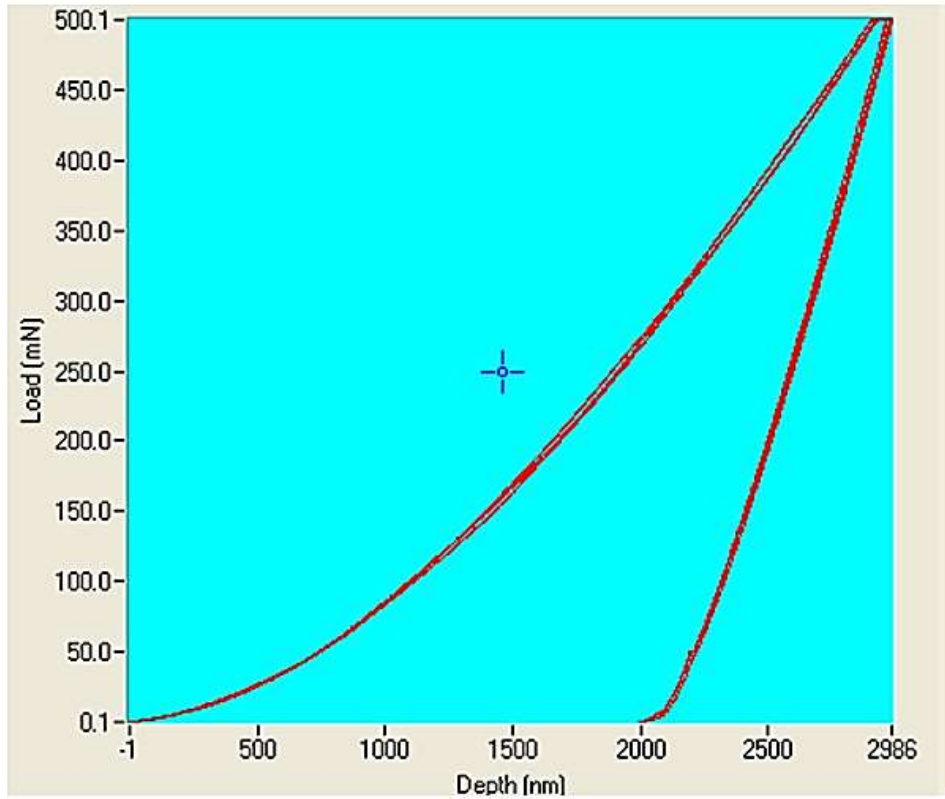


Рисунок 2.9 – Кривая «нагрузка-разгрузка», построенная автоматически с помощью прибора NanoTest-600 при нагрузке 32 мН

Модуль упругости образцов определяли по углу наклона кривой разгрузки с помощью формул:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A}}, \quad (2.2)$$

$$E_r = \left(\frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_{ind}^2}{E_{ind}} \right)^{-1}, \quad (2.3)$$

где S – измеренная жесткость, E_r – приведенный модуль упругости системы образец-индентор E и E_{ind} , ν и ν_{ind} – модули упругости и коэффициенты Пуассона образца и индентора соответственно.

Расчет погрешности измерений при наноиндентировании был проведен по методу Стьюдента [121]. Были проведены 10 измерений величины A в одних и тех же условиях. По формуле 2.4 было рассчитано среднее значение этой величины в проведенных измерениях:

$$\bar{A} = \frac{\sum_{i=1}^n A_i}{n}, \quad (2.4)$$

где A - измеряемая величина, \bar{A} - среднее значение измеряемой величины, n - число проведенных измерений.

Затем с использованием формулы 2.5 рассчитали абсолютную погрешность $\Delta\bar{A}$ среднего значения \bar{A} при доверительной вероятности $P = 0,95$ и числе степеней свободы $f = n - 1 = 10 - 1 = 9$:

$$\Delta\bar{A} = t_{P,f} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (A_i - \bar{A})^2}{n-1}} \cdot \frac{1}{\sqrt{n}}, \quad (2.5)$$

В этой формуле используется коэффициент Стьюдента $t_{P,f}$. Его значения при разных доверительных вероятностях и числа степеней свободы приведены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Коэффициенты Стьюдента [121]

Число измерений, n	Число степеней свободы, $f = n - 1$	Доверительная вероятность, P			
		0,90	0,95	0,99	0,999
2	1	6,31	12,71	63,66	636,62
3	2	2,92	4,30	9,92	31,60
4	3	2,35	3,18	5,84	12,92
5	4	2,13	2,78	4,60	8,61
6	5	2,01	2,57	4,03	6,87
7	6	1,94	2,45	3,71	5,96
8	7	1,89	2,36	3,50	5,41
9	8	1,86	2,31	3,35	5,04
10	9	1,83	2,26	3,25	4,78

В наших исследованиях коэффициент Стьюдента был равен $t_{0,95,9} = 2,26$. В итоге, относительная погрешность среднего значения измеряемой величины была рассчитана по формуле 2.6 и равнялась 2%.

$$\varepsilon = \frac{\Delta\bar{A}}{\bar{A}} \cdot 100\% \quad (2.6)$$

Методом наноиндетирования была проведена оценка остаточных поверхностных напряжений в СЛС-сплаве Ti-6Al-4V и сплаве Вt-6, обработанном методом винтовой экструзии, по формулам 2.7 – 2.9 [122]:

$$H_{IT} - H_{IT,0} , \quad (2.7)$$

где H_{IT} – твердость при индетировании, Н/мм; $H_{IT,0}$ – твердость эталонного образца, Н/мм.

H_{IT} рассчитывается по формуле:

$$H_{IT} = \frac{F_{max}}{A_p} , \quad (2.8)$$

где F_{max} – максимальное значение силы, прилагаемой к индетору, Н; A_p – площадь поперечного сечения наконечника на расстоянии h_c от вершины, мм².

A_p для пирамиды Берковича:

$$A_p = 3\sqrt{3h_c^2 \operatorname{tg}^2 \alpha} , \quad (2.9)$$

где h_c – глубина погружения индетора в испытуемый материал при F_{max} , мм.

В соответствии с описанной процедурой также вычисляют значение твердости индетирования эталонного образца $H_{IT,0}$.

2.3.2 Плотность

Плотность полученных образцов определяли по методу гидростатического взвешивания [123]. Этот метод является одним из наиболее распространенных для определения плотности тел. При измерении объема использовали дистиллированную воду при комнатной температуре. Взвешивание производили с помощью электронных весов AND HL-100: класс точности – II. Погрешность измерений в эксплуатации составила $\pm 0,02$, г [124].

2.3.3 Вибрационная обработка

Вибрационные испытания проводились на лабораторно-тренировочном комплексе ДВМ-014 (рисунок 2.10), в Уральском государственном университете путей сообщения (УрГУПС) доктором технических наук Румянцевым Сергеем Алексеевичем. Частота вибрации составляла 16 Гц. Были применены три последовательных режима колебаний (вертикальный, горизонтальный и эллиптический), время обработки составило 20 минут. Управление режимами

испытаний производилось с помощью лицензионного программного обеспечения, установленного на персональном компьютере.



Рисунок 2.10 – Лабораторно-тренировочный виброкомплекс ДВМ-014

2.3.4 Испытания на растяжение

Испытания на растяжение образцов СЛС-сплава Ti-6Al-4V были выполнены в Центральном техническом университете (г. Блумфонтейн, ЮАР) на сервогидравлической испытательной машине Instron 1342 с зажимом экстензометра 12,5 мм, при постоянной скорости деформирования 6 мм/мин. Для этих испытаний были изготовлены вертикальные цилиндрические СЛС-образцы, которые соответствовали ГОСТу 9651-84 [125].

2.4 Методы структурных исследований

2.4.1 Оптическая металлография

Для проведения исследований структуры поверхность образцов подвергали механической шлифовке на наждачной бумаге, далее использовали суспензию коллоидного диоксида кремния на шлифовально-полировальном станке МР-2. Для снятия механических напряжений образцы подвергали электролитической полировке в реактиве: 10 мл хлорной кислоты + 50 мл уксусного ангидрида при напряжении 30...50 В с охлаждением, не допускающим разогрева электролита выше 30...40°C. Для выявления границ структурных элементов поверхность образцов после шлифовки и полировки подвергали химическому и электролитическому травлению. В качестве травителя для титановых сплавов использован разбавленный водный раствор Кролла: 10 мл HNO_3 + 20 мл HF + 60 мл H_2O . Для кобальтового сплава использовали электролитическое травление в растворе: 70% этилового спирта, 15% бутилового спирта, 15% хлорной кислоты при напряжении 6 В и при температуре -10°C. Металлографический анализ проводили на оптическом микроскопе Микромед МЕТ, оборудованном цифровой системой вывода изображения.

2.4.2 Рентгеноструктурный анализ

Рентгеноструктурный анализ титановых сплавов был проведен совместно со старшим научным сотрудником лаборатории физики высоких давлений ИФМ УрО РАН к.ф.-м.н. Пацеловым Александром Михайловичем. Рентгеноструктурный анализ кобальтовых сплавов был проведен лично автором в лаборатории физического металловедения ИФМ УрО РАН под научным руководством к.т.н. Егоровой Лады Юрьевны.

Перед рентгеновскими исследованиями рабочую поверхность образца готовили электрополировкой в растворе: 10 мл хлорной кислоты + 50 мл уксусного ангидрида при напряжении 30...50 В с охлаждением, не допускающим разогрева электролита выше 30...40°C. При этом снимали напряженный слой толщиной примерно 0,1 мм.

Определение фазового состава образцов проводили с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3М в монохроматическом $\text{Cu } K_\alpha$ -излучении (трубка БСВ-27). Параметры работы установки: 40 кВ, 25мА. Регистрацию данных выполняли при прецизионном сканировании с шагом 0,05° в автоматическом режиме путем ввода данных в компьютер. Расчеты параметров решетки, соотношения фаз и внутренних упругих напряжений кристаллической решетки проводились с помощью применения стандартных методик расчетов структурных

параметров по методу Ритвельда [126, 127]. Переход от угловых значений к межплоскостным расстояниям осуществлялся по формуле Вульфа-Брэгга [127, 128]:

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (2.10)$$

где d – межплоскостное расстояние, нм; θ – угол отражения лучей; n – порядок отражения; λ – длина волны рентгеновского излучения.

Расчеты параметров кристаллических решеток осуществлялись по квадратичным формам для кубической сингонии (формула 2.11), для гексагональной сингонии (формула 2.12) и для ромбической сингонии (формула 2.13) [128]:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}, \quad (2.11)$$

$$d = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + hk + k^2) + \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2}}, \quad (2.12)$$

$$d = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2}}, \quad (2.13)$$

где a, b, c – параметры решетки; h, k, l – индексы отражающей плоскости.

Напряжения первого рода или зональные (макроискажения), приводящие к смещению рентгеновских линий, были рассчитаны по формуле [127]:

$$\sigma_1 + \sigma_2 = -\frac{E}{\nu} \cdot \frac{\Delta d}{d}, \quad (2.14)$$

где E – модуль Юнга, ν – коэффициент Пуассона (для сплавов $\nu=0,3$), d – межплоскостное расстояние. Упругое напряжение (микронапряжение), вызванное остаточным напряжением перпендикулярным к плоскости измерения образца, рассчитывали по формуле:

$$\varepsilon = \frac{\Delta d}{d} = \frac{\sin \theta_0}{(\sin \theta - \sin \theta_0)}, \quad (2.15)$$

где θ_0 – измеряли в эталонном образце, расчет углов производили в радианах.

Микронапряжение, рассчитанное из уширения рентгеновских линий, вычисляли по формуле [128]:

$$\varepsilon = \frac{\Delta a}{a} = \frac{\beta}{4 \operatorname{tg} \theta}, \quad (2.16)$$

где ширина дифракционной линии рассчитывали в радианах $-\beta = \beta_0 - \beta_i$.

2.4.3 Растровая электронная микроскопия

Микроструктура, химический состав полученных сплавов и исходного порошка были исследованы в Центре коллективного пользования ИФМ УрО РАН с помощью растрового электронного микроскопа QUANTA 200 с системой Pegasus для структурно-текстурного анализа EBSD и с энергодисперсионным спектрометром EDAX с латеральной локальностью до 0,5-1,0 мкм (диаметр электронного зонда) и разрешением 160 эВ, который позволяет проводить химический элементный микроанализ. Погрешность в определении концентрации элемента при рентгеновском микроанализе в диапазоне концентраций и составила $\pm 0,1$ масс. %.

2.4.4 Электронная просвечивающая микроскопия

Электронно-микроскопическое исследование методом тонких фольг на просвет осуществляли в Центре коллективного пользования ИФМ УрО РАН на просвечивающих электронных микроскопах: JEM-200CX и Tescan G²30 Twin с приставкой для микроанализа, сканирующего режима и линзой высокого разрешения, спектрофотометрическим спектрометром EDAX и фильтром GATAN.

Заготовки толщиной 0,35 мм для тонких фольг вырезали из массивных образцов на электроэрозионном станке ДК77, оснащенный системой ЧПУ AutoCut. Механическое утонение заготовок (до 0,07–0,08 мм) осуществляли на шлифовальной бумаге и далее проводили электролитическое полирование:

- образцов сплава Ti-6Al-4V в растворе: 10 мл хлорной кислоты + 50 мл уксусного ангидрида при напряжении 30...50 В с охлаждением, не допуская разогрева электролита выше 30...40°C;
- образцов сплава Co-Cr-Mo в растворе: 70 % этилового спирта, 15 % бутилового спирта, 15 % хлорной кислоты при напряжении 30-35В и при температуре -10...+10°C.

Съемка проводилась в режимах светлого и темного полей, а также в режиме микродифракции.

2.4.5 Атомно-зондовая томография

Мартенситные превращения в СЛС-сплавах Ti-6Al-4V, исследовали методом атомно-зондовой томография (АЗТ). АЗТ была проведена Матиасом Тувандером (M. Thuvander), сотрудником Технического университета Чалмерса, (г. Гетеборг, Швеция).

Метод АЗТ использует послойное распыление образца-иглы с последующим масс-спектрографическим анализом вылетающих ионов и детектированием местоположения вылета иона. Затем, с помощью программного обеспечения можно реконструировать 3D-изображение распылённой иглы. Для этого подготовка образца-иглы проводилась с использованием методов, аналогичных подготовки образца для просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) [129].

Образцы были проанализированы с помощью установки Imago LEAP 3000X HR. Испарение под действием поля производилось лазерным импульсом с зеленым светом ($\lambda = 532$ нм) при частоте импульса 200 кГц, с использованием энергии импульса 0,2 нДж. Температура образцов была 60 К, а давление в камере приблизительно – 10^{-9} Па. Данные АЗТ анализировали с использованием программного обеспечения CAMECA IVAS 3.6.10. Реконструкции 3D-изображений были выполнены с использованием метода напряжения с коэффициентом поля $k=4.0$, коэффициентом сжатия изображения, равным 1,65 и полем испарения $F=25$ В/нм. Показатели тепловой карты были полуколичественными и показывали изменения в концентрациях ванадия и алюминия.

2.4.6 Анализ кислорода

Концентрации кислорода в СЛС-сплаве Ti-6Al-4V определяли методом ядерного микроанализа в лаборатории нанокompозитных мультиферроиков ИФМ УрО РАН. Испытания проводила старший научный сотрудник к.ф.-м.н. Куренных Татьяна Евгеньевна. Были использованы образцы толщиной 1 мм, которые вырезали из центральной части СЛС-образцов. В качестве источника быстрых ионов использовался ускоритель Ван-де-Граафа (электростатический генератор). Энергия ускорения ионов – 2 МэВ. Диаметр луча – 1 мм. Отбор ионов одного сорта и одной энергии осуществлялся магнитным анализатором. Калибровку энергии производили с помощью известных ядерных реакций.

3 СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОБРАЗЦОВ СПЛАВА Ti-6Al-4V, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО СПЛАВЛЕНИЯ

Необычайный мировой интерес к получению металлических изделий с помощью 3D-принтеров связан с перспективой создания экономичных цифровых фабрик для уникальных изделий мелкосерийного производства. Для медицины это означает возможность перехода к цифровым и индивидуальным технологиям производства изделий медицинского назначения, способствующие улучшению качества обслуживания и повышению качества жизни пациентов. В отличие от обычного производства, детали или конструкции, созданные в 3D-принтере, не требуют последующей сборки или сварки. Кроме того, использование ресурсосберегающей порошковой металлургии способствует снижению отходов при производстве металлических изделий.

Распространенными причинами раннего разрушения медицинских имплантатов являются: внутренние дефекты структуры, усталость металла, нарушение размеров и форм, при создании имплантатов. Исследование процессов релаксации внутренних напряжений, возникающих в быстро закаленных или сильно деформированных материалах, является одной из центральных задач современного материаловедения. Основными материалами, используемыми для изготовления имплантатов, являются металлические сплавы (титановые, кобальтовые, нержавеющие стали), полимеры и керамика. Металлические материалы, используемые для изготовления имплантатов, должны обладать коррозионной стойкостью, биологической инертностью, высоким комплексом физико-механических свойств и относительно низкой стоимостью. Находясь в человеческом теле и не имея возможности быстрой замены, имплантаты должны обладать достаточно высокой устойчивостью к внешним сильным механическим воздействиям (удар, скручивание). СЛС-металлы являются новыми материалами, для которых необходимо очень тщательно оценивать эксплуатационные зоны риска. Необходимо знать причины их возникновения и способы устранения. С этой точки зрения знание условий появления внутренних напряжений разного уровня и способов их релаксации в сопоставлении полученных результатов с литературными данными для промышленных материалов, находящихся в неравновесных условиях, позволит разработать рекомендации для получения новых уникальных медицинских изделий.

В данной главе будет достигнуто существенное понимание в процесс формирования высокого уровня внутренних напряжений при СЛС металлических порошков и разработан ряд

научных рекомендаций для проведения релаксационных обработок, позволяющих максимально сохранить преимущества СЛС-сплава Ti-6Al-4V. Для этого в данной главе были поставлены следующие цели:

1. Установить, степень влияния содержания кислорода и азота на структуру и свойства в СЛС-сплаве Ti-6Al-4V;
2. Исследовать структуру, текстуру и процессы двойникования в СЛС-сплаве Ti-6Al-4V, а также определить влияние планарных и объемных дефектов на внутренние напряжения;
3. Сравнить мартенситные фазовые превращения в литом и в СЛС-сплаве Ti-6Al-4V (ELI);
4. Установить связь микроструктуры и прочностных характеристик с геометрией построения детали в установке СЛС.
5. Сравнить структуры и дефектное состояние промышленных литых сплавов Ti-6Al-4V после винтовой экструзии и СЛС-сплава Ti-6Al-4V;
6. Определить, возможно ли использовать низкочастотную вибрационную обработку для изменения уровня остаточных напряжений в сплаве Ti-6Al-4V, изготовленном методом СЛС.

В данной главе представлены результаты, опубликованные в статьях [A1-A7].

3.1 Влияние содержания кислорода и азота на структуру и свойства СЛС-сплава Ti-6Al-4V

Особенностью титановых сплавов является быстрая газовая диффузия при повышенных температурах (начиная с 400°C), поэтому производство изделий из этих материалов требует защитной атмосферы и контроля содержания азота и кислорода. Известно, что при окислении выше 500°C изменяется микроструктура, а затем и механические свойства титановых сплавов. Коэффициент диффузии кислорода в сплаве Ti-6Al-4V составляет: $8 \times 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$ при 600°C и $1 \times 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$ при 750°C [130]. Кислород и азот являются сильными альфа-стабилизаторами в титановых сплавах Ti-6Al-4V и могут увеличивать скорость мартенситного $\beta \rightarrow \alpha'$ -превращения, которое способствует формированию неравновесных состояний, ухудшающих механические свойства [131]. Обогащение кислородом способствует образованию на поверхности титановых слитков жесткого альфа-слоя. Глубина альфа-слоя в титановых слитках Ti-6Al-4V может достигать 250 мкм [132]. Предотвращение образования альфа-слоя является важной металлургической задачей. Диффузионная подвижность кислорода в титане выше, чем у азота. В работе [133] было обнаружено влияние поглощения азота и кислорода на расширение решетки

сплава Ti-6Al-4V. Объем ячейки расширялся, и соотношение c/a менялось при повышении температуры до 600°C. Этот факт был обусловлен как тепловым расширением решетки, так и поглощением кислорода и азота [127]. Кислород и азот повышают прочность и твердость, и снижают пластичность титановых сплавов [134, 135]. Это может быть существенным эффектом, поскольку медицинские титановые сплавы должны иметь высокую пластичность и низкий модуль Юнга [136].

В [A1] использовали сферический аргон-распыленный порошок Ti-6Al-4V (ELI) (45 мкм) от TLS Technik. Химический состав использованных порошков соответствовал стандарту ASTM F-136 (Grade 5) и ASTM B348 (Grade 23) для медицинских применений. Образцы были изготовлены на 3D-принтерах EOSINT M280 с одинаковыми режимами работы в научных центрах России (Региональный инженерный Центр УрФУ, Екатеринбург) и Южной Африки (Центральный технологический университет, г. Блумфонтейн).

На рисунке 3.1 приведены дифрактограммы СЛС-образцов, полученных в двух научных центрах.

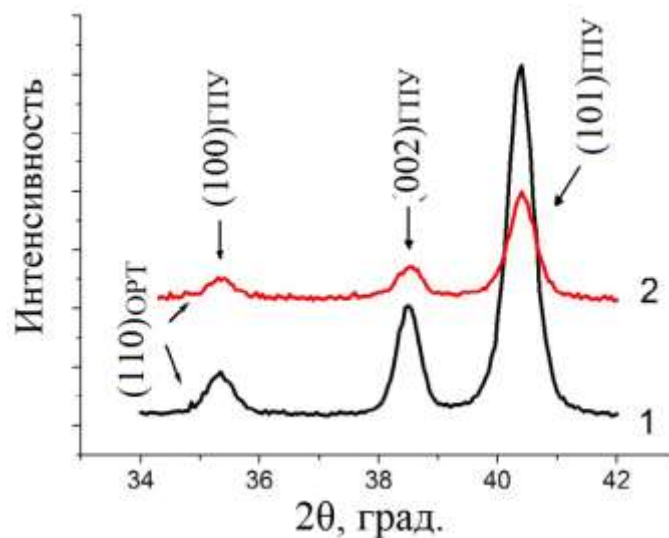


Рисунок 3.1 – Дифрактограмма СЛС-сплава Ti-6Al-4V образцов:

1) Grade 5 (ЮАР); 2) Grade 23 (Россия)

На дифрактограммах присутствуют линии ГПУ α -фазы и слабая линия в положении самой сильной дифракционной линии орторомбической мартенситной α'' - фазы. Линий β -фазы на обеих дифрактограммах не обнаружено. Согласно литературным данным, структура образцов зависит от параметров процесса СЛС [26–28]. Из-за высоких скоростей охлаждения в сплавах Ti-6Al-4V, изготовленных методом селективного лазерного сплавления, обычно наблюдается мартенситная α' -фаза и редко β -фаза [30, 54].

На рисунке 3.2 приведены результаты ядерного микроанализа поверхности СЛС-образцов.

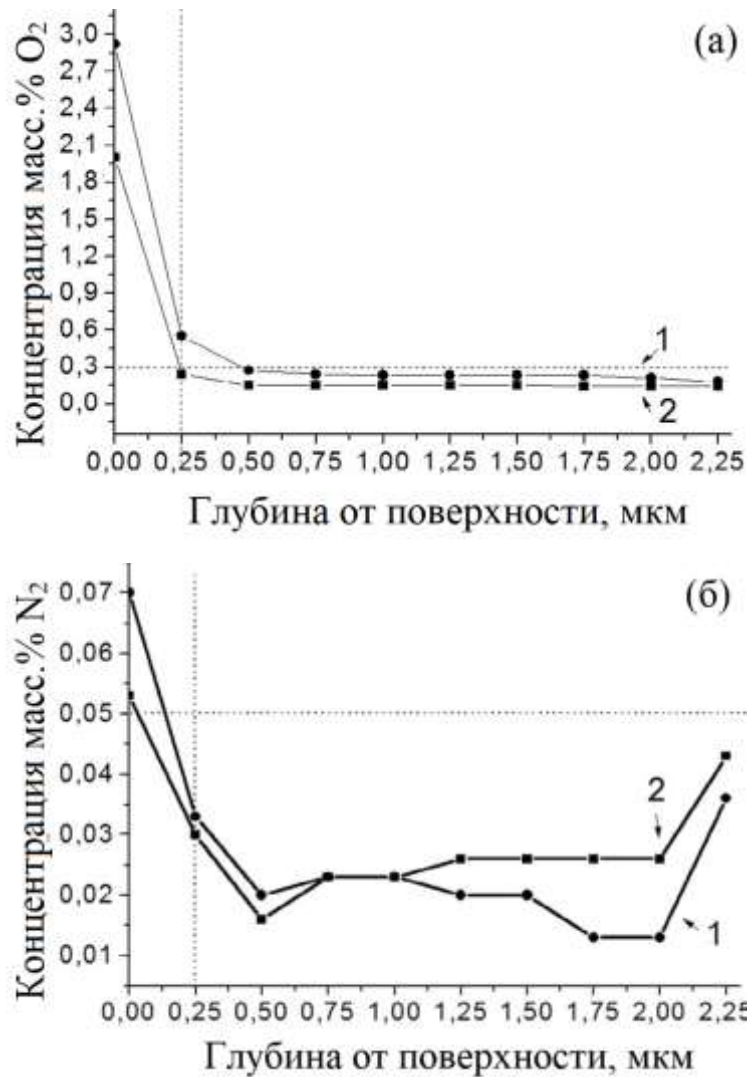


Рисунок 3.2 – Результаты ядерного микроанализа: а) концентрация кислорода; б) концентрация азота; 1) Grade 5; 2) Grade 23. Пунктирной линией отмечена допустимая концентрация кислорода и азота

Для этих исследований образцы толщиной 1 мм вырезали из центральной части СЛС-образцов. Можно видеть, что концентрация кислорода в обоих образцах меньше 0,3 масс. %. И она уменьшается по направлению от поверхности образца (рисунок 3.2а). В отличие от распределения кислорода, концентрация азота в образцах с увеличением глубины повышается (рисунок 3.2б). Такое же поведение было обнаружено для массивных образцов Ti-6Al-4V, где авторы изучали изменение концентрации кислорода и азота по толщине образца после отжига при 1000°C [137]. Разница в содержании кислорода и азота в образцах 1 и 2 может быть связана с различием как исходных порошков, так и исходной концентрации кислорода в сборочных камерах двух машин [138]. По мнению авторов [139] разная концентрация O₂ и N₂ в поверхностном слое связана с различной диффузионной подвижностью: диффузионная подвижность у кислорода больше, чем у азота, и на поверхности образуется более толстый слой

TiO₂, а не TiN. Нитриды титана образуются при абсорбции азота из обогащенной азотом атмосферы [140]. Как известно, уровень кислорода выше 0,3 масс. % и уровень азота выше 0,05 масс. %, являются критическими для медицинских титановых сплавов [58, 115]. В нашем случае концентрации азота и кислорода в обоих образцах была в пределах нормы [A1]. Эти результаты коррелируют с наблюдениями в работе [136].

ПЭМ-исследования обоих образцов подтверждают результаты рентгеноструктурного анализа (рисунок 3.1) и показывают метастабильную мартенситную структуру без каких-либо выделений β-фазы (рисунок 3.3).

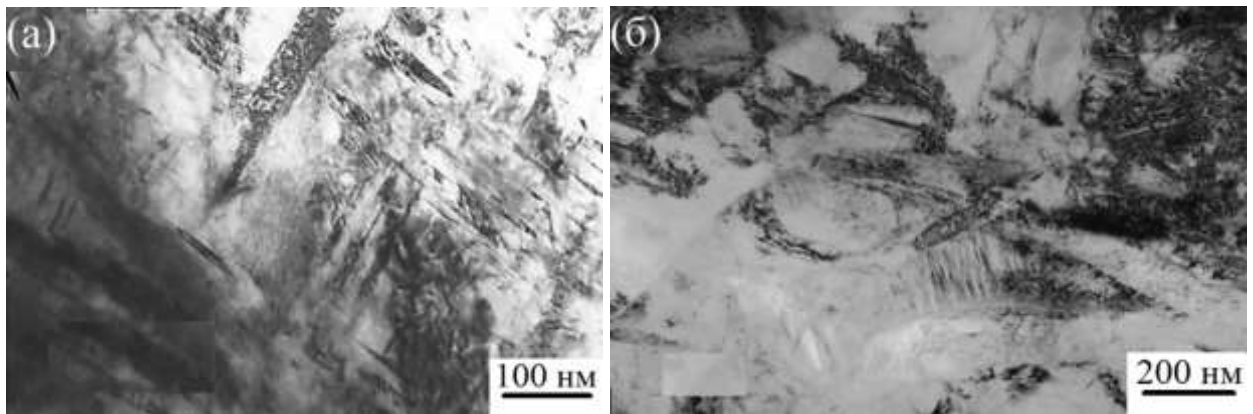


Рисунок 3.3 – Структура СЛС-сплава Ti-6Al-4V: а) Grade 5; б) Grade 23

В СЛС-сплаве Grade 5 были обнаружены тонкие выделения нитрида кремния Si₃N₄ (рисунок 3.4).

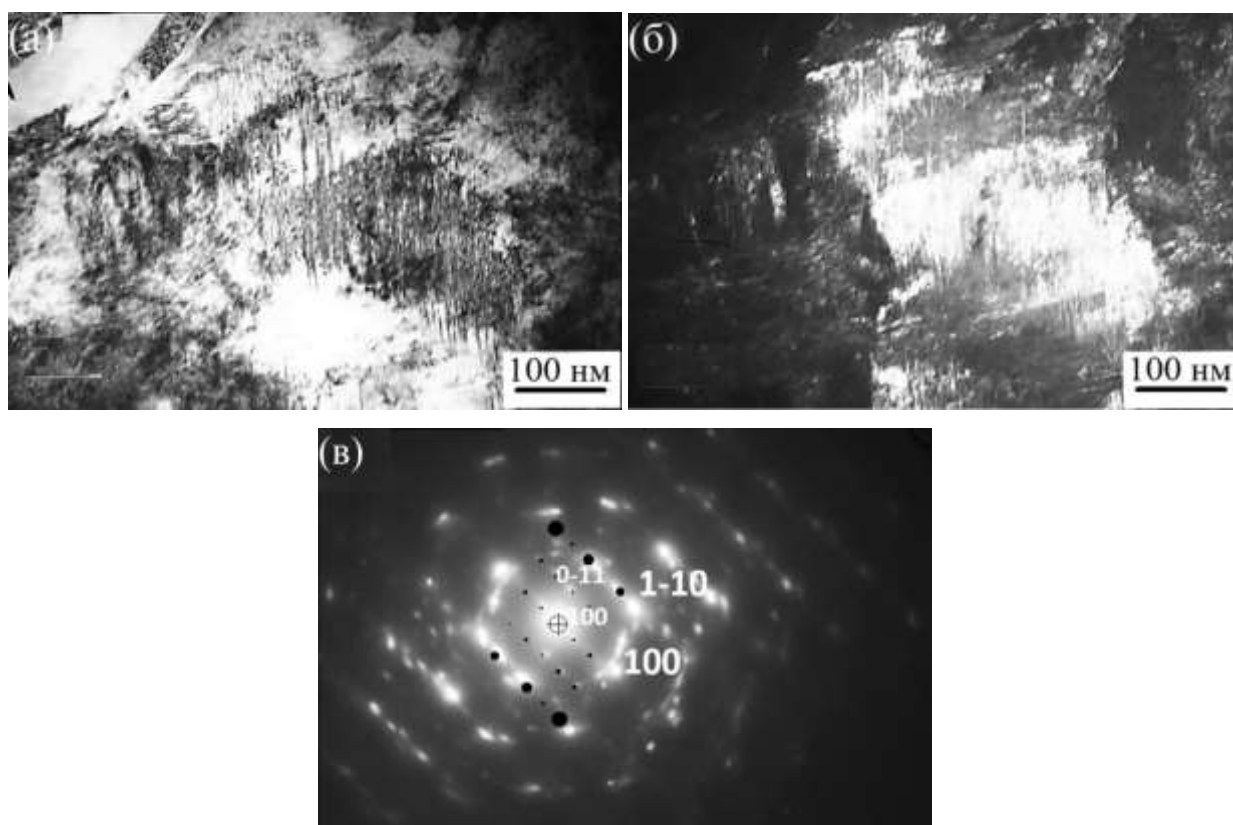


Рисунок 3.4 – Микроструктура СЛС-сплава Ti-6Al-4V: а) светлопольное изображение; б) темнопольное изображение, полученное в рефлексе $(2\bar{2}2)$ Si_3N_4 ; в) микроэлектронограмма к (а – б), ось зоны $[011] \text{Si}_3\text{N}_4 // [001]_{\text{ГПУ}}$

Эти выделения видны внутри области ГПУ-фазы в виде тонких иголок. Морфология выделений типична для нитрида кремния Si_3N_4 [141]. Области, в которых наблюдаются выделения Si_3N_4 , очень малы и встречаются редко. Небольшое содержание кремния в титановых сплавах может присутствовать в исходном порошке, поскольку кремний содержится в титановой руде, такой как сфен (CaTi-SiO_5). Рутил (TiO_2) также содержит сотые доли процента кремния, лейкоксен ($\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$) может содержать до 10% кремния в виде примесей. Специальная добавка кремния в титановые сплавы улучшает биосовместимость. Кремний в титановых сплавах действует как бета-стабилизатор, подавляет образование ω -фазы и способствует снижению модуля упругости [142].

Таким образом обнаружено, что содержание кислорода и азота в СЛС-образцах Ti-6Al-4V, полученных в двух различных научных центрах (России и ЮАР), соответствует содержанию в исходном порошке и находится в пределах допустимого диапазона для титановых сплавов медицинского назначения.

3.2 Текстура и двойникование в СЛС-сплаве Ti-6Al-4V

В литературном обзоре было показано, что особенности изготовления материалов методом СЛС влияют на формирование их микроструктуры [26, 28]. В работах [54, 69] показано, что образцы имеют метастабильную, часто неравновесную нано-размерную структуру, демонстрируют неожиданный набор дефектных состояний, высокий уровень напряжений и, следовательно, должны быть изучены для оптимизации параметров метода СЛС и получения материалов с высокими эксплуатационными свойствами.

Текстура и двойниковая структура играют важную роль в деформации и производстве титановых сплавов. Двойникование развивается с увеличением степени деформации, при снижении температуры, когда процессы скольжения дислокаций затруднены.

Плоскости двойникования ГПУ-титановых сплавов представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Плоскости двойникования механических двойников и двойников превращения в титане и сплаве Ti-6Al-4V [43]

ГПУ кристалл	Плоскость двойникования механического двойника				
Ti	$\{10\bar{1}1\}\langle 10\bar{1}\bar{2}\rangle$	$\{10\bar{1}2\}\langle \bar{1}011\rangle$	$\{11\bar{2}1\}\langle \bar{1}\bar{1}26\rangle$	$\{11\bar{2}2\}\langle 11\bar{2}\bar{3}\rangle$	$\{11\bar{2}4\}\langle 22\bar{4}\bar{3}\rangle$
Ti-6Al-4V	$\{10\bar{1}1\}\langle 10\bar{1}\bar{2}\rangle$	$\{10\bar{1}2\}\langle \bar{1}011\rangle$	$\{11\bar{2}1\}\langle \bar{1}\bar{1}26\rangle$	$\{11\bar{2}2\}\langle 11\bar{2}\bar{3}\rangle$	-
	Плоскость двойникования двойника превращения				
Ti	$\{10\bar{1}1\}\langle 10\bar{1}\bar{2}\rangle$				

Определение плоскости двойникования в титановых сплавах позволяет однозначно охарактеризовать процесс релаксации напряжений материала и его степень дефектности.

Для исследования [A2-A3] мы использовали сферический аргон-распыленный порошок Ti-6Al-4V (ELI) (45 мкм) от TLS Technik. Химический состав использованных порошков соответствовал стандарту ASTM F-136 (Grade 5) и ASTM B348 (Grade 23) для медицинских применений. Образцы были изготовлены на 3D-принтерах EOSINT M280 с одинаковыми режимами работы в двух научных центрах России (Региональный инженерный Центр УрФУ, Екатеринбург) и Южной Африки (Центральный технологический университет, г. Блумфонтейн).

На рисунке 3.5 приведены дифрактограммы СЛС-сплава, полученного в двух научных центрах.

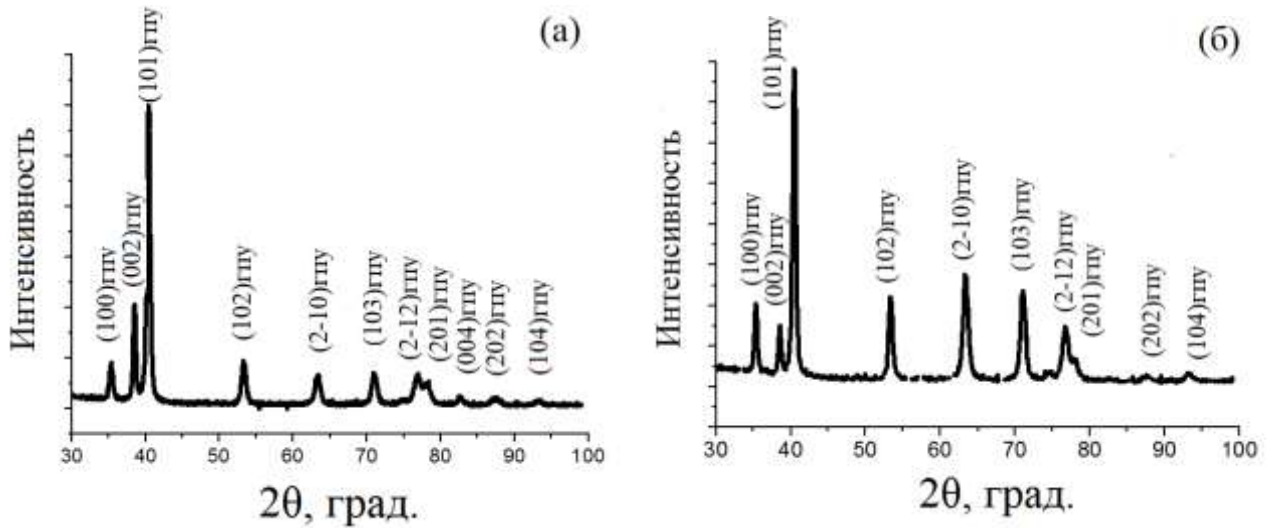


Рисунок 3.5 – Дифрактограмма СЛС-сплава Ti-6Al-4V: 1) Grade 5; 2) Grade 23

Как и в предыдущем исследовании, на дифрактограммах обоих образцов отсутствуют линии β -фазы. Такой вид дифракционных картин является обычным для СЛС-образцов сплава Ti-6Al-4V и может быть объяснен высокой скоростью охлаждения в методе СЛС, обеспечивающим мартенситное превращение [52].

На рисунке 3.6 приведено РЭМ изображение структуры СЛС-сплава Ti-6Al-4V. Можно видеть столбчатые зерна с мартенситными иглами внутри. Ориентация столбчатых зерен определяется как кристаллографическое направление исходной β -фазы $\langle 100 \rangle$ оцк. Ширина зерен примерно 100 мкм, что соответствует выбранной схеме сканирования лазера.

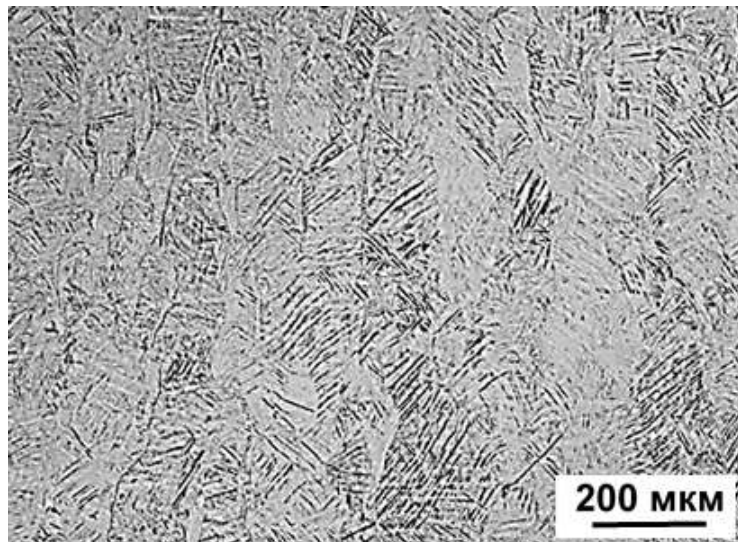


Рисунок 3.6 – Микроструктура СЛС-сплава Ti-6Al-4V, РЭМ

Исследования ПЭМ показывают полностью мартенситную двойниковую структуру без каких-либо выделений β -фазы (рисунок 3.7).

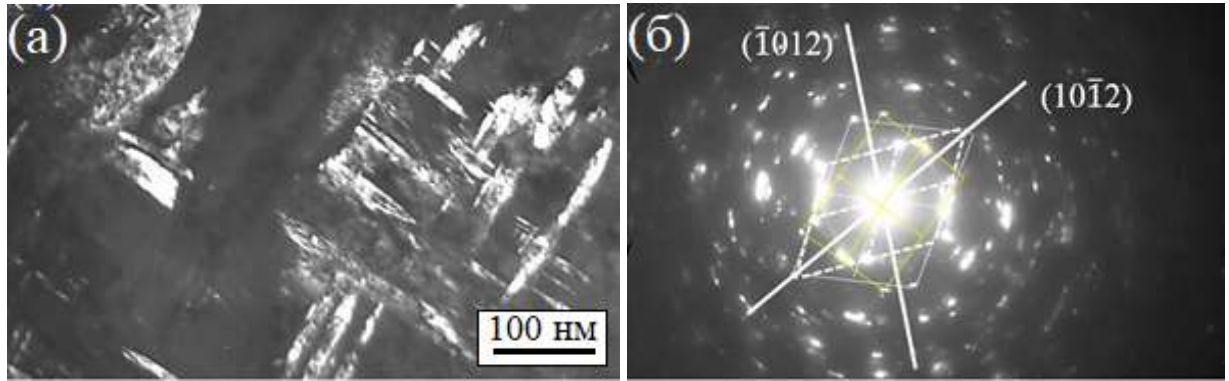


Рисунок 3.7 – Микроструктура СЛС-сплава Ti-6Al-4V, Grade 5, ПЭМ: а) два варианта системы двойников $\{10\bar{1}2\}$ и $\{\bar{1}012\}$, темнопольное изображение в рефлексе двойника; б) микроэлектронограмма к (а), ось зоны матрицы $[110]_m$

В зависимости от ориентации плоскости фольги на электронно-микроскопических снимках могут присутствовать одновременно два варианта системы двойниковогоания $\{10\bar{1}2\}$ и $\{\bar{1}012\}$ (рисунок 3.7а). Угол между направлениями выхода плоскостей двойниковогоания составляет $64^\circ 47'$, что соответствует углу между направлениями $[\bar{1}011]$ и $[10\bar{1}1]$ плоскостей двойниковогоания $(10\bar{1}2)$ и $(\bar{1}012)$, соответственно (рисунок 3.7б). Ширина двойников равна 10-15 нм.

Ориентационные соотношения между осями зон матрицы и двойника при двойниковоании по ГПУ-плоскостям можно определить по стереографическим проекциям, представленным на рисунке 3.8.

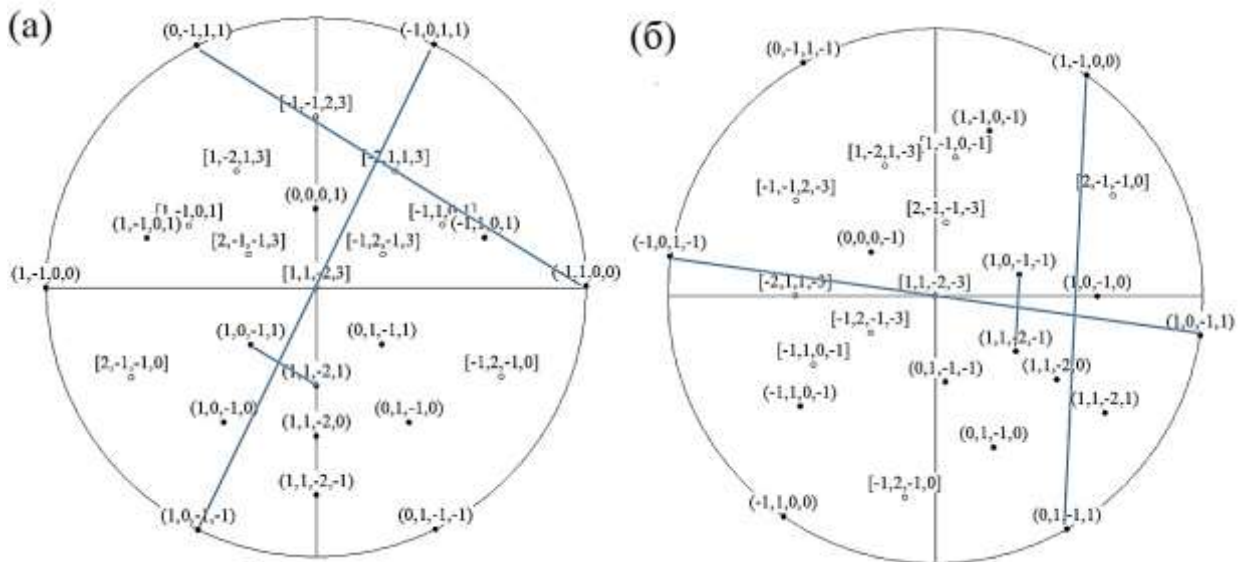


Рисунок 3.8 – Стереографические проекции для плоскостей двойниковогоания: а) $(10\bar{1}2) [\bar{1}011]$; б) $(\bar{1}012) [10\bar{1}1]$

Например, для плоскости двойникования $\{10\bar{1}2\} \langle \bar{1}011 \rangle$, выполняются следующие соотношения: $[11\bar{2}0]_M \rightarrow [0\bar{1}11]_D$ и $[\bar{1}01\bar{1}]_M \rightarrow [\bar{1}\bar{1}2\bar{1}]_D$ (рис.3.8а). Выполнение данных соотношений между осями зон матрицы и двойника хорошо подтверждается при расшифровке микроэлектроннограмм, полученных с различных сечений фольги. Внутри двойников были обнаружены дефекты упаковки. Полученные результаты хорошо согласуются с литературными, согласно которым внутри $\{10\bar{1}2\}$ двойников действительно часто наблюдают дефекты упаковки, при этом на микроэлектроннограммах, полученных с двойниковых областей вблизи основных рефлексов, наблюдают диффузное рассеяние [143].

В литых сплавах Ti-6Al-4V были найдены четыре системы двойникования: двойники сжатия $\{10\bar{1}1\}$ и $\{11\bar{2}2\}$, и двойники растяжения $\{10\bar{1}2\}$ и $\{11\bar{2}1\}$ [43]. Два варианта $\{10\bar{1}2\}$ механических двойников были обнаружены в двухфазном ($\alpha+\beta$) Ti-6Al-4V листовом материале после прокатки до степени деформации 10%, 30% и 50% [144]. Двойники $\{10\bar{1}1\}$ наблюдали в сплавах Ti-6Al-4V после высокоскоростного сжатия (до 5000 с^{-1}) цилиндрических образцов в установке Гопкинсона [145]. Плоскость совершенного двойника в титане $\{10\bar{1}2\}$ имеет самое низкое критическое скалывающее напряжение сдвига для двойникования и включается когда угол между направлением нагрузки и c - осью кристаллической решетки α -титана больше, чем 45° .

Вариант плоскости двойникования в титановых сплавах зависит от ориентации кристалла по отношению к оси нагружения. Этот факт становится важным при наличии текстуры в сплаве. Подходящим критерием выбора варианта двойникования является фактор Шмида. Касательные напряжения τ , действующие по определенным кристаллографическим плоскостям и направлениям в случае одноосного напряженного состояния пропорциональны величине фактора Шмида m :

$$\tau = \sigma \cdot \cos \varphi \cdot \cos \lambda = \sigma \cdot m, \quad (3.1)$$

где σ – напряжение, действующее вдоль оси нагружения; λ – угол между направлениями действия нагрузки и нормалью к плоскости скольжения; φ – угол между направлением действия нагрузки и направлением скольжения [146]. В работе [147] обнаружили, что варианты двойников с фактором Шмида выше 0,4 имеют высокую скорость активации. В этой работе был рассчитан фактор Шмида для системы двойникования $\{10\bar{1}2\} \langle \bar{1}011 \rangle$ в сплаве Ti-6Al-4V: при нагрузке вдоль оси $\langle 0001 \rangle$, $m=0,25$, а вдоль оси $\langle 1\bar{1}00 \rangle$, $m=0,45$.

Во время затвердевания сплава в процессе селективного лазерного сплавления ОЦК β -фаза преимущественно растет в направлении $\langle 100 \rangle$, что приводит к формированию длинных, столбчатых зерен (рисунок 3.6). В титановых сплавах α' -мартенситная фаза формируется внутри β -зерен согласно ориентационным соотношениям между α - и β - фазами: $(110)_{\text{ОЦК}} \parallel (0001)_{\text{ГПУ}}$,

$\langle 1\bar{1}1 \rangle_{\text{ОЦК}} \parallel \langle 11\bar{2}0 \rangle_{\text{ГПУ}}$. Согласно ориентационным соотношениям между кристаллическими решетками β - и α -фаз в титановых сплавах при фазовом переходе $\beta \rightarrow \alpha'$ с ориентацией кристаллической кубической решетки β -фазы вдоль направления $\langle 100 \rangle$ возможно формирование трех вариантов гексагональной кристаллической решетки: $[\bar{1}101]$, $[11\bar{2}1]$, $[11\bar{2}0]$. В работе [52] было показано, что текстура родительской β -фазы определяет текстуру α -фазы, ограничивая выбор ориентационных вариантов ее образования. Таким образом, вследствие прямого мартенситного $\beta_{(001)} \rightarrow \alpha'$ превращения возможен текстурно-фазовый переход, с образованием $[11\bar{2}0]$ – (НН), $[1\bar{1}00]$ – (НП), $[0001]$ – (ПН) текстуры⁷ в α' -фазе, которая определяет способ релаксации напряжений при дальнейшей деформации [148].

В нашем случае проведенный EBSD анализ образцов (рисунки 3.9 и 3.10) показывает отсутствие текстуры $[0001]_{\text{ГПУ}}$ и наличие текстуры $[1\bar{1}00]_{\text{ГПУ}}$ в обоих образцах.

⁷ Оси текстуры для нормали к плоскости прокатки (НН), направления прокатки (НП) и поперечного направления (ПН)

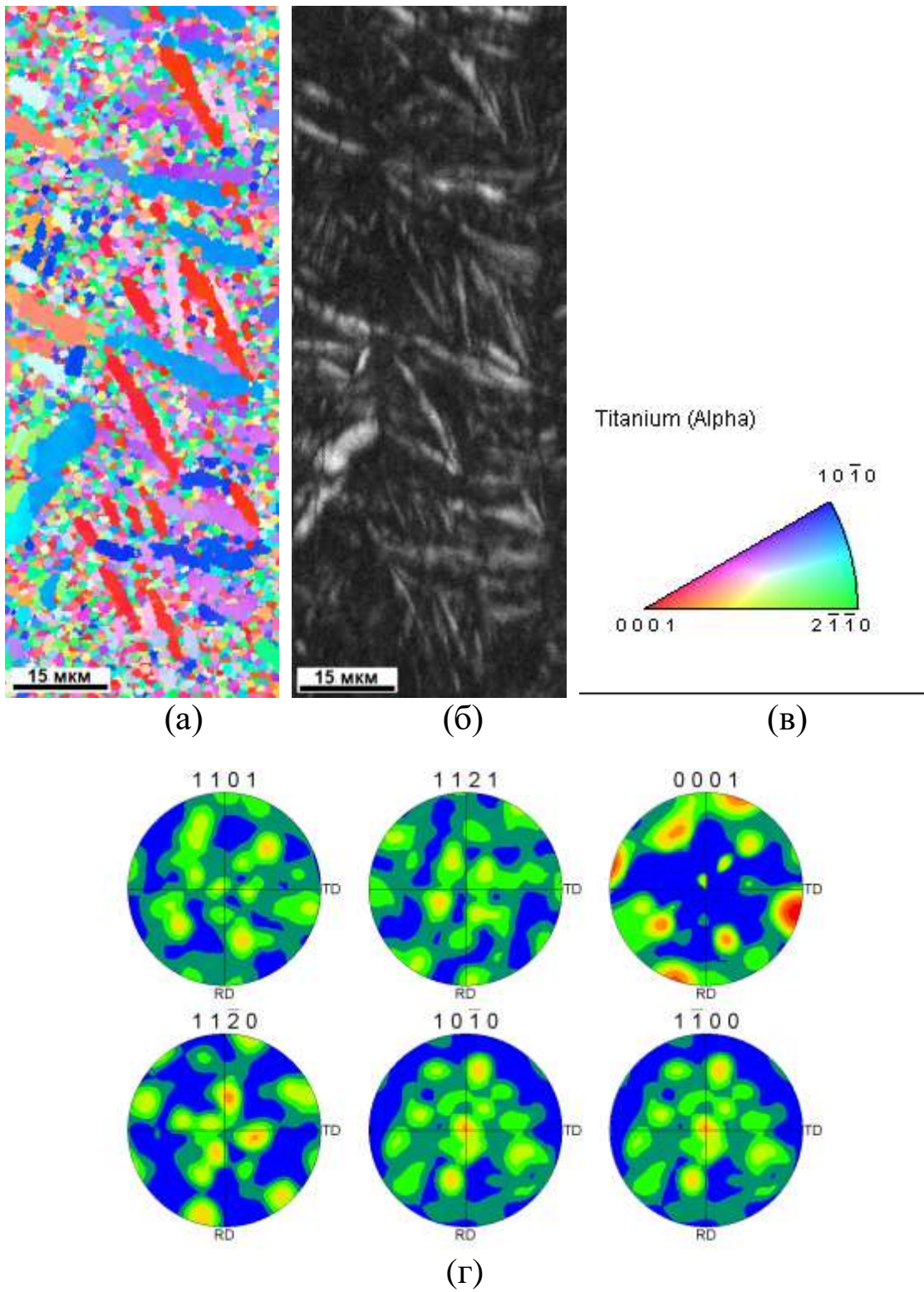


Рисунок 3.9 – EBSD ориентационная микрокарта СЛС-сплава Ti-6Al-4V, Grade 5, РЭМ:
 а-б) ориентационная карта; в) изображение легенды к ориентационным картам в пространстве
 обратных полюсных фигур; г) прямые полюсные фигуры

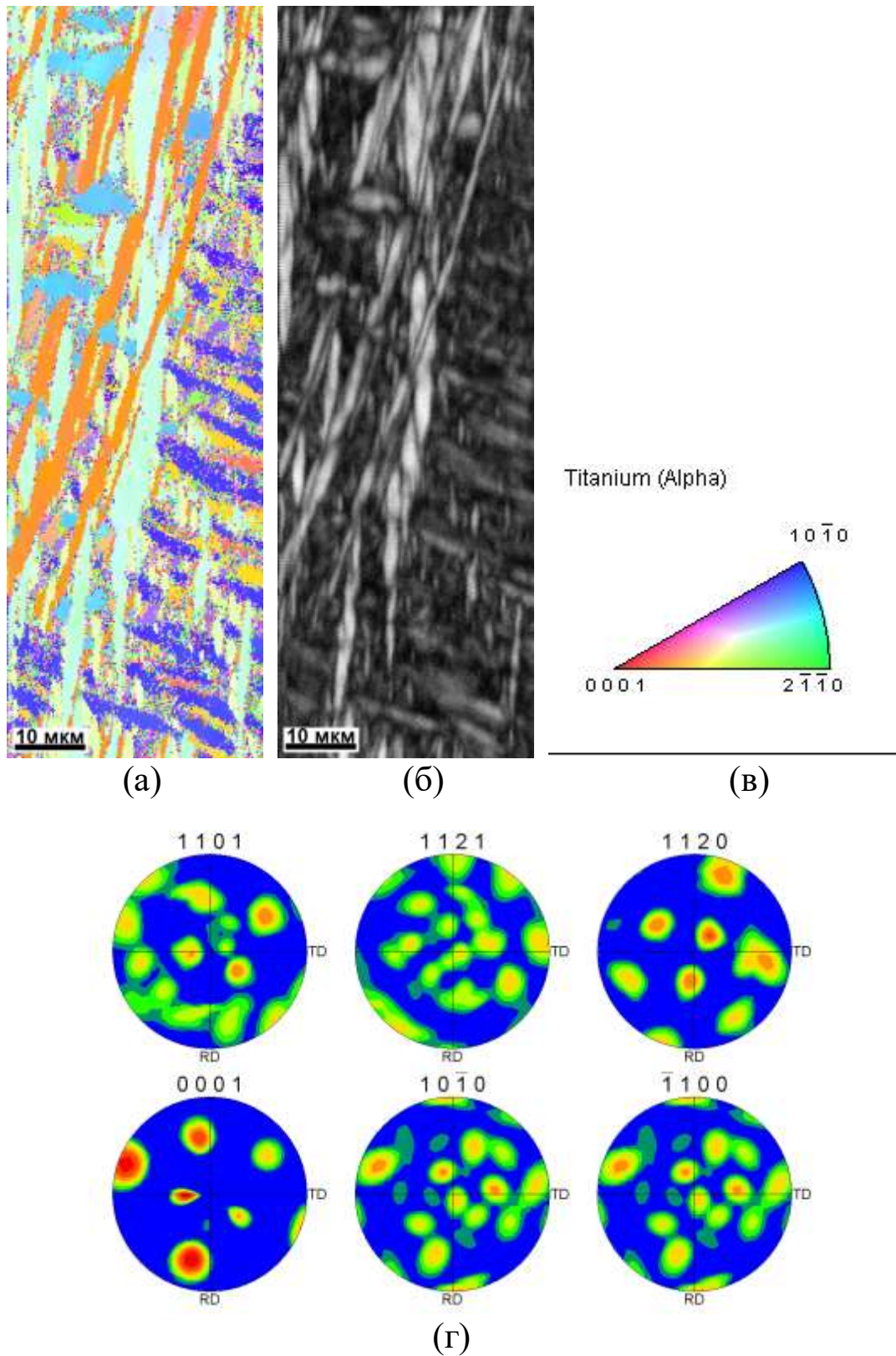


Рисунок 3.10 – EBSD ориентационная микрокарта СЛС-сплава Ti-6Al-4V, Grade 23, РЭМ:
 а-б) ориентационная карта; в) изображение легенды к ориентационным картам в пространстве обратных полюсных фигур; г) прямые полюсные фигуры

Присутствие α' -пластин двух ориентировок $[11\bar{2}0]$ и $[11\bar{2}1]$ из возможных трех, также могут свидетельствовать о наличии текстуры α' -фазы.

3.3 Мартенситные превращения в СЛС-сплавах Ti-6Al-4V

Как представлено в первой главе, в сплавах Ti-6Al-4V, изготовленных с помощью аддитивных технологий, конечная структура зависит от метода и параметров процесса изготовления [26-28]. Микроструктура СЛС-сплава Ti-6Al-4V формируется мартенситным превращением β -фазы при очень высоких скоростях охлаждения, около 10^6 К/с [43]. Высокие скорости охлаждения при лазерном сплавлении сплавов Ti-6Al-4V (ELI) не позволяют стабилизировать β -фазу, обогащенную ванадием. Во время затвердевания при лазерном сплавлении, метастабильная α' -мартенситная фаза в Ti-6Al-4V обычно находится внутри предшествующих β -зерен [53, 54]. Изучение метастабильных фазовых превращений в титановых сплавах, производимых с помощью аддитивных технологий, является актуальной научной и промышленной задачей, поскольку формирование метастабильных фаз влияет на механические свойства сплавов.

В работе [A4] обнаружены области мартенситной α' -фазы с двойниковой структурой $\{10\bar{1}2\} \langle \bar{1}011 \rangle$ без выделений β -фазы (рисунок 3.11). Ширина пакетов двойников находилась в диапазоне 200–500нм.

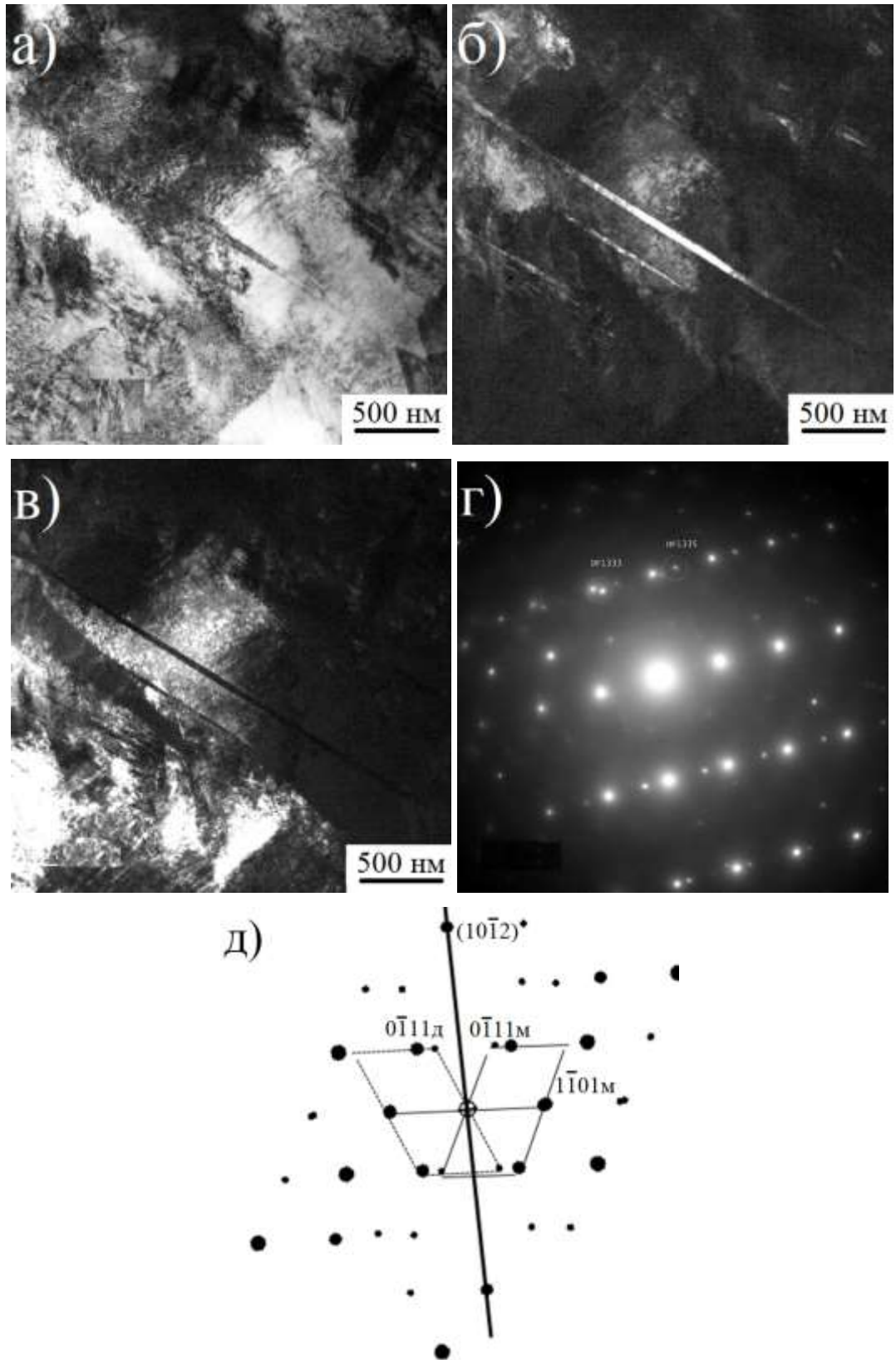


Рисунок 3.11 – Двойники ГПУ α' -фазы в СЛС-образце Ti-6Al-4V: а) светлопольное изображение; б) темнопольное изображение в рефлексе двойника $(\bar{2}020)_D$; в) темнопольное изображение в матричном рефлексе $(\bar{2}020)_M$; г) микроэлектроннограмма к (б-в), ось зоны $[011]_M$; д) расшифровка к (г)

На рисунке 3.12 представлены изображения области двойника, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) с обратным быстрым преобразованием Фурье (ОБПФ).

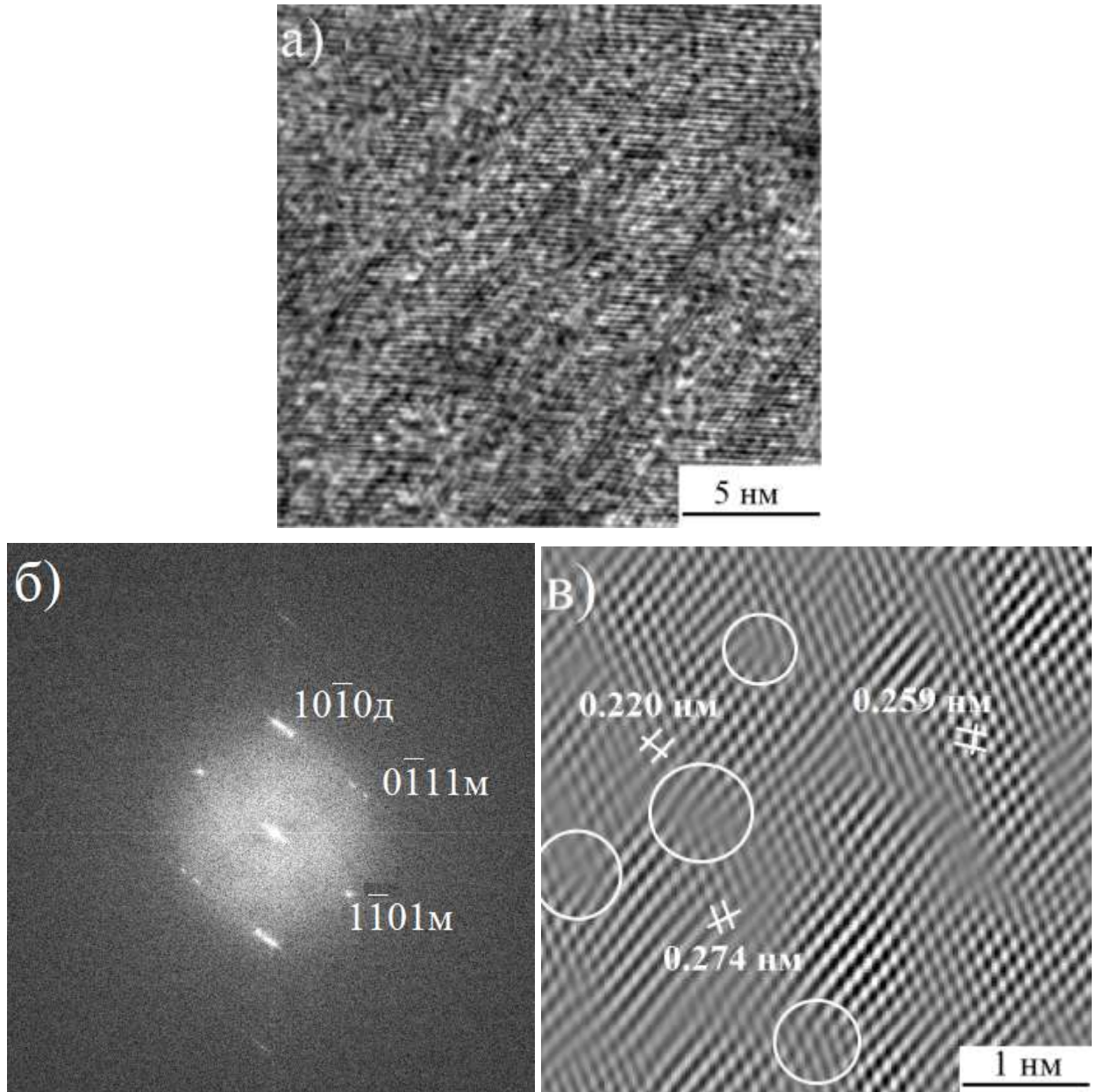
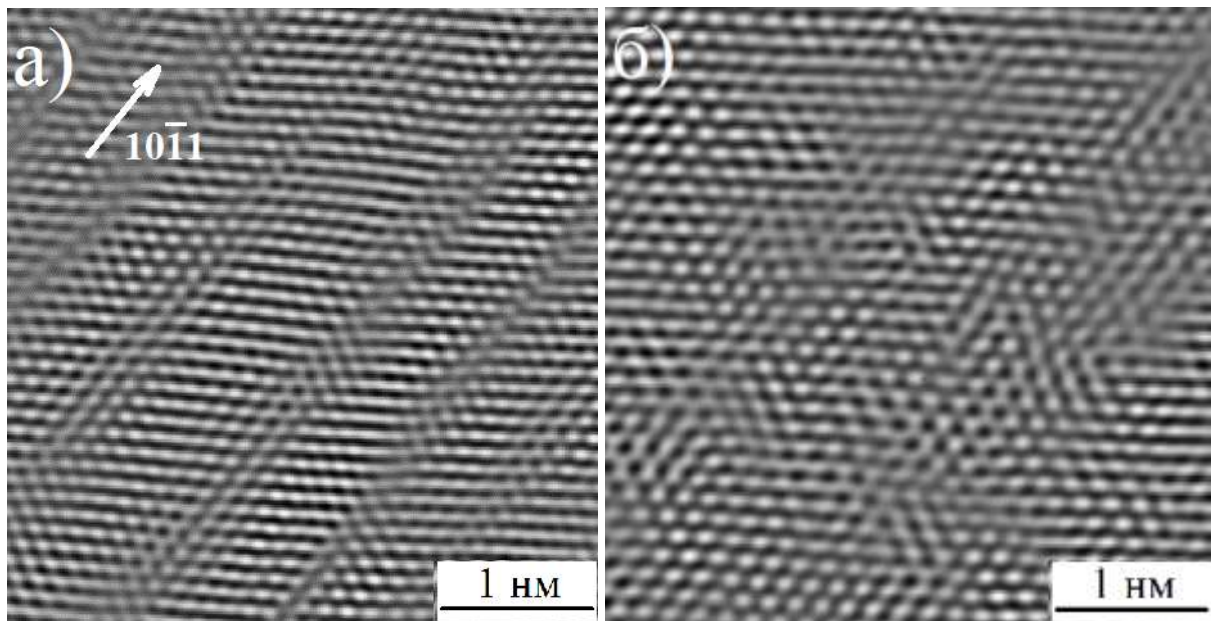


Рисунок 3.12– Двойники в СЛС-образце Ti-6Al-4V, ПЭМВР: а) ОБПФ-изображение; б) БПФ к (а), ось зоны $[011]_M$; в) ОБПФ-изображение с использованием маски матричных рефлексов, местоположение дефекта выделено кругами

Двойникование ($10\bar{1}2$) включает атомную перестановку в призматически-пирамидальных плоскостях скольжения (рисунок 3.13).



В)

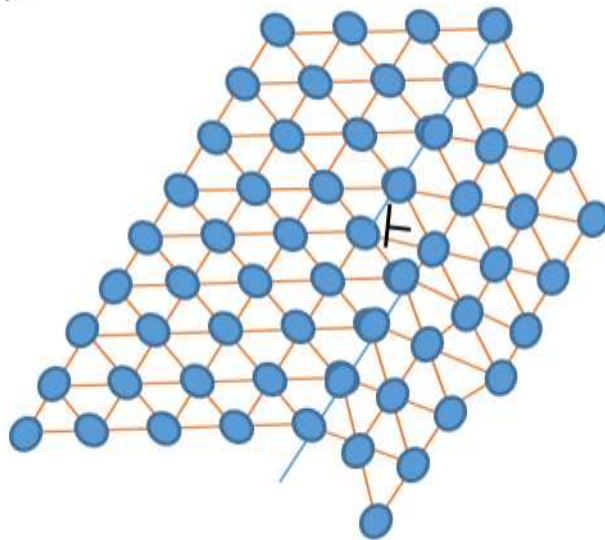


Рисунок 3.13 – Двойники в СЛС-образце Ti-6Al-4V: а) ОБПФ-изображение с использованием маски рефлексов матрицы и двойника; б) увеличенное изображение к (а); в) схема дислокационного механизма двойникового, создающего ступень на границе двойника

ОБПФ-изображение с использованием маски матричных рефлексов, иллюстрирует частичные двойниковые дислокации, приводящие к дефектам упаковки при пересечении атомных рядов $(10\bar{1}1)$ и $(10\bar{1}0)$ (рисунок 3.13в). Упорядочение этих локализованных дефектов искажает межплоскостное расстояние и способствует образованию двойников. Дислокации двойникового скольжения скользят вдоль ступеней границы раздела двойника на плоскости двойникового и таким образом увеличивают или уменьшают толщину двойника (рисунок 3.13).

Недвойникованная α' -область показывает дефекты в атомных рядах (0001) (рисунок 3.14).

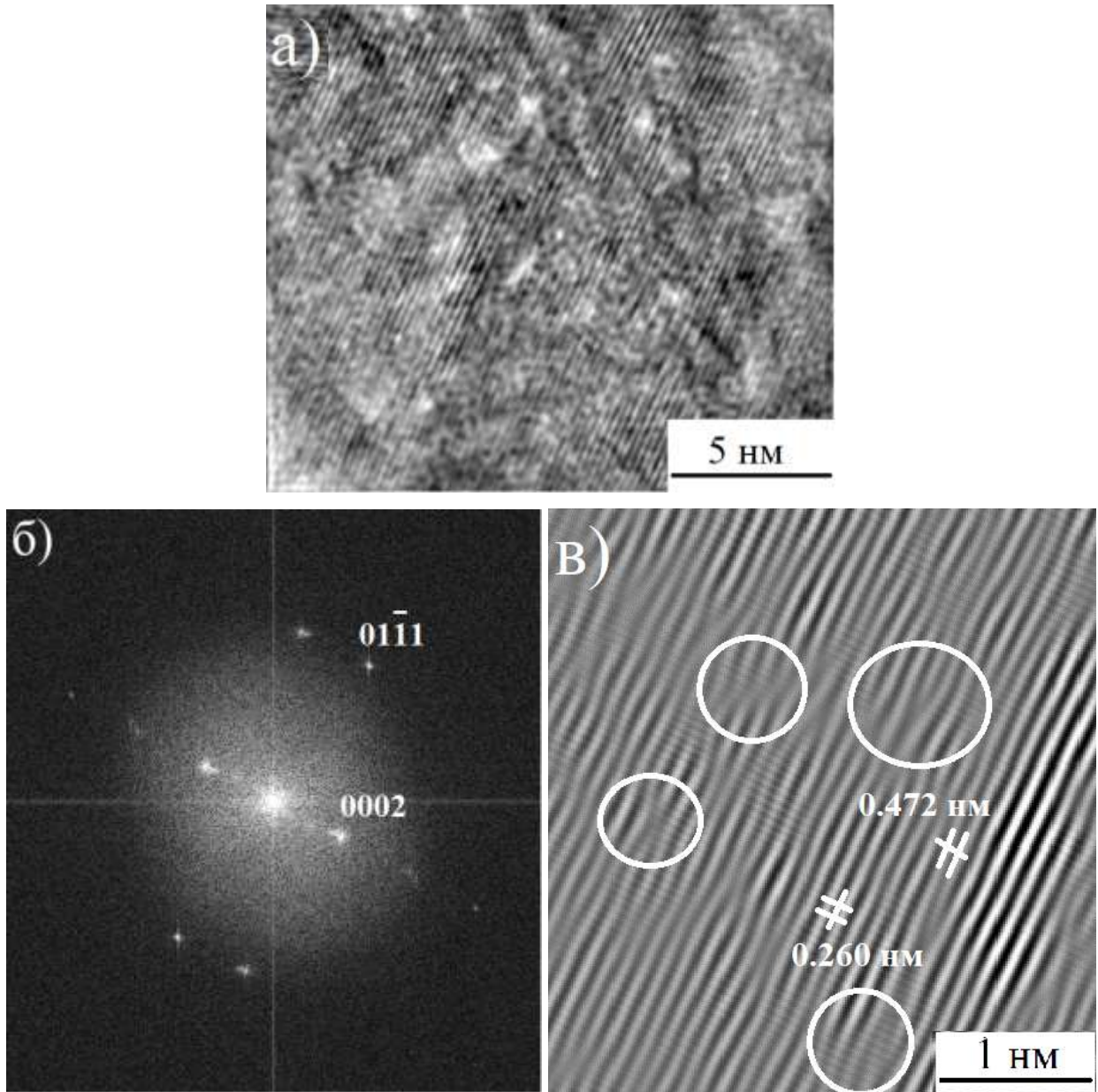


Рисунок 3.14 – Область α' -фазы в СЛС-образце Ti-6Al-4V, ПЭМВР: а) ОБПФ-изображение; б) БПФ, ось зоны $[100]_{\text{ГПУ}}$; в) ОБПФ-изображение, структура дефектов атомных рядов (0001), местоположение дефекта выделено кругами

Дефекты атомных рядов ($10\bar{1}0$) также были обнаружены в этих областях. Это означает, что все α -типы плоскостей скольжения ГПУ α -Ti, такие как: призматическая плоскость ($10\bar{1}0$), базисная плоскость (0001) и пирамидальная плоскость ($10\bar{1}1$), могут наблюдаться в исходных СЛС-образцах Ti-6Al-4V. Хорошо известно, что α -типы плоскостей скольжения ГПУ α -Ti не вызывают деформацию вдоль оси c . Скольжение ($a + c$) на пирамидальных плоскостях ($10\bar{1}1$) двойников растяжения или двойников сжатия приводит к деформации вдоль оси c [36, 37].

Система двойникования в титане $\{10\bar{1}2\}_{\text{ГПУ}}$ имеет самое низкое критическое скалывающее напряжение сдвига для двойникования. Наблюдаемое двойникование $\{10\bar{1}2\}_{\text{ГПУ}}$ может быть классифицировано как растягивающее и оно приводит к деформации 16,7% в направлении (1000) в ГПУ структуре [149]. Присутствие двойников растяжения в структуре означает наличие высокого уровня предшествующих сжимающих напряжений. Этот факт хорошо коррелирует с литературными результатами, показавшими высокий уровень остаточных растягивающих напряжений в образцах, изготовленных селективным лазерным методом [25, 69]. Кроме того, в структуре исходного образца Ti-6Al-4V был обнаружен другой тип двойников с отличающейся морфологией (рисунок 3.15).

В структуре образца обнаружен игольчатый мартенсит с внутренними двойниками. В отличие от ГПУ-двойников, наблюдаемых на рисунке 3.11, эти двойники ориентированы по иглоподобным пластинам. Согласно литературным данным, такая морфология двойников типична для мартенситной α'' -фазы [44, 45]. Ширина внутренних двойников составляла от 10 до 20 нм. Этот тип двойников был обнаружен не везде, а в некоторых локальных областях образца. Положения дифракционных рефлексов на микроэлектроннограммах, снятых с областей двойникования, соответствуют орторомбической кристаллической решетке. Расчет положений двойниковых рефлексов показывает наличие орторомбической плоскости двойникования (110) (рисунок 3.15а–в). В работе [44] были предложены два разных типа двойника для орторомбического двойникования. Предполагалось, что тип двойникования будет определяться основным напряжением, которое связано с содержанием бета-стабилизирующих элементов в титановом сплаве. Растягивающее напряжение приводит к двойникованию типа (110), а сжимающее напряжение приводит к двойникованию типа (111) [44]. Рефлексы ГПУ α' -фазы обнаружены также на микроэлектроннограмме (рисунок 3.15д). Темнопольное изображение, полученное в рефлексе ГПУ α' -фазы, показало область, окружающую пластину с орторомбическими двойниками (рисунок 3.15г).

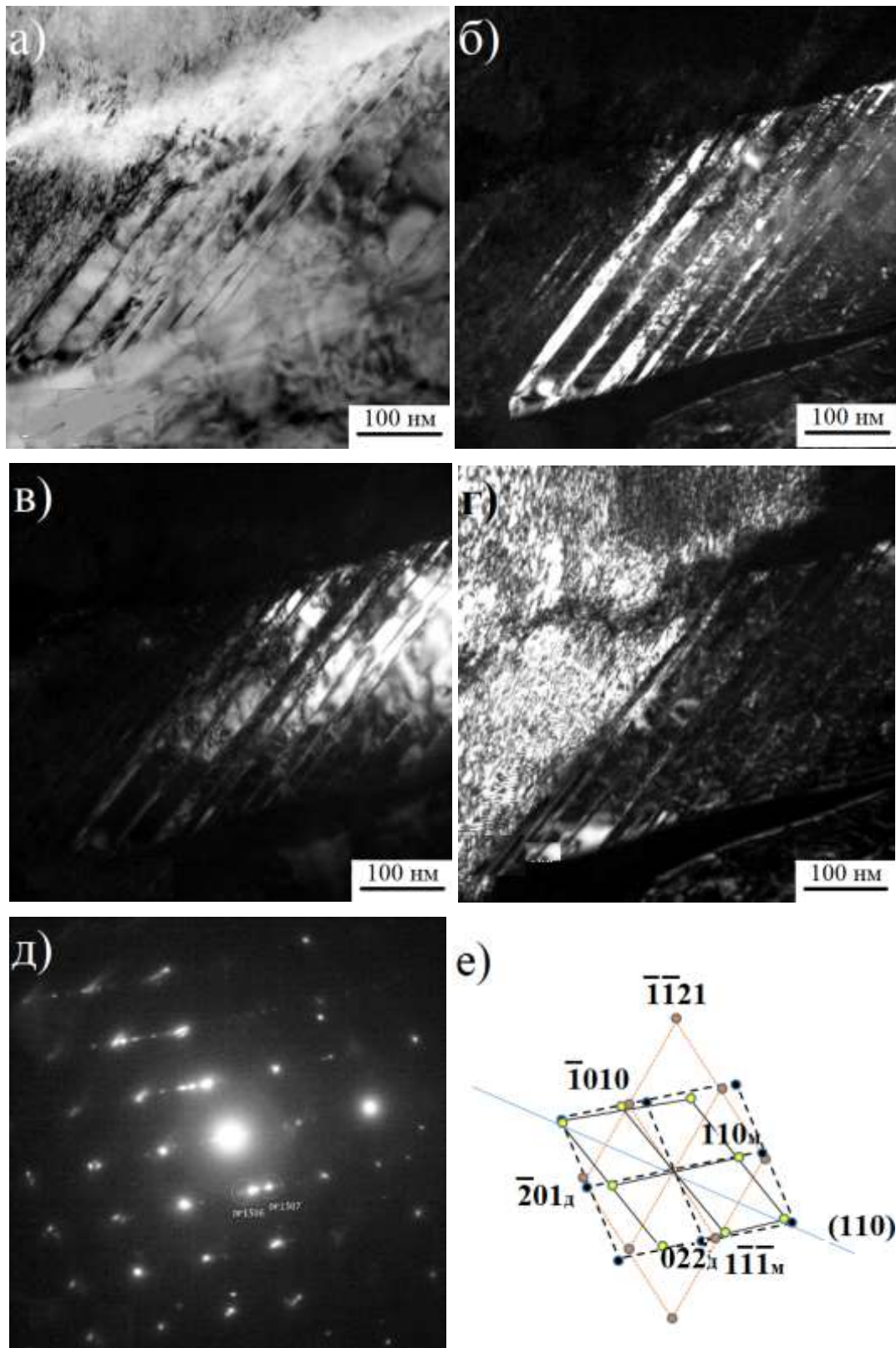


Рисунок 3.15 – Двойники орторомбической α'' -фазы в СЛС-образце Ti-6Al-4V:
 а) светлопольное изображение; б) темнопольное изображение в матричном рефлексе $(02\bar{2})$, ось зоны $[122]_{\text{ОРТ}}$; в) темнопольное изображение в рефлексе двойника $(\bar{1}\bar{1}1)$, ось зоны $[122]_{\text{ОРТ}}$, плоскость двойника (110) ; г) темнопольное изображение в рефлексе α' -фазы, ось зоны $[01\bar{1}1]_{\text{ГПУ}}$; д) микроэлектронограмма к (а-г); е) расшифровка к (д)

Орторомбический α'' -мартенсит обычно наблюдается в областях, обогащенных β -стабилизирующими элементами [45]. Мы также обнаружили повышенное содержание ванадия в таких областях двойникования (рисунок 3.16).

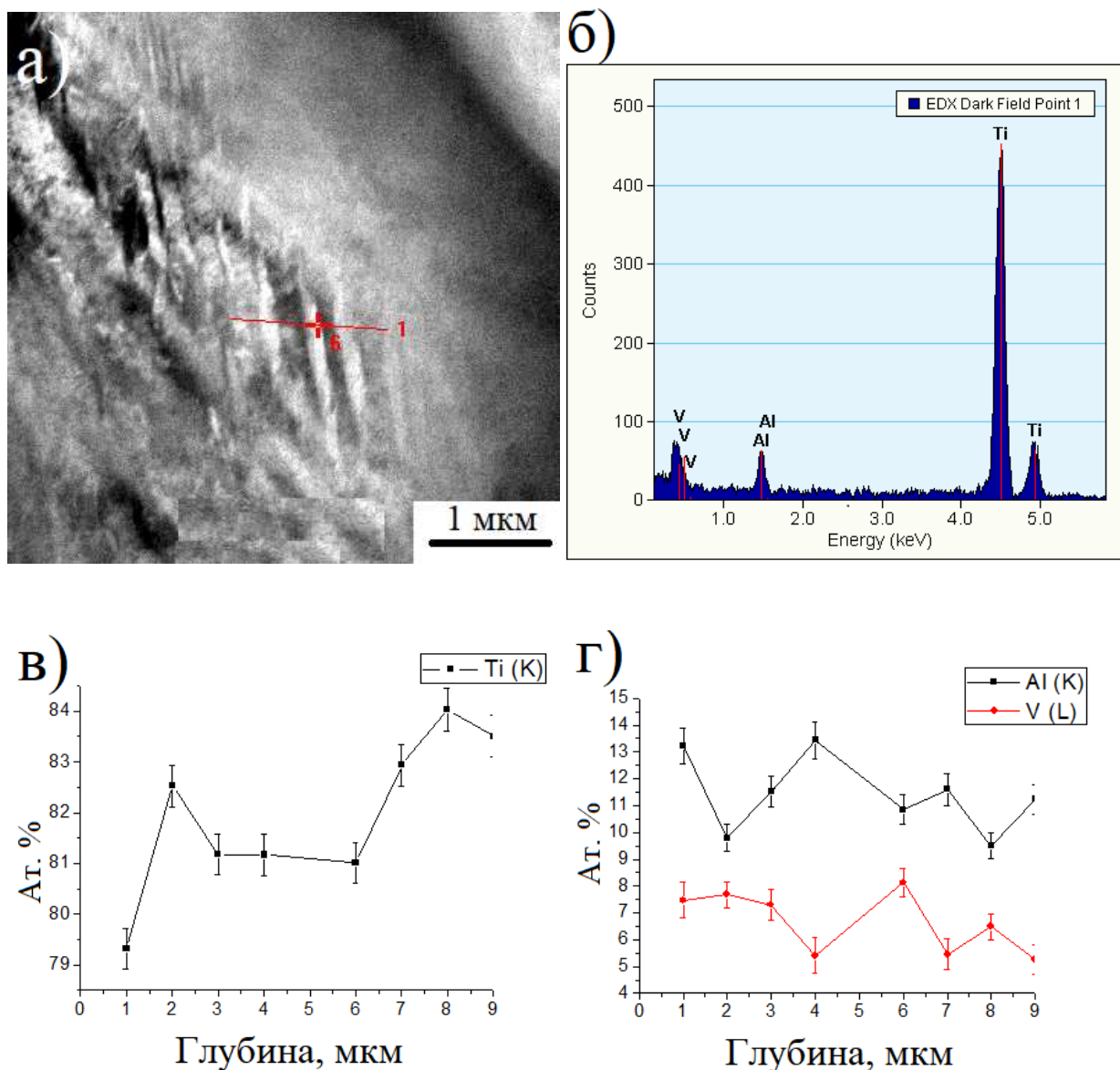


Рисунок 3.16 – Двойники орторомбической α'' -фазы в СЛС-сплава Ti-6Al-4V, энергодисперсионный рентгеноспектральный анализ в режиме СПЭМ: а) темнопольное изображение с линейным сканированием и спектром; б) энергодисперсионный рентгеновский спектр; в-г) химический состав исследуемой области

Результаты исследований с помощью атомно-зондовой томографии (АЗТ) образцов вырезанных из СЛС-сплава Ti-6Al-4V ELI, показали наличие некоторых характерных областей в микроструктуре (рисунок 3.17).

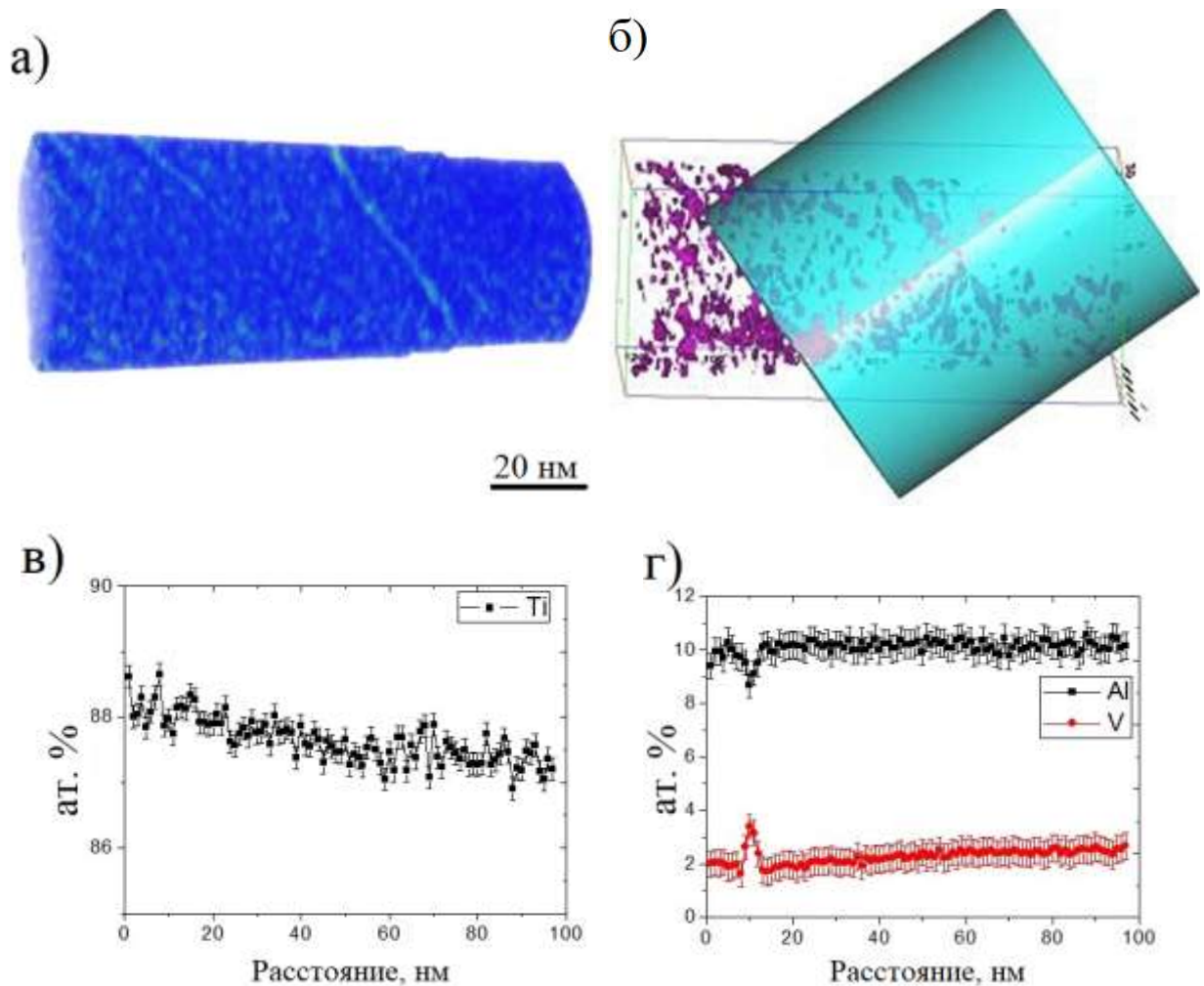


Рисунок 3.17 – Результаты АЗТ СЛС-сплава Ti-6Al-4V: а) тепловая карта концентрации V; б) цилиндр показывает положение профилей концентрации, в Ti (в), в Al и V (г)

На рисунке 3.17а показано, что образец содержит дефект в виде пластинки, проходящей через всю толщину образца. Такие дефекты могут быть связаны с внутренней поверхностью раздела (границы зерен, межфазные границы) или другим плоским дефектом в микроструктуре. Расстояние между этими плоскими дефектами составляет не менее 100-150 нм, что близко к толщине α -двойника (рисунок 3.6). Можно предположить, что эти дефекты являются границами двойника. Анализ изменения химического состава по этим дефектам проводился с использованием одномерных профилей концентрации. Профили представляют собой локальную концентрацию V, Al и Ti в цилиндрической исследуемой области, расположенной через границу раздела (рисунок 3.17б). Анализ распределения элементов в образце показал, что концентрация Al постоянна и на исследуемой границе раздела сегрегации Al не наблюдалось (рисунок 3.17г). В то же время на границе раздела наблюдается повышенная концентрация V и пониженная концентрация Ti (рисунок 3.17в-г).

Другой особенностью, наблюдаемой АЗТ, был линейный дефект, похожий на дислокацию с сегрегацией V в ядре. На рисунке 3.18 показан образец с границей раздела, похожей на ту, которая представлена на рисунке 3.14, но расположенной вблизи верхней части исследуемого конуса.

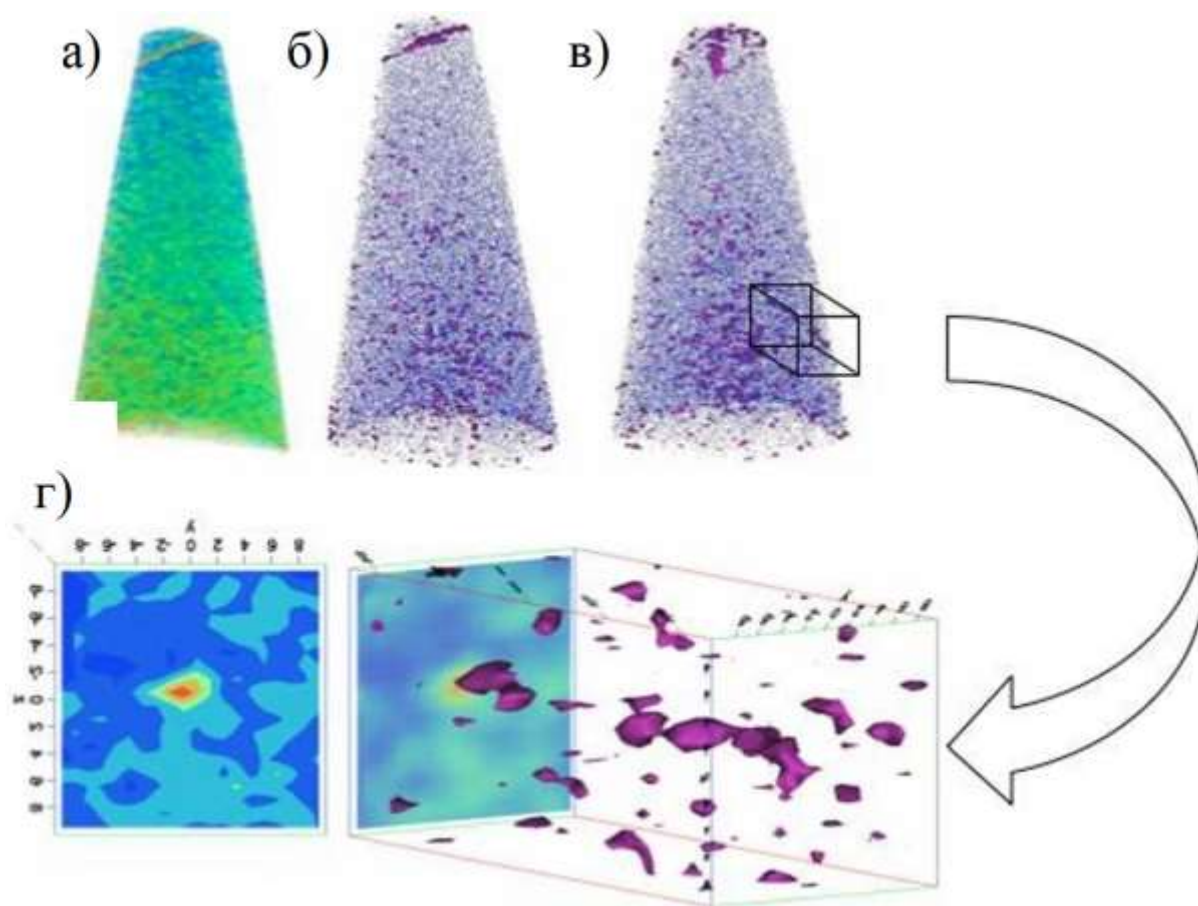


Рисунок 3.18 – Результаты АЗТ, показывающие распределение V в образце: а) тепловая карта V; б) атомы V и поверхности изоконцентрации; в) как (б), но повернуто на 90°; г) зона обогащенная V в дислокации

На рисунке 3.18а-в представлены тепловая карта и поверхности изоконцентрации с 5 ат. % V. На рисунке 3.18г представлена рамка, выровненная по дислокации и соответствующая 2D-проекции концентрации V. Концентрация представлена цветовой картой, где синий цвет соответствует 2 ат. % V, а красный – 5 ат. % V, соответственно. Таким образом, АЗТ подтвердила образование областей, обогащенных V, в СЛС-сплаве Ti-6Al-4V.

На рисунке 3.19 представлены кривые растяжения СЛС-образцов Ti-6Al-4V.

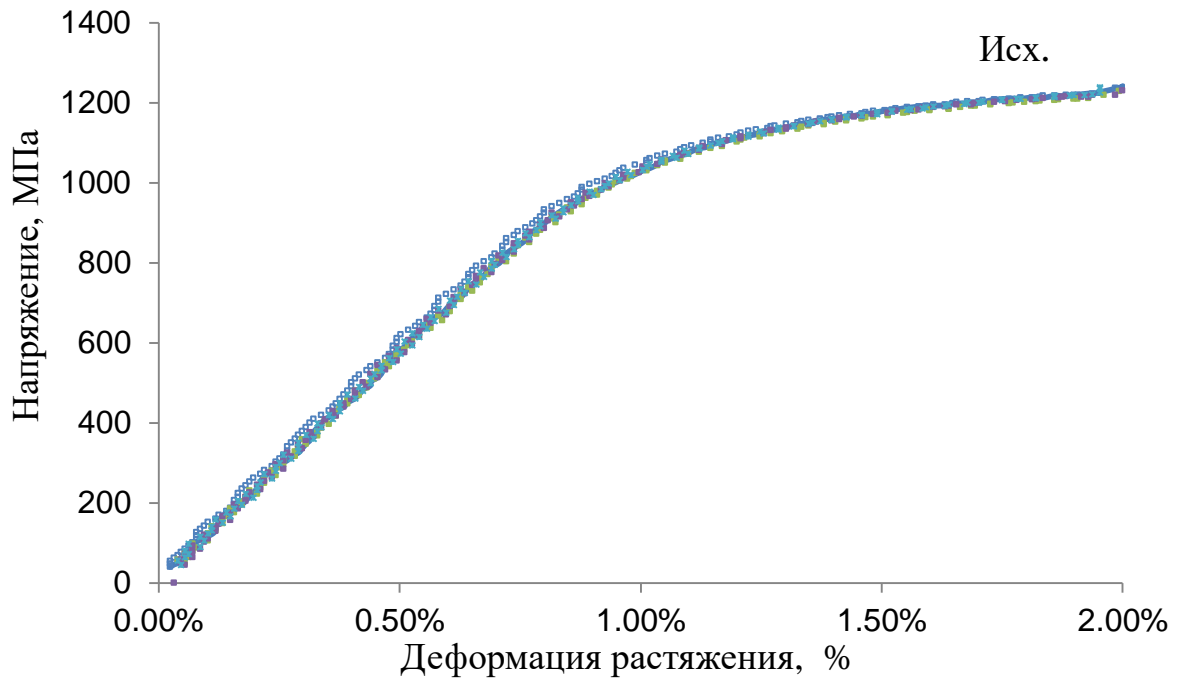


Рисунок 3.19 – Кривые растяжения СЛС-образцов Ti-6Al-4V

В таблице 3.1 приведены сравнительные данные механических характеристик СЛС-сплавов Ti-6Al-4V с различной микроструктурой. Сплавы изготовлены с различными параметрами лазерного сплавления (стратегия лазерного сканирования, плотность лазера и качество порошка), представленные в литературе и полученные в данном исследовании.

Таблица 3.1 – Прочностные свойства СЛС-сплава Ti-6Al-4V

Источник	σ_0 , МПа	σ_T , МПа	E , ГПа	δ , %	ρ	Микроструктура
Ti-6Al-4V [14]	1407	1333	-	4,54	-	α' -пластины + очень малое кол-во α''
Ti-6Al-4V (ELI) [74]	1267±5	1110±9	109±3	7,28±1,12	99,9	игольчатый α' -мартенсит
Ti-6Al-4V [150]	1269±9	1195±19	-	5±0,5	-	α' -мартенситные рейки
Ti-6Al-4V [151]	1321±6	1166±6	112	2±0,7	>99,5	α' -пластины
Ti-6Al-4V (ELI) исслед.	1265±25	1098±22	112±2	9,4±0,4	>99,9	игольчатый двойниковый α' + двойниковый α''

Видно, что СЛС-сплав Ti-6Al-4V демонстрирует высокую прочность и пониженную пластичность. Высокое значение предела прочности при разрыве также было обнаружено в исследованных образцах. Это подтверждает наблюдение, что α' -мартенсит является преобладающей фазой в структуре исследуемых образцов, и коррелирует с результатами работы [74], где авторы нашли очень близкие значения предела текучести и предела прочности при разрушении и полностью наблюдали α' -мартенситную структура. Тем не менее, в настоящем исследовании, пластичность была довольно высокой и достигла 9,4%. Это на 2-7% выше, чем значения, полученные другими исследователями. Мы полагаем, что параметры лазерного сплавления в нашем исследовании способствовали мартенситным превращениям. А именно, образование метастабильной α'' -мартенситной фазы может быть причиной улучшенной пластичности изготовленного в данном исследовании СЛС-сплава Ti-6Al-4V (ELI) в исходном состоянии. В работе [152] метастабильная α'' -мартенситная фаза имела меньшую твердость по сравнению с α' -мартенситом. Следовательно, образование этой фазы в микроструктуре во время изготовления может привести к увеличению пластичности. Однако, чтобы получить высокий уровень пластичности (до 15%), в структуре образца должен быть создан высокий процент орторомбического мартенсита [152]. В нашем случае мы обнаружили небольшие области α'' -мартенситной фазы. Из-за этого мы имеем только небольшое увеличение пластичности, что коррелирует с уменьшением предела текучести (таблица 3.1). В общем, специальное повышение пластичности СЛС-образцов с сохранением высокого уровня прочности, путем создания больших количеств ромбического мартенсита, может быть интересной будущей инженерной задачей.

Чтобы понять механизмы формирования орторомбической α'' -фазы в СЛС-сплаве Ti-6Al-4V ELI, следует учитывать термическую историю материалов. В СЛС-материале тепловая история имеет сложный характер. Анализ схематической фазовой диаграммы, представленной на рисунке 3.20, может объяснить процессы, происходящие в материале Ti-6Al-4V при селективном лазерном сплавлении.

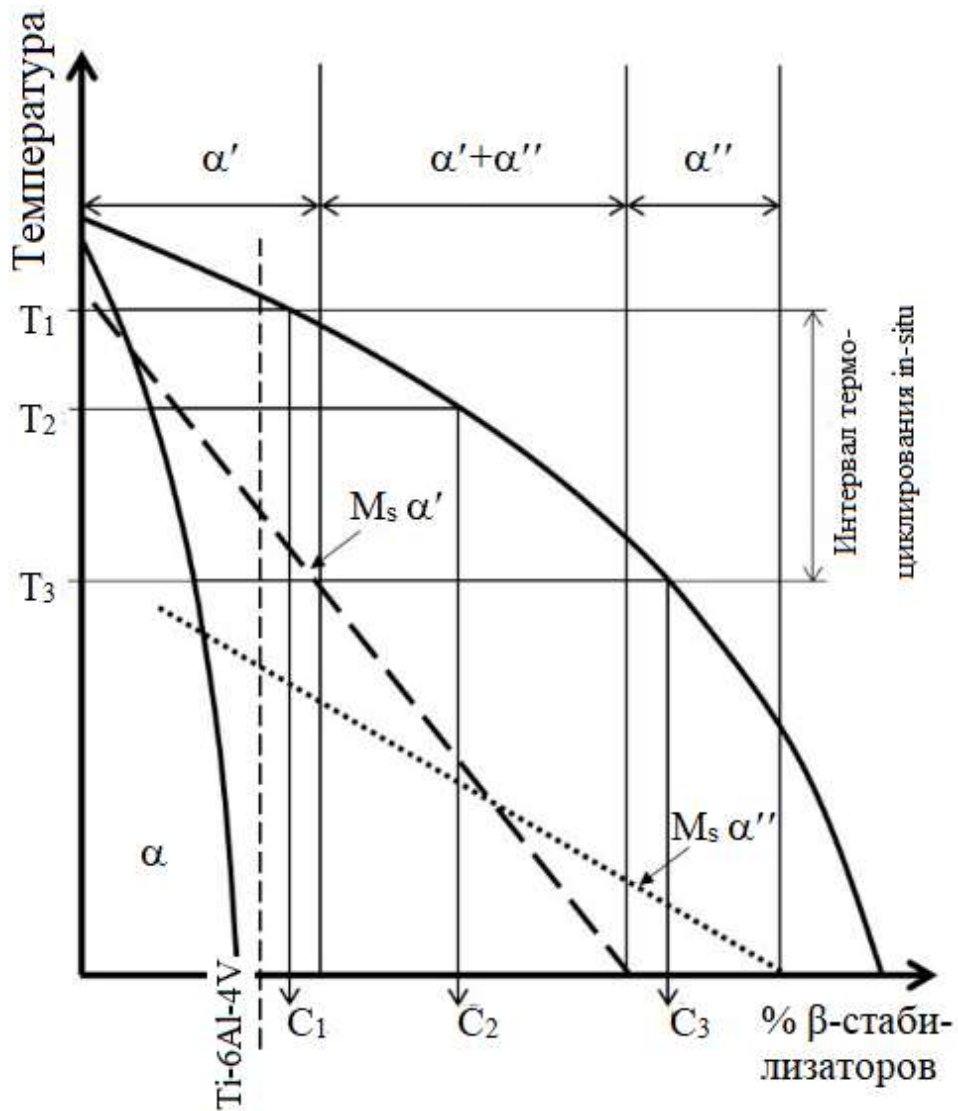


Рисунок 3.20 – Схематическая диаграмма Ti-6Al-4V с метастабильными фазами

Номинальный химический состав сплава Ti-6Al-4V, исследованного в настоящей работе, обозначен вертикальной пунктирной линией. Когда материал охлаждается из расплава в первый раз, заметного разделения элементов в жидкости не ожидается. Поскольку скорости охлаждения, типичные для процесса СЛС, являются высокими, мартенсит образуется непосредственно из β -фазы. Поэтому образуется только α' с химическим составом, близким к номинальному. Кроме того, благодаря послойному способу изготовления, ранее изготовленные слои образца несколько раз нагреваются и охлаждаются, иными словами, материал подвергается термоциклированию [4, 40]. Из-за этого исходный СЛС-образец Ti-6Al-4V может иметь неоднородную структуру. Схематическое изображение циклического нагрева различных слоев в образце представлено на рисунке 3.21.

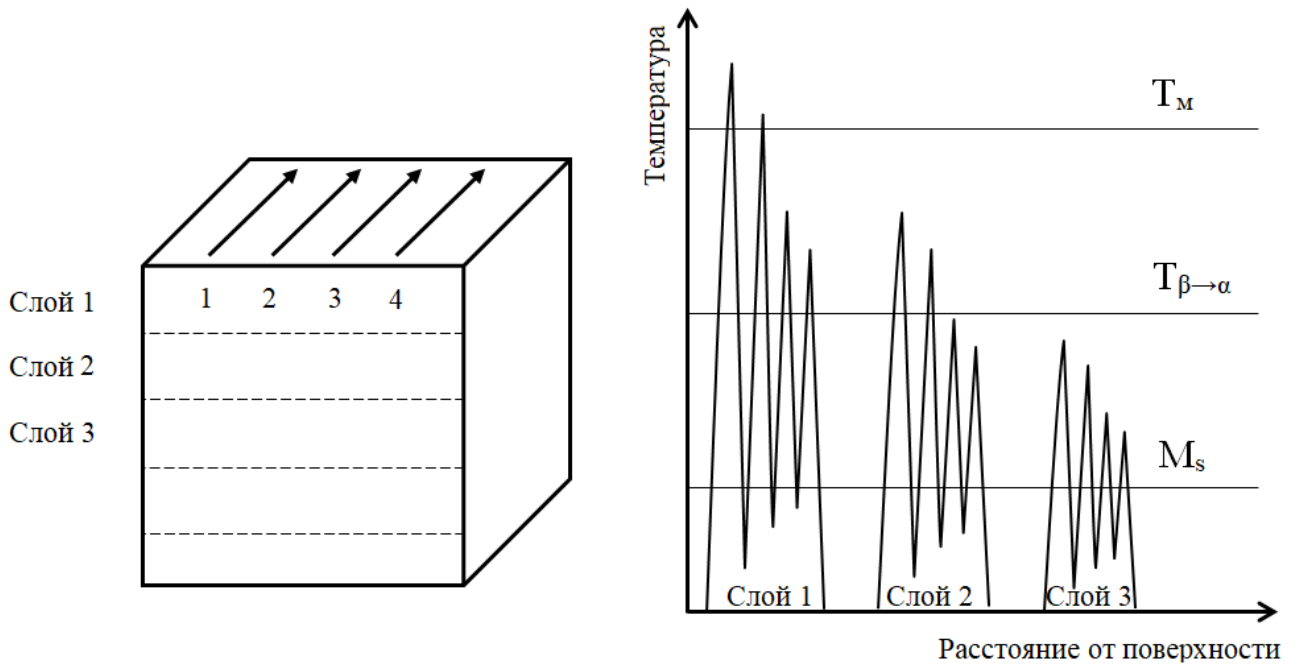


Рисунок 3.21 – Схематическое изображение циклического нагрева различных слоев в СЛС-сплаве во время изготовления

Температуры этих циклов зависят от производственных параметров и могут варьироваться в широком диапазоне. В каждом тепловом цикле внутренние области подвергаются этапам нагрева и охлаждения. При нагреве температуры во внутренних областях могут достигать значений, типичных для области температур $\alpha + \beta$. Например, температуры нагрева могут находиться в интервале между T_1 и T_3 (рисунок 3.20). При этих температурах α' растворяется, так что образуются фазы α и β . Охлаждение внутренних областей СЛС сплавов быстрое, следовательно, мартенситная фаза формируется снова. В зависимости от концентрации β -стабилизаторов в β -фазе при быстром охлаждении могут образовываться метастабильные фазы, такие как α' - или α'' -мартенсит. Во внутренних областях, нагретых до T_1 , концентрация β -стабилизатора достигла C_1 , и при закалке образуется гексагональная α' -мартенситная фаза. При промежуточных температурах, например около T_2 , концентрации β -стабилизаторов в β -фазе составляют около C_2 , и образуется смесь α' - и α'' -фаз. Если концентрация β -стабилизаторов в β -фазе достигает C_3 , β -фаза при закалке превращается в α'' -мартенсит.

Термический цикл при СЛС отличается от обычной изотермического отжига. Основным отличием является время изотермической выдержки, которое контролирует кинетику всех диффузионных процессов. В работе [153] говорится о нескольких часах изотермической обработки с образованием α'' -фазы, в то время как в процессе аддитивного производства время теплового цикла находится в диапазоне миллисекунд. Поэтому равновесных концентраций V , соответствующих точкам C_2 или C_3 на рисунке 3.20, трудно достичь. Вместо β -фазы с

равновесной концентрацией V образуются наноразмерные метастабильные области с повышенной концентрацией V .

В нашем исследовании наличие областей, обогащенных V , было доказано методом АЗТ (рисунки 3.17-3.18). Эти области были обнаружены на тонких плоских границах раздела или линейных дефектах и могли быть связаны с границами двойника или пластинок. Эти наблюдаемые области с высоким содержанием V , по-видимому, являются выделениями метастабильных мартенситных фаз. Наличие этих фаз было экспериментально доказано ПЭМ. Малое количество α'' (по данным РСА, дифракционные линии появляются при объемной доле фазы в образце около 5%) позволяет предположить, что образование областей с высоким содержанием V скорее происходит при температурах между T_1 и T_2 , когда диффузия достаточно высока, чтобы сформировать области, обогащенные V .

Изменение производственных параметров приводит к изменению фазового состава и структурной морфологии, что, в свою очередь, влияет на механические свойства СЛС сплава Ti-6Al-4V. Это положительный фактор процесса 3D-печати, поскольку он означает, что изменение параметров лазерного сплавления может привести к получению материала с разными структурой и свойствами

3.4 Влияния геометрии построения образца в методе СЛС на микроструктуру и прочностные характеристики сплава Ti-6Al-4V

При построении деталей в установке селективного лазерного сплавления является важным целый ряд характеристик: мощность лазера, качество и размер порошка, расстояние между слоями, качество поверхности подложки [25]. Все это оказывает влияние на пористость и уровень остаточных напряжений в материале и, соответственно, на его механические свойства [28, 154]. Результаты механических испытаний образцов сплава Ti-6Al-4V в зависимости от их ориентации относительно платформы построения в 3D-принтере показали разную пластичность. Самая низкая (7,6%) пластичность наблюдалась на передней стороне (XY) кубического образца. При этом модуль упругости, измеренный на каждой стороне образца, оказался практически одинаковым [154].

Авторы [154] объяснили обнаруженную анизотропию механических свойств наличием слабой текстуры ГПУ-фазы. Ранее было показано наличие слабой текстуры ГПУ-фазы в образцах Ti-6Al-4V, полученных методом СЛС [54, A2].

В работе [155] было проведено исследование усталостной прочности сплава Ti-6Al-4V, полученного методом СЛС. Авторы обнаружили, что образцы, выращенные под углом в 45° к

платформе построения, имеют более высокую пластичность и больший предел усталости (8,8%, 550 МПа) по сравнению с образцами, выращенными вертикально (5%, 270 МПа) [155].

Мы протестировали пластины, вырезанные параллельно плоскости ОХУ из всех образцов (верхняя плоскость образца, которая обозначена буквой А на рисунке 2.4). Горизонтальные и вертикальные образцы различались по количеству слоев и ширине зоны построения. В случае вертикального узкого образца размеры испытательной пластины были следующими: $a = 2$ мм, $b = c = 10$ мм; для широкого горизонтального образца $a = b = 10$ мм, $c = 2$ мм. Результаты наноиндентирования образцов при различных максимальных испытательных нагрузках (рисунок 3.22) показали, что данные, полученные при максимальной испытательной нагрузке $F = 32$ мН (углубление алмазного наконечника Берковича не превышало 2 мкм), согласуются с опубликованными данными [25].

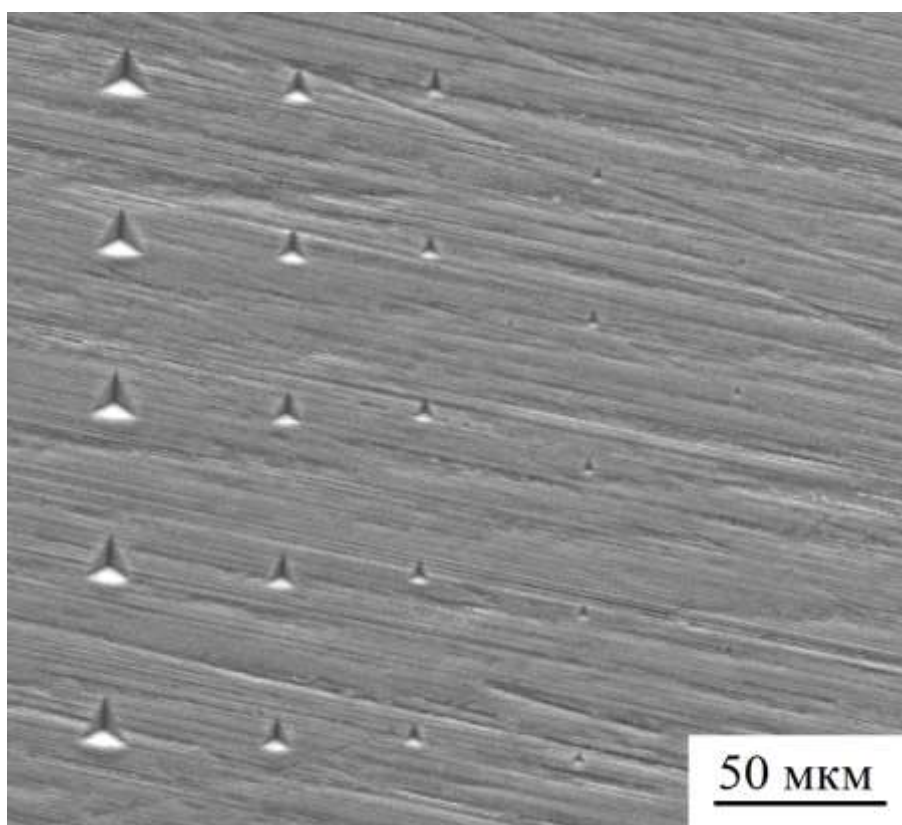


Рисунок 3.22 – Участок СЛС-сплава Ti-6Al-4V с отпечатками алмазной пирамидки при различных нагрузках

В [156] показано, что энергия разрушения зависит от концентраторов напряжений и определяется запасом упругой энергии и условиями пластической деформации в приповерхностных слоях. В случае наноиндентирования механическая работа (или энергия разрушения образца), выполняемая при вдавливании, может быть определена как интегральная площадь под кривой нагрузка-смещение [157].

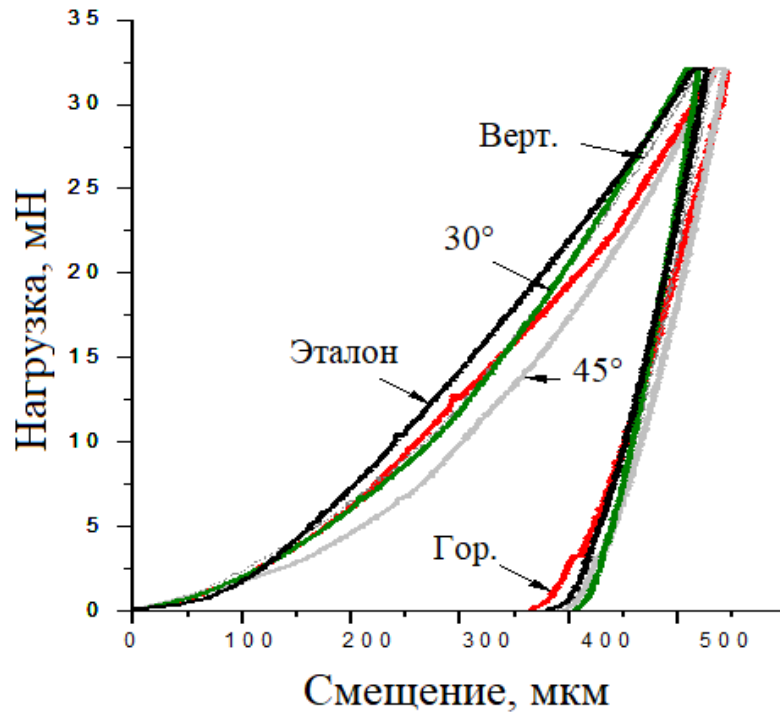


Рисунок 3.23 – Кривые нагрузка-смещение для исследованных образцов ($F=32$ мН) [A5]

Наибольшая энергия, необходимая для разрушения, была обнаружена в образце с ориентацией 30° к оси построения. Это подтверждается расчетными данными по модулям упругости, определенным при измерениях твердости при наноиндентировании. Образец, построенный под углом 30° относительно подложки, имеет самую низкую нанотвердость и самый низкий модуль упругости. Горизонтальный образец оказался самым жестким и твердым.

В таблице 3.2 приведены данные наноиндентирования, полученные на образцах при максимальной нагрузке $F = 32$ мН. Погрешность измерения, рассчитанная по методу Стьюдента, составила 2%.

Таблица 3.2 – Результаты наноиндентирования, $F=32$ мН

Образцы	E_{IT} , ГПа	H_{IT} , ГПа	Энергия разрушения, нДж
Эталон	132 ± 3	$5,3 \pm 0,1$	5200 ± 100
0°	149 ± 3	$6,3 \pm 0,1$	4750 ± 100
30°	128 ± 3	$5,0 \pm 0,1$	5050 ± 100
45°	141 ± 3	$5,7 \pm 0,1$	4300 ± 90
90°	139 ± 3	$5,5 \pm 0,1$	4900 ± 100

Эти данные согласуются с результатами, полученными в [154], где также нашли зависимость механических свойств от ориентации образца относительно платформы построения. Авторы [154] изучили механические свойства горизонтально и вертикально построенных образцов и обнаружили, что предел прочности при растяжении горизонтального образца, измеренный при комнатной температуре, был намного выше, чем у вертикального образца, в то время как пластичность была ниже. Кроме того, авторы [154] не наблюдали значительного изменения модуля упругости при изменении ориентации образца. Однако, как было показано в [30, A1], свойства материала, изготовленного методом СЛС, существенно зависят от параметров процесса: мощности лазера, скорости сканирования и расстояния между слоями. Слишком высокая скорость сканирования может привести к сохранению нерасплавленных порошинок, а слишком короткое расстояние между слоями может способствовать образованию внутренних пор, как это наблюдалось в [155] при скорости сканирования лазера 850 м/с. Плотность энергии, полученная образцом в процессе изготовления, рассчитывается по формуле 1.1.

На плотность энергии также влияет режим сканирования. Изменение режима сканирования приводит к изменению плотности энергии и, соответственно, плотности получаемого материала [30]. Авторы [154] объяснили этот факт наличием слабой кристаллографической текстуры в сплаве Ti-6Al-4V, изготовленном методом СЛС. Однако механические свойства зависят не только от структуры сплава, но и от его плотности. Согласно исследованиям, проведенным в [30], режим сканирования, выбранный в [154], не был оптимальным для приготовления образцов Ti-6Al-4V с высокой плотностью. Возможно, именно поэтому авторы [154] не обнаружили существенных изменений модуля упругости образцов, выращенных с различной ориентацией относительно платформы построения. Вероятно, это связано с методом измерения и чувствительностью прибора.

Метод наноиндентирования позволяет оценить механические свойства материала в тонких поверхностных слоях, что особенно важно для материалов, полученных методом аддитивных технологий. Как известно, материалы, получаемые с помощью СЛС, на самом деле представляют собой слоистые структуры, образующиеся при расплавлении лазером тонкого слоя порошка [28]. При наноиндентировании измерения проводятся в поверхностном слое образца толщиной ~ 500-600 мкм. В нашем случае в режиме СЛС шаг между полосами сканирования лазера составлял 100 мкм. В процессе СЛС нагрев и быстрое охлаждение каждого расплавленного слоя происходят циклически, поскольку лазер сканирует слой и наносится следующий слой порошка [A3]. Температурный диапазон, в который попадают различные области образца (как по глубине, так и по поверхности) в процессе лазерного сплавления, может варьироваться от температуры плавления до 600 К [30]. Горизонтальные и вертикальные образцы различаются по количеству слоев и шириной зоны построения, что, как правило, может привести к разнице температурных

условий при термоциклировании во время изготовления образцов. Это может объяснить структурную неоднородность по высоте для узких образцов и по ширине для широких образцов. Изменение ширины зоны построения приводит к изменению границ температурной зоны (ее длины), в которую попадает каждый слой, нагревающийся и остывающий во время работы лазера. Чем уже зона сканирования, тем уже температурный диапазон при термоциклировании.

Максимальная температура для узких и широких образцов одинакова, но узкая зона сканирования нагревается и охлаждается быстрее. Как видно из таблицы 3.2, различие в форме образца влияет на энергию разрушения образца, и приводит к изменению модуля упругости (E_{IT}) и твердости, определенных при наноиндентировании.

На рисунке 3.24 показаны фрагменты дифрактограмм, соответствующих диапазону углов θ , который содержит наиболее сильные дифракционные линии кубической β -фазы и орторомбического α'' -мартенсита для сплава Ti-6Al-4V.

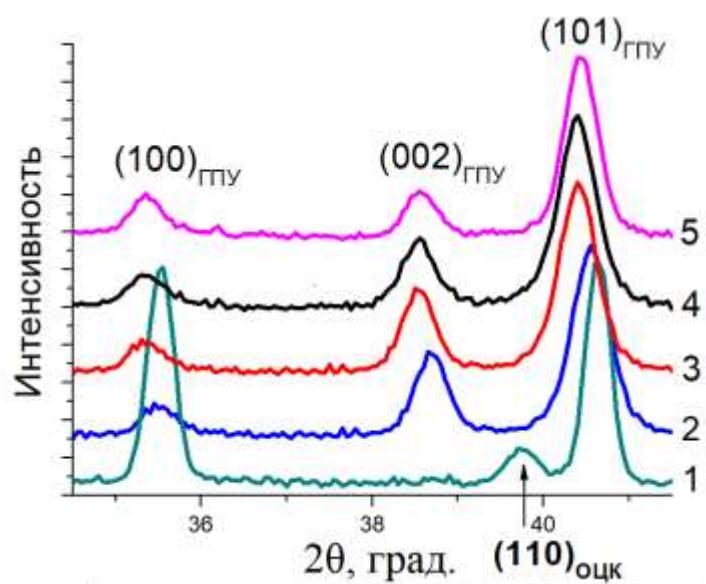


Рисунок 3.24 – Дифрактограммы исследованных образцов в зависимости от угла построения:

1) эталон; 2) 0°; 3) 30°; 4) 45°; 5) 90°

Дифракционных отражений метастабильных фаз или кубической β -фазы в СЛС-образцах обнаружено не было. На рентгенограмме эталонного образца хорошо видны линии α - и β -фаз (рисунок 3.24). Дифракционные линии α -фазы в СЛС-образцах смещены относительно положений линий эталона. Это указывает на наличие остаточных напряжений первого рода (термических) в объеме материала, которые возникают вследствие циклического нагрева-охлаждения образца при его изготовлении. При этом смещение линий в образцах, выращенных

под углами 30° и 45°, больше, чем для вертикально и горизонтально построенных образцов (рисунок 3.24). Параметры решетки α -фазы исследуемых образцов представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Параметры кристаллической решетки α -фазы исследованных образцов

Образцы	a , нм $\pm 0,0002$	c , нм $\pm 0,0002$	c/a
Эталон	0,2923	0,4673	1,598
0°	0,2928	0,4672	1,598
30°	0,2923	0,4663	1,595
45°	0,2921	0,4663	1,596
90°	0,2921	0,4665	1,597

Наиболее сильное изменение параметра c (сжатие), относительно эталона, наблюдается в образцах, выращенных под 30° и 45°; а параметр a (растяжение) наблюдается в горизонтальном образце.

Результаты расчетов остаточных макро- и микронапряжений в рассматриваемых образцах представлены в таблице 3.4. Для исследования остаточных напряжений производилась дополнительная съемка дифракционных линий при больших углах. Во всех исследованных образцах были обнаружены растягивающие остаточные напряжения первого рода (макронапряжения), вызванные неоднородным накоплением дефектов в объеме кристалла (таблица 3.4). Минимальные остаточные макронапряжения обнаружены в вертикальном образце, максимальные остаточные макронапряжения наблюдаются в горизонтальном образце. Эти результаты также подтверждают выводы, сделанные на основе результатов наноиндентирования, относительно формы и высоты образцов.

Таблица 3.4 – Остаточные напряжения в исследованных сплавах с различной геометрией построения образцов

Образцы	Положение линии ($3\bar{1}1$) θ , град	Упругое напряжение, ε	Остаточные макронапряжения, $\sigma_1 + \sigma_2$, МПа	Микронапряжения, $\Delta a/a$, %
Эталон	55,29	-	-	-
0°	55,35	0,99	458	0,63
30°	55,37	-0,64	297	1,56
45°	55,47	-0,24	113	1,50
90°	55,47	-0,21	97	0,06

Данные, приведенные в таблице 3.4, согласуются с результатами исследований, проведенных в [25, 158]. В [25] растягивающие внутренние остаточные напряжения первого рода были также обнаружены в горизонтально построенном образце размером 10x10x10 мм. Величина этих напряжений изменялась нелинейно в диапазоне от 200 до 800 МПа в зависимости от толщины слоев. Такое изменение значений остаточных напряжений было объяснено авторами неоднородностью порошка, подаваемого на поверхность при изготовлении образца. Кроме того, авторы [25] обнаружили неоднородное распределение остаточных напряжений первого рода по поверхности образца, что объясняется наличием текстуры и микроискажений. В работе [54] были обнаружены двойники растяжения ГПУ-фазы в сплаве Ti-6Al-4V (ELI), полученных методом СЛС, присутствие которых также свидетельствует о наличии растягивающих напряжений в образце.

Наблюдаемое уширение дифракционных линий по сравнению с эталоном во всех исследованных СЛС-образцах указывает на наличие микронапряжений (структурных напряжений), возникающих в пределах одного или нескольких зерен и связанных со структурными превращениями или неравномерным нагревом и охлаждением образца (рисунок 3.24). Следует отметить, что минимальные микронапряжения были обнаружены в вертикальном образце. Этот факт подтверждает предположение о влиянии ориентации образца на ширину температурного диапазона при термоциклировании.

Как известно, наличие высоких остаточных напряжений в материале может привести к самопроизвольному изменению размеров и формы изделия при его эксплуатации или хранении (короблении) вследствие постепенного перераспределения остаточных напряжений при их релаксации. Кроме того, остаточные напряжения могут приводить к ухудшению свойств металла

при его обработке и эксплуатации [159]. Коробление материала с наличием внутренних остаточных напряжений может произойти при удалении поверхностного слоя, (например, при отрезании образца от подложки, что часто наблюдается при изготовлении СЛС-сплавов) так как в этом случае происходит нарушение баланса между внутренними растягивающими и поверхностными сжимающими напряжениями [159].

Упругие растягивающие остаточные напряжения в объеме материала можно скомпенсировать контролируемыми поверхностными сжимающими напряжениями. Этот процесс обычно проводят с помощью различных поверхностных обработок, например, ультразвуковой, дробеструйной, азотирования и т.д. [160].

Наши результаты подтверждают наличие высоких остаточных напряжений в сплавах, полученных методом СЛС, что обуславливает необходимость проведения обработок для релаксации этих напряжений. Из литературных данных известно, что проведение стандартных термических отжигов СЛС-сплавов Ti-6Al-4V не приводит к эффективному снижению остаточных напряжений. Мартенситная α' структура сохраняется даже после 3-часовой выдержки сплава при температуре 650°C [161].

Исследования структуры во всех образцах, независимо от геометрии построение, показали следующее: тонкую кристаллическую морфологию, размер зерна около 200 мкм, наличие мартенситной α' -фазы. Областей β -фазы не обнаружено (рисунок 3.25). Следовательно, можно сделать вывод, что исследуемые образцы имеют одинаковый фазовый состав (рисунок 3.24), одинаковую мартенситную структуру и размер зерна (~ 200 мкм).

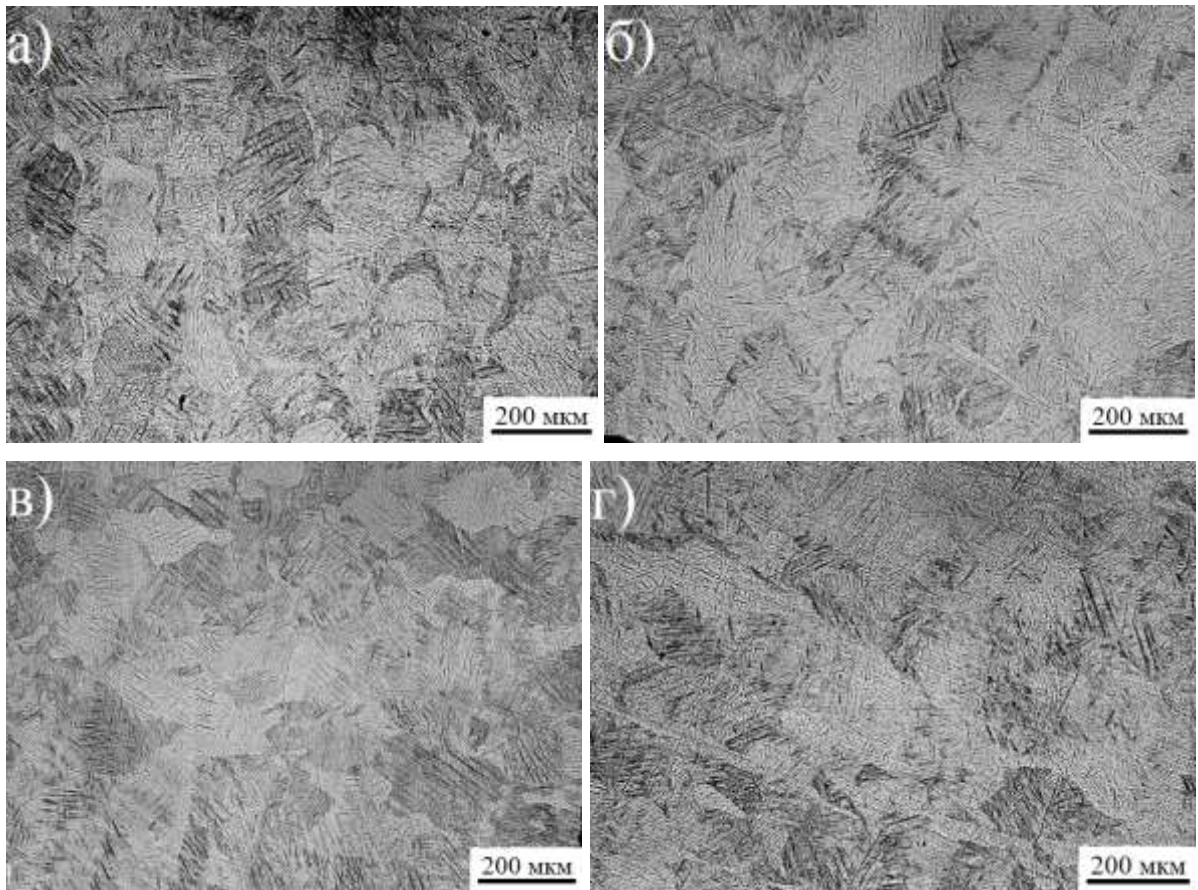


Рисунок 3.25 – РЭМ-изображение микроstructures СЛС-сплава Ti-6Al-4V, ориентация на подложке: а) 0°; б) 30°; в) 45°; г) 90°

Наличие текстуры в образцах может значительно изменить механические свойства, поэтому мы провели анализ текстуры в сплавах с различной геометрией построения (рисунок 3.26).

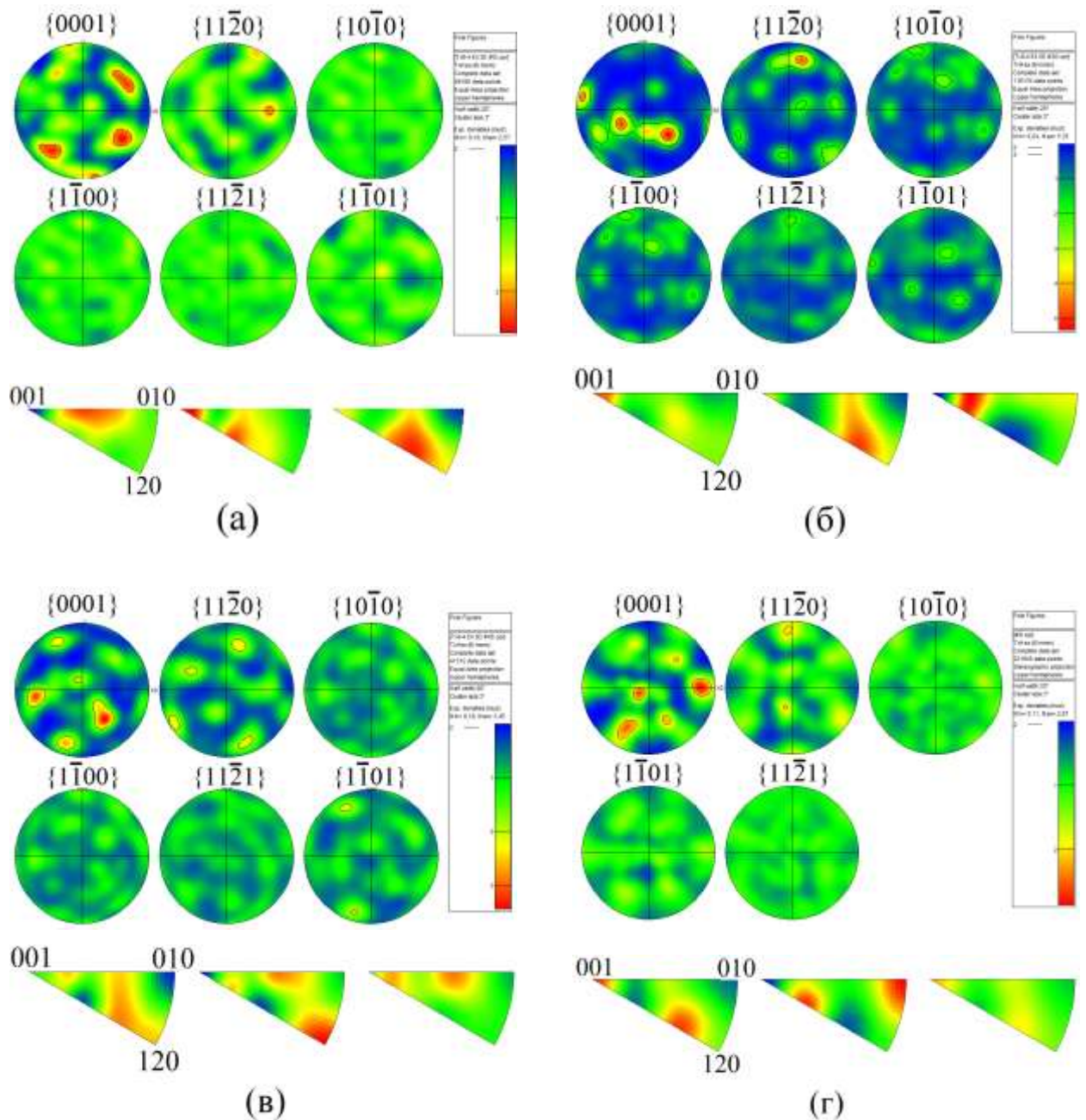


Рисунок 3.26 – Прямые и обратные полюсные фигуры СЛС-сплава Ti-6Al-4V в зависимости от ориентировки образца на подложке: а) 0°; б) 30°; в) 45°; г) 90°; данные EBSD анализа, РЭМ

Согласно ориентационным соотношениям между кристаллическими решетками β - и α -фаз в титановых сплавах при фазовом переходе $\beta \rightarrow \alpha'$ с ориентацией кристаллической кубической решетки β -фазы вдоль направления $\langle 100 \rangle$ возможно формирование трех вариантов гексагональной кристаллической решетки: $[\bar{1}101]$, $[11\bar{2}1]$, $[11\bar{2}0]$.

EBSD анализ боковой плоскости (XZ) исследованных образцов показывает различие в полюсных фигурах. На рисунке 3.26 приведены полюсные фигуры ГПУ α -фазы и по 3 фрагмента полюсных фигур для ОЦК β -фазы для каждого из исследованных образцов. В горизонтальном и вертикальном образцах мы обнаружили одно из трех возможных направлений α -пластин ($[\bar{1}101]$)

для вертикального образца, $[11\bar{2}1]$ для горизонтального образца). Это может указывать на наличие текстуры в α -фазы. Во всех других образцах на фрагментах ОЦК полюсных фигур можно видеть размытую текстуру $\{100\}$. В образцах, построенных под углами 30° и 45° , можно увидеть максимумы текстуры вблизи кубических направлений (211) и (110) , которые образуют углы с направлением (100) , равные $35^\circ 16'$ и 45° , соответственно (рисунок 3.26б-в).

Можно сделать вывод, что изготовление образцов методом СЛС позволяет получать геометрически заданные образцы. Это также означает, что образцы сложной формы будут характеризоваться различной анизотропией механических свойств в разных участках, что необходимо учитывать при их дальнейшей эксплуатации.

3.5 Сравнительный анализ структуры и внутренних напряжений в СЛС-сплаве Ti-6Al-4V и литых сплавов, деформированных винтовой экструзией

Одной из основных задач современных разработок в производстве титановых сплавов является расширение спектра свойств с использованием различных методов обработки. Известно, что сплавы, подверженные сильным деформациям, могут приобретать совершенно новые свойства, большинство из которых может представлять практический интерес. Например, они могут сочетать высокую пластичность с большой прочностью [62, 66]. Для измельчения структуры, которая повышает механические свойства, применяются разные методы обработки труднодеформируемых сплавов, в том числе и титановых: метод КОП (ковка, осадка, прессование), деформация кручением (сдвиг под давлением), равноканальное угловое прессование, всесторонняя изотермическая ковка [62]. Важное преимущество метода КОП заключается в сохранении размеров и формы образца после многоциклового деформации. Метод КОП включает несколько этапов обработки (винтовую экструзию, изотермическую ковку и прессование) и позволяет обрабатывать крупногабаритные слитки промышленного производства [67]. В работе [63] было показано, что для получения субмикроструктурной структуры титановых сплавов (BT1-0, BT-6, BT-22) хорошо подходит винтовая экструзия. Винтовая экструзия представляет собой процесс, который вносит большое количество дефектов в структуру материала и способствует возникновению остаточных внутренних напряжений [66, 67]. СЛС-сплавы также подвергаются термической деформации в процессе изготовления, что порождает высокие остаточные внутренние напряжения [25, 69]. Уровень и знак остаточных внутренних напряжений (растягивающих или сжимающих) влияют на механические свойства материалов [162]. Поэтому для понимания формирования структуры, сравнения остаточных

внутренних напряжений, причин их возникновения и структурной релаксации, в сплаве Ti-6Al-4V мы сравнили два метода производства: СЛС и КОП [А6].

Для исследования были взяты образцы из литого сплава Ti-6Al-4V после двух этапов обработки методом КОП (винтовой экструзии и винтового прессования), СЛС-сплав Ti-6Al-4V, который был изготовлен согласно стандартному режиму установки EOSINT M280 для титановых сплавов: мощность лазера – 400 В, скорость сканирования – до 2 м/с, толщина порошкового слоя – 30 мкм. И в качестве эталона сравнения был использован образец промышленного литого медицинского сплава Ti-6Al-4V (ELI) (Grade 5).

На рисунке 3.27 приведены результаты рентгеноструктурного анализа эталонного образца, образцов после ВЭ и ВП. Эти результаты показывают, что в сплавы имеют двухфазное состояние - α -ГПУ и β -ОЦК. На дифрактограммах СЛС-сплава, присутствуют линии только ГПУ-фазы (рисунок 3.24).

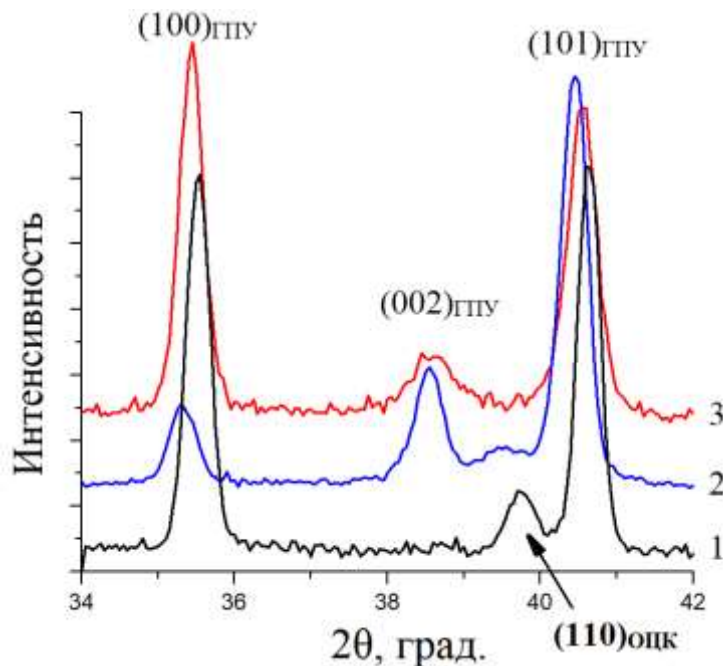


Рисунок 3.27– Дифрактограммы сплавов Ti-6Al-4V: 1) эталон; 2) ВП; 3) ВЭ

В эталонном сплаве (Ti-6Al-4V ELI) размер α -зерна составлял 1 мкм, а размер β -зерна приблизительно 0,45 мкм при пропорции 94% α -фазы и 6% β -фазы. После ВЭ зерно выросло. Размер зерна после прессования уменьшается по сравнению с образцом после скручивания (таблица 3.5).

Таблица 3.5 – Параметры решетки ГПУ-фазы и средний размер зерна в исследованных сплавах

Образцы	a , нм $\pm 0,0002$	c , нм $\pm 0,0002$	c/a	Фазовый состав	Средний размер зерна, мкм
Эталон	0,2922	0,4673	1,599	ГПУ+ОЦК	1
СЛС	0,2928	0,4672	1,596	ГПУ	200
ВЭ	0,2924	0,4681	1,600	ГПУ+ОЦК	1900
ВП	0,2924	0,4679	1,600	ГПУ+ОЦК	730

Дифракционные линии исследуемых сплавов (ВЭ и ВП) смещены относительно положений линий эталона. Этот факт свидетельствует о наличии остаточных (термических) напряжений в объеме материала. Высокие растягивающие остаточные напряжения обнаружены в СЛС-образцах. Высокие сжимающие остаточные напряжения обнаружены в деформированных образцах (таблица 3.6).

Таблица 3.6 – Механические свойства и остаточные напряжения в исследуемых образцах

Образцы	Модуль упругости, ГПа	HV, ГПа	Остаточные внутренние напряжения, МПа	Остаточные поверхностные напряжения, МПа
Эталон	132 ± 3	$5,3 \pm 0,1$	-	-
СЛС	149 ± 3	$6,3 \pm 0,1$	458 ± 46	1000 ± 400
ВЭ	140 ± 3	$4,6 \pm 0,1$	-190 ± 19	-700 ± 280
ВП	127 ± 3	$4,3 \pm 0,1$	-215 ± 21	-1000 ± 400

Как видно в таблице 3.6, значения сжимающих остаточных внутренних напряжений в деформированных образцах близки друг к другу. Можно сказать, что процесс СЛС создает другие термические напряжения по сравнению с напряжениями при винтовой экструзии или винтовым прессованием. Пластическая деформация винтовым прессованием обеспечивает сжимающие остаточные напряжения в объеме и на поверхности образца. СЛС-образец показывает самый высокий модуль упругости и твердость при наноиндентировании по сравнению с эталоном и деформированными образцами. Этот факт скорее касается морфологии структуры и фазового состава исследуемых образцов. Прессованный образец показывает самый

низкий модуль упругости. Твердость этого образца близка к твердости скрученного образца, несмотря на то, что этот прессованный образец имеет меньший размер зерна, чем скрученный образец.

Высокий уровень внутренних остаточных напряжений в структуре образцов можно наблюдать с помощью ПЭМ. На рисунке 3.28 показана двухфазная структура эталонного образца. Эта структура имеет области с пластинами ГПУ α -фазы и небольшие области ОЦК β -фазы между областями ГПУ.

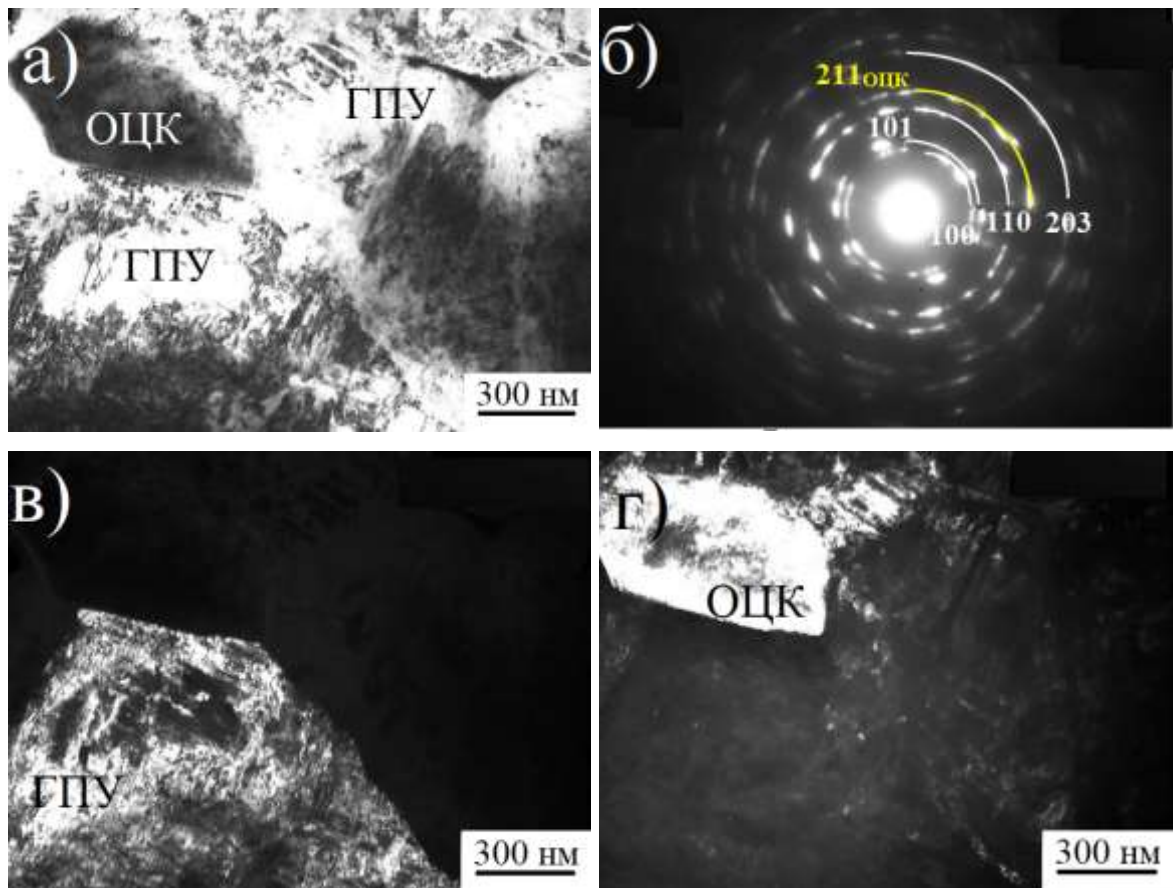


Рисунок 3.28 – Микроструктура эталонного сплава Ti-6Al-4V, ПЭМ: а) светлопольное изображение; б) микроэлектронограмма для (а)-(г); в) темнопольное изображение в рефлексе ГПУ-фазы; г) темнопольное изображение в рефлексе ОЦК-фазы

На рисунке 3.29 представлены результаты исследования СЛС-образцов с помощью ПЭМ, которые показывают пластины двойниковой мартенситной α' -фазы. Эти двойники являются двойниками растяжения $\{10\bar{1}2\}_{\text{ГПУ}}$ (таблица 3.1) и их присутствие свидетельствует о наличии растягивающих напряжений в образце [43].

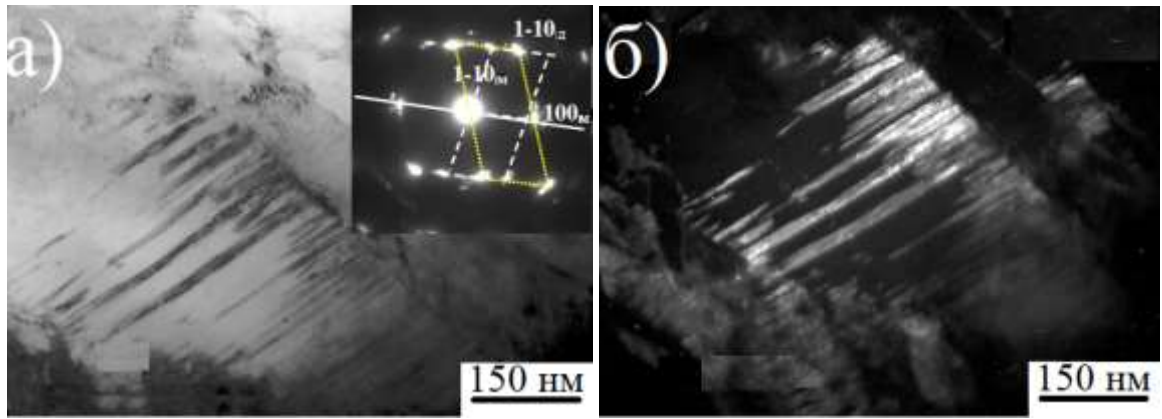


Рисунок 3.29 – Микроструктура СЛС-сплава Ti-6Al-4V, ПЭМ: а) светлопольное изображение; б) темнопольное изображение в рефлексе ГПУ-двойника, ось зоны $[001]_M$, плоскость двойника $(10\bar{1}2)$

В отличие от СЛС-образца, у скрученного образца двойников не наблюдалось (рисунок 3.30).

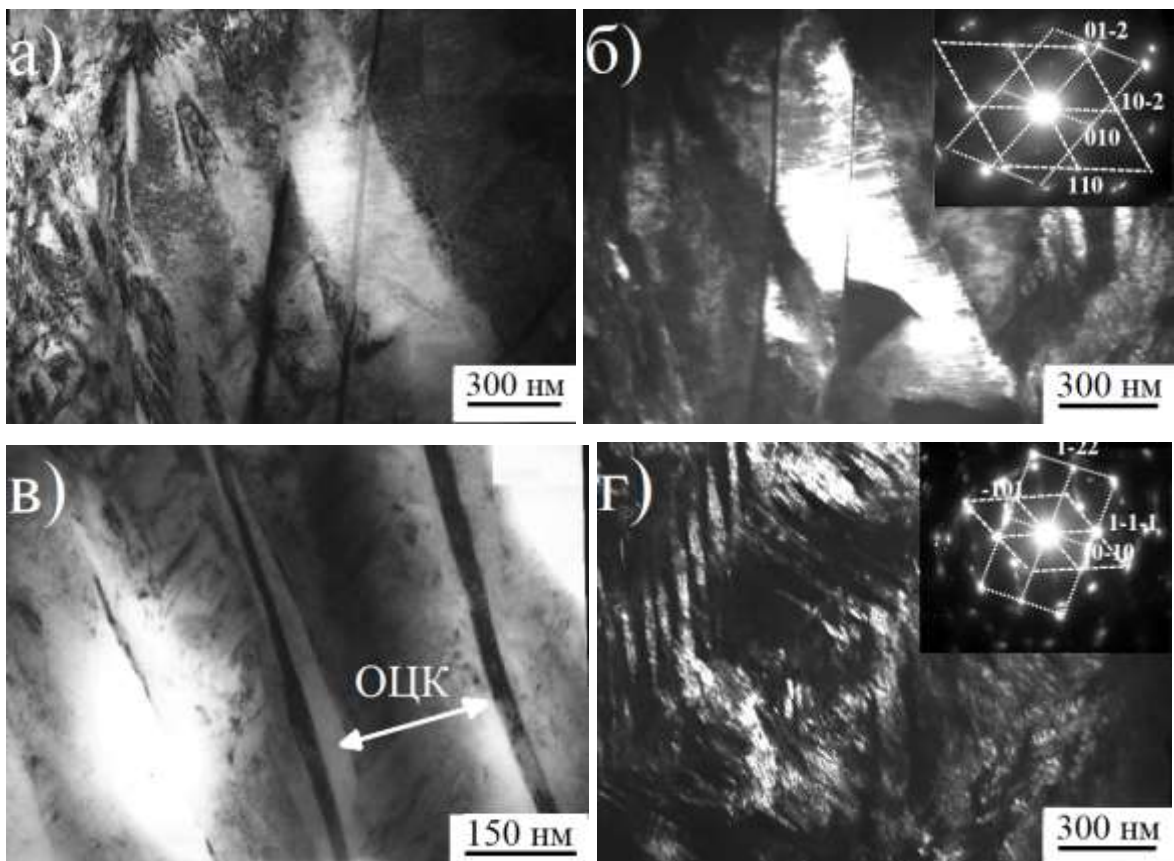


Рисунок 3.30 – Микроструктура деформированного сплава Ti-6Al-4V, ПЭМ: а) ВЭ, светлопольное изображение, ось зоны $[021]$, $[2\bar{2}1]$; б) ВЭ, темнопольное изображение в рефлексе $(01\bar{2})$ ГПУ-фазы; в) ВП, светлопольное изображение, ось зоны $[101]_{ГПУ}$, $[121]_{ГПУ}$; г) ВП, темнопольное изображение в рефлексе $(\bar{1}11)$ ГПУ-фазы

В структуре сплава после ВЭ наблюдаются удлиненные участки с пластинами ГПУ α -фазы внутри них и тонкие продолговатые слои ОЦК β -фазы между областями ГПУ (рисунок 3.30б). Подобная структура была обнаружена в прессованном образце (рисунок 3.30в-г). ГПУ α -пластины образуются в соответствии с ориентационным соотношением между кристаллическими решетками ОЦК и ГПУ [163].

Дислокационная субструктура может быть подтверждена наличием азимутального размытия рефлексов на микроэлектронограммах этого образца.

Деформированные образцы были вырезаны из центра спрессованного стержня при этом основанные внутренние сжимающие напряжения не были поверхностными. Это означает, что горячее прессование способствует релаксации остаточных растягивающих напряжений в объеме материала и появлению сжимающих напряжений в структуре образца.

Остаточные напряжения в материалах возникают под воздействием неравномерного охлаждения или нагрева, холодной деформации или фазовых и структурных превращений. Их возникновение основано на объемных изменениях материала. При деформации (горячей, теплой или холодной) основными причинами возникновения остаточных напряжений являются неоднородные распределения деформаций и температур в объеме образца [162].

В нашем случае можно сказать, что формирование остаточных внутренних напряжений при различных технологических процессах происходит по-разному. В СЛС-образце остаточные растягивающие напряжения возникают как при фазовом (мартенситном) превращении, так и при термической деформации [A2, A3]. Быстрое охлаждение напечатанных порошковых слоев является причиной мартенситного превращения. Градиент температуры в образце, изготовленном методом селективного лазерного сплавления, был исследован в [158]. Как было показано авторами, температуру в разных частях СЛС-сплава циклически изменяется от 600 до 2900 К [158]. Растяжение при нагревании и сжатие при охлаждении образца приводит к его термической деформации. [158]. В нашем исследовании наличие в СЛС-сплаве неоднородного распределения деформации может свидетельствовать о наличие локального, неравномерного по объему сплава, развития двойникования.

Таким образом, можно сделать вывод, что формирование высоких остаточных напряжений в исследованных образцах при различных технологических процессах происходит по-разному. Остаточные сжимающие напряжения в образцах после ВЭ и ВП возникают при неоднородной объемной пластической деформации. В СЛС-образце остаточные растягивающие напряжения возникают как в результате фазового (мартенситного) превращения, так и термической деформации.

3.6 Структура СЛС-сплава Ti-6Al-4V после низкочастотной вибрационной обработки

Вибрационная обработка уже несколько лет успешно применяется в нефтегазовой промышленности для снижения остаточных внутренних напряжений в сварных соединениях [70]. Этот процесс обеспечивается тем, что в случае резонансных колебаний в структуре металла возникают высокие амплитуды динамических напряжений, которые существенно влияют на перераспределение напряжений во всем объеме материала. Установлено, что вибрационная обработка титановых сплавов позволяет снизить остаточные внутренние напряжения до 60%, необходимая для этого частота вибрационной обработки должна быть не менее 50 Гц [71].

Метод низкочастотной виброобработки предназначен для снятия остаточных механических напряжений в металлоконструкциях больших габаритов с высокими требованиями прочностных характеристик. При использовании метода происходит определение собственной частоты металлоконструкции, после чего конструкция подвергается вибрационной обработке на этой частоте в течение 15–20 минут, в результате чего происходит перераспределение механических напряжений.

В работе [A7] мы изучали возможность использования низкочастотной вибрационной обработки для изменения уровня остаточных напряжений в СЛС-сплаве Ti-6Al-4V, в котором, как было показано в предыдущих работах [A2, A3], присутствует высокий уровень остаточных внутренних напряжений.

Для исследования были взяты горизонтально выращенные СЛС-образцы, относительно подложки построения. Образцы были изготовлены согласно стандартному режиму установки EOSINT M280 для титановых сплавов: мощность лазера – 400 В, скорость сканирования – до 2 м/с, толщина порошкового слоя - 60 мкм. Частота вибрации составляла 16 Гц. Были применены три последовательных режима колебаний (вертикальный, горизонтальный и эллиптический), время обработки составило 20 минут.

В СЛС-образце после вибрации (рисунок 3.31) сохраняется двойниковая структура с той же плоскостью двойникования, как и в исходном СЛС-образце (рисунок 3.29).

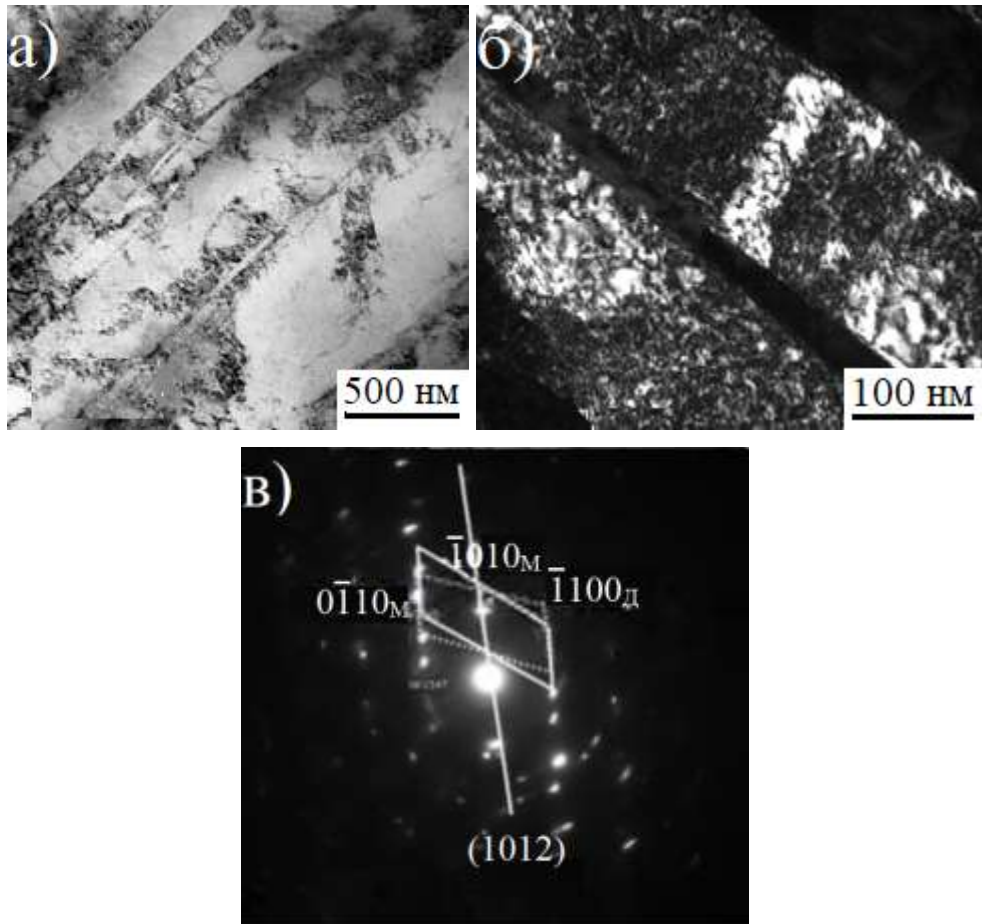


Рисунок 3.31 – Микроструктура СЛС-сплава Ti-6Al-4V после виброобработки:
 а) светлопольное изображение; б) темнопольное изображение, в матричном рефлексе ГПУ;
 в) микроэлектроннограмма к (б), ось зоны $[0001]_{\text{ГПУ}}$, плоскость двойника $(10\bar{1}2)$

На рисунке 3.31 видно высокую плотность дефектов внутри ГПУ-пластин. В отличие от авторов [71], мы не обнаружили рекристаллизационные зерна в структуре после виброобработки образца. При этом были обнаружены области β -фазы с высокой плотностью дефектов (рисунок 3.32).

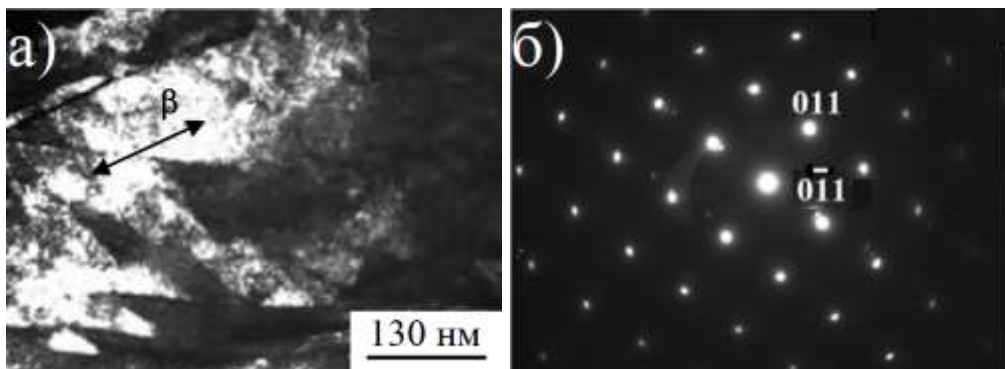


Рисунок 3.32 – Область ОЦК в СЛС-сплаве Ti-6Al-4V после вибрации: а) темнопольное изображение, полученное в рефлексе $(0\bar{1}1)_{\text{ОЦК}}$; б) микроэлектроннограмма, ось зоны $[100]_{\text{ОЦК}}$

По данным рентгеноструктурного анализа ОЦК-фаза присутствует как в исходных СЛС-образцах, так и после виброобработки (рисунок 3.33). Однако в исходном образце почти все дифракционные линии ОЦК совпадают с дифракционными линиями ГПУ (рисунок 3.33а). На снимках ПЭМ мы не обнаружили областей ОЦК-фазы в исходном образце. Вероятно, это связано с небольшим содержанием ОЦК-фазы в структуре исходного образца.

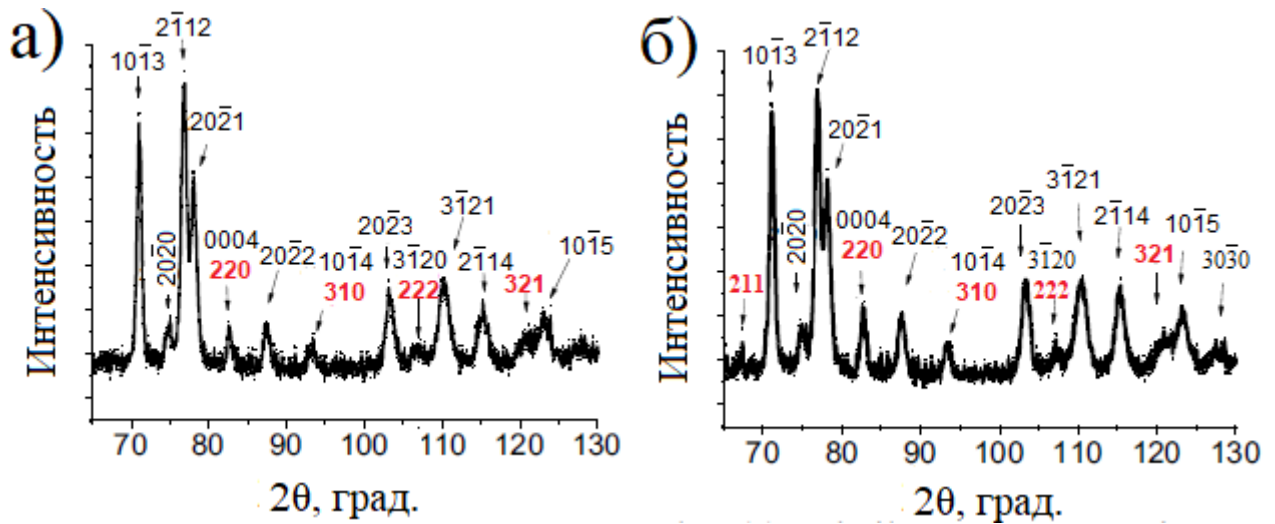


Рисунок 3.33 – Дифрактограммы исследуемых образцов: а) исходный СЛС-образец; б) СЛС-образец после виброобработки. Черные рефлексy – ГПУ-фаза, красные – ОЦК

После виброобработки интенсивность дифракционных линий ОЦК выше, чем в исходном образце (рисунок 3.33б). Последний факт означает, что вибрация способствует фазовому превращению $\alpha \rightarrow \beta$.

Как видно в таблице 3.7, высокий уровень растягивающих внутренних напряжений обнаружен в исходном образце. Результаты рентгеноструктурного анализа и наноиндентирования коррелируют друг с другом. После вибрации, при использованном режиме, уровень остаточных упругих напряжений увеличивается по сравнению с уровнем в исходном образце, причем не только внутренних, но и поверхностных.

Таблица 3.7 – Результаты рентгеноструктурного анализа и наноиндентирования

Образец	Е _{ГТ} , ГПа	Н _{ГТ} , ГПа	Остаточные внутренние напряжения, МПа	Остаточные поверхностные напряжения, МПа
Эталон	132±3	5,3±0,1	-	-
Исходный СЛС	174±4	5,6±0,1	189±19	300±120
СЛС после вибрации	177±4	5,9±0,1	458±46	600±240

Таким образом, низкочастотная вибрация, используемая в этом исследовании, влияет на структуру, фазовый состав и остаточные упругие напряжения СЛС-образца. Эти результаты, при сопоставлении с литературными данными [71], показывают, что при частоте виброобработки в 16 Гц можно получить упрочнение СЛС-образца. Известно, что поверхность титановых изделий необходимо очищать после каждой термической обработки от окисленного слоя. Низкочастотная вибрационная обработка – недорогой метод, позволяющий пропускать этап очистки от окисленного слоя в титановых сплавах, что, в свою очередь, способствует экономии материала.

3.7 Выводы к главе 3

1. Установлено, что содержание кислорода и азота в образцах, полученных в двух различных научных центрах (России и ЮАР), соответствует содержанию в исходном порошке и находится в пределах допустимого диапазона для титановых сплавов медицинского назначения. Полученные результаты показывают, что использованный режим работы принтера EOSINT M280 обеспечивает точное воспроизведения химического состава медицинского сплава Ti-6Al-4V.
2. Показано, что структура СЛС-сплава Ti-6Al-4V содержит две мартенситных метастабильных фазы: гексагональную α' и небольшое количество орторомбической α'' . Подтверждено, что мартенситная α' -фаза образовалась из-за высоких скоростей охлаждения, возникающих за счет быстрого теплоотвода в тонком расплавленном лазером слое, а формирование α'' -фазы обусловлено циклическим нагревом и неоднородностью химического состава с зонами обогащения и обеднения легирующим элементом ванадием (β -стабилизатором). Показано, что появление α'' приводит к увеличению пластичности сплава при той же прочности.
3. Определено, что присутствующие в СЛС-сплаве Ti-6Al-4V растягивающие напряжения макронапряжения и микронапряжения, зависят от формы и ориентации образца в 3D-принтере. Минимальные остаточные макронапряжения обнаружены в вертикальном образце, максимальные остаточные макронапряжения – в горизонтальном образце.
4. Обнаружено, что при использовании селективного лазерного сплавления образец сплава Ti-6Al-4V испытывает растягивающие напряжения, достаточные для начала процесса двойникования, являющегося способом релаксации внутренних напряжений. Обнаружен мартенситный текстурно-фазовый переход с образованием $[11\bar{2}0]$ – (НН), $[1\bar{1}00]$ – (НП), $[0001]$ – (ПН) текстуры в α' -фазе. Методом EBSD анализа показано присутствие текстуры α -фазы в СЛС-сплаве Ti-6Al-4V (ELI), которая ослабляется после проведения стандартного релаксационного отжига для литых титановых сплавов.
5. В образцах Ti-6Al-4V подвергнутых винтовой экструзии возникли остаточные сжимающие напряжения из-за неравномерной объемной пластической деформации. В СЛС-образце обнаружены остаточные растягивающие напряжения, возникшие как за счет фазового (мартенситного) превращения, так и за счет термической деформации.
6. Низкочастотная виброобработка привела к увеличению доли ОЦК β -фазы в СЛС-сплаве Ti-6Al-4V. Изменения фазового состава удвоило уровень остаточных растягивающих напряжений в СЛС-образце после низкочастотной виброобработки.

4 СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА Co-Cr-Mo, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ СЛС

Сплавы Co-Cr-Mo более 70 лет успешно используются в медицине как ортопедические имплантаты благодаря их высокой биосовместимости, хорошей комбинации прочности и сопротивления усталостному разрушению, низкой скорости ползучести и высокому сопротивлению коррозии [164]. Другим направлением применения этого сплава в медицине является стоматология, в частности, сплав Co-Cr-Mo служит материалом для изготовления зубных протезов [114]. Этот сплав устойчив в агрессивной среде ротовой полости, а его высокая прочность и износостойкость служат залогом хорошего качества и долговечности зубопротезных конструкций [165]. Обнаружено, что сплавы Co-Cr-Mo, полученные методом селективного лазерного сплавления, обладают специфической микроструктурой, определяющей их механические свойства [166].

Механические свойства СЛС-сплавов Co-Cr-Mo зависят не только от химического состава использованного порошка, но также от условий получения и ориентации образца к направлению роста при его синтезе [114]. Аналогичная зависимость была обнаружена в СЛС титановых сплавах и сталях [A5]. Необходимо учитывать особенности метода селективного лазерного сплавления и их влияние на механические свойства полученных сплавов [26]. Основной проблемой СЛС-сплавов на основе Co-Cr-Mo на сегодня является получение материалов с низкой дефектностью и высокими механическими свойствами [167]. Присутствие тугоплавкого молибдена в составе исходного порошка в большинстве случаев приводит к формированию непроплавленных порошинок или пор в СЛС-материале, которые служат концентраторами напряжений и провоцируют быстрое разрушение изделия [114]. Плотность СЛС-сплава Co-Cr-Mo очень сильно зависит от параметров процесса сплавления. Максимальная плотность СЛС-сплава Co-Cr-Mo по литературным данным составила 99.8% [167].

Целью данной главы являлось изучение микроструктуры и механических характеристик (твердость при наноиндентировании и модуль упругости) сплава Co-Cr-Mo, полученного методом селективного лазерного сплавления.

В данной главе представлены результаты, опубликованные в статье [A8].

4.1 Структура СЛС-сплава Co-Cr-Mo

Как было рассмотрено в литературном обзоре, в структуре Co-Cr-Mo сплавов присутствуют две основные фазы: ГЦК γ -фазы и ГПУ ϵ -фазы [77]. Кроме того могут присутствовать карбиды хрома и молибдена. Количество и состав карбидов зависит от химического состава сплава Co-Cr-Mo и определяет его трибологические свойства [91]. В сплавах Co-Cr-Mo температура полиморфного превращения ГЦК \rightarrow ГПУ составляет 970 $^{\circ}$ C [92]. Переход в этих сплавах от ГЦК-фазы к ГПУ-фазе очень медленный из-за низкой величины химической движущей силы выше данной температуры, таким образом, метастабильная γ -фаза становится доминирующей [92]. Образование ГПУ ϵ -фазы происходит по мартенситному механизму.

Для исследования были взяты образцы из сплава Co-Cr-Mo, изготовленные методом дуговой плавки в атмосфере гелия и методом СЛС, и образцы после отжига. Был проведен стандартный для образцов, полученных обычными способами литья, отжиг при 1150 $^{\circ}$ C 30 минут в вакууме с последующим охлаждением с печью. В качестве эталонного образца для сравнения был взят литой сплав после отжига. Измеренная плотность полученных образцов составила 8,22 г/см 3 – для литого и 8,25 г/см 3 – для СЛС. В сравнении с плотностью сплава ASTM F1537 (8,29 г/см 3) [168] полученная плотность составляет 99,1% для литого и 99,6% – для СЛС-образца.

Результаты рентгеноструктурного анализа исследованных образцов представлены на рисунке 4.1. Представлен диапазон углов, в котором наблюдаются самые сильные линии ГЦК- и ГПУ-фаз.

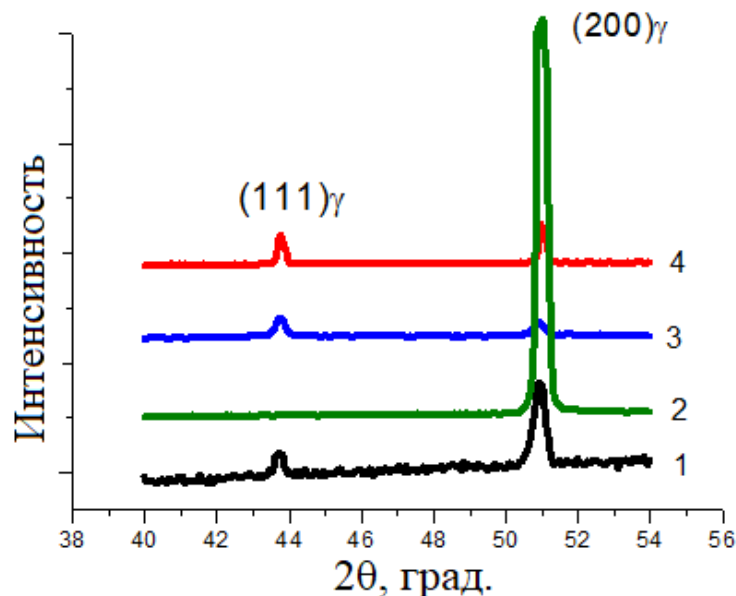


Рисунок 4.1 – Дифрактограммы исследованного сплава Co-Cr-Mo:

1) литой; 2) отожженный литой; 3) СЛС; 4) отожженный СЛС

Как видно на рисунке 4.1, независимо от метода получения сплав является однофазным (ГЦК γ -фаза) как в исходном состоянии, так и после отжига. При этом отмечается наличие ростовой кубической текстуры в литом сплаве по изменению интенсивности дифракционных линий после отжига (в общем случае для ГЦК самая сильная линия (111)). Дополнительных линий от интерметаллидных фаз (типа Co_2Cr_3) или карбидов, которые могли бы образоваться в этих сплавах, не обнаружено.

Значение параметра решетки a γ -фазы в исследованных образцах в зависимости от способа получения и термообработки представлены в таблице 4.1. Параметр ГЦК-кристаллической решетки был рассчитан по линии (311). Степень легированности меняется в твердом растворе после высокоскоростной закалки.

Таблица 4.1 – Параметры кристаллической решетки ГЦК γ -фазы исследованных образцов

	Литой	Литой (отжиг)	СЛС	СЛС (отжиг)
a , нм $\pm 0,0002$	0,3581	0,3549	0,3556	0,3568

В отличие от литого сплава, в котором обнаружены крупные зерна миллиметровых размеров, микроструктура СЛС-сплава имеет мелкокристаллическое строение (рисунок 4.2).

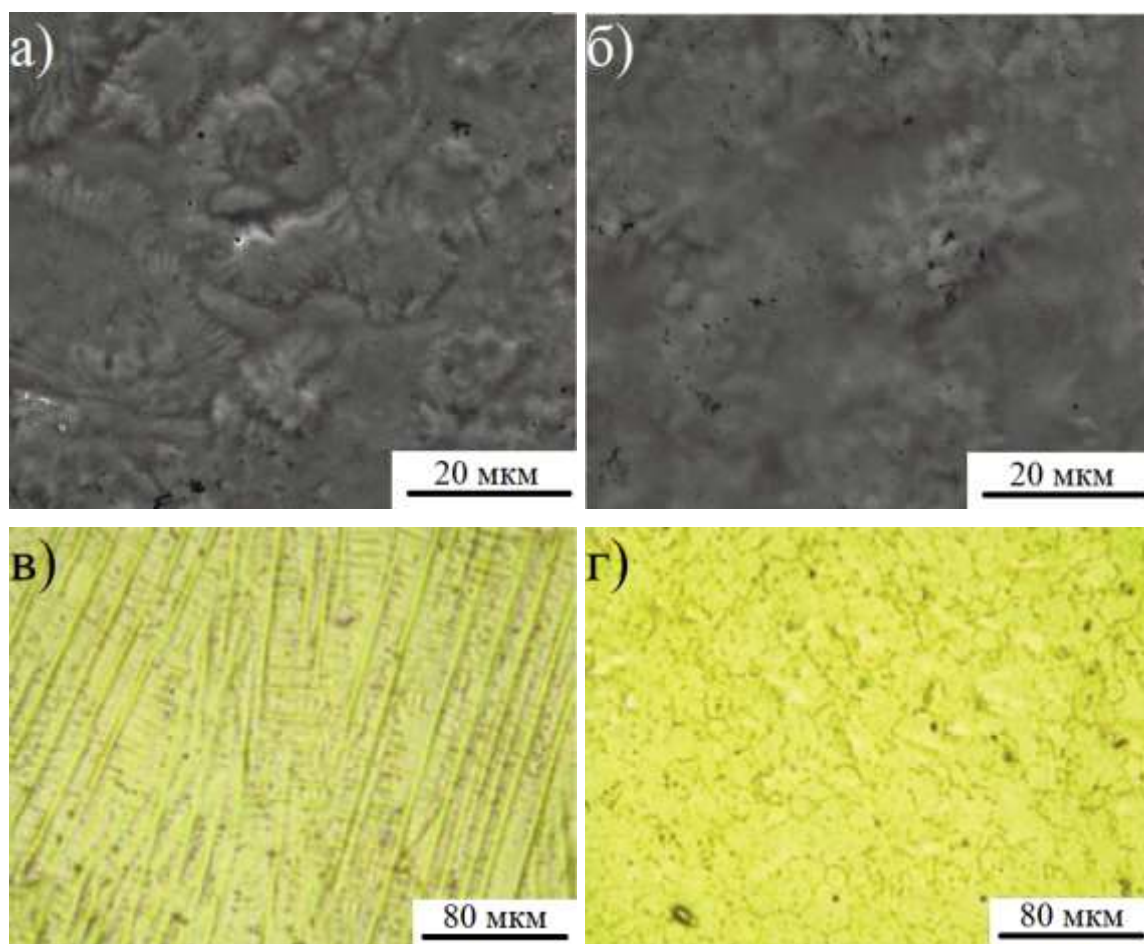


Рисунок 4.2 – Микроструктура сплава Co-Cr-Mo: а) литой; б) СЛС; в) отожженный литой, г) отожженный СЛС; а, б – РЭМ; в, г – оптическая металлография

Дендритную структуру сплава, полученного дуговой плавкой, и СЛС-сплава видно на рисунке 4.2а-б. После релаксационного отжига в литом сплаве дендритная структура сохраняется (рисунок 4.2в). Размер зерен в отожженном СЛС-сплаве составляет 10-20 мкм (рисунок 4.2г).

Результаты химического микроанализа сплавов в исходном состоянии (литом и СЛС) по данным РЭМ приведены в таблице 4.2. Средний химический состав по образцу определяли по 10 точкам.

Таблица 4.2 – Химический состав образцов, масс. %

Состояние	Co	Cr	Mo	Si	Mn	Fe
Литое	66,16	27,25	4,45	0,38	0,75	1,01
СЛС	62,75	27,26	7,39	0,51	0,85	1,23

В литом образце наблюдаются области, обогащенные и обедненные молибденом вследствие дендритной ликвации. В результате в литом образце ниже среднее содержание

молибдена и выше кобальта по сравнению с СЛС-образцом. При исследовании литого образца методами РЭМ были обнаружены крупные (~2 мкм) частицы, обогащенные молибденом. Пористость, оцененная по данным РЭМ, в литом образце оказалась выше, чем в образце, изготовленном СЛС.

Структура ГЦК γ -фазы, содержащей двойники, наблюдается в литом сплаве (рисунок 4.3).

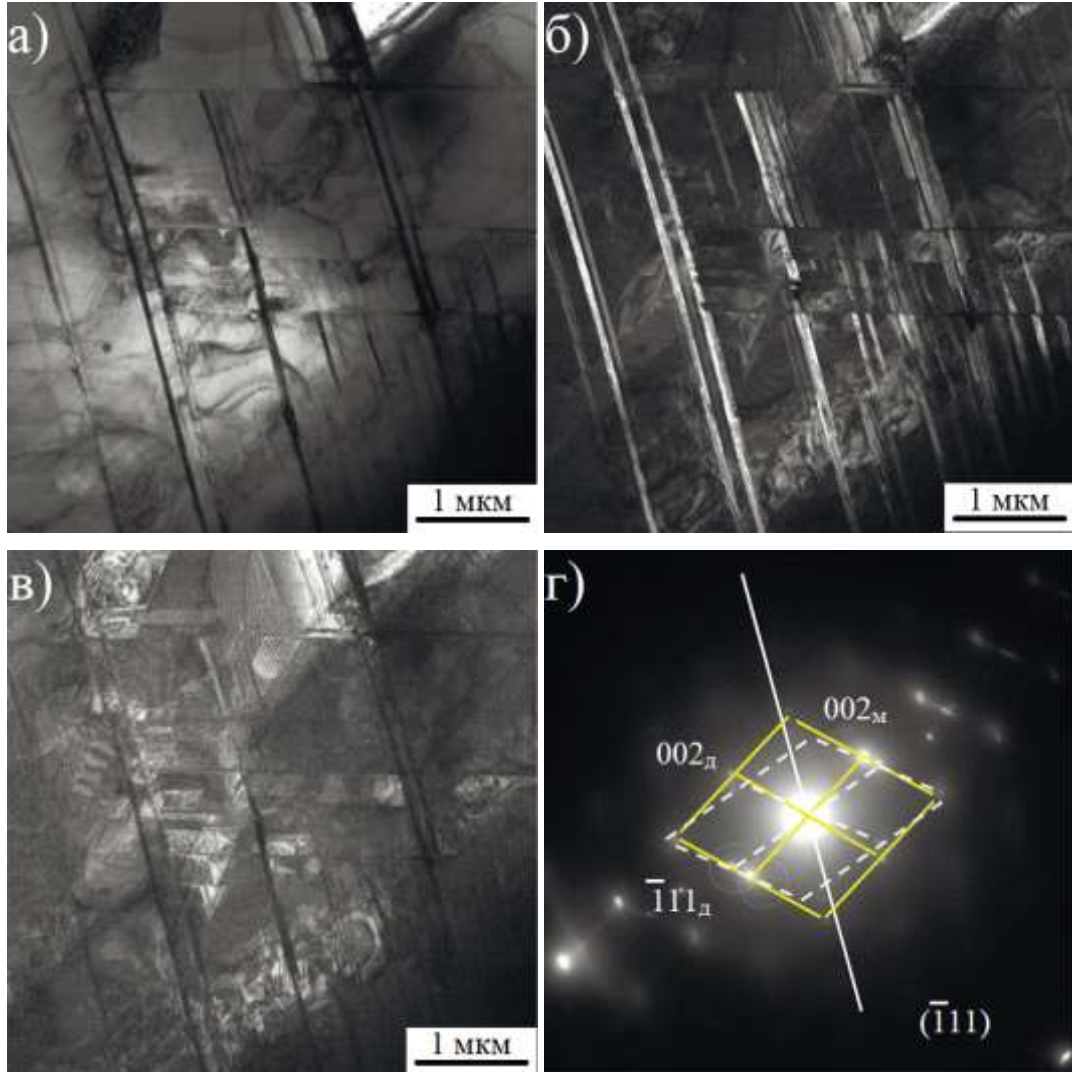


Рисунок 4.3 – Микроструктура литого сплава Co-Cr-Mo, ПЭМ: а) светлопольное изображение; б) темнопольное изображение в рефлексе двойника; в) темнопольное изображение в рефлексе матрицы; г) соответствующая микроэлектронограмма, ось зоны $[110]$, плоскость двойникования

$(\bar{1}\bar{1}1)$ ГЦК

На рисунке 4.3 представлены темнопольные снимки, полученные в рефлексе двойника и матрицы, плоскость двойникования типа $\{111\}$. Диффузное рассеяние (тяжи) на микроэлектронограммах, полученных с областей с двойниками, сопровождают основные рефлексы, указывая на наличие дефектов упаковки.

После отжига литого образца в структуре эти дефекты остаются (рисунок 4.4).

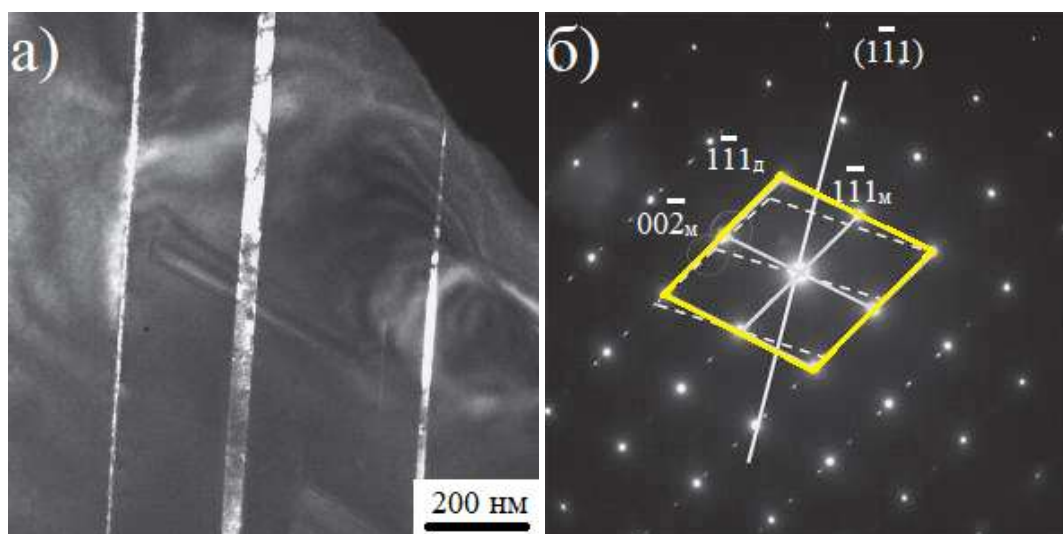


Рисунок 4.4 – Микроструктура литого отожженного сплава Co-Cr-Mo, ПЭМ: а) темнопольное изображение в рефлексе ГЦК-двойника; б) микроэлектроннограмма, ось зоны $[110]_{\text{ГЦК}}$, плоскость двойникования $(\bar{1}11)_{\text{ГЦК}}$, сплошной линией выделена ячейка для матрицы, штрихом – для двойника

Наличие в литом сплаве только ГЦК γ -фазы хорошо согласуется с литературными данными. Проведение релаксационного отжига (1150°C , 30 минут) с последующим медленным охлаждением литого сплава также не приводит к мартенситному переходу ГЦК \rightarrow ГПУ (рисунки 4.1, 4.3–4.4). В полученном методом СЛС-сплаве формирование нестабильной однофазной γ -структуры с большим количеством двойников происходит в процессе его синтеза за счет быстрого теплоотвода окружающим порошком. Такой эффект является специфической особенностью метода селективного лазерного сплавления [26]. В исследованном СЛС-сплаве размер зерна составил 10-20 мкм.

На снимках микроструктуры СЛС-сплава в исходном состоянии можно видеть однофазную γ -область с большим количеством двойников внутри (рисунок 4.5). При этом плотность двойников в мартенситной пластине в этом сплаве выше, чем в литом.

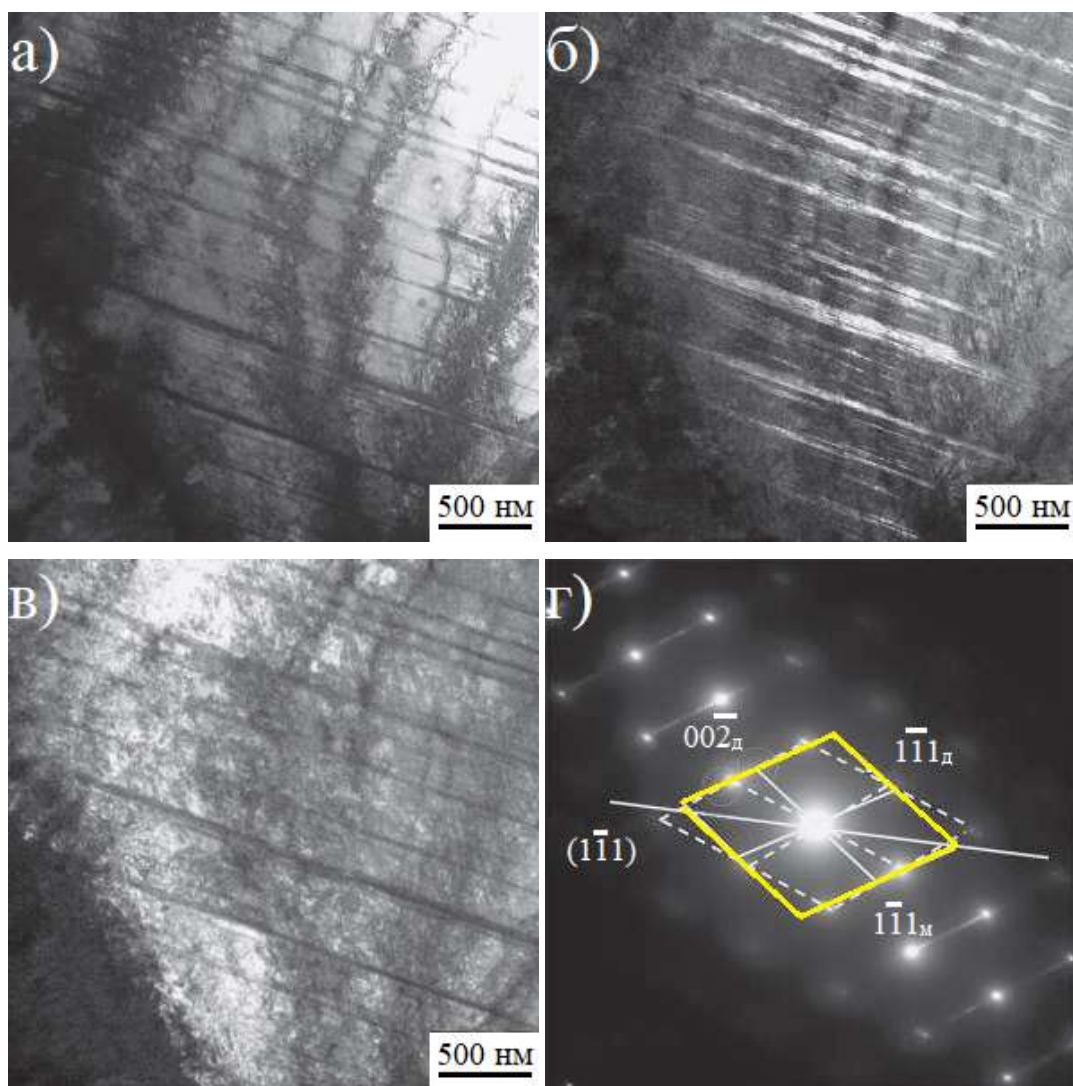


Рисунок 4.5 – Микроструктура СЛС-сплава Co-Cr-Mo, ПЭМ: а) светлопольное изображение; б) темнопольное изображение в рефлексе; в) темнопольное изображение в рефлексе матрицы; г) соответствующая микроэлектроннограмма, ось зоны $[110]_{\gamma}$, сплошной линией выделена ячейка для матрицы, штрихом – для двойника

На микроэлектроннограммах, полученных с областей, содержащих двойники, также можно видеть характерные тяжи (диффузное рассеяние), свидетельствующие о присутствии дефектов упаковки (рисунок 4.5г).

В СЛС-сплаве после отжига обнаружено присутствие двухфазных $\gamma + \varepsilon$ -областей (рисунок 4.6). На микроэлектроннограммах вместо тяжей можно видеть хорошо выраженные рефлексы ГПУ-фазы (рисунок 4.6б).

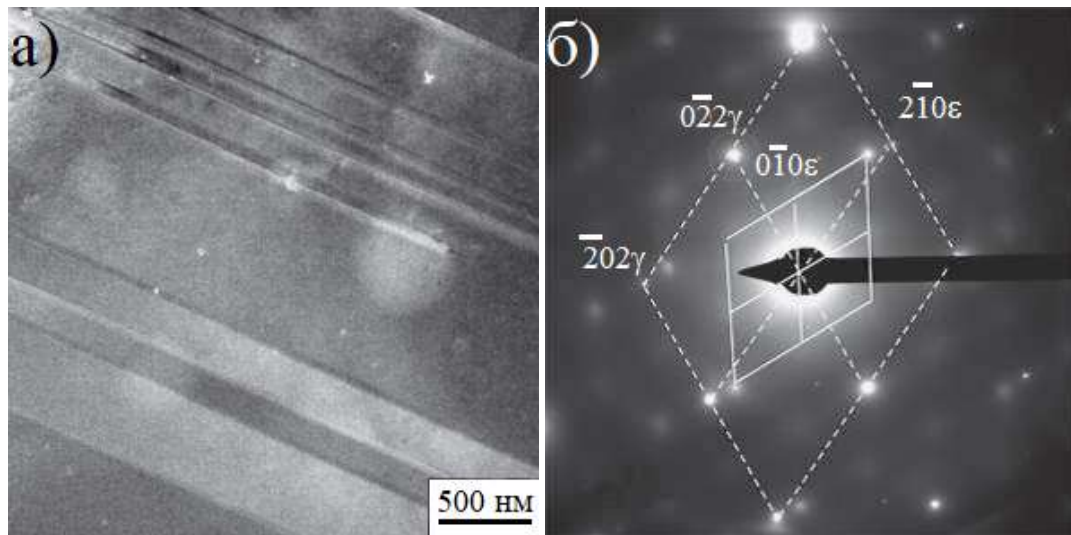


Рисунок 4.6 – Микроструктура отожженного СЛС-сплава Co-Cr-Mo, ПЭМ: а) темнопольное изображение в рефлексе $(2\bar{2}0)\epsilon$; б) микроэлектроннограмма к (а), ось зоны $[001]_{\text{ГПУ}} \parallel [111]_{\text{ГЦК}}$

Ориентационные соотношения между ГЦК- и ГПУ-фазами в этом сплаве соответствуют ориентационным соотношениям Нишияма–Ваасермана [108]. Поскольку присутствие ГПУ ϵ -фазы обнаружено только по данным просвечивающей электронной микроскопии и не обнаружено с помощью рентгеноструктурного анализа, это может означать, что ее содержание в сплаве низкое (менее 5%). Кроме того, во всех исследованных образцах обнаружены мелкие частицы. Размер и количество частиц увеличивается при отжиге. Химический анализ в сканирующем режиме ПЭМ показал, что эти частицы обогащены кремнием. Поскольку те же самые частицы обнаружены и влитом, и в СЛС-сплаве, то их появление, очевидно, не связано с технологией селективного лазерного сплавления. Анализ кристаллической структуры и химического состава частиц будет представлен в отдельной работе.

В СЛС-сплаве, полученном в настоящем исследовании, анализ различных выделений и их химического состава не показал присутствие σ -фазы ни в исходном (СЛС) состоянии, ни после отжига при 1150°C в течение 30 мин. Это может свидетельствовать о том, что данный режим релаксационной термообработки может быть достаточно успешно использован для получения необходимого фазового и структурного состояния изделий из сплава Co-Cr-Mo, полученного методом селективного лазерного сплавления.

4.2 Механические свойства СЛС-сплава Co-Cr-Mo

В таблице 4.3 приведены результаты наноиндентирования исследованных образцов. Повышение твердости СЛС-сплава, по сравнению с литым, обусловлено измельчением структуры, что хорошо согласуется с литературными сведениями.

Таблица 4.3 – Результаты наноидентирования, F=32 мН

	Литой	СЛС	Литой (отжиг)	СЛС (отжиг)
E_{IT} , ГПа	296 ± 6	295 ± 6	295 ± 6	310 ± 6
H_{IT} , ГПа	$4,9 \pm 0,1$	$6,3 \pm 0,1$	$5,1 \pm 0,1$	$5,3 \pm 0,1$
Упругие поверхностные напряжения, МПа	-200 ± 80	1200 ± 480	-	200 ± 80

Величины модуля упругости при наноиндентировании (E_{IT}) литого и СЛС-сплава близки, однако твердость при наноиндентировании (H_{IT}) сильно различается. Взяв за эталонное значение полученную при наноиндентировании твердость в литом отожженном сплаве (H_{IT0}), рассчитали величину остаточных упругих поверхностных напряжений ($\sigma_{ост}$) в образцах как разность между H_{IT} и H_{IT0} [122]. Можно обратить внимание на различие в знаках полученных значений упругих поверхностных напряжений. Для СЛС-образцов $\sigma_{ост}$ имеют положительные значения, что означает присутствие растягивающих напряжений. В литом образце $\sigma_{ост}$ – отрицательные, т.е. присутствуют сжимающие остаточные упругие напряжения. Подобный характер остаточных упругих напряжений был обнаружен нами ранее в образцах Ti-6Al-4V, также полученных методом СЛС [A5]. Проведенный в настоящей работе релаксационный отжиг СЛС-сплава при 1150°C в течение 30 мин способствует снижению внутренних напряжений, что установлено по результатам наноиндентирования (таблица 4.3).

4.1 Выводы к главе 4

При исследовании структуры, фазового состава и механических свойств (модулей упругости и твердости при наноиндентировании) сплава Co-Cr-Mo, полученного методом СЛС и дуговой плавкой в атмосфере гелия, сделаны следующие выводы:

1. Показано, что исходный литой и СЛС-сплав имеют однофазное (ГЦК) нестабильное состояние.
2. В литом образце наблюдаются области, обогащенные и обедненные молибденом вследствие дендритной ликвации.
3. Установлено присутствие ГЦК-двойников в структуре литого сплава Co-Cr-Mo после отжига.
4. В СЛС-сплаве обнаружен высокий уровень поверхностных растягивающих остаточных упругих напряжений. Методом наноиндентирования установлено, что твердость СЛС-сплава выше, чем литого.
5. Показано, что отжиг СЛС-сплава приводит к мартенситному $\gamma \rightarrow \epsilon$ превращению. Выбранный режим релаксационного отжига вызывает формирование двухфазного состояния, соответствующего фазовой диаграмме.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Установлены причины образования неравновесных состояний в мелкокристаллических медицинских материалах на основе кобальта и титана, изготовленных методом селективного лазерного сплавления. Показано, что циклический нагрев образца в процессе его синтеза методом селективного лазерного сплавления и высокая скорость охлаждения обуславливают формирование неравновесных структур в сплавах Ti-6Al-4V и Co-Cr-Mo. Обнаружено присутствие ростовой текстуры в СЛС-сплаве, которая связана с природой аддитивного (послойного) способа его синтеза в 3D лазерном принтере: многократный нагрев и высокая скорость охлаждения зоны расплава. Обнаружен мартенситный текстурно-фазовый переход в процессе лазерного сплавления сплава Ti-6Al-4V, обусловленный протеканием прямого мартенситного $\beta_{001} \rightarrow \alpha'$ превращения.
2. Показано, что в исследованных материалах в результате лазерного сплавления возникают высокие внутренние напряжения, приводящие к формированию планарных дефектов и мартенситных структур. В сплаве Ti-6Al-4V обнаружен мартенсит двух типов с разной степенью обогащения легирующим элементом (V) и разной кристаллической решеткой: α' (ГПУ) и α'' (орторомбическая). В СЛС-сплаве Ti-6Al-4V наблюдаются ГПУ-двойники растяжения $\{10\bar{1}2\} \langle \bar{1}011 \rangle$, а в СЛС-сплаве Co-Cr-Mo обнаружено образование ГЦК двойников с плоскостью двойникования $\{111\}$.
3. Установлено влияние геометрии построения при послойном (аддитивном) нанесение порошка методом селективного лазерного сплавления на формирование структуры и механические свойства в сплаве Ti-6Al-4V. Присутствующие в СЛС-сплаве Ti-6Al-4V растягивающие макро- и микронапряжения, зависят от формы и ориентации образца в 3D-принтере. Минимальные остаточные макронапряжения обнаружены в вертикальном образце, максимальные остаточные макронапряжения – в горизонтальном образце.
4. Обнаружено, что содержание кислорода и азота в СЛС-образцах Ti-6Al-4V, полученных в двух различных научных центрах (России и ЮАР), соответствует содержанию в исходном порошке и находится в пределах допустимого диапазона для титановых сплавов медицинского назначения. Полученные результаты показывают, что использованный режим работы принтера EOSINT M280 обеспечивает точное воспроизведения химического состава медицинского сплава Ti-6Al-4V.
5. Показано различие физических процессов протекающих в мелкокристаллических: СЛС-сплаве Ti-6Al-4V и литом сплаве Ti-6Al-4V, подвергнутом обработке винтовой экструзией

и винтовым прессованием; которые проявляются в уровне остаточных упругих напряжений. В образцах Ti-6Al-4V после винтовой экструзии присутствуют остаточные сжимающие напряжения, связанные с неравномерной объемной пластической деформацией. В СЛС-образце обнаружены остаточные растягивающие напряжения, возникшие как за счет фазового (мартенситного) превращения, так и за счет термической деформации при лазерном изготовлении.

6. Разработаны основы методики изготовления Ti-6Al-4V и Co-Cr-Mo сплавов методом селективного лазерного сплавления, в которую входят определение технологических параметров работы 3D-принтера EOSINT M280 и режимов постобработки образцов:
 - Параметры процесса изготовления для сплава Ti-6Al-4V: мощность лазера 170 Вт, скорость сканирования 1,2 м/с, толщина порошкового слоя 30 мкм, расстояние между полосами сканирования 100 мкм. Рекомендован двухступенчатый отжиг: при 1050°C, 30 мин (охлаждение с печью) и последующий при 700°C, 2ч (охлаждение с печью).
 - Для СЛС-сплава Co-Cr-Mo может быть использован стандартный отжиг при 1150°C, 30 мин, охлаждение с печью.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

АТ – аддитивные технологии;

SLM Solutions – компания-разработчик СЛС-технологии и производитель АТ-машин (Германия);

DMLS– Direct metal laser sintering, непосредственный лазерный синтез из металла (порошкового), наименование АТ, разработанной компанией EOS (Германия);

EOS – Electro Optical Systems GmbH, компания-производитель АТ-машин (Германия) ;

ASTM (International) – American Society for Testing and Materials, организация в США, которая занимается разработкой технических стандартов для широкого спектра материалов, изделий, систем и услуг, в частности и в области аддитивных технологий;

EBM – Electron Beam Melting, аббревиатура название аддитивного процесса, в котором сплавление модельного материала производят посредством электронного луча (компании Arcam, Sciaky);

СЛС – селективное лазерное сплавление;

ЭЛС –электронно-лучевое сплавление;

ГПУ – гексагональная плотноупакованная решетка;

ОЦК– объемно-центрированная кубическая решетка;

ГЦК –гранецентрированнаякубическая решетка;

ИПД – интенсивная пластическая деформация;

ВЭ – винтовая экструзия;

КОП – кручения, осадки, прессования;

ВП – винтовое прессование;

РЭМ –растровая электронная микроскопия;

ПЭМ –просвечивающая электронная микроскопия;

РСА –рентгеноструктурный анализ;

ПЭМВР – просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения;

ОБПФ –области двойника с обратным быстрым преобразованием Фурье;

АЗТ – атомно-зондовая томография;

НН – нормаль к плоскости прокатки;

НП – направление прокатки;

ПН – поперечное направления.

БЛАГОДАРНОСТИ

Хотелось бы выразить слова благодарности тем, кто внёс вклад в эту работу и поддерживал меня на протяжении всего периода обучения в аспирантуре.

Я благодарю научного руководителя доктора физико-математических наук Казанцеву Наталию Васильевну за предложенную тему, заинтересованность в моём обучении и развитии, за большую помощь в работе над диссертацией и подготовке её к защите.

Выражаю глубокую признательность сотрудникам ИФМ УрО РАН:

к.т.н. Давыдову Д.И., с.н.с. Виноградовой Н.И., к.т.н. Егоровой Л.Ю. за проведение аттестации образцов и за неоценимый вклад в мое обучение и оказанную помощь, д.т.н. Дегтяреву М.В. за консультации касательно диссертационной работы и помощь при ее оформлении, к.ф.-м.н. Пацелову А.М. за проведение рентгеноструктурных измерений, к.ф.-м.н. Завалишину В.А. за проведение механических испытаний, к.ф.-м.н. Куренных Т.Е. за проведение испытания для определение концентрации кислорода в образцах, н.с. Николаевой Н.В. за помощь проведения исследований методом РЭМ.

Также автор благодарит к.т.н. Фефелова А.С. и директора ИВЦ «Региональный инжиниринговый центр» Меркушева А.Г. за предоставленные СЛС-образцы, ведущего специалиста ИВЦ «Региональный инжиниринговый центр» Плотникова М.С. за изготовление СЛС-образцов, директора научной производственной фирмы «Рутений» к.т.н. Волкова А.Е. за предоставленные образцы из промышленного прутка Ti-6Al-4V после обработки методом винтового прессования, профессора УрГУПС д.т.н. Румянцева С.А. за проведение вибрационных испытаний.

Всем Вам большое Спасибо!

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

- A1. Oxygen and nitrogen concentrations in the Ti-6Al-4V alloy manufactured by direct metal laser sintering (DMLS) process / N. Kazantseva, P. Krakhmalev, I. Yadroitsev, A. Fefelov, A. Merkushev, M. Ilyinikh, N. Vinogradova, I. Ezhov, T. Kurennykh // *Materials Letters*. – 2017. – Vol. 209. – P. 311–314.
- A2. Двойники в сплаве Ti-6Al-4V после селективного лазерного сплавления / Н.В. Казанцева, П.В. Крахмалев, Г. Фредрикссон, Н.И. Виноградова, И.А. Ядройцев, И.В. Ежов // *Титан*. – 2017. – №2. – С. 8–15.
- A3. Texture and Twinning in Selective Laser Melting Ti-6Al-4V Alloys / N. Kazantseva, P. Krakhmalev, I. Yadroitsev, A. Fefelov, N. Vinogradova, I. Ezhov, & T. Kurennykh // *Materials and Metallurgical Engineering*. – 2017. – Vol. 11, no. 11. – 4 p.
- A4. Martensitic transformations in Ti-6Al-4V (ELI) alloy manufactured by 3D Printing / N. Kazantseva, P. Krakhmalev, M. Thuvander, I. Yadroitsev, N. Vinogradova, I. Ezhov // *Materials Characterization*. – 2018. – Vol. 146. –P. 101–112.
- A5. Влияние геометрии построения образца в методе селективного лазерного сплавления на микроструктуру и прочностные характеристики сплава Ti-6Al-4V / Н.В. Казанцева, И.В. Ежов, Н.И. Виноградова, М.В. Ильиных, А.С. Фефелов, Д.И. Давыдов, О.А. Оленева, М.С. Карабаналов // *Физика металлов и металловедение*. – 2018. – Т. 119. – С. 1138–1147.
- A6. Comparative analysis of the structure and internal stress in Ti-6Al-4V alloys manufactured by 3D printing and processing with screw extrusion / N. Kazantseva, I. Ezhov, N. Vinogradova, D. Davidov, A. Fefelov, A. Merkushev, M. Ilyinikh, A. Volkov. // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2018. – Vol. 1115. –P. 1–7.
- A7. Structure of 3D Printed Ti-6Al-4V Alloy after Low-frequency Processing / N. Kazantseva, S. Rumyantsev, A. Merkushev, I. Ezhov, D. Davydov, N. Vinogradova // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2019. – Vol. 1172. –P. 12084–12088.
- A8. Анализ структуры и механических свойств сплава CoCrMo, полученного методом 3D печати / Н.В. Казанцева, И.В. Ежов, Д.И. Давыдов, А.Г. Меркушев // *Физика металлов и металловедение*. – 2019. – Т. 120. – С. 1271–1278.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yadroitsev I. Surface morphology in selective laser melting of metal powders / I. Yadroitsev, I. Smurov // *Physics Procedia*. – 2011. – Vol. 12, Part A. – P. 264–270.
2. Niinomi M. *Advances in Metallic Biomaterials: Tissues, Materials and Biological Reactions* / M. Niinomi, T. Narushima, M. Nakai. – Berlin: Springer. Third edition, 2015. – 348 p.
3. Довбыш В. М. Аддитивные технологии и изделия из металла / В. М. Довбыш, П. В. Забеднов, М. А. Зленко / Библиотечка литейщика. – 2014. – №9. – С. 14–71.
4. ГОСТ Р 57558-2017/ISO/ASTM 52900:2015. Аддитивные технологические процессы. Базовые принципы. Термины и определения. – Введ. 01.12.2017. – М.: Стандартинформ, 2018. – Часть 1, 29 с.
5. Development and mechanical characterization of porous titanium bone substitutes / A. Barbas, A.S. Bonnet, P. Lipinski, R. Pesci, G. Dubois // *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. – 2012. – Vol. 9. – P. 34–44.
6. Niinomi M. Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods / M. Niinomi // *Science and Technology of Advanced Materials*. – 2003. – Vol. 4, issue 5. – P. 445–454.
7. Hermawan H. Metals for biomedical applications / H. Hermawan, D. Ramdan, J. R. Djuansjah // *Intech Open Access Publisher*. – 2011. – P. 411–430.
8. Mohammed M.T. Beta titanium alloys: the lowest elastic modulus for biomedical applications: a review / M.T. Mohammed, Z.A. Khan, A.N. Siddiquee // *International Journal of Chemical Molecular Nuclear Material Metallurgy Engineering*. – 2014. – Vol. 8, no. 8. – P. 788–793.
9. Simske, S.J. Porous materials for bone engineering / S. J. Simske, R. A. Ayers, T. A. Bateman // *In Materials science forum*. – 1997. – Vol. 250. – P. 151–182.
10. Пористый титан для биоимплантатов / И.Ш. Трахтенберг, А.П. Рубштейн, А.Б. Борисов, А.Б. Владимиров, В.И. Новожинов, В.А. Мухачев // *Журнал функциональных материалов*. – 2007. – Т. 1. – С. 426–429.
11. Механические свойства и структура системы пор титана, полученного спеканием компактированной губки / И.Ш. Трахтенберг, А.Б. Борисов, В.И. Новожинов, А.П. Рубштейн, А.Б. Владимиров, А.В. Осипенко, В.А. Мухачев, Э.Б. Макарова. // *Физика металлов и металловедение*. – 2008. – Т. 105. – С. 99–104.
12. The effect of pore geometry on the in vitro biological behavior of human periosteum-derived cells seeded on selective laser-melted Ti6Al4V bone scaffolds / S. Van Bael, Y.C. Chai, S. Truscetto, M. Moesen, G. Kerckhofs, H. Van Oosterwyck, J.P. Kruth, J. Schrooten // *Acta Biomaterialia*. – 2012. – Vol. 8, issue 7. – P. 2824–2834.

13. Next-generation biomedical implants using additive manufacturing of complex, cellular and functional mesh arrays / L.E. Murr, S.M. Gaytan, F. Medina, H. Lopez, E. Martinez, B.I. Machado, D.H. Hernandez, L. Martinez, M.I. Lopez, R.B. Wicker, J. Bracke // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. – 2010. – Vol. 368, issue 1917. – P. 1999–2032.
14. Microstructure and mechanical behavior of Ti 6Al 4V produced by rapid-layer manufacturing, for biomedical applications / L.E. Murr, S.A. Quinones, S.M. Gaytan, M.I. Lopez, A. Rodela, E.Y. Martinez, D.H. Hernandez, E. Martinez, F. Medina, R.B. Wicker // *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. – 2009. – Vol. 2, issue 1. – P. 20–32.
15. Direct laser metal sintering as a new approach to fabrication of an isoelastic functionally graded material for manufacture of porous titanium dental implants / T. Traini, C. Mangano, R.L. Sammons, F. Mangano, A. Macchi, A. Piattelli // *Dental Materials*. – 2008. – Vol. 24, issue 11. – P. 1525–1533.
16. Dental root implants produced by the combined selective laser sintering/melting of titanium powders / N.K. Tolochko, V.V. Savich, T. Laoui, L. Froyen, G. Onofrio, E. Signorelli, V.I. Titov // *Journal of Materials Design and Applications*. – 2002. – Vol. 216, issue 4. – P. 267–270.
17. Direct metal laser sintering titanium dental implants: a review of the current literature / F. Mangano, L. Chambrone, R. Van Noort, C. Miller, P. Hatton, C. Mangano // *International Journal of Biomaterials*. – 2014. – Vol. 2014. – 11 p.
18. Youssef S. Physico-mechanical properties and prosthodontic applications of Co-Cr dental alloys: a review of the literature / S. Youssef, Al. Jabbari // *Journal of Advanced Prosthodontics*. – 2014. – Vol. 6, issue 2. – P. 138–145.
19. Modern trends in the development of the technologies for production of dental constructions / T. Dikova, D. Dzhendov, M. Simov, I. Katreva-Bozukova, S. Angelova, D. Pavlova, M. Abadzhiev, T. Tonchev // *Journal of IMAB*. – 2015. – Vol. 21, issue 4. – P. 974–981.
20. Mechanical Properties of Dental Co-Cr Alloys Fabricated via Casting and Selective Laser Melting / N.A. Dolgov, Ts. Dikova, D. Dzhendov, D. Pavlova, M. Simov // *Materials Science. Non-Equilibrium Phase Transformations*. – 2016. – Vol. 2, issue 3. – P. 3–7.
21. Additive manufactured porous titanium structures: Through-process quantification of pore and strut networks / T.B. Kim, S. Yue, Z. Zhang, E. Jones, J.R. Jones, P.D. Lee // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2014. – Vol. 214, issue 11. – P. 2706–2715.
22. Manufacturing of fine-structured 3D porous filter elements by selective laser melting / I. Yadroitsev, I. Shishkovsky, P. Bertrand, I. Smurov // *Applied Surface Science*. – 2009. – Vol. 255, issue 10. – P. 5523–5527.

23. Additively manufactured 3D porous Ti-6Al-4V constructs mimic trabecular bone structure and regulate osteoblast proliferation, differentiation and local factor production in a porosity and surface roughness dependent manner / A. Cheng, A. Humayun, D.J. Cohen, B.D. Boyan, Z. Schwartz // *Biofabrication*. – 2014. – Vol. 6, no. 4. – 12 p.
24. Osteoinduction of porous Ti implants with a channel structure fabricated by selective laser melting / A. Fukuda, M. Takemoto, T. Saito, S. Fujibayashi, M. Neo, D.K. Pattanayak, T. Matsushita, K. Sasaki, N. Nishida, T. Kokubo, T. Nakamura // *Acta Biomaterialia*. – 2011. – Vol. 7, issue 5. – P. 2327–2336.
25. Zyl I. Residual stress in Ti6Al4V objects produced by direct metal laser sintering / I. Zyl, I. Yadroitsava, I. Yadroitsev // *South African Journal of Industrial Engineering*. – 2016. – Vol. 27, issue 4. – P. 134–141.
26. Kazantseva N. Main factors affecting the structure and properties of titanium and cobalt alloys manufactured by the 3D printing // *IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series*. – Tomsk, Russia: 3rd International Conference on New Materials and High Technologies (3rd NMHT), 2018. – Vol. 1115. – 6 p.
27. Effects of processing parameters on microstructure and mechanical property of selective laser melted Ti6Al4V / B. Song, S. Dong, B. Zhang, H. Liao, C. Coddet // *Materials & Design*. – 2012. – Vol. 35. – P. 120–125.
28. Yadroitsev I. Parametric analysis of the selective laser melting process / I. Yadroitsev, P. Bertrand, I. Smurov // *Applied Surface Science*. – 2007. – Vol. 253, no. 19. – P. 8064–8069.
29. Standard: NISTIR No. 8036. Measurement Science Needs for Real-time Control of Additive Manufacturing Powder Bed Fusion Processes / M. Mani, A. Donmez, S. Feng, S. Moylan, R. Fesperman. – Gaithersburg, MD.: National Institute of Standards and Technology, 2015. – 50 p.
30. A study of the microstructural evolution during selective laser melting of Ti 6Al 4V / L. Thijs, F. Verhaeghe, T. Craeghs, J. Van Humbeeck, J.P. Kruth // *Acta Materialia*. – 2010. – Vol. 58, issue 9. – P. 3303–3312.
31. Effect of scan pattern on the microstructural evolution of inconel 625 during selective laser melting / M.A. Anam, J.J.S. Dilip, D. Pal, B. Stucker // *Proceedings of 25th Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium*. – Austin, Texas: Materials Science, 2014. – P. 363–376.
32. Part and material properties in selective laser melting of metals / J.P. Kruth, M. Badrossamay, E. Yasa, J. Deckers, L. Thijs, J. Van Humbeeck // *In Proceedings of the 16th International Symposium on Electromachining*. – Shanghai, China: Shanghai Jiao Tong Univ. Press., 2010. – P. 3–14.

33. Effect of molten pool boundaries on the mechanical properties of selective laser melting parts / W. Shifeng, L. Shuai, W. Qingsong, C. Yan, Z. Sheng, S. Yusheng // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2014. – Vol. 214, issue 11. – P. 2660–2667.
34. The Influence of Processing Parameters on the Mechanical Properties of SLM Parts / P. Hanzl, M. Zetek, T. Bakša, T. Kroupa // *Procedia Engineering*. – 2015. – Vol. 100. – P. 1405–1413.
35. Knowles C.R. The effect of heat treatment on the residual stress levels within direct metal laser sintered Ti-6Al-4V as measured using the hole-drilling strain gauge method / C.R. Knowles, T.H. Becker, R.B. Tait // *Proceedings of the 13th International conference Rapid Product Development Association of South Africa*. – Sun City, South Africa: Materials Science, 2012. – P. 1–10.
36. Leyens C. Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications / ed. by C. Leyens, M. Peters. – Wiley-VCH, 2003. – 513 p.
37. Lütjering G. Titanium / ed. by G. Lütjering, J.C. Williams. – Berlin: Springer-Verlag, 2007. – 449 p.
38. Baker H. Alloy Phase Diagrams / ed. by H. Baker. – USA, Materials Park: ASM Handbook. – Vol. 3, 1992 – 522 p.
39. Thermodynamic Activities in the Alloys of the Ti-Al System / M. Eckert, L. Bencze, D. Kath, H. Nickel, K. Hilpert // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* – 1996. – Vol. 100, issue 4. – P. 418–424.
40. Matthew J. Titanium: a technical guide / J. Matthew, Jr. Donachie. – USA, Materials Park: ASM International. 2nd edition, 2000. – 217p.
41. Collings E. W. Materials Properties Handbook: Titanium Alloys / ed. by E.W. Collings, R. Boyer, G. Welsch. – USA, Materials Park: ASM International. 1st edition, 1994. – 1169 p.
42. Ильин А.А. ТИТАНОВЫЕ СПЛАВЫ. Состав, структура, свойства / под ред. А.А. Ильина, Б.А. Колачѐва, И.С. Полькина. – М.: ВИЛС-МАТИ, 2009. – 520 с.
43. Wielewski E. On the correlation between macrozones and twinning in Ti-6Al-4V at very high strain rates / E. Wielewski, C.R. Siviour, N. Petrinic // *Scr. Mater.* – 2012. – Vol. 67. – P. 229–232.
44. α'' martensitic twinning in alpha+beta Ti-3.5Al-4.5Mo titanium alloy / C. Li, G. Li, Yi Yang, M. Varlioglu, Ke Yang // *J. Metall.* – 2011. – Vol. 2011. – 5p.
45. Boyer R. Materials Properties Handbook: Titanium Alloys / ed. by R. Boyer, E.W. Collings, G. Welsch. – USA, Materials Park: ASM International. 2nd edition, 1998. – 381 p.
46. Ming Yan. An Overview of Densification, Microstructure and Mechanical Property of Additively Manufactured Ti-6Al-4V – Comparison among Selective Laser Melting, Electron Beam Melting, Laser Metal Deposition and Selective Laser Sintering, and with Conventional Powder / Yan Ming, Yu Peng. – Saveetha University, India: *Sintering Techniques of Materials*, Ch.5, 2015. – P. 77–106.

47. Колачев Б. А. *Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов: Учебное пособие для вузов по специальности "Металловедение, оборудование и технология термической обработки металлов"* / Б. А. Колачев, В. А. Ливанов, В. И. Елагин. – Москва: Металлургия, 1972. – 480 с.
48. Williams J.C. Tempering behavior of orthorhombic martensite in titanium alloys / J.C. Williams, B.S. Hickman // *Metallurgical Transactions*. – 1970. – Vol. 1, issue 9. – P. 2648–2650.
49. Chai Y.M. Interfacial defects in Ti–Nb shape memory alloys / Y.M. Chai, H.Y. Kim, H. Hosoda, S. Miyazaki // *Acta Materialia*. – 2008. – Vol. 56, issue 13. – P. 3088–3097.
50. Moffat D.L. The competition between martensite and omega in quenched Ti-Nb alloys / D.L. Moffat, D.C. Larbeliestier // *Metallurgical Transactions A*. – 1988. – Vol. 19, issue 7. – P. 1677–1686.
51. Ahmed T. Martensitic transformations in Ti-(16–26 at%) Nb alloys / T. Ahmed, H.J. Rack, J. // *Journal of Materials Science*. – 1996. – Vol. 31, issue 16. – P. 4267–4276.
52. Simonelli M. Further understanding of Ti-6Al-4V selective laser melting using texture analysis / M. Simonelli, Y.Y. Tse, C. Tuck // *J. Phys. Conf. Ser.* – 2012. – Vol. 371. – P. 480–491.
53. Tan X.P. Revealing martensitic transformation and α/β interface evolution in electron beam melting three-dimensional-printed Ti-6Al-4V / X.P. Tan, et al., // *Scientific Reports*. – 2016. – Vol. 6, no. 26039). – 10 p.
54. Deformation behavior and microstructure of Ti6Al4V manufactured by SLM / P. Krakhmalev, G. Fredriksson, I. Yadroitsava, N. Kazantseva, A. du Plessis, I. Yadroitsev // *Physics Procedia*. – 2016. – Vol. 83. – P. 778–788.
55. Microstructure and mechanical properties of high strength two-phase titanium alloys. / J. Sieniawski, W. Ziaja, K. Kubiak, M. Motyka. – Poland: Titanium Alloys-Advances in Properties Control, 2013. – P. 69–80.
56. Lütjering G. Property optimization through microstructural control in titanium and aluminum alloys / G. Lütjering // *Materials Science and Engineering: A*. – 1999. – Vol. 263, issue 2. – P. 117–126.
57. Официальный сайт RMI Titanium Company. Titanium Armor [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://titanium.org/resource/resmgr/Technical_Library/RMI_Metallography_brochure.pdf [дата обращения: 28.01.2016].
58. Standard: ASTM F136-13. Standard Specification for Wrought Titanium-6Aluminum-4Vanadium ELI (Extra Low Interstitial) Alloy for Surgical Implant Applications (UNS R56401). – Approved 11.01.2013. – West Conshohocken, PA.: ASTM International, 2013, 5 p.
59. Гусев А.И. *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии*. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. – 416 с.

60. Валиев Р.З. Наноструктурные материалы, полученные методом интенсивной пластической деформации / Р.З. Валиев, И.В. Александров. – М.: Логос, 2000. – 272 с.
61. Винтовая экструзия – процесс накопления деформации / Я.Е. Бейгельзимер, В.Н. Варюхин, Д.В. Орлов, С.Г. Сынков. – Донецк: Фирма ТЕАН, 2003. – 87 с.
62. Столяров В.В. Деформационные методы измельчения структуры / В.В. Столяров // Вестник научно-технического развития. – 2013. – №4 (68). – С. 29–36.
63. Опытнo-промышленная установка винтовой экструзии для проведения маркетинговых исследований объемных наноматериалов / В.Н. Варюхин, Я.Е. Бейгельзимер, С.Г. Сынков, А.В. Решетов, Р.Ю. Кулагин // Металл и литье Украины. – 2010. – № 6. – С. 17–22.
64. Об одном новом подходе к моделированию пластической деформации поликристаллического агрегата / Я.Е. Бейгельзимер, А.В. Спусканюк, В.Н. Варюхин, Б.М. Эфрос // Физика и техника высоких давлений. – 1998. – Т. 8, № 4. – С. 75–84.
65. Кулагин Р.Ю. Моделирование процесса винтовой экструзии / Р.Ю. Кулагин, Я.Е. Бейгельзимер, А.П. Латаев // Обработка металлов давлением. Сборник научных трудов. – 2011. – №2 (27). – С. 19–23.
66. Технологические аспекты процесса винтовой экструзии / С.Г. Сынков, Я.Е. Бейгельзимер, В.Н. Варюхин, А.В. Решетов, А.С. Сынков, Д.В. Орло // Вестн. двигателестроения. – 2006. – № 2. – С. 137–142.
67. Волков А.Е. Деформация сдвигом методом кручения, осадки и прессования / А.Е. Волков // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Metallургия. – 2016. – Т. 16, № 4. – С. 129–139.
68. Патент РФ № 2013129568, 27.06.2013. Способ обратного винтового прессования (ОВП) и всестороннего винтового прессования (ВВП) // Патент России № 2638473 С2. 2017. Бюл. № 35 / Волков А. Е.
69. Residual stress in SLM Ti6Al4V alloy specimens / I. Yadroitsava, S. Grewar, D. Hattingh, I. Yadroitsev // Materials Science Forum. – 2015. – Vol. 828–829. – P. 305–310.
70. Влияние вибрационной обработки на уровень остаточных напряжений и механические характеристики сварных соединений вертикальных цилиндрических резервуаров при их изготовлении и монтаже / Р.А. Гильманшин, В.В. Ерофеев, Р.Г. Шарафиев, В.М. Якупов // Машины и аппараты. – 2015. – Т. 13, № 4. – С. 185–192.
71. Лашенко Г.И. Технологические возможности вибрационной обработки сварных конструкций (Обзор) / Г.И. Лашенко // Автоматическая сварка. – 2016. – № 7 (754). – С. 28–34.
72. Летуновский А.П. Снятие технологических остаточных напряжений в металлоконструкциях низкочастотной виброобработкой / А.П. Летуновский, А.А. Антонов,

- О.И. Стеклов // Заготовительные производства в машиностроении. – 2012. – № 8. – С. 12–16.
73. Антонов А.А. Возможности оценки и снятия остаточных напряжений в трубах больших диаметров / А.А. Антонов, А.П. Летуновский // Экспозиция.Нефть.Газ. – 2018. – № 5 (65). – С. 60–62.
74. Heat treatment of Ti6Al4V produced by Selective Laser Melting: microstructure and mechanical properties / B. Vrancken, L. Thijs, J. P. Kruth, H. J. Van // Journal of Alloys and Compounds. – 2012. – Vol. 541. – P. 177–185.
75. Becker T. Heat treatment of Ti-6Al-4V produced by lasercusing / T. Becker, M. van Rooyen, D. Dimitrov // South African Journal of Industrial Engineering. – 2015. – Vol. 26, issue 2. – P. 93–103.
76. Influence of heat-treatment on selective laser melting products e.g. Ti6Al4V / M. Thöne, S. Leuders, A. Riemer, T. Tröster, H.A. Richard // In Solid Freeform Fabrication Symposium SFF. – Austin, Texas:Solid freeform fabrication proceedings, 2012. – P. 492–498.
77. Characteristic of intermetallic phases in cast dental CoCrMo alloy / M. Podrrez-Radziszewska, K. Haimann, W. Dudzinski, M. Morawska-Soltysik // Archives of Foundry Engineering. – 2010. – Vol. 10, issue 3. – P. 51–59.
78. Kurosu Sh. Effect of sigma phase in Co-29Cr-6Mo alloy on corrosion behavior in saline solution / Sh. Kurosu, N. Nomura, A. Chiba // Materials Transaction. – 2006. – Vol. 47, issue 8. – P. 1961–1964.
79. Experimental Redetermination of the Phase Diagram and Comparison with the Diagram Calculated from the Thermodynamic Data / C. Allibert, C. Bernard, N. Valignat, M. Dombre // J. Less Common Met. – 1978. – Vol. 59. – P. 211–228.
80. Intermediate Phases in Ternary Alloy Systems of Transition Elements / S. Rideout, W. D. Manly, E. L. Kamen, B. S. Lerner, P. A. Beck // JOM: the journal of the Minerals, Metals & Materials Society. – 1951. – Vol. 191, issue 10. – P. 872–876.
81. Darby J.B.Jr. Intermediate Phases in the Cr-Mo-Co System of 1300°C / J.B.Jr. Darby, P.A. Beck // JOM: the journal of the Minerals, Metals & Materials Society. – 1955. – Vol. 7, issue 6. – P. 765–766.
82. Notes on R-Phase / J.B.Jr. Darby, B.N. Das, Y. Shimomuro, P.A. Beck // JOM: the journal of the Minerals, Metals & Materials Society. – 1958. – Vol. 212. – P. 235–236.
83. Gupta P. The Co-Cr-Mo (Cobalt-Chromium-Molybdenum) system / P. Gupta // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. – 2005. – Vol. 26, issue 1. – P. 87–92.

84. Dikova T. Properties of Co-Cr Dental Alloys Fabricated Using Additive Technologies / ed. by A. Leszek Dobrzański // in book: Biomaterials in Regenerative Medicine, ch.5. – InTechOpen, 2018. – P. 141–159.
85. Чайка Е.Н. Принципы легирования, элементный состав и свойства дентальных сплавов на основе кобальта и никеля / Е. Н. Чайка // Український стоматологічний альманах. – 2012. – № 6. – С. 100–104.
86. Шаипов Р.Х. Фазовые равновесия в сплавах системы Co–Cr–Mo при 1375 К с содержанием кобальта более 50 ат. % // Р.Х. Шаипов, Э.Ю. Керимов, Е.М. Слюсаренко // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. – 2013. – Т. 54, № 6. – С. 342–345.
87. Development of new Co–Cr–W-based biomedical alloys: Effects of microalloying and thermo-mechanical processing on microstructures and mechanical properties / K. Yamanaka, M. Mori, K. Kuramoto, A. Chiba // Mater. & Design. – 2014. – Vol. 55. – P. 987–998.
88. Mori M. Phase decomposition in biomedical Co–29Cr–6Mo–0.2N alloy during isothermal heat treatment at 1073 K / M. Mori, K. Yamanaka, A. Chiba // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – Vol. 590. – P. 411–416.
89. Precipitation path of secondary phases during solidification of the Co–25.5%Cr–5.5%Mo–0.26%C alloy / L.E. Ramírez, M. Castro, M. Méndez, J. Lacaze, M. Herrera, G. Lesoult // Scripta Materialia. – 2002. – Vol. 47, no. 12. – P. 811–816.
90. An investigation into the aging behavior of CoCrMo alloys fabricated by selective laser melting / M. Zhang, Y. Yang, C. Song, Y. Bai, Z. Xiao // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – Vol. 750. – P. 878–886.
91. FCC/HCP Martensitic Transformation and High-Temperature Shape Memory Properties in Co-Si Alloys / T. Omori, W. Ito, K. Ando, K. Oikawa, R. Kainuma, K. Ishida // Materials Transactions. – 2006. – Vol. 47, no. 9. – P. 2377–2380.
92. Atamert S. Comparison of the microstructures and abrasive wear properties of stellite hardfacing alloys deposited by arc-welding and laser cladding / S. Atamert, H. Bhadeshia // Metallurgical Transactions A. – 1989. – Vol. 20, no. 6. – P. 1037–1054.
93. Huang P. Effects of grain size on development of athermal and strain induced epsilon martensite in Co–Cr–Mo implant alloy / P. Huang, H.F. Lopez // Mater. Sci. Techn. – 1999. – Vol. 15, no. 2. – P. 157–164.
94. Saldí var A.J. Role of aging on the martensitic transformation in a cast cobalt alloy / Var A.J. Saldí, H.F. López // Scripta Materialia. – 2001. – Vol. 45, no. 4. – P. 427–433.
95. Persson D.H.E. Effect of temperature on friction and galling of laser processed Norem 02 and Stellite 21 / D.H.E. Persson, S. Jacobson, S. Hogmark // Wear. – 2003. – Vol. 255, no. 1. – P. 498–503.

96. Huang P. Athermal ε -martensite in a Co–Cr–Mo alloy: Grain size effects / P. Huang, H.F. Lopez // *Materials Letters*. – 1999. – Vol. 39. – P. 249–253.
97. Microstructures and mechanical properties of Co–29Cr–6Mo alloy fabricated by selective laser melting process for dental applications / A. Takaichi, Suyalatu, T. Nakamoto, N. Joko, N. Nomura, Y. Tsutsumi, S. Migita, H. Doi, S. Kurosu, A. Chiba, N. Wakabayashi, Y. Igarashi, T. Hanawa // *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* – 2013. – Vol. 21. – P. 67–76.
98. Meacock C.G. Structure and properties of a biomedical Co–Cr–Mo alloy produced by laser powder microdeposition / C.G. Meacock, R. Vilar // *Journal of Laser Applications*. – 2009. – Vol. 21, issue 2. – P. 88–95.
99. Structural characterization of biomedical Co-Cr-Mo components produced by direct metal laser sintering / G. Barucca, E. Santecchia, G. Majni et al. // *Materials Science and Engineering: C*. – 2015. – Vol. 48. – P. 263–269.
100. The analysis of the mechanical properties of F75 Co-Cr alloy for use in selective laser melting (SLM) manufacturing of removable partial dentures (RPD) / D. Jevremovic, T. Puskar, B. Kosec, D. Vukelic, I. Budak, S. Aleksandrovic, D. Egebeer, R. Williams // *Metallurgija*. – 2012. – Vol. 51, issue 2. – P. 171–174.
101. Averyanoiva M. Manufacture of Co-Cr dental crowns and bridges by selective laser melting technology / M. Averyanoiva, P. Bertrand, B. Verquin // *Virtual and Physical Prototyping*. – 2011. – Vol. 6, issue 3. – P. 179–185.
102. Dikova T. Microstructure and hardness of fixed dental prostheses manufactured by additive technologies / T. Dikova, D. Dzhendov, M. Simov // *Journal of Achievements in Mechanical and Materials Engineering*. – 2015. – Vol. 71, issue 2. – P. 60–69.
103. Tribo-corrosion behavior of cast and selective laser melted Co-Cr alloy for dental applications / H. Atapek, T. Dikova, G. Aktaş, Ş. Polat, D. Dzhendov, D. Pavlova // *International Journal of Machines. Technologies. Materials*. – 2016. – Vol. 10, issue 12. – P. 61–64.
104. Buford A. Review of wear mechanisms in hip implants: Paper I – General / A. Buford, T. Goswami // *Materials & Design*. – 2004. – Vol. 25. – P. 385–393.
105. Yan Y. Tribo-corrosion properties of cobalt-based medical implant alloys in simulated biological environments / Y. Yan, A. Neville, D. Dowson // *Wear*. – 2007. – Vol. 263. – P. 1105–1111.
106. Microabrasion–corrosion of cast CoCrMo alloy in simulated body fluids / D. Sun, J.A. Wharton, R.J.K. Wood, L. Ma, W.M. Rainforth // *Tribology International*. – 2009. – Vol. 42, issue 1. – P. 99–110.
107. Balagna C. Characterization of Co–Cr–Mo alloys after a thermal treatment for high wear resistance / C. Balagna, S. Spriano, M. G. Faga // *Materials Science and Engineering, C*. – 2012. – Vol. 32, issue 7. – P. 1868–1877.

108. Cobb A.G. The clinical significance of metal ion release from cobalt-chromium metal-on-metal hip joint arthroplasty / A.G. Cobb, T.P. Schmalzreid // *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, H.* – 2006. – Vol. 220, issue 2. – P. 385–398.
109. Presence of corrosion products and hypersensitivity-associated reactions in periprosthetic tissue after aseptic loosening of total hip replacements with metal bearing surfaces / M. Huber, G. Reinisch, G. Trettenhahn, K. Zweymüller, F. Lintner // *Acta Biomaterialia.* – 2009. – Vol. 5. – P. 172–180.
110. Saravanan G. Structure, composition and corrosion resistance studies of Co-Cr alloy electrodeposited from deep eutectic solvent (DES) / G. Saravanan, S. Mohan // *J. Alloy. Compd.* – 2012. – Vol. 522. – P. 162–166.
111. Vandenbroucke B. Selective laser melting of biocompatible metals for rapid manufacturing of medical parts / B. Vandenbroucke, J.P. Kruth // *Rapid Prototyping Journal.* – 2007. – Vol. 13. – P. 196–203.
112. Averyanova M. Quality control of dental bridges and removable prostheses manufactured using Phenix systems equipment / M. Averyanova // In: *AEPR'12, 17th European Forum on Rapid Prototyping and Manufacturing.* – Paris, France: Ecole Centrale Paris, 2012. – 9 p.
113. Fatigue strength of Co–Cr–Mo alloy clasps prepared by selective laser melting / Y. Kajima, A. Takaichia, T. Nakamoto, et al. // *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials.* – 2016. – Vol. 59. – P. 446–458.
114. Dikova T. Bending fracture of Co-Cr dental bridges, produced by additive technologies: experimental investigation / T. Dikova // *Procedia Structural Integrity.* – 2018. – Vol. 13. – P. 461–468.
115. Standard: ASTM B348 / B348M-19. Standard Specification for Titanium and Titanium Alloy Bars and Billets. – Approved 2013.09.04. – West Conshohocken, PA.: ASTM International, 2019, 9 p.
116. Волков А.Е. Повышение качества и улучшение технологических свойств металлов с использованием метода обратного и всестороннего винтового прессования / А. Е. Волков // *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні.* – 2013. – № 2. – С. 93–98.
117. Патент РФ № 2014103613, 03.02.2014. Способ получения заготовки с мелкозернистой структурой и устройство для его осуществления // Патент России № 2659558 С2. 2018. Бюл. № 19 / Волков А. Е.
118. ТУ 14-22-265-2016. Порошок кобальт-хром-молибденового сплава марки ПР-КХ28М6 для аддитивных технологий [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.polema.net/press/razrabotkaiolema.html>.

119. Standard: ASTM F1537-11. Standard Specification for Wrought Cobalt-28Chromium-6Molybdenum Alloys for Surgical Implants (UNS R31537, UNS R31538, and UNS R31539). – Approved 2011.11.15. – West Conshohocken, PA.: ASTM International, 2011, 4 p.
120. Oliver W.C. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments / W.C. Oliver, G.M. Pharr // *Journal of Materials Research*. – 1992. – Vol. 7. – P. 1564-1583.
121. Кравченко Н.С. Методы обработки результатов измерений и оценки погрешностей в учебном лабораторном практикуме: учебное пособие / Н.С. Кравченко, О.Г. Ревинская; Национальный исследовательский Томский политехнический университет. – 2-е изд., перераб. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2017. – 120 с.
122. ГОСТ Р 57172-2016. Техническая диагностика. Определение поверхностных остаточных напряжений методом инструментального индентирования. Общие требования. – Введ. 20.10.2016. – М.: Стандартинформ, 2016. – 12 с.
123. Клыков И.И. Определение плотности тел методом гидростатического взвешивания: методические указания для проведения лабораторных работ: для студентов физических и нефизических специальностей дневной и заочной формы обучения / [сост. И.И. Клыков]; Нац. исслед. Том. гос. ун-т. – Томск: Издательский Дом Томского государственного университета, 2019. – 16 с.
124. ГОСТ 24104-2001. Весы лабораторные. Общие технические требования. – Введ. 01.07.2002. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2002. – 11 с.
125. ГОСТ 1497-84. Металлы. Методы испытаний на растяжение (с Изменениями N 1, 2, 3). – Введ. 01.01.1986. – М.: Стандартинформ, 2008. – 26 с.
126. Хунгер Г.Й. Избранные методы исследования в металловедении / Под ред. Г.Й. Хунгера. – М.: металлургия, 1985. – 416 с.
127. Бараз В.Р. Строение и физические свойства кристаллов: учебное пособие / В.Р. Бараз, В.П. Левченко, А.А. Повзнер. – Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2009. – 164 с.
128. Горелик С. С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ: учебное пособие / С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев. – 4-е изд. доп. и перераб. – М.: МИСИС, 2002. – 360 с.
129. In-situ site-specific specimen preparation for atom probe tomography / K. Thompson, D. Lawrence, D.J. Larson, J.D. Olson, T.F. Kelly, B Gorman // *Ultramicroscopy*. – 2007. – Vol. 107. – P. 131–139.
130. Poquillon D. Oxidation and Oxygen Diffusion in Ti–6Al–4V Alloy: Improving Measurements During Sims Analysis by Rotating the Sample / D. Poquillon, C. Armand, J. Huez // *Oxidation of Metals*. – 2013. – Vol. 79. – P. 249–259.

131. The influence of density and oxygen content on the mechanical properties of injection molded Ti-6Al-4V alloys / H. Miura, Y. Itoh, T. Ueamtsu; K. Sato // In *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials*. – MPIF: Princeton, NJ, USA, 2010. – Vol. 4. – P. 46–53.
132. Bauristhene A.M. Alpha case formation mechanism in Ti-6Al-4V alloy investment castings using YFSZ shell moulds / A.M. Bauristhene, K. Mutombo, W.E. Stumpf // *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*. – 2013. – Vol. 113, issue 4. – P. 357–361.
133. Lattice expansion of Ti-6Al-4V by nitrogen and oxygen absorption / R. Montanari, G. Costanza, M.E. Tata, C. Testani // *Materials Characterization*. – 2008. – Vol. 59, issue 3. – P. 334–337.
134. Finlay W.L. Effects of three interstitial solutes (nitrogen, oxygen and carbon) on the mechanical properties of high-purity alpha titanium / W.L. Finlay and J.A. Snyder // *Journal of Metals*. – 1950. – Vol. 188. – P. 277–286.
135. Lefebvre L.-P. The effect of oxygen, nitrogen and carbon on the microstructure and compression properties of titanium foams / L.-P. Lefebvre, E. Baril, L. de Camaret // *Journal of Materials Research*. – 2013. – Vol. 28, issue 17. – P. 2453–2460.
136. Laser and electron-beam powder-bed additive manufacturing of metallic implants: A review on processes, materials and designs / S.L. Sing, J. An, W.Y. Yeong, F.E. Wiria // *Journal of Orthopaedic Research*. – 2015. – Vol. 34, issue 3. – P. 369–385.
137. Moorhouse B. Controlling the Interstitial Element Concentration in Ti-6Al-4V Using Calciothermic Reduction: Thesis (PhD) / Benjamin Moorhouse. – Imperial College London, 2013. – 192 p.
138. Selective laser melting of stainless steel 316L with low porosity and high build rates / Z. Sun, X. Tan, S.B. Tor, W.Y. Yeong // *Materials & Design*. – 2016. – Vol. 104. – P. 197–204.
139. Brouma A.P. Oxygen diffusion into titanium / A.P. Brouma, N.M. Degnan, M.L. Meier // *ASEE Annual Conference Proceedings*. – 2003, 10 p.
140. Cuthill J.R. Nitriding Phenomena in Titanium and the 6Al-4V Titanium Alloy / J.R. Cuthill, W.D. Hayes, R.E. Seebold, // *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A: Physics and Chemistry*. – 1960. – Vol. 64A, issue 1. – P. 119–125.
141. Morphology of α -Si₃N₄ in Fe-Si₃N₄ prepared via flash combustion / Bin Li, Jun-hong Chen, Jindong Su, Ming-wei Yan, Jia-lin Sun, and Yong Li // *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. – 2015. – Vol. 22, issue 12. – P. 1322–1327.
142. Kim H.-S. Microstructure and elastic modulus of Ti-Nb-Si ternary alloys for biomedical applications / H.-S. Kim, W.-Y. Kim, S.-H. Lim // *Scripta Materialia*. – 2006. – Vol. 54, issue 5. – P. 887–891.
143. Цвиккер У. Титан и его сплавы / Берлин; Нью-Йорк, 1974. – Пер. с нем. М., Metallургия, 1979. – 717 с.

144. Multi-scale observations of deformation twins in Ti6Al4V / W. Tirry, F. Coghe, L. Rabet, D. Schryvers. In: S. Richter, A. Schwedt (Eds.) //14th European Microscopy Congress. – Aachen, Germany: Springer, Berlin, Heidelberg, 2008. – P. 499–500.
145. Microstructure of adiabatic shear bands in Ti6Al4V / J. Peirsa, W. Tirryb, B. Amin-Ahmadi, F. Coghe, P. Verleysena, L. Rabetc, D. Schryvers, J. Degriecka // Materials characterization. – 2013. – Vol. 75. – P. 79–92.
146. Тялина В.А. Определение активных плоскостей вторичного двойникования и скольжения при пересечении двойников в некоторых кристаллических структурах / В.А. Тялина, Ю.И. Тялин // Вестник ТГУ. – 2012. – Т.17, вып.2. – С. 707–711.
147. A Study of Twin Variant Selection and Twin Growth in Titanium / L. Bao, C. Schuman, J.-S. Lecomte, M.-J. Philippe, X. Zhao, C. Esling // Advanced Engineering Materials. – 2011. – Vol. 13, issue 10. – P. 928–932.
148. Образование базисной текстуры в титановом сплаве ВТ18у / И.В. Эгиз, А.А. Бабареко, А.И. Хорев, М.М. Мартынова, Е.Б. Самарин // МиТОМ. – 1992. – №6. – С. 1–7.
149. Partridge P.G. Cyclic twinning in fatigued close-packed hexagonal metals / P.G. Partridge // The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics. – 1965. – Vol. 12, no. 119. – P. 1043–1054.
150. Microstructures and mechanical properties of Ti6Al4V parts fabricated by selective laser melting and electron beam melting /H. Rafi, N.V. Karthik, H. Gong, T.L. Starr, B.E. Stucker // J. Mater. Eng. Perform. – 2013. – Vol. 22, issue 12. – P. 3872–3883.
151. Mechanical properties of alloy Ti–6Al–4V and of stainless steel 316L processed by selective laser melting: influence of out-of-equilibrium microstructures / A. Mertens, S. Reginster, H. Paydas, Q. Contrepois, T. Dormal, O. Lemaire, J. Lecomte-Beckers // Powder Metall. – 2014. – Vol. 57, issue 3. – P. 184–189.
152. Ivasishin O.M. Mechanisms of martensite formation and tempering in titanium alloys and their relationship to mechanical property development / O.M. Ivasishin, H.M. Flower, G. Lutjering // Titanium'99: Sci. Technol. – 1999. – P. 77–84.
153. Synchrotron X-ray diffraction study of the phase transformations in titanium alloys / S. Malinov, W. Sha, Z. Guo, C.C. Tang, A.E. Long // Materials Characterization. – 2002. – Vol. 48. – P. 279–295.
154. Simonelli M. Effect of the build orientation on the mechanical properties and fracture modes of SLM Ti–6Al–4V / M. Simonelli, Y. Y. Tse, C. Tuck // Materials Science and Engineering. – 2014. – Vol. A 616. – P. 1–11.

155. Fatigue strength of a Ti-6Al-4V alloy produced by selective laser melting / M.V. Gerov, E.Yu. Vladislavskaya, V.F. Terent'ev, D.V. Prosvirnin, A.G. Kolmakov, O.S. Antonova // *Russian Metallurgy (Metally)*. – 2016. – Vol. 2016, no. 10. – P. 935–941.
156. Golovin Yu. I. Nanoindentation and mechanical properties of solids in submicrovolumes, thin near-surface layers, and films: A Review / Yu. I. Golovin // *Physics of the solid state*. – 2008. – Vol. 50, no. 12. – P. 2205–2236.
157. ГОСТ Р 8.748-2011 (ИСО 14577-1:2002) Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Металлы и сплавы. Измерение твердости и других характеристик материалов при инструментальном индентировании. Часть 1. Метод испытаний. – Введ. 01.05.2013. – М.: Стандартинформ, 2013. – 38 с
158. Yadroitsev I. Evaluation of residual stress in stainless steel 316L and Ti6Al4V samples produced by selective laser melting / I. Yadroitsev, I. Yadroitsava // *Virtual and Physical Prototyping*. – 2015. – Vol. 10, issue 2. – P. 67–76.
159. Burkin S.P. Comparison of x-ray analysis and EBSD analysis methods for residual stresses estimation in welded pipes made of 13CrVA steel / S.P. Burkin, G.V. Shimov, E.A. Andryukova // *AIP Conference Proceedings*. – 2019. – Vol. 2167, no. 020397. – 4p.
160. Новиков И.И. Теория термической обработки металлов: Учебник для вузов. 4-е изд., перераб. и доп.: Новиков И. И. – М: Металлургия, 1986. – 480 с.
161. In-situ investigation of phase transformations in Ti-6Al-4V under additive manufacturing conditions combining laser melting and high-speed micro-X-ray diffraction / C. Kenel, D. Grolimund, X. Li, E. Panepucci, V. A. Samson, D. Ferreira Sanchez, F. Marone, C. Leinenbach // *Scientific Reports*. – 2017. – Vol. 7, no. 16358. – P. 1–10.
162. Буркин С.П. Металлургия. Остаточные напряжения в металлопродукции: учебное пособие для вузов: для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению "Металлургия" / С.П. Буркин, Г.В. Шимов, Е.А. Андрюкова; Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина. – Москва: Юрайт; Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2018. – 247 с.
163. In situ SEM-EBSD observations of the hcp to bcc phase transformation in commercially pure titanium / G.G.E. Seward, S. Celotto, D.J. Prior, J. Wheeler, R.C. Pond // *Acta Materialia*. – 2004. – Vol. 52, Issue 4. – P. 821–832.
164. Disegi J.A. Cobalt-Base Alloys for Biomedical Applications / J.A. Disegi, R.L. Kennedy, R. Pilliar. – Virginia: ASTM STP 1365, 1999. – 229 p.
165. Anusavice K.J. Phillips' science of dental materials. 12th edition / K.J. Anusavice, C. Shen, H.R. Rawls. – St. Louis, Mo.: Elsevier/Saunders, 2013. – 592 p.

166. Investigation on the microstructure, mechanical property and corrosion behavior of the selective laser melted CoCrW alloy for dental application / Y. Lu, S. Wu, Y. Gan, J. Li, C. Zhao, D. Zhuo, J. Lin // *Materials Science and Engineering: C*. – 2015. – Vol. 49. – P. 517–525.
167. Corrosion resistance and mechanical characterization of ankle prostheses fabricated via selective laser melting / E. Liverania, A. Balbob, C. Monticellib, A. Leardinic, C. Belvederec, A. Fortunato // *Procedia CIRP*. – 2017. – Vol. 65. – P. 25–31.
168. Phase characterization in as-cast F-75 Co–Cr–Mo–C alloy / R. Rosenthal, B.R. Cardoso, I.S. Bott, R.P.R. Paranhos, E.A. Carvalho // *Journal of Materials Science*. – 2010. – Vol. 45, Issue 15. – P. 4021–4028.