

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

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Екатеринбург – 2021

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук (ИФМ УрО РАН).

**Научный
руководитель:**

Казанцева Наталия Васильевна, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник лаборатории магнитного структурного анализа ФГБУН Института физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, г. Екатеринбург.

**Официальные
оппоненты:**

Шаркеев Юрий Петрович, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией физики наноструктурных биокompозитов ФГБУН Института физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск.

Степанов Степан Игоревич, кандидат технических наук, ведущий инженер, доцент кафедры термообработки и физики металлов ФГАОУ ВО «Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург.

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт машиноведения Уральского отделения Российской академии наук (ФГБУН ИМАШ УрО РАН), г. Екатеринбург.

Защита состоится 4 июня 2021 г. в 11:00 на заседании диссертационного совета Д 004.003.01 на базе ИФМ УрО РАН по адресу: 620108, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФМ УрО РАН и на сайте института www.imp.uran.ru.

Автореферат разослан «___» _____ 2021 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор физико-математических наук

Чарикова Татьяна Борисовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

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:

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 обусловленное 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 $\beta 001$ 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 класса. 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.

- 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, необходимым для применения в их 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 микротвердости.

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.

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.).

Связь работы с научными программами и темами:

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 результатам работы:

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 рисунок, 19 таблиц. Список литературы составляет 168 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** обоснована актуальность исследуемой проблемы, сформулированы цели и задачи диссертационной работы, показаны научная новизна, практическая значимость и положения, выносимые на защиту. Также приведены сведения о публикациях и апробации работы на конференциях различного уровня.

В **первой главе** диссертации представлен литературный обзор. В ней рассмотрены классификации методов аддитивных технологий и применение их в медицине. Кроме того, подробно описаны различные физико-механические свойства и области применения биоматериалов, перечислены основные требования к ним, а также представлены металлические биоматериалы из титановых и кобальтовых сплавов, используемые в качестве имплантатов. Основное внимание уделено особенностям структуры и фазовых превращений в титановых и кобальтовых сплавах, полученных традиционными методами и методом селективного лазерного сплавления. В конце главы сформулированы задачи исследования.

Во **второй главе** описаны способы получения образцов, режимы термообработки, методы механических испытаний и структурных исследований.

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) [1] и ASTM F136 (Grade 5) [2] для медицинских назначений (таблица 1).

Таблица 1 – Химический состав порошка Ti-6Al-4V

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

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 [3], соответствует стандарту ASTM F1537 [4], используемого для медицинских назначений (таблица 2).

Таблица 2 – Химический состав порошка Co-Cr-Mo

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

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). Мощность лазера и скорость сканирования были выбраны согласно стандартному режиму установки EOSINT M280 для титановых сплавов. Использовалась схема возвратно-поступательного сканирования в атмосфере аргона для Ti-6Al-4V и в атмосфере азота для Co-Cr-Mo. Толщина порошкового слоя была 30 мкм, с расстояниями между полосами сканирования 100 мкм, уровень кислорода в камере составил 0.07–0.12%.

Для снятия напряжений был выполнен стандартный для литого сплава релаксационный отжиг при 650°C, 30 минут в вакууме с последующим охлаждением в воде. 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 °C, 1 час, охлаждение на воздухе. Направление вырезки образца: продольное.

Для получения эталона кобальтового СЛС сплава из порошка Co-Cr-Mo был выплавлен образец методом дуговой плавки в атмосфере гелия. Для снятия упругих напряжений в полученных образцах 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.

Механические свойства (модуль упругости и твердость при наноиндентировании) были измерены в центре коллективного пользования ИФМ УрО РАН при комнатной температуре с помощью установки NanoTest-600. 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. Металлографический анализ проводили на оптическом микроскопе Микромед МЕТ, оборудованном цифровой системой вывода изображения. Определение фазового состава образцов проводили с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3М в монохроматическом $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучении (трубка БСВ-27). Микроструктура и состав полученных сплавов были исследованы в Центре коллективного пользования ИФМ УрО РАН с помощью растрового электронного микроскопа QUANTA 200. Электронно-микроскопическое исследование методом тонких фольг на просвет осуществляли на просвечивающих электронных микроскопах: JEM-200CX и Tecnai G²30 Twin с приставкой для микроанализа, сканирующего режима и линзой высокого разрешения, спектрофотометрическим спектрометром EDAX и фильтром GATAN. Атомно-зондовая томография была проведена с помощью установки Imago LEAP 3000X HR в Техническом университете Чалмерса, (г. Гетеборг, Швеция).

В **третьей главе** приведены результаты изучения структуры, фазового состава и механических свойств образцов сплава Ti-6Al-4V, полученных методом селективного лазерного сплавления.

Влияние содержания кислорода и азота на структуру и свойства в СЛС-сплаве Ti-6Al-4V. Для этого исследования использовали сферический аргон-распыленный порошок Ti-6Al-4V (ELI) (45 мм) 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 инженеринговый Центр УрФУ, Екатеринбург) и ЮАР (Центральный технологический университет, г. Блумфонтейн).

На дифрактограммах (рисунок 1) 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.

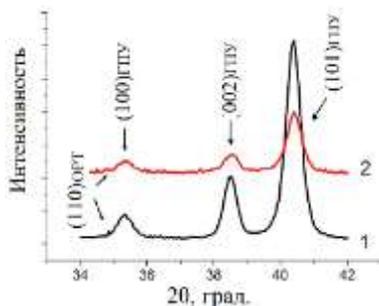


Рисунок 1 – Диффрактограмма СЛС-сплава Ti-6Al-4V образцов:
1) Grade 5 (ЮАР); 2) Grade 23 (Россия)

На рисунке 2 приведены результаты ядерного микроанализа поверхности СЛС-образцов.

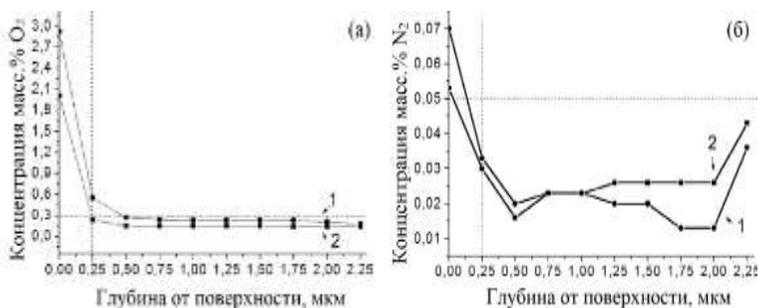


Рисунок 2 – Результаты ядерного микроанализа: а) концентрация кислорода; б) концентрация азота; 1) Grade 5; 2) Grade 23. Пунктирной линией отмечена допустимая концентрация кислорода и азота

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 2а). В отличие от распределения кислорода, концентрация азота в образцах с увеличением глубины повышается (рисунок 2б).

Текстура и двойникование в СЛС-сплаве Ti-6Al-4V. На рисунке 3 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.

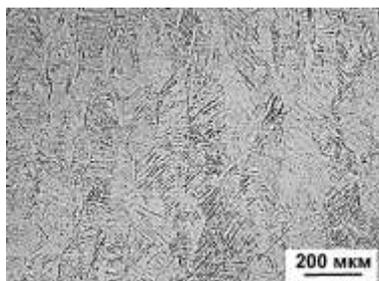


Рисунок 3 – Микроструктура СЛС-сплава Ti-6Al-4V, РЭМ

Исследования ПЭМ показывают полностью мартенситную двойниковую структуру без каких-либо выделений β -фазы (рисунок 4).

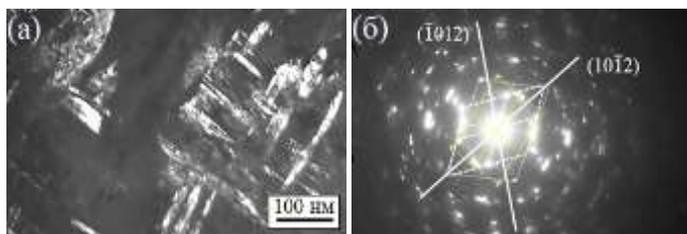


Рисунок 4 – Микроструктура СЛС-сплава Ti-6Al-4V, Grade 5, ПЭМ: а) два варианта системы двойников $\{10\bar{1}2\}$ и $\{\bar{1}012\}$, темнопольное изображение в рефлексе двойника; б) микроэлектроннограмма к (а), ось зоны матрицы $[110]_m$

В зависимости от ориентации плоскости фольги на электронно-микроскопических снимках могут присутствовать одновременно два варианта системы двойникового $\{10\bar{1}2\}$ и $\{\bar{1}012\}$ (рисунок 4а). Угол между направлениями выхода плоскостей двойникового составляет $64^\circ 47'$, что соответствует углу между направлениями $[\bar{1}011]$ и $[10\bar{1}1]$ плоскостей двойникового $(10\bar{1}2)$ и $(\bar{1}012)$, соответственно (рисунок 4б). Ширина двойников равна 10-15 нм.

Мартенситные превращения в СЛС-сплавах Ti-6Al-4V. В структуре сплава обнаружен игольчатый мартенсит с внутренними двойниками. В отличие от ГПУ-двойников, наблюдаемых на рисунке 4, эти двойники ориентированы по иглоподобным пластинам. 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 выбранной области, снятых с областей двойникового, соответствуют орторомбической кристаллической решетке. Расчет положений двойниковых рефлексов показывает наличие орторомбической плоскости двойникового (110) (рисунок 5а-в). Рефлексы ГПУ α' -фазы обнаружены также на микроэлектроннограмме (рисунок 5д). Темнопольное изображение, полученное с рефлекса ГПУ α' -фазы, показало область, окружающую пластину с орторомбическими двойниками (рисунок 5г).

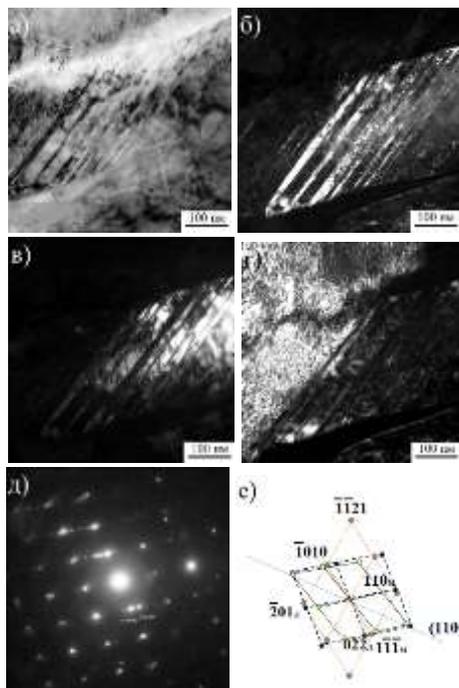


Рисунок 5 – Двойники орторомбической α' -фазы в СЛС-образце Ti-6Al-4V:

а) светлопольное изображение; б) темнопольное изображение в матричном рефлексе $(02\bar{2})$, ось зоны $[122]_{\text{орт}}$; в) темнопольное изображение в рефлексе двойника $(\bar{1}11)$, ось зоны $[122]_{\text{орт}}$, плоскость двойника (110) ; г) темнопольное изображение в рефлексе α' -фазы, ось зоны $[01\bar{1}]_{\text{гпу}}$; д) микроэлектронграмма к (а-г); е) расшифровка к (д)

Согласно литературным данным [5], орторомбический α' -мартенсит обычно наблюдается в областях, обогащенных β -стабилизирующими элементами. В нашем случае мы также обнаружили повышенное содержание ванадия в таких областях двойникования исследуемого образца (рисунок 6).

На рисунке 6а-представлены тепловая карта и поверхности изоконцентрации с 5 ат. % V. На рисунке 6б 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.

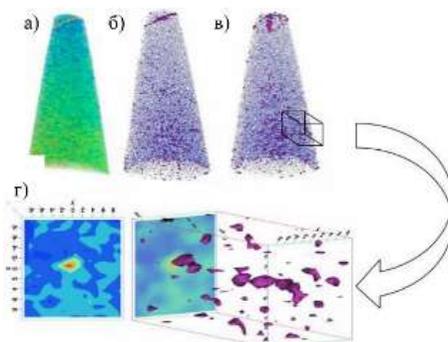


Рисунок 6 – Результаты АЗТ, показывающие распределение V в образце: а) тепловая карта V; б) атомы V и поверхности изоконцентрации; в) как (б), но повернуто на 90°; г) зона обогащенная V в дислокации

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, изготовленного в данном исследовании.

Влияния геометрии построения образца в методе СЛС на микроструктуру и прочностные характеристики сплава Ti-6Al-4V. Мы протестировали пластины, вырезанные параллельно плоскости OXY из всех образцов (верхняя плоскость образца, которая обозначена буквой A на рисунке 7). 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.

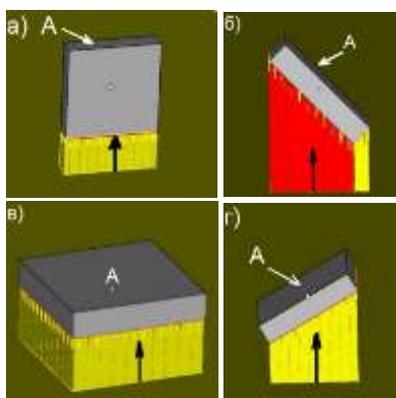


Рисунок 7 – Схема расположения образцов на рабочем столе установки EOS M 280: а) вертикально; б) под углом 45 градусов; в) горизонтально; г) под углом 30 градусов (черной стрелкой указано направление построения)

В литературных источниках 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 (рисунок 8).

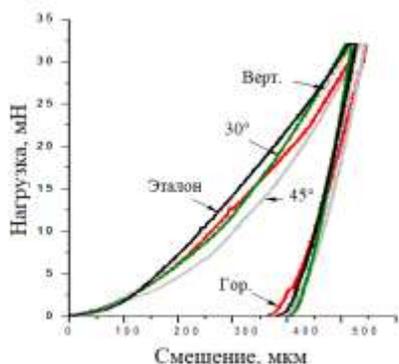


Рисунок 8 – Кривые нагрузка-смещение для исследованных образцов (F=32 мН)

В таблице 3 приведены данные наноиндентирования, полученные на образцах при максимальной нагрузке $F = 32$ мН.

Таблица 3 – 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

Погрешность измерения, рассчитанная по методу Стьюдента, составила 2%. 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.

На рисунке 9 показаны фрагменты дифрактограмм, соответствующих диапазону углов θ , который содержит наиболее сильные дифракционные линии кубической β -фазы и ромбического α'' -мартенсита для сплава Ti-6Al-4V.

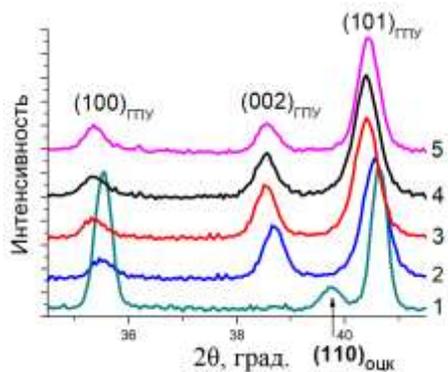


Рисунок 9 – Дифрактограммы исследованных образцов в зависимости от угла построения: 1) эталон; 2) 0°; 3) 30°; 4) 45°; 5) 90°

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 9). 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 9).

Результаты расчетов остаточных макро- и микронапряжений в рассматриваемых образцах представлены в таблице 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 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 4 – Остаточные напряжения в исследованных сплавах с различной геометрией построения образцов

Образцы	Положение линии ($3\bar{1}1$) θ , град	Упругое напряжение, ε	Остаточные микронапряжения, $\sigma_1 + \sigma_2$, 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

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 9). Следует отметить, что минимальные микронапряжения были также обнаружены в вертикальном образце. Этот факт подтверждает предположения о влиянии формы образца на ширину температурного диапазона при термоциклировании.

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.

Сравнительный анализ структуры и внутренних напряжений в СЛС-сплаве Ti-6Al-4V и литых сплавах, деформированных винтовой экструзией. 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 метод КОП (ковка, осадка, прессование) [6-7]. Этот метод применяется для измельчения структуры труднодеформированных сплавов, в том числе и титановых, который повышает механические свойства. Важное преимущество метода КОП заключается в сохранении размеров и формы образца после многоциклового деформации. Метод КОП включает несколько этапов обработки (винтовую экструзию (ВЭ) (рисунок 10а), изотермическую ковку и винтовое прессование (ВП) (рисунок 10б)) и позволяет обрабатывать крупногабаритные слитки промышленного производства [8].

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).

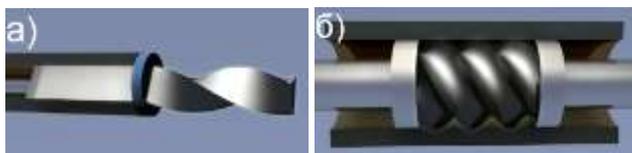


Рисунок 10 – Схема двух этапов обработки методом КОП: а) ВЭ; б) ВП

Высокие растягивающие остаточные напряжения обнаружены в СЛС-образцах. Высокие сжимающие остаточные напряжения обнаружены в деформированных образцах (таблица 5).

Таблица 5 – 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±0,1	-	-
СЛС	149±3	6,3±0,1	458±46	1000±400
ВЭ	140±3	4,6±0,1	-190±19	-700±280
ВП	127±3	4,3±0,1	-215±21	-1000±400

Как видно в таблице 5, 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.

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.

Четвертая глава посвящена анализу структуры и механических свойств сплава Co-Cr-Mo, полученного методом СЛС.

Согласно литературным данным [9], в структуре Co-Cr-Mo сплавов присутствуют две основные фазы: 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. В сплавах Co-Cr-Mo температура полиморфного превращения ГЦК \rightarrow ГПУ составляет 970 $^{\circ}$ 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 фазой [10]. Образование ГПУ ϵ -фазы происходит мартенситным способом.

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) [11] полученная плотность составляет 99,1% для литого и 99,6% – для СЛС-образца.

Результаты рентгеноструктурного анализа исследованных образцов представлены на рисунке 12. Был выбран диапазон углов, в котором должны наблюдаться самые сильные линии ГЦК- и ГПУ-фаз.

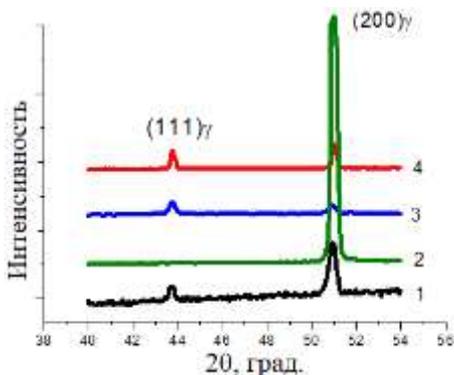


Рисунок 12 – Дифрактограммы исследованного сплава Co-Cr-Mo:
1) литой; 2) отожженный литой; 3) СЛС; 4) отожженный СЛС

Как видно на рисунке 12, 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

Структура ГЦК γ -фазы, содержащей двойники, наблюдается в литом сплаве (рисунок 14а). На рисунке 14а представлено темнопольное изображение, полученное в рефлексе матрицы, плоскость двойникования типа $\{111\}$. Диффузное рассеяние (тяжи) на микроэлектроннограммах, полученных с областей с двойниками, сопровождают основные рефлексы, указывая на наличие дефектов упаковки. После отжига литого образца в структуре эти дефекты остаются (рисунок 14б). На снимках микроструктуры СЛС-сплава в исходном состоянии можно видеть однофазную γ -область с большим количеством двойников внутри (рисунок 14в). При этом плотность двойников в мартенситной пластине в этом сплаве выше, чем в литом. На микроэлектроннограммах, полученных из областей, содержащих двойники, также можно видеть характерные тяжи (диффузное рассеяние), свидетельствующие о присутствии дефектов упаковки (рисунок 14в). В СЛС-сплаве после отжига обнаружено присутствие двухфазных $\gamma + \epsilon$ -областей (рисунок 14г). На микроэлектроннограммах вместо тяжей можно видеть хорошо выраженные рефлексы ГПУ-фазы (рисунок 14г).

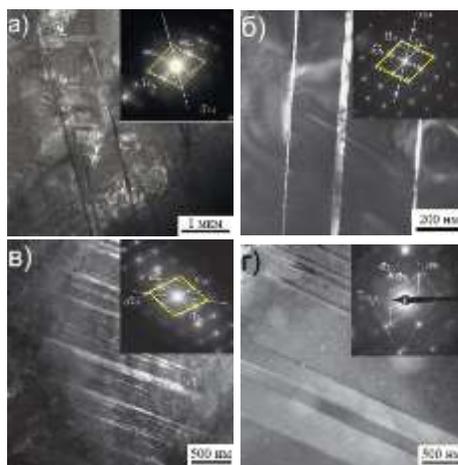


Рисунок 14 – Микроструктура сплава Co-Cr-Mo, ПЭМ: а) литой исходный; б) литой отожженный; в) СЛС исходный; г) СЛС отожженный

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.

В таблице 7 приведены результаты наноиндентирования исследованных образцов. Величины модуля упругости при индентировании (E_{IT}) литого и СЛС-сплава близки,

однако микротвердость при индентировании ($H_{ГТ}$) сильно различается. Взяв за эталонное состояние полученную при индентировании микротвердость в литом отожженном сплаве ($H_{ГТО}$), была рассчитана величина остаточных упругих поверхностных напряжений ($\sigma_{ост}$) в образцах как разность между $H_{ГТ}$ и $H_{ГТО}$ [12].

Таблица 7 – Результаты наноиндентирования, $F=32$ мН

	Литой	СЛС	Литой (отжиг)	СЛС (отжиг)
$E_{ГТ}$, ГПа	296 ± 6	295 ± 6	295 ± 6	310 ± 6
$H_{ГТ}$, 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

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. 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 7).

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И 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 $\{10\bar{1}2\} \langle 1011 \rangle$, а в СЛС-сплаве

Со-Сг-Мо обнаружено образование ГЦК двойников с плоскостью двойниковогоания {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 микронапряжения обнаружены в вертикальном образце, максимальные остаточные микронапряжения – 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 класса. 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 Со-Сг-Мо 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 Со-Сг-Мо может быть использован стандартный отжиг при 1150°C, 30 мин, охлаждение с печью.

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

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.

Материалы и тезисы конференций:

опубликованы тезисы 11 докладов на всероссийских и международных конференциях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. 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.
3. 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/razrabotkaopolema.html>.
 4. 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.
 5. 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.
 6. 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.
 7. 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.
 8. А.Е. Деформация сдвигом методом кручения, осадки и прессования / А.Е. Волков // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Metallurgy. – 2016. – Т. 16, № 4. – С. 129–139.
 9. 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.
 10. 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.
 11. 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.
 12. ГОСТ Р 57172-2016. Техническая диагностика. Определение поверхностных остаточных напряжений методом инструментального индентирования. Общие требования. – Введ. 20.10.2016. – М.: Стандартинформ, 2016. – 12 с.

Отпечатано на Ризографе ИФМ УрО РАН тираж 100 экз. заказ № 4

Объем 1 п.л. Формат 60×84 1/16
620108 г. Екатеринбург, ул. С.Ковалевской, 18