

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский технологический
университет «МИСИС»

На правах рукописи

Лезин Вячеслав Дмитриевич

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ СВЕРХУПРУГИХ СПЛАВОВ Ti-Zr-Nb
МЕТОДОМ СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО ПЛАВЛЕНИЯ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ
ОРТОПЕДИЧЕСКИХ ИМПЛАНТАТОВ

Специальность – 2.6.1.
Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

Диссертация
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
д.т.н., доцент Шереметьев Вадим Алексеевич

Москва – 2026

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

АТ – аддитивные технологии

СЛП – селективное лазерное плавление

СПФ – сплавы с памятью формы

ЭПФ – эффект памяти формы

СУ – сверхупругость

ЭЯ – элементарная ячейка

ОЦК – объёмно-центрированная кубическая ячейка

ГЦК – гранецентрированная кубическая ячейка

ГПУ – гексагональная плотноупакованная ячейка

ТПМП – трижды периодическая минимальная поверхность

ТО – термическая обработка

НЦУ – низкоцикловая усталость

ВЦУ – высокоцикловая усталость

Микро-КТ – рентгеновская компьютерная микротомография

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ЭДС – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ	2
ВВЕДЕНИЕ	5
1. Обзор литературы.....	13
1.1 Биоматериалы	13
1.2 Требования к ортопедическим имплантатам из металлических материалов	14
1.3 Металлические материалы для изготовления ортопедических имплантатов	17
1.3.1 Применение титана и его сплавов в изготовлении ортопедических имплантатов	18
1.3.2 Сплавы с памятью формы.....	21
1.3.3 Безникелевые сплавы с памятью формы медицинского назначения	23
1.4 Изготовление медицинских имплантатов	26
1.4.1. Аддитивные технологии в производстве медицинских изделий.....	27
1.4.2 Селективное лазерное плавление в производстве медицинских изделий	28
1.4.3 Селективное лазерное плавление сплава на основе системы Ti-Zr-Nb	30
1.5 Получение пористых материалов с заданной структурой методом СЛП.....	33
1.5.1 Классификация пористых структур.....	33
1.5.2 Требования к пористым материалам	38
1.6 СЛП пористых материалов.....	42
1.7 Термическая обработка после СЛП.....	44
1.8 Усталостная прочность пористых структур	45
2. Материалы и методики исследования	52
2.1 Материалы и методы их получения и обработки.....	52
2.1.1 Получение и аттестация заготовок из сплава Ti-Zr-Nb для распыления	52
2.1.2 Получение и аттестация порошкового материала из сплава Ti-Zr-Nb.....	52
2.1.3 Порошковый материал Ti-Al-V.....	57
2.2 Разработка моделей пористых материалов	57
2.3 Методики исследования.....	61
2.3.1 Методики исследования микро-, макроструктуры, фазового состояния.....	61
2.3.2 Методика исследования механических, функциональных и усталостных свойств	64
3. Разработка подходов к изготовлению, термической обработке и исследованию пористых материалов из сплава Ti-Zr-Nb	67
3.1 Исследование структуры сплавов Ti-Zr-Nb и Ti-Al-V в сплошном состоянии после СЛП и ТО	67
3.2 Исследование механических и функциональных свойств сплавов Ti-Zr-Nb и Ti-Al-V в сплошном состоянии после СЛП и ТО.....	69
3.3 Разработка режимов СЛП для изготовления пористых материалов из титановых сплавов.....	71
3.4 Исследование макроструктуры пористых образцов из Ti-Zr-Nb.....	78

3.5 Разработка подхода к термической обработке пористых материалов из сплава Ti-Zr-Nb	80
3.6 Исследование механических и функциональных свойств образцов сплава Ti-Zr-Nb в сплошном и пористом состоянии после термической обработки	83
4. Оптимизация режима СЛП для изготовления пористых материалов из сплава Ti-Zr-Nb	88
4.1 Методика исследования и разработки режимов СЛП для изготовления пористых материалов из сплава Ti-Zr-Nb.....	88
5.2 Исследование влияния режима СЛП на ванну расплава при одиночных проходах лазера	90
4.3. Исследование влияния режимов СЛП на микроструктуру ванн расплава и дефектную пористость пористых материалов из Ti-Zr-Nb	93
4.4 Исследование макроструктуры пористого материала	97
4.5 Исследование микроструктуры сплошного и пористого материала после СЛП и ТО	100
4.6 Исследование влияния состояния материала и ТО на твердость	103
4.7 Исследование макроструктуры пористых материалов разного типа из сплава Ti-Zr-Nb после СЛП	104
5. Исследование механических и функциональных свойств пористого материала разного типа из сплава Ti-Zr-Nb	111
5.1 Исследование механических свойств в условиях статического сжатия	111
5.2 Исследование усталостного поведения пористого материала из сплава Ti-Zr-Nb.....	114
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	122
Список использованной литературы	125
Приложение А.....	136

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Развитие ортопедии и травматологии в последние десятилетия приводит конструкторов и технологов к разработке новых материалов и технологий для изготовления ортопедических имплантатов с повышенными функциональными характеристиками. Увеличение продолжительности жизни способствовало росту числа пациентов, которым требуется установка ортопедических имплантатов. Каждый пациент имеет особенности в строении организма, истории болезни и другие нюансы, которые необходимо учитывать при изготовлении имплантата. Зачастую операцию необходимо проводить немедленно, во избежание осложнений. Аддитивные технологии (АТ) (селективное лазерное плавление (СЛП) в частности) позволяют изготавливать индивидуальные, персонализированные под конкретного человека, имплантаты с высокой точностью размеров из металлических биосовместимых материалов на основе цифровых моделей, минуя множественную машинную обработку, с сохранением сложной геометрии.

Среди металлических биоматериалов доминирующую роль на рынке ортопедических имплантатов занимают двухфазные $\alpha+\beta$ сплавы Ti-6Al-4V и Ti-6Al-7Nb, также, определённую популярность имеет нитинол (Ti-Ni), который является сплавом с памятью формы (СПФ) и обладает уникальными механическими и эксплуатационными свойствами. Высокий модуль упругости $\alpha+\beta$ титановых сплавов (>100 ГПа) приводит к эффекту экранирования напряжений и постепенной деградации костной ткани вокруг имплантата. Кроме того, упомянутые сплавы содержат в составе такие элементы как Al, V и Ni, которые могут приводить к аллергическим реакциям и оказывать токсичное действие на организм. Перспективной альтернативой являются новые безникелевые сверхупругие метастабильные β -сплавы на основе Ti-Zr-Nb, в состав которых входят только биосовместимые компоненты. Эти сплавы проявляют низкий модуль упругости (40–60 ГПа), что близко к модулю наиболее плотной костной ткани, но, всё же существенно превышает модуль мягкой губчатой костной ткани, и способны проявлять сверхупругость при температуре эксплуатации.

В этой связи дополнительным преимуществом применения АТ является возможность изготовления пористых материалов, обладающих очень низким модулем упругости, приближенным к значениям этой величины для губчатой костной ткани (0,01–5 ГПа). Развитая внутренняя поверхность таких материалов создает условия для остеоинтеграции костной ткани внутрь имплантата обеспечивая надёжную механическую связь и более равномерную передачу физиологических нагрузок. При оптимизации геометрии пористых структур следует учитывать эксплуатационные характеристики

(условия для остеоинтеграции и оптимальный баланс жесткости и прочности) и технологические возможности их изготовления. В частности, известно, что толщина элементов конструкции (перемычек) не менее 200–250 мкм позволяет сохранять точность изготовления пористых структур, построенных методом СЛП, и размер пор 300–600 мкм обеспечивает остеоинтеграцию, поры размером 600–1000 мкм обеспечивают васкуляризацию, конструкционная пористость 70–85 % способствует проявлению оптимального баланса низкой жесткости и достаточной прочности. Применение низкомодульных сплавов для создания пористых материалов, в частности Ti-Zr-Nb, предоставляет преимущество и в вариативности выбора параметров пористых структур для обеспечения наиболее благоприятного сочетания эксплуатационных характеристик.

Таким образом, применение АТ для получения высокобиосовместимых СПФ на основе системы Ti-Zr-Nb является актуальной проблемой современного металловедения.

Применение технологии СЛП к новым сплавам требует анализа влияния параметров процесса: скорость сканирования (v), мощность лазера (P), шаг сканирования (h), толщина наносимого слоя (t). Для удобства анализа режимов используют приведенные параметры: объемная скорость построения (BR) и объемная плотность энергии (VED), которые связаны с основными параметрами СЛП следующими соотношениями: $BR = v \cdot h \cdot t$ и $VED = P / (v \cdot h \cdot t)$. Ранее были разработаны режимы СЛП для изготовления сплошного материала из сплава Ti-Zr-Nb с минимальной дефектной пористостью, опробованы различные варианты термической обработки (ТО) сплава после СЛП для снятия остаточных напряжений и формирования структуры, обеспечивающей более высокий комплекс функциональных свойств. В опубликованных ранее работах обозначена проблема изменения химического состава при технологических операциях на пути *слиток* → *порошковый материал* → *изделие после СЛП*. Эмпирически доказано, что корректировка химического состава на этапе подготовки шихты для выплавки слитка позволяет достичь необходимого химического состава СПФ Ti-Zr-Nb в конечном изделии.

Существенный пробел в знаниях об особенностях получения и свойствах пористых материалов из сверхупругих сплавов на основе Ti-Zr-Nb методом СЛП послужил мотивацией для выполнения научной работы в этом направлении. Известно, что применение режимов, разработанных для сплошных материалов к пористым (с толщиной конструкционных элементов в диапазоне 250–350 мкм) приводит к значительным отклонениям от заданной геометрии вследствие переплавов и повышенной дефектной пористости. Поэтому, для изготовления качественных пористых структур необходимо специальное исследование влияния режимов СЛП на формируемую макро- и микроструктуру, механическое поведение. Для этого необходимо установить особенности

формирования ванн расплава в сплошном материале и пористых структурах различной конфигурации. Исходя из вышесказанного, а также из анализа литературы была сформулирована **цель** работы:

Разработка технологических основ получения и обработки пористых материалов с заданной внутренней конструкцией из сверхупругих сплавов Ti-Zr-Nb для изготовления ортопедических имплантатов на базе изучения закономерностей влияния режимов селективного лазерного плавления и термической обработки на их микро- и макроструктуру, механические и функциональные свойства.

Для реализации поставленной цели работы были поставлены следующие **основные задачи**:

1. Разработать конструкции пористых структур на основе полиэдров Вороного, элементарных ячеек типа ромбического додекаэдра и листового гироида в соответствии с требованиями к геометрии, обеспечивающими благоприятные условия для остеоинтеграции, биомеханическую совместимость и технологическую воспроизводимость.

2. Разработать подходы к изготовлению методом СЛП, термической обработке и исследованию пористых материалов с тонкими элементами конструкции и низким уровнем дефектной пористости из сплава Ti-Zr-Nb.

3. Изучить влияние параметров СЛП (мощность лазера, скорость сканирования, шаг сканирования) на геометрию ванн расплава, формирующихся в результате единичных и множественных проходов лазера в сплошном и пористых материалах сплава Ti-Zr-Nb (с ячеистой структурой) на основе элементарной ячейки типа ромбический додекаэдр.

4. Изучить влияние параметров СЛП на дефектную пористость и параметры макроструктуры пористых материалов из сплава Ti-Zr-Nb.

5. Изучить микроструктуру пористых материалов из сплава Ti-Zr-Nb с разным размером конструктивных элементов, изготовленных методом СЛП, до и после термической обработки.

6. Определить механические и функциональные свойства пористых материалов с различной внутренней конструкцией из сплава Ti-Zr-Nb, полученных методом СЛП в условиях статических испытаний на сжатие.

7. Изучить особенности функционального усталостного поведения пористых материалов из сплава Ti-Zr-Nb после СЛП и ТО в условиях циклического сжатия.

8. Разработать и практически реализовать рекомендации по выбору режимов СЛП и последующей ТО для изготовления пористых материалов различной конструкции из сплава Ti-Zr-Nb с высоким комплексом механических и функциональных свойств.

Научная новизна

1. Впервые установлены закономерности влияния параметров СЛП на геометрию формируемой ванны расплава после застывания в единичных проходах лазера по сплавленному ранее материалу, в сплошном материале и в пористых материалах с тонкими элементами конструкции (толщина 250 и 340 мкм) из сплава Ti-Zr-Nb. Установлено, что ванна расплава, формируемая при СЛП в сплошном материале, имеет меньшую глубину, чем ванна расплава в тонких элементах конструкции (перемычках) пористого материала. Причем, тенденция увеличения глубины ванны расплава от сплошного до пористого материала с уменьшением толщины элементов конструкции сохраняется при применении других режимов СЛП.

2. Определено влияние параметров СЛП на дефектную пористость и точность получаемой геометрии в пористых материалах с тонкими элементами конструкции из сплава Ti-Zr-Nb. Установлены скорости сканирования ($v = 700\text{--}1000$ мм/с) и мощности лазера ($P = 45\text{--}75$ Вт), при сохранении приведённых параметров объёмной скорости построения ($BR = 3,02\text{--}4,32$ см³/ч), объёмной плотности энергии ($VED = 50\text{--}72$ Дж/мм³) и линейной плотности энергии ($LED = 0,06\text{--}0,09$ Дж/мм), обеспечивающие низкую дефектную пористость ($< 0,5\%$), малую глубину ванны расплава (≤ 200 мкм) и высокую точность геометрического соответствия моделям при изготовлении пористых материалов из сплава Ti-Zr-Nb с внутренней конструкцией на основе полиэдра Вороного, элементарных ячеек типа ромбического додекаэдра и листового гироида с конструкционной пористостью 68–77 %.

3. Впервые изучены особенности формирования структуры и кристаллографической текстуры β -фазы в результате СЛП в сплошном и пористом материале из сплава Ti-Zr-Nb на основе единичной ячейки типа ромбический додекаэдр с толщинами перемычек 250 мкм и 340 мкм. Экспериментально показаны отличия в морфологии зёрненной структуры (вытянутость в сторону перемычки/узла), ориентированной в соответствии с направлением отвода тепла в пористом материале по сравнению со сплошным материалом. Внутри зерен сплошного материала наблюдается большее количество малоугловых (угол разориентировки $\leq 15^\circ$) границ, сформированных в результате быстрого охлаждения, по сравнению с пористым материалом. В пористом материале после СЛП формируется размытая (без максимумов в каком-либо из направлений) кристаллографическая текстура β -фазы, в отличие от сильной текстуры сплошного материала в направлении $\langle 110 \rangle_\beta$ параллельно направлению построения.

4. Впервые определены механические и функциональные свойства пористых материалов с внутренней конструкцией на основе полиэдров Вороного, элементарных

ячеек типа ромбического додекаэдра и листового гироида из сплава Ti-Zr-Nb полученных методом СЛП после ТО в условиях статических испытаний на сжатие. Экспериментально показано, что пористые материалы из сплава Ti-Zr-Nb с конструкционной пористостью 68–77 % проявляют более низкий модуль Юнга ($E = 0,8–1,5$ ГПа) по сравнению с пористыми материалами из сплава Ti-6Al-4V при сопоставимом уровне конструкционной пористости.

5. В условиях функциональных многоцикловых испытаний на сжатие показано, что образцы пористого материала из сплава Ti-Zr-Nb с конструкцией на основе элементарной ячейки типа ромбического додекаэдра и конструкционной пористостью в диапазоне 67–78 % проявляют высокую усталостную прочность (от ~27 МПа до ~8 МПа) и долговечность (5×10^6 циклов) не уступающую образцам из сплава Ti-6Al-4V. Установлено, что эти образцы обладают преимуществом в меньшем накоплении остаточных деформаций при циклических испытаниях перед аналогичными пористыми образцами из сплава Ti-6Al-4V за счет реализации эффекта сверхупругости.

6. Экспериментально показано преимущество пористого материала из сплава Ti-Zr-Nb на основе пористой структуры, сформированной при помощи трижды периодических минимальных поверхностей (гироид), в более высокой усталостной прочности по сравнению с материалами с аналогичной конструкционной пористостью структура которых основана на перемычках в единичных ячейка (ромбический додекаэдр) или случайно распределённых согласно алгоритму (полиэдры Вороного).

Практическая значимость

1. Полученные закономерности в формируемых при СЛП ваннах расплава в сплошном и пористом материале и методический подход к их анализу могут быть использованы применительно к другим сочетаниям материала и оборудования для изготовления пористых структур с различной внутренней конструкцией.

2. Разработаны рекомендации по выбору режимов СЛП и ТО для получения индивидуальных сплошных и пористых имплантатов из сверхупругих сплавов Ti-Zr-Nb с высоким уровнем функциональных свойств. Получен патент «Способ получения индивидуальных изделий из сплава системы Ti-Zr-Nb с памятью формы и низким модулем при помощи селективного лазерного плавления» № 2840523 от 26.05.2025. Подана заявка на патент «Пористый материал на основе сплава титан-цирконий-ниобий и способ его получения для изготовления ортопедических имплантатов с повышенной биомеханической совместимостью» №2025136694 от 18.12.25.

3. Разработанные режимы СЛП и ТО использованы в ООО «КОНМЕТ» при изготовлении экспериментальных образцов для токсикологических исследований и

прототипов кейджей для замены межпозвоночных дисков шейного отдела позвоночника с пористой структурой из сверхупругого сплава Ti-Zr-Nb.

4. По результатам исследований биосовместимости в соответствии с (ГОСТ ISO10993-1—2021) показано, что материал из сплава Ti-Zr-Nb с памятью формы, полученный с применением технологии селективного лазерного плавления, соответствует требованиям безопасности, предъявляемым к медицинским изделиям.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Экспериментальные результаты, подтверждающие преимущества разработанного режима СЛП для изготовления пористых материалов из сплава Ti-Zr-Nb с размерами элементов конструкции структуры типа ромбический додекаэдр 250-400 мкм, полиэдра Вороного с целевым размером перемычки 280 мкм и листовой гироид с толщиной стенки 190 мкм.

2. Закономерности формирования ванн расплава, структуры и фазового состояния сплава Ti-Zr-Nb при изготовлении сплошного материала и пористых материалов на основе единичных ячеек типа ромбический додекаэдр с размерами элементов конструкции (перемычек) 250 и 340 мкм методом СЛП.

3. Результаты, подтверждающие выбор режима термической обработки пористых материалов из сплава Ti-Zr-Nb, полученных методом СЛП, препятствующего термическому окислению поверхности, обеспечивающий снятие внутренних напряжений и способствующего повышению комплекса механических и функциональных свойств.

4. Закономерности изменения механических свойств пористых материалов из сверхупругого сплава Ti-Zr-Nb, полученных методом селективного лазерного плавления, в зависимости от уровня конструкционной пористости (68–77%) и типа пористой структуры.

5. Экспериментальные результаты многоцикловых усталостных испытаний в условиях сжатия, подтверждающие высокую усталостную прочность и долговечность пористых структур из сплава Ti-Zr-Nb.

Личный вклад автора

Автор представленной работы подготовил аналитический обзор литературы по рассматриваемой теме, внес значительный вклад. По результатам анализа были определены пробелы в знаниях, накопленных в имеющихся работах по представленной теме. Автор принимал участие в постановке цели работы и формулировании задач. Основываясь на полученной информации, были спланированы и проведены (с большим участием автора)

экспериментальные работы. Автор принимал участие в составлении протоколов исследований, написании научных статей, а также в подготовке текста научно-квалификационной работы и автореферата.

Вклад соавторов

Научным руководителем данной работы является проф. кафедры ОМД, д. т. н., заведующий лабораторией сплавов с памятью формы В.А. Шереметьев. Проф., д. ф.-м. н. С.Д. Прокошкин (НИТУ МИСИС) и проф. к.т.н. В. Браиловский (Высшая технологическая школа, Монреаль, Канада) оказывали помощь при обсуждении результатов и написании статей. PhD, заведующий лабораторией аддитивного производства, С.В. Чернышихин оказал помощь в проведении микрокомпьютерной томографии. Инженер научного проекта лаборатории сплавов с памятью формы, А.И. Творогов оказал помощь в обработке данных микрокомпьютерной томографии. Экспериментальная часть, связанная с получением образцов, была выполнена с использованием оборудования производственной площадки ООО «КОНМЕТ», автор выражает благодарность С.А. Молчанову и Н.А. Морозовой за помощь в изготовлении экспериментальных образцов. Автор выражает особую благодарность за помощь и поддержку коллективам лаборатории сплавов с памятью формы и кафедры обработки металлов давлением НИТУ МИСИС.

Степень достоверности результатов

Результаты данного исследования обладают высокой степенью достоверности. Это обеспечивается использованием современного научного и технологического оборудования, применением взаимодополняющих методов анализа и комплексной обработкой экспериментальных данных. Автором было тщательно разработано исследование на основе анализа предшествующих научных трудов, что позволило сформировать и обосновать теоретическую базу. Полученные данные согласуются с результатами отечественных и зарубежных исследований, что подтверждает их надежность. Дополнительным подтверждением служит обсуждение результатов на научных конференциях и публикация в профильных изданиях, обеспечивающие независимую экспертную оценку.

Апробация работы

Ключевые результаты, полученные в ходе работы, были представлены на следующих научно-технических конференциях:

1. LXIV Международной конференции «Актуальные проблемы прочности», г. Екатеринбург, 2022 год

2. Конференция «Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов», Москва, 2022 год.

3. V Международная конференция «Сплавы с памятью формы» (СПФ-2023), Зеленогорск, Санкт-Петербург, 2023 год.

4. Конференция «Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов», Москва, 2024 год.

5. VI Международная конференция «Сплавы с памятью формы» (СПФ-2025), Москва, 2025 год.

Результаты работы вошли в отчеты по следующим научно-исследовательским проектам:

- Грант Российского научного фонда «Разработка научно-технологических основ создания персонализируемых имплантатов из сверхупругих сплавов на основе Ti-Zr-Nb с модифицированной внутренней архитектурой и антибактериальной поверхностью для хирургии позвоночника», № 22-79-10299 (2022–2025 гг.).

- Стратегический проект «Биомедицинские материалы и биоинженерия» в рамках выполнения программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030», НИТУ МИСИС (2022–2026 гг.).

Публикации

Основное содержание диссертации опубликовано в 5 печатных работах, в том числе 3 в изданиях, рекомендованных ВАК и индексируемых в базах Web of Science и/или Scopus.

Получены следующие награды:

1. Диплом за лучший устный доклад среди молодых учёных на научно-техническом семинаре «Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов» 25–27 октября 2022 г.

2. Диплом за лучший устный доклад среди студентов и аспирантов на V Международной конференции «Сплавы с памятью формы» 27 сентября – 01 октября 2023 г.

1. Обзор литературы

1.1 Биоматериалы

Биоматериалы – это синтетические и природные материалы, которые применяют для изготовления имплантатов, инструментов и технологического оборудования, контактирующего с биологическими системами организма [1]. Медицинские изделия, изготовленные из биоматериалов, применяют в качестве протезов в сердечно-сосудистой, ортопедической, стоматологической, офтальмологической и реконструктивной хирургии. Современные биоматериалы принято классифицировать на четыре основные группы: металлы, полимеры, керамика и композиционные материалы [2].

Металлы – распространены в сфере медицины. Нержавеющие стали, титан, кобальт, тантал и их сплавы применяют для изготовления ортопедических имплантатов, фиксирующих изделий, винтов, инструментов и т. д. [2–4]. Металлическим биоматериалам посвящён отдельный раздел аналитического обзора литературы.

Полимеры – применяются в медицинских имплантатах, выполняя при этом функции как конструкционного материала (субстрата), так и герметичной упаковки для имплантируемой электроники. Их использование обусловлено биосовместимостью, гибкостью и широким диапазоном регулируемых механических свойств [5].

В сердечно-сосудистой системе полимеры применяют для изоляции проводов кардиостимуляторов и в сосудистых протезах. Применяют такие материалы как политетрафторэтилен и полиуретан.

Полимеры применяются также и в нейропротезах, например, в кохлеарных (слуховых) имплантатах и системах для нейрозаписи используют жидкокристаллический полимер и парилен для упаковки электроники с целью её защиты и совместимостью с МРТ. Полиимид и полидиметилсилоксан служат гибкими и биосовместимыми подложками для электродов.

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен применяют для ацетабулярных вкладышей (компонент эндопротеза тазобедренного сустава) так как он обладает высокой износостойкостью. Полипропилен используется в качестве сетки для герниопластики (хирургическая операция по устранению грыжи) и укрепления мягких тканей.

Полидиметилсилоксан используется для изготовления мембран и корпусов имплантируемых микромеханических систем для контролируемой доставки лекарств.

Керамика – применяется при изготовлении стоматологических имплантатов. Она имеет высокие ограничения по применению из-за высокой хрупкости [6].

Композиты – как и керамика распространены в стоматологии. Применяют упрочненные углеродом полимеры и армированные углерод-углеродные (армированные углеродными волокнами графитоподобные структуры) композитные материалы [1].

Выбор биоматериала для конкретного случая обусловлен требованиями к имплантату и особенностями его использования.

1.2 Требования к ортопедическим имплантатам из металлических материалов

Ортопедические имплантаты предназначены для замены костной ткани и/или восстановления ее функций в случае травмы или болезни пациента. Требования к ортопедическим имплантатам определяют, опираясь на свойства и функции замещаемой человеческой кости и возможность интеграции материала в организм пациента. Имплантат должен быть биосовместимым (биоинертным) и обеспечить восстановление механических функций скелета человека. В некоторых случаях, когда требуется надежная механическая связь и более равномерная передача физиологических нагрузок, формируют пористую поверхность и/или основу имплантата создавая благоприятные условия для остеоинтеграции – прорастания кости внутрь имплантата.

Постоянный ортопедический имплантат, при успешной операции, будет находиться в теле пациента длительное время (годы или всю жизнь пациента). Ионы металлов, входящих в его состав, могут оказаться в тканях человека, поэтому необходимо использовать только биосовместимые/инертные элементы. К таким элементам относятся Ti, Nb, Mo, Ta, Zr, Au, W и Sn. Такие металлы как Al, V, Cr, Ni и им подобные распространены за счет их технологических и эксплуатационных свойств, но более токсичны для человеческого организма. На Рисунке 1.1 представлено распределение биосовместимости чистых металлов применяемых при изготовлении имплантатов. Стрелками указано направление повышения токсичности.

Эксплуатационные требования к имплантату определяются не только его биосовместимостью, но и механическими нагрузками. Их характер и величина напрямую зависят от анатомического расположения имплантата и той роли (функции), которую выполняла замещаемая кость.

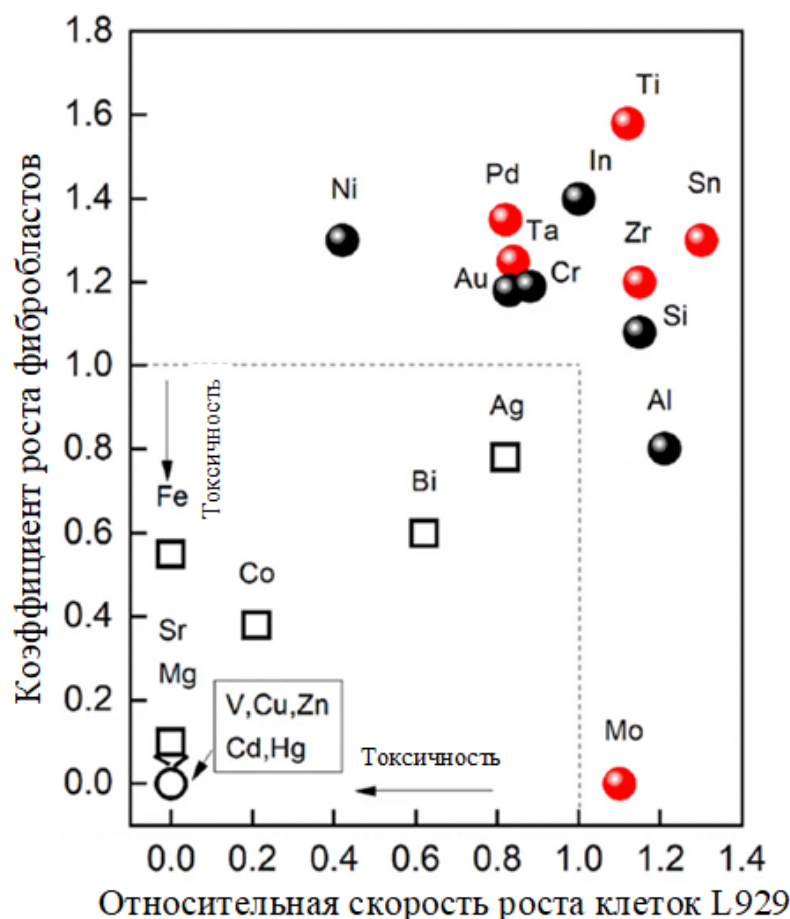


Рисунок 1.1 – Биосовместимость металлов применяемых при изготовлении имплантатов по результатам исследования роста фибробластов и относительной скорости роста клеток L929 [7]

Модуль Юнга является ключевой эксплуатационной характеристикой материала при создании ортопедических имплантатов. Плотная (кортикальная) кость имеет модуль Юнга в пределах от 3 до 30 ГПа и имеет плотную структуру с пористостью от 5% до 10% [8]. Губчатая (трабекулярная) кость имеет модуль Юнга в пределах 0,02–2 ГПа и пористость 50–90% [8]. Модуль Юнга имплантата близкий к модулю Юнга замещаемой костной ткани позволяет снизить негативное влияние различие в жёсткости на прилегающие кости. Более жесткий имплантат берёт на себя большую нагрузку, что приводит к нарушению механико-биологического равновесия в организме человека, последующей деградации и уменьшению плотности костной ткани рядом с ним [9]. Этот негативный эффект объясняется законом Вольфа, согласно которому кость адаптируется к прилагаемым нагрузкам, а костная ткань растет и уплотняется в соответствии с ними [10]. В таблице 1.1 приведены данные по прочности, жесткости и плотности человеческой кости с плотной и губчатой структурой.

Таблица 1.1 – Прочностные свойства некоторых человеческих костей

Тип ткани	Кость	σ_B , МПа	E , ГПа	ρ , г/см ³	Источник
Губчатая (трабекулярная)	Поясничный позвонок	2,7–4,6	0,04–0,06	0,20	[11]
	Головка большеберцовой кости	2,2–3,9	0,02–0,03	0,22	[11]
	Позвонок (вертикально)	2,5	0,07	-	[12]
Плотная (кортикальная)	Малая берцовая	80–100	15,2–19,2	1,73–1,91	[13]
	Плечевая	149–151	15,6–16,1	1,72–1,77	[14]
	Бедренная	141	15,2	2,25	[14]

Данные таблицы позволяют оценить вариацию свойств костной ткани человека. Оптимальным решением является создание имплантата с модулем Юнга соответствующему модулю прилегающей к нему костной ткани. Наибольшие сложности возникают при разработке имплантата с модулем Юнга равным модулю губчатой костной ткани. Количественное несоответствие модуля металлических биоматериалов можно оценить по данным, приведённым в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Свойства распространённых металлических биоматериалов [2]

Материал	σ_B , МПа	E , ГПа	ρ , г/см ³	Сопротивление на излом (трещностойкость), МПа \sqrt{m}
Сплавы CoCrMo	900–1540	240	8,3–8,4	≈ 100
Нержавеющая сталь 316L	540–1000	200	7,9–8,0	≈ 100
Титановые сплавы (Ti-Al-V)	900	105–125	4,4–4,6	≈ 80
Магниеые сплавы	100–250	40–45	1,7–1,8	15–40
Сплавы на основе никеля и титана (нитинол)	1355	30–50	6,4–6,5	30–60

Титановые сплавы является более перспективными материалами, относительно нержавеющей стали и сплавов на основе CoCrMo, за счёт более низкого модуля Юнга и высокой удельной прочности. Магниеые сплавы, которые являются биорезорбируемыми и применяются для изготовления временных имплантатов, обладают ещё более низким модулем Юнга, чем титановые, но при этом у них ниже прочность. Лучшее сочетания модуля Юнга и предела прочности имеет нитинол, подробная информация об этом сплаве

и других металлических материалах нового поколения представлена в главе работы, посвященной β -титановым сплавам.

1.3 Металлические материалы для изготовления ортопедических имплантатов

Нержавеющая сталь – это общее название для ряда марок стали, имеющих в своём составе элементы, снижающие склонность к коррозии [3]. Нержавеющие стали применяются в производстве имплантатов и инструментов в областях стоматологии и ортопедии [4]. Изделия из них демонстрируют хорошие механические свойства, но имеют низкую биосовместимость. Риск инфекций и недостаточная остеоинтеграция являются наибольшими недостатками подобных имплантатов [15]. К разрушению имплантатов может приводить контактная коррозия, питтинг-коррозия, коррозия вследствие истирания, усталости, растрескивания от напряжения, и электрохимическая коррозия в организме пациента [16]. Легирующие элементы, такие как платина, золото и палладий благоприятно влияют на биосовместимость. Для дополнительной защиты стали от коррозии на неё наносят защитные покрытия [17].

Аустенитные нержавеющие стали (стали 316, 316L и 302) до сих пор применяются в медицине несмотря на то, что сталь 316L корродирует в человеческом организме [16]. Коррозия приводит к высвобождению ионов металлов легирующих элементов, таких как никель и хром, что может послужить причиной аллергических реакций [18]. Коррозия имеет негативное влияние на механические свойства изделия. Существенным недостатком стали является высокий модуль Юнга (примерно 210 ГПа), что ограничивает её применение в ортопедии [4].

Кобальтовые сплавы, легированные хромом, обладают высокой коррозионной стойкостью в том числе и в хлоридной среде. Защиту от коррозии обеспечивает оксидная плёнка (Cr_2O_3), которая не вступает в реакцию с тканями и жидкостями организма [16]. Помимо этого, эти сплавы обладают механическими свойствами, подходящими для имплантатов, используемых в парах трения. Они проявляют высокое сопротивление усталости, хорошую износостойкость и сопротивление коррозии. Эти сплавы имеют высокий модуль Юнга (220–230 ГПа), аналогично нержавеющей стали (≈ 200 ГПа) и превышает таковой у кортикальной кости [19].

Кобальтовые сплавы сочетают в себе как совместимость с биологической средой, так и высокие механические свойства. Их коррозионная стойкость и прочность выше, чем у нержавеющей сталей. Тем не менее их производство требует больших экономических затрат [2]. В их составе содержатся Cr, Ni и Co – достаточно токсичные элементы. Продукты,

образующиеся в результате коррозии Co-Cr-Mo более токсичны чем продукты коррозии, стали 316L. Для управления электрохимическими и механическими характеристиками сплава Co-Cr-Mo применяют термическую обработку [20]. Наиболее распространёнными вариантами сплавов в сфере медицины являются литой Co28Cr6Mo (ASTM F75) и кованные ASTM F799 и ASTM F1537 [3,19].

Сплавы на основе титана применяются в качестве биоматериалов уже почти 100 лет. Ежегодно в производстве медицинских имплантатов применяют более 1000 тонн титановых сплавов [2]. Титан является биосовместимым металлом, явление остеоинтеграции (прорастания костной ткани в имплантат) впервые было открыто именно при применении этого металла [21]. Ключевое преимущество титана – его относительно низкий модуль упругости (по сравнению с Co-Cr и нержавеющей сталью). Благодаря этому имплантаты из титана в меньшей степени экранируют механические напряжения, что позволяет избежать резорбции окружающей костной ткани [7].

1.3.1 Применение титана и его сплавов в изготовлении ортопедических имплантатов

Титан в сплавах в зависимости от фазового состава может быть классифицирован на 4 группы: α -титан, псевдо α -титан, $(\alpha+\beta)$ -титан и β -титан [7]. α -фаза гексагональную плотноупакованную структуру (ГПУ), стабильную для чистого титана при температуре ниже 882°C. β -фаза обладает объёмно-центрированной кубической структурой решетки (ОЦК) и стабильна при высоких температурах, выше 882°C для чистого титана. Её можно сохранить за счёт закалки или легирования. В таблице 1.3 представлены сплавы с различным фазовым составом с указанием их промышленных стандартов.

Таблица 1.3 – Механические свойства некоторых титановых сплавов применяемых для изготовления имплантатов [7]

Материал	Стандарт	$\sigma_{0,2}$, МПа	$\sigma_{в}$, МПа	E, ГПа	δ , %
CP-Ti grade 3, α -титан	ASTM 1341	380	445	105	18
Ti-6Al-4V, $(\alpha+\beta)$ -титан	ASTM F136	825–869	895–930	110–114	6–10
Ti-6Al-4V ELI, $(\alpha+\beta)$ -титан	ASTM F136	795–875	960–965	101–110	10–15
Ti-6Al-7Nb, $(\alpha+\beta)$ -титан	ASTM F1295	795	860	105	10
Ti-13Nb-13Zr, β -титан	ASTM F1713	836–908	973–1037	79–84	42–44
Ti-15Mo, $(\alpha+\beta)$ -титан	ASTM F2066	544	874	78	21
Ti-6Mn-4Mo, β -титан	-	1090	1105	89	15

Промышленный чистый титан, сплавы Ti-6Al-4V и Ti-6Al-7Nb давно заняли прочные позиции в области медицинского применения (таблица 1.3). Наиболее широкое

распространение среди них получил сплав Ti-6Al-4V. Изначально, данный сплав был разработан для применения в аэрокосмической отрасли, но биосовместимость и высокая коррозионная стойкость позволили развить его применение в медицине.

К группе α -титана относится чистый титан и ряд сплавов, содержащих в себе лишь титан фазы α [7]. Псевдо α -титан преимущественно состоит из α -фазы и небольшого количества β -фазы, не превышающей 5% об. Наличие β -фазы обусловлено введением небольшого количества β -стабилизаторов (1–2% мас.) [22]. Эти сплавы обладают высоким сопротивлением коррозии, ковкостью и сопротивлением ползучести [4]. Недостатками этих сплавов являются низкая прочность при комнатной температуре и невозможность улучшения свойств при помощи термомеханической обработки (ТМО) вследствие высокой стабильности ГПУ α -фазы [19]. Предел текучести сплавов составляет порядка 170–480 МПа, а предел прочности 240–550 МПа [23]. Данные материалы не имеют широкого применения в имплантатах вследствие низкой прочности при комнатной температуре [7].

К ($\alpha+\beta$)-титановым сплавам относятся сплавы, имеющие в своём составе большее содержание β -стабилизаторов. Содержание β -фазы в таких сплавах достигает 5–30% об. [4,7,22]. Данные сплавы имеют высокую технологичность и прочность при комнатной температуре, а также умеренную прочность при высокой температуре. В отличие от α -титановых сплавов их свойства можно улучшать путём ТМО [19,23]. Ti-6Al-4V (Ti64) является наиболее популярным сплавом в медицинской сфере [4,7,19]. Тем не менее, содержание в Ti-6Al-4V токсичного ванадия побуждает искать другие составы сплавов для применения в ортопедии [24]. Для замены Ti-6Al-4V были разработаны такие сплавы как Ti-6Al-7Nb и Ti-5Al-2.5Fe [24,25]. Эти сплавы содержат алюминий, который также считается токсичным для организма человека и по некоторым источникам приводит к болезни Альцгеймера [24,25]. Упомянутые сплавы, несмотря на широкое применение, нельзя назвать оптимальными в качестве материала для изготовления имплантатов с учётом последних исследований [7,15]. Модуль Юнга ($\alpha+\beta$)-сплавов значительно выше значений модуля человеческой кости, что может привести к резорбции костной ткани и расшатыванию имплантата [7,15]. Эта проблема является основной мотивацией по разработке нетоксичных вариаций β -сплавов с такими стабилизаторами как Mo, Ta, Zr [7,22,26,27]. Такие сплавы должны иметь пониженный модуль Юнга и повышенную биосовместимость [4,15,22].

β -титановые сплавы содержат большее количество β -стабилизаторов и пониженное количество α -стабилизаторов без формирования каких-либо интерметаллических фаз. β -сплавы можно улучшить при помощи ТМО путём старения в интервале температур от 450 до 650 °C с повышением их прочности. Данный эффект связан с частичным переходом β -

фазы в фазу α , что приводит к дисперсионному упрочнению [7,19,22,23]. Ударная вязкость, пластичность, способность к ТМО и сопротивление старению могут быть повышены увеличением количества β -фазы [19,22]. В сравнении с другими титановыми сплавами β -сплавы имеют более низкий модуль упругости [7,26]. В то же время эти сплавы имеют относительно высокую прочность и повышенную биосовместимость [15,24]. Однофазная структура повышает коррозионную стойкость, поскольку в ней отсутствуют микрогальванические пары [4]. Повышенная плотность большинства β -сплавов обусловлена легированием тяжёлыми элементами (Mo, Ta, Nb, Zr) [26,27]. Их редкость, в свою очередь, значительно увеличивает стоимость производства таких сплавов [4].

Для определения степени стабильности β -фазы применяется молибденовый коэффициент (MoE) [22]. Этот параметр отражает суммарное влияние легирующих элементов на стабильность β -фазы относительно α -фазы и выражается следующей формулой:

$$MoE = 1,0(\text{масс. \% } Mo) + 0,67(\text{масс. \% } V) + 0,44(\text{масс. \% } W) + 0,28(\text{масс. \% } Nb) + 0,22(\text{масс. \% } Ta) + 2,9(\text{масс. \% } Fe) + 1,6(\text{масс. \% } Cr) + 1,25(\text{масс. \% } Ni) + 1,70(\text{масс. \% } Mn) + 1,70(\text{масс. \% } Co) - 1,0(\text{масс. \% } Al)$$

Mo выбран как база для сравнения влияния легирования различными элементами. Коэффициент перед каждым из элементов является соотношением между необходимой концентрацией в масс.% Mo для достижения масс.%. ОЦК β -фазы титана в сплаве и аналогичной концентрацией в масс.% указанного элемента для достижения аналогичного результата. Алюминий внесён в уравнение со знаком минус, так как он является α -стабилизатором. Эффект от α -стабилизирующих и нейтральных элементов включены в уравнение алюминиевого коэффициента:

$$AlE = 1,0(\text{масс. \% } Al) + 0,17(\text{масс. \% } Zr) + 0,33(\text{масс. \% } Sn) + 10(\text{масс. \% } O + \text{масс. \% } N)$$

Расчёт по приведённым формулам позволяют количественно классифицировать титановые сплавы на упомянутые группы [22]. Критерием служит значение молибденового эквивалента (MoE):

($\alpha+\beta$)-сплавы: $MoE < 5,0$;

псевдо- β -сплавы: $5,0 \leq MoE \leq 10,0$;

метастабильные β -сплавы: $10,0 < MoE \leq 30,0$. При закалке их структура практически полностью (до ~ 100 масс.%) состоит из ОЦК β -фазы [22].

Среди метастабильных β -титановых сплавов выделяется группа материалов, проявляющих эффект памяти формы (ЭПФ) [26,28]. Физическая основа этого эффекта – обратимое мартенситное превращение. Под действием механического напряжения β -фаза

переходит в орторомбическую α'' -фазу. Последующее восстановление исходной β -структуры при нагреве лежит в основе одностороннего ЭПФ. Наличие ЭПФ рассматривается как одно из ключевых функциональных преимуществ β -титановых сплавов, определяющее перспективность их применения в медицине и инженерии. Особый интерес представляет случай, когда обратное мартенситное превращение ($\alpha'' \rightarrow \beta$) происходит в рабочем температурном диапазоне материала. В этих условиях реализуется сверхупругость (СУ), для которой характерна аномально высокая степень обратимой деформации [28]. Данное свойство обеспечивает высокую функциональную усталостную долговечность и снижение концентрации локальных напряжений, что имеет особое значение для имплантатов и устройств, работающих в условиях циклического нагружения. Более детально ЭПФ и его проявления в виде сверхупругого поведения рассмотрены в следующем разделе [28].

1.3.2 Сплавы с памятью формы

Ключевой особенностью сплавов с памятью формы (СПФ) является возможность сохранять или восстанавливать свою форму (полностью или частично) при помощи особого механизма – термоупругого мартенситного превращения, а также обратимого структурного превращения в термоупругом мартенсите. ЭПФ при температуре испытания называют сверхупругостью (СУ) [28].

Термоупругое мартенситное превращение – это фазовое превращение в твёрдом состоянии металла без диффузии. Сдвиговая деформация в СПФ приводит к переходу кристаллической решетки высокотемпературной β -фазы (аустенита) в низкотемпературную α'' -фазу (мартенсит). Узлы кристаллической решетки при этом сохраняются, смещение атомов не превышает межатомных расстояний. Именно это обратимое бездиффузионное превращение, сопровождающееся сдвиговой деформацией, лежит в основе уникальных функциональных свойств метастабильных β -сплавов на основе титана, таких как сверхупругость и эффект памяти формы [28].

Обратимая деформация ε_r – это деформация, которая «возвращается» при восстановлении формы. Теоретический ресурс обратимой деформации связан с деформацией решётки при мартенситном превращении. При большой деформации её часть может реализоваться за счёт обычного пластического течения и будет необратима.

Температурный интервал восстановления формы – интервал температур, при котором возможно обратное мартенситное превращение, определяется критическими точками начала (A_s) и конца (A_f) обратного мартенситного превращения.

Температурный интервал легкой деформации, наводящей ЭПФ располагается вблизи температуры начала прямого мартенситного превращения (M_s). В этом интервале материал характеризуется наименьшим значением критического напряжения, необходимого для начала деформации. Это напряжение может соответствовать либо фазовому пределу текучести аустенитной фазы (σ_{tr}^A) либо критическому напряжению, вызывающему переориентацию мартенсита (σ_{cr}^M) в зависимости от структурного состояния материала.

Температуры M_s , M_f , A_s , A_f зависят от химического состава сплава и его структуры после термической и термомеханической обработки. Для управления структурой и свойствами СПФ применяют закалку, старение, термоциклическую и термомеханическую обработку.

Помимо восстановления формы СПФ могут также развивать при этом большие усилия. Реактивное напряжение – это напряжение, генерируемое при внешнем механическом противодействии в СПФ. Сила, которую развивает материал с памятью формы, пытаясь восстановиться, зависит от трех условий: жесткость сопротивления, «запрещенная» деформация и сопротивление сплава пластической деформации.

Для количественного описания сверхупругости используют следующие параметры: обратимая деформация, коэффициент восстановления формы, рабочая температурная область, а также верхнее и нижнее напряжение, соответствующее прямому и обратному мартенситному превращению. Практическую ценность материала определяет стабильность данных параметров при циклическом нагружении [28].

ЭПФ был обнаружен в ходе экспериментов Л. Чанга и Т. Рида на сплаве Au-Cd в 1951 году [28]. Данный эффект проявляют сплавы многих систем металлов, в медицинской сфере распространение получили сплавы Ti-Ni или, «нитинол». Ti-Ni является сплавом с соотношением компонентов около 50 ат.% никеля и 50 ат.% титана. Небольшие изменения в соотношении позволяют управлять свойствами сплава. Эффект сверхупругости проявляется при небольшом превышении (0,5–1,0 ат.%) содержания никеля над титаном [29].

Сплавы Ti-Ni обладают рядом преимуществ за счёт своих уникальных эксплуатационных свойств. Среди них стоит отметить высокую степень обратимой деформации до 8%, что несравнимо больше этого параметра у сплавов, не обладающих сверхупругостью. Нитинол устойчив на изгиб, так как упомянутая высокая эластичность обеспечивает равномерное распределение напряжений. Направляющие проволоки для катетеров, сделанные из Ti-Ni удобны за счет их гибкости и управляемости [29].

Из Ti-Ni изготавливают саморасширяющиеся сосудистые стенты. Такой стент сжимают, перед тем как поместить его в катетер. После того как инструмент позиционируют, стент выталкивают, он расширяется и раздвигает стенки сосуда. Такие стенты делают из проволоки, рулонной полосы, вырезают лазером из трубок и листов, или изготавливают из листов травлением. Гистерезисный характер деформации нитинола можно отнести к важным аспектам его функциональной биосовместимости, поскольку его нелинейная механическая реакция близка к поведению естественных биологических тканей, таких как кость и сухожилия. Таким образом, жёсткий стальной стент стремился бы выпрямить и деформировать естественные изгибы сосуда, в то время как сверхэластичный нитинол, благодаря своей податливости, адаптируется и повторяет анатомическую кривизну сосудистого русла [29].

Несмотря на все преимущества никелевых сплавов в медицинской сфере, ряд исследований выявили негативное воздействие никеля. Основной риск связан с гиперчувствительностью и контактным дерматитом. Ni характеризуют как канцерогенный, генотоксичный, мутагенный, аллергенный и цитотоксичный металл [18]. Имеются достаточные статистические основания для поиска альтернативных сплавов для замены TiNi [26,30,31].

1.3.3 Безникелевые сплавы с памятью формы медицинского назначения

С началом 21-го века ученые проводили исследования с целью поиска альтернатив для никелида титана. Особое внимание было уделено сплавам тройных и четверных систем на основе Ti-Nb. В качестве альтернатив также рассматривали системы Ti-Zr, Ti-Hf, Ti-Ta и Ti-Mo [32–35]. Для пригодности сплава необходимо его соответствие двум критериям. Первый – наличие сверхупругого поведения сплава при температуре эксплуатации (зависит от точек температур мартенситных превращений) и второй – высокий кристаллографический ресурс обратимой деформации (зависит от величины максимальной деформации кристаллической решетки при фазовом превращении структуры). Только в этом случае эффект сверхупругости реализует весь свой потенциал при эксплуатации в организме человека (при температуре человеческого тела). Для достижения этих критериев необходимо верно рассчитать химический состав сплава.

В таблице 1.4 [35] приведены легирующие элементы и их влияние на положение температуры начала мартенситного превращения и изменение величины максимальной деформации. В последнем столбце представлены сплавы, обладающие эффектом сверхупругости при комнатной температуре. При повышении содержания Nb смещение

температуры мартенситного превращения происходит приблизительно на 40°С вниз с каждым ат.%, сверхупругость наблюдается в сплаве Ti-(26,27)Nb. Снижение максимальной деформации при этом снижается на 0,34% с каждым ат.% и достигает 2,6% в сверхупругом сплаве Ti-27Nb. Все приведённые в таблице элементы снижают пластичность материала. При этом, например, Ta понижает M_s на 30°С за каждый ат.% и снижает максимальную деформацию до разрушения на 0,28% за тот же шаг. При комнатной температуре Ta оставляет меньшую возможную деформацию. Zr при этом минимально влияет на пластичность материала. Происходит понижение максимально возможной деформации на 0,13% за каждый ат.% и температура мартенситного превращения снижается на 35°С с такой же интенсивностью [36]. Сплав Ti-Zr-Nb обладает наибольшим потенциалом среди перечисленных вариантов и имеет оптимальное значение обратимой деформации при температурах эксплуатации.

Таблица 1.4 – Влияние легирующих элементов на положение точек начала мартенситного превращения (M_n) и величину кристаллографического ресурса обратимой деформации при легировании системы Ti-Nb [37]

Легирующий элемент	Изменение положения M_n , (°С/ат. %)	Изменение величины ϵ_{max} , (%/ат. %)	Состав сплава, проявляющего сверхупругость при комнатной температуре
Nb	-40	-0,34	Ti-(26,27)Nb
Ta	-30	-0,28	Ti-22Nb-(6,7)Ta
Mo	-120	-0,89	Ti-24Nb-1Mo, Ti-21Nb-2Mo, Ti-18Nb-3Mo
Pt	-160	-0,95	Ti-19Nb-2Pt
Cu	-100	-	Ti-18Nb-4Cu
Zr	-35	-0,13	Ti-22Nb-6Zr, Ti-15Nb-18Zr
Sn	-150	-	Ti-16Nb-4,9Sn
Al	-40	-0,27	Ti-24Nb-3Al

Легирование сплава Sn способствует снижению точки M_s . Повышение содержания Sn на 1 ат.% в сплаве Ti-16Nb-4Sn снижает точки M_s и A_f на 150 К [38]. Добавление таких легирующих элементов как Pt, Au и Pd позволяет снижать температуру мартенситного превращения в сплавах на основе Ti-Nb [39–43]. Обратимая деформация достигает максимума в таких системах как Ti-Nb-Zr, Ti-Nb-Pt и Ti-Nb-Mo [44]. Внимательный анализ химического состава в этих сплавах способен снизить точку M_s до уровня комнатной температуры без больших потерь в потенциальной обратимой деформации – будет достигнут эффект сверхупругости.

К сплаву Ti-Zr-Nb обращено внимание многих исследователей благодаря его низкому модулю Юнга 40–60 ГПа и сверхупругостью с теоретически возможной обратимой деформацией $\geq 3\%$ [36,44]. Основной целью термомеханической обработки (ТМО) таких сплавов является управление структурой, фазовым составом и кристаллографической текстурой β -фазы с целью достижения высокой обратимой деформации при сохранении требуемой прочности и технологичности. Согласно М.Л. Бернштейну [45], классическая ТМО представляет собой последовательность операций деформации, нагрева и охлаждения, в результате которых формируется окончательная структура сплава, определяющая его свойства. В зависимости от температуры деформации выделяют две основные схемы: низкотемпературную термомеханическую обработку (НТМО) и высокотемпературную термомеханическую обработку (ВТМО).

Например, для сплава Ti-Zr-Nb показано, что ротационная ковка при 700 °С формирует динамическую полигонизованную субструктуру β -фазы и кристаллографическую текстуру, близкую к направлению $[101]_{\beta}$, что теоретически обеспечивает обратимую деформацию $\varepsilon_r \approx 5,7\%$; на практике при таких режимах достигается прочность $\sigma_B \approx 590$ МПа и сверхупругая обратимая деформация $\varepsilon_r^{SE} = 3,1\%$ [46–48]. Равноканальное угловое прессование при 500 °С приводит к повышению прочности до $\sigma_B \approx 670$ МПа, а применение горячей трёхвалковой прокатки обеспечивает следующий ряд свойств: прочность $\sigma_B \approx 725$ МПа, модуль Юнга $E \approx 45$ ГПа, относительное удлинение до разрушения $\delta \approx 15,2\%$ и обратимую деформацию $\varepsilon_r \approx 3,6\%$.

В работах по НТМО метастабильных β -Ti сплавов (например, Ti-22Nb-6Zr) установлено, что умеренная холодная пластическая деформация формирует развитую дислокационную субструктуру β -фазы. Финальное структурно-фазовое состояние и комплекс свойств материала достигается за счет последеформационного отжига. При этом, оптимальное сочетание свойств достигается за счет формирования статически полигонизованной субструктуры β -фазы. Дополнительным инструментом упрочнения таких сплавов является старение при температурах 200–400 °С за счет образования мелкодисперсной ω -фазы, что приводит к эффективному повышению прочности и твёрдости, но снижает сверхупругую обратимую деформацию [27,49–52]. Выбор режима ТМО определяет механические и функциональные свойства материала.

Таким образом, применение ТМО является эффективным подходом для управления структурно-фазовым состоянием и контроля свойств метастабильных β -титановых сплавов, проявляющих ЭПФ. В настоящей работе основной акцент в части управления структурно-фазовым состоянием сделан на сочетании благоприятного режима селективного лазерного

плавления (СЛП) и термообработки (ТО), поэтому подробное исследование ТМО рассматривается для сравнительного анализа.

1.4 Изготовление медицинских имплантатов

До сих пор широкое распространение имеют классические технологические схемы производства. Имплантаты производят путём литья,ковки, обработки давлением и механической обработки. Так, изделия из сплавов на основе кобальта, например, CoCrMo (ASTM F75) и некоторых сталей получают методом литья. Данная методика позволяет получать изделия с относительно сложной формой, но приводит к образованию крупного зерна и таким дефектам как ликвация и пористость. Высокотемпературную ковку и объемную штамповку применяют для получения полуфабрикатов и изделий из нержавеющей сталей, сплавов на основе кобальта и титана. Она улучшает механические свойства изделия (прочность, усталостная прочность) за счёт измельчения зерна и устранения дефектов в заготовке. Этим методом получают стержни эндопротезов из CoCrMo (ASTM F799) и титановые стержни [3,4]. Обработка давлением в холодном и горячем состоянии позволяет контролировать свойства материала. Холодная обработка повышает прочность за счёт образования наклёпа, при этом снижая пластичность. Горячая обработка улучшает формуемость и позволяет избегать дефектов. Оба вида обработки применяют к стали 316L и кобальтовым сплавам ASTM F90 (Co-20Cr-15W-10Ni). Горячая обработка применяется для получения исходных прутков, слитков и других заготовок для дальнейшей обработки. Холодную обработку применяют для увеличения твёрдости и плотности готового изделия [4].

Механическая обработка применяется для финишной обработки имплантатов, к ней относят сверление, фрезерование, шлифовку и тому подобные операции. Данная обработка важна для достижения необходимой формы изделия и получения поверхности необходимого качества. Механическая обработки имеет ограничения в возможностях создания сложной геометрии. Другим ограничением является слишком высокая твёрдость сплава, например, твёрдость кобальтовых сплавов [3].

К альтернативным способам получения имплантатов относится горячее изостатическое прессование (ГИП). Это процесс, при котором металлический порошок или предварительно спеченную заготовку помещают в герметичную камеру, в которой материал подвергается воздействию высокой температуры (0,6–0,8 от температуры плавления) и равномерного высокого давления (100–200 МПа) через атмосферу инертного

газа (аргона). Путём пластической деформации, спекания и диффузии получается плотный и однородный материал с низким уровнем дефектов [4,53].

Перечисленные выше методы, за исключением литья, имеют значительный недостаток – они являются целесообразными лишь для изготовления серийных изделий. Помимо прочего коэффициент использования материала в описанных технологиях может достигать 40:1, а ограничения в машинной обработке не позволяют получать необходимой геометрии [53,54]. Аддитивные технологии (АТ) позволяют избежать эти ограничения и изготавливать имплантаты со сложной геометрией минуя большой расход материала и сложную технологическую цепочку, что в ряде случаев делает их выбор предпочтительней чем литьё [53,55,56].

1.4.1. Аддитивные технологии в производстве медицинских изделий

Все АТ основаны на методике слайсинга (нарезания) объёмной модели на слои и создания маршрута инструмента для каждого из них с целью плавления этого слоя. Затем информация загружается в установку, которая производит построение изделия слой за слоем, в соответствии со слайс-моделью применяя источник теплоты (лазер, пучок электронов, электрическую дугу и т.п.) и инструмент подачи материала (металлический порошок, проволоку, тонкие листы металла и т.п.) [53,55]. ASTM F2792-12a предоставляет классификацию АТ разделяя их на семь основных групп:

- Фотополимеризация в ванне – процесс, при котором жидкий фотополимер в ванне избирательно отверждается источником света (например, ультрафиолетовым лазером или проектором).
- Струйное нанесение материала – процесс, при котором капли фотополимера или другого термопластичного материала избирательно наносятся на платформу сборки, где они немедленно отверждаются или затвердевают (под действием света или охлаждения).
- Распыление связующего компонента – процесс, при котором жидкий связующий компонент избирательно наносится на слой порошкового материала для соединения (склеивания) частиц между собой. Используется для металлов, песка, керамики.
- Экструзия материала – процесс, при котором материал избирательно выдавливается через сопло или отверстие.
- Сплавление в порошковом слое (Powder Bed Fusion, PBF) – процесс, при котором тепловая энергия (лазер или электронный луч) избирательно сплавляет (плавлением или спеканием) области слоя порошка.

- Листовое ламинирование – процесс, при котором листы материала соединяются между собой для формирования детали. Неиспользуемые области листов обрезаются слой за слоем.
- Направленное выделение энергии (направленный синтез) – процесс, при котором тепловая энергия (чаще всего лазер, электронный луч или плазма) используется для сплавления материала (в виде порошка или проволоки) в процессе его нанесения [53,54].

Только три последних категории АТ позволяют работать с металлом: сплавление в порошковом слое, направленное выделение энергии, распыление связующего компонента. Сплавление в порошковом слое является основной АТ в медицинской сфере [8,57]. Этот процесс разделяют на селективное лазерное плавление (СЛП) («selective laser melting» - SLM) и электронно-лучевую плавку (ЭЛП) («electron beam melting» - EBM), в зависимости от источника теплоты. Применение лазера позволяет добиваться более высокой точности изготовления, за счёт малого пятна лазера (20–80 мкм), относительно пучка электронов (≈ 100 мкм) [53,57,58]. Высокая точность изготовления СЛП делает его более перспективным в контексте применения для изготовления медицинских изделий, далее этот метод будет рассмотрен подробнее [8,56].

1.4.2 Селективное лазерное плавление в производстве медицинских изделий

На рисунке 1.2 продемонстрирована общая схема для процесса СЛП.

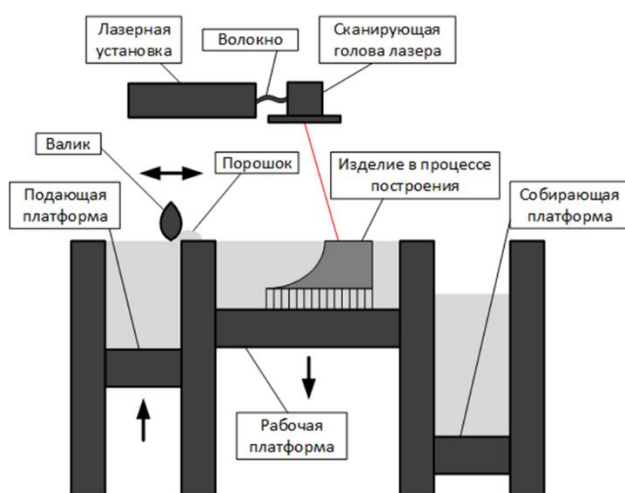


Рисунок 1.2 – Схема процесса СЛП [61]

В качестве источника энергии в СЛП используется сфокусированный лазерный луч, воздействующий на тонкий слой металлического порошка, равномерно распределённый по рабочей платформе. В соответствии с цифровой моделью изделия и выбранной стратегией сканирования луч последовательно перемещается по контуру и внутренним областям слоя, способствуя полному расплавлению частиц порошка. После завершения формирования текущего слоя рабочая платформа опускается на толщину одного слоя, и с помощью ракеля или ролика из питающего контейнера при поднятии подающей платформы наносится новый слой порошка. Затем цикл сканирования и плавления [53,55,58–60].

Процесс СЛП имеет ряд параметров, настройка которых позволяет добиться наибольшей эффективности процесса при наименьших дефектах изделия [55,62,63]. К этим параметрам относятся: толщина наносимого слоя, мощность лазера, скорость сканирования лазерного луча, расстояние между проходами лазера, диаметр лазерного пятна, размер и распределение частиц порошка, преднагрев рабочей платформы (опционален, характерен для больших установок) и стратегия движения лазера при спекании слоя (штриховки). Схематическое изображение параметров процесса СЛП представлено на рисунке 1.3.

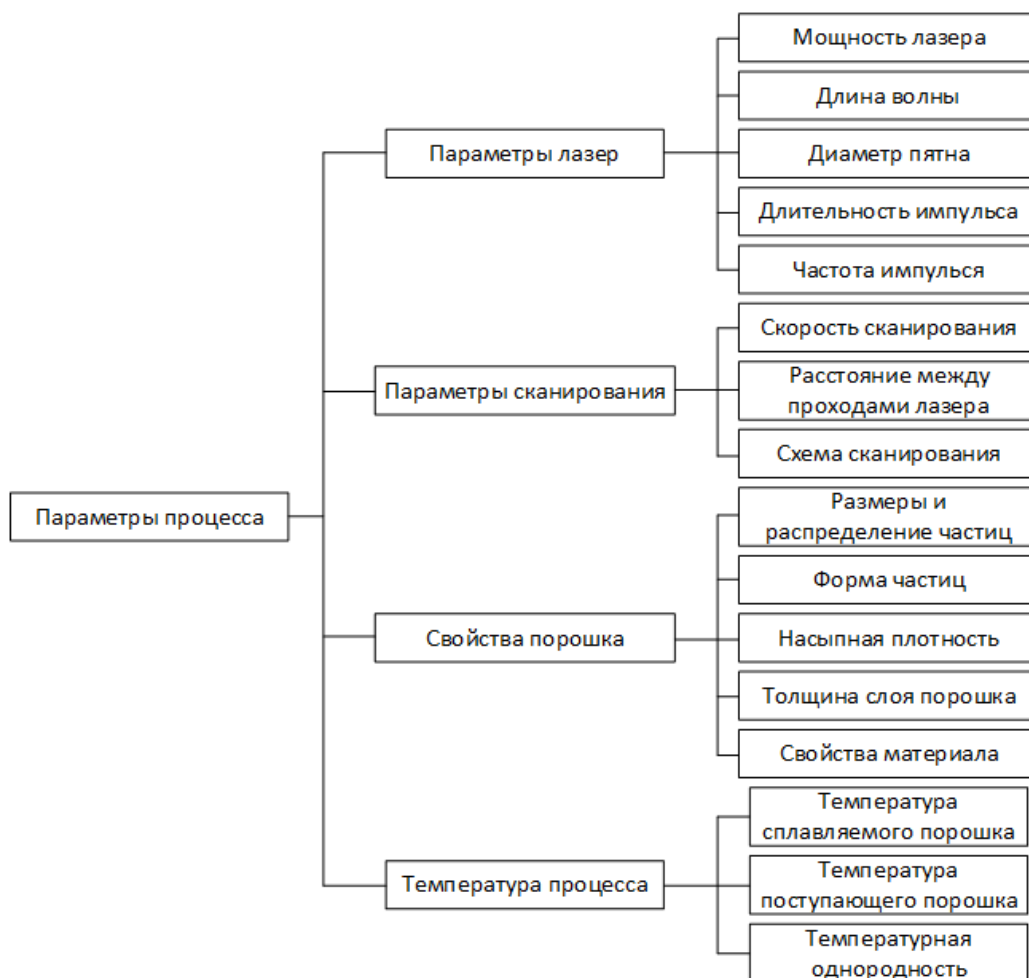


Рисунок 1.3 – Параметров влияющие на процесс СЛП [55]

Качество изделий после СЛП во многом зависит от качества исходного порошкового материала. Насыпная плотность, текучесть, способность поглощать лазерное излучение и теплопроводность – это параметры, определяющие пригодность материала к СЛП [55]. Высокая насыпная плотность позволит избежать повышенных остаточных напряжений, недостаточного проплавления, неоднородности, дефектной пористости и высокой шероховатости поверхности изделия. Насыпная плотность определяется морфологией, размерами и их распределением среди частиц порошка. Атомизация порошка при помощи инертного газа позволяет получать порошок с высокой сферичностью, подходящей для дальнейшего применения в аддитивном производстве. Высокая сферичность обеспечивает текучесть порошкового материала: плавное и равномерное движение частиц относительно друг друга и равномерное распределение по сплавляемому слою, что уменьшает количество дефектов [55].

Большое количество частиц малого диаметра создаёт большую площадь взаимодействия с лазерным излучением, что увеличивает поглощение энергии лазера и повышает температуры ванны расплава. Мелкая фракция повышает дефектную пористость за счёт образования больших промежутков между частицами и склонности к агломерации [55]. Размер частиц определяет оптимальную толщину наносимого слоя. При толщине слоя меньше D90 происходит повышение плотности порошка в слое, так как наиболее крупные частицы сметаются в накопительный отсек инструментом нанесения [55].

Теплопроводность в большей степени определяется насыпной плотностью порошка и в меньшей – свойствами материала. По данным исследований теплопроводность монодисперсных сферичных порошков заметно ниже по сравнению с порошками, состоящими из частиц неправильной геометрии [55].

Энергия лазера поглощается порошком в процессе многократного отражения излучения от частиц. Поглощающая способность порошка заметно выше, по сравнению с гладкой поверхностью цельного материала. Этот эффект играет большую роль у металлов с сильным отражающим эффектом, такими как алюминий и медь. Отражающая способность титана и железа в свою очередь заметно ниже [55]. Таким образом, рассмотренные общие параметры процесса СЛП позволяют получать материал с предсказуемой структурой, свойствами и минимальными дефектами.

1.4.3 Селективное лазерное плавление сплава на основе системы Ti-Zr-Nb

При СЛП СПФ, в том числе и сплава Ti-Zr-Nb, возникает двойная задача – получение материала с минимальными дефектами и обеспечение сверхупругого поведения при

температуре эксплуатации. Ключом к достижению этих целей являются: качественный исходный материал (порошок) требуемого химического состава [55], оптимальный режим СЛП [62] и термическая обработка, создающая структурные условия для обратимого мартенситного превращения при температурах эксплуатации [64].

Существует два подхода к определению технологического окна оптимальных параметров: мощности лазера (P , Вт), скорости сканирования (v , мм/с), расстояния между проходами лазера (h , мм) и толщиной слоя (t , мм) – математическое моделирование и экспериментальное изготовление образцов. Наиболее эффективной является их комбинация – последовательное исследование математической модели и проведение экспериментов опираясь на результаты расчетов [55,65].

Математическое моделирование проводят с целью создания «карт режимов» процесса СЛП. В качестве координат определяют приведённые параметры – скорость построения (BR , см³/ч) и плотности энергии (VED , Дж/мм³) [65,66]. Формулы, выражающие эти значения представлены ниже:

$$E_{\text{СЛП}} = \frac{P}{vht} \quad (1)$$

$$BR = vht \quad (2)$$

Само построение карты основано на прогнозировании геометрических характеристик ванны расплава при заданных параметрах. Это позволяет рассчитать критические соотношения: глубины ванны расплава к толщине слоя (D/t) для обеспечения прочного сплавления слоёв и ширины ванны к расстоянию между проходами (W/h) для гарантии сплошности внутри слоя [55,62,65,66]. Практический эксперимент заключается в создании серии образцов, покрывающих моделируемую карту с определённым шагом.

Исследования показали, что СЛП сплава Ti-18Zr-14Nb (ат.%) с применением установки EOSINT M280 позволяет получать материал с плотностью >99,5% в диапазоне значений $VED = 25\text{--}45$ Дж/мм³ и $BR = 10\text{--}50$ см³/ч [62]. Для установки TruPrint 1000 область высокой плотности расположена в диапазоне $VED = 25\text{--}110$ Дж/мм³ и $BR = 3,2\text{--}18,7$ см³/ч [65].

Режим СЛП оказывает влияние и на микроструктуру сплава. Изменение объёмной плотности энергии (VED) и скорости построения (BR) приводит к изменению размера и фактора формы зерна (соотношение высоты к ширине зерен в плоскости, параллельной направлению построения), а также оказывает влияние на наличие неблагоприятной текстуры <100> [65]. Текстура <100> характеризуется минимальной теоретической обратимой деформацией, в отличие от <110>, обеспечивающей её максимальное значение [66]. Количественно было показано, что увеличение скорости сканирования и расстояния

между проходами лазера при снижении мощности лазера может уменьшать длину зерен в несколько раз, одновременно снижая интенсивность текстуры $\langle 100 \rangle$ от выраженной до почти случайной [66].

Одной из основных сложностей СЛП сплава Ti-Zr-Nb является обеспечение необходимых функциональных характеристик, в частности сверхупругого поведения, в конечном изделии. Отсутствие сверхупругого поведения может быть вызвано образованием развитой дислокационной субструктуры и высокими остаточными напряжениями после быстрого охлаждения ванны расплава при СЛП [67]. Низкотемпературный отжиг при 550°C в течение 30 минут позволяет активировать обратимые мартенситные превращения, увеличив обратимую деформацию до 0,8 % при комнатной температуре [67]. Исследования показали, что после такой обработки максимальная сверхупругая обратимая деформация (до 2,7 %) проявляется при отрицательных температурах испытаний (от -50 до -70°C) [67]. Этот факт указывает на проблему технологического характера: в процессе получения порошкового материала и СЛП происходит изменение химического состава (выгорание титана, рост содержания циркония, ниобия и газовых примесей) [65], что приводит к значительному снижению температуры начала мартенситного превращения и смещает интервал температур сверхупругого поведения ниже температуры эксплуатации материала [67].

Таким образом, для создания функционального изделия необходима не только разработка режимов СЛП и ТО, но и контроль химического состава материала на всех этапах технологии – от производства порошка до финальной термической обработки [65,67].

СЛП сплавов на основе системы Ti-Zr-Nb может иметь дополнительные перспективы при создании материалов со сложной внутренней пористой архитектурой, где сочетание функциональных свойств материала и геометрии структуры вносят совместный вклад в механические и эксплуатационные свойства. Низкий модуль упругости (30–50 ГПа) и сверхупругое поведение делают этот сплав перспективным для биомедицинских применений в виде пористых материалов (мета-биоматериалов), функционирующих под циклическими нагрузками [63,67]. В отличие от сплошных материалов, их механические и биологические свойства в большей мере определяются их геометрией и топологией повторяющейся ячейки (пористой структуры), что позволяет целенаправленно проектировать имплантаты с заданными характеристиками, в частности, снижать модуль упругости для минимизации экранирования напряжений. Возможность СЛП воспроизводить сложную геометрию делает его перспективным методом для изготовления таких структур. В следующем разделе приводится анализ типов пористых структур, их

классификации, механического поведения, усталостных характеристик, и влияния параметров СЛП на их конечные свойства.

1.5 Получение пористых материалов с заданной структурой методом СЛП

Пористые структуры в большом разнообразии встречаются в природе. Их изучение легло в основу биомиметического подхода к проектированию, при котором принципы организации биологических объектов используются для создания инженерных конструкций. Этот подход, терминологически оформленный Отто Шмидтом в середине XX века, предполагает заимствование у природы не формы, а функциональных решений, таких как оптимальное распределение материала и сопряжение механических свойств [68].

Исследования пористых структур продемонстрировали их высокую эффективность, так как они позволяют значительно снижать модуль Юнга материала, а также стимулируют остеоинтеграцию (прорастание костной ткани в имплантат), а при достаточном размере пор и васкуляризацию (прорастание сосудов в имплантат) [53,69,70].

1.5.1 Классификация пористых структур

Современные подходы к проектированию пористых архитектур для аддитивного производства можно систематизировать, выделив три основных класса, различающихся методом генерации геометрии и её исходными принципами:

- проектирование на основе повторяющихся элементарных ячеек;
- моделирование на основе трижды периодических минимальных поверхностей (ТМП);
- алгоритмическая генерация стохастических (случайных) структур.

К первому классу относятся периодические ячеистые структуры. Их геометрия строится на повторении в пространстве единичного элемента (ячейки), состоящего из сети соединённых перемычек (стержней). Многие базовые ячейки заимствованы из кристаллографии, например, объёмно-центрированная (ОЦК) и гранецентрированная (ГЦК) кубические решётки [71]. К этому же классу относятся и другие полиэдрические формы: ромбический додекаэдр, ячейка типа алмаз и октет [72].

Простота математического описания таких ячеек делает их удобными для проектирования и адаптации под возможности аддитивных технологий [73-75]. Более того, их конфигурации являются результатом топологической оптимизации, поскольку они обеспечивают эффективное распределение механических напряжений при минимальном

расходе материала, что является ключевым для создания лёгких и прочных имплантатов [73,74]. Для целенаправленной корректировки механических свойств (например, увеличения прочности на сжатие вдоль оси построения) разработаны модификации базовых ячеек, например, с добавлением вертикальных силовых элементов [71,75].

С технологической точки зрения, некоторые базовые ячейки, такие как ОЦК/октаэдрическая, обладают высокой пригодностью для аддитивного производства. Это обусловлено тем, что все её стержни ориентированы под достаточным углом к плоскости построения. Это позволяет избежать дефектов, связанных с провисанием материала в процессе синтеза, что существенно повышает точность воспроизведения геометрии [75].

Функциональные характеристики ячеистых структур определяются их геометрией. Так, для структур типа ОЦК экспериментально показано снижение эффективного модуля упругости до значений, составляющих 20–25% от модуля монолитного материала [76]. Высокая повторяемость геометрии, достигаемая благодаря АТ, обеспечивает хорошую предсказуемость их механического отклика на основе аналитических и конечно-элементных моделей [77]. С биологической точки зрения, морфология таких структур создаёт благоприятную среду: особенности течения потока питательных веществ в порах способствует адгезии и пролиферации остеогенных клеток [78]. Однако базовые конфигурации, такие как ОЦК, обладают и существенным ограничением. Их прочность на сжатие часто оказывается ниже требуемой для имплантатов, несущих значительную нагрузку. Это создаёт предпосылку для разработки усиленных модификаций (например, с добавлением вертикальных связей), направленных на улучшение прочностных характеристик без радикального изменения архитектуры.

Добавление вертикальных связей позволяет целенаправленно корректировать механические свойства: увеличивать жёсткость и прочность, но за счёт снижения степени анизотропии конструкции [79,80]. В то же время модификация влияет и на биологический отклик: возрастающая площадь поверхности ячейки потенциально улучшает условия для клеточной адгезии и пролиферации [81], хотя итоговый эффект на остеоинтеграцию требует учёта изменённой гидродинамики внутри пор [75]. Несмотря на малую площадь внутренней поверхности и отсутствие анизотропии ОЦК/октаэдрические структуры являются простыми в проектировании и изготовлении, что не исключает их из практики проектирования ячеистых структур.

Ещё одной широко применяемой каркасной конфигурацией является ячейка типа «алмаз», представляющая собой ГЦК решётку. Её характерная особенность – тетраэдрическое расположение стержней с углом $\sim 109^\circ$ между ними. Геометрические параметры такой ячейки однозначно связаны: длина ребра элементарной кубической

ячейки (α) определяется длиной перемычки (L) и углом его наклона (θ) к базовой плоскости. Для классической конфигурации «алмаз» этот угол является постоянным ($\theta \approx 35,26^\circ$), что приводит к следующим соотношениям [82]:

$$\alpha = 2\sqrt{2}L \cos \theta \quad (3)$$

$$\alpha = 4\sqrt{3}L/3 \quad (4)$$

Благодаря своей стабильной конфигурации ячейка типа «алмаз» демонстрирует комплекс механических свойств, отвечающих требованиям костной имплантологии. К ним относятся: регулируемый в широком диапазоне модуль упругости, значения которого можно приблизить к модулю кортикальной и губчатой костной ткани [75,83]; высокая прочность на сжатие; а также достаточно высокая усталостная прочность, что критически важно для имплантатов, работающих в условиях циклических нагрузок. Помимо механических преимуществ, структуры на основе ячейки «алмаз» обеспечивают эффективную биологическую интеграцию. Экспериментально подтверждено, что при размере пор в диапазоне 300–600 мкм такие материалы способствуют активной остеоинтеграции и васкуляризации [84–86]. Таким образом, ячейка типа ГЦК/«алмаз» представляет собой перспективный базовый элемент для проектирования пористых имплантатов, поскольку обеспечивает необходимый баланс между механическим согласованием с костной тканью и условиями для её биологического восстановления.

Ещё одним примером изотропной каркасной ячейки служит ромбический додекаэдр. Его геометрия с центральной симметрией обеспечивает одинаковый механический отклик по всем трём осям, что является ценным свойством для имплантатов, испытывающих многокомпонентные нагрузки [87]. Экспериментальные данные показывают, что прочность на сжатие пористых структур на его основе может достигать значений, характерных для губчатой костной ткани [57,88]. Помимо благоприятных механических характеристик, ромбический додекаэдр способствует эффективной биологической интеграции. Открытая и взаимосвязанная система пор обеспечивает хорошую диффузию питательных веществ, создавая оптимальную среду для адгезии и пролиферации остеобластов [75].

Таким образом, каркасные (ячеистые) структуры, основанные на регулярном повторении элементарных ячеек (ОЦК, ГЦК/«алмаз», ромбический додекаэдр и др.), образуют важнейший класс пористых архитектур. Их ключевые преимущества (простота параметризации, технологичность для аддитивного производства и возможность эффективного управления модулем упругости) обеспечили им широкое применение в прототипировании и ряде клинических случаев. Однако присущие им конструктивные особенности (ограниченная удельная площадь поверхности и наличие концентраторов

напряжений в узлах соединения стержней) создают естественные ограничения для дальнейшей оптимизации как механических (анизотропия, усталостная прочность), так и биологических (остеоинтеграция, васкуляризация) характеристик. Эти ограничения стимулируют развитие и внедрение альтернативных подходов к проектированию пористых материалов, среди которых выделяются методы, основанные на использовании трижды периодических минимальных поверхностей (ТПМП) и алгоритмической генерации стохастических структур.

В качестве альтернативы каркасным структурам рассматривают архитектуры, основанные на трижды периодических минимальных поверхностях (ТПМП). В отличие от ячеек, составленных из перемычек, ТПМП формируются гладкими, самоподдерживающимися поверхностями, математически описываемыми периодическими функциями. Отсутствие резких изломов и концентраторов напряжений, характерных для узлов пересечения перемычек, является их фундаментальным преимуществом. Такая плавная, «биоморфная» геометрия создаёт более благоприятные условия для клеточных процессов: она облегчает адгезию и миграцию клеток, а также способствует эффективной диффузии питательных веществ и кислорода по всему объёму структуры, что повышает биосовместимость и потенциал остеоинтеграции [89].

Математически ТПМП определяются как бесконечные гладкие поверхности, периодически повторяющиеся в трёх независимых направлениях и разделяющие пространство на две непрерывные, не пересекающиеся области [90].

На практике для создания объёмных структур используются две основные интерпретации ТПМП [91]:

Листовые (sheet) ТПМП: объёмный материал формируется путём заполнения одной из разделённых областей или задания конечной толщины исходной поверхности.

Скелетные (skeletal) ТПМП: материал локализуется в структурах, соответствующих рёбрам жёсткости между двумя разделёнными областями.

Геометрия ТПМП задаётся неявными уравнениями. Наиболее распространённые в биомедицинском проектировании типы представлены в таблице 1.5.

Для уравнения из таблицы 1.5 x , y и z – декартовы координаты [92], t – коэффициент (изо-значение), который определяет положение рассекающей поверхности и, как следствие, объёмную долю материала (пористость) структуры [93]. Путём его варьирования можно напрямую управлять пористостью. Например, для достижения пористости, близкой к 70%, для структур на основе гироида и поверхности «алмаз» используются пороговые значения $t \approx 0,60$ и $t \approx 0,42$ соответственно [94].

Таблица 1.5 – Наиболее распространённые в проектировании типы ТПМП [95]

Тип поверхности	Уравнение
Гироид	$\cos(x) \cdot \sin(y) + \cos(y) \cdot \sin(z) + \cos(z) \cdot \sin(x) = t$
Алмаз	$\sin(x) \sin(y) \cdot \sin(z) + \sin(x) \cdot \cos(y) \cdot \cos(z) + \cos(x) \cdot \sin(y) \cdot \cos(z) + \cos(x) \cdot \cos(y) \cdot \sin(z) = t$
Поверхность Р	$\cos(x) + \cos(y) + \cos(z) = t$
Поверхность I-WP	$2(\cos(x) \cdot \cos(y) + \cos(y) \cdot \cos(z) + \cos(z) \cdot \cos(x)) - (\cos(2x) + \cos(2y) + \cos(2z)) = t$

Среди ТПМП особое место в биомедицинских исследованиях занимает гироидная структура, разработанная Аланом Шёном в 1970 году [96,97]. Многочисленные исследования подтверждают её высокую биомедицинскую эффективность и пригодность для создания хирургических имплантатов для замещения костной ткани [98].

Как и другие ТПМП, гироид реализуется в двух основных типах архитектур: листовой и скелетной [71,91,99]. В листовом варианте материал формирует утолщённую минимальную поверхность, создавая две отдельные системы пор. В скелетном варианте материал заполняет пространство между двумя такими поверхностями, формируя единую взаимопроникающую трёхмерную сеть пор [100]. С технологической точки зрения гладкая, самоподдерживающаяся геометрия гироида, лишённая острых углов и резких переходов, идеально соответствует принципам аддитивных технологий, в частности СЛП, обеспечивая высокую точность воспроизведения.

В итоге, ключевым достоинством структур на основе ТПМП является их плавная геометрия, обеспечивающая высокую биосовместимость и равномерное распределение механических напряжений благодаря симметрии в трёх направлениях. Основными же вызовами остаются относительная сложность проектирования и возможность проявления анизотропии в определённых конфигурациях [101]. В противовес регулярным структурам (как ячеистым, так и ТПМП), стохастические (вероятностные) архитектуры предлагают принципиально иной подход, направленный на максимально близкое воспроизведение неупорядоченной микроструктуры губчатой костной ткани.

Стохастические структуры, построенные на основе трёхмерных диаграмм Вороного, представляют собой следующий уровень биомиметики в проектировании пористых каркасов. Их геометрия, формируемая путём разбиения пространства на ячейки вокруг случайно распределённых точек, статистически близка к нерегулярной микроструктуре

губчатой костной ткани. В отличие от периодических ячеистых структур, которые для заполнения заданного объема требуют обрезки (усечения) крайних элементов, что создаёт дефектные ячейки на границах, архитектура Вороного генерируется сразу в пределах всего целевого объема. Это гарантирует полноценную геометрию всех элементов и совпадение границ структуры с интерфейсом конструкции.

Процесс генерации предоставляет конструктору контроль над ключевыми морфологическими параметрами, такими как: средний размер ячейки (поры), толщина перегородок (перемычек) и радиус скругления в узлах их пересечения. Последний параметр особенно важен, так как позволяет устранить концентраторы напряжений, характерные для острых углов в каркасных структурах, дополнительно повышая биосовместимость. Благодаря сочетанию высокой степени биомиметики, технологичности проектирования и гибкости управления свойствами, пористые структуры Вороного активно исследуются и находят практическое применение в создании имплантатов.

Таким образом, стохастические структуры типа Вороного предлагают компромиссное решение между биомиметикой и технологичностью. Их главные преимущества, высокое морфологическое сходство с натуральной губчатой костью и простота алгоритмической генерации в заданном объеме, делают их перспективными для создания имплантатов сложной формы. Ключевыми особенностями, определяющими область их эффективного применения, являются статистическая изотропия свойств (отсутствие выраженной анизотропии) и стохастическая природа геометрии, при которой каждый экземпляр уникален, хотя и подчиняется заданным статистическим параметрам (размер пор, пористость). Эти особенности необходимо учитывать при проектировании, особенно когда требуется высокая степень предсказуемости механического отклика в конкретном направлении [75].

Все рассмотренные типы пористых структур демонстрируют различные преимущества и ограничения. Выбор конкретной топологии зависит от требуемых механических свойств, биологической совместимости и технологических возможностей производства. В дальнейшем рассмотрим особенности аддитивных технологий, применяемых для реализации этих структур.

1.5.2 Требования к пористым материалам

Три направления по предъявляемым требованиям к геометрии пористых структур были сформулированы в работе [102] – технологичность, механическая совместимость и возможность остеоинтеграции.

Технологичность изготовления пористых структур методом СЛП подразумевает не только принципиальную возможность их воспроизведения, но и достижение приемлемой точности соответствия цифровой модели. Экспериментальные данные показывают, что СЛП приводит к систематическим геометрическим отклонениям, которые необходимо учитывать на этапе проектирования. Так, для структур с характерным для имплантатов размером ячейки около 2 мм отклонения ключевых параметров (толщины перемычек и диаметра пор) от расчетных значений достигают 10–20%, что подтверждается микрокомпьютерной томографией [103]. При увеличении масштаба, например, для скелетного гироида с размером ячейки 4–7 мм, абсолютные погрешности могут достигать 200 мкм [102]. Ключевым ограничением является минимально достижимая толщина элемента конструкции. Накопленный опыт свидетельствует, что надёжное изготовление перемычек диаметром менее 200 мкм методами СЛП сопряжено со значительными трудностями. Такие элементы часто не воспроизводятся или формируются с дефектами, что делает подобные геометрии нетехнологичными [102]. Следовательно, процесс проектирования должен изначально включать поправку на технологические искажения, а выбор топологии ячейки, её размера и относительной плотности должен обеспечивать минимальную толщину элемента выше критического предела, что напрямую влияет на воспроизводимость структуры и её конечные функциональные свойства.

Механическая совместность представляет собой оптимальное сочетание свойств пористого материала, при котором имплантат обладает модулем упругости (модулем Юнга), близким к костной ткани, и способен выдерживать эксплуатационные нагрузки. Наличие постоянного и естественного для организма механического воздействия является важным условием для восстановления и роста костной ткани [104]. Комбинация материала и параметров пористой архитектуры позволяет приблизить механические характеристики конструкции к свойствам натуральной кости, что потенциально должно уменьшить эффект экранирования напряжений. Например, модуль упругости структуры из сплава Ti-6Al-4V, построенной по принципу ячеек Вороной, при пористости 68–74% достигает 1,25–1,82 ГПа, а предел текучести составляет 90–110 МПа [105,106]. Структура на основе ячеек ромбического додекаэдра из того же материала при пористости около 70% обладает пределом текучести 125–145 МПа при модуле упругости 1,55–4,90 ГПа [106,107]. Структура на основе гироида, изготовленная из Ti-6Al-4V, с пористостью 33–69% проявляет предел текучести 82–264 МПа и модуль упругости 2,07–3,40 ГПа. Дополнительные данные о механических свойствах пористых структур из различных материалов и с разной конфигурацией представлены в таблице 1.6.

Таблица 1.6 – Механические свойства некоторых пористых структур [56]

Тип структуры	Материал	Пористость, %	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	E , ГПа	Источник
Гироид	Ti-6Al-4V	80–95	6,5–81,3	-	0,13 – 1,25	[108]
	316 L	85	12,4–17,0	-	0,24 – 0,31	[109]
	NiTi	78,5	29,0	-	-	[110]
	CP-Ti	72,4	49,0–53,3	-	1,47 – 2,30	[108]
Алмаз	Ti-6Al-4V	65	76,2	-	2,481	[111]
	Ta	70	-	-	3,10±0,03	[112]
Ромбический додекаэдр	Ti-6Al-4V	68–89	7–88	-	0,22–2,97	[113]
	Ti-24Nb-4Zr-8Sn	75	-	50 ± 0,9	0,95 ± 0,05	[57]
Вороной	Ti-6Al-4V	47,8–82,6	10–250	-	1–20	[114]
Кубическая	Ti-6Al-4V	72,8	16,6 ± 0,5		12,6 ± 3,3	[115]

Феномен прочного сцепления костной ткани с поверхностью металлического имплантата, известный как остеоинтеграция, был эмпирически обнаружен ещё в середине XX века. Наблюдения *in-vivo* показали, что титановые конструкции со временем демонстрируют повышенную стабильность и прочность фиксации после заживления. Этот эффект был систематически изучен и введён в научный оборот шведским хирургом-ортопедом Пер-Ингваром Бранемарком в 1950-х годах, который и предложил сам термин «остеоинтеграция» [116]. Успешная остеоинтеграция, выражающаяся в прямом структурно-функциональном соединении живой кости с поверхностью имплантата, является критическим условием для долгосрочной стабильности конструкции и сводит к минимуму риск повторных оперативных вмешательств [117].

Эффективность остеоинтеграции напрямую зависит от архитектуры пористого материала. Ключевыми проектируемыми параметрами являются: общая пористость (отношение объёма пор к общему объёму), размер и форма пор, а также степень их взаимосвязанности [118,119]. Размер пор имеет определяющее значение для различных биологических процессов:

- Поры диаметром 100–200 мкм обеспечивают адгезию и функционирование отдельных остеобластов.
- Поры размером 200–600 мкм создают необходимое пространство для формирования многоклеточных колоний и начального синтеза костного матрикса.
- Поры свыше 600 мкм критически важны для инвазии сосудов (васкуляризации) и формирования зрелой, хорошо васкуляризированной костной ткани [120,121].

Таким образом, увеличение размера пор для обеспечения полноценной васкуляризации закономерно ведёт к росту общей пористости структуры. Это создаёт большой объём, потенциально замещаемый регенерирующей костью, что повышает

прочность связи «имплантат-кость». Однако существует принципиальный компромисс: чрезмерное увеличение пористости (как правило, свыше 75%) для достижения оптимальных биологических условий может привести к снижению прочности самого пористого материала ниже уровня, необходимого для выполнения опорной функции в костной ткани [105]. Следовательно, процесс проектирования требует оптимизации, направленной на поиск баланса между биологической эффективностью (достаточный размер и пористость для роста и васкуляризации костной ткани) и механической надёжностью имплантата.

Анализ совокупности описанных выше характеристик представлен в виде диаграмм для структур на основе ячеек типа гирод и алмаз на рисунке 1.4.

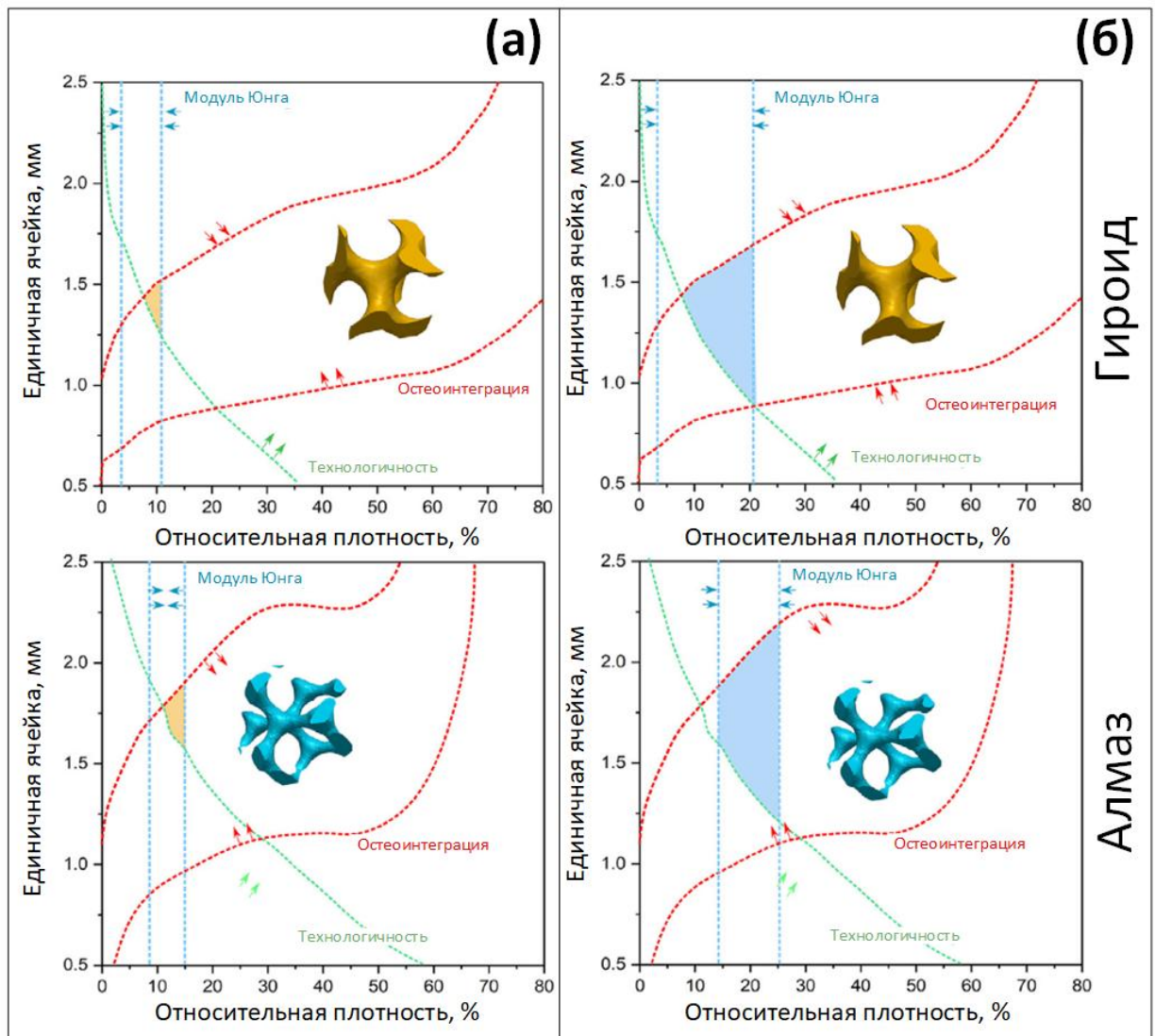


Рисунок 1.4 – Ограничения по возможным размерам единичной ячейки и относительной плотности пористых структур гироид и алмаз из Ti-6Al-4V (а) и β -титановых сплавов (б) [102]

Сравнение показывает, что область допустимых параметров (сочетаний пористости, размера ячейки и механических свойств) для стандартного сплава Ti-6Al-4V (рисунок 1.4а) существенно ограничена по сравнению с β -титановыми сплавами (Рисунок 1.4б). Основная причина этого различия заключается в существенно более низком модуле упругости β -титановых сплавов, который составляет примерно 50% от модуля Ti-6Al-4V. Это свойство позволяет, сохраняя необходимую прочность [23], использовать данные сплавы для изготовления методом СЛП структур с большей пористостью или меньшим размером ячейки, не выходя за пределы целевых значений механической совместимости [122,123]. Таким образом, применение материалов с изначально пониженной жёсткостью значительно расширяет возможности оптимизации дизайна для достижения требуемого баланса между биологической интеграцией и механической надёжностью.

Расширенные параметры проектирования позволяют устанавливать более крупные размеры элементов пористых структур, повышая тем самым технологичность, не теряя остальных необходимых свойств. Исследования пористых структур, изготовленных из β -титанового сплава Ti-Zr-Nb со сверхупругими свойствами на данный момент не представлены в литературе. Данная работа нацелена на восполнение этого пробела, что подтверждает её актуальность и научную значимость.

Освоение нового материала в процессе СЛП (особенно с целью изготовления пористых структур) сопряжено с рядом сложностей, требующих дополнительных исследований. Рассмотрению и анализу этого вопроса посвящён следующий раздел литературного обзора.

1.6 СЛП пористых материалов

Изготовление тонких конструкционных элементов пористых материалов методом СЛП сопряжено с рядом сложностей. Существует риск, что применение режимов, разработанных для сплошного материала к СЛП пористой структуры, может приводить к образованию дефектов – повышенной пористости и утолщению элементов конструкции вследствие слишком глубоких ванн расплава и налипания порошка [54,123,124]. В актуальных литературных источниках представлены два основных подхода к подбору параметров СЛП, которые уже описаны в разделе 1.5.3.

На рисунке 1.5 представлена условная схема СЛП перемычки в ячеистой структуре. Одним из факторов, способных привести к значительным дефектам является угол наклона элементов относительно платформы построения [123]. Минимальное значение угла, при котором возможно построение зависит от параметров СЛП, свойств материала и

полученного порошка, тем не менее, в большинстве случаев это значение принимают равным 45° [123]. В работе [125], показано, что критическим является угол 30° , деформация, наблюдаемая в таких случаях, не позволяет изготавливать изделие. В рассматриваемой в данной работе структуре ромбический додекаэдр минимальный угол между перемычкой и плоскостью платформы составляет $\approx 35^\circ$ [124], такой угол может вызвать определённые проблемы, но при точном подборе параметров СЛП вполне изготовим.

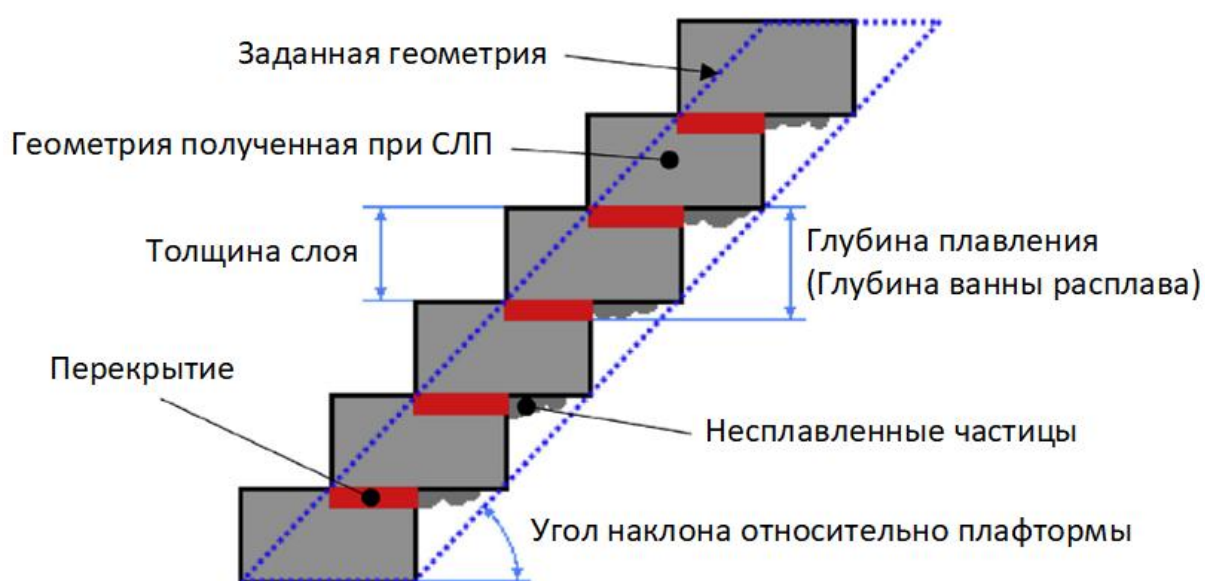


Рисунок 1.5 – Схема процесса СЛП при построении перемычки в пористой структуре [54]

На конечную геометрию изделия оказывает влияние усадка после плавления, налипание нерасплавленных частиц и высокая волнистость поверхности вследствие «лестничного эффекта» (рисунок 1.5), присущего процессу СЛП и имеющего более значимое влияние в пористых структурах [126]. Распространённой методикой для анализа геометрии пористой структуры является рентгеновская компьютерная микротомография (микро-КТ), анализ данных позволяет сравнить исходную модель и полученную при СЛП структуру, оценить степень отклонения геометрии [127].

Отклонения геометрии также могут быть вызваны формируемой ванной расплава. Так, для компенсации ширины ванны расплава, лазер смещают на половину диаметра лазерного луча внутрь, «сжимая» изделие в плоскости построения [125]. Тем не менее, ширина ванны расплава зачастую оказывается значительно больше пятна лазера, вследствие специфики процесса, теплообмена и применяемого материала. Так, при пятне лазера 80 мкм, была зафиксирована ванна расплава около 180 мкм [126]. Снижение мощности лазера или повышение скорости сканирования (снижение объёмной плотности

энергии процесса) способствует уменьшению ширины ванны расплава, но возникает риск возникновения других дефектов в результате недостаточного плавления материала [128].

Шероховатость поверхности изделия после СЛП зависит от геометрии ванны расплава и от ориентации поверхности относительно плоскости построения [58,124]. Поверхность, обращённая вниз, более склонна к тому, что на неё будут налипать частицы порошка из-за их близкого контакта с ванной расплава. Таким образом, угол наклона является значимым фактором при формировании шероховатости поверхности [123].

Дефекты при СЛП могут оказывать влияние на механические и эксплуатационные свойства пористых структур [129,130]. Верный подбор параметров СЛП должен снижать перечисленные дефекты [130]. Большой раздел данной работы посвящён анализу дефектов геометрии и их связи с формируемой ванной расплава при СЛП пористых структур, а также подбору параметров СЛП с целью достижения оптимальной ванны расплава как в пористых структурах, так и в сплошном материале.

1.7 Термическая обработка после СЛП

Аддитивное производство методом СЛП формирует в конструкционных материалах специфическое структурно-фазовое состояние. Для метастабильных β -титановых сплавов, таких как Ti-18Zr-14Nb (ат.%), состояние после СЛП характеризуется наличием остаточных напряжений, вытянутой вдоль оси построения кристаллографической текстурой с ориентацией $\langle 100 \rangle$ и относительно высокой плотностью дефектов кристаллической решетки [65,66]. Для повышения механических и эксплуатационных свойств изделия после СЛП подвергают ТО [63,67]. Целью ТО является снятие остаточных напряжений и формирование структурно-фазового состояния, обеспечивающего наиболее высокий комплекс механических и функциональных свойств.

По данным из опубликованных исследований низкотемпературный отжиг сплава Ti-Zr-Nb после СЛП при температуре 550°C является наиболее эффективным [63]. Выдержка в течение 15–30 минут при данных температурах способствует развитию полигонизации дислокационной субструктуры и релаксации напряжений без рекристаллизации. Такая ТО приводит к повышению пластичности: относительное удлинение до разрушения возрастает с 6–7% (состояние после СЛП) до 13–17% (после ТО) [63]. При этом предел текучести снижается на 75–135 МПа, а модуль упругости достигает минимального, по сравнению с другими вариантами ТО, значения ~48 ГПа [63]. При комнатной температуре обратимая сверхупругая деформация достигает 0,8%, а при испытаниях в области отрицательных температур (около -50 °C) возрастает до 2,7% [67]. Смещение точки начала мартенситного

превращения, вероятно, вызвано снижением содержания титана вследствие его испарения при атомизации слитка и СЛП. Низкоцикловая усталостная долговечность (при деформации 2%) увеличивается в 2–3 раза по сравнению с необработанным материалом [63].

Старение, кратковременная обработка (5–30 мин) при 250–300 °С, после предварительного отжига при 550 °С обеспечивает существенное повышение прочности (до ~725 МПа) и твердости, однако при этом наблюдается снижение пластичности ($\delta \approx 3,5–5\%$) и значительная деградация сверхупругости [67].

Таким образом, оптимальный режим ТО для сплава Ti-Zr-Nb, полученных методом СЛП – это низкотемпературный отжиг (550 °С, 15–30 мин) для снятия напряжений и формирования структуры, способствующей реализации наиболее удачного сочетания механических и функциональных свойств: высокой пластичности, высокого усталостного сопротивления, низкого модуля упругости и максимальной обратимой сверхупругой деформацией [63,67].

1.8 Усталостная прочность пористых структур

Частой причиной выхода из строя ортопедических имплантатов является усталостное разрушение [131]. Данное явление возникает при циклическом нагружении, когда локальные напряжения существенно ниже статического предела прочности материала [132]. Критическим механизмом разрушения служит последовательное образование и распространение (рост) усталостных трещин [133]. Усталостное поведение принято классифицировать на два режима: низкоцикловую (НЦУ, LCF) и высокоцикловую усталость (ВЦУ, HCF) с условной границей 10^4 - 10^5 циклов до разрушения [134,135]. НЦУ наиболее характерна для таких изделий как сердечно-сосудистые стенты, которые подвергаются контролируемой пластической деформации [135]. Усталостное разрушение ортопедических имплантатов (спинальных кейджей, эндопротезов тазобедренного или коленного сустава и т. п.) происходит при количестве циклов до разрушения $>10^5$, эти условия соответствуют ВЦУ [135]. Особую значимость для пористых структур имеет наличие концентраторов напряжений – пор, включений и микродефектов поверхности, которые служат очагами зарождения усталостных трещин. После образования трещина переходит в режим устойчивого роста, определяя итоговую долговечность конструкции.

На усталостную прочность оказывает влияние комплекс факторов. Со стороны материала и микроструктуры ключевую роль играют размер зерна, фазовая составляющая и наличие неметаллических включений. Условия нагружения, такие как асимметрия цикла,

частота и тип нагрузки (растяжение-сжатие, изгиб), напрямую определяют скорость развития усталостных трещин. Эксплуатационная среда (температура, коррозионная активность физиологической среды) может ускорить процесс разрушения за счет коррозионно-усталостного взаимодействия [132].

Существует несколько стандартов проведения испытаний для выявления усталостной прочности материала. Область применения и основные характеристики стандартов представлены в таблице 1.7.

Таблица 1.7 – Стандарты, применяемые для исследований усталостных свойств металлических, в том числе пористых, материалов

Стандарт	Область применения	Особенности
ASTM E466	Методика для проведения испытаний металлических материалов на усталость при осевой, нагрузке с контролем силы и постоянной амплитудой для образцов с надрезами и без них.	Применяется в случаях ВЦУ
ISO - 1099	Международный стандарт (ISO) для испытаний металлических образцов на усталость методом осевой нагрузки с контролем силы и постоянной амплитудой нагрузки при комнатной температуре.	Применяется в случаях ВЦУ
ASTM E606/E606M	Метод испытания усталостных характеристик материала с контролем деформации. Обычно применяется для материалов со значительной пластической деформацией.	Применяется в случаях НЦУ
ASTM F2077	Стандарт ASTM для испытаний медицинских имплантатов — устройств для сондилодеза. Включает методы статического и динамического (усталостного) испытания таких устройств (осевая компрессия, компрессия-сдвиг, кручение).	Применяется для медицинских устройств/имплантатов. Испытания включают: статические нагрузки, динамические циклические нагрузки, многоосевые нагрузки.

Приведённые стандарты регламентируют различные подходы к проведению усталостных испытаний металлических материалов и изделий медицинского назначения. Стандарты ASTM E466 и ISO 1099 описывают классические методы осевых испытаний с контролем усилия при постоянной амплитуде нагрузки, применяемые преимущественно для оценки усталостной прочности материалов. Стандарт ASTM E606/E606M предусматривает деформационно-контролируемые испытания и используется при исследовании НЦУ, когда материал испытывает значительные пластические деформации. В отличие от них, ASTM F2077 направлен на испытания готовых изделий -

межпозвоночных кейджей. Он включает комплекс статических и динамических тестов, имитирующих реальные условия эксплуатации имплантатов. Таким образом, для оценки усталостных свойств пористых структур, предназначенных для применения в межпозвоночных имплантатах, целесообразно использовать методику осевых испытаний при контроле силы (ASTM E466/ISO 1099) с ориентацией на требования ASTM F2077, обеспечивая сопоставимость результатов с нормативами, применяемыми к готовым изделиям.

Основное влияние на усталостную прочность оказывает топология пористого материала, так как от неё зависит распределение напряжений при нагружении. В пористом материале, построенном из элементарных ячеек (ЭЯ) на основе перемычек, происходит рост трещин в точках концентрации напряжений. Эти точки определяет геометрии ячейки и узлы пересечения перемычек. В материале на основе трижды периодических минимальных поверхностях (ТПМП), благодаря плавным переходам в геометрии снижается количество концентраторов напряжений, что потенциально должно повышать усталостную прочность и расширять количество доступных конфигураций параметров ЭЯ. Придание материалу градиентной пористости по его объёму позволяет повысить его усталостную прочность за счёт более равномерного распределения нагрузки, но этот эффект во многом зависит от направления нагрузки, так градиент, ориентированный вдоль направления нагрузки, наоборот может снизить усталостную прочность [136]. В ауксетиках отрицательный коэффициент Пуассона может способствовать замедлению роста трещины.

В литературе уделяют большое внимание исследованию усталостной прочности пористых структур разных конфигураций, изготовленных из медицинских сплавов методами АТ. Основной целью этих работ является установление взаимосвязи между топологией структуры и сопротивлением циклическому нагружению, а также поиск оптимальных параметров СЛП для минимизации дефектов. Известные из литературы данные по усталостным испытаниям пористых структур представлены в таблице 1.8.

Анализ данных, представленных в таблице 1.8, показывает, что усталостная прочность пористых структур, полученных методами СЛП и ЭЛП, зависит от совокупности ряда параметров: конструкционной пористости, макроструктуры, материала и состояния поверхности.

Таблица 1.8 – Данные исследований усталостной прочности пористых структур различных конфигураций, изготовленных методами СЛП и ЭЛП из разных материалов

Материал	Структура, Обработка	P_k , %	Число циклов, N	Напряжение σ , МПа	НУП (нормаль. уст. проч.)	Источник
CP-Ti	Гироид, СЛП	53,8	10^6	~76,6	~0,78	[137]
		64,1	10^6	~48,2	~0,78	
		73,9	10^6	~21,3	~0,63	
		83,1	10^6	~10,1	~0,49	
316L	Гироид, СЛП	~85	$2 \cdot 10^6$	~9,1	~0,48	[138]
	Гироид, СЛП + дробеструйная обработка	~85	$2 \cdot 10^6$	~11,7	~0,56	
Ta	Ромбический додекаэдр, СЛП	~80	10^6	~7,4	~0,58	[139]
Ti-6Al-4V	Стохастическая структура (Poisson Disk), СЛП	~80	10^6	~7,3	~0,15	[140]
CP-Ti		~82	10^6	~8,5	~0,31	
Ta		~84	10^6	~13,8	~0,31	
TiTa		~79	10^6	~8,3	~0,20	
Ti-6Al-4V	Кубическая, ЭЛП	~63,2	10^6	~75,0	-	[141]
	G7, ЭЛП	~64,5	10^6	~9,8	-	
	Ромбический додекаэдр, ЭЛП	~62,1	10^6	~13,9	-	
CP-Ti	Тетраэдр, СЛП	~67,00	10^6	~70,9	~0,52	[142]
		~84,03	10^6	~12,5	~0,39	
	Октаэдр, СЛП	~62,87	10^6	~130,6	~0,57	
		~77,01	10^6	~26,0	~0,32	
Ti-6Al-4V	Вороной, СЛП	~77,4	10^6	~4,5	~0,09	[143]
	Гироид, СЛП	~70,4	10^6	~25,0	~0,17	
	Примитив, СЛП	~69,2	10^6	~15,0	~0,11	
	Кельвин, СЛП	~87,6	10^6	~1,1	~0,09	
Ti-25Nb-3Zr-3Mo-1Sn	Ромбический додекаэдр, СЛП	~75	10^6	~9,0	~0,24	[144]
	Топологически оптимизированная структура, СЛП	~75	10^6	~46,0	~0,31	
Ti2448 (β -титан)	Ромбический додекаэдр, ЭЛП	~67,9	10^7	~6,0	~0,13	[145]
		~75		~4,0	~0,13	
		~79,5		~2,0	~0,09	
Ti-6Al-4V		~75		~4,0	-	
Ti-6Al-4V	Гироид, СЛП	~30,5	10^6	30–35	~0,12	[146]
Ti-6Al-4V	Ячеистый гироид, ЭЛП	~90	10^6	~3,3	0,21–0,23	[147]
	Деформированный гироид, ЭЛП				0,21–0,23	
NiTi	Октаэдр, ЭЛП	~79,3	10^6	~2,8	~0,13	[110]
	Скелетный гироид, ЭЛП	~78,4		~10,3	~0,36	

	Листовой гироид, ЭЛП	~78,5		~23,4	~0,53	
Ti-6Al-4V	Скелетный гироид, СЛП	~73,6	10^6	~9	-	[148]
		~70,5	10^6	~9	-	
	Скелетный гироид (градиент.), СЛП	~71,3	10^6	~12	-	
Ti-6Al-4V	Листовой гироид, СЛП	~64,2	10^6	~41,4	-	[149]
		~74,0		~28,4	-	
		~82,9		~13,2	-	
		~87,8		~8,4	-	
		~92,4		~4,6	-	
Ti-6Al-4V	Листовой гироид, СЛП	~87	10^6	~5,3		[150]
		~49		~43,8		

Уровень пористости – один из ключевых факторов. Для гироидных структур из CP-Ti при увеличении пористости с 53,8% до 83,1% можно наблюдать резкое снижение усталостной прочности с ~77 до ~10 МПа [137], что свидетельствует о существовании критического уровня пористости, при превышении которого происходит деградация несущей способности вследствие роста концентрации напряжений в тонких элементах конструкции. Аналогичные тенденции прослеживаются и для других материалов и типов структур (таблица 1.8).

Существенное влияние оказывает морфология поверхности и постобработка. Так, дробеструйная обработка гироидных структур из 316L приводит к увеличению усталостной прочности с ~9 до ~12 МПа [138], что связано с уменьшением роли поверхностных концентраторов напряжений и сглаживанием дефектов, образованных в процессе аддитивного синтеза.

Важным фактором является также материал структуры. При близкой конструкционной пористости стохастические структуры из Ta демонстрируют более высокую усталостную прочность по сравнению с аналогичными структурами из CP-Ti и Ti-6Al-4V [140], что может быть обусловлено высокой пластичностью тантала и его способностью замедлять рост трещин в зонах концентрации напряжений, характерных для пористых материалов.

Тип структуры оказывает сопоставимое по значимости влияние на усталостные характеристики. В частности, топологически оптимизированные структуры из β -титанового сплава Ti-25Nb-3Zr-3Mo-1Sn демонстрируют многократное повышение усталостной прочности при близкой пористости по сравнению со структурами основанными на ЭЯ [144], что связано с более равномерным распределением напряжений в объеме материала.

Среди всех представленных данных явно выделяются пористые материалы на основе ТПМП, что подтверждает тезис об их топологической эффективности. В частности, согласно данным исследований [110], усталостная прочность листового гироида из сплава TiNi более чем в 8 раз превышает таковую у октаэдра и в 2 раза у ячеистого гироида со схожим уровнем пористости. Несмотря на высокую конструкционную пористость гироид сохраняет достаточно высокую усталостную прочность, что делает его перспективным пористым материалом. Стоит отметить, что в этой работе применяют сплав с памятью формы, но анализ или оценка этой характеристики на потенциальный вклад в усталостную прочность отсутствует.

При оценке нормализованной усталостной прочности (НУП) можно выделить материалы и типы структур с наибольшей эффективностью. Низкую эффективность показали стохастические структуры Poisson Disk и Вороной, а также структура Кельвина (0,09–0,17). Средней эффективностью обладают структуры типа ромбический додекаэдр, примитив, ячеистый гироид (0,20-0,40). Наибольшей эффективностью обладает структура типа гироид и тетраэдр изготовленная из CP-Ti (0,49-0,78), а также гироид изготовленный из сверхупругого сплава NiTi (0,53). Эти ЭЯ позволяют равномерно распределять нагрузки в объёме пористого материала. Чистый титан также может иметь вклад за счёт высокой пластичности и вязкости, которые тормозят развитие трещин. Большой интерес вызывает сочетание этой ТПМП структуры со сплавом TiNi. Сочетание сверхупругого материала и оптимальной структуры, например, гироида, может обладать высоким потенциалом.

* *
*
*

Безникелевые сплавы с памятью формы представляют значительный интерес для применения в ортопедической имплантологии. Среди них особое место занимают сверхупругие метастабильные β -титановые сплавы системы Ti-Zr-Nb, сочетающие низкий модуль Юнга, биосовместимость и относительно высокий кристаллографический ресурс обратимой деформации. В то же время применение данных сплавов в технологиях аддитивного производства, в частности СЛП, до настоящего времени остается недостаточно изученным. Формирование требуемого структурно-фазового состояния, обеспечивающего реализацию сверхупругого поведения, в условиях высоких скоростей кристаллизации, выраженных термических градиентов и тепловых циклов, характерных для СЛП, требует систематического исследования. Изготовление пористых материалов сложной геометрии методом СЛП сопряжено с рядом технологических и материаловедческих трудностей, обусловленных значительными отличиями в теплообмене по сравнению со сплошным материалом. Эффект сверхупругости может оказывать

существенное влияние на функциональные характеристики пористых материалов. Реализация индуцированного напряжением мартенситного превращения $\beta \rightarrow \alpha''$ при циклическом нагружении способствует перераспределению локальных напряжений в зонах их концентрации, характерных для конкретного пористого материала, что потенциально может приводить к повышению усталостной долговечности.

Таким образом, актуальной задачей является разработка технологических основ получения пористых материалов из биосовместимых сверхупругих сплавов системы Ti-Zr-Nb методом СЛП. Особое значение имеет обеспечение высокой точности воспроизведения геометрии пористого материала. Решение данной научно-прикладной задачи требует создания научно-обоснованного подхода к выбору параметров СЛП, обеспечивающих минимальную дефектность материала и последующую ТО. Такой подход должен обеспечивать снижение уровня дефектности (дефекты плавления, поры), уменьшение остаточных напряжений и стабилизацию метастабильной β -фазы. В основе разработки технологии лежит установление взаимосвязи между режимами СЛП и последующей ТО с формирующимся структурно-фазовым состоянием, кристаллографической текстурой, макроструктурой пористого материала и комплексом механических и функциональных свойств.

2. Материалы и методики исследования

2.1 Материалы и методы их получения и обработки

2.1.1 Получение и аттестация заготовок из сплава Ti-Zr-Nb для распыления

Для изготовления порошкового материала в данной работе было выплавлено два слитка (плавка №1 и №2). Первый слиток хронологически был выплавлен до выявления особенностей изменения химического состава сплава Ti-Zr-Nb по основным компонентам в процессе распыления и СЛП, поэтому его целевой состав был установлен как Ti-18Zr-15Nb. Второй слиток выплавлен с корректировкой состава путем повышения содержания Ti на 2,5 ат. %, снижения содержания Zr на 1 ат. % и Nb на 1,5 ат. % для обеспечения целевого состава в конечном изделии после СЛП [37]. Слитки были получены методом вакуумно-дугового переплава. В качестве шихты использовали губчатый титан марки ТГ90, йодидный цирконий и лигатуру Nb-Ti марки НТ47. После выплавки слитки подвергли механической обработке с целью удаления поверхностных дефектов методом обточки.

Химический состав полученных слитков определяли с применением энергодисперсионного анализа (ЭДС). Отбор и подготовка образцов для исследования проводились из трёх зон слитка — нижней, центральной и верхней. Определение содержания кислорода, углерода, азота и водорода осуществляли методом восстановительного плавления в соответствии с требованиями ГОСТ 28052–97, ГОСТ 9853.1–96 и ГОСТ 9853.21–96 с использованием газоанализаторов моделей ТС 600, CS 600 и RHEN-602. Усреднённые значения элементного состава двух слитков приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Результаты анализа химического анализа слитков сплава Ti-Zr-Nb по основным компонентам

№ плавки	Масса, кг	Содержание элементов в ат.%			Содержание элементов в масс.%			
		Ti	Zr	Nb	O	C	H	N
1	20	осн	18,2±0,5	15,5±0,5	≤0,15	≤0,05	≤0,02	≤0,02
2	15		17,5±0,5	13,8±0,5				

2.1.2 Получение и аттестация порошкового материала из сплава Ti-Zr-Nb

Для дальнейшего распыления и получения порошкового материала из слитков были подготовлены электроды. Слитки подвергли ковке со сменой осей деформации при температуре 900-1000°C. Итоговый диаметр заготовок составил Ø90-92 мм. Полученные

заготовки подвергли механической обработке на токарном станке для формирования электрода. Верхняя часть электрода была подвергнута обточке до уменьшения диаметра до 40 мм, основная часть электрода имела диаметр 85 мм. Высота закрепляемой в штоке части электрода составляла 30 мм. Окончанию электрода была придана коническая форма с углом раствора конуса 45°.

Распыление электрода, изготовленного из слитка после плавки №1 проводили на производстве ESKART TLS GmbH (Германия). Распыление электрода, изготовленного из слитка после плавки №2 на производстве ФГУП ВИАМ (Россия). Порошок получали методом технологии газового распыления металла, подвергнутого вакуумному переплаву путем индукционного нагрева. Электрод вертикально подают непосредственно в индуктор, на выходе из которого формируется поток расплава, который распыляется при попадании в газовую форсунку.

В результате распыления электродов были получены две партии порошкового материала массами 12,9 и 10,6 кг. Порошок после плавки 1 отличается высоким содержанием требуемой фракции (пригодной для применения в процессе СЛП) 10–50 мкм – около 50%. Порошок из слитка после плавки №2 обладал большим количеством крупных, дефектных, не шарообразных частиц.

Полученный металлический порошок подвергали вибрационному рассеву в среде инертного газа в герметичной камере. Порошок рассеивали с применением вибромашины («LS-200», HsiangTai, Тайвань) при значении амплитуды 2,5 м/с² и с дополнительной установкой ультразвуковой системы ассистирования рассева («DGS SINGLE», Artech Ultrasonic Systems, Швейцария). Классификация порошка была осуществлена путём последовательного просеивания через сита («Bunsekifurui Kuang Yang», Китай) с размерами ячеек 100, 70, 60, 50 мкм. Фракция порошка менее 10 мкм была отсеяна с применением центробежного воздушного прецизионного классификатора с целью улучшения текучести. Классифицированные порошки хранили в эксикаторе с силикагелем для предотвращения набора влаги. В результате проведённой классификации были получены две партии годного для СЛП порошкового материала массами 6,1 кг и 1,9 кг из плавки №1 и №2 соответственно.

Морфологию порошкового материала после классификации исследовали при помощи СЭМ. Полученные изображения представлены на рисунке 2.1. Установлено содержание множества мелких частиц, сцепленных с более крупными – сателлитов. Подавляющее количество частиц имеет высокую степень сферичности.

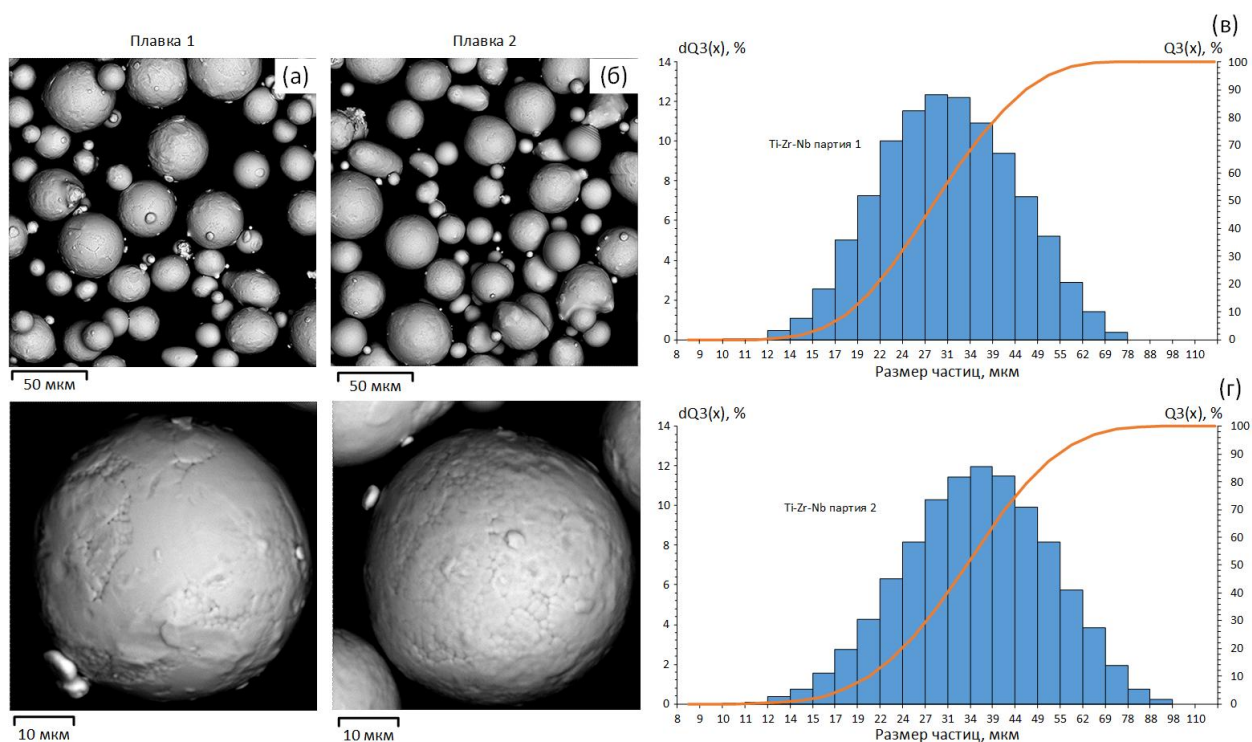


Рисунок 2.1 – СЭМ-изображения порошка из слитка после плавки 1 (а) и плавки 2 (б), гранулометрический состав порошкового материала после классификации из плавки 1 (в) и 2 (г)

Исследование гранулометрического состава порошкового материала проводили по ГОСТ Р 8.777–2011 на лазерном анализаторе размеров частиц SALD-7500 nano (Shimadzu, Япония). В качестве дисперсионной среды применяли деионизированную воду. Результат гранулометрического анализа порошкового материала заданной фракции 10–50 мкм для двух партий порошков отображены на рисунке 2.1в, г. Гистограммы имеют колоколообразный вид, соответствуют необходимому распределению. Количественная оценка гранулометрического состава показала следующие распределения частиц: для плавки 1: $D_{10} = 17$ мкм, $D_{50} = 27$ мкм, $D_{90} = 44$ мкм; и для плавки 2: $D_{10} = 19$ мкм, $D_{50} = 31$ мкм, $D_{90} = 52$ мкм.

Результаты анализа полученного порошкового материала методом энерго-дисперсионной спектроскопии ЭДС представлены на рисунке 2.2. Установлено, что распределение всех основных элементов Ti, Zr и Nb равномерное по всем частицам порошкового материала двух партий.

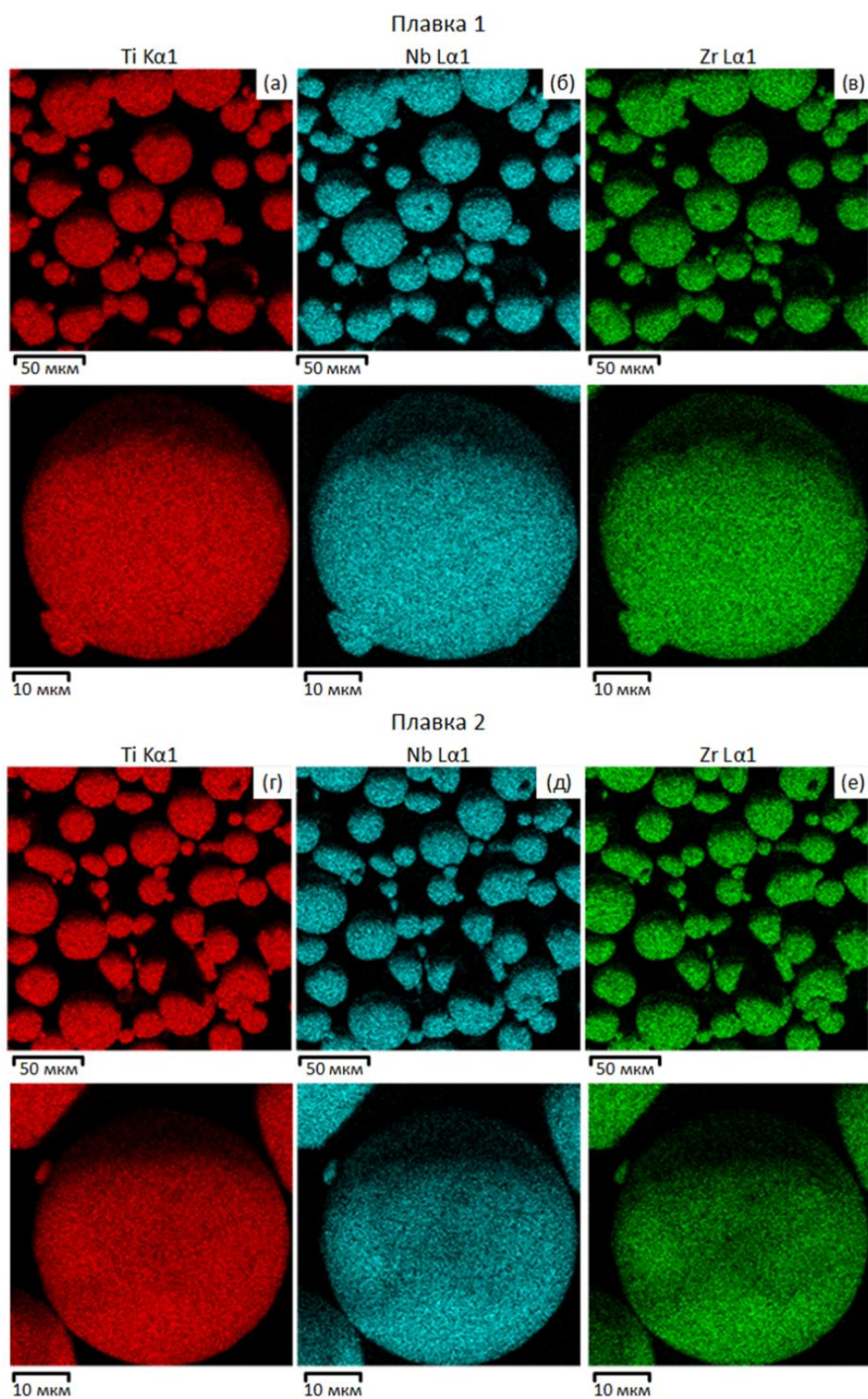


Рисунок 2.2 – Распределение элементов, полученное ЭДС-анализом порошка плавки 1 (а, б, в) и плавки 2 (г, д, е)

После классификации была определена насыпная плотность порошка в соответствии со стандартом DIN EN ISO 3923–1. Перед испытаниями порошок просушили в печи при

температуре 110 °С в течение 30 минут. Охлаждение порошка до комнатной температуры проводили в эксикаторе целью избегания повышения его влажности. Испытания проводили в атмосфере аргона. Истечение порошка производили с применением калиброванной воронки (прибор Холла) с диаметром отверстия 5 мм в соответствии с нормативной документацией. После статистической обработки результатов средняя насыпная плотность для порошка из слитка после плавки №1 составила 2,87 г/см³, для порошка из слитка после плавки №2 2,90 г/см³.

Испытания для определения текучести в соответствии с ГОСТ 20899–98 с применением прибора Холла. Для истечения порошка применяли воронку, предварительно подготовив её к испытанию (удаление жира с поверхности, протягиванием жгута через отверстие, истечение пробной партии порошка через отверстие). Испытания проводили в герметичной камере. Статистическая обработка показала, что время истечения металла составляет 16 с/50г для порошка из слитка после плавки №1 и 17 с/50г для порошка из слитка после плавки №2.

Анализ рентгеновских дифрактограмм слитка и порошка партии 2 (рисунок 2.3) показал, что слиток находится в однофазном β -состоянии. На рентгенограммах порошкового материала наблюдаются линии α'' -мартенсита, который, вероятно, образовался в результате быстрого охлаждения в процессе распыления.

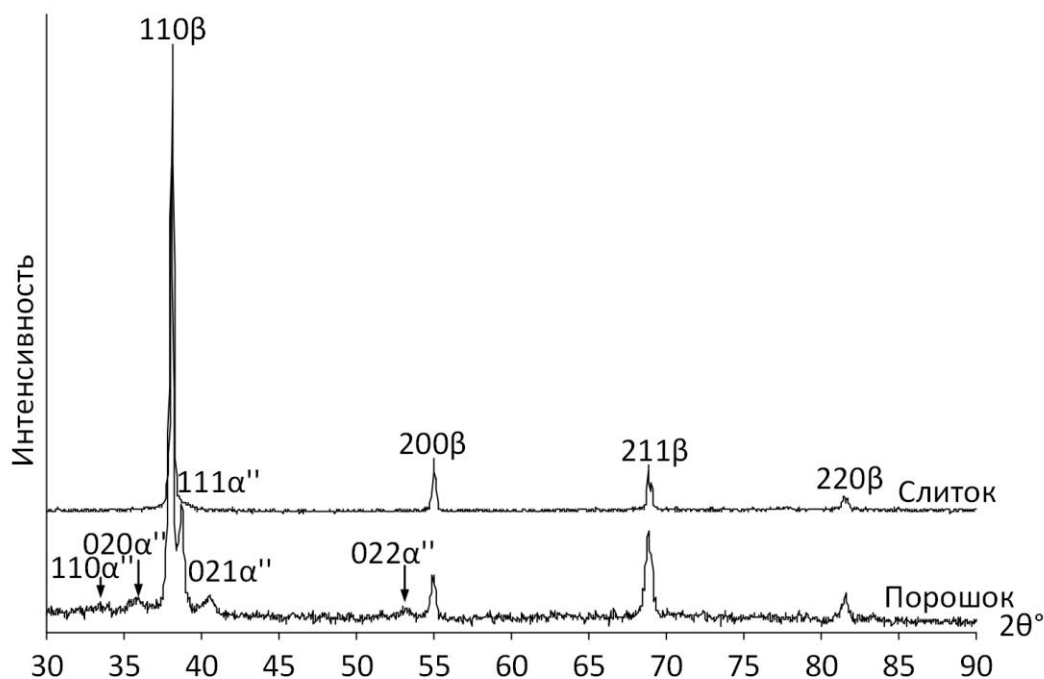


Рисунок 2.3 – Рентгеновские дифрактограммы слитка и порошка (плавка №2) из сплава Ti-Zr-Nb

2.1.3 Порошковый материал Ti-Al-V

Для сравнительных экспериментов применяли порошковый материал Ti-Al-V заводского производства в соответствии со стандартом ASTM F136. Порошок был получен методом плазменного распыления с применением аргона. Химический состав газа представлен в таблице 2.2, данные взяты из сопроводительной документации порошка.

Таблица 2.2 – Химический состав сплава Ti-Al-V

Элемент	Ti	Al	V	O	C	H	N
Ti-Al-V	Осн.	6,46	3,86	0,11	0,02	0,0026	0,01

Распределение частиц: D10 = 20 мкм, D50 = 34 мкм, D90 = 43 мкм. Насыпная плотность и текучесть порошка составляли 2,52 г/см³ и 29,5 с/50г соответственно.

2.2 Разработка моделей пористых материалов

Геометрические характеристики пористых структур при их разработке выбирали исходя из анализа литературы и опираясь на требования к пористым материалам для обеспечения благоприятных условий для остеоинтеграции, а также на технологические возможности их изготовления методом СЛП. Для сравнительных исследований были выбраны различные типы структур, основанных на разных подходах к их генерации: на основе повторяющейся элементарной ячейки (ЭЯ) – ромбический додекаэдр (Д), на основе трижды периодических минимальных поверхностей (ТПМП) – листовой гироид (Г) и алгоритмической генерации стохастической структуры – Вороной (В). Модели образцов пористого материала для выявления влияния типа пористой структуры были разработаны исходя из общих требований. Очевидно, что чем выше пористость материала, тем больше внутреннего свободного объема для костной ткани, но при значениях пористости выше 75% прочностные свойства пористых структур значительно деградируют до уровней ниже свойств костной ткани. Поэтому конструкционная пористость выбрана на уровне 75%. Выбор оптимального размера пор ограничен весьма широким интервалом 100–1000 мкм. Известно, что поры размером 100–200 мкм достаточны для размещения отдельных остеоподобных клеток (остеобластов), 200–600 мкм позволяют обеспечить колонизацию остеобластов, а увеличение размера пор выше 600 мкм способствует васкуляризации, образованию новых кровеносных сосудов и костной ткани. Поэтому размер основных пор выбран более 600 мкм. Толщина тонких внутренних элементов конструкции («перемычек»)

во многом определяет пористость конечной структуры и ограничена возможностями СЛП, а минимальный размер таких элементов составляет 200–250 мкм.

В пористом материале, основанном на ЭЯ типа ромбический додекаэдр, задаваемыми параметрами являются размеры ЭЯ и толщина перемычки. Размер ЭЯ 2x2x2 мм при толщине перемычке 340–350 мкм придают материалу конструкционную пористость $\approx 75\%$. Эти параметры были выбраны основными для оценки структуры типа Д. Пористый материал со структурой типа Д был выбран для исследования влияния задаваемых параметров и конструкционной пористости (P_k) на технологичность процесса СЛП и получаемые механические свойства. Для этого была разработан материал на основе структуры типа Д с размером единичной ячейки 1,5x1,5x1,5 мм и размером перемычки 250 мкм. При этом его расчётная пористость составила $\approx 76\%$, что позволяет провести оценку влияния задаваемых параметров при близкой P_k материала. Для исследования влияния P_k за основу брали ячейку 2x2x2 мм и изменяли толщину перемычки; при 300 мкм P_k составила $\approx 81\%$, при 400 мкм P_k составила $\approx 70\%$.

Размеры пор и каналов в элементарной ячейке типа Д определяли при помощи уравнений [151]:

$$D_{\text{пор}}^{\text{Д}} = \frac{\sqrt{6}}{3} \cdot A - t_{\text{пер}} \quad (3)$$

$$d_{\text{кан}} = \frac{\sqrt{6}}{6} \cdot A - t_{\text{пер}} \quad (4)$$

где $D_{\text{пор}}^{\text{Д}}$ – диаметр поры структуры типа ромбический додекаэдр, $d_{\text{кан}}$ – диаметр канала между порами; A – ребро описанного куба с размером ЭЯ, мкм; $t_{\text{пер}}$ – толщина перемычки, мкм. Результаты расчётов представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Результаты расчётов пор и каналов в образцах со структурой типа ромбический додекаэдр

Маркировка	$D_{\text{пор}}$, мкм	$d_{\text{кан}}$, мкм
TZN-Д-2-300	≈ 1333	≈ 516
TZN-Д-2-350	≈ 1283	≈ 466
TZN-Д-2-400	≈ 1233	≈ 416
TZN-Д-1,5-250	≈ 975	≈ 362

Пористый материал на основе ТПМП типа гироид проектировали, изменяя толщину стенки и размер ЭЯ. Был проведён регрессионный анализ 16 пробных моделей структуры типа гироид. На основе этого анализа определили формулу релевантную при размерах стенки гироида 100–500 мкм и размером ЭЯ 2000–4000 мкм, выражающую размер пор в образце при заданных толщине перемычке и размерах ЭЯ:

$$D_{\text{пор}}^r = 10,8 - 1,04 \cdot t_{\text{ст}} + 0,456 \cdot A \quad (5)$$

где $D_{\text{пор}}^r$ – диаметр поры структуры типа гироид, мкм; A – ребро описанного куба с размером ЭЯ, мкм; $t_{\text{ст}}$ – толщина стенки, мкм.

В результате расчета установлено, что для достижения P_k структуры $\approx 75\%$, необходимо задать размер ЭЯ $2,35 \times 2,35 \times 2,35$ мм и толщину стенки 190 мкм. Размер поры при этом, согласно уравнению выше, составляет $D_{\text{пор}}^r \approx 885$ мкм. Толщина стенки в данной конфигурации меньше обозначенного ранее минимума, что потенциально может вызвать проблемы при СЛП, но, учитывая плавную геометрию листового гироида, структура технологически может быть изготовлена без возникновения явных дефектов.

Структуру на основе полиэдров Вороного проектировали с применение встроенной функции программы Materialise 3-matic (Materialise NV, Бельгия). Были подобраны задаваемые параметры: целевой радиус пор – 650 мкм, толщина перемычки – 280 мкм и параметр, формирующий фаску в узлах пересечения перемычек (organic factor) – 3,2. В результате была получена модель образца пористого материала с $P_k \approx 75\%$.

Поскольку структура типа В не имеет единичной ячейки и формируется во всём заданном объёме, детальный анализ параметров получаемой структуры проводили при помощи программы VGLStudio MAX (Швеция, Hexagon AB). Размеры пор и перемычек определяли методом вписанных сфер при помощи встроенных инструментов ПО. В результате было получено распределение размеров, представленное на рисунке 2.4.

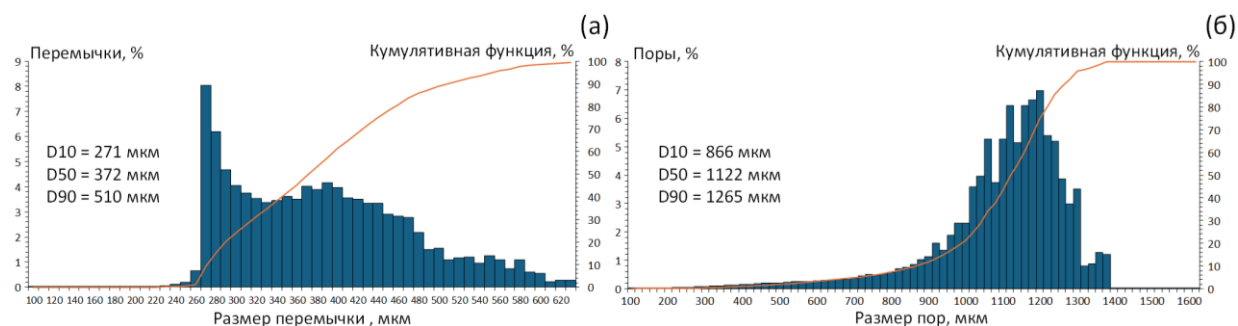


Рисунок 2.4 – Распределение размеров перемычек (а) и пор (б) в STL-модели TZN-B

Пик распределения размеров перемычек попадает на значение 270 мкм, что является незначительным статистическим отклонением от заданного целевого диаметра перемычки 280 мкм (рисунок 2.4а). Увеличение размеров перемычек в большую сторону связано с большим числом узлов пересечения с фасками, заданными параметром organic factor. Структура демонстрирует случайное распределение размеров пор. Несмотря на целевой

радиус поры равный 650 мкм, пик распределения приходится на диаметр вписанной сферы 1200 мкм (рисунок 2.4б). Данное отклонение можно объяснить недостатками анализа методом сфер или фактором влияния формы образца на генерацию структуры.

Все модели пористых структур были сгенерированы в программном обеспечении Materialise 3-matic (Materialise NV, Бельгия). Параметры и маркировка разработанных пористых материалов представлены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Маркировка пористых структур

Маркировка	Материал	Тип структуры	Размер ЭЯ/R поры, мкм	Размер перемычки/стенки, мкм
Ti64-Д-2-340	Ti-Al-V	Ромбический додекаэдр	2000	340
Ti64-Д-2-250	Ti-Al-V	Ромбический додекаэдр	2000	250
TZN-Д-2-340	Ti-Zr-Nb	Ромбический додекаэдр	2000	340
TZN-Д-2-300		Ромбический додекаэдр	2000	300
TZN-Д-2-350		Ромбический додекаэдр	2000	350
TZN-Д-2-400		Ромбический додекаэдр	2000	400
TZN-Д-1,5-250		Ромбический додекаэдр	1500	250
TZN-B		Полиэдр Вороного	650	280
TZN-Г		Гироид	2350	190

Основные структуры для исследований представлены на рисунке 2.5 TZN-Д-2-350 (а), TZN-Г (б) и TZN-B (в).

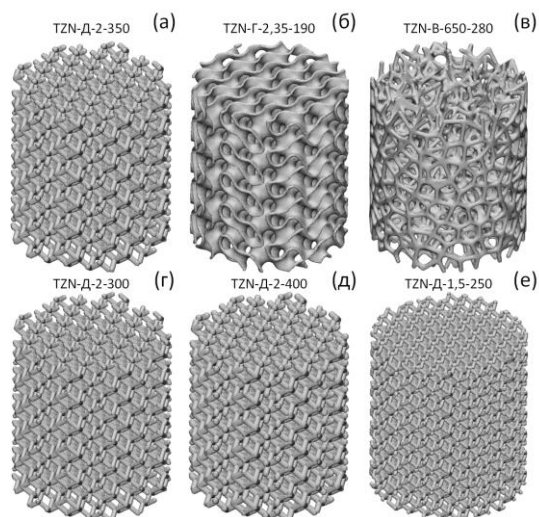


Рисунок 2.5 – STL-модели пористых образцов для механических испытаний: TZN-Д-2-350 (а), TZN-Г (б), TZN-B (в), TZN-Д-2-300 (г), TZN-Д-2-400 (д) и TZN-Д-1,5-250 (е)

Структуры типа Д для исследования влияния параметров (размеров перемычек, размеров пор и P_k) на механические и эксплуатационные свойства пористого материала, представленные на рисунке: TZN-Д-2-300 (г), TZN-Д-2-400 (Д) и TZN-Д-1,5-250 (е).

Для оптимизации режимов СЛП и удобства проведения исследований применяли образцы, представленные на рисунке 2.6. Параметры для образца с перемычкой 250 мкм (П250): размер единичной ячейки 1,45 мм, толщина перемычки 250 мкм, P_k модели 72,6%. Параметры для образца с перемычкой 340 мкм (П340): размер единичной ячейки 2 мм, толщина перемычки 340 мкм, P_k модели 74,8%. Образцы имели кубическую форму, образец П340 имел размеры $6 \times 6 \times 6$ мм, образец П250 имел размеры $5 \times 5 \times 5$ мм.

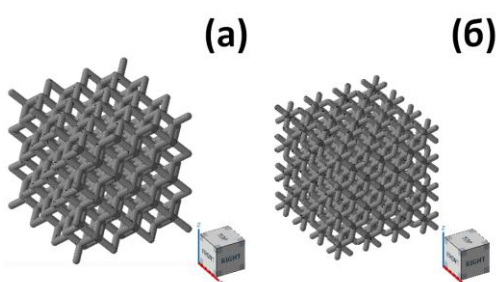


Рисунок 2.6 – Образец П340 (а) и с перемычкой П250 (б)

СЛП проводили с использованием лазерной установки TruPrint 1000 (TRUMPF Gruppe, Германия), находящейся на производственной площадке компании ООО «Конмет». Установка оснащена иттербиевым лазером мощностью 200 Вт с регулируемым диаметром пятна 30 мкм и максимальной возможной скоростью сканирования 3000 мм/с. Толщина наносимого слоя 10–50 мкм. Построение производили на круглой платформе с диаметром 98–99 мм. Для предотвращения окисления материала процесс СЛП проводили в атмосфере аргона. Режимы СЛП, используемые при изготовлении экспериментальных образцов, а также уточнения их конфигурации и особенностей изготовления будут приведены в соответствующих разделах с результатами работы.

2.3 Методики исследования

2.3.1 Методики исследования микро-, макроструктуры, фазового состояния

Образцы, полученные методом СЛП, заливали двухкомпонентной заливочной смолой Technovit 4071 (Германия, Kulzer GmbH) в цилиндрические формы. Поверхность

образцов подготавливали шлифовально-полировальной обработкой в несколько стадий. Сначала выполняли механическую шлифовку с использованием шлифовальной бумаги с зернистостью P320–P4000. Затем, для получения зеркальной поверхности, проводили полировку на сукне в течение 30 минут с нагрузкой 20 Н. Применяли суспензию «O.P.S.» (MetCata GmbH, Германия) на основе SiO₂ с размером частиц 0,05 мкм. При полировке к суспензии добавляли растворы жидкого мыла, H₂O₂ (3%) и аммиака. Для удаления с поверхности образцов остаточных абразивных частиц и суспензии их помещали в ультразвуковую ванну с изопропиловым спиртом на 5 минут.

Для анализа относительной плотности (дефектной пористости) образцы подготавливали шлифовально-полировальной обработкой, описанной ранее, снимки подготавливали на том же микроскопе. Снимки предварительно обрабатывали. Исходное изображение (рисунок 2.7а) бинаризировали и затем разделяли на заливку (серый цвет) и образец (белый цвет с черными порами) (рисунок 2.7б). Анализ проводили в программном обеспечении ImageJ («Wayne Rasband» (НИН), США). Значение дефектной пористости вычисляли по формуле:

$$P_d = \frac{S_{\text{пор}}}{S_{\text{обр}}} \quad (6)$$

где, P_d – дефектная пористость, $S_{\text{пор}}$ – площадь пор, $S_{\text{обр}}$ – площадь сечения образца. Минимальное количество снимков 15.

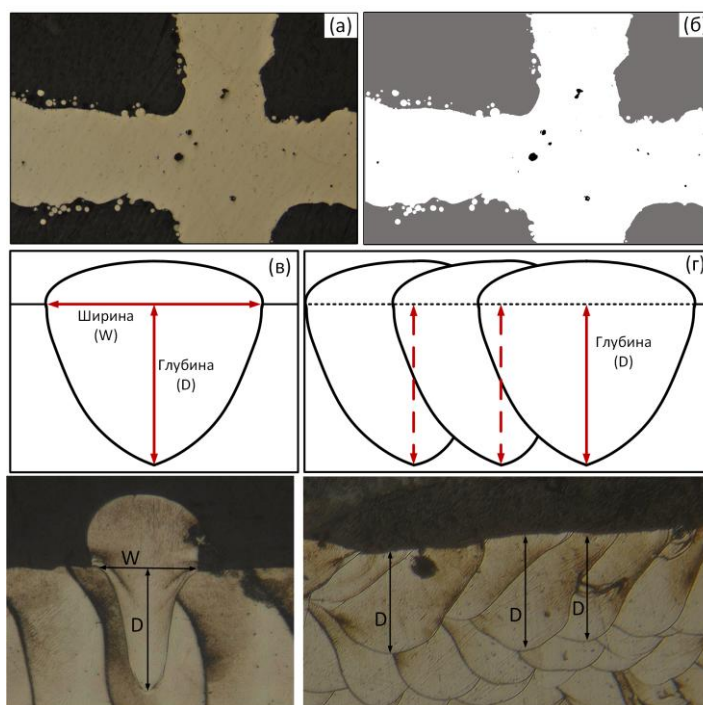


Рисунок 2.7 – Схема оценки геометрии ванны расплава единичного прохода лазера (а) и множественных проходов (б)

Для проявления границ ванн расплава и зёрен образцы после подготовки зеркальной поверхности, подвергали травлению раствором $1\text{HF}:3\text{HNO}_3:6\text{H}_2\text{O}$ в течение 3–30 секунд. Анализ строения ванн расплава и зёрненной структуры образцов проводили при помощи оптического микроскопа «Versamet-2» (Union, Токио, Япония), оснащенного камерой «Nikon D90» (Nikon Corp., Токио, Япония). Схема, по которой производили замеры представлена на рисунках 2.7в, г.

Анализ микроструктуры и кристаллографической текстуры методом дифракции обратного рассеяния электронов (EBSD) проводили с применением сканирующего электронного микроскопа «TESCAN VEGA LMH» (Tescan s.r.o., Брно, Чешская Республика).

Образцы для рентгеноструктурного анализа имели прямоугольную форму и толщину 2 мм. Образцы были подвергнуты шлифовке с применением абразивной бумаги зернистостью от P320 до P1200 и травлению в растворе $1\text{HF}:3\text{HNO}_3:6\text{H}_2\text{O}$ в течение одной минуты для снятия наклепанного слоя. Анализ фазового состава проводили при температуре 25 °С с применением дифрактометра «X'expert Pro» (Malvern Panalytical, Алмело, Нидерланды) в диапазоне 30–90° 2θ с излучением $\text{CuK}\alpha$. Полуширину пиков β -фазы измеряли на половине их высоты (V_{hkl}). Параметры решетки β -фазы рассчитывали по угловым координатам центров тяжести соответствующих пиков.

Конструкционную пористость ($\Pi_{\text{к}}$) определяли по массе полученных образцов. Для этого применяли теоретическую массу геометрии ($m_{\text{теор}}$) из сплава Ti-Zr-Nb с размерами модели, при этом плотность материала была принята равной 5,92 г/мл. Массу образца ($m_{\text{обр}}$) измеряли методом взвешивания. $\Pi_{\text{к}}$ определяли по формуле, которая приведена ниже.

$$\Pi_{\text{к}} = \left(1 - \frac{m_{\text{обр}}}{m_{\text{теор}}}\right) \cdot 100 \quad (7)$$

Томографирование образцов выполнялось на рентгеновской системе компьютерной микротомографии GE v|tome|x L240/180. Напряжение на рентгеновской трубке 100 кВ, сила тока 200 мкА, разрешение изображения 10 мкм. Исследование макроструктуры следующих пористых материалов проводили с использованием прецизионной системы компьютерной микротомографии μ -СТ NanoVoxel-1000 (Китай, Sanying). Напряжение на рентгеновской трубке 130 кВ, сила тока 40 мкА, разрешение изображения 10 мкм. Значения толщин структурных элементов, дефектной ($\Pi_{\text{д-КТ}}$) и конструкционной пористости ($\Pi_{\text{к-КТ}}$) были получены с использованием программы VGLStudio MAX (Швеция, Hexagon AB).

2.3.2 Методика исследования механических, функциональных и усталостных свойств

Микротвёрдость поверхности измеряли по методу Виккерса с помощью твердомера «Metkon Metallography hardness teste» (Metkom, Бурса, Турция). Прилагаемая нагрузка составляла 200 г, воздействие происходило в течение 10 с. Для каждого образца было выполнено не менее десяти измерений. Полученные результаты были усреднены и рассчитаны доверительные интервалы.

Для проведения статических испытаний на растяжение сплошного материала были изготовлены образцы диаметром 6 мм и длиной 70 мм, которые впоследствии были подвергнуты токарной обработке согласно ASTM E8/E8M – 09. Диаметр рабочей части после токарной обработки составлял 4 мм, длина рабочей части 25 мм. Испытания проводили с использованием испытательной машины «Instron 5569», оснащенной видеоэкстензометром (Инстрон, Норвуд, Массачусетс, США). По полученным в результате испытаний диаграммам определяли механические характеристики: предел прочности σ_b , предел текучести $\sigma_{0,2}$, фазовый предел текучести σ_ϕ , дислокационный предел текучести σ_δ , инженерный модуль Юнга E , относительное удлинение до разрушения δ . Схема определения механических свойств показана на рисунке 2.8а.

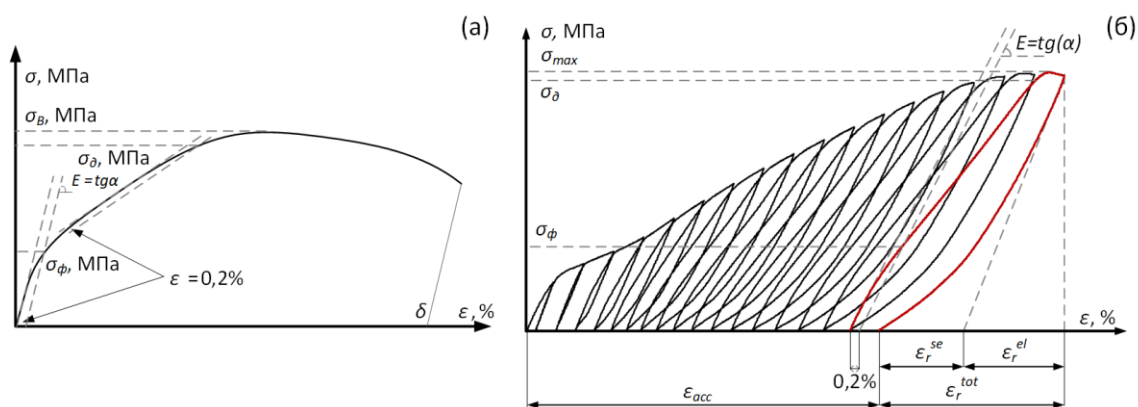


Рисунок 2.8 – Схема определения механических свойств по диаграммам, полученным в ходе статических испытаний на растяжение (а), и схема определения механических свойств по диаграммам, полученным в ходе циклических испытаний на растяжение (б)

Для определения каждого значения было проведено не менее трёх испытаний. Результаты расчета параметров усредняли и определяли доверительные интервалы как среднеквадратичное отклонение. Для изучения сверхупругих свойств сплошного материала проводили циклические испытания на растяжение образцов с увеличением деформации на 1% с каждым последующим циклом. Деформацию проводили до разрушения образца. По

полученным диаграммам «напряжение – деформация» определяли: накопленную остаточную деформацию ε_{acc} , сверхупругую обратимую деформацию ε_r^{se} , упругую деформацию ε_r^{el} , общую обратимую деформацию ε_r^{tot} . Схематическое изображение диаграммы представлено на рисунке 2.8б.

Механические испытания пористых материалов на сжатие проводили на универсальной испытательной машине LFV-25-M ("Walter + Bai AG", Швейцария) в соответствии со стандартом ISO13314. Исследовали образцы цилиндрической формы с соотношением высоты к диаметру основания 1,13. Образцы нагружали с постоянно скоростью перемещения траверсы 1 мм/мин при комнатной температуре. По полученным диаграммам «напряжение – деформация» графически определяли инженерный модуль Юнга (E), предел текучести ($\sigma_{0,2}$) и предел прочности (σ_B) как это показано на рисунке 2.9. Для каждой серии образцов рассчитывали среднее арифметическое значение и среднеквадратичное отклонение. Доверительный интервал для среднего значения определяли при уровне значимости $\alpha = 0,05$ с использованием коэффициента Стьюдента.

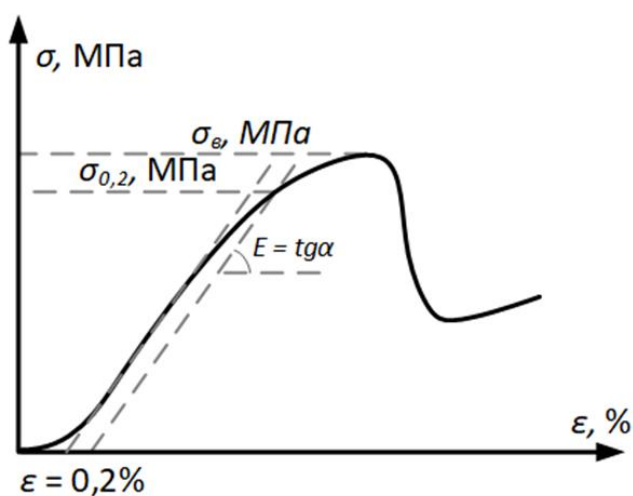


Рисунок 2.9 – Схема определения механических свойств по диаграммам, полученным в ходе статистических испытаний на сжатие

Для исследования функциональных свойств аналогичные образцы пористых материалов из сплава Ti-Zr-Nb образцы испытывали в условиях циклического сжатия с повышением деформации 0,25% в каждом цикле с постоянно скоростью перемещения траверсы 1 мм/мин при комнатной температуре. По полученным диаграммам определяли остаточную деформация (ε_r^{tot}) за каждый цикл для сравнительной оценки сверхупругих свойств материала.

Для исследования усталостной прочности пористых материалов проводили многоцикловые усталостные испытания по схеме «сжатие–сжатие» с постоянной амплитудой усилия в каждом цикле. Величину максимального напряжения (σ_{max}) цикла задавали как долю от условного предела текучести ($\sigma_{0,2}$), определенного ранее при статических испытаниях. Минимальная нагрузка (F_{min}) цикла оставляла около 0,025 кН, а коэффициент асимметрии цикла $R = 0.01–0.04$. Нагрузку производили с частотой 15 Гц, максимальное количество циклов 5×10^6 , что соответствует рекомендациям стандарта для усталостных испытаний имплантатов для замещения межпозвонковых дисков ASTM F2077. Если образец не разрушался в течение этого числа циклов, испытание прекращали, а нагрузку для данного уровня фиксировали как усталостную прочность ($\sigma_{уст}$). Полученные данные применяли для построения кривых Веллера.

3. Разработка подходов к изготовлению, термической обработке и исследованию пористых материалов из сплава Ti-Zr-Nb

3.1 Исследование структуры сплавов Ti-Zr-Nb и Ti-Al-V в сплошном состоянии после СЛП и ТО

По результатам анализа методами дифракции обратно рассеянных электронов и рентгеновской дифрактометрии установлено, что в сплаве Ti-Al-V после СЛП и отжига формируется типичная для этого материала структура гексагональной плотноупакованной (ГПУ) α -фазы (рисунок 3.1). Явного присутствия линий высокотемпературной ОЦК β -фазы на рентгеновских дифрактограммах не обнаружено (рисунок 3.1б). Микроструктура представлена преимущественно пластинами α -фазы толщиной 1–5 мкм, сформированными в результате $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения при охлаждении после отжига (рисунок 3.1б). Контуры пакетов из пластин α -фазы представляют собой бывшие (унаследованные) границы зерен высокотемпературной β -фазы, в пределах которой пакеты образовались [109].

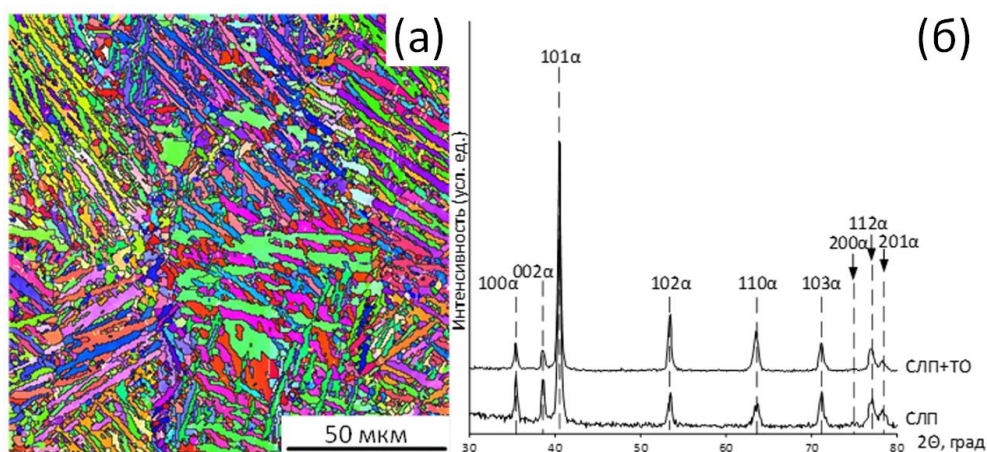


Рисунок 3.1 – Изображение, полученное при помощи EBSD (а), результат рентгеноструктурного анализа сплошного материала из Ti-Al-V (б) [109]

Химический состав сплава Ti-Zr-Nb (плавка №2) в состоянии слитка, порошка и после СЛП представлен в таблице 3.1. Установлено, что содержание титана в ходе технологических операций снизилось, в пользу увеличения содержания циркония и ниобия. Также можно наблюдать значительное увеличение содержания кислорода. Изменения в химическом составе были ожидаемы и согласуются с данными прошлых исследований [152]. Химический состав образца сплава после СЛП по основным компонентам соответствует целевому.

Таблица 3.1 – Химический состав сплава Ti-Zr-Nb (плавка 2) на всех технологических этапах

Состояние	Основные элементы (ат.%)			Примеси (масс.%)			
	Ti	Zr	Nb	O	C	H	N
Слиток	68,7±0,5	17,5±0,5	13,8±0,5	0,056±0,003	0,018±0,003	0,005 ±0,001	0,001
Порошок	67,7±0,4	17,7±0,4	14,6±0,3	0,092±0,001	0,016±0,002	0,005 ±0,001	0,001
После СЛП	67,0±0,5	18,2±0,5	14,8±0,5	0,167±0,006	0,017±0,002	0,005 ±0,001	0,002

Рентгеноструктурный анализ сплава после СЛП показал, что фазовый состав представлен исключительно β -фазой (рисунок 3.1б).

Дополнительно, рентгеноструктурный анализ проведен в рабочей части образца после циклических испытаний на растяжение до разрушения. В этом состоянии наблюдается значительное количество α'' -мартенсита, сформированного под нагрузкой и стабилизированного пластической деформацией непосредственно перед разрушением в ходе механоциклирования (рисунок 3.2). В таблице 3.2 приведены параметры изученных фаз, которые были рассчитаны по угловым координатам линий β и α'' -фаз. Была рассчитана максимальная деформация решетки превращения $\beta \rightleftharpoons \alpha''$ (теоретический ресурс обратимой деформации), расчёт проводили при помощи методики, описанной в [47]. Максимальная теоретическая обратимая деформация составила $\beta_{\max} = 4,82 \pm 0,44\%$ [152].

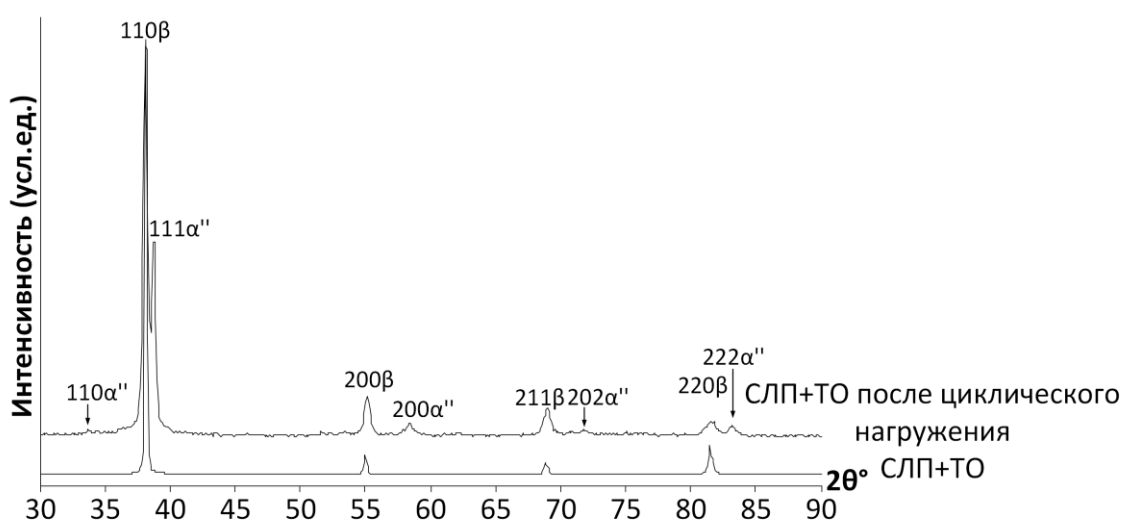


Рисунок 3.2 – Результат рентгеноструктурного анализа сплошного материала из Ti-Zr-Nb

Таблица 3.2 – Результаты рентгеноструктурного анализа

Ширина рентгеновской линии	Параметры решётки β - и α'' - фазы и теоретический предел обратимой деформации				
	$a\beta$, Å	$a\alpha''$, Å	$b\alpha''$, Å	$c\alpha''$, Å	ϵ_{\max} , %
$0,22 \pm 0,02$	$3,335 \pm 0,004$	$3,161 \pm 0,033$	$4,944 \pm 0,021$	$4,735 \pm 0,012$	$4,82 \pm 0,44$

На рисунке 3.3 представлены результаты анализа дифракции обратного рассеяния электронов (EBSD) образца после СЛП и последующего отжига при температуре 550 °С, в течении 30 минут с последующем охлаждением в воде. Микроструктура сплава в вертикальном сечении состоит из зёрен β -фазы вытянутых в направлении построения. Внутри зерен наблюдаются малоугловые границы с углом разориентации меньше 15° (белые линии на рисунке).

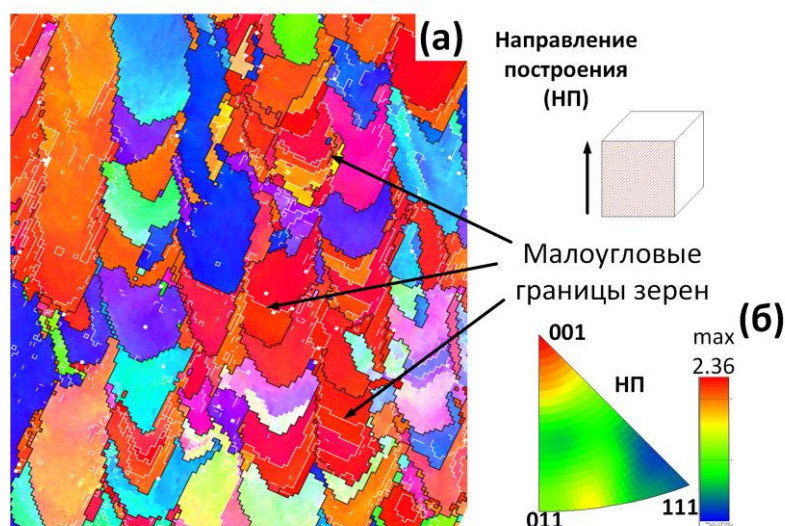


Рисунок 3.3 – Изображение, полученное при помощи EBSD (а), обратная полюсная фигура (б)

Анализ обратной полюсной фигуры показал стандартную для СЛП сплавов с ОЦК решеткой кристаллографическую текстуру с максимумом в направлении $\langle 100 \rangle_{\beta}$ параллельно направлению построения [153].

3.2 Исследование механических и функциональных свойств сплавов Ti-Zr-Nb и Ti-Al-V в сплошном состоянии после СЛП и ТО

Механические свойства сплошного материала из Ti-Zr-Nb и Ti-Al-V после СЛП и ТО были определены в ходе проведения испытаний на растяжение до разрушения образца.

Диаграммы «напряжения – деформации» представлены на рисунке 3.4а. Особенности сверхупругого поведения сплава Ti-Zr-Nb определяли в ходе циклических испытаний растяжения с накоплением деформации (рисунок 3.4б). Механические свойства образцов представлены в таблице 3.4.

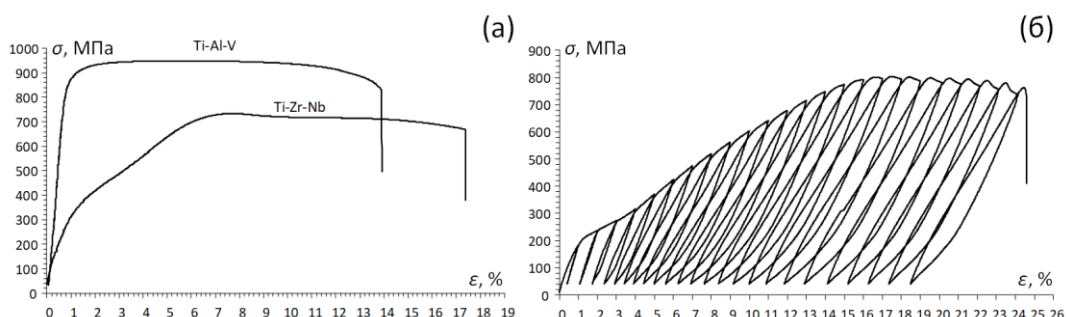


Рисунок 3.4 – Типичные диаграммы «напряжения – деформации» сплошного материала из сплавов Ti-Al-V и Ti-Zr-Nb после СЛП и ТО при статическом растяжении (а) и диаграммы «напряжение – деформация» сплошного образца из сплава Ti-Zr-Nb при циклическом растяжении (б)

Таблица 3.3 – Механические и функциональные свойства сплошного материала из сплава Ti-Zr-Nb и Ti-Al-V после СЛП и ТО

Сплав	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_{ϕ} , МПа	$\sigma_{\text{д}}$, МПа	$\sigma_{\text{в}}$, МПа	E , ГПа	δ , %	$\epsilon_r^{se \text{ max}}$, %	$\epsilon_r^{tot \text{ max}}$, %
Ti-Zr-Nb		292 ± 52	683 ± 27	725 ± 22	53 ± 3	16,5 ± 2,5	2,6	6,1
Ti-Al-V	834 ± 60			936 ± 30	135,9 ± 12	14,6 ± 7,5		

На диаграмме отчетливо видно различие в механическом поведении сплавов Ti-Zr-Nb и Ti-Al-V при растяжении. На диаграмме деформации сплава Ti-Zr-Nb проявляется эффект «двойной текучести» с отчетливым различием между фазовым и дислокационным пределами текучести, что свидетельствует о протекании мартенситного превращения под напряжением. Для сплава Ti-Al-V сформирована обычная (типичная для этого материала) кривая деформации с одним условным пределом текучести, который обусловлен пластической деформацией.

Результаты циклических испытаний сплава Ti-Zr-Nb показали развитие сверхупругого механического поведения начиная с 4 цикла испытания, которое совершенствуется по мере увеличения числа циклов. Максимальное напряжение было достигнуто на 17 цикле. После этого цикла в образце начинаются процессы разрушения, о чём можно судить по снижению напряжения в последующих циклах. Сверхупругая обратимая деформация достигает своего максимума ($\epsilon_r^{se \text{ max}} = 2,6\%$). Достигнутая величина

ниже чем у сплава Ti-Zr-Nb после ТМО по оптимальным режимам ($\varepsilon_r^{se}{}_{max} = 3,1 - 3,5\%$), но сопоставима с таковой для рекристаллизованного крупнозернистого состояния ($\varepsilon_r^{se}{}_{max} = 2,5\%$) [64].

3.3 Разработка режимов СЛП для изготовления пористых материалов из титановых сплавов

На начальном этапе разработки режимов СЛП для изготовления пористых материалов за основу была принята идея, заключающаяся в корректировке траектории движения лазера путем уменьшения расстояния между его проходами. Этот подход был применен при разработке режима СЛП для изготовления пористых материалов из сплава Ti-Al-V. Режим СЛП для изготовления сплошных изделий из сплава Ti-Al-V (Ti64), рекомендованный производителем представлен в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Режим СЛП сплава Ti-Al-V, рекомендованный производителем для сплошного материала [106]

Режим	P , Вт	t , мм	h , мм	v , мм/с	VED , Дж/мм ³	BR , см ³ /ч
«Основа»	155	0,02	0,11	1200	58,71	9,50
«Контур»	75	0,02	-	1000	-	-

Шаг между проходами лазера составляет 0,11 мм, что для построения тонких элементов конструкции является слишком большим, поскольку он сопоставим с размером перемычки (0,25 мм) (рисунок 3.5). Поэтому для построения пористых структур были разработаны режимы СЛП с шагом сканирования 0,04 и 0,05 мм [106].

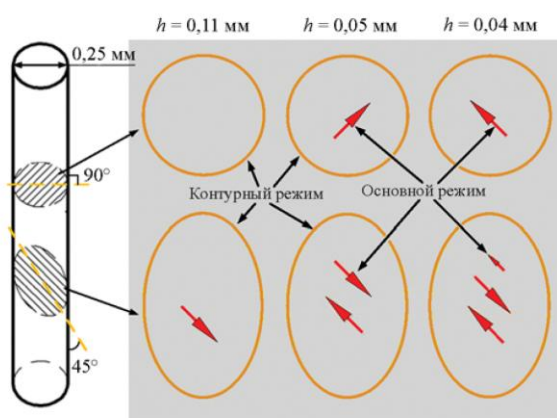


Рисунок 3.5 – Схемы проходов лазера при построении цилиндра диаметром 0,25 мм в двух разных сечениях при использовании режимов с шагом сканирования 0,11, 0,05 и 0,04 мм

[106]

Также необходимо отметить, что плавление одного слоя на установке происходит в два этапа – «контур» (проплавляет границу площади) и «основа» (внутренняя штриховка). Оба этапа представлены на рисунке 3.5. В разработке режима для сплава Ti-Al-V изменяли только режим «основа» [106].

При разработке режимов опирались на значения плотности энергии (VED , Дж/мм³) и скорости построения (BR , см³/ч) режима от производителя приняли за ориентир, т.к. эти условия позволяют получать изделия с низким уровнем дефектной пористости (менее 0,5 %). Далее, опираясь на данные работы [26], на графике зависимости плотности энергии от скорости построения была отмечена условная область, соответствующая сочетанию параметров СЛП для получения изделий с минимальным количеством внутренних дефектов. В качестве дополнительного ограничения при подборе параметров СЛП выступает предельная скорость построения изделий (отмечены вертикальными линиями на рисунке 3.6), которая определяется шагом сканирования (0,04 и 0,05 мм) и предельной скоростью сканирования.

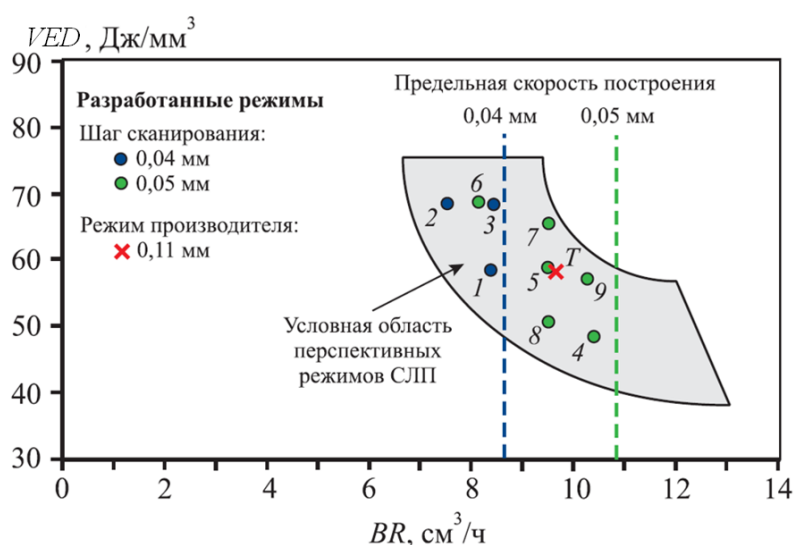


Рисунок 3.6 – Карта распределения экспериментальных (точки 1–9) и стандартного (T) режимов СЛП в зависимости от плотности энергии и скорости построения [106]

В результате подбора параметров СЛП, были разработаны 9 экспериментальных режимов, представленных в таблице 3.5. Карта режимов с их изображением относительно перспективной области изображена на рисунке 3.6 [106].

В качестве основной структуры для отработки режима СЛП была принята структура ромбического додекаэдра – образец П250. Количественную оценку дефектной пористости

и геометрии проводили, анализируя снимки подготовленных образцов в нескольких сечениях, полученных с помощью световой электронной микроскопии (рисунок 3.7)

Таблица 3.5 – Параметры разработанных экспериментальных режимов СЛП и стандартного режима Т [106]

Режим СЛП	P , Вт	h , мм	v , мм/с	VED , Дж/мм ³	BR , см ³ /ч
Ti64-1	136	0,04	2900	58,62	8,35
Ti64-2	143	0,04	2600	68,75	7,49
Ti64-3	160	0,04	2900	68,97	8,35
Ti64-4	140	0,05	2860	48,95	10,3
Ti64-5	155	0,05	2630	58,94	9,47
Ti64-6	155	0,05	2250	68,89	8,10
Ti64-7	175	0,05	2630	66,54	9,47
Ti64-8	135	0,05	2630	51,33	9,47
Ti64-9	167	0,05	2860	58,39	10,3
Ti64-T	155	0,11	1200	58,71	9,50

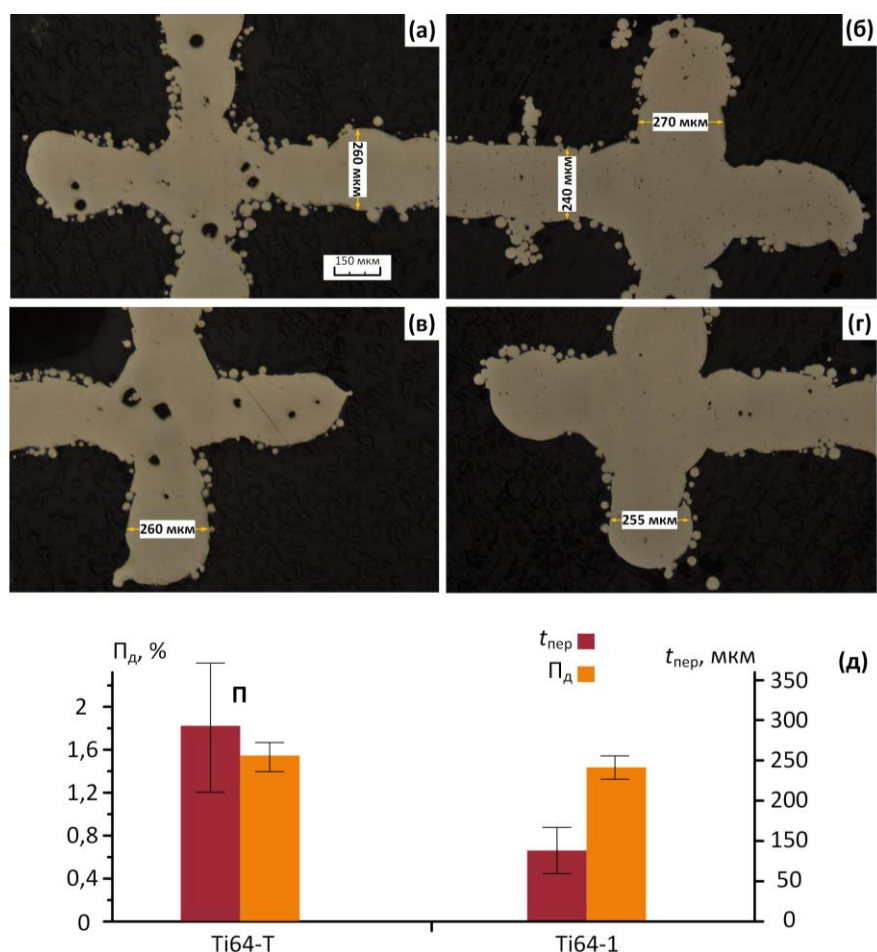


Рисунок 3.7 – Типичные изображения перемычек в образцах пористых структур типа Д, полученных по режимам Т (а, в) и 1 (б, г), д – средний размер перемычки образцов типа Д построенных при помощи разных режимов [106]

Качественная оценка изображений показала различие в уровне дефектной пористости между образцами, изготовленными по режимам Ti64-T и Ti64-1. В результате количественного анализа дефектной пористости установлено, что у образцов, полученных по режиму Ti64-1, она в 3 раза ниже, чем у образцов, изготовленных по режиму производителя, и составляет около 0,6% (рисунок 3.7д). Толщина перемычек структуры типа Д, измеренная по микрофотографиям, составляет 265 ± 15 мкм и 245 ± 14 мкм для режимов Ti64-1 и Ti64-T. Различия значений дефектной пористости и среднего размера перемычек отражаются на общей пористости образцов: $P_d = 72,3 \pm 1,2\%$ для режима Ti64-T и $P_d = 70,0 \pm 1,0\%$ для режима Ti64-1 [106].

На рисунке 3.8 приведена гистограмма с данными по дефектной пористости и твердости образцов. Высокий уровень дефектной пористости коррелирует с большой погрешностью измерения HV, что объясняется попаданием индентора в непосредственной близости от пор. Материал, изготовленный по режимам 1, 5 и 7 обладает наиболее низкой дефектной пористостью и высокой твердостью, сопоставимыми с уровнем этих характеристик для сплава, полученного по режиму П. Следует отметить, что эти режимы соответствуют достаточно узкому диапазону параметров ($VED = 58,6-66,5$ Дж/мм³, $BR = 8,4-9,5$ см³/ч). Учитывая результаты измерений, а также минимальный шаг сканирования (0,04 мм), режим 1 был выбран как наиболее перспективный из рассмотренных [106].

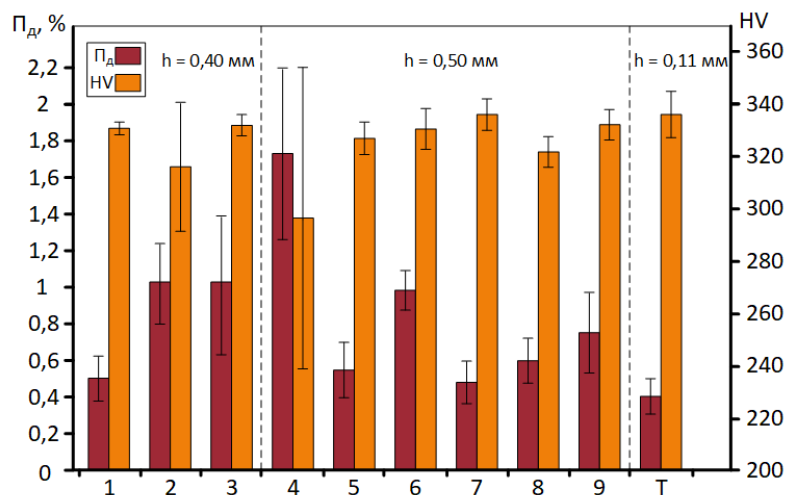


Рисунок 3.8 – Дефектная пористость и твердость образцов, полученных по экспериментальным режимам Ti64-(1–9), в сопоставлении со стандартным режимом Ti64-T [106]

Таким образом, представленный выше подход показал свою эффективность в выборе режима СЛП для изготовления пористых материалов из сплава Ti-Al-V. Аналогичный подход применили при разработке режима для изготовления пористых материалов из сплава Ti-Zr-Nb. В качестве основной структуры для отработки режима СЛП сплава Ti-Zr-Nb также была принята структура ромбического додекаэдра – образец П250. Для разработки режимов СЛП сплава Ti-Zr-Nb применительно к пористым структурам опирались на исследования, проведённые на сплошном материале [65]. Относительная плотность сплава после СЛП в эксперименте представлена в зависимости от приведенных параметров: BR и VED (рисунок 3.9) [106].

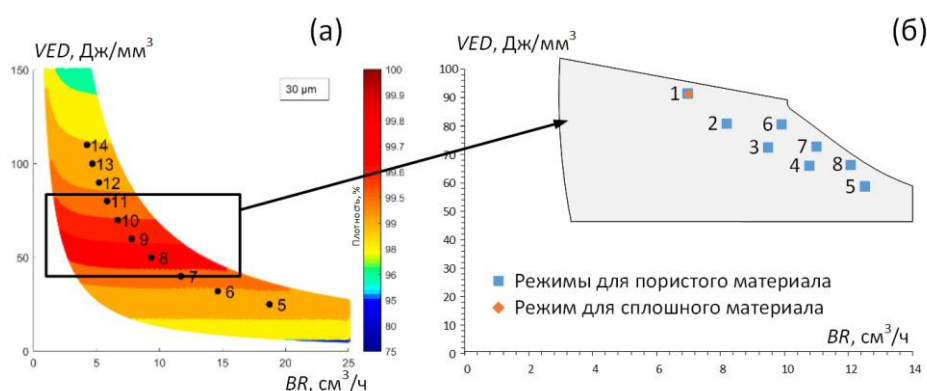


Рисунок 3.9 – Распределение плотности материала в зависимости от объёмной плотности энергии и скорости построения (а), и распределение режимов на карте относительно зона с максимальной плотностью (б) [65]

Экспериментальные режимы СЛП для изготовления пористых материалов из сплава Ti-Zr-Nb подбирали так, чтобы они находились в обозначенной ранее перспективной зоне для сплошных материалов. При этом производительность процесса СЛП (BR) экспериментальных режимов для пористых материалов была равна или больше производительности режима для сплошного материала. Для соблюдения этого условия в новых режимах СЛП были увеличены и мощность лазера, и скорость его движения. Карта распределения в координатах BR - VED разработанных режимов СЛП для пористых структур, представлена на рисунке 3.9б, параметры режимов приведены в таблице 3.6 (к – «контур», осн – «основа»).

Режимы изготовления пористых структур были сформированы по трём принципам:

1) «Контур» с параметрами режима для сплошного материала комбинировали с вариациями режимов «основы»: образцы 1–8

2) «Контур» принимали равным экспериментальным режимам «осни»: образцы 9–10

Таблица 3.6 – Режимы работы установки СЛП для изготовления пористых структур

РЕЖИМ	P , Вт	h , мм	v , мм/с	VED , Дж/мм ³	BR , см ³ /ч
1 к – 8 к	140	0,06	1080	72,02	7,00
1 осн	140	0,04	1620	72,02	7,00
2 осн	145	0,04	1900	63,60	8,21
3 осн	150	0,04	2200	56,82	9,50
4 осн	155	0,04	2500	51,67	10,80
5 осн	160	0,04	2900	45,98	12,53
6 осн	175	0,04	2300	63,41	9,94
7 осн	175	0,04	2550	57,19	11,02
8 осн	175	0,04	2800	52,08	12,10
9 к = осн	140	0,04	1620	72,02	7,00
10 к = осн	150	0,04	2200	56,82	9,50

Процесс СЛП прошёл штатно. Образцы (рисунок 3.10) были отделены от платформы методом электроэрозионной резки и зачищены от поддерживающих конструкций. Были подготовлены шлифы, образцы рассматривали в сечении перпендикулярном направлению вектора построения.



Рисунок 3.10 – Платформа с образцами после СЛП

Шлифы были подготовлены для изучения сечения пористых образцов перпендикулярного направлению построения методом оптической микроскопии. По полученным снимкам (рисунок 3.11) были изучены дефектная пористость и средняя толщина перемычки. Установлено, что образцы 1–9 обладают относительно низкой дефектной пористостью (менее 0,55%) и удовлетворительным средним значением толщины перемычки (рисунок 3.12). В образце, изготовленном режимом 10 была зафиксирована

повышенная дефектная пористость (до 0,71%) и увеличенная толщина перемычки (318 ± 14 мкм).

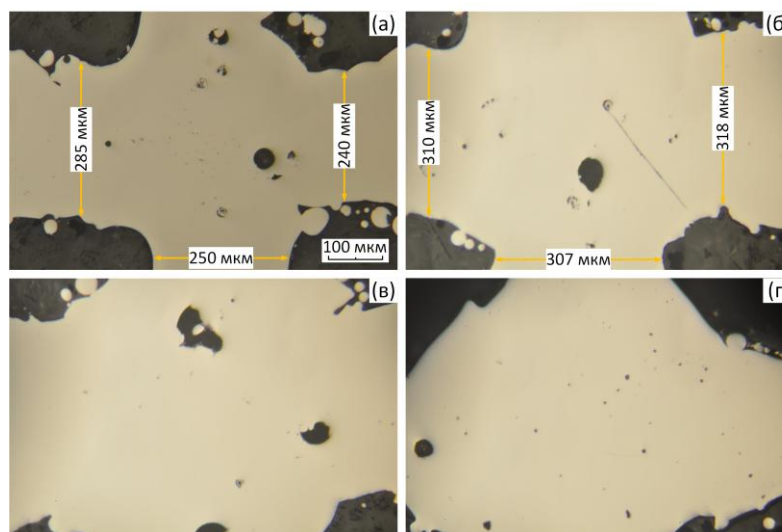


Рисунок 3.11 – Микроснимки образцов, изготовленных 1 (а), 10 (б), 11 (в) и 13 (г) режимами

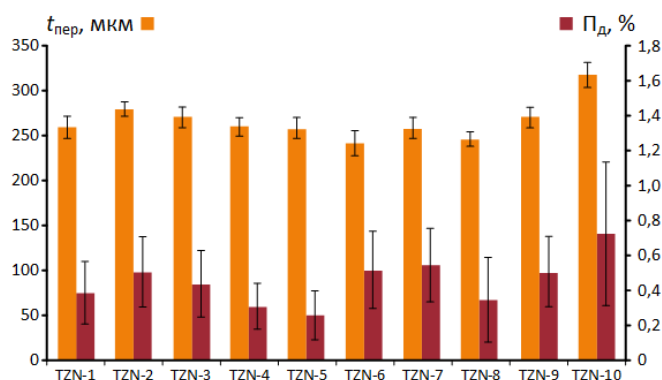


Рисунок 3.12 – Гистограмма с результатами измерения толщины перемычки и дефектной пористости образцов

Режим TZN-1 был выбран в качестве базового для дальнейшего исследования, так как при его использовании наблюдался относительно низкий уровень дефектной пористости материала. Следует отметить, что объёмная плотность энергии (VED) и скорость построения (BR) данного режима совпадают с соответствующими параметрами, ранее подобранными для сплошного материала. Это указывает на определяющую роль VED и BR при формировании материала в процессе СЛП и достижении достаточной полноты проплавления порошкового слоя. Режим TZN-1 в дальнейшем применялся для изготовления образцов с целью исследования механических свойств сплава Ti-Zr-Nb после

СЛП и ТО. Были изготовлены цилиндрические образцы пористого материала со структурой типа Д диаметром 10 мм и высотой 11,3 мм, а также сплошные образцы длиной 70 мм и диаметром 6 мм (рисунок 3.13).



Рисунок 3.13 – Образцы из сплава Ti-Zr-Nb после СЛП на платформе

3.4 Исследование макроструктуры пористых образцов из Ti-Zr-Nb

Анализ дефектной пористости (P_d) металлографическим методом образцов с перемычкой 340 мкм показал большее количество внутренних дефектов ($P_d = 1,06\%$) по сравнению с образцами с перемычкой 250 мкм ($P_d = 0,39\%$). Для более подробного анализа макроструктуры и особенностей распределения дефектов образец с перемычкой 340 мкм, изготовленный по режиму TZN-1, был изучен методом компьютерной томографии. При визуальной оценке полученных изображений (рисунок 3.14) были зафиксированы значительные отклонения от заданной геометрии ромбического додекаэдра, наиболее явно заметные в плоскостях Y-Z (а) и X-Z (б). При этом, сечение X-Y (в) имеет неявные признаки наличия этого дефекта. Шлифы образцов ранее готовили в плоскости X-Y из-за чего представленные отклонения были упущены из анализа.

По результатам анализа методом микро-КТ установлено, что дефектная пористость материала $P_{d-КТ}$ цилиндрического образца с перемычкой 340 мкм достигает 1,37%. Это значение выше, чем у образца П250, определённое металлографическим методом. При этом наблюдается значительное снижение конструкционной пористости по данным микро-КТ ($P_{к-КТ}$), которая составила 53,2%. Распределения толщин перемычек и размеров конструкционных пор (рисунок 3.14г, д) также имеют отклонения от заданных. Основной пик толщины перемычек составил 405–415 мкм, что на 60 мкм больше заданного значения.

Пики 525–535 мкм и 625–635 мкм соответствуют узлам пересечения четырёх и восьми перемычек соответственно. Искажение конструкционных пор подтверждается количественными данными, значимые пики возникают на участке приблизительно в два раза меньшем, чем заданное значение. Оценивать размеры каналов, учитывая их явную закупорку, нецелесообразно

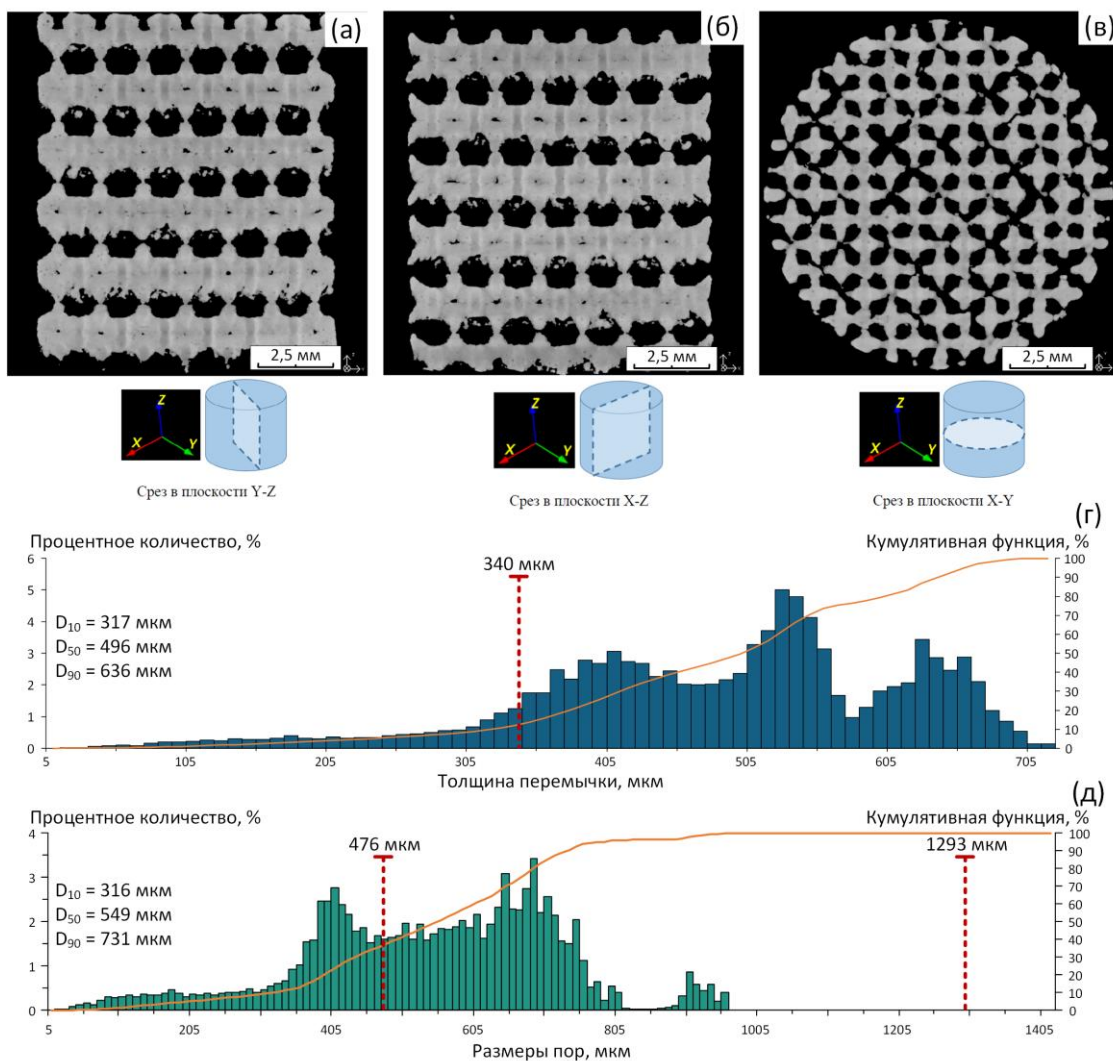


Рисунок 3.14 – Сечения полученной объёмной модели образца TZN-Д-2-340 по плоскостям Y-Z (а), X-Z (б), X-Y (в), распределение толщин конструкционных элементов (г) и размеров пор (д)

Наблюдаемые отклонения от заданной геометрии внутренней макроструктуры пористых материалов связаны с избыточным проплавлением тонких элементов конструкции преимущественно в вертикальном направлении. Избыточное проплавление проявляется в очень глубоких ваннах расплава, размер которых превышает размеры некоторых конструкционных элементов в направлении построения. Глубина ванн расплава

зависит от параметров СЛП и условий теплоотвода, отличающихся в зависимости от геометрии пористой структуры. Поэтому, дальнейшую разработку и оптимизацию режимов СЛП для изготовления пористых материалов с тонкими элементами конструкции и низким уровнем дефектов следует производить, опираясь на анализ геометрии ванн расплава для сплошного и пористого материала с разным размером перемычки.

3.5 Разработка подхода к термической обработке пористых материалов из сплава Ti-Zr-Nb

Для снятия внутренних напряжений и обеспечения наиболее высокого комплекса механических и функциональных свойств образцы подвергали термической обработке после отделения их от платформы и удаления поддерживающих конструкций. Режим такой ТО, включающий отжиг при температуре 550°C в атмосфере аргона в течение 30 минут и последующим охлаждением в воде, был ранее разработан для сплошного материала из сплава Ti-Zr-Nb близкого химического состава [152]. После применения такой термической обработки пористые образцы обрели заметное потемнение поверхности (рисунок 3.15б), что свидетельствует об окислении, которое произошло несмотря на избыточное давление аргона в печи. Вероятно, окисление произошло в процессе отжига из-за наличия малой доли кислорода или в момент контакта разогретого образца с воздухом при его перемещении из печи в воду.

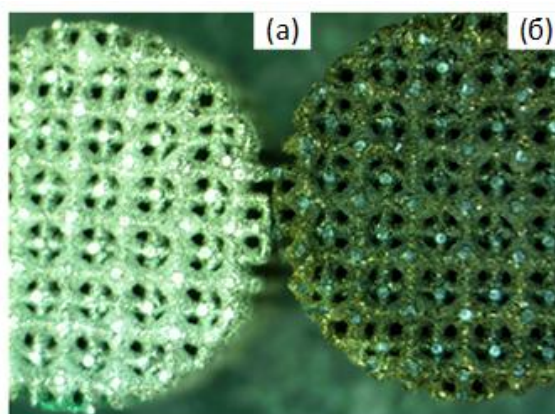


Рисунок 3.15 – Образец до ТО в атмосфере аргона (а) и после ТО (б)

Развитую внутреннюю поверхность пористых материалов практически невозможно очистить от окисления в отличие от внешней поверхности, которую подвергают механической обработке. Формирование оксида может привести к охрупчиванию материала, поэтому, для устранения причин его образования был разработан

альтернативный режим ТО. В первую очередь рассматривали вариант отжига в вакуумной печи, с последующим медленным охлаждением в ней. При такой ТО высока вероятность выделения вторичных α - и ω -фаз вследствие длительной выдержки сплава в интервале температур 250–500 °С, связанной с медленным охлаждением с печью. Выделение вторичных фаз приводит к деградации сверхупругих свойств и повышению модуля упругости.

В качестве альтернативной ТО был выбран отжиг в капсуле. Для этого образцы запаивали в кварцевой трубке с предварительно откачанным воздухом до вакуума с давлением 4×10^{-2} бар (рисунок 3.16). Охлаждение образцов производили путем погружения колбы в воду и немедленно её разбивая.



Рисунок 3.16 – Образцы в вакуумной колбе

Скорость теплопередачи в капсулы с вакуумом значительно ниже, чем в среде избыточного давления аргона, для которой был разработан режим термической обработки. Поэтому режим ТО был скорректирован в сторону повышения температуры экспериментальным путем. Величину твердости по Виккерсу приняли в качестве критерия для определения режима термической обработки, обеспечивающего достаточное снятие остаточных напряжений. Для исследования влияния различных температур на твердость сплава Ti-Zr-Nb после СЛП, пластинки сплошного материала были подвергнуты ТО в вакуумной колбе с различной температурой. Результаты измерения твердости представлены на рисунке 3.17.

Показано, что твердость сплава после стандартной ТО при 550°C в течение 30 минут в атмосфере аргона составляет $210,9 \pm 3,6$ HV. После отжига образцов в колбе по такому же режиму ТО твердость сплава возросла до $229,4 \pm 5,7$ HV, что подтверждает предположение о необходимости повышения температуры. Повышение температуры отжига образцов в капсуле до 700°C (30 мин) привело к снижению твердости до уровня $219,2 \pm 4,8$ HV, который близок к уровню после стандартной ТО.

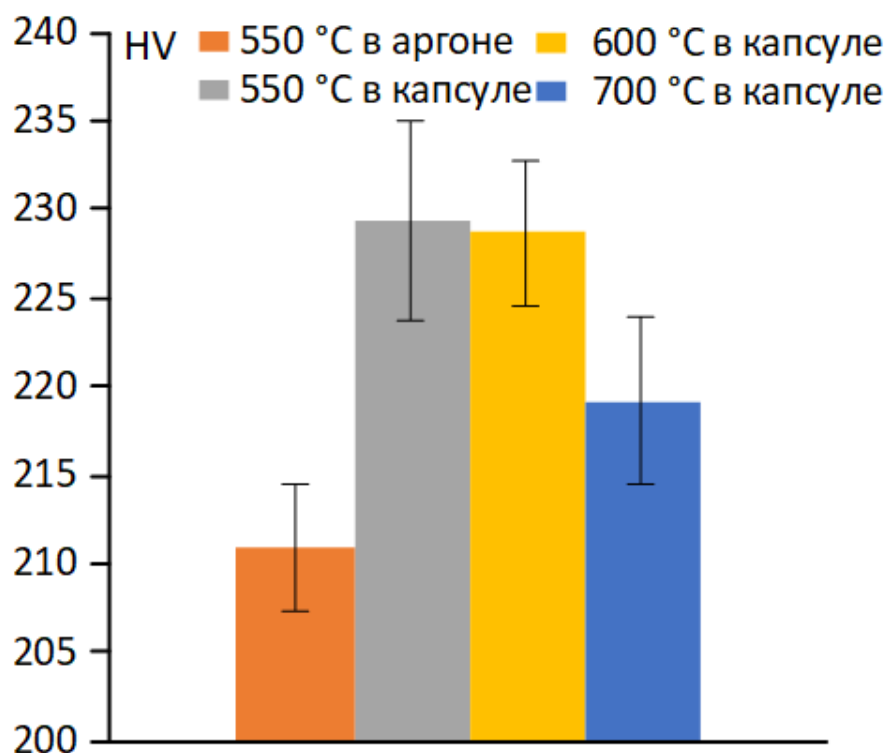


Рисунок 3.17 – Твёрдость образцов после термической обработки

Результаты рентгеноструктурного анализа сплава после СЛП и после ТО в капсуле при 700°C (30 мин) (рисунок 3.18) не выявили изменения фазового состава сплава. В составе сплава присутствует только β -фаза. Термическая обработка в капсуле при 700°C в течение 30 минут была определена как пригодная к дальнейшему применению для пористых материалов.

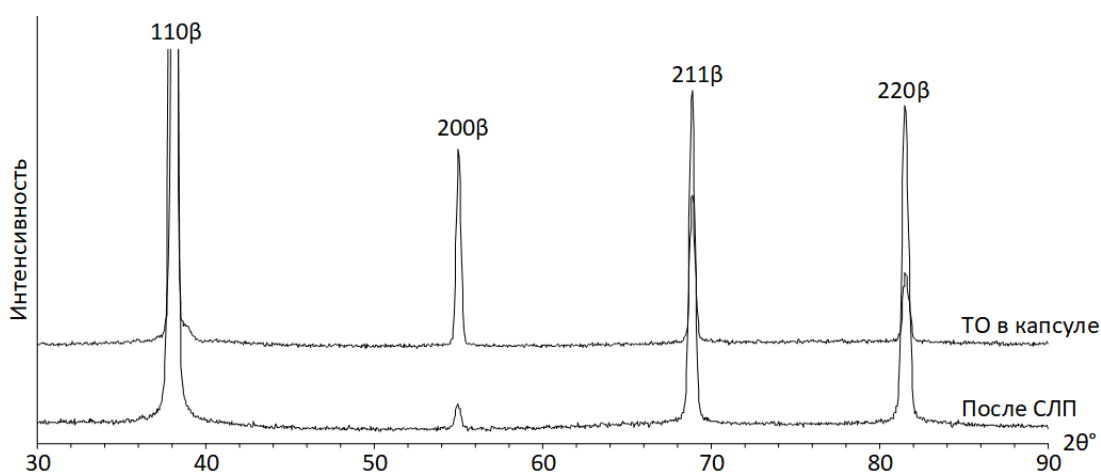


Рисунок 3.18 – Результат рентгеноструктурного анализа сплошного материала из Ti-Zr-Nb после СЛП и после ТО в капсуле

3.6 Исследование механических и функциональных свойств образцов сплава Ti-Zr-Nb в сплошном и пористом состоянии после термической обработки

Исследования механических свойств сплава в сплошном состоянии после СЛП и термической обработки тремя разными способами (в вакуумной печи, в аргоне, в капсуле) проводили в условиях растяжения до разрушения. Полученные диаграммы деформации представлены на рисунке 3.19. Механические свойства сплава, рассчитанные по этим диаграммам, приведены в таблице 3.7.

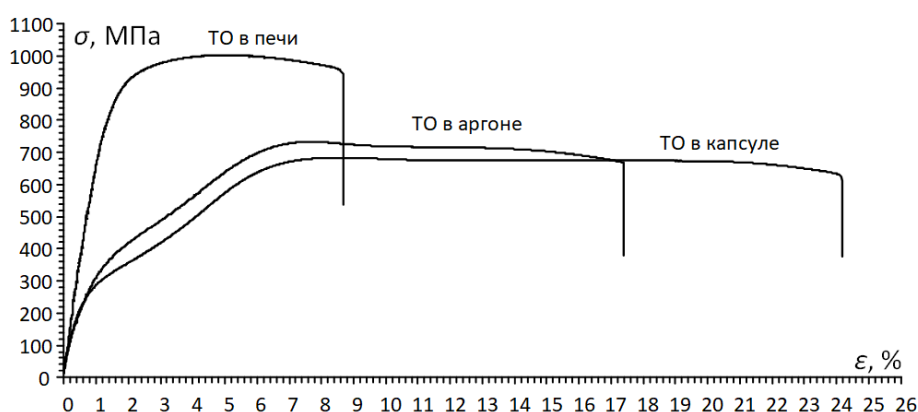


Рисунок 3.19 – Диаграммы, полученные при растяжении сплошных образцов из сплава Ti-Zr-Nb после СЛП и ТО в вакуумной печи без закалки, в атмосфере аргона и в вакуумной колбе

Таблица 3.7 – Механические характеристики сплошных образцов Ti-Zr-Nb после СЛП и ТО

ТО	$\sigma_{0,2}$, МПа	$\sigma_{ф}$, МПа	$\sigma_{д}$, МПа	$\sigma_{в}$, МПа	E , ГПа	δ , %
В печи	825	-	-	1003	58	8,7
550 °С, в аргоне	-	255	614	700	41	17,4
700 °С, в капсуле	-	260	650	680	40	24,2

Сплав после СЛП и ТО при 550 °С, как было показано в главе 3, проявляет высокий комплекс механических свойств: низкий модуль Юнга и достаточно высокую прочность и пластичность. В этом состоянии на диаграмме деформации проявляется эффект «двойной текучести» с отчетливым различием между фазовым и дислокационным пределами текучести, что свидетельствует о протекании мартенситного превращения под напряжением. Применение ТО в капсуле способствует незначительному снижению прочностных характеристик и увеличению пластичности. Термическая обработка в [153] вакуумной печи приводит к значительному увеличению прочности и снижению пластичности. Кроме того, отсутствуют признаки эффекта «двойной текучести», что

свидетельствует о вероятном снижении сверхупругих свойств. Это изменение механического поведения сплава связано с выделением вторичных α - и ω -фаз вследствие длительной выдержки сплава в интервале температур 250–500 °С при медленном охлаждении в печи [37]. Для предотвращения выделения вторичных фаз охлаждение сплава после отжига необходимо проводить со скоростью не медленнее 1–3 °С/с, что соответствует условиям охлаждения на воздухе [153].

После оценки механического поведения сплава Ti-Zr-Nb в сплошном состоянии изучали механические свойства пористых структур в условиях статического сжатия. Диаграммы деформации сжатием пористых образцов после ТО в аргоне и в капсуле в сравнении с диаграммой деформации пористого образца из сплава Ti-Al-V представлены на рисунке 3.20. Механические характеристики, определенные по полученным диаграммам представлены в таблице 3.8.

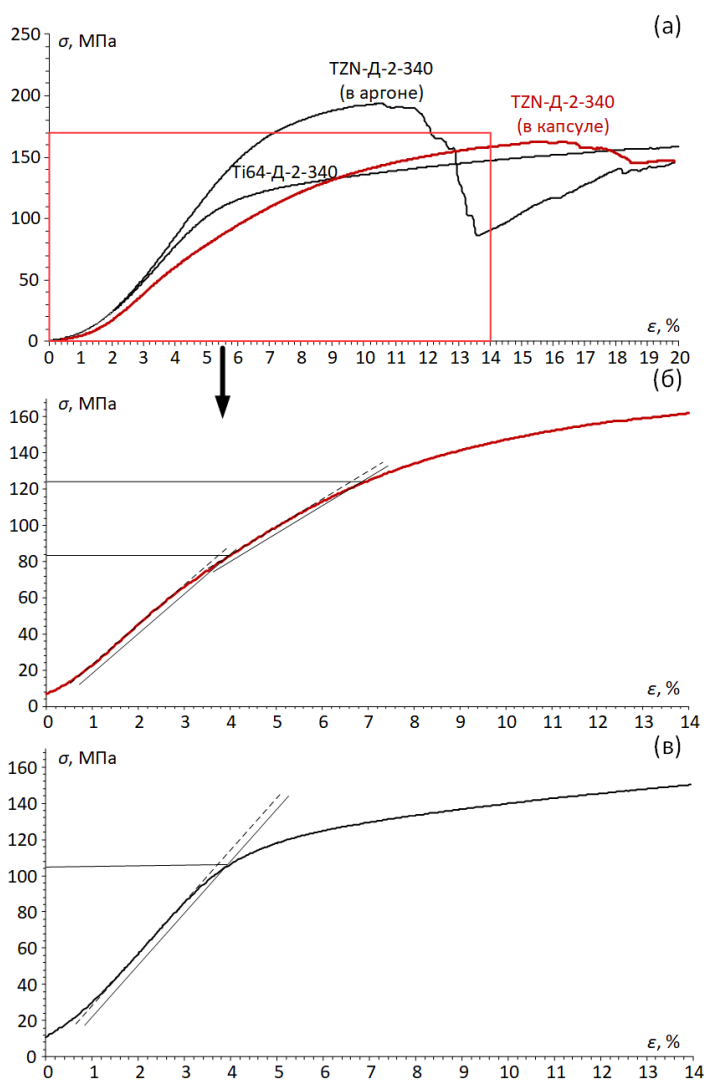


Рисунок 3.20 – Диаграммы деформации, полученные при сжатии образцов типа Д (а) из сплавов Ti-Zr-Nb и Ti-Al-V; увеличенный фрагмент диаграммы деформирования сжатием образцов TZN-D-2-340 после ТО (б) и Ti-Al-V (в)

Таблица 3.8 – Механические характеристики пористых образцов после СЛП и ТО

Образец	Пористость, %	E , ГПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_{ϕ} , МПа	$\sigma_{д}$, МПа	$\sigma_{в}$, МПа
TZN-Д-2-340 (в аргоне)	61,6	3,43	154	-	-	194
TZN-Д-2-340 (в капсуле)	61,4	2,20	-	85	125	162
Ti64-Д-2-340	66,1	2,85	106	-	-	157

Результаты испытаний демонстрируют повышенные прочностные характеристики пористых образцов после ТО в аргоне. Однако, наблюдается низкая пластичность, которая может свидетельствовать об охрупчивании материала вследствие окисления поверхности. После достижения 10% деформации пористые материалы после ТО в аргоне разрушаются. Пористый материал из сплава Ti-Zr-Nb после отжига в капсуле проявляет более низкий модуль Юнга (таблица 3.8), значение которого ниже, чем у пористого образца из сплава Ti-Al-V (2,20 ГПа против 2,85 ГПа) при более низкой конструкционной пористости (61,4% против 66,1%).

Следует отметить форму кривой на диаграмме деформации, полученной при сжатии образца из сплава Ti-Zr-Nb после ТО в вакууме (рисунок 3.20б), которая отличается от кривой пористого материала из сплава Ti-Al-V (рисунок 3.20в). На ней отчетливо проявляется дополнительный изгиб, наличие которого может свидетельствовать о протекании мартенситного превращения под нагрузкой. Поэтому, при анализе диаграмм деформации и расчете прочностных характеристик пористых материалов из сплава Ti-Zr-Nb определяли фазовый и дислокационный пределы текучести как это показано на рисунке 3.20б.

Для выявления вклада сверхупругости в деформационное поведение полученных пористых материалов Ti-Zr-Nb циклические испытания с накоплением деформации по 0,2% в цикле проводили в сравнении с аналогичным пористым образцом из сплава Ti-Al-V. Результаты этих испытаний представлены на рисунке 3.21.

Анализ диаграмм «напряжение–деформация» показывает, что для образцов из сплава Ti-Zr-Nb характерна меньшая остаточная деформация по сравнению с Ti-Al-V (рисунок 3.21б). Данное поведение может быть связано с особенностями метастабильного β -фазного состояния сплава Ti-Zr-Nb, допускающего развитие частично обратимой деформации, индуцированной напряжением, и более эффективное перераспределение локальных напряжений в процессе циклического нагружения. В случае $\alpha+\beta$ -сплава Ti-Al-V циклическая деформация, вероятно, в большей степени носит необратимый характер, что приводит к более интенсивному накоплению пластической деформации уже на ранних стадиях нагружения.

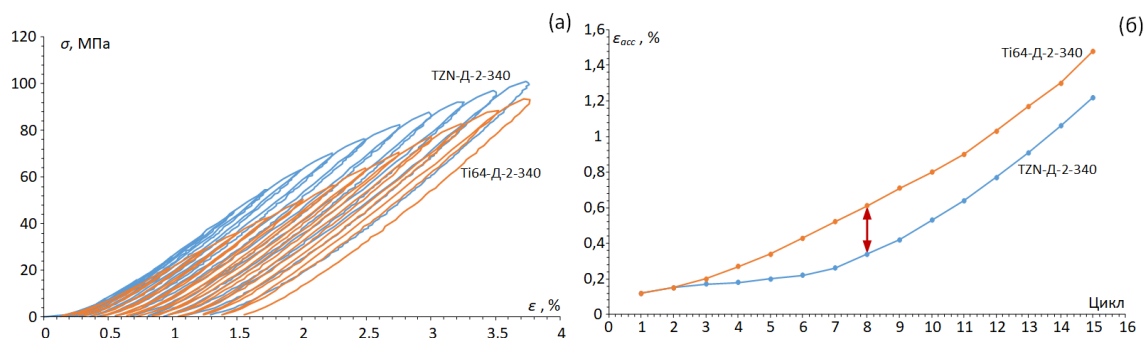


Рисунок 3.21 – (а) диаграмма «нагрузки-деформации» при циклических испытаниях и (б) остаточная деформация на 15 циклах испытания образцов TZN-D-2-340 и Ti64-D-2-340

Для пористых материалов данный эффект приобретает особое значение, поскольку циклическое нагружение сопровождается локализацией напряжений в зонах геометрических концентраторов – узлах решётки, участках изменения сечения и областях с повышенной шероховатостью поверхности, сформированной в процессе селективного лазерного плавления. Наличие метастабильной β -фазы и более низкого модуля упругости сплава Ti-Zr-Nb может способствовать снижению уровня локальных напряжений в этих зонах, задерживая зарождение усталостных трещин.

Следует учитывать, что усталостное поведение пористых образцов, изготовленных методом СЛП, в значительной степени определяется технологической дефектностью структуры, включая переплавы, приплавленные частицы порошка, геометрические отклонения элементов конструкции и уровень дефектной пористости. Указанные дефекты выступают дополнительными концентраторами напряжений и могут ограничивать реализуемую усталостную долговечность материала. В связи с этим, для оценки вклада структурно-фазового состояния и механизмов частично обратимой деформации необходимы исследования усталостной долговечности и прочности на образцах с более высокой геометрической точностью и меньшим количеством внутренних и поверхностных дефектов.

По результатам исследований, представленных в главе 3 можно сформулировать ряд рекомендаций к оптимизации режимов СЛП для изготовления пористого материала из сплава Ti-Zr-Nb, его последующей термической обработки (ТО) и подходам к исследованиям.

При разработке режимов СЛП, помимо приведённых параметров (VED и BR), эффективных для сплошных материалов, следует учитывать скорость сканирования, мощность лазера и линейную скорость энергии (LED). При этом, для снижения количества

дефектов, связанных с переплавами материала в перемычках, выбор параметров СЛП следует осуществлять исходя из общего снижения параметров плотности энергии, что обеспечит уменьшение ванны расплава.

Для дополнительного контроля влияния параметров СЛП на особенности сплавления материала следует рассматривать геометрию единичных и множественных ванн расплава.

Для обеспечения универсальности разрабатываемого режима СЛП, обусловленной его эффективностью для изготовления пористых структур с различной конфигурацией, исследование и апробацию новых параметров следует проводить на пористых материалах с различной толщиной конструктивных элементов. При этом металлографическое исследование следует проводить как в горизонтальном, так и в вертикальном сечении.

Для оценки точности изготовления макроструктуры следует использовать метод компьютерной микротомографии (микро-КТ). Он позволяет проводить качественную и количественную оценку макроструктуры пористого материала во всём его объёме. Анализ распределения размеров конструктивных элементов и пор позволяет провести объективное сравнение влияния различных режимов СЛП, что, в свою очередь, служит основанием для научно-обоснованного выбора оптимального технологического режима.

При ТО пористых материалов необходимо избегать контакта с воздухом, так как при этом происходит образование оксида на развитой поверхности пористого материала, что оказывает влияние на его механические и функциональные свойства. Для устранения данного эффекта ТО следует проводить в вакууме, например, применять вакуумные колбы. Необходимо учитывать, что теплопроводность в вакууме заметно хуже, в связи с чем режим ТО был модифицирован. Образцы в вакуумной колбе следует выдерживать при 700°C в течение 30 минут, при этом колбу необходимо разбивать строго под водой. Указанные рекомендации были учтены в дальнейшей работе. Была спланирована новая серия экспериментов.

4. Оптимизация режима СЛП для изготовления пористых материалов из сплава Ti-Zr-Nb

4.1 Методика исследования и разработки режимов СЛП для изготовления пористых материалов из сплава Ti-Zr-Nb

Исходя из результатов работ, изложенных в Главе 3, а также разработанных рекомендаций были сформированы 27 экспериментальных режимов СЛП. В основе подхода были результаты исследования режимов СЛП для изготовления сплошного материала [65]. Наиболее перспективный режим СЛП для изготовления сплошного материала выбран в качестве опорного. Помимо приведенных параметров, учитывали базовые параметры режима – скорость сканирования v (мм/с) и мощность лазера P (Вт). Для дополнительного анализа применяли линейную плотность энергии LED (Дж/мм), которую вычисляли по формуле $LED = P/v$. Карты распределения режимов в координатах $BR-VED$, $v-P$ и $BR-LED$ представлены на рисунке 4.1. Параметры режимов и изготовленные образцы представлены в таблице 4.1 [154].

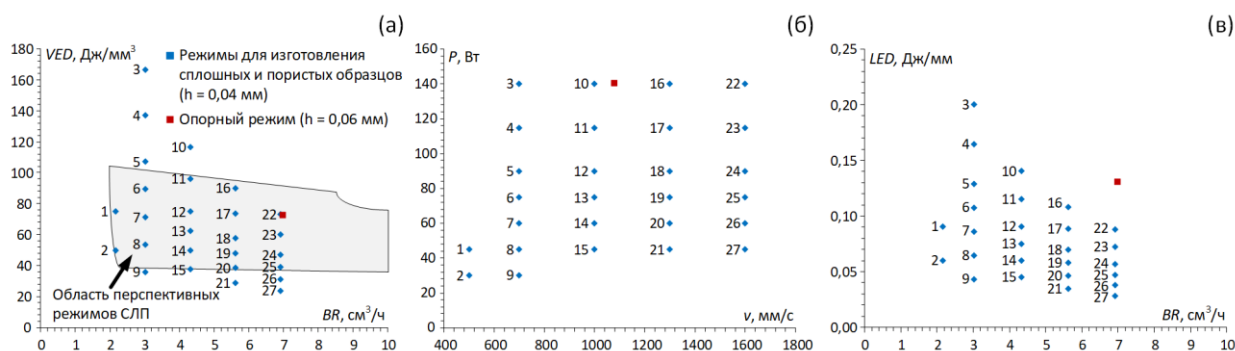


Рисунок 4.1 – Карты распределения разработанных режимов СЛП в координатах $BR-VED$ (а), $v-P$ (б) и $BR-LED$ (в) [154]

Режимы СЛП, которые соответствовали перспективной области получения сплошного материала с низкой дефектной пористостью, использовали для изготовления сплошных образцов (прямоугольный параллелепипед $2 \times 3 \times 3$ мм, рисунок 4.2б) и пористых образцов П340 и П250. Для исследования структуры ванн расплава пористых материалов дополнительно изготовили образцы с заранее срезанной плоскостью, ориентированной вертикально (рисунок 4.2в, г) [154].

Таблица 4.1 – Разработанные режимы СЛП [154]

Номер режима	Изготовлены образцы			P, Вт	v, мм/с	VED, Дж/мм ³	BR, см ³ /ч	LED, Дж/мм
	сплош.	ПЗ40	П250					
Опорный	-	-	-	140	1080	72	7	0,13
1	+	+	+	45	500	75	2,16	0,09
2	+	+	+	30	500	50	2,16	0,06
3	-	-	-	140	700	166,67	3,02	0,20
4	-	-	-	115	700	136,9	3,02	0,16
5	-	-	-	90	700	107,14	3,02	0,13
6	-	-	-	75	700	89,29	3,02	0,11
7	+	+	+	60	700	71,43	3,02	0,09
8	+	+	+	45	700	53,57	3,02	0,06
9	+	+	+	30	700	35,71	3,02	0,04
10	-	-	-	140	1000	116,67	4,32	0,14
11	-	-	-	115	1000	95,83	4,32	0,12
12	+	+	+	90	1000	75	4,32	0,09
13	+	+	+	75	1000	62,5	4,32	0,08
14	+	+	+	60	1000	50	4,32	0,06
15	+	+	+	45	1000	37,5	4,32	0,05
16	+	+	-	140	1300	89,74	5,62	0,11
17	+	+	-	115	1300	73,72	5,62	0,09
18	+	+	+	90	1300	57,69	5,62	0,07
19	+	+	+	75	1300	48,08	5,62	0,06
20	+	+	+	60	1300	38,46	5,62	0,05
21	-	-	-	45	1300	28,85	5,62	0,03
22	+	+	-	140	1600	72,92	6,91	0,09
23	+	+	+	115	1600	59,9	6,91	0,07
24	-	-	-	90	1600	46,88	6,91	0,06
25	-	-	-	75	1600	39,06	6,91	0,05
26	-	-	-	60	1600	31,25	6,91	0,04
27	-	-	-	45	1600	23,44	6,91	0,03

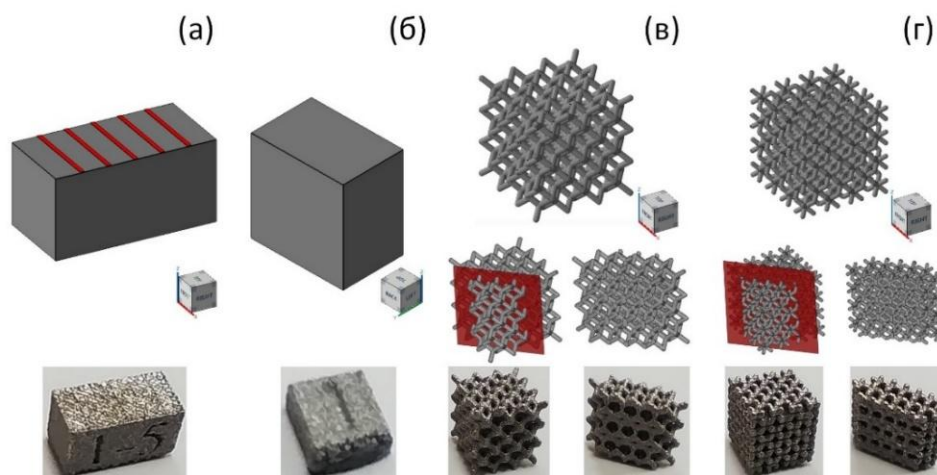


Рисунок 4.2 – CAD-модели и снимки экспериментальных образцов с единичными проходами лазера (а), сплошного материала (б), пористых П250 (в) и П340 (г) [154]

5.2 Исследование влияния режима СЛП на ванну расплава при одиночных проходах лазера

Снимки единичных проходов лазера с видом сверху (рисунок 4.3) позволяют оценить влияние параметров v и P . Микроснимки травленных ванн расплава в поперечном сечении позволяют оценить изменение их геометрии. Результаты единичных проходов лазера можно классифицировать по геометрии ванн расплава на два типа согласно [155]. Следы от проходов лазера графически разделены между тремя зонами на рисунке 4.3. В зелёной зоне располагаются ванны расплава режимов СЛП, при которых лазер глубоко проникает в материал, их отличает удлинённая тонкая нижняя часть, уходящая вглубь материала, такую геометрию называют «замочная скважина» (пример – режим 1 на рисунке 4.3). В желтой зоне наблюдается плавная геометрия ванны, без резкого удлинения в нижней части, такой режим плавления можно назвать «нормальным». В красной зоне наблюдаются следы от прохода лазера. Стабильная ванна расплава в них не формируется. Сплавленный металл остаётся каплями на поверхности подложки [154].

Общий анализ изображений, приведённых на рисунке 4.3, позволяет заключить, что при низкой скорости пробега лазера (700 мм/с) происходят наименее значимые изменения в геометрии ванн расплава с изменением мощности лазера. При высокой мощности (140 Вт и 115 Вт) след от пробега стабилен, но имеются дефекты, связанные с разбрызгиванием металла (см. увеличенный снимок на рисунке 4.3 слева вверху), аналогичные всплескам при сварке [60]. Снижение мощности до 90–75 Вт приводит к уменьшению ширины ванн расплава, количество дефектов снижается. При мощности лазера 60–75 Вт возникает дискретность следа (рисунок 4.3), что может быть следствием недостаточной плотности энергии. При $P = 45–60$ Вт дискретность следа от прохода лазера возрастает и происходит частичная сфероидизация материала (формирование крупных близких по форме к сфере фрагментов), что особенно заметно при мощности 45 Вт (см. увеличенный снимок на рисунке 4.3 слева внизу). При повышенной до 1600 мм/с скорости сканирования рассматриваемый шаг изменения мощности оказывает наибольшее влияние на след от пробега лазера и формируемую ванну расплава. Мощность в интервале $P = 115–140$ Вт позволяет достичь относительно стабильного режима плавления. При мощности лазера 90 Вт след от лазера неоднороден, возникает дискретность и частичная сфероидизация. Дальнейшее снижение мощности критично для сплавления порошкового слоя. При мощности лазера 75–45 Вт, ванна расплава не формируется, можно различить лишь отдельные сферы на поверхности сплава [154].



Рисунок 4.3 – Изображения следа от единичного прохода лазера и ванн расплава, сформированных единичным проходом лазера в зависимости от режима СЛП [154]

Глубина ванн расплава (рисунок 4.4а) монотонно возрастает с повышением мощности лазера при разных скоростях сканирования. Наименьший коэффициент перед P в линии тренда $D = a \cdot P + b$ для режимов СЛП с минимальной скоростью сканирования свидетельствует о том, что небольшое изменение в мощности имеет большее влияние на глубину ванны расплава по сравнению с остальными режимами. Уменьшение скорости

увеличивает количество доступных вариантов режима СЛП, позволяя проводить более прецизионный подбор геометрии ванн расплава, что важно для изготовления тонких элементов конструкции. Влияние мощности на геометрию ванн расплава соответствует описанному ранее в работе [156]. Уменьшение ширины ванны расплава при понижении мощности лазера (см. рисунок 4.4б), также является положительным результатом для точного соблюдения геометрии. Тем не менее, высокая скорость требует повышенной мощности для стабилизации процесса плавления и избегания сфероидизации и дискретного характера лазерного следа. Это приводит к формированию более глубокой ванны расплава и повышенным рискам разбрызгивания материала [154].

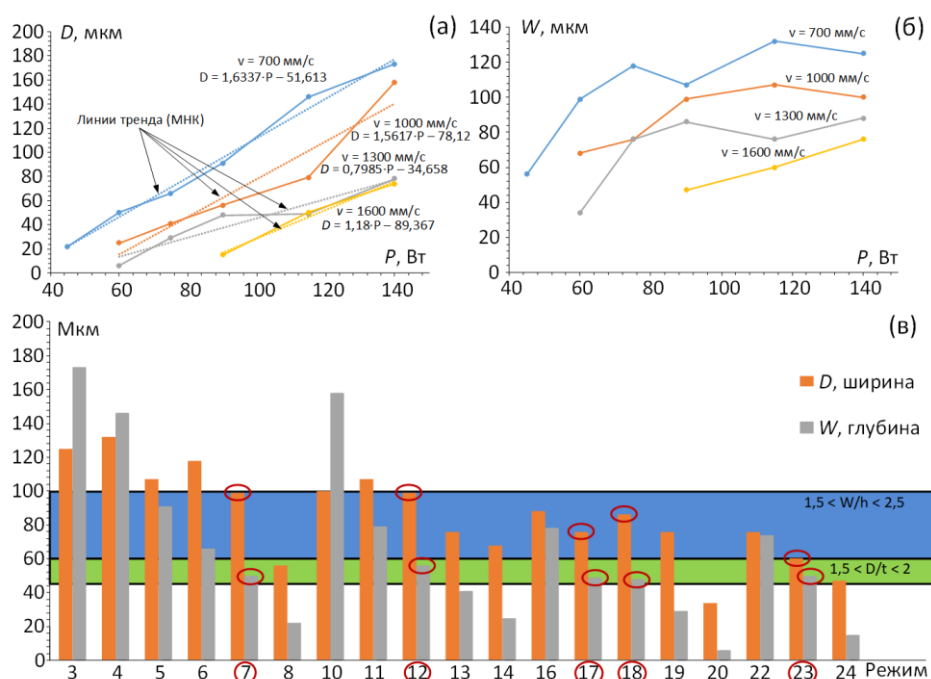


Рисунок 4.4 – Изменение глубины (а) и ширины (б) ванн расплава в зависимости от мощности лазера при разных скоростях сканирования; распределение геометрических характеристик ванн расплава по режимам СЛП (в) [154]

Для определения благоприятной геометрии ванн расплава воспользовались соотношениями, полученными в работе [63], для глубины ($1,5 < D/t < 2$) и ширины ($1,5 < W/h < 2,5$). В соответствии с этими соотношениями и режимами СЛП, примененными в этой работе, глубина ванны расплава должна составлять 45–60 мкм, а ширина 60–100 мкм. Эти диапазоны геометрических характеристик ванн расплава нанесены на гистограмму распределения ширины и глубины в зависимости от режима СЛП (рисунок 4.4в).

Сопоставляя полученные результаты, можно сделать вывод о том, что режимы 7, 12, 17, 18 и 23 приводят к формированию ванн расплава с близкими к оптимальным

характеристикам глубины и ширины. В перспективе применения данных режимов к изготовлению мелких конструкционных элементов режимы с низкой скоростью обладают большим потенциалом в достижении точности воспроизведения заданной геометрии [154].

4.3. Исследование влияния режимов СЛП на микроструктуру ванн расплава и дефектную пористость пористых материалов из Ti-Zr-Nb

Качественные различия наблюдаются при сравнении образцов сплошного материала и пористых структур (рисунок 4.5). В перемычках сильнее выражены поры, возникающие из-за образования пузырьков газа в нижней части ванны расплава – образцы «опорный», 5, 9, 15, 17.

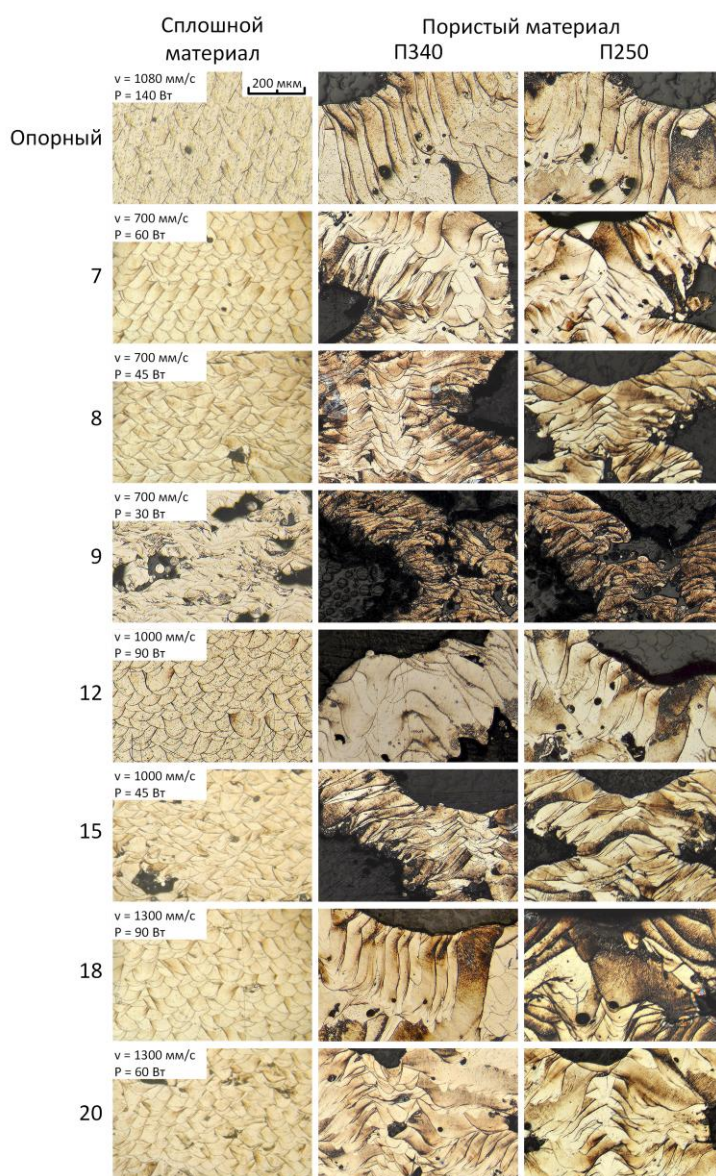


Рисунок 4.5 – Изображения микроструктуры сплошных и ячеистых материалов, полученных по разным режимам СЛП [154]

При этом данный дефект намного реже встречается в сплошном материале. Крупные поры между ваннами расплава из-за недостаточного сплавления между проходами лазера наблюдаются в режимах 12 и 17. В сплошном образце, изготовленном режимом 6 изредка встречаются поры, возникшие из-за недостаточного плавления слоя. Образцы, изготовленные режимом 27 имеют высокую дефектную пористость, ванны расплава в них имеют слишком малую глубину и ширину, вследствие чего материал «раслаивается» и имеет множество крупных дефектных пор. Общая картина ванн расплава в пористых структурах меняется заметно сильнее в зависимости от параметров режима по сравнению со сплошным материалом [154].

Результаты количественной оценки глубины ванн расплава и дефектной пористости образцов сплошного материала, П340 и П250 (рисунок 4.6) показали, что глубина ванн расплава для каждого режима СЛП в отдельности систематически возрастает при переходе от сплошного к пористому материалу. При этом ванны расплава в образцах П250 глубже, чем в образцах П340. Это связано с изменением условий теплоотвода в уже сформированной части образца. Так, в сплошном материале из-за более высокой теплопроводности быстрее остывает сформированный слой, соответственно ниже его температура непосредственно перед очередным проходом лазера, который формирует ванну расплава меньшей глубины. При СЛП по режимам, классифицированным как благоприятные в случае единичных проходов, глубина ванн расплава превышает определённую ранее по единичным проходам верхнюю границу $D = 60$ мкм в ячеистых образцах [154].

Для некоторых режимов обнаружена значительная разница во влиянии режима СЛП на дефектную пористость в зависимости от типа образца (рисунок 4.6б). В частности, после применения режима 15 в сплошном материале дефектная пористость максимальна ($P_d = 2,43 \pm 0,53\%$), а в ячеистых структурах значительно ниже $P_d = 0,56 \pm 0,17\%$ и $P_d = 0,28 \pm 0,07\%$ для образцов П340 и П250 соответственно. Этот режим СЛП отличается низкой мощностью ($P = 45$ Вт) и обладает наименьшей плотностью энергии среди всех режимов $VED = 37,50$ Дж/мм³. В результате применения режима 12 дефектная пористость образца П250 высокая ($P_d = 1,25 \pm 0,21\%$), при относительно низких результатах для сплошного материала $0,13 \pm 0,04\%$ и $0,71 \pm 0,13\%$ для образца П340. Этот режим отличается мощностью 90 Вт и самой высокой плотностью энергии $VED = 75$ Дж/мм³. Режимы 18, 22 и 23 приводят к низкой дефектной пористости сплошного материала и высокой в перемычках ячеистых структур, они характеризуются высокой мощностью 90–140 Вт и скоростью 1300–1600 мм/с. В режимах 7 и 8 дефектная пористость сплошного материала и ячеистых структур не имеет такого большого разброса в значениях,

максимальным значением является $0,64 \pm 0,19\%$ для образца П250, поэтому эти режимы можно считать наиболее «универсальными» для изготовления как сплошных, так и пористых материалов. Их отличает низкая скорость $v = 700$ мм/с и мощность $P = 45\text{--}60$ Вт. При этом плотность энергии (режим 5) составляет $VED = 71,43$ Дж/мм³, это значение немногим ниже, чем в режиме 12. Описанные различия в уровнях дефектной пористости свидетельствуют о вкладе отдельных параметров СЛП, то есть в необходимости более детального рассмотрения влияния скорости и мощности лазера [154].

Закономерности влияния мощности лазера на глубину ванн расплава и дефектную пористость сплошного материала и ячеистых структур при постоянной скорости лазера можно оценить по зависимостям, представленным на рисунке 4.6 (в, г).

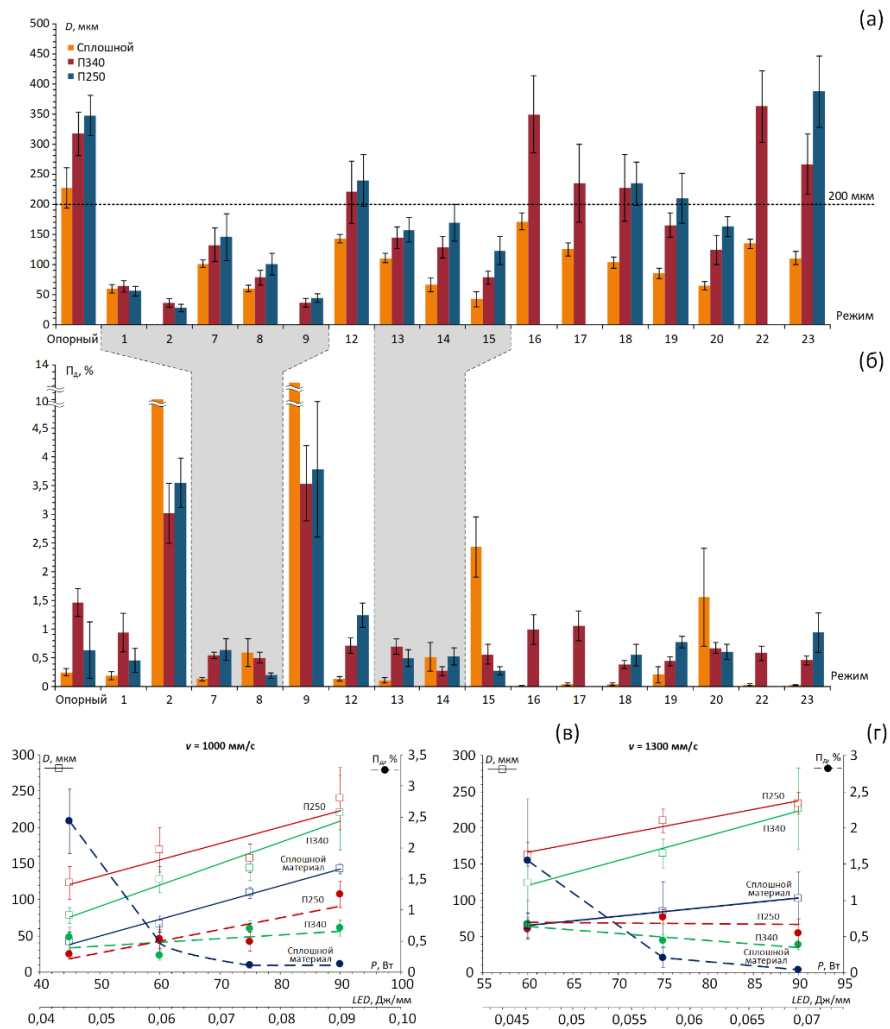


Рисунок 4.6 – Глубина ванн расплава (а) и дефектная пористость (б) сплошных и пористых образцов, полученных по разным режимам СЛП, изменение глубины ванн расплава и дефектной пористости сплошного материала и ячеистых структур в зависимости от мощности лазера при постоянной скорости лазера 1000 мм/с (в) и 1300 мм/с (г) [154]

Глубина ванны расплава монотонно возрастает с повышением мощности лазера, причем для ячеистых структур она систематически выше, и увеличивается при уменьшении толщины перемычек. Динамика изменения дефектной пористости при повышении мощности лазера в сплошном материале существенно отличается от ячеистых структур. Так, на рассматриваемом участке мощности при скорости $v = 1000$ мм/с (рисунок 4.6в) дефектная пористость сплошного материала резко снижается и достигает $\Pi_d = 0,13 \pm 0,04\%$ при мощности $P = 90$ Вт. Изменение дефектной пористости ячеистых структур при этой скорости сканирования незначительно, в отличие от $v = 1300$ мм/с (рисунок 4.6г). Наблюдается постепенное увеличение дефектной пористости, что особенно заметно для образца П250. Режимы 1, 2 и 9 находятся на границе определённой ранее перспективной зоны. Резкое повышение дефектной пористости сплошного материала до $9,89 \pm 1,03\%$ и $12,99 \pm 1,18\%$ в режимах 2 и 9 соответственно даёт обоснование для предположения, что граница перспективной зоны выбрана верно. Режим 1 при этом, не так сильно отличается своими характеристиками от режима 7. Тем не менее максимальное значение дефектной пористости среди трёх типов образцов при его применении, превышает максимальную дефектную пористость режима 7 – $0,93 \pm 0,33\%$ для образца с перемычкой 340 мкм режима 1 и $0,64 \pm 0,19\%$ для образца с перемычкой 250 мкм режима 7. Следует отметить мощность 60 Вт при которой низкий уровень дефектной пористости около 0,5% наблюдается для всех типов материала [154].

В качестве критерия для изготовления пористых материалов с тонкими элементами конструкции, обеспечивающего высокую геометрическую точность, была выбрана глубина ванны расплава ≤ 200 мкм (рисунок 4.6а). Далее, среди режимов, удовлетворяющих этому критерию, были выбраны режимы, обеспечивающие низкую Π_d (рисунок 4.6б). Таким образом к перспективным режимам можно отнести 7, 8, 13 и 14.

Отмеченные режимы формируют область в координатах $BR-VED$, $v-P$ и $BR-LED$, которую условно можно назвать областью перспективных режимов СЛП для изготовления пористых материалов с малыми элементами конструкции (рисунок 4.7). Вероятно, из-за формирования ванн расплава на небольшой плоскости, интерпретация карты распределения перспективных режимов $BR-VED$ для сплошного материала, не подходит в случае пористого. Тем не менее, карты режимов в координатах $v-P$ и $BR-LED$, в совокупности могут давать больше оснований для выбора режима (рисунок 4.7б, в). Наиболее перспективными и рекомендованными к использованию являются режимы 7, 8, 13 и 14. Определён диапазон рекомендованных параметров СЛП: скорость сканирования $v = 700-1000$ мм/с и мощность лазера $P = 45-75$ Вт, при сохранении приведённых параметров объемной скорости построения $BR = 3,02-4,32$ см³/ч, объемной плотности

энергии $VED = 50\text{--}72$ Дж/мм³ и линейной плотности энергии $LED = 0,06\text{--}0,09$ Дж/мм. Эти режимы обеспечивают низкую дефектную пористость ($< 0,5\%$), малую глубину ванны расплава (≤ 200 мкм).

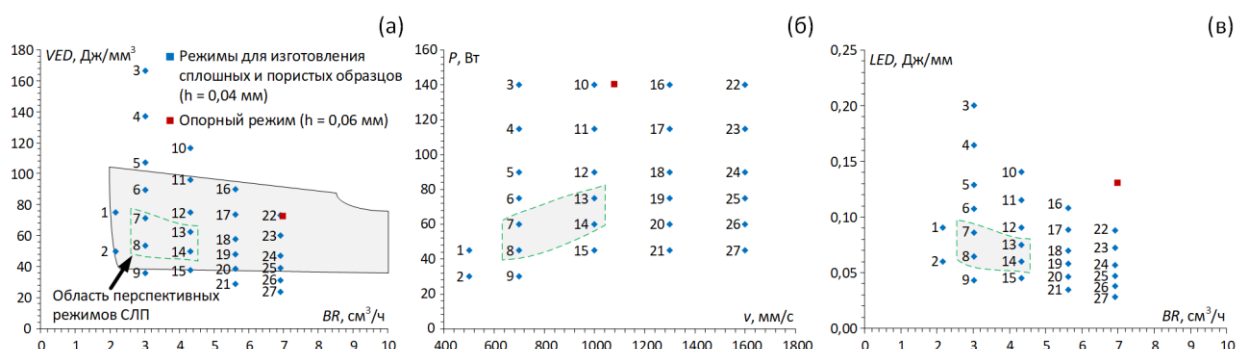


Рисунок 4.7 – Карты распределения разработанных режимов СЛП с отмеченной областью перспективных режимов для пористых материалов в координатах $BR-VED$ (а), $v-P$ (б) и $BR-LED$ (в) [154]

4.4 Исследование макроструктуры пористого материала

Для оценки точности воспроизведения макроструктуры пористого материала, изготовленного режимами СЛП 7 и 13, образцы П250 и П340 были исследованы методом микро-КТ. На снимки сечений, полученных при помощи микро-КТ, были наложены аналогичные сечения STL-моделей (красный контур на рисунках 4.8а, б, в, г).

Геометрия перемычек в горизонтальном сечении хорошо соотносится с очертаниями STL-модели (рисунок 4.8а-г). Конструкционные поры малого размера выявляются в вертикальном сечении, но присутствует заметное количество переплавов и налипших частиц порошка с нижней стороны конструкционных элементов. Визуально эти дефекты более выражено проявляются в образцах П250, изготовленных режимом 13 (рисунок 4.8б).

В распределении размеров конструкционных элементов всех образцов, за исключением П250 (режим 13), три пика (тримодальное распределение), соответствующих размеру перемычек (наибольший) и узлам – пересечению четырех и восьми перемычек (рисунок 4.8д-з). Распределение размеров конструкционных элементов образца П250 (режим 13) бимодальное (рисунок 4.8е), что, является следствием большего количества дефектов, в частности, переплавов.

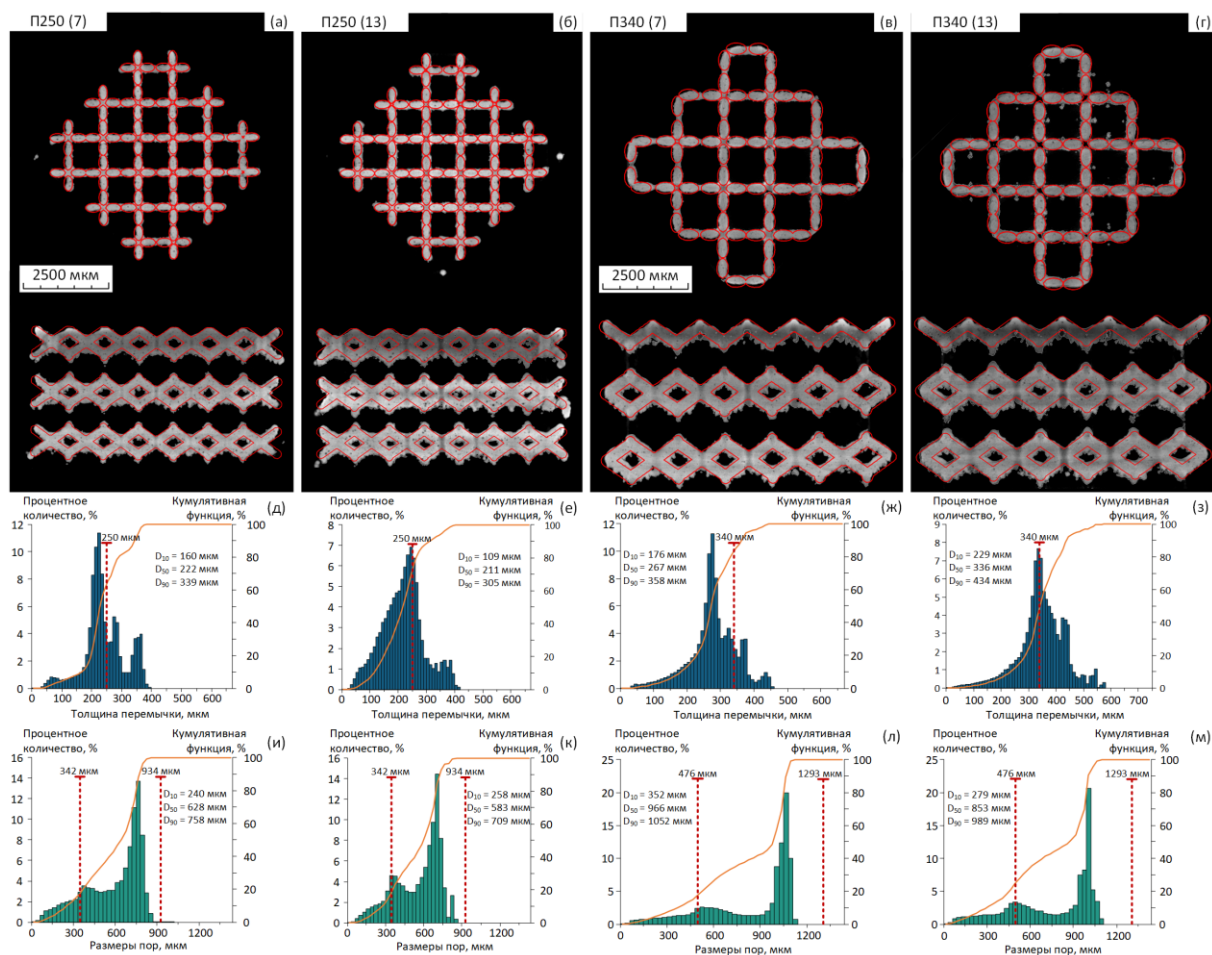


Рисунок 4.8 – Результаты микро-КТ образцов П250 (а, б, д, е, и, к) и П340 (в, г, ж, з, л, м) изготовленных режимами СЛП 7 ($VED = 71,43 \text{ Дж/мм}^3$) (а, в, д, и, л) и 13 ($VED = 62,5 \text{ Дж/мм}^3$) (б, г, е, з, к, м); (а–г) горизонтальное и вертикальное сечение реконструированных образцов в сравнении с их STL-моделями, (д–з) распределение толщин перемычек, (и–м) распределение размеров пор

Следует отметить, что в результатах исследования образцов, изготовленных режимом 13, пиковое значение размеров конструктивных элементов совпадает с заданным в модели, а в результате применения режима 7 значения пика снижаются на 30–70 мкм. Конструкционные поры во всех образцах имеют отклонение от заданных в интервале 180–270 мкм (отклонения основного пика гистограммы от вертикальной пунктирной линии, соответствующей размерам основных пор и каналов в STL модели на рисунках рисунок 4.8и-м). В левой части гистограммы наблюдается пологий пик, соответствующий конструкционным размерам каналов между порами и «хвост», вероятно, образованный в результате наличия дефектов конструкции.

Конструкционная пористость, определённая методом взвешивания (Π_K), а также дефектная и конструкционная пористость ($\Pi_{д-КТ}$ и $\Pi_{к-КТ}$), полученные с помощью микро-КТ

представлены в таблице 4.2. $P_{д-КТ}$ всех рассмотренных режимов не превышает 0,5%, но у образцов, изготовленных с применением режима 7, дефектная пористость систематически ниже. Учитывая это и большее количество отклонений от геометрии, выявленное в образцах, изготовленных режимом 13, режим 7 принят как наиболее перспективный для дальнейшего применения.

Таблица 4.2 – Параметры макроструктуры образцов П250 и П340, изготовленных по режиму 5 в сравнении с заданными в моделях

Источник данных	P_k STL-модели, %	P_k , %	$P_{к-КТ}$, %	$P_{д-КТ}$, %
П250, режим 7	72,6	73,5	74,7	0,21
П340, режим 7	74,8	76,1	78,3	0,17
П250, режим 13	72,6	65,8	70,7	0,38
П340, режим 13	74,8	71,5	70,3	0,32

Увеличение конструкционной пористости (режим 7) обусловлено уменьшением толщины перемычки вследствие снижения мощности лазера и плотности энергии. Для устранения подобного отклонения, связанного с изменением геометрии ванны расплава, предусмотрен параметр компенсации лазерного пятна при СЛП (beam compensation, BC), который позволяет внести корректировку в расположение границ режима контура для каждого слоя, сместив их на заданное расстояние и обеспечив тем самым соответствие геометрии тонких конструктивных элементов пористых структур заданным. Данный параметр позволяет проводить корректировку получаемых размеров изделия, путём перемещения контура области проплавляемого слоя. В представленных выше режимах данное значение составляло 100 мкм, то есть без компенсации представленные значения были бы на 200 мкм больше. С учётом отклонения получаемой геометрии на 30–70 мкм при применении режима 7, была проведена тестовая печать с уменьшенным $BC = 60$ мкм.

В результате измерения толщин перемычек на микроснимках шлифов в горизонтальном сечении образцов было установлено, что их средний размер в образце П340 (рисунок 4.9а) составляет 321 ± 6 мкм и в образце П250 – 249 ± 6 мкм (рисунок 4.9б). Таким образом, режим 7 с $BC = 60$ мкм является перспективным режимом для СЛП пористых материалов.

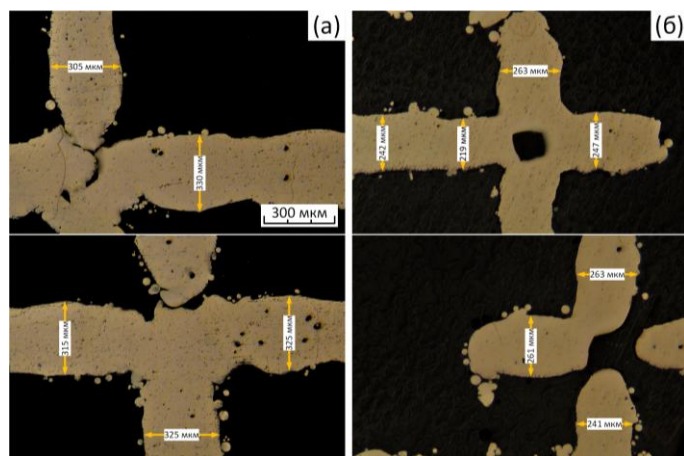


Рисунок 4.9 – Микроснимки образцов П340 (а) и П250 (б), изготовленных режимом 5 с
 $BC = 60 \text{ мкм}$

4.5 Исследование микроструктуры сплошного и пористого материала после СЛП и ТО

Поверхность образцов пористого (П250, П340) материала проанализировали при помощи EBSD в вертикальном сечении (XY) в областях, указанных красным контуром на рисунке 4.10. Для сравнительного анализа был использован образец сплошного материала.

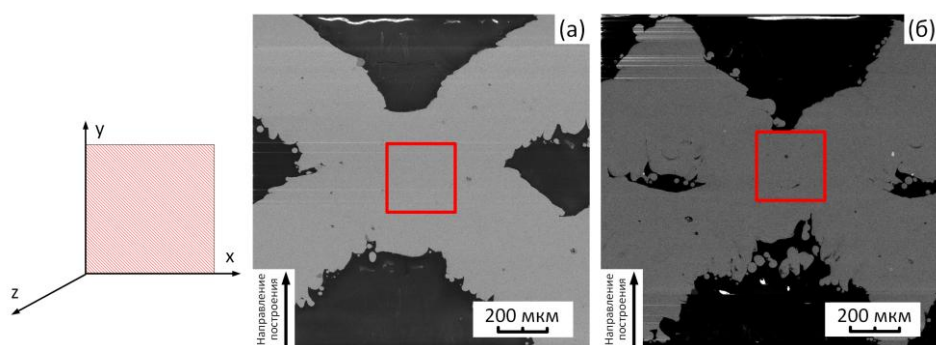


Рисунок 4.10 – SEM-изображения с отмеченной областью анализа EBSD: а) П340,
 б) П250

В результате анализа методом EBSD установлены различия в микроструктуре и кристаллографической текстуре сплошного и пористого материала непосредственно после СЛП (рисунок 4.11). Внутри сильно вытянутых в направлении построения зерен, сформированных в сплошном материале (рисунок 4.11а), наблюдается множество малоугловых границ (границ субзерен) с углом разориентировки менее 15° , количество которых сопоставимо с количеством высокоугловых границ на выбранном отрезке в 200 мкм (рисунок 4.11б). Эти дефекты кристаллического строения сформированы повышенными микронапряжениями в результате быстрого охлаждения в процессе СЛП. В

пористом материале морфология зеренной микроструктуры отличается. Изменение траекторий отвода тепла в соответствии с изменениями конструкции способствует локальному развитию направленной кристаллизации и формированию зерен, растущих в направлении элементов архитектуры пористого материала. В структуре наблюдаются зерна разнонаправленно вытянутые в направлении распространения перемычек структуры ромбического додекаэдра. Этот эффект более явно выражен в образце П250 (рисунок 4.11ж), в котором меньше размер ячейки и стыки перемычек расположены компактнее. В структуре пористого материала локально наблюдаются равноосные зерна, количество которых увеличивается при уменьшении толщины перемычки. Количество малоугловых границ в пористом материале значительно снижается по сравнению со сплошным (рисунок 4.11д, з). Достаточно редко наблюдаются разориентировки менее 5 градусов. Меньшее количество дефектов кристаллического строения, в частности, субграниц, в сплаве возникает вследствие более медленного охлаждения тонких конструктивных элементов пористых материалов.

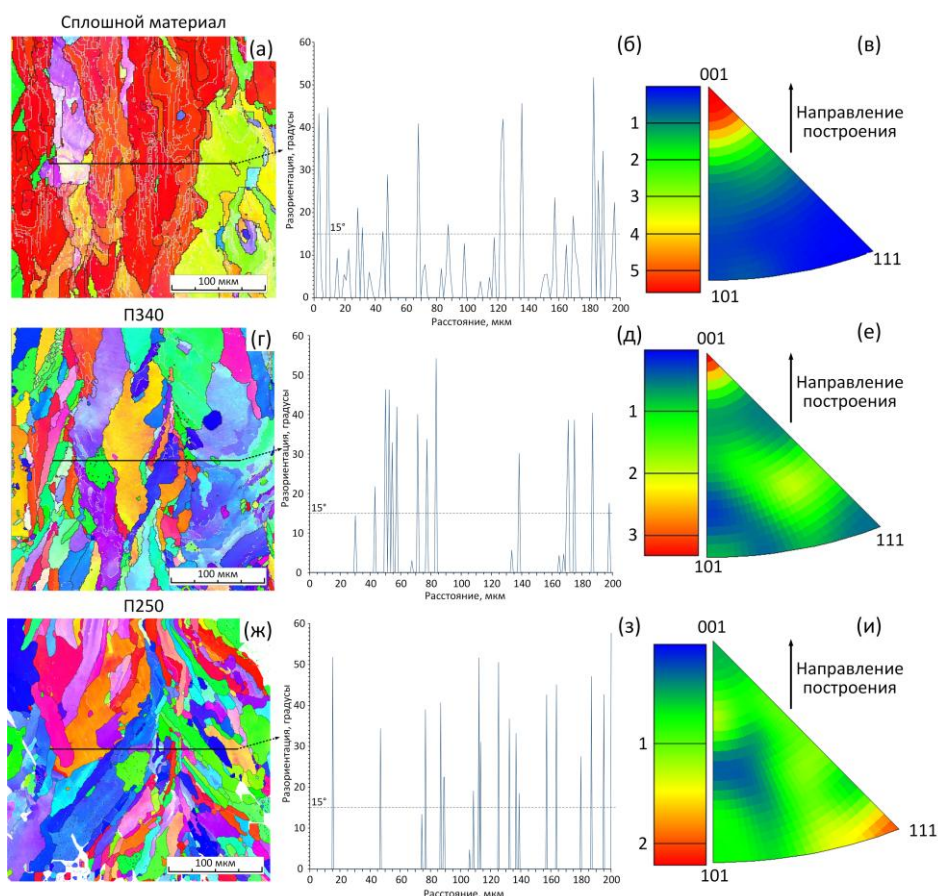


Рисунок 4.11 – Результаты EBSD анализа образцов сплошного материала, П340 и П250 без ТО: карты ориентации (а, г, ж), графики распределения углов разориентации вдоль профиля (б, д, з), обратные полюсные фигуры (в, е, и)

Ориентировка кристаллографической текстуры с очень сильным максимумом в направлении $\langle 100 \rangle_\beta$ соответствует стандартной и описанной ранее для сплошного материала из сплава Ti-Zr-Nb (рисунок 4.12в). В конструкционных элементах пористых материалов этот максимум значительно ослабевает, и кристаллографическая текстура размывается, что объясняется другим направлением отвода тепла, которое задается геометрией конструкции.

Термическая обработка при 700°C в капсуле не приводит к значительным изменениям микроструктуры и кристаллографической текстуры сплава как в сплошном, так и в пористом состоянии (рисунок 4.12). Ключевые особенности морфологии зерен, сформированные в результате СЛП, сохраняются. Отжиг сплошного материала приводит к снижению количества малоугловых границ. В пористом материале такой эффект не наблюдается, что связано с более низким количеством дефектов кристаллического строения непосредственно после СЛП.

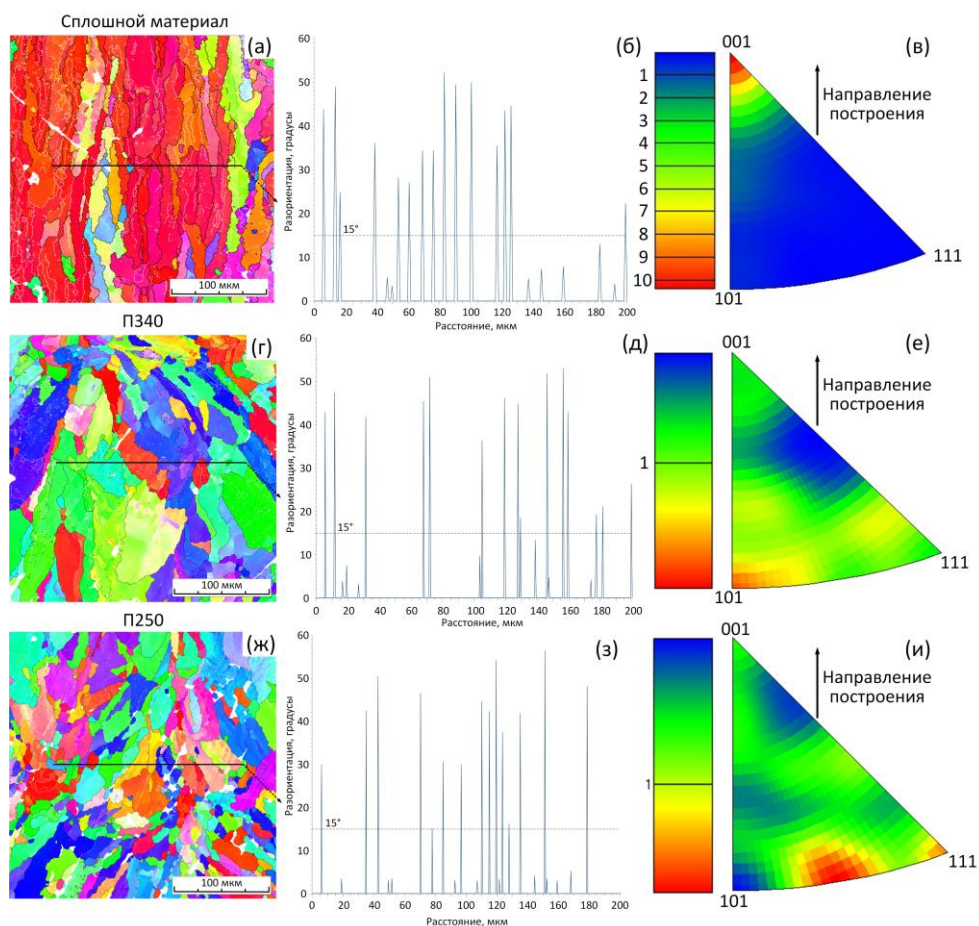


Рисунок 4.12 – Результаты EBSD анализа образцов сплошного материала, П340 и П250 после ТО: карты ориентации (а, г, ж), графики распределения углов разориентации вдоль профиля (б, д, з), обратные полюсные фигуры (в, е, и)

4.6 Исследование влияния состояния материала и ТО на твердость

Для изучения влияния изменений микроструктуры, на свойства сплошных и пористых материалов измеряли микротвёрдость поверхности образцов по методу Виккерса (HV). Для измерения выбрали образцы сплошного и пористого (П250 и П340) материала, изготовленные режимами 7 и 18 с относительно низкой дефектной пористостью. Измерения твердости пористых образцов проводили в центре узлов перемычек (зоны съёмки EBSD). Результаты измерений представлены в гистограмме на рисунке 4.13.

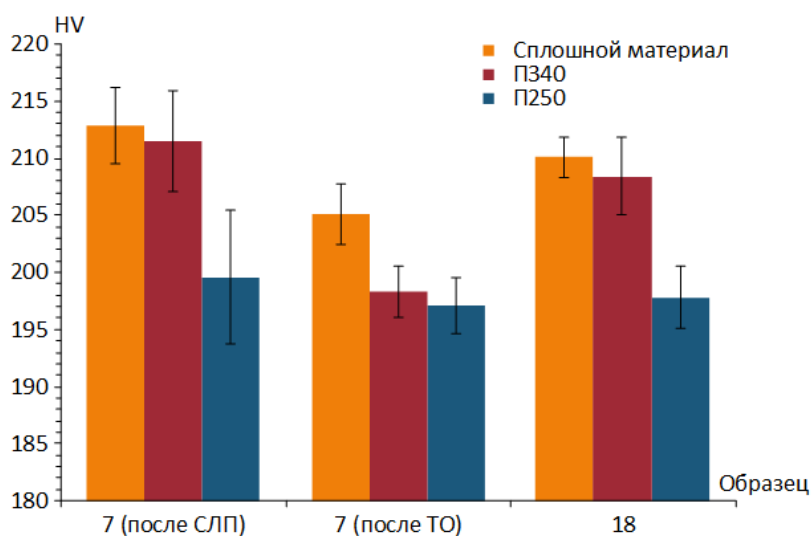


Рисунок 4.13 – Результаты измерения твердость для образцов сплошного материала, П340 и П250 изготовленный режимами 7 (после СЛП и после ТО) и 18

Несмотря на наблюдаемые различия в морфологии зеренной структуры, количестве малоугловых границ и кристаллографической текстуре, твёрдость образцов сплошного материала и П340 варьируется в пределах погрешности измерений. Значения твердости образца с минимальным размером перемычки П250 ниже, что может быть связано с меньшим количеством дефектов (малоугловых разориентировок) и, соответственно, меньшим субструктурным упрочнением. Это подтверждает предположение о том, что с уменьшением толщины структурных элементов снижается скорость охлаждения. Термическая обработка приводит к снижению микротвердости материала до уровня 200 HV.

4.7 Исследование макроструктуры пористых материалов разного типа из сплава Ti-Zr-Nb после СЛП

С применением режима 7 с $BC = 60$ мкм методом СЛП из сплава Ti-Zr-Nb (плавка №2) была изготовлена серия образцов для механических испытаний. Снимок образцов на платформе после изготовления и очистки от порошка представлен на рисунке 4.14.



Рисунок 4.14 – Образцы TZN-Д-2-300; TZN-Д-2-350; TZN-Д-2-400; TZN-Д-1,5-250; TZN-В; TZN-Г для механических испытаний на платформе после СЛП

Результаты анализа макроструктуры образцов TZN-В, TZN-Г и TZN-Д-2-350, изготовленных режимом 7, методом микро-КТ представлены на рисунке 4.15. На горизонтальные и вертикальные сечения был наложен контур STL-модели и обозначен красным цветом (рисунок 4.15а-в). На снимках видны переплавы и налипший порошок в нижней части конструктивных элементов. Наибольшее количество таких дефектов обнаружено в образцах со структурой Д. Склонность к образованию дефектов можно объяснить наличием в структуре множества элементов, расположенных под острым углом ($\approx 35^\circ$) к плоскости построения. Конструкционные поры не сплавлены, отклонения от заданной геометрии незначительны. Образец В имеет неравномерное распределение дефектов вследствие случайного распределения элементов структуры. Визуально, макроструктура образца Г в наибольшей мере соответствует геометрии STL-модели.

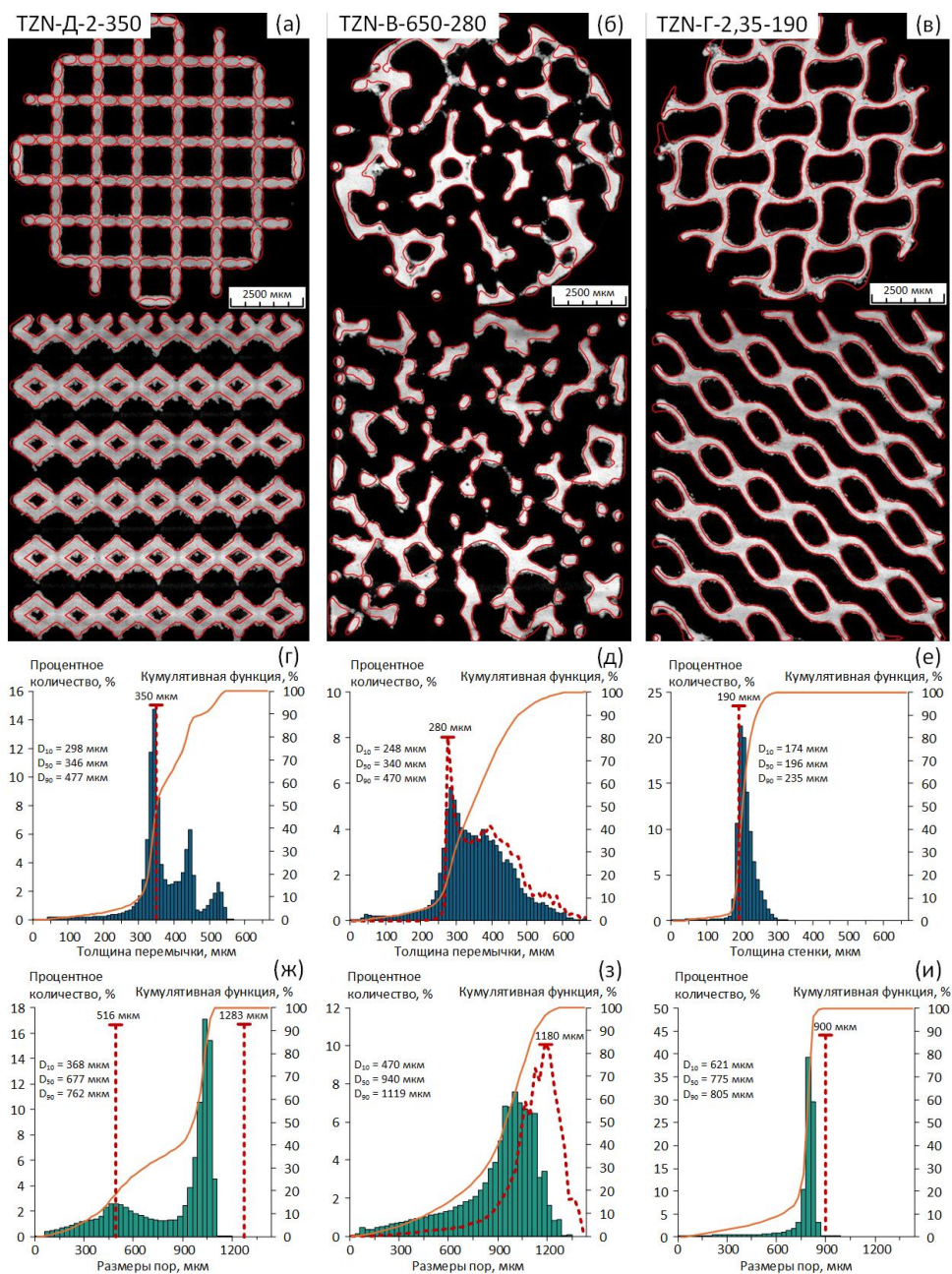


Рисунок 4.15 – Результаты микро-КТ цилиндрических образцов изготовленных режимом 7; Образцы TZN-D-2-350 (а, г, ж), TZN-B (б, д, з), TZN-Г (в, е, и); Изображения вертикальных сечений (а, б, в); распределение размеров конструктивных элементов (г, д, е) и размеров конструктивных пор (ж, з, и)

Размеры конструктивных элементов образцов находятся в пределах погрешности, пик во всех случаях совпадает с заданным по STL-модели размером (рисунок 4.15г-е). Образец TZN-D-2-350 демонстрирует тримодальное распределение размеров с тремя чётко просматриваемыми пиками, распределение соответствует зафиксированному ранее на образце П340. Размеры конструктивных пор, меньше заданных по модели (рисунок 4.15ж) вследствие перепадов и налипания порошка. Распределение размеров конструктивных

элементов у образцов TZN-B, -Г унимодальное. Гистограмма распределения размеров конструкционных элементов TZN-B (рисунок 4.15д) имеет колоколообразную форму с пиком, смещённым в левую сторону и характеризующим заданный STL-моделью целевой размер перемычки (280 мкм). Очертания распределения конструкционных элементов образца близко к их распределению в STL-модели, что подтверждает, то что выбранный режим перспективен и для стохастических пористых структур с большим разнообразием размеров конструкционных элементов. Размеры пор TZN-B также имеют колоколообразное распределение и имеют «хвост» из мелких дефектных пор (рисунок 4.15з). Распределение конструкционных элементов образца TZN-Г имеет небольшое смещение вправо из-за дефектов конструкции, а также наиболее острый пик ($\approx 21\%$) в распределении размеров конструкционных элементов среди всех вариантов структур (рисунок 4.15е). Распределение размеров пор при этом, также имеет явный острый пик ($\approx 38\%$), отклонение от заданного размера ≈ 100 мкм (рисунок 4.15и). Структура типа Г отличается от структур типа Д и В меньшими отклонениями от заданных STL-моделью размеров. Это подтверждает, что плавность конструкционной геометрии ТПМП структур делает их потенциально более перспективными с технологической стороны для изготовления методом СЛП.

Аналогичным образом была проанализирована макроструктура образцов с различными параметрами структуры типа ромбический додекаэдр (рисунок 4.16). Качественная оценка горизонтальных и вертикальных сечений позволяет сделать вывод, что макроструктура образцов TZN-Д-2-300 и TZN-Д-2-400 (рисунок 4.16а, б) достаточно точно повторяет очертания, заданные STL-моделью. Дефекты в вертикальном сечении (переплавы и налиплие частицы порошка) аналогичны обнаруженным в образце TZN-Д-2-350. Дефекты в образце TZN-Д-1,5-250 (рисунок 4.16в) вследствие уменьшенных пор более явные. Во всех образцах сохраняются конструкционные поры.

Распределение размеров образцов TZN-Д-2-300 и TZN-Д-2-400 тримодальное (рисунок 4.16а, б), оно соответствует описанному для TZN-Д-2-350 с поправкой на различие в размере перемычки. Образец TZN-Д-1,5-250 демонстрирует бимодальное распределение (рисунок 4.16в). Вероятно, данная особенность связана с характером образования дефектов в структуре с большим количеством и более плотным расположением узлов за счёт уменьшенной ЭЯ. Гистограммы распределения пор в образцах со структурой Д соответствуют описанным ранее - обладают одним явно выраженным пиком и "хвостом". Отклонения от заданных конструкционных 220–240 мкм.

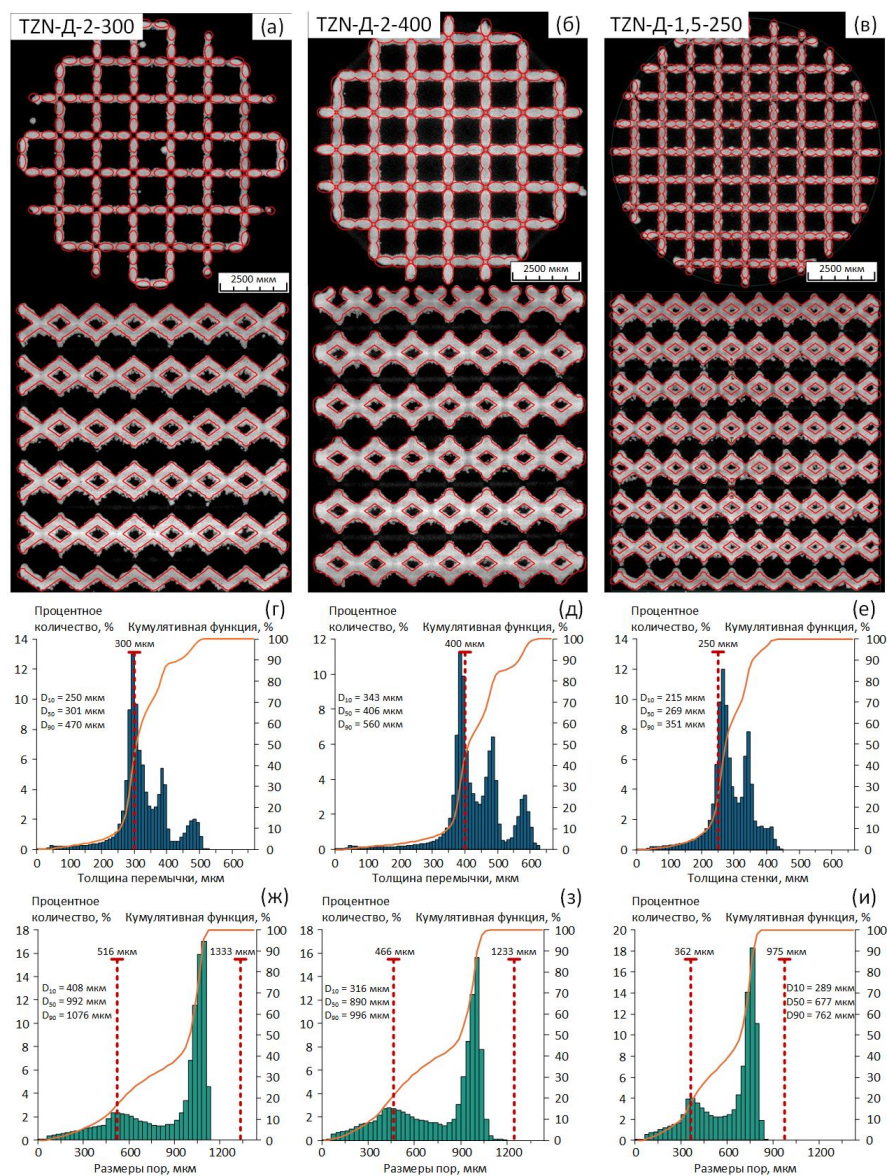


Рисунок 4.16 – Результаты анализа микро-КТ цилиндрических образцов изготовленных режимом 7; Образцы TZN-Д-2-300 (а, г, ж), TZN-Д-2-400 (б, д, з), TZN-Д-1,5-250 (в, е, и); Изображения вертикальных сечений (а, б, в); распределение размеров конструктивных элементов (г, д, е) и размеров конструктивных пор (ж, з, и)

Для сравнительного анализа были изготовлены образцы TZN-Д-2-350, TZN-В и TZN-Г при помощи опорного режима. Все образцы имеют значительные переплавления слоя и налипание частиц с нижней стороны (рисунок 4.17а, б, в), что связано с избыточной плотностью энергии. Стоит отметить, что визуально общее искажение геометрии наименее выражено у образца со структурой Г (рисунок 4.17в). Критичными являются дефекты структуры Д (рисунок 4.17а), так как они приводят к закупорке конструктивных пор. Структура В (рисунок 4.17б) также имеет множество дефектов, но из-за случайного распределения перемычек можно оценить лишь их провисание.

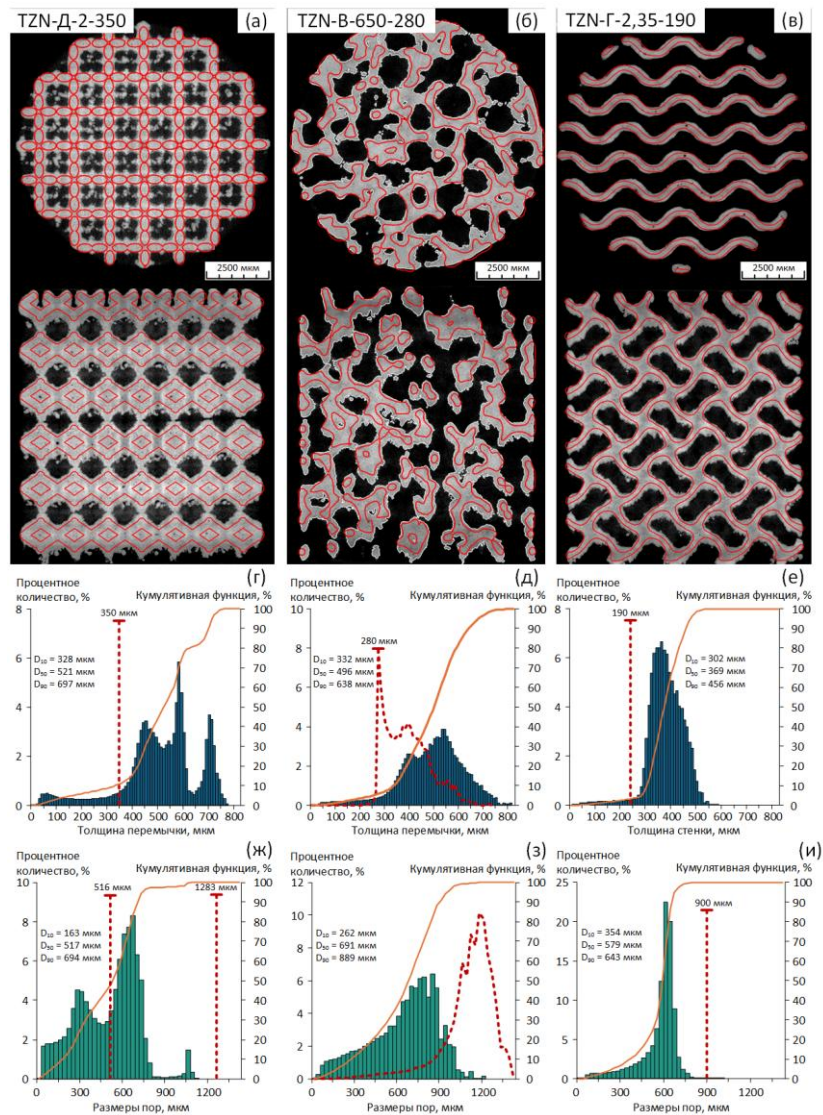


Рисунок 4.17 – Результаты микро-КТ цилиндрических образцов изготовленных опорным режимом; Образцы TZN-D-2-350 (а, г, ж), TZN-B (б, д, з), TZN-Г (в, е, и); Изображения вертикальных сечений (а, б, в); распределение размеров конструктивных элементов (г, д, е) и размеров конструктивных пор (ж, з, и)

Количественные данные соответствует предположениям – в распределении размеров конструктивных элементов и пор есть значительные отклонение и изменения по сравнению с теоретическими расчётами. Стоит отметить, что наименьшее искажение наблюдается в структуре TZN-Г.

Результаты измерения дефектной и конструктивной пористости полученных образцов представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Конструкционная и дефектная пористость образцов полученных при помощи режима для сплошного материала

Образец	P_k STL-модели, %	P_k , %	$P_{k-КТ}$, %	$P_{d-КТ}$, %
TZN-Д-2-350 (опорный)	75,8	51,8	44,8	1,49
TZN-В (опорный)	75,8	57,9	55,1	0,77
TZN-Г (опорный)	76,4	59,9	58,3	0,39
TZN-Д-2-300 (7)	80,7	76,8	75,2	0,14
TZN-Д-2-350 (7)	75,8	72,4	70,8	0,16
TZN-Д-2-400 (7)	70,0	68,2	65,6	0,15
TZN-Д-1,5-250 (7)	76,0	68,5	66,8	0,08
TZN-В (7)	75,8	74,6	73,6	0,14
TZN-Г (7)	76,4	76,4	75,7	0,06

Искажения геометрии, зафиксированные на гистограммах распределения размеров конструкционных элементов, оказывают значительное влияние на конструкционную пористость материала. Среди образцов, изготовленных опорным режимом наиболее сильное отклонение конструкционной пористости $P_{k-КТ} \approx 31\%$ имеет образец со структурой Д. При этом дефектная пористость ($P_{d-КТ}$) достигает $\approx 1,49\%$, что превышает допустимое значение. У образца со структурой В снижение $P_{k-КТ}$ составило $\approx 21\%$. При этом $P_{d-КТ}$ составила $\approx 0,77\%$. Вероятно, меньшее отклонение конструкционной пористости и меньшая дефектная пористость может быть связана с фасками в узлах структуры, а также наличием более крупных, по сравнению со структурами ромбический додекаэдр и гироид, элементами конструкции, которые могут быть изготовлены опорным режимом достаточно точно. Наименьшим отклонением от заданной конструкционной пористости (18,06%) и наименьшей дефектной пористостью (0,39%), обладает структура типа листовой гироид (Г). Это ещё раз подтверждает то, что структура типа Г более предпочтительна для изготовления методом СЛП, по сравнению со структурами типа Д и В [100].

Наибольшее отклонение $P_k \approx 9\%$ имеет образец TZN-Д-1,5-250. Отклонения структур типа Д с большим размером элементарной ячейки (TZN-Д-2-300, TZN-Д-2-350, TZN-Д-2-400) меньше и составляет 4–6%, такое различие, вероятно, вызвано меньшим количеством узлов (по сравнению с TZN-Д-1,5-250), вокруг которых происходит наиболее значительный переплав. Отклонение дефектной пористости образца TZN-В составляет $\approx 2\%$. Это значение в два раза ниже, чем у структуры типа Д. Вероятно, это связано с технологически более оптимальной для процесса СЛП ориентацией перемычек относительно плоскости построения, что позволяет избегать переплавов. Образец TZN-Г имеет наименьшее отклонение от заданной $P_k < 1\%$. Это можно объяснить плавной геометрией структуры без острых углов и узлов, в отличии от структур типа ромбический

додекаэдр и Вороной. Дефектная пористость всех образцов не превышает 0,2%, что является хорошим показателем для изделий, изготовленных методом СЛП.

Таким образом, анализ при помощи микро-КТ показал, что выбранный в качестве оптимального режим 7 способен обеспечивать макроструктуру достаточно близкую к заданной STL-моделью для различных конфигураций пористого материала. Также, стоит отметить, что наибольшие отклонения наблюдаются в структуре типа Д и наименьшими отклонениями обладает структура Г. Это наблюдение соответствует известным данным из научных публикаций по теме оптимизации пористых структур для процесса СЛП. Далее, серия таких образцов была подвергнута механическим испытаниям – статическому сжатию и циклическим испытаниям с целью определения усталостной прочности материала.

5. Исследование механических и функциональных свойств пористого материала разного типа из сплава Ti-Zr-Nb

5.1 Исследование механических свойств в условиях статического сжатия

Диаграммы деформации, полученные при статическом сжатии сплошного и пористого материала из сплавов Ti-Zr-Nb и Ti-Al-V (для сравнения) представлены на рисунке 5.1, а определённые по диаграммам механические свойства в таблице 5.1.

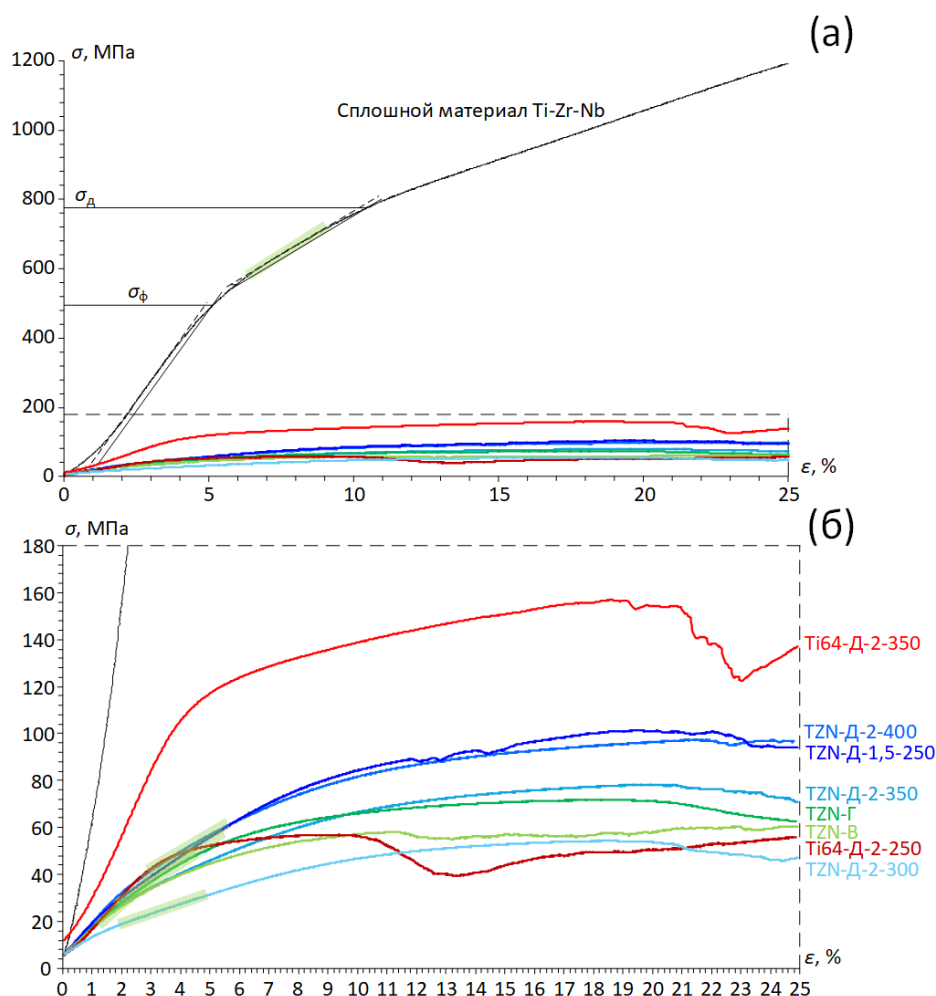


Рисунок 5.1 – Диаграммы деформации сплошного и пористого материала из сплавов Ti-Zr-Nb и Ti-Al-V: общий вид (а) и увеличенный фрагмент (б)

Кривая сплошного материала на диаграмме деформации имеет участок (выделен зеленым на рисунке 5.1а), характеризующий протекающее в сплаве обратимое мартенситное превращение под напряжением. По первому отклонению от начального линейного фрагмента можно определить величину условного фазового предела текучести $\sigma_{\phi} \approx 520$ МПа. По завершению этого участка можно условно определить величину

дислокационного предела текучести ($\sigma_d \approx 800$ МПа). При увеличении масштаба (рисунок 5.1б) можно зафиксировать аналогичные участки на кривых пористых материалов из сплава Ti-Zr-Nb. Эти участки выявляются у всех образцов из сплава Ti-Zr-Nb независимо от особенностей архитектуры и конструкционной пористости (P_k). На кривых, полученных при деформации пористых материалов из сплава Ti-Al-V эти участки отсутствуют, а после завершения линейного участка наблюдается один изгиб, условно соответствующий началу пластической деформации.

Среди всех пористых материалов из сплава Ti-Zr-Nb наиболее высокую прочность проявляют образцы с наименьшим размером ЭЯ (TZN-Д-1,5-250) и наибольшей толщиной перемычки (TZN-Д-2-400) (таблица 5.1.). Следует отметить, что эти образцы также обладают и наименьшей конструкционной пористостью в интервале 68–69%. Для сравнения, образец из сплава Ti-Al-V с такой же пористостью проявляет значительно более высокий предел прочности (σ_B). При этом, характер поведения пористого материала из Ti-Al-V на этапе разрушения (после достижения σ_B) отличается от Ti-Zr-Nb. Наблюдаются волнообразные скачки напряжения (рисунок 5.1б), что, вероятно, связано со стремительным ростом трещин и разрушением элементов структуры образца (перемычек и узлов). Скачки напряжения при разрушении образцов из сплава Ti-Zr-Nb значительно меньше, что может быть связано с более высокой вязкостью материала и перераспределением внутренних напряжений в конструкции за счёт обратимого мартенситного превращения.

Таблица 5.1 – Механические свойства пористого материала из сплавов Ti-Zr-Nb и Ti-Al-V

Образец	Пористость, %	σ_f , МПа	σ_d , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	E , ГПа	σ_B , МПа
TZN-Д-1,5-250	68,2 ± 0,5	31,8 ± 4	70 ± 2	-	1,5 ± 0,1	90,0 ± 2
TZN-Д-2-400	68,6 ± 0,3	37,3 ± 4	67 ± 2	-	1,4 ± 0,1	99,5 ± 2
TZN-Д-2-300	77,2 ± 0,8	17,0 ± 1	35 ± 4	-	0,8 ± 0,1	49,3 ± 4
TZN-Д-2-350	72,7 ± 0,8	28,0 ± 1	52 ± 3	-	1,2 ± 0,1	74,0 ± 5
TZN-B	74,4 ± 0,1	29,0 ± 1	49 ± 1	-	1,1 ± 0,1	52,5 ± 2
TZN-Г	75,9 ± 0,1	32,0 ± 3	57 ± 1	-	1,2 ± 0,1	72,0 ± 1
Ti64-2-350	66,1 ± 1,	-	-	105 ± 7	2,8 ± 0,2	149,0 ± 19
Ti64-2-250	78,2 ± 0,7	-	-	41 ± 2	1,3 ± 0,1	57,0 ± 9

На рисунке 5.2 представлена зависимость механических свойств от конструкционной пористости (P_k) материала. Образцы со структурой ромбического додекаэдра проявляют близкое к линейному изменение дислокационного предела текучести (от 70 МПа при 68,2% до 35 МПа при 77,2%) и модуля Юнга (от 1,5 ГПа при 68,2% до 0,8 ГПа при 77,2%) при увеличении P_k . Подобная зависимость характерна для

пористых структур на основе элементарных ячеек, деформация которых происходит преимущественно за счёт изгиба элементов внутренней конструкции. Механические свойства пористого материала из Ti-Zr-Nb типа В как по прочности, так и по жесткости соответствуют линейной зависимости от конструкционной пористости. При сопоставимых уровнях P_k структуры типа Д из сплава Ti-Al-V демонстрируют стабильно более высокий предел текучести и модуль Юнга по сравнению с соответствующими структурами Ti-Zr-Nb.

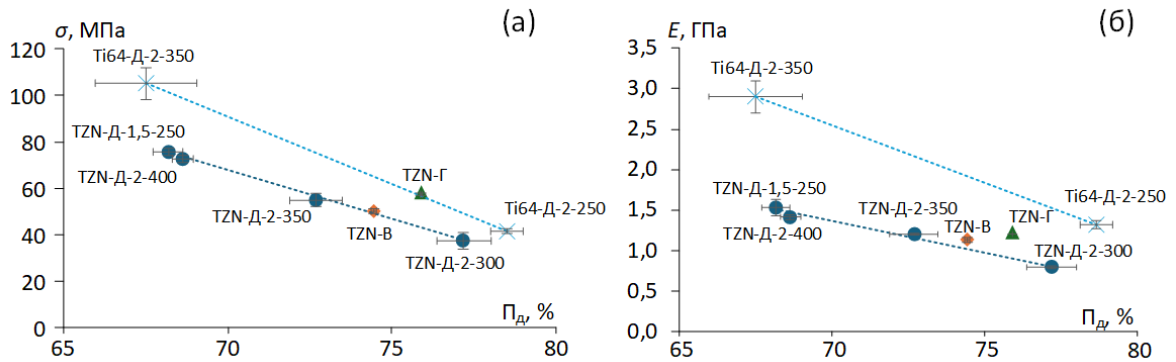


Рисунок 5.2 – Зависимость дислокационного предела текучести (а) и модуля Юнга (б) от конструкционной пористости для образцов из сплавов Ti-Zr-Nb и Ti-Al-V

Пористый материал на основе листового гироида проявляет наиболее благоприятное соотношение конструкционной пористости и прочности среди исследованных пористых материалов из Ti-Zr-Nb (дислокационный предел текучести около 60 МПа при пористости ~76%). Это значение сопоставимо с условным пределом текучести образцов типа Д из сплава Ti-Al-V при аналогичной P_k . Полученный результат может быть связан с более эффективным распределением нагрузки в структуре, обусловленным непрерывной топологией минимальной поверхности гироидной архитектуры.

Следует отметить, что структура типа Г из сплава Ti-Zr-Nb демонстрирует более высокие значения модуля по сравнению с близкой к линейной зависимости, установленной для структур типа Д, при сопоставимой пористости. Такое отклонение может свидетельствовать о повышении жёсткости, обусловленным изменением внутренней конструкции образцов, и, вероятно, связанным с более эффективным распределением нагрузки и уменьшением доли деформации, обусловленной изгибом элементов структуры.

На рисунке 5.3 представлена зависимость предела текучести от эффективного модуля Юнга исследуемых и контрольного сплава с указанием диапазонов свойств трабекулярной и кортикальной костной ткани. Наблюдается общее снижение предела

текучести с уменьшением модуля упругости, что соответствует закономерностям механики пористых материалов. При этом структуры из Ti-Zr-Nb обладают существенно меньшей жёсткостью по сравнению со структурами из Ti-Al-V, сохраняя сопоставимые значения предела текучести при одинаковой пористости. Это указывает на более благоприятное соотношение прочности и жёсткости образцов из сплавов Ti-Zr-Nb, что является важным преимуществом их как материала для ортопедических имплантатов, поскольку способствует снижению эффекта экранирования напряжений.

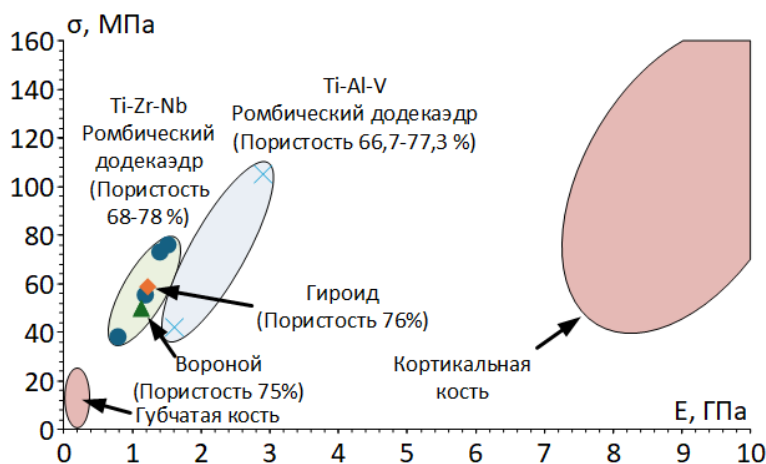


Рисунок 5.3 – Сравнение механических свойств пористых структур из сплава Ti-Zr-Nb с аналогичными структурами из сплава Ti-Al-V и костной тканью человека [157–159]

Таким образом, сочетание геометрии пористой структуры, режима СЛП с оптимальными параметрами сплава Ti-Zr-Nb с низким модулем Юнга позволяет изготавливать материалы, приближающиеся по своим свойствам к губчатой кости человека. Другое ключевое функциональное преимущество пористых материалов из сплава Ti-Zr-Nb по сравнению с традиционными медицинскими титановыми сплавами предположительно может заключаться в высокой усталостной долговечности и прочности. Для выяснения этого предположения были проведены усталостные испытания, результаты которых представлены в следующем разделе.

5.2 Исследование усталостного поведения пористого материала из сплава Ti-Zr-Nb

На рисунке 5.4 представлено накопление деформации при увеличении числа циклов и отдельные кривые «деформации-разгрузки» в цикле, полученные по результатам усталостных испытаний пористых материалов из сплава Ti-Zr-Nb после СЛП и ТО. По графикам накопления деформации можно условно определить три стадии усталостного

поведения. I – стадия накопления односторонней пластической деформации за счёт постепенной усадки пористого материала, в данной области не происходит роста трещин. Область характеризуется близким к линейной зависимости изменением остаточной деформации, при этом условные прямые максимальной (ϵ_{\max}) и минимальной (ϵ_{\min}) деформации практически параллельны. II – стадия активного роста трещин, изменение ϵ_{\max} и ϵ_{\min} отклоняется от линейного. Происходит ускорение накопления деформации за счёт разрушения элементов пористой конструкции. III – стадия разрушения, происходит быстрый рост и слияние трещин, которые приводят к формированию трещин проходящих через весь пористый материал, характеризуется быстрым ростом ϵ_{\max} .

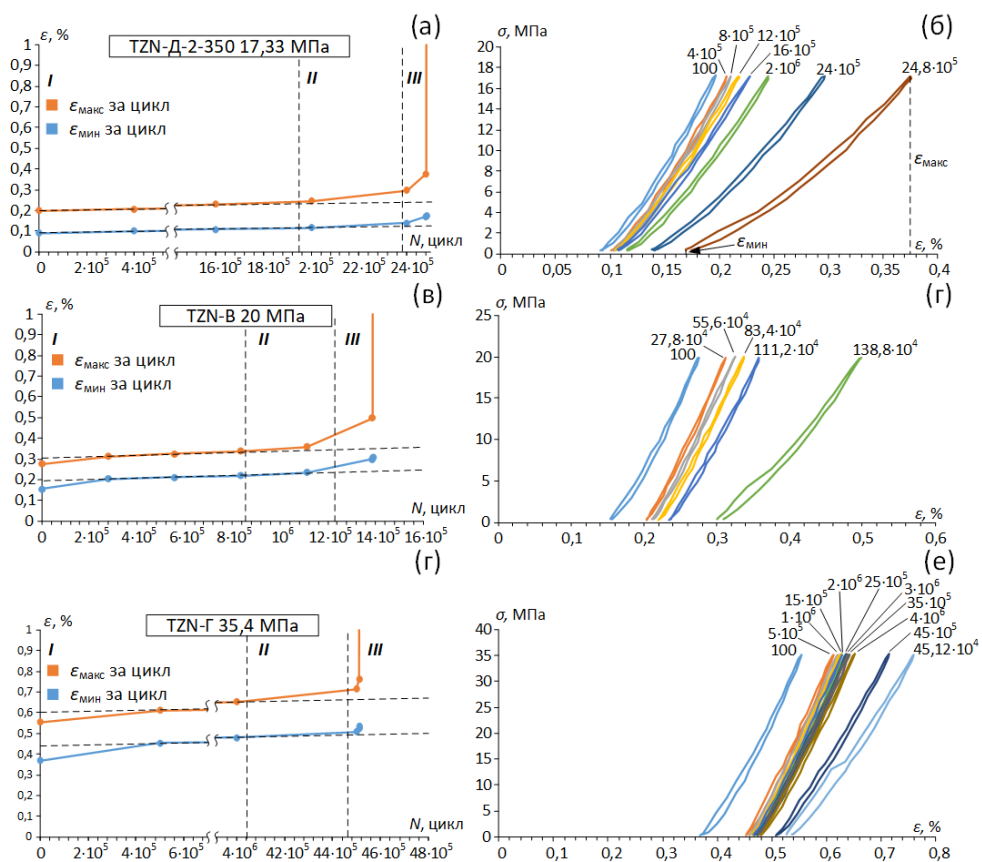


Рисунок 5.4 – Графики накопления деформации при увеличении числа циклов (а, в, д) и кривые «деформации-разгрузки» в цикле (б, г, е), полученные по результатам усталостных испытаний пористых материалов TZN-Д-2-350 (а, б), TZN-В (в, г) и TZN-Г (д, е)

Кривые, сформированные ϵ_{\max} и ϵ_{\min} в образцах TZN-В и TZN-Г, имеют отличия от полученных при исследовании структуры типа TZN-Д-2-350. Так, в образце TZN-Д-2-350 минимальная остаточная деформация в области I остаётся практически неизменной $\approx 0,10\%$, а амплитуда деформации от ϵ_{\max} до ϵ_{\min} составляет $\approx 0,11\%$. В образце TZN-В минимальная деформация при высокоцикловых испытаниях достигает $\approx 0,21\%$, что

говорит о большем запасе остаточной деформации в структуре до достижения критической области II роста трещин по сравнению со структурой TZN-Д-2-350. При этом данный показатель максимален для структуры TZN-Г ($\approx 0,47\%$), свидетельствуя о том, что листовые элементы конструкции менее склонны к трещинообразованию. Это явление можно объяснить более равномерным распределением нагрузок и доминированием деформации, связанной с изгибом листов.

Накопление деформации при увеличении цикла и отдельные диаграммы деформации в цикле, полученные по результатам усталостных испытаний образцов типа Д с вариацией размеров элементарной ячейки и перемычек, представлены на рисунке 5.5. Общая динамика накопления деформации соответствует образцу TZN-Д-2-350, что говорит о преимущественном влиянии типа архитектуры на особенности усталостного поведения.

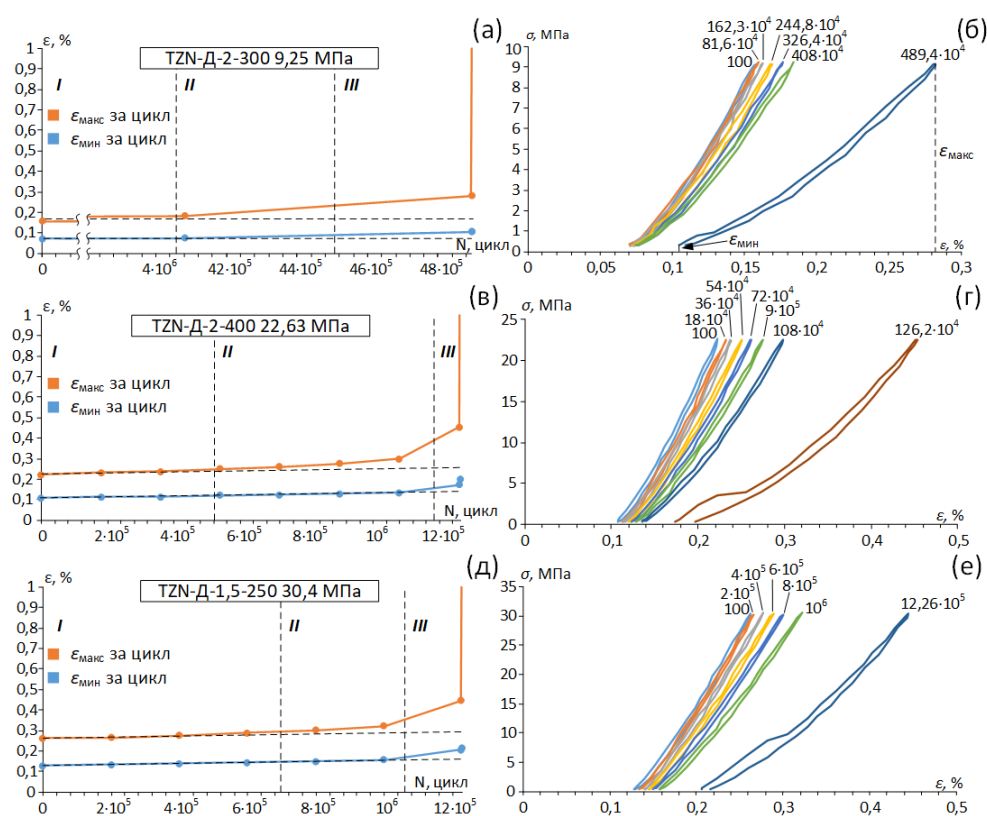


Рисунок 5.5 – Графики накопления деформации при увеличении числа циклов (а, в, д) и диаграммы деформации в цикле (б, г, е), полученные по результатам усталостных испытаний пористых материалов TZN-Д-2-300 (а, б), TZN-Д-2-400 (в, г) и TZN-Д-1,5-250 (д, е)

На рисунке 5.6. представлены кривые Веллера, демонстрирующие зависимости количества циклов до разрушения от усталостной прочности ($\sigma_{уст}$) (рисунок 5.6а), от отношения $\sigma_{уст}$ к дислокационному пределу текучести (σ_d) для Ti-Zr-Nb и отношения $\sigma_{уст}$ к

условному пределу текучести ($\sigma_{0,2}$) для Ti-Al-V (рисунок 5.6б), от отношения $\sigma_{уст}$ к фазовому пределу текучести (σ_{ϕ}) для Ti-Zr-Nb и отношения $\sigma_{уст}$ к $\sigma_{0,2}$ для Ti-Al-V (рисунок 5.6в).

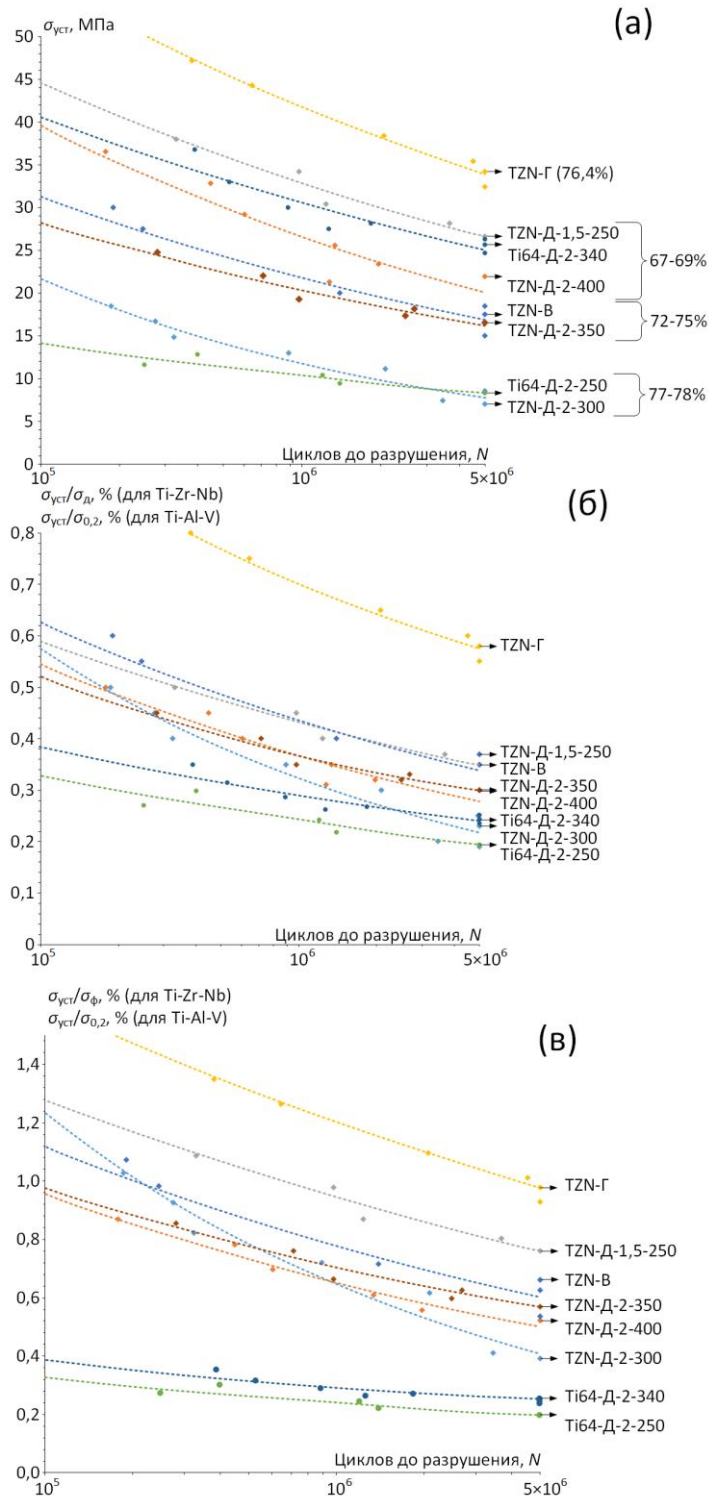


Рисунок 5.6 – Кривые Веллера зависимости максимального напряжения до разрушения от числа циклов (а) и нормированной по дислокационному $\sigma_{д}$ (б) и фазовому σ_{ϕ} (в) пределам текучести

Образец TZN-Г демонстрирует самую высокую усталостную прочность среди всех испытанных образцов (рисунок 5.6а). Остальные образцы можно разделить на несколько групп по усталостной прочности в зависимости от их пористости 67–69%, 72–75% и 77–78%. Таким образом, можно предположить, что пористость является первоочерёдным параметром, определяющим усталостную прочность независимо от материала и особенностей архитектуры, в случае если в ней преобладает изгиб. Уменьшение пористости достигается за счёт уменьшения поперечного сечения перемычек структуры, что имеет значительное влияние на усталостную прочность пористого материала.

Образец TZN-Д-1,5-250 имеет наименьший размер ЭЯ и перемычки, при этом демонстрирует высокую усталостную долговечность по сравнению с материалом, имеющим большие ЭЯ. Уменьшение размеров перемычки с 400 мкм до 300 мкм приводит к заметному снижению усталостной прочности (с ~25 МПа до ~8 МПа), что является характерным и ожидаемым, так как увеличивается доля поверхностей и внутренних дефектов при СЛП, приходящихся на объём перемычки, тем самым увеличивается количество концентраторов напряжений в конструкционных элементах. Необходимо отметить, что образец TZN-Д-2-300 с низкой усталостной прочностью при многоциклового усталости, обладает повышенной долговечностью при малоцикловых испытаниях по сравнению с образцами из сплава Ti-Al-V. Вероятно, это может быть связано с мартенситным превращением под нагрузкой, которое увеличивает стойкость материала за счёт перераспределения напряжений.

Анализ результатов усталостных испытаний по нормированным координатам для сплава Ti-Zr-Nb требует отдельного рассмотрения в связи с наличием двух характерных уровней текучести – σ_f и σ_d . В связи с этим в качестве параметров нормализации использовали как дислокационный предел текучести (рисунок 5.6б), так и предел текучести, связанный с фазовым механизмом деформации (рисунок 5.6в). Результаты, нормированные по пределу текучести (σ_d для Ti-Zr-Nb и $\sigma_{0,2}$ для Ti-Al-V), показывают, что структура типа Г характеризуется наибольшим отношением усталостной прочности к пределу текучести (~0,6), тогда как для остальных типов структур из двух сплавов этот показатель находится в диапазоне ~0,2–0,35. Нормирование по фазовому пределу текучести (рисунок 5.6в), то есть одинаково для всех материалов (как $\sigma_{0,2}$), выявляет значительное преимущество пористых материалов из сплава Ti-Zr-Nb: показатель возрастает до 0,5 и выше. При этом для образца TZN-Г отношение $\sigma_{уст}/\sigma_f$ может превышать единицу. Преимущество пористых материалов из сплава Ti-Zr-Nb может быть связано с тем, что деформация, обусловленная мартенситным превращением, способствует

перераспределению напряжений и релаксации их концентраторов в структуре, тем самым замедляя зарождение и распространение трещин в перемычках.

Соотношение величин усталостной прочности и модуля Юнга (рисунок 5.7) показывает, что при сопоставимых значениях усталостной прочности и пористости пористые материалы из Ti-Zr-Nb обладают примерно в два раза меньшим модулем Юнга по сравнению с аналогичными структурами из Ti-Al-V.

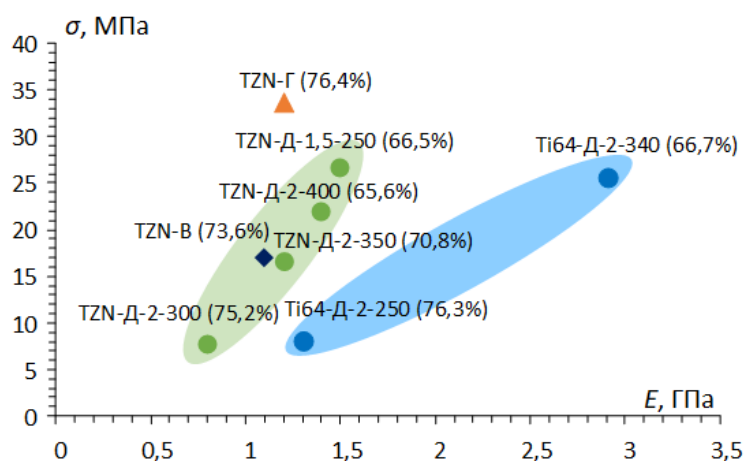


Рисунок 5.7 – Соотношение усталостной прочности и модуля Юнга для сплавов Ti-Zr-Nb и Ti-Al-V

Полученные результаты показывают, что механический отклик и усталостная долговечность пористых материалов, изготовленных методом СЛП, в основном определяются их относительной плотностью и архитектурой, тогда как выбор сплава преимущественно влияет на соотношение прочности и жёсткости, а также на стабильность деформации после достижения предела текучести. При сопоставимой конструкционной пористости материалы образцы из Ti-Zr-Nb демонстрируют существенно более низкие значения модуля Юнга, сохраняя при этом сопоставимые уровни усталостной прочности по сравнению с аналогичными структурами из Ti-Al-V. Это делает их перспективными для применения в ортопедических имплантатах за счёт снижения риска возникновения эффекта экранирования напряжений.

Наиболее благоприятное сочетание механических характеристик достигается для архитектуры на основе ТПМП, в частности структуры типа Г. Вероятно, это связано с более эффективными путями передачи нагрузки и снижением локальных концентраций напряжений. Ранее проведённые исследования усталостного поведения структур ТПМП из сплава Ti-6Al-4V, полученных методом СЛП, также показывают выраженную зависимость

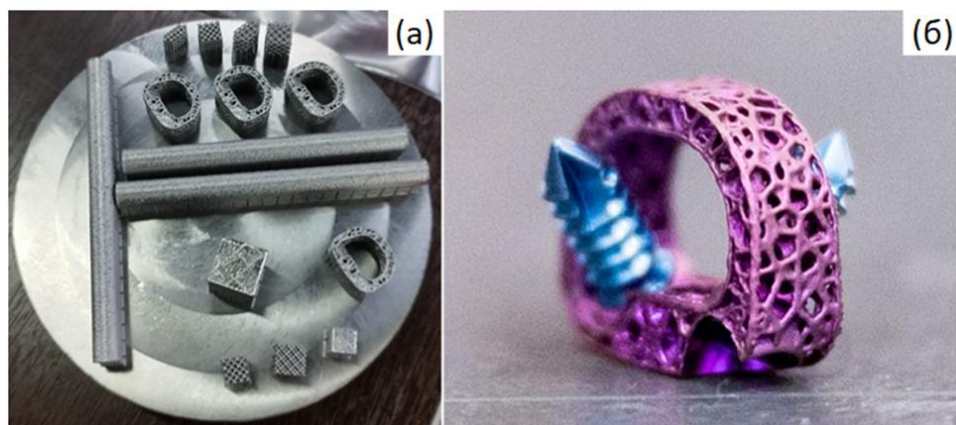


Рисунок 5.8 – Прототипы позвоночных кейджей и экспериментальные образцы на платформе после СЛП (а), позвоночный кейдж, прошедший полный цикл технологических операций (б)

Безопасность медицинского применения изделий, полученных методом СЛП из сплава Ti-Zr-Nb, подтверждена результатами оценки биосовместимости, проведённой в соответствии с ГОСТ ISO 10993-1–2021. Установлено, что исследованные экспериментальные образцы не оказывают цитотоксического воздействия и не вызывают негативных реакций со стороны клеток и тканей организма согласно протоколу испытаний № 516.292.25.0258.И от 05.12.2025.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Ванна расплава, формируемая при СЛП сплава Ti-Zr-Nb в сплошном состоянии, имеет меньшую глубину, чем ванна расплава в тонких элементах конструкции пористых структур. Так, при мощности 60 Вт, скорости движения лазера 1000 мм/с, расстоянии между проходами лазера 0,04 мм, толщине порошкового слоя 0,03 мм глубина ванны расплава в сплошном материале составляет 66 мкм, в то время как в перемычках пористых структур толщиной 250 мкм и 340 мкм – 169 мкм и 128 мкм соответственно. Разница между глубиной ванны расплава в сплошном и пористом материале может достигать 40 %. Закономерность, заключающаяся в увеличении глубины ванны расплава от сплошного к пористому материалу и при уменьшении толщины элементов конструкции, сохраняется в случае применения других режимов СЛП.

2. Изучено влияние параметров СЛП на дефектную пористость материала при единичных и множественных проходах лазера в сплошном и пористых материалах сплава Ti-Zr-Nb на основе элементарной ячейки типа ромбический додекаэдр. Разработаны наиболее благоприятные параметры режимов СЛП (шаг сканирования 0,04 мм, скорость сканирования $v=700-1000$ мм/с, мощность лазера $P=45-75$ Вт, при сохранении приведённых параметров объёмной скорости построения $BR = 3,02-4,32$ см³/ч, объёмной плотности энергии $VED = 50-72$ Дж/мм³ и линейной плотности энергии $LED = 0,06-0,09$ Дж/мм), обеспечивающие низкую дефектную пористость <0,5 % и высокую геометрическую точность изготовления пористых материалов из сплава Ti-Zr-Nb с тонкими элементами конструкции. С использованием разработанного режима СЛП изготовлены пористые материалы с высокой конструкционной пористостью (около 75%), конструкция которых разработана на основании требований к материалам для ортопедических имплантатов, трех типов: на основе полиэдров Вороного, на основе элементарных ячеек "ромбический додекаэдр" и листового гироида.

3. Установлено положительное влияние термической обработки в вакуумированной кварцевой капсуле на комплекс механических свойств пористых материалов из сплава Ti-Zr-Nb за счет эффективного снятия напряжений после СЛП и снижения окисления развитой поверхности. Разработан режим термической обработки пористых материалов из сплава Ti-Zr-Nb включающий запаивание образцов в вакуумированную кварцевую капсулу, выдержку в течение 30 минут при температуре 700°C и охлаждение в воде.

4. С применением метода дифракции обратно отраженных электронов (EBSD) изучены особенности формирования структуры и кристаллографической текстуры β -фазы в результате СЛП в сплошном материале и пористом материале из сплава Ti-Zr-Nb на

основе единичной ячейки типа ромбический додекаэдр с толщинами перемычек 250 мкм и 340 мкм. Экспериментально показаны отличия в морфологии зёрненной структуры (вытянутость в сторону перемычки/узла), ориентированной в соответствии с направлением отвода тепла в пористом материале с различной макроструктурой по сравнению со сплошным материалом. Внутри зерен сплошного материала наблюдается большее количество малоугловых (угол разориентировки $\leq 15^\circ$) границ, сформированных в результате быстрого охлаждения, по сравнению с пористым материалом. В пористом материале после СЛП формируется размытая (без отчётливых максимумов в каком-либо из направлений) кристаллографическая текстура β -фазы, в отличие от сильной текстуры сплошного материала в направлении $\langle 110 \rangle_\beta$, параллельном направлению построения.

5. Изучено механическое поведение разработанных пористых материалов из сплава Ti-Zr-Nb, полученных с применением выбранных режимов СЛП и ТО, в условиях статического и циклического сжатия. На кривых деформации сжатием пористых материалов из сплава Ti-Zr-Nb проявляются фазовый (σ_ϕ) (обусловленный протеканием обратимого мартенситного превращения под нагрузкой) и дислокационный (σ_δ) пределы текучести. Рассчитанные по кривым деформации прочностные характеристики закономерно увеличиваются с уменьшением общей пористости от 78 до 68 %: σ_ϕ от 17 до 35 МПа, σ_δ от 35 до 70 МПа и σ_s от 52 до 158 МПа. При этом сохраняется достаточно низкая жесткость, обусловленная величиной инженерного модуля Юнга на уровне в диапазоне 0,8–1,5 ГПа близкого к уровню модулю Юнга губчатой костной ткани.

6. Пористые материалы из сплава Ti-Zr-Nb с пористостью в диапазоне 67–78% по результатам многоцикловых усталостных испытаний на сжатие проявляют высокую усталостную прочность как в абсолютных ($\sigma_{уст} = 7\text{--}34$ МПа), так и в относительных ($\sigma_{уст}/\sigma_\delta = 0,23\text{--}0,58$, $\sigma_{уст}/\sigma_\phi = 0,37\text{--}0,98$) значениях при усталостной долговечности 5×10^6 циклов в зависимости от пористости и типа пористой структуры. Полученные характеристики усталостной прочности не уступают по абсолютным и превосходят по относительным значениям характеристики усталостной прочности для пористых материалов из сплава Ti-6Al-4V с аналогичной пористой структурой и конструкционной пористостью. Пористые материалы из сплава Ti-Zr-Nb обладают преимуществом в меньшем накоплении остаточной деформации перед аналогичными пористыми образцами из сплава Ti-6Al-4V за счет реализации эффекта сверхупругости.

7. Тип пористой структуры оказывает существенное влияние на усталостную прочность полученного СЛП материала из сплава Ti-Zr-Nb. Структуры типа "листовой гироид" демонстрируют более высокую усталостную прочность по сравнению со структурами типа "ромбический додекаэдр" и "полиэдры Вороного" при сопоставимой

конструкционной пористости, что связано с более равномерным распределением напряжений и отсутствием выраженных концентраций напряжений. Пористый материал со структурой типа "листовой гироид" обеспечивает наиболее благоприятное сочетание предела текучести ($\sigma_f \approx 35$ МПа, $\sigma_d \approx 59$ МПа), предела прочности ($\sigma_b \approx 72$ МПа) и модуля Юнга ($E \approx 1,23$ ГПа) среди исследованных вариантов пористых структур при высокой конструкционной пористости $\approx 75\%$, что делает его наиболее перспективным для применения в несущих ортопедических имплантатах из сплава Ti-Zr-Nb.

8. Разработаны рекомендации по выбору режимов СЛП и последующей ТО для изготовления пористых материалов различной конструкции из сплава Ti-Zr-Nb с высоким комплексом механических и функциональных свойств. В соответствии с разработанными рекомендациями в ООО «Конмет» изготовлены экспериментальные образцы для исследований биосовместимости и прототипы кейджей для замены межпозвонковых дисков шейного отдела позвоночника с пористой структурой из сверхупругого сплава Ti-Zr-Nb. По результатам исследований биосовместимости в соответствии с ГОСТ ISO10993-1—2021 материал из сплава Ti-Zr-Nb с памятью формы, полученный с применением технологии селективного лазерного плавления, соответствует требованиям безопасности, предъявляемым к медицинским изделиям.

Список использованной литературы

- [1] W.R. Wagner, S.E. Sakiyama-Elbert, G. Zhang, M.J. Yaszemski, *Biomaterials science : an introduction to materials in medicine*, 2020
- [2] P. Balakrishnan, M. S. Sreekala, S. Thomas, *Fundamental biomaterials : metals*, CRC Press, 2018
- [3] S. Nag, R. Banerjee, *Materials for medical devices, fundamentals of medical implant materials*, ASM Handbook 23 (2012).
- [4] Q. Chen, G.A. Thouas, *Metallic implant biomaterials*, *Materials Science and Engineering R: Reports* 87 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.mser.2014.10.001>.
- [5] A.J.T. Teo, A. Mishra, I. Park, Y.J. Kim, W.T. Park, Y.J. Yoon, *Polymeric Biomaterials for Medical Implants and Devices*, *ACS Biomater. Sci. Eng.* 2 (2016) 454–472. <https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.5b00429>.
- [6] W. Höland, M. Schweiger, R. Watzke, A. Peschke, H. Kappert, *Ceramics as biomaterials for dental restoration*, *Expert Rev. Med. Devices* 5 (2008) 729–745. <https://doi.org/10.1586/17434440.5.6.729>.
- [7] L.C. Zhang, L.Y. Chen, *A Review on Biomedical Titanium Alloys: Recent Progress and Prospect*, *Adv. Eng. Mater.* 21 (2019). <https://doi.org/10.1002/adem.201801215>.
- [8] C. Xu, J. Qi, L. Zhang, Q. Liu, L. Ren, *Material extrusion additive manufacturing of Ti6Al4V bio-inspired bone implants with tunable Young’s modulus*, *Addit. Manuf.* 78 (2023) 103884. <https://doi.org/10.1016/J.ADDMA.2023.103884>.
- [9] M.M. Shahzamanian, R. Banerjee, N.B. Dahotre, A.R. Srinivasa, J.N. Reddy, *Analysis of stress shielding reduction in bone fracture fixation implant using functionally graded materials*, *Compos. Struct.* 321 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2023.117262>.
- [10] Киченко А.А., Тверье В.М., Няшин Ю.И., Симановская Е.Ю., Еловицова А.Н. Становление и развитие классической теории описания структуры костной ткани // *Российский журнал биомеханики*. 2008. № 1. С. 69–89.
- [11] O. Lindahl, *Mechanical properties of dried defatted spongy bone*, *Acta Orthop.* 47 (1976). <https://doi.org/10.3109/17453677608998966>.
- [12] M. Ding, M. Dalstra, C.C. Danielsen, J. Kabel, I. Hvid, F. Linde, *Age variations in the properties of human tibial trabecular bone*, *Journal of Bone and Joint Surgery - Series B* 79 (1997). <https://doi.org/10.1302/0301-620X.79B6.7538>.
- [13] F.G. Evans, *Mechanical properties and histology of cortical bone from younger and older men*, *Anat. Rec.* 185 (1976). <https://doi.org/10.1002/ar.1091850102>.
- [14] J.C. Wall, S.K. Chatterji, J.W. Jeffery, *Age-related changes in the density and tensile strength of human femoral cortical bone*, *Calcif. Tissue Int.* 27 (1979). <https://doi.org/10.1007/BF02441170>.
- [15] A.T. Sidambe, *Biocompatibility of advanced manufactured titanium implants-A review*, *Materials* 7 (2014) 8168–8188. <https://doi.org/10.3390/ma7128168>.
- [16] R. Singh, N.B. Dahotre, *Corrosion degradation and prevention by surface modification of biometallic materials*, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 18 (2007). <https://doi.org/10.1007/s10856-006-0016-y>.
- [17] B.J. O’Brien, J.S. Stinson, S.R. Larsen, M.J. Eppihimer, W.M. Carroll, *A platinum-chromium steel for cardiovascular stents*, *Biomaterials* 31 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2010.01.146>.
- [18] L. Büdinger, M. Hertl, *Immunologic mechanisms in hypersensitivity reactions to metal ions: An overview*, *Allergy: European Journal of Allergy and Clinical Immunology* 55 (2000). <https://doi.org/10.1034/j.1398-9995.2000.00107.x>.
- [19] M. Niinomi, *Recent metallic materials for biomedical applications*, *Metallurgical and Materials Transactions A* 33 (2002). <https://doi.org/10.1007/s11661-002-0109-2>.

- [20] F.L. Nie, Y.F. Zheng, S.C. Wei, C. Hu, G. Yang, In vitro corrosion, cytotoxicity and hemocompatibility of bulk nanocrystalline pure iron, *Biomedical Materials* 5 (2010). <https://doi.org/10.1088/1748-6041/5/6/065015>.
- [21] Y. Oshida, *Bioscience and Bioengineering of Titanium Materials*, 2006. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-045142-8.X5000-2>.
- [22] R.P. Kolli, A. Devaraj, A review of metastable beta titanium alloys, *Metals (Basel)*. 8 (2018). <https://doi.org/10.3390/met8070506>.
- [23] M. Niinomi, Mechanical properties of biomedical titanium alloys, *Materials Science and Engineering: A* 243 (1998). [https://doi.org/10.1016/s0921-5093\(97\)00806-x](https://doi.org/10.1016/s0921-5093(97)00806-x).
- [24] L. Wang, Y. Xu, S. Yu, T. Bai, W. Zhou, Z. Yu, L. Zhou, Improvement on biosafety and bioactivity of Ti–6Al–4V alloys by construction the three-dimensional grid structure through electrochemical dealloying, *Journal of Materials Research and Technology* 17 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.01.002>.
- [25] D. Zaffe, C. Bertoldi, U. Consolo, Accumulation of aluminium in lamellar bone after implantation of titanium plates, Ti-6Al-4V screws, hydroxyapatite granules, *Biomaterials* 25 (2004). <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2003.10.020>.
- [26] A. Biesiekierski, J. Wang, M. Abdel-Hady Gepreel, C. Wen, A new look at biomedical Ti-based shape memory alloys, *Acta Biomater.* 8 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2012.01.018>.
- [27] V. Brailovski, S. Prokoshkin, M. Gauthier, K. Inaekyan, S. Dubinskiy, M. Petrzhik, M. Filonov, Bulk and porous metastable beta Ti-Nb-Zr(Ta) alloys for biomedical applications, *Materials Science and Engineering C* 31 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.msec.2010.12.008>.
- [28] С.Д. Прокошкин, И.Ю. Хмелевская, Е.П. Рыклина, В.Ю. Турилина, С.В. Добаткин, В.Г. Прокошкина, Ультрамелкозернистые сплавы с памятью формы Учебное пособие, М., 2005.
- [29] N.B. Morgan, Medical shape memory alloy applications - The market and its products, *Materials Science and Engineering: A* 378 (2004). <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.326>.
- [30] G. Chen, Y. Cui, X. Chen, Proactively modulating mechanical behaviors of materials at multiscale for mechano-adaptable devices, *Chem. Soc. Rev.* 48 (2019). <https://doi.org/10.1039/c8cs00801a>.
- [31] C.L. Dunlap, S.K. Vincent, B.F. Barker, Allergic reaction to orthodontic wire: report of case., *J. Am. Dent. Assoc.* 118 (1989). <https://doi.org/10.14219/jada.archive.1989.0174>.
- [32] M.F. Ijaz, D. Laillé, L. Héraud, D.M. Gordin, P. Castany, T. Gloriant, Design of a novel superelastic Ti-23Hf-3Mo-4Sn biomedical alloy combining low modulus, high strength and large recovery strain, *Mater. Lett.* 177 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.04.184>.
- [33] M.F. Ijaz, C. Vasilescu, S.I. Drob, P. Osiceanu, M. Marcu, H.Y. Kim, S. Miyazaki, D.M. Gordin, T. Gloriant, Electrochemical characterization of the superelastic (Ti-Zr)-Mo-Sn biomedical alloy displaying a large recovery strain, *Materials and Corrosion* 68 (2017). <https://doi.org/10.1002/maco.201709484>.
- [34] N.L. Church, C.E.P. Talbot, N.G. Jones, On the Influence of Thermal History on the Martensitic Transformation in Ti-24Nb-4Zr-8Sn (wt%), *Shape Memory and Superelasticity* 7 (2021). <https://doi.org/10.1007/s40830-021-00309-2>.
- [35] H.Y. Kim, S. Miyazaki, Several Issues in the Development of Ti–Nb-Based Shape Memory Alloys, *Shape Memory and Superelasticity* 2 (2016). <https://doi.org/10.1007/s40830-016-0087-7>.
- [36] H.Y. Kim, J. Fu, H. Tobe, J. Il Kim, S. Miyazaki, Crystal Structure, Transformation Strain, and Superelastic Property of Ti–Nb–Zr and Ti–Nb–Ta Alloys, *Shape Memory and Superelasticity* 1 (2015) 107–116. <https://doi.org/10.1007/s40830-015-0022-3>.
- [37] Шереметьев В.А. Научно-технологические основы получения и обработки сверхупругих сплавов Ti–Zr–Nb методами комбинированной термомеханической

- обработки и селективного лазерного плавления для изготовления ортопедических имплантатов : дис. ... д-ра техн. наук : 2.6.1. М., 2024. 304 с.
- [38] E. Takahashi, T. Sakurai, S. Watanabe, N. Masahashi, S. Hanada, Effect of heat treatment and Sn content on superelasticity in biocompatible TiNbSn alloys, *Mater. Trans.* 43 (2002). <https://doi.org/10.2320/matertrans.43.2978>.
- [39] D.H. Ping, Y. Mitarai, F.X. Yin, Microstructure and shape memory behavior of a Ti-30Nb-3Pd alloy, *Scr. Mater.* 52 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2005.02.029>.
- [40] J. Il Kim, H.Y. Kim, H. Hosoda, S. Miyazaki, Shape memory behavior of Ti-22Nb-0.5-2.0O(at %) biomedical alloys, *Mater. Trans.* 46 (2005). <https://doi.org/10.2320/matertrans.46.852>.
- [41] M. Tahara, H.Y. Kim, H. Hosoda, S. Miyazaki, Shape memory effect and cyclic deformation behavior of Ti-Nb-N alloys, *Functional Materials Letters* 2 (2009). <https://doi.org/10.1142/S1793604709000600>.
- [42] A. Ramarolahy, P. Castany, F. Prima, P. Laheurte, I. Péron, T. Gloriant, Microstructure and mechanical behavior of superelastic Ti-24Nb-0.5O and Ti-24Nb-0.5N biomedical alloys, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 9 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2012.01.017>.
- [43] H.Y. Kim, N. Oshika, J. Il Kim, T. Inamura, H. Hosoda, S. Miyazaki, Martensitic transformation and superelasticity of Ti-Nb-Pt alloys, *Mater. Trans.* 48 (2007). <https://doi.org/10.2320/matertrans.48.400>.
- [44] H.Y. Kim, S. Miyazaki, Martensitic transformation and superelastic properties of Ti-Nb base alloys, *Mater. Trans.* 56 (2015). <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2014454>.
- [45] Дубинский С.М. Формирование наноструктур методами термомеханической обработки и повышение функциональных свойств сплавов Ti-Nb-Zr, Ti-Nb-Ta с памятью формы: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук : 05.16.01. М., 2013. 24 с.
- [46] V. Sheremetyev, K. Lukashevich, E. Aleksandrovskiy, K. Vasilyev, R. Komarov, V. Brailovski, S. Prokoshkin, Hot 3-roll longitudinal rolling and tension straightening of a superelastic Ti-Zr-Nb alloy for orthopedic implants: Microstructure, texture, mechanical and functional properties, *Mater. Today Commun.* 40 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2024.109412>.
- [47] V. Sheremetyev, A. Kudryashova, V. Cheverikin, A. Korotitskiy, S. Galkin, S. Prokoshkin, V. Brailovski, Hot radial shear rolling and rotary forging of metastable beta Ti-18Zr-14Nb (at. %) alloy for bone implants: Microstructure, texture and functional properties, *J. Alloys Compd.* 800 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.06.041>.
- [48] V.A. Sheremet'ev, A.A. Kudryashova, X.T. Dinh, S.P. Galkin, S.D. Prokoshkin, V. Brailovskii, Advanced Technology for Preparing Bar from Medical Grade Ti-Zr-Nb Superelastic Alloy Based on Combination of Radial-Shear Rolling and Rotary Forging, *Metallurgist* 63 (2019). <https://doi.org/10.1007/s11015-019-00793-z>.
- [49] S. Prokoshkin, V. Brailovski, A. Korotitskiy, K. Inaekyan, S. Dubinskiy, M. Filonov, M. Petrzhik, Formation of nanostructures in thermomechanically-treated Ti-Ni and Ti-Nb-(Zr, Ta) SMAs and their roles in martensite crystal lattice changes and mechanical behavior, *J. Alloys Compd.* 577 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.12.153>.
- [50] V. Sheremetyev, V. Brailovski, S. Prokoshkin, K. Inaekyan, S. Dubinskiy, Functional fatigue behavior of superelastic beta Ti-22Nb-6Zr(at%) alloy for load-bearing biomedical applications, *Materials Science and Engineering C* 58 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.09.060>.
- [51] S.M. Dubinskiy, S.D. Prokoshkin, V. Brailovski, K.E. Inaekyan, A. V. Korotitskiy, M.R. Filonov, M.I. Petrzhik, Structure formation during thermomechanical processing of Ti-Nb-(Zr, Ta) alloys and the manifestation of the shape-memory effect, *Physics of Metals and Metallography* 112 (2011). <https://doi.org/10.1134/S0031918X11050206>.
- [52] S. Prokoshkin, V. Brailovski, S. Dubinskiy, Y. Zhukova, V. Sheremetyev, A. Konopatsky, K. Inaekyan, Manufacturing, Structure Control, and Functional Testing of Ti-Nb-Based

- SMA for Medical Application, Shape Memory and Superelasticity 2 (2016). <https://doi.org/10.1007/s40830-016-0059-y>.
- [53] S. Gómez, M.D. Vlad, J. López, E. Fernández, Design and properties of 3D scaffolds for bone tissue engineering, *Acta Biomater.* 42 (2016) 341–350. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2016.06.032>.
- [54] T. Maconachie, M. Leary, B. Lozanovski, X. Zhang, M. Qian, O. Faruque, M. Brandt, SLM lattice structures: Properties, performance, applications and challenges, *Mater. Des.* 183 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108137>.
- [55] M. Brandt, *Laser additive manufacturing: Materials, design, technologies, and applications*, Woodhead Publishing, 2016.
- [56] L.Y. Chen, S.X. Liang, Y. Liu, L.C. Zhang, Additive manufacturing of metallic lattice structures: Unconstrained design, accurate fabrication, fascinated performances, and challenges, *Materials Science and Engineering R: Reports* 146 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.mser.2021.100648>.
- [57] Y.J. Liu, S.J. Li, H.L. Wang, W.T. Hou, Y.L. Hao, R. Yang, T.B. Sercombe, L.C. Zhang, Microstructure, defects and mechanical behavior of beta-type titanium porous structures manufactured by electron beam melting and selective laser melting, *Acta Mater.* 113 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.04.029>.
- [58] L. Thijs, F. Verhaeghe, T. Craeghs, J. Van Humbeeck, J.P. Kruth, A study of the microstructural evolution during selective laser melting of Ti-6Al-4V, *Acta Mater.* 58 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.02.004>.
- [59] S. Sun, M. Brandt, M. Easton, Powder bed fusion processes: An overview, in: *Laser Additive Manufacturing: Materials, Design, Technologies, and Applications*, Elsevier Inc., 2017: pp. 55–77. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100433-3.00002-6>.
- [60] J. Wang, R. Zhu, Y. Liu, L. Zhang, Understanding melt pool characteristics in laser powder bed fusion: An overview of single- and multi-track melt pools for process optimization, *Advanced Powder Materials* 2 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.apmate.2023.100137>.
- [61] L. Jiao, Z.Y. Chua, S.K. Moon, J. Song, G. Bi, H. Zheng, Femtosecond laser produced hydrophobic hierarchical structures on additive manufacturing parts, *Nanomaterials* 8 (2018). <https://doi.org/10.3390/nano8080601>.
- [62] A. Kreitchberg, V. Brailovski, S. Prokoshkin, New biocompatible near-beta Ti-Zr-Nb alloy processed by laser powder bed fusion: Process optimization, *J. Mater. Process. Technol.* 252 (2018) 821–829. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2017.10.052>.
- [63] M. Letenneur, A. Kreitchberg, V. Brailovski, Optimization of laser powder bed fusion processing using a combination of melt pool modeling and design of experiment approaches: Density control, *Journal of Manufacturing and Materials Processing* 3 (2019). <https://doi.org/10.3390/jmmp3010021>.
- [64] V. Sheremetyev, K. Lukashevich, A. Kreitchberg, A. Kudryashova, M. Tsaturyants, S. Galkin, V. Andreev, S. Prokoshkin, V. Brailovski, Optimization of a thermomechanical treatment of superelastic Ti-Zr-Nb alloys for the production of bar stock for orthopedic implants, *J. Alloys Compd.* 928 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167143>.
- [65] V. Brailovski, V. Kalinicheva, M. Letenneur, K. Lukashevich, V. Sheremetyev, S. Prokoshkin, Control of density and grain structure of a laser powder bed-fused superelastic Ti-18Zr-14Nb alloy: Simulation-driven process mapping, *Metals (Basel)*. 10 (2020) 1–15. <https://doi.org/10.3390/met10121697>.
- [66] A. Kreitchberg, V. Brailovski, V. Sheremetyev, S. Prokoshkin, Effect of Laser Powder Bed Fusion Parameters on the Microstructure and Texture Development in Superelastic Ti-18Zr-14Nb Alloy, *Shape Memory and Superelasticity* 3 (2017) 361–372. <https://doi.org/10.1007/s40830-017-0125-0>.
- [67] Влияние термической обработки на структуру и свойства сплава Ti-Zr-Nb медицинского назначения, полученного методом селективного лазерного плавления

- / В. А. Шереметьев, М. С. Цатурянц, С. М. Дубинский [и др.] // *Материаловедение*. – 2022. – № 11. – С. 9-19. – DOI 10.31044/1684-579X-2022-0-11-9-19.
- [68] S.H. Siddique, P.J. Hazell, H. Wang, J.P. Escobedo, A.A.H. Ameri, Lessons from nature: 3D printed bio-inspired porous structures for impact energy absorption – A review, *Addit. Manuf.* 58 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.addma.2022.103051>.
- [69] S. Weiner, W. Traub, H.D. Wagner, Lamellar bone: Structure-function relations, *J. Struct. Biol.* 126 (1999). <https://doi.org/10.1006/jsbi.1999.4107>.
- [70] M. Fantini, M. Curto, Interactive design and manufacturing of a Voronoi-based biomimetic bone scaffold for morphological characterization, *International Journal on Interactive Design and Manufacturing* 12 (2018) 585–596. <https://doi.org/10.1007/s12008-017-0416-x>.
- [71] I. Maskery, N.T. Aboulkhair, A.O. Aremu, C.J. Tuck, I.A. Ashcroft, Compressive failure modes and energy absorption in additively manufactured double gyroid lattices, *Addit. Manuf.* 16 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.addma.2017.04.003>.
- [72] S. Amin Yavari, S.M. Ahmadi, R. Wauthle, B. Pouran, J. Schrooten, H. Weinans, A.A. Zadpoor, Relationship between unit cell type and porosity and the fatigue behavior of selective laser melted meta-biomaterials, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 43 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2014.12.015>.
- [73] Z. Xiao, Y. Yang, R. Xiao, Y. Bai, C. Song, D. Wang, Evaluation of topology-optimized lattice structures manufactured via selective laser melting, *Mater. Des.* 143 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.01.023>.
- [74] S. Xu, J. Shen, S. Zhou, X. Huang, Y.M. Xie, Design of lattice structures with controlled anisotropy, *Mater. Des.* 93 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.01.007>.
- [75] H. Chen, Q. Han, C. Wang, Y. Liu, B. Chen, J. Wang, Porous Scaffold Design for Additive Manufacturing in Orthopedics: A Review, *Front. Bioeng. Biotechnol.* 8 (2020). <https://doi.org/10.3389/fbioe.2020.00609>.
- [76] L. Wang, J. Kang, C. Sun, D. Li, Y. Cao, Z. Jin, Mapping porous microstructures to yield desired mechanical properties for application in 3D printed bone scaffolds and orthopaedic implants, *Mater. Des.* 133 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.07.021>.
- [77] L. Yang, Experimental-assisted design development for an octahedral cellular structure using additive manufacturing, *Rapid Prototyp. J.* 21 (2015). <https://doi.org/10.1108/RPJ-12-2014-0178>.
- [78] S. Limmahakhun, A. Oloyede, K. Sitthiseripratip, Y. Xiao, C. Yan, 3D-printed cellular structures for bone biomimetic implants, *Addit. Manuf.* 15 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.addma.2017.03.010>.
- [79] I. Maskery, A. Hussey, A. Panesar, A. Aremu, C. Tuck, I. Ashcroft, R. Hague, An investigation into reinforced and functionally graded lattice structures, *Journal of Cellular Plastics* 53 (2017). <https://doi.org/10.1177/0021955X16639035>.
- [80] Q. Feng, Q. Tang, Z. Liu, Y. Liu, R. Setchi, An investigation of the mechanical properties of metallic lattice structures fabricated using selective laser melting, *Proc. Inst. Mech. Eng. B J. Eng. Manuf.* 232 (2018). <https://doi.org/10.1177/0954405416668924>.
- [81] M. Mazur, M. Leary, S. Sun, M. Vcelka, D. Shidid, M. Brandt, Deformation and failure behaviour of Ti-6Al-4V lattice structures manufactured by selective laser melting (SLM), *International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 84 (2016). <https://doi.org/10.1007/s00170-015-7655-4>.
- [82] S.M. Ahmadi, G. Campoli, S. Amin Yavari, B. Sajadi, R. Wauthle, J. Schrooten, H. Weinans, A.A. Zadpoor, Mechanical behavior of regular open-cell porous biomaterials made of diamond lattice unit cells, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 34 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2014.02.003>.
- [83] A. Yáñez, A. Herrera, O. Martel, D. Monopoli, H. Afonso, Compressive behaviour of gyroid lattice structures for human cancellous bone implant applications, *Materials Science and Engineering C* 68 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.06.016>.

- [84] G. Li, L. Wang, W. Pan, F. Yang, W. Jiang, X. Wu, X. Kong, K. Dai, Y. Hao, In vitro and in vivo study of additive manufactured porous Ti6Al4V scaffolds for repairing bone defects, *Sci. Rep.* 6 (2016). <https://doi.org/10.1038/srep34072>.
- [85] H. Wang, K. Su, L. Su, P. Liang, P. Ji, C. Wang, Comparison of 3D-printed porous tantalum and titanium scaffolds on osteointegration and osteogenesis, *Materials Science and Engineering C* 104 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.109908>.
- [86] N. Taniguchi, S. Fujibayashi, M. Takemoto, K. Sasaki, B. Otsuki, T. Nakamura, T. Matsushita, T. Kokubo, S. Matsuda, Effect of pore size on bone ingrowth into porous titanium implants fabricated by additive manufacturing: An in vivo experiment, *Materials Science and Engineering C* 59 (2016) 690–701. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.10.069>.
- [87] L. Xiao, W. Song, C. Wang, H. Liu, H. Tang, J. Wang, Mechanical behavior of open-cell rhombic dodecahedron Ti-6Al-4V lattice structure, *Materials Science and Engineering: A* 640 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.06.018>.
- [88] K.C. Nune, R.D.K. Misra, S.J. Li, Y.L. Hao, R. Yang, Cellular response of osteoblasts to low modulus Ti-24Nb-4Zr-8Sn alloy mesh structure, *J. Biomed. Mater. Res. A* 105 (2017). <https://doi.org/10.1002/jbm.a.35963>.
- [89] A. Nazir, K.M. Abate, A. Kumar, J.Y. Jeng, A state-of-the-art review on types, design, optimization, and additive manufacturing of cellular structures, *International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 104 (2019). <https://doi.org/10.1007/s00170-019-04085-3>.
- [90] J. Feng, J. Fu, Z. Lin, C. Shang, X. Niu, Layered infill area generation from triply periodic minimal surfaces for additive manufacturing, *CAD Computer Aided Design* 107 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.cad.2018.09.005>.
- [91] O. Al-Ketan, R. Rowshan, R.K. Abu Al-Rub, Topology-mechanical property relationship of 3D printed strut, skeletal, and sheet based periodic metallic cellular materials, *Addit. Manuf.* 19 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.addma.2017.12.006>.
- [92] C. Fee, 3D-printed porous bed structures, *Curr. Opin. Chem. Eng.* 18 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.coche.2017.07.003>.
- [93] A. Yáñez, A. Cuadrado, O. Martel, H. Afonso, D. Monopoli, Gyroid porous titanium structures: A versatile solution to be used as scaffolds in bone defect reconstruction, *Mater. Des.* 140 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.11.050>.
- [94] F.P.W. Melchels, K. Bertoldi, R. Gabbrielli, A.H. Velders, J. Feijen, D.W. Grijpma, Mathematically defined tissue engineering scaffold architectures prepared by stereolithography, *Biomaterials* 31 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2010.05.068>.
- [95] M.M. Sychov, L.A. Lebedev, S. V. Dyachenko, L.A. Nefedova, Mechanical properties of energy-absorbing structures with triply periodic minimal surface topology, *Acta Astronaut.* 150 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2017.12.034>.
- [96] A.H. Schoen, Reflections concerning triply-periodic minimal surfaces, *Interface Focus* 2 (2012). <https://doi.org/10.1098/rsfs.2012.0023>.
- [97] A.H. Schoen, Infinite periodic minimal surfaces without self-intersections, *Nasa Technical Note D-5541* (1970).
- [98] D.J. Yoo, Porous scaffold design using the distance field and triply periodic minimal surface models, *Biomaterials* 32 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2011.07.019>.
- [99] S.C. Kapfer, S.T. Hyde, K. Mecke, C.H. Arns, G.E. Schröder-Turk, Minimal surface scaffold designs for tissue engineering, *Biomaterials* 32 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2011.06.012>.
- [100] L. Yuan, S. Ding, C. Wen, Additive manufacturing technology for porous metal implant applications and triple minimal surface structures: A review, *Bioact. Mater.* 4 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2018.12.003>.

- [101] J. Zhang, S. Xie, K. Jing, H. Wang, T. Li, G. He, Study on isotropic design of triply periodic minimal surface structures under an elastic modulus compensation mechanism, *Compos. Struct.* 342 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2024.118266>.
- [102] D. Barba, E. Alabort, R.C. Reed, Synthetic bone: Design by additive manufacturing, *Acta Biomater.* 97 (2019) 637–656. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2019.07.049>.
- [103] S. Van Bael, Y.C. Chai, S. Truscello, M. Moesen, G. Kerckhofs, H. Van Oosterwyck, J.P. Kruth, J. Schrooten, The effect of pore geometry on the in vitro biological behavior of human periosteum-derived cells seeded on selective laser-melted Ti6Al4V bone scaffolds, *Acta Biomater.* 8 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2012.04.001>.
- [104] B.S. Klosterhoff, J. Kaiser, B.D. Nelson, S.S. Karipott, M.A. Ruehle, S.J. Hollister, J.A. Weiss, K.G. Ong, N.J. Willett, R.E. Guldborg, Wireless sensor enables longitudinal monitoring of regenerative niche mechanics during rehabilitation that enhance bone repair, *Bone* 135 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.bone.2020.115311>.
- [105] L. Zhu, H. Liang, F. Lv, D. Xie, C. Wang, Y. Mao, Y. Yang, Z. Tian, L. Shen, Design and Compressive Fatigue Properties of Irregular Porous Scaffolds for Orthopedics Fabricated Using Selective Laser Melting, *ACS Biomater. Sci. Eng.* 7 (2021). <https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.0c01392>.
- [106] V.A. Sheremetyev, V.D. Lezin, M. V. Kozik, S.A. Molchanov, Improvement of selective laser melting regimes for the fabrication of Ti–6Al–4V porous structures for medical applications, *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy* (2023). <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-4-35-47>.
- [107] J. Li, D. Chen, Y. Zhang, Y. Yao, Z. Mo, L. Wang, Y. Fan, Diagonal-symmetrical and Midline-symmetrical Unit Cells with Same Porosity for Bone Implant: Mechanical Properties Evaluation, *J. Bionic Eng.* 16 (2019). <https://doi.org/10.1007/s42235-019-0038-z>.
- [108] C. Yan, L. Hao, A. Hussein, P. Young, Ti-6Al-4V triply periodic minimal surface structures for bone implants fabricated via selective laser melting, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 51 (2015) 61–73. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2015.06.024>.
- [109] C. Yan, L. Hao, A. Hussein, D. Raymont, Evaluations of cellular lattice structures manufactured using selective laser melting, *Int. J. Mach. Tools Manuf.* 62 (2012) 32–38. <https://doi.org/10.1016/j.ijmachtools.2012.06.002>.
- [110] M. Speirs, B. Van Hooreweder, J. Van Humbeeck, J.P. Kruth, Fatigue behaviour of NiTi shape memory alloy scaffolds produced by SLM, a unit cell design comparison, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 70 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2017.01.016>.
- [111] J.K. Chen, M.W. Wu, T.L. Cheng, P.H. Chiang, Continuous compression behaviors of selective laser melting Ti-6Al-4V alloy with cuboctahedron cellular structures, *Materials Science and Engineering C* 100 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.03.054>.
- [112] D. Kotrych, A. Angelini, A. Bohatyrewicz, P. Ruggieri, 3D printing for patient-specific implants in musculoskeletal oncology, *EFORT Open Rev.* 8 (2023). <https://doi.org/10.1530/EOR-23-0066>.
- [113] S.M. Ahmadi, S.A. Yavari, R. Wauthle, B. Pouran, J. Schrooten, H. Weinans, A.A. Zadpoor, Additively manufactured open-cell porous biomaterials made from six different space-filling unit cells: The mechanical and morphological properties, *Materials* 8 (2015). <https://doi.org/10.3390/ma8041871>.
- [114] J. Ge, J. Huang, Y. Lei, P. O'Reilly, M. Ahmed, C. Zhang, X. Yan, S. Yin, Microstructural features and compressive properties of SLM Ti6Al4V lattice structures, *Surf. Coat. Technol.* 403 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126419>.
- [115] Y. Liu, J. Zhang, Q. Tan, Y. Yin, M. Li, M.X. Zhang, Mechanical performance of simple cubic architected titanium alloys fabricated via selective laser melting, *Opt. Laser Technol.* 134 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2020.106649>.

- [116] R.J. Rudy, P.A. Levi, F.J. Bonacci, A.S. Weisgold, D. Engler-Hamm, Intraosseous anchorage of dental prostheses: an early 20th century contribution., *Compend. Contin. Educ. Dent.* 29 (2008).
- [117] P.H. Warnke, T. Douglas, P. Wollny, E. Sherry, M. Steiner, S. Galonska, S.T. Becker, I.N. Springer, J. Wiltfang, S. Sivananthan, Rapid prototyping: Porous titanium alloy scaffolds produced by selective laser melting for bone tissue engineering, *Tissue Eng. Part C Methods* 15 (2009). <https://doi.org/10.1089/ten.tec.2008.0288>.
- [118] N.U. Ahn, L. Nallamshetty, U.M. Ahn, J.M. Buchowski, P.S. Rose, M.A. Lemma, J.F. Wenz, Early failure associated with the use of Hylamer-M spacers in three primary AMK total knee arthroplasties, *Journal of Arthroplasty* 16 (2001). <https://doi.org/10.1054/arth.2001.9052>.
- [119] A.A. Zadpoor, Bone tissue regeneration: The role of scaffold geometry, *Biomater. Sci.* 3 (2015). <https://doi.org/10.1039/c4bm00291a>.
- [120] V. Sheremetyev, A. Konopatsky, T. Teplyakova, V. Lezin, K. Lukashevich, M. Derkach, A. Kostyleva, E. Koudan, E. Permyakova, T. Iakimova, O. Boychenko, N. Klyachko, D. Shtansky, S. Prokoshkin, V. Brailovski, Surface modification of the laser powder bed-fused Ti-Zr-Nb scaffolds by dynamic chemical etching and Ag nanoparticles decoration, *Biomaterials Advances* 161 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.bioadv.2024.213882>.
- [121] R. Sareman, M. Badrossamay, E. Foroozmehr, M. Kadkhodaei, F. Forooghi, Experimental and numerical investigation on lattice structures fabricated by selective laser melting process under quasi-static and dynamic loadings, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 112 (2021.). <https://doi.org/10.1007/s00170-020-06112-0>.
- [122] L.C. Zhang, D. Klemm, J. Eckert, Y.L. Hao, T.B. Sercombe, Manufacture by selective laser melting and mechanical behavior of a biomedical Ti-24Nb-4Zr-8Sn alloy, *Scr. Mater.* 65 (2011) 21–24. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2011.03.024>.
- [123] A. Sarker, N. Tran, A. Rifai, J. Elambasseril, M. Brandt, R. Williams, M. Leary, K. Fox, Angle defines attachment: Switching the biological response to titanium interfaces by modifying the inclination angle during selective laser melting, *Mater. Des.* 154 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.05.043>.
- [124] K.G. Prashanth, L. Löber, H.J. Klaus, U. Kühn, J. Eckert, Characterization of 316L Steel Cellular Dodecahedron Structures Produced by Selective Laser Melting, *Technologies (Basel)*. 4 (2016). <https://doi.org/10.3390/technologies4040034>.
- [125] C. Yan, L. Hao, A. Hussein, P. Young, D. Raymont, Advanced lightweight 316L stainless steel cellular lattice structures fabricated via selective laser melting, *Mater. Des.* 55 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.10.027>.
- [126] S. Van Bael, G. Kerckhofs, M. Moesen, G. Pyka, J. Schrooten, J.P. Kruth, Micro-CT-based improvement of geometrical and mechanical controllability of selective laser melted Ti6Al4V porous structures, *Materials Science and Engineering: A* 528 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.06.045>.
- [127] M. Dallago, F. Zanini, S. Carmignato, D. Pasini, M. Benedetti, Effect of the geometrical defectiveness on the mechanical properties of SLM biomedical Ti6Al4V lattices, in: *Procedia Structural Integrity*, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.prostr.2018.12.027>.
- [128] L. Mullen, R.C. Stamp, W.K. Brooks, E. Jones, C.J. Sutcliffe, Selective laser melting: A regular unit cell approach for the manufacture of porous, titanium, bone in-growth constructs, suitable for orthopedic applications, *J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater.* 89 (2009). <https://doi.org/10.1002/jbm.b.31219>.
- [129] S. Arabnejad, R. Burnett Johnston, J.A. Pura, B. Singh, M. Tanzer, D. Pasini, High-strength porous biomaterials for bone replacement: A strategy to assess the interplay between cell morphology, mechanical properties, bone ingrowth and manufacturing constraints, *Acta Biomater.* 30 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2015.10.048>.
- [130] H. Gong, K. Rafi, H. Gu, G.D. Janaki Ram, T. Starr, B. Stucker, Influence of defects on mechanical properties of Ti-6Al-4V components produced by selective laser melting and

- electron beam melting, *Mater. Des.* 86 (2015).
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.07.147>.
- [131] C.S. Pande, M.A. Imam, T.S. Srivatsan, Fundamentals of Fatigue Crack Initiation and Propagation: A Review, in: *Fatigue of Materials: Advances and Emergences in Understanding*, 2010. <https://doi.org/10.1002/9781118013373.ch1>.
- [132] J.D. Quadros, R. Murikkoli, Y.I. Mogul, M. Mohin, A. Aabid, M. Baig, O.S. Ahmed, Fatigue behavior of additively manufactured meta-biomaterials for biomedical applications: A review, *Results in Engineering* 27 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2025.105761>.
- [133] S. Pervaiz, T.A. Qureshi, G. Kashwani, S. Kannan, 3D printing of fiber-reinforced plastic composites using fused deposition modeling: A status review, *Materials* 14 (2021). <https://doi.org/10.3390/ma14164520>.
- [134] *Advances in Fatigue Science and Technology*, Kluwer Academic Publishers, 1989. <https://doi.org/10.1007/978-94-009-2277-8>.
- [135] N. Sanaei, A. Fatemi, Defects in additive manufactured metals and their effect on fatigue performance: A state-of-the-art review, *Prog. Mater. Sci.* 117 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100724>.
- [136] W. Chen, Q. Yang, S. Huang, J.J. Kruzic, X. Li, Compression Behavior of Graded NiTi Gyroid-Structures Fabricated by Laser Powder Bed Fusion Additive Manufacturing Under Monotonic and Cyclic Loading, *JOM* 73 (2021). <https://doi.org/10.1007/s11837-021-04938-x>.
- [137] B. Deng, X. Tang, D. Zhang, Y. Dai, J. Lin, X. Tong, Y. Li, J. Lin, C. Wen, Compression fatigue behavior of gyroid porous titanium scaffolds manufactured by laser powder bed fusion for bone-implant applications, *Int. J. Fatigue* 201 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2025.109136>.
- [138] L. Yang, C. Yan, W. Cao, Z. Liu, B. Song, S. Wen, C. Zhang, Y. Shi, S. Yang, Compression–compression fatigue behaviour of gyroid-type triply periodic minimal surface porous structures fabricated by selective laser melting, *Acta Mater.* 181 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.09.042>.
- [139] R. Wauthle, J. Van Der Stok, S.A. Yavari, J. Van Humbeeck, J.P. Kruth, A.A. Zadpoor, H. Weinans, M. Mulier, J. Schrooten, Additively manufactured porous tantalum implants, *Acta Biomater.* 14 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2014.12.003>.
- [140] S. Ghouse, S. Babu, K. Nai, P.A. Hooper, J.R.T. Jeffers, The influence of laser parameters, scanning strategies and material on the fatigue strength of a stochastic porous structure, *Addit. Manuf.* 22 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.05.024>.
- [141] S. Zhao, S.J. Li, W.T. Hou, Y.L. Hao, R. Yang, R.D.K. Misra, The influence of cell morphology on the compressive fatigue behavior of Ti-6Al-4V meshes fabricated by electron beam melting, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 59 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2016.01.034>.
- [142] D. Zhao, Y. Huang, Y. Ao, C. Han, Q. Wang, Y. Li, J. Liu, Q. Wei, Z. Zhang, Effect of pore geometry on the fatigue properties and cell affinity of porous titanium scaffolds fabricated by selective laser melting, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 88 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2018.08.048>.
- [143] R. Gandhi, M. Salmi, B. Roy, L. Pauli, L. Pagliari, F. Concli, Mechanical and fatigue performance of multidirectional functionally graded Ti6Al4V scaffolds produced via laser powder bed fusion for orthopedic implants, *Mater. Des.* 251 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2025.113725>.
- [144] Z.Y. Wu, Y.J. Liu, X. Wu, X.C. Liu, J.C. Wang, Q. Wang, Fatigue performance of beta titanium alloy topological porous structures fabricated by laser powder bed fusion, *Journal of Materials Research and Technology* 29 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2024.02.190>.
- [145] Y.J. Liu, H.L. Wang, S.J. Li, S.G. Wang, W.J. Wang, W.T. Hou, Y.L. Hao, R. Yang, L.C. Zhang, Compressive and fatigue behavior of beta-type titanium porous structures fabricated

- by electron beam melting, *Acta Mater.* 126 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.12.052>.
- [146] S. Stammkötter, S. Mrzljak, A. Koch, F. Walther, Fatigue assessment and damage evolution of additively manufactured Ti–6Al–4V lattice structures for medical applications, *Journal of Materials Research and Technology* 36 (2025) 3007–3014. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2025.03.216>.
- [147] A. Yáñez, M.P. Fiorucci, A. Cuadrado, O. Martel, D. Monopoli, Surface roughness effects on the fatigue behaviour of gyroid cellular structures obtained by additive manufacturing, *Int. J. Fatigue* 138 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2020.105702>.
- [148] D. Mahmoud, K.S. Al-Rubaie, M.A. Elbestawi, The influence of selective laser melting defects on the fatigue properties of Ti6Al4V porosity graded gyroids for bone implants, *Int. J. Mech. Sci.* 193 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.ijmecsci.2020.106180>.
- [149] S. Hitchon, W. Anderson, J.S. Milner, G. Hong, T. Ivanov, R. Willing, D. Holdsworth, Static compression and fatigue behavior of heat-treated selective laser melted titanium alloy (Ti6Al4V) gyroid cylinders, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 146 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2023.106076>.
- [150] C.N. Kelly, J. Francovich, S. Julmi, D. Safranski, R.E. Guldberg, H.J. Maier, K. Gall, Fatigue behavior of As-built selective laser melted titanium scaffolds with sheet-based gyroid microarchitecture for bone tissue engineering, *Acta Biomater.* 94 (2019) 610–626. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2019.05.046>.
- [151] А.И. Творогов, Исследование макроструктуры и механических свойств пористых биоматериалов из сплава Ti-6Al-4V, изготовленных методом селективного лазерного плавления, Выпускная квалификационная работа магистра, НИТУ МИСИ, 2025.
- [152] V. Sheremetyev, V. Lezin, K. Lukashevich, S. Prokoshkin, V. Brailovski, Improving superelasticity of a laser powder bed-fused Ti-Zr-Nb alloy via the ingot composition adjustments, *Mater. Lett.* 398 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2025.138872>.
- [153] K. Lukashevich, V. Sheremetyev, A. Komissarov, V. Cheverikin, V. Andreev, S. Prokoshkin, V. Brailovski, Effect of Cooling and Annealing Conditions on the Microstructure, Mechanical and Superelastic Behavior of a Rotary Forged Ti-18Zr-15Nb (at. %) Bar Stock for Spinal Implants, *Journal of Functional Biomaterials* 13 (2022) 259. <https://doi.org/10.3390/JFB13040259>.
- [154] V.D. Lezin, A.I. Tvorogov, S.V. Chernyshikhin, V.A. Sheremetyev, THE INFLUENCE OF MODES OF SELECTIVE LASER MELTING ON THE FEATURES OF FORMATION OF MELT BATHS AND DEFECT POROSITY OF CELLULAR STRUCTURES OF MEDICAL-PURPOSE TI-ZR-NB ALLOY, *Materials Science* 11 (2025). <https://doi.org/10.31044/1684-579x-2025-0-11-3-14>.
- [155] S.H. Sun, T. Ishimoto, K. Hagihara, Y. Tsutsumi, T. Hanawa, T. Nakano, Excellent mechanical and corrosion properties of austenitic stainless steel with a unique crystallographic lamellar microstructure via selective laser melting, *Scr. Mater.* 159 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.09.017>.
- [156] A. Großmann, J. Felger, T. Frölich, J. Gosmann, C. Mittelstedt, Melt pool controlled laser powder bed fusion for customised low-density lattice structures, *Mater. Des.* 181 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108054>.
- [157] A. Timercan, V. Sheremetyev, V. Brailovski, Mechanical properties and fluid permeability of gyroid and diamond lattice structures for intervertebral devices: functional requirements and comparative analysis, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 22 (2021) 285–300. <https://doi.org/10.1080/14686996.2021.1907222>.
- [158] M.J. Mirzaali, J.J. Schwiedrzik, S. Thaiwichai, J.P. Best, J. Michler, P.K. Zysset, U. Wolfram, Mechanical properties of cortical bone and their relationships with age, gender, composition and microindentation properties in the elderly, *Bone* 93 (2016) 196–211. <https://doi.org/10.1016/j.bone.2015.11.018>.

- [159] E.F. Morgan, G.U. Unnikrisnan, A.I. Hussein, Bone Mechanical Properties in Healthy and Diseased States, *Annu. Rev. Biomed. Eng.* 20 (2018) 119. <https://doi.org/10.1146/annurev-bioeng-062117-121139>.

Приложение А

CONMET

Титановые инструменты и имплантаты для хирургии

24, стр. 1, Онежская ул.
Москва
125413, Россия

АКТ

Об использовании результатов диссертационного исследования

ООО «КОНМЕТ» настоящим подтверждает, что результаты диссертационного исследования Лезина В.Д. на тему: «Получение пористых материалов из сверхупругих сплавов Ti-Zr-Nb методом селективного лазерного плавления для изготовления ортопедических имплантатов» обладают актуальностью и практической значимостью.

Разработанные в диссертационном исследовании Лезина В.Д. режимы селективного лазерного плавления и термической обработки апробированы в ООО «КОНМЕТ» при изготовлении экспериментальных образцов для исследований и прототипов кейджей для замены межпозвонковых дисков шейного отдела позвоночника с пористой структурой из сверхупругого сплава Ti-Zr-Nb.

Исполнительный директор ООО «КОНМЕТ» Молчанов С.А.



25.03.2026