

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

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 год

## Общая характеристика работы

### 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  $\beta$ -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 надежную 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 низкомолекулярных 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 конструктивных 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  $BR = 3,02\text{--}4,32$  см<sup>3</sup>/ч, объёмной плотности энергии  $VED = 50\text{--}72$  Дж/мм<sup>3</sup> и линейной плотности энергии  $LED = 0,06\text{--}0,09$  Дж/мм, обеспечивающие низкую дефектную пористость ( $< 0,5\%$ ), малую глубину ванны расплава ( $\leq 200$  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  $\beta$ -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 зёрновой 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  $\beta$ -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 ( $E = 0,8\text{--}1,5$  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  $\sim 27$  МПа до  $\sim 8$  МПа) и долговечность ( $5 \times 10^6$  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.

### **Результаты и 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.

### Структура и объём диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав и выводов. Работа изложена на 136 листах формата А4, содержит 60 рисунков и 24 таблиц. Список использованных источников включает 159 наименования.

### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Первая глава** представляет из себя обзор литературы. В ней приведена информация о современных медицинских материалах с акцентом на металлические биоматериалы в контексте изготовления ортопедических имплантатов. Особое внимание было уделено сплаву Ti-Zr-Nb с памятью формы. Рассмотрены аддитивные технологии, в частности СЛП, как наиболее перспективный способ изготовления пористых структур различных типов из металлов и сплавов.

Во **второй главе** представлены материалы и методики исследования. Исходным материалом были два слитка Ti-Zr-Nb, полученные методом вакуумно-дугового переплава. Химический состав двух слитков приведён в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав слитков сплава Ti-Zr-Nb

№ плавки	Масса, кг	Содержание элементов, ат.%			Содержание элементов, 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				

Из слитков с применением высокотемпературной мультиосевой ковки и механической обработки были изготовлены заготовки-электроды, которые были подвернуты распылению. Распыление электрода с применением технологии индукционной газовой атомизации, изготовленного из слитка №1, проводили на производстве ESKART TLS GmbH (Германия). Распыление электрода, изготовленного из слитка №2, проводили на производстве ФГУП ВИАМ (Россия). После атомизации порошковый материал подвергли рассеву и классификации для выделения требуемой фракции, гранулометрический состав которой представлен на рисунке 1(в, г). Анализ показал следующее распределение частиц по размерам  $D_{10} = 17$  мкм,  $D_{50} = 27$  мкм,  $D_{90} = 44$  мкм для партии 1 и  $D_{10} = 19$  мкм,

$D_{50}=31$  мкм,  $D_{90}=52$  мкм для партии 2. Анализ снимков СЭМ (рисунок 1а, б) показал высокую степень сферичности частиц.

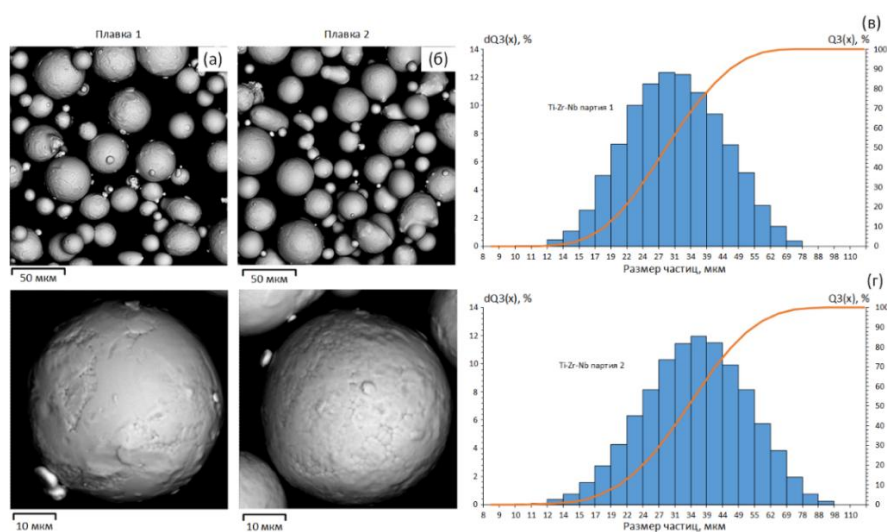


Рисунок 1 – СЭМ-изображения порошка из слитка после плавки 1 (а) и плавки 2 (б), granulометрический состав порошкового материала плавки 1 (в) и 2 (г)

Порошковый материал плавки №1 использовали при разработке режима СЛП для пористых структур, целью которых было достижение удовлетворительного уровня дефектной пористости и увеличение точности геометрии для успешного построения тонких элементов – перемычек. Все образцы для исследования механических свойств были изготовлены из порошкового материала плавки №2. Для сравнительных экспериментов применяли порошковый материал Ti-Al-V, соответствующий стандарту ASTM F136. заводского производства.

СЛП было осуществлено на установке TruPrint 1000 (TRUMPF Gruppe, Германия), находящейся на предприятии ООО «Конмет». Установка оснащена иттербиевым лазером мощностью 200 Вт с диаметром пятна 30 мкм и обладает максимальной возможной скоростью сканирования 3000 мм/с. Режим СЛП был определён с опорой на предыдущие исследования: мощность лазера ( $P$ ) 140 Вт, толщина слоя ( $t$ ) 0,03 мм, шаг ( $h$ ) 0,06 мм, скорость сканирования ( $v$ ) 1080 мм/с. Также применяли приведённые параметры  $VED$  (Дж/мм<sup>3</sup>) – плотность энергии и  $BR$  (см<sup>3</sup>/ч) – скорость построения:

$$VED = \frac{P}{vht} \quad (1)$$

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

где  $P$  – мощность лазера (Вт),  $v$  – скорость сканирования (мм/с),  $h$  – шаг сканирования «основы» (мм),  $t$  – толщина слоя материала(мм).

Для сравнительных исследований на основе литературного обзора были выбраны различные типы структур, основанные 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 были разработаны с конструкционной пористостью ( $\Pi_k$ ) на уровне 75 % (рисунок 2а-в). Размер основных пор выбран более 600 мкм – это обеспечивает васкуляризацию, образование новых сосудов и костной ткани. Толщина внутренних элементов конструкции («перемычек» –  $t_{пер}$  для Д и «стенок» –  $t_{ст}$  для Г), ограничена возможностями СЛП, а минимальный размер таких элементов составляет 200–250 мкм.

Для исследования влияния задаваемых параметров и  $P_k$  на технологичность процесса СЛП был разработан материал на основе структуры типа Д с уменьшенным размером ЭЯ и  $t_{пер}$  (рисунок 2г). Структуру типа Д также применяли для исследования влияния  $t_{пер}$  на механические свойства пористого материала (рисунок 2д, е).

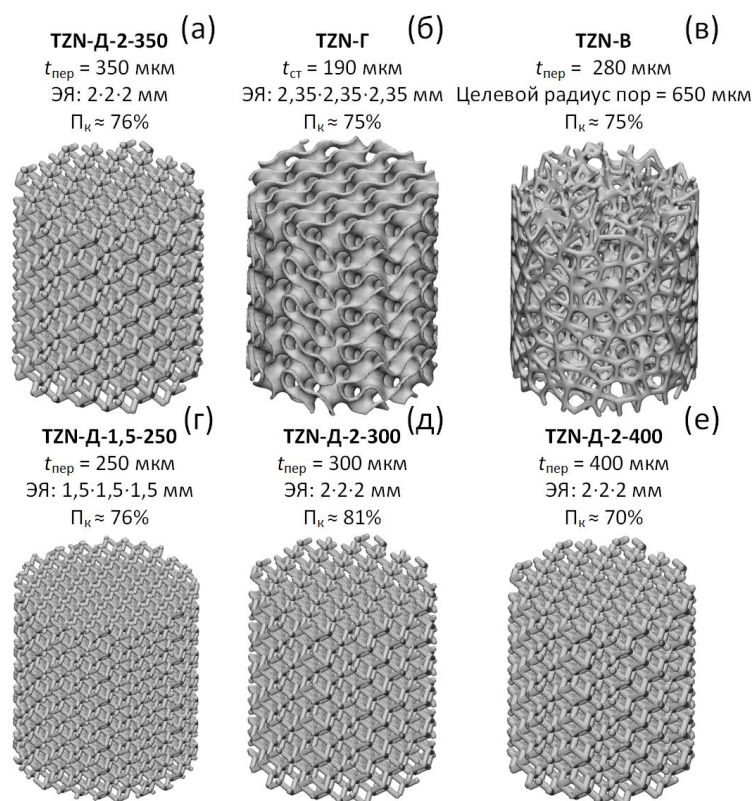


Рисунок 2 – STL-модели пористых образцов для механических испытаний: TZN-Д-2-350 (а), TZN-Г (б), TZN-В (в), TZN-Д-2-300 (г), TZN-Д-2-400 (д) и TZN-Д-1,5-250 (е)

Для разработки режимов СЛП применяли образцы на основе ячейки ромбический додекаэдр с разной толщиной перемычки. 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  $6 \cdot 6 \cdot 6$  мм, образец П250 имел размеры  $5 \cdot 5 \cdot 5$  мм.

Конструкционную пористость материала ( $P_k$ ) определяли методом взвешивания. Анализ строения ванн расплава (глубины  $D$  и ширины  $W$ ), зёрненной структуры и дефектной пористости ( $P_d$ ) проводили при помощи оптической микроскопии. Для анализа субструктуры и микроструктуры методом дифракции обратного рассеяния электронов (EBSD) использовали сканирующий электронный микроскоп «TESCAN VEGA LMN». Анализ фазового состава методом рентгеноструктурного анализа проводили с применением дифрактометра «X'expert Pro» в диапазоне  $30-90^\circ 2\theta$  с излучением  $CuK\alpha$ . Исследование макроструктуры пористых материалов проводили с использованием прецизионной системы компьютерной микротомографии  $\mu$ -СТ NanoVoxel-1000 и рентгеновской системы компьютерной микротомографии GE v|tome|x L240/180. Напряжение на рентгеновской трубке 130 кВ, сила тока 40 мкА, разрешение изображения 10 мкм. Значения толщин структурных элементов, дефектной ( $P_{k-кт}$ ) и конструкционной пористости ( $P_{d-кт}$ ) были получены с использованием программы VGLStudio MAX (Швеция, Hexagon AB).

Микротвёрдость измеряли по методу Виккерса с помощью твердомера «Metkon Metallography hardness testec» приложенной нагрузкой 200 г в течение 10 с. Исследования механических и функциональных свойств сплошного материала проводили в соответствии

со стандартом ASTM E8/E8M – 09. Для проведения статистических и циклических испытаний на сжатие пористых материалов были подготовлены образцы цилиндрической формы с диаметром основания 10 мм и высотой 11,3 мм.

Механические испытания пористых материалов на сжатие проводили на универсальной испытательной машине LFV-25-M ("Walter + Bai AG", Швейцария) в соответствии со стандартом ISO13314. По полученным диаграммам «напряжение – деформация» графически определяли инженерный модуль Юнга ( $E$ ), предел текучести ( $\sigma_{0,2}$ ) и предел прочности ( $\sigma_b$ ). 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.

Для исследования усталостной прочности пористых материалов проводили многоцикловые усталостные испытания по схеме «сжатие–сжатие» с постоянной амплитудой усилия в каждом цикле. Величину максимального напряжения ( $\sigma_{max}$ ) 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  $5 \times 10^6$ , 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.

**Третья глава** посвящена разработке подходов к изготовлению, термической обработке и исследованию пористых материалов из сплава Ti-Zr-Nb.

Химический состав сплава Ti-Zr-Nb в состоянии слитка, порошка и после СЛП представлен в таблице 2. Было 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 соответствовали данным прошлых исследований. Химический состав образца после СЛП соответствует целевому [1].

Таблица 2 – Химический состав сплава Ti-Zr-Nb (плавка №2) на каждом из технологических этапов

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

Микроструктура сплава Ti-Zr-Nb после СЛП и отжига при 550 °С в течение 30 минут представляет из себя вытянутые в направлении построения зёрна  $\beta$ -фазы, внутри которых наблюдаются малоугловые границы с углом разориентации меньше 15°. Кристаллографическая текстура стандартная для сплава и СЛП с максимальной интенсивностью в направлении  $\langle 100 \rangle_\beta$  параллельно направлению построения. Фазовый состав сплава после СЛП и ТО представлен исключительно  $\beta$ -фазой [1].

По результатам механических испытаний сплошного материала из сплава Ti-Zr-Nb в условиях растяжения определены его механические свойства:  $\sigma_\phi = 292 \pm 52$  МПа,  $\sigma_d = 683 \pm 27$  МПа,  $\sigma_b = 725 \pm 22$  МПа,  $E = 53 \pm 3$  ГПа,  $\delta = 16,5 \pm 2,5\%$ . Сверхупругая обратимая деформация достигает значения  $\varepsilon_r^{se} = 2,6\%$  [1].

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)  $\alpha$ -фазы. Микроструктура представлена преимущественно пластинами  $\alpha$ -фазы толщиной 1–5 мкм, сформированными в результате  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения при охлаждении после отжига. Контуры пакетов из пластин  $\alpha$ -фазы представляют собой бывшие (унаследованные) границы зерен высокотемпературной  $\beta$ -фазы, в пределах которой пакеты образовались [2].

По результатам механических испытаний сплошного материала из сплава Ti-Al-V в условиях растяжения определены его механические свойства:  $\sigma_{0,2} = 834 \pm 60$  МПа,  $\sigma_B = 936 \pm 30$  МПа,  $E = 136 \pm 12$  ГПа,  $\delta = 14,6 \pm 7,5\%$  [2].

В процессе разработки режима СЛП для изготовления пористых материалов из сплава Ti-Zr-Nb был применён подход, апробированный на сплаве Ti-Al-V, заключающийся в корректировке траектории движения лазера путем уменьшения расстояния между его проходами [2]. При этом изменению корректировку параметров СЛП осуществляли исходя из сохранения объемной плотности энергии и скорости построения да уровня, определенном для сплошного материала из сплава Ti-Zr-Nb с низкой дефектной пористостью в предыдущих исследованиях [3]. Несмотря на достаточно низкую дефектную пористость в образцах в ходе исследования при помощи метода микротомографии были зафиксированы значительные геометрические отклонения внутренней конструкции от заданной, связанные с дефектами – переплавами и налипанием порошка. Далее эти образцы с этими дефектами применяли для механических испытаний и разработки режима ТО.

Развитую внутреннюю поверхность пористых материалов практически невозможно очистить от продуктов 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 – отжиг в капсуле. Для этого образцы запаивали в кварцевой трубке с предварительно откачанным воздухом до вакуума с давлением  $4 \times 10^{-2}$  бар. Охлаждение образцов производили путем погружения капсулы в воду и немедленно её разбивая.

Скорость теплопередачи в капсулы с вакуумом значительно ниже, чем в среде избыточного давления аргона, для которой был разработан режим ТО. 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 капсуле с различной температурой. Результаты измерения твердости представлены на рисунке 3а. Повышение температуры отжига образцов в капсуле до  $700^\circ\text{C}$  (30 мин) привело к снижению твердости до уровня  $219,2 \pm 4,8$  HV, который близок к уровню после стандартной ТО.

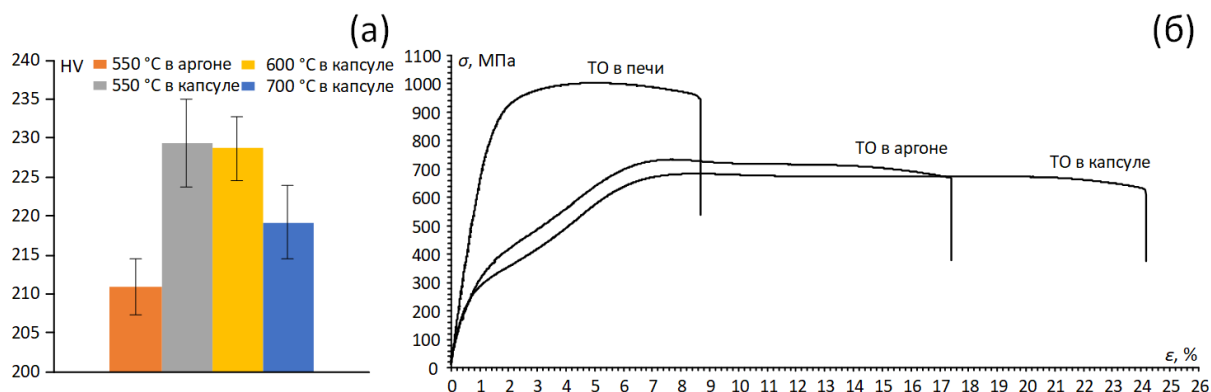


Рисунок 3 – Твёрдость образцов после термической обработки (а) и диаграммы «напряжение – деформация» сплошных образцов из сплава Ti-Zr-Nb после СЛП и ТО в вакуумной печи без закалки, в атмосфере аргона и в вакуумной капсуле (б)

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

Сплав после СЛП и ТО при 550 °С, проявляет высокий комплекс механических свойств: низкий модуль Юнга и достаточно высокую прочность и пластичность (рисунок 3б). В этом состоянии на диаграмме деформации проявляется фазовый и дислокационный пределы текучести («двойная текучесть»), что свидетельствует о протекании мартенситного превращения под напряжением. Применение ТО в капсуле способствует незначительному снижению прочностных характеристик и увеличению пластичности (таблица 3). ТО в вакуумной печи [4] приводит к значительному увеличению прочности и снижению пластичности. Кроме того, отсутствуют признаки эффекта «двойной текучести». Это изменение механического поведения сплава связано с выделением вторичных  $\alpha$ - и  $\omega$ -фаз при длительной выдержке в интервале температур 250–500 °С при медленном охлаждении в печи [5]. Для предотвращения выделения вторичных фаз охлаждение сплава после отжига необходимо проводить со скоростью не медленнее 1–3 °С/с [4].

Таблица 3 – Механические характеристики сплошных образцов после СЛП и ТО

Образец	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma_{\phi}$ , МПа	$\sigma_{д}$ , МПа	$\sigma_{в}$ , МПа	$E$ , ГПа	$\delta$ , %
Ti-Zr-Nb в печи (550 °С)	825	-	-	1003	58	8,7
Ti-Zr-Nb в аргоне (550 °С)	-	255	614	700	41	17,4
Ti-Zr-Nb в капсуле (700 °С)	-	260	650	680	40	24,2

Результаты испытаний демонстрируют повышенные прочностные характеристики пористых образцов после ТО в аргоне (рисунок 4а-в). 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, 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 %).

На диаграмме деформации, полученной при сжатии образца из сплава Ti-Zr-Nb после ТО в вакууме (рисунок 4б), отчетливо проявляется дополнительный изгиб, наличие которого может свидетельствовать о протекании мартенситного превращения под нагрузкой. Этот изгиб отсутствует на диаграмме пористого материала из сплава Ti-Al-V (рисунок 4в). Поэтому, при анализе диаграмм деформации и расчете прочностных характеристик пористых материалов из сплава Ti-Zr-Nb определяли фазовый ( $\sigma_{\phi}$ ) и дислокационный ( $\sigma_{д}$ ) пределы текучести.

Для выявления вклада сверхупругости в деформационное поведение полученных пористых материалов Ti-Zr-Nb циклические испытания с накоплением деформации по 0,25% в цикле проводили в сравнении с аналогичным пористым образцом из сплава Ti-Al-V (рисунок 4г, д). Анализ диаграмм деформации показывает, что для образцов из сплава Ti-Zr-Nb характерна меньшая остаточная деформация по сравнению с Ti-Al-V (рисунок 4д). Данное поведение может быть связано с особенностями метастабильного  $\beta$ -фазного состояния сплава Ti-Zr-Nb, допускающего развитие частично обратимой деформации, индуцированной напряжением, и более эффективное перераспределение локальных напряжений.

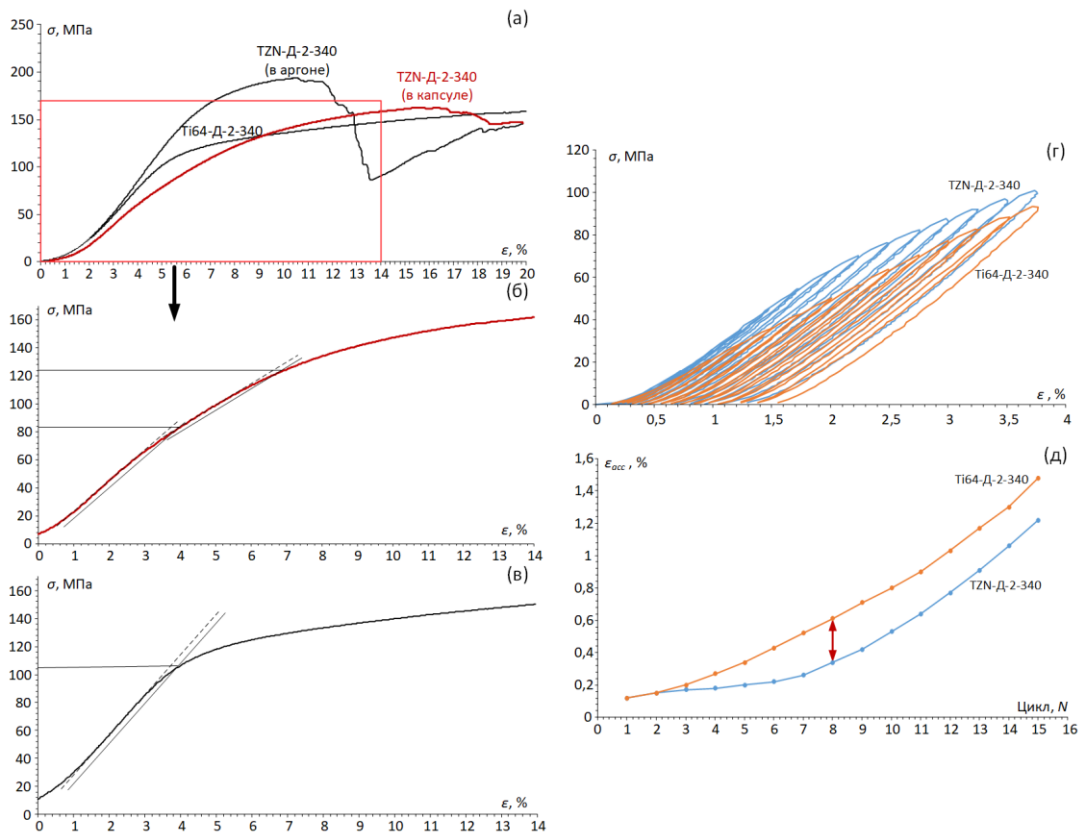


Рисунок 4 – Зависимость напряжения от деформации для образцов типа Д: образцы из сплавов Ti-Zr-Nb и Ti-Al-V (а); образец TZN-Д-2-340 после ТО в вакуумной капсуле (б); образец Ti64-Д-2-340 (в); диаграмма «нагрузка-деформация» при циклических испытаниях (г) и остаточная деформация после 15 циклов испытаний (д) образцов TZN-Д-2-340 и Ti64-Д-2-340

В четвёртой главе описана оптимизация режима СЛП для изготовления пористых материалов из сплава Ti-Zr-Nb с высокой точностью получаемой макроструктуры и низкой дефектной пористостью. 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  $LED = P/v$ . Карта распределения разработанных режимов СЛП для пористых структур в координатах  $BR-VED$ ,  $v-P$  и  $BR-LED$  представлена на рисунке 5.

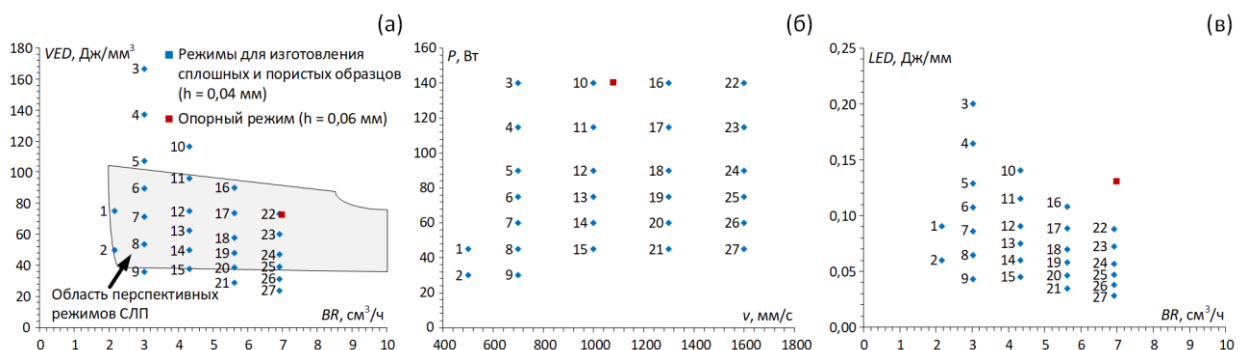


Рисунок 5 – Карты распределения разработанных режимов СЛП в координатах  $BR-VED$  (а),  $v-P$  (б) и  $BR-LED$  (в) [3, 6]

Результаты анализа ванн расплава, получаемых при единичны проходах лазера в сплошном и пористом (П250 и П340) материале (рисунок 6), показали, что сформированные

ванны расплава можно разделить на три группы. В зелёной зоне располагаются ванны расплавов режимов СЛП, при которых лазер глубоко проникает в материал, такую геометрию называют «замочная скважина» (режим 3 на рисунке 6). В желтой зоне наблюдается более плавная геометрия ванны без резкого удлинения в нижней части, такой режим плавления можно назвать «нормальным». В красной зоне наблюдаются следы от прохода лазера без формирования нормальной ванны расплава. Сплавленный материал остаётся каплями на поверхности подложки [6].



Рисунок 6 – Изображения следа от единичного прохода лазера и ванн расплава, сформированных единичным проходом лазера в зависимости от режима СЛП [6]

Для определения оптимальной геометрии ванн расплава воспользовались соотношениями, полученными в работе [3]: глубина 45–60 мкм ( $1,5 < D/t < 2$ ) и ширина 60–100 мкм ( $1,5 < W/h < 2,5$ ). Режимы 7, 12, 17, 18 и 23 приводят к формированию ванны расплава соответствующим заданным критериям [6].

Общая картина ванн расплава в пористых структурах меняется заметно сильнее в зависимости от параметров режима по сравнению со сплошным материалом (рисунок 7). В перемычках сильнее выражены поры, возникающие из-за образования пузырьков газа в нижней части ванны расплава – образец «опорный». При этом данный дефект намного реже встречается в сплошном материале. Крупные поры между ваннами расплава из-за недостаточного сплавления наблюдаются в режиме 9 [6].

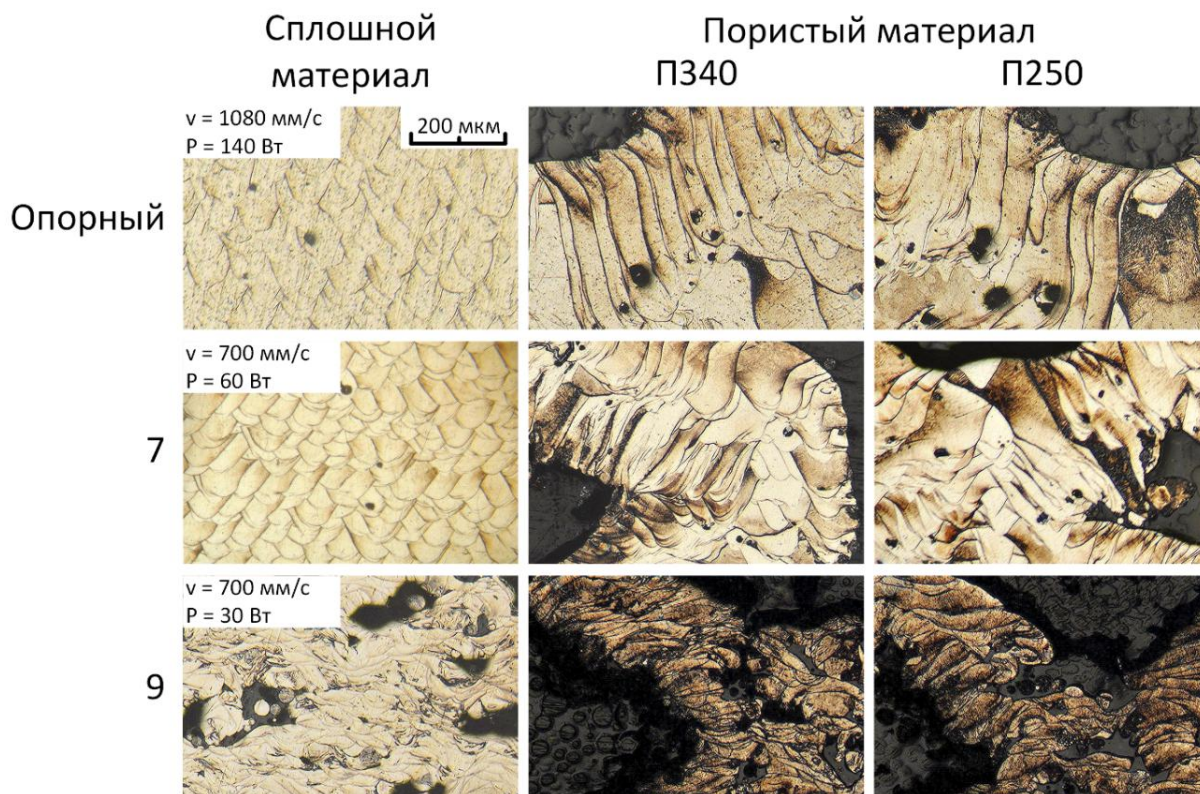


Рисунок 7 – Изображения микроструктуры сплошных и ячеистых материалов, полученных по разным режимам СЛП [6]

Результаты оценки глубины ванн расплава и дефектной пористости образцов сплошного материала, П340 и П250 (рисунок 8) показали, что глубина ванн расплава систематически возрастает при переходе от сплошного к пористому материалу. При этом ванны расплава в образцах П250 глубже, чем в образцах П340. При СЛП по режимам, классифицированным как благоприятные в случае единичных проходов, глубина ванн расплава превышает определённую ранее по единичным проходам верхнюю границу  $D = 60 \text{ мкм}$  в ячеистых образцах. Это связано с изменением условий теплоотвода в уже сформированной части образца – 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. Динамика изменения дефектной пористости при повышении мощности лазера в сплошном материале существенно отличается от ячеистых структур [6].

В качестве критерия для изготовления пористых материалов с тонкими элементами конструкции была выбрана глубина ванны расплава  $\leq 200 \text{ мкм}$  (рисунок 8а). Среди режимов, удовлетворяющих этому критерию, были выбраны режимы, обеспечивающие низкую  $P_d$  (рисунок 8б). Таким образом, к перспективным режимам можно отнести 7, 8, 13 и 14 [6].

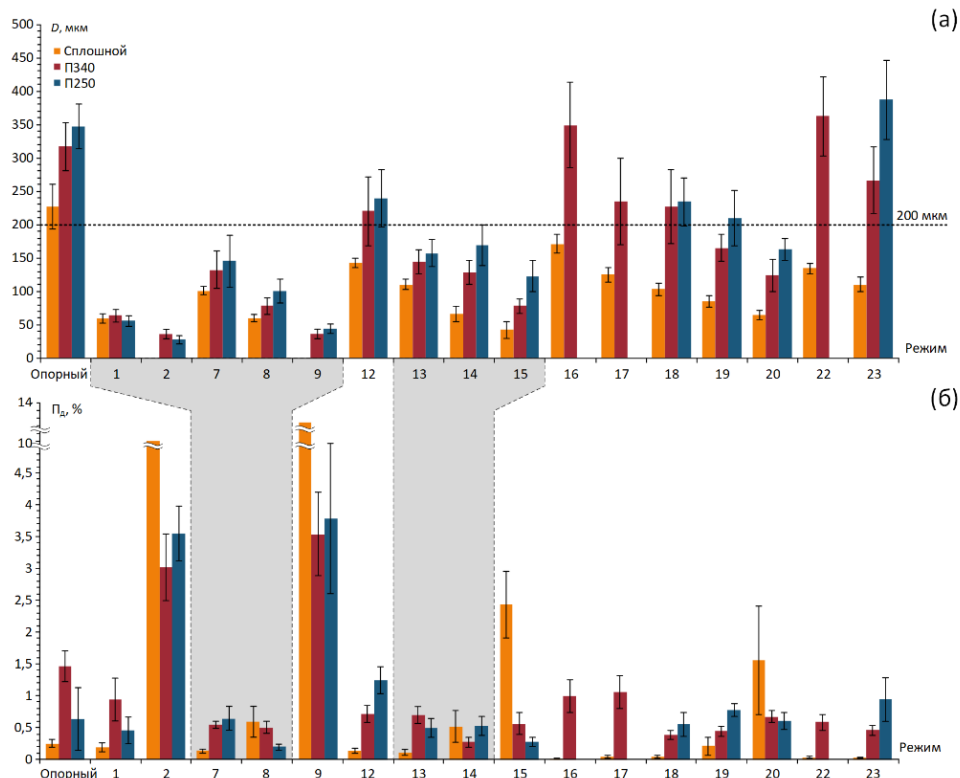


Рисунок 8 – Глубина ванн расплава (а) и дефектная пористость (б) сплошных и пористых образцов, полученных по разным режимам СЛП [6]

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 9а-в). Наиболее перспективными являются режимы 7, 8, 13 и 14.

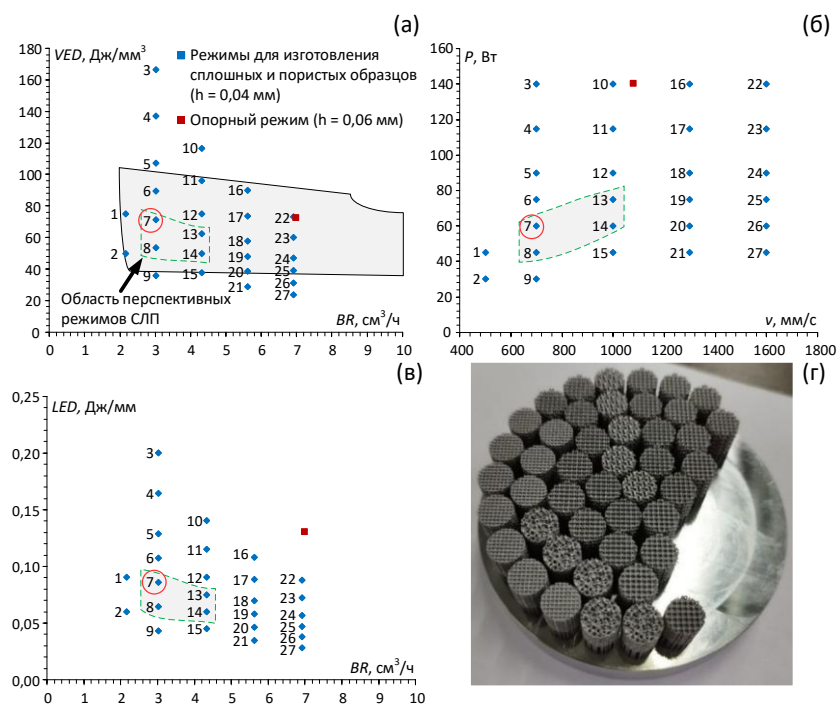


Рисунок 9 – Карты распределения разработанных режимов СЛП с отмеченной областью перспективных режимов для пористых материалов в координатах  $BR-VED$  (а),  $v-P$  (б) и  $BR-LED$  (в) [6]

Таким образом, определён диапазон рекомендованных параметров СЛП: скорость сканирования  $v = 700\text{--}1000$  мм/с и мощность лазера  $P = 45\text{--}75$  Вт, при сохранении приведённых параметров объёмной скорости построения  $BR = 3,02\text{--}4,32$  см<sup>3</sup>/ч, объёмной плотности энергии  $VED = 50\text{--}72$  Дж/мм<sup>3</sup> и линейной плотности энергии  $LED = 0,06\text{--}0,09$  Дж/мм. Эти режимы обеспечивают низкую дефектную пористость ( $< 0,5\%$ ), малую глубину ванны расплава ( $\leq 200$  мкм) [6].

С помощью режима 7 из порошкового материала (плавка №2) была изготовлена серия образцов для механических испытаний (рисунок 9г).

В результате анализа методом EBSD установлены различия в микроструктуре и кристаллографической текстуре сплошного и пористого материала непосредственно после СЛП (рисунок 10).

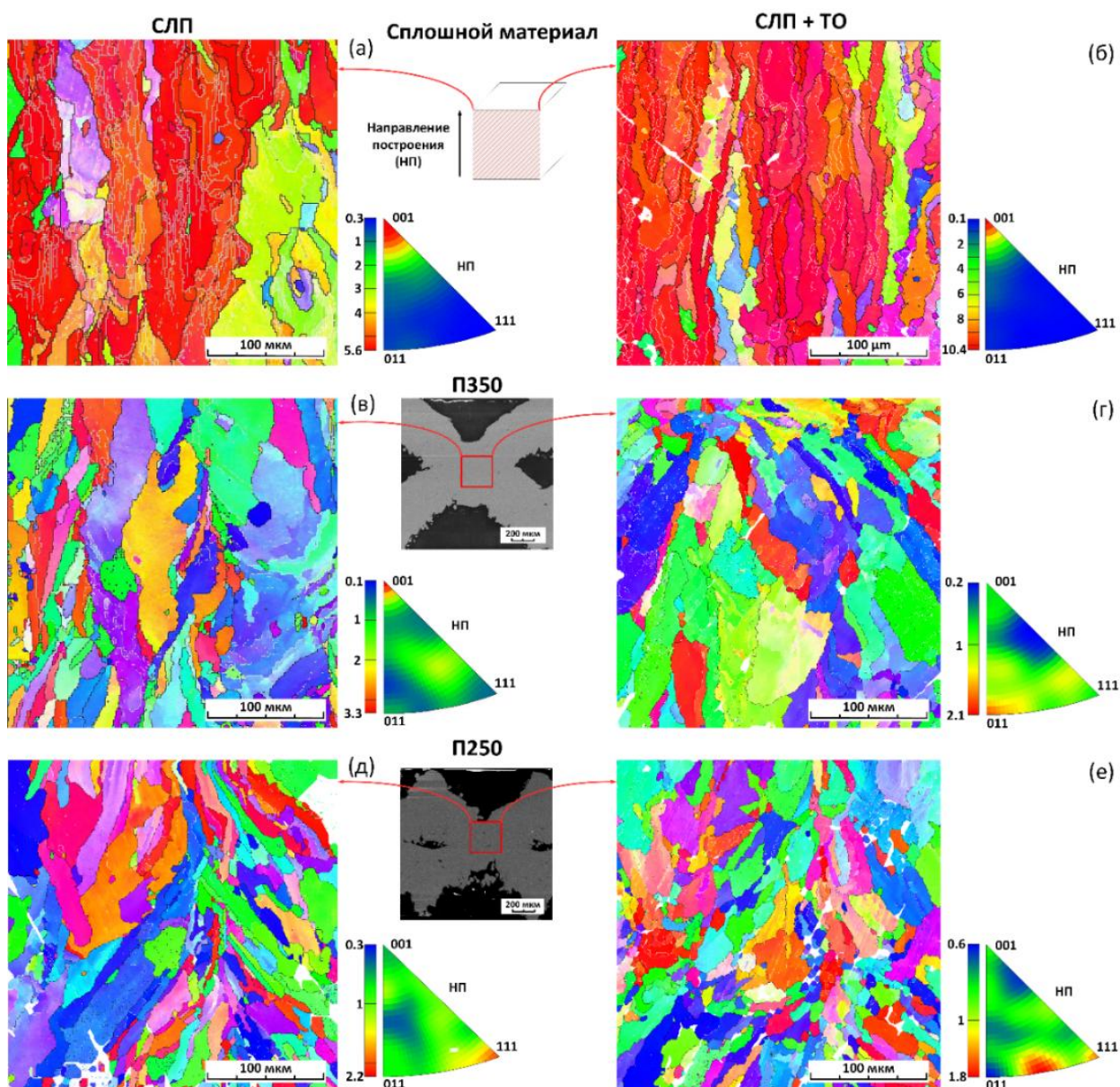


Рисунок 10 – Результаты EBSD анализа образцов сплошного материала, П340 и П250 без ТО (а, в, д) и после ТО (б, г, е)

Внутри сильно вытянутых в направлении построения зерен, сформированных в сплошном материале (рисунок 10а), наблюдается множество малоугловых границ (границ субзерен) с углом разориентировки менее  $15^\circ$ . Эти дефекты кристаллического строения сформированы повышенными микронапряжениями в результате быстрого охлаждения в

процессе СЛП. В пористом материале морфология зеренной микроструктуры отличается. Изменение траектории отвода тепла в соответствии с изменениями конструкции способствует локальному развитию направленной кристаллизации. В структуре наблюдаются зерна разнонаправленно вытянутые в направлении распространения перемычек структуры. Этот эффект более явно выражен в образце П250 (рисунок 10в), в котором 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 10в, д). Меньшее количество дефектов кристаллического строения, в частности субграниц, в сплаве возникает вследствие более медленного охлаждения тонких конструктивных элементов пористых материалов.

Ориентировка кристаллографической текстуры с очень сильным максимумом в направлении  $\langle 100 \rangle_{\beta}$  параллельно направлению построения соответствует стандартной и описанной ранее для сплошного материала из сплава Ti-Zr-Nb. В конструктивных 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 10б, г, е). 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.

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 (рисунок 11). Измерения твердости пористых образцов проводили в центре узлов перемычек (зоны съёмки EBSD).

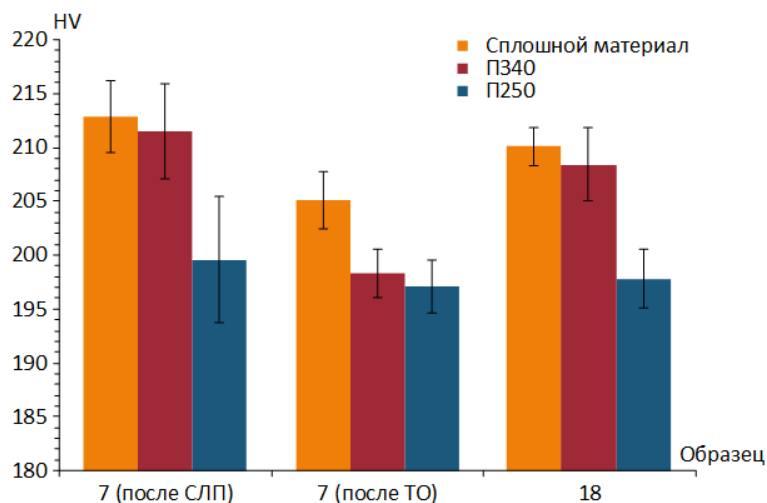


Рисунок 11 – Результаты измерения твердость для образцов сплошного материала, П340 и П250 изготовленный режимами 7 (после СЛП и после ТО) и 18

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 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 200-205 HV.

На горизонтальные и вертикальные сечения макроструктуры полученных методом микро-КТ образцов TZN-B, TZN-Г и TZN-Д-2-350, изготовленных режимом 7, был наложен контур STL-модели и обозначен красным цветом (рисунок 12а-в). На снимках видны перепады и налипший порошок в нижней части конструкционных 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. Образец В имеет неравномерное распределение дефектов вследствие случайного распределения элементов структуры. Визуально, макроструктура образца Г в наибольшей мере соответствует геометрии STL-модели.

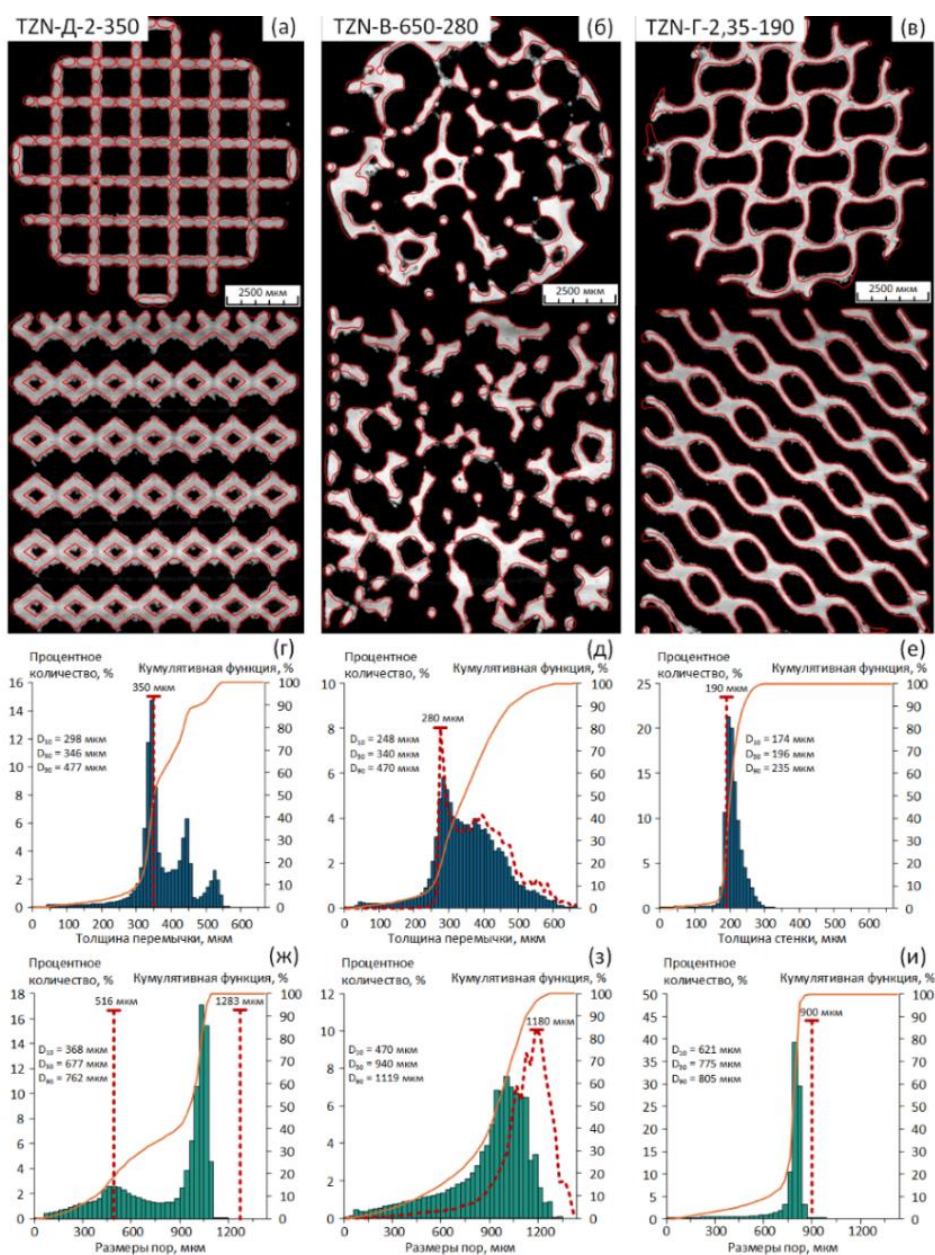


Рисунок 12 – Результаты микро-КТ цилиндрических образцов изготовленных режимом 7; образцы TZN-Д-2-350 (а, г, ж), TZN-В (б, д, з), TZN-Г (в, е, и); изображения вертикальных сечений (а, б, в); распределение размеров конструкционных элементов (г, д, е) и размеров конструкционных пор (ж, з, и)

Размеры конструкционных элементов образцов находятся в пределах погрешности, пик во всех случаях совпадает с заданным по STL-модели размером (рисунок 12г-е). Образец TZN-Д-2-350 демонстрирует тримодальное распределение размеров с тремя чётко просматриваемыми пиками. Размеры конструкционных пор, меньше заданных по модели (рисунок 12ж) вследствие переплавов и налипания порошка. Распределение размеров конструкционных элементов у образцов TZN-B, -Г унимодальное. Гистограмма распределения размеров конструкционных элементов TZN-B (рисунок 12д) 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. Размеры пор TZN-B также имеют колоколообразное распределение (рисунок 12з). 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 12е). Распределение размеров пор при этом, также имеет явный острый пик ( $\approx 38\%$ ), отклонение от заданного размера  $\approx 100$  мкм (рисунок 12и).

Структура типа Г отличается от структур типа Д и В меньшими отклонениями от заданных STL-моделью размеров. Это подтверждает, что плавность геометрии ТПМП структур делает их потенциально более перспективными с технологической стороны для изготовления методом СЛП. Точность изготовления при помощи режима 7 значительно выше, по сравнению с опорным режимом (таблица 4). Образцы, изготовленные опорным режимом, имеют более высокую  $P_d$  и сильное отклонение от заданной  $P_k$ . Наиболее сильное отклонение конструкционной пористости  $P_{k-КТ} \approx 31\%$  имеет образец со структурой Д. При этом его  $P_{d-КТ} \approx 1,49\%$ , что превышает допустимое значение.

Таблица 4 – Конструкционная и дефектная пористость образцов, полученных при помощи опорного режима и режима 7

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-B (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-B (7)	75,8	74,6	73,6	0,14
TZN-Г (7)	76,4	76,4	75,7	0,06

Среди образцов изготовленных режимом 7 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) 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-B составляет  $\approx 2\%$ . Вероятно, эта разница связана с технологически более оптимальной для процесса СЛП ориентацией перемычек структуры типа В 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. Дефектная пористость всех образцов не превышает 0,2 %.

В пятой главе описаны исследования механических и функциональных свойств пористого материала из сплава Ti-Zr-Nb.

Участки, характеризующие протекающее в сплаве обратимое мартенситное превращение под напряжением (выделены зеленым на рисунке 13а), выявляются на

диаграммах деформации 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.

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  $P_k$  (рисунок 13в, г). Механические свойства пористого материала из Ti-Zr-Nb типа В как по прочности, так и по жесткости соответствуют линейной зависимости от  $P_k$ . 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.

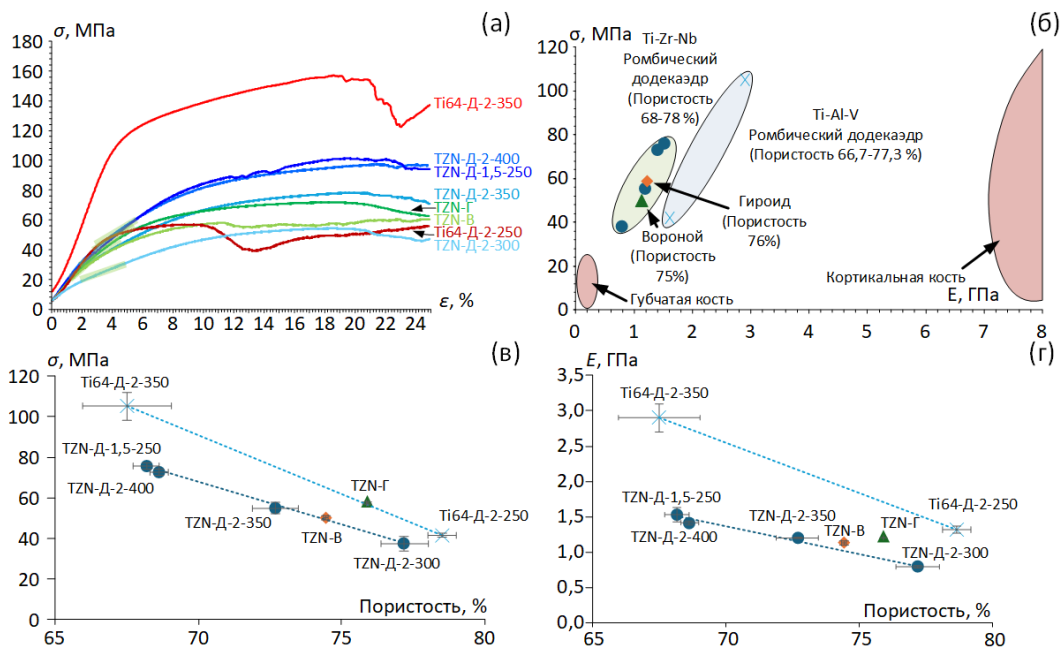


Рисунок 13 – Диаграммы деформации пористого материала из сплавов Ti-Zr-Nb и Ti-Al-V (а), сравнение механических свойств пористых материалов из сплава Ti-Zr-Nb с аналогичными структурами из сплава Ti-Al-V и костной тканью человека (б) зависимость предела текучести (в) и модуля Юнга (г) от пористости образцов из сплавов Ti-Zr-Nb и Ti-Al-V [7-9]

Пористый материал на основе листового гироида проявляет наиболее благоприятное соотношение  $P_k$  и прочности среди исследованных пористых материалов из Ti-Zr-Nb ( $\sigma_d$  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 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.

Наблюдается общее снижение предела текучести с уменьшением модуля упругости, что соответствует закономерностям механики пористых материалов (рисунок 13б). 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  $\Pi_k$ . 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.

На рисунке 14 представлены кривые Веллера демонстрирующие зависимости количество циклов до разрушения от усталостной прочности ( $\sigma_{уст}$ ) (рисунок 14а), от отношения  $\sigma_{уст}$  к дислокационному пределу текучести ( $\sigma_d$ ) для Ti-Zr-Nb и отношения  $\sigma_{уст}$  к условному пределу текучести ( $\sigma_{0,2}$ ) для Ti-Al-V (рисунок 14б), от отношения  $\sigma_{уст}$  к фазовому пределу текучести ( $\sigma_\phi$ ) для Ti-Zr-Nb и отношения  $\sigma_{уст}$  к  $\sigma_{0,2}$  для Ti-Al-V (рисунок 14в).

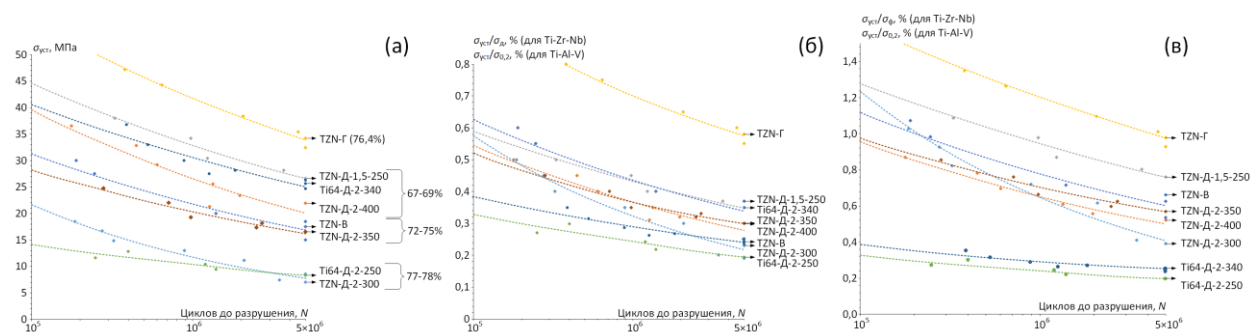


Рисунок 14 – Кривые Веллера для максимального напряжения (а) и нормализованного по  $\sigma_d$  (б) и  $\sigma_\phi$  (в) напряжения (по  $\sigma_{0,2}$  для Ti-Al-V)

Образец TZN-Г демонстрирует самую высокую усталостную стойкость, среди всех испытанных образцов (рисунок 14а). Остальные образцы можно разделить на несколько групп по  $\sigma_{уст}$  в зависимости от  $\Pi_k$  67–69 %, 72–75 % и 77–78 %. Таким образом, можно предположить, что  $\Pi_k$  является параметром, определяющим  $\sigma_{уст}$  независимо от материала и особенностей архитектуры, в случае если в ней преобладает изгиб. Уменьшение пористости достигается за счёт уменьшения поперечного сечения перемычек структуры, так уменьшение размеров перемычки с 400 мкм до 300 мкм приводит к заметному снижению усталостной прочности (с  $\sim 25$  МПа до  $\sim 8$  МПа).

Анализ результатов усталостных испытаний по нормированным координатам для сплава Ti-Zr-Nb требует отдельного рассмотрения в связи с наличием двух характерных уровней текучести –  $\sigma_\phi$  и  $\sigma_d$ . Результаты, нормированные по пределу текучести ( $\sigma_d$  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 ( $\sim 0,6$ ), тогда как для остальных типов структур из двух сплавов этот показатель находится в диапазоне  $\sim 0,2$ – $0,35$  (рисунок 14б). Нормирование по фазовому пределу текучести (рисунок 14в), выявляет значительное преимущество пористых материалов из сплава Ti-Zr-Nb: показатель возрастает до 0,5 и выше. При этом для образца TZN-Г отношение  $\sigma_{уст}/\sigma_\phi$  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 15) 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.

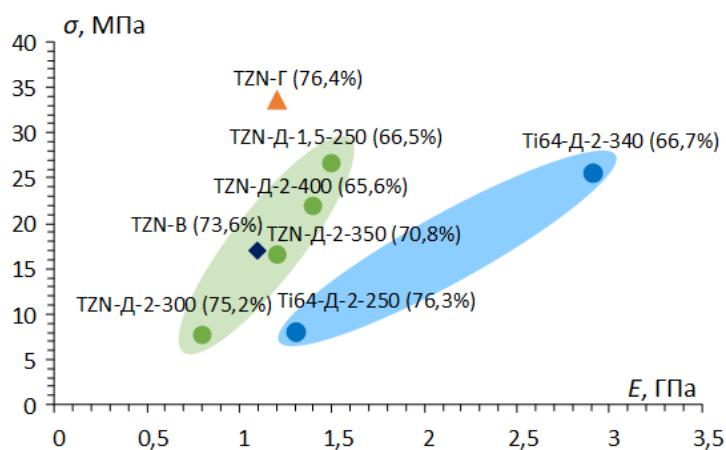


Рисунок 15 – Соотношение усталостной прочности и модуля Юнга для сплавов Ti-Zr-Nb и Ti-Al-V

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.

Наиболее благоприятное сочетание механических характеристик достигается для архитектуры на основе ТППП, в частности структуры типа Г. Вероятно, это связано с более эффективными путями передачи нагрузки и снижением локальных концентраций напряжений.

По результатам работы разработаны рекомендации по выбору режимов СЛП и ТО, которые были практически реализованы на производственной площадке компании ООО «Конмет» для изготовления экспериментальных образцов и прототипов кейджей для замещения межпозвонковых дисков шейного отдела позвоночника из сплава Ti-Zr-Nb (рисунок 16а). Прототипы кейджей прошли полный цикл технологических операций на производстве (рисунок 16б): ТО в вакууме с ускоренным охлаждением при помощи нагнетания инертного газа, электроэрозионную (отрезание детали от платформы), фрезерную с ЧПУ, слесарную, дробеструйную, пескоструйную, гидроструйную, травление, промывку и контроль.

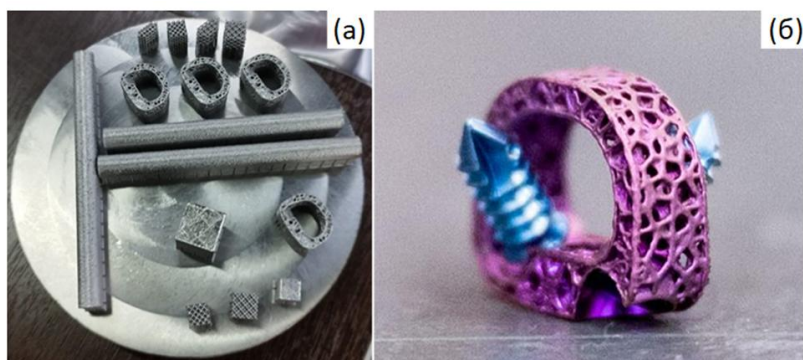


Рисунок 16 – Прототипы позвоночных кейджей и экспериментальные образцы на платформе после СЛП (а), позвоночный кейдж, прошедший полный цикл технологических операций (б)

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.

## Выводы

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 700–1000 мм/с, мощность лазера 45–75 Вт, при сохранении приведённых параметров объёмной скорости построения  $BR = 3,02\text{--}4,32 \text{ см}^3/\text{ч}$ , объёмной плотности энергии  $VED = 50\text{--}72 \text{ Дж}/\text{мм}^3$  и линейной плотности энергии  $LED = 0,06\text{--}0,09 \text{ Дж}/\text{мм}$ ), 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  $\beta$ -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  $\beta$ -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 ( $\sigma_\phi$ ) (обусловленный протеканием обратимого мартенситного превращения под нагрузкой) и дислокационный ( $\sigma_\delta$ ) пределы текучести. Рассчитанные по кривым деформации прочностные характеристики закономерно увеличиваются с уменьшением общей пористости от 78 до 68 %:  $\sigma_\phi$  от 17 до 35 МПа,  $\sigma_\delta$  от 35 до 70 МПа и  $\sigma_s$  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 ( $\sigma_{уст}/\sigma_0 = 0,23\text{--}0,58$ ,  $\sigma_{уст}/\sigma_{\phi} = 0,37\text{--}0,98$ ) значениях при усталостной долговечности  $5 \times 10^6$  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 "лиственной 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 "лиственной гироид" обеспечивает наиболее благоприятное сочетание предела текучести ( $\sigma_{\phi} \approx 35$  МПа,  $\sigma_{д} \approx 59$  МПа), предела прочности ( $\sigma_{в} \approx 72$  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 межпозвоноковых 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 публикаций по диссертационной работе

1. **В.Д. Лезин**, А.И. Творогов, С.В. Чернышихин, В.А. Шереметьев. Влияние режимов селективного лазерного плавления на особенности формирования ванн расплава и дефектную пористость ячеистых структур из сплава Ti-Zr-Nb медицинского назначения // *Материаловедение*. – 2025. – № 11. – С. 3-14.

2. 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>.

3. Sheremetyev, V., Konopatsky, A., Teplyakova, T., Lezin, V., Lukashevich, K., Derkach, M., Kostyleva, A., Koudan, E., Permyakova, E., Iakimova, T., Boychenko, O., Klyachko, N., Shtansky, D., Prokoshkin, S., & Brailovski, V. (2024). Surface modification of the Laser Powder Bed-fused Ti-Zr-Nb Scaffolds by dynamic chemical etching and Ag nanoparticles decoration. *Biomaterials Advances*, 161, 213882. <https://doi.org/10.1016/j.bioadv.2024.213882>

4. Шереметьев В.А., **Лезин В.Д.**, Козик М.В., Молчанов С.А. Совершенствование режима селективного лазерного плавления для изготовления пористых структур из сплава Ti-6Al-4V медицинского назначения. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2023;(4):35-47.

5. 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, В. Д. Лезин, А. Ю. Крейцберг, А.С. Конопацкий, В. Браиловский // *Материаловедение*. – 2022. – № 11. – С. 9-19. – DOI 10.31044/1684-579X-2022-0-11-9-19.

Sheremetyev, V. A., Tsaturyants, M. S., Dubinskiy, S. M., Lezin, V. D., Kreitchberg, A. Y., Konopatsky, A. S., & Brailovski, V. (2023). Effect of Heat Treatment on Structure and Properties of Ti-Zr-Nb Alloy for Medical Application Produced by Selective Laser Melting. *Inorganic Materials: Applied Research*, 14(4), 987–996. <https://doi.org/10.1134/S2075113323040330>

## Патенты

1. Патент №2840523 (RU) Шереметьев В.А. (RU), Лукашевич К.Е. (RU), Лезин В.Д. (RU), Прокошкин С.Д. (RU), Браиловский В.И. (RU) «Способ получения индивидуальных изделий из сплава системы Ti-Zr-Nb с памятью формы и низким модулем при помощи селективного лазерного плавления». Дата начала отсчета срока действия патента: 20.09.2024. Опубликовано: 26.05.2025 Бюл. № 15.

2. 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.

## Цитируемая литература

1. 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, *Materials Letters*, 2025, 138872, ISSN 0167-577X, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2025.138872>.

2. Шереметьев В.А., **Лезин В.Д.**, Козик М.В., Молчанов С.А. Совершенствование режима селективного лазерного плавления для изготовления пористых структур из сплава Ti-6Al-4V медицинского назначения. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2023;(4):35-47.

3. V. Brailovski, V. Kalinicheva, M. Letenneur, K. Lukashevich, V. Sheremetyev, and S. Prokoshkin, Control of density and grain structure of a laser powder bed-fused superelastic Ti-18Zr-14Nb alloy: Simulation-driven process mapping, *Metals*, vol. 10 (2020), no. 12, pp. 1–15.

4. 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>.

5. 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.

6. **В.Д. Лезин**, А.И. Творогов, С.В. Чернышихин, В.А. Шереметьев. Влияние режимов селективного лазерного плавления на особенности формирования ванн расплава и дефектную пористость ячеистых структур из сплава Ti-Zr-Nb медицинского назначения // Материаловедение. – 2025. – № 11. – С. 3-14

7. 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>.

8. 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>.

9. 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>.