

Шереметьев Вадим Алексеевич^{1*}, Лезин Вячеслав Дмитриевич¹, Творогов Артем Иванович¹, Лукашевич Константин Евгеньевич¹, Прокошкин Сергей Дмитриевич¹

¹НИТУ МИСИС, г. Москва, Россия

*sheremetyev@misis.ru

СПЛОШНЫЕ И ПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СВЕРХУПРУГИХ СПЛАВОВ Ti-Zr-Nb, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО ПЛАВЛЕНИЯ, ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ОРТОПЕДИЧЕСКИХ ИМПЛАНТАТОВ

В работе представлены результаты цикла исследований, направленных на разработку основ получения и обработки сплошных и пористых материалов из сверхупругих сплавов Ti-Zr-Nb с применением методов селективного лазерного плавления (СЛП), термической обработки и динамического химического протравливания для изготовления персонализируемых ортопедических имплантатов. Экспериментально подтверждена необходимость корректировки исходного химического состава для получения высокого комплекса механических и функциональных свойств сплава Ti-Zr-Nb после СЛП при температуре эксплуатации. Разработаны режимы СЛП, термической обработки и динамического химического протравливания, обеспечивающие повышение свойств сплошных и пористых материалов из сверхупругих сплавов Ti-Zr-Nb.

Ключевые слова: сверхупругий сплав Ti-Zr-Nb, селективное лазерное плавление, термическая обработка, динамическое химическое протравливание, пористые материалы, макроструктура, механические свойства.

Sheremetyev Vadim A., Lezin Vyacheslav D., Tvorogov Artem I., Lukashevich Konstantin E., Prokoshkin Sergey D.

BULK AND POROUS MATERIALS BASED ON SUPERELASTIC Ti-Zr-Nb ALLOYS, OBTAINED BY SELECTIVE LASER MELTING, FOR THE MANUFACTURE OF ORTHOPEDIC IMPLANTS

The work presents the results of a series of studies aimed at developing the foundations for obtaining and processing solid and porous materials from superelastic Ti-Zr-Nb alloys using selective laser melting (SLM), heat treatment, and dynamic chemical etching methods for the manufacture of personalized orthopedic implants. The need for adjusting the initial chemical composition to obtain a high complex of mechanical and functional properties of the Ti-Zr-Nb alloy after SLM at the operating temperature has been experimentally confirmed. SLM, heat treatment, and dynamic chemical etching modes have been developed to

improve the properties of solid and porous materials made from superelastic Ti-Zr-Nb alloys.

Keywords: superelastic Ti-Zr-Nb alloy, selective laser melting, heat treatment, dynamic chemical etching, porous materials, macrostructure, mechanical properties.

За последние два десятилетия разработан новый класс металлических биоматериалов на основе многокомпонентных метастабильных β -сплавов для ортопедических имплантатов. Эти сплавы состоят исключительно из биосовместимых/инертных элементов (Ti, Nb, Zr, Ta, Hf, Mo) и проявляют сверхупругое поведение при температуре человеческого тела. Ключевым преимуществом этих материалов является их низкий модуль Юнга (40-60 ГПа), близкий к модулю Юнга костной ткани (1-30 ГПа), что снижает риск резорбции кости из-за эффекта "экранирования напряжений". Наиболее перспективны сплавы с памятью формы (СПФ) системы Ti-Zr-Nb, обеспечивающие высокую обратимую деформацию при температуре тела [1]. В данном исследовании объектом исследования является Ti-18Zr-15Nb (в ат. %), обладающий теоретическим ресурсом обратимой деформации около 6%.

Развитие аддитивных технологий открыло новые возможности для создания персонализируемых имплантатов и пористых материалов с улучшенной биомеханической совместимостью. Технология селективного лазерного плавления (СЛП), обеспечивающая высокую точность сложной геометрии изделий, получила наиболее широкое распространение при изготовлении индивидуальных ортопедических имплантатов из стандартизированных титановых сплавов. Применение нового сплава для изготовления изделий с высоким комплексом свойств методом СЛП требует последовательного решения следующих задач: получение качественного порошкового материала, разработка режимов СЛП, определение режимов термической обработки (ТО) и обработки поверхности. При создании пористых материалов необходимо имитировать структуру и свойства костной ткани путем достижения оптимального баланса между жесткостью, прочностью и способностью к остеоинтеграции. К нерешенной на данный момент проблеме следует отнести обработку развитой внутренней поверхности таких материалов с множеством частично приплавленных частиц порошка, являющихся дефектами. Решению указанных проблем применительно к СПФ Ti-18Zr-15Nb получаемому методом СЛП посвящена настоящая работа.

Для получения порошкового материала слитки сплава Ti-Zr-Nb были «атомизированы» с использованием технологии индукционной плавки электрода с распылением газом. Далее порошок был классифицирован для выделения фракции 10-50 мкм. Для получения образцов методом СЛП использовали лазерную установку «TruePrint 1000» (TRUMPF, Германия), оснащенную волоконным иттербиевым лазером мощностью 200 Вт (диаметр пятна 30 мкм) и расположенную на производственной площадке ООО «КОНМЕТ». Разработку режимов СЛП осуществляли с применением

комбинированного подхода, включающего численное моделирование и экспериментальную проверку относительной плотности материала. Разработаны карты режимов СЛП сплава Ti-Zr-Nb, позволяющие прогнозировать относительную плотность получаемого материала и морфологию зеренной структуры. Расхождения между экспериментально измеренными и численно рассчитанными значениями не превышают 2% для плотности материала и 16% для среднего размера зерна [2].

Экспериментально показано, что повышение объемной плотности энергии при СЛП приводит к уменьшению содержания титана (до 3,0 ат. %) в сплаве и увеличению содержания кислорода (до 0,025 масс. %) и азота (до 0,012 масс. %) по сравнению с составом слитка. Параметры режима СЛП в диапазонах объемной плотности энергии 50–72 Дж·мм⁻³ и скорости построения 7–9,4 см³·ч⁻¹ позволяют получать сплошной материал с относительной плотностью более 99,5 %. Снижение плотности энергии и повышение скорости построения при СЛП способствует формированию более мелкозернистой и равноосной микроструктуры β -фазы в вертикальной по отношению к направлению построения плоскости образца (размер зерна d_{xz} варьируется от 200 до 50 мкм, а соотношение размеров зерна - от 4 до 2) [2].

Термическая обработка (ТО) сплава Ti-Zr-Nb после СЛП при температуре 550 °С (15–30 мин) приводит к повышению пластичности, снижению пределов прочности на 10–25 МПа и текучести на 75–135 МПа. После такой ТО повышается величина максимальной сверхупругой обратимой деформации при комнатной температуре (с 0,2 % после СЛП до 0,8 % после отжига). Циклические испытания при температуре -50 °С выявили положительное влияние ТО на особенности сверхупругого поведения сплава Ti-Zr-Nb после СЛП, показывающее значительное совершенствование сверхупругого поведения и увеличение сверхупругой обратимой деформации ($\varepsilon_r^{SE}{}_{max}=2,7\%$). Такое изменение сверхупругого поведения связано со значительным понижением температуры M_s , вызванным изменением химического состава сплава в процессе распыления электрода и СЛП – увеличением содержания легирующих элементов. Отжиг при 550 °С (30 минут) после СЛП способствует реализации в сплаве Ti-Zr-Nb наиболее высокого комплекса механических и функциональных свойств [3].

Проблема получения требуемого химического состава СПФ Ti-Zr-Nb методом СЛП с точки зрения реализации сверхупругости при температуре эксплуатации может быть решена путём корректировки химического состава слитка, в котором изменение состава в процессе распыления и СЛП будет скомпенсировано путём повышения концентрации Ti. В результате корректировки состава слитка (повышение содержания Ti на 2,5 ат. %, снижение содержания Zr на 1 ат.% и Nb на 1,5 ат.%) экспериментально показано формирование требуемого химического состава сплава после СЛП. Результаты исследования механического поведения сплава после СЛП и ТО подтвердили эффективность такой корректировки, обеспечившей высокий комплекс функциональных свойств: предела прочности ($\sigma_s=725$ МПа), модуля

Юнга ($E=53$ ГПа), относительного удлинения до разрушения ($\delta=16,5$ %) и сверхупругой обратимой деформации ($\varepsilon_r^{se_{max}}=2,6$ %).

Для исследования механического поведения и влияния метода обработки поверхности разработаны модели пористых структур на основе ячейки ромбического додекаэдра. Геометрические параметры пористых структур выбраны в соответствии с требованиями к пористым материалам, обеспечивающим наиболее благоприятные условия для остеоинтеграции. Далее методом СЛП по моделям были изготовлены образцы пористых материалов цилиндрической формы из сплава Ti-Zr-Nb и стандартизированного медицинского сплава Ti-6Al-4V. После изготовления пористые образцы были подвергнуты термической обработке. Для обработки поверхности применен метод динамического химического протравливания (ДХП), заключающийся в попеременном пропускании через образец воды и раствора кислот $1\text{HF}:3\text{HNO}_3:24\text{H}_2\text{O}_2$. После реализации различных режимов ДХП был определен оптимальный, обеспечивающий удаление всех частиц порошка с внутренней поверхности и способствующий минимальному изменению геометрии пористой структуры [4].

Анализ макроструктуры образцов показал увеличение пористости в результате применения ДХП на 6% при уменьшении толщины тонких элементов внутренней архитектуры (перемычек) на 40-80 мкм для образцов из двух сплавов с пористостью 63-69%. По результатам статических испытаний на сжатие установлено, что все пористые образцы проявляют низкий модуль Юнга (2-3 ГПа), сопоставимый с модулем упругости костной ткани. При этом, модуль Юнга пористых материалов из сплава Ti-Zr-Nb систематически ниже на 0,5–0,8 ГПа, а ДХП не приводит к изменению жесткости пористого материала. Показано, что ДХП способствует повышению удельной прочности пористых материалов из титановых сплавов обеспечивая при этом достаточно высокий предел текучести (не менее 110 МПа). Результаты усталостных испытаний на сжатие с контролируемой нагрузкой показали значительное повышение усталостной прочности и долговечности пористых материалов после ДХП.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда № 21-73-10299, <https://rscf.ru/project/22-79-10299/>.

REFERENCES

1. Kim K. M. Effect of Zr Content on Phase Stability, Deformation Behavior, and Young's Modulus in Ti-Nb-Zr Alloys / K.M. Kim, H.Y. Kim, S. Miyazaki // Materials. 2020. V. 13. P. 476. <https://doi.org/10.3390/met10091139>.
2. V. Brailovski. Control of Density and Grain Structure of a Laser Powder Bed-Fused Superelastic Ti-18Zr-14Nb Alloy: Simulation-Driven Process Mapping. / V. Brailovski et. al. // Metals. 2020. V. 10. P. 1697. <https://doi.org/10.3390/met10121697>.
3. V.A. Sheremetyev. Effect of Heat Treatment on Structure and Properties of Ti-Zr-Nb Alloy for Medical Application Produced by Selective Laser Melting / V.A.

Sheremetyev et. al. // Inorganic Materials: Applied Research 2023. V. 14(4) P. 987 – 996. <https://doi.org/10.1134/S2075113323040330>.

4. V. Sheremetyev. Surface modification of the laser powder bed-fused Ti-Zr-Nb scaffolds by dynamic chemical etching and Ag nanoparticles decoration / V.A. Sheremetyev et. al. // Biomaterials Advances. V. 2024. V. 161 P. 213882. <https://doi.org/10.1016/j.bioadv.2024.213882>.