

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Инженерная школа новых производственных технологий

Отделение материаловедения

Направление подготовки: 22. 04. 01 «Материаловедение и технологии материалов»

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Формирование структуры сплава Ti-Nb-Zr методом 3D печати

УДК 004.356.2:004.925.84:669.295.017.16

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ6Д	Регулярный Виктор Дмитриевич		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент отделения материаловедения	Мартюшев Никита Владимирович	К.т.н.		

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент отделения СГН	Петухов Олег Николаевич	К.э.н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент	Раденков Тимофей Александрович			

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент отделения материаловедения	Мартюшев Никита Владимирович	К.т.н.		

Томск – 2018 г.

Планируемые результаты обучения по ООП 22.04.01

Код результата	Результат обучения
P1	Осуществлять сбор, анализ и обобщение научно-технической информации в области материаловедения и технологии материалов с использованием современных информационно-коммуникационных технологий, глобальных информационных ресурсов
P2	Работать с патентным законодательством и авторским правом при подготовке документов к патентованию и оформлению ноу-хау
P3	Выполнять маркетинговые исследования и анализировать технологический процесс как объекта управления, разрабатывать технико-экономическое обоснование инновационных решений в профессиональной деятельности
P4	Руководить коллективом в сфере своей профессиональной деятельности, толерантно воспринимая социальные, этнические, конфессиональные и культурные различия
P5	Внедрять в производство технологии получения керамических, металлических материалов и изделий, в том числе наноматериалов, быть готовым к профессиональной эксплуатации современного оборудования и приборов, позволяющих получать и диагностировать материалы и изделия различного назначения.
P6	Разрабатывать новые и модернизировать существующие технологии получения керамических, металлических материалов и изделий, в том числе наноматериалов
P7	Внедрять системы управления качеством продукции в области материаловедения, эксплуатировать оборудование, позволяющее диагностировать материалы и изделия из них, в том числе наноматериалы
P8	Действовать в нестандартных ситуациях, нести социальную и этическую ответственность за принятые решения, выбирать наиболее рациональные способы защиты и порядка в действиях малого коллектива в чрезвычайных ситуациях
P9	Общаться в устной и письменной формах на государственном языке РФ и иностранном языке для решения задач профессиональной деятельности, подготавливать и представлять презентации планов и результатов собственной и командной деятельности, формировать и отстаивать собственные суждения и научные позиции
P10	Самостоятельно осваивать новые методы исследования, изменять научный, научно-педагогический и производственный профиль своей профессиональной деятельности
P11	Применять принципы рационального использования природных ресурсов, основные положения и методы социальные, гуманитарные и экономические подходы при решении профессиональных задач с учетом последствий для общества, экономики и экологии.
P12	Использовать основные категории и понятия общего и производственного менеджмента в профессиональной деятельности

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Инженерная школа новых производственных технологий

Отделение материаловедения

Направление подготовки: 22.04.01 *Материаловедение и технологии материалов*

УТВЕРЖДАЮ:

Руководитель ООП

Н.В. Мартюшев

(Подпись) (Дата)

ЗАДАНИЕ

на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

Магистерской диссертации

(бакалаврской работы, дипломного проекта/работы, магистерской диссертации)

Студенту:

Группа	ФИО
4БМ6Д	Регулярный Виктор Дмитриевич

Тема работы:

Формирование структуры сплава Ti-Nb-Zr методом 3D печати

Утверждена приказом директора ИШ НПТ

Приказ № _____ от _____

Срок сдачи студентом выполненной работы:

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе

(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).

1. Технология селективного лазерного сплавления на установки «Луч 500».
2. Подготовка, печать и анализ порошка системы Ti-Nb-Zr методом селективного лазерного сплавления

<p>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</p> <p><i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</i></p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. Аналитический обзор данных по применению метода SLM технологии и применение низкомодульных сплавов на основе Ti 2. .Постановка цели и задач исследования. 3. Методы исследования. 4. Экспериментальные исследования печати порошка системы Ti-Nb-Zr методом селективного лазерного сплавления 5. Выводы о проделанной работе..
<p>Перечень графического материала <i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i></p>	<p>Демонстрационный материал (презентация в MS Power Point);</p>

<p>Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы <i>(с указанием разделов)</i></p>	
<p>Раздел</p>	<p>Консультант</p>
<p><i>Литературный обзор и исследовательская часть</i></p>	<p>Мартюшев Н.В. доцент отделения материаловедения <i>НИ ТПУ</i></p>
<p><i>Технологическая часть</i></p>	<p>Мартюшев Н.В. доцент отделения материаловедения <i>НИ ТПУ</i></p>
<p><i>Финансовый менеджмент...</i></p>	<p>Петухов О.Н, доцент, <i>НИ ТПУ</i></p>
<p><i>Социальная ответственность</i></p>	<p>Раденков Т.А, ассистент, <i>НИ ТПУ</i></p>
<p><i>Иностранный язык</i></p>	<p>Ажель Ю.П, старший преподаватель, <i>НИ ТПУ</i></p>
<p>Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:</p>	
<p>Введение (<i>Introduction</i>)</p>	
<p>Объект и методы исследований (<i>Object and methods of research</i>)</p>	
<p>Выводы о проделанной работе (<i>Conclusions about the work done</i>)</p>	

<p>Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику</p>	
--	--

Задание выдал руководитель:

<p>Должность</p>	<p>ФИО</p>	<p>Ученая степень, звание</p>	<p>Подпись</p>	<p>Дата</p>
<p>Доцент отделения материаловедения</p>	<p>Мартюшев Н.В</p>	<p>к.т.н</p>		

Задание принял к исполнению студент:

<p>Группа</p>	<p>ФИО</p>	<p>Подпись</p>	<p>Дата</p>
<p>4БМ6Д</p>	<p>Регулярный Виктор Дмитриевич</p>		

Обозначения и сокращения

SLM- селективное лазерное сплавление

МА - механическая активация порошка.

РЭМ - растровая электронная микроскопия

РСА - рентгеноструктурный анализ

ПМ - порошковая металлургия

НДН процесс – метод гидрирования-дегидрирования

B_0 - показатель прочности ковалентной связи

M_d - металлический доорбитальный энергетический уровень

ОЦК – объёмно – центрированная кубическая

СЭМ- сканирующая электронная микроскопия

Нормативные ссылки

1. СТО ТПУ 1.5.01-2014 Стандарт организации ТПУ
2. ГОСТ Р 6.30-2003 Унифицированные системы документации. Унифицированные системы организационно-распорядительной документации. Требования к оформлению документов
3. ГОСТ Р 7.0.5-2008 Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Библиографическая ссылка. Общие требования и правила составления
4. ГОСТ 2.105-95 Единая система конструкторской документации. Общие требования к текстовым документам

Реферат

Выпускная квалификационная работа 95 с., 31 рис., 12 табл., 47 источников.

Ключевые слова: аддитивные технологии, селективное лазерное сплавление, сплав системы Ti-Nb-Zr, микроструктура, порошок системы Ti-Nb-Zr.

Объектом исследования являются технология сплавления металлических порошков системы Ti-Nb-Zr методом селективного лазерного сплавления .

Цель работы – Формирование структуры сплава Ti-Nb-Zr методом 3D печати

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

- Активация порошка с целью измельчения
- Печать образцов методом SLM
- Рентгеноструктурный анализ
- Анализ растровой электронной микроскопии

Степень внедрения: выполнен эксперимент

Область применения: сплав системы Ti-Nb-Zr, а так же метод SLM печати широко используется в медицине

Экономическая эффективность/значимость работы полученные результаты по сплавлению образцов будут использованы в качестве основы для продолжения развития данной тематики. Сырье используемое в данной работе поможет в 2 – 3 раза снизить цену изготавливаемого изделия.

В будущем планируется внедрение порошка полученного плазмохимическим методом в массовое производство деталей для имплантирования.

Оглавление

<u>Оглавление</u>		8
<u>Введение</u>		10
<u>Обзор литературы</u>		12
1	<u>Биоинертные сплавы на основе титана для медицины</u>	12
1.1	Двухфазная система Ti-Nb	15
1.2	Трехфазная система Ti-Nb-Zr	20
1.3	Факторы влияющие на модуль Юнга	25
1.4	Заключение.....	26
2	<u>Объект и методы исследования</u>	28
2.1	Выбор материала для исследований	28
2.2	Процесс измельчения и смешивания порошков системы Ti-Nb-Zr, в планетарной шаровой мельнице	29
2.3	Определение среднего размера частиц для порошка	32
2.4	Печать образцов методом SLM, на установке «ЛУЧ 500М»	33
2.5	Растровая электронная микроскопия образцов	38
2.6	Рентгеноструктурный анализ образцов	39
3	<u>Результаты проведенного исследования</u>	41
3.1	Рентгеноструктурный анализ	45
3.2	Процесс печати образцов	47
4	<u>Социальная ответственность</u>	48
4.1	Производственная безопасность	49
4.1.1	Анализ вредных и опасных факторов, которые может создать объект исследования.	49
4.1.2	Расчетная часть искусственного освещения в лаборатории	50
4.1.3	Анализ вредных и опасных факторов, которые могут возникнуть в лаборатории при проведении исследований.....	54
4.1.4	Обоснование мероприятий по защите исследователя от действия опасных и вредных факторов.....	57
4.2	Экологическая безопасность.....	60
4.2.1	Анализ влияния объекта исследования на окружающую среду	60
4.2.2	Анализ влияния процесса исследования на окружающую среду	61
4.2.3	Обоснование мероприятий по защите окружающей среды	61

4.3	Безопасность в чрезвычайных ситуациях	62
4.3.1	Анализ вероятных ЧС, которые может инициировать объект исследований	62
4.3.2	Анализ вероятных ЧС, которые могут возникнуть в лаборатории при проведении исследований.....	63
4.3.3	Обоснование мероприятий по предотвращению ЧС и разработка порядка действия в случае возникновения ЧС.....	63
4.4	Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности	65
4.4.1	Специальные (характерные для рабочей зоны исследователя) правовые нормы трудового законодательства.....	65
4.4.2	Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны исследователя	66
5	<u>Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережен</u>	67
5.1	<u>SWOT-анализ</u>	67
5.2	<u>Разработка графика проведения научного исследования</u>	70
5.3	<u>Диаграмма Исикавы</u>	74
Вывод о проделанной работе		75
Список используемых источников		77
Приложение А		83

Введение

В настоящее время около 70–80% имплантатов производится из металлов и сплавов. В хирургии титан широко используется, начиная с 1951 г., и является основным материалом для производства различных имплантатов, благодаря, формированию оксидного слоя на поверхности [1, 2]. Одним из перспективных технологий изготовления имплантатов и создания новых биоматериалов являются аддитивные технологии. В сравнении с традиционными технологиями они имеют ряд преимуществ, такие как:

- Экономия ресурсов. Готовые изделия создают с нуля, благодаря чему отходы производства сводятся к минимуму. В последствии этого, затраты на утилизацию отходов производства исключаются. К примеру, потери сырья на заготовках при использовании традиционных методов способны достигать до 85%.
- Ускоренный процесс производства. Сокращается цикл от начала разработки проекта, до создания готовых изделий дает высокую конкурентно способность. Компьютерное моделирование не требует длительных вычислений и многочисленных чертежей. Не смотря на это, скорость не ухудшает качество.
- Точность параметров. В сравнении с кованными и литьевыми изделиями, точность, а так же прочность изделий на 20-30 % выше.
- Мобильность. Размер оборудования в разы меньше чем у консервативных методов. Что упрощает его доставку.

Так же есть и минусы, такие как дефицит кадров, недостаток оборудования и материалов.

Данная технология в настоящее время расширяет свою сферу применения, наиболее перспективные направления она нашла в медицине, ракетостроении, а так же в военной структуре.

В последние годы в медицине стоит вопрос по созданию сплава, а так же разработки метода для воспроизводства имплантатов, так как уже

существующие традиционные сплавы отторгаются организмом из-за токсичности элементов, что затрудняет процесс имплантации и доставляет ряд проблем пациенту. Помимо токсичного воздействия, традиционные сплавы не имеют и механических свойств, близких с кортикальной костью. В перспективе на сегодняшний день идет разработка метода селективного лазерного сплавления титан-ниобиевого материала, а так же добавления в него циркония.

Обзор литературы

1 Биоинертные сплавы на основе титана для медицины.

В данной главе описаны биомедицинские материалы, а так же получение из них изделий методом SLM.

Основными материалами, используемыми для изготовления имплантатов и биомедицинского применения являются сплавы на основе Ti-Nb-Zr. Использование данных металлов в медицинских целях обусловлено их свойствами.

Титан обладает, прежде всего, биологической инертностью по отношению к организму человека, в доле с высокими механическими свойствами и антикоррозионной стойкостью, также титан и его сплавы обладают высокой усталостной прочностью при знакопеременных нагрузках, что имеет большое значение при изготовлении внутрикостных фиксаторов, наружных и внутренних протезов, которые постоянно подвергаются переменным нагрузкам. Титан - немагнитный материал с низкой электропроводностью, что играет важную роль, так как благодаря этому можно использовать физиотерапию для лечения больных, в организме которых находятся титановые конструкции. Все это делает титан весьма перспективным для широкого применения в медицине.

Ниобий является нетоксичным элементом и не вызывает какую-либо реакцию со стороны костной ткани, по сравнению с алюминием и ванадием, которые при длительной работе вызывают определенную проблему, связанную с выходом ионов алюминия и ванадия в организм человека, которые могут вызвать такие заболевания, как болезнь Альцгеймера, нейропатия и остеопороз [3]. Помимо интоксикации организма они имеют высокий модуль Юнга (Таблица 1). Помимо всего этого ниобий является β - стабилизатором [4, 5].

Цирконий в свою очередь является сплавом с уникальным сочетанием механических характеристик, включая низкий модуль упругости (Рисунок 1),

высоким биокоррозионным сопротивлением, отсутствием токсического воздействия и превосходной биосовместимостью [6, 7].

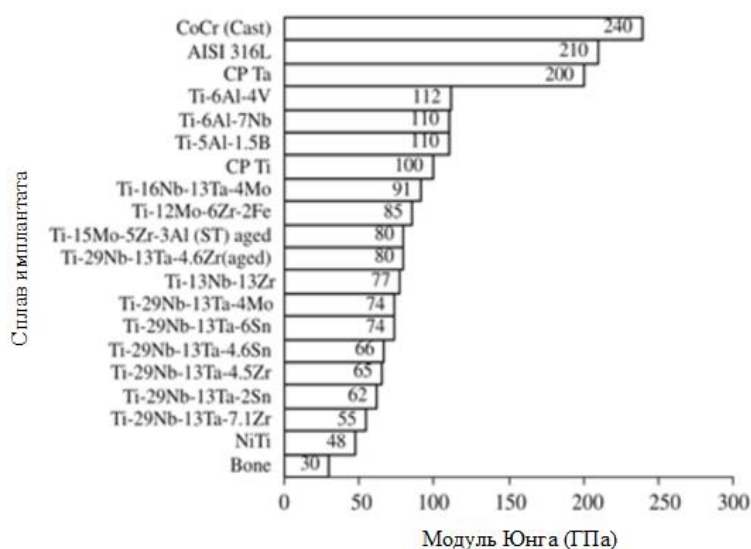


Рисунок 1 – Модули упругости сплавов, применяемых для изготовления имплантатов

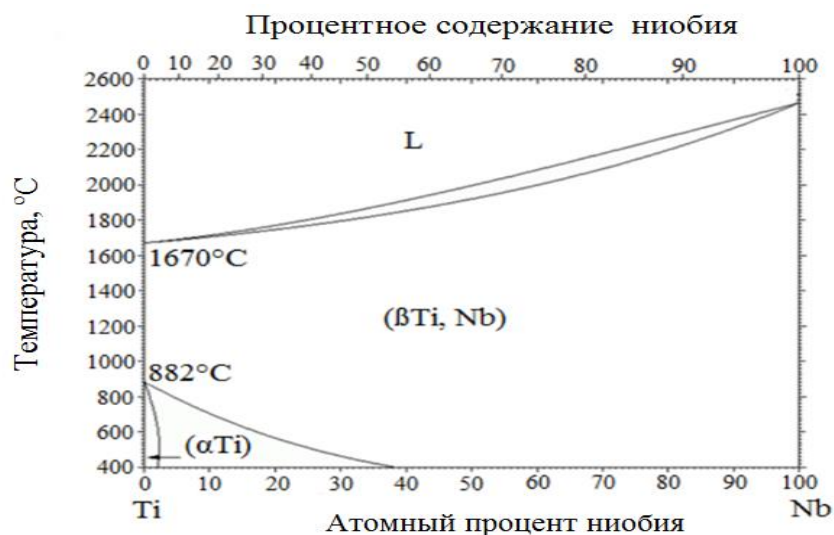


Рисунок 2 – Диаграмма состояния системы Ti-Nb

В наше время большое внимание уделяется исследованию механических свойств и структурно-фазовых превращений двухкомпонентных β - титановых сплавов, а именно системы Ti-Nb [8, 9]. Диаграмма равновесного состояния сплава Ti-Nb [10] (Рисунок 2). Процентное содержание ниобия в

титановом сплаве воздействует не только на его механические свойства, но и на микроструктуру, фазовый состав и коррозионное поведение.

Таблица 1 – Механические характеристики титановых сплавов для биомедицинских материалов[11]

Материал	Стандарт	Модуль упругости (ГПа)	Предел прочности (МПа)	Тип сплава
Технически чистый Ti (Grade 1–4)	ASTM 1341	100	240–550	α
Ti-6Al-4V ELI	ASTM F136	110	860–965	$\alpha+\beta$
Ti-6Al-7Nb	ASTM F1295	110	900–1050	$\alpha+\beta$
Ti-5Al-2.5Fe	–	110	1020	$\alpha+\beta$
Ti-13Nb-13Zr	ASTM F1713	79–84	973–1037	метаст. β
Ti-12Mo-6Zr-2Fe	ASTM F1813	74–85	1060–1100	β
Ti-35Nb-7Zr-5Ta	–	55	596	β
Ti-35Nb-7Zr-5Ta-0.4O	–	66	1010	β
Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr	–	65	911	β
Ti-15Mo-5Zr-3Al	–	82	–	β

Технически чистый титан имеет гексагональную кристаллическую решетку α - фазы с морфологией реечного типа. Кристаллическая структура и морфология сплавов Ti-Nb изменяется в зависимости от количества Nb. У сплавов, содержащих менее 15 мас.% Nb, в основном, преобладает гексагональная α' - фаза с игольчатой мартенситной структурой. Когда количество Nb составляет 17-25 мас.%, сплав содержит преимущественно орторомбическую α'' - фазу. При повышении содержания Nb до 25 - 30 мас.% начинает формироваться метастабильная β - фаза, а также обнаруживается небольшое количество гексагональной изотермической ω - фазы. С увеличением количества Nb более 30 мас.% сплав практически полностью

состоит из равноосной β - фазы с объемно-центрированной кубической кристаллической решеткой [11].

Помимо вышесказанного, модуль Юнга для ряда объемных сплавов Ti–Nb [6-10], закаленных до β - фазы, имеют два минимума при легировании титана ниобием в количестве – 15-25 и – 35-40 мас.% Nb (Рисунок 3, а, б). Содержание ниобия в сплаве в количестве 40 мас.% позволяет уменьшить модуль Юнга до (55–60 ГПа) и стабилизировать β - фазу с подавлением конкурирующих фаз ω и α' .

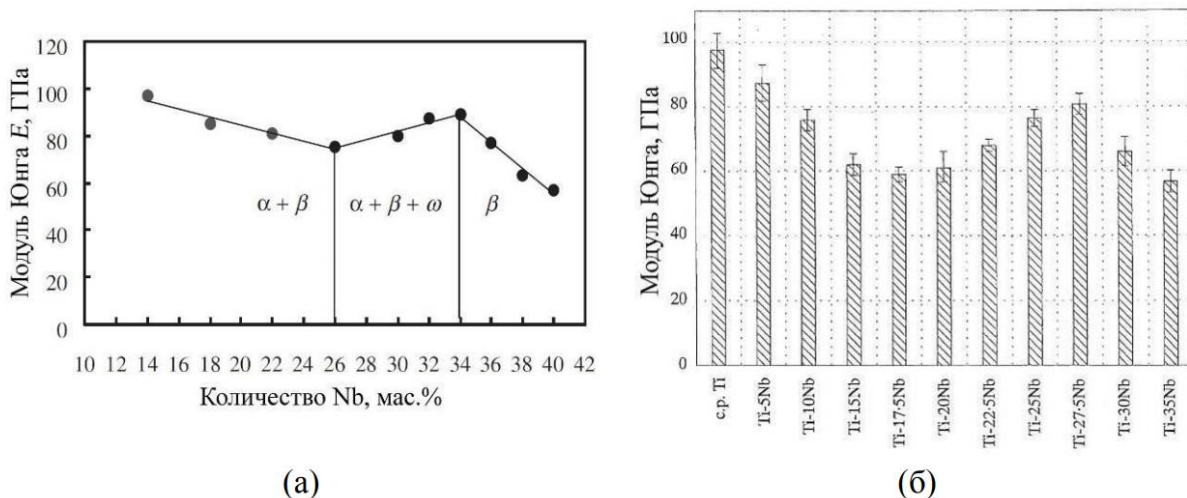


Рисунок 3 – Значения модули Юнга для сплавов Ti-Nb, определенные по результатам испытаний: (а) – на растяжение и (б) – на изгиб

Исходя из вышеизложенного, этот метод позволяет индивидуализировать производство имплантатов, снизить расход сырья, что в свою очередь ведет к снижению стоимости данного продукта.

Для получения необходимых механических свойств, производится подбор концентраций порошка и параметров сплавления. В эти параметры входят: мощность луча, диаметр луча и толщина насыпаемого слоя.

1.1 Двухфазная система Ti-Nb.

Наиболее простыми для изучения в данном направлении являются сплавы системы Ti-Nb. В настоящее время большее внимание в научной литературе уделяется именно двухфазной системе.

Данные авторы Marcio W.D. Mendes Carola G. Ágreда, Ana H.A. Bressiani, José C. Bressiani показывают что, сплав классифицируется как $\alpha + \beta$ фазы, а время измельчения влияет на формирование этих фаз. В случае с увеличением времени измельчения показало тенденцию к увеличению α - фазы. В сплавах, полученных из порошков, измельченных в течение 2 и 6 часов, существует большее количество фазы β - Ti, чем α - Ti. Увеличение времени измельчения до 10 ч приводило к равноосной структуре с α - пластинами и α - колониями в β - матрице. Микроструктура и растворение Nb непосредственно связаны с механическими свойствами сплава, то есть увеличением микротвёрдости и снижения модуля Юнга. Механические свойства показали, что сплав, приготовленный с временем измельчения до 10 часов, может быть использован в ортопедии или в стоматологических целях.

В работе посвящённой изучению фазового состав и микроструктуры сплава Ti-Nb, из композитного титан ниобиевого порошка методом селективного лазерного плавления (SLM), авторами Sharkeev, Eroshenko, Kovalevskaya, Saprykin, Ibragimov, Glukhov, Chimich, Uvarkin и Babakova были проведены следующие исследования образцов данного сплава, с использованием установки VARISKAF 100 мВ [12,13].

Поскольку температура плавления данных материалов существенно различается, титана (1725°C), а ниобия (2468°C), были выбраны следующие концентрации (60 мас.% Ti и 40 мас.% Nb), со средним размером частиц 20 мкм. Порошкообразный материал просеивали на подложке VT1-0 в виде тонкого слоя с однородной толщиной и плотностью. Для данного эксперимента были выбраны следующие режимы SLM: мощность лазерного излучения - 105 Вт; скорость сканирования лазерного луча, 2000-3000 мм / мин; диаметр лазерного луча 0,4 мм; шаг сканирования 0,1 мм; предварительный нагрев подложки, 200 °С. Направление сканирования каждого последующего слоя было изменено на 90°. Для получения монослоя, толщина слоя композитного порошка была 0,5 мкм.

Общая толщина сплава составила 300 мкм. Исследование сечений образцов показали, что основная часть образца формируется в результате суперпозиции слоев, которые могут быть описаны как монослой (Рисунок 4).

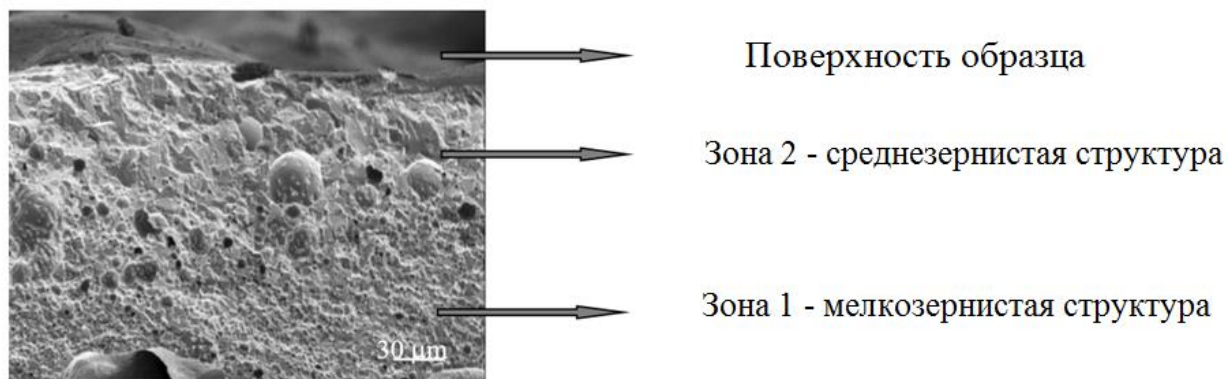


Рисунок 4-Микрофотография поверхности излома

Существуют две зоны в монослое. Первая из них включает в себя мелкозернистую структуру с размером зерен от 2 до 8 мкм, далее сливаются в среднезернистую структуру зона 2 в интервале от 7 до 24 мкм. Поры можно наблюдать по сечению монослоя.

Что касается аспектов структуры зоны, монослойное формирование можно описать следующим образом. При воздействии лазерного луча расплавленный материал вблизи источника нагрева, то есть верхнего порошкообразного слоя, плавится. Это приводит к образованию нижней губчатой монослойной зоны. Во время охлаждения рассеивание тепла проявляется в зонах спеченного порошка и подложки в верхнем расплавленном слое. В нижней кристаллизационной ванне увеличение скорости охлаждения способствует образованию мелкозернистой структуры с включениями небольших газовых карманов вдоль границ зерен. В верхней кристаллизационной ванне, где тепловыделение затруднено, создаются достаточно сбалансированные условия кристаллизации материала. В этом случае в верхнем монослое образуется среднезернистая структурная зона со средней пористостью. Между верхней и нижней зонами кристаллизации появляются большие округлые поры. Таким

образом, можно констатировать, что формирование отчетливых мелкозернистых и среднезернистых структурированных зон в сечении образца связано с различными температурно-временными условиями плавления, кристаллизации и охлаждения порошка при селективном лазерном плавлении. Следует отметить, что монослойная микротвердость в осевом разрезе колеблется от 4200 до 5500 МПа. Независимо от неравномерной структуры монослоя, титан и ниобий распределены равномерно по всем зонам, что видно из результатов сопоставления трещин по SEM-EDST (Рисунок 5).

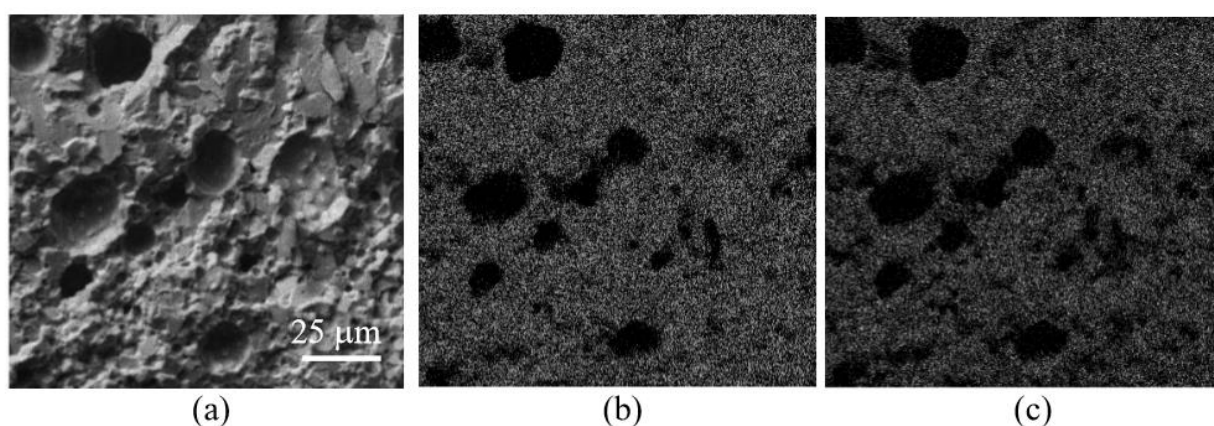


Рисунок 5. (a) СЭМ-изображения трещины; (b) распределение Ti; (c) Распределение Nb

Оптическое изображение зоны 1 с мелкозернистой структурой (Рисунок 6 а, 6 б). В основном мелкозернистая структура охватывает равноосные зерна размером 5 мкм. Границы зерен заполнены зернами менее 1 мкм разных фаз (Рисунок 6 а). Эти табличные зерна характерны для фазы мартенсита (Рисунок 6 б). Эти образцы могут быть идентифицированы как отражения от дифрагирующей плоскости твердого раствора Ti и Nb и неравновесной α'' - фазы с орторомбической решеткой как показано на рентгеновских дифрактограммах (Рисунок 6 с). Существующая α' - фаза связана с неуравновешенными условиями охлаждения и кристаллизации композитного порошка [14, 15]. Метод ТЕА был использован для исследования микроструктуры полученных образцов расплава.

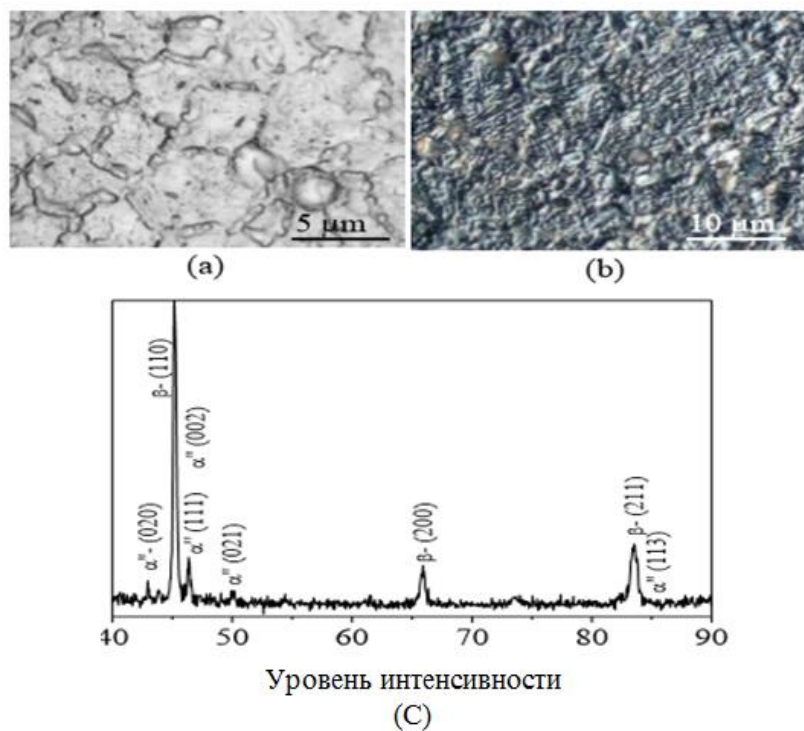


Рисунок 6 - Оптические изображения микроструктуры (a, b) и фрагмента рентгеновской дифрактограммы образца (c)

Изображения световых полей образца микроструктуры Ti40Nb с соответствующими микродифракциями (Рисунок 7 а, 7 б). Мелкие зерна 0,1-0,7 мкм расположены на границах зерен сплава, что, в свою очередь, соответствует ультратонкой зернистой структуре (Рисунок 7 б).

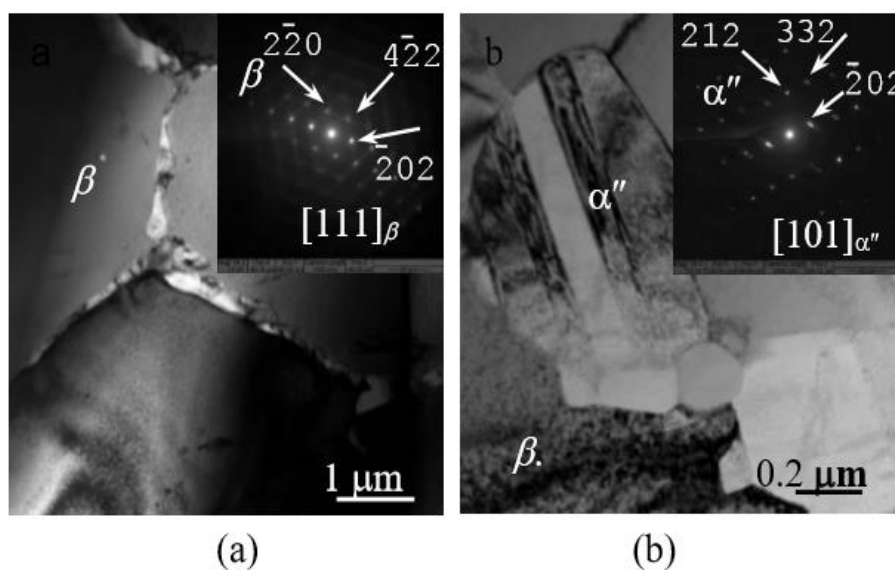


Рисунок 7 - Электронно-микроскопические изображения соответствующей микродиффузией α - фазы (a) и β - фазы (b)

Эти зерна указывают на то, что они были сформированы в неуравновешенных условиях связанных с временем охлаждения расплавленного порошка. Микродиффузии показывают метастабильные Ti- α фазы (орторомбическая кристаллическая решетка), которая может быть характерна для образования мартенситной фазы [15]. Следует отметить, что α'' - фазовые зерна говорят о низком содержании Nb 13-19 мас. Следовательно, способ SLM приводит к формированию монослоя из сплава Ti-Nb, который, в свою очередь, включает зоны мелкозернистой структуры. Формирование высоко однородной микроструктуры, с определенными геометрическими размерами требуют особых условий для охлаждения и кристаллизации порошка. В этом случае монослой и сам предмет будут иметь одинаковые микроструктуры, с довольно мелкими зернами и несущественную пористость.

1.2 Трехфазная система Ti-Nb-Zr.

Дальнейшим развитием данного направления исследований, стало использование трехфазной системы так как, она стала обладать улучшенной биосовместимостью, сверхупругостью и более длинной продолжительностью жизни в организме человека. Помимо вышеперечисленных факторов, модуль Юнга стал максимально близок к человеческой кости (10-30 ГПа) [16] , выросла механическая прочность [17].

Разработка данного сплава с использованием нетоксичных легирующих элементов, таких как ниобий (NB) и цирконий (ZR), исследовалась с целью достижения наиболее близких параметров к кортикальной кости, и заменить традиционный сплав Ti-6Al-4V с модулем юнга (100-120 ГПа).

Сверхупругость этих сплавов обусловлена развитием обратимого мартенситного превращения $\beta \leftrightarrow \alpha''$. Следует также иметь в виду, что область деформаций, в которой на макроуровне (визуально) проявляется эффект сверхупругости, лежит вне области деформаций, которым регулярно подвергается костная ткань: верхний предел этой области составляет около 0,2 %, т.е. близко к нормальной упругой деформации [18].

Ниобий добавляют, так как он является β - фазным стабилизатором повышающий биосовместимость [19], в то время как Zr является нейтральным элементом по фазе стабилизации, хотя некоторые исследования предполагают, что цирконий стабилизирует β -фазу в системе Ti-Nb-Zr тем самым снижает модуль Юнга [20]. Кроме того, желательно иметь модуль упругости сплава, близкий к модулю упругости человеческой кости. В имплантатах высокий модуль Юнга приводит к резорбции кости (защита от стресса), в то время как низкий модуль упругости вызывает перегрузку [21].

Сплав состоит в основном из β - Ti фазы (ОЦК) с некоторыми включениями α - Ti (ГПУ) (Рисунок 8). Наличие ромбического мартенсита α' - фазы, вызванных переходом от гексагональной α - фазы к гранецентрированной кубической β -фазе, из-за количества Nb (> 20%) в сплаве [22, 23].

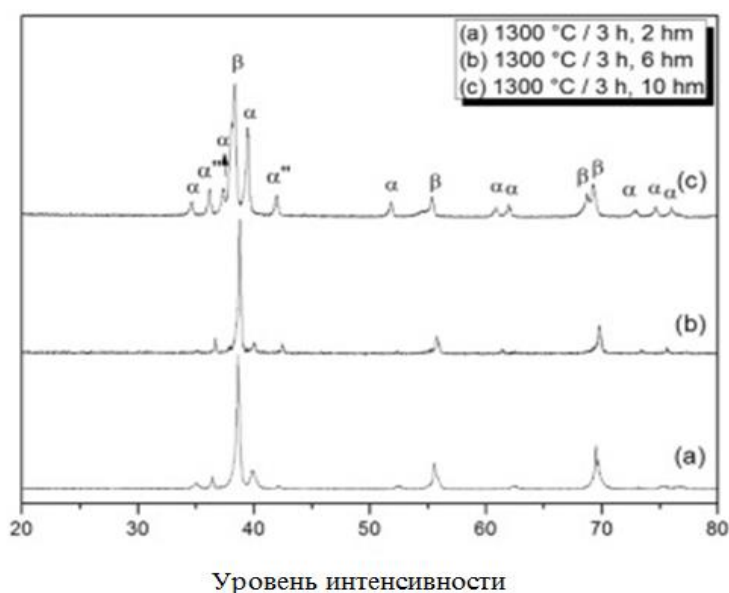


Рисунок 8 - РФА (XRD) спектры Ti–27Nb–13Zr сплава после спекания

Этот метод отлично подходит для почти чистой формы производства хирургических имплантатов вследствие некоторых присущих им преимуществ. Они включают возможность точно регулировать химический состав, сокращение издержек и снижение модуля путем введения в поры [21]. Порошки, используемые в (ПМ) могут быть подготовлены гидрированием – дегидрированием (HDH) процесса с использованием металла [24, 25].

Этот процесс вводит атомы в междуузлия металла для продвижения охрупчивания металла. Наводороженный металл механически измельчают до получения мелкодисперсного порошка, который нагревается в вакууме для удаления водорода [24, 26]. Преимущества (НДН) процесса по производству порошка являются: низкая цена, хорошая насыпная плотность и более высокое уплотнение в процессе спекания.

Контроль содержания кислорода и водорода в спеченных образцах, выделяющихся из гидрированных порошков, может стать защитной атмосферой во время спекания данных порошков.

В композиционном титановом сплаве был использован орбитально молекулярный метод с двумя теоретически доказанными параметрами (B_0 и M_d). B_0 - это показатель прочности ковалентной связи между Ti и легирующим элементом. M_d металлический доорбитальный энергетический уровень который коррелирует радиусом металлического элемента [27].

Так же известно что модуль упругости титановых сплавов уменьшается с увеличением B_0 и M_d . Таким образом, этот метод позволяет выбрать сплав с модулем упругости близким к человеческой кости из положения сплава в карте стабильности, это называется B_0 и M_d карта. В соответствии с этой процедурой, сплава Ti-27Nb-13Zr с $B_0=2,867$ и $M_d=2,480$ расположен рядом с $\alpha + \beta$ областями с модулем упругости в диапазоне (60-70 ГПа) [27, 28, 29]. Преимуществом $\alpha + \beta$ сплавов является то, что они могут быть усилены путем термической обработки, так же они обладают следующими свойствами: высокая удельная прочность, сопротивление усталости и высокую коррозионную стойкость [30, 31]. Кроме того, эти сплавы часто используются в ряде медицинских имплантатов, таких как головки бедра, спинные компоненты, фиксации перелома пластинами, и т. д.

Титановые сплавы используются в качестве ортопедических и зубных имплантатов, но биоактивности недостаточно для достижения адгезии между имплантатом и костью [32, 33]. Поэтому необходимо модифицировать металлическую поверхность, чтобы сделать ее биоактивной. Существует

несколько методов модификации поверхности, в том числе: механические методы (механическая обработка, шлифовка, полировка, струйная обработка), химические методы (кислотное травление, обработка перекисью водорода, способ щелочного нагрева, кислотнo-щелочная или кислотнo-щелочная процедура предварительного кальцинирования, поверхностно-индуцированная минерализация), и электрохимические методы (электрокристаллизация, электрофоретическое осаждение и анодное окисление) [34, 35].

На рисунке 9 показано распределение кумулятивного размера частиц Ti-27Nb-13Zr, измельченного в течение 2, 6 и 10 ч.. С увеличением времени измельчения частиц, происходит заметное их уменьшение, это связано с увеличением числа столкновений между шарами в тигле и частицами порошка, способствуя тем самым расщеплению более крупных частиц на более мелкие из-за процесса деформации и разрушения [36].

Меньший размер частиц способствует увеличению уплотнения. Кроме того, увеличивается площадь контакта между частицами, что повышает число связей между ними и способствует более эффективному процессу диффузии твердого тела [37, 38].

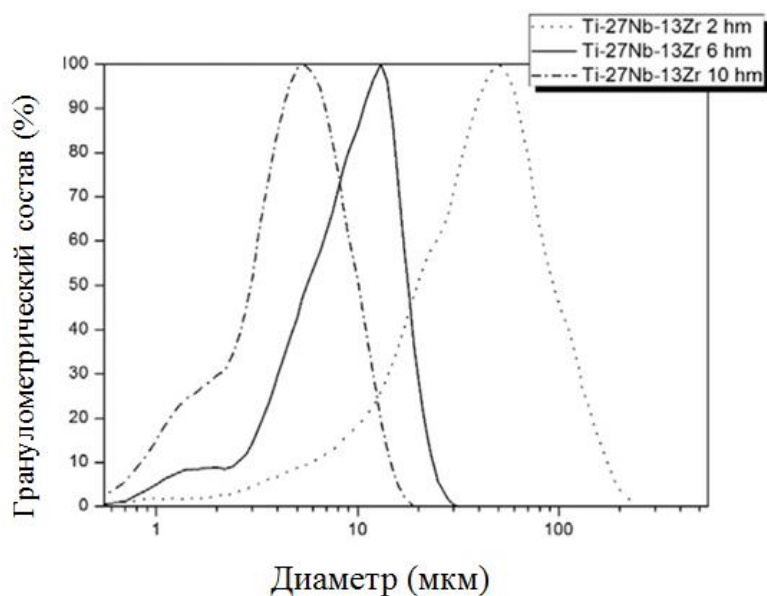


Рисунок 9 - Кумулятивное распределение размеров частиц порошка в сплаве Ti-27Nb-13Zr

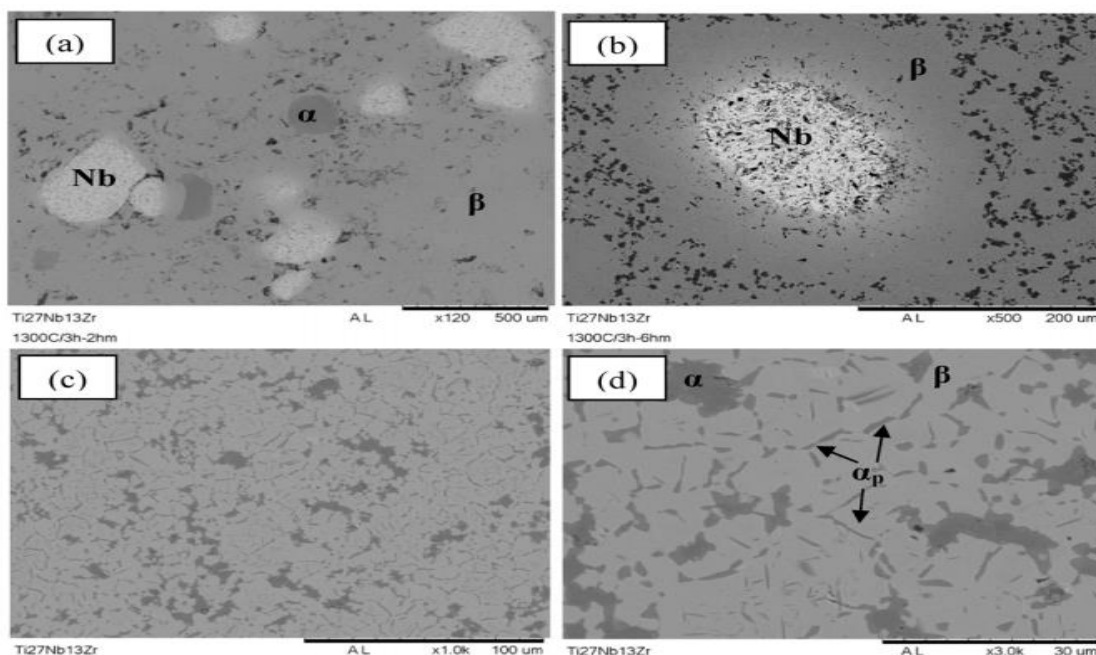


Рисунок 10 - Сканирующие электронные микрофотографии сплава Ti–27Nb–13Zr, измельченные с различной длительностью по времени и термообработкой при 1300 °С в течение 3 ч. (а) 2 ч; (б) 6 ч; (С) и (D) 10 ч.

На рисунке 10 показаны сканирующие электронные микрофотографии Ti-27Nb-13Zr, порошки измельченные в течение 2, 4, 6 и 10 часов и термически обработанные при температуре 1300 °С в течение 3 часов. Образец на рисунке 10 а показано несколько областей с нерастворенным ниобием (белая область), α - Ti (темная область) и матрица β -Ti (светлая область). На рисунке 10 б, показана микрофотография образца, измельченным в течение 6 часов, Nb остается нерастворенным, и наблюдаются более высокие осадки α -Ti. На рисунке 10 с, d нерастворенный Nb больше не виден, остается лишь α -Ti, с α -пластинами (α_p).

Когда титановый сплав охлаждается то появляются α - фазовые зародыши, из β - фазной матрицы [39]. В этом исследовании образцы были охлаждены в печи, данное охлаждение является медленным. Следовательно, появляется тенденция к образованию α - колоний в β -матрице.

Сплав состоит преимущественно из β -Ti фазы (ОЦК) с некоторыми включениями α -Ti (hcp), смотреть (Рисунок 11). Наличие орторомбического

мартенсита, обусловлено 20% содержанием Nb в сплаве, что в свою очередь вызвало переход от гексагональной α фазы к центрально-кубической β - фазе, [40,41].

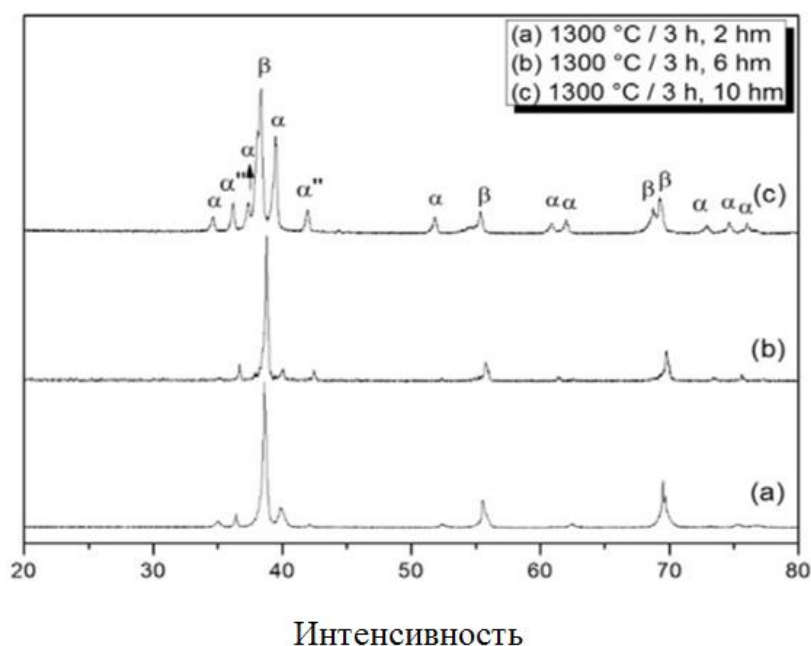


Рисунок 11 - XRD спектры сплава Ti–27Nb–13Zr после спекания

1.3 Факторы влияющие на модуль Юнга.

Модуль Юнга сплавов Ti-Nb, полученных из β - фазовой области, имеют два предела при 15 и 40 %мас. Nb, где доминирующая фаза - мартенсит для Ti-15Nb и β - фаза в случае Ti-40Nb.

Существует четыре типа метастабильных фаз (β , α' , α'' и ω), которые могут быть получены в β - стабилизированных сплавах на основе титана, полученных из β - фазовой области. Модуль Юнга метастабильной β - фазы составляет около (35 ГПа), для α - фазы он имеет значение (46,93 ГПа) и для ω фазы (75,62 ГПа) [11]. Так же для снижения модуля упругости повышают пористость в сплаве, он линейно уменьшается с увеличением пористости. При спекании порошков, метастабильная β - фаза заменяется на смесь $\alpha + \beta$, что приводит к увеличению модуля Юнга сплава. Кроме того, медленное

охлаждение до комнатной температуры приводит к наличию ω - фазы, которая имеет очень высокий модуль Юнга около (75 ГПа) [42].

1.4 Заключение

По итогам опубликованных в открытой печати работ можно сделать вывод, что наиболее перспективными материалами для создания имплантатов, в наше время являются Ti, Nb и Zr.

Наибольшая актуальными проблемами авторы в области изготовления имплантатов авторы считают достижение низкого модуля Юнга, повышение биосовместимости, а так же получение необходимых механических свойств. На формирование структуры и свойств биомедицинских сплавов оказывает влияние множество факторов, однако имеется ряд закономерностей позволяющих добиваться необходимого результата.

Так, концентрация ниобия включающая 40 мас.% Nb (Ti40Nb) в сплаве с титаном позволяет получить наименьший модуль упругости для данной системы (55-70 ГПа).

модуль Юнга сплавов Ti-Nb, полученных из β - фазовой области, имеют два предела при 15 и 40 %мас. Nb, где доминирующая фаза - мартенсит для Ti-15Nb и β - фаза в случае Ti-40Nb.

Помимо концентраций авторы не малое значение придают и пористости, которая в свою очередь так же влияет на модуль Юнга, с увеличением пористости он уменьшается, и соответственно с ее уменьшением он возрастает.

Не маловажным фактором является и охлаждение изделия, так как в этот момент происходит формирование β - кристаллической структуры, которая напрямую влияет на механические свойства.

В научной литературе показано что, скорость охлаждения 3,1 deg./ps или менее для рассматриваемой двухкомпонентной системы является достаточной для обеспечения того, чтобы полученный в результате поликристаллический бета сплав оказался с максимальным содержанием ОЦК решетки.

Охлаждение влияет не только на фазовый состав, но и на пористость сплава, при быстром охлаждении сплав будет содержать мелкозернистую структуру, в свою очередь медленное охлаждение образует в сплаве крупнозернистую структуру.

При изучении выше приведенной литературы следует, что данное направление является актуальным и имеет перспективы в развитии.

2 Объект и методы исследований

2.1 Выбор материала для исследований

Используемый порошок для промышленной (SLM) печати имеет сферическую форму частиц. Данная форма позволяет данному порошку оптимально занимать объём, оставляя при этом минимум пустого пространства, при нанесении его ракелем он перекачивается, не оставляя задиры. Но получение такого порошка связано с необходимостью усложнения технологии его получения, что существенно повышает его себестоимость. Помимо высокой цены, данный порошок является дефицитным товаром на мировом рынке.

Разработка технологии печати с помощью порошка полученного плазмохимическим способом, и имеющего форму отличную от сферической, позволило бы существенно снизить себестоимость полученных изделий, так как данный порошок имеет более низкую стоимость.

В данной работе использовался порошок системы Ti-Nb-Zr, включение циркония в ранее используемую систему порошков Ti-Nb позволило существенно снизить затраты на изготовление изделий, так как цена на Zr в 2 раза меньше чем на Nb.

Выбор самих элементов обусловлен следующими преимуществами:

- Низкий модуль Юнга в получаемых сплавах
- Высокая биосовместимость
- Отсутствие токсичного воздействия на организм человека
- Антикоррозионная стойкость
- Немагнитность материалов
- Низкая электропроводность

2.2 Процесс измельчения и смешивания порошков системы Ti-Nb-Zr, в планетарной шаровой мельнице.

В начале работы производилось взвешивание порошка системы Ti-Nb-Zr, в процентном соотношении масс 65:25:10 и 68:22:10, при помощи аналитических весов «Shinko Denshi» HJR-620CE.

После, данный порошок загружался в помольные барабаны 2 шт. по 250 мл. из нержавеющей стали, с мелющими (рисунок 12, а). В качестве мелющих тел использовались стальные шары диаметром 10мм телами в количестве 10 шт.



Рисунок 12- а-мелющие тела (стальные шары) в барабанах; б-составляющие размольного стакана

По окончанию загрузки порошка с мелющими телами в барабаны, данные барабаны наполнялись аргоном, для создания инертной среды, с целью предотвращения окисления порошка. Крышки размольных стаканов фиксируются двумя болтовыми соединениями, а для создания герметичности установлено уплотнительное резиновое кольцо между крышкой и самим барабаном, как можно увидеть на рисунке 12, б.

Перемешивание и размол порошков проводили в планетарной шаровой мельнице «Активатор-2S» (Рисунок 13). Общий вес обрабатываемых порошков за одну загрузку составлял 144 г. Основное её преимущество - это независимый

привод центрального диска и барабанов. Разделение привода позволяет реализовать все режимы измельчения возможные для шаровой мельницы: ударный, сдвиговый, ударно - сдвиговый и вихревой. Данная мельница имеет центробежное ускорение до 150 G (ускорение мелющих тел в планетарной мельнице), компьютерное управление (USB), водяное охлаждение барабанов и встроенный контроль температуры барабанов (по охлажденной воде).



Рисунок 13 - планетарная шаровая мельница "Активатор - 2S"

Принцип работы планетарных мельниц заключается во вращении 2 и более барабанов вокруг своей оси и в противоположную сторону вращения ротора самой мельницы. С увеличением скорости измельчения, в размольных барабанах увеличивается центробежная сила.

Это достигается благодаря использованию специального планетарного редуктора, обеспечивающего барабанам это специфическое вращение. Такая схема позволяет создавать перегрузки в десятки G, многократно увеличивая эффективность измельчительного оборудования и снижая энергозатраты на

процесс помола. Помол может осуществляться как при использовании мелющих тел, так и без шаров, т.е. в режиме самоизмельчения.

Далее был произведен помол порошков, в течение 10 мин с частотой вращения 600 оборотов в минуту. Увеличение времени обработки от 5 до 10 минут приводит к агломерации порошка. При времени обработки более 10 минут порошок налипает на стенки барабана и дальнейшая обработка нецелесообразна. Во время помола камера охлаждалась водой. Частота вращений задавалась с помощью универсального частотного преобразователя TOSHIBA TOSVERT VF-S11 (Рисунок 14) предназначенного для трехфазных асинхронных двигателей с питанием от 320 до 550В и мощностью от 0,4 до 15 кВт. В завершении помола был получен данный порошок (Рисунок 15).



Рисунок 14 - универсального частотного преобразователя TOSHIBA TOSVERT VF-S11



Рисунок 15- Порошок Ti-Nb-Zr после помола

2.3 Определение среднего размера частиц для порошка

Анализ дисперсного состава является обязательным методом контроля во всех технологических процессах, связанных с изготовлением и переработкой порошкообразных материалов. В связи с этим становится понятным большое значение анализа дисперсного состава порошков для науки, техники и технологии.

В настоящее время существует несколько методов определения дисперсного состава измельченных материалов: ситовой анализ, седиментационный анализ, гидродинамические методы, микроскопический анализ. В этом ряду микроскопический метод выгодно отличается тем, что позволяет определить не только геометрические размеры исследуемых объектов, но и увидеть особенности их формы, структуры и строения поверхности.

Микроскопический метод анализа позволяет измерять частицы размером 0,3—100 мкм. Для определения размера частиц меньше 1 мкм применяют электронные микроскопы с более высокой разрешающей способностью, чем оптические.

Недостатком микроскопического метода анализа является его чрезвычайная трудоемкость. Достоверные результаты определения размеров частиц микроскопическим методом могут быть получены только при замерах нескольких сотен частиц. Вследствие этого продолжительность микроскопического анализа может составлять несколько часов. Этот недостаток достаточно легко устраняется с помощью современных компьютерных технологий. Применение компьютерной техники позволяет достаточно быстро определить не только средний размер частиц порошка, но и установить параметры закона распределения, наилучшим образом описывающего дисперсный состав порошкообразного материала.

2.4 Печать образцов методом SLM, на установке «ЛУЧ 500М»

В настоящее время метод селективного лазерного плавления является наиболее актуальным для создания трехмерных изделий.

Данная технология позволяет создавать изделия из композитных порошков с пористостью 0-3%, данная пористость сравнима с традиционными методами литья как показано в таблице 2.

Преимущества технологии:

- Плавка производится в вакуумной камере, что позволяет работать с материалами, чувствительными к оксидации – например, с чистым титаном.
- Сочетание вакуума и повышенной фоновой температуры, достигающей порядка 700-1000°С, позволяет создавать детали, не страдающие от остаточного механического напряжения, вызываемого градиентом температур между уже охлажденными и еще горячими слоями.
- Расходные материалы так же состоят из чистого металлического порошка без связующего наполнителя, таким образом, не требуется обжигание напечатанной модели а готовые модели не отличаются пористостью.

Таблица 2- показатели установок, для данной технологии

Показатель	Единица измерения	Значение
Плотность получаемой структуры	%	99
Объем построения	мм	Ф150x150
Потребляемая мощность	кВт	6
Минимальный диаметр кроссовера	мм	0,1
Рабочий вакуум	Па	5×10^{-3}
Скорость сканирования	Мм/сек	До 800
Температура построения	Град, С	640-700

Порошок в нужном количестве устанавливается в вакуумную камеру, стартовая платформа опускается на заданную величину и ракиль заполняет

образовавшуюся полость, после чего управляемый луч расплавляет порошок, формируя прочную структуру (Рисунок 16).

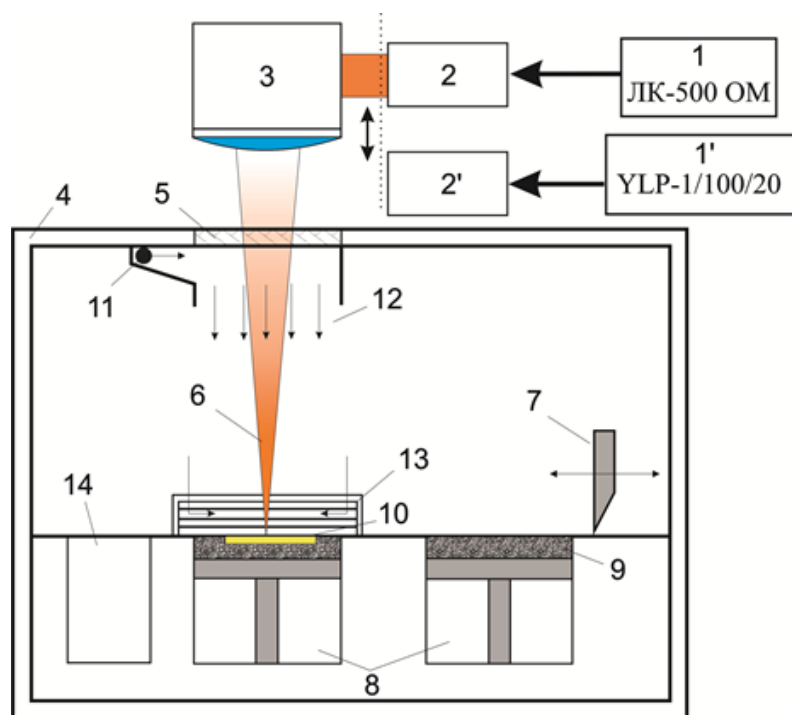


Рисунок 16 - Схема рабочей камеры

1, 1' – Волоконный лазер; 2, 2' – коллиматор; 3 – сканатор; 4 – металлический корпус камеры; 5 – оптическое окно в камеру; 6 – фокусируемое излучение; 7 – нож ракеля; 8 – подъемно-опускающиеся платформы; 9 – порошок; 10 – деталь построения; 11 – подача инертного газа; 12 - газовый поток; 13 – отвод продуктов и газа из камеры; 14 – бункер для излишков порошка

В качестве прототипа модели используется CAD - модель изготавливаемой детали. Каждый слой формируется по средствам заданных параметров воздействия лазерного излучения в плоскости создаваемой детали, которая в свою очередь находится в той же плоскости что и разравниваемый порошок (Рисунок 17). Толщина формируемых слоев напрямую зависит от свойств порошка, и возможности технологических установок. Средняя толщина слоя находится в диапазоне 20-100 мкм.

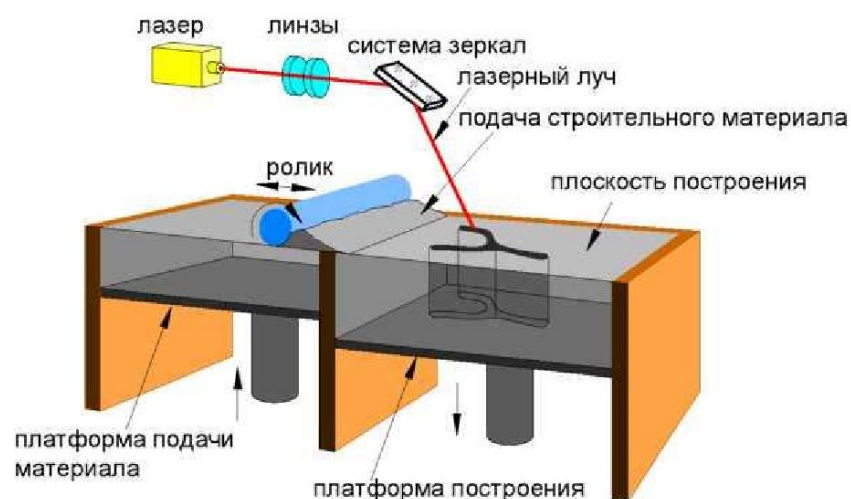


Рисунок 17 - Метод селективного лазерного плавления (SLM)

При создании деталей камера наполняется инертным газом. Волоконные лазеры мощностью от 100 до 1000 Вт. используют в качестве источника излучения. При печати образцов системы Ti-Nb-Zr в качестве инертной среды был аргон.

В качестве сырья для деталей, создающихся методом селективного лазерного сплавления, используют порошки с дендритной и сферической формой частиц, размер которых составляет 15 - 40 мкм.

Наилучшей формой для сплавления частиц является сферическая, так как имеет высокую насыпную плотность и снижает дефекты в изделии.

Их размер так же влияет на сам процесс, при использовании порошка с размером частиц менее 15 мкм, возрастает риск возникновения взрыва, а с размером более 40 мкм, детали получают с большим количеством дефектов.

Изготовление образцов проводилось на установке «ЛУЧ 500М». Данная установка предназначенная для селективного лазерного сплавления металлических порошков разработана и изготовлена в научно-образовательном центре «Современные производственные технологии» ИФВТ ТПУ, внешний вид установки представлен на рисунке 18.



Рисунок 18 - Внешний вид установки «ЛУЧ»

Основным назначением экспериментальной установки «ЛУЧ» является спекание/сплавление металлических порошков в инертной среде (аргон, неон), при различных давлениях газа. Установка представляет собой модульную систему, с возможностью замены отдельных узлов установки.

Основные модули, из которых состоит установка:

1. Источник излучения
2. Камера-реактор
3. Система развертки лазерного излучения
4. Блок управления
5. Система прокачки газа
6. Система визуального контроля процесса сплавления
7. Вакуумное оборудование

В таблице 3 представлены основные характеристики установки «ЛУЧ»

Таблица 3. Основные характеристики установки "ЛУЧ"

Технология печати	SLM
Параметры печати	
Скорость построения, см ³ /ч	2-7
Минимальная толщина слоя, мкм	30
Минимальный шаг по высоте, мкм	1
Камера-реактор	
Габаритные размеры, мм (x/y/z)	1000x1000x2000
Рабочий объем, мм (x/y/z)	100x100x80
Прокачка защитного газа, л/ч	30
Минимальное давление при вакуумировании, Па	0,6
Прогрев камеры	
Мощность источника излучения, Вт	250
Напряжение источника излучения, В	230
Температура при прогреве, °С	300
Источник излучения	
Волоконный непрерывный лазер	ЛК-5000М
Длина волны, нм	1060-1070
Мощность лазера, Вт	500
Сканаторная система	
Сканаторная головка	LscanH-14-1064
Программное обеспечение	LDesigner
Диаметр входного зрачка, мм	14
Размер пятна в фокусе лазерного излучения, мкм	205
Фокусное расстояние, мм	330

Печать образцов производилась при следующих параметрах:

- Мощность – 250 (Вт)
- Первый проход – 100 (мм/с)
- Второй проход – 200 (мм/с)
- Расстояние между линиями – 200 (мкм)

- Размер пятна лазера – 250 (мкм)
- Минимальная толщина слоя – 5 (мкм)
- Подогрев – 300 (°С)

При данных параметрах получились данные образцы (Рисунок 19).



Рисунок 19 - образцы полученные методом селективного лазерного сплавления

2.5 Растровая электронная микроскопия образцов

Метод растровой электронной микроскопии обладает наибольшей информативностью при исследовании поверхности изломов, в широком диапазоне увеличений. Для микрофрактографических исследований использовали микроскоп Philips SEM 515 (Рисунок 20). Назначением данного микроскопа является топографический и качественный фазовый анализ поверхностей металлических и полупроводниковых материалов, а также полуколичественный элементный анализ. Фрактографии изломов были сделаны во вторичных электронах – в основном режиме работы микроскопа, при ускоряющем напряжении 30 кВ. Исследования проводились с использованием увеличений в 50-600 крат.

Технические характеристики микроскоп Philips SEM 515:

- Диапазон ускоряющего напряжения и тока пучка 3—30 кВ

- Разрешение - до 10 нм (при ускоряющем 30 кВ)
- Минимальное увеличение ~ 20 крат
- Глубина резкости (соответствующая предельному разрешению человеческим глазом элементов конечного изображения (0,2 мм)) - порядка 0,5 от его линейных размеров
- Анализируемые элементы - начиная от Фтора
- Предел обнаружения - 0,2 вес.% (зависит от набора анализируемых элементов)
- Предельная точность определения концентрации $\sim 5\%$
- Пространственное разрешение микроанализа - $1,0 \times 1,0 \times 5,0$ мкм



Рисунок 20 - Растровый электронный микроскоп Philips SEM 515

2.6 Рентгеноструктурный анализ образцов

Рентгеноструктурный анализ это метод исследования строения тел, использующий явление дифракции рентгеновских лучей, метод исследования структуры вещества по распределению в пространстве и интенсивностям рассеянного на анализируемом объекте рентгеновского излучения. Дифракционная картина зависит от длины волны используемых рентгеновских лучей и строения объекта. Для исследования атомной структуры применяют

излучение с длиной волны - 1\AA , т.е. порядка размеров атома. Рентгеноструктурный анализ был выполнен на дифрактометре XRD-7000 (Рисунок 21).



Рисунок 21 - Рентгеновский дифрактометр XRD-7000

Данный дифрактометр включает в себя следующее оборудование:

- Система поликапиллярной оптики, обеспечивающая параллельный рентгеновский пучок высокой интенсивности и принципиальное улучшение соотношения пик/фон.
- Противомонохроматор для снижения фона, 5-позиционный автосамплер.
- Приставки для анализа напряжений, тонких плёнок, волокон, измерения микрообразцов с использованием цифровой камеры, текстурного анализа с построением полюсных фигур.
- Автономная система водяного охлаждения.
- Прецизионное определение параметров решётки, определение остаточного аустенита, расчёт степени кристалличности, определение размеров кристаллитов, анализ напряжений, анализ текстур, программное обеспечение Rietveld .

- Качественный и количественный рентгеновский анализ с использованием баз данных PDF-2 и PDF-4.

3 Результаты проведенного исследования

Для решения задачи по активации порошка была проведена МА с помощью планетарно шаровой мельницы «Активатор 2S» описанной во 2 главе. Измельчение и смешивание порошков системы Ti-Nb-Zr проводилось в течение 10 минут. Увеличение времени размолла не целесообразно, так как порошок налипает на шары и стенки размольных барабанов. Так как перемешивание в воздушной среде вызывает окисление порошка, смешивание приводилось в среде аргона, которая предотвращает данный процесс. Операция смешивания была проведена из-за необходимости подготовки порошков к сплавлению, так как 3д принтер не предусматривает перемешивания материала для создания деталей.

После МА для изучения морфологии порошка был проведён анализ РЭМ. В качестве оборудования для данного анализа использовался микроскоп Philips SEM 515, с используемым увеличением от $\times 150$ – $\times 2500$. На полученных фотографиях было заметно изменение размера и форм частиц. Изучение микроструктур порошка титана с помощью полученных фотографий, показало что, все его частицы имеют неправильную полиэдрическую форму с округлой поверхностью. Задиры на частицах данного порошка нет, как можно увидеть на рисунке 22. Размеры частиц имеет не большой разброс, частицы диаметром от 2 – 10 мкм составляет порядка 40% объёма, от 10 – 30 мкм занимает 20% объёма и небольшое число крупных частиц, размер которых начинается от 40 мкм и более.

Форма частиц порошка ниобия значительно отличается от сферической и полиэдрической. Основная масса частиц имеет неправильную, разветвленную форму. Частиц с округлыми формами намного меньше, чем в порошке титана, присутствуют небольшие задиры, сама форма частицы схожа с овалом. Размеры частиц от 1-2 мкм занимает 20% объёма, от 2 – 40 мкм 50% объёма, а

так же порядка 30% объёма занимают частицы размером более 40 мкм. Судя из полученных данных видно, что разброс диаметров достаточно велик (рисунок 23).

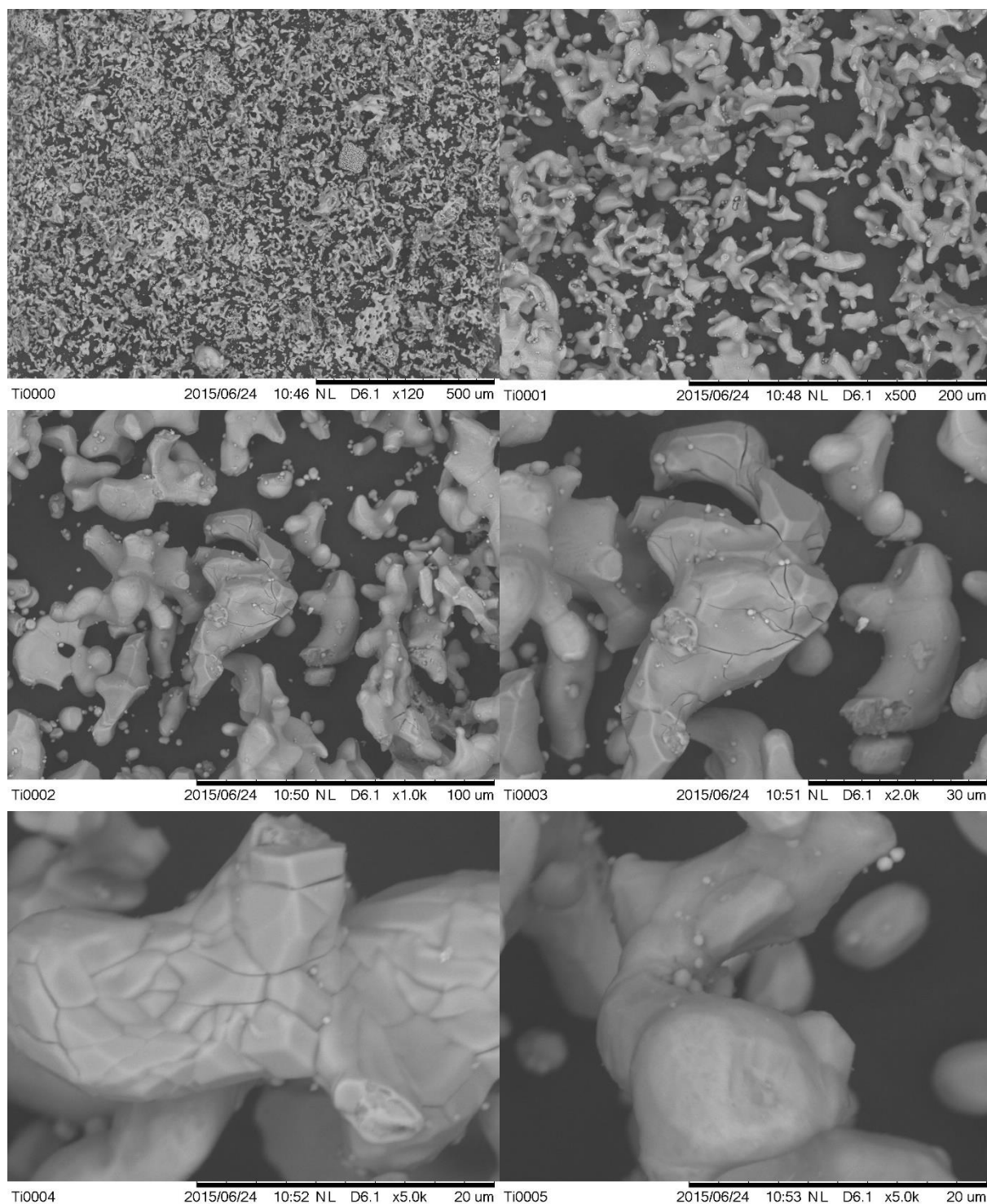


Рисунок 22 – Микроструктура порошка Ti в исходном состоянии

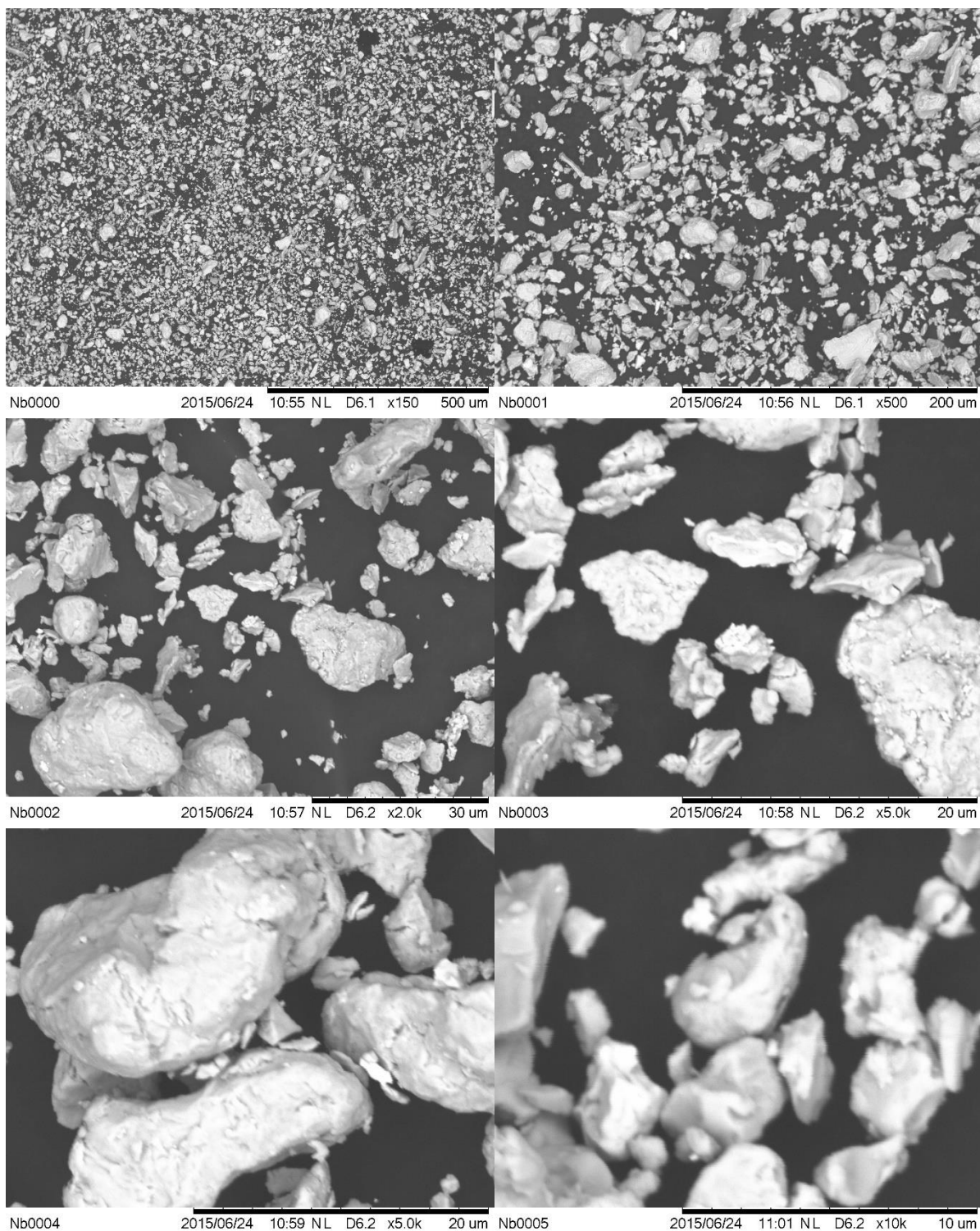


Рисунок 23 – Микроструктура порошка Nb в исходном состоянии

На рисунке 24 можно увидеть, что темные частицы порошка относятся к титану, светлые к ниобию. Так же при рассмотрении порошка однокомпонентных частиц, порошок титана встречается намного реже в сравнении частицами порошка циркония и ниобия. При проведении оценки по цветовой гамме, соотношение масс Ti:Nb:Zr значительно отличается.

Расхождение частиц данного порошка по форме, а так же по размерам сильно разнится, к тому же отсутствует их симметрия. Помимо, встречаются частицы порошка форма которых схожа с формой порошка до проведения МА. Исходя из выше сказанного, сделан следующий вывод: в исходном порошке отсутствует однородность по фракциям, так и фазам, и в целом локальных фаз оксида циркония, ниобия и титана.

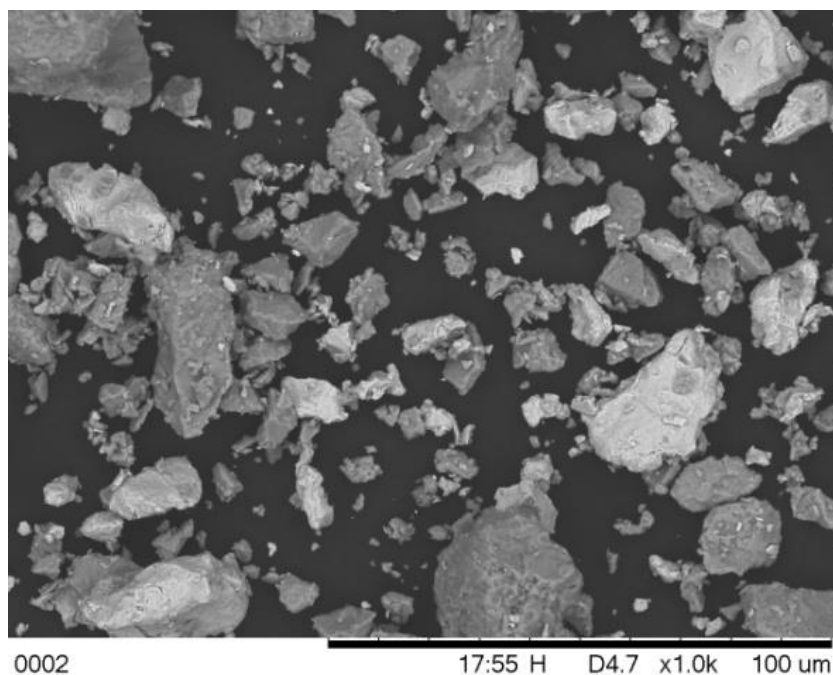


Рисунок 24 - Микроструктура порошка системы Ti-Nb рабочее расстояние 6200 мкм, ток накаливания 1850 мА, скорость сканирования медленная: а – увеличение x150; б - увеличение x500; в - увеличение x1000; г - увеличение x2500

Форма порошков полученных в ходе МА получилась полиэдрическая, данная форма более близка к сферической, что имеет положительную тенденцию при процессе печати, так как при его нанесении не будут оставаться задиры, а порошок будет перекачиваться и равномерно наноситься на подложку.

3.1 Рентгеноструктурный анализ.

При проведении рентгеноструктурного анализа, удалось идентифицировать фазы в порошке системы Ti-Nb-Zr, помимо фаз были выявлены микронапряжения.

На рентгенограмме порошка Nb видно, что он состоит из чистого Nb(рисунок 25). Что касается анализа порошка Ti - это на 99% чистый титан + 1% примеси (рисунок 26). Возможно, это побочные продукты изготовления либо примеси, которые бесконтрольно попадают в состав данного порошка при его производстве. В случае с Zr примесей не обнаружено.

В самом начале дифрактограммы имеется незначительный изгиб, исходя из этого, можно сказать о том, что присутствие аморфной фазы в данных порошках незначительно.

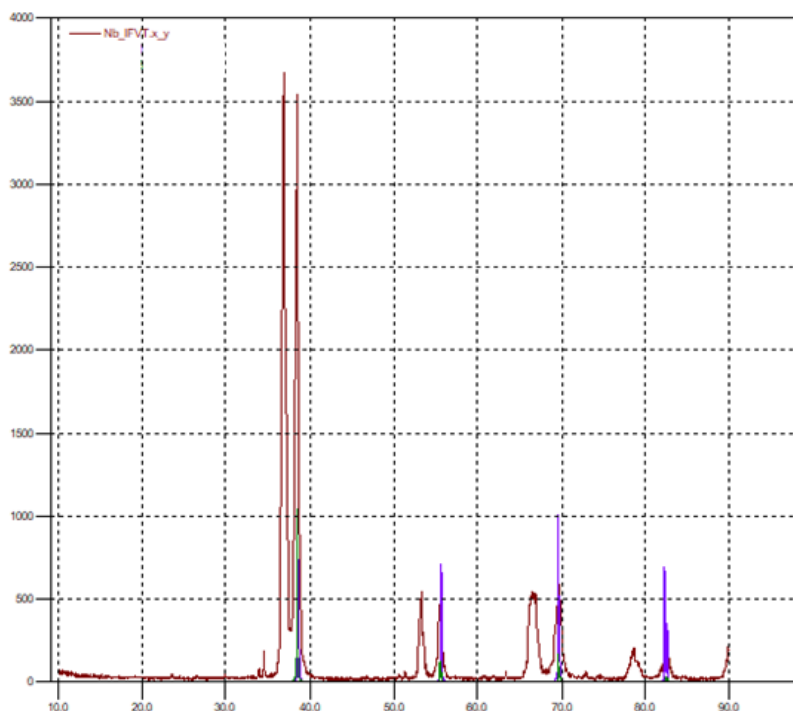


Рисунок 25– РСА используемого порошка Nb

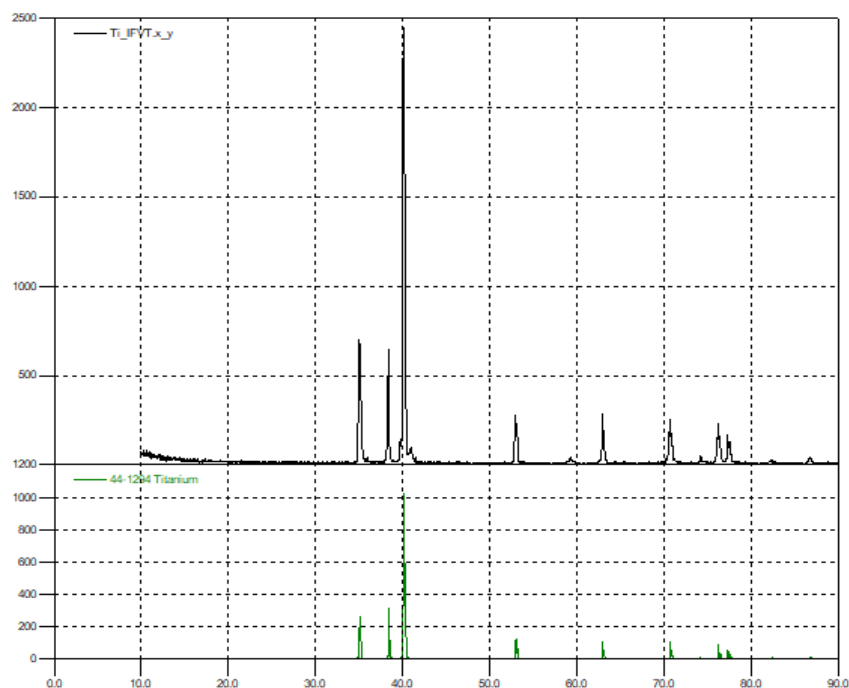


Рисунок 26 - РСА используемого порошка Ti

РСА порошков системы Ti-Nb-Zr, прошедших механическую активацию выявил присутствие 3 фаз. При проведении МА в воздушной среде, появляется большое количество окислов, из-за повышения температуры при соударении мелющих тел. Для предотвращения их появления, активация проводилась в инертной среде, так как, достижение полной герметизации вызывает затруднение, графики показали присутствие небольшого количества нитридов. Данные нитриды образовались при измельчении и смешивании порошков на установке «Активатор 2s». Их появление негативно сказывается на качестве печати, соответственно и на само изделие, поскольку представляют собой скопление хрупких и твердых частиц, которым соответствуют маленькие пики на рентгенограмме

- Титан – 27,24нм, микронапряжения $2,05 \cdot 10^{-3}$
- Ниобий – 53,43нм, микронапряжения $2,3 \cdot 10^{-3}$
- Цирконий – $2,05 \cdot 10^{-3}$

3.2 Процесс печати образцов

При изучении статей зарубежных статей [45], были выбраны оптимальные параметры печати, такие как, мощность лазера 250 Вт, скорость сканирования: первый проход 100 мм/с, второй проход 200мм/с. С помощью данных параметров были построены исследуемые образцы круглой формы (рисунок 27)..



Рисунок 27 - Образцы полученные методом SLM, системы Ti-Nb-Zr

При увеличении мощности лазера происходит полное сплавление образца, однако геометрия образцов нарушается, а так же происходит формирование борта, при уменьшении мощности порошок не проплавляется, образуя капли металла, что негативно сказывается на качестве печати. Толщина каждого слоя составляла порядка 50 мкм, общее количество слоев составляло 4, при печати каждого слоя направление сканирования поворачивали на 90°. Печать образцов проводилась в инертной среде, с целью предотвратить присутствие окислов в образцах. Это не единственный фактор, ради которого использовалась инертная среда, при печати в воздушной атмосфере мелкие частицы титана становятся взрывоопасными. В качестве инертной среды использовался аргон. Сама печать проводилась на титановых подложках, в случае использования подложки из нержавеющей стали, происходило плавление поверхности подложки, вследствие чего появлялись новые фазы в сплаве.

4 Социальная ответственность

Объект исследования: образцы полученные методом селективного лазерного сплавления(SLM), из металлического порошка системы Ti-Nb-Zr.

Темой научно-исследовательской работы является создание, а так же исследование образцов из порошков системы Ti-Nb-Zr методом SLM и подбор оптимальных режимов сплавления, позволяющих достичь высокие механические свойства, а так же предотвратить возникновение макродефектов. Производственная безопасность — это неотъемлемая организация обстановки, исключающей возникновения заболеваний, связанных с трудовой деятельностью и возникновение травм на рабочем месте, которая является одной из основных задач при организации труда так как охрана здоровья, обеспечение безопасной трудовой деятельности, минимизация возникновения заболеваний и травм полученных в процессе работы составляет одну из главных проблем человеческого общества. К производственной безопасности относятся организационные мероприятия и технические средства защиты от поражения электрическим током, защита от механических травм, методы и средства обеспечения пожаровзрывобезопасности и т. д. В данном разделе выпускной квалификационной работы рассматриваются следующие вопросы: производственная безопасность, экологическая безопасность, безопасность в чрезвычайных ситуациях, правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности.

Опасные и вредные факторы при выполнении научно-исследовательской работы в лабораторных условиях связанной с получением образцов из системы порошков Ti-Nb-Zr методом аддитивного производства.

Таблица 4 - Источники и факторы возникающие в процессе измельчения порошка и печати образцов.

Источник фактора, наименование видов работ	Факторы (по ГОСТ 12.0.003-74)		Нормативные документы
	Вредные	Опасные	
1) Процесс измельчения порошков с помощью центробежной машины с планетарно движущимися барабанами 2) Процесс печати образцов на аддитивной установке «ЛУЧ-500М»	1.Повышенный уровень шума на рабочем месте. 2. Попадание металлической пыли	1. Электрический ток.	ГОСТ 12.0.003-74 ССБТ. Опасные и вредные производственные факторы. Классификация

4.1 Производственная безопасность.

4.1.1 Анализ вредных и опасных факторов, которые может создать объект исследования.

Научно-исследовательская деятельность в лабораторных условиях требует теоретических знаний и практических навыков, поэтому к работе допускаются лица, прошедшие инструктаж по технике безопасности.

Металлические порошки, во время выполнения работы, могут попасть в дыхательные пути, а также вызвать раздражение глаз и кожи при прямом попадании. Несмотря на то, что титан практически абсолютно безопасен для человеческого организма, вдыхание высоких концентраций (ПДК в воздухе рабочей зоны — 10 мг/м³) титана может вызвать раздражение легких. Симптомами этого процесса являются кашель, часто с мокротой и одышка.

Правильное освещение рабочего места, при выполнении исследования, существенно влияет на эффективность трудовой деятельности и предотвращают получение травм и возникновения профессиональных

заболеваний. Правильно организованное освещение позволяет достичь благоприятных условий труда, стимулирует работоспособность и производительность труда. Освещение рабочего места не должно вызывать напряжения. В моем случае искусственное освещение выполняется посредством электрических источников света, а именно люминесцентных ламп. В помещениях установлены люминесцентные лампы, которые имеют существенные преимущества по сравнению с лампами накаливания: по спектральному составу света они близки к дневному, естественному освещению; обладают более высоким КПД (в 1.5-2 раза выше, чем КПД ламп накаливания); обладают повышенной светоотдачей (в 3-4 раза выше, чем у ламп накаливания); более длительный срок службы.

4.1.2 Расчетная часть искусственного освещения в лаборатории

В лаборатории используются люминесцентные лампы в количестве 6 штук. Марки ЛДЦ. Длина не более 1214,4 мм, диаметр 44,2 мм ГОСТ 6825-91.

В люминесцентных лампах горят пары ртути под воздействием электрического тока. Свет газового разряда практически невидим, поскольку излучается в ультрафиолете. Последний заставляет светиться люминоформ, которым покрыты стенки трубки. Это и есть видимый свет. Люминесцентные лампы имеют низкую рабочую температуру. Большая поверхность свечения этого вида ламп всегда создает ровный рассеянный свет. Именно поэтому их иногда называют лампами дневного света. По своему сроку службы эти лампы превосходят лампы накаливания примерно в 10 раз (Рисунок 28).



Рисунок 28- Схема устройства люминесцентной лампы

Аварийное освещение должно составлять не менее 5 % от общего, или не менее 2 лк внутри лаборатории.

Эвакуационное освещение устанавливается в местах эвакуации людей, т.е. на ступенях и проходах и должно составлять не менее 0,5 лк в лаборатории, и не менее 0,2 лк на территории вуза.

Энергоснабжение лаборатории осуществляется от трехфазной сети 380/220 В с глухозаземленной нейтралью, переменного тока частотой 50 Гц. Электрооборудование, используемое в лаборатории согласно ПУЭ относится к установкам напряжением до 1000 В. Условия, создающие особую опасность (особая сырость, химически активная или органическая среда, токопроводящая пыль и др.) в данном помещении отсутствуют. Поэтому по степени опасности поражения электрическим током (ПУЭ-85) помещение лаборатории относится к классу помещений без повышенной опасности, т.к. отсутствует возможность одновременного прикосновения человека к заземленным металлическим поверхностям и корпусу оборудования.

Естественное освещение осуществляется через светопроёмы, ориентированные преимущественно на север и запад, и обеспечивает для лаборатории коэффициент естественной освещенности (КЕО), согласно СНиП 23-05-95, не ниже 1,2%.

При недостаточном естественном освещении необходимо применять искусственное освещение, которое обеспечивается электрическими источниками света.

Характеристики выбранного светильника:

- Тип светильника – ЛДЦ.
- Характер распределения светового потока – преимущественно прямого света.

- КПД - 75 %.
- Длина 1214,4 мм. Диаметр 44,2 мм.

При расположении светильников учитывается характер выполняемых операций и рабочей позы. Комната с размерами 6*5*3 м. По разряду зрительных работ 500 лк.

Расчетную высоту подвеса светильника над рабочей поверхностью определяют по формуле:

$$h = H_n - h_c - h_p$$

$H_n = 3$ м - высота помещения;

$h_c = 0,1$ м - расстояние от светильника до потолка;

$h_p = 0,8$ м - высота рабочей поверхности от уровня пола.

Согласно выбранным габаритам лаборатории:

$A = 5$ м, $B = 5$ м, $H_n = 3$ м, $h_c = 0,1$ м;

$$h = 3 - 0,1 - 0,8 = 2,1 \text{ м.}$$

Индекс помещения вычисляют по формуле:

$$i = A \cdot B / h \cdot (A + B),$$

где A - длина помещения;

B - ширина помещения;

$$i = 30 / 23,1 = 1,29$$

Используется равномерное размещение светильников, что обеспечивает одинаковый уровень освещенности по всему помещению. Для нашего типа светильников наиболее выгодное расстояние между соседними светильниками (рядами светильников) $L_1 = 2$ м. Экономичность и равномерность освещения $O = L_1 / h$; $O = 0,952$ м.

На экономичность и равномерность общего освещения оказывает влияние отношение расстояния между соседними рядами светильников L_1 к

высоте их подвеса h . Расстояние от стен до крайних светильников рассчитывается по формуле;

$$L_2 = (0,5 - 0,3) L_1.$$

$$L_2 = 0,2 * 2 = 0,4 \text{ м.}$$

Далее определим требуемое количество светильников и ламп. Расчет требуемого количества светильников осуществляется по формуле:

$$N = (E * S) / \eta_{\text{исп}} * n * \Phi_{\text{л}} * K_3;$$

где, E – освещение плоскости – 500лк;

S – площадь помещения – 25м²;

K_3 – коэффициент запаса рабочей среды – 1,8;

$\eta_{\text{исп}}$ – коэффициент использования осветительной установки – 0,54;

$\Phi_{\text{л}}$ – световой поток одной лампы – 1150 Лм.

n – число ламп в одном светильнике – 2.

$$N = 500 * 25 / 0.54 * 2 * 1150 * 1.8 = 5,59.$$

Принимаем 6 светильников.

Коэффициент запаса для рабочей среды, содержащей менее 1мг/куб.м пыли и дыма при условии чистки светильников не реже 4 раз в год $k_3=1,8$;

Коэффициент неравномерного освещения $Z=1,1$;

Коэффициент отражения от стен $r_c = 0,5$;

Коэффициент отражения от пола $r_n = 0,7$;

Коэффициент отражения от потолка = 0,5;

Коэффициент потерь для люминесцентных ламп $K_{\text{л}} = 1,25$.

Используем метод коэффициента использования светового потока:

$$i = a \times b / (h_p(a + b)),$$

i – индекс помещения; a , b , h_p – длина, ширина, м.

Если $i < 0.5$ или $i > 5$, то соответственно $i=0.5$ или $i=5$.

$$\text{У нас } i = 5 * 5 / (0.8 * 10) = 3,125.$$

Определение электрической мощности системы освещения

Электрическая мощность системы

$$P = P_{\text{л}} * K_{\text{л}} * N_{\text{св}} = 1,25 * 6 * 43 = 322,5 \text{ Вт.}$$

Схема расположения светильников в лаборатории показана на рисунке 29.

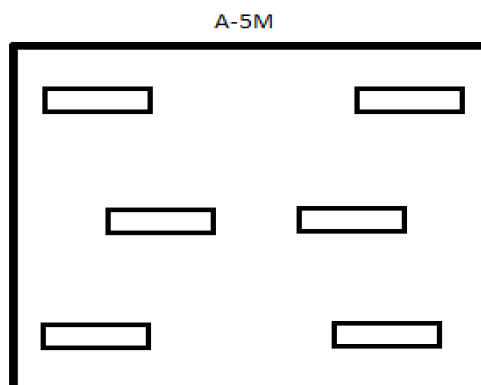


Рисунок 29 – Схема расположения светильников в исследовательской лаборатории

Таким образом, расчётная освещённость в лаборатории соответствует требованиям СНиП-23-05-95.

4.1.3 Анализ вредных и опасных факторов, которые могут возникнуть в лаборатории при проведении исследований.

В процессе проведения работы для измельчения и перемешивания порошков Ti-Nb-Zr, используется планетарно шаровая мельница. Помол и измельчение в размольных барабанах производится по средствам мелющих шаров. На мелющие шары и материал действуют центробежные силы, обусловленные вращением барабанов вокруг собственной оси и вращающимся опорным диском.

Уровень шума может быть выше ~ 80 дБ. Колебания сильно зависят от скорости, измельчаемого материала и типа мелющих тел. Если уровень шума достигает 70-90 децибел (дБ), при продолжительном воздействии на человека происходит снижение остроты зрения, слуха, повышается кровяное давление, понижается внимание. Сильный продолжительный шум может стать причиной изменений сердечно-сосудистой и нервной систем.

Основной документ, регламентирующий максимально допустимые уровни шума при которых можно работать без использования противошумных наушников (или берушей) представлены в таблице 5.

Таблица 5 - Санитарные нормы СН 2.2.4/2.1.8.562-96. "Шум на рабочих местах, в помещениях".

Вид трудовой деятельности	Максимально допустимый уровень шума (дБ), в полосах следующих октав (Гц).									Эквивалентные уровни шума, дБА
	31,5	63	125	250	500	1000	2000	4000	8000	
Научная работа, расчеты, конструирование.	86	71	61	54	49	45	42	40	38	50
Офисы, лаборатории.	93	79	70	68	58	55	52	52	49	60
Офисы с речевой связью, помещения мастеров и т.п.	96	83	74	68	63	60	57	55	54	65
Сосредоточенная работа в помещениях с шумным оборудованием	103	91	83	77	73	70	68	66	64	75
Все виды работ в цехах и на территориях предприятий	107	95	87	82	78	75	73	71	69	80

Планетарная мельница является устройством с силовым электропитанием (380В, 3 фазы) и высокоскоростными движущимися

механическими частями (размольные стаканы). Место установки мельницы должно быть оборудовано:

- Подводом электроэнергии 380 V, 3 фазы, 4 проводная проводка.

Подводимая мощность не менее 2.5 КВт.

- Подводом охлаждающей воды (водопровод)
- Слив воды (канализация)
- Стол для установки мельницы
- Вытяжной шкаф для загрузки и разгрузки барабанов, просева порошка.

Следующим этапом работы, после помола порошков, является печать образцов с помощью аддитивной установки. 3D-принтер является сложным высокотехнологичным устройством, поэтому запрещается его использование неквалифицированными людьми. К самостоятельной работе на 3D-принтере допускаются лица, прошедшие специальную подготовку. Работа принтера сопряжена с высокими температурами, в принтере задействованы перемещающиеся и вращающиеся механизмы.

Во время работы на 3D-принтере на человека влияют следующие опасные и вредные факторы: температура; шум.

Метеорологические условия также влияют на процесс выполнения научно-исследовательской работы. Под метеорологическими условиями производственной сферы согласно ГОСТ 12.1.005-88 понимают сочетания температуры, относительно влажности и скорости движения воздуха. Перечисленные параметры оказывают огромное влияние на функциональную деятельность человека, его самочувствие и здоровье. Эти микроклиматические факторы влияют на каждый в отдельности, так и в различных сочетаниях.

На микроклимат в помещении влияют источники теплоты: вспомогательное оборудование, приборы освещения, электродвигатели, обслуживающий персонал. Кроме того, на суммарные тепловыделения помещений оказывают влияние внешние источники поступлений теплоты.

Для оценки метеорологических условий в производственных помещениях производят измерения температуры, влажности, скорости движения воздуха, интенсивности теплового излучения. Результаты измерений сравниваются с нормативами.

Лабораторию, в которой проходит исследовательская работа можно отнести к помещению без повышенной опасности, характерными признаками которой являются: относительная влажность воздуха не превышает 60%; помещение относится к разряду сухих; температура воздуха 16 - 20°C; скорость движения воздуха не более 0,3 м/с.

Нормирование параметров микроклимата осуществляется в соответствии с ГОСТ 12.1.005-88 «Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны».

Таблица 6 - Оптимальные параметры микроклимата

Период года	Оптимальные параметры микроклимата		
	Влажность воздуха, %	Скорость движения воздуха, м/с	Температура поверхностей, °С
Холодный период	18-20	40-60	0,2-0,3
Теплый период	21-23	40-60	0,3-0,4

Для создания благоприятного микроклимата в лаборатории необходимо обеспечить: эффективную, рационально оборудованную вентиляцию, кондиционирование воздуха, систему отопления.

4.1.4 Обоснование мероприятий по защите исследователя от действия опасных и вредных факторов.

Защита от шума при работе с планетарной мельницей достигается шумобезопасной техникой, применением средств и методов коллективной

защиты, а также средств индивидуальной защиты. Разработка шумобезопасной техники включает в себя уменьшение шума в источнике — достигается улучшением конструкции машин, применением малошумных материалов в этих конструкциях.

Если невозможно уменьшить шум, до допустимых уровней, то необходимо использовать средства индивидуальной защиты (СИЗ) — противошумные вкладыши из ультратонкого волокна “Беруши” одноразового использования, а также противошумные вкладыши многократного использования (эбонитовые, резиновые, из пенопласта) в форме конуса. Они эффективны для снижения шума на средних и высоких частотах на 10–15 дБА. Наушники снижают уровень звукового давления на 7–38 дБ в диапазоне частот 125–8 000 Гц. Необходимо надевать защитные перчатки, так как размольные барабаны могут сильно нагреваться в процессе помола.

Как известно, металлы, попадающие в человеческий организм в микроскопических дозах, полезны. В макродозах они несут опасность для здоровья – получить отравление металлами очень легко, а кроме того, порошки взрывоопасны. При дисперсности порошка от 4 микрон он проникает сквозь поры кожи, органы дыхания, зрения и т.д. В связи с этим при работе на металлических 3D-принтерах необходимо строго соблюдать технику безопасности. Для этого предусмотрена защитная спецодежда – костюм, специальный респиратор, перчатки и обувь. Аддитивные машины, как правило, комплектуются пылесосом для удаления основного порошка, однако и после его использования некоторая взвесь металлов остается.

Перед началом работы на аддитивной установке необходимо осмотреть и убедиться в исправности оборудования, электропроводки. В случае обнаружения неисправностей к работе не приступать. Обязательно проверяется наличие и надёжность защитного заземления оборудования, состояние электрического шнура и вилки, а также исправность выключателей и других органов управления 3D-принтером. Важно тщательно проветривать помещение с 3D-принтером, убедиться, что микроклимат в помещении находится в

допустимых пределах: температура воздуха в холодный период года – 22–24°C, в теплый период года – 23–25° С, относительная влажность воздуха 40–60%. Запрещается любое физическое вмешательство во время работы 3D–принтера, за исключением экстренной остановки печати или аварийного выключения. Строго выполнять общие требования по электробезопасности и пожарной безопасности, требования данной инструкции по охране труда при работе на 3D–принтере. Суммарное время непосредственной работы с 3D–принтером в течение рабочего дня должно быть не более 6 часов.

Во время работы устройства лучше выйти из комнаты. Если это по какой-то причине невозможно, желательно воспользоваться респиратором с угольным фильтром. Закрытые принтеры с системой фильтрации более безопасны, но свойства используемых материалов полностью не изучены, поэтому не стоит пренебрегать дополнительными мерами безопасности и в работе с ними. Прежде чем выйти из комнаты с работающим принтером, нужно убедиться, что первый слой ровно лег и нигде не отстает от поверхности — ведь от его качества зависит 50% качества готового изделия. Для наблюдения за 3D принтером желательно установить камеру, это позволит оставаться в курсе текущего состояния печати и оперативно отреагировать на нештатную ситуацию.

Рабочее место располагается на первом этаже лаборатории ИФВТ НИ ТПУ. Стены окрашены матовой краской светло-бежевых тонов, потолки светлые. В помещении имеется три оконных проема. Для обеспечения защиты исследователя от действия опасных факторов, необходим контроль за соблюдением сотрудниками лаборатории техники безопасности и правил поведения в лаборатории.

Перед началом работы в лаборатории, каждый сотрудник должен пройти инструктаж, а в лабораторном журнале по технике безопасности должна быть сделана соответствующая запись. В дальнейшем, процедуру необходимо повторять раз в полгода. В лаборатории имеется медицинская аптечка с набором необходимых медикаментов и перевязочных средств.

4.2. Экологическая безопасность.

4.2.1 Анализ влияния объекта исследования на окружающую среду.

Научно-исследовательская лаборатория в процессе выполнения ВКР не оказывает влияние на природную окружающую среду. В процессе работы могут образовываться только небольшие отходы порошков титана, ниобия и циркония. Отходы после переработки могут найти применение в производстве вторичных сплавов, в металлургическом производстве при легировании. Способ утилизации заключается в том, что металлическую стружку, преимущественно титановую, прессуют с одновременным отжигом. Данный процесс относится к области утилизации отходов промышленности, а именно к переработке металлического порошка. Продукт переработки может найти применение в производстве вторичных титановых сплавов, в черной металлургии при легировании.

Токсикологические показатели воды, характеризующие безвредность ее химического состава, определяются содержанием химических веществ, которое не должно превышать установленных нормативов. Наконец, при определении качества воды учитываются органолептические (воспринимаемые органами чувств) свойства: температура, прозрачность, цвет, запах, вкус, жесткость (ГОСТ 17.1.1.02 – 77.). Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования для порошков титана и ниобия приведены в таблице 7.

Таблица 7 – ПДК химических веществ (Ti, Nb, Zr) в воде

Наименование вещества	N CAS	Формула	Величина ПДК, мг/л	Лимитирующий показатель вредности	Класс опасности
Ниобий	10026-12-7	Nb	0,01	с.-т.	2
Титан	7440-32-6	Ti	0,1	общ.	3
Цирконий	-	-	-	-	-

В зависимости от значения ПДК химические вещества в воздухе классифицируют по степени опасности. ПДК титана составляет 10 мг/м³, следовательно, вещество считается малоопасным.

4.2.2 Анализ влияния процесса исследования на окружающую среду.

Экологическая задача производства заключается в рациональном использовании сырья и электроэнергии, замене вредных для окружающей среды технологических процессов на более экологичные.

Загрязнений воздушного бассейна, гидросферы и литосферы при работе непосредственно с установкой «ЛУЧ- 500М» не обнаружено.

4.2.3 Обоснование мероприятий по защите окружающей среды.

Для измельчения и перемешивания порошков системы Ti-Nb-Zr, используется центробежная машина, где в свою очередь помольные барабаны и вращающийся корпус охлаждаются *водой*. Минимизация водопотребления - одна из основных мер по защите окружающей среды, и для ее реализации могут быть предложены следующие способы оптимизации технологического процесса:

- модификация водяного контура, установка автоматических клапанов для предотвращения утечек воды, когда нет необходимости в ее подаче;
- повторное использование сточных вод на той же стадии процесса, в частности, многократное применение промывочной воды.

При изготовлении образцов энергия в первую очередь расходуется на работу аддитивной машины, процесс оказывается весьма энергоемким. Ниже приведены основные методы снижения энергопотребления, которые можно применять как вместе, так и по отдельности:

- модернизация аддитивной машины
- использование остаточного тепла 3D принтера.

Отходы производства в соответствии с требованиями производственного процесса или спецификации на готовую продукцию могут быть использованы повторно. Те материалы, которые завод не в состоянии переработать самостоятельно, передают в другие отрасли либо отправляют на сторонние предприятия по переработке отходов или на полигоны.

4.3 Безопасность в чрезвычайных ситуациях.

4.3.1 Анализ вероятных ЧС, которые может инициировать объект исследований.

Порошок металлического титана начинает реагировать при нагревании примерно до 500 С и в дальнейшем реакция протекает самопроизвольно с выделением большого количества тепла - происходит сильная вспышка и взрыв. В ходе проведения научной работы необходимо соблюдать предельную осторожность, чтобы не допустить возникновения пожара в помещении. В целом объект исследования не может являться причиной возникновения ЧС.

4.3.2 Анализ вероятных ЧС, которые могут возникнуть в лаборатории при проведении исследований.

При проведении исследований существует вероятность появления пожара. Это может произойти при перегреве проводящих элементов оборудования, что приведёт к его выходу из строя, а также к возникновению пожароопасной ситуации. Помимо перегрева, пожароопасная ситуация может стать следствием короткого замыкания, произошедшего в результате намокания токопроводящих элементов и систем из-за неаккуратных действий лаборанта при работе с центробежной машиной с планетарно движущимися барабанами. Также, пожар может возникнуть в результате возникновением короткого замыкания в электропроводке вследствие неисправности самой проводки или электросоединений и электрораспределительных щитов.

4.3.3 Обоснование мероприятий по предотвращению ЧС и разработка порядка действия в случае возникновения ЧС.

Для предупреждения пожаров от коротких замыканий и перегрузок необходимы правильный выбор, монтаж и соблюдение установленного режима эксплуатации электрических сетей, дисплеев, лабораторного оборудования и других электрических средств автоматизации. Для извещения о пожаре и вызова пожарных команд лаборатория оборудована пожарной сигнализацией, которая срабатывает при появлении в помещении дыма.

Для предупреждения возникновения пожара необходимо соблюдать следующие правила пожарной безопасности [46]: исключение образования горючей среды (герметизация оборудования, контроль воздушной среды, рабочая и аварийная вентиляция); применение при строительстве и отделке зданий негорюемых или трудно сгораемых материалов. Необходимо проводить следующие пожарно-профилактические мероприятия: противопожарный инструктаж работающего персонала; обучение персонала правилам техники

безопасности; издание инструкций, плакатов, планов эвакуации. Эксплуатационные мероприятия: соблюдение эксплуатационных норм оборудования; обеспечение свободного подхода к оборудованию.

При любом пожаре, тушение должно быть направлено на устранение причин его возникновения и создание условий, при которых продолжение горения будет невозможно. При тушении надо учитывать, что скорость распространения пламени по поверхности твердых веществ составляет до 4 м/мин, а по поверхности жидкостей – 30 м/мин.

Для тушения пожара могут быть использованы: вода, водяной пар, химическая и воздушно-механическая пена, негорючие газы, твердые огнегасительные порошки, специальные химические вещества и составы. В данной лаборатории используется: тушение углекислотой и песок. Тушение углекислотой (двуокисью углерода) заключается в том, что она, попадая в воздух очага горения, снижает в нем содержание кислорода до предела, при котором горение прекращается. В атмосферном воздухе имеется 21% кислорода и при снижении концентрации его до 15-16% горение большинства горючих веществ становится невозможным. Углекислотные огнетушители используются в помещениях с ценным оборудованием, которое надо сохранить и не допустить его порчи от огнегасительных веществ.

В лаборатории установлены углекислотные огнетушители в количестве 3 штук, пожарный щит, емкость с песком для тушения пожара.

В современном многофункциональном шкафу в лаборатории размещены: пожарный кран с пожарной соединительной головкой; напорный пожарный рукав, соединённый с ручным пожарным стволом; переносной огнетушитель; две лопаты (штыковая совковая), два ведра, топор, лом, самоспасатели (дыхательный аппарат, обеспечивающий подачу воздуха от баллона со сжатым воздухом). Время защитного действия дыхательного аппарата: для пожарных – 4 часа и более; для самоспасения человека во время пожара – 1 час; специальные огнестойкие накидки; пожарный инструмент для резки, перемещения, разрушения строительных конструкций.

На рисунке 30 приведено устройство переносного углекислотного огнетушителя ОУ-6. Он состоит из стального баллона 1; запорно-пускового устройства нажимного (пистолетного) типа 2; сифонной трубки 3; раструба 4; ручки для переноски огнетушителя 5. В корпус огнетушителя под давлением закачивают заряд двуокиси углерода 7.

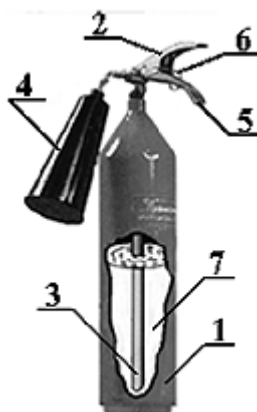


Рисунок 30 – Схема переносного углекислотного огнетушителя ОУ-6

Эвакуационные пути должны обеспечивать безопасную эвакуацию всех людей, находящихся в помещениях зданий, через эвакуационные выходы. Допустимое время эвакуации из зданий и сооружений – 2 мин, с территории ВУЗа – 3,5 мин.

4.4 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности.

4.4.1 Специальные (характерные для рабочей зоны исследователя)

правовые нормы трудового законодательства.

Работник лаборатории работает в двух положениях: сидя (преимущественно) и стоя. Рабочее место для выполнения работ сидя организуют при легкой работе, не требующей свободного передвижения работающего, а также при работе средней тяжести в случаях, обусловленных особенностями технологического процесса. Категории работ - по ГОСТ 12.1.005-88. Конструкция рабочего места и взаимное расположение всех его

элементов (сиденье, органы управления, средства отображения информации и т.д.) должны соответствовать антропометрическим, физиологическим и психологическим требованиям, а также характеру работы. Рабочее место должно быть организовано в соответствии с требованиями стандартов, технических условий и (или) методических указаний по безопасности труда [47].

Электробезопасность в соответствии с ГОСТ 12.1.019-79 ССБТ обеспечивается: конструкцией электроустановок, техническими способами и средствами защиты, организационными и техническими мероприятиями.

Требования к планам эвакуации в соответствии с требованиями ГОСТ 12.2.143-2002 включает в себя указание путей эвакуации, эвакуационных выходов и мест размещения спасательных средств, аварийных выходов.

4.4.2 Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны исследователя.

Энергоснабжение лаборатории осуществляется от трехфазной сети 380/220 В с глухозаземленной нейтралью, переменного тока частотой 50 Гц. Электрооборудование, используемое в лаборатории согласно ПУЭ относится к установкам напряжением до 1000 В. Условия, создающие особую опасность (особая сырость, химически активная или органическая среда, токопроводящая пыль и др.) в данном помещении отсутствуют. Поэтому по степени опасности поражения электрическим током помещение лаборатории относится к классу помещений без повышенной опасности, т.к. отсутствует возможность одновременного прикосновения человека к заземленным металлическим поверхностям и корпусу оборудования.

Рабочая зона - это часть пространства, в котором осуществляет основная трудовая деятельность, и проводится большая часть рабочего времени. При организации рабочего места, необходимо соблюдать следующие основные условия: оптимальное размещение оборудования, входящего в состав рабочего

места; достаточное рабочее пространство, позволяющее осуществлять все необходимые движения и перемещения; необходимо естественное и искусственное освещение для выполнения поставленных задач; уровень акустического шума не должен превышать допустимого значения.

5 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережен

SWOT – Strengths (сильные стороны), Weaknesses (слабые стороны), Opportunities (возможности) и Threats (угрозы) – представляет собой комплексный анализ научно-исследовательского проекта. SWOT-анализ применяют для исследования внешней и внутренней среды проекта.

5.1 SWOT-анализ – представляет собой комплексный анализ внутренней и внешней среды научно-исследовательского проекта. Он проводится в несколько этапов. Первый этап заключается в описании сильных и слабых сторон проекта, в выявлении возможностей и угроз для реализации проекта, которые проявились или могут появиться в его внешней среде. Результаты первого этапа представлены в таблице.8

Таблица 8- SWOT-анализ

	<p>Сильные стороны научно-исследовательского проекта:</p> <p>С1. Высокая точность создаваемых изделий</p> <p>С2. Возможность создания нескольких деталей разных конфигураций за одну технологическую операцию</p> <p>С3. Выход готового изделия за одну технологическую операцию</p> <p>С4. Востребованность в медицине, ракетостроении и в военной инфраструктуре</p> <p>С5.наименьшее количество</p>	<p>Слабые стороны научно-исследовательского проекта:</p> <p>Сл1. Высокая стоимость материалов и оборудования</p> <p>Сл2. Отсутствие квалифицированного персонала.</p> <p>Сл3.Сложность технологических операций</p> <p>Сл4. Отсутствие высококачественного материала</p> <p>Сл5. Низкие механические свойства</p>
--	---	--

	времени от начала процесса до готового изделия.	
Возможности: В1. Использование инновационной инфраструктуры ТПУ В2. Востребованность данной технологии в медицине, ракетостроении, военной инфраструктуре В3. Создание конвейерного производства индивидуализированных имплантатов, а так же различных деталей, необходимых человечеству		
Угрозы: У1. Отсутствие спроса на новые технологии производства У2. Отсутствие финансирования со стороны государства У3. Дефицит материалов, дороговизна оборудования		

Второй этап SWOT –анализа заключается в выявлении соответствия сильных и слабых сторон научно-исследовательского проекта внешним условиям окружающей среды таблица 9, 10. 11. В рамках данного этапа необходимо построить интерактивную матрицу проекта, отражающую различные комбинации взаимосвязей областей матрицы SWOT (таблицы).

В таблице знак «+» означает сильное соответствие сильных сторон возможностям, знак «-» – слабое соответствие и «0» выражает сомнения в том, что поставить «+» или «-».

Таблица 9 – Интерактивная матрица сильных сторон проекта

Сильные стороны проекта						
Возможности проекта		C1	C2	C3	C4	C5
	B1	0	-	+	-	+
	B2	+	+	+	+	+
	B3	+	+	+	+	+
Угрозы проекта	У1	0	-	-	+	-
	У2	+	+	-	0	-
	У3	+	+	+	+	+

Таблица 10 – Интерактивная матрица слабых сторон проекта

Слабые стороны проекта						
Возможности проекта		Сл1	Сл2	Сл3	Сл4	Сл5
	B1	+	+	+	+	+
	B2	+	+	+	+	+
	B3	+	+	+	+	+
Угрозы проекта	У1	-	-	0	0	+
	У2	+	+	-	+	+
	У3	+	-	+	+	+

На третьем этапе SWOT-анализа строится итоговая матрица (таблица 11)

Таблица 11 - Итоговая матрица

	<p>Сильные стороны научно-исследовательского проекта:</p> <p>C1. Высокая точность создаваемых изделий</p> <p>C2. Возможность создания нескольких деталей разных конфигураций за одну технологическую операцию</p> <p>C3. Выход готового изделия за одну технологическую операцию</p> <p>C4. Востребованность в медицине, ракетостроении и в военной инфраструктуре</p> <p>C5.наименьшее количество времени от начала процесса до готового изделия.</p>	<p>Слабые стороны научно-исследовательского проекта:</p> <p>Сл1. Высокая стоимость материалов и оборудования</p> <p>Сл2. Отсутствие квалифицированного персонала.</p> <p>Сл3.Сложность технологических операций</p> <p>Сл4. Отсутствие высококачественного материала</p> <p>Сл5. Низкие механические свойства</p>
<p>Возможности:</p> <p>B1. Использование инновационной</p>	<p>Наличие необходимых материалов и оборудования, а также</p>	<p>Для повышения производительности и спроса на результаты</p>

<p>инфраструктуры ТПУ В2. Востребованность данной технологии в медицине, ракетостроении, военной инфраструктуре В3. Создание конвейерного производства индивидуализированных имплантатов, а так же различных деталей, необходимых человечеству</p>	<p>персонала в процессе исследований может способствовать повышению производительности в будущем.</p>	<p>исследований необходимы квалифицированные кадры.</p>
<p>Угрозы: У1. Отсутствие спроса на новые технологии производства У2. Отсутствие финансирования со стороны государства У3. Дефицит материалов, дороговизна оборудования</p>	<p>Метод является конкурентоспособным. Основной угрозой является несвоевременное финансирование, в связи с этим может возникнуть нехватка материалов для исследований.</p>	<p>Вследствие несвоевременного финансирования может возникнуть приостановка исследований на некоторое время.</p>

5.2 Разработка графика проведения научного исследования

В рамках планирования научного проекта необходимо построить календарный и сетевой графики проекта.

Диаграмма Ганта – горизонтальный ленточный график, на котором работы по теме представляются протяженными во времени отрезками, характеризующимися датами начала и окончания выполнения данных работ.

Для удобства построения графика, длительность каждого из этапов работ из рабочих дней следует перевести в календарные дни. Для этого необходимо воспользоваться следующей формулой:

$$T_{ki} = T_{pi} \cdot k_{\text{кал}}, \quad (5)$$

где T_{ki} – продолжительность выполнения i -й работы в календарных днях;

T_{pi} – продолжительность выполнения i -й работы в рабочих днях;

$k_{\text{кал}}$ – коэффициент календарности.

Коэффициент календарности определяется по следующей формуле:

$$k_{\text{кал}} = \frac{T_{\text{кал}}}{T_{\text{кал}} - T_{\text{вых}} - T_{\text{пр}}}, \quad (6)$$

где $T_{\text{кал}}$ – количество календарных дней в году;

$T_{\text{вых}}$ – количество выходных дней в году;

$T_{\text{пр}}$ – количество праздничных дней в году.

Рассчитанные значения в календарных днях по каждой работе T_{ki} , необходимо округлить до целого числа. Определим длительность этапов в рабочих днях и коэффициент календарности:

$$K_{\text{кал}} = \frac{T_{\text{кал}}}{T_{\text{кал}} - T_{\text{вых}} - T_{\text{пр}}} = \frac{365}{365 - 52 - 14} = 1,22,$$

Затем, при продолжительности стадий в рабочих днях, следует учитывать, что оценочное значение продолжительности работы T_k должно быть округлено до целых чисел. Вычисленные значения в календарных днях для каждой работы должны быть округлены до целого числа. Календарный план проекта представлен в таблице 12.

Таблица 12 – Календарный план проекта

№	Название	Длительность, дни	Дата начала работ	Дата окончания работ	Исполнители
1	Обсуждение плана проекта	10	01.09.17	14.09.17	Руководитель Студент (дипломник)
2	Литературный анализ статей	25	15.09.17	19.10.17	Студент (дипломник)
3	Выбор методов исследования	2	20.10.17	23.10.17	Руководитель Студент (дипломник)
4	Подготовка необходимых материалов и оборудования	5	24.10.17	31.10.17	Руководитель Студент (дипломник)
5	Проведение методики исследования	22	01.11.17	30.11.17	Студент (дипломник)

5.1	Процесс помола порошков	1	01.12.17	01.12.17	Студент (дипломник)
5.2	Исследование структуры порошков системы Ti-Nb	7	04.12.17	13.12.17	Студент (дипломник)
5.3	Процесс печати образцов	7	14.12.17	25.12.17	Студент (дипломник)
6	Проведение экспериментальной части	35	26.12.17	9.02.18	Студент (дипломник)
7	Описание полученных результатов, корректировка	27	15.03.18	28.04.18	Руководитель Студент (дипломник)
8	Оценка эффективности полученных результатов	4	30.04.18	04.05.18	Руководитель Студент (дипломник)
9	Оформление пояснительной записки	17	07.05.18	31.05.18	Студент (дипломник)
10	Защита магистерской диссертации	3	13.06.18	15.06.18	Студент (дипломник)
Итого			Руководитель		66
			Студент		197

На основе таблицы строится календарный план-график. График рассчитан на максимальную продолжительность выполнения работ в рамках исследовательского проекта на основе таблицы 12 с разбивкой по месяцам и десятилетиям (10 дней) на период диплома. В то же время работа над диаграммой должна быть выделена разными оттенками в зависимости от исполнителей, ответственных за ту или иную работу.

Таблица 13 - Календарный план-график проведения НИР

№	Исполнители	Кол-во дней	Продолжительность работ											
			Сентябрь	Октябрь	Ноябрь	Декабрь	Январь	Февраль	Март	Апрель	Май	Июнь		
1	Мартюшев Н.В. Регулярный В.Д.	10	10											
2	Регулярный В.Д.	25	25											
3	Мартюшев Н.В. Регулярный В.Д.	2		2										
4	Мартюшев Н.В. Регулярный В.Д.	5		5										
5	Регулярный В.Д.	22			22									
5.1	Регулярный В.Д.	1				1								
5.2	Регулярный В.Д.	7				7								
5.3	Регулярный В.Д.	7				7								
6	Регулярный В.Д.	35				35								
7	Мартюшев Н.В. Регулярный В.Д.	27								27				
8	Мартюшев Н.В. Регулярный В.Д.	4									4			
9	Регулярный В.Д.	17										17		
10	Регулярный В.Д.	3											3	

 - Руководитель

 - Студент (дипломник)

5.3 Диаграмма Исикавы

Диаграмма причины-следствия Исикавы - это графический метод анализа и формирования причинно-следственных связей, инструментальное средство для систематического определения причин проблемы и последующего графического представления. Общий вид диаграммы Исикавы представлен на рисунке.

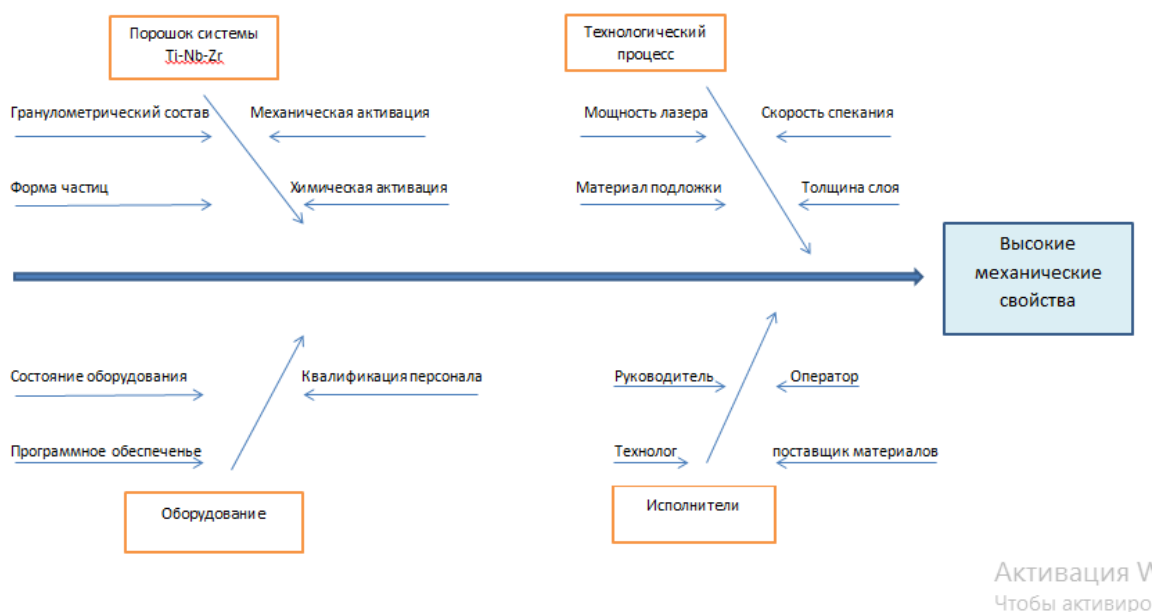


Рисунок 31- диаграмма Исикавы

Вывод о проделанной работе.

1. По итогам изучения уже опубликованных российских и зарубежных работ были определены основные направления развития аддитивных технологий. Показано, что одним из перспективных направлений применения аддитивных технологий является изготовление имплантатов. Основными используемыми в данной области материалами являются сплавы на основе системы Ti-Nb-Zr. Основным материалом в данных сплавах является Ti, легирование Nb производят в количестве 35-50%, масс., легирование Zr производят в количестве 5-20%, масс.

2. В ходе экспериментальных работ была получена технология подготовки исходного сырья (порошков Ti, Zr, Nb). Подготовка осуществлялась с помощью механической планетарной шаровой мельницы марки «Активатор 2S». В работе были получены режимы, позволяющие получить оптимальную морфологию частиц смешанных порошков и при этом не приводящие к образованию значительного количества оксидов и нитридов. После обработки более 90% частиц имели полиэдрическую форму. Число частиц имеющих разветвленную неправильную форму снижалось до величины менее 8%. При этом так же после обработки происходит выравнивание распределения частиц по размерам. Если до обработки диапазон распределения основной массы частиц составлял 5-10 мкм, то после обработки уже 15-40 мкм.

3. Изготовление образцов из сплава системы Ti-Nb-Zr осуществлялось на лазерном 3Д принтере. В рамках данной работы была отработана технология формирования многослойных образцов из сплавов Ti50-Nb50, Ti-25Nb-10Zr, Ti-22Nb-10Zr содержащих β фазу.

4. Изучение структуры и фазового состава изготовленных многослойных и однослойных образцов из сплавов системы Ti-Nb-Zr показало, что они обладают оптимальной структурой для получения низкого модуля Юнга. Проведенные механические испытания подтвердили эти предположения. Так

для бинарного сплава титан-ниобий, полученного методом SLM модуль Юнга составил 100ГПа.

5. При проведении SWOT анализа для выявления угроз и возможностей, были выявлены сильные и слабые стороны проекта. Затем был создан календарный план данной работы. Далее для анализа и формирования причинно-следственных связей причин проблемы была построена диаграмма Исикава.

6. Были проведен анализ вредных и опасных факторов, которые может создать объект исследования. А так же меры защиты при работе с установками используемые в работе.

Список литературы:

1. Geetha M., Singh A.K., Asokamani R., Gogia A.K. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review // *Prog. Mat. Sci.* – 2009. – V. 54. – P. 397–425
2. Esposito M., Hirsch J.M., Lekholm U., Thomsen P. Biological factors contributing to failures of osseointegrated oral implants, (II). Etiopathogenesis. *Eur. J. Oral Science.* – 1998. – V. 106. – No. 3. – P. 721–764.
3. Navarro M., Michiardi A., Castano O., Planell J.A. Biomaterials in orthopaedics. Review // *J. Royal Soc. Interf.* – 2008. – V. 5. – P. 1137–1158.
4. Niinomi M. Recent metallic materials for biomedical applications // *Metallurg. Mat. Trans. A.* – 2002. – V. 33. – P. 477–486.
5. Patent U.S. No. 5954724. Biocompatible low modulus titanium alloy for medical implants. Davidson J.A., Kovacs P. 08.31.199
6. Nag S., Banerjee R., Fraser H.L. Microstructural evolution and strengthening mechanisms in Ti–Nb–Zr–Ta, Ti–Mo–Zr–Fe and Ti–15Mo biocompatible alloys // *Mat. Sci. Eng. C.* – 2005. – V. 25. – No. 3. – P. 357–362.
7. Eisenbarth E., Velten D., Muller M., Thull R., Breme J. Biocompatibility of β -stabilizing elements of titanium alloys // *Biomat.* – 2004. – V. 25. – P.5705–5713.
8. Hon Y.H., Wang J.Y., Pan Y.N. Composition/phase structure and properties of titanium–niobium alloys // *Mat. Trans.* – 2003. – V. 44. – No. 11. – P.2384–2390.
9. Zhuravleva K., Scudino S., Khoshkhoo M. S., Gebert A., Calin M., Schultz L., Eckert J. Mechanical alloying of β -type Ti-Nb for

- biomedical applications // *Adv. Eng. Mat.* – 2013. – V. 15. – No. 4. – P. 262–268
10. Moffat D.L., Kattner U. R. The stable and metastable Ti-Nb phase diagrams // *Met.Trans. A.* – 1988. – V. 19A. – P. 2389–2397.
 11. Lee C.M., Ju C.P., Chern Lin J.H. Structure-property relationship of cast TiNb alloys // *J. Oral Rehabil.* – 2002. – V. 29. – P. 314–322
 12. Saprykin A A, Ibragimov E A and Yakovlev V I 2014 *J. Applied Mechanics and Materials: Scientific* 682 143–7
 13. Saprykina N A, Saprykin A A and Shigaev D A 2011 *Obrabotka metallov* 4(53) 78-83
 14. Mantani Y and Tajima M 2006 *Materials Science and Engineering A.* A 438–440 315-19
 15. Colings E W 1984 *Physical Metallurgy of Titanium Alloys* (Metals Park, OH: American Society for Metals, Physical Description)
 16. F.A. Müller, M.C. Bottino, L. Müller, V.A.R. Henriques, U. Lohbauers, A.H.A. Bressiani, J.C. Bressiani, In vitro apatite formation on chemically treated (P/M) Ti–13Nb13Zr, *Dent. Mater.* 24 (2008) 50–56, <http://dx.doi.org/10.1016/j.dental.2007.02.005>.
 17. A. Nouri, X. Chen, Y. Li, Y. Yamada, P.D. Hodgson, C. Wen, Synthesis of Ti–Sn–Nb alloy by powder metallurgy, *Mater. Sci. Eng. A* 485 (2008) 562–570, <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2007.10.010>.
 18. C.G. Ágreda, M.W.D. Mendes, J.C. Bressiani, A.H.A. Bressiani, Apatite coating on titanium samples obtained by powder metallurgy, *Adv. Sci Technol.* 86 (2013) 28–33, <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/AST.86.28>.
 19.] W. Simka, A. Krzala, M. Maselbas, G. Dercz, J. Szade, A. Winiarski, J. Michalska, Formation of bioactive coatings on Ti–13Nb–13Zr alloy for hard tissue implants, *RSC Adv.* 3 (2013) 11195–11204, <http://dx.doi.org/10.1039/c3ra23256e>

20. G. He, M. Hagiwara, Bimodal structured Ti-base alloy with large elasticity and low Young's modulus, *Mater. Sci. Eng. C* 25 (2005) 290–295, <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2005.03.001>
21. M.C. Bottino, P.G. Coelho, V.A.R. Henriques, O.Z. Higa, A.H.A. Bressiani, J.C. Bressiani, Processing, characterization, and in vitro/in vivo evaluations of powder metallurgy processed Ti–13Nb–13Zr alloys, *J. Biomed. Mater. Res. A* 88 (2009) 689–696, <http://dx.doi.org/10.1002/jbm.a.31912>.
22. W.S. Medeiros, M.V. Oliveira, L.C. Pereira, M.C. Andrade, Bioactive porous titanium: Na alternative to surgical implants, *Artif. Organs* 32 (2008) 277–282, <http://dx.doi.org/10.1111/j.1525-1594.2008.00543.x>.
23. T. Kokubo, H. Takadama, How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? *Biomaterials* 27 (2006) 2907–2915, <http://dx.doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.01.017>.
24. S.B. Gabriel, G. Silva, K.C.G. Candioto, I.D. Santos, P.A. Suzuki, C.A. Nunes, Niobium hydrogenation process: effect of temperature and cooling rate from the hydrogenation temperature, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 29 (2011) 134–137, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2010.09.006>
25. K.C.G. Candioto, C.A. Nunes, Nb–20%Ta alloy powder by the hydriding–dehydriding technique, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 24 (2006) 413–417, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2005.06.001>.
26. X. Rao, C.L. Chun, Y.Y. Zheng, Phase composition, microstructure and mechanical properties of porous Ti–Nb–Zr alloys prepared by a two step foaming powder metallurgy method, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 29 (2011) 27–36, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmbbm.2014.02.001>

27. X. Rao, C.L. Chun, Y.Y. Zheng, Phase composition, microstructure and mechanical properties of porous Ti–Nb–Zr alloys prepared by a two step foaming powder metallurgy method, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 29 (2011) 27–36, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmbbm.2014.02.001>
28. D. Kuroda, M. Niinomi, M. Morinaga, Y. Kato, T. Yashiro, Design and mechanical properties of new β type titanium alloys for implant materials, *Mater. Sci. Eng. A* 243 (1998) 244–249, [http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093\(97\)00808-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093(97)00808-3).
29. H.P. Ng, E. Douguet, C.J. Bettles, B.C. Muddle, Age-hardening behavior of two metastable beta-titanium alloys, *Mater. Sci. Eng. A* 527 (2010) 7017–7026, <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2010.07.055>.
30. M. Abdel-Hady, K. Hinoshita, M. Morinaga, General approach to phase stability and elastic properties of β -type Ti-alloys using electronic parameters, *Scr. Mater.* 55 (2006) 477–480, <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2006.04.022>.
31. R. Chen, G.A. Thous, Metallic implant materials, *Mater. Sci. Eng. R* 87 (2015) 1–57, <http://dx.doi.org/10.1016/j.mser.2014.10.001>.
32. P. Barriobero-Vila, G. Requena, T. Buslaps, M. Alfeld, U. BoesenBerg, Role of element partitioning on the α - β phase transformation kinetics of a bi-modal Ti–6Al–6V–2Sn alloy during continuous heating, *J. Alloys Compd.* 626 (2015) 330–339, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.11.176>
33. T. Kokubo, H.-M. Kim, M. Kawashita, Novel bioactive materials with different mechanical properties, *Biomaterials* 24 (2003) 2161–2175, [http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9612\(03\)00044-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9612(03)00044-9).
34.] E.C.S. Rigo, A.O. Boschi, M. Yoshimoto, S. Allegrini Jr., B. Konig Jr., M.J. Carbonari, Evaluation in vitro and in vivo of biomimetic hydroxyapatite coated on titanium dental implants,

- Mater. Sci. Eng. C 24 (2004) 647–651,
<http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2004.08.044>
35. B. Feng, J.Y. Chen, S.K. Qi, L. He, J.Z. Zhao, X.D. Zhang, Carbonate apatite coating on titanium induced rapidly by precalcification, *Biomaterials* 23 (2002) 173–179,
[http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9612\(01\)00093-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9612(01)00093-X).
36. S. Izman, et al., Surface modification techniques for biomedical grade of titanium alloys: oxidation, carburization and ion implantation processes, *Titanium Alloys — Towards Achieving Enhanced Properties for Diversified Applications 2012*, pp. 201–228, <http://dx.doi.org/10.5772/36318>.
37. C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, *Prog. Mater. Sci.* 46 (2001) 1–184, [http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6425\(99\)00010-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6425(99)00010-9).
38. G.S. Upadhyaya, *Powder Metallurgy Technology*, first ed. Cambridge International Science Publishing, 2002
39. J.S. Hirschhorn, *Introduction to Powder Metallurgy*, 2th ed. American Powder Metallurgy Institute, Princeton, New Jersey, 1976.
40. G. Lütjering, J.C. Williams, *Titanium*, 2th ed. Springer, Berlin, 2007
41. C.R.M. Afonso, G.T. Aleixo, A.J. Ramirez, R. Caram, Influence of cooling rate on microstructure of Ti–Nb alloy for orthopedic implants, *Mater. Sci. Eng. C* 2 (2007) 908–913,
<http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2006.11.001>.
42. T. Ahmed, H.J. Rack, Martensitic transformation in Ti–(16–26 at%)Nb alloys, *J. Mater. Sci.* 31 (1996) 4267–4276,
<http://dx.doi.org/10.1007/BF00356449>
43. Numerical Study of the Features of Ti-Nb Alloy Crystallization during Selective Laser Sintering A I Dmitriev^{1,2,3*} and A Y

Nikonov^{1,2} 1Institute of Strength Physics and Materials Science,
SB RAS, Tomsk, Russia

44. Phase transformations in ball-milled Ti–40Nb and Ti–45Nb
45. X. Rao, C.L. Chun, Y.Y. Zheng, Phase composition, microstructure and mechanical properties of porous Ti–Nb–Zr alloys prepared by a two step foaming powder metallurgy method, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 29 (2011) 27–36, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmbbm.2014.02.001>
46. ГОСТ Р 22.0.01-94. Безопасность в ЧС. Основные положения;
47. ГОСТ 12.2.032-78. Система стандартов безопасности труда. Рабочее место при выполнении работ сидя. Общие эргономические требования;

Приложение А

Materials for research

The powder used for industrial (SLM) printing has a spherical particle shape. This form allows this powder to optimally occupy the volume, while leaving a minimum of empty space. It rolls over when applied with a squeegee, leaving no scuffing. The production of such a powder correlates with the necessity to modernize the technology of its production, which significantly increases its cost price. In addition to the high price, this powder is a scarce commodity on the world market.

The development of the printing technology with the the form of powder other than spherical obtained by the plasmochemical method would significantly reduce the cost of the products obtained, since this powder has a lower cost.

We used powder of the Ti-Nb-Zr system in the method described below. The presence of zirconium in the previously used Ti-Nb powder system made it possible to significantly reduce the cost of manufacturing products, since the price for Zr is 2 times less than for Nb.

The choice of the elements is determined by the following advantages:

- Low Young's modulus in the outcome alloys
- High biocompatibility
- Absence of toxic effects on the human body
- Anti-corrosion resistance
- Mismatch of materials
- Low electrical conductivity

Experimental method

The process of grinding and mixing powders of the Ti-Nb-Zr system in a planetary ball mill.

At the beginning of the work, we weighed the powder of the Ti-Nb-Zr system as a percentage of the masses of 65:25:10 and 68:22:10 using the analytical balance "Shinko Denshi" HJR-620CE.

After this the powder was loaded into 2 grinding stainless steel drums 250 ml each., with grinding pieces (Figure 12, a). As grinding pieces were used 10 steel balls 10 mm in diameter.



Figure 12- a-grinding pieces (steel balls) in drums; b-components of the grinding jar

The powder with grinding pieces was loaded into the drums. In order to prevent oxidation of the powder, the drums were filled with argon to create an inert grow medium. The lids of the grinding jars are fixed with two bolted connections. In order to create a seal there is a sealing rubber ring between the lid and the drum itself, as can be seen in Fig. 12b.

Stirring and grinding of the powders were carried out in the planetary ball mill "Activator-2S" (Figure 13). The total weight of the processed powders per batch was 144 g. The main advantage is the independent drive of the central disk and drums. Separation of the drive makes it possible to realize all the grinding modes possible for a ball mill: impact, shear, shock & shear and vortex. This mill has a centrifugal acceleration up to 150 G (acceleration of grinding pieces in a planetary mill), computer control (USB), water cooling of drums and integrated temperature control of drums (chilled water).



Figure 13 - the planetary ball mill "Activator-2S"

The method of operation of planetary mills consists in the rotation of 2 or more drums around its axis and in the opposite direction of the rotor rotation of the mill itself. As the grinding speed increases the centrifugal force increases in the grinding drums.

This method is achieved by using a special planetary gearbox, which provides the drums with this specific rotation. The method allows creating overloads in dozens of G repeatedly increasing the efficiency of grinding equipment and reducing energy costs for the grinding process. In the mode of self-reduction grinding can be carried out with and without the use of grinding pieces.

Afterwards, the grinding of the powders was carried out for 10 min at a speed of 600 rpm. results in The agglomeration of the powder was reached by increasing the treatment time from 5 to 10 minutes. In cases when the process time is more than 10 minutes, the powder adheres to the drum walls and further processing is not practical.

During grinding the chamber was cooled with water. The rotational frequency was set with the universal frequency inverter TOSHIBA TOSVERT VF-S11 (Figure 14) designed for three-phase asynchronous motors with power from 320 to 550V and power from 0.4 to 15 kW.



Figure 14 - universal frequency inverter TOSHIBA TOSVERT VF-S11

This powder was obtained at the end of the grinding (Figure 15).



Figure 15- Ti-Nb-Zr powder after grinding

Determination of the average powder particle size.

The analysis of the dispersed composition is an obligatory method of control in all technological processes associated with the manufacture and processing of powdery materials. That is why the great importance for science and technology of the analysis of the disperse composition of powders becomes understandable.

Nowadays there are several methods for determining the dispersed composition of ground materials: screen analysis, sedimentation analysis, hydrodynamic methods,

microscopic analysis. The advantages of the microscopic method are distinguished by its ability to determine not only the geometric dimensions of the objects under study but also to see the features of their shape, structure and surface structure.

The microscopic method of analysis makes it possible to measure particles with a size of 0.3-100 μm . To determine the particle size of less than 1 micron, electron microscopes with a higher resolving power than optical microscopes are used.

The disadvantage of the microscopic method of analysis is its extreme labor intensity. The reliable results of determining the particle sizes by a microscopic method can be obtained only by measuring several hundred particles. Due to this fact, the duration of the microscopic analysis can be several hours. This defect is easily eliminated with the help of modern computer technology. The use of computer technology allows us to quickly determine not only the average particle size of the powder, but also to establish the parameters of the distribution law that best describes the dispersed composition of the powdered material.

Printing of samples by the SLM method using the "LUCH 500M"

Currently, the method of selective laser melting is most relevant for the creation of three-dimensional products.

This technology allows to create products from composite powders with a porosity of 0-3%, this porosity is comparable with traditional methods of casting as shown in Table 2.

The advantages of this technology

- Melting is carried out in a vacuum chamber, which allows you to work with materials that are sensitive to oxidation - like pure titanium.
- The combination of a vacuum and an elevated background temperature, reaching about 700-1000 ° C, allows the creation of parts that do not suffer from residual mechanical stress caused by a temperature gradient between already cooled and still hot layers.

- Consumables also consist of pure metal powder without a binder filler, thus, it is not necessary to burn the printed model and the finished models do not differ in porosity.

Table 2- indicators of installations for this technology

Index	unit of measurement	Value
Density	%	99
Volume	mm	Φ150x150
Power Consumption	kVt	6
Minimum crossover diameter	mm	0,1
Working vacuum	Pa	5×10^{-3}
Scanning speed	mm/sec	800
Temperature	degree, C	640-700

The right amount of powder is installed in the vacuum chamber. The starting platform is lowered by a predetermined amount and the rakil fills the formed cavity. The controlled flow of electrons melts the powder, forming a strong structure (Figure 16).

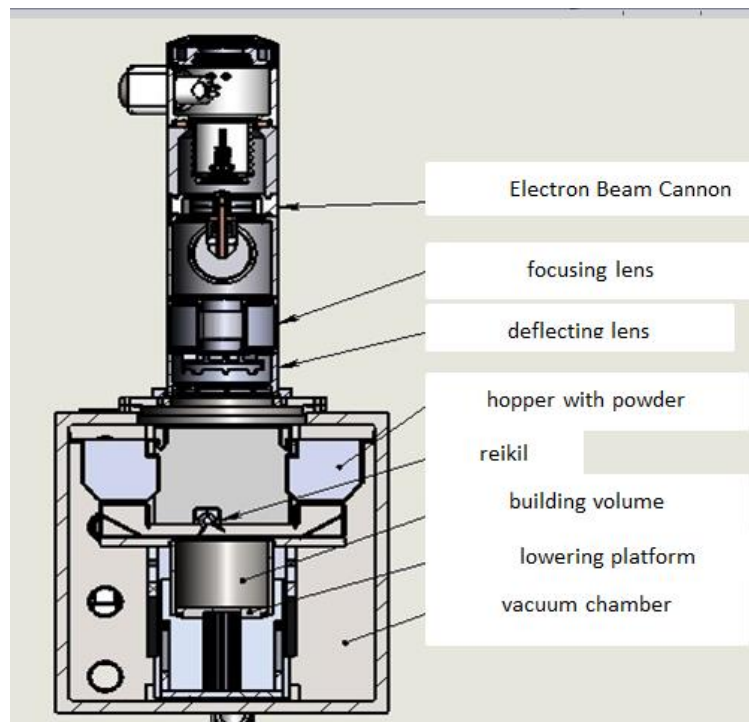


Figure 16 - Functional diagram of the installation

As a prototype of the model, the CAD model of the manufactured part is used. Each layer is formed by means of specified parameters of the action of laser radiation in the plane of the created part, which in turn is in the same plane as the screed powder (Figure 17). The thickness of the layers formed directly depends on the properties of the powder, and the possibilities of technological installations. The average layer thickness is in the range of 20-100 μm .

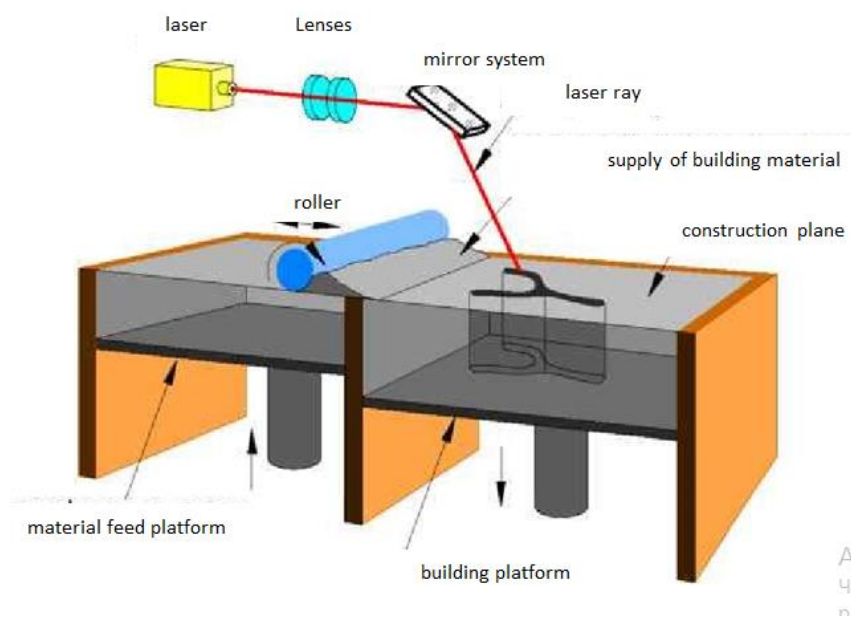


Figure 17 - Selective laser melting method (SLM)

The chamber is filled with inert gas during the parts creation. Fiber lasers with a power of 100 to 1000 watts. are used as a radiation source. When printing samples of the Ti-Nb-Zr system, argon was used as an inert medium.

Powders with a dendritic and spherical particle shape, whose size is 15-40 μm , are used as a raw material for parts created by selective laser alloying.

The best form for fusing particles is spherical, since it has a high bulk density and reduces defects in the product.

Their size also affects the process itself, when using a powder with a particle size of less than 15 microns, the risk of an explosion increases, and with a size of more than 40 microns, parts are produced with a large number of defects.

The samples were manufactured on the "LUCH 500M" installation. This unit is designed for selective laser alloying of metal powders and is designed and manufactured in the scientific and educational center "Modern Production Technologies" IFVT TPU, the appearance of the plant is shown in Figure 18.



Figure 18 - Appearance of the installation "Luch"

The main purpose of the experimental installation "LUCH" is the sintering / fusion of metallic powders in an inert medium (argon, neon), at various gas pressures. Installation is a modular system, with the possibility of replacing individual parts of the installation.

The main modules of which the installation consists:

1. Source of radiation
2. Reactor chamber
3. Laser scanning system
4. Control unit
5. Gas pumping system
6. Visual control system for fusion process
7. Vacuum equipment

Table 3 presents the main characteristics of the "LUCH" installation

Table 3. The main characteristics of the installation "LUCH"

Printing technology	SLM
Print Options	
Construction speed, cm ³ / h	2-7
Minimum layer thickness, μm	30
Minimum pitch in height, mkm	1
Reactor chamber	
Overall dimensions, mm (x / y / z)	1000x1000x2000
Working volume, mm (x / y / z)	100x100x80
Prorolling of shielding gas, l / h	30
Minimum pressure when evacuating, Pa	0,6
Warming the camera	
Radiation source power, W	250
The voltage of the radiation source, V	230
Warm-up temperature, ° C	300

Source of radiation	
Fiber continuous laser	JK-500OM
Wavelength, nm	1060-1070
Laser power, W	500
Scanner system	
Scanner head	LscanH-14-1064
Software	LDesigner
Diameter of the entrance pupil, mm	14
Spot size at the focus of laser radiation, μm	205
Focal length, mm	330

The samples were printed with the following parameters:

- Power - 250 (W)
- First pass - 100 (mm / s)
- Second pass - 200 (mm / s)
- Distance between lines - 200 (μm)
- Laser spot size - 250 (μm)
- The minimum layer thickness is 5 (μm)
- Heating - 300 ($^{\circ}\text{C}$)

With these parameters, these samples were obtained (Figure 19).



Figure 19 - samples obtained by selective laser fusion

Raster electron microscopy (SEM)

The method of scanning electron microscopy in a wide range of magnifications has the greatest informativeness in studying the surface of kinks. For microfractography, a Philips SEM 515 microscope was used (Figure 20). The purpose of this microscope is topographic and qualitative phase analysis of the surfaces of metallic and semiconductor materials, as well as semi-quantitative elemental analysis. The fracture fractures were made in secondary electrons - in the main operating mode of the microscope, with an accelerating voltage of 30 kV. The studies were carried out using magnifications of 50-600 times.

Specifications of microscope Philips SEM 515:

- range of accelerating voltage and beam current - 3-30 kV
- Resolution - up to 10 nm (with accelerating 30 kV)
- a minimum increase of ~ 20 times
- Depth of field (corresponding to the maximum resolution of the human eye elements of the final image (0.2 mm)) - about 0.5 of its linear dimensions
- analyzed elements - starting from fluorine

- detection limit - 0.2% by weight (depends on the set of elements being analyzed)
- limit accuracy of determination of concentration ~ 5%
- spatial resolution of microanalysis - $1.0 \times 1.0 \times 5.0 \mu\text{m}$



Figure 20 - Scanning electron microscope Philips SEM 515

X-ray diffraction analysis (XRD)

X-ray structure analysis is a method of studying the structure of bodies using the phenomenon of X-ray diffraction. It is a method for studying the structure of matter by the distribution in space and the intensities of X-ray radiation scattered on the analyzed object. The diffraction pattern depends on the wavelength of the X-rays used and the structure of the object. To investigate the atomic structure, radiation with a wavelength of 1 \AA is used; of the order of the size of the atom.

X-ray diffraction analysis was performed on an XRD-7000



Figure 21 - XRD-7000 X-ray diffractometer

This diffractometer includes the following equipment:

- Polycapillary optics system providing a parallel high-intensity X-ray beam and a principal improvement in the peak-to-background ratio.
- Anti-monochromator to reduce the background.
- 5-position autosampler.
- High-temperature (up to 2300 ° C) and low-temperature chambers.
- Attachments for the analysis of stresses, thin films, fibers, measurement of microsamples using a digital camera, texture analysis with the construction of pole figures.
- Autonomous water cooling sys
- Precise determination of lattice parameters, determination of residual austenite, calculation of crystallinity, determination of crystallite size, stress analysis, texture analysis, Rietveld software.
- Qualitative and quantitative X-ray analysis using PDF-2 and PDF-4 databases.