

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
Получение низкомолекулярного сплава системы Ti-Nb методом SLM

УДК 669.295.018:621.791.92-023.5

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ6Д	Здатченко Валерия Юрьевна		

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
Отделение материаловедения	Клименов Василий Александрович	Д.т.н., профессор		

Томск – 2018 г.

Запланированные 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 ОМ
_____ В.А. Клименов

**ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы**

В форме:

Магистерской диссертации

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

Студенту:

Группа	ФИО
4БМ6Д	Здатченко Валерия Юрьевна

Тема работы:

Получение низко модульного сплава системы Ti-Nb методом SLM	
Утверждена приказом директора ИШ НПТ	Приказ № 3197 от 08.05.2018

Срок сдачи студентом выполненной работы:	05.06.2018
--	------------

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

<p>Исходные данные к работе</p> <p><i>(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.).</i></p>	<p>Научно-исследовательский материал; порошки для аддитивных технологий Ti и Nb; лазерный 3D принтер «Луч-500» для получения образцов из порошков системы Ti-Nb; планетарная шаровая мельница «Активатор-2S» для перемешивания и размола порошков. В результате работы должен быть получен низко модульный сплав с последующим его использованием в медицинской сфере.</p>
---	--

<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. Отработка режимов подготовки сырья в планетарной шаровой мельнице. 2. Разработка технологии печати на лазерном 3D принтере. 3. Изучение фазового состава образцов. 4. Получение порошков системы Ti-Nb необходимого гранулометрического состава с помощью механической активации.
<p>Перечень графического материала <i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i></p>	<p>Демонстрационный материал (презентация в MS PowerPoint);</p>

Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы
(с указанием разделов)

Раздел	Консультант
4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсоемкость	Петухов Олег Николаевич
5. Социальная ответственность	Раденков Тимофей Александрович
Раздел, выполненный на иностранном языке	Ажель Юлия Петровна

Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:

Разделы на русском языке: 1 Литературный обзор
Разделы на английском языке: 1 Literature Review

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	01.10.2016
---	------------

Задание выдал руководитель:

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

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ6Д	Здатченко Валерия Юрьевна		

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

Инженерная школа новых производственных технологий
Направление подготовки (специальность) 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов»
Уровень образования магистр
Отделение материаловедения
Период выполнения (осенний / весенний семестр 2017/2018 учебного года)

Форма представления работы:

Магистерская диссертация (бакалаврская работа, дипломный проект/работа, магистерская диссертация)
--

КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН
выполнения выпускной квалификационной работы

Срок сдачи студентом выполненной работы:	05.06.2018
--	------------

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
10.2016	1 Литературный обзор	20
09.2017	2 Методика проведения эксперимента	20
02.2018	3 Экспериментальные результаты	20
05.2018	4 Финансовый менеджмент ресурсоэффективность и ресурсосбережение	10
05.2018	5 Социальная ответственность	15
05.2018	6 Обязательное приложение на иностранном языке	15

Составил преподаватель:

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

СОГЛАСОВАНО:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Руководитель отделения	Клименов Василий Александрович	Д.т.н., профессор		

Реферат

Выпускная квалификационная работа 120 с., 32 рис., 26 табл., 87 источников, 3 прил.

Ключевые слова: Аддитивные технологии, 3D печать, SLM, лазерный принтер, сплав Ti-Nb, металлические порошки.

Объектом исследования является сплав системы Ti-Nb.

Цель работы – получение низко модульного сплава системы Ti-Nb с помощью SLM технологий.

В процессе выполнения научно-исследовательской работы проводились исследования по разработке методики селективного лазерного сплавления Ti-Nb порошка. Выявление подходящих режимов для МА порошка Ti и Nb. Изучение морфологии порошков Ti и Nb полученных плазмохимическим методом.

В результате исследования получен β -титановый сплав системы Ti-Nb методом SLM, изучены структура и свойства сплава системы Ti-Nb с низким модулем упругости.

Степень внедрения: Проведена НИР, получена технология изготовления сплавов на основе Ti-Nb, полученные результаты говорят об актуальности работы и внедрение ее в производство.

Область применения: Выявление оптимальных режимов сплавления позволит в дальнейшем использовать материалы системы Ti-Nb для получения имплантатов из системы порошков титана и ниобия.

Экономическая эффективность/значимость работы: Использование порошков, полученных плазмохимическим методом делает процесс изготовления экономически выгодным, из-за существенно низкой стоимости данных порошков по сравнению с порошками с полностью сферической формой частиц.

В будущем планируется использование полученных результатов для создания технологии изготовления материала имплантатов методом лазерной 3D печати.

Глоссарий

SLM – Selective Laser Melting (селективное лазерное сплавление), название процесса

Ti - химический элемент «Титан»

Nb - химический элемент «Ниобий»

СЭМ - сканирующая электронная микроскопия

РЭМ - Растровая электронная микроскопия

РСА - Рентгеноструктурный анализ

МА - Механическая активация

ОКР - Область когерентного рассеяния

Оглавление

Оглавление	8
Введение.....	11
1 Обзор литературы	12
1.1 Режимы 3D печати методом SLM.....	12
1.2 Формирование поверхностного оксидного слоя при SLM печати.....	14
1.3 3D печать методом SLM сплава Ti-Nb	17
1.4 Структура и свойства сплавов на основе Ti полученных с помощью аддитивных технологий.....	18
1.5 Модуль упругости сплавов, полученных с помощью SLM технологии для биомедицинского применения.....	24
2 Методика проведения эксперимента.....	35
2.1 Подготовка порошков системы Ti-Nb с помощью планетарной мельницы «Активатор-2S»	35
2.1.1 Проведение дисперсионного анализа порошков Ti и Nb	37
2.2 Экспериментальная установка для печати образцов «Луч-500».....	38
2.3 Проведение растровой электронной микроскопии (РЭМ)	42
2.4 Проведение рентгеноструктурного анализа (РСА)	43
2.5 Измерения нанотвердости и модуля упругости сплава системы Ti-Nb	45
3 Экспериментальные результаты.....	46
3.1 Формирование морфологии и состава порошков для получения сплава Ti-Nb с низким модулем Юнга	46
3.1.1 Морфология порошков Ti и Nb полученных плазмохимическим методом (РЭМ).....	46
3.1.2 Формирование морфологии и фазового состава смеси порошков Ti-Nb с помощью механической обработки (РСА).....	51
3.2 Получение сплава Ti-Nb с помощью технологии SLM.....	54
3.2.1 Печать единичного слоя порошка системы Ti-Nb.....	54
3.2.2 Точечная многослойная печать	55

3.2.3 Печать многослойного образца	56
3. 3 Структура и свойства сплава Ti-Nb с помощью технологии SLM	57
3.3.1 Фазовый состав многослойного образца сплава Ti-Nb.....	58
3.3.2 Свойства многослойного образца сплава Ti-Nb	59
4 Финансовый менеджмент ресурсоэффективность и ресурсосбережение.....	60
4.1 SWOT-анализ.....	60
4.2 Разработка графика проведения научного исследования.....	62
4.3 Инициация проекта	66
4.3.1 Цели и результаты проекта	66
4.4 Диаграмма Исикава.....	68
5 Социальная ответственность	69
5.1 Производственная безопасность.....	70
5.1.1 Анализ вредных и опасных факторов, которые может создать объект исследования	70
5.1.2 Расчетная часть искусственного освещения в лаборатории	71
5.2 Анализ вредных и опасных факторов, которые могут возникнуть в лаборатории при проведении исследований	75
5.3 Обоснование мероприятий по защите исследователя от действия опасных и вредных факторов	77
5.4 Экологическая безопасность.....	80
5.4.1 Анализ влияния объекта исследования на окружающую среду.....	80
5.4.2 Анализ влияния процесса исследования на окружающую среду.....	81
5.4.3 Обоснование мероприятий по защите окружающей среды	81
5.5 Безопасность в чрезвычайных ситуациях.....	82
5.5.1 Анализ вероятных ЧС, которые может инициировать объект исследований	82
5.5.2 Анализ вероятных ЧС, которые могут возникнуть в лаборатории при проведении исследований	82
5.5.3 Обоснование мероприятий по предотвращению ЧС и разработка порядка действия в случае возникновения ЧС	83

5.6 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности	85
5.6.1 Специальные (характерные для рабочей зоны исследователя) правовые нормы трудового законодательства	85
5.6.2 Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны исследователя	86
Заключение	87
Список публикаций.....	88
Список используемых источников информации	89
Приложение А	96
Приложение Б	121
Приложение В.....	122

Введение

На данный момент за рубежом проводятся исследования по разработке методики селективного лазерного сплавления порошков титана, ниобия и нахождение оптимальных режимов сплавления, позволяющих обеспечить высокую плотность образцов, отсутствие крупных макродефектов и низкий модуль Юнга.

Данные порошки используются при изготовлении зубных имплантатов, причем форма имплантатов индивидуальна для каждого пациента. Поиск оптимальных параметров лазерного сплавления порошков является трудоемкой задачей. Связано это с наличием множества параметров, которые возможно менять в широких пределах [1-10].

В ходе проведения экспериментов в исследовательской работе по направлению аддитивных технологий постоянно меняются основные варьируемые параметры, для достижения лучших результатов. Основные варьируемые параметры — это мощность излучения, скорость сканирования, развертка и толщина слоя насыпаемого порошка [2]. Таким образом, изменяя один параметр, необходимо подогнать остальные параметры чтобы сохранить неизменную плотность мощности и энергозатрат в единицу поверхности [3, 4].

Целью данной работы является получение низкоэнергетического сплава системы Ti-Nb методом 3D печати. В соответствие с поставленной целью необходимо решить следующие задачи:

- Отработать режимы подготовки сырья в шаровой мельнице.
- Разработать технологию печати на лазерном 3D принтере «Луч-500».
- Изучить фазовый состав образцов.
- Получить порошки системы Ti-Nb необходимого гранулометрического состава с помощью механической активации.

1 Обзор литературы

1.1 Режимы 3D печати методом SLM

Для достижения наилучшего качества поверхности необходимо максимально минимизировать толщину слоя наносимого порошка. Кроме того, необходимо обеспечить постоянность слоя наносимого порошка, поскольку после обработки лазером слоя, толщиной x мкм, сплавленный порошок занимает толщину y мкм, которая на, a мкм меньше толщины слоя исходного порошка. Таким образом, для сохранения постоянной толщины сплавленного слоя y необходимо сохранить толщину слоя x и после каждой операции сплавления опускать платформу не на высоту x , а на высоту $x-a$ [5].

Для достижения необходимых параметров, авторы получили образец из 10 слоев на титановой подложке, обработанной в пескоструйной камере с целью придания шероховатости поверхности. При проведении эксперимента использовались режимы спекания порошков методом SLM, которые представлены в таблице 1 [5-7].

Таблица 1 - Режимы SLM при проведении эксперимента

Параметр	Значение
Мощность лазерного излучения, Вт	125
Диаметр лазерного луча на поверхности, мкм	205
Расстояние между линиями сканирования, мкм	200
Скорость первого сканирования, мм/с	160
Скорость второго сканирования, мм/с	140
Давление инертного газа, атм.	1,6
Толщина слоя, мкм	100

Перед проведением процесса камера вакуумировалась до давления $\sim 0,9$ Па, при достижении давления 1,5 Па включался обогрев стенок камеры, подложки и бункера с порошком [7]. В течение первых 10 минут от момента

включения обогрева, давление в камере росло до значения ~ 3 Па, что говорит об интенсивном газовыделении. После включения обогрева скорость падения давления уменьшается, что говорит о непрерывном газовыделении при работе нагревательного элемента. Такая очистка поверхностей камеры, подложки, а также порошка, является обязательным при проведении процесса лазерного сплавления. Если работать без предварительного прогрева, то процесс газовыделения происходит уже в процессе сплавления, что приводит к образованию крупных пор в получаемых образцах. В данном эксперименте прогрев проводился до температуры 300°C , время прогрева в вакууме составляло 1 час [7,8].

После прогрева в вакууме, камеру заполняли аргоном минуя воздушную среду, прогрев при этом не останавливался. При достижении давления в камере 1,6 атм. начинался процесс сплавления. Помимо повышенного давления в камере, при проведении процесса сплавления необходимо также создать поток газа, поэтому во время сплавления порошкового слоя открывался клапан, сбрасывающий газ из камеры, одновременно включался напуск газа. Оба эти процесса происходили примерно с одинаковой интенсивностью, что позволяло сохранять на протяжении всего процесса давление в камере в районе 1,6 атм. [9].

В ходе получения исследуемого образца наблюдалось сильное скатывание расплавленного порошка в шарики. Достаточно плотными удалось получить только первые 2 слоя, после чего с каждым слоем диаметр шариков становился все больше и больше, и при нанесении 10-го слоя, разравнивающий нож "содрал" больше половины образца. Размер нанесенного квадрата 10×10 мм [10].

Поверхность полученного образца очень пористая, высота составляет ~ 200 мкм, что примерно равно толщине двух слоев. Уже на такой высоте наблюдаются небольшие шарики, что не является критичным, а образование больших капель на следующих слоях говорит о слишком большой толщине слоя насыпаемого порошка [10,11].

Авторы зарубежных статей проводили эксперимент с управлением фотодиодом с титановым порошком, установленные параметры $P = 80$ Вт, $v = 80$ мм/с, толщина слоя 80 мкм [8-19]. Давление в рабочей камере было близко к вакууму. Эксперимент на основе CMOS с порошком из нержавеющей стали включал в себя следующие параметры процесса: $P=100$ Вт, $v=300$ мм/с и толщиной слоя 30 мкм [12]. В этом случае давление в камере было атмосферным. В эксперименте с контуром управления фотодиодом, происходит сравнение деталей, изготовленных с и без контроля обратной связи. Это демонстрирует, что поверхность геометрии явно улучшена с обратной связью. В эксперименте с CMOS управляемый цикл на основе камеры, также показывает, что качество первого слоя значительно лучше [12]. Следует обратить внимание на то, что первый слой выступа не становится слишком тонким. В других экспериментах была использована очень высокая скорость сканирования, что приводит к неполному первому слою [13,14]. Это может быть опасно тем, что неполный слой может разбиться при сканировании следующих слоев и привести к провалу целой части и в конечном итоге к повреждению покрытия. Поскольку контроллер снизил мощность используемого лазера на выступе слоя, первый слой в геометрии выступов стал неполный.

1.2 Формирование поверхностного оксидного слоя при SLM печати

При исследовании формирования состава оксидного слоя было использовано два образца Ti-40Nb, которые окислялись при температурах 210, 444 и 400°C ($P(O_2) = 100$ Па, $P = 100$ Вт, $t = 10$ ч, напряжение смещения) и был проведен XPS-анализ для определения состояния окисления титана и ниобия на поверхности. На рисунке 1 показаны обзорные спектры обоих образцов [19-21].

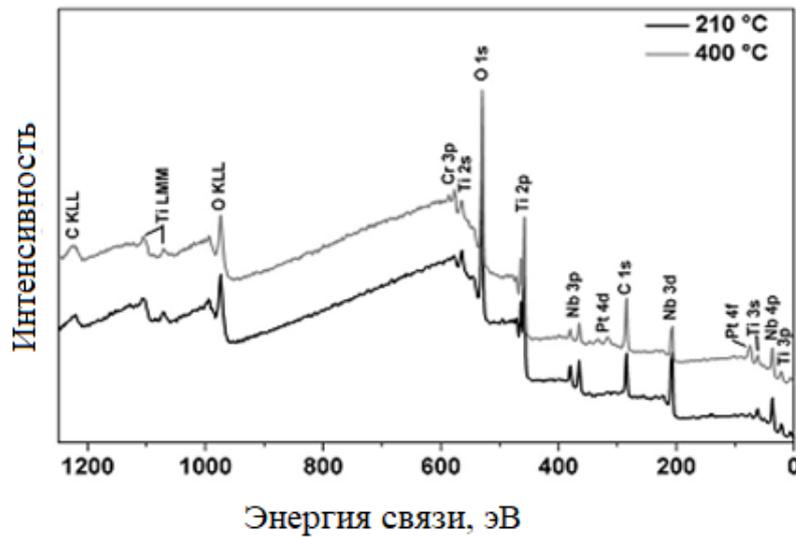
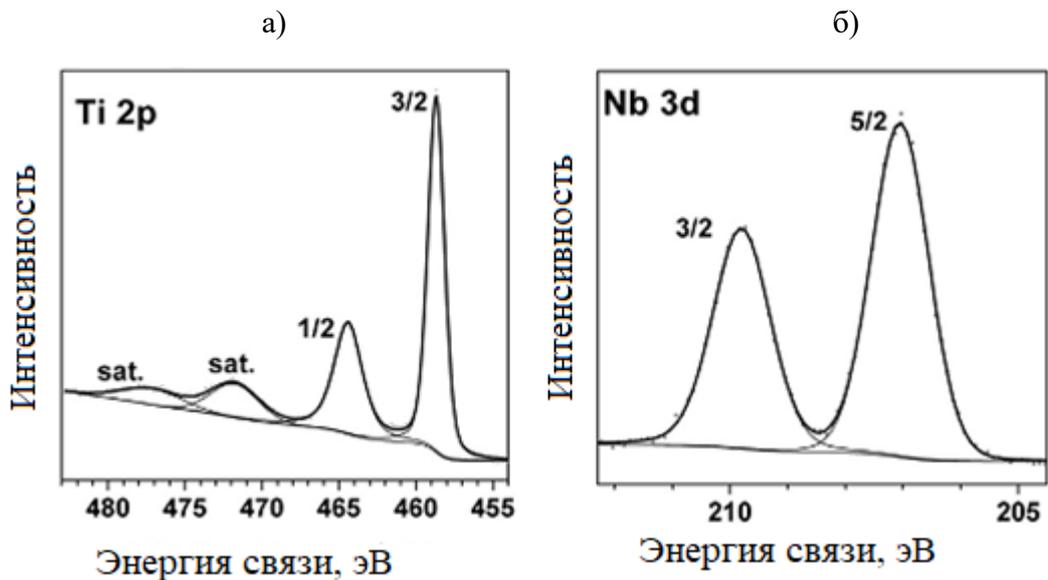


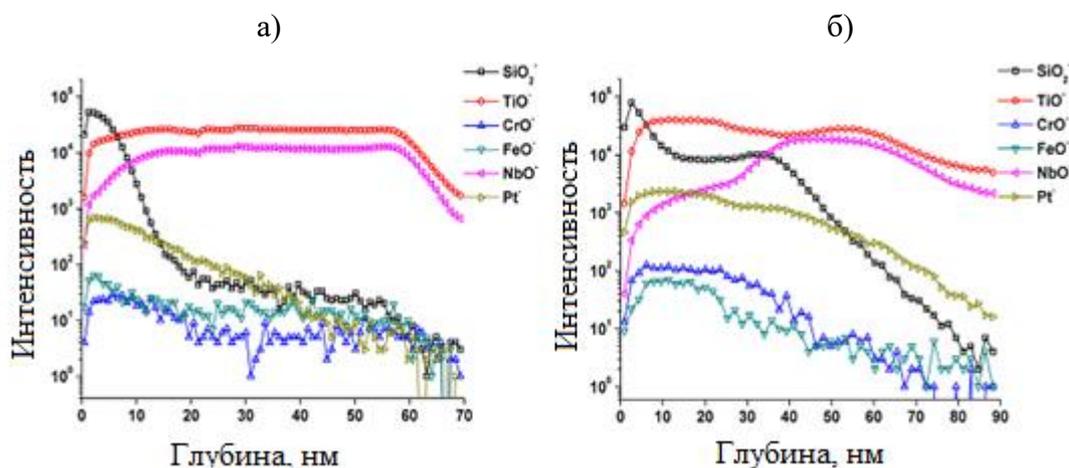
Рисунок 1 – Спектры образцов Ti-40Nb

Характерные линии титана, ниобия и кислорода были обнаружены на каждом образце. Сильный сигнал может быть объяснен поверхностным загрязнением. Также сигналы показали очень малое количество хрома, в результате от напыления противоэлектрода и нагревателя. Детальные спектры Ti 2p и Nb 3d-сигналы показаны на рисунке 2 [22,23].



а) Спектры Ti 2p; б) Nb 3d-сигналы

Рисунок 2 - Детальные спектры



а) окисление при 150 °С; б) окисление при 450°С

Рисунок 3 - Глубинные профили образцов, окисленных при разных температурах

На рисунке 3 изображены глубинные профили образцов, окисленных при 150 и 450 °С [23]. В качестве основных примесей использовали SiO_2 , FeO , CrO и обнаружено, что все примесные сигналы уменьшаются с увеличением профиля SiO_2 . При этом сигнал является самым высоким на поверхности в результате напыление трубки из кварцевого стекла. Вероятность ионизации для SiO_2 должен быть сравнительно высоким, так как кремний редко встречается в спектрах XPS. Присутствие примесей Pt согласуется с результатами XPS-анализа. Также очень мало сигналов FeO , а также CrO , были обнаружены в результате распыления атомов Fe и Cr из держателя образца или винтов, которые фиксируют противозлектрод. Для практической модификации поверхности медицинских имплантатов эти примеси нежелательны.

При ближайшем рассмотрении различных глубоких профилей наблюдалась четкая разница между NbO_2 и TiO_2 . При 450°С TiO_2 сигнал намного выше на поверхности, NbO_2 . Сигнал достигает максимума при распылении глубиной 40 нм. Существует также разница, найденная на границе оксид/металл, как TiO_2 и NbO_3 [24]. Сигналы снижаются быстрее при 150°С. При 450°С наклон очень мелкий, что делает точное определение межфазного и оксидного интерфейса. Возможные причины этого может быть усиленная диффузия и повышенная растворимость кислорода в сплаве при увеличении температуры.

1.3 3D печать методом SLM сплава Ti-Nb

Производство добавок может быть использовано для снижения веса компонентов и улучшения качества образца [25]. Титан может использоваться при изготовлении гидравлических компонентов используемых в агрегатах гоночных машин. Компоненты могут быть изготовлены таким образом, чтобы вовремя применения гидравлические детали Ti64 толщиной от 0,5 до 2 мм могли выдерживать давление 24 Мпа без сбоев. Некоторая потеря давления может произойти в первые несколько минут использования, но согласно исследованиям Купера, после этого давление остается постоянным. Потеря давления может иметь место в системе, поскольку оно присутствует во всех образцах. Лазерное спекание потока текучей среды может быть также улучшено.

Для получения однородного сплава Ti-Nb необходимо получить из исходных порошков как можно более однородную механическую смесь. Эта задача решалась при помощи предварительной МА в шаровой мельнице. Время активации варьировалось в пределах от 5 до 20 минут [26-28].

Наилучший результат с точки зрения однородного перемешивания и дисперсности частиц Ti и Nb удалось достичь при МА в течении 15 минут, в связи с чем для экспериментов по селективному лазерному сплавлению смеси порошков Ti-Nb был выбран порошок, прошедший механоактивацию в течении 15 минут.

С данным порошком было проведено несколько серий экспериментов по получению методом селективного лазерного сплавления многослойных образцов (от 10 слоев) [26-29].

Выбор скорости сканирования осложняется двумя противоборствующими эффектами: при низкой скорости сканирования повышается энергозатраты в единицу площади, что повышает эффективность проплавления порошка. С другой стороны, при низкой скорости сканирования расплавленный порошок под действием сил поверхностного натяжения собирается в шарики, которые, во-первых, нарушают монолитность получаемых

образцов, во-вторых выступают выше уровня слоя и препятствуют дальнейшему нанесению порошка. Большая скорость сканирования сложна для обрабатывания сканаторной системой, в результате чего лазер проходит по неверной траектории. Таким образом, для улучшения качества получаемых образцов необходимо увеличивать скорость до максимально возможной, которую сможет обработать сканаторная система, при этом необходимо увеличивать мощность излучения.

1.4 Структура и свойства сплавов на основе Ti полученных с помощью аддитивных технологий

Разработка сплавов с использованием нетоксичных легирующих элементов, таких как ниобий и цирконий, исследовалось 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 [30].

Ниобий добавляют, так как он является β - фазным стабилизатором повышающий биосовместимость, 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 [31].

Сплав состоит в основном из β - Ti фазы (ОЦК) с некоторыми включениями α - Ti (Рисунок 4). Наличие ромбического мартенсита α' - фазы, вызванных переходом от гексагональной α - фазы к гранецентрированной кубической β -фазе, из-за количества Nb ($> 20\%$) в сплаве [32].

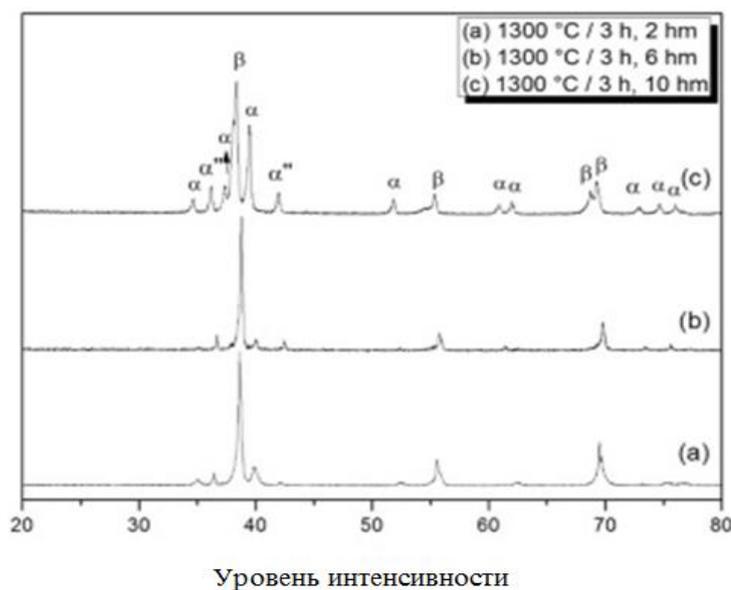


Рисунок 4 - PCA (XRD) спектры Ti–27Nb–13Zr сплава после спекания

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 [33]. Данный процесс вводит атомы в междоузлия металла для продвижения охрупчивания металла. Полученный новый металл механически измельчают до получения мелкодисперсного порошка, который нагревается в вакууме для удаления водорода [34]. Преимущества 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.

Титановые сплавы используются в качестве ортопедических и зубных имплантатов, но биоактивности недостаточно для достижения адгезии между имплантатом и костью [35]. 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-щелoчная или кислотнo-щелoчная процедура предварительного кальцинирования, поверхностно-индуцированная минерализация), и электрохимические методы (электрокристаллизация, электрофоретическое осаждение и анодное окисление) [36-38].

Ti-45Nb является одним из потенциальных сплавов, которые могут быть применены для изготовления биомедицинских имплантатов из-за низкого модуля Юнга [39]. Распыленный газ Ti-45Nb (мас. %) порошки использовались для получения объемных образцов методом селективного лазерного сплавления с тремя различными наборами параметров (входы энергии). Бета-фазовая микроструктура, состоящая из эллиптических зерен с обогащенным краем титана, наблюдался с помощью сканирующей электронной микроскопии и рентгеновского излучения дифракционного исследования. Механические свойства этих образцов оценивали, используя тесты на твердость и сжатие, которые показали, что прочность образцов увеличивается с увеличением подачи энергии в пределах рассматриваемого диапазона.

Сплавы на основе Ti, сплавы на основе Co и нержавеющей стали являются системами сплавов, которые широко используются в качестве биомедицинских имплантатов. Однако большинство этих сплавов показывают более высокий

модуль Юнга (> 70 ГПа) по сравнению с модулем Юнга кортикальной кости (10-30 ГПа). В-титановые сплавы, такие как Ti-45Nb, являются одним из кандидатов для таких применений из-за его низкого модуля Юнга (~ 62 ГПа), а также из-за присутствия высокотемпературной ОЦК-фазы, стабилизированной с высоким содержанием ниобия [40, 41]. Кроме того, высокая скорость охлаждения будет способствовать затвердеванию ОЦК-фазы. Относительно низкий модуль Юнга снижает риск нежелательного эффекта экранирования от напряжений. Кроме того, Ti-45Nb обладает превосходной пластичностью и хорошей коррозионной стойкостью, что является превосходными показателями биомедицинских свойств этого сплава.

Высокое сродство титана к кислороду приводит к самопроизвольному пассивному слою, состоящему из TiO_2 . В результате чего достигается превосходная химическая стойкость, что делает его известным конкурентом в биомедицинской сфере [42].

В данной работе авторы уделили основное внимание производству биомедицинского сплава Ti-45Nb с использованием SLM процесса с последующей структурной и микроструктурной характеристикой.

Образцы были оценены на микротвердость и испытания на сжатие. Частицы порошка находятся в диапазоне от $20 < d < 100$ мкм. Массовые образцы были получены используя SLM Solutions SLM 250HL устройство, оснащенное непрерывным Nd-YAG-лазером (P_{max} : 400 Вт, непрерывный режим, λ : 1054 нм и размер камеры сборки: 250 мм \times 250 мм \times 350 мм) с пятном луча размером ~ 80 мкм [43-45].

Выбранные комбинации лазерного порошка PL, скорости лазера v , расстояния штрихов и энергии EV используемого ввода и относительной плотности полученных образцов, показаны в таблице 2. Стилль с углом 74° был установлен между слоями для получения образцов без дефектов. Этот так называемый штриховой или поперечный метод нанесения порошка исключает образование взаимосвязанной пористости [46].

Таблица 2 - Параметры селективного лазерного сплавления (SLM), используемые для построения объемных образцов и их плотности, измеренные методом Архимеда.

V (мм/с)	P _L (В)	Рас. Штрихов (%)	E _v (Дж/мм ³)	Плотность (%)
35	150	25	137	97.7±1.3
35	250	25	172	99.4±0.5
35	250	50	257	99.5±0.2

Исходный материал Ti-45Nb, используемый для исследования, состоит из сферических частиц в диапазоне $20 < d < 100$ мкм (Рисунок 5). Порошок показывает наличие спутников, которые могут влиять на текучесть.

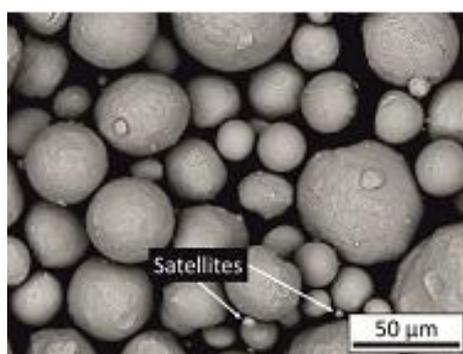


Рисунок 5 - Изображение в режиме СЭМ (режим вторичных электронов, 15 кВ), показывающее сферическую форму, частицы с распыленным газом Ti-45Nb, с присутствием спутников

Микроструктурные исследования (Рисунок 6) показывают наличие пор (диаметр менее пяти мкм) в материале, предполагая, что образец не является полностью плотным.

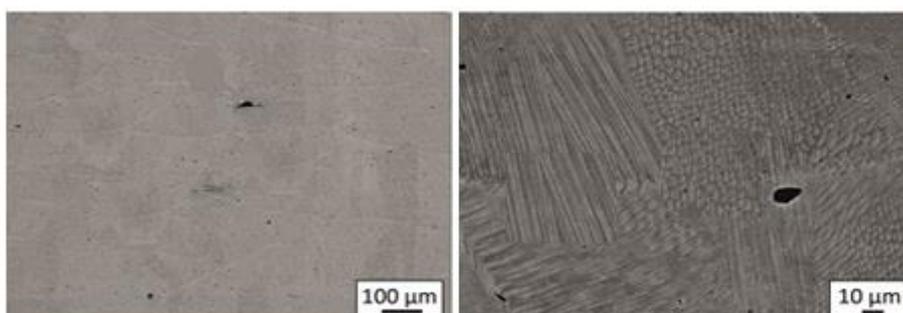


Рисунок 6 - Микроструктурные исследования

Во время процесса плавления и повторной плавки может произойти образование сферической пористости в образцах. Из продольного разреза образца видно, что эти поры распределены по всем образцам, и у них нет предпочтительного расположения. [47].

В процессе затвердевания доминирует механизм эпитаксиального роста. Затвердевший слой выступает в качестве подложки для затвердевающего расплава, что приводит к образованию зерен эллиптической формы ориентированных перпендикулярно фронту кристаллизации. Зерна эллиптической формы растут вдоль такой же ориентации, как и их соседи, и разделены тонкими границами зерен. Несколько из этих зерен эллиптической формы с одинаковой ориентацией формируют одну клетку, разделенную первичными границами зерен.

Рост зерна происходит волнообразно, а граница эллиптических зерен богата титаном (Рисунок 7), что аналогично клеточному типу микроструктуры, наблюдаемому в сплавах Al-12Si, где границы ячеек богаты Si. Эллиптические зерна имеют ширину ~ 5 мкм и простираются до 100 мкм в длину [48-50].

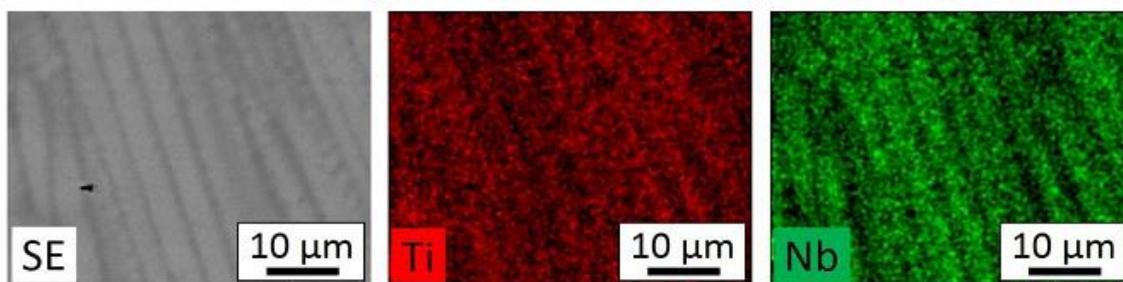


Рисунок 7 - Дисперсионное рентгеноспектральное отображение в форме эллипса зерен и их границ сегрегации для образцов, полученных с параметрами SLM: скорость лазера, 35 мм/с и мощность лазера 250 Вт (травитель: агент Кролла, 11 кВ)

Микротвердость образцов, полученных с помощью SLM технологий при различных параметрах, отображаются на рисунке 8. Микротвердость ~ 211 HV0.1 наблюдается при вводе энергии 257 Дж/мм^3 и значение падает до ~ 192 HV0.1, когда потребление энергии снижается до 137 Дж/мм^3 [51]. Результаты

показывают, что микротвердость напрямую коррелирует с входной энергией, подаваемой в материал. С увеличением энергии происходит изменение температурного градиента, тем самым изменяя локальный тепловой поток и, в свою очередь, скорости охлаждения. Ожидается, что это окажет влияние на формирование микроструктуры, размеры зерен и, в свою очередь, твердость [52].

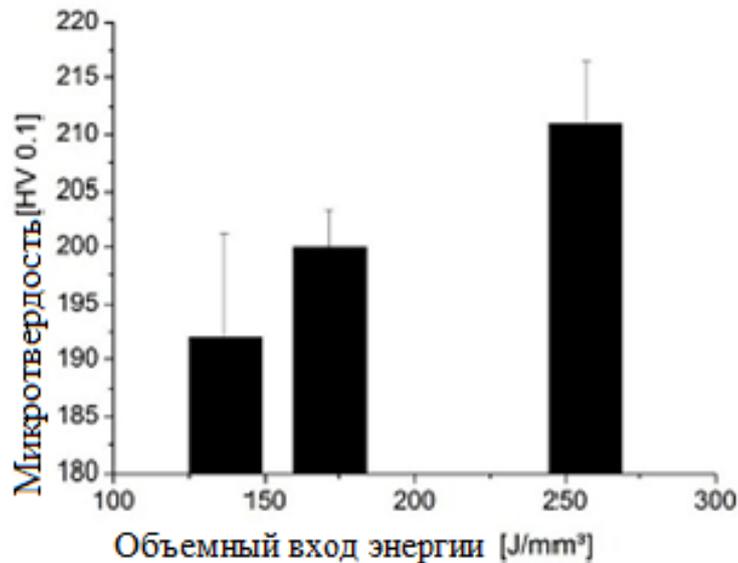


Рисунок 8 - Данные микротвердости по Виккерсу образцов, полученных с помощью SLM с различными параметрами энергии.

1.5 Модуль упругости сплавов, полученных с помощью SLM технологии для биомедицинского применения

Модуль упругости является важным физическим свойством для имплантируемых материалов [53]. Как правило, металлические имплантаты обладают значительно более высокой эластичностью, где модуль упругости и линейные характеристики деформации соответствуют платоподобному гистерезисному поведению костей, которое приводит к ослаблению имплантата и, наконец, к его поломке. Следовательно, для использования в качестве изношенных или поврежденных костей, требуемые механические свойства биосовместимого материала должны быть как можно ближе к кости.

Хорошо известно, что модуль Юнга определяется силой сцепления между атомами под влиянием кристаллической структуры. В ходе проведения экспериментов, авторами зарубежных статей были получены различные эластические модульные значения различного медицинского Ti и исследования с точки зрения биомеханики, которые указаны в таблице 3 [54-57].

Таблица 3 - Различные эластические модульные значения, различного медицинского Ti

Обозначение сплава	Тип сплава	E (GPa)
Ti-29Nb-6Ta-5Zr	β	43
Ti-35Nb-4Sn	β	44
Ti35Nb2Ta3Zr	β	50
Ti-10Zr-5Ta-5Nb	β	51.97
Ti-(18-20)Nb-(5-6)Zr	Near β	45 - 55
Ti-25Ta-25Nb	β	55
Ti-29Nb-13Ta-7.1Zr	β	55
Ti-35Nb-7Zr-5Ta	Near β	55
Ti-35Nb-5.7Ta-7.2Zr	β	57
Ti-28Nb-13Zr-2Fe	Near β	58
Ti-28Nb-13Zr-0.5Fe	Near β	58
Ti-29Nb-11Ta-5Zr	β	60
Ti-29Nb-13Ta-2Sn	β	62
Ti-12Mo-5Zr	β	64
Ti-29Nb-13Ta-4.5Zr	β	65
Ti-25Nb-2Mo-4Sn	β	65
Ti-29Nb-13Ta-4.6Sn	β	66
Ti-35Nb-5Ta-7Zr-0.40	β	66
TLM Alloy	β	67
Ti-12Mo-5Ta	Near β	74
Ti-29Nb-13Ta-4Mo	β	74
Ti-29Nb-13Ta-6Sn	β	74
Ti-12Mo-6Zr-2Fe	β	74 - 85
Ti-13Nb-13Zr	Near β	77
Ti-15Mo	β	78

Элементы, изоморфные β -Ti и форма непрерывные твердые растворы с ограниченной растворимостью в α -Фаза: Ta, Nb, V и Mo; элементы, которые образуют непрерывные твердые растворы в α - и β -Ti: Zr и Hf; а также элементы с ограниченной растворимостью в α - и β -Ti, которые образуют интерметаллические соединения: Mn, Cr, Fe, Cu, Ni, Si, и Co.

Один из основных параметров, влияющих на модуль упругости сплавов β -Ti являются микроструктурные особенности, которые определяются количеством и типом легирующих элементов, и используемыми путями последующей обработки. Действительно, модуль Юнга кубической (ОЦК) β -фазы ниже, чем у гексагональных газов [55, 59]. На диаграмме состояния системы порошков Ti-Nb (Рисунок 9) видно, что β -Ti и Nb образуют непрерывный ряд твердых растворов. При этом увеличивается растворимость чистого Nb в α -Ti при уменьшении температуры [56].

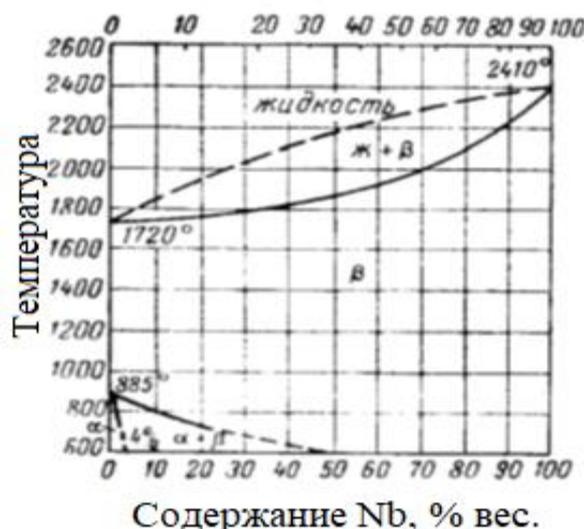


Рисунок 9 - Диаграмма состояния системы Ti-Nb

Обширные исследования и серьезные попытки были предприняты в последнее время для того, чтобы достичь более высокой производительности (ниже E) с точки зрения биомеханики путем изменения микроструктурных особенностей.

Авторами зарубежных статей была исследована структура биомедицинского сплава β -Ti (Ti-28Nb-13Zr-2Fe) при холодной прокатке 15% -

85% и 700°C - 900°C [56]. После прокатки (снижение на 85%) и отжига при 700°C, что было благоприятным для уменьшения модуля Юнга, по сравнению со случайно ориентированной микроструктурой. Они подтвердили, что постепенное вращение плоскости скольжения в течение пластической деформации способствовала развитию текстуры, что привело к заметному уменьшению Модуля. Для того, чтобы живая кость постоянно крепилась к имплантату, искусственная кость должна иметь пористую структуру. Это установлено тем, что пористые имплантаты Ti важны для стимулирования роста тканей [57]. Титановые сплавы, разработанные для биомедицинских применений, перечислены в таблице 4.

Таблица 4 - Титановые сплавы, разработанные для биомедицинских применений

Титан и его сплавы	Стандарт	Тип сплава
Ti-13Nb-13Zr	ASTM F 1713	β
Ti-12Mo-6Zr-2Fe	ASTM F 1813	β
Ti-12Mo-5Zr-5Sn	—	β
Ti-15Mo	ASTM F 2066	β
Ti-16Nb-10Hf	—	β
Ti-15Mo-2.8Nb-0.2Si	—	β
Ti-15Mo-5Zr-3Al	JIS T 7401-6	β
Ti-30Ta	—	β
Ti-45Nb	AMS 4982	β
Ti-35Zr-10Nb	—	β
Ti-35Nb-7Zr-5Ta	Task Force F-04.12.23	β
Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr	—	β
Ti-8Fe-8Ta	—	β
Ti-8Fe-8Ta-4Zr	—	β

Среди материалов, применяемых для изготовления имплантатов, естественный отбор на основе титана обусловлен сочетанием его выдающихся характеристик, таких как высокая прочность, низкая плотность (высокая удельная Прочность), высокая устойчивость к коррозии, полная инертность к

окружающей среде, улучшенная биосовместимость, гибкость, низкий модуль и высокая способность соединяться с костью и другими тканями. Модуль упругости различных биомедицинских сплавов сравнивается с костью и показан на рисунке 10 [58].

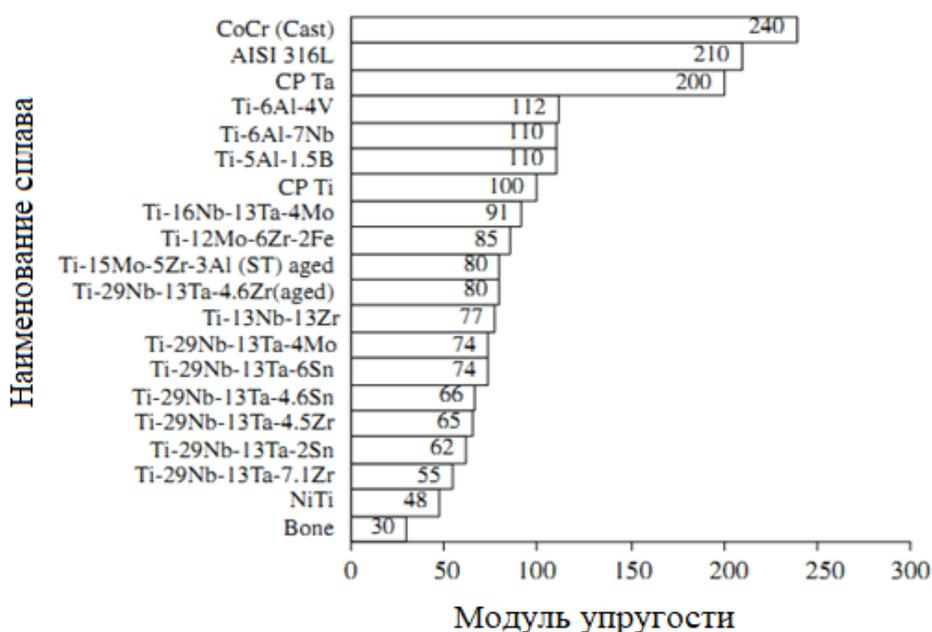


Рисунок 10 - Модуль упругости различных биомедицинских сплавов в сравнении с человеческой костью

Материалы первого поколения сроком службы имплантатов, изготовленных из них было ограничено 10-15 годами. Это стимулировало биомедицинских исследователей к разработке, который имитирует человеческую кость, что привело к разработке низко модульных бета-титановых сплавов, которые состоят из совместимых легирующих добавок и имеют модуль, более близкий к модулю кости.

Титановые сплавы являются привилегированными в том смысле, что широкий спектр микроструктур возможен в зависимости от химии сплавов и термомеханических обработок, что делает сплавы титана высоко пригодными для адаптации своих свойств в соответствии с конкретными требованиями. Хотя корреляции свойств структуры были хорошо разработаны и критически

рассмотрены для структурных титановых сплавов, роль микроструктуры редко рассматривается в случае сплавов.

Примеры стандартов ASTM для некоторых из этих металлических биоматериалов приведены в таблице 5 [58].

Таблица 5 – Примеры стандартов ASTM для некоторых из этих металлических биоматериалов

Обозначение материала	Распространенное имя	Стандарт ASTM
Нержавеющая сталь		
Fe-18Cr-14Ni-2.5Mo	316L нержавеющая сталь	ASTM F 138
Сплавы на основе кобальта		
Co-28Cr-6Mo	CoCrMo	ASTM F 75
Co-35Ni-20Cr-10Mo	Кованный CoNiCrMo	ASTM F 572
Титановые сплавы		
Ti CP (от 1 до 4 класса)	Чистый Ti	ASTM F 67
Ti-6Al-4V ELI	Ti6Al4V	ASTM F 136
Специальные металлические сплавы		
Ta	Нелегированный танталовый нитинол	ASTM F 560
Ni-45Ti		ASTM F 2063

При моделировании были рассмотрены три материала: низкоуглеродистая нержавеющая сталь 316L в полу твердом состоянии, низко модульный сплав β -Ti, Ti-35Nb-7Zr-5Ta. Механические свойства этих материалов приведены в таблице 6 [59].

Таблица 6 - Механические свойства материалов имплантатов, рассмотренных в моделировании

Материал	Модуль (ГПа)	Прочность (МПа)	Коэффициент Пуассона
316L	196	861	0,3
Ti35Nb7Zr5Ta	55	596	0,33

Для поддержки стержня для испытания на усталость предполагалось, что материал опоры имеет модуль упругости E 2,7 ГПа и коэффициент Пуассона 0,3.

Для характеристики механического поведения кости все материалы считались изотропными. Предполагается, что корковые и губчатые кости имеют модуль упругости 16 200 МПа и 380 МПа соответственно, и чтобы коэффициент Пуассона составлял 0,3 [59].

Проведен анализ влияния состава на механические свойства некоторых многокомпонентных титановых сплавов, в составе которых основными легирующими элементами были Zr, Nb, Ta и Sn [60]. Использование этих элементов позволяет одновременно повышать прочность и понижать модуль упругости титановых сплавов. При этом, химический состав главным образом определяет механические свойства сплава, а применение термической обработки способствует более полному получению необходимого комплекса механических свойств. Все четыре элемента, в добавок ко всему, являются β -стабилизаторами, что в свою очередь соответствует вышеупомянутой тенденции использования $\alpha+\beta$ - и β -сплавов.

Обработка литературных данных показала, что сплавы систем Ti-Nb-Zr-Sn, Ti-Nb-Zr-Ta, Ti-Sn-Nb-Ta и Ti-Nb-Zr лучше других соответствуют нужным требованиям (высокая биосовместимость, низкий модуль упругости, высокая прочность). В таблице 7 приведены значения механических свойств некоторых сплавов этих систем [61].

Таблица 7 - Химический состав и свойства титановых сплавов

Ti, масс. %	Zr, масс. %	Nb, масс. %	Ta, масс. %	Sn, масс. %	σ_B , МПа	ГПа
64	4	24	-	8	1150	42
64,5	4	24	-	7,5	1050	46
66,5	4	26	-	7,5	1100	48
53,4	4,6	29	13	-	864	75
51	9	32	8	-	814	55
79	15	4	2	-	725	98
79	-	4	2	15	990	98

Проведение корреляционного анализа показало, что при легировании титана оловом и сочетаниями олова с любым другим из указанных элементов наблюдается максимальный эффект упрочнения. На понижение модуля упругости, согласно тому же корреляционному анализу, заметнее всего влияет ниобий и сочетания Nb+Zr, Zr+Sn и Nb+Sn [62]. Наиболее значимые коэффициенты корреляции указаны в таблице 8. Тот факт, что цирконий, ниобий и тантал, как известно, и так упрочняют титан, объясняет отсутствие значений коэффициентов корреляции для этих комбинаций. Тем не менее, степень влияния олова, на наш взгляд, заслуживает внимания.

Таблица 8 – Коэффициенты корреляции для разных сочетаний факторов

Комбинации легирующих элементов	σв	E
Ti-Zr	-	0,38
Ti-Nb	-	-0,88
Ti-Ta	-	0,16
Ti-Sn	0,67	0,05
Ti-Zr-Nb	-0,55	-0,44
Ti-Zr-Ta	-0,4	0,02
Ti-Zr-Sn	0,79	-0,68
Ti-Nb-Ta	-0,3	-0,06
Ti-Nb-Sn	0,85	-0,59
Ti-Ta-Sn	0,21	0,5

Сплавы системы Ti-Nb-Zr и Ti-Nb-Zr-Sn рассматривались в работе как суперэластичные сплавы, пригодные для медицинского применения. Данные в таблице 9 помогут оценить влияние содержания ниобия, циркония и олова на упругие характеристики сплавов указанных систем. Прочность всех приведенных сплавов находится в пределах 600-800 МПа. Также в таблице 9 приведены свойства (отожженное состояние) других сплавов системы Ti-Nb-Zr с несколько меньшим содержанием одного или нескольких легирующих элементов [63,64].

Таблица 9 - Значение модуля упругости сплавов системы Ti-Nb-Zr и Ti-Nb Zr-Sn

Сплав	Е, ГПа	Сплав	Е, ГПа
Ti-20Nb-4Zr	70	Ti-20Nb-4Zr-3,5Sn	72
Ti-20Nb-8Zr	68	Ti-20Nb-4Zr-7,5Sn	68
Ti-20Nb-12Zr	62	Ti-20Nb-4Zr-11,5Sn	56
Ti-24Nb-4Zr	66	Ti-22Nb-4Zr-3,5Sn	70
Ti-24Nb-8Zr	62	Ti-22Nb-4Zr-7,5Sn	62
Ti-24Nb-12Zr	53	Ti-22Nb-4Zr-11,5Sn	63
Ti-28Nb-4Zr	63	Ti-24Nb-4Zr-3,5Sn	63
Ti-28Nb-8Zr	56	Ti-24Nb-4Zr-7,5Sn	46
Ti-28Nb-12Zr	52	Ti-24Nb-4Zr-11,5Sn	72
Ti-32Nb-4Zr	64	Ti-26Nb-4Zr-3,5Sn	66
Ti-32Nb-8Zr	60	Ti-26Nb-4Zr-7,5Sn	48
Ti-32Nb-12Zr	58	Ti-26Nb-4Zr-11,5Sn	71

Сплавы тройной системы с содержанием 24-28 масс. % Nb и 12 масс. % Zr, имеют наилучшие упругие свойства. Для четырех компонентных сплавов лучшими композициями можно считать 24-26 масс. % Nb, 4 масс. % Zr и 7,5 масс. % Sn. После термообработки эти сплавы способны иметь прочность в пределах $\sigma_{\text{в}}=1000\dots1200$ МПа. Дополнительно повышать прочность сплавов титана можно путем увеличения содержания в них кислорода и азота [64].

Таблица 10 - Механические свойства некоторых серийных сплавов системы Ti-Nb-Zr

Сплав	Ti-8Nb-13Zr	Ti-13Nb-13Zr	Ti-18Nb-13Zr	41Ti-7Nb-1Zr
$\sigma_{\text{в}}$, МПа	763	870	698	499
Е, ГПа	88	62	70	65

Для сплава Ti-13Nb-13Zr прочность доходит до значений $\sigma_{\text{в}}=1200\dots1300$ МПа, при одновременном увеличении модуля упругости до 77-79 ГПа [65].

Выводы по разделу

При рассмотрении литературных данных о формировании низкомодульных сплавов системы Ti-Nb, были изучены ряд экспериментов по методике селективного лазерного сплавления. Авторы уделяли особое внимание изучению оптимальных параметров лазерного сплавления порошков, а также макро и микроструктуры образцов. Образцы Ti-45 (мас. %) Nb были успешно получены с использованием метода SLM с тремя различными параметрами. Проведенные анализы XRD показывают наличие β -фазы с увеличением пиков, что свидетельствует о наличии внутренних напряжений или утончения зерна.

Рассмотрены и обсуждены важные задачи разработки и совершенствования титановых сплавов для эндопротезирования.

Анализ литературных источников, проведенный в работе, позволяет сделать следующие выводы о том, какое легирование для титановых сплавов медицинского назначения можно считать эффективным, зависимо от типа изделия и области применения.

Что касается, непосредственно, титановых сплавов, которые используются в эндопротезировании, то для них необходимо использовать в качестве легирующих элементов Zr, Nb, Mo, Ta и Sn, что позволит обеспечить наивысшую биологическую совместимость [60]. Такое легирование также соответствует тенденции разработки и использования в протезировании β -сплавов титана. Для двойных систем Ti-Me, где Me – Zr, Nb, Mo, Ta или Sn характерна высокая твердость и довольно низкие значения модуля упругости: 60-120 ГПа.

Как видно из анализа зарубежных статей, в трёх- и четырехкомпонентных системах Mo и Nb не влияют на твердость, но понижают модуль упругости. Цирконий и тантал снижают модуль упругости. При этом тантал снижает модуль упругости больше циркония и имеет меньший упрочняющий эффект. Сплавы Ti-Nb-Sn-Zr отличаются наименьшими

значениями модуля упругости (42-48 ГПа) и отличными показателями прочности (~1100 МПа) [61-65].

Можно сказать, о том, что главными тенденциями в рассматриваемом вопросе являются задачи повышения биосовместимости сплавов, а также обеспечение необходимых механических свойств – высокой прочности и низкого модуля упругости. Наиболее биосовместимыми композициями, согласно литературным данным, можно считать сплавы титана, легированные Zr, Nb, Ta и Sn. Эти же элементы вполне способны обеспечивать необходимые механические свойства. Таким образом, основываясь на информации о механических свойствах некоторых сплавов титана с Zr, Nb, Ta и Sn был проведен анализ влияния этих элементов на прочность и модуль упругости [58].

2 Методика проведения эксперимента

2.1 Подготовка порошков системы Ti-Nb с помощью планетарной мельницы «Активатор-2S»

Для измельчения и перемешивания порошков Ti-Nb, использовалась центробежная машина с планетарно движущимися барабанами «Активатор-2S» (Рисунок 11, а). На аналитических весах взвешивалось небольшое количество порошка Ti-Nb в соотношении 50:50. В начале проведения эксперимента загружаются мелющие тела, в данном эксперименте использовались стальные шары диаметром 8 мм, данный размер шаров наиболее подходящий для лучшего измельчения и получения в конечном итоге порошков нужной для нас сферической формы. После этого в помольные барабаны засыпаются порошки, крышки которых фиксируются двумя болтовыми соединениями (Рисунок 11, б). Для получения инертной среды помольные барабаны заполняются аргоном и устанавливаются в устройство крепления.

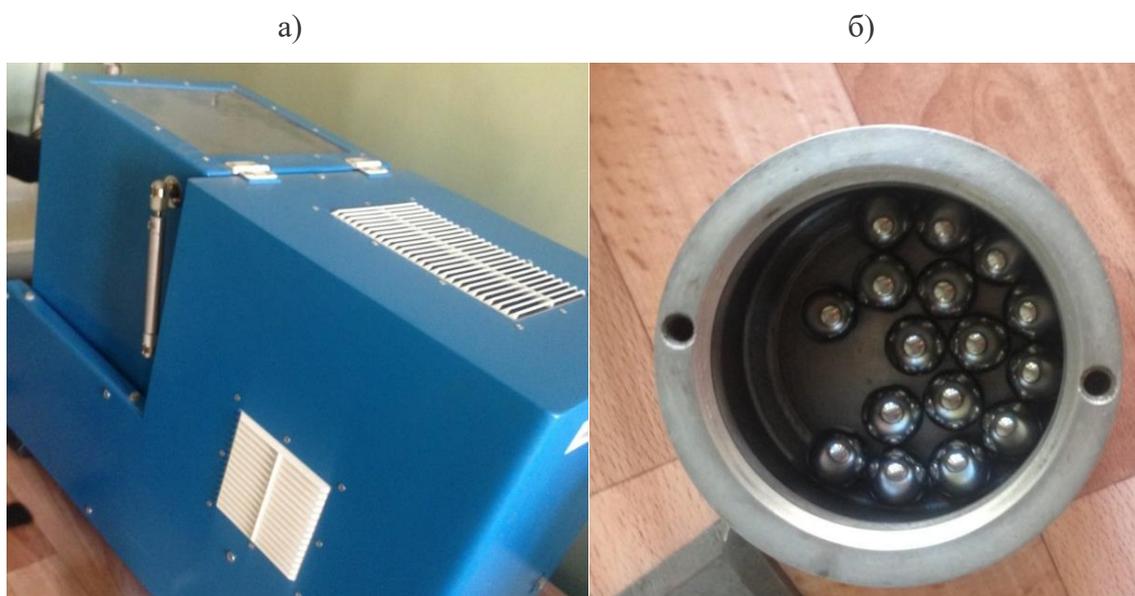


Рисунок 11 – а) лабораторная центробежная машина с планетарно движущимися барабанами; б) мелющие тела (стальные шары) в барабанах

После чего производится помол порошков системы Ti-Nb в течение 10 минут, частота вращения 600 об/мин, весь процесс помола происходил в

водоохлаждаемой камере мельницы. Вручную производится выгрузка смешанных порошков (Рисунок 12).



Рисунок 12- Порошок системы Ti-Nb после МА в планетарной мельнице

Высокоскоростное измельчение является оптимальным способом для получения nano частиц. Технические характеристики планетарной шаровой мельницы "Активатор-2S" представлены в таблице 11 [66].

Таблица 11 – Технические характеристики планетарной шаровой мельницы "Активатор-2S"

Барабаны	2 шт. по 250 мл
Загрузка шаров	200...400 г
Загрузка порошка	20...100 г
Скорость вращения планетарного диска	100...900 об. /мин
Скорость вращения барабанов	0...2800 об. /мин
Потребляемая мощность	2 по 2,2 кВт
Габаритные размеры (ширина × длина × высота)	700×700×560
Масса	200 кг

Принцип работы планетарной мельницы заключается во вращении вокруг своей оси нескольких барабанов, в противоположном от вращения ротора направлении. Это обеспечивает специальный планетарный редуктор. По мере того, как будет увеличиваться их скорость, будет возрастать центробежная сила. Основным рабочим элементом оборудования являются помольные барабаны. Они устанавливаются в опорах, имеющих спаренные подшипники, и соединяются с обеспечивающим их работу, планетарным редуктором. Разделение привода в шаровой мельнице позволяет реализовать все возможные режимы измельчения такие как: ударный, сдвиговой, ударно - сдвиговый и вихревой.

Частота вращения задается с помощью универсального частотного преобразователя TOSHIBA TOSVERT VF-S11 предназначенного для трехфазных асинхронных двигателей с питанием от 320 до 550В и мощностью от 0,4 до 15 кВт.

2.1.1 Проведение дисперсионного анализа порошков Ti и Nb

Дисперсный анализ порошков предназначен для определения размера, числа и формы частиц исследуемой системы по микрофотография [67]. Для проведения анализа были выбраны фотографии, чтобы в поле зрения попадало не менее 30 и не более 150 частиц. Выбранное поле в форме круга включает в себя все частицы, которые располагаются внутри него, либо те частицы, которые находятся на одной полуокружности проведенного диаметра. В результате измерений собирались данные о размерах и диаметре частиц. В описании также указывается морфологическое описание частиц о форме, строении их граней и особенностях структуры. Проведенные измерения размеров частиц по данной методики указаны в главе 3.

2. 2 Экспериментальная установка для печати образцов «Луч-500»

Существенной операцией в SLM является сканирование лазерного луча по поверхности тонкого слоя порошка, ранее нанесенного на подложку или предыдущий переплавленный слой, который является основой для следующего слоя. Каждое поперечное сечение (слой) детали последовательно сканируется лазерным лучом, расплавляя порошок и формируя тем самым внутреннюю структуру изделия. Селективное лазерное сплавление обладает следующими физическими явлениями: поглощение и рассеяние лазерного излучения, передача тепла, фазовое превращение, перемешивание жидкости внутри расплавленной ванны, вызванный градиентом поверхностного натяжения, испарение и выброс материала, а также химические реакции. Процесс также определяется большим количеством параметров, включая параметры обработки, такие как мощность лазера, скорость сканирования, интервал между линиями сканирования (штрихование), толщина слоя, стратегия сканирования, рабочая атмосфера, температура порошкового слоя и материала. Все они влияют на процесс формирования образца. Особенности нестабильности образцов зависят от мощности лазера, скорости сканирования, толщины порошкового слоя, материала подложки и физических свойств.

Для получения необходимых образцов методом SLM используются порошки, частицы которых имеют сферическую форму и размеры от 15 до 40 мкм. Сферическая форма необходима для наиболее плотной упаковки частиц порошка, что облегчает процесс спекания и уменьшает количество пор и других дефектов, позволяет равномерно наносить слой порошкового материала на подложку. Порошки с размером частиц менее 15 мкм становятся опасными в использовании, особенно мелкодисперсный титан, который склонен к быстрому окислению и возгоранию с большим количеством искр. Порошки с размером частиц более 40 мкм спекаются с большим количеством дефектов. Следы порошка системы Ti-Nb, были изготовлены лазерным лучом мощностью 50 Вт и мощностью 25 Вт при разных скоростях сканирования от 0,06 до 0,24 м / с и от

0,03 до 0,12 м/с соответственно. Толщина слоя осажденного порошка была 50 мкм. Длина линии сканирования составляла 20 мм для всех экспериментов. Поскольку SLM представляет собой поэтапный метод, толщина слоя является одним из определяющих факторов этого процесса. Соответствующий выбор толщины слоя должен основываться на тщательном рассмотрении размера частиц и степени усадки во время синтеза.

Процесс построения образцов из порошков системы Ti-Nb выполняется на установке «Луч-500». Основным назначением экспериментальной установки «Луч-500» является спекание/сплавление металлических порошков в инертной среде (аргон, неон), при различных давлениях газа. Установка представляет из себя модульную систему, с возможностью замены отдельных узлов установки. В таблице 12 представлены основные характеристики установки «Луч-500».

Таблица 12 - Основные характеристики установки "Луч-500"

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-500ОМ
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

Установка включает в себя такие технические характеристики как: источник излучения, камера-реактор, система отклонения лазерного излучения, программное обеспечение, блок управления, система подачи газа, система визуального контроля процесса печати.

В специальной камере, где содержатся защитные инертные газы, послойно выполняется печать на подложках, изготовленных из нержавеющей стали. Процесс производства представляет собой запрограммированный цикл действий аддитивной машины. Ракель снимает слой порошка с питателя и равномерно распределяет его по поверхности подложки и возвращается обратно. После чего лазерный луч проходит по поверхности слоя порошка и формирует нужный контур. По окончании сканирования порошкового слоя платформа с изготавливаемым изделием опускается, и процесс повторяется (Рисунок 13).



Рисунок 13 - Процесс сканирования порошкового слоя

В качестве источника излучения обычно используются волоконные лазеры мощностью 250-1000 Вт. Специальная оптическая система обеспечивает постоянство формы сечения Yb-лазера: даже если поток излучения направлен под углом, то его проекция на поверхность спекания все равно остается кругом. Перед самым построением камеру тщательно чистят, при помощи вакуумного пылесоса. Затем для обеспечения качественной печати рабочую площадку регулируют при помощи уровня, что обеспечит плавное движение ракеля без зацепов за плиту.

Следующим этапом идет непосредственно загрузка (Рисунок 14, а) и утрамбовка (Рисунок 14, б) самого расходного материала – металлического порошка. Загрузка может производиться вручную, используя загрузочный савок. Для безопасной загрузки необходимо использовать спецодежду, которая предотвратит попадание частиц порошка в организм. В защитный комплект входит специальный респиратор, лабораторный халат и резиновые перчатки. После сделанных действий можно запускать процесс.

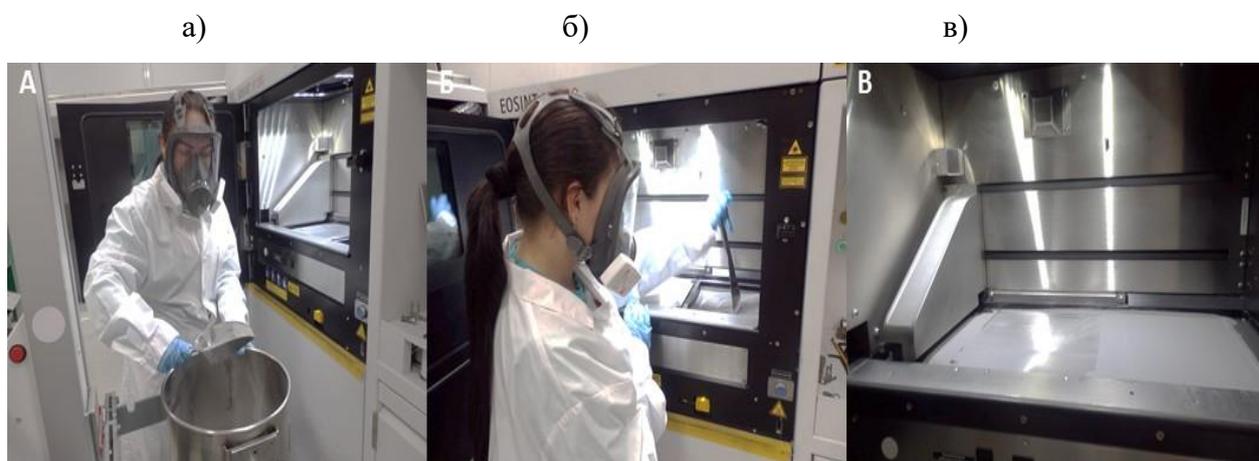


Рисунок 14 – а) загрузка металлического порошка в бункер; б) утрамбовка порошка; в) нанесенный первый слой на подложку

После завершения процесса платформа с изделием поднимается и очищается от неиспользованного порошка.

Конечные образцы, представляют собой послойно полученную прямоугольную свободную поверхность и имеют очень небольшую зону

контакта с подложкой (Рисунок 14, в). Свойства получаемого образца, производимой технологией SLM, сильно зависят от свойств каждой отдельной дорожки и каждого отдельного слоя.

2.3 Проведение растровой электронной микроскопии (РЭМ)

Растровая электронная микроскопия позволяет проводить топографический и качественный фазовый анализ поверхностей металлических материалов. С помощью растрового электронного микроскопа Philips SEM 515, который использовался во время проведения исследований порошков системы Ti-Nb, а также проведения анализа каждого из порошков в отдельности до процесса измельчения, были получены необходимые снимки микроструктуры с использованием увеличений в 50-600 крат. Процесс РЭМ проходил в основном режиме работы микроскопа, ускоряющее напряжение при этом составило 30 кВ.

Прибор Philips SEM 515 оснащен такими элементами как: микроанализатор EDAX ECON IV; система Genesis XM 260 SEM (10л) с SUTW 10mm; электронная система захвата Kit-XM2; электронная система управления лучом SG II; рабочая станция с компьютером Medium End; утилита для спектра и система прямого построения спектрального изображения. Технические характеристики растрового электронного микроскопа Philips SEM 515 представлены в таблице 13 [68].

Таблица 13 – Технические характеристики растрового электронного микроскопа 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	порядка 0,5 от его линейных размеров
Пространственное разрешения микроанализа	1,0×1,0×5,0 мкм
Максимальный наклон образца	60°
Предел обнаружения	0,2 вес. %

2.4 Проведение рентгеноструктурного анализа (РСА)

Для изучения микроструктуры исследуемых образцов проводился рентгеноструктурный анализ с помощью рентгеновского дифрактометра «Shimadzu XRD-700s» (Рисунок 15). Дифрактометр оснащен позиционно-чувствительным детектором, поли капиллярной оптической системой, монохроматорами различных типов, а также приставкой для анализа макронапряжений. Прибор, благодаря высокой чувствительности, позволяет проводить измерения в широком спектральном диапазоне. Технические характеристики дифрактометра «Shimadzu XRD-7000» представлены в таблице 14 [69].



Рисунок 15 - Рентгеновский дифрактометр «Shimadzu XRD-7000»

Таблица 14 - Технические характеристики рентгеновского дифрактометра «Shimadzu XRD-7000»

Рентгеновская трубка	
Размеры фокуса и максимальная мощность	1,0 x 10,0 мм; максимальная мощность 2,0 кВт; 0,4 x 12,0 мм; максимальная мощность 2,2 кВт
Рентгеновский генератор	

Максимальная мощность	3 кВт
Максимальный размер образца	400 x 550 x 400 мм
Автосамплер	5 позиций (опция)
Минимальный шаг сканирования	0,0001 градуса
Скорость сканирования	0,1~50 градусов/мин; 0,1~100 градусов/мин
Внешний корпус с размерами	900 x 700 x 1600 мм

Поверхность образцов, полученных с помощью SLM технологий, предварительно выравнивалась, так как нарушения поверхности приводят к расширению, смещению пиков и к искажению интенсивностей. Режим съемки задается с помощью специального программного обеспечения, окно съемки рентгенограммы изображено на рисунке 16.

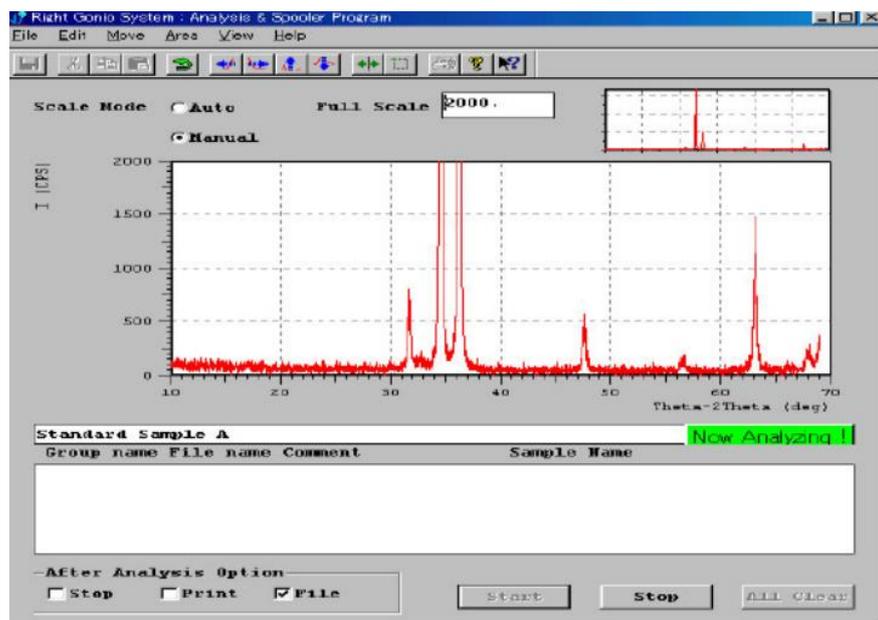


Рисунок 16 – Окно съемки рентгенограммы программного обеспечения «Shimadzu XRD-7000»

Программное обеспечение включает в себя настройки прибора, сбор и обработку данных, количественный анализ и позволяет формировать собственную библиотеку полученных спектров. После получения необходимой

дифрактограммы производится расчет напряжений и анализ параметров структуры исследуемого образца, результаты расчета указаны в главе 3.

2.5 Измерения нанотвердости и модуля упругости сплава системы Ti-Nb

Нанотвердость и модуль упругости многослойного образца системы Ti-Nb определялись с помощью нанотвердомера NANO Hardness Tester NHT-S-AX-000X (Рисунок 17) путем вдавливания алмазного индентора [70].



Рисунок 17 - Нанотвердомер NANO Hardness Tester NHT-S-AX-000X

Перед измерением проводилась очистка поверхности от загрязнений и окисной пленки с помощью полировального круга. Значение нанотвердости определялось автоматически с помощью программного обеспечения включающее в себя необходимые опции для управления и обработки данных.

3 Экспериментальные результаты

3.1 Формирование морфологии и состава порошков для получения сплава Ti-Nb с низким модулем Юнга

3.1.1 Морфология порошков Ti и Nb полученных плазмохимическим методом (РЭМ)

Для решения поставленных задач на начальном этапе работы с экспериментальной частью было проведено исследование с помощью РЭМ исходных и смешанных порошков после МА титана и ниобия, а также исследования фазового состава с помощью РСА. Для изучения порошков Ti и Nb использовался микроскоп Philips SEM 515, используемое увеличение от $\times 150$ – $\times 2500$. Исследование фотографий микроструктур показало, что порошок ниобия имеет средний размер частиц, большинство частиц имеет не сферическую форму, присутствуют зубцы и частицы вытянутой формы. Разброс по среднему размеру достаточно велик, порядка 20% диаметром от 1 – 2 мкм, 50% от 2 – 40 мкм и малое число крупных частиц от более 40 мкм, безусловно это отрицательно скажется на качестве печати, так как традиционные требования требуют не большого разброса по количеству частиц (Рисунок 18).

Оптимальной формой частиц порошков для печати методом SLM является сферическая, с небольшим разбросом по диаметру частиц. Порошки титана и ниобия с дендритной формой частиц, используемые в данной работе, были получены плазмохимическим методом. Цена таких порошков существенно ниже, что делает процесс печати образцов экономически выгодным.

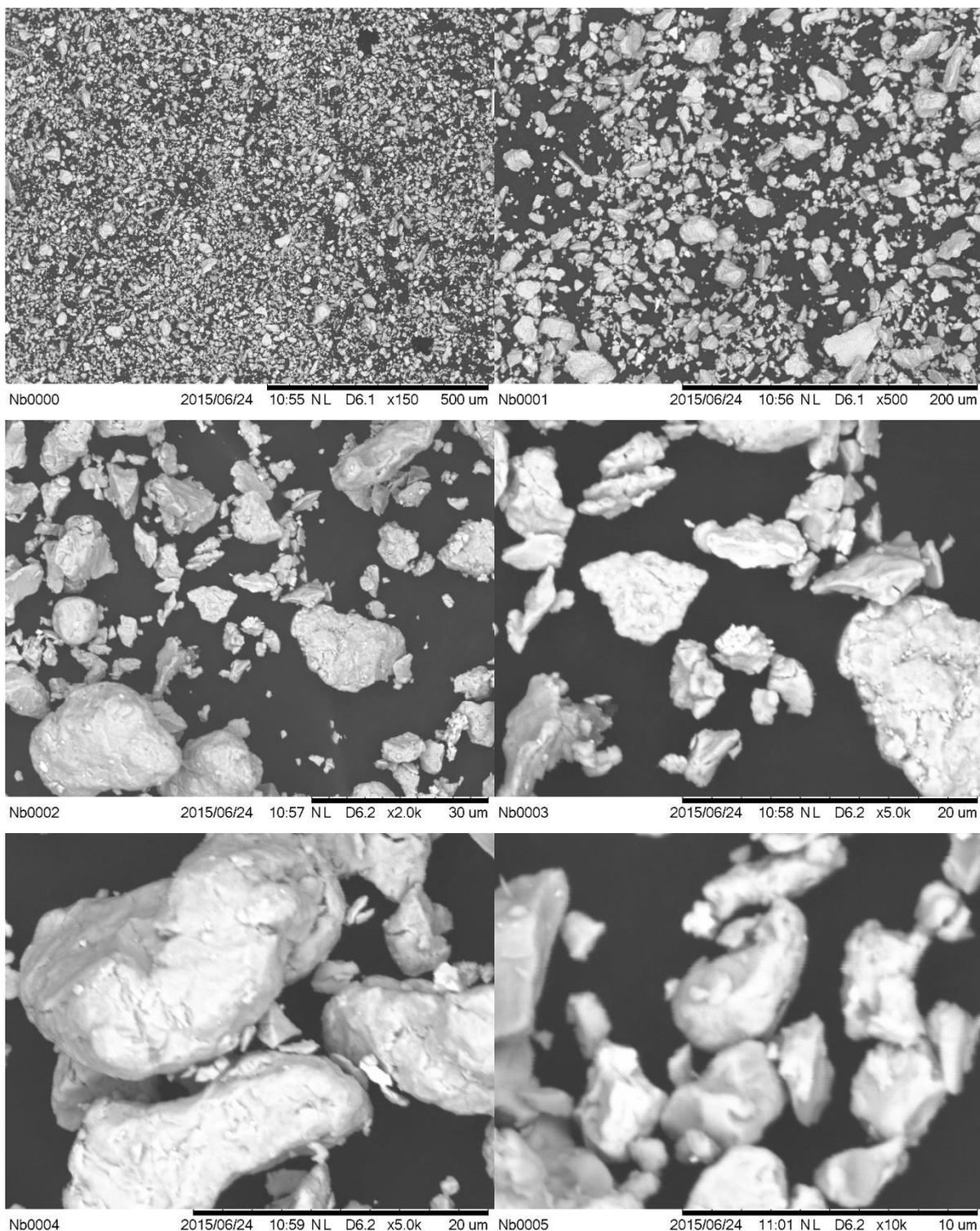


Рисунок 18 – Микроструктура порошка Nb в исходном состоянии

Порошок титана отличается от порошка ниобия, все его частицы имеют неправильную грубую форму с округлой поверхностью, при этом рваных кромок и острых выступов в данном порошке не имеется, в целом форма выступов близка к сферической. Разброс по среднему размеру небольшой, порядка 40%

диаметром от 2 – 10 мкм, 20% от 10 – 30 мкм и малое число крупных частиц от более 40 мкм (Рисунок 19).

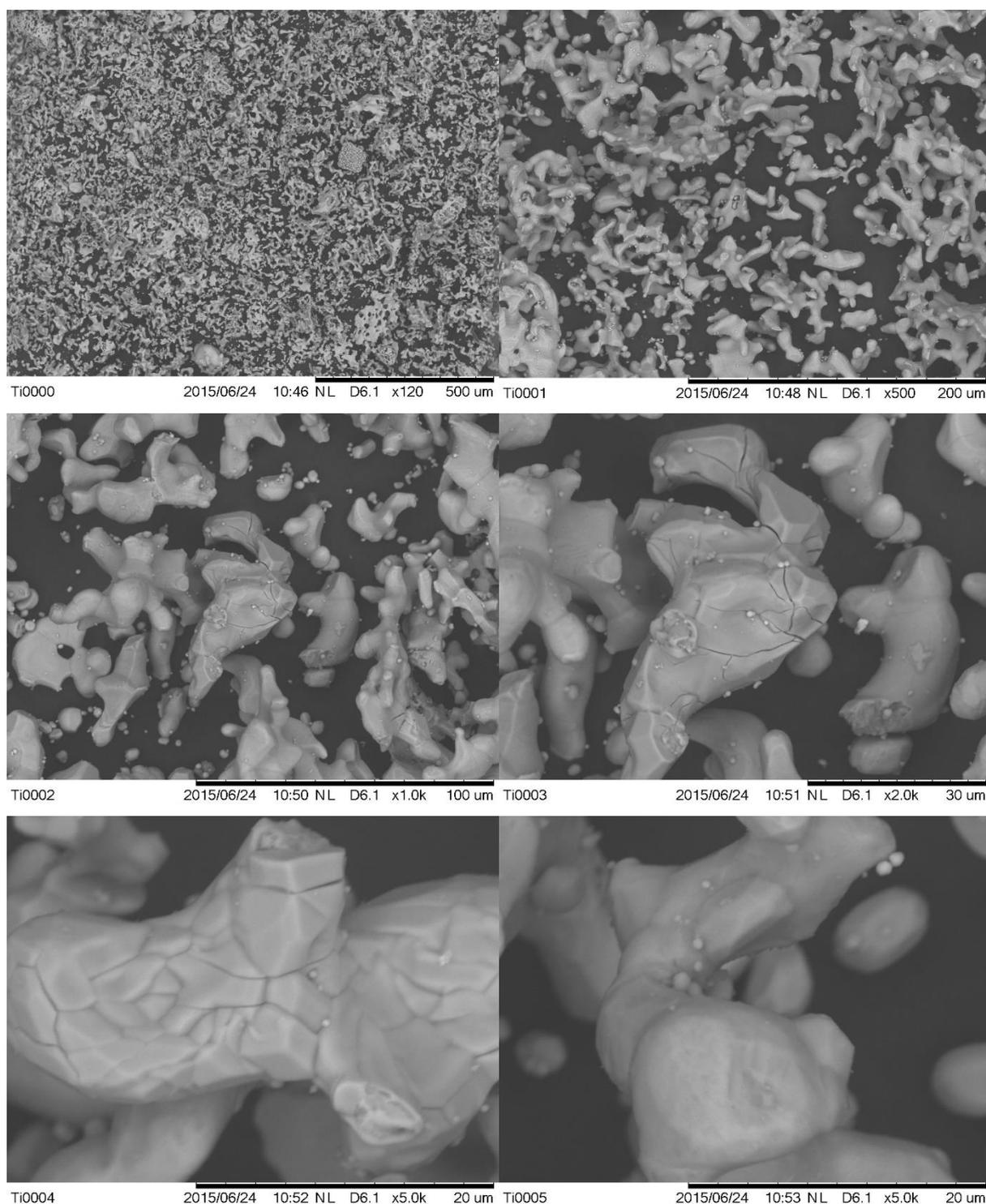


Рисунок 19 – Микроструктура порошка Ti в исходном состоянии

Данные порошки требуют подготовки, так как 3д принтер не предусматривает перемешивания, поэтому требуется предварительное

перемешивание. Для этого была произведена МА, это наиболее часто используемый способ предварительной подготовки различных порошков. Для МА использовалась шаровая планетарная мельница, которая описана в главе 2. МА получаемых порошков проводится в очень интенсивном режиме в течение короткого времени (10 минут с ускорением шаров $>40g$), в связи с чем не удастся достичь более-менее однородного состояния. МА в воздухе приводит к получению большого количества окислов, использование аргоновой среды позволит снизить их количество.

Фотографии микроструктуры, полученные с помощью РЭМ, показали изменение размеров частиц, при этом присутствуют как мелкие, так и крупные частицы. При детальном рассмотрении можно обнаружить среднее количество неравноосных частиц, все это указывает на недостаточность обработки порошка и, соответственно, сильную неоднородность по составу (Рисунок 20). Основная форма получившихся частиц порошка – полиэдрическая, в виде многогранников, которая, в свою очередь, гораздо ближе к сферической форме. Обработка порошков с помощью МА привела к получению более равномерных по среднему размеру и распределению частиц. Получившийся порошок в процессе печати будет более равномерно распределяться при нанесении ракелем на поверхность подложки, так как отсутствуют острые выступы частиц.

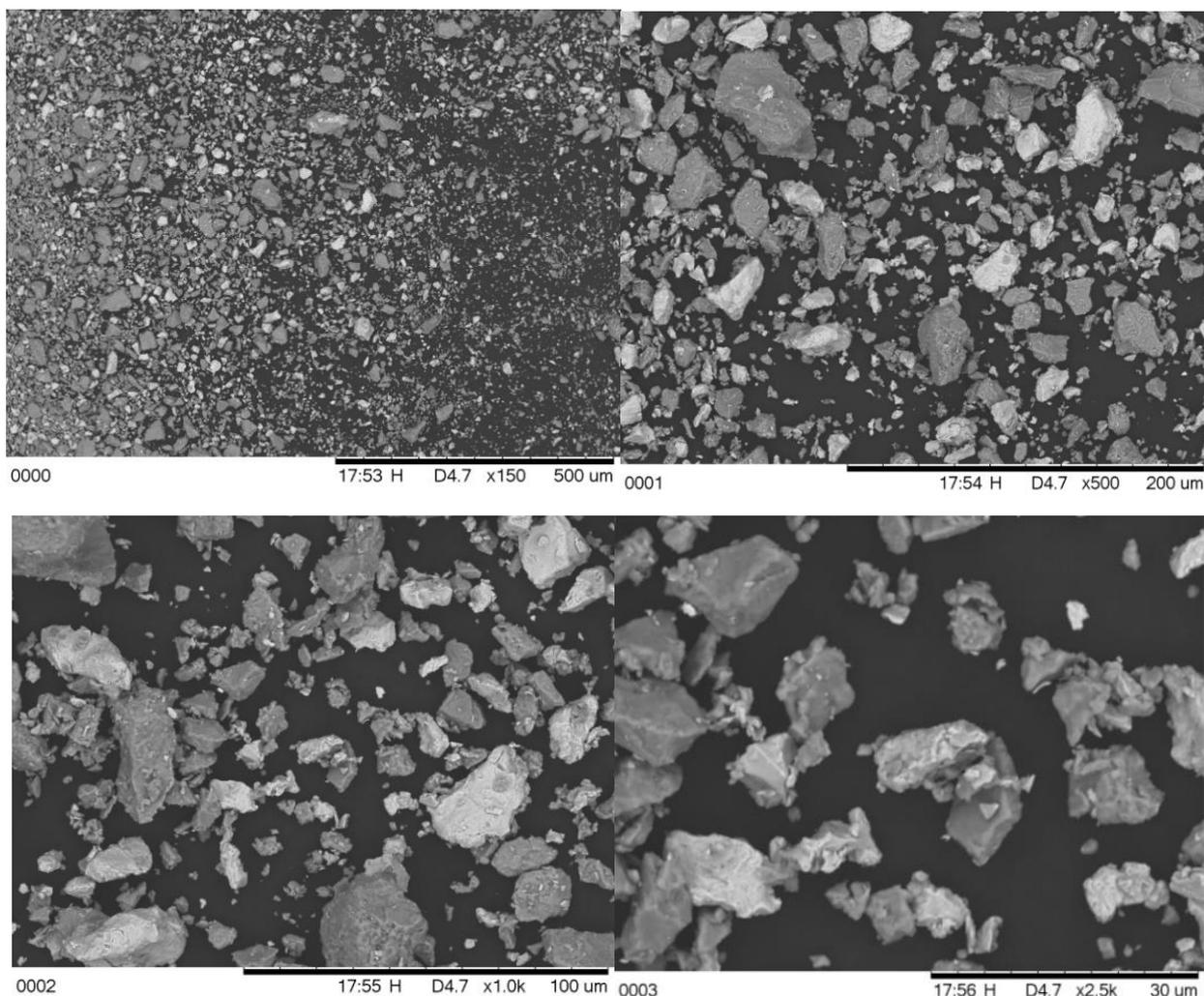


Рисунок 20 - Микроструктура порошка системы Ti-Nb рабочее расстояние 6200 мкм, ток накаливания 1850 мА, скорость сканирования медленная: а – увеличение x150; б - увеличение x500; в - увеличение x1000; г - увеличение x2500

Более темные частицы порошка соответствуют титану, светлые - ниобию. Если проводить оценку (по цвету), то соотношение Ti:Nb в каждой отдельно взятой частице порошка сильно разнится. Если рассматривать однокомпонентные частицы порошка, то значительно чаще встречаются порошки чистого ниобия, нежели титана. Разброс по размерам и форме частиц порошка очень велик, в основном его форма сильно ассиметрична. Также встречаются сферичные частицы порошка, являющиеся исходным порошком, который сохранился в первоначальном виде после механической активации (МА). Можно сделать вывод, что исходный порошок неоднородный как по

фазовому, так и по фракционному составу, и в основном состоит из отдельных фаз оксида титана и ниобия.

3.1.2 Формирование морфологии и фазового состава смеси порошков Ti-Nb с помощью механической обработки (РСА)

Благодаря Рентгеноструктурному анализу порошков была получена качественная идентификация фаз в смеси, произведена оценка микронапряжений и определены размеры когерентного рассеяния (ОКР) [71].

На рисунке 21 показано РСА порошка Nb где видно, что это чистый ниобий. По данным РСА анализа порошка Ti - это на 95% чистый титан + 5% медь и смесь меди и титана (Рисунок 22). Возможно это субпродукты или примесь, которые неконтролируемо вводятся в состав при получении самого порошка. Вначале дифрактограмм присутствует не большой загиб, который говорит о том, что объем аморфной фазы чистых порошков титана и ниобия не велик.

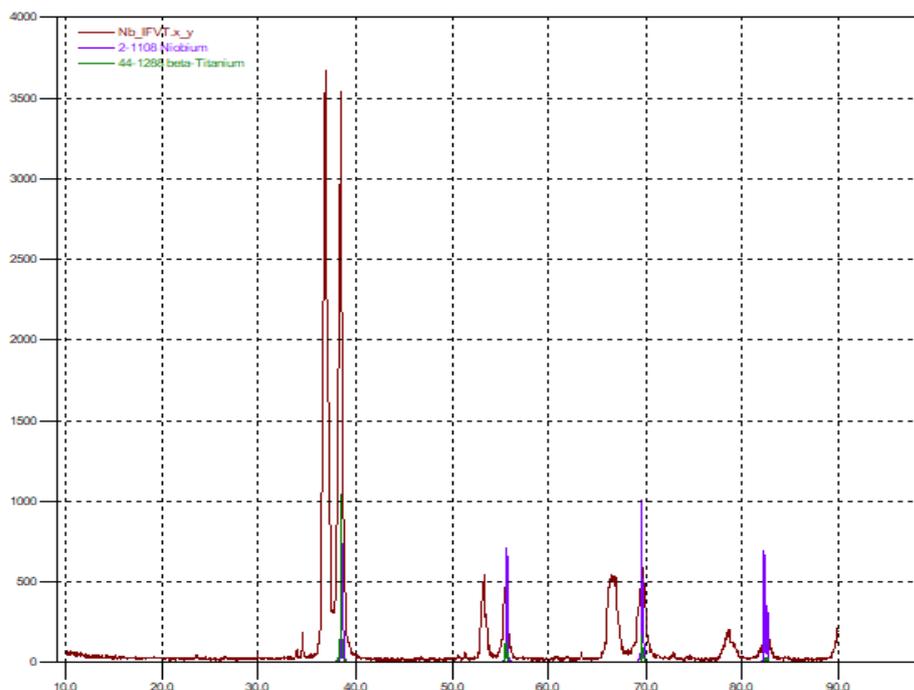


Рисунок 21 – РСА используемого порошка Nb

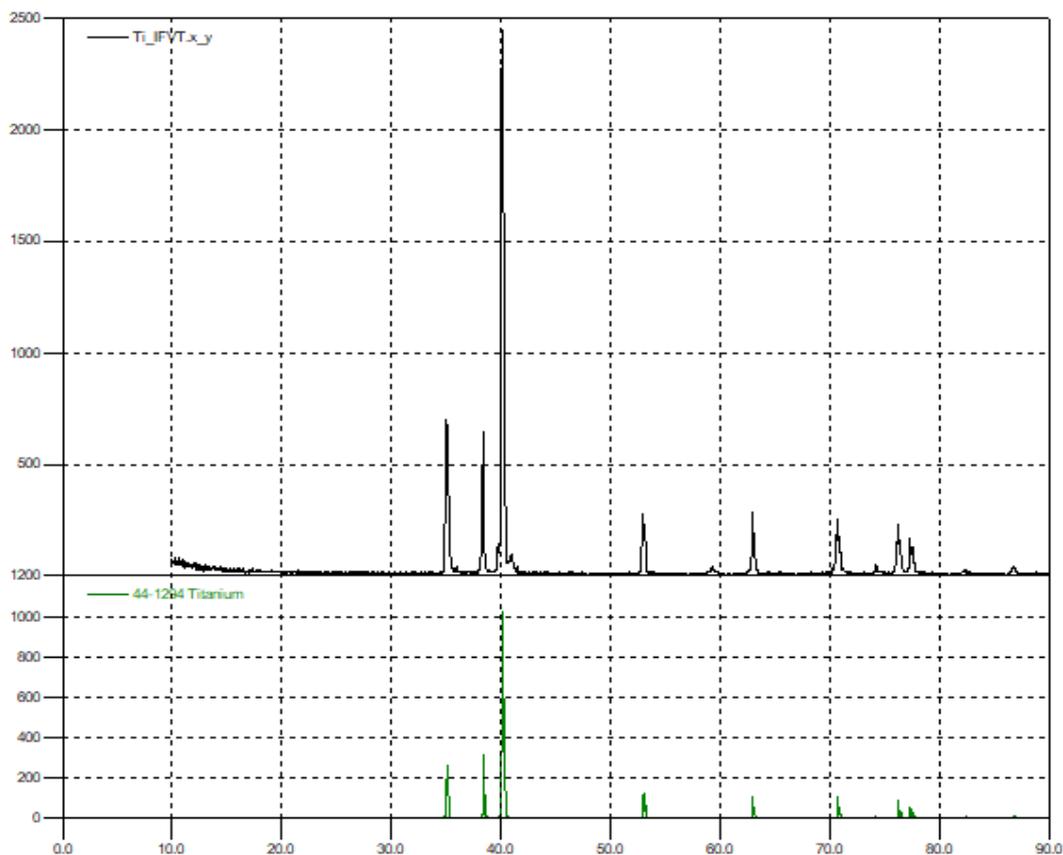


Рисунок 22 - РСА используемого порошка Ti

Результат анализа порошков титана и ниобия после МА показал наличие трех чистых фаз (Рисунок 23). Активация в среде воздуха приводит к образованию большого количества окислов, для их устранения была использована нейтральная атмосфера. Из графиков видно, что появилось определенное количество нитридов, так как абсолютной герметизации достичь крайне сложно. Нитрид титана образовался после перемешивания порошков в шаровой планетарной мельнице. Данные нитрида ухудшают свойства сплавляемого изделия, так как являются хрупкими твердыми соединениями, тем не менее процент достаточно невелик, что видно по небольшим размерам пиков.

По размерам ОКР и микронапряжений:

- Ниобий – 53,43нм, микронапряжения $2,3 \cdot 10^{-3}$ Па
- Титан – 27,24нм, микронапряжения $2,05 \cdot 10^{-3}$ Па
- Нитрид титана – 45,44нм, микронапряжения $4,9 \cdot 10^{-3}$ Па

Особо стоит отметить высокий уровень микронапряжений во всех порошках, поскольку считается, что уровень микронапряжений более 10^{-4} - 10^{-5} Па является высоким, в данном случае результат 10^{-3} , причиной является МА порошка в шаровой мельнице.

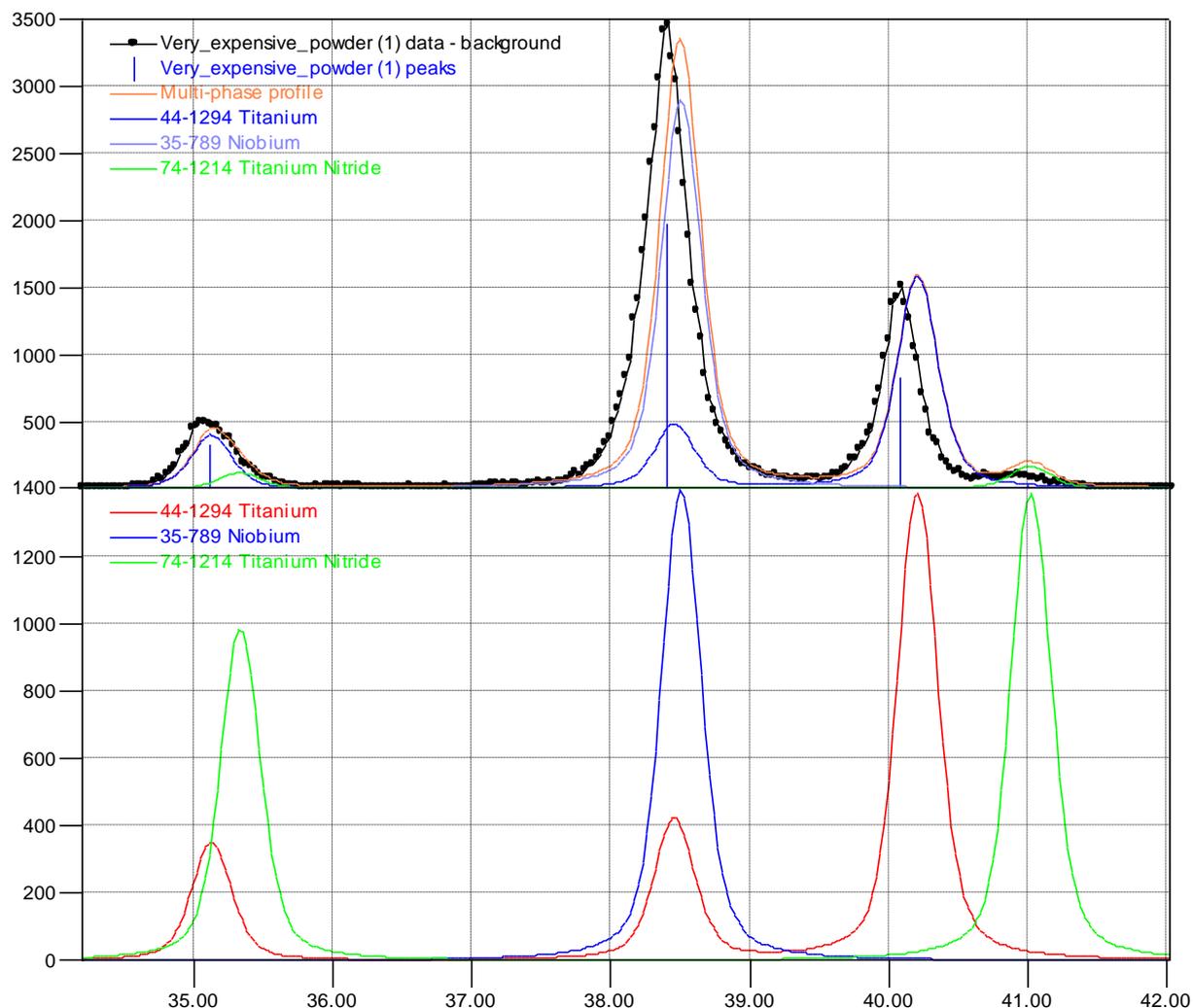


Рисунок 23 – Результат РСА порошков системы Ti-Nb после МА.

Из данного сплава были получены образцы методом SLM технологий.

3.2 Получение сплава Ti-Nb с помощью технологии SLM

3.2.1 Печать единичного слоя порошка системы Ti-Nb

Исходя из литературных данных [21], был выбран диапазон мощностей и скоростей, при которых был построен экспериментальный образец в прямоугольной формы на единичном слое порошка. Подложка, используемая для эксперимента была изготовлена из нержавеющей стали. Процесс нанесения единичного слоя проводился в среде аргона. Результат этого эксперимента приведен на рисунке 24.

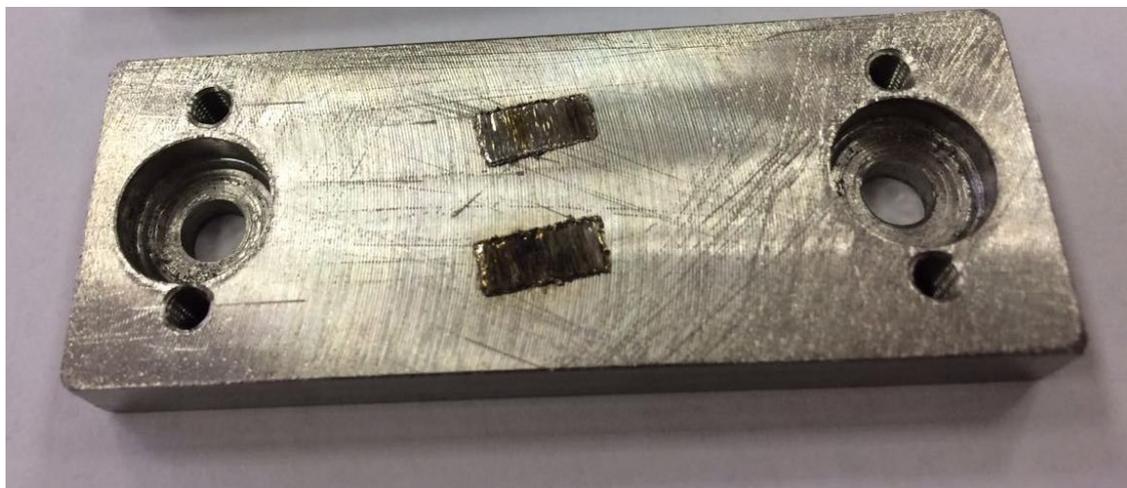


Рисунок 24 – Экспериментальный образец на единичном слое порошка

Как видно из рисунка, при мощности лазера 100 Вт и скорости сканирования 10 мм/с происходит полное расплавление порошка. При нанесении первых слоев, частицы порошка «цеплялись» за распределяющий ракель, в связи с этим требовалась отработка режимов спекания, в процессе печати несколько раз открывалась камера установки.

При малых мощностях (50 Вт) проплавление недостаточное и захватывает лишь локальные области порошка. Формируются капли с диаметром 0,5 мм, расстояние между ними 0,2 мм с хаотичной структурой. При больших мощностях (150 Вт) и малых скоростях (10 мм/с) наблюдается полное расплавление порошка, однако геометрические размеры образца выдерживаются

неверно. Увеличение размеров в плоскости подложки связано с сильным прогревом порошка лазером – в результате этого происходит сильный нагрев и частичное расплавление порошка по границам контура, лежащего за пределами этого контура. В конечном итоге образец был получен при режимах 150 Вт, 40 мм/с, порошок почти целиком расплавлен. Таким образом при данных режимах формируется достаточно однородная структура поверхности без каплеобразования.

3.2.2 Точечная многослойная печать

Для получения следующих образцов с использованием тех же режимов была получена сетка из нескольких слоев порошка системы Ti-Nb. Отработка режимов спекания позволила провести эксперимент без прерывания процесса печати. Результаты данного эксперимента приведены на рисунке 25.



Рисунок 25 – Сплавление нескольких слоев в виде сетки образцов

В данном случае расплавление получается неравномерным и образец как будто формируется из большого количества «размазанных» капель, в связи с этим имеет сложную геометрию поверхности.

3.2.3 Печать многослойного образца

Следующим этапом работы являлось получение многослойного образца из порошков системы Ti-Nb, предварительно прошедшие МА, как и в предыдущем эксперименте. МА которая проводилась при первом опыте длилась 5 минут, что не привело к нужным показателям, поэтому было увеличено время МА до 10 минут.

Для получения следующих образцов были изменены режимы работы спекания, так как режимы при получении первых экспериментальных образцов не позволили получить полноценные образцы нужного состава, исходя из этого были изменены параметры печати установки «ЛУЧ-500». Для данного эксперимента была выбрана титановая подложка, что позволило получить многослойный образец. При использовании подложки из нержавеющей стали, в процессе печати происходит плавка поверхности и появляются новые дополнительные фазы взаимодействия подложки и порошка системы Ti-Nb.

На рисунке 26 показан образец, полученный при мощности 250 Вт, скорость сканирования по первому проходу 100 мм/с, по контуру 200 мм/с. Расстояние между линиями 200 мкм, диаметр лазера 250 мкм, подогрев был произведен до 300 °С. Сплавление происходило послойно и поверхность образца получилась достаточно гладкой.



Рисунок 26 – Многослойный образец сплава Ti-Nb полученного методом SLM

3. 3 Структура и свойства сплава Ti-Nb с помощью технологии SLM

Перед проведением СЭМ образцы тщательно обезжиривались, после чего устанавливаются в камеру микроскопа. При помощи управляющей программы электронно-оптической системы микроскопа, устанавливаются нулевые значения параметров «астигматизм» для осей X и Y. Образцы поочередно закрепляются на столике микроскопа при помощи проводящего фиксатора. Необходимо добиться наиболее резкого и сфокусированного изображения поверхности, для получения более точных результатов сканирования при максимальном увеличении. Сохранив изображения, для каждого полученного снимка определяется величина пространственного разрешения по резкости краев элементов поверхности образца.

С помощью программного комплекса «Crystallographica Search-Match» были исследованы три дифрактограммы двух опытных образцов нержавеющей стали с различным элементным составом. Первая дифрактограмма была получена с подложки первого образца. Анализ данной дифрактограммы выявил наличие фазы: 33-397 Хром Железо Никель. Вторая дифрактограмма получена с лицевой стороны первого образца, на которой находятся множественные включения дополнительных элементов. В ходе анализе последней было выявлено соответствие следующим фазам:

- 35-1359 Германий Никель ($\text{Ni}_3\text{-Ge}$);
- 29-521 Кобальт Ванадий Кремний ($\text{Co}_2\text{-VSi}$);
- 44-1267 Алюминий Никель ($\text{Al}_{10}\text{-42Ni}_{10}\text{-58}$);
- 41-1302 Хром Гидрид Цирконий (Cr-4Hf-Zr_2).

Третья дифрактограмма получена с лицевой стороны второго образца, на которой присутствуют два включения дополнительных элементов. При анализе этой дифрактограммы определено наличие следующих фаз:

- 17-245 Германий Железо ($\text{Fe}_{10}\text{-84Ge}_{10}\text{-16}$);
- 86-794 Железо Кремний (Fe-Si);
- 72-2169 Магний Никель Кремний ($\text{Mn}_3\text{Ni}_2\text{Si}$);

– 7-145 Хром Железо Молибден Титан Кремний (Ti20-4Mo8-9Fe50Cr5Si5-7).

3.3.1 Фазовый состав многослойного образца сплава Ti-Nb

По результатам РСА многослойного образца, полученного метом SLM, видны характерные линии β -титана и ниобия (Рисунок 27).

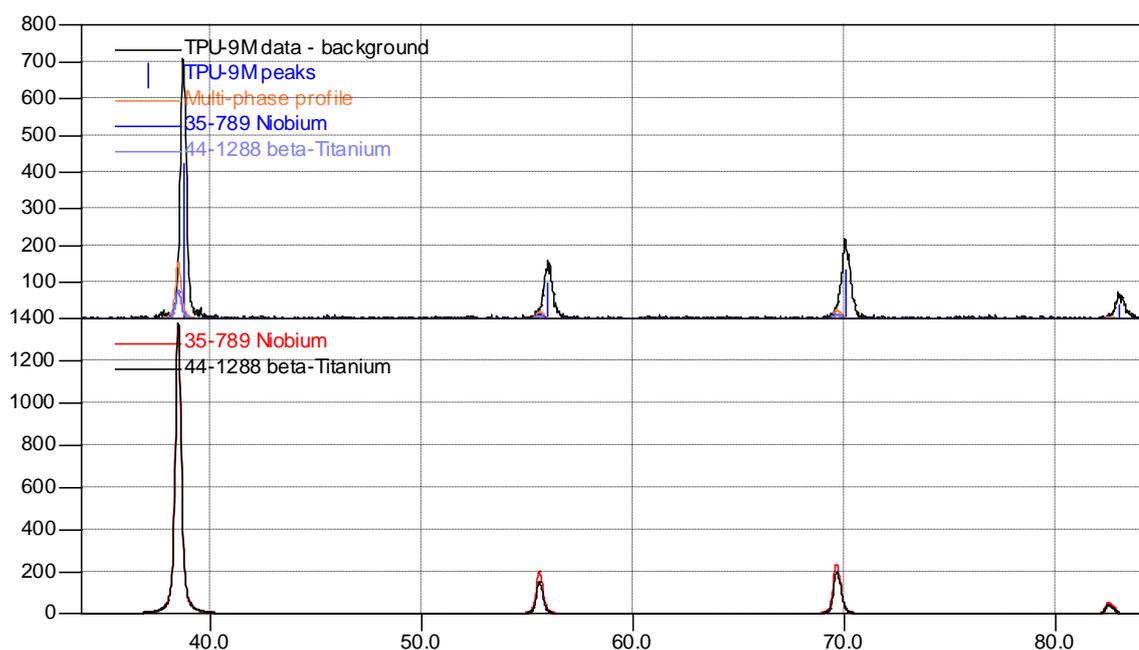


Рисунок 27 - Результатам РСА многослойного образца, полученного метом SLM

Количественное соотношение (масс. %) порошка составило 60Ti:40Nb. Часть ниобия уходит в твердый раствор на основе β -титана. Пики в количестве четырех штук β -титана и ниобия практически полностью совпадают. Согласно диаграмме состояния (Рисунок 9), при быстром охлаждении часто получается наличие α -титана [42]. В данном случае дифрактограмма полученных образцов показывает двухфазную систему, ниобия и чистого β -титана. Полученная β -фаза титана говорит о том, что данный сплав должен обладать более низким модулем упругости за счёт отсутствия упрочняющей фазы.

3.3.2 Свойства многослойного образца сплава Ti-Nb

В ходе получения значений нанотвердости и модуля упругости было проведено 10 измерений. Среднее значение нанотвердости составило 844,6 HV, модуль упругости многослойного образца системы Ti-Nb 103,46 ГПа. Согласно литературным данным модуль упругости для сплава используемого в качестве биомедицинского материала в зависимости от условий получения колеблется в пределах от 60 – 120 ГПа [58]. На рисунке 28 изображена кривая нагружения наноиндентирования для сплава системы Ti-Nb, измеренная на полированных участках сплава. Данные о нагрузке постоянно регистрировались в течении всего процесса.

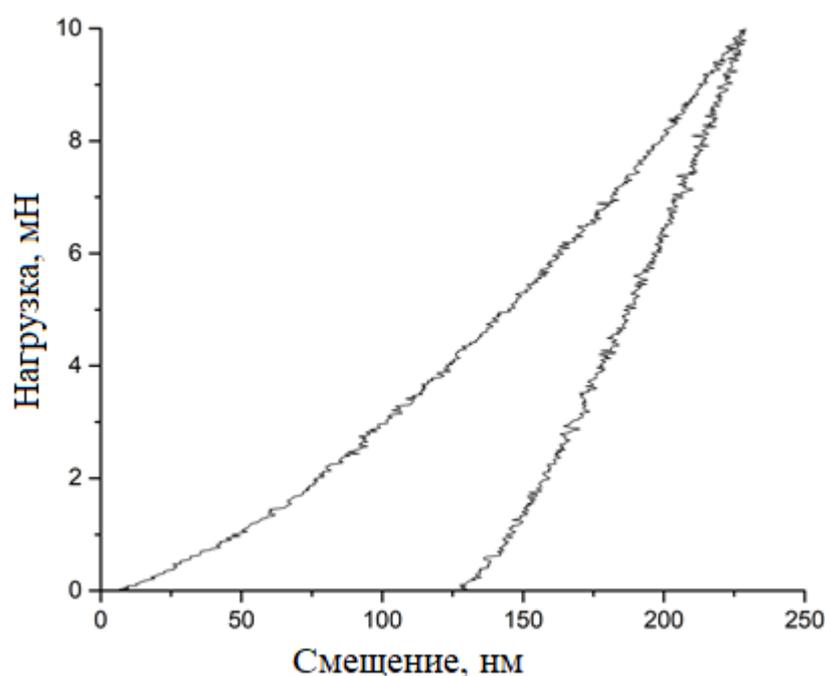


Рисунок 28 - Кривая нагружения сплава системы Ti-Nb

Кривая имеет достаточно гладкую форму и включает в себя загрузку, удержание при максимальной нагрузке и разгрузку. Максимальная нагрузка 10 мН при выдержке во времени 5 секунд. Материал системы Ti-Nb, полученный с помощью лазерного 3D принтера методом SLM технологий, имеет среднее значение модуля упругости и обладает высокой твердостью.

4 Финансовый менеджмент ресурсоэффективность и ресурсосбережение

4.1 SWOT-анализ

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 [72]. Результаты первого этапа представлены в таблице 15.

Таблица 15 – матрица SWOT

	Сильные стороны научно-исследовательского проекта: С1. Наличие бюджетного финансирования. С2. Квалифицированный персонал. С3. Наличие необходимых установок для проведения испытаний. С4. Экономичность технологии.	Слабые стороны научно-исследовательского проекта: Сл1. Большой срок поставок необходимых порошков, используемых при проведении научного исследования. Сл2. Длительность проведения некоторых исследований. Сл3. Наличие материала для исследований.
Возможности: В1. Использование инновационной инфраструктуры ТПУ В2. Новые технологии В3. Перспективы внедрения научных разработок в медицинскую сферу.		
Угрозы: У1. Отсутствие спроса на новые технологии производства. У2. Несвоевременное финансовое обеспечение научного исследования со стороны университета У3. Повышение стоимости оборудования		

Второй этап SWOT –анализа заключается в выявлении соответствия сильных и слабых сторон научно-исследовательского проекта внешним условиям окружающей среды. В рамках данного этапа необходимо построить интерактивную матрицу проекта, отражающую различные комбинации взаимосвязей областей матрицы SWOT (таблицы 16, 17).

В таблице знак «+» означает сильное соответствие сильных сторон возможностям, знак «-» – слабое соответствие и «0» выражает сомнения в том, что поставить «+» или «-». На третьем этапе SWOT-анализа строится итоговая матрица (таблица 18).

Таблица 16 – Интерактивная матрица сильных сторон проекта

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

Таблица 17 – Интерактивная матрица слабых сторон проекта

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

Таблица 18 - Итоговая матрица SWOT-анализа

	<p>Сильные стороны научно-исследовательского проекта:</p> <p>C1. Наличие бюджетного финансирования.</p> <p>C2. Квалифицированный персонал.</p> <p>C3. Наличие необходимых установок для проведения испытаний.</p>	<p>Слабые стороны научно-исследовательского проекта:</p> <p>Сл1. Большой срок поставок материалов, используемых при проведении научного исследования.</p>
--	---	---

	С4. Экономичность технологии.	Сл2. Длительность проведения некоторых исследований. Сл3. Наличие материала для исследований.
Возможности: В1. Использование инновационной инфраструктуры ТПУ В2. Новые технологии В3. Перспективы внедрения научных разработок в медицинскую сферу.	Наличие необходимых материалов и оборудования, а также персонала в процессе исследований может способствовать повышению производительности в будущем.	Для повышения производительности и спроса на результаты исследований необходимы квалифицированные кадры.
Угрозы: У1. Отсутствие спроса на новые технологии производства У2. Несвоевременное финансовое обеспечение научного исследования со стороны университета У3. Повышение стоимости оборудования	Метод является конкурентоспособным. Основной угрозой является несвоевременное финансирование, в связи с этим может возникнуть нехватка материалов для исследований.	Вследствие несвоевременного финансирования может возникнуть приостановка исследований на некоторое время.

4.2 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 [73].

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

$$T_{ki} = T_{pi} \cdot k_{\text{кал}}, \quad (1)$$

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:

$$k_{\text{кал}} = \frac{T_{\text{кал}}}{T_{\text{кал}} - T_{\text{вых}} - T_{\text{пр}}}, \quad (2)$$

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 19.

Таблица 19 – Календарный план проекта

№	Название	Длительность, дни	Дата начала работ	Дата окончания работ	Исполнители
1	Обсуждение плана проекта	7	01.09.17	08.09.17	Руководитель Студент (дипломник)
2	Литературный анализ статей	30	09.09.17	09.10.17	Студент (дипломник)
3	Выбор методов исследования	3	10.10.17	12.10.17	Руководитель Студент (дипломник)
4	Подготовка материалов и оборудования	7	13.10.17	20.10.17	Руководитель Студент (дипломник)
5	Проведение методики исследования	27	21.10.17	29.11.17	Студент (дипломник)
5.1	Процесс помола порошков	3	03.11.17	07.11.17	Студент (дипломник)

Продолжение таблицы 19

5.2	Исследование структуры порошков системы Ti-Nb	11	08.11.17	21.11.17	Студент (дипломник)
5.3	Процесс печати образцов	7	22.11.17	29.11.17	Студент (дипломник)
6	Проведение экспериментальной части	53	30.11.17	14.02.18	Студент (дипломник)
7	Описание полученных результатов, корректировка	38	15.02.18	30.03.18	Руководитель Студент (дипломник)
8	Оценка эффективности полученных результатов	11	2.04.18	13.04.18	Руководитель Студент (дипломник)
9	Оформление пояснительной записки	40	16.04.18	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 19 строится календарный план-график. График рассчитан на максимальную продолжительность выполнения работ в рамках исследовательского проекта на основе таблицы 19 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 [74].

Таблица 20 - Календарный план-график проведения НИР

№	Исполнители	Ко л- во дне й	Продолжительность работ											
			Сентябрь	Октябрь	Ноябрь	Декабрь	Январь	Февраль	Март	Апрель	Май	Июнь		
1	Мартюшев Н.В. Здатченко В.Ю.	7	■											
2	Здатченко В.Ю.	30	■											
3	Мартюшев Н.В. Здатченко В.Ю.	3		■										
4	Мартюшев Н.В. Здатченко В.Ю.	7		■										
5	Здатченко В.Ю.	27		■										
5.1	Здатченко В.Ю.	3		■										
5.2	Здатченко В.Ю.	11			■									
5.3	Здатченко В.Ю.	7			■									
6	Здатченко В.Ю.	53				■								
7	Мартюшев Н.В. Здатченко В.Ю.	38							■					
8	Мартюшев Н.В. Здатченко В.Ю.	11								■				
9	Здатченко В.Ю.	40									■			
10	Здатченко В.Ю.	3										■		

■ - Руководитель

■ - Студент (дипломник)

4.3 Инициация проекта

4.3.1 Цели и результаты проекта

Группа процессов инициации состоит из процессов, которые выполняются для определения нового проекта или новой фазы существующего. В рамках процессов инициации определяются изначальные цели и содержание и фиксируются изначальные финансовые ресурсы. Определяются внутренние и внешние заинтересованные стороны проекта, которые будут взаимодействовать, и влиять на общий результат научного проекта. Данная информация закрепляется в Уставе проекта [75]. Устав научного проекта магистерской работы имеет следующую структуру:

Цели и результат проекта

Информация по заинтересованным сторонам проекта представлена в таблице 21.

Таблица 21 – Заинтересованные стороны проекта

Заинтересованные стороны проекта	Ожидание заинтересованных сторон проекта
Научно-производственная лаборатория "Современные производственные технологии" НИ ТПУ	Выявление оптимальных режимов сплавления порошков системы Ti-Nb методом SLM, для дальнейшего использования в качестве биомедицинских приложений.

В таблице 22 представлена информация об иерархии целей проекта и критериях достижения целей.

Таблица 22 – Цели и результат проекта

Цели проекта:	Выявление оптимальных режимов спекания порошков системы Ti-Nb методом SLM. Выявление оптимального состава порошков системы Ti-Nb.
---------------	---

Ожидаемые результаты проекта:	Высокая коррозионная стойкость материала в средах организма. Повышение срока службы имплантатов.
Требования к результату проекта:	Высокие механические свойства полученных образцов. Применение селективного лазерного сплавления, для производства биомедицинского сплава Ti-Nb.

Организационная структура проекта. Информация об участниках проекта представлена в табличной форме (таблица 23).

Таблица 23 – Рабочая группа проекта

№	ФИО, должность, место работы	Роль в проекте	Функции
1	Мартюшев Н.В., доцент отделения материаловедения, к.т.н	Руководитель проекта	Отвечает за реализацию, координирует деятельность участников проекта.
2	Здатченко В.Ю. магистрант отделения материаловедения	Исполнитель по проекту	Выполнение экспериментальной части научного проекта.
4	Петухов О.Н., доцент отделения менеджмента, к.э.н	Консультант по разделу «Финансовый менеджмент»	Консультирование и оценка правильности выполнения задания по разделу
5	Раденков Т. А., ассистент отделения ЭБЖ	Консультант по разделу «Социальная ответственность»	
6	Ажель Ю.П., старший преподаватель отделения ИЯФТ	Консультант по разделу «Иностранный язык»	

Ограничения и допущения проекта. Ограничения проекта – это все факторы, которые могут послужить ограничением степени свободы участников команды проекта.

Фактор	Ограничения/допущения
Бюджет проекта	
Источник финансирования	НИ ТПУ
Сроки проекта	
Дата утверждения плана управления проектом	01.10.2017
Дата завершения проекта	01.06.2018

4.4 Диаграмма Исикава

Диаграмма причины-следствия Исикава - это графический метод анализа и формирования причинно-следственных связей, инструментальное средство для систематического определения причин проблемы и последующего графического представления [76]. Общий вид диаграммы Исикавы представлен на рисунке 29.



Рисунок 29 – Диаграмма Исикавы

5 Социальная ответственность

Введение

Объект исследования: металлический порошок системы Ti-Nb, образцы, полученные методом SLM.

Темой научно-исследовательской работы является исследование получаемых образцов из порошков системы Ti-Nb методом селективного лазерного сплавления и нахождение оптимальных режимов сплавления, позволяющих обеспечить высокую плотность образцов и отсутствие макродефектов. Производственная безопасность - это неотъемлемая организация обстановки, исключая 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 забот человеческого общества. К производственной безопасности относятся организационные мероприятия и технические средства защиты от поражения электрическим током, защита от механических травм движущимися механизмами, обеспечение безопасности систем высокого давления, 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 методом аддитивного производства.

Таблица 24

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-500»	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

5.1 Производственная безопасность

5.1.1 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, вовремя 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 [77].
Корректно организованное освещение позволяет достичь благоприятных условий труда, стимулирует работоспособность и производительность труда. Освещение рабочего места не должно вызывать напряжения зрения и не мешать работнику выполнять свою работу. 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.

5.1.2 Расчетная часть искусственного освещения в лаборатории

В лаборатории используются люминесцентные лампы в количестве 7 штук, марки ЛДЦ (Рисунок 30). Длина не более 1214,4 мм, диаметр 44,2 мм ГОСТ 6825-91.



Рисунок 30 - Схема устройства люминесцентной лампы

В люминесцентных лампах горят пары ртути под воздействием электрического тока. Свет газового разряда практически невидим, поскольку излучается в ультрафиолете. Последний заставляет светиться люминофор,

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.

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. Естественное освещение осуществляется через светопроемы, ориентированные преимущественно на север и запад, и обеспечивает для лаборатории коэффициент естественной освещенности (КЕО 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:

$$h = H_n - h_c - h_p, \quad (3)$$

где $H_n = 3$ 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:

$A = 6$ 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:

$$i = A \cdot B / h \cdot (A + B), \quad (4)$$

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) $L_1 = 2\text{м}$. Экономичность и равномерность освещения рассчитывается по формуле:

$$O = L_1 / h \quad (5)$$

$$O = 0,952\text{м.}$$

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:

$$N = (E * S) / \eta_{\text{исп}} * n * \Phi_{\text{л}} * K_3, \quad (6)$$

где E – освещенность плоскости – 500лк;

S – площадь помещения – 30м²;

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.

$$N = 500 * 30 / 0,54 * 2 * 1150 * 1,8 = 6,7$$

Принимаем 7 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 $K_{\pi} = 1,25$.

Используем метод коэффициента использования светового потока:

$$i = a \times b / (h_p(a + b)), \quad (7)$$

где i – индекс помещения.

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

У нас $i = 6*5 / (0.8*11) = 3,4$.

Электрическая мощность системы рассчитывается по формуле:

$$P = P_{\text{л}} * K_{\pi} * N_{\text{св}} = 1,25 * 7 * 43 = 380 \text{ Вт.} \quad (8)$$

Схема расположения светильников в лаборатории показана на рисунке 31.

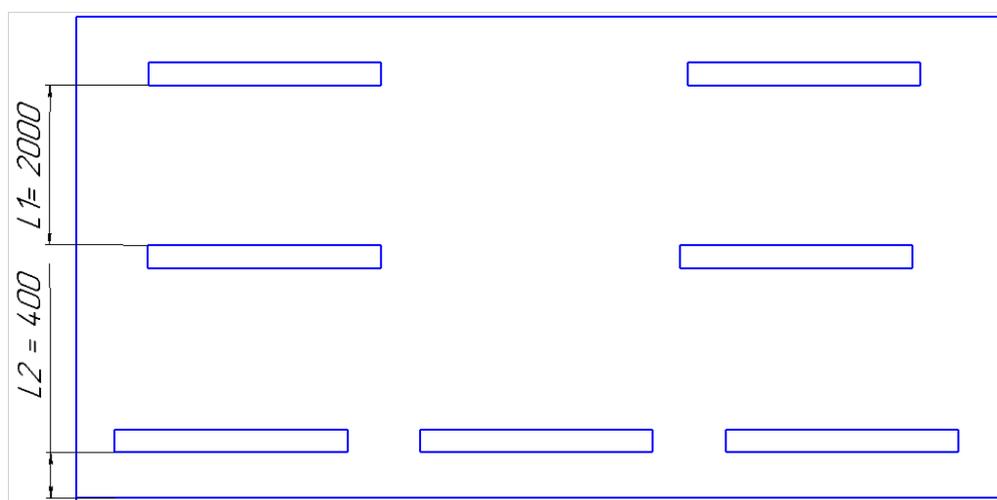


Рисунок 31 - Схема расположения светильников в исследовательской лаборатории

Таким образом, расчётная освещённость в лаборатории соответствует требованиям СНиП-23-05-95 [78].

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

В процессе проведения работы для измельчения и перемешивания порошков Ti-Nb, используется центробежная машина с планетарно движущимися барабанами. Материал дробится и измельчается в размольных барабанах при помощи 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 (А). Колебания сильно зависят от скорости, измельчаемого материала и типа мелющих шаров. 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 [79].

Основной документ, регламентирующий максимально допустимые уровни шума при которых можно работать без использования противошумных наушников (или берушей) представлены в таблице 25.

Таблица 25 - 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	86	71	61	54	49	45	42	40	38	50
Лаборатории	93	79	70	68	58	55	52	52	49	60
Работа в помещениях с шумным оборудованием	103	91	83	77	73	70	68	66	64	75

Продолжение таблицы 25

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 (барабанами). 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 [80]. 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» [81].

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

5.3 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) — противושумные вкладыши из ультратонкого волокна “Беруши” одноразового использования, а также противושумные 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 размоленные 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°C, 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 втором 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.

5.4 Экологическая безопасность

5.4.1 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 и ниобия. 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 [82]. 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 26.

Таблица 26 – ПДК химических веществ (Ti, Nb) 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

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

5.4.2 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.

5.4.3 Обоснование мероприятий по защите окружающей среды

Для измельчения и перемешивания порошков системы Ti-Nb, 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.

5.5 Безопасность в чрезвычайных ситуациях

5.5.1 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.

5.5.2 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.

5.5.3 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 [83]: 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 32 приведено устройство переносного углекислотного огнетушителя ОУ-6.



Рисунок 32 – Схема 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.

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.

5.6 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности

5.6.1 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 [84]. 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.

Электробезопасность в соответствии с ГОСТ 12.1.019-79 ССБТ обеспечивается: конструкцией электроустановок, техническими способами и средствами защиты, организационными и техническими мероприятиями [85].

Требования к планам эвакуации в соответствии с требованиями ГОСТ 12.2.143-2002 [86] включает в себя указание путей эвакуации, эвакуационных выходов и мест размещения спасательных средств, аварийных выходов.

5.6.2 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 [87]. 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.

Заключение

Выполнение данной работы позволило продвинуться в разработке технологии получения низкомолекулярного сплава системы Ti-Nb методом 3D печати. В ходе научно-исследовательского проекта были отработаны режимы подготовки сырья в шаровой планетарной мельнице. Результаты показали, что помол порошков в течении 10 минут не приводит к образованию большого количества окислов и нитридов, при этом меняется форма частиц с неправильной к полиэдрической форме, которая более оптимальна для 3D печати. Разработана технология печати на лазерном 3D принтере «Луч-500» в Томском политехническом университете. Работа показала, что печать при скорости сканирования по первому проходу 100 мм/с, по контуру 200 мм/с не приводит к образованию капельной структуры и к объединению частиц, а формирует многослойный монолитный образец в котором присутствует малое количество пор. Исследования структуры фазового состава показали, что полученные образцы представляют собой эвтектическую смесь ниобия и β -титана, такая структура является оптимальной с точки зрения применения в качестве имплантатов и обладает низким модулем Юнга равным 103,46 ГПа.

Выводы по разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»: Проведен SWOT анализ сильных и слабых сторон научно-исследовательской работы, выявлены возможности и угрозы для реализации проекта. Разработан график проведения научного исследования и представлена диаграмма определения причины-следствия проблем, которые могут возникнуть при выполнении экспериментальной части проекта.

В разделе «Социальная ответственность» был проведён анализ вредных и опасных факторов, которые могут возникнуть при выполнении научно-исследовательской работы в лабораторных условиях связанной с получением образцов из системы порошков Ti-Nb методом аддитивного производства. Разработаны мероприятия при возникновении ЧС и мер по ликвидации их последствий.

Список публикаций

1. Здатченко В. Ю. Использование SLS технологий для получения сплава Ti-Nb-Zr // Современные технологии и материалы новых поколений: сборник трудов международной конференции с элементами научной школы для молодежи, Томск, 13 Октября 2017. - Томск: ТПУ, 2017 - С.290-292.

2. Здатченко В.Ю. Получение сплава Ti-Nb для биомедицинского применения с помощью технологии SLM // Journal of Advanced Research in Natural Science, North Charleston, USA, 16.05.2018. - Issue 5. 34 – 38 p.

Список используемых источников информации

1. Composition/Phase Structure and Properties of Titanium-Niobium Alloys Materials Transactions, Vol. 44, No. 11 (2003) pp. 2384 to 2390 #2003 The Japan Institute of Metals EXPRESS REGULAR ARTICLE.
2. Journal of Materials Processing Technology 214 (2014) 1852–1860. Selective laser melting of a beta-solidifying Ti-Nb titanium aluminide alloy.
3. Powder Technology 253 (2014) 166–171 Phase transformations in Ballmilled Ti–40Nb and Ti–45Nb powders upon quenching from the β -phase region <http://www.researchgate.net/publication/253333808>.
4. Controlled surface modification of Ti–40Nb implant alloy by electrochemically assisted inductively coupled RF plasma oxidation.
5. Titanium' 2003. Sci. and Technol. Proc. 10th World Conf. on Titanium, 18 July 2003. Hamburg, Germany, v. 1-5, 3425 pp.
6. Epple, M. Biomaterialien und Biomineralisation. Eine Einführung für Naturwissenschaftler, Mediziner und Ingenieure; Springer: Wiesbaden, Germany, 2003.
7. Calin, M.; Helth, A.; Gutierrez Moreno, J.J.; Bönisch, M.; Brackmann, V. Giebeler, L. Gemming, T.; Lekka, C.E.; Gebert, A.; Schnettler, R.; et al. Elastic softening of β -type Ti–Nb alloys by indium (In) additions. J. Mechan. Behav. Biomed. Mater. 2014, 39, 162–174.
8. Niinomi, M.; Nakai, M.; Hieda, J. Development of new metallic alloys for biomedical applications.
9. Acta Biomater. 2012, 8, 3888–3903. Haase, K.; Rouhi, G. Prediction of stress shielding around an orthopedic screw: Using stress energy density as mechanical stimuli.
10. Computers Biol. Med. 2013, 43, 1748–1757. Zhuravleva, K.; Bönisch, M.; Scudino, S.; Calin, M.; Schultz, L.; Eckert, J.; Gebert, A.
11. Phase transformations in ball-milled Ti–40Nb and Ti–45Nb powders upon quenching from the β -phase region. Powder Technol. 2014, 253, 166–171.

12. Hanada, S.; Matsumoto, H.; Watanabe, S. Mechanical compatibility of titanium implants in hard tissues. *Int. Congress Ser.* 2005, 1284, 239–247.
13. M. Niinomi: *Metall. Mater. Trans.* 33A (2002) 477–486.
14. R. M. Pilliar, J. E. Davies and D. C. Smith: *MRS Bulletin*, September (1991) 55–61.
15. K. Wang: *Mater. Sci. Eng.* A213 (1996) 134–137.
16. Y. Song, D. S. Xu, R. Yang, D. Li, W. T. Wu, and Z. X. Guo: *Mater. Sci. Eng.* A260 (1999) 269–274.
17. Y. Song, R. Yang, Z. X. and Guo D. Li: *Structural Biomaterials for 21st Century*, (TMS, 2001) 273–280.
18. H. Matsuno, A. Yokoyama, F. Watari, M. Uo and T. Kawasaki: *Biomaterials* 22 (2001) 1253–1262.
19. A. G. Ingram, D. N. Williams and H. R. Ogden: *J. Less-Common Met.* Four (1962) 217–225.
20. S. G. Glazunov: *Phase diagram of titanium alloys*, (Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem, 1965).
21. J. L. Murry: *Phase diagram of binary titanium alloys*, (ASM international, Metal Park, OH, 1987).
22. J. W. Lemmens: in Alan Wolfenden (Ed.), *Dynamic elastic modulus measurements in materials*, ASTMSTP, (American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 1990) pp. 90.
23. Standard test method for dynamic Young's modulus, shear modulus and poisson ratio for advanced ceramics by impulse excitation of vibration ASTM designation: C1259-95, 1995, pp. 375.
24. Y. L. Hao, M. Niinomi, D. Kuroda, K. Fukunaga, Y. L. Zhou, R. Yang and A. Suzuki: *Metall. Mater. Trans.* 33A (2002) 3137–3144.
25. E. W. Collings: *the Physical metallurgy of titanium alloys*, (ASM, Metals Park, OH, 1984).
26. R. Boyer, G. Welsch and E. W. Colling: *Materials properties handbook: titanium alloys*, (ASM International, 1994).

27. Z. X. Cui: *Metallography and heat treatments*, (Mechanical Industry Press of China, 2000).
28. George E. Dieter: *Mechanical metallurgy*, Second Edition, (McGraw-Hill, Ltd. 1976).
29. D. J. Mack: *Trans. AIME* 166 (1946) 68–85.
30. Y. L. Hao, M. Niinomi, D. Kuroda, K. Fukunaka, Y. L. Zhou, R. Yang and A. Suzuki: *Metall. Mater. Trans.* 34A (2003) 1007–1012.
31. Y. T. Lee and G. Welsch: *Mater. Sci. Eng. A*128 (1990) 77–89.
32. C. M. Lee, C. P. Ju and J. H. Chern Lin: *J. Oral Rehabilitation* 29 (2002) 314–322.
33. W. F. Ho, C. P. Ju and J. H. Chern Lin: *Biomaterials* 20 (1999) 2115–2122.
34. Y. L. Zhou, M. Niinomi, T. Akahori and Gunawarman: the International conference on advanced technology in experimental mechanics, Sept. 2003, in Japan.
35. Y. L. Zhou, M. Niinomi and T. Akahori: *Mater. Sci. Eng. A*371 (2004) 283–290.
36. M. Hunt: *Materials Engineering*, April (1991) 27–30.
37. M. Niinomi: *Mater. Sci. Eng. A*243 (1998) 231–236.
38. E. W. Robare, C. M. Bugle, J. A. Davidson and K. P. Daigle: In *Advances in the Science and Technology of Titanium Alloy Processing*, I. Weiss, R. Srinivasan, P. J. Bania, D. Eylon and S. L. Semiatin, eds., (TMS, Warrendale, PA, 1997) pp. 283–91.
39. D. Kuroda, M. Niinomi, M. Morinaga, Y. Kato and T. Yashiro: *Mat. Sci. Eng. A* A243 (1998) 244–249.
40. M. Niinomi: *Materia Japan*. 37 (1998) pp. 843–846.
41. T. Ahmed, M. Lomg, J. Silvestri, C. Ruiz and H. J. Rack: *Titanium'95*, eds. P. A. Blenkinsop, W. J. Evans and H. M. Flower (The Inst. Materials 1996) p. 1760.
42. M. Niinomi: *Met. Mat. Trans A* 32A (2001) 477–486.
43. M. Niinomi, T. Hattori, K. Morikawa, T. Kasuga, A. Suzuki, H. Fukui and S. Niwa: *Mater. Trans.* 43 (2002) 2970–2877.
44. M. Niinomi: *Biomaterials* 24 (2003) 2673–2683.

45. T. Hattori, K. Morikawa, S. Niwa, M. Niinomi and A. Suzuki: Proc. Int. Conf. on Biomechanics combined with the Annual Scientific Meeting of Taiwanese Society of Biomechanics, (2001) p. 28.
46. Y. Okazaki, S. Asao, S. Rao and T. Tateishi: J. Japan Inst. Metals. 60 (1996) 902–906.
47. A. Yamamoto, T. Kobayashi, N. Maruyama, K. Nakazawa and M. Sumita: J. Japan Inst. Metals 59 (1995) 463–470.
48. M. Nakai, M. Niinomi, X.F. Zhao, X.L. Zhao, "Self-adjustment of Young's modulus in biomedical titanium alloy during orthopaedic operation", Mater Lett 2, 2011.
49. W.F. Ho, T.Y. Chiang, S.C. Wu, H.C. Hsu, "Mechanical properties and deformation behavior of cast binary Ti–Cr alloys", J Alloy Compd, Vol. 468, pp. 533–538, 2009.
50. Y. Al-Zain, H.Y. Kim, H. Hosoda, T.H. Nam, S. Miyazaki, "Shape memory properties of Ti–Nb–Mo biomedical alloys", Acta Mater, Vol. 58, pp. 4212–4223, 2010.
51. D. Ping, Y. Mitarai, F. Yin, "Microstructure and shape memory behavior of a Ti–30Nb–3Pd alloy", Scripta Mater, Vol. 52, pp. 1287–1291, 2005.
52. A.K. Mishra, J.A. Davidson, R.A. Poggie, P. Kovacs, T.J. Fitzgerald, Mechanical and Tribological Properties and Biocompatibility of Diffusion Hardened Ti–13Nb–13Zr – A New Titanium Alloy for Surgical Implants, In: Brown SA, Lemons JE, editors. Medical Applications of Titanium and its Alloys, ASTM STP. West Conshohocken, PA: ASTM International; 1996. p. 96–116.
53. M. Takahashi, E. Kobayashi, H. Doi, T. Yoneyama, H. Hamanaka. "Phase stability and mechanical properties of biomedical β -type titanium–zirconium based alloys containing niobium", J Jpn Inst Met Vol. 64, pp. 1120–6, 2000.
54. Q. Li, M. Niinomi, M. Nakai, Z. Cui, S. Zhu, X. Yang, "Improvements in the super-elasticity and change in deformation mode of β -type TiNb₂₄Zr₂ alloys caused by aging treatments", Metall Mater Trans A, Vol. 42, pp. 2843–2849, 2011.
55. L.W. Ma, H.S. Cheng, C.Y. Chung, "Effect of thermo-mechanical treatment on superelastic behavior of Ti-19Nb-14Zr (at %) shape memory alloy", Intermetallic, Vol. 32, pp. 44-50, 2013.

56. K. Miura, N. Yamada, S. Hanada, TK. Jung, E. Itoi, "The bone tissue compatibility of a new Ti–Nb–Sn alloy with a low Young's modulus", *Acta Biomater*, Vol.7, pp.2320–2326, 2011.
57. H.Y. Kim, S. Hashimoto, J.I. Kim, T. Inamura, H. Hosoda, S. Miyazaki, "Effect of Ta addition on shape memory behavior of Ti–22Nb alloy", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 417, pp. 120–128, 2006.
58. J. Málek, JF. Hnilica, J. Vesely, B. Smola, S. Bartakova, J. Vanék, "The influence of chemical composition and thermo-mechanical treatment on Ti–Nb–Ta alloys", *Mater Des*, Vol.35, pp.731–740, 2012.
59. Hsueh-Chuan Hsu, Shih-Kuang Hsu, Shih-Ching Wu, Chih-Jhan Leec, Wen-Fu Ho, " Structure and mechanical properties of as-cast Ti–5Nb–xFe alloys", *Materials Characteristics*, Vol. 61, pp. 851-858, 2010.
60. DP. Cao, "Mechanical and electrochemical characterization of Ti–12Mo–5Zr alloy for biomedical application", *J. Alloys Compd*, Vol.509, pp.8235–8238, 2011.
61. Almeida, C.A. Nunes, «Characterization of a new beta titanium alloy, Ti–12Mo–3Nb, for biomedical applications", *Journal of Alloys and Compounds*, 2011.
62. M. Ikeda, D. Sugano, "The effect of aluminum content on phase constitution and heat treatment behavior of Ti–Cr–Al alloys for healthcare applications", *Mater Sci Eng C*, Vol. 25, pp. 377–381, 2005.
63. S. Hatanaka, M. Ueda, M. Ikeda, M. Niinomi, "Isothermal aging Behavior in Ti–10Cr–Al alloys for medical applications", *Adv Mater Res* 2010; 89–91:232–7.
64. Ljerka Slokar, Tanja Matkovic', Prosper Matkovic', "Alloy design and property evaluation of new Ti–Cr–Nb alloys", *Materials and Design*, Vol.33, pp.26–30, 2012.
65. A. Wadood, T.Inamura, Y.Yamabe-Mitarai, H.Hosoda, "Strengthening of b Ti–6Cr–3Snalloythrough b grain refinement, a phase precipitation and resultin geffectsonshapememoryproperties", *Materials Science & Engineering A*, Vol. 559, pp. 829–835, 2013.
66. URL: <http://www.activator.ru/rus/a2s.php>

67. Градус Л. Я. Руководство по дисперсионному анализу методом микроскопии. М.: Химия, 1979. – 232 с.
68. URL: <http://www.nanometer.ru/2008/06/21/12140372123913.html>
69. URL: <https://www.shimadzu.ru/xrd-7000>
70. http://portal.tpu.ru:7777/departments/centre/cism_fti/tech_base/nanotverdomer
71. Микроанализ и растровая электронная микроскопия / Под ред. Морис Ф., Мени Л., Тиксье Р. М.: Металлургия, 1985. 392 с.
72. Кузьмина Е.А, Кузьмин А.М. Методы поиска новых идей и решений "Методы менеджмента качества" №1 2003 г.
73. Основы функционально-стоимостного анализа: Учебное пособие / Под ред. М.Г. Карпунина и Б.И. Майданчика. - М.: Энергия, 1980. - 175 с.
74. Сущность методики FAST в области ФСА [Электронный ресурс] <http://humeur.ru/page/sushhnost-metodiki-fast-v-oblasti-fsa>
75. Руководство к своду знаний по управлению проектами (Руководство РМВОК), 4-е издание, 2008 г.
76. Методические рекомендации по оценке эффективности инвестиционных проектов (вторая редакция), утверждено Министерство экономики РФ, Министерство финансов РФ № ВК 477 от 21.06.1999 г. [Электронный ресурс]. - Режим доступа. - <http://www.cfin.ru/>
77. СП 52.13330.2011 Естественное и искусственное освещение.
78. СНиП-23-05-95 Естественное и искусственное освещение.
79. ГОСТ 12.1.003–83 ССБТ. Шум. Общие требования безопасности.
80. СанПиН 2.2.4-548-96 Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений.
81. СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03. Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы.
82. ГН 2.2.5.1313–03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Гигиенические нормативы.

83. ГОСТ 12.0.003-74. ССБТ. Опасные и вредные производственные факторы. Классификация.
84. ГОСТ 12.1.005-88. Система стандартов безопасности труда (ССБТ).
85. ГОСТ 12.1.038–82 ССБТ. Электробезопасность. Предельно допустимые уровни напряжений прикосновения и токов.
86. ГОСТ 12.2.143-2002 Системы фотолюминесцентные эвакуационные. Элементы систем.
87. ГОСТ Р 22.0.01-94. Безопасность в ЧС. Основные положения.

Приложение А

Раздел № 1

Literature Review

Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ6Д	Здатченко Валерия Юрьевна		

Консультант отделения материаловедения

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Мартюшев Никита Владимирович	к. т. н.		

Консультант – лингвист отделения материаловедения ИШ НПТ:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель	Ажель Юлия Петровна			

1 Literature Review

1.1 3D SLM Printing Modes

To achieve the best surface quality, it is necessary to minimize the layer thickness of the applied powder as much as possible. In addition, there is a need for the consistency of the layer of the applied powder, since after the laser treatment of the layer of thickness $x \mu\text{m}$, the fused powder occupies a thickness in μm that is, and is smaller than the thickness of the initial powder layer. Thus, in order to maintain a constant thickness of the alloyed layer, it is necessary to preserve the thickness of the layer x and after each fusion operation, lower the platform not to the height x , but to the height $x-a$ [5]. To achieve the necessary parameters, the authors obtained a sample of 10 layers on a titanium substrate treated in a sandblast chamber in order to impart a surface roughness. During the experiment, the sintering regimes of powders using the SLM method was performed, which are presented in Table 1 [5-7].

Table 1 - SLM modes during the experiment

Parameter	Значение
Value Laser radiation power, W	125
Laser beam diameter on the surface, μm	205
Distance between scanning lines, μm	200
First scanning speed, mm / s	160
Second scanning speed, mm / s	140
Inert gas pressure, atm	1,6
Layer thickness, micron	100

Before the process, the chamber was evacuated to a pressure of $\sim 0.9 \text{ Pa}$, and when the pressure reached 1.5 Pa , the walls of the chamber, the substrate and the hopper with powder were heated [7]. During the first 10 minutes from the moment when the heating was turned on, the pressure in the chamber increased to $\sim 3 \text{ Pa}$, which indicates intensive gas evolution. After switching on the heating, the rate of the pressure drop decreases, which indicates a continuous gas evolution during the

operation of the heating element. Such cleaning of the surfaces of the chamber, the substrate, and also the powder is mandatory in the process of laser fusion. If you work without preliminary warming up, the process of gas evolution takes place already in the process of fusion, which leads to the formation of large pores in the resulting samples. In this experiment, the heating was carried out up to the temperature of 300 °C, the time of heating in vacuum was 1 hour [7, 8].

After heating in a vacuum, the chamber was filled with argon passing through the air, but the heating did not stop at that. When the pressure in the chamber reaches 1.6 atmospheres, the fusion process began. In addition to the increased pressure in the chamber, it is also necessary to create a gas flow during the fusion process, so during the fusion of the powder layer, a valve opening the gas from the chamber was opened, and the gas inlet was simultaneously turned on. Both processes took place with approximately the same intensity, which allowed maintaining the pressure in the chamber around 1.6 atm throughout the process [9].

During the preparation of the test sample, a strong rolling of the molten powder into the balls was observed. Dense enough to obtain only the first 2 layers, after which with each layer the diameter of the balls became more and more, and when applying the 10th layer, the scraping knife "tore off" more than half of the sample. The size of the applied square was 10 x 10 mm [10].

The surface of the obtained sample is very porous; the height is ~ 200 μm, which is approximately equal to the thickness of the two layers. At this height small balls are observed, which is not critical, and the formation of large droplets on the next layers indicates too large thickness of the poured powder layer [10, 11].

The authors of foreign articles conducted the experiment with the control of a photodiode with a titanium powder, the established parameters were $P = 80 \text{ W}$, $v = 80 \text{ mm / s}$, the layer thickness 80 μm [8-19]. The pressure in the working chamber was close to vacuum. The CMOS experiment with stainless steel powder included the following process parameters: $P = 100 \text{ W}$, $v = 300 \text{ mm / s}$ and a layer thickness of 30 μm [12]. In this case, the pressure in the chamber was atmospheric. In the experiment with the photodiode control loop, the parts manufactured with and without feedback

control are compared. This demonstrates that the geometry surface is clearly improved with feedback. In the CMOS experiment, a controlled camera-based cycle also shows that the quality of the first layer is much better [12]. It should be noted that the first layer of the protrusion does not become too thin. In other experiments, a very high scanning rate was used, which leads to an incomplete first layer [13, 14]. This can be dangerous because an incomplete layer can break when scanning the next layers and lead to a failure of the whole part and eventually damage the coating. Since the controller reduced the power of the laser used on the protrusion of the layer, the first layer in the geometry of the protrusions became incomplete.

1.2 Surface oxide layer formation using SLM printing

Two samples of Ti-40Nb were used to study the formation of the oxide layer composition, which were oxidized at temperatures of 210, 444 and 400 ° C ($P(O_2) = 100$ Pa, $P = 100$ W, $t = 10$ h, bias voltage) and an XPS analysis was performed to determine the oxidation state of titanium and niobium on the surface. Figure 1 shows the spectra of both samples [19-21].

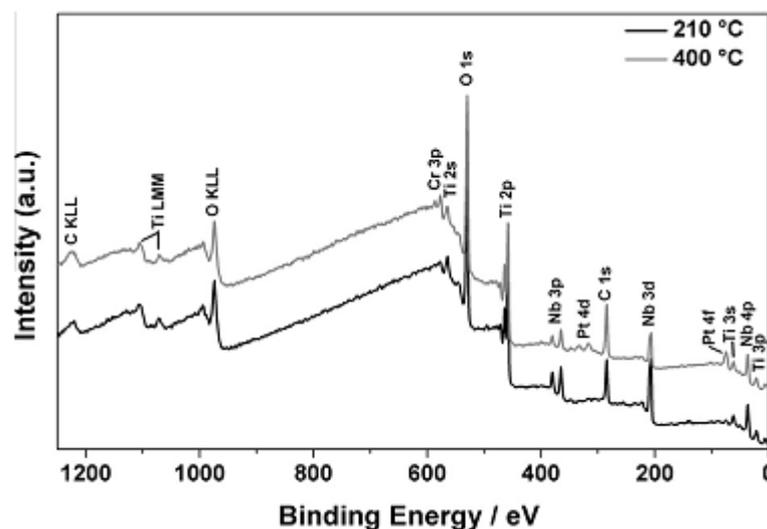
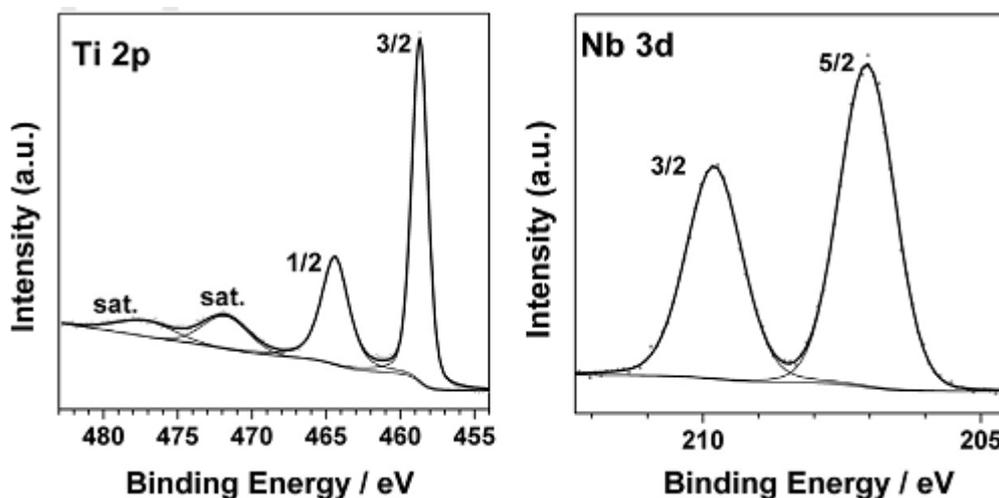


Figure 1 - Spectra of Ti-40Nb samples

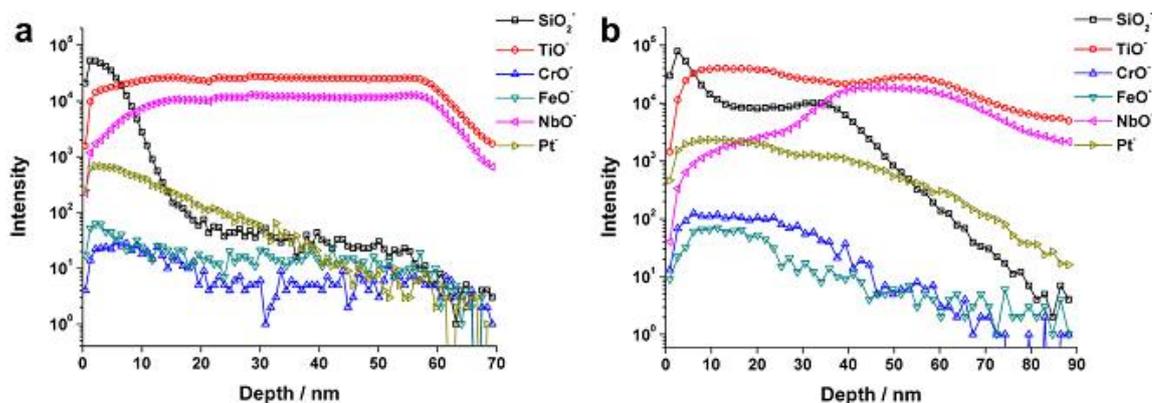
The characteristic lines of titanium, niobium, and oxygen were detected on each sample. A strong signal can be explained by surface contamination. Also, the signals

showed a very small amount of chromium, resulting from the deposition of the counterelectrode and the heater. The detailed spectra of Ti 2p and Nb 3d signals are shown in Fig. 2 [22, 23].



a) Spectra of Ti 2p; b) Nb 3d signals

Figure 2 - Detailed spectra



a) Oxidation at 150 ° C; b) oxidation at 450 ° C

Figure 3 - Depth profiles of samples oxidized at different temperatures

Figure 3 shows the depth profiles of samples oxidized at 150 and 450 ° C [23]. As the main impurities, SiO₂, FeO, and CrO were used and it was found that all impurity signals decrease with increasing SiO₂ profile. At the same time, the signal is the highest on the surface as a result of the deposition of a tube made of quartz glass. The ionization probability for SiO₂ should be relatively high, since silicon is rarely found in the spectra of XPS. The presence of Pt impurities is consistent with the results

of the XPS analysis. Also very few signals of FeO, as well as CrO, were detected as a result of sputtering of Fe and Cr atoms from the sample holder or screws that fix the counter electrode. For practical modification of the surface of medical implants, these impurities are undesirable. Upon closer examination of various deep profiles, a clear difference between NbO₂ and TiO₂ was observed. At the temperature of 450 ° C, the TiO₂ signal is much higher on the surface, NbO₂. The signal reaches a maximum at a sputtering depth of 40 nm. There is also a difference found at the oxide / metal interface, both TiO₂ and NbO₃ [24]. Signals drop faster at 150 ° C. At 450 ° C, the slope is very shallow, which makes an accurate determination of the interfacial and oxide interfaces. Possible reasons for this can be enhanced diffusion and increased solubility of oxygen in the alloy with increasing temperature.

1.3 3D printing by the SLM method of the Ti-Nb alloy

The production of additives can be used to reduce the weight of components and improve the quality of the sample [25]. Titanium can be used in the manufacture of hydraulic components used in the units of race cars. The components can be manufactured in such a way that in time the Ti64 hydraulic components with a thickness of 0.5 to 2 mm can withstand the pressure of 24 MPa without failures. Some pressure loss can occur in the first few minutes of use, but according to Cooper's research, after that the pressure remains constant. The loss of pressure can take place in the system, since it is present in all samples. Laser sintering of the fluid flow can also be improved. In order to obtain a homogeneous Ti-Nb alloy, it is necessary to obtain as uniform a mechanical mixture from the starting powders as possible. This problem was solved with the aid of preliminary MA in a ball mill. The activation time varied from 5 to 20 minutes [26-28]. The best result from the point of view of homogeneous mixing and dispersing Ti and Nb particles was achieved in MA for 15 minutes, and therefore the powder that was mechanically activated within 15 minutes was selected for experiments on selective laser alloying of a mixture of Ti-Nb powders. With this powder, several series of experiments were conducted to obtain multilayer

samples (from 10 layers) by selective laser alloying method [26-29]. Two opposing effects complicate the choice of scanning speed: at a low scanning speed, energy input per unit area increases, which increases the efficiency of powder penetration. On the other hand, at a low scan speed, molten powder under the action of surface tension forces is collected into balls which, first, disrupt the monolithicity of the resulting samples; second, they protrude above the layer level and prevent further application of the powder. The high scanning speed is complicated for processing by the scanner system, as a result of which the laser passes along an incorrect trajectory. Thus, in order to improve the quality of the samples obtained, it is necessary to increase the speed to the maximum possible speed that the scanner system can work out, and it is necessary to increase the radiation power.

1.4 Structure and properties of Ti-based alloys obtained by additive technologies

The development of alloys using non-toxic alloying elements, such as niobium and zirconium, was investigated to achieve the closest parameters to the cortical bone, and replace the traditional Ti-6Al-4B alloy with the youth module (100-120 GPa). The superelasticity of these alloys is due to the development of a reversible martensitic transformation. It should also be borne in mind that the deformation region, in which the effect of superelasticity appears at the macro-level (visually), lies outside the deformation region, which the bone tissue regularly undergoes: the upper limit of this region is about 0.2%, i.e. close to normal elastic deformation [30]. Niobium is added because it is a β -phase stabilizer increasing the biocompatibility, while Zr is a neutral element in the stabilization phase, although some studies suggest that zirconium stabilizes the β phase in the Ti-Nb-Zr system thereby reducing the Young's modulus [20]. In addition, it is desirable to have a modulus of elasticity of the alloy, close to the modulus of elasticity of human bone. In implants, a high Young's modulus leads to bone resorption (protection from stress), while a low modulus of elasticity causes overload [31]. The alloy consists mainly of the β -Ti phase (bcc) with some α -Ti

Titanium alloys are used as orthopedic and dental implants, but their bioactivity is not sufficient to achieve adhesion between the implant and the bone [35]. Therefore, it is necessary to modify the metal surface to make it bioactive. There are several methods of surface modification, including: mechanical methods (mechanical processing, grinding, polishing, blasting), chemical methods (acid etching, treatment with hydrogen peroxide, alkaline heating, acid-base or acid-alkaline pre-calcination, surface-induced mineralization), and electrochemical methods (electrocrystallization, electrophoretic deposition and anodic oxidation) [36-38].

Ti-45Nb is one of the potential alloys that can be used to make biomedical implants because of the low Young's modulus [39]. The sprayed gas Ti-45Nb (wt%) powders were used to obtain bulk samples using selective laser fusion with three different sets of parameters (energy inputs). A beta-phase microstructure consisting of elliptical grains with enriched titanium edge was observed by scanning electron microscopy and X-ray diffraction study. The mechanical properties of these samples were evaluated using hardness and compression tests, which showed that the strength of the samples increases with increasing energy supply within the range in question.

Ti alloys, Co-based alloys and stainless steels are alloy systems that are widely used as biomedical implants. However, most of these alloys show a higher Young's modulus (> 70 GPa) as compared with the Young's modulus of cortical bone (10-30 GPa). B-titanium alloys, such as Ti-45Nb, are one of the candidates for such applications because of its low Young modulus (~ 62 GPa), and also due to the presence of a high-temperature bcc phase stabilized with a high niobium content [40, 41]. In addition, a high cooling rate will facilitate solidification of the bcc phase. The relatively low Young's modulus reduces the risk of unwanted screening from stresses. In addition, Ti-45Nb has excellent ductility and good corrosion resistance, which is an excellent indicator of the biomedical properties of this alloy. The high affinity of titanium for oxygen leads to a spontaneous passive layer consisting of TiO₂. As a result, excellent chemical resistance is achieved, which makes it a well-known competitor in the biomedical field [42]. In this paper, the authors focused on the production of the biomedical Ti-45Nb alloy using an SLM process followed by

structural and microstructural characteristics. Microhardness and compression tests of the samples were evaluated. The powder particles were in the range of $20 < d < 100 \mu\text{m}$. Mass samples were obtained using a SLM Solutions SLM 250HL device equipped with a continuous Nd-YAG laser (P_{max} : 400 W, continuous mode, λ : 1054 nm and assembly chamber size: 250 mm \times 250 mm \times 350 mm) with a beam spot $\sim 80 \mu\text{m}$ [43-45]. Selected combinations of laser powder PL, laser speed v , bar distance and energy E_V of the input used and the relative density of the samples obtained are shown in Table 2. A 74° angle was placed between the layers to obtain samples without defects. This so-called dashed or transverse method of powder application eliminates the formation of interconnected porosity [46].

Table 2 - Parameters of selective laser alloying (SLM) used to construct bulk samples and their density, measured by the Archimedes method

V (MM/c)	P _L (B)	Distri. of strokes (%)	E _v (Дж/мм ³)	Density (%)
35	150	25	137	97.7±1.3
35	250	25	172	99.4±0.5
35	250	50	257	99.5±0.2

The Ti-45Nb starting material used for the study consists of spherical particles in the range $20 < d < 100 \mu\text{m}$ (Figure 5). The powder indicates the presence of satellites, which can affect the fluidity.

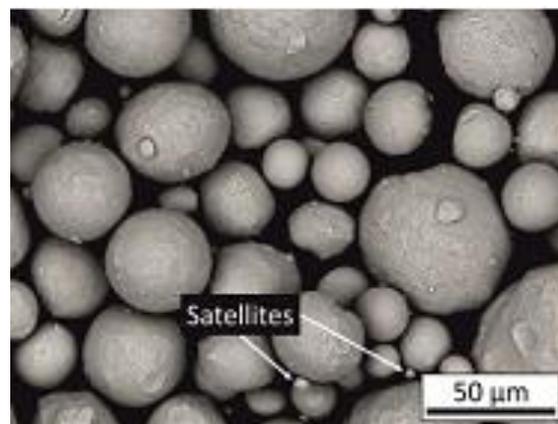


Figure 5 - SEM mode image (secondary electron mode, 15 kV), showing the spherical shape, particles with the sprayed Ti-45Nb gas, with the presence of satellites

Microstructural studies (Figure 6) show the presence of pores (diameter less than 5 μm) in the material, suggesting that the sample is not completely dense.

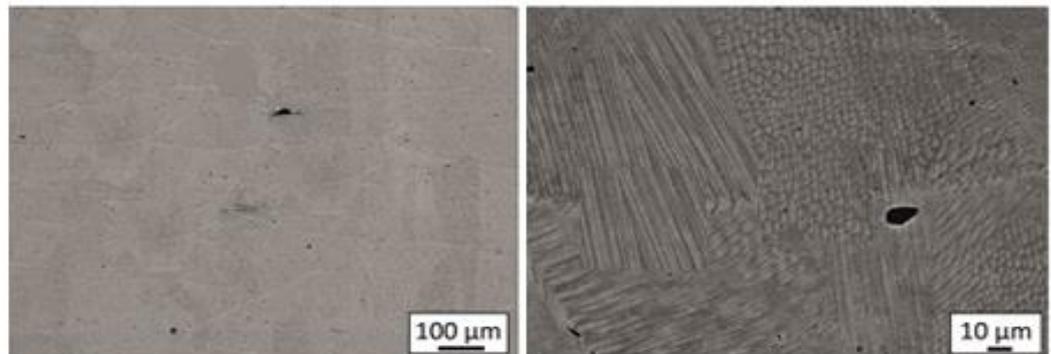


Figure 6 - Microstructural studies

During the melting and re-melting process, spherical porosity may form in the samples. It can be seen from the longitudinal section of the sample that these pores are distributed over all samples, and they do not have a preferred arrangement. [47]. In the process of solidification, the mechanism of epitaxial growth predominates. The hardened layer acts as a substrate for the solidifying melt, which leads to the formation of grains of elliptical shape oriented perpendicular to the crystallization front. Grains of elliptical shape grow along the same orientation as their neighbors, and are separated by thin grain boundaries. Several of these elliptical grains with the same orientation form one cell separated by primary grain boundaries. The grain growth is undulating, and the boundary of the elliptical grains is rich in titanium (Figure 7), which is similar to the cellular type of microstructure observed in Al-12Si alloys, where cell boundaries are rich in Si. Elliptical grains have a width of $\sim 5 \mu\text{m}$ and extend up to $100 \mu\text{m}$ in length [48-50].

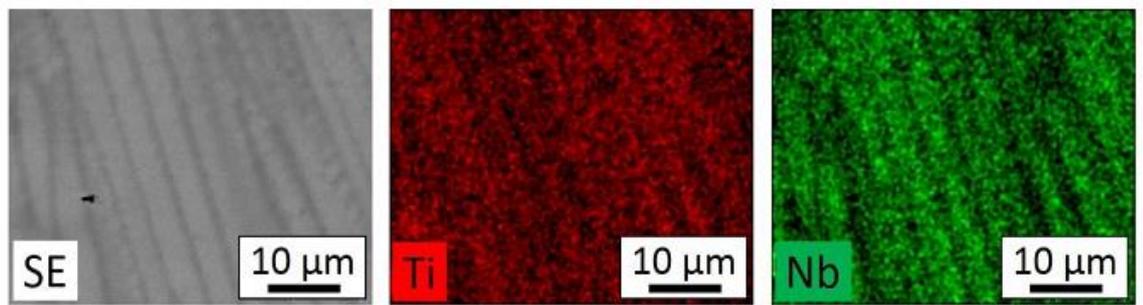


Figure 7 - Dispersion X-ray spectral mapping in elliptical form grain boundaries and segregation of the sample obtained SLM parameters: speed laser 35 mm / s and a laser power of 250 W (etchant: agent Kroll, 11 kV)

The microhardness of the samples obtained via SLM technologies at different parameters are displayed in Figure 8. The microhardness ~ 211 HV0.1 observed when entering the energy $257 \text{ J} / \text{mm}^3$ and drops to a value of ~ 192 HV0.1, when the power consumption is reduced to $137 \text{ J} / \text{mm}^3$ [51]. The results show that the microhardness directly correlates with the input energy supplied to the material. With increasing energy change occurs in the temperature gradient, thereby changing the local heat flux and, in turn, the rate of cooling. It is expected that this will have an impact on the formation of microstructure, grain size and, in turn, hardness [52].

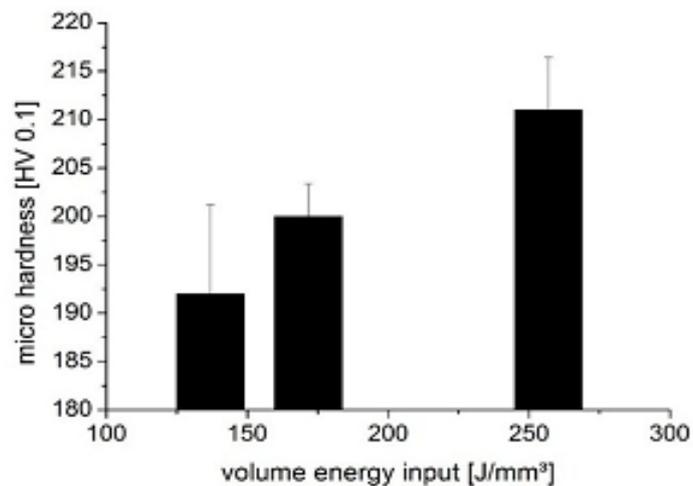


Figure 8 - Vickers microhardness data of samples obtained using SLM with different energy parameters

1.5 Modulus of elasticity of alloys obtained using SLM technology for biomedical applications

The modulus of elasticity is an important physical property for implantable materials [53]. As a rule, metal implants have a much higher elasticity, where the elastic modulus and linear deformation characteristics correspond to the plate-like hysteretic behavior of bones, which leads to weakening of the implant and, finally, to its breakdown. Therefore, to be used as worn or damaged bones, the required mechanical properties of the biocompatible material should be as close as possible to the bone. It is well known that the Young's modulus is determined by the binding force between atoms under the influence of the crystal structure. During the experiments, the authors of the foreign papers obtained various elastic modular values of various medical Ti and studies in terms of biomechanics, which are indicated in Table 3 [54-57].

Table 3 - Different elastic modular values, different medical Ti

Designation of the alloy	Type of alloy	E (Gpa)
Ti-29Nb-6Ta-5Zr	β	43
Ti-35Nb-4Sn	β	44
Ti35Nb2Ta3Zr	β	50
Ti-10Zr-5Ta-5Nb	β	51.97
Ti-(18-20)Nb-(5-6)Zr	Near β	45 - 55
Ti-25Ta-25Nb	β	55
Ti-29Nb-13Ta-7.1Zr	β	55
Ti-35Nb-7Zr-5Ta	Near β	55
Ti-35Nb-5.7Ta-7.2Zr	β	57
Ti-28Nb-13Zr-2Fe	Near β	58
Ti-28Nb-13Zr-0.5Fe	Near β	58
Ti-29Nb-11Ta-5Zr	β	60
Ti-29Nb-13Ta-2Sn	β	62
Ti-12Mo-5Zr	β	64
Ti-29Nb-13Ta-4.5Zr	β	65

Continuation of Table 3

Ti-25Nb-2Mo-4Sn	β	65
Ti-29Nb-13Ta-4.6Sn	β	66
Ti-35Nb-5Ta-7Zr-0.40	β	66
TLM Alloy	β	67
Ti-12Mo-5Ta	Near β	74
Ti-29Nb-13Ta-4Mo	β	74
Ti-29Nb-13Ta-6Sn	β	74
Ti-12Mo-6Zr-2Fe	β	74 - 85
Ti-13Nb-13Zr	Near β	77
Ti-15Mo	β	78

Elements are isomorphic to β -Ti and form continuous solid solutions with limited solubility in the α -phase: Ta, Nb, V, and Mo; elements that form continuous solid solutions in α - and β -Ti: Zr and Hf, as well as elements with limited solubility in α - and β -Ti, which form intermetallic compounds: Mn, Cr, Fe, Cu, Ni, Si, and Co. One of the main parameters affecting the modulus of elasticity of β -Ti alloys are microstructural features, which are determined by the amount and type of alloying elements, and by the post-processing routes used. Indeed, the Young's modulus of the cubic (bcc) β phase is lower than that of hexagonal phases [55, 59]. On the state diagram of the Ti-Nb powder system (Figure 9), it is seen that β -Ti and Nb form a continuous series of solid solutions. The solubility of pure Nb in α -Ti increases with temperature decreasing [56].

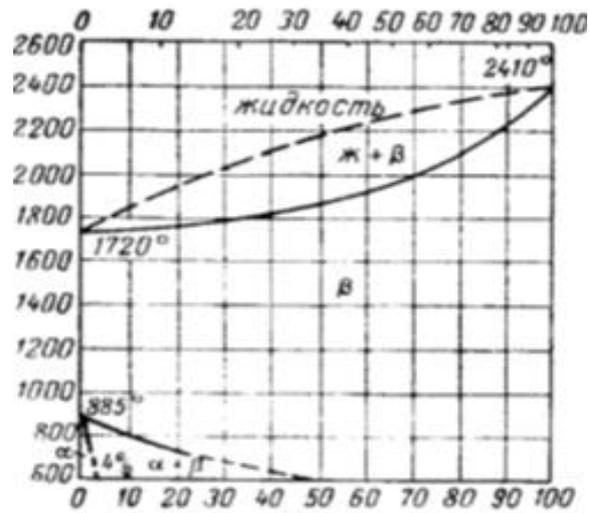


Figure 9 - Diagram of the state of the Ti-Nb system [56]

Extensive research and serious attempts have been made recently to achieve higher productivity (below E) in terms of biomechanics by changing microstructural features. The authors of foreign papers investigated the structure of the biomedical alloy β -Ti (Ti-28Nb-13Zr-2Fe) at cold rolling 15% -85% and 700 ° C -900 ° C [56]. After rolling (decreasing by 85%) and annealing at 700 ° C, which was favorable for decreasing the Young's modulus, compared with a randomly oriented microstructure. They confirmed that the gradual rotation of the slip plane during plastic deformation contributed to the development of the texture, which led to a marked decrease in the Module. In order for the living bone to permanently attach to the implant, the artificial bone must have a porous structure. This is established by the fact that Ti porous implants are important for stimulating tissue growth [57]. Titanium alloys designed for biomedical applications are listed in Table 4.

Table 4 - Titanium alloys developed for biomedical applications

Titanium and its alloys	Standard	Type of alloy
Ti-13Nb-13Zr	ASTM F 1713	β
Ti-12Mo-6Zr-2Fe	ASTM F 1813	β
Ti-12Mo-5Zr-5Sn	—	β
Ti-15Mo	ASTM F 2066	β
Ti-16Nb-10Hf	—	β

Ti-15Mo-2.8Nb-0.2Si	—	β
Ti-15Mo-5Zr-3Al	JIS T 7401-6	β
Ti-30Ta	—	β
Ti-45Nb	AMS 4982	β
Ti-35Zr-10Nb	—	β
Ti-35Nb-7Zr-5Ta	Task Force F-04.12.23	β
Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr	—	β
Ti-8Fe-8Ta	—	β
Ti-8Fe-8Ta-4Zr	—	β

Among the materials used for the manufacture of implants, natural selection based on titanium is due to a combination of its outstanding characteristics such as high strength, low density (high specific strength), high corrosion resistance, complete inertia to the environment, improved biocompatibility, flexibility, low modulus and a high ability to connect with bone and other tissues. The modulus of elasticity of various biomedical alloys is compared with bone and is shown in Figure 10 [58].

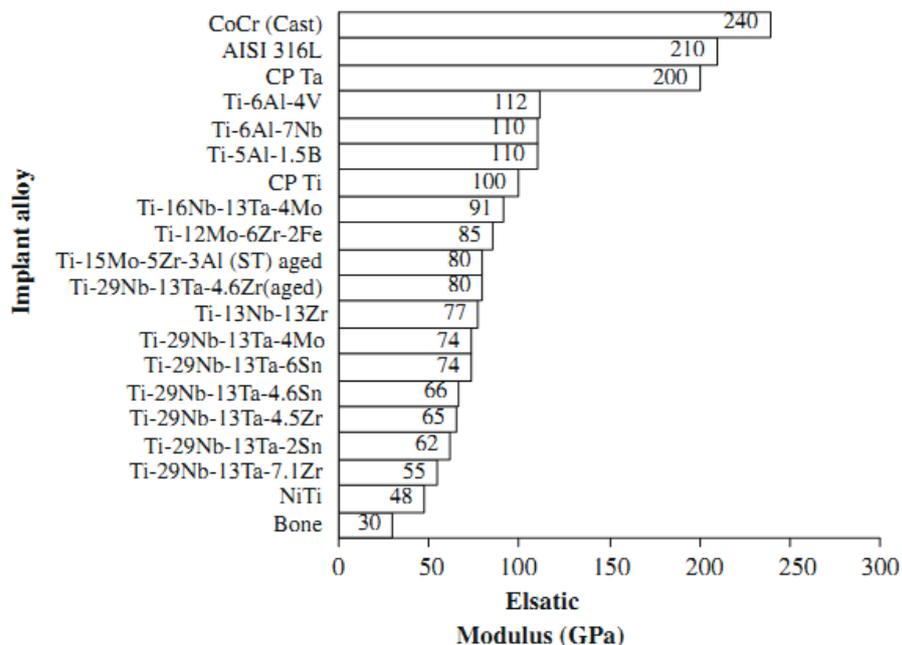


Figure 10 - Modulus of elasticity of various biomedical alloys in comparison with human bone

Materials of the first generation of the service life of implants made from them were limited to 10-15 years. Thus biomedical researchers were encouraged to develop imitations of human bone, which led to the development of low-modulus beta-titanium alloys consisting of compatible dopants and have a module closer to the bone modulus. Titanium alloys are preferred in the sense that a wide range of microstructures is possible depending on the chemistry of alloys and thermomechanical treatments, which makes the titanium alloys highly suitable for adapting their properties to specific requirements. Although the correlation properties of the structure have been well developed and critically examined for structural titanium alloys, the role of microstructure is rarely considered in the case of alloys. Examples of ASTM standards for some of these metal biomaterials are given in Table 5 [58].

Table 5 - Examples of ASTM standards for some of these metallic biomaterials

Designation of material	Common Name	ASTM Standard
Stainless steel		
Fe-18Cr-14Ni-2.5Mo	316L Stainless steel	ASTM F 138
Alloys based on cobalt		
Co-28Cr-6Mo	CoCrMo	ASTM F 75
Co-35Ni-20Cr-10Mo	Forged CoNiCrMo	ASTM F 572
Titanium alloys		
Ti CP (from 1 to 4 classes)	Clean Ti	ASTM F 67
Ti-6Al-4V ELI	Ti6Al4V	ASTM F 136
Special metal alloys		
Ta	Unalloyed tantalum nitinol	ASTM F 560
Ni-45Ti		ASTM F 2063

Three materials were considered in the simulation: low-carbon 316L stainless steel in the semi-solid state, low-modulus β -Ti alloy, Ti-35Nb-7Zr-5TA. The mechanical properties of these materials are given in Table 6 [59].

Table 6 - Mechanical properties of implant materials considered in the simulation

Material	The module (GPa)	Strength (MP)	Poisson's ratio
316L	196	861	0,3
Ti35Nb7Zr5Ta	55	596	0,33

To support the fatigue test rod, it was assumed that the support material had an elastic modulus E of 2.7 GPa and a Poisson ratio of 0.3. To characterize the mechanical behavior of the bone, all materials were considered isotropic. It is assumed that the cortical and spongy bones have a modulus of elasticity of 16,200 MPa and 380 MPa, respectively, and that the Poisson ratio is 0.3 [59]. The effect of the composition on the mechanical properties of some multicomponent titanium alloys was analyzed, in which the main alloying elements were Zr, Nb, Ta and Sn [60]. The use of these elements makes it possible to increase simultaneously the strength and lower the modulus of elasticity of titanium alloys. At the same time, the chemical composition mainly determines the mechanical properties of the alloy, and the application of heat treatment promotes a more complete production of the necessary complex of mechanical properties. In addition, all four elements are β -stabilizers, which in turn corresponds to the aforementioned trend of using $\alpha + \beta$ and β -alloys. The processing of literature data showed that the alloys of the Ti-Nb-Zr-Sn, Ti-Nb-Zr-Ta, Ti-Sn-Nb-Ta and Ti-Nb-Zr systems are best suited to the requirements (high biocompatibility, low modulus, high strength). Table 7 lists the mechanical properties of some alloys of these systems [61].

Table 7 - Chemical composition and properties of titanium alloys

Ti, mass. %	Zr, mass. %	Nb, mass. %	Ta, mass. %	Sn, mass. %	σ_B , MPa	Γ_{IIa}
64	4	24	-	8	1150	42
64,5	4	24	-	7,5	1050	46
66,5	4	26	-	7,5	1100	48
53,4	4,6	29	13	-	864	75
51	9	32	8	-	814	55
79	15	4	2	-	725	98

Carrying out the correlation analysis showed that when tin is doped with tin and combinations of tin with any other of these elements, the maximum hardening effect is observed. The lowering of the modulus of elasticity, according to the same correlation analysis, is most markedly affected by niobium and combinations of Nb + Zr, Zr + Sn and Nb + Sn [62]. The most significant correlation coefficients are indicated in Table 8. The fact that zirconium, niobium and tantalum are known to strengthen titanium so hard, explains the absence of correlation coefficients for these combinations. Nevertheless, the degree of influence of tin, in our opinion, deserves attention.

Table 8 - Coefficients of correlation for different combinations of factors

Combinations of alloying elements	σ_B	E
Ti-Zr	-	0,38
Ti-Nb	-	-0,88
Ti-Ta	-	0,16
Ti-Sn	0,67	0,05
Ti-Zr-Nb	-0,55	-0,44
Ti-Zr-Ta	-0,4	0,02
Ti-Zr-Sn	0,79	-0,68
Ti-Nb-Ta	-0,3	-0,06
Ti-Nb-Sn	0,85	-0,59
Ti-Ta-Sn	0,21	0,5

The alloys of the system Ti-Nb-Zr and Ti-Nb-Zr-Sn were considered as superelastic alloys suitable for medical applications. The data in Table 9 will help evaluate the effect of the content of niobium, zirconium and tin on the elastic characteristics of alloys of these systems. The strength of all these alloys is in the range of 600-800 MPa. Also in Table 9, the properties (annealed state) of other Ti-Nb-Zr alloys with slightly lower content of one or several alloying elements are given [63, 64].

Table 9 - The modulus of elasticity of the alloys of the Ti-Nb-Zr and Ti-Nb Zr-Sn systems

Alloy	E, ГПа	Alloy	E, ГПа
Ti-20Nb-4Zr	70	Ti-20Nb-4Zr-3,5Sn	72
Ti-20Nb-8Zr	68	Ti-20Nb-4Zr-7,5Sn	68
Ti-20Nb-12Zr	62	Ti-20Nb-4Zr-11,5Sn	56
Ti-24Nb-4Zr	66	Ti-22Nb-4Zr-3,5Sn	70
Ti-24Nb-8Zr	62	Ti-22Nb-4Zr-7,5Sn	62
Ti-24Nb-12Zr	53	Ti-22Nb-4Zr-11,5Sn	63
Ti-28Nb-4Zr	63	Ti-24Nb-4Zr-3,5Sn	63
Ti-28Nb-8Zr	56	Ti-24Nb-4Zr-7,5Sn	46
Ti-28Nb-12Zr	52	Ti-24Nb-4Zr-11,5Sn	72
Ti-32Nb-4Zr	64	Ti-26Nb-4Zr-3,5Sn	66
Ti-32Nb-8Zr	60	Ti-26Nb-4Zr-7,5Sn	48
Ti-32Nb-12Zr	58	Ti-26Nb-4Zr-11,5Sn	71

Alloys of the ternary system with a content of 24-28 wt % Nb and 12 wt % Zr have the best elastic properties. For the four component alloys, 24-26 wt % Nb, 4 wt % Zr and 7.5 wt % Sn. After heat treatment, these alloys are able to have a strength in the range of $\sigma_v = 1000 \dots 1200$ MPa. In addition, the strength of titanium alloys can be increased by increasing the content of oxygen and nitrogen in them [64].

Table 10 - Mechanical properties of some serial alloys of the Ti-Nb-Zr system

Alloy	Ti-8Nb-13Zr	Ti-13Nb-13Zr	Ti-18Nb-13Zr	41Ti-7Nb-1Zr
σ_B , МПа	763	870	698	499
E, ГПа	88	62	70	65

For the Ti-13Nb-13Zr alloy, the strength reaches the values $\sigma_B = 1200 \dots 1300$ MPa, while the modulus of elasticity is simultaneously increased to 77-79 GPa [65].

Conclusions on the section

When considering the literature data on the formation of low-modulus Ti-Nb alloy systems, a number of experiments on the method of selective laser fusion were studied. The authors paid special attention to the study of the optimal parameters of laser fusion of powders, as well as macro and microstructure of the images. Samples Ti-45 (wt%) Nb were successfully obtained using the SLM method with three different parameters. The conducted XRD analyzes show the presence of the β -phase with increasing peaks, which indicates the presence of internal stresses or thinning of the grain. Important problems of development and improvement of titanium alloys for endoprosthetics were considered and discussed. The analysis of the literature sources carried out in the work allows us to draw the following conclusions about what doping for titanium alloys of medical purpose can be considered effective, depending on the type of product and the field of application. With regard to, directly, titanium alloys, which are used in endoprosthetics, it is necessary to use Zr, Nb, Mo, Ta and Sn as alloying elements, which will ensure the highest biological compatibility [60]. Such alloying also corresponds to the tendency of development and use in the prosthetics of β -titanium alloys. For double Ti-Me systems, where Me-Zr, Nb, Mo, Ta, or Sn are characterized by high hardness and rather low values of the modulus of elasticity: 60-120 GPa. As can be seen from the analysis of foreign papers, Mo and Nb in three- and four-component systems do not affect the hardness, but lower the modulus of elasticity. Zirconium and tantalum reduce the modulus of elasticity. In this case, tantalum reduces the modulus of elasticity more than zirconium and has a lesser strengthening effect. Ti-Nb-Sn-Zr alloys have the lowest values of the modulus of elasticity (42-48 GPa) and excellent strength indices (~ 1100 MPa) [61-65]. It can be said that the main trends in this issue are the problems of increasing the biocompatibility of alloys, as well as providing the necessary mechanical properties - high strength and low modulus of elasticity. The most biocompatible compositions, according to the literature, can be considered titanium alloys doped with Zr, Nb, Ta and Sn. These same elements are fully capable of providing the necessary mechanical properties. Thus, based on the

information on the mechanical properties of certain titanium alloys with Zr, Nb, Ta and Sn, the effect of these elements on the strength and modulus of elasticity was analyzed [58].

Приложение Б
ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И
РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»

Студенту:

Группа	ФИО
4БМ6Д	Здатченко Валерии Юрьевне

Инженерная школа	Новых производственных технологий	Отделение	Материаловедения
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	22.04.01 «Аддитивные технологии»

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:

1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих	Определение значимости выполняемых функций объектом; Произведён анализ и формирование причинно-следственных связей для систематического определения причин проблемы.
2. Нормы и нормативы расходования ресурсов	
3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования	

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

Планирование процесса управления НТИ: структура и график проведения, бюджет, риски и организация закупок	Планирование работ; построение иерархической структуры ВКР
--	--

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

<p>Матрица SWOT</p> <p>Проведен сравнительный SWOT анализ применения методов SLM печати в промышленном производстве</p> <p>Диаграмма причины-следствия Исикавы</p>
--

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику

Задание выдал консультант:

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

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ6Д	Здатченко Валерия Юрьевна		

Приложение В
ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа	ФИО
4БМ6Д	Здатченко Валерии Юрьевне

Инженерная школа	Новых производственных технологий	Отделение	Материаловедения
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	22.04.01 «Аддитивные технологии»

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

<p>1. Описание рабочего места (рабочей зоны, технологического процесса, механического оборудования) на предмет возникновения:</p> <ul style="list-style-type: none"> – вредных проявлений факторов производственной среды (метеоусловия, вредные вещества, освещение, шумы, вибрации, электромагнитные поля, ионизирующие излучения) – опасных проявлений факторов производственной среды (механической природы, термического характера, электрической, пожарной и взрывной природы) – негативного воздействия на окружающую природную среду (атмосферу, гидросферу, литосферу) – чрезвычайных ситуаций (техногенного, стихийного, экологического и социального характера) 	<p>Исследование проводилось в центре современных производственных технологий. При выполнении исследовательской работы существует вероятность воздействия следующих производственных факторов: шума, тепловыделений, недостаточной освещенности, электрический ток, физические и эмоциональные перегрузки, умственное перенапряжение. Рабочее помещение по опасности относится к 1 группе, т.е. пожарная нагрузка относительно мала. В лаборатории в процессе работы с установкой «ЛУЧ-500» и порошками системы Ti-Nb загрязнения воздушного бассейна, гидросферы и литосферы не обнаружено.</p>
<p>2. Знакомство и отбор законодательных и нормативных документов по теме</p>	<p>При выполнении работы все данные были приняты по нормативам и стандартам РФ.</p>

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

<p>1. Анализ выявленных вредных факторов проектируемой производственной среды в следующей последовательности:</p> <ul style="list-style-type: none"> – физико-химическая природа вредности, её связь с разрабатываемой темой; – действие фактора на организм человека; – приведение допустимых норм с необходимой размерностью (со ссылкой на соответствующий нормативно-технический документ); – предлагаемые средства защиты (сначала коллективной защиты, затем – индивидуальные защитные средства) 	<p>В процессе проведения работы для измельчения и перемешивания порошков Ti-Nb, используется центробежная машина с планетарно движущимися барабанами, уровень шума во время работы может быть выше ~ 80 дБ (А). Защита от шума при работе достигается применением средств индивидуальной защиты-противошумные вкладыши из ультратонкого волокна “Беруши”. При работе с 3D принтером используется защитная спецодежда. Расчётная освещённость в лаборатории соответствует требованиям СНиП-23-05-95.</p>
<p>2. Анализ выявленных опасных факторов проектируемой произведённой среды в следующей последовательности</p> <ul style="list-style-type: none"> – механические опасности (источники, средства защиты); – термические опасности (источники, средства защиты); – электробезопасность (в т.ч. статическое электричество, молниезащита – источники, средства защиты); – пожаровзрывобезопасность (причины, профилактические мероприятия, первичные средства пожаротушения) 	<p>Рабочее место удовлетворяет всем требованиям безопасности жизнедеятельности: нет доступа к токоведущим частям, все источники питания пронумерованы, корпуса компьютеров заземлены. Рабочее помещение по опасности относится к 1 группе, т.е. пожарная нагрузка относительно мала. Предусмотренные средства пожаротушения (согласно требованиям противопожарной безопасности СНиП 2.01.02. - 85).</p>

<p>3. Охрана окружающей среды:</p> <ul style="list-style-type: none"> – защита селитебной зоны – анализ воздействия объекта на атмосферу (выбросы); – анализ воздействия объекта на гидросферу (сбросы); – анализ воздействия объекта на литосферу (отходы); – разработать решения по обеспечению экологической безопасности со ссылками на НТД по охране окружающей среды. 	<p>В процессе работы образуются только небольшие отходы порошков Ti и Nb. Отходы после переработки могут найти применение в производстве вторичных сплавов. Загрязнений воздушного бассейна, гидросферы и литосферы при работе непосредственно с установкой «ЛУЧ- 500» не обнаружено.</p>
<p>4. Защита в чрезвычайных ситуациях:</p> <ul style="list-style-type: none"> – перечень возможных ЧС на объекте; – выбор наиболее типичной ЧС; – разработка превентивных мер по предупреждению ЧС; – разработка мер по повышению устойчивости объекта к данной ЧС; – разработка действий в результате возникшей ЧС и мер по ликвидации её последствий 	<p>Возможные ЧС при выполнении проекта являются: поражение электрическим током, замыкание электрической цепи, и как следствие, пожар. Для предотвращения ЧС необходимо осуществлять меры по технике безопасности на рабочем месте.</p>
<p>5. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:</p> <ul style="list-style-type: none"> – специальные (характерные для проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства; – организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны 	<p>Расстояния между рабочими зонами, параметры освещения и микроклимата соответствуют нормам. Эффективный и безопасный труд возможен только в том случае, если производственные условия на рабочем месте отвечают всем требованиям международных стандартов в области охраны труда.</p>
Перечень графического материала:	
<p>При необходимости представить эскизные графические материалы к расчётному заданию (обязательно для специалистов и магистров)</p>	<p>План размещения светильников на потолке рабочего помещения.</p>

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	
---	--

Задание выдал консультант:

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

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ6Д	Здатченко Валерия Юрьевна		