

Исследование механических свойств нелегированного титана VT1-0, полученного методами послойного лазерного сплавления и ротационной ковки

**М. Ю. Грязнов, С. В. Шотин, В. Н. Чувильдеев,
А. Н. Сысоев, Д. Н. Котков, А. В. Пискунов,
Н. В. Сахаров, А. В. Семенычева, А. А. Мурашов**

Методом послойного лазерного сплавления получены образцы нелегированного титана VT1-0, обладающие высокими прочностными характеристиками (предел прочности 820 МПа), которые превышают значения для данного материала, изготовленного с использованием стандартных технологий. Для решения задачи замещения в медицинских приложениях титановых сплавов нелегированным титаном с помощью методов послойного лазерного сплавления и ротационной ковки получен нелегированный титан VT1-0 с рекордными механическими характеристиками (предел прочности 1350 МПа), превосходящими характеристики высокопрочного сплава VT6 (Ti – 6 % Al – 4 % V). Причиной повышения прочностных характеристик титана VT1-0 является наличие мелкодисперсной мартенситной структуры, получаемой вследствие высоких скоростей кристаллизации, реализуемых при оптимальных режимах послойного лазерного сплавления.

Ключевые слова: нелегированный титан VT1-0, аддитивные технологии, послойное лазерное сплавление, ротационная ковка, механические свойства, микротвердость, нанотвердость, материалы для имплантатов.

DOI: 10.30791/1028-978X-2023-7-34-45

Введение

Титан и титановые сплавы широко используются в биомедицине благодаря высокой прочности, хорошей биосовместимости и превосходной коррозионной стойкости. Сплав VT6 (Ti – 6 % Al – 4 % V), наиболее часто применяемый в медицине из-за его высокой удельной прочности, обладает более низкой коррозионной стойкостью, чем нелегированный титан [1, 2], при этом алюминий и ванадий, содержащиеся в сплаве, токсичны для организма человека [3, 4]. В частности, в ряде исследований было доказано, что алюминий может вызывать болезнь Альцгеймера [5, 6]. Высокие механические характеристики сплава Ti – 6 Al – 4 V обусловлены наличием двухфазной микроструктуры ($\alpha + \beta$), в то время как коммерчески чистый титан имеет более

низкие характеристики из-за однофазной (α) микроструктуры [7, 8]. Очевидно, что нелегированный титан может использоваться для производства эндопротезов и имплантатов благодаря отличной биосовместимости, высокой коррозионной стойкости и низкой вероятности негативных реакций организма при имплантации из-за отсутствия в составе токсичных примесей, однако низкие прочностные характеристики накладывают существенные ограничения на спектр его применений. Таким образом, повышение механических характеристик нелегированного титана является важной задачей для медицинских приложений.

Хорошо известно, что одним из эффективных способов повышения прочностных характеристик металлических материалов являются методы интенсивной пластической деформации [9, 10]. В работах

[11, 12] получены и исследованы образцы нелегированного титана, обладающие высокими механическими свойствами благодаря формированию ультрамелкозернистой микроструктуры. Одним из традиционных методов интенсивной пластической деформации является технология ротационной ковки, позволяющая существенно повысить прочностные характеристики широкого спектра металлов и сплавов [13, 14].

Другим важным аспектом развития материаловедения для медицины являются новые методы разработки и получения имплантатов со сложной геометрией с использованием аддитивных технологий. Прежде всего, это новое направление связано с созданием персонализированных медицинских изделий для остеоинтеграции, учитывающих анатомо-физиологические особенности пациента [15, 16]. В настоящее время активно проводятся клинические исследования по применению остеоинтегрируемых эндопротезов и имплантатов, изготовленных аддитивными методами по CAD-моделям, полученным по результатам 3D-томографии и реконструкции [16, 17].

Таким образом, в современной травматологии и ортопедии существуют два важных материаловедческих запроса: создание технологии для повышения механических характеристик материалов на основе нелегированного титана и создание технологии производства персонализированных эндопротезов и имплантатов со сложной геометрией. Одним из возможных подходов к решению обеих задач является использование новых аддитивных технологий на основе метода послойного лазерного сплавления (ПЛС) [18], позволяющего создавать из порошковых материалов имплантаты со сложной геометрией и внутренней структурой, в том числе персонализированные имплантаты с высокими физическими и механическими характеристиками [16, 19].

В последние годы большое число работ посвящено исследованию механических свойств ПЛС-титана [20 – 26], однако задача существенного повышения прочности нелегированного титана еще не решена — необходимо получение механических характеристик, сопоставимых с характеристиками стандартных высоколегированных сплавов типа Ti – 6 Al – 4 V.

В рамках данной работы созданы и исследованы ПЛС-образцы из нелегированного титана BT1-0, обладающие удвоенной прочностью по сравнению с образцами титана, получаемыми традиционными металлургическими методами. Кроме того, предпринята попытка объединить метод по-

слойного лазерного сплавления и технологию ротационной ковки (РК) с целью получения рекордно высоких механических характеристик нелегированного титана.

Цель работы — исследование механических свойств, микроструктуры, микро- и нанотвердости титана BT1-0 и изучение влияния на них параметров процессов ПЛС и РК.

Методика исследования свойств и структуры

Гранулометрический состав порошка исследован на лазерном анализаторе размера частиц SALD-2300 Shimadzu. Плотность образцов, изготовленных в виде кубов размерами $10 \times 10 \times 10$ мм, измерена с использованием методики гидростатического взвешивания на аналитических весах Sartorius CPA225D и представлена в процентах от теоретической плотности титана ($4,51 \text{ г/см}^3$). Химический состав порошка и образцов был проанализирован с помощью масс-спектрометра Agilent 710-OES и анализатора Leco ONH836.

Испытания на растяжение проведены с использованием установки Tinius Olsen H25K-S при комнатной температуре на цилиндрических образцах с рабочей частью диаметром 3 мм и длиной 15 мм. Испытания осуществляли с постоянной скоростью деформирования 0,01 мм/с. Образцы для механических испытаний построены на платформе ПЛС-установки в вертикальной ориентации (продольная ось образцов располагалась параллельно оси лазерного луча — XZ направление).

Структурные исследования проведены методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием сканирующих электронных микроскопов Jeol JSM 6490 и Tescan Vega 2. Для металлографических исследований кубические образцы с размерами $10 \times 10 \times 10$ мм разрезали электроэрозионной резкой по центральной плоскости (XY плоскость сканирования лазерного луча при ПЛС), затем поверхность была механически отполирована с использованием алмазных паст и подвергнута электрохимическому травлению.

Исследование нанотвердости осуществляли с использованием зондовой системы Agilent NanoIndenter G200 для измерений механических параметров методом непрерывного вдавливания индентора Берковича. Проводили индентирование центрального сечения кубических образцов (XY плоскость сканирования лазерного луча при ПЛС), подготовленных для металлографических исследований. В случае определения влияния режимов ПЛС на нанотвердость расстояние между отпечат-

Таблица 1

Химический состав порошка и образцов титана VT1-0

Table 1

Chemical composition of powder and samples of titanium VT1-0

Материал/метод получения	Содержание, масс. %						
	Fe	O	Si	C	N	H	Ti
Порошок	0,14	0,16	0,01	0,021	0,030	0,006	основа
Образцы ПЛС	0,14	0,17	0,01	0,023	0,025	0,007	основа
Образцы ПЛС+РК	0,15	0,18	0,01	0,020	0,030	0,007	основа
Образцы ГП	0,12	0,15	0,05	0,035	0,010	0,005	основа
Образцы ГП+РК	0,14	0,16	0,05	0,040	0,015	0,006	основа

ками составляло 500 мкм, в случае определения однородности распределения нанотвердости по поверхности образца — 200 мкм; глубина индентирования — 0,4 – 0,8 мкм; скорость деформации — 0,05 с⁻¹.

Микротвердость измеряли с использованием микротвердомера Duramin-5 (“Struers”) методом вдавливания индентора Виккерса при нагрузке 1 Н (время выдержки 20 с). Среднее значение микротвердости вычисляли по измерению 20 отпечатков. Индентирование проводили в центральное сечение кубических образцов, подготовленных для металлографических исследований (ХУ плоскость сканирования лазерного луча при ПЛС).

Методика получения образцов

Объекты исследования — образцы нелегированного титана VT1-0 (далее “ПЛС-титан VT1-0”), изготовленные по технологии ПЛС на модернизированной установке MTT Realizer SLM100 из по-

рошка производства ООО “НОРМИН”. Частицы порошка имеют сферическую форму (рис. 1a) со средним размером 35 мкм, распределение частиц по размерам приведено на рис. 1b. Химический состав порошка и образцов титана VT1-0 представлен в табл. 1. Текучесть порошка составляла около 25 г/с, что достаточно для бесперебойной подачи порошка и формирования однородного порошкового слоя на платформе в процессе ПЛС.

Методом ПЛС изготовлено несколько серий образцов, полученных при различных режимах: мощность лазерного излучения (далее “мощность лазера”) варьировалась от 70 до 100 Вт, скорость перемещения лазерного луча (далее “скорость сканирования”) — от 30 до 500 мм/с. Остальные параметры ПЛС оставались постоянными при построении всех образцов: толщина слоя порошка 70 мкм, расстояние между линиями штриховки сечения 120 мкм; тип штриховки сечения — “шахматная доска” с величиной клетки 3,3 × 3,3 мм, тактика штриховки — поворот линий заштрихов-

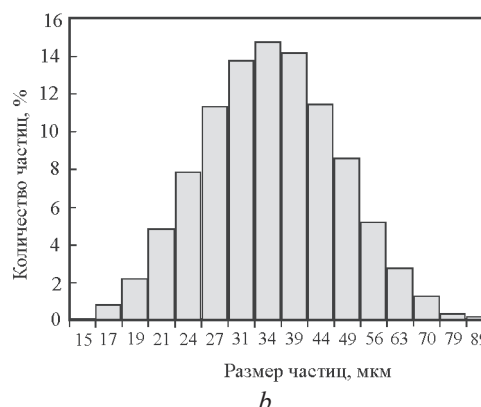
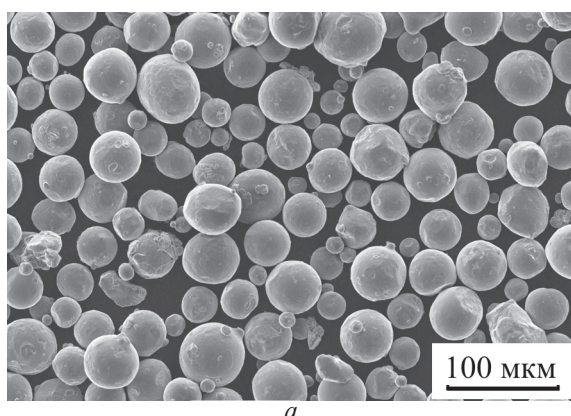


Рис. 1. РЭМ-изображение частиц порошка (a) и гистограмма распределения частиц порошка по размерам (b) для титана VT1-0.

Fig. 1. SEM image of powder particles (a) and histogram of powder particle size distribution (b) for titanium VT1-0.

ки сечения на 90° в каждом последующем слое. Платформа установки диаметром 100 мм была изготовлена из титана VT1-0, температура платформы установки поддерживалась постоянной и составляла 220°C . Образцы отделялись от платформы электроэрозионной резкой. Все манипуляции с порошком (просеивание в вибросите, сушка в термокамере и др.) и процесс ПЛС осуществляли в среде высококачистого аргона (99,998 масс.%).

Для сравнительных исследований были использованы образцы, изготовленные электроэрозионной резкой из горячекатаного прутка (далее “ГП-титан”) диаметром 20 мм (производства ВСМПО-АВИСМА). Образцы ПЛС- и ГП-титана диаметром 20 мм и длиной 80 мм были подвергнуты ротационной ковке на установке НМР R5-4-21Н при комнатной температуре. Редуцирование диаметра заготовки от 20 до 6 мм было выполнено с использованием 10 комплектов бойков с шагом уменьшения диаметра 0,6 – 2 мм.

Результаты экспериментальных исследований

Результаты исследования влияния параметров процесса ПЛС на плотность титана VT1-0 приведены на диаграмме зависимости относительной плотности от мощности лазера и скорости сканирования (рис. 2). Из рис. 2 видно, что максимальные значения относительной плотности 99,8 % получены при параметрах ПЛС 90 – 100 Вт и 150 мм/с, минимальные значения 90 – 93 % — в двух областях параметров 70 – 75 Вт, 450 – 500 мм/с и 95 – 100 Вт, 30 мм/с.

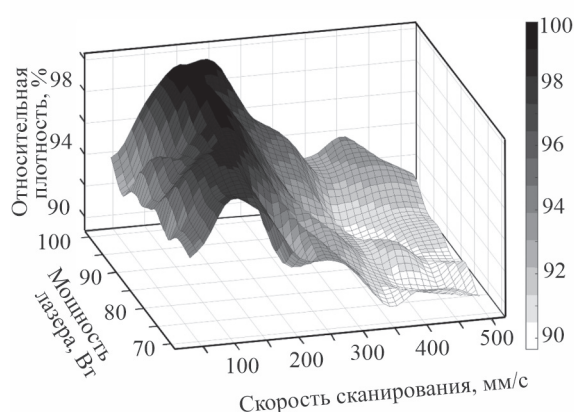


Рис. 2. Зависимость относительной плотности ПЛС-титана VT1-0 от мощности лазера и скорости сканирования.

Fig. 2. Dependence of relative density of SLM-titanium VT1-0 on laser power and laser scanning velocity.

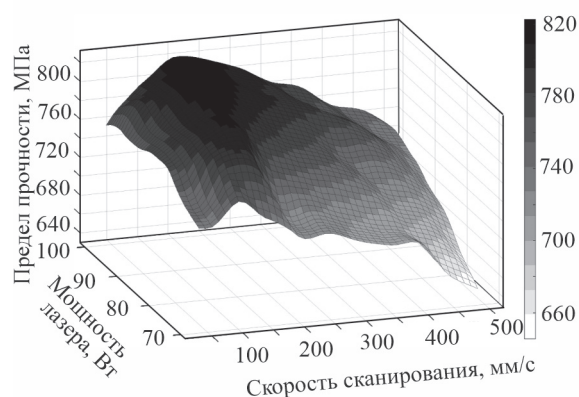


Рис. 3. Зависимость предела прочности ПЛС-титана VT1-0 от мощности лазера и скорости сканирования.

Fig. 3. Dependence of the ultimate tensile strength of SLM-titanium VT1-0 on laser power and laser scanning velocity.

Результаты исследования влияния параметров процесса ПЛС на прочностные и пластические характеристики титана VT1-0 приведены на диаграммах зависимости предела прочности и удлинения после разрыва от мощности лазера и скорости сканирования (рис. 3, 4). Как видно из рис. 3, максимальная прочность 810 – 820 МПа наблюдается при параметрах ПЛС 90 – 100 Вт и 100 – 150 мм/с, минимальные значения предела прочности 630 – 680 МПа получены при параметрах 70 – 75 Вт, 400 – 500 мм/с. Максимальные значения удлинения после разрыва 16 – 17 % получены в области

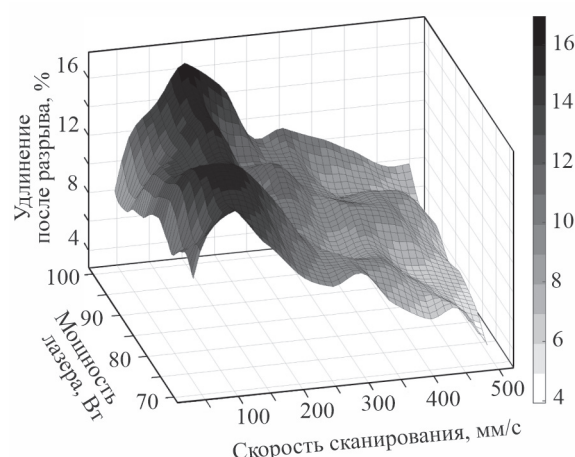


Рис. 4. Зависимость удлинения после разрыва ПЛС-титана VT1-0 от мощности лазера и скорости сканирования.

Fig. 4. Dependence of elongation to failure of the SLM-titanium VT1-0 on laser power and laser scanning velocity.

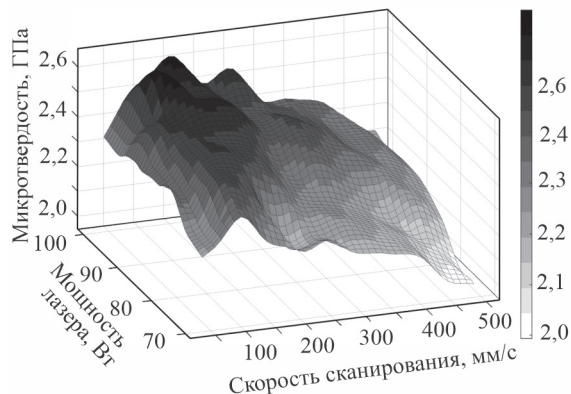


Рис. 5. Зависимость микротвердости ПЛС-титана VT1-0 от мощности лазера и скорости сканирования.

Fig. 5. Dependence of microhardness of SLM-titanium VT1-0 on laser power and laser scanning velocity.

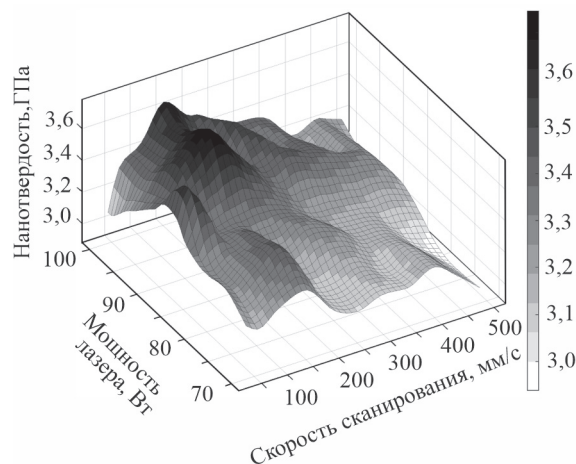


Рис. 6. Зависимость нанотвердости ПЛС-титана VT1-0 от мощности лазера и скорости сканирования.

Fig. 6. Dependence of nanohardness of SLM-titanium VT1-0 on laser power and laser scanning velocity.

параметров ПЛС: 90 – 100 Вт и 100 – 150 мм/с (рис. 4), минимальные значения 4 – 8 % — при параметрах 70 – 75 Вт, 400 – 500 мм/с и 95 – 100 Вт, 30 – 60 мм/с.

Результаты исследования микротвердости методом вдавливания индентора Виккерса представлены на рис. 5 в виде диаграммы зависимости средних значений микротвердости от параметров ПЛС. Как видно из рисунка, средние значения микротвердости для образцов, полученных при различных режимах ПЛС, варьируются от 2 до 2,6 ГПа (рис. 5). Образцы, полученные при параметрах ПЛС 70 – 75 Вт, 450 – 500 мм/с и 95 – 100 Вт, 30 – 60 мм/с, имеют самые низкие значения микро-

твердости — 2,0 – 2,3 ГПа, при параметрах ПЛС 85 – 100 Вт, 100 – 200 мм/с наблюдаются максимальные значения — 2,5 – 2,6 ГПа.

Результаты исследования нанотвердости методом наноиндентирования показаны на диаграмме зависимости средних значений нанотвердости от режимов ПЛС (рис. 6). Индентирование проведено в центральной зоне образца, усреднение выполнено по 81 отпечатку, расположенному в виде сетки 9 × 9 шт. Средние значения нанотвердости для различных режимов ПЛС варьируются от 3,0 до 3,7 ГПа. Образцы, полученные при параметрах ПЛС 70 – 75 Вт, 450 – 500 мм/с и 95 – 100 Вт, 30 – 60 мм/с, имеют самые низкие значения нанот-

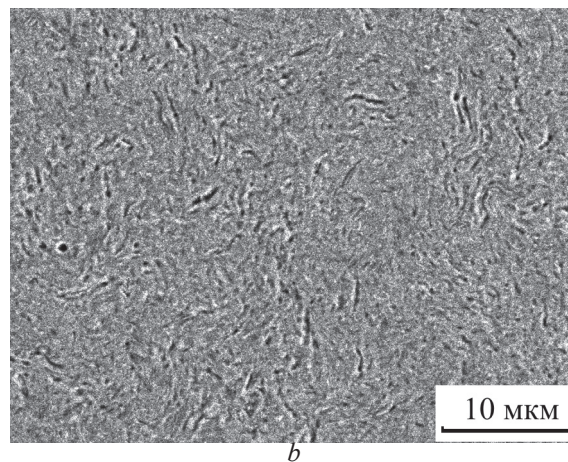
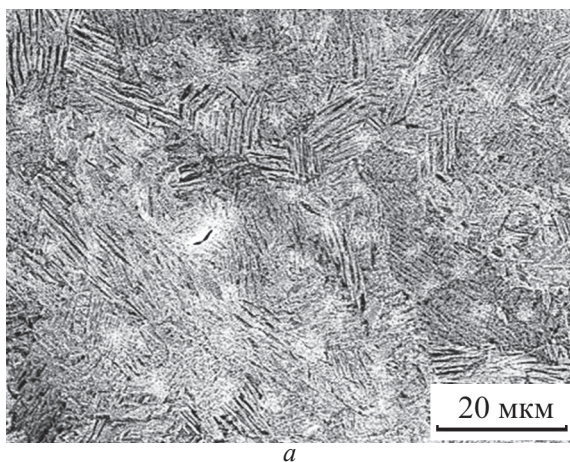


Рис. 7. Микроструктура нелегированного титана VT1-0 после: *a* — ПЛС режим 100 Вт, 150 мм/с, *b* — ПЛС + РК.

Fig. 7. Microstructure of unalloyed titanium VT1-0 after: *a* — SLM parameters 100 W, 150 mm/s, *b* — SLM + RF.

вердости — 3,0 – 3,3 ГПа, при параметрах ПЛС 90 – 100 Вт, 100 – 150 мм/с наблюдаются максимальные значения — 3,6 – 3,7 ГПа.

Проведены исследования структуры ПЛС-образцов титана BT1-0 методом РЭМ. Типичные изображения микроструктур приведены на рис. 7. В процессе ПЛС формируется игольчатая микроструктура мартенситного типа со средней длиной игл 12 мкм, толщиной 1,5 мкм и расстоянием между ними около 1,5 мкм (рис. 7a). Подобный тип структуры является характерным для ПЛС-образцов титана [20 – 26].

Для повышения прочностных характеристик ПЛС-титана проведена обработка образцов методом ротационнойковки (РК). Образцы для дополнительной обработки были изготовлены при оптимальных режимах ПЛС — мощность излучения 100 Вт и скорость сканирования 150 мм/с. Совместное использование технологий ПЛС и РК приводит к получению рекордных значений предела прочности для титана — 1350 МПа. Удлинение после разрыва при этом снижается до 8 %. Среднее значение нанотвердости в центре образца составляет $4,8 \pm 0,3$ ГПа, на границе образца — $5,3 \pm 0,3$ ГПа. В микроструктуре ПЛС-титана после РК наблюдается уменьшение длины игл α' -фазы до средних значений 8 мкм. На границах образца (то есть в зоне, в которой интенсивность пластической деформации более 100 %) мартенситные иглы имеют размеры не более 4 мкм (рис. 7b).

Для оценки вкладов методов ПЛС и РК в получение высоких прочностных характеристик была проведена ротационно-ковочная обработка образцов ГП-титана BT1-0. Механические испытания образцов на растяжение показали, что предел прочности ГП-титана составляет 470 МПа, удлинение после разрыва — 23 %; характеристики после РК: предел прочности — 890 МПа, удлинение после разрыва — 12 % (табл. 2). Таким образом, обработка горячекатаного прутка методом РК позволяет повысить прочностные характеристики от 470 до 890 МПа, при этом РК-обработка образцов после ПЛС увеличивает предел прочности до 1350 МПа.

Анализ и обсуждение результатов

Прежде всего, обсуждения заслуживают полученные высокие механические характеристики образцов титана BT1-0. Как известно, для титана BT1-0, изготовленного традиционными методами, значения предела прочности составляют 400 – 500 МПа [7, 8]. Максимальные значения предела прочности титана после ПЛС обработки (820 МПа)

могут быть объяснены наличием мелкодисперсной мартенситной структуры, что традиционно связывают с высокой скоростью кристаллизации материалов ($10^5 - 10^8$ К/с) [27, 28], получаемых методами ПЛС. Дальнейшая обработка ПЛС-титана методом РК позволила получить рекордные механические характеристики — предел прочности 1350 МПа, что является многообещающим результатом для медицинских приложений, требующим дальнейших исследований. Причиной такого значительного повышения является деформационное измельчение в процессе РК мартенситной структуры ПЛС-титана. Такие высокие значения предела прочности позволяют сравнивать полученный нелегированный титан с высоколегированными сплавами системы Ti – 6 % Al – 4 % V типа BT6 (предел прочности в закаленном состоянии 1050 МПа [7]), традиционно используемыми для изготовления имплантатов и эндопротезов. При этом следует обратить внимание, что пластичность материала после ротационнойковки (удлинение 8%) соответствует требованиям, предъявляемым к стандартным высокопрочным титановым сплавам типа BT6, Ti – 6 Al – 4 V, Ti grade 5 и др. [7, 29]. Важно отметить, что технология послойного лазерного сплавления, изначально предназначенная для создания изделий сложной формы, в случае нелегированного титана является не только “методом формообразования”, но и “методом управления структурой” для получения мартенсита, влияние которого на прочностные характеристики значительно как для ПЛС-материала, так и для материала после дополнительной обработки ротационнойковкой. Для оценки рентабельности промышленного применения технологий ПЛС и РК для изготовления медицинских имплантатов следует учесть следующее: применение описанной выше комплексной обработки нелегированного титана BT1-0, например, для получения заготовок дентальных имплантатов с уникальными прочностными характеристиками может быть весьма перспективным даже с учетом значительного увеличения цены материала изделия, доля которой в полной стоимости медицинской услуги по установке пациенту имплантата составит не более 0,1 %.

Важным вопросом, требующим обсуждения, является проблема влияния кислорода на механические свойства титана. Существует несколько работ [25, 26, 30 – 35], в которых приводятся высокие значения прочностных характеристик нелегированного титана, полученного с использованием аддитивных технологий, достигающие, в том числе, значений предела прочности 1000 МПа и более [25,

Механические характеристики материалов на основе титана

Table 2

Mechanical characteristics of titanium-based materials

Марка титана/сплава	Предел прочности, МПа	Удлинение после разрыва, %	Источник
Ti grade 1	> 240	> 24	[36]
Ti grade 2	> 345	> 20	[36]
BT1-0	400-500	20	[7]
ГП BT1-0	470	23	Настоящая работа
ГП+ПК BT1-0	890	12	Настоящая работа
ПЛС-Ti grade 2	509	7,5	[34]
ПЛС-Ti grade 3	750	12	[33]
ПЛС-Ti grade 1	730	20	[35]
ПЛС BT1-0	820	17	Настоящая работа
ПЛС+ПК-BT1-0	1350	8	Настоящая работа
BT6 (Ti – 6 Al – 4 V) (пруток закаленный)	1050	10	[7]

26, 32]. Однако, хорошо известно, что увеличение содержания кислорода и железа в нелегированном титане (даже в пределах, допустимых стандартом на титан для хирургии [36]) существенно повышает прочностные характеристики материала: увеличение содержания в титане кислорода от 0,18 до 0,4 масс. % и железа от 0,2 до 0,5 масс. % повышает предел прочности материала от 240 до 550 МПа. Здесь следует отметить сильное негативное влияние кислорода на пластические свойства титана: при увеличении концентрации кислорода от 0,1 до 0,8 % масс. удлинение после разрыва снижается от 30 до 3 % [8]. Влияние кислорода на свойства ПЛС-титана подробно описано в работе [37], в которой детальное исследование содержания кислорода до и после процесса ПЛС привело авторов к выводу, что исходный материал титан Grade 1 после ПЛС фактически следует признать (по содержанию кислорода) соответствующим марке титана Grade 2. В связи с вышеизложенным в табл. 2 приведены данные только тех исследований титана, которые позволяют идентифицировать содержание примесей до и после процесса ПЛС [33 – 36].

В настоящей работе исследование химического состава порошка и материалов после ПЛС и ротационнойковки показало стабильные значения содержания примесных элементов (табл. 1). Здесь следует отметить, что порошок титана химически активен и склонен к окислению в воздушной среде. В связи с этим все технологические операции с порошком должны выполняться в защитной среде инертных газов. В данном исследовании при выполнении всех работ с порошками был ис-

пользован высокочистый аргон (99,998 масс. %). Повышенное окисление порошка титана, контролируемое в работах [33 – 36] и неконтролируемое во множестве работ [25, 26, 30 – 32], может быть вызвано его многократным повторным использованием в ПЛС-процессе: порошок несколько раз подвергается пересыпанию, сушке, просеиванию и пр. процедурам, при которых может происходить контакт частиц порошка с атмосферным воздухом. В данной работе для чистоты эксперимента использовали только титан в состоянии поставки, повторное использование порошка не допускалось. С прикладной точки зрения, вопрос влияния повторного использования порошка на повышение содержания кислорода в ПЛС-титане требует дополнительных исследований. Кроме того, в данной работе с целью снижения вероятности образования альфированного слоя титана, следуя результатам, полученным в работах [35, 37], концентрация кислорода в камере была снижена от 0,2 до 0,075 об. % путем повышения скорости потока аргона до 20 л/мин. При ротационнойковке температура образцов в локальной зоне пластической деформации может достигать 300 °С, поэтому для снижения вероятности окисления поверхности образца была использована непрерывная продувка аргоном зоны бойков. Все вышеупомянутые способы защиты титана от воздействия кислорода способствовали сохранению содержания кислорода в ПЛС-материале на уровне значений, полученных для исходного порошка (табл. 1).

Третий результат, нуждающийся в обсуждении, — это анализ фазовой структуры материала

на основе изучения данных, полученных структурно-чувствительным методом наноиндентирования. В многочисленных работах [21, 25, 26, 33], посвященных изучению структуры аналогичных ПЛС-материалов (Ti grade 1, Ti grade 2 и др.), показано, что в процессе ПЛС при быстрой кристаллизации β -фазы образуются α - и α' -фазы. Наши исследования также показали (рис. 7), что в структуре ПЛС-титана наблюдается мартенсит α' -фазы и фрагменты, которые могут быть идентифицированы как α -фаза, поскольку в них отсутствуют мартенситные иглы. Использование прецизионного индентирования с размером отпечатка около 1 мкм позволяет определить распределения α - и α' -фаз по сечению образца, анализируя распределение значений твердости. Для титана, полученного в оптимальном ПЛС-режиме (100 Вт, 150 мм/с), проведены детальные исследования нанотвердости по всей поверхности сечения образца (центральное сечение куба $10 \times 10 \times 10$ мм) в виде сетки отпечатков с шагом 200 мкм (2500 измерений).

На рис. 8 приведена гистограмма распределения значений нанотвердости, которое показывает, что ее значения лежат в широком диапазоне от 3 до 4,5 ГПа при среднем значении 3,75 ГПа. Анализ результатов измерений нанотвердости показал, что полученное распределение отличается от нормаль-

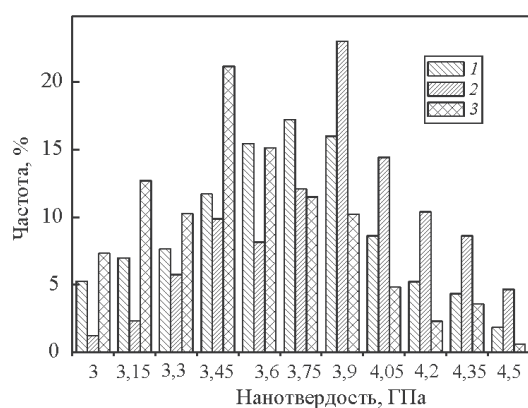


Рис. 8. Распределение значений нанотвердости ПЛС-титана VT1-0, полученных для всей площади сечения, углового и центрального фрагмента образца. 1 — по всему сечению 10×10 мм, 2 — угловой фрагмент 2×2 мм, 3 — центральный фрагмент 2×2 мм.

Fig. 8. Distributions of nanohardness values obtained for the entire cross-sectional area, corner and central parts of the SLM-titanium VT1-0 sample. 1 — over the entire area 10×10 mm, 2 — corner fragment 2×2 mm, 3 — central part 2×2 mm.

ного, наблюдаемого обычно в однофазном чистом титане, при этом данный эффект не может быть связан с наличием в материале пор, поскольку наблюдается в образцах, относительная плотность которых составляет более 99,5 %. Представленные на рис. 8 дополнительные диаграммы показывают, что распределение нанотвердости в центре образца (расчет выполнен по фрагменту размерами 2×2 мм) смещено к более низким значениям 3,4 ГПа, а распределение нанотвердости на границах образца (фрагмент размером 2×2 мм) смещено к более высоким значениям 3,9 ГПа. Таким образом, центральная область образца имеет преобладающие значения в диапазоне 3,0 – 3,8 ГПа, зона по границам образца — в диапазоне 3,8 – 4,5 ГПа. Одним из возможных объяснений наблюдаемого распределения является наличие в структуре материала двух фаз — α и α' , твердость которых, как известно [8, 38], незначительно отличается. Более высокая скорость кристаллизации материала на границах образца приводит к образованию при ПЛС большей объемной доли α' -фазы, по этой причине нанотвердость в этих областях имеет более высокие значения. Таким образом, общее распределение нанотвердости по всему сечению образца представляет собой бимодальное распределение со средними значениями мод 3,4 и 3,9 ГПа, обусловленными преобладанием α - и α' -фаз, соответственно.

Выводы

1. Методом ПЛС получены образцы нелегированного титана VT1-0, обладающие высокими механическими характеристиками (предел прочности 820 МПа), которые значительно превышают значения для данного материала, изготовленного с использованием стандартных технологий.

2. Определены оптимальные параметры ПЛС, обеспечивающие высокие механические характеристики титана VT1-0: мощность лазерного излучения — 90 – 100 Вт и скорость сканирования — 150 – 200 мм/с.

3. Причиной повышения прочностных характеристик ПЛС-титана VT1-0 является наличие мелкодисперсной мартенситной структуры, возникающей вследствие высоких скоростей кристаллизации, реализуемых при оптимальных режимах ПЛС.

4. При сочетании технологий ПЛС и ротационнойковки получен нелегированный титан VT1-0, обладающий рекордными механическими свойствами — предел прочности 1350 МПа, что

превосходит характеристики высоколегированного сплава типа ВТ6 (Ti – 6 % Al – 4 % V).

Данный результат важен для решения задачи замещения в медицинских приложениях титановых сплавов нелегированным титаном, не содержащим токсических элементов и соединений.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-19-00271).

Литература/ References

1. Froes F.H., Qian M. Titanium in medical and dental applications. Woodhead Publishing, 2018, 630 p.
2. Brunette D.M., Tengvall P., Textor M., Thomsen P. Berlin, Titanium in Medicine: Material Science, Surface Science, Engineering, Biological Responses and Medical Applications. Eds: Springer, 2001, 1019 p.
3. Geetha M., Singh A.K., Asokamani R. et al. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants — a review. Progress in Materials Science, 2009, v. 54, pp. 397 – 425.
4. Eisenbarth E., Velten D., Müller M. et al. Biocompatibility of beta-stabilizing elements of titanium alloys. Biomaterials, 2004, v. 25, no. 26, pp. 5705 – 5713.
5. Crapper D.R., Krishnan S.S., Dalton A.J. Brain aluminum distribution in Alzheimer's disease and experimental neurofibrillary degeneration. Science, 1973, v. 180, pp. 511 – 513.
6. Perl D.P., Brody A.R. Alzheimer's disease: X-ray spectrometric evidence of aluminum accumulation in neurofibrillary tangle-bearing neurons. Science, 1980, v. 208, pp. 297 – 299.
7. Фридляндер И.Н. Машиностроение. Энциклопедия: Цветные металлы и сплавы. Композиционные металлические материалы. Том II-3, М.: Машиностроение, 2001, 880 с.
 - Friedlander I.N. Mashinostroenie. Enciklopediya: Tsvetnye metally i splavy. Kompozitsionnye metallicheskie materialy [Mechanical engineering. Encyclopedia: Non-ferrous metals and alloys. Composite metal materials.]. Vol. II-3, Moscow, Mashinostroenie Publ., 2001, 880 p.
8. Глазунов С.Г., Моисеев В.Н. Титановые сплавы. Конструкционные титановые сплавы. М.: Металлургия, 368 с.
 - Glazunov S.G., Moiseev V.N. Titanovye splavy. Konstrukcionnye titanovye splavy [Titanium alloys. Structural titanium alloys]. Moscow: Metallurgy, 368 p.
9. Faraji G., Kim H.S., Kashi H.T. Severe plastic deformation. Methods, processing and properties. Elsevier, 2018, 315 p.
10. Azushima A., Kopp R., Korhonen A. et al. Severe plastic deformation (SPD) processes for metals. CIRP Annals, 2008, v. 57, no. 2, pp. 716 – 735.
11. Choi S.-W., Jeong J.S., Won J.W. et al. Grade-4 commercially pure titanium with ultrahigh strength achieved by twinning-induced grain refinement through cryogenic deformation. Journal of Materials Science & Technology, 2021, v. 66, pp. 193 – 201.
12. Shirooyeh M., Xu J., Langdon T.G., Microhardness evolution and mechanical characteristics of commercial purity titanium processed by high-pressure torsion, Materials Science and Engineering: A, 2014, v. 614, pp. 223 – 231.
13. Mao Q., Liu Y., Zhao Y. A review on mechanical properties and microstructure of ultrafine grained metals and alloys processed by rotary swaging. Journal of Alloys and Compounds, 2022, v. 896, art. 163122.
14. Meng A., Chen X., Nie J. et al. Microstructure evolution and mechanical properties of commercial pure titanium subjected to rotary swaging. Journal of Alloys and Compounds, 2021, v. 859, art. 158222.
15. Moncayo-Matute F.P., Peña-Tapia P.G., Vázquez-Silva E. et al. Description and application of a comprehensive methodology for custom implant design and surgical planning. Interdisciplinary Neurosurgery, 2022, v. 29, art. 101585.
16. Kunrath M.F. Customized dental implants: Manufacturing processes, topography, osseointegration and future perspectives of 3D fabricated implants. Bioprinting, 2020, v. 20, art. e00107.
17. Лобанова М.И., Овчинников Д.В., Железняк И.С. и др. 3D-печать в медицине. Известия Российской военно-медицинской академии. 2019, т. 38, № 4, с. 201 – 206.
 - Lobanova M.I., Ovchinnikov D.V., Zheleznyak I.S. et al. 3D-pechat' v meditsine [3D printing in medicine]. Izvestiya Rossijskoj voenno-meditsinskoj akademii [News of the Russian Military Medical Academy], 2019, v. 38, no. 4, pp. 201 – 206, (in Russ)
18. Yadroitsev I., Yadroitsava I., Du Plessis A., Macdonald E. Fundamentals of laser powder bed fusion of metals. Elsevier, 2021, 654 p.
19. Bozkurt Y., Karayel E. 3D printing technology; methods, biomedical applications, future opportunities and trends. Journal of Materials Research and Technology. 2021, v. 14, pp. 1430 – 1450.
20. Depboylu F.N., Yasa E., Poyraz Ö. et al. Titanium based bone implants production using laser powder bed fusion technology. Journal of Materials Research and Technology, 2022, v. 17, pp. 1408 – 1426.
21. Attar H., Bermingham M.J., Ehtemam-Haghighi S. et al. Evaluation of the mechanical and wear properties of titanium produced by three different additive manufacturing methods for biomedical application. Materials Science and Engineering: A, 2019, v. 760, pp. 339 – 345.
22. Li C.-L., Wang C.-S., Narayana P.L., Formation of equiaxed grains in selective laser melted pure titanium during annealing. Journal of Materials Research and Technology, 2021, v. 11, pp. 301 – 311.
23. Li C.-L., Won J.W., Choi S.-W. et al. Simultaneous achievement of equiaxed grain structure and weak texture in pure titanium via selective laser melting and subsequent heat treatment. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 803, pp. 407 – 412.

24. Hasib M.T., Ostergaard H.E., Liu Q. et al. Tensile and fatigue crack growth behavior of commercially pure titanium produced by laser powder bed fusion additive manufacturing. *Additive Manufacturing*, 2021, v. 45, art. 102027.
25. Attar H., Ehtemam-Haghighi S., Kent D., Wu X., Dargusch M.S. Comparative study of commercially pure titanium produced by laser engineered net shaping, selective laser melting and casting processes. *Materials Science and Engineering: A*, 2017, v. 705, pp. 385 – 393.
26. Zhou L., Yuan T., Tang J., He J., Li R. Mechanical and corrosion behavior of titanium alloys additively manufactured by selective laser melting – A comparison between nearly β titanium, α titanium and $\alpha + \beta$ titanium. *Optics & Laser Technology*, 2019, v. 119, art. 105625.
27. Herzog D., Seyda V., Wycisk E., Emmelmann C. Additive manufacturing of metals. *Acta Materialia*, 2016, v. 117, pp. 371 – 392.
28. Nguyen H.D., Pramanik A., Basak A. K. et al. A critical review on additive manufacturing of Ti-6Al-4V alloy: microstructure and mechanical properties. *Journal of Materials Research and Technology*, 2022, v. 18, pp. 4641 – 4661.
29. ГОСТ Р ИСО 5832-3-2020. Имплантаты для хирургии. Металлические материалы. Имплантаты для хирургии. Металлические материалы. Часть 3. Деформируемый сплав на основе титана, 6-алюминия и 4-ванадия.
 - ISO 5832-3:2021 Implants for surgery. Metallic materials. Part 3: Wrought titanium 6-aluminium 4-vanadium alloy.
30. Zhang J., Liu Y., Bayat M. et al. Achieving high ductility in a selectively laser melted commercial pure-titanium via in-situ grain refinement. *Scripta Materialia*, 2021, v. 191, pp. 155 – 160.
31. Chen K., Huang D.J., Li H. et al. Avoiding abnormal grain growth when annealing selective laser melted pure titanium by promoting nucleation. *Scripta Materialia*, 2022, v. 209, art. 114377.
32. Otte J.A., Zou J., Dargusch M.S. High strength and ductility of titanium matrix composites by nanoscale design in selective laser melting. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, v. 118, pp. 114 – 127.
33. Wysocki B., Maj P., Krawczyńska A. et al. Microstructure and mechanical properties investigation of CP titanium processed by selective laser melting (SLM). *Journal of Materials Processing Technology*, 2017, v. 241, pp. 13 – 23.
34. Na T.-W., Kim W. R., Yang S.-M. et al. Effect of laser power on oxygen and nitrogen concentration of commercially pure titanium manufactured by selective laser melting. *Materials Characterization*, 2018, v. 143, pp. 110 – 117.
35. Tao Q., Wang Z., Chen G. et al. Selective laser melting of CP-Ti to overcome the low cost and high performance trade-off. *Additive Manufacturing*, 2020, v. 34, art. 101198.
36. ГОСТ Р ИСО 5832-2-2020. Имплантаты для хирургии. Металлические материалы. Часть 2. Нелегированный титан.
 - ISO 5832-2:2020 Implants for surgery. Metallic materials. Part 2: Unalloyed titanium.
37. Atae A., Li Y., Brandt M. Ultrahigh-strength titanium gyroid scaffolds manufactured by selective laser melting (SLM) for bone implant applications. *Acta Materialia*, 2018, v. 158, pp. 354 – 368.
38. Chaithanya Kumar K. N., Suresh K.S. Reduction in anisotropy of mechanical properties of Ti-6Al-4V through martensite decomposition. *Materials Letters*, 2022, v. 306, art. 130903.

*Статья поступила в редакцию — 7.09.2022 г.
после доработки — 29.09.2022 г.
принята к публикации — 30.10.2022 г.*

Грязнов Михаил Юрьевич — Научно-исследовательский физико-технический институт ННГУ им. Н.И. Лобачевского (603022 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23), кандидат физико-математических наук, заместитель директора, специалист в области физики металлов, аддитивных технологий, прочности и пластичности материалов, технологий интенсивной пластической деформации. E-mail: gryaznov@nifti.unn.ru.

Шотин Сергей Викторович — Научно-исследовательский физико-технический институт ННГУ им. Н.И. Лобачевского (603022 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23), научный сотрудник, специалист в области физики металлов, аддитивных технологий, прочности и пластичности материалов, технологий интенсивной пластической деформации. E-mail: otd5-nifti@yandex.ru.

Чувильдеев Владимир Николаевич — Научно-исследовательский физико-технический институт ННГУ им. Н.И. Лобачевского (603022 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23), доктор физико-математических наук, профессор, директор, специалист в области материаловедения, физики металлов, прочности и пластичности материалов, аддитивных технологий, технологий интенсивной пластической деформации. E-mail: otd5-nifti@yandex.ru.

Сысоев Анатолий Николаевич — Научно-исследовательский физико-технический институт ННГУ им. Н.И. Лобачевского (603022 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23), ведущий инженер, специалист в области физики металлов, аддитивных технологий, прочности и пластичности материалов. E-mail: otd5-nifti@yandex.ru.

Котков Дмитрий Николаевич — Научно-исследовательский физико-технический институт ННГУ им. Н.И. Лобачевского (603022 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23), ведущий инженер, специалист в области физики металлов, аддитивных технологий, прочности и пластичности материалов. E-mail: otd5-nifti@yandex.ru.

Пискунов Александр Владимирович — Научно-исследовательский физико-технический институт ННГУ им. Н.И. Лобачевского (603022 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23), младший научный сотрудник, специалист в области физики металлов, аддитивных технологий, прочности и пластичности материалов. E-mail: otd5-nifti@yandex.ru.

Сахаров Никита Владимирович — Научно-исследовательский физико-технический институт ННГУ им. Н.И. Лобачевского (603022 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23), младший научный сотрудник, специалист в области физики металлов, аддитивных технологий, прочности и пластичности материалов. E-mail: otd5-nifti@yandex.ru.

Семеньчева Александра Владимировна — Научно-исследовательский физико-технический институт ННГУ им. Н.И. Лобачевского (603022 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23), инженер, специалист в области физики металлов, аддитивных технологий, прочности и пластичности материалов. E-mail: otd5-nifti@yandex.ru.

Мурашов Артем Александрович — Научно-исследовательский физико-технический институт ННГУ им. Н.И. Лобачевского (603022 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23), инженер, специалист в области физики металлов, аддитивных технологий, прочности и пластичности материалов. E-mail: otd5-nifti@yandex.ru.

Research of mechanical properties of unalloyed titanium processed by selective laser melting and rotary swaging

**M. Yu. Gryaznov, S. V. Shotin, V. N. Chuvildeev, A. N. Sysoev, D. N. Kotkov,
A. V. Piskunov, N. V. Sakharov, A. V. Semenycheva, A. A. Murashov**

Samples of unalloyed titanium VT1-0 with high strength characteristics (ultimate tensile strength of 820 MPa), which exceed the values for this material manufactured using conventional technologies, were produced by selective laser melting. To solve the problem of substitution of titanium alloys with commercially pure titanium in medical applications, unalloyed titanium VT1-0 with record mechanical characteristics (ultimate tensile strength of 1350 MPa) was processed by selective laser melting and rotary swaging. This value exceeds the characteristics of the highstrength Ti – 6 % Al – 4 % V alloy. The fine-dispersed martensite formed as a result of high crystallization rates under optimal mode of selective laser melting is the reason for the strength characteristics increase of unalloyed titanium VT1-0.

Keywords: unalloyed titanium VT1-0, additive technology, selective laser melting, rotary swaging, mechanical properties, microhardness, nanohardness, materials for implants.

Gryaznov Mikhail — Physical and Technical Research Institute of Lobachevsky National Research University of Nizhny Novgorod (603022 Nizhny Novgorod, Gagarin Ave., 23), PhD (Phys-Math), deputy director; specialist in the field of metal physics, additive technologies, strength and plasticity of materials, technologies of intensive plastic deformation. E-mail: gryaznov@nifti.unn.ru.

Shotin Sergey — Physical and Technical Research Institute of Lobachevsky National Research University of Nizhny Novgorod (603022 Nizhny Novgorod, Gagarin Ave., 23), researcher; specialist in the field of metal physics, additive technology, strength and plasticity of materials, technologies of intensive plastic deformation. E-mail: otd5-nifti@yandex.ru.

Chuvildeev Vladimir — Physical and Technical Research Institute of Lobachevsky National Research University of Nizhny Novgorod (603022 Nizhny Novgorod, Gagarin Ave., 23), Dr Sci (Phys-Math), Director; specialist in materials science, metal physics, strength and plasticity of materials, additive technologies, technologies of intensive plastic deformation. E-mail: chuvildeev@nifti.unn.ru.

Sysoev Anatoly — Physical and Technical Research Institute of Lobachevsky National Research University of Nizhny Novgorod (603022 Nizhny Novgorod, Gagarin Ave., 23), leading engineer; specialist in the field of metal physics, additive technology, strength and plasticity of materials. E-mail: otd5-nifti@yandex.ru.

Kotkov Dmitry — Physical and Technical Research Institute of Lobachevsky National Research University of Nizhny Novgorod (603022 Nizhny Novgorod, Gagarin Ave., 23), leading engineer; specialist in the field of metal physics, additive technology, strength and plasticity of materials. E-mail: otd5-nifti@yandex.ru.

Piskunov Alexander — Physical and Technical Research Institute of Lobachevsky National Research University of Nizhny Novgorod (603022 Nizhny Novgorod, Gagarin Ave., 23), researcher; specialist in the field of metal physics, additive technology, strength and plasticity of materials. E-mail: otd5-nifti@yandex.ru.

Sakharov Nikita — Physical and Technical Research Institute of Lobachevsky National Research University of Nizhny Novgorod (603022 Nizhny Novgorod, Gagarin Ave., 23), researcher; specialist in the field of metal physics, additive technology, strength and plasticity of materials. E-mail: otd5-nifti@yandex.ru.

Semenycheva Alexandra — Physical and Technical Research Institute of Lobachevsky National Research University of Nizhny Novgorod (603022 Nizhny Novgorod, Gagarin Ave., 23), engineer; specialist in the field of metal physics, additive technology, strength and plasticity of materials. E-mail: otd5-nifti@yandex.ru.

Murashov Artem — Physical and Technical Research Institute of Lobachevsky National Research University of Nizhny Novgorod (603022 Nizhny Novgorod, Gagarin Ave., 23), engineer; specialist in the field of metal physics, additive technology, strength and plasticity of materials. E-mail: otd5-nifti@yandex.ru.