

ЗАТВЕРДЖУЮ  
Проректор з наукової роботи  
ДВНЗ «Приазовський державний  
технічний університет»  
Ігор ЛЕНЦОВ  
(Власне ім'я та ПРІЗВИЩЕ)



**АНОТОВАНИЙ ЗВІТ**  
**про виконану роботу у 2021 році в рамках реалізації проекту**  
**із виконання наукових досліджень і розробок**  
«Фазово-структурна та хімічна модифікація поверхні 3D-друкованих сплавів біомедичного  
призначення при обробці висококонцентрованими джерелами енергії для підвищення  
довговічності штучних імплантів»  
(назва Проекту)

**Назва конкурсу:** Підтримка досліджень провідних і молодих вчених

**Реєстраційний номер Проекту:** 2020.02/0064

**Підстава для реалізації Проекту з виконання наукових досліджень і розробок** (реєстраційний номер та назва Проекту) 2020.02/0064 «Фазово-структурна та хімічна модифікація поверхні 3D-друкованих сплавів біомедичного призначення при обробці висококонцентрованими джерелами енергії для підвищення довговічності штучних імплантів»

Рішення наукової ради Національного фонду досліджень України щодо визначення переможця конкурсу Підтримка досліджень провідних і молодих вчених (назва конкурсу) протокол від «16-17» вересня 2020 року № 21

## 1. ЗАГАЛЬНА ІНФОРМАЦІЯ ПРО ПРОЄКТ

Загальна тривалість виконання проекту 2020 рік – 2022 рік

Тривалість виконання Проекту у 2021 році

Початок – 28 квітня 2021 р.  
(дата укладання Договору про виконання наукового дослідження і розробки)

Закінчення – 15 грудня 2021 р.

Загальна вартість Проекту 4 999,808 тис. грн.

Вартість Проекту по роках, грн.:

1-й рік 519,100 тис.

2-й рік 2 970,408 тис.

3-й рік 1 510,300 тис.

## 2. ІНФОРМАЦІЯ ПРО ВИКОНАВЦІВ ПРОЄКТУ

до виконання Проекту залучено 6 виконавців, з них:

доктори наук 1;

кандидати наук 5;

інші працівники 0.



### **3. ІНФОРМАЦІЯ ПРО ГРАНТООТРИМУВАЧА ТА ОРГАНІЗАЦІЮ(Ї) СУБВИКОНАВЦЯ(ІВ) ПРОЄКТУ**

#### **4. ОПИС ПРОЄКТУ**

##### **4.1. Мета Проєкту (до 200 знаків)**

Розробка концепції управління зміцнювальною модифікацією поверхні 3D-друкованих сплавів біомедичного призначення висококонцентрованими джерелами енергії для підвищення ресурсу працездатності імплантів.

##### **4.2. Основні завдання Проєкту (до 400 знаків)**

1. Визначити особливості структури біомедичних сплавів, отриманих 3D-друком. 2. Вивчити закономірності структурно-хімічного модифікування 3D-друкованих біомедичних сплавів при обробці концентрованими джерелами енергії. 3. Вивчити трибокорозійний синергізм та його внесок в деградацію сплавів. 4. Розробити концепцію поверхневої модифікації 3D-друкованих біомедичних сплавів. 5. Розробити пропозиції з використання результатів проєкту.

##### **4.3. Детальний зміст Проєкту:**

- Сучасний стан проблеми (до 400 знаків):

Рівень захворювань опорно-рухового апарату зростає в усьому світі. Проблема вирішують застосуванням металевих імплантів, тривалість використання яких обмежена низькою зносостійкістю сплавів біомедичного призначення. Перспективним є застосування 3D-друкованих біомедичних сплавів, а також їх поверхнєве зміцнення для підвищення довговічності імплантів. Втім, цей напрямок залишається майже недослідженим, а тому є актуальним для вивчення.

- Новизна Проєкту (до 400 знаків)

1. Атомно-кристалічна будова та мікроструктура біомедичних сплавів (нержавіюча сталь 316L, Ti-сплав Ti-6Al-4V, Co-Cr-Mo сплав), отриманих 3D-друком за технологією SLS.

2. Закономірності фазово-структурного та структурно-хімічного модифікування 3D-друкованих біомедичних сплавів лазерним променем потужністю до 400 кВт та імпульсною плазмою із щільністю енергії до  $2 \cdot 10^9$  кВт/м<sup>2</sup>.

3. Трибокорозійний синергізм при терті біомедичних сплавів в рідині людського організму.

- Методологія дослідження (до 400 знаків)

Математичне та термодинамічне моделювання, виготовлення (3D-друк) дослідних зразків, обробка концентрованими джерелами енергії, проведення досліджень (електронна мікроскопія, енергодисперсійна спектроскопія, рентгенівська дифрактометрія, корозійні випробування, трибологічні випробування (коефіцієнт тертя, зносостійкість в корозійно-активних середовищах), визначення мікромеханічних властивостей (мікротвердість, наноіндентація).

#### **5. ОТРИМАНІ НАУКОВІ АБО НАУКОВО-ТЕХНІЧНІ РЕЗУЛЬТАТИ (до 2 сторінок) в поточному році/ в рамках реалізації Проєкту, зокрема:**

##### **5.1. Опис наукових або науково-технічних результатів, отриманих в рамках виконання Проєкту (із зазначенням їх якісних та кількісних (технічних) характеристик)**

Виконання проєкту у 2021 році було спрямовано на дослідженні структури та властивостей 3D-друкованих сплавів біомедичного призначення (316L, Ti-6Al-4V, Co-28Cr-6Mo), підданих структурній модифікації поверхні висококонцентрованими джерелами енергії – імпульсною плазмою та лазерним променем. В ході дослідження сплави, виготовлені 3D-друком за SLM методом, перед модифікуванням порівнювали з їх аналогами, виготовленими за технологіями прокатки/кування. Було зафіксовано суттєву різницю у характері структури зразків, вироблених за різними технологіями. Вона полягає у наявності пористості та більш нерівноважного структурного стану у SLM-зразках, що в цілому забезпечило їм підвищений рівень твердості за приблизно однакового рівня модуля пружності. Характерним для SLM-сплавів є шарувата будова (так звана «Fish-Scale»-структура – «риб'яча луска»), що складається з набору мікроділянок, утворених при розплавленні часток металевого порошку лазерним променем під час виготовлення зразку. Встановлено, що елементи будови склада-



ються із наддрібних (1-2 мкм) стовпчастих дендритів, орієнтованими нормально до поверхні. Досліджено електрохімічні властивості сплавів та їх стійкість до локальної корозії у SBF-розчині; показано, що сплав Co-28Cr-6Mo має приблизно однаковий високий опір локальній корозії як у 3D-стані, так і в кованому стані.

3D-друкована сталь 316L має однофазну  $\gamma$ Fe-структуру і характеризується вираженою гетерогенністю у розподілі легуючих елементів, що втім не спричиняє неоднорідності у розподілі твердості та модуля пружності в об'ємі зразків. SLM-зразки сталі 316L мають у 1,8 рази більш високу твердість по відношенню до листових зразків цієї ж сталі. Структура 3D-друкованого сплаву Ti-6Al-4V складається із голчастого  $\alpha'$ -мартенситу при значно меншому розмірі зерна відносно листових зразків, що забезпечує 3D-сплаву перевагу в твердості на 32 %. 3D-друкований сплав Co-28Cr-6Mo характеризується двофазною ( $\alpha+\epsilon$ )-структурою із підвищеною кількістю  $\epsilon$ -мартенситу. Структура мала шарувату будову, у якій шари складались із стовпчастих та рівноосних кристалів, границі яких є збагаченими на молібден (на 2 %) та хром (на 1,5 %). 3D-зразки мали більш високу (на 25 %) середню твердість при більшому у порівнянні із кованими зразками розкиді результатів замірів.

Проведення випробувань на зношування в SBF-середовищі (замінник кров'яної плазми) показали що за рівнем трибологічних властивостей (зносостійкість, коефіцієнт тертя) 3D-друковані зразки або не поступались, або трохи перевищували листові (ковані) зразки тих же самих сплавів. Співставлення трибологічних властивостей 3D-сплавів 316L, Ti-6Al-4V, Co-28Cr-6Mo (без структурної модифікації) показало, що більш тверді  $\alpha'$ -мартенсит в титановому сплаві та ( $\epsilon+\alpha$ )-структура в кобальтовому сплаві поступаються за зносостійкістю більш м'якому аустеніту в сталі 316L.

Розроблено математичні моделі, що дозволяють прогнозувати зміну температурного поля металевій поверхні при взаємодії із високоенергетичним плазмовим імпульсом або лазерним променем. Виконано моделювання процесу нагріву біомедичних сплавів 316L, Ti-6Al-4V, Co-28Cr-6Mo імпульсною плазмою та лазерним променем із поверхневою щільністю потужності  $(6...1,7)\cdot 10^8$  Вт/м<sup>2</sup> та  $25,5\cdot 10^8$  Вт/м<sup>2</sup> відповідно. На основі результатів моделювання визначено параметри плазмової (лазерної) обробки вказаних сплавів, проаналізовано результати дослідження мікроструктури модифікованих зразків сплавів. Вперше досліджено вплив імпульсно-плазмової обробки поверхні (в двох режимах – без оплавлення та з оплавленням) на мікроструктуру та властивості дослідних сплавів. Встановлено, що плазмова обробка впливає, головним чином, на твердість дослідних сплавів, підвищуючи її (на 67 % після модифікації без оплавлення) в листових (кованих) зразках і в меншій мірі – в 3D-друкованих зразках. Вплив плазмової обробки на модуль пружності є менш вираженим і полягає у деякому зниженні величини E у сплавах та Co-28Cr-6Mo, виготовлених за звичайною технологією, після плазмового оплавлення поверхні. Імпульсно-плазмова обробка з оплавленням забезпечує ущільнення поверхні 3D-друкованих зразків за рахунок ліквідації пор, що в цілому підвищує зносостійкість дослідних сплавів у сухих умовах тертя, причому найбільш ефективно – при обробці із оплавленням. При випробуваннях в SBF-середовищі плазмова обробка або підвищує трибологічні властивості сплавів (листові зразки), або дещо погіршує зносостійкість 3D-друкованих зразків.

Для сплавів 316L, Ti-6Al-4V, Co-28Cr-6Mo отримано нові данні відносно фазово-структурного стану та межфазового розподілу хімічних елементів в межах модифікованого лазерним променем шару. Встановлено, що сканування сталі 316L лазерним променем зі швидкістю 5-30 мм/с приводить до оплавлення поверхні з утворенням модифікованого шару, який змінюється з дисперсної структури стовпчастих кристалів (біля поверхні) на структуру рівноосних дендритів у перехідному шарі. В модифікованому шарі сталі 316L виявлено карбіди (Nb,Ti,Mo)C у вигляді ізольованих включень та розірваної евтектичної сітки по границях дендритів. Аналогічною є будова оплавленого шару сплаву Co-28Cr-6Mo за відсутності перехідного шару та карбідів в ньому. Структура модифікованого сплаву Ti-6Al-4V змінюється із грубодендритної (в оплавленому шарі) до крупнозернистої, а потім – до дрібнозернистої в зоні термічного впливу. Найбільша глибина модифікованого оплавленням шару характерна для сталі 316L (~1250 мкм), мінімальна – для титанового сплаву (~40 мкм).

Проаналізовано закономірності фазово-структурних перетворень в дослідних сплавах при плазмовій та лазерній обробці. Встановлено, що плазмове та лазерне модифікування сплавів Ti-6Al-4V та Co-28Cr-6Mo відбувається за механізмами направленої кристалізації та фазових перетворень  $\alpha\rightarrow\beta\rightarrow\alpha'$  та  $\alpha\rightarrow\epsilon\rightarrow\alpha$ , відповідно. В сплаві Ti-6Al-4V це призводить до утворення шарів із різним розміром зерна в зоні термічного впливу. В сталі 316L механізмами плазмового та лазерного моди-



фікування є ущільнення структури (ліквідація мікропор), подрібнення дендритів, формування текстури (200) та евтектична кристалізація карбідів без зміни типу кристалічної решітки сплаву.

Визначено характер впливу параметрів плазмової та лазерної обробки на мікроструктуру структурно-модифікованих шарів. Імпульсно-плазмова обробка приводить до зміни мікроструктури на глибину до 15 мкм – в сталі 316L та на глибину до 40 мкм – в сплавах Ti-6Al-4V та Co-28Cr-6Mo. Лазерна обробка забезпечує більшу глибину модифікації структури. Показано, що зниження швидкості сканування підвищує загальну глибину модифікування поверхні досліджених сплавів. Встановлено, що обробка лазером потужністю 400 Вт приводить до оплавлення поверхні сталі 316L та сплаву Co-28Cr-6Mo при швидкості сканування 5-30 мм/с та 5-20 мм/с, відповідно. Для сплаву Ti-6Al-4V оплавлення спостерігається за швидкості 10-40 мм/с. Лазерне модифікування з оплавленням викликає різке підвищення мікротвердості титанового сплаву (700-800 HV) внаслідок формування дрібногочастої  $\alpha'$ -фази. Зниження швидкості сканування підвищує загальну товщину модифікованого шару в сплаві Ti-6Al-4V за рахунок розширення зони термічного впливу. Лазерне модифікування сталі 316L та сплаву Co-28Cr-6Mo не справляє суттєвого впливу на мікротвердість зразків та не викликає появу градієнту твердості у приповерхневих шарах, характерного для титанового сплаву.

Отримано нові данні щодо властивостей дослідних сплавів після структурної модифікації лазерним променем. У вихідному стані сталь 316 мала суттєву перевагу в зносостійкості (тертя у SBF-розчині) перед титановим і кобальтовим сплавами (у 99 та 2,5 рази, відповідно). Після лазерної модифікації перевага сталі 316L та сплаву Co-28Cr-6Mo перед титановим сплавом суттєво зменшилась, що пов'язано із значним зростанням твердості останнього при плазмовій модифікації та відсутністю її впливу на мікротвердість інших сплавів. Незалежно від режиму лазерної обробки 3D-друкована сталь 316L мала 2-3-кратну перевагу перед сплавом Co-28Cr-6Mo, а останній – 27-36-кратну перевагу перед сплавом Ti-6Al-4V. Показано, що лазерна модифікація різко (у 2,5-3 рази) підвищує твердість титанового сплаву у зв'язку із формуванням дисперсного  $\alpha'$ -мартенситу. Натомість, лазерне модифікування або не впливає на твердість сталі 316L та сплаву Co-28Cr-6Mo, або незначно знижує твердість 3D-сплавів за рахунок зменшення викривлень кристалічної решітки. Встановлено, що застосування імпульсно-плазмової та лазерної модифікації є доцільним по відношенню до Ti-6Al-4V (листового та 3D-друкованого), а також до листової сталі 316L та кованим сплаву Co-28Cr-6Mo, оскільки воно формує в останніх структуру, близьку до структури 3D-друкованого металу. Лазерна модифікація практично не змінює властивостей 3D-друкованих сталі 316L та сплаву Co-28Cr-6Mo.

Всього за 2021 рік за темою проекту було опубліковано 4 статті; усі – у журналах, що входять до НБД Scopus (один журнал – з квартиля Q3, два журнали – з квартиля Q2). З них 3 статті опубліковані в журналах з НБД Web of Science, що мають імпакт-фактор (дві статі –  $IF=3,623$ ; одна стаття –  $IF=1,888$ ). Також за 2021 рік було прийнято участь у 5 міжнародних наукових конференціях із публікацією тез доповідей. Впродовж 2021 року за кошти гранту придбано лабораторне обладнання: оптичний мікроскоп «Optika IM 3MET» (Італія), станок прецизійного різання «Vaincut HSS» (Індія), спектрометр двоканальний волоконний (Голландія). Крім того, придбані розхідні матеріали для мікроструктурного аналізу. Все придбане обладнання та матеріали було використано при виконанні завдань 2-го етапу проекту. У відповідності до кошторису проекту відбулися два закордонні відрядження для виконання досліджень: до університету м. Янніна (Греція) (вересень 2021 р.) та до університету м. Падуя (Італія) (жовтень-листопад 2021 р.). Усі завдання, передбачені календарним планом проекту на 2021 рік, виконані в повному обсязі.

## **5.2. За наявності науково-технічної продукції обґрунтування її переваг у порівнянні з існуючими аналогами**

Модернізований електротермічний плазмовий прискорювач не має аналогів. Його використання для поверхневого зміцнення біомедичних сплавів має переваги перед існуючими способами плазмової обробки, оскільки не потребує складного обладнання, використання вакууму або спеціальної захисної атмосфери.

## **5.3. Практична цінність отриманих результатів реалізації Проекту для економіки та суспільства (стосується проєктів, що передбачають проведення прикладних наукових досліджень і науково-технічних розробок)**

Визначено оптимальні режими імпульсно-плазмової та лазерної обробки для модифікації



структури та властивостей сплавів біомедичного призначення (316L, Ti-6Al-4V, Co-28Cr-6Mo).

**5.4. Опис шляхів та способів подальшого використання результатів виконання Проєкту в суспільній практиці.**

Результати проєкту будуть використані при розробці технологічних рекомендацій для використання при виготовленні ендопротезів ортопедичного застосування методом 3D-друку та обробці контактних поверхонь задля підвищення експлуатаційної стійкості імплантів.

Анотований звіт не містить відомостей, заборонених до відкритого опублікування.

**Науковий керівник Проєкту**

Завідувач кафедри фізики, професор  
(посада)

Василь СФРЕМЕНКО  
(Власне ім'я та ПРІЗВИЩЕ)

  
(підпис)