

Корисна модель належить до сфери металургії та машинобудування й стосується виготовлення металевих виробів, що експлуатуються в умовах механічних навантажень і електрохімічної корозії, зокрема - для біомедичного застосування, таких як імпланти, інструменти тощо.

Для роботи в агресивних середовищах застосовують корозійностійкі сталі різних структурних класів, серед яких найпоширенішими є аустенітні сплави на Cr-Ni основі. Серед них виділяється сталь 03 × 17H14M3 (AISI 316L), яка завдяки мінімальному вмісту вуглецю, підвищеній концентрації нікелю та додаванню 2,5-3,1 % молібдену має поліпшену стійкість до міжкристалічної, точкової й щільної корозії, особливо у хлоридних середовищах. Завдяки поєднанню підвищених механічних властивостей, високої корозійної стійкості та біосумісності сталь 316L є матеріалом першого вибору для виготовлення хірургічних інструментів та ортопедичних імплантів [1].

Останнє десятиріччя характеризується інтенсивним розвитком адитивних технологій (АТ). АТ дозволяють суттєво зменшити витрати енергії, матеріалів та часу при виготовленні деталей складної форми, традиційне виробництво яких потребує спеціальних технологій обробки різанням та відповідного складного верстаного обладнання. До АТ відноситься так званий 3D-друк, що являє собою керований комп'ютером процес пошарового формування виробу відповідно до його 3D-моделі. Серед технологій 3D-друку металевих виробів найбільш поширеним є метод селективного лазерного плавлення (Selective Laser Melting, SLM), який у стандарті ISO/ASTM 52911-1:2019 також позначається як Laser Powder Bed Fusion (LPBF) [2]. За технологією SLM деталь формується плавленням металевих порошків під дією лазерного променя, рух якого керується комп'ютером. Сталь 316L входить до переліку сплавів, по відношенню до яких існують промислово освоєні процеси виготовлення деталей методом SLM.

Сталь біомедична (316L) має аустенітну структуру, для якої характерна висока пластичність та знижені показники міцності (твердість, межа плинності, межа міцності). Недостатня міцність обмежує сферу використання цієї сталі, особливо у випадках високих статичних або циклічних навантажень, тертя та зношування. Для збільшення міцності, зносостійкості та довговічності SLM-друковану сталь 316L піддають поверхневій пластичній деформації (ППД). ППД формує в сталі наклепаний стан, який характеризується високою щільністю дефектів кристалічної будови, подрібненням кристалітів і мікронапруженнями ґратки, що ефективно підвищує твердість та показники міцності матеріалу. Крім того, відбувається закриття (завальцовування) макродефектів (порожнин), характерних для структури SLM-друкованих сплавів, а також виникають залишкові зональні напруження стиснення, які позитивно впливають на опір втомі та тріщиностійкість виробу.

У патенті CN 116213751 (A) поверхневу пластичну деформацію SLM-друкованої сталі 316L проводять струмом металевих дробу [3]. Така обробка зміцнює поверхню, але висока енергія часток дробу призводить до перенакльопу приповерхневих шарів, в яких виникають зародкові мікротріщини, що розвиваються при навантаженні та викликають передчасне руйнування виробу. У патенті на корисну модель UA 127866 U завдання зміцнення SLM-друкованої сталі 316L реалізують застосуванням багатобойкового інструменту з бойками циліндричної форми, який обертається і деформує поверхню, знаходячись в камері принтера, під час здійснення SLM процесу [4]. Така схема ППД дуже ускладнює технологічний процес друку і має порушувати герметичність камери принтера, призводячи до потрапляння повітря в процесі друку. Це може викликати сильне забруднення надрукованої сталі газами повітря (водень, кисень, азот) із відповідним погіршенням структури та властивостей виробу.

Найближчим аналогом корисної моделі є спосіб ППД, описаний в роботі [5]. У якому для зміцнення SLM-друкованої сталі 316L застосовують технологію ультразвукової ударної модифікації поверхні (УУМП) (в оригіналі - Ultrasonic Nanocrystal Surface Modification (UNSM)). УУМП полягає в ударному зміцненні поверхні твердою кулькою, яка наносить удари у вертикальній площині із ультразвуковою частотою із заданими силою удару та амплітудою вертикального переміщення. При обробці кулька переміщується вздовж поверхні із заданою траєкторією з постійною швидкістю. Сталість параметрів під час обробки дозволяє отримувати рівномірну обробку і однакову ступінь (глибину) зміцнення. Після УУМП на поверхні виникає наноструктурований шар високої твердості, а по перетину виробу формується градієнт структури переходом від наклепаного металу до незміненої структури всередині виробу. Основними параметрами УУМП є: сила удару, амплітуда вертикального переміщення кульки та частота ударів.

У найближчого аналога УУМП застосовують до сталі 316L у SLM-надрукованому стані, тобто без застосування будь якої постобробки. Результатом УУМП є збільшення поверхневої твердості, але при цьому зменшуються показники пластичності виробу, зокрема, зразка, на якому проводять випробовування. У випадку розтягнення зміцненого зразка наклепану поверхню опирається деформації і стримує пластичну течію у центральній зоні. В результаті руйнування зразку досягається раніше, за меншого подовження, за рахунок утворення тріщин в поверхневому шарі, в той час як пластичність внутрішніх шарів залишається нереалізованою.

У випадку застосування УУМП до 3D-друкованої сталі 316L має місце зменшення глибини наклепу (порівняно із її аналогом, виготовленим за звичайною технологією прокатування). Це

пов'язано із особливостями мікроструктури 3D-друкованої сталі, обумовленими особливостями її формування. У процесі селективного лазерного плавлення лазерний промінь розплавляє порцію порошку, утворюючи мікрованну рідкого металу ("melt pool"), який кристалізується з високою швидкістю. Висока швидкість кристалізації розплаву формує у ванні характерну дрібно-чарункову стовпчасту структуру, із сегрегацією легуючих елементів по границях чарунок. Така мікроструктура забезпечує SLM-друкованій сталі 316L підвищену твердість і міцність відносно її катаного аналогу. Внаслідок цього SLM-друкована сталь 316L більшою мірою опирається деформуванню при УУМП. Це призводить до того, що пластична деформація концентрується ближче до поверхні, призводячи до утворення сильно наклепаної структури із досить різким переходом до ненаклепаних шарів в середині металу. Такий перехід викликає появу небажаних напружень розтягнення на границі зміцненого та незміцненого металу, які збільшують крихкість металу. Границі чарунок ефективно гальмують дислокації, що виникають та переміщуються при ППД; тому останні накопичуються біля границь чарунок, викликаючи концентрацію напружень та приводячи за зародження мікротріщин. При навантаженні (випробуваннях) мікротріщини розвиваються в тріщини, призводячи до раннього руйнування та обмежуючи пластичність зразків.

В основу корисної моделі поставлена задача одночасного підвищення поверхневої твердості та пластичності SLM-друкованих виробів із біомедичної сталі (316L).

Поставлена задача вирішується за рахунок технічного результату, який полягає у зміні мікроструктури сталі як у наклепаному шарі, так і всередині виробу застосуванням об'ємної термічної обробки після завершення УУМП.

Поставлена задача вирішується тим, що у способі комбінованої обробки біомедичної сталі, виготовленої за адитивною технологією селективного лазерного плавлення, який включає ультразвукову ударну модифікацію поверхні, нагрів та охолодження у воді, згідно з корисною моделлю, нагрів проводять впродовж 1 години за температури в інтервалі 850-1000 °C, значення якої вибирається із співвідношення:

$$t, ^\circ\text{C}=1000-0,1 A,$$

де A - добуток сили удару, Н та амплітуди удару, мкм.

Спосіб комбінованої обробки біомедичної сталі, виготовленої за адитивною технологією селективного лазерного плавлення, як і найближчий аналог, включає такі подібні ознаки (виконання дій):

- ультразвукову ударну модифікацію поверхні;
- нагрів;
- охолодження у воді.

У результаті зіставного аналізу способу за корисною моделлю та найближчого аналога встановлено, що спосіб за корисною моделлю, має відмітні ознаки - нові умови виконання дій (параметри режиму), а саме:

- нагрів проводять впродовж 1 години за температури в інтервалі 850-1000 °C, значення якої вибирається із співвідношення:

$$t, ^\circ\text{C}=1000-0,1 A,$$

де A - добуток сили удару (Н) та амплітуди удару (мкм). Поміж відмінними ознаками та технічним результатом є причинно-наслідковий зв'язок.

Результати досліджень показують, що після УУМП біомедичну сталь (316L) доцільно піддавати об'ємному нагріванню. Впродовж цього відбувається процес рекристалізації наклепаного металу, внаслідок чого сильно деформовані зерна замінюються на рівноважні зерна із відповідним зменшенням щільності дефектів і зниженням мікронапружень кристалічної ґратки. Ці процеси полегшують процес пластичної деформації, що в цілому викликає зниження твердості і міцності із відповідним підвищенням пластичності металу. Паралельно із рекристалізацією наклепаного (після УУМП) металу, при нагріванні відбувається рекристалізація чарункової будови SLM-друкованої сталі 316L. У процесі нагрівання відбувається руйнація границь чарунок, і вони замінюються на структуру із поліедричними зернами, що викликає зниження міцності та підвищення пластичності в основі надрукованого виробу. Таким чином, нагрів після УУМП зменшує рівень наклепу в поверхневому обробленому шарі і пом'якшує структуру сталі в цілому, що позитивно впливатиме на об'ємну пластичність SLM-друкованого виробу.

Втім, нагрів не повинен зашкодити отриманню твердої поверхні виробу, тобто він не має невілювати позитивний результат УУМП. Для цього слід регламентувати температуру нагріву. Вона має бути достатньою для початку процесу рекристалізації, коли формуються дрібні рекристалізовані зерна, але не повинна призводити до стадії збиральної рекристалізації, коли зерна починають зростати. Таким чином, температуру нагріву слід вибирати на мінімально потрібному рівні, щоб рекристалізовані зерна залишались у дрібнодисперсному стані. У цьому випадку буде задіяний зернограничний механізм зміцнення, коли у відповідності до ефекту Холла-Петча міцність сталі зростає обернено пропорційно розміру зерна. У випадку дрібного рекристалізованого зерна ефект Холла-Петча певною мірою компенсує втрату міцності, пов'язану із процесом рекристалізації, що

збереже твердість поверхні на підвищеному рівні.

Мінімально необхідна температура нагріву визначається порогом рекристалізації металу та залежить, в тому числі, від ступеня деформації металу. Зі збільшенням ступеня деформації металу (тобто кількості дефектів будови, накопиченою пружною енергією) температура початку рекристалізації знижується, тобто рекристалізація проходить легше, за меншої термічної активації. Результати досліджень, виконаних авторами заявки, показали, що мінімальна температура нагрівання SLM-друкованої сталі 316L, підданої УУМП-обробці, лежить в інтервалі 850-1000 °С. Нижчі значення температури нагріву є недостатніми для термічної активації процесу рекристалізації, і, відповідно, не відбуваються описані вище зміни мікроструктури та властивостей сталі. Якщо температура перевищує 1000 °С, процес переходить у фазу збиральної рекристалізації із зростанням зерен і різким падінням твердості і міцності наклепаного шару.

Конкретну температуру нагріву слід вибирати відносно технологічних параметрів УУМП, які визначають інтенсивність пластичної деформації. Інтенсивність деформації можна оцінити параметром "А", який у першому наближенні являє собою роботу деформації і знаходиться перемноженням сили удару Н та амплітуди удару мкм. Відповідно, оптимальну температуру нагріву, яка забезпечує мінімальне за розміром рекристалізоване зерно в наклепаному шарі, вибирають за співвідношенням $t, ^\circ\text{C} = 1000 - 0,1 \cdot A$: вона знижується в міру зростання А і навпаки. Означені границі інтервалу температури 850-1000 °С не можна переходити навіть у випадку, коли розрахунок за співвідношенням $t, ^\circ\text{C} = 1000 - 0,1 A$ дає значення температури, що лежить за межами цього інтервалу.

Тривалість витримки при нагріванні - 1 година - є достатньою для досягнення потрібного результату. За меншої тривалості рекристалізація може не досягти ступеню, необхідного для підвищення пластичності сталі. Більша тривалості може спричинити небажане зростання рекристалізованого зерна, що негативно позначиться на твердості та міцності сталі.

Приклад здійснення способу комбінованої обробки біомедичної сталі, виготовленої за адитивною технологією селективного лазерного плавлення.

Зразки біомедичної сталі (316L) були виготовлені способом селективного лазерного плавлення на 3D-принтері Alfa-150D (виробництва "Additive Laser Technology", Дніпро, Україна). Вихідним матеріалом слугував металевий порошок сталі 316L з розміром часток 15-50 мкм. Процес друку здійснювали за наступних технологічних параметрів: потужність лазера - 200 Вт, швидкість сканування - 1200 мм/с, діаметр лазерної плями - 45 мкм, товщина шару порошку - 40 мкм, відстань між центрами суміжних доріжок сканування (hatch spacing) -100 мкм. Хімічний склад надрукованих зразків становить: 0,022 % С; 1,20 % Мп; 0,70 % Si; 16,25 % Cr; 11,95 % Ni; 2,30 % Мо; 0,006 % S; 0,018 % Р, залізо - решта. Були надруковані пласкі (dog-bone) зразки для випробувань на розтягнення товщиною 4 мм, довжиною 40 мм та шириною робочої частини 5 мм. Зразки друкували у положенні лежачи відносно платформи камери.

Після виготовлення, зразки шліфували для видалення технологічної шорсткості, після чого широкую частину зразків зміцнювали на всю довжину методом ультразвукової ударної модифікації поверхні за наступних параметрів: матеріал кульки - карбід вольфраму; діаметр кульки - 2,38 мм; сила удару - 30 Н; амплітуда удару - 30 мкм; частота ударів - 20 кГц; швидкість переміщення кульки вздовж поверхні - 2000 мм/хв; відстань між центрами доріжок удару - 70 мкм.

Термічну обробку оброблених зразків проводили в електричній камерній печі при температурі, вказаної в Таблиці, із витримкою 1 год. та охолодженням у воді. Для застосованих параметрів УУМП (сила удару - 30 Н, амплітуда удару - 30 мкм) оптимальна температура нагріву, згідно з рівнянням $t, ^\circ\text{C} = 1000 - 0,1 A$, становила 910 °С.

Для порівняння, частина зразків не проходила термічну обробку, залишаючись у друкованому стані (позначені в Таблиці, як "SLM"), або в стані УУМП-обробки (позначені, як "Найближчий аналог (УУМП)").

Зразки випробовували на розтяг за ДСТУ ISO 6892-1:2019 із визначенням межі плинності ($\sigma_{0,2}$), опору міцності (σ_b), відносного подовження (δ) та відносного звуження (ψ). Твердість вимірювали на робочій поверхні зразка за методом Вікерса (згідно з ДСТУ ISO 6507-1:2007) за навантаження 1 кг. На кожний варіант обробки застосовували по три зразки; середні значення результатів випробувань представлені в Таблиці.

Таблиця

Параметри термічної обробки та механічні властивості SLM-друкованої сталі 316L.

Номер варіанту	Температура нагріву, °С	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_b , МПа	δ , %	ψ , %	Твердість, HV	PSE, ГПа×%
SLM		525	660	48	45	300	31,7
1	820	485	672	41	31	487	27,6

2	860	405	640	60	55	440	38,4
3	910	416	645	65	53	435	41,9
4	990	390	641	61	50	409	39,1
5	1050	346	610	57	50	355	34,8
Найближчий аналог (УУМП)	-	571	692	38	33	505	26,3

Як видно з Таблиці, у стані SLM-друку біомедична сталь 316L має твердість 300 HV₁₀₀₀ та відносно низьку пластичність. Проведення поверхневого зміцнення за найближчим аналогом підвищило твердість до 505 HV, тобто у 1,6 разу, та на 30-40 МПа - характеристики міцності. Втім це відбулось за рахунок різкого окрихчення сталі: показники пластичності зменшились в середньому у 1,3 разу відносно друкованого стану.

Проведення термічної обробки після УУМП забезпечило більш сприятливий баланс механічних характеристик. Із представлених у Таблиці даних випливає, що якщо температура витримки відповідала заявленим межах (варіанти №№2-4), то твердість поверхні становить 409-435 HV, тобто, на 32-40 % вище, ніж у SLM-стані. При цьому різко зросла пластичність, наприклад, відносне подовження (δ) досягло 60-65 %, що у 1,25-1,35 разу вище, ніж у вихідному друкованому стані, та у 1,6-1,7 разу вище, ніж після УУМП (найближчий аналог).

Баланс міцності і пластичності сталі характеризується показником PSE, який знаходять як добуток опору міцності (σ_b) та відносного подовження (δ). Як видно із даних Таблиці, варіанти №№ 2-4 забезпечують найвищий рівень PSE (38,4-41,9 ГПах%), що у сукупності із підвищеною твердістю вказує на оптимальний баланс механічних властивостей, досягнутий такою комплексною обробкою. У той же час, після УУМП показник PSE у 1,5 разу нижчий, що в цілому негативно характеризує комплекс властивостей, який забезпечується реалізацією найближчого аналога.

Найкращий комплекс властивостей відноситься до варіанта 3, який відповідає оптимальній температурі нагріву, розрахованій за заявленим співвідношенням (1).

За температури нагріву нижче заявленого інтервалу (варіант № 1), не відбулося необхідного пом'якшення структури, при цьому показники пластичності були нижчими за SLM-стан, а параметр PSE становив лише 27,6 ГПах%. При перевищенні верхньої заявленої межі температури (варіант № 5) відбулося надмірне зниження твердості та деяке зменшення пластичності (відносно варіантів №№ 2-4), викликане укрупненням рекристалізованого зерна (параметр PSE також знизився - до 34,8 ГПах%).

Таким чином апробація комбінованої обробки біомедичної сталі, виготовленої за адитивною технологією селективного лазерного плавлення, згідно з формулою корисної моделі, показує, що застосування контрольованого нагріву після ультразвукової ударної модифікації поверхні супроводжується покращенням комплексу механічних властивостей сталі за рахунок кращого збалансування поверхневої твердості та пластичності, що є критично важливим для екстремальних умов експлуатації 3D-друкованих виробів із біомедичної сталі 316L.

Джерела інформації:

1. Lai J.K.L., Lo K.H., Shek C.H. Stainless Steels: An Introduction and Their Recent Developments, Bentham Science Publishers. 2012. P. 168. <https://doi.org/10.2174/97816080530561120101>.
2. ISO/ASTM 52911-1:2019. Additive manufacturing Design, 2019. <https://www.iso.org/standard/72951.html>
2. Vlčková L, Jonsta P., Jonšta Z., Váňová P., Kulová T. Corrosion Fatigue of Austenitic Stainless Steels for Nuclear Power Engineering. Metals. 2016, vol. 6 (12). 319. <https://doi.org/10.3390/met6120319>.
3. Патент CN 116213751 (A). Метод обработки поверхности нержавеющей стали. C21D 1/30;C21D 6/00;C21D 7/06; 316L. 2023-06-06.
4. Патент на корисну модель UA 127866 U. Спосіб адитивного виробництва металевих виробів селективним лазерним плавленням в поєднанні із інтенсивним поверхнево-пластичним деформуванням. C21D 10/00. Опубл. 27.08.2018 р., Бюл.№ 16.
5. Bae D., Park S., Seol J.B., Lee D.J., Amanov A., Sung H., Kim J.G. Microstructural evolution and mechanical properties of laser-powder bed fusion processed 316L stainless steel with an ultrasonic-nanocrystalline surface modification, Materials Science and Engineering: A, 862 (2023) art. no. 144436. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2022.144436>.