

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ ИМ. А.А. БАЙКОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи



КАПЛАН МИХАИЛ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ СФЕРИЧЕСКИХ
ПОРОШКОВ ИЗ КОРРОЗИОННОСТОЙКОЙ СТАЛИ С
АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В
ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ**

Специальность 2.6.5 (05.16.06)
Порошковая металлургия и композиционные
материалы

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:
к.т.н.,
Севостьянов Михаил Анатольевич

Москва – 2022г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
Актуальность проблемы.....	6
Цель работы.....	7
Задачи работы	7
Научная новизна	8
Практическая ценность	9
Положения, выносимые на защиту	10
Достоверность	11
Апробация работы	11
Публикации	13
Личный вклад автора.....	13
Структура и объем диссертации.....	13
ГЛАВА 1. Обзор литературы.....	14
1.1 Обзор коррозионностойких сталей и сплавов	14
1.1.1 Коррозионностойкие металлы.....	16
1.1.2 Коррозионностойкие сплавы	17
1.1.3 Коррозионностойкие стали.....	18
1.1.4 Применение коррозионностойких сталей	20
1.1.5 Антибактериальные свойства серебра.....	24
1.2 Аддитивные технологии	28
1.2.1 Общие принципы аддитивных технологий.....	29
1.2.2 Виды аддитивных технологий.....	31
1.2.3 Аддитивные методы	32
1.2.4 Печать имплантатов из коррозионностойких сталей.....	37
1.2.5 Свойства коррозионностойкой стали изготовленной аддитивными методами ...	38
1.3 Порошки для аддитивных технологий	40
1.3.1 Методы получения сферического порошка	41
1.3.2 Свойства порошков для аддитивного производства	57
1.3.3 Получение сферических порошков коррозионностойких сталей.....	60
1.4 Выводы по литературному обзору	63
1.5 Цели и задачи работы	65

ГЛАВА 2.	Материалы и методы исследования	66
2.1	Получение сферических порошков коррозионностойких сталей	66
2.1.1	Выплавка слитков	66
2.1.2	Термическая обработка слитков и прутков.....	67
2.1.3	Прокатка слитков.....	68
2.1.4	Ротационная ковка	69
2.1.5	Волочение проволоки.....	70
2.1.6	Распыление проволоки.....	70
2.1.7	Ситовой анализ порошков	72
2.2	Исследование слитков, пластин, проволок и сферических порошков.....	72
2.2.1	Исследование микроструктуры.....	72
2.2.2	Исследование микротвердости.....	74
2.2.3	Исследование фазового состава	75
2.2.4	Исследование элементного состава	76
2.2.5	Исследование механических свойств при статических испытаниях.....	77
2.2.6	Исследование антибактериальных свойств.....	78
2.2.7	Исследование коррозионной стойкости	78
2.2.8	Исследование гранулометрического состава.....	79
2.2.9	Исследование текучести, насыпной плотности и плотности после утряски	80
2.2.10	Исследование примесного состава (O, N, C, S, H)	81
ГЛАВА 3.	Влияние добавления серебра и титана на свойства коррозионностойкой стали.....	82
3.1	Исследование свойств слитков и пластин из разработанных коррозионностойких сталей с добавлением серебра и титана	82
3.1.1	Микроструктура слитков после выплавки и гомогенизационных отжигов	82
3.1.2	Микроструктура пластин после прокатки.....	84
3.1.3	Исследование фазового состава	86
3.1.4	Исследование химического состава.....	88
3.1.5	Исследование механических свойств	90
3.1.6	Исследование коррозионной стойкости	90
3.1.7	Антибактериальные свойства	92
3.2	Исследование свойств прутка 2,4мм и проволоки 1 мм из разработанных коррозионностойких сталей с добавлением серебра и титана.....	94

3.2.1	Микроструктурные исследования.....	94
3.2.2	Исследование механических свойств	96
3.3	Исследование фазового состава.....	98
3.4	Выводы по главе 3.....	99
ГЛАВА 4.	Получение и исследование сферических порошков	101
4.1	Отработка режима получения сферического порошка методом плазменного распыления проволоки.....	101
4.2	Гранулометрический состав и морфология сферического порошка, полученного из промышленной проволоки 03X17H10M2.....	102
4.3	Исследование характеристик порошка в зависимости от фракционного состава	103
4.4	Гранулометрический состав порошков.....	104
4.5	Исследование текучести и насыпной плотности порошков	106
4.6	Исследование химического состава порошка	106
4.7	Исследование фазового состава.....	109
4.8	Исследование морфологии частиц	110
4.9	Анализ примесного состава (O, N, C, S, H) порошка и проволоки	111
4.10	Исследование микротвердости слитка, порошка и пластины	112
4.11	Получение пористых фильтров из сферического порошка и изучение проницаемости образцов.....	112
4.12	Выводы по 4 главе.....	114
	Выводы	116
	Список используемой литературы.....	118
	Наиболее важные публикации по теме диссертации.....	139
	Приложение А. Лабораторный регламент на получение опытных партий сферических порошков на экспериментальной установке для плазменного распыления проволоки.....	144

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

САПР - Системы автоматизированного проектирования

СЛП – Селективное лазерное плавление;

СЛС – Селективное лазерное спекание;

ЭЛН – Электронно-лучевая наплавка

ЛОМ - Лазерное осаждение металла

ТО – Термическая обработка

МЛУ - Множественная лекарственная устойчивость

СЭМ – Сканирующая электронная микроскопия

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы

На сегодняшний день коррозионностойкие стали заняли одно из главных мест среди важнейших материалов в мире. Их состав был многократно модифицирован и усовершенствован приобретая все новые и улучшенные свойства. Наибольшее распространение и применение получили аустенитные коррозионностойкие стали. Спектр их применения невероятно широк. Они имеют высокую коррозионную стойкость, хорошую механическую прочность и пластичность, а также гарантируют длительную и качественную эксплуатацию изделий. Они применяются во многих отраслях промышленности, таких как медицинская, пищевая, сельскохозяйственная, нефтехимическая, горнодобывающая, автомобильная, аэрокосмическая и других областях [1].

За счет своих высоких эксплуатационных свойств коррозионностойкая аустенитная сталь 03X17H10M2 давно применяется для изготовления различных медицинских изделий, таких как ортопедические протезы, зубные имплантаты, сердечно-сосудистые стенты/клапаны и других медицинских изделий [2]. Часто имплантаты из коррозионностойкой стали используются для фиксации переломов костей [3]. Данная сталь применяется для использования там, где необходима максимальная защита от коррозии, например, при изготовлении баков для коррозионных и пищевых растворов, архитектурных сооружений, контактирующих с агрессивными средами, труб для пищевой промышленности и многого другого. Однако, окружающая среда очень агрессивна для металлов и может привести к адсорбции протеина, образованию биопленки (прикрепление микроорганизмов / бактерий к поверхности материала), и коррозии или сама стать источником бактериального заражения [4]. Для устранения данного эффекта материал должен обладать антибактериальными свойствами. Для этого коррозионностойкую сталь легируют, наносят покрытие и многое другое. Недавние исследования показали, что добавление Ag в коррозионностойкие стали придает им антибактериальные свойства, без необходимости модификации поверхности [5].

Аддитивные методы производства становятся все более распространенными поскольку существует потребность в быстром прототипировании и производстве деталей, требующих конструктивных особенностей, которые не могут быть изготовлены с помощью обычного процесса прессования и спекания, обычно используемого в порошковой металлургии [6].

Аддитивное производство - это процесс, при котором деталь создается слой за слоем за счет послойного наращивания и синтеза объектов. Активное внедрение аустенитные стали получили в современной аддитивной промышленности, что подтверждает высокие интерес к их эксплуатационным свойствам в современном машиностроении [4]. В аддитивной промышленности аустенитные стали активно используются при изготовлении различных изделий, в том числе, для медицины.

Сырьем для аддитивного производства является сферический порошок или проволока. Для получения качественных изделий сферические порошки должны состоять из мелких сферических частиц определенной фракции, которые текут и образуют плотные или хорошо уплотненные слои [7]. Поэтому получение и исследование таких порошков из нового антибактериального сплава является актуальной задачей.

Настоящая диссертационная работа выполнена в рамках стипендии Президента СП-4955.2022.4, а также в рамках РФФИ №19-38-90238.

Цель работы

Разработка технологии получения сферических порошков из коррозионностойкой стали, обладающих антибактериальными свойствами, для применения в порошковой металлургии и аддитивных методах.

Задачи работы

В соответствии с целью работы были поставлены следующие **задачи**:

1. Анализ современных научных исследований в области коррозионностойких сталей для определения выбора модифицирующих компонентов, обеспечивающих антибактериальные свойства.
2. Модификация промышленной аустенитной стали 03X17H10M2 путем введения серебра и титана для формирования антибактериальных свойств.
3. Изучение структуры, химических, механических и антибактериальных свойств, разработанных антибактериальных коррозионностойких сталей различных составов.
4. Получение проволоки методом прокатки выплавленных слитков, ротационнойковки и волочения из разработанных составов. Исследование структуры и механических свойств получаемых проволок.

5. Оценка влияния параметров плазменного распыления промышленной проволоки 03X17H10M2 на размер получаемых частиц порошков для последующего применения в аддитивных методах и порошковой металлургии и разработка лабораторного регламента получения сферических порошков.

6. Получение сферических порошков разработанных антибактериальных сталей методом плазменного распыления проволоки. Изучение структуры, микротвердости, гранулометрического состава, текучести и насыпной плотности сферического порошка.

7. Создание изделий из сферических порошков для изучения их эксплуатационных свойств и последующей оценки перспективы применения в медицине, сельском хозяйстве и пищевой промышленности.

Научная новизна

1. Разработаны антибактериальные стали, с равномерным распределением химических элементов, за счет добавления серебра (0,2% мас. Ag / 0,5 мас. % Ag), а также серебра и титана (0,2 мас. % Ag и 0,5 мас. % Ti) в коррозионностойкую сталь 03X17H10M2. Показано приобретение антибактериальной активности против бактерий рода *Clavibacter* и *Pseudomonas marginalis*.

2. Изучено влияние гомогенизационных отжигов слитков сталей с добавлением серебра (0,2 мас. % Ag / 0,5 мас. % Ag), а также серебра и титана (0,2 мас. % Ag и 0,5 мас. % Ti) на структуру. Определено, что для получения бездефектных слитков с равномерным распределением химических элементов требуется не менее 3-ех переплавов в аргонодуговой печи и дальнейшая термическая обработка при температуре 1050°C в течение 9-и часов. Показано, что после выплавки и гомогенизационного отжига слитки имеют аустенитную структуру.

3. Изучено влияние добавления серебра (0,2 мас. % Ag / 0,5 мас. % Ag), а также серебра и титана (0,2 мас. % Ag и 0,5 мас. % Ti) и параметров пластической деформации (температура и время предварительного и промежуточных отжигов) на структуру и механические свойства образцов в виде пластин и проволоки. Установлено, что прокатку слитков до пластины после выплавки и гомогенизационного отжига следует проводить при подогреве до 1100°C. Время нагрева заготовок перед первичной деформацией составляет 25 минут, промежуточный нагрев заготовок после каждого прохода проводится в течение 5 минут. Для получения проволоки прокатка слитка так же осуществляется при подогреве до температуры

1100°C до получения сечения 10x10 мм². Ротационная ковка проводится при подогреве до 700°C при смене бойков с диаметра 12,5 до 2,45 мм. Волочение проводится без подогрева в холодную с последовательной сменой фильер с диаметра 2,2 до 1 мм, скорость волочения составляла 2-5 м/мин. Показано, что пластины толщиной $1 \pm 0,1$ мм из слитков после горячей прокатки имеют ярко выраженную мелкозернистую аустенитную структуру и высокие механические свойства (пластичность более 44%, прочность более 693МПа, твердость более 247 НV). Исследование влияния термических обработок на структуру и механические свойства проволоки из полученных сплавов показало, что с увеличением температуры увеличивается пластичность.

4. Получена зависимость выхода годной фракции (менее 160 мкм) от режимов плазменного распыления. С увеличением мощности электрической дуги и расхода газа выход годной фракции увеличивается и достигает 75%. Определен основной режим получения сферического порошка методом плазменного распыления проволоки: мощность 4кВт при расходе газа 200л/мин. Выявлена зависимость фракционного состава полученного порошка на его текучесть, насыпную плотность и плотность после утряски. Текучесть возрастает при уменьшении фракционного состава.

5. Впервые получены сферические порошки модифицированной коррозионно-стойкой стали 03X17H10M2 с добавлением серебра методом плазменного распыления проволочных материалов. Добавление 0,2% мас. Ag и 0,5 мас. % Ag, не влияет на гранулометрический состав, морфологию, текучесть и насыпную плотность получаемого порошка. Полученные сферические порошки сохраняют равномерное распределение серебра, что сохраняет антибактериальные свойства.

Практическая ценность

1. Разработана технология получения пластин, проволок и сферических порошков из коррозионностойких сталей с антибактериальными свойствами за счет добавления серебра (0,2 мас. % Ag / 0,5 мас. % Ag), а также серебра и титана (0,2 мас. % Ag и 0,5 мас. % Ti) для применения в медицине, сельском хозяйстве и пищевой промышленности. Изучены стадии (аргонодуговая плавка, прокатка, ротационная ковка, волочение, промежуточные термические обработки, плазменная атомизация) и технологические параметры (длительность, температура подогрева термической обработки, степень деформации, последовательность диаметров фильер и т.д.) формирования сферических частиц порошка.

2. Разработана технология получения сферического порошка с выходом фракции (менее 160 мкм) более 70% из модифицированной коррозионностойкой стали 03X17H10M2 пригодной для получения изделий в медицине, сельском хозяйстве и пищевой промышленности методами аддитивного производства и порошковой металлургии. Для получения опытных партий порошков для аддитивной промышленности разработана конструкция установки плазменного распыления проволоки, защищенная патентом № 2749403 РФ: «Устройство для получения металлического порошка».

3. Показана возможность применения сферических порошков фракции (160-250 мкм) для изготовления фильтров для применения в медицине, сельском хозяйстве и пищевой промышленности.

4. Впервые получен сферический порошок антибактериальных сталей с содержанием серебра (0,2 мас. % Ag / 0,5 мас. % Ag), а также серебра и титана (0,2 мас. % Ag и 0,5 мас. % Ti). Определена их применимость в аддитивной промышленности и порошковой металлургии. Для послойного сплавления применяются порошки с фракцией менее 60 мкм, для послойной наплавки - менее 160 мкм. Порошки более 160 мкм применяют для спекания и/или горячего прессования.

5. Полученные результаты работы будут применяться в специализированных организациях: ООО «Пуцинотех», АО «Корпорация «МИТ».

Положения, выносимые на защиту

1. Новые составы сталей с добавлением серебра (0,2 мас. % Ag / 0,5 мас. % Ag), а также серебра и титана (0,2 мас. % Ag и 0,5 мас. % Ti).

2. Результаты изучения влияния добавления серебра на антибактериальную активность разработанных сталей. Добавление серебра придает антибактериальные свойства

3. Закономерности влияния режимов термической обработки на структуру и механические свойства проволок и пластин из разработанных антибактериальных сталей. С увеличением температуры увеличивается пластичность, а закалка и нормализация одинаково влияют на технологические свойства.

4. Влияние химического состава на структуру, механические и химические свойства образцов в виде пластин, проволок и сферических порошков. Добавление в состав небольшого количества серебра не влияет на свойства стали, однако придает ей антибактериальную активность.

5. Режим получения сферического порошка методом плазменного распыления проволоки с выходом годной фракции менее 160 мкм более 70% (мощность 4кВт при расходе газа 200л/мин).

6. Исследование влияния добавленных химических элементов на гранулометрический состав, морфологию, текучесть и насыпную плотность полученного сферического порошка.

7. Результаты эксплуатационных свойств полученных полуфабрикатов и изделий из них. Проницаемость спеченных образцов получилась равной 25,1 Дарси.

Достоверность

Достоверность научных положений, результатов и выводов подтверждается повторяемостью экспериментальных результатов, применением современных методов исследования описания структуры и свойств материалов, систематическим характером проведенных исследований в рамках академических научных школ, а также согласованностью полученных результатов с литературными данными.

Апробация работы

Результаты исследований были представлены и обсуждены на конференциях и семинарах. Было принято участие в:

[1] XV Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» по теме «Исследование структуры сферического порошка коррозионностойкой стали 316L для аддитивного производства».

[2] Четвертом междисциплинарном научном форуме с международным участием "Новые материалы и перспективные технологии" по темам «Содержание примесей в образцах сферических порошков коррозионностойких сталей»

[3] XXX Международной инновационно-ориентированной конференции молодых ученых и студентов (МИКМУС - 2018) по теме «Фракционный анализ сферических порошков коррозионностойких сталей 316L и 17-4PH».

[4] VII научной молодежной школы-конференции «Химия, физика, биология: пути интеграции» (Россия, Москва, ИХФ РАН, 17-19 апреля 2019 года) по теме «Исследование

сферических порошков коррозионностойких сталей на неметаллические включения».

[5] XVI Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», Москва. 1-4 октября 2019 г. по теме «Исследование структуры сферических порошков коррозионностойких сталей 316L и 17-4PH»

[6] Пятом междисциплинарном научном форуме с международным участием "Новые материалы и перспективные технологии". Москва. 30 октября - 1 ноября 2019 г. по теме «Свойства сферических порошков коррозионностойких сталей»

[7] Научно-практической конференции с международным участием и элементами школы молодых ученых "Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР" (Екатеринбург, Институт металлургии УрО РАН, 06–09 октября 2020 года) с докладом «Морфология сферического порошка коррозионностойкой стали 12Х18Н10Т, полученного методом электродугового распыления металлической проволоки»

[8] XVII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Россия, Москва, ИМЕТ РАН, 10-13 ноября 2020 года) с докладом «Механические свойства нержавеющей стали с добавлением серебра и титана».

[9] Международном молодежном научном форуме «ЛОМОНОСОВ-2020» с докладом «Гранулометрический состав сферического порошка коррозионностойкой стали 12Х18Н10Т, полученного методом электродугового распыления металлической проволоки»

[10] Шестом междисциплинарном научном форуме с международным участием "Новые материалы и перспективные технологии" (Москва. 23 - 27 ноября 2020 г.) с докладом «Морфология и примесный состав сферического порошка коррозионностойкой стали 12Х18Н10Т, полученного методом электродугового распыления металлической проволоки»

[11] Международном молодежном научном форуме «ЛОМОНОСОВ-2021» с докладом «Структура и механические свойства нержавеющей стали легированной серебром»

[12] Третьей международной научно-технической конференции «ПАВЛОВСКИЕ ЧТЕНИЯ» (Москва, 27-28 мая 2021 г.) с докладом «Исследование прокатанных пластин нержавеющей стали на структуру и механические свойства»

[13] Четвертом международном молодежном научно-практическом форуме «Нефтяная столица» (Россия, Ханты-Мансийск, 24-25 марта 2021 г.) с докладом «Получение изотропной пластины коррозионностойкой стали легированной серебром»

[14] XVIII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Россия, Москва, ИМЕТ РАН, 30.11-3.12 2021 г.) по теме «Влияние термической обработки на механические свойства коррозионностойкой стали с добавлением 0,5% серебра».

Публикации

По результатам данных проведенных исследований опубликовано 28 работ, в том числе: 7 статей в журналах, индексируемых в базах Scopus / Web of Science, 3 статьи в российских журналах, включенных в перечень ВАК и 1 патент на изобретение. Общий объем работ по теме диссертации составляет 8,125 печатных листов. Содержание диссертации отражено в опубликованных работах.

Настоящая диссертационная работа выполнена в рамках стипендии Президента СП-4955.2022.4, а также в рамках РФФИ №19-38-90238

Личный вклад автора

Автор принимал участие в постановке задач, проведении экспериментов и анализе результатов. Экспериментальные данные получены лично автором либо с его непосредственным участием. Автором написаны и опубликованы статьи в индексируемых журналах, а также принято участие во многих конференциях.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав, общих выводов, списка литературы и списка наиболее значимых публикаций. Работа изложена на 151 странице, содержит 71 рисунок, 24 таблицы и 1 приложение. Список литературы включает 217 источник.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Литературный обзор посвящен коррозионностойким сталям, применяемым по сей день в самых разных областях, включая медицинскую, пищевую, сельскохозяйственную, авиационную, автомобильную промышленность благодаря их высокой прочности, пластичности, коррозионной стойкости. Коррозионную стойкость обеспечивает богатый хромом оксидный слой, зарождающийся на поверхности, для обеспечения устойчивости материалов к коррозии. Одной из самых популярных коррозионностойких сталей является 03X17H10M2, которая до сих пор остается наиболее экономичным выбором среди материалов для имплантатов, что обусловлено её сравнительно низкой стоимостью, доступностью, простотой изготовления и коррозионной стойкостью. В обзоре приведены варианты улучшения биосовместимости и коррозионной стойкости сталей для применения в промышленности благодаря модификации поверхности или непосредственного введения активных элементов.

Также рассматриваются аддитивные методы, которые позволяют изготавливать геометрически сложные металлические детали, в которых нет производственных ограничений, присутствующих в классическом производстве. Приведены свойства коррозионностойких сталей, изготовленных аддитивными методами.

Большая часть обзора посвящена получению сферического порошка, так как от способа получения металлических сферических порошков для аддитивных технологий будут зависеть свойства изготавливаемых изделий. Сферические порошки для аддитивного производства должны обладать рядом свойств, такими как высокая текучесть, насыпная плотность, однородность химического и гранулометрического состава. В обзоре указано влияние каждого свойства на дальнейший процесс изготовления деталей. Рассмотрены способы получения сферических порошков, которые условно разделяют на два подхода: диспергирование расплава и сфероидизация порошка нерегулярной формы.

1.1 Обзор коррозионностойких сталей и сплавов

Коррозия и коррозионный износ металлических элементов встречаются повсеместно и являются наиболее распространенными проблемами деталей, изделий и механизмов в промышленности [8]. Они стоят индустриальной экономики сотни миллиардов долларов каж-

дый год. Ущерб от коррозии в США составляет 4% от валового внутреннего продукта (ВВП). Коррозия и коррозионный износ приводят к дальнейшему снижению производительности и сокращению срока службы детали, компонента или его части [9]. Коррозия представляет собой самопроизвольную деградацию материала в результате химического, электрохимического или физико-химического взаимодействия с окружающей средой.

Степень коррозии определяется химической кинетикой, которая может сильно зависеть от температуры. Образование Fe_2O_3 или ржавчины на поверхности связано с окислением железа и является распространенным примером электрохимической коррозии. Коррозия также может происходить в материалах, отличных от металлов, таких как керамика и полимеры. Защита от коррозии достигается образованием защитной пленки на поверхности металла [8].

Коррозия классифицируется на сухую, влажную и коррозию с повышенными напряжениями [10]. Сухая коррозия - это химический процесс, который включает взаимодействие газовой среды с твердой поверхностью, например, окисление на воздухе. Газообразные сульфиды и галогениды также могут оказывать сильное коррозионное воздействие на металлическую поверхность. Влажная коррозия включает воздействие на поверхность жидкостей, которые могут функционировать как электролиты. Ионный перенос заряда в электрохимическом окислительно-восстановительном процессе происходит при гальванической коррозии, которая включает водную среду с растворенными солями. Если осадок не образуется, то коррозия может продолжаться до тех пор, пока не будет уничтожена вся деталь или ее компонент [10].

Коррозия при повышенном напряжении характеризуется коррозией, сконцентрированной локально, чтобы образовать яму или трещину. Она происходит на открытых поверхностях, поскольку является процессом, контролируемым диффузией. Пассивирование и конверсия хрома могут повысить коррозионную стойкость поверхности. Прикладываемое напряжение или усталостные нагрузки могут усиливать локальную коррозию. Коррозионное растрескивание происходит, когда поверхность одновременно подвергается воздействию коррозионной среды и приложению нагрузки. Межкристаллитные области чрезвычайно восприимчивы к этому типу коррозии. Для уменьшения влияния вышеуказанных типов коррозии можно использовать коррозионностойкие стали и сплавы, а также различные поверхностные обработки, такие как анодирование, азотирование, гальванизация, нанесение коррозионностойких тонкопленочных покрытий, реактивных покрытий, катодная защита [10].

Коррозионностойкие материалы представляют собой сплавы, состоящие из материалов, таких как: хром, никель, железо, титан, молибден, кобальт. В сочетании, эти металлы могут повысить устойчивость к коррозии больше чем другие компоненты. Сплавы с сочетанием этих элементов обеспечивают надежную защиту от коррозии и ликвидируют необходимость в дорогостоящем обслуживании и ремонте [10].

Коррозионностойкие сплавы широко используются в различных отраслях. Эти сплавы обеспечивают надежную работу в сферах здравоохранения и энергетики, в фармацевтической, газовой, нефтяной промышленности и др. Например, сплавы, в состав которых входит 9% молибдена, могут справиться с тяжелыми условиями, такими как наличие свободной серы [11].

1.1.1 Коррозионностойкие металлы

Некоторые металлы более устойчивы к коррозии, чем другие, либо из-за фундаментальной природы электрохимических процессов, либо из-за деталей того, как образуются продукты реакции. Коррозионная стойкость также может быть увеличена путем легирования металла другим металлом, который образует пассивирующий слой.

Различают две группы коррозионностойких металлов: непассивирующиеся и пассивирующиеся металлы.

Непассивирующиеся металлы с высоким электродным потенциалом (золото (Au), платина (Pt), серебро (Ag), медь (Cu), а также олово (Sn) и свинец (Pb).

Золото, платина и серебро обладают высокой коррозионной стойкостью, но очень дороги в использовании и могут окисляться в концентрированных окисляющих кислотах. Во влажной атмосфере, органических кислотах и морской воде часто применяют медь, олово и свинец.

Пассивирующиеся металлы, образующие на поверхности плотные защитные пленки оксидов (Титан (Ti), Алюминий (Al), Хром (Cr)).

Пленка оксидов защищает металлы во многих средах, но она может исчезнуть при малом содержании кислорода и большого содержания ионов хлора (морская вода).

Титан, в отличие от остальных металлов, сохраняет пассивное состояние во многих средах, обладая высокой коррозионной стойкостью, уступая только золоту и платине [12].

1.1.2 Коррозионностойкие сплавы

Сплавы титана все чаще применяются в различных областях промышленности за счет своих превосходных свойств. Титан обладает высоким показателем прочности, является достаточно лёгким материалом, а также он обладает высокой коррозионной стойкостью. Титановый сплав может образовывать защитную оксидную пленку при различных условиях окружающей среды, как при низких, так и при повышенных температурах. Один из популярных сплавов Ti-6Al-4V. Он устойчив к питтинговой и щелевой коррозии, в морских и химических средах, но восприимчив в промышленных условиях (при дополнительных обработках поверхности). В морской и химической среде сплав не подвержен коррозии даже при температуре 50°C. Однако в промышленных условиях точечная и щелевая коррозия наблюдается как при низких, так и при высоких температурах, а режим деградации обусловлен точечной коррозией. Поэтому механизм деградации варьируется от одной среды к другой. Титановый сплав Ti-6Al-4V рекомендуемый для изготовления деталей, предназначенных для использования в морских средах с минимальной обработкой поверхности [13]. Этот сплав также рекомендуется использовать для изготовления компонентов, предназначенных для использования в химических средах с соответствующими защитными мерами. В литературе показано, что подходящая обработка увеличивает срок службы титанового сплава что, в свою очередь, способствует повышению эффективности. Один из способов включает в себя применение холодной обработки, а затем термической обработке при температуре 300°C, тем самым образуется слой с отличной коррозионной стойкостью [13].

Высокой коррозионной стойкостью в условиях равномерной атмосферной и морской коррозии обладают сплавы меди с электроотрицательными металлами [12]. Одними из таких сплавов являются алюминиевые бронзы имеющие более высокую прочность и коррозионную стойкость по сравнению с другими бронзовыми сплавами. Эти сплавы чаще всего используются в применениях, где их устойчивость к коррозии делает их предпочтительнее в отличии от других технических материалов (например, из коррозионностойкой стали). Сплав используют для изготовления втулок, подшипников скольжения, компонентов шасси летательных аппаратов, компонентов двигателя (особенно для морских судов), подводных креплений, штампов, пресс-форм, седла клапанов и судовых гребных винтов.

Алюминиевые бронзы имеют золотой цвет. Эти сплавы обладают высокой коррозионной стойкостью и стойкостью к окислению даже при температурах около 1000°C и имеют низкую реакционную способность с сернистыми соединениями и другими выхлопными про-

дуктами горения и химическими реформаторами. Они также устойчивы к коррозии в соленой воде. Коррозионная стойкость обусловлена алюминиевым компонентом сплава, который реагирует с атмосферным или системным кислородом образуя тонкий износостойкий поверхностный слой оксида алюминия (Al_2O_3) и выступает в качестве барьера от коррозионной среды. В дополнение к высокой износостойкости и коррозионной стойкости алюминиевые бронзы проявляют биостатические свойства, т. е. медный компонент сплава предотвращает колонизацию морскими организмами, включая водоросли, лишайники, ракушки, мидии и поэтому может быть предпочтительнее, чем коррозионностойкая сталь или другие сплавы, где такая колонизация нежелательна. Алюминиевые бронзы пользуются наибольшим спросом в отраслях и областях, связанных с морской водой, водоснабжением, нефтяной и нефтехимической промышленностью, специализированных антикоррозионных применениях, такие как химические реакторы, некоторые структурные модификации зданий, детали двигателя [14].

1.1.3 Коррозионностойкие стали

Железо редко используется в чистом виде. В него добавляются легирующие элементы для повышения тех или иных свойств. Основным легирующим элементом коррозионностойкой стали является хром с содержанием не менее 13%. Он образует пассивирующую защитную пленку на поверхности металла [12].

Насчитывается более 150 различных коррозионностойких сталей с уникальной комбинацией легирующих элементов. Эти легирующие добавки улучшают коррозионную стойкость в различных средах и определяют уровень прочности, пластичности, обрабатываемости и других характеристик [15].

Углерод всегда присутствует в коррозионностойкой стали. Количество углерода, содержащееся в коррозионностойких сталях, держится на низком уровне во всех классах кроме мартенситного. В мартенситном классе уровень углерода увеличивают для получения высокой прочности и твердость. Однако углерод может снизить сопротивление к коррозии. Он, в сочетании с хромом, может образовать карбиды хрома, которые пагубно влияют на способность образования “пассивного” слоя. Если в локализованных областях концентрация хрома снижается до уровня ниже 13%, то в этом месте пассивная пленка не образуется.

Хром, содержащийся в коррозионностойкой стали в достаточно больших количествах, способствует формированию поверхностной оксидной пленки Cr_2O_3 . Именно она и защищает металл от коррозии. Если в составе содержится более 13% хрома, то поверхностная пленка

ка образуется мгновенно, что предотвращает дальнейшее распространение кислорода и предотвращает окисление железа. Чем выше уровень хрома, тем выше защита от коррозии.

Никель является важным элементом. Присутствие никеля говорит о формировании аустенитной структуры, обеспечивающий высокую технологичность стали, в частности, повышение пластичности и снижение склонности к росту зерна. Никель не влияет на развитие “пассивного” слоя на поверхности. Он приводит к значительному улучшению стойкости к кислотам, в частности к серной кислоте.

Добавление молибдена в Cr-Fe-Ni матрицу добавляет сопротивление к точечной коррозии и стойкости к щелевой коррозии (особенно в Cr-Fe, ферритные марки). Это помогает противостоять губительному влиянию хлоридов. К примеру, в средах с повышенной агрессивностью сталь 03X16H15M3 с 2-3% Mo является более предпочтительной по сравнению с 03X18H11. Чем выше содержание молибдена, тем лучше сопротивление к воздействию хлоридов.

Как правило, марганец добавляется в коррозионностойкую сталь для предотвращения образования сульфида железа, которое может вызвать растрескивание. Также марганец повышает растворимость азота, позволяя вводить его в сталь в весьма больших количествах.

Небольшие количества кремния и меди обычно добавляются к аустенитной коррозионностойкой стали, содержащей молибден для повышения коррозионной стойкости в серной кислоте. Кремний также повышает стойкость к окислению и является стабилизатором. В аустенитной коррозионностойкой стали высокое содержание кремния улучшает стойкость к окислению, а также предотвращает науглероживание при повышенных температурах.

В аустенитной и дуплексной коррозионностойкой стали азот увеличивает сопротивление к точечной и межкристаллической коррозии. Азот характеризуется повышенной аустенитообразующей и упрочняющей способностью, эффективно заменяет никель, молибден и другие дорогостоящие материалы. Использование азота в качестве легирующего элемента обусловлено повышением прочности стали с сохранением пластичности и ударной вязкости, способностью снизить магнитную проницаемость, увеличить коррозионную, эрозионную, кавитационную стойкость [16][17]. При равном содержании в сталях азота и углерода обеспечивается повышенный предел текучести и высокая технологическая пластичность [18]. На данный момент широко применяется сталь повышенной прочности 08X18Г12Н5АБ для шестерен осей, винтов, крепежей, гребных валов.

Добавление ниобия предотвращает межкристаллическую коррозию, особенно в зонах воздействия тепла после сварки. Ниобий помогает предотвратить формирование карбидов

хрома, которые могут отнять у микроструктуры необходимое количество хрома для пассивации. В ферритной коррозионностойкой стали добавление ниобия приведет к повышению теплового сопротивления усталости.

Титан является главным элементом, используемым для стабилизации, коррозионно-стойкой стали. Титан реагирует с углеродом в виде карбидов титана и препятствует образованию карбидов хрома, что может повлиять на формирование “пассивного” слоя. При его введении в сталь повышается стойкость сталей против локальных видов коррозии.

Сера, как правило, используется для улучшения обрабатываемости, однако снижает сопротивление питтинговой коррозии [15].

В зависимости от структуры, образующейся в результате высокотемпературного нагрева и охлаждения на воздухе, стали делят на классы: мартенситный, мартенситно-ферритный, ферритный, аустенитно-ферритный, аустенитный и аустенитно-мартенситный (рис. 1.1.3.1).

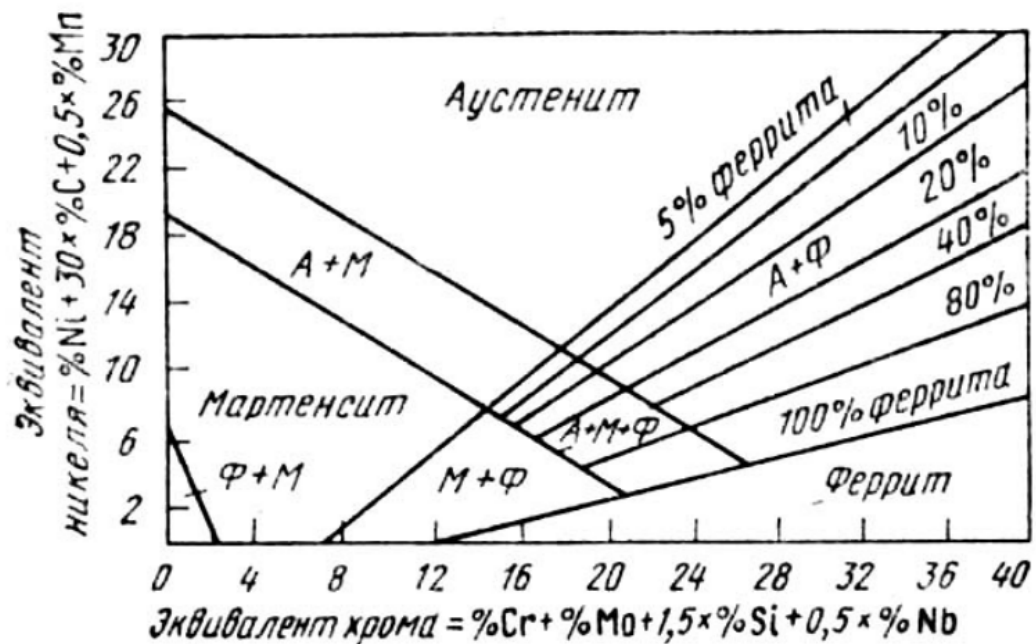


Рисунок 1.1.3.1 - Зависимость структуры коррозионностойких сталей от их химического состава [12]

1.1.4 Применение коррозионностойких сталей

Материалы из коррозионностойкой стали используются в сельском хозяйстве, пищевой промышленности, а также для медицинских целей благодаря их высокой прочности,

пластичности, коррозионной стойкости и низкой стоимости. Коррозионную стойкость обеспечивает богатый хромом состав, который приводит к пассивному состоянию поверхности за счет оксидного слоя, состоящего из оксида хрома, который и обеспечивает им химическую стойкость для обеспечения устойчивости материалов к коррозии [19].

Использование коррозионностойких сталей в качестве костных имплантатов в 1920-е годы расширило клиническое применение металлических материалов [20][21]. Коррозионно-стойкие стали используются как постоянные (искусственные суставы), так и временные имплантаты (пластины, медуллярные гвозди, винты, штифты, швы, стальные нити и сети, используемые при фиксации переломов) [2]. Самой популярной маркой коррозионностойкой стали для ортопедических протезов, зубных имплантатов, сердечно-сосудистых стентов/клапанов и других медицинских изделий является 316L. Часто имплантаты из коррозионностойкой стали используются для фиксации переломов костей. В этом случае пластина крепится к кости винтами с целью обеспечения механической стабильности и облегчения заживления после перелома [3].

Сталь 316L применяется для использования там, где необходима максимальная защита от коррозии, например, при изготовлении баков для коррозионных и пищевых растворов, архитектурных сооружений, контактирующих с агрессивными средами, труб для пищевой промышленности и многого другого [4].

В состав низкоуглеродистой коррозионностойкой стали 316L входит молибден (2-3%), хром (15-18%), небольшое содержание углерода (меньше 0.03%), который увеличивает стойкость к точечной и межкристаллитной коррозии [2]. Кроме того, 316L известна своей пластичностью, закаливаемостью и хорошим сопротивлением усталости [22]. По сравнению с двумя широко используемыми материалами (Титаном (Ti) и кобальт-хром-молибденовым сплавом (CoCrMo)), коррозионностойкая сталь имеет низкую стоимость [4], а её спрос также по-прежнему высок в развивающихся странах [23][24]. Коррозионностойкая сталь является наиболее экономичным выбором материала для ортопедических имплантатов, что обусловлено её сравнительно низкой стоимостью, доступностью, простотой изготовления и приемлемой коррозионной стойкостью [25].

Биологическая окружающая среда в человеческом теле очень агрессивна для металлов и может вести к адсорбции протеина, образованию биопленки (прикрепление микроорганизмов / бактерий к поверхности материала), и коррозии. Несмотря на широкое применение коррозионностойких сталей в качестве биоматериала и их общую хорошую биосовместимость [4], они не обладают биофункциональными свойствами, такими как совместимость с

кровью, остеокондуктивностью и биоактивностью [26]. Для придания материалу дополнительных свойств и повышения биосовместимости выполняют модификацию поверхности коррозионностойкой стали. Немодифицированная поверхность коррозионностойкой стали является гидрофобной (с высоким углом контакта $86,32 \pm 4,5^\circ$, как сообщается в работе [27]), а гидрофобные поверхности, как правило, притягивают адсорбция белков. Более ранние исследования показали склонность коррозионностойкой стали к образованию биопленки и адсорбции белка [28]. Считается, что адсорбция органических молекул, таких как белки, на поверхности приводит к образованию биопленки, которая в свою очередь может привести к коррозии или сама стать источником бактериального заражения [29]. Кроме того, может потребоваться дополнительная биоактивность (высвобождение лекарств или захват конкретных клеток). Для этого коррозионностойкая сталь должна быть покрыта поверхностным слоем с активным соединением (например, лекарственным средством или антителом). Для того чтобы придать вышеуказанные желаемые свойства без ущерба для важных объемных характеристик [30], поверхность коррозионностойкой стали модифицируется с помощью различных покрытий, методов биофункционализации, а также применяют дополнительное легирование.

В статье [31] приведен обзор по улучшению биосовместимости коррозионностойких сталей для применения в медицине. Увеличение коррозионной стойкости достигается благодаря напылению гидроксиапатита и других керамических покрытий, а увеличение биосовместимости с помощью нанесения полимеров с лекарственными веществами. Также наносили слои Cu и Ti для усиления бактерицидного эффекта. К примеру, поверхностно модифицированные стенты из коррозионностойкой стали являются коммерчески доступными и используются для борьбы с рестенозом. Большое количество проводимых исследований направлено на преодоление присущих коррозионностойким сталям недостатков (как чужеродному материалу) с помощью методов модификации поверхности. Сравнение этих методов, приведенных в литературе, показало, что методы поверхностной обработки могут приводить к улучшению эксплуатационных характеристик коррозионностойких сталей при одновременном изменении нескольких характеристик поверхности, что важно для биомедицинских применений. Последние тенденции в модификации поверхности коррозионностойких сталей включают в себя все больше примеров нанесения биологически активных поверхностей для разработки костной ткани [21] или улучшения антибактериальных свойств имплантата [28]. Еще одной развивающейся областью является разработка гибридных покрытий, которые обеспечивают преимущества как органических, так и неорганических мате-

риалов на поверхности. Различные плазменные методы становятся все более популярными как для подготовки поверхности к дальнейшей модификации, так и для непосредственного введения активных соединений. Использование покрытия из серебра для подавления популяции бактерий и обеззараживания среды возможно не только на поверхности имплантата в теле человека, но также для защиты медицинских инструментов и помещений. Так, коррозионностойкая сталь, гальванически покрытая сплавом меди и серебра, показала хороший результат, предотвратив распространение бактерий по своей поверхности и спровоцировав гибель микроорганизмов в растворе [32]. Помимо этого, добавление серебра в состав коррозионностойкой стали, либо покрытие ее тонким слоем проводятся для улучшения стойкости к коррозии и повышения электропроводности получаемого сплава [33].

Недавние исследования показали, что добавление Cu и Ag в коррозионностойкие стали может придать им антибактериальные свойства [5][34][35][36]. Особенно впечатляет эффективность Ag по сравнению с Cu и Ni [5]. Благоприятное воздействие Cu-содержащих коррозионностойких сталей может быть дополнительно усилено при добавлении азота [37]. Было установлено, что антибактериальная способность этих легирующих элементов изменяется в зависимости от способа их добавления к сталям и что легирование коррозионностойких сталей Ag лучше, чем использование его в качестве покрытия [5]. Кроме легирования, было показано, что наноструктурирование также снижает адгезию биопленок [38]. В исследовании [39] показали, что наноструктурированный поверхностный слой, полученный в стали 304 путем пескоструйной обработки и термического окисления, может эффективно снижать прилипание бактериальной биопленки.

В исследовании [40] в коррозионностойкую сталь 304 добавляли 0,1, 0,2 и 0,3 мас. % Ag, и выплавляли в индукционной печи в среде азота для определения влияния серебра на противомикробную и противобактериологическую активность. Результаты показали, что содержание 0,3 мас. % Ag придает сплаву практически 100% противомикробную и противобактериологическую активность. Аналогичное исследование было проведено со сталью 316 с добавлением 0,03 и 0,09 мас. % Ag, которое также показало увеличение противомикробной и противобактериологической активности с увеличением содержания Ag [41].

В исследованиях [42][43][44] было изучено влияние добавления 0,2 мас. % Ag в коррозионностойкую сталь. Показано, что антибактериальные свойства материала составили 99,5-100%. Данные исследования показывают целесообразность добавления небольшого количества серебра в качестве легирующего элемента в коррозионностойкую сталь для применения в сельском хозяйстве, пищевой промышленности и медицине.

1.1.5 Антибактериальные свойства серебра

Медицина в данный момент все больше сталкивается с проблемой увеличения числа патогенов с множественной лекарственной устойчивостью (МЛУ). Они показывают устойчивость к лекарствам и антибиотикам, которая является недавно приобретенным способом выживания размножения в среде, созданной человеком. МЛУ инфекции приводят к значительному увеличению смертности, заболеваемости и сложности лечения. Поэтому разработка нового метода борьбы с МЛУ-бактериями в последнее время получила столько внимания.

Серебро в виде чистого металла либо компонента различных соединений уже давно применяется как антибактериальное средство, от античной Европы и феодальной Японии до двадцатого века, когда серебро получило нормативное одобрение как антибактериальный противомикробный агент [45]. При этом падение эффективности металла в исполнении этой роли не отмечалось, хотя появление антибиотиков убрало его из поля зрения. Однако их эффективность находится под вопросом из-за появления микроорганизмов с высокой толерантностью к антибиотикам. Поэтому многие современные исследования посвящены бактерицидному потенциалу наночастиц серебра против бактерий МЛУ.

Наночастицы серебра размером менее 100 нм содержат около 10 000-15 000 атомов серебра. Они получают путем превращения металлического серебра в ультрадисперсные частицы с помощью многочисленных методов, от электрохимического восстановления до криохимического синтеза.

Наночастицы серебра обладают следующими важными биологическими свойствами: они являются эффективными бактерицидными агентами, действующими против широкого спектра бактерий, включая штаммы, устойчивые к антибиотикам [46], серебро это быстродействующий фунгицид против распространенных грибов, включая *Aspergillus*, *Candida* и *Saccharomyces*. Наночастицы серебра диаметра 5–20 нм могут ингибировать репликацию вируса ВИЧ-1 [47]. Они могут не только изменять выражение протеиназ, которые играют важную роль в процессах воспаления и восстановления, но также подавлять фактор некроза опухоли (TNF), интерлейкин IL-12 и IL 1b и индуцируют апоптоз воспалительных клеток [48]. Более того, наночастицы серебра также ответственны за модуляцию цитокинов при заживлении ран [49] и ингибирование образования биопленки.

Бактерицидная способность наночастиц серебра была исследована на многих бактериях. И они оказались эффективны против широкого спектра микробов (таблица 1.1.5.1), включая устойчивые к антибиотикам [50].

Таблица 1.1.5.1 - Активность серебра против широкого спектра бактерий.

№	Форма серебра	Микроорганизмы	Источник
1	Ионы	Золотистый стафилококк и кишечная палочка	[51]
2	Нитрат серебра	Патогенные микроорганизмы пародонта	[52]
3	Цеолит серебра	Кишечная палочка	[53]
4	Наночастицы	Кишечная палочка	[54]
5	Ионы	РНК-вирусы	[55]
6	Наночастицы	Кишечная палочка, холерный вибрион, синегнойная палочка и сальмо- неллезный тиф	[56]
7	Наночастицы	Кишечная палочка в жидкой и твердой среде	[57]
8	Ионы	Кишечная палочка	[58]
9	Наночастицы	Кишечная палочка	[59]
10	Суперпарамагнитные наночастицы	Кишечная палочка, сенная па- лочка и эпидермальный стафи- лококк	[60]
11	Наночастицы в нановолокнах	Золотистый стафилококк и кишечная палочка	[61]
12	Наночастицы на ткани	Золотистый стафилококк	[62]
13	Наночастицы нанесенные на рану	Золотистый стафилококк и кишечная палочка	[63]
14	Наночастицы	Кишечная палочка, сальмонел- ла, брюшной тиф, стафилококк эпидермальный, стафилококк золотистый	[64]
15	Наночастицы	Phoma glomerata, Phoma herba- rum, Fusarium semitectum, Trichoder-	[65]

		ma sp. and <i>Candida albicans</i>	
16	Наночастицы	Кишечная палочка, золотистый стафилококк и синегнойная палочка	[66]
17	Наночастицы	Золотистый стафилококк и кишечная палочка	[67]
18	Наночастицы	Кишечная палочка и синегнойная палочка	[68]
19	Наночастицы	Кишечная палочка, золотистый стафилококк и синегнойная палочка	[69]
20	Наночастицы	Кишечная палочка, стафилококк золотистый, грибы <i>aspergillus</i> желтый и <i>aspergillus</i> черный	[70]
21	Наночастицы	Клебсиелла пневмония, <i>Enterococcus faecalis</i> , синегнойная палочка	[71]
22	Наночастицы в качестве покрытия мед. инструментов	Стафилококк золотистый и мутантный стрептококк	[72]
23	Наночастицы в композите с целлюлозой	Золотистый стафилококк и кишечная палочка	[73]

Группа исследователей исследовала бактерицидный потенциал наночастиц серебра и сообщила о бактерицидном потенциале ионов серебра против золотистого стафилококка и кишечной палочки [51].

В статье [54] также продемонстрировали бактерицидную активность наночастиц серебра против кишечной палочки в качестве модели грамотрицательных бактерий. Авторы наблюдали образование агрегатов, состоящих из наночастиц серебра и мертвых бактериальных клеток. Выполнение других анализов показало, что наночастицы серебра взаимодействуют со строительными элементами мембраны бактериальной клетки, приводя к повреждениям.

В статье [56] провели исследование бактерицидного действия наночастиц серебра размером 1-100 нм на грамотрицательных бактериях кишечной палочки. Авторы проанализировали взаимодействие наночастиц серебра с бактериями путем выращивания бактериальных клеток до середины логарифмической фазы, изучили влияние различных концентраций серебра на рост бактерий и обнаружили, что концентрация более 75 лг на мл был смертельным для бактерий.

В статье [57] синтезировали наночастицы методами конденсации и изучили антибактериальный потенциал наночастиц против кишечной палочки в жидкой и твердой средах. Был сделан вывод, что наночастицы были цитотоксичны для бактерий.

В статье [58] исследовали бактерицидный потенциал ионов серебра, используя кишечную палочку в качестве модельного организма. В результате их исследования было подтверждено, что ионы серебра проникают в бактериальные клетки и воздействуют на белок рибосомной субъединицы и некоторые ферменты, важные для жизнедеятельности клетки.

В статье [59] авторы изучали влияние комбинации наночастиц серебра и антибиотиков на бактерии. С помощью бактерии клебсиеллы оценили их антимикробную активность отдельно и в комбинации с такими антибиотиками, как пенициллин G, амоксициллин, эритромицин, клиндамицин и ванкомицин против стафилококк золотистого и кишечной палочки. Они наблюдали значительное увеличение антибактериальной активности антибиотиков в присутствии наночастиц серебра, и наблюдалась самая высокая синергическая активность наночастиц с эритромицином против стафилококка.

В статье [62] синтезировали наночастицы серебра и провели эксперимент с использованием гриба *Fusarium oxysporum*. Изучили бактерицидную активность наночастиц серебра при их нанесении на текстильную ткань с помощью спектроскопических методов сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии. Результаты показали, что хлопчатобумажные ткани, пропитанные наночастицами серебра, обладают сильным бактерицидным потенциалом. Нановолокна из поливинила, пропитанные наночастицами серебра, обладают антибактериальными свойствами, наблюдаемыми на кишечной палочке и стафилококке.

Изучение бактерицидной эффективности наночастиц серебра против четырех патогенных бактерий, действующих на человека: кишечной палочки, сальмонеллы, брюшного тифа, эпидермального стафилококка. По итогу эксперимента было выведено, что наночастицы серебра обладают бактерицидным эффектом против каждой из вышеперечисленных бактерий [64].

В статье [65] провели внеклеточный биосинтез наночастиц серебра с использованием грибка *Alternaria alternata*. Авторы изучили фунгицидную активность наночастиц отдельно и в комбинации с коммерчески доступным противогрибковым средством флуконазолом. Они обнаружили, что наночастицы серебра могут не только подавлять рост грибов, доказывая его противогрибковые свойства, но также наблюдается увеличение противогрибковой активности флуконазола в сочетании с наночастицами серебра против *P. glomerata*, *Phoma herbarum*, *Fusarium semitectum*, *Trichoderma sp.* и *Candida albicans*.

В статье [72] автор приготовил комбинацию стоматологического кондиционера и наночастиц серебра и проверил его антибактериальную активность против золотистого стафилококка, *Streptococcus mutans* и *C. albicans*. Было обнаружено, что уже 0,1% наночастиц серебра в сочетании с кондиционером проявляли бактерицидный эффект в отношении двух штаммов золотистого стафилококка и *Streptococcus mutans*. Не было обнаружено жизнеспособных клеток выше 1,0% наночастиц серебра. Кондиционер для тканей с наночастицами серебра 0,5% обладал фунгицидным действием при тестировании против *C. albicans*.

В статье [74] авторы показали, что если поверхность медицинских изделий имеет покрытие из наночастиц серебра, то это полезно для предотвращения бактериальной адгезии и последующего образования биопленки на медицинских устройствах. Эти наночастицы могут быть непосредственно нанесены на поверхность изделия, где серебро медленно высвобождается с поверхности и убивает популяцию бактерий вблизи нее.

Изучен синтез наночастиц серебра размером 10-15 нм и дозозависимое действие на грамотрицательные и грамположительные бактерии. Обнаружено, что активность наночастиц серебра зависит от дозы, к тому же серебро обладает более выраженной бактерицидной активностью против грамотрицательных бактерий по сравнению с грамположительными [75].

1.2 Аддитивные технологии

Аддитивные технологии относятся к процессам, в которых материал объединяется и затвердевает для создания трехмерного объекта под управлением компьютера [76]. Объекты могут быть практически любой формы и геометрии и, как правило, изготавливаются с использованием цифровой модели данных, созданной на компьютере.

Термин «трехмерная печать» первоначально относился к процессу, который накладывает связующий материал на слой порошка с помощью струйных печатающих головок. Со-

всем недавно этот термин начал охватывать более широкий спектр методов, таких как экструзия и процессы на основе спекания.

Оборудование для аддитивных технологий было разработано еще в 1980х годах [77]. В 1981 году в муниципальном промышленном научно-исследовательском институте изобрели два аддитивных метода получения трехмерных пластиковых моделей с фотоотверждением термореактивного полимера, где площадь ультрафиолетового облучения контролировалась шаблоном-маской или датчиком сканирования. В 1984 году Чак Халл из корпорации «3D Systems» подал патент на стереолитографию системы изготовления, в которой слои добавлялись при отверждении фотополимера ультрафиолетом [78]. Халлом было разработано специальное программное обеспечение, которое используется для многих процессов сегодня [79]. Термин 3D-печать изначально использовался к стандартной струйной печати с использованием печатающих головок.

В 1980-х и 1990-х годах процессы для спекания или плавления получили свои названия (например, селективное лазерное спекание, селективного лазерное плавление, прямое лазерное спекание металла). В то время все производство было построено на удалении материала, а не добавлении, к примеру литьё, штамповка и механическая обработка. Из этих соображений автоматизированные методы, которые построены на добавлении металла в последствии будут называть аддитивными технологиями, упрощающими процесс изготовления сложных деталей и экономят материал [80].

1.2.1 Общие принципы аддитивных технологий

Моделирование

В трехмерной компьютерной графике моделирование представляет собой процесс разработки математического представления любой поверхности объекта в трех измерениях через специализированное программное обеспечение. Продукт моделирования называется 3D-моделью. Модели могут создаваться автоматически или вручную. Процесс ручной подготовки геометрических данных для компьютерной 3D-графики аналогичен пластическим искусствам, таким как скульптура. 3D-сканирование - это процесс сбора цифровых данных о форме и внешнем виде реального объекта, создавая на его основе цифровую модель.

Программы для 3D-моделирования - это класс программного обеспечения для компьютерной графики, используемого для производства 3D-моделей. Индивидуальные программы этого класса называются приложениями моделирования. 3D-модели разрабатываются в

формате STL. Их можно создавать с помощью системы автоматизированного проектирования (САПР), используя 3D-сканер или с помощью простой цифровой камеры с программным обеспечением, использующим фотограмметрию. 3D-модели, созданные с помощью САПР, приводят к уменьшению ошибок и могут быть исправлены перед печатью, что позволяет проверять дизайн объекта до его печати.

Печать

Перед печатью 3D-модели из файла STL сначала необходимо проверить наличие ошибок. Большинство приложений САПР создают ошибки (отверстия, пробелы в моделях, их соединение и так далее) в выходных файлах STL [81]. На рисунке 1.2.1.1 (а) показана отсканированная деталь с ошибками, а на рисунке 1.2.1.1 (б) обработанная 3D-модель.

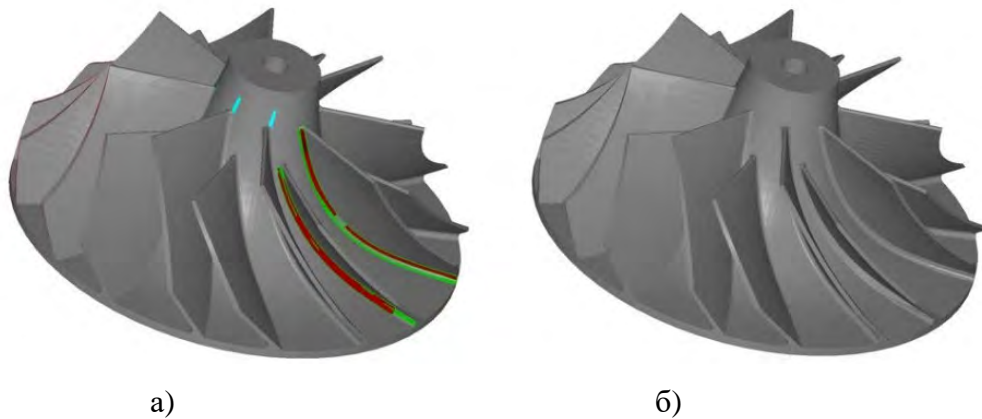


Рисунок 1.2.1.1 - 3D-модели из файла STL (а - деталь с ошибками, б - обработанная 3D-модель)

После завершения файл STL необходимо обработать программным обеспечением, которое преобразует модель в ряд тонких слоев и создает файл «G-код», содержащий инструкции, предназначенные для определенного типа 3D-принтера.

Разрешение принтера описывает толщину слоя и разрешение (X-Y) в точках на дюйм (dpi) или микрометрах (мкм). Типичная толщина слоя составляет около 100 мкм (250 dpi), хотя некоторые машины могут печатать слои толщиной до 16 мкм (1600 dpi). В зависимости от используемого метода, размера и сложности построение модели с современными методами может занимать от нескольких часов до нескольких дней. Добавление системы присадок может сокращать это время до нескольких часов, хотя оно сильно варьируется в зависимости от типа используемой машины и количества моделей, которые производятся одновременно [82].

Традиционные методы, такие как литьевое формование, могут быть менее дорогими при производстве продуктов в больших количествах, но при производстве относительно не-

большого количества деталей аддитивными технологиями получится быстрее и дешевле. 3D-принтеры дают возможность создавать детали и концептуальные модели с использованием настольного лазерного принтера.

Финальная обработка

Несмотря на то, что разрешение для принтера достаточно для многих применений, можно достичь большую точность при печати небольшого негабаритного варианта желаемого объекта в стандартном разрешении, а затем удалении материала при повторении процесса с вычитательным процессом [83]. Некоторые печатные полимеры, позволяют сглаживать и улучшать поверхность, используя химические процессы осаждения на основе ацетона или подобных растворителей. Некоторые технологии изготовления присадок способны использовать несколько материалов в процессе изготовления деталей. Эти методы могут печатать в нескольких цветах и цветовых комбинациях одновременно и не нуждаются в покраске. Некоторые методы печати требуют, дополнительные внутренние конструкции, для поддержания формы детали при печати. Эти опоры должны быть механически удалены или растворены после завершения печати. Все коммерческие металлические 3D-принтеры включают в себя резку металлического компонента с металлической подложки после осаждения. Новый процесс 3D-печати «GMAW» позволяет модифицировать поверхность подложки для удаления алюминия или стали [84][85].

1.2.2 Виды аддитивных технологий

Хотя термин "3D-печать" используется как синоним для всех процессов аддитивного производства, на самом деле существует много отдельных процессов, которые различаются по способу изготовления слоя. Отдельные процессы могут отличаться в зависимости от материала и используемой технологии.

В 2010 году американское общество по испытаниям и материалам (ASTM) разработала набор стандартов, которые классифицируют аддитивное производство на 7 категорий [86][87]. Этими категориями являются:

1. Фотополимеризация, которая относится к использованию жидкой фотополимерной смолы, из которой модель строится слой за слоем;
2. Струйные технологии (подача материала), которые используются для создания объектов двумерными чернилами струйного принтера. Материал подается на платформу построения через многоструйную головку;

3. Подача связующего двумя материалами: порошковые материалы и связующее. Связующее обычно в жидком виде. Эта разновидность струйной технологии, в которой в зону построения модели подается не модельный материал, а связующий реагент.
4. Экструзия - материал проходит через сопло, где он нагревается и затем осаждается слой за слоем. Сопло может перемещаться по горизонтали, а платформа движется вверх и вниз вертикально после каждого нового слоя осаждения.
5. Струйная Печать это "бесконтактный" метод, который использует термическое, электромагнитное, или пьезоэлектрическую технологию.
6. Соединение листовых материалов, которые включают в себя ультразвуковое сваривание материала и затем удаление лишнего металла фрезерованием.
7. Прямой подвод энергии непосредственно в место построения. Материал и энергия для его плавления поступают в точку построения одновременно. В качестве рабочего органа используется головка, оснащённая системой подвода энергии и материала. Энергия поступает в виде сконцентрированного пучка электронов или луча лазера. Это более сложный процесс печати, который широко использован для того чтобы отремонтировать или добавить дополнительный материал к существующим компонентам.

1.2.3 Аддитивные методы

Основным преимуществом аддитивных методов является возможность создания изделий со сложной геометрической формой. Применение аддитивных методов при изготовлении различных имплантатов позволяет создавать изделия с геометрией, учитывающей антропологические особенности каждого пациента. Современные аддитивные методы позволяют изготавливать изделия из широкого спектра материалов: металлические сплавы, керамические материалы, композиционные материалы и др. [88][89].

Процессы аддитивного производства по способу печати делятся на два типа, определенные стандартом ASTM F2792 [90]:

1. Прямой подвод энергии и материала [91] (Directed Energy Deposition - DED),
2. Синтез на подложке [91] (Powder Bed Fusion - PBF).

Также классификация осуществляется по первичному источнику нагрева:

1. Лазерный источник (Laser - L),
2. Электронно-лучевой источник (Electron Beam - EB),
3. Плазменно-дуговой источник (Plasma Arc - PA),

4. Газово-дуговой источник (Gas Metal Arc - GMA).

В основном в аддитивном производстве используются процессы с такими сочетаниями способа печати и источников нагрева как: PBF-L, PBF-EB, DED-L, DED-EB, DED-PA и DED-GMA [92].

Наиболее распространенные и применяемые аддитивные методы, с помощью которых производят изделия из сплавов это:

1. Селективное лазерное плавление (СЛП)
2. Селективное лазерное спекание (СЛС)
3. Электронно-лучевая наплавка (ЭЛН)
4. Лазерное осаждение металла (ЛОМ)

Наибольшее распространение получил метод селективного лазерного плавления, принцип работы которого основан на послойном расплавлении порошкового материала посредством воздействия мощного лазерного излучения. Метод селективного лазерного плавления состоит из двух основных этапов производства – моделирование изделия и его непосредственная печать. В отдельных случаях применяются различные виды постобработки, хотя важно отметить, что одним из преимуществ метода является отсутствие необходимости в последующей обработке. На первом этапе создается цифровая трехмерная модель изделия. Затем специальная программа превращает цифровую модель в серию тонких слоев и адаптирует их к определенному типу СЛП принтера. После начинается непосредственно стадия производства.

Лазер высокой мощности через систему отклоняющих зеркал рисует на слое сечение модели, соответствующее текущему слою цифровой модели. Мощность лазера устанавливается таким образом, что частицы металлического порошка сплавляются в полностью однородную массу. Качество получаемых методом селективного лазерного плавления изделий может сильно зависеть от свойств каждого трека и слоя. Выбор толщины слоя определяется размерами частиц порошка и степенью его усадки в процессе синтеза. На процесс плавления также влияют параметры обработки, такие как мощность лазера, скорость и направление сканирования, интервал сканирования (ширина сканирования), температура порошкового слоя, а также свойства самого порошка. Размер порошка выбирается как баланс между достижением равномерной укладки и обеспечением хорошей текучести. Крупные частицы порошка приводят к плохой укладке, а мелкие частицы способны легко агломерироваться под действием сил Ван-дер-Ваальса, что приводит к плохой текучести порошка и, следовательно,

плохой подаче порошка. Принципиальная схема установки селективного лазерного плавления представлена на рисунке 1.2.3.1.

В большинстве случаев детали, изготовленные методом селективного лазерного плавления, имеют внутренние напряжения, наличие и величина которых зависит от множества параметров, например, геометрии изделия, скорости нагрева и охлаждения, коэффициента термического расширения, фазовых и структурных изменений в металле. Для уменьшения внутренних напряжений можно использовать нагревательные элементы, которые обычно располагаются внутри установки вокруг подложки или питателя с порошком. Нагрев порошка также позволяет удалить адсорбированную влагу с поверхности частиц и тем самым уменьшить степень окисления. Если этого недостаточно, то применяют последующую термическую обработку, например, отжиг или горячее изостатическое прессование. Таким образом, разработка технологии получения и обработки сферического порошка с заданными свойствами является актуальной и все еще мало изученной задачей.

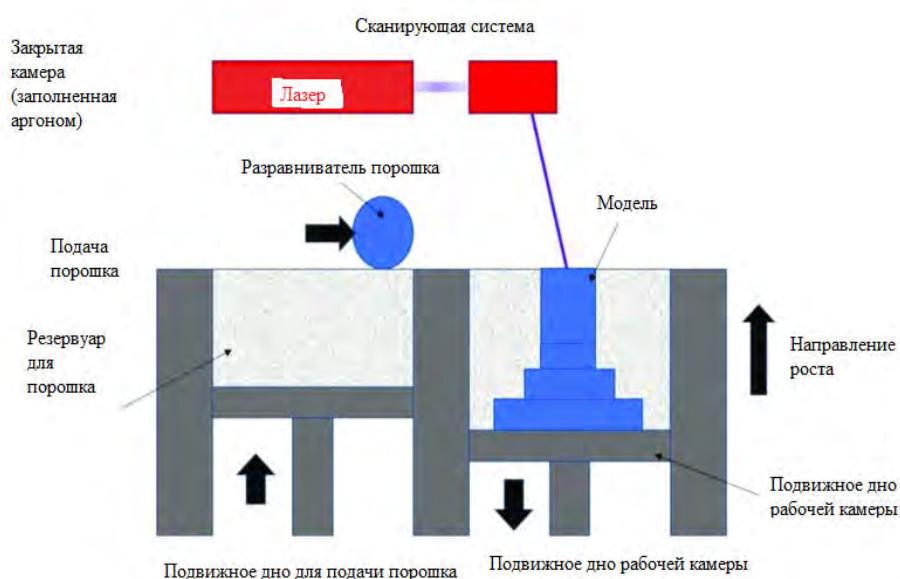


Рисунок 1.2.3.1 - Принципиальная схема установки селективного лазерного плавления [93]

Метод селективного лазерного плавления позволяет печатать импланты с заданной пористостью. В настоящее время исследованию различных структур пор и их влиянию на остеоинтеграцию посвящено множество работ. Так, например, было исследовано влияние размера пор пористых имплантатов из чистого титана на остеоиндукцию. Методом селективного лазерного плавления были изготовлены цилиндрические пористые образцы (диаметр 3,3 мм, длина 15 мм) с канальной структурой, содержащей четыре продольных квадратных канала, представляющих поры с различной шириной диагонали, 500, 600, 900 и 1200 мкм. Затем они были подвергнуты химической и термической обработке, чтобы вызвать биологи-

ческую активность. Значительная остеоиндукция наблюдалась в порах с диагональю 500 и 600 мкм, причем самая высокая наблюдаемая остеоиндукция имела место в 5 мм от конца имплантатов. Расстояние в 5 мм, вероятно, обеспечивает благоприятный баланс между кровообращением и движением жидкости. Таким образом, простая архитектура имплантатов позволила эффективно исследовать влияние размера соединительных пор на остеоиндукцию, а также взаимосвязь между количеством кости и ее расположением для разных размеров пор [94].

Процесс селективного лазерного спекания имеет много общего с процессом селективного лазерного плавления. Метод селективного лазерного спекания позволяет также из порошков различных материалов получать сложные по геометрии изделия слой за слоем. Ключевое отличие заключается в том, что при использовании СЛС частицы порошка не плавятся полностью, а происходит спекание соседних частиц. В настоящее время метод СЛС также широко применяется для печати металлических изделий. Схематичное изображение процесса селективного лазерного спекания показано на рисунке 1.2.3.3.

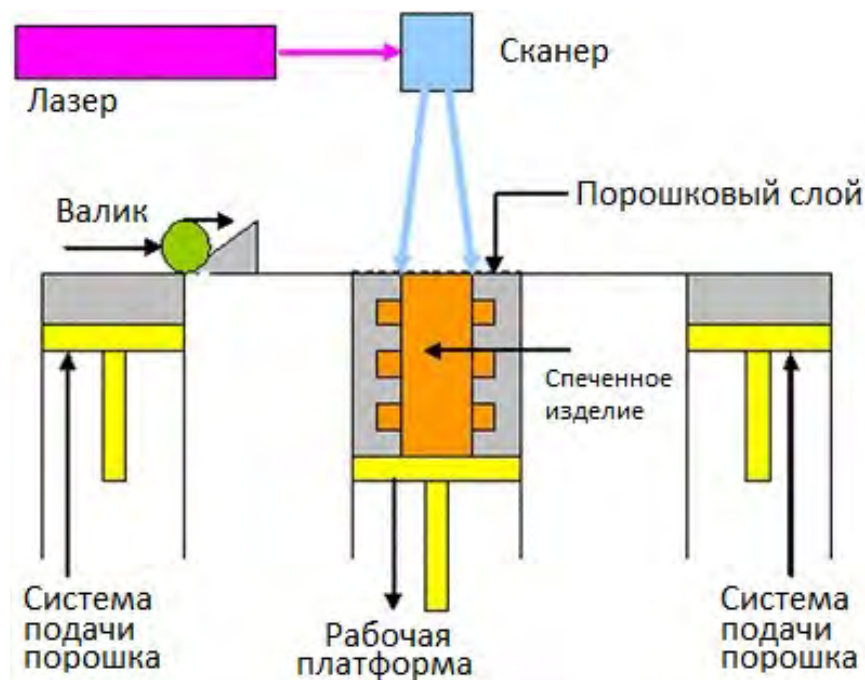


Рисунок 1.2.3.2 - Схематичное изображение процесса селективного лазерного спекания [95]

Сущность электронно-лучевой наплавки заключается в нагреве материала и поверхности детали потоком электронов, обеспечивающем высококонцентрированное вложение энергии в нагреваемую поверхность. Малый объем обрабатываемого металла и кратковременность теплового воздействия обеспечивают незначительную деформацию обрабатываемой

мой детали. При этом толщина наплавленного слоя может составлять от нескольких десятых миллиметра до 1,0—1,5 мм на сторону (рис. 1.2.3.4).



Рисунок 1.2.3.3 - Схема работы метода электронно-лучевой наплавки

Метод электронно-лучевой наплавки позволяет изготавливать изделия с градиентной пористостью. На рисунке 1.2.3.5 показана верхняя часть бедренной кости с имплантированной ножкой эндопротеза, изготовленной из сплава Ti-6Al-4V методом электронно-лучевой наплавки. Справа изображен разрез в верхней части ножки, демонстрирующий более плотную пористую структуру во внешней части эндопротеза [96]. Такая градиентная пористость обеспечивает лучшую механическую биосовместимость эндопротеза с костью.

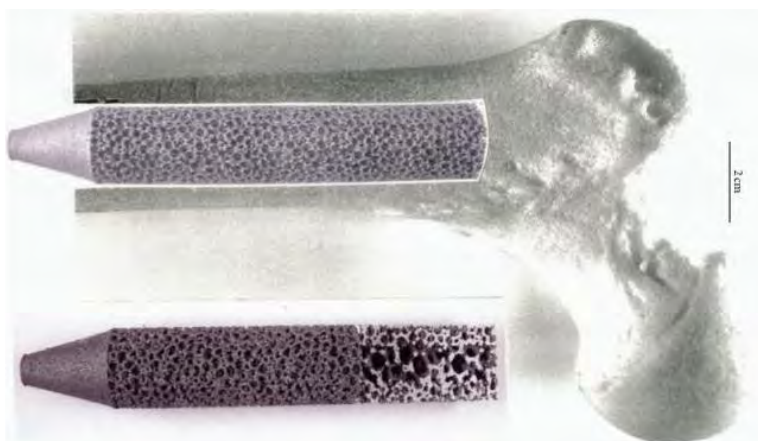


Рисунок 1.2.3.4 - Верхняя часть бедренной кости с имплантированной ножкой эндопротеза, изготовленной из Ti-6Al-4V методом электронно-лучевой наплавки [96]

Метод лазерного осаждения металла применяется при формировании износостойких и биосовместимых покрытий на поверхности медицинских изделий. Износостойкая поверх-

ность может включать смесь множества различных биосовместимых материалов. Кроме того, функционально-градиентные слои биосовместимых материалов могут быть использованы для формирования износостойкой поверхности. Использование пористого материала для основы может способствовать врастанию кости, что позволяет имплантату сильно срастаться с костью пациента. Износостойкая поверхность обеспечивает долговечность устройства, особенно при нанесении на опорные поверхности, такие как опорные поверхности искусственного сустава или опорные поверхности зубного имплантата [97].

1.2.4 Печать имплантатов из коррозионностойких сталей

Последние разработки селективного лазерного плавления позволяют изготавливать сложные металлические детали сетчатой формы, поскольку в них нет производственных ограничений, который присутствуют в классическом производстве [98]. Эти разработки позволили сделать шаг в сторону новых биомедицинских металлических имплантатов, которые невозможно было получить традиционными методами изготовления. Металлы медицинского класса, такие как коррозионностойкие стали, считаются биосовместимыми и используются в ортопедических, зубных и челюстно-лицевых имплантатах [99]. Методом селективного лазерного плавления могут быть изготовлены жизненно важные имплантаты со сложной геометрией, под конкретного пациента. Также важно отметить, что селективное лазерное плавление способно адаптировать свойства металлических деталей через управление внутренней пористостью и получать детали с плотностью, варьирующейся от 100% до 2% [100]. В медицинских применениях это означает возможность изготовления высокопористых деталей, которые позволяют костной ткани прорасти в имплантат и фиксировать его, а также иметь модуль упругости близкий к человеческой кости, чтобы избежать экранирование напряжений [101].

Аустенитная коррозионностойкая сталь используется для биомедицинских применений, включая хирургические инструменты, протезные имплантаты, приспособления, ортодонтию и фармацевтическое оборудование. Широкое применение коррозионностойкой стали объясняется ее умеренной стоимостью, простотой изготовления, биосовместимостью, достаточной механической прочностью и коррозионностойкими свойствами.

Среди металлов медицинской марки, 316L является хорошо известным сплавом для изготовления устройств внутренней фиксации [102]. Отмечается, что сталь 316L является приемлемым материалом для изготовления медицинских изделий, но он не способствует ро-

сту новых тканей и, следовательно, уступает материалу, который обладает необходимыми механическими свойствами и способствует повторному росту тканей. Изготовленные с помощью селективного лазерного плавления имплантаты из 316L не имеют данного ограничения за счет способности печатать деталь с любой пористостью.

Этот материал является недорогим и легко доступным, что делает его пригодным для применения в медицинской промышленности в качестве биосовместимого металлического костного имплантата. Вместе с аддитивным производством он хорошо подходит для медицинских применений, поскольку имплантаты или протезы могут быть индивидуализированы с очень низкими затратами на изготовление [103].

В статье [104] оптимизирована точность построения и плотность ортодонтических изделий из 316L с использованием селективного лазерного плавления для достижения требуемого качества поверхности и механических свойств.

В статье [105] изучена возможность изготовления деталей из коррозионностойкой стали 316L методом селективного лазерного плавления с градиентной пористостью, где плотная часть предназначена для прочности, а пористая часть предназначена для усиления роста тканей в биосовместимых имплантатах.

В статье [106] сообщается об изготовлении методом селективного лазерного плавления съемных протезных каркасов из 316L. Цифровые модели для печати были получены с помощью цифрового сканирования слепка, полученного из отпечатка рта пациента.

Описывается успешное применение метода селективного лазерного плавления для производства хирургических имплантатов из коррозионностойкой стали 316L для применения в челюстно-лицевой хирургии. Описанные здесь случаи продемонстрировали, что селективное лазерное плавление является жизнеспособным процессом для изготовления специально подобранных хирургических имплантатов [107].

Также из коррозионностойкой стали 316L полученной методом селективного лазерного плавления изготавливали имплантаты тела кортикальной кости, сегмента нижнечелюстного канала и опорных структур и трубчатой кости [108][109].

1.2.5 Свойства коррозионностойкой стали изготовленной аддитивными методами

Относительная плотность детали часто используется в качестве показателя качества получаемой детали изготовленной методом селективного лазерного плавления. Относительная плотность - это отношение плотности, изготовленной

селективным лазерным плавлением детали, к теоретической плотности. Удалось достичь относительной плотности 99,90%, а при сканировании каждого слоя дважды относительная плотность увеличивалась незначительно, до 99,95%. Следует отметить, что лазерная переплавка увеличивает энергопотребление, а также время на процесс изготовления, так как каждый слой сканируется дважды [110][111].

Коррозионнотойкая сталь широко используется благодаря своей прочности. Сообщается, что выпускаемые напечатанные стальные детали являются более прочными по сравнению с коваными аналогами. Быстрое охлаждение в процессе селективного лазерного плавления приводит к мелкозернистой структуре, которая увеличивает прочность на растяжение. Предельная прочность на растяжение, предел текучести, относительное удлинение и микротвердость деталей из коррозионнотойкой стали 316L, изготовленных методом селективного лазерного плавления и ковкой, приведены в таблице 1.2.5.1.

Таблица 1.2.5.1 - Свойства при растяжении и микротвердость коррозионнотойкой стали 316L полученной методом селективного лазерного плавления и ковкой [103].

Свойства	СЛП	Ссылка	Ковочный	Ссылка
Прочность при растяжении (МПа)	480–760	[109], [112], [113]	450–818	[114], [115]
Предел текучести (МПа)	350–640	[112], [116]	150–230	[114], [117]
Относительное удлинение (%)	10–30	[109], [116]	50–62	[114], [115]
Микротвердость (HV)	220–279	[109], [113]	133–140	[114]

Мелкозернистая дендритная структура характерна для деталей 316L изготовленных селективным лазерным плавлением, что обусловлено быстрой кристаллизацией во время процесса. Это приводит к получению более высокопрочных деталей из коррозионнотойкой стали 316L по сравнению с деталями, полученными литьем и ковкой.

Для деталей, полученных методом селективного лазерного плавления характерна шероховатость поверхность около 20 мкм, поэтому обычно используется постобработка. Для достижения гладкой и блестящей поверхности используется пескоструйная, дробеструйная обработка или ручная шлифовка. Однако, для коррозионнотойкой стали 316L удалось

достичь шероховатости поверхности 5,82 мкм без какой-либо последующей обработки [118]. В другом исследовании экспериментировали с лазерной переплавкой и смогли достичь шероховатости поверхности всего лишь 2 мкм для коррозионностойкой стали 316L [111].

В статье [119] также проводилось сравнение кованных и изготовленных аддитивным производством образцов из коррозионностойкой стали 316L. Сообщалось, что аддитивно изготовленная коррозионностойкая сталь 316L получилась с улучшенной коррозионной устойчивостью и биологической совместимостью, что хорошо для биомедицинских применений.

1.3 Порошки для аддитивных технологий

В отличие от традиционных вычитающих методов изготовления процесс аддитивного производства заключается в автоматизированном многоуровневом построении деталей по 3D модели путем наращивания последовательных слоев материала, с помощью теплового воздействия, связующего вещества или химическими методами [120]. Аддитивное производство облегчает создание изделий со сложной геометрией, которые очень сложно или невозможно получить традиционными методами изготовления [121]. Также аддитивное производство отличается способностью служить опорой при изготовлении деталей (нет необходимости в дополнительных конструкционных опорах), гибкостью в смешении различных порошков, для получения деталей различного химического состава, а также безотходностью производства [122][123][124].

Стоит отметить, что титановый сплав Ti-6Al-4V [125][126][127], коррозионностойкие стали 316L и 17-4 PH [128][129][130][131] и жаропрочные сплавы IN625 и IN718 [132][133][134] являются одними из наиболее часто изучаемых материалов. Ti-6Al-4V широко используется в аэрокосмической и медицинской областях, для изготовления газовых турбин, тазобедренных суставов или костных пластин, где необходимо сочетание высоких механических свойств, при небольшой массе изделия [124][103]. IN718 также используется в аэрокосмической промышленности, где встречаются высокие температуры и усталостные нагрузки. Благодаря своей универсальности коррозионностойкая сталь 316L используется в самых разных областях, включая авиационную, автомобильную и медицинскую промышленность [110].

Создание различных изделий аддитивным производством для применения, к примеру, в медицине или в аэрокосмической промышленности, требует исходного сырья в виде сферического порошка [135].

1.3.1 Методы получения сферического порошка

Производство металлического порошка обычно состоит из трех основных этапов. Первый этап включает добычу руды и ее обработку с образованием чистого или легированного металлического продукта (слитка, заготовки, проволоки); второй этап - производство порошка, а последний этап - классификация и валидация.

Добыча руды и извлечение металла хорошо развиты, поэтому на сегодняшний день получают широкий спектр чистых металлов и специальных сплавов. Как только слиток металла или сплава сформирован, может потребоваться ряд дополнительных стадий обработки, чтобы сделать исходное сырье пригодным для выбранного процесса получения порошка. Например, плазменное распыление требует, чтобы исходный материал был либо в форме проволоки, либо в форме порошка, добавляя таким образом дополнительную работу по прокатке и волочению или производству порошка нерегулярной формы на первом этапе.

Как только первый этап закончен, переходят на второй этап - получение сферических порошков. Сегодня существует множество доступных методов для получения сферических металлических порошков. Наиболее популярными являются методы диспергирования расплава и сфероидизация порошка.

Следует уточнить, что ни один из способов производства порошка фактически не дает 100% - ый выход порошка требуемого фракционного размера. Поэтому необходима некоторая постобработка. Чаще всего она заключается в просеивании порошка через специальные сита. Затем полученный металлический порошок классифицируют по четко определенному распределению частиц по размерам, подходящему для требуемого процесса. Типичные размеры частиц для принтеров технологии послойного селективного лазерного плавления СЛП требуются порошки с размером частиц 10–40 мкм, электронно-лучевого плавления ЕВМ – 40–60 мкм, лучевого/электронно-лучевого прямого осаждения материала – 20–150 мкм. [136] [7].

Методы получения порошка для аддитивных технологий условно разделяют на две большие группы:

1. Физико-химические: химическое восстановление; электролиз водных

растворов или расплавленных солей; диссоциация карбониллов; термодиффузионное насыщение; метод испарения-конденсации; Межкристаллитная коррозия

2. Физико-механические: дробление и размол твердых материалов; получение порошков резанием металлических заготовок; диспергирование расплавов; сфероидизация [137]

Физико-химические методы практически не применяются в аддитивном производстве из-за низкой производительности процесса и существенного отличия химического состава и структуры порошка от исходного материала, а физико-механические методы широко применяются для получения сферических порошков [138].

Существует несколько способов получения сферических частиц порошков. От способа получения металлических сферических порошков для аддитивных технологий будут зависеть свойства изготавливаемых изделий. Способы получения сферических порошков условно разделяют на два подхода: диспергирование расплава и сфероидизация порошка нерегулярной формы [139].

Процесс сфероидизации заключается в обработке порошков, имеющих неправильную, в основном игольчатую, форму частиц, термической плазмой. Термическая плазма широко используется при получении сферических порошков благодаря уникальным преимуществам, таким как высокая температура процесса, высокая энтальпия, химическая активность и быстрая скорость остывания расплавленных частиц в полете (закалка) [140][141][142]. Кинетическая энергия на выходе плазменной горелки способствует ускорению расщепления частиц расплавленного металла [143].

Термическая плазма генерируется путем подачи электрического разряда в газ, такой как аргон. Газ ионизируется и нагревается до температуры 11 000 К.

Для получения порошков нерегулярной формы применяются в основном механические, и химические методы. К механическим методам относится размол, дробление, механическое легирование и др.[144][145]. К химическим – восстановление оксидов, карбонильный метод и гидрометаллургический метод [146].

На рисунке 1.3.1.1 слева представлена схема установки для сфероидизации порошка, справа – сфероидизированные частицы.

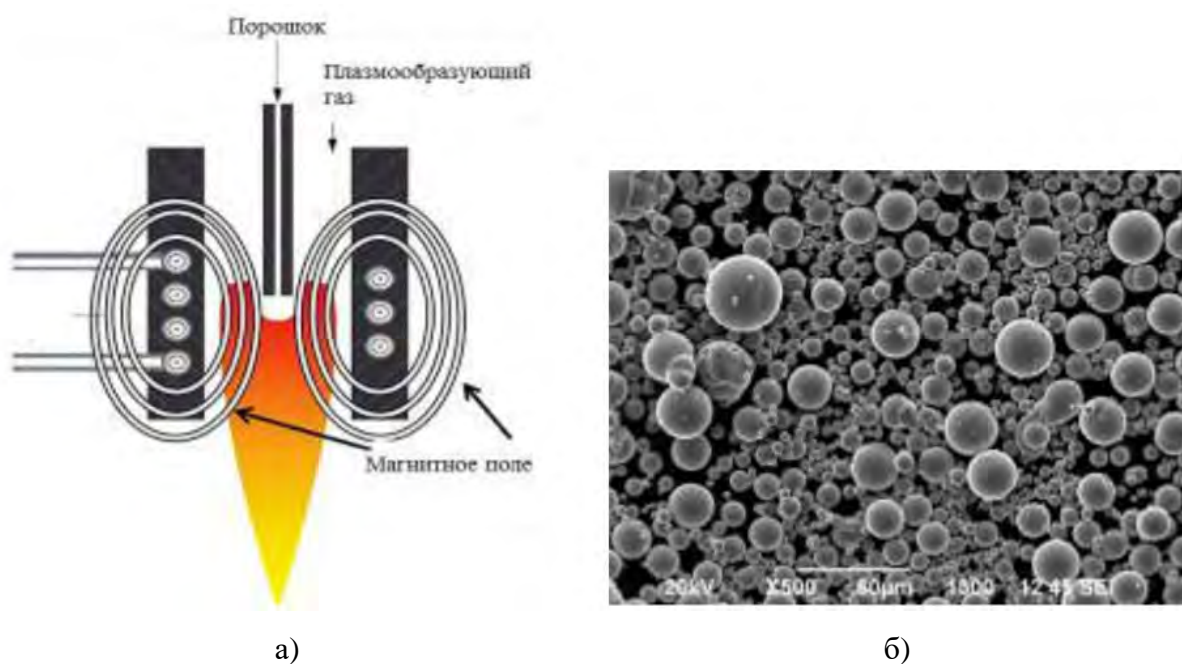


Рисунок 1.3.1.1 - Схема установки для сфероидизации порошка (а), сфероидизированные частицы (б) [147]

Процесс сфероидизации заключается в подаче порошка неправильной формы в плазменную струю, нагревании и расплавлении [148]. Частицы порошка находятся в термической плазме несколько миллисекунд. За счет поверхностного натяжения образовавшаяся капля приобретает сферическую форму [139]. Затем происходит быстрый процесс кристаллизации сферических частиц. На рисунке 1.3.1.2 представлен процесс сфероидизации частиц с помощью термической плазмы.



Рисунок 1.3.1.2 - Схематическая иллюстрация сфероидизации порошка в термической плазме [139]

Для получения частиц заданного состава и размера нужно контролировать скорость

подачи порошка, траекторию его движения, расход газа, мощность плазменного потока [149][150].

На рисунке 1.3.1.3 представлены изображения частиц порошка титана до и после плазменной сфероидизации, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа.

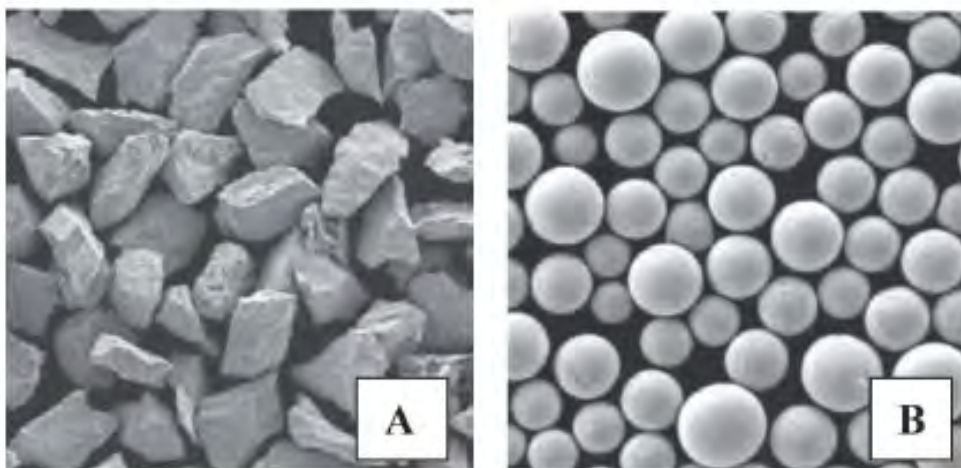


Рисунок 1.3.1.3 - СЭМ-изображение порошка титана до (А) и после (В) плазменной сфероидизации [151]

Основное преимущество метода плазменной сфероидизации является возможность получения сферических порошков с максимальной сферичностью и округлостью из широкого спектра металлов и сплавов, даже тугоплавких соединений [152][153].

Перспективным способом получения сферических металлических порошков для аддитивных технологий является плазменная атомизация (плазменное распыление проволоки). В данном способе проволока (или несколько проволок) подается в плазменный поток и распыляется [154]. На рисунке 1.3.1.4 (а) представлена типичная схема метода плазменной атомизации, а на рисунке 1.3.1.4 (б) типичная морфология частиц порошка, полученного с использованием плазменной атомизации.

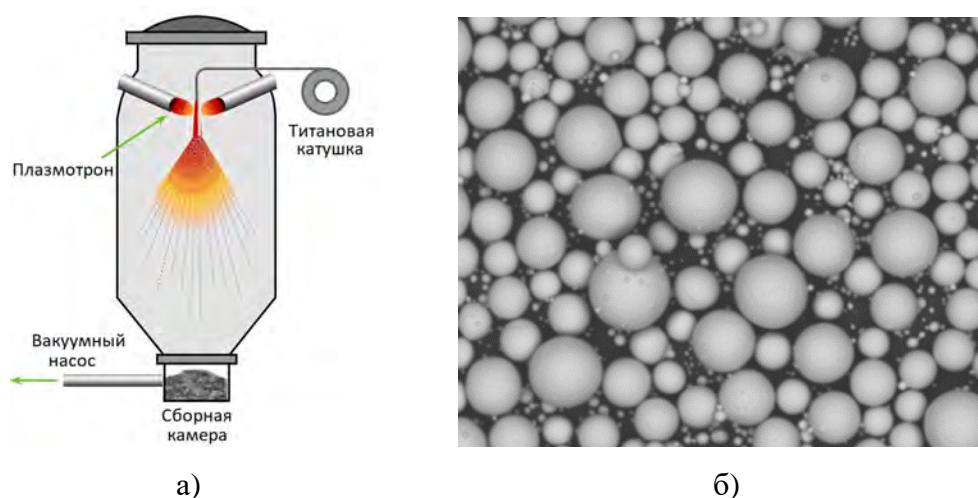


Рисунок 1.3.1.4 - Схема получения сферического порошка методом плазменной атомизации (а), типичная морфология частиц порошка, полученного с использованием плазменной атомизации (б) [7].

Данный метод позволяет получать частицы с размером в диапазоне от 20 до 100 микрометров. Основным преимуществом данного метода является низкое содержание газообразующих примесей в получаемых частицах порошка, что обусловлено отсутствием взаимодействия материала с элементами конструкции и использованием инертной атмосферы. Ограничение метода заключается лишь в используемом материале, который должен обладать достаточным уровнем пластичности, чтобы из него можно было изготовить проволоку.

К методам получения сферического порошка с использованием плазмы также относится метод диспергирования вращающегося электрода. Данный метод представляет собой разновидность плазменного распыления, при которой вместо подачи проволоки используется вращающийся с большой скоростью пруток. Вращающийся пруток вводится в камеру распыления, заполненную инертным газом, и с помощью плазменных горелок происходит расплавление прутка. При этом за счет большой скорости вращения происходит отрыв жидких капель металла от прутка, которые приобретают сферическую форму за счет сил поверхностного натяжения и кристаллизуются. Расплав затвердевает, прежде чем произойдет соударение со стенками камеры [7]. Получаемый таким образом сферический порошок имеет размер в диапазоне от 50 до 250 микрон. На рисунке 1.3.1.5 приведено схематическое изображение одного из вариантов конструктивного решения процесса плазменного диспергирования вращающегося электрода. Основное преимущества процесса – это форма частиц с высокой сферичностью и округлостью. Данный процесс обладает низкой производительностью и высокой стоимостью.

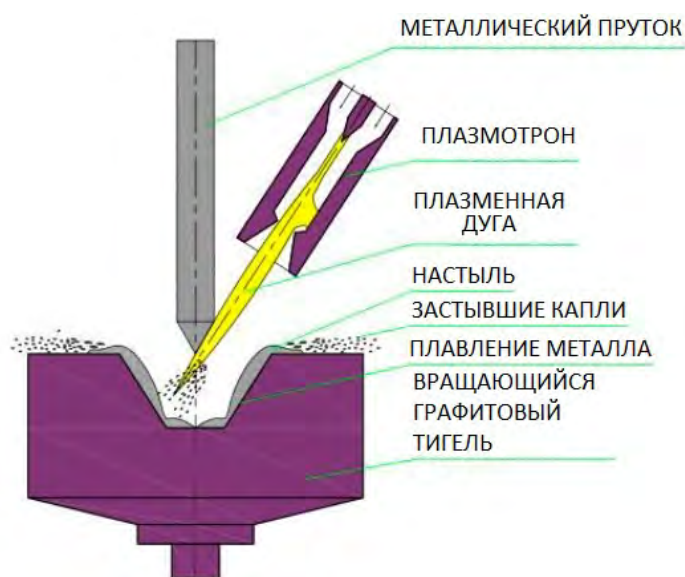


Рисунок 1.3.1.5 - Схематическое изображение процесса плазменного диспергирования вращающегося электрода [155]

На сегодняшний день более 90% сферических порошков получают методами диспергирования расплава за счет высокой производительности и технологичности процесса, сравнительно малых капитальных и энергетических затрат, экологичности и, относительно, контролируемых свойств получаемого сферического порошка [138]. Методы диспергирования (атомизации) расплава можно условно поделить на: газовую, водную, плазменную, центробежную, ультразвуковую и бесконтактную атомизацию.

Методы газовой атомизации подразумевают диспергирование струи расплавленного металла потоком газа. При газовой атомизации металл помещают в плавильную камеру (как правило находящейся в вакууме либо инертной среде), а затем сливают в контролируемом режиме [156][157]. В зависимости от метода получения расплава существуют различные типы установок (Индукционная плавка электрода с последующей газовой атомизацией; Плазменная плавка в сочетании с распылением инертного газа; Вакуумная индукционная плавка с последующей газовой атомизацией). Наиболее качественным с точки зрения низкого содержания примесей считается применение индукционной плавки.

Через форсунки подаётся инертный газ, поток которого разбивает жидкий металл под давлением на мелкие капли, кристаллизующиеся с высокой скоростью [158]. В настоящее время существует несколько вариантов конструктивного исполнения данного метода. На рисунке 1.3.1.6 показаны различные типы процесса газовой атомизации.

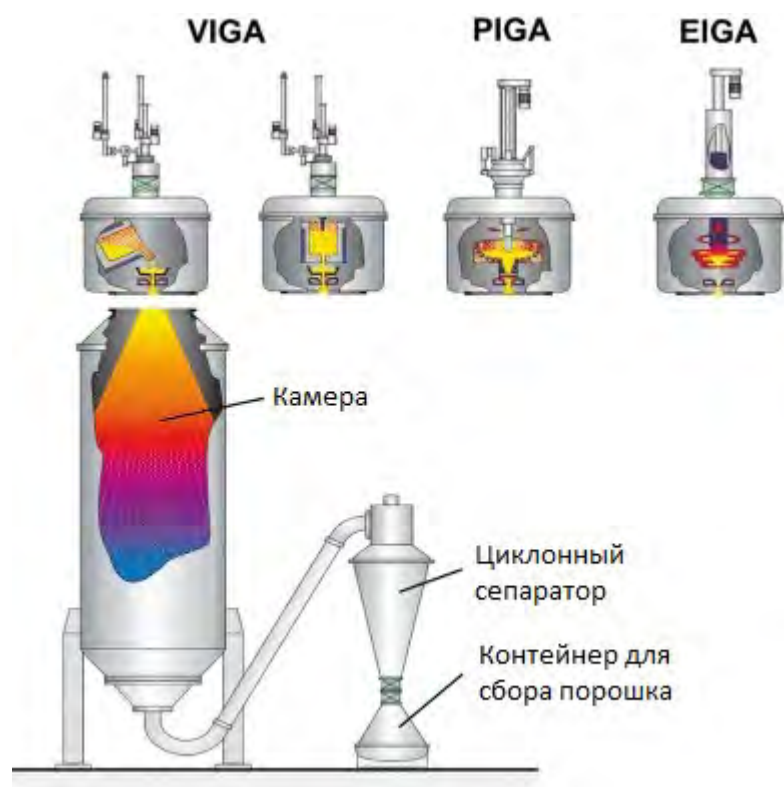


Рисунок 1.3.1.6 - Схематическое изображение процесса газовой атомизации [159].

Размер частиц и сферичность порошка варьируется в широком диапазоне и зависит от параметров процесса [156]. Основным недостатком данного метода заключается в морфологии получаемых частиц порошка, на поверхности которых содержатся сателлиты и другие дефекты, связанные с соударениями частиц во время распыления. Для снижения данного недостатка используют различные варианты расположения форсунок относительно струи расплава. На рисунке 1.3.1.7 показаны варианты схем распыления, а на рисунке 1.3.1.8 (б) типичная морфология получаемых частиц [160].

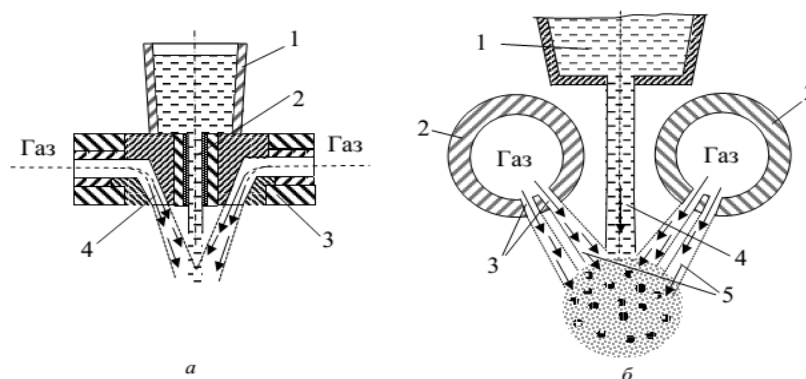


Рисунок 1.3.1.7 - Схема распыления расплава воздействием струи газа: а – схема с вертикальным расположением форсуночного устройства: 1 – металлоприемник; 2 – струя расплава; 3 – форсуночное устройство; 4 – кольцевое сопло Лавала; б – схема многоструйного

форсуночного элемента трубчатого типа: 1 - металлоприемник; 2 – трубопроводы; 3 – отверстия для выхода газа; 4 – струя расплава; 5 – струи газа

Методом газовой атомизации имеет достаточно высокую производительность, которая измеряется тоннами порошка в час. Несмотря на широкий спектр сплавов, сферические порошки которых изготавливаются данным методом, данный метод не подходит для химически активных металлов и сплавов, к которым относятся титан, тантал, ниобий и т.д. Тем не менее данный метод используется для получения сферических порошков титановых сплавов. На рисунке 1.3.1.8 (а) показан пример качества порошка, полученного газовым распылением сплава Ti80Cr20. В результате диспергирования получилась смесь порошков, содержащих частицы титана, хрома и сплава. При этом видно, что форма некоторых частиц не является сферической.

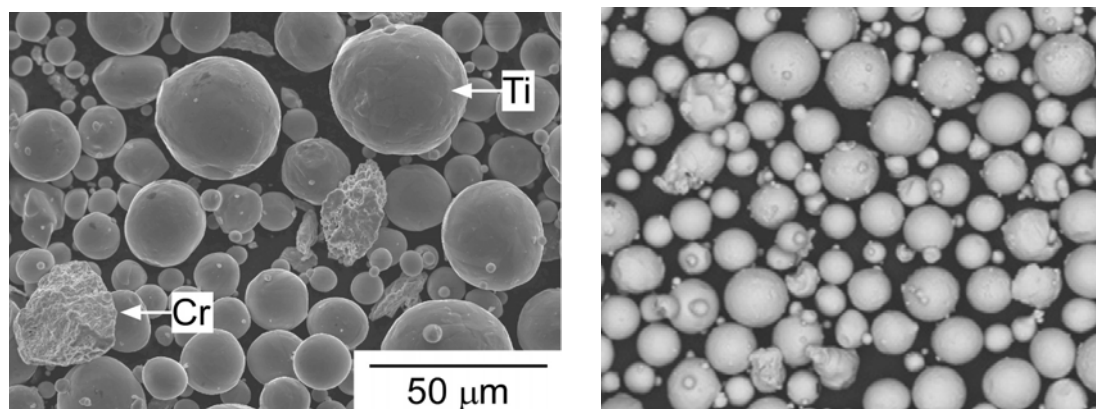


Рисунок 1.3.1.8 - Изображение, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа, смеси порошков титана и хрома из сплава Ti80Cr20 (а) [161], Типичная морфология частиц порошка, полученных с использованием газовой атомизации (б) [7]

Хотя промежуточные этапы распыления можно хорошо контролировать, все еще существуют потенциальные риски загрязнения порошка из-за контакта с керамическим тиглем. Одним из решений этой проблемы является использование вакуумной индукционной плавки с последующей газовой атомизацией. Она представляет собой вариант распыления газа, когда металл подается в распылитель в форме стержня, который плавится индукционной катушкой непосредственно перед входом в камеру распыления, как показано на рисунке 1.3.1.9, сводя к минимуму риск загрязнения порошка взаимодействием расплавленного металла с тиглем.

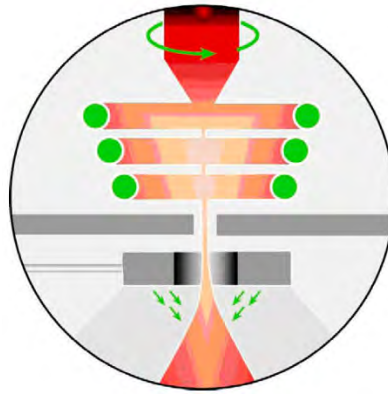


Рисунок 1.3.1.9 - Схема процесса вакуумной индукционной плавки с последующей газовой атомизацией [7].

Существует метод диспергирования потоком воды, который характеризуется высокой производительностью (до 60 т/час) и низкой себестоимостью, но тут имеет место окисление металла, неправильная геометрическая форма частиц, широкое распределение частиц по размерам и дополнительный процесс удаления воды [162][163]. При распылении с использованием воды сырье сначала расплавляется в печи, а затем передается в разливочное устройство (тигель, который регулирует скорость подачи расплава в распылитель). Жидкий сплав поступает в распылительную камеру сверху. Водяные струи, симметрично расположенные вокруг потока жидкого металла, под давлением разбивают поток на мелкие частицы. Конечный порошок выходит в нижней части камеры, где он собирается. Затем необходимы дополнительные стадии обработки для сушки порошка. Металлический порошок, полученный таким способом, как правило, имеет неправильную форму частиц, что снижает его свойства. Диспергирование потоком воды является основным методом производства железных и стальных порошков и обычно используется для прессования, а не для печати аддитивными методами [7].

При центробежной атомизации расплавленный металл диспергируется с помощью высокоскоростных вращающихся дисков в тангенциальном направлении (рис. 1.3.1.10) [138]. Существует два варианта центробежного распыления: распыление вращающегося электрода и центробежное распыление расплава [164].

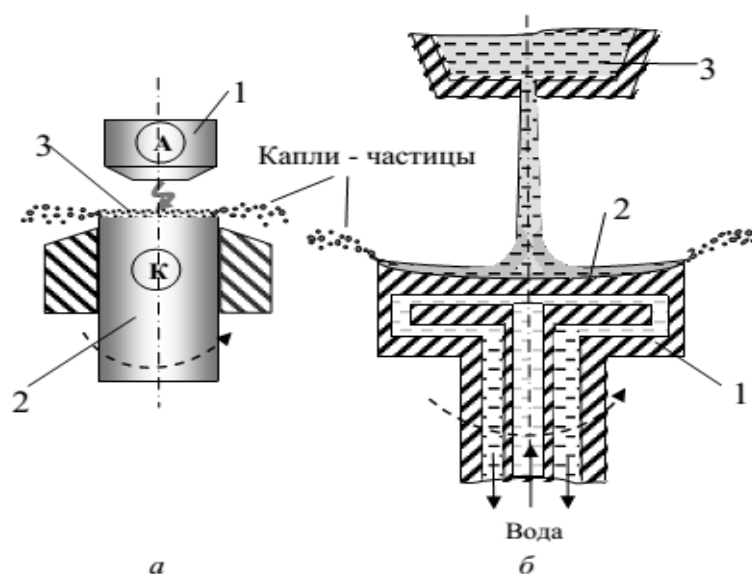


Рисунок 1.3.1.10 - Схемы установок для центробежного распыления расплавов металлов: а – распыление вращающегося электрода: 1 – противозлектрод; 2 – быстро вращающийся электрод; 3 – пленка расплавленного металла; б – центробежное распыление расплава: 1 – водоохлаждаемый диск; 2 – пленка металла; 3 – тигель с расплавом

Процесс распыления вращающегося электрода - это процесс, при котором конец расходуемого металлического стержня плавится при вращении вокруг своей продольной оси [165][164]. Расплавленный металл центробежно распыляется в форме капель, которые затвердевают в атмосфере инертного газа образуя сферические частицы порошка за счет поверхностного натяжения [166]. Расходуемый электрод может быть расплавлен различными источниками энергии (электрической дугой, плазмотроном или электронным лучом). Электроды представляют собой предварительно легированные прутки диаметром 60–65 мм и вращаются со скоростью до 15 000 об / мин. Размер частиц зависит от состава сплава, диаметра электрода и скорости вращения. К примеру, размеры для порошков Ti-6Al-4V составляют от 100 до 300 мкм со средним диаметром около 175 мкм. Порошок имеет высокие показатели сферичности и округлости (рис. 1.3.1.11) и, за счет этого, хорошие характеристики текучести [167].

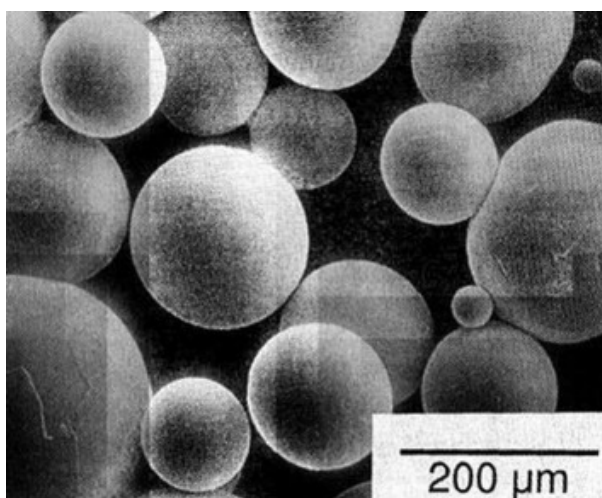


Рисунок 1.3.1.11 - Порошок Ti-6Al-4V, полученный методом плазменного вращающегося электрода [167].

Процесс центробежного распыления расплава отличается тем, что плавление металла происходит в неподвижном тигле большого объема. При попадании струи расплава на вращающийся диск (до 24000 об / мин), на его вогнутой поверхности образуется пленка жидкого металла, от которой затем отрываются капли-частицы, преимущественно размером менее 100 мкм, и кристаллизуются в атмосфере инертного газа [168].

К плюсам центробежного распыления можно отнести возможность получения химически чистых мелкодисперсных сферических порошков, в том числе химически активных металлов и сплавов, а к минусам низкую производительность процесса [169].

Для легкоплавких металлов и сплавов, температура которых не превышает 1000 градусов Цельсия, применяют ультразвуковой метод распыления расплава [170][171]. Струя или капля расплава подается на нагретую поверхность и распространяясь в виде пленки (толщиной около 2–3 мм) разрушается с образованием частиц размером в несколько десятков микрометров (40-60 мкм) (рис. 1.3.1.12). Рабочая частота ультразвуковых колебаний составляет 18-22 кГц, амплитуда колебаний – 10-30 микрон [172][173]. Основным преимуществом является высокая однородность гранулометрического состава и низкая газовая пористость. Недостатком является низкая производительность и стабильность процесса [174].

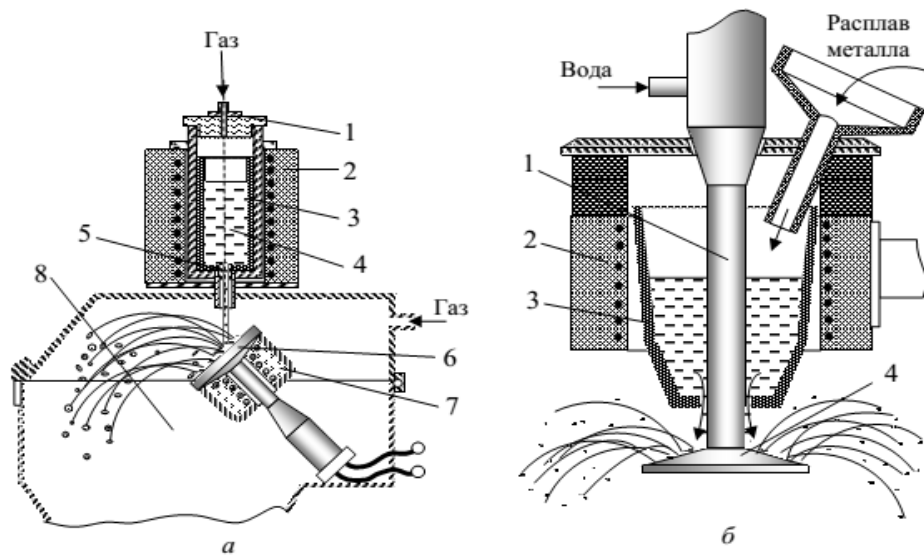


Рисунок 1.3.1.12 - Схемы ультразвукового диспергирования расплавов металлов: а – установка с вынесенным излучателем: 1 – система подачи газа; 2 – печь; 3 – графитовый стакан; 4 – расплав металла; 5 – твердосплавное сопло; 6 – излучатель ультразвуковых колебаний; 7 – нагреватель излучателя; 8 – камера распыления; б – установка с излучателем, проходящим через емкость с расплавом: 1 – концентратор колебаний; 2 – нагревательное устройство; 3 – контейнер с расплавом; 4 – излучатель

Бесконтактные методы диспергирования расплава основаны на использовании мощных импульсов электрического тока, пропускаемых через твердый или жидкий металлический проводник, а также электромагнитных полей (рис. 1.3.1.13). Если пропустить разряд тока большой величины через тонкую металлическую проволоку, то она практически мгновенно испарится с образованием атомарного пара металла, конденсация которого приведет к формированию отдельных частиц порошка. Размер частиц зависит от величины текущего импульса, диаметра проволоки и атмосферы, в которой произошло распыление. При рассеивании жидкого металла с помощью электромагнитных полей силы, которые инициируются в индукционной катушке, работают либо на струю, сжимая и разрушая ее, либо непосредственно на расплаве, выдавливая его по каплям из отверстия в протоке. Огромное преимущество заключается в получении высококачественного порошка; К недостаткам процесса относится крайне низкая производительность (0,25-0,375кг/час) и высокая стоимость порошка [138].

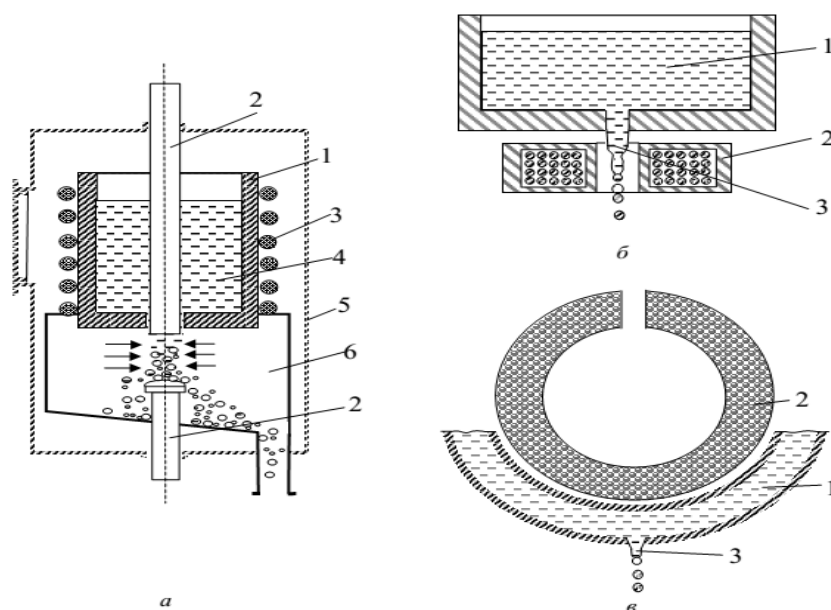


Рисунок 1.3.1.13 - Схемы бесконтактных методов распыления расплава: а – пропускание тока по струе расплава: 1 – тигель; 2 – электроды; 3 - индуктор; 4 - расплав; 5 - камера; 6 – сборник порошка; б, в – при наложении магнитного поля (б – на струю, в – на расплав): 1 - металлоприемник; 2 – электромагнитная катушка; 3 – струя расплава

Помимо диспергирования расплава и сфероидизации порошка нерегулярной формы существует механический метод получения сферических частиц в твердом состоянии [175][176].

Используемый метод заключается в соударении частиц и разрушении острых углов. Металлические порошки неправильной формы подвергаются сухой механической обработке поверхности с использованием высокоскоростного воздушного потока (рис. 1.3.1.14).

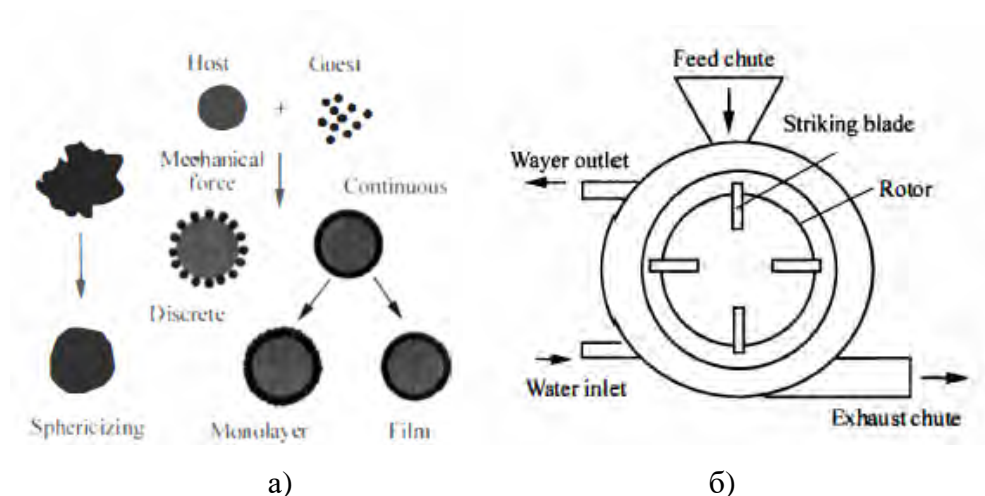


Рисунок 1.3.1.14 Механический метод получения сферических частиц: а – схема сухой механической обработки, б – Схема оборудования для механической обработки [177]

Для получения частиц заданного состава и размера нужно контролировать скорость вращения ротора, время обработки и количество обрабатываемого порошка. Если в машину помещено слишком много или слишком мало порошка, то эффекта столкновения между частицами не будет.

Микрофотографии необработанных частиц меди показаны на рисунке 1.3.1.15 (а). Дендритные частицы постепенно становятся сферическими благодаря постоянному воздействию. После обработки порошки улучшают показатель сферичности и округлости, за счет этого увеличивается насыпная плотность и текучесть металлических порошков, а также уменьшается размер частиц порошков (рис. 1.3.1.15 (б)).

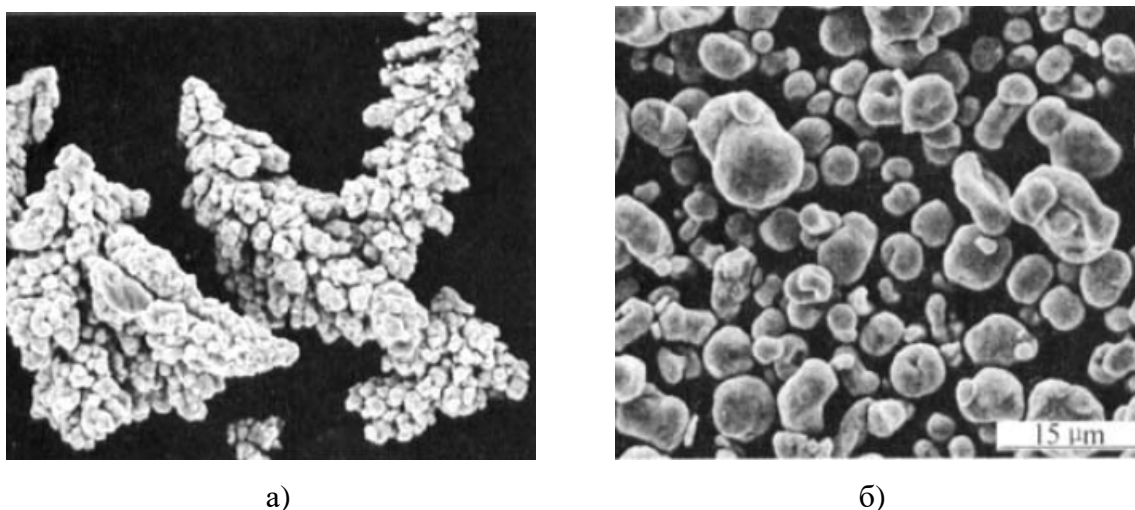


Рисунок 1.3.1.15 - Микрофотографии электролитических медных порошков: (а) сырые порошки; (б) после обработки [177]

Для данного метода подходит порошок из хрупких металлов и сплавов. Существует процесс насыщения материала водородом (гидрирование), при котором он охрупчивается, и становятся пригодными для механического измельчения. После происходит измельчение и просеивание до требуемого гранулометрического состава, а также механическая сфероидизация. Затем порошок подвергается удалению избытка водорода из частиц металлического порошка (дегидрирование). Полученные порошки используются либо в готовом состоянии, либо в качестве исходного сырья для плазменной сфероидизации [7].

Недостатком метода является небольшая производительность, ограниченность обрабатываемых материалов, большой разброс по гранулометрическому составу и средний показатель сферичности и округлости.

Преимущества и недостатки каждого метода получения сферических порошков для аддитивных технологий представлены в таблице 1.3.1.1.

Таблица 1.3.1.1 - Сравнение методов получения порошков для аддитивных технологий.

Способ получения	Преимущества	Недостатки
Водная атомизация	Высокая скорость получения, широкий диапазон размеров частиц, сырье в виде слитков	Постобработка (удаление воды), неправильная форма частиц, большой разброс по гранулометрическому составу, небольшой выход порошка с размером 0-125мкм.
Газовая атомизация	Высокая скорость получения, сырье в виде слитков, сферическая форма частиц.	Наличие сателлитов, большой разброс по гранулометрическому составу, небольшой выход порошка с размером 0-125мкм.
Центробежная атомизация	Возможность получения химически чистых мелкодисперсных сферических порошков, в том числе химически активных металлов и сплавов.	Низкая производительность, получение мелкодисперсного порошка только при высоких скоростях
Ультразвуковая атомизация	Высокая однородность гранулометрического состава и низкая газовая пористость	Низкая производительность и стабильность процесса. Подходит только для легкоплавких металлов и сплавов ($T_{пл} < 1000^{\circ}C$)
Бесконтактная атомизация	Получение высококачественного порошка	Крайне низкая производительность (0,25-0,375кг/час) и высокая стоимость порошка
Механический метод получения сферических частиц	Полученные порошки обладают низким показателем сферичности.	Сырье в виде порошка, небольшая производительность, ограниченность обрабатываемых материалов, большой разброс по гранулометрическому составу,

		низкий показатель сферичности и округлости.
Метод диспергирования вращающегося электрода	Форма частиц с максимальной сферичностью и округлостью.	Низкая производительность и высокая стоимость.
Плазменная сфероидизация	Форма частиц с максимальной сферичностью и округлостью, широкий спектр материалов, в т.ч. тугоплавких соединений	Сырье в виде порошка, высокая стоимость
Плазменная атомизация	Форма частиц с максимальной сферичностью и округлостью, широкий спектр материалов, в т.ч. тугоплавких соединений	Сырье в виде проволоки, высокая стоимость

Для получение сферических порошков могут применяться различные методы. Однако, сферические порошки, полученные методами газовой атомизации, имеют существенный недостаток – поверхность частиц сферического порошка может содержать различные дефекты, такие как сателлиты или кратеры, возникшие в результате соударения частиц. Методы, в которых применяется распыление прутка или проволоки являются более подходящими. Во-первых, это связано с тем, что расплав практически не взаимодействует с элементами установки, и поддержание инертной атмосферы позволяет получать порошок с низким содержанием газообразующих примесей. Во-вторых, данные методы позволяет в большей степени контролировать свойства получаемых порошков. Так, например, при плазменном распылении прутка количество малых фракций порошка можно регулировать путем изменения диаметра и скорости подачи прутка, регулирования давления газа на входе, изменения угла распыления между прутком и плазменной струей и расстояния между прутком и соплом. При распылении проволоки данная сложность отсутствует. Фракционный состав получаемого сферического порошка можно варьировать изменениями основных параметров процесса: тока и напряжения, приложенного к плазменной дуге, и расстояния между краем сопла и концом проволоки.

1.3.2 Свойства порошков для аддитивного производства

Сферические порошки для аддитивного производства должны обладать рядом свойств, таких как хорошая текучесть, высокая насыпная плотность, однородность химического и гранулометрического состава. На рисунке 1.3.2.1 схематично представлена различная форма частиц в зависимости от двух параметров: сферичности - степень приближения формы гранулы к сфере (чем выше объект, тем выше сферичность) и округлости - степень относительной закругленности углов гранулы (чем правее объект, тем выше округлость). Для обеспечения компактной укладки частиц в объеме и хорошей текучести, которая необходима для подачи порошка во время процесса печати, необходимо получать порошок с максимальной сферичностью и округлостью.

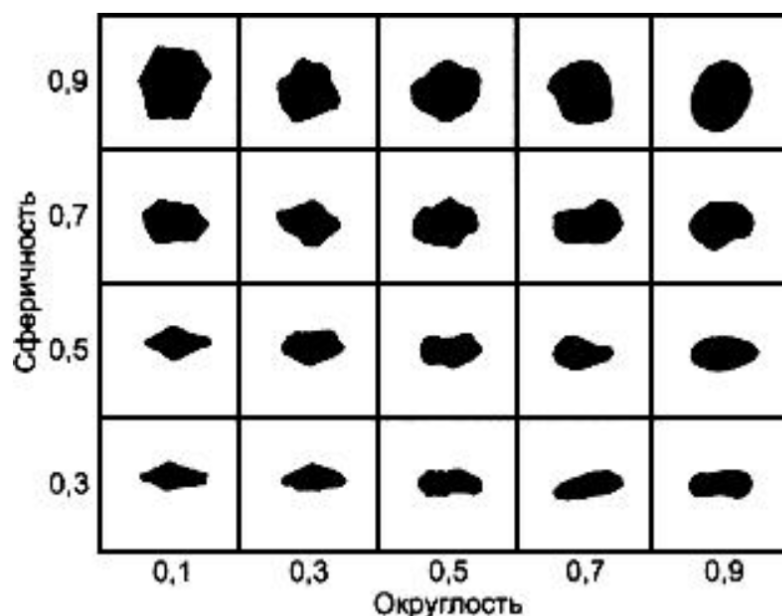


Рисунок 1.3.2.1 - Диаграмма Крумбьена – Шлосса для визуального определения сферичности и округлости [178]

Для достижения предсказуемого и постоянного качества получаемых изделий необходимо, чтобы свойства порошкового слоя и параметры машины для изготовления поддерживались на постоянном уровне. Чтобы поддерживать постоянство порошкового слоя во время каждого процесса печати, важно контролировать такие характеристики, как температура плавления и плотность слоя порошка. Эти характеристики определяются их исходными свойствами. Из-за сложной природы порошков, характеристика их производительности не является тривиальной задачей [7]. Список свойств и методов анализа, которые могут оказать влияние на производительность, представлены в таблице 1.3.2.1.

Таблица 1.3.2.1 - Порошковые свойства и методы их измерения

Свойство порошка	Метод исследования
Форма частиц (морфология)	СЭМ, Оптическая микроскопия
Размер частиц и распределение частиц по размеру	Лазерный дифракционный анализ размера частиц, сито
Микроструктура	Изготовление шлифов и оптическая микроскопия
Плотность	Воронка Холла, Волюмометр Скотта (ГОСТ 19440-94)
Текучесть	Воронка Холла (ГОСТ 20899-98), Динамическое тестирование потока (Freeman FT4)
Химический состав	Рентгенофлуоресцентный анализ, оптико-эмиссионная спектрометрия и метод восстановительного плавления

Морфология частиц будет оказывать значительное влияние на насыпную плотность и текучесть порошков. Сферические частицы располагаются и упаковываются более эффективно, чем частицы нерегулярной формы [179]. Исследование влияния морфологии частиц на процесс аддитивных технологий показало, что морфология может оказывать существенное влияние на плотность упаковки порошкового слоя и, следовательно, на конечную плотность компонентов [180]. Необходимо получать порошок с максимальной сферичностью и округлостью и это ограничивает использование потенциально более дешевых способов производства порошка, таких как диспергирование потоком воды, а порошки, полученные газовой атомизацией являются только номинально сферическими (имеют недостаточную сферичность и округлость, а также налипшие саттелиты). Это привело к широкому распространению порошка, полученного плазменными методами. Распыленная в плазме проволока или порошок, как правило, имеет высокую сферичность и округлость.

Распределение частиц по размерам - важная характеристика для порошковых материалов. Она гарантирует, что в процессе используется оптимальный диапазон частиц по размеру. Полученный металлический порошок должен быть классифицирован по четко определенному распределению частиц по размерам, подходящему для требуемого процесса. Для принтеров, работающих по технологии послойного селективного лазерного плавления (СЛП), требуются порошки с размером частиц 10–40 мкм, для электронно-лучевого плавления (ЭЛП) – 40–60 мкм, а для лучевого/электронно-лучевого прямого осаждения материала –

20–150 мкм [136]. Неправильно подобранная комбинация порошка по размеру и толщина насыпного слоя может привести к неполному проплавлению слоя и изменению качества сборки в вертикальном направлении.

Известно, что использование порошков с широким распределением частиц по размерам и высоким содержанием мелкой фракции приводит к хорошей насыпной плотности [181]. Тем не менее, при обработке реактивных материалов, таких как титан, где более мелкие частицы могут быть легковоспламеняющимися и взрывоопасными, использование таких порошков увеличивает риск для здоровья и безопасности.

Текучесть и насыпная плотность порошка является одними из наиболее важных технологических требований для порошков, используемых в аддитивном производстве [182]. Существует несколько правил:

- а) Сферические частицы обычно более свободно текучие, чем нерегулярные частицы;
- б) Размер частиц оказывает значительное влияние на поток (более крупные частицы обычно более свободно текучие, чем более мелкие частицы);
- в) Содержание влаги в порошках может уменьшить поток из-за капиллярных сил, действующих между частицами;
- г) Свойство текучести часто показывает зависимость от плотности упаковки во время измерения - порошки с более высокой плотностью упаковки менее сыпучие, чем порошки с меньшей плотностью упаковки;
- д) Такие силы, как силы Ван-дер-Ваальса и электростатические силы, могут отрицательно влиять на поток порошка и могут вызывать агломерацию частиц (чем меньше частицы, тем больше воздействие).

Способ лазерного спекания металлического порошка будет зависеть не только от физических свойств, но и от химических. Проверка химического состава помогает гарантировать, что изготовленный порошок имеет однородный химический состав по всему объёму. Также важно контролировать влияние элементов внедрения, таких как кислород и азот, поскольку свойства изделий будут зависеть от количества присутствующих элементов внедрения (примесей). Например, хорошо известно, что на прочность на разрыв и пластичность Ti-6Al-4V влияет содержание кислорода, в результате чего увеличение кислорода приводит к увеличению прочности на растяжение, но уменьшению пластичности [183]. Исследования также показали, что элементы внедрения могут влиять на кинетику плавления порошка, влияя на поверхностное натяжение ванны расплава, что приводит к пористости конечного изделия [184].

1.3.3 Получение сферических порошков коррозионностойких сталей

Аустенитные коррозионностойкие стали являются важным классом коррозионностойких сплавов с широким промышленным применением [185]. Коррозионная стойкость сталей является результатом легирования хромом в больших количествах (более 13 мас.%), что стимулирует образование тонкого защитного слоя Cr_2O_3 [186]. Тем не менее, несмотря на свое название, коррозионностойкие стали могут быть подвержены точечной коррозии в водной среде, вызванную микроструктурным воздействием [187]. В аустенитных коррозионностойких сталях, которые являются номинально однофазными, такими как 316L (Fe-Cr-Ni-Mo) или 304L (Fe-Cr-Ni), обнаруживаются явления точечной коррозии вблизи частиц второй фазы. Это явление связано с образованием включений MnS [188][189][190][191]. Было выдвинуто предположение, что локализованное истощение Cr вблизи MnS (концентрация Cr может быть ниже критического порога для формирования защитной поверхности пленки) является причиной точечной коррозии в коррозионностойких сталях [187]. Ингибирование точечной коррозии в коррозионностойких сталях может быть достигнуто путем устранения таких включений MnS или ограничения их размеров и распределения [185].

Аустенитные коррозионностойкие стали обычно используются в литом или ковшем виде, однако многие ограничения, связанные с дороговизной изменения технологий, для изготовления единичных деталей или специфических инструментов сделали аддитивное производство привлекательной заменой традиционного производства [192][193][194]. Микроструктура аддитивно изготовленных аустенитных сталей в последнее время широко исследуется [195][196][197][198][199]. Недавнее исследование [200] показало, что стойкость к точечной коррозии стали 316L, изготовленной с использованием селективного лазерного плавления (СЛП), была намного выше, чем у стали 316L, полученной традиционным методомковки, независимо от параметров изготовления СЛП. Однако происхождение такой превосходной коррозионной стойкости не было выяснено. Можно предположить, что плотность и размер включений MnS был уменьшен. В статьях [201] и [202] показали значительно улучшенные свойства материала 304L и 316L к точечной коррозии. Они связывают это с растворением MnS путем локального плавления и быстрого остывания.

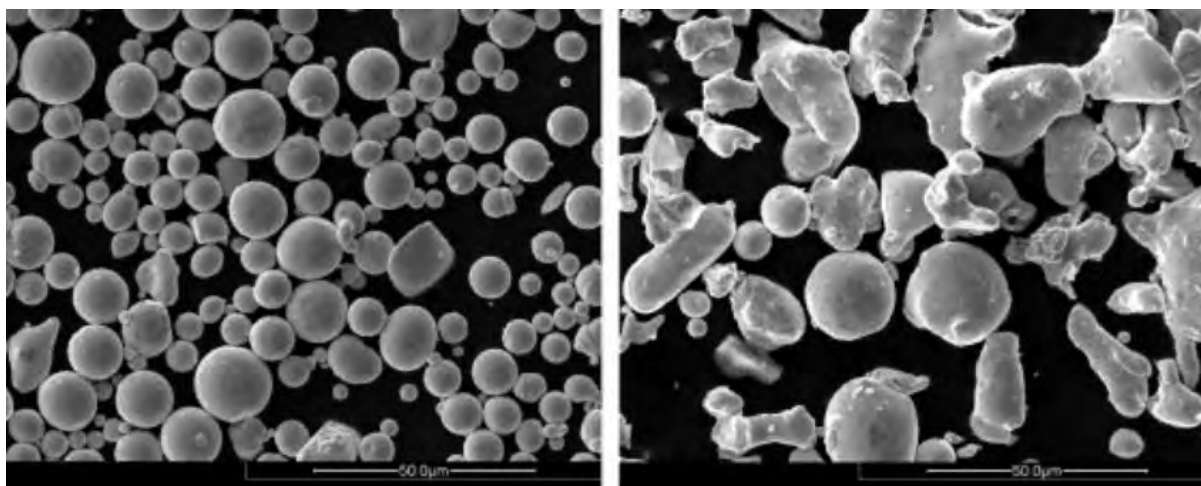
Одной из популярных коррозионностойких сталей является 316L, имеющая широкий спектр применения в медицинской, нефтегазовой, нефтеперерабатывающей, химической и нефтехимической промышленности, применяется в автомобилестроении и для изготовления компонентов в ядерных реакторах [203][204].

Общим требованием к порошкам в аддитивном производстве является сферическая форма частиц и однородность гранулометрического состава.

В статьях [205], [197] и [199] порошки стали S136, 316L были получены газовой атомизацией. Полученные порошки были с большим количеством сателлитов, широким фракционным составом и большим количеством частиц со средним показателем округлости и сферичности.

В статьях [196] и [198] порошки коррозионной стали 17-4 PH, 316L были получены водной атомизацией. Порошки имеют неправильную форму частиц, широкий разброс фракционного состава и большое содержание примесей, что ограничивает его использование.

В статье [206] были использованы два вида порошков коррозионностойкой стали 316L, полученные газовой и водной атомизацией. Порошок распыленный газом имел сферическую форму (рис. 1.3.3.1 (а)), с распределением частиц по размерам 3-40 мкм и средним размером частиц 20 мкм. Порошок распыленный водой имел неправильную форму (рис. 1.3.3.1 (б)), с распределением частиц по размерам 6-50 мкм и средним размером частиц 30 мкм. Распыленный газом порошок обладал высокой плотностью упаковки и низким содержанием кислорода, в отличие от распыленного водой.



а)

б)

Рисунок 1.3.3.1 - Морфология порошка коррозионностойкой стали 316L: а) полученный газовой атомизацией; б) полученный водной атомизацией [206]

Результаты анализа авторов в статье [206] показали, что детали, изготовленные из порошка, полученного водной атомизацией, характеризовались высокой пористостью. По мнению авторов, это связано с высоким содержанием кислорода и низкой плотностью упаковки по сравнению с порошками, полученными газовой атомизацией. В другой статье авторы изучали уплотнение упрочненного суперсплава In738LC в процессе селективного лазерного

плавления. В ходе эксперимента было использовано восемь различных партий порошков, семь партий были получены газовой атомизацией, а одна – водной атомизацией. Они проанализировали порошок по следующим параметрам: размер частиц порошка, средний диаметр, форма и текучесть. Результаты показывают, что сыпучесть порошков, полученных водной атомизацией, была ниже, вероятно, из-за неправильной формы. Детали, из этого порошка показывают высокую пористость (равную 3%), тогда как средняя пористость деталей из порошка, полученного газовой атомизацией, составляла 1,2% [207].

В работе [208] также применялись порошки полученные газовой и водной атомизацией. Различные процессы распыления образуют различную форму зерен. В данной работе порошки, полученные газовой атомизацией, имеют неправильную и дендритную форму, в то время как порошки, полученный водной атомизацией, в основном сферические с присутствием сателлитов и частиц неправильной формы.

В статье [209] было изучено получение сферических порошков коррозионностойкой стали Fe-23Cr-11Mn-1N с высоким содержанием азота. Диспергирование расплава, используемое в настоящее время наиболее часто для производства порошков для аддитивных технологий, не позволяет получать порошки из коррозионностойких сталей с высоким содержанием азота. Одним из альтернативных способов получения таких порошков является механическое легирование [210] [211] с последующей сфероидизацией. Порошки, полученные измельчением в мельницах, не используются для аддитивных технологий, поскольку их частицы имеют неправильную форму. Для придания порошкам сферической формы используется метод плазменной сфероидизации - процесс преобразования исходного порошкового материала неоднородной формы в сферическую за счет плазменного потока. Высокая температура, достигающая 10 000–20 000 К в плазменной струе позволяет получать порошки даже из самых тугоплавких соединений. Управляя такими параметрами, как скорость подачи, траектория движения порошка, скорость потока плазмообразующего газа и поток мощности плазмы, можно получить частицы коррозионностойкой стали сферической формы [212][213].

Исследования показали возможность получения Fe-23Cr-11Mn-1N сферических порошков с высоким содержанием азота. Установлено, что результаты плазменной сфероидизации порошков существенно зависят от размера фракции, разницы в форме частиц и текучести, а также от газового режима плазменной горелки. Наибольшие потери массы наблюдаются у мелких фракций при низкой скорости подачи порошка (до 90%, в основном из-за испарения). Установлено, что потери при увеличении расхода порошка приближаются к минимальному значению. Наилучшие результаты достигаются при минимальных скоростях пото-

ка транспортируемого газа и его скоростях, с которыми частица проходит через центральные высокотемпературные области плазменной струи [209].

Выявлены различия в поверхности крупных и мелких частиц, что обусловлено различной скоростью охлаждения частиц. Показано, что сферические частицы имеют структуру, состоящую из равноосных дендритов, размеры которых по периферии частиц мало отличаются от размеров дендритов центральных областей. После сфероидизации плазмой в частице сохраняется практически равномерное распределение элементов. Установлено, что в процессе сфероидизации плазмой часть азота покидает сплав. Скорость потери азота зависит от размера исходных частиц [209].

Можно выделить то, что порошки коррозионностойких сталей чаще всего получают в основном газовой и водной атомизацией, но частицы имеют лишь номинально сферическую форму (большое количество частиц со средним показателем округлости и сферичности) с присутствием частиц неправильной формы, с большим количеством сателлитов, широким фракционным составом и большим содержанием примесей. Использование плазменных методов получения сферического порошка, лишенных всех недостатков газовой и водной атомизации, предоставляет возможность получения изделий с наилучшими прочностными и коррозионностойкими показателями.

Также следует отметить, что изделия из коррозионностойких сталей, полученные аддитивными методами, обладали лучшей коррозионной стойкостью не зависимо от параметров получения, чем изделия, полученные традиционными методами.

1.4 Выводы по литературному обзору

В обзоре рассмотрены виды коррозионностойких сталей и сплавов. Одной из самых популярных коррозионностойких сталей является марка 316L (03X17H10M2), которая до сих пор остается наиболее востребованным выбором для промышленности, что обусловлено её сравнительно низкой стоимостью, доступностью, обрабатываемостью, коррозионной стойкостью и высокими прочностными показателями. Сталь 316L (03X17H10M2) активно используется при изготовлении различных изделий, в том числе, для медицины. Но применение при изготовлении изделий, контактирующих с агрессивными средами может способствовать адсорбции протеина, образованию биопленки (прикрепление микроорганизмов / бактерий к поверхности материала), и, как следствие, коррозии или формированию источника бактериального заражения. Для повышения биосовместимости коррозионностойкой стали проводят

легирование, наносят покрытие и многое другое. Недавние исследования зарубежных ученых показали, что добавление Ag в коррозионностойкие стали может придать им антибактериальные свойства, без необходимости модификации поверхности. Установлено, что противомикробную и противобактериологическую активность лучше проявляет коррозионностойкая сталь, легированная серебром, чем покрытая им. Содержание 0,2-0,3 мас. % Ag придает сплаву практически 100% противомикробную и противобактериологическую активность без существенного снижения эксплуатационных свойств.

В обзоре рассмотрены аддитивные методы, основным преимуществом которых является возможность создания изделий со сложной геометрической формой. Применение аддитивных методов при изготовлении различных имплантатов позволяет создавать изделия с геометрией, учитывающей антропологические особенности каждого пациента. Наибольшее распространение получил метод селективного лазерного плавления, принцип работы которого основан на послойном расплавлении порошкового материала посредством воздействия мощного лазерного излучения. Метод селективного лазерного плавления позволяет печатать имплантаты с заданной пористостью, что позволяет подобрать нужный комплекс механических свойств. Описывается успешное применение метода селективного лазерного плавления для производства имплантатов из коррозионностойкой стали 316L (03X17H10M2) для применения в медицине.

В обзоре были изучены механические характеристики коррозионностойкой стали, изготовленной аддитивными методами, и показано, что аддитивно изготовленная коррозионностойкая сталь 316L (03X17H10M2) получилась с улучшенной коррозионной стойкостью и биологической совместимостью, что хорошо для биомедицинских применений. Создание различных изделий аддитивным производством требует исходного сырья в виде сферического порошка. Порошок должен обладать высокой текучестью, насыпной плотностью, однородностью химического и гранулометрического состава, поэтому от способа получения металлических сферических порошков для аддитивных технологий будут зависеть свойства изготавливаемых изделий.

Из обзора также можно выделить то, что порошки коррозионностойких сталей чаще всего получают газовой и водной атомизацией, но частицы имеют лишь номинально сферическую форму (большое количество частиц со средним показателем округлости и сферичности) с присутствием частиц неправильной формы, большим количеством сателлитов, широким фракционным составом и большим содержанием примесей. Использование плазменных методов получения сферического порошка, лишенных всех недостатков газовой и водной

атомизации, предоставляет возможность получения высококачественных порошков, из которых становится возможным получение изделий с улучшенными прочностными и коррозионностойкими показателями.

1.5 Цели и задачи работы

На основе литературного обзора, проведенного в главе 1, сформулированы цели и задачи исследования.

Целью работы.

Разработка технологии получения сферических порошков из коррозионностойкой стали, обладающих антибактериальными свойствами, для применения в порошковой металлургии и аддитивных методах.

Задачи:

1. Анализ современных научных исследований в области коррозионностойких сталей для определения выбора модифицирующих компонентов, обеспечивающих антибактериальные свойства.
2. Модификация промышленной аустенитной стали 03X17H10M2 путем введения серебра и титана для формирования антибактериальных свойств.
3. Изучение структуры, химических, механических и антибактериальных свойств, разработанных антибактериальных коррозионностойких сталей различных составов.
4. Получение проволоки методом прокатки выплавленных слитков, ротационнойковки и волочения из разработанных составов. Исследование структуры и механических свойств получаемых проволок.
5. Оценка влияния параметров плазменного распыления промышленной проволоки 03X17H10M2 на размер получаемых частиц порошков для последующего применения в аддитивных методах и порошковой металлургии и разработка лабораторного регламента получения сферических порошков.
6. Получение сферических порошков разработанных антибактериальных сталей методом плазменного распыления проволоки. Изучение структуры, микротвердости, гранулометрического состава, текучести и насыпной плотности сферического порошка.
7. Создание изделий из сферических порошков для изучения их эксплуатационных свойств и последующей оценки перспектив применения в медицине, сельском хозяйстве и пищевой промышленности.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Получение сферических порошков коррозионностойких сталей

Для получения порошков из сплавов выбранных составов была отработана технология изготовления, включающая в себя выплавку слитков, прокатку, ротационную ковку, волочение, термообработку и плазменное распыление проволоки.

2.1.1 Выплавка слитков

В качестве объекта исследования были выплавлены 4 состава коррозионностойкой стали с содержанием углерода (C) 0,03%, хрома (Cr) 17%, никеля (Ni) 10%, марганца (Mn) 1,8%, молибдена (Mo) 2%, кремния (Si) менее 0,4%, фосфора (P) менее 0,04%, серы (S) менее 0,01%, азота (N) менее 0,08% (образец №1 - 03X17H10M2). В образец №2 добавляли 0,2% Ag, в образец №3 добавляли 0,5% Ag, а в образец №4 добавляли 0,5% Ti и 0,2% Ag. Первый образец является стандартной аустенитной коррозионностойкой сталью, которая применяется повсеместно во многих областях промышленности.

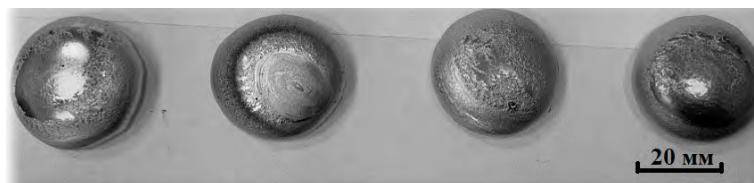
Плавка навесок проводилась в аргонодуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом L200DI фирмы Leybold-Heraeus (Германия). Печь представлена на рисунке 2.1.1.1 (а). Навески помещались в медный водоохлаждаемый кристаллизатор, после чего рабочая камера герметично закрывалась и вакуумировалась до давления $1 \cdot 10^{-2}$ мм. рт. ст. После этого в камеру напускался аргон до давления 0,4 атм.

В процессе первого переplava получали слиток массой 50 ± 1 грамм. Форма слитка получалась в виде двояковыпуклой линзы, диаметра 30-35 мм, высотой 10-15 мм (рисунок 2.1.1.1 (б)). Последующие 2 переplava направлены на получение равномерного химического состава по всему объему слитка. Длительность каждой плавки одного слитка 1-1,5 мин. Перед плавкой слитка расплавлялся геттер. В качестве геттера использовался слиток йодидного титана массой 15-20 г.

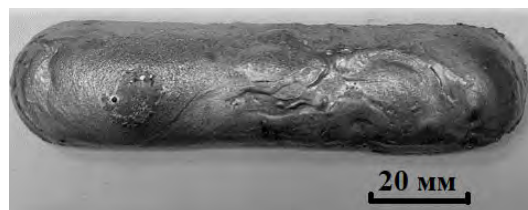
Далее в этих условиях полученные слитки сплавляются в единые слитки весом 200 ± 4 грамм за 2 переplava. Конечный слиток (рисунок 2.1.1.1 (в)) имеет длину 90-100 мм, ширину 20-25 мм, высоту 10-15 мм.



а)



б)



в)

Рисунок 2.1.1.1 – Аргодуговая печь L200DI фирмы Leybold-Heraeus (Германия) (а); Получаемые слитки массой 50 ± 1 грамм (б); Единый слиток 200 ± 4 грамм (в)

2.1.2 Термическая обработка слитков и прутков

Для гомогенизационного отжига слитков использовалась вакуумная печь ЭСКВЭ-1,7.2,5/21 ШМ13, представленная на рисунке 2.1.2.1. Отжиги происходили в вакууме $2 \cdot 10^{-5}$ мм.рт.ст. при температурах $900-1050^\circ\text{C}$ в течение 9 часов.



Рисунок 2.1.2.1 – Вакуумная печь ЭСКВЭ-1,7.2,5/21 ШМ13 фирмы «Термотехник-МЛ» (Россия)

Промежуточный отжиг прутков диаметром менее 2,4 мм осуществлялся в проходной трубчатой электропечи ПТС-2000-40-1200 фирмы ООО "Лори-Термо" (г. Подольск, Россия), представленной на рисунке 2.1.2.2 (а), при температуре 900°С в течение 2 минут.

Закалка проводилась в муфельной печи фирмы «Термокерамика» с управляющим блоком «Термолюкс-010», при температурах 900°С - 1050°С в течение 2 - 2,5 минут. Фотография печи представлена на рисунке 2.1.2.2 (б).



а)



б)

Рисунок 2.1.2.2 – Электропечь ПТС-2000-40-1200 фирмы "Лори-Термо" (Россия) (а); Закалочная печь фирмы «Термокерамика» (Россия) (б)

2.1.3 Прокатка слитков

Первичную деформацию литых заготовок высотой 10-15 мм проводили методом тепловой прокатки при предварительном подогреве до температуры 1100°С на двухвалковом стане ДУО-300, показанном на рисунке 2.1.3.1 (а), с частными абсолютными обжатиями за проход: 2 мм до толщины заготовки 4,0 мм (13-20 % за проход), затем 1,0 мм до толщины заготовки 2,0 мм (6-10 % за проход), далее 0,5 мм до конечной толщины заготовки – 1-1,2 мм (3-5 % за проход). Получаемые пластины представлены на рисунке 3.1.3.1 (б). Нагрев заготовок перед деформацией осуществляли в муфельной печи KYLS 20.18.40/10 фирмы HANS BEIMLER, в течение 20-25 минут перед первой прокаткой и в течение 5 мин при промежуточном нагреве.

Для дальнейшего получения проволоки заготовка поворачивалась на 90° и снова прокатывалась на двухвалковом стане до конечного размера сечения 10x10 мм² (Рисунок 2.1.3.1 (в)).

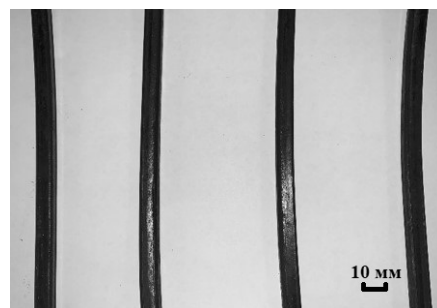


а)



20 мм

б)



10 мм

в)

Рисунок 2.1.3.1 – Прокатный стан ДУО-300 (а); Пластины после прокатки (б); Прокатанная заготовка 10x10мм для дальнейшего получения проволоки (в)

2.1.4 Ротационная ковка

Для получения из прокатанной заготовки 10x10 прутка диаметром 2,4 мм проводилась ротационная ковка последовательно на радиальных ковочных машинах В2129.02, В2127.01, В2123.01 (Прессмаш, Таганрог, Россия) с последовательной сменой бойков диаметрами: 12,5; 11,5; 10,5; 9,5; 8,5; 7,6; 6,5; 5,8; 5; 4,7; 4,5; 3,8; 3,4; 3; 2,7; 2,45 мм. Машина В2129.2 представлена на рисунке 2.1.4.1. Подогрев заготовок на воздухе непосредственно перед деформацией осуществлялся в печи ПТС-2000-40-1200 до 700°С.

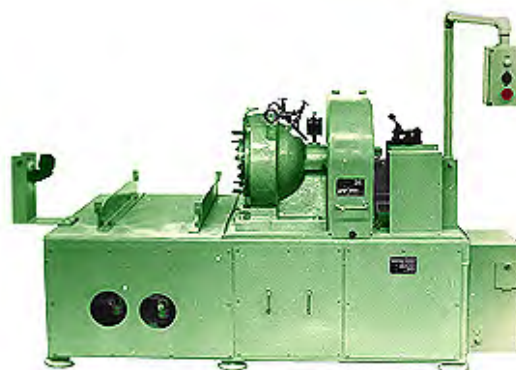


Рисунок 2.1.4.1 – Радиальная ковочная машина В2129.02 производства завода «Прессмаш» (Россия)

2.1.5 Волочение проволоки

Для изменения диаметра 2,4 мм до диаметра 1 мм производилось волочение на машине C7328/ZF фирмы «The Northwest Machibe Co.Ltd» (Xian, Shaanxi, China), показанной на рисунке 2.1.5.1 (а). Волочение проходило на воздухе в холодную. Прутки травились для снятия окалины серной кислотой в пропорции 1:10. В качестве смазки использовали натриевое мыло. Для обеспечения хорошей адгезии поверхности прутка и смазочного слоя наносилась бура (подсмазочный слой). Волочение с диаметра 2,4 до диаметра 1,6 мм осуществлялось с шагом 0,2 мм и скоростью волочения 5 м/мин. Далее применялся промежуточный отжиг в проходной трубчатой электропечи при температуре 900°C в течение 2 минут для снятия наклепа и, тем самым, увеличения пластичности. Волочение с диаметра 1,6 до диаметра 1 мм осуществлялось с шагом 0,1 мм и скоростью волочения 2,5 м/мин. Получаемая проволока, намотанная на катушку представлена на рисунке 2.1.5.1 (б).



а)



б)

Рисунок 2.1.5.1 – Волочительный стан C7328/ZF фирмы «The Northwest Machibe Co.Ltd» (Китай) (а); Получаемая проволока (б).

2.1.6 Распыление проволоки

Из полученной проволоки диаметром 1 мм был получен сферический порошок. Распыление проводилось на установке плазменного распыления проволоки, созданной в ИМЕТ РАН (рисунок 2.1.6.1(а)). Также получен патент № 2749403 РФ на устройство для получения металлического порошка. Схема распыления показана на рисунке 2.1.6.1(б).

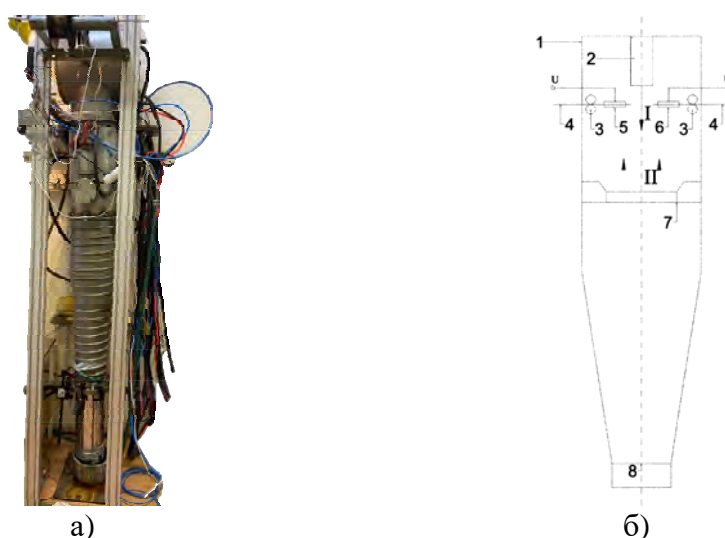


Рисунок 2.1.6.1 – Установка плазменного диспергирования проволоки (а); Схема распыления (б)

Устройство для получения металлического порошка (рис. 2.1.6.1(б)) содержит рабочую камеру 1, в которой в верхней ее части установлен плазматрон 2 для формирования плазменного потока, устройство 3 для подачи пруткового материала 4 в направлении, поперечном оси плазменного потока, токоподводы 5 и 6 обеспечивающие электрический потенциал на прутковых материалах для горения независимой электрической дуги. Газовое сопло 7, расположенное навстречу движению потока частиц порошка. В нижней части рабочей камеры установлен сборники частиц порошка 8. Рабочая камера имеет водяное охлаждение с контролируемой атмосферой. Движение полученных частиц I и встречного газового потока II в камере показано стрелками.

Устройство работает следующим образом.

Из рабочей камеры 1 производится откачка воздуха, затем производится заполнение камеры 1 аргоном. Включается плазматрон 2, генерирующий плазменную струю, включается устройство 3 для подачи пруткового материала 4, между свободными концами прутковых материалов возбуждается независимая электрическая дуга, которая приводит к плавлению пруткового материала. Распыление сферических частиц металла производится плазменной струей, формируемой плазматроном 2. Распыленные частицы порошка движутся вдоль рабочей камеры 1 (направление движения по стрелкам I). Кольцевое сопло 7 обеспечивает встречный поток охлаждающего газа, который тормозит и охлаждает распыленные частицы порошка (направление движения по стрелкам II). Охлажденные частицы порошка собираются в сборнике 8. Деформация и спекание частиц порошка отсутствуют. Плазмообразующий и распыляющий газ плазматрона выбирается того же состава, что и газ, заполняющий камеру.

2.1.7 Ситовой анализ порошков

Рассеивание порошков по фракциям было осуществлено на установке Вибрационный грохот ANALYSETTE 3 SPARTAN (Германия) (рисунок 2.1.7.1). Вибрационный грохот ANALYSETTE 3 SPARTAN подходит для количественного анализа размера частиц твердых веществ и суспензий всех видов путем отсева в сухой и жидкой среде с ткаными аналитическими ситами. Имеет точную настройку продолжительности отсева посредством прецизионного цифрового таймера. Ручная настройка амплитуды и оптическая индикация амплитуды во время отсева. За один рабочий проход можно применить до 10 аналитических сит одновременно.



Рисунок 2.1.7.1 - Вибрационный грохот ANALYSETTE 3 SPARTAN (Германия)

2.2 Исследование слитков, пластин, проволок и сферических порошков

2.2.1 Исследование микроструктуры

Запрессовка образцов проводилась на пневмогидравлическом прессе IPA 40 (Италия) (рисунок 2.2.1.1 (а)) при температуре 170С и выдержке 20 минут в смолу Aka-Resin, Epoxy. Образец опускается в камеру, засыпается гранулированной смолой, камера закрывается, и образец подпрессовывается до 2 бар. Затем запрессовщик включают и ждут завершения заданной программы. После завершения образец шлифуется и полируется.

Подготовку образцов для металлографического исследования проводили путем последовательного шлифования после запрессовки на алмазном диске Piatto с зернистостью P120 в течение 3 мин, P320 в течение 5 мин, P600 в течение 5 мин, на алмазном диске тонко-

го шлифования Aka-Allegran-3 с суспензией DiaMaxx Poly с размерами алмазных частиц 6 мкм, в течение 5 минут и на бархате Akasel NAPAL с суспензией DiaMaxx Poly с размерами алмазных частиц 3 и 1 мкм в течение 3-5 минут на каждой. Для полировки использовалась полировальная машина Phoenix 4000 фирмы Buehler (США), показанная на рисунок 2.2.1.1 (б).

Травление поверхности образцов проводилось смесью кислот для высоколегированных сталей, состоящей из 20 % азотной кислоты (HNO_3), 10 % серной кислоты (H_2SO_4), 5 % плавиковой кислоты (HF) и 65 % дистиллированной воды (H_2O). Длительность травления для составила от 10 до 20 минут. После травления шлифы промывали дистиллированной водой и этиловым спиртом.

Оптическая микроскопия проведена на микроскопе Альтами MET 5С (рисунок 2.2.1.1 (в)) с использованием видео камеры высокого разрешения (14 мегапикселей), встроенной в прибор, и специального ПО Altami Studio 4.0. Комплект объективов позволяет получать увеличения кратностью от 50 до 2000. Фиксация изображений была проведена в поляризованном свете, при наивысшей яркости. Для получения изображений сферического металлического порошка был использован инструмент “Мультифокус”. Этот инструмент объединяет несколько фотографий с разной глубиной резкости в одно изображение.



а)



б)



в)

Рисунок 2.2.1.1 – Пневмогидравлическом пресс IPA 40 (Италия) (а); Полировальная машина Phoenix 4000 фирмы Buehler (США) (б); Оптический микроскоп Альтами MET 5С (Россия)

Также исследование микроструктуры проводили на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-IT500 с приставкой энергодисперсионного микроанализа INCA ENERGY, показанном на рисунке 2.2.1.1. Во время исследования был произведен анализ изображений

поверхности образца с высоким пространственным разрешением, полученным в режиме вторичных электронов. Для исследования в растровом режиме морфологии частиц образцы наклеивались на медную подложку при помощи проводящего углеродного клея и напыляли на них слой платины или золота с помощью напылительной установки Univex300 фирмы Leybold (Германия) и Fine Coat фирмы JEOL (Япония). Также было проведено картирование (распределения химического состава). В качестве образцов для исследования были подготовлены шлифы всех составов. При изготовлении шлифов применялась электропроводящая смола.



Рисунок 2.2.1.2 – Сканирующий электронный микроскоп JSM-IT500 фирмы JEOL (Япония)

2.2.2 Исследование микротвердости

Для исследования микротвердости использовался метод Виккерса. Нагрузка составляла 200г/мм² при выдержке 10 секунд. Использовался микротвердомер 402-MVD фирмы Instron Wolpert Wilson Instruments, представленный на рисунке 2.2.2.1. Для проведения исследования были подготовлены шлифы материала.



Рисунок 2.2.2.1 – Микротвердомер 401/402-MVD фирмы Instron Wolpert Wilson Instruments

2.2.3 Исследование фазового состава

Перед исследованием поверхность образцов очищали наждачной бумагой с последующей отмывкой в ацетоне и дистиллированной воде. Рентгеновские дифрактограммы получены на приборе ARL X`TRA, представленном на рисунке 2.2.3.1, в излучении $\text{CuK}\alpha$ в геометрии параллельного пучка. Прибор был откалиброван по стандартному образцу NIST SRM-1976a, погрешность положения рефлексов не превышала $0,01^\circ 2\Theta$. Параметр кристаллической решетки уточняли экстраполяцией на $\Theta=90^\circ$ по методу Нельсона-Райли в программе «Origin-2017», величину микродеформации кристаллической решетки основной фазы определяли по методу Вильямсона-Холла в программе «HighScore Plus» (PanAnalytical). Количественное содержание кристаллических фаз оценивали по методу корундовых чисел.



Рисунок 2.2.3.1 – Рентгеновский дифрактометр ARL X'TRA фирмы Thermo Fisher Scientific

2.2.4 Исследование элементного состава

Качественный и количественный анализ элементного состава выполнен на рентгенофлуоресцентном волнодисперсионном спектрометре последовательного типа BRUKER S8 Tiger (Германия) (рисунок 2.2.4.1(а)) и оптико-эмиссионном спектрометре Analytik Jena PlasmaQuant 9100 (рисунок 2.2.4.1(б)). Для рентгенофлуоресцентного анализа в качестве образцов для исследования были подготовлены шлифы всех составов. Оптико-эмиссионный спектрометр анализирует растворы, поэтому образцы растворяли в царской водке (25% азотной кислоты 75% соляной кислоты) до получения гомогенного раствора.



а)



б)

Рисунок 2.2.4.1 – Спектрометр последовательного типа BRUKER S8 Tiger (Германия) (а); Оптико-эмиссионный спектрометр Analytik Jena PlasmaQuant 9100 (Германия) (б)

2.2.5 Исследование механических свойств при статических испытаниях

Исследование прочности при растяжении проводили на универсальной испытательной машине INSTRON 3382 («INSTRON», США, 2005 год) со скоростью растяжения 1 мм/мин (рисунок 2.2.6.1(а)). Системы для измерений параметров испытаний 3382 серии предназначены для измерений силы и измерений линейных размеров образцов различных материалов, включая металлы, строительные, полимерные и текстильные материалы, изделия из дерева, стекла, керамики и пр., на растяжение, сжатие, изгиб, трение, раздирание, срез.

Плоские образцы с головками изготавливали из пластин и вырезали на электроэрозионном станке (рисунок 2.2.6.1(б)). Такая форма необходима для минимизации влияния захватов на результаты исследования образцов. На одну экспериментальную точку испытывали по 5 образцов. Определялись значения относительного удлинения, условного предела текучести и предела прочности.

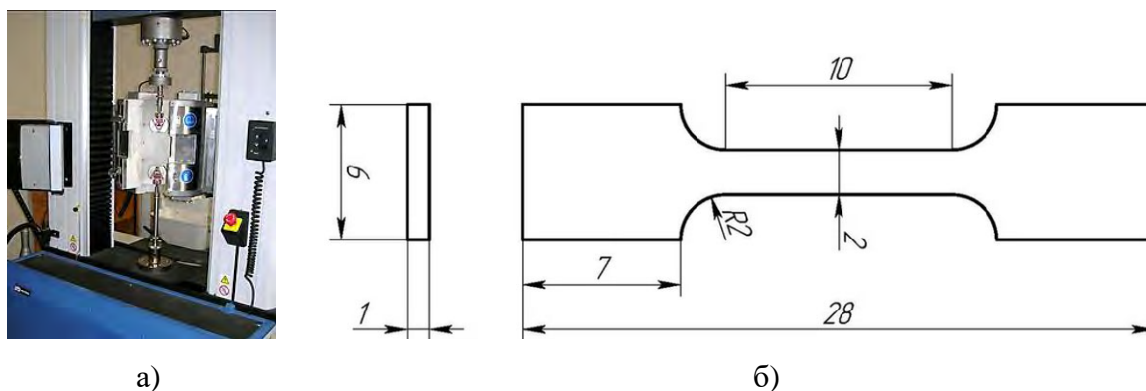


Рисунок 2.2.6.1 – Испытательная механическая машина Instron 3382 фирмы Instron (США) (а); Чертеж образца для механических испытаний (б)

Начальную расчетную длину измеряли с погрешностью $\pm 0,1$ мм. Начальную ширину и толщину измеряли с погрешностью $\pm 0,01$ мм. Образец закрепляли в захватах испытательной машины так, чтобы широкая головка была полностью зажата губками, а из захвата выходила скруглённая часть и рабочая зона. Захваты обеспечивали отсутствие проскальзывания образца при испытании. Испытание образцов с определением относительного удлинения, предела текучести и прочности при растяжении проводились по методикам ГОСТ 1497-84. Обработка результатов испытаний при определении характеристик механических свойств проводилась в соответствии с ГОСТ 1497-84 с помощью программного обеспечения INSTRON Bluehill 2.0

2.2.6 Исследование антибактериальных свойств

Для определения антибактериальной активности коррозионностойкой стали использовали бактерии рода *Pseudomonas* и *Clavibacter*. Выросшие в пробирке колонии бактерии с помощью прокаленной на огне петлей перенесли в пробирку со стерильной дистиллированной водой для создания бактериальной суспензии. После этого предварительно прокаленной на огне горелки пипеткой набрали 1 мл материала и перенесли его в чашку Петри на поверхность селективной среды, растерев по всей поверхности чашки. Затем на поверхность посева поместили образцы сплавов. В опыте использовали штаммы бактерий рода *Pseudomonas* и *Clavibacter* и посев осуществлялся на селективной среде Кинг В. Засеянные чашки с изучаемыми материалами поместили в термостат при 28°C на 24-72 ч. Чашки с питательным агаром со штаммом бактерии без испытываемого материала является контрольной. Оценивали антибактериальную активность сталей на посев по феномену задержки роста бактерий вокруг пластин.

2.2.7 Исследование коррозионной стойкости

Исследование коррозионной стойкости образцов проводили методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в стандартной электрохимической ячейке с помощью универсального потенциостата IPC-Pro. Скорость развертки потенциала составляла 5 мВ/с. Электролитом служил физиологический раствор 0,9 % NaCl, температура 20°C. Определение параметров коррозии (стационарный потенциал $E_{ст}$, потенциалы пробоя E_p и репассивации $E_{ре}$) проводили по ГОСТ Р ИСО 10993-15-2009 [214]. Рабочими электродами служили исследуемые образцы площадью 1,00 см². В качестве вспомогательного применяли стеклографитовый кольцевой противоэлектрод, электродом сравнения служил насыщенный хлорсеребряный электрод. Поверхность образцов перед проведением экспериментов зачищали до блеска, обрабатывали этиловым спиртом и промывали дистиллированной водой.

Также изучали коррозионное растворение материала в статических условиях методом погружения в растворы различной кислотности. Были использованы нейтральный 0,9 масс. % раствор хлорида натрия, и 2 стандартных буферных раствора для воспроизведения на заданном уровне кислой и щелочной сред, приготовленные из соответствующих фиксаналов фирмы «Merck» (таблица 2.2.7.1).

Таблица 2.2.7.1 - Состав и кислотность моделирующих растворов

Раствор №	pH	Состав
1	1,68	Калия тетраоксалат $\text{KН}_3\text{С}_4\text{O}_8\text{x}2\text{H}_2\text{O}$, 0,05 М
2	7	Хлорид натрия NaCl , 0,9 масс%
3	9,18	Натрий тетраборнокислый $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{x}10\text{H}_2\text{O}$, 0,05 М

Образцы были выдержаны в 100 мл раствора в течение 355 часов. Периодический анализ проб растворов проводился с помощью атомно–эмиссионной спектроскопии с индуктивно–связанной плазмой для прямого одновременного определения концентрации железа, титана, никеля, хрома и серебра.

2.2.8 Исследование гранулометрического состава

Определение гранулометрического состава осуществлялось на лазерном дифракционном анализаторе размера частиц Analysette 22 NanoTec (рисунок 2.2.9.1). Лазерный дифракционный анализатор размера частиц Analysette 22 является прибором универсального применения для определения распределения частиц по размерам в суспензиях, эмульсиях и порошках с помощью лазерной дифракции.



Рисунок 2.2.9.1 – Лазерный дифракционный анализатор размера частиц Analysette 22 NanoTec.

Анализатор для определения распределения частиц по размерам посредством лазерной дифракции использует физический принцип рассеяния электромагнитных волн. Частицы в параллельном лазерном луче рассеивают свет на постоянный телесный угол, величина ко-

того зависит от диаметра частиц. Линза собирает рассеянный свет кольцеобразно на детекторе, который установлен в фокальной плоскости линзы. Нерассеянный свет всегда сходится в фокальной точке на оптической оси.

С помощью комплексной математики из распределения интенсивности рассеянного света можно рассчитать распределение частиц по размерам в коллективе рассеивающихся частиц. В результате получают диаметр частицы лазерной дифракции, диаметр которой эквивалентен шару с одинаковым распределением рассеянного света. Измеряются средние объемные диаметры и получающееся распределение частиц по размерам является распределением по объему.

2.2.9 Исследование текучести, насыпной плотности и плотности после утряски

Определение текучести и насыпной плотности полученных порошков проводилось с помощью калиброванной воронки (прибора Холла) на приборе HFlow-1 (рисунок 2.2.10.1(а)) в соответствии с ГОСТ 20899-98 [215] и с частью 1 ГОСТ 19440-94 [216]. Определение плотности после утряски порошков проводилось в соответствии с ГОСТ 25279-93 на анализаторе насыпной плотности BeDensi T1 (рисунок 2.2.10.1 (б)) [217].



а)



б)

Рисунок 2.2.10.1 – прибор Холла (а); Анализатор насыпной плотности BeDensi T1 (б)

Текучесть порошка определяется временем, необходимым для истечения 50 грамм металлического порошка через отверстие калиброванной воронки стандартизированных размеров.

Насыпная плотность определяется отношением массы определенного количества порошка, который в свободно насыпанном состоянии полностью заполняет емкость известного объема, к этому объему. Свободно насыпанное состояние получается при заполнении емкости с помощью воронки, расположенной над ней на определенном расстоянии.

Подвергая вибрации специальный сосуд, в который загружено определенное количество порошкообразного образца определяли плотность после утряски. Вибрационную нагрузку осуществляют при фиксированных значениях частоты и амплитуды. Результат вычисляют после того, как перестает убывать объем порошка в сосуде. Для этого делят предварительно определенную взвешиванием массу порошка на измеренный в сосуде объем.

2.2.10 Исследование примесного состава (O, N, C, S, H)

Определение содержания массовой доли кислорода и азота в образцах проводили методом восстановительного плавления в токе инертного газа-носителя с последующим детектированием кислорода в инфракрасной ячейке и азота в кондуктометрической ячейке газоанализатора ТС-600 фирмы Лесо. В качестве газа-носителя использовался гелий. При определении содержания водорода в образцах использовался также метод восстановительного плавления, только в качестве газа-носителя применялся аргон высокой чистоты. Детектирование водорода осуществлялось в кондуктометрической ячейке газоанализатора RHEN-602 фирмы Лесо. Определение содержания углерода и серы проводилось методом восстановительного плавления в керамическом тигле в индукционной печи и детектировалось по количеству выделившегося газообразного CO_2 и SO_2 в инфракрасной ячейке газоанализатора CS-600 фирмы Лесо.

ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ ДОБАВЛЕНИЯ СЕРЕБРА И ТИТАНА НА СВОЙСТВА КОРРОЗИОННОСТОЙКОЙ СТАЛИ

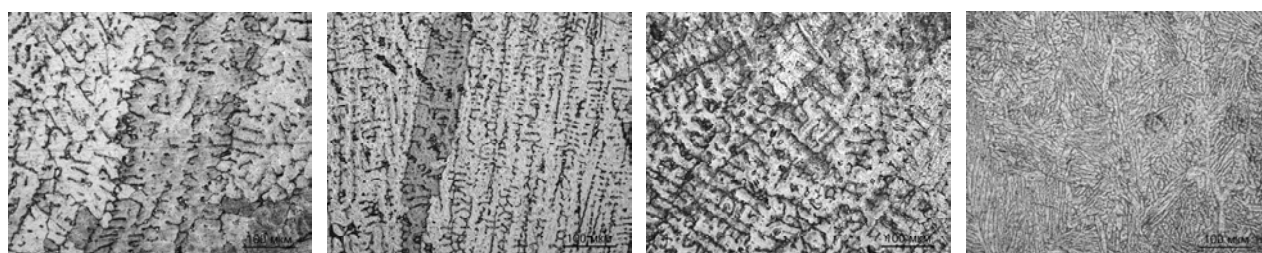
В главе 3 представлены результаты изучения свойств слитков, пластин и проволок коррозионностойкой стали с добавлением серебра (0,2 мас. % Ag / 0,5 мас. % Ag), а также серебра и титана (0,5 мас. % Ti и 0,2 мас. % Ag). Проведено сравнение с промышленной проволокой 03X17H10M2. Изучалась структура слитков после выплавки, гомогенизационных отжигов при различных температурах, после прокатки, исследовался фазовый состав полученных слитков, пластин и проволок, механические свойства, коррозионная стойкость, а также антибактериальные свойства.

3.1 Исследование свойств слитков и пластин из разработанных коррозионностойких сталей с добавлением серебра и титана

3.1.1 Микроструктура слитков после выплавки и гомогенизационных отжигов

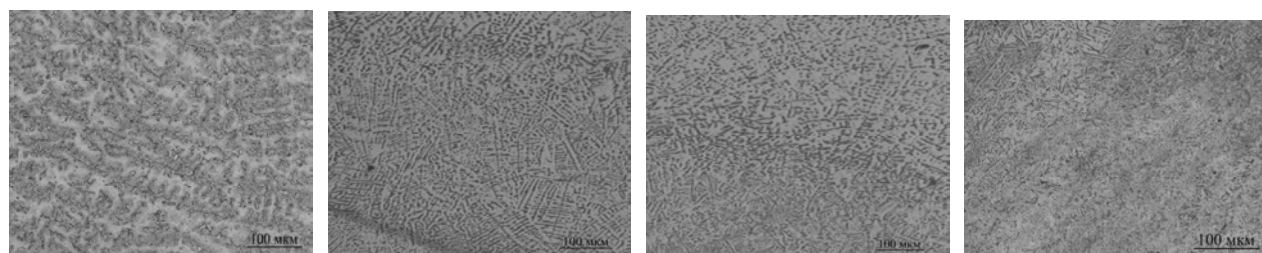
В качестве объекта исследования были выплавлены 4 состава коррозионностойкой стали с содержанием углерода (C) 0,03%, хрома (Cr) 17%, никеля (Ni) 10%, марганца (Mn) 1,8%, молибдена (Mo) 2%, кремния (Si) менее 0,4%, фосфора (P) менее 0,04%, серы (S) менее 0,01%, азота (N) менее 0,08% (образец №1 - 03X17H10M2). В образец №2 добавляли 0,2% Ag, в образец №3 добавляли 0,5% Ag, а в образец №4 добавляли 0,5% Ti и 0,2% Ag. Первый образец является стандартной аустенитной коррозионностойкой сталью, которая применяется повсеместно во многих областях промышленности. Далее был проведен гомогенизационный отжиг слитков в вакууме при температурах 900°C, 950°C, 1000°C, 1050°C в течение 9 часов.

Микрофотографии структуры слитков образцов №1, №2, №3 и №4 после выплавки и гомогенизационных отжигов при 900°C, 950°C, 1000°C и 1050°C представлены на рисунках 3.1.1.1 – 3.1.1.5 (а - г).



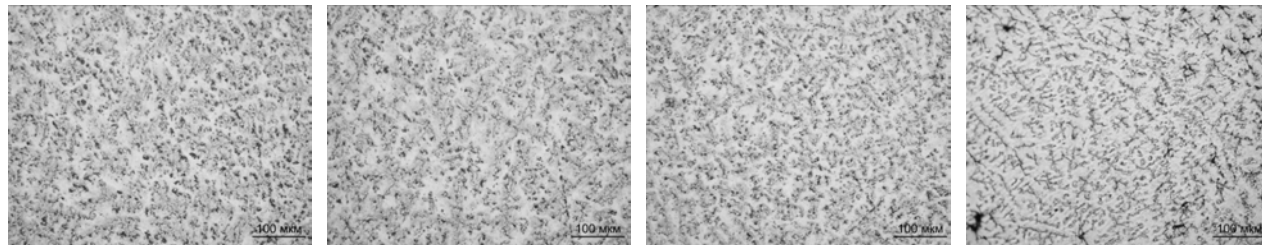
а) б) в) г)

Рисунок 3.1.1.1 – Микроструктура слитков образцов №1 (а), №2 (б), №3 (в) и №4 (г) после выплавки



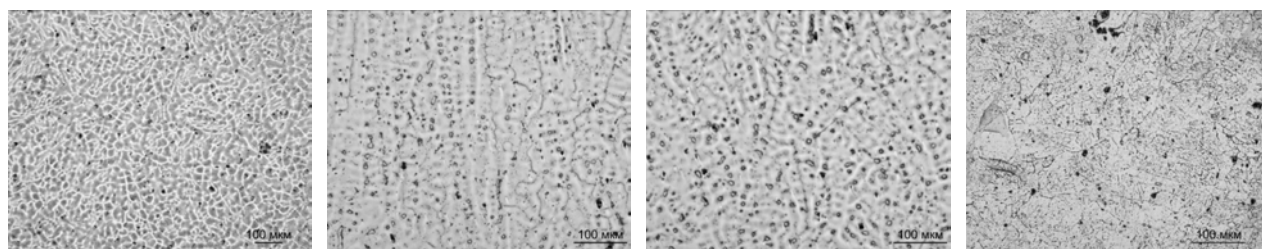
а) б) в) г)

Рисунок 3.1.1.2 – Микроструктура слитков образцов №1 (а), №2 (б), №3 (в) и №4 (г) после выплавки и отжига 900°C в течение 9 часов



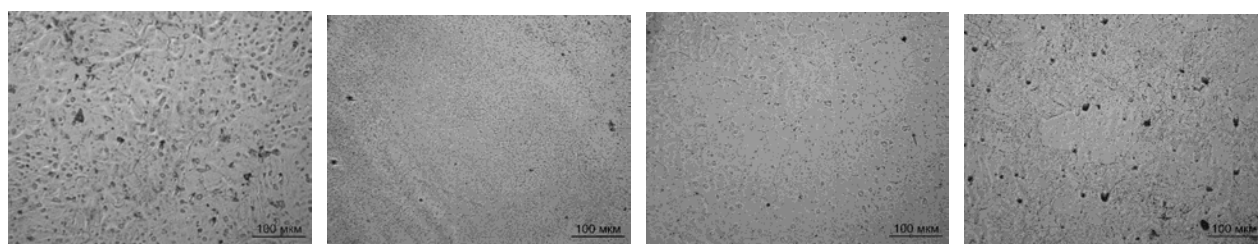
а) б) в) г)

Рисунок 3.1.1.3 – Микроструктура слитков образцов №1 (а), №2 (б), №3 (в) и №4 (г) после выплавки и отжига 950°C в течение 9 часов



а) б) в) г)

Рисунок 3.1.1.4 – Микроструктура слитков образцов №1 (а), №2 (б), №3 (в) и №4 (г) после выплавки и отжига 1000°C в течение 9 часов



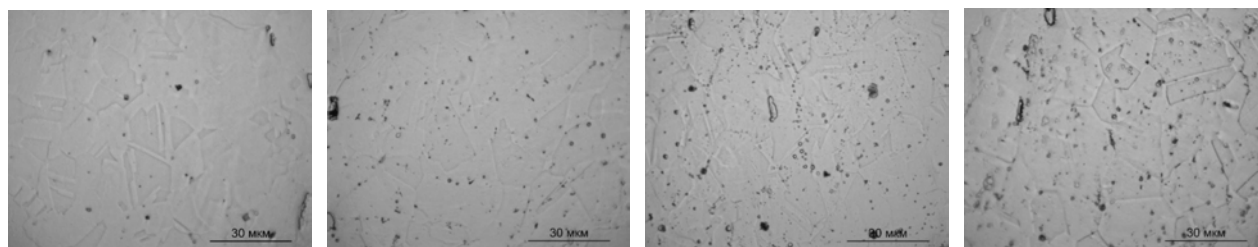
а) б) в) г)

Рисунок 3.1.1.5 – Микроструктура слитков образцов №1 (а), №2 (б), №3 (в) и №4 (г) после выплавки и отжига 1050°C в течение 9 часов

На всех слитках после выплавки наблюдается неравномерность структуры и преобладание дендритной структуры, что может свидетельствовать о ликвации (неоднородности химического состава). После гомогенизационных отжигов при температурах 900°C, 950°C в течение 9 часов сохраняется дендритная структура. При гомогенизационном отжиге при температуре 1000°C в течение 9 часов частично сохраняется дендритная структура, однако наблюдается частичная рекристаллизация сплава. Для полной рекристаллизации применяется гомогенизационный отжиг в течение 9 часов при температуре 1050°C, который приводит к выравниванию структуры и образованию равноосных зерен с размером ~50 мкм. Дальнейшее увеличение температуры не целесообразно, из-за увеличения зерна, что может привести к сложностям при дальнейшей пластической деформации.

3.1.2 Микроструктура пластин после прокатки

Для дальнейших исследований влияния добавления серебра и титана на свойства образцов были получены пластины толщиной $1 \pm 0,1$ мм методом прокатки. Структура прокатанных пластин образцов №1, №2, №3 и №4, полученные на оптическом микроскопе, представлены на рисунках 3.1.2.1 (а - г).



а) б) в) г)

Рисунок 3.1.2.1 - Микроструктура пластин образцов, полученных на оптическом микроскопе №1 (а), №2 (б), №3 (в) и №4 (г)

Прокат осуществлялся с предварительным нагревом до температуры 1100°C. После нагрева слиток прокатывался, что способствовало резкому охлаждению. В пластинах наблюдается зёрнистая структура, что может свидетельствовать тому, что рекристаллизация происходит после выхода пластины из валков.

Изображения структуры прокатанных пластин образцов №1, №2, №3 и №4, полученные на сканирующем электронном микроскопе, представлены на рисунках 3.1.2.2 (а - г).

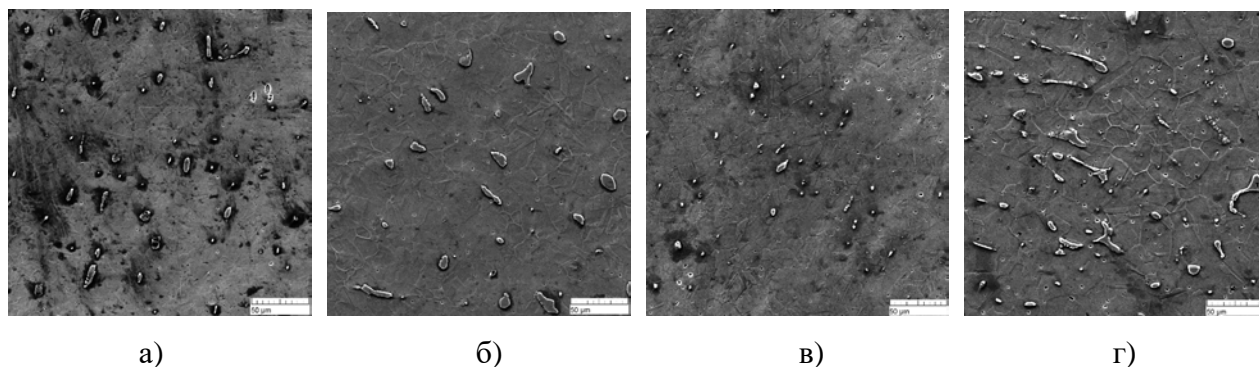


Рисунок 3.1.2.2 - СЭМ пластин образцов, полученных на сканирующем электронном микроскопе №1 (а), №2 (б), №3 (в) и №4 (г)

На сканирующем электронном микроскопе также наблюдается зеренная структура.

Пластины подвергали термической обработке в муфельной печи при температуре 900°C и 1000°C. Термическая обработка проводилась для снятия внутренних напряжений. Изображения микроструктуры пластин толщиной $1 \pm 0,1$ мм образца №4 после термических обработок с режимами 900°C, 2мин, воздух и 1000°C, 2мин, воздух, полученные на оптическом микроскопе, представлены на рисунке 3.1.2.3. Для остальных составов получались аналогичные изображения.

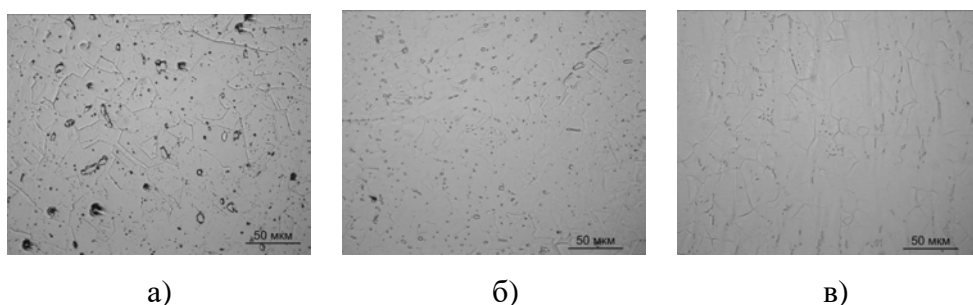


Рисунок 3.1.2.3 - Микроструктура пластин образца №4 после проката (а), после ТО (900°C, 2мин, воздух) (б), после ТО (1000°C, 2мин, воздух) (в).

Прокат осуществлялся с предварительным нагревом до температуры 1100°C. После нагрева слиток прокатывался, что способствовало резкому охлаждению. В пластине после проката наблюдается зёрнистая структура. Анализ структуры после термической обработки

при 900°C в течение двух минут не выявил существенного изменения размера зерен в сравнении с исходной структурой пластины после прокатки. При 1000°C происходит увеличение размеров зерен. Также при термической обработке 900°C и 1000°C происходит все большее уменьшение ферритной фазы.

3.1.3 Исследование фазового состава

Исследования фазового состава слитков после гомогенизационного отжига при температуре 1050°C в течении 9 часов представлены в таблице 3.1.3.1. Показано, что структура слитков всех образцов состоит из аустенита.

Таблица 3.1.3.1 – Фазовый состав и параметр кристаллической решетки образцов.

Состав	Состояние	Параметры кристаллической решетки	Фазовый состав	Объемная доля, %	Весовая доля, %
№1 (03X17H10M2)	слиток	$A^* = 3,59605 \pm 0,00004 \text{ \AA}$	γ - Fe	100	100
№2 (+ 0,2% Ag)	слиток	$A = 3,59792 \pm 0,00003 \text{ \AA}$	γ - Fe	100	100
№3 (+ 0,5% Ag)	слиток	$A = 3,59930 \pm 0,00002 \text{ \AA}$	γ - Fe	100	100
№4 (+ 0,5% Ti и 0,2% Ag)	слиток	$A = 3,59951 \pm 0,00003 \text{ \AA}$	γ - Fe	100	100

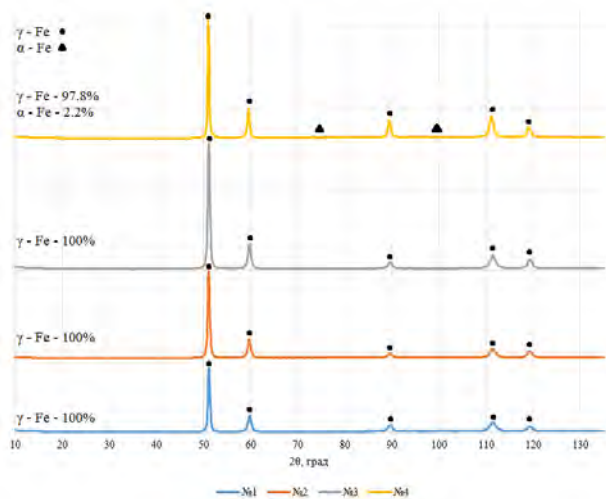
*A – параметр кристаллической решетки

Исследование фазового состава пластин показало, что кроме аустенита в спектрах образцов №1, №2, №3 ничего не видно. Табличный период аустенита состава $Fe_{15}Cr_4Ni_2$ равен 3.601 Å. Рентгенографически феррит (~2 %) обнаруживается только в образце №4 (рисунок 3.1.3.1(б)). Результаты исследования фазового состава пластин представлены на рисунке 3.1.3.1 и в таблице 3.1.3.2.

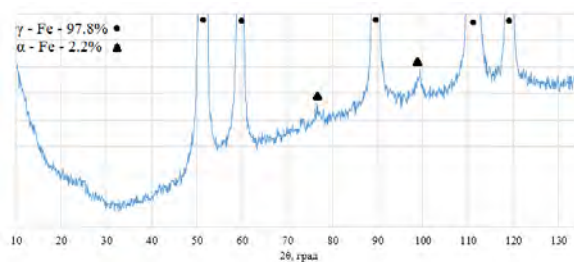
Таблица 3.1.3.2 – Фазовый состав и параметры кристаллической решетки образцов.

Состав	Состояние	Параметры кристаллической решетки	Фазовый состав	Объемная доля, %	Весовая доля, %
№1	Пластина	$A^* = 3,59340 \pm 0,00004 \text{ \AA}$	γ -Fe	100,0±0,1	100,0±0,1
№2	Пластина	$A = 3,59328 \pm 0,00004 \text{ \AA}$	γ -Fe	100,0±0,1	100,0±0,1

№3	Пластина	$A = 3,59302 \pm 0,00003 \text{ \AA}$	γ -Fe	$100,0 \pm 0,1$	$100,0 \pm 0,1$
№4	Пластина	$A = 3,59840 \pm 0,00002 \text{ \AA}$	γ -Fe	$97,7 \pm 0,1$	$97,8 \pm 0,1$
		$A = 2,87900 \text{ \AA}$	α -Fe	$2,3 \pm 0,1$	$2,2 \pm 0,1$



а)



б)

Рисунок 3.1.3.1 – Дифрактограммы пластин образцов №1-№4 (а); Несглаженная дифрактограмма образца №4 (б).

Также был исследован фазовый состав пластины образца №4 после термических обработок (900°C , 2мин, воздух и 1000°C , 2мин, воздух). Результаты исследования фазового состава представлены на рисунке 3.1.3.2 и в таблице 3.1.3.3.

Таблица 3.1.3.3 – Фазовый состав и параметры кристаллической решетки образца №4.

Состав	Параметры кристаллической решетки	Фазовый состав	Объемная доля, %	Весовая доля, %
№4 (+ 0,5% Ti и 0,2% Ag)	$A^* = 3,59840 \pm 0,00002 \text{ \AA}$	γ -Fe	$97,7 \pm 0,1$	$97,8 \pm 0,1$
	$A = 2,87900 \text{ \AA}$	α -Fe	$2,3 \pm 0,1$	$2,2 \pm 0,1$
№4 + 900°C , 2мин	$A^* = 3,59251 \pm 0,00005 \text{ \AA}$	γ -Fe	$97,6 \pm 0,1$	$97,6 \pm 0,1$
	$A = 2,87900 \text{ \AA}$	α -Fe	$2,4 \pm 0,1$	$2,4 \pm 0,1$
№4 + 1000°C , 2мин	$A^* = 3,59417 \pm 0,00004 \text{ \AA}$	γ -Fe	$98,5 \pm 0,1$	$98,5 \pm 0,1$
	$A = 2,87900 \text{ \AA}$	α -Fe	$1,5 \pm 0,1$	$1,5 \pm 0,1$

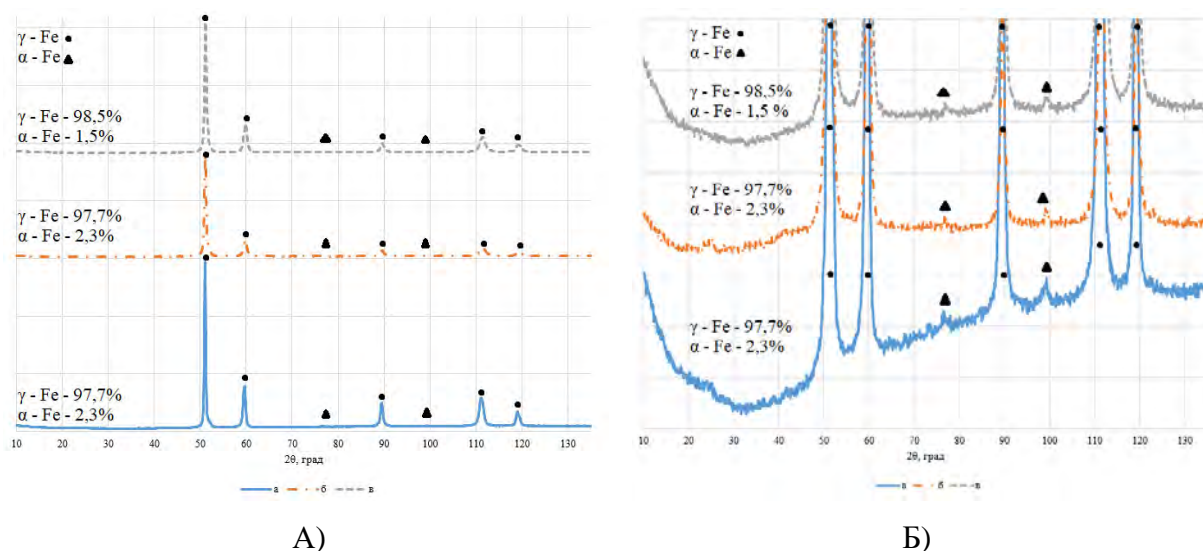
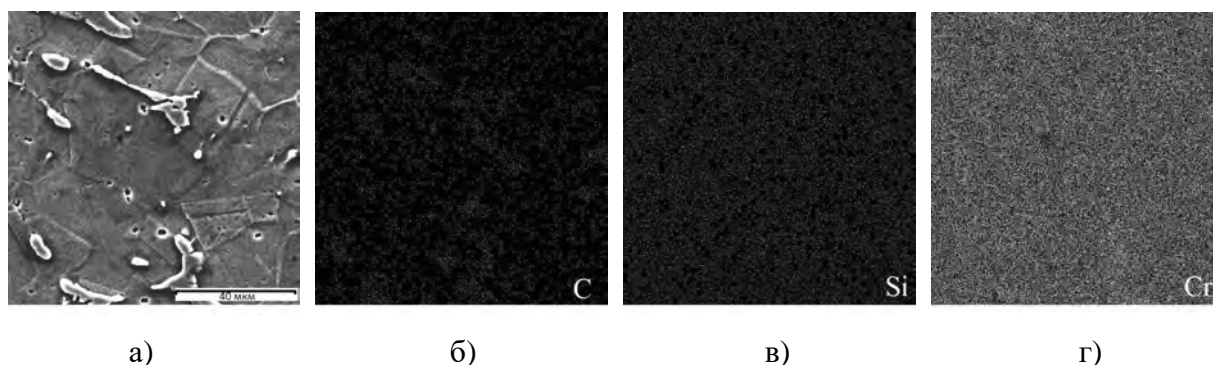


Рисунок 3.1.3.2 – Дифрактограммы пластин образца №4 (А); Несглаженные дифрактограммы пластин образца №4 (Б) (а - после проката б – после ТО (900°С, 2мин, воздух); в - после ТО (1000°С, 2мин, воздух).

Термическая обработка при температуре 900°С не приводит к изменению фазового состава исходной стали, что может быть связано с недостаточным временем выдержки при заданной температуре. Но уже после повышения температуры нагрева в муфельной печи на 100°С выявлено снижение доли ферритной фазы до 1,5 % при термической обработке 1000°С с выдержкой 2 минуты, что связано с нагревом пластин и выдержкой при повышенной температуре в аустенитной области.

3.1.4 Исследование химического состава

В ходе работы на сканирующем электронном микроскопе были получены изображения поверхности, а также проведен спектральный анализ поверхности (количественное элементное картирование) (рисунки 3.1.4.1 а-к).



а)

б)

в)

г)

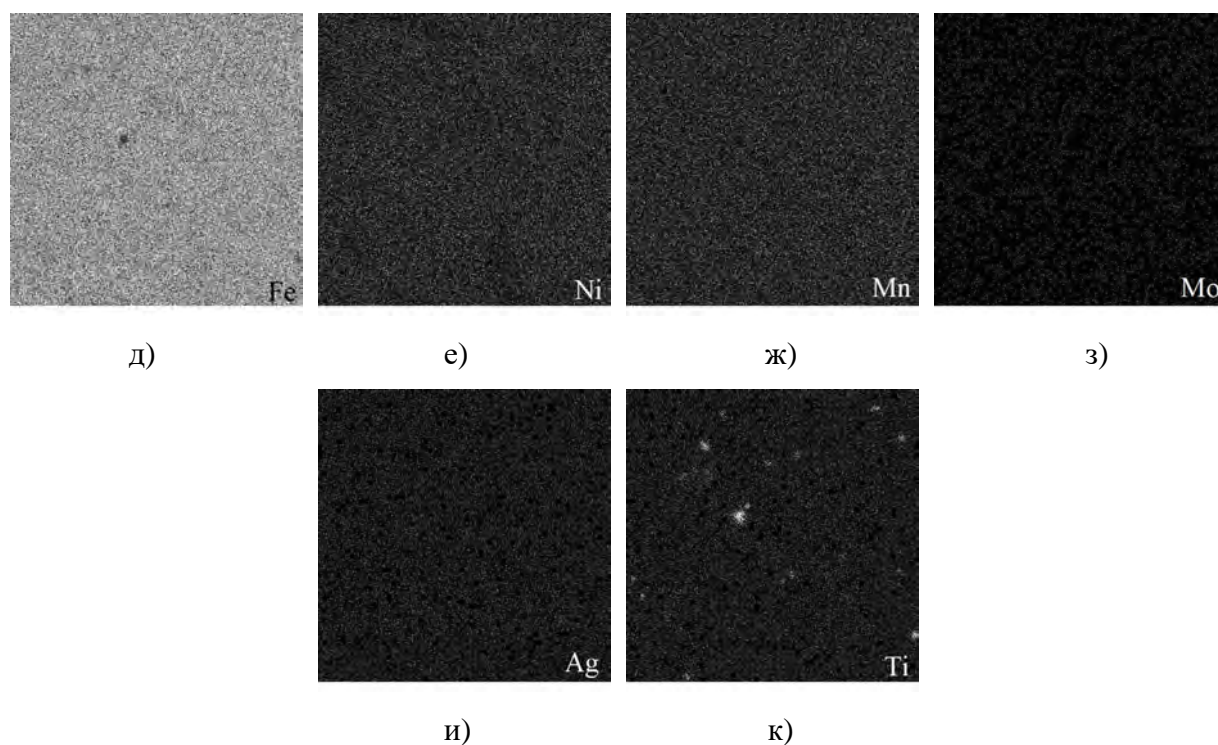


Рисунок 3.1.4.1 - Элементный состав пластины образца №4, и распределение химического состава по площади (а – электронное изображение поверхности, б – распределение углерода (С), в - распределение кремния (Si), г – распределение хрома (Cr), д - распределение железа (Fe), е - распределение никеля (Ni), ж – распределение марганца (Mn), з – распределение молибдена (Mo), и – распределение серебра (Ag), к – распределение титана (Ti).

Количественное элементное картирование показало равномерное распределение серебра. Данное распределение должно улучшить антибактериальные свойства сплава и может повысить стойкость к питтинговой и межкристаллитной коррозии.

Также для качественного анализа был проведен рентгенофлуоресцентный анализ показавший наличие серебра в сплаве. Данный метод является экспресс методом, который не позволяет установить точный химический состав. Результаты представлена в таблице 3.1.4.1.

Таблица 3.1.4.1 - Результаты рентгенофлуоресцентного анализа

Содержание химических элементов в образцах	№1 (03X17H10M2)	№2 (+ 0,2 % Ag)	№3 (+ 0,5% Ag)	№ 4 (+ 0,2% Ag + 0,5% Ti)
Fe, мас. %	64,8	65,1	65,3	65,7
Cr, мас. %	17	17,4	17,1	17,4
Ni, мас. %	9,69	9,94	9,65	9,5
Ag, мас. %	0	0,0502	0,113	0,0738
Si, мас. %	0,44	0,468	0,383	0,448

Mn, мас. %	1,46	1,62	1,53	1,49
Mo, мас. %	1,9	1,97	1,9	1,92
Ti, мас. %	0,125	0,15	0,125	0,558

3.1.5 Исследование механических свойств

Были исследованы механические свойства стали после прокатки. В таблице 3.1.5.1 представлены результаты механических свойств пластин разработанных образцов сталей. Результаты показывают, что добавление 0,2% Ag (образец №2) не влияет на прочность, удлинение и микротвердость стали. Добавление + 0,5% Ag (образец №3) и 0,2% Ag и + 0,5% Ti (образец №4) не существенно снижает прочность стали. Сталь соответствует механическим характеристикам по ASTM A240.

Таблица 3.1.5.1 – Механические свойства образцов пластин.

Образец	δ (%)	$\sigma_{0,2}$ (МПа)	σ_B (МПа)	HV
№1 (03X17H10M2)	44 ± 2	559 ± 4	756 ± 9	274 ± 10
№2 (+ 0,2 мас. % Ag)	44 ± 2	555 ± 3	767 ± 9	258 ± 8
№3 (+ 0,5 мас. % Ag)	45 ± 2	514 ± 3	711 ± 8	247 ± 9
№4 (+ 0,5 мас. % Ti и 0,2 мас. % Ag)	44 ± 2	521 ± 3	693 ± 6	265 ± 10

3.1.6 Исследование коррозионной стойкости

Сканирование циклической вольтамперометрии (ЦВА) начинали с величины потенциала, на 100 мВ электроотрицательнее стационарного потенциала и проводили до достижения плотности тока не более 1 мА/см², основываясь на рекомендациях стандарта [214]. Сканирование в обратном направлении вели до величины потенциала репассивации.

Можно сделать вывод о том, что несмотря на то, что величины $E_{ст}$ и $E_{кор}$ образцов №2, №3, №4 являются более электроположительными, чем для образца №1 (таблица 3.1.6.1), что указывает на некоторое улучшение коррозионной стойкости, введение серебра и титана в состав исходной стали приводит к более активному процессу окисления образцов, за исключением образца №2. Полученные данные показывают, что коррозия образца №2 начинается раньше, чем образцов №3 и №4, но протекает с меньшей скоростью. Существует опасность, что в коррозионной среде жидкости будет наблюдаться увеличение скорости коррозии об-

разцов 3 и 4, что находит отражение в росте анодной плотности тока образцов при постоянном значении анодного потенциала +0,2В (таблица 3.1.6.2).

Таблица 3.1.6.1 - Влияние состава образцов на параметры коррозии

Образец	Е ст, В	Е п, В	Е рп, В	Е кор, В
№1 (03X17H10M2)	-0,26	-0,09	-0,15	-0,27
№2 (+ 0,2 мас. % Ag)	-0,19	-0,06	-0,14	-0,20
№3 (+ 0,5 мас. % Ag)	-0,08	-0,05	-0,11	-0,10
№4 (+ 0,5 мас. % Ti и 0,2 мас. % Ag)	-0,15	-0,05	-0,20	-0,17

Таблица 3.1.6.2 - Влияние состава образцов на величину анодной плотности тока при потенциале + 0,2В

Образец	Анодная плотность тока при потенциале + 0,2В, мА/см ²
№1	0,50
№2	0,29
№3	0,52
№4	0,70

Коррозионное растворение материала изучали в статических условиях методом погружения в растворы различной кислотности. Исследовали 5 видов образцов. Образцы 0 отличались от образцов 1 отсутствием проката (исходный слиток, состав идентичен). Суммарно образцы были выдержаны в 100 мл раствора в течение 355 часов. Периодический анализ проб растворов проводился с помощью атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой для прямого одновременного определения концентрации железа, титана, никеля, хрома и серебра. Характеристики образцов представлены в таблице 3.1.6.3, а результаты выхода металлических ионов в модельные среды в зависимости от времени выдержки, типа обработки материала, характера среды из расчета на 1 г исследуемой стали на рисунке 3.1.6.1.

Таблица 3.1.6.3 - Характеристики исследованных образцов

Обозначение	0(1)	0(2)	0(3)	1(1)	1(2)	1(3)	2(1)	2(2)	2(3)	3(1)	3(2)	3(3)	4(1)	4(2)	4(3)
Состав	1.1			1			2			3			4		
рН	1,68	7	9,18	1,68	7	9,18	1,68	7	9,18	1,68	7	9,18	1,68	7	9,18
Масса, г	1,09	0,90	0,83	1,01	1,10	0,78	0,92	1,00	0,88	1,31	1,20	0,83	1,24	0,99	0,80
Площадь поверхности, мм ²	345,87	291,36	270,12	267,25	293,97	216,02	254,80	271,97	246,70	348,03	320,13	235,52	323,44	270,25	226,77

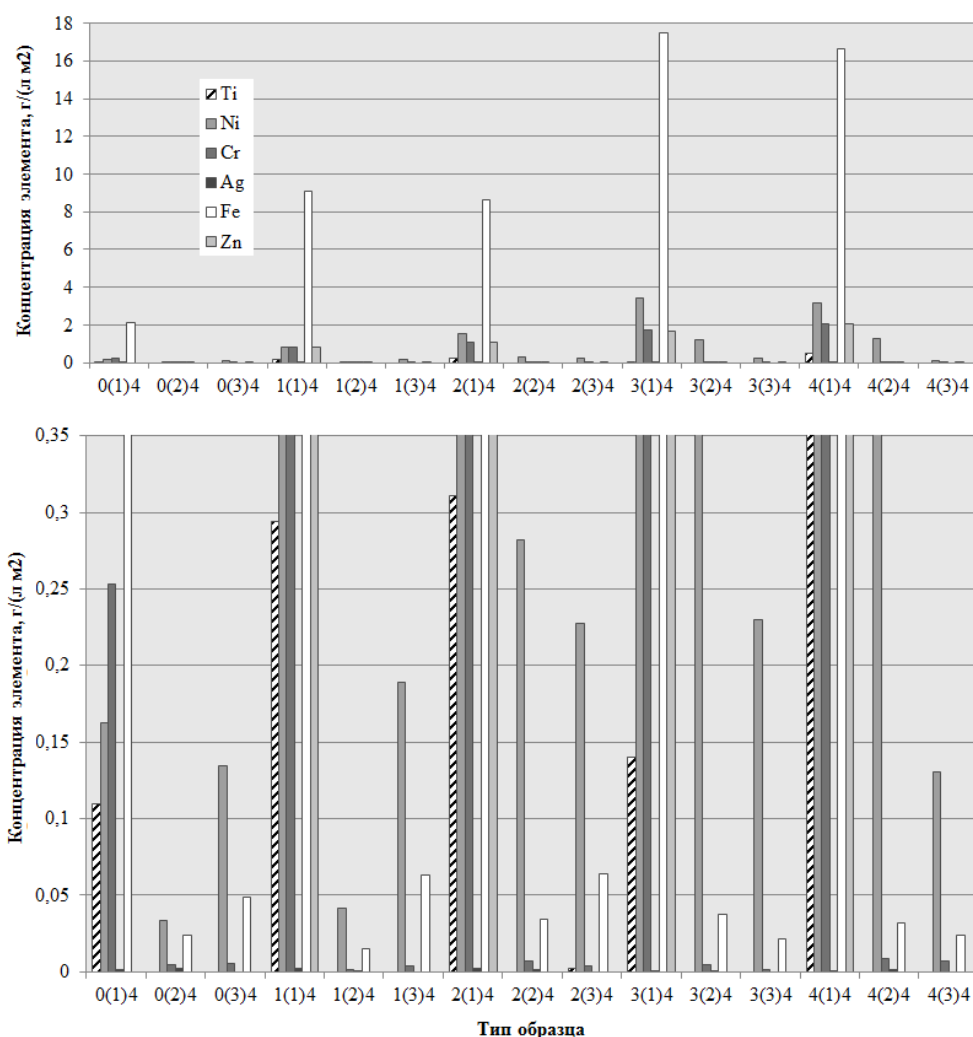


Рисунок 3.1.6.1 - Зависимость концентрации элементов в исследуемых растворах от типа образца и характера среды после выдержки в течение 355 часов в пересчете на площадь поверхности

Изучение коррозионного растворения материала в статических условиях методом погружения в растворы различной кислотности показало, что наибольшая концентрация металлов наблюдается в самом кислом растворе, меньшая в физрастворе. Концентрация металлов в растворе со временем возрастает, но наблюдается значительное затормаживание выхода металлических ионов в среду. Увеличение содержания серебра в образцах способствовало небольшому росту выделения в среду остальных элементов сплава.

3.1.7 Антибактериальные свойства

Для определения антибактериальной активности составов №1, №2, №3, №4 использовали бактерии рода *Pseudomonas* и *Clavibacter*, где выросшие колонии бактерий в пробирке,

прокаленной петлей на огне, переносили в пробирку со стерильной дистиллированной водой для создания бактериальной суспензии. После этого прокаленной на огне пипеткой набирают 1 мл материала и переносят его в чашку Петри на поверхность селективной среды, тщательно растирая его по всей поверхности чашки шпателем Дригальского. Затем на поверхность посева пинцетом помещали изучаемые образцы. Каждый образец прижимают браншами пинцета, чтобы она плотно прилегала к поверхности агара. В данном опыте использовали штаммы бактерий рода *Pseudomonas* и *Clavibacter* и посев осуществлялся на селективной среде Кинг В.

В каждую чашку со штаммом помещали по центру один образец и засеянные чашки с изучаемыми пластинами помещали в термостат при 28°C на 24-72 часа. Также в термостат помещали контрольные чашки с питательным агаром со штаммом бактерии без образцов.

Оценивали воздействие образцов на посев по феномену задержки роста бактерий вокруг пластин. Диаметр зон задержки роста бактерий вокруг образцов определяют с помощью линейки.

В результате проведенного эксперимента на чашках Петри с образцами №2 - №4 можно увидеть явный антибактериальный эффект вокруг образцов в сравнение с контролем (стерильную зону вокруг изучаемых образцов) и, тем самым, подавление роста и развития бактерий (рисунок 3.1.7.1).

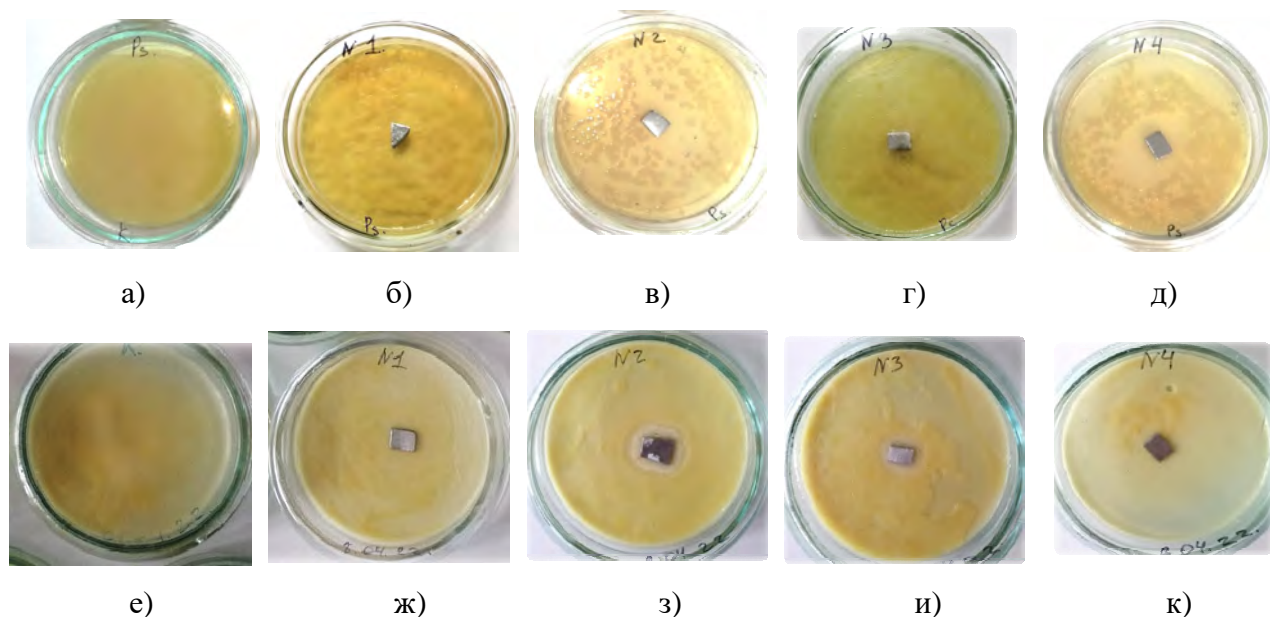


Рисунок 3.1.7.1 – Образцы в бактериальной суспензии а-д - бактерии рода *Pseudomonas* е-к - бактерии рода *Clavibacter* (а, е – контроль; б, ж – образец №1; в, з – образец №2; г, и – образец №3; д, к - образец №4)

3.2 Исследование свойств прутка 2,4мм и проволоки 1 мм из разработанных коррозионностойких сталей с добавлением серебра и титана

3.2.1 Микроструктурные исследования

Для получения проволоки слитки прокатывали до получения прутка размером 10x10 мм и с помощью ковки доводили до диаметра 2,4 мм. Далее прутки травились для снятия окалины и оставшейся смазки, наносилась бура, в качестве подсмазочного слоя, для адгезии смазки и поверхности прутка и методом волочения доводили до диаметра 1 мм с шагом 0,1-0,2 мм в холодную.

Микроструктура полученных прутков послековки диаметром 2,4 мм представлена на рисунках 3.2.1.1-3.2.1.4 (а). Для увеличения пластичности были проведены термические обработки при температурах 900°C и 950°C, в течение 2 и 2,5 минут (нормализация 900°C, выдержка 2 минут; отжиг 950°C, выдержка 2,5 минуты; закалка 950°C, выдержка 2,5 минуты). Структура проволоки после ТО представлена на рисунках 3.2.1.1-3.2.1.4 (б-г).

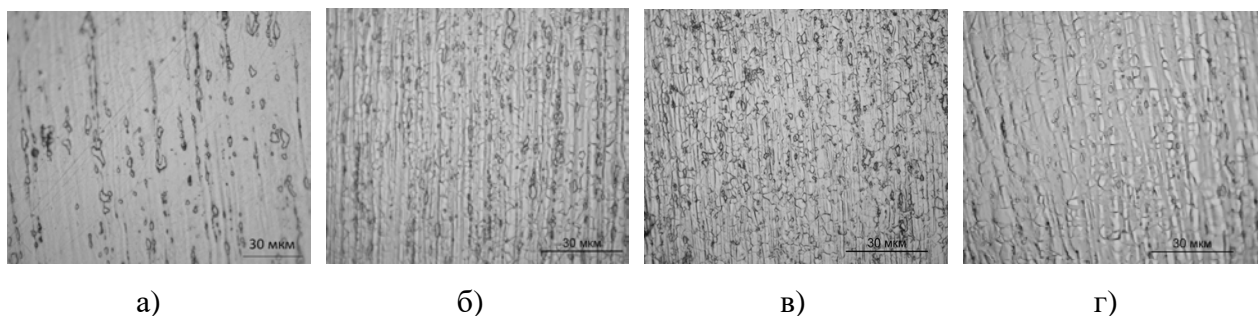


Рисунок 3.2.1.1 - Микроструктура проволок состава №1, полученных на оптическом микроскопе: Исходная проволока (а), нормализация 900°C, выдержка 2 минуты (б), отжиг 950°C, выдержка 2,5 минуты (в) и закалка 950°C, выдержка 2,5 минуты (г)

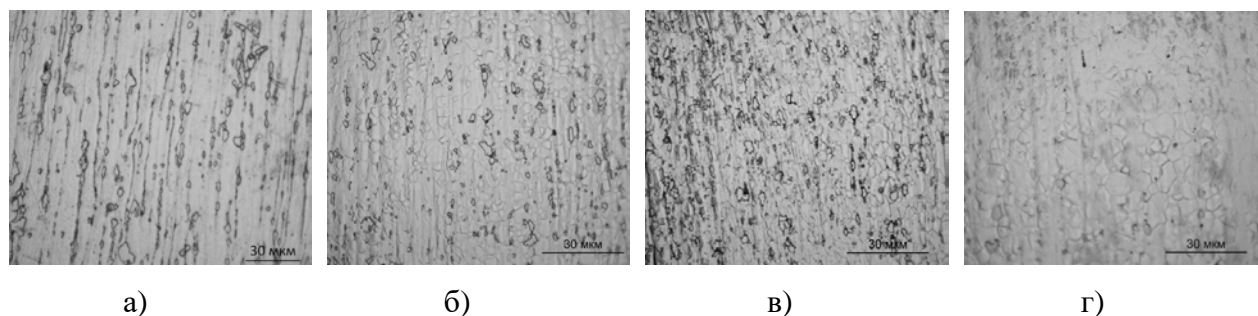


Рисунок 3.2.1.2 - Микроструктура проволок состава №2, полученных на оптическом микроскопе: Исходная проволока (а), нормализация 900°C, выдержка 2 минуты (б), отжиг 950°C, выдержка 2,5 минуты (в) и закалка 950°C, выдержка 2,5 минуты (г)

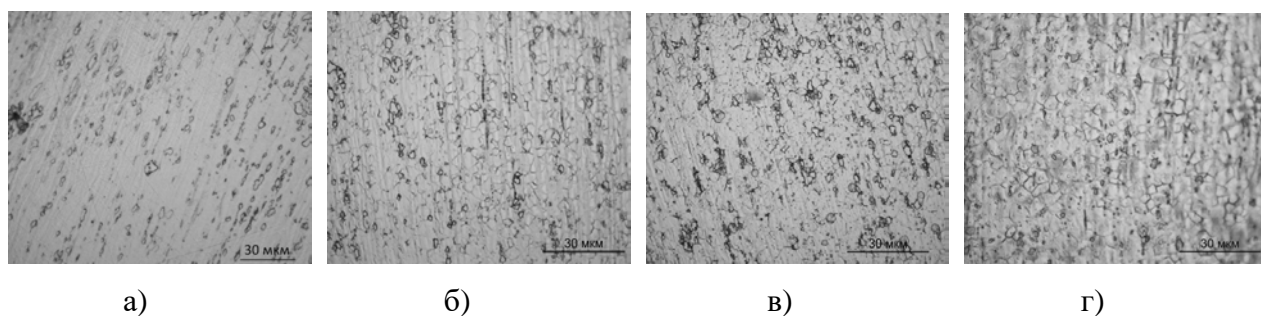


Рисунок 3.2.1.3 - Микроструктура проволок состава №3, полученных на оптическом микроскопе: Исходная проволока (а), нормализация 900°C, выдержка 2 минуты (б), отжиг 950°C, выдержка 2,5 минуты (в) и закалка 950°C, выдержка 2,5 минуты (г)

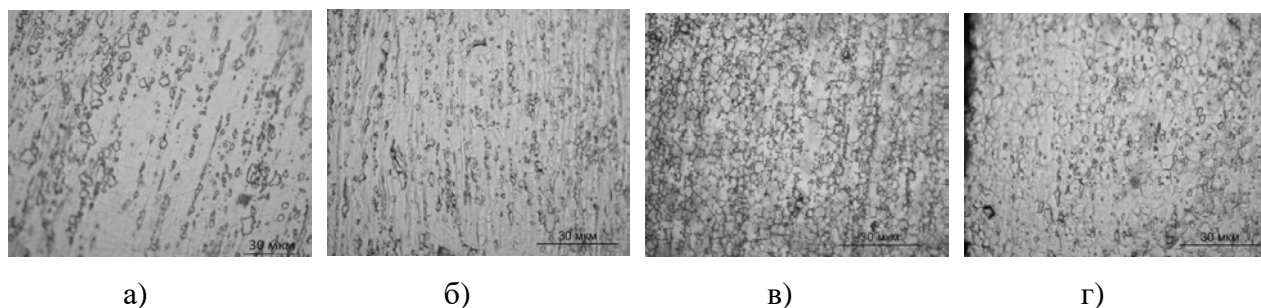


Рисунок 3.2.1.4 - Микроструктура проволок состава №4, полученных на оптическом микроскопе: Исходная проволока (а), нормализация 900°C, выдержка 2 минуты (б), отжиг 950°C, выдержка 2,5 минуты (в) и закалка 950°C, выдержка 2,5 минуты (г)

Тенденция сохраняется для всех образцов. Послековки проволока нагартована, а после термических обработок происходит рекристаллизация и образуется мелкозернистая структура с размерами зерен до 5 мкм.

Микроструктура полученной проволоки после волочения диаметром 1мм представлена на рисунке 3.2.1.5. После волочения проволока нагартована. Дальнейшая термическая обработка не проводилась, так как полученная проволока подходит для дальнейшего распыления и получения порошка.

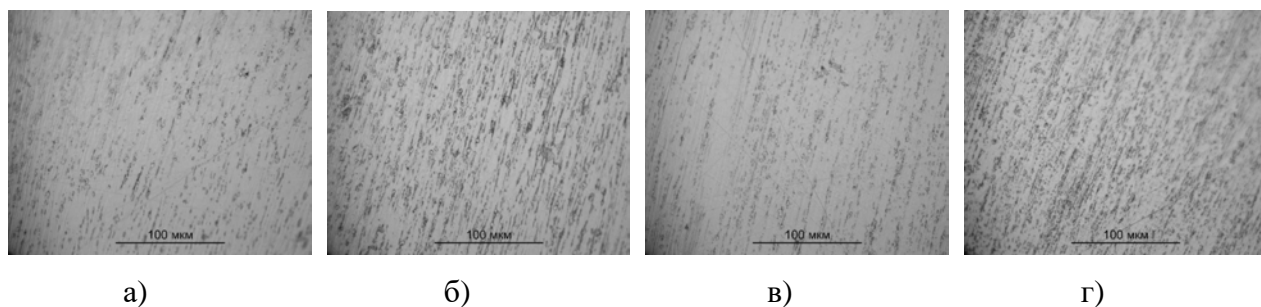


Рисунок 3.2.1.5 - Микроструктура проволок, полученная на оптическом микроскопе №1 (а), №2 (б), №3 (в) и №4 (г)

3.2.2 Исследование механических свойств

Для исследования влияния термической обработки на свойства стали была использована промышленная проволока диаметром 1мм наиболее близкая по составу. Проволока подвергалась нормализации и закалке при температурах 900°C, 950°C, 1000°C и 1050°C с выдержкой 2 минуты. Результаты механических испытаний представлены в таблице 3.2.2.1.

Таблица 3.2.2.1 – Механические свойства промышленной проволоки диаметром 1 мм в зависимости от термической обработки.

Термическая обработка	Отн. удл. (%)	Предел текучести (МПа)	Предел прочности (МПа)
03X18H10 (исходная)	0,8 ± 0,2	1353 ± 10	1588 ± 10
900°C, 2мин, воздух	50,5 ± 1,3	394 ± 5	793 ± 7
950°C, 2мин, воздух	51,7 ± 1,4	365 ± 4	769 ± 7
1000°C, 2мин, воздух	55,4 ± 1,5	328 ± 3	731 ± 6
1050°C, 2мин, воздух	61,0 ± 1,9	300 ± 3	715 ± 6
03X18H10 (исходная)	0,8 ± 0,2	1353 ± 10	1588 ± 10
900°C, 2мин, в воду	52,7 ± 1,4	387 ± 5	789 ± 7
950°C, 2мин, в воду	54,0 ± 1,5	351 ± 4	773 ± 7
1000°C, 2мин, в воду	58,2 ± 1,9	317 ± 3	735 ± 6
1050°C, 2мин, в воду	66,4 ± 2,0	315 ± 3	714 ± 6

Было установлено, что с увеличением температуры увеличивается пластичность и снижается прочность, а закалка и нормализация одинаково влияют на механические свойства.

Были исследованы механические свойства прутков диаметром 2,4мм послековки и после термических обработок при температурах 900°C и 950°C, в течение 2 и 2,5 минут (нормализация 900°C, выдержка 2 минут; отжиг 950°C, выдержка 2,5 минуты; закалка 950°C, выдержка 2,5 минуты). Результаты механических испытаний представлены в таблице 3.2.2.2.

Таблица 3.2.2.2 – Механические свойства прутка диаметром 2,4 мм в зависимости от состава образца и термической обработки.

Термическая обработка	Отн. удл. (%)	Предел текучести (МПа)	Предел прочности (МПа)
№1 (03X17H10M2)	12 ± 1	243 ± 3	1026 ± 10
№1 + нормализация 900°C, 2мин	31 ± 1	454 ± 5	760 ± 8
№1 + отжиг 950°C, 2,5мин	33 ± 2	423 ± 4	738 ± 7
№1 + закалка 950°C, 2,5мин	53 ± 2	311 ± 3	691 ± 7
№2 (+ 0,2 мас. % Ag)	10 ± 1	177 ± 3	974 ± 8
№2 + нормализация 900°C, 2мин	42 ± 2	365 ± 4	721 ± 7
№2 + отжиг 950°C, 2,5мин	28 ± 1	346 ± 3	667 ± 7
№2 + закалка 950°C, 2,5мин	35 ± 2	295 ± 3	645 ± 5
№3 (+ 0,5 мас. % Ag)	3 ± 1	276 ± 3	900 ± 9
№3 + нормализация 900°C, 2мин	30 ± 1	336 ± 4	672 ± 6
№3 + отжиг 950°C, 2,5мин	31 ± 1	394 ± 5	714 ± 7
№3 + закалка 950°C, 2,5мин	45 ± 2	293 ± 4	680 ± 6
№4 (+ 0,5 мас. % Ti и 0,2 мас. % Ag)	9 ± 1	190 ± 3	955 ± 9
№4 + нормализация 900°C, 2мин	40 ± 2	356 ± 4	733 ± 8
№4 + отжиг 950°C, 2,5мин	27 ± 1	362 ± 4	699 ± 7
№4 + закалка 950°C, 2,5мин	32 ± 2	286 ± 3	643 ± 7

Наблюдается увеличение пластичности после термических обработок и уменьшение прочности, что важно для дальнейшего волочения. Для составов №1 и №3 максимальная пластичность была при закалке, а для образцов №2 и №4 после нормализации.

Механические свойства полученных проволок составов №1, №2, №3, №4 после волочения диаметром 1 мм представлены в таблице 3.2.2.3. Полученные проволоки сравнивали с промышленной проволокой наиболее близкой по составу.

Таблица 3.2.2.3 – Механические свойства проволок диаметром 1мм.

Образец	Отн. удл. (%)	Предел те- кучести (МПа)	Предел проч- ности (МПа)
№1 (03X17H10M2)	$2,1 \pm 0,3$	1018 ± 8	1356 ± 8
№2 (+ 0,2 мас. % Ag)	$1,5 \pm 0,3$	1207 ± 9	1648 ± 10
№3 (+ 0,5 мас. % Ag)	$1,2 \pm 0,2$	1280 ± 9	1636 ± 10
№4 (+ 0,5 мас. % Ti и 0,2 мас. % Ag)	$1,8 \pm 0,3$	1136 ± 8	1440 ± 9
03X18H10	$0,8 \pm 0,2$	1353 ± 10	1588 ± 10

Исследование механических свойств нашей проволоки и сравнение с промышленной показало, что проволока с добавлением серебра показывает аналогичные механические характеристики и пригодна для дальнейшего распыления и получения порошка.

3.3 Исследование фазового состава

Были проведены исследования фазового состава проволок 1мм. Результаты исследования фазового состава представлены в таблице 3.3.1.

Таблица 3.3.1 – Фазовый состав и параметры кристаллической решетки проволоки 1мм образцов №1, №2, №3 и №4.

Состав	Состояние	Параметры кристаллической решетки	Фазовый состав	Объемная доля, %	Весовая доля, %
№1 (03X17H10M2)	Проволока	$A^* = 3,59442 \pm 0,00008 \text{ \AA}$	$\gamma - \text{Fe}$	$85,3 \pm 0,1$	$85,6 \pm 0,1$
		$A^* = 2,87512 \pm 0,00011 \text{ \AA}$	$\alpha - \text{Fe}$	$13,8 \pm 0,1$	$13,5 \pm 0,1$
		$A^* = 8,81800 \text{ \AA}$	$\sigma - \text{NiCr}$	$0,9 \pm 0,1$	$0,8 \pm 0,1$
		$C^* = 4,57800 \text{ \AA}$			
№2 (+ 0,2% Ag)	Проволока	$A^* = 3,59488 \pm 0,00009 \text{ \AA}$	$\gamma - \text{Fe}$	$82,9 \pm 0,2$	$83,3 \pm 0,2$
		$A^* = 2,87552 \pm 0,00012 \text{ \AA}$	$\alpha - \text{Fe}$	$15,8 \pm 0,1$	$15,5 \pm 0,1$
		$A^* = 8,81800 \text{ \AA}$	$\sigma - \text{NiCr}$	$1,3 \pm 0,1$	$1,3 \pm 0,1$
		$C^* = 4,57800 \text{ \AA}$			
№3 (+ 0,5% Ag)	Проволока	$A^* = 3,59497 \pm 0,00008 \text{ \AA}$	$\gamma - \text{Fe}$	$74,2 \pm 0,1$	$74,7 \pm 0,1$
		$A^* = 2,87599 \pm 0,00008 \text{ \AA}$	$\alpha - \text{Fe}$	$24,1 \pm 0,1$	$23,7 \pm 0,1$
		$A^* = 8,80994 \pm 0,00165 \text{ \AA}$	$\sigma - \text{NiCr}$	$1,7 \pm 0,1$	$1,6 \pm 0,1$

		$C^* = 4,59121 \pm 0,00165 \text{ \AA}$			
№4 (+ 0,2% Ag + 0,5% Ti)	Проволока	$A^* = 3,59334 \pm 0,00008 \text{ \AA}$	γ - Fe	54,1±0,1	54,7±0,1
		$A^* = 2,87460 \pm 0,00007 \text{ \AA}$	α - Fe	43,7±0,1	43,1±0,1
		$A^* = 8,81539 \pm 0,00140 \text{ \AA}$	σ - NiCr	2,2±0,1	2,2±0,1
		$C^* = 4,59625 \pm 0,00147 \text{ \AA}$			

*A – параметр кристаллической решетки

По результатам исследований фазового состава наблюдается уменьшение γ – Fe и увеличение α – Fe, σ - NiCr от проволоки состава №1 к проволоке №4. Наличие феррита и интерметаллида (например, σ – NiCr) определяется интенсивной пластической деформацией в процессе получения проволоки при температурах, не превышающих 400°C. При условии использования полученной проволоки в дальнейших операциях получения порошка, дополнительная термическая обработка не требуется, но при условии использования полученной проволоки в других приложениях рациональным становится проведение дополнительной термообработки для получения однофазной структуры.

3.4 Выводы по главе 3.

1. Предложена и разработана технология получения антибактериальных сталей на основе стали 03X17H10M2 с содержанием углерода (C) 0,03%, хрома (Cr) 17%, никеля (Ni) 10%, марганца (Mn) 1,5%, молибдена (Mo) 2%, кремния (Si) менее 0,5%, фосфора (P) менее 0,05%, серы (S) менее 0,04%, азота (N) менее 0,08%, остальное железо (Fe) (Состав №1), с содержанием 0,2% Ag (состав №2), 0,5% Ag (состав №3) и 0,2% Ag и 0,5% Ti (состав №4). Выявлен оптимальный режим (три переплава в аргонодуговой печи и гомогенизационный отжиг при температуре 1050°C в течение 9 часов) для равномерного распределения химических элементов в слитках и формированию аустенитной структуры.

2. Показано, что пластины из разработанных сталей толщиной $1 \pm 0,1$ мм после горячей прокатки имеют мелкозернистую аустенитную структуру и высокие механические свойства: пластичность более 44%, прочность при растяжении более 693МПа, микротвердость более 247 HV. Полученные стали обладают антибактериальными свойствами против бактерий рода *Clavibacter* и *Pseudomonas marginalis*.

3. Установлено, что термическая обработка прутка 2,4мм при температурах 900°C - 1050°C приводит к снятию внутренних напряжений и увеличению пластичности, что необходимо для получения проволоки и снятия промежуточного наклепа после пластической де-

формации. Также термическая обработка приводит к образованию мелкозернистой структуры с размерами зерен до 5 мкм. Исследование примесного состава полученной проволоки показало, что содержание примесей соответствует стандарту для коррозионностойкой стали.

ГЛАВА 4. ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СФЕРИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ

В главе 4 представлены результаты изучения свойств порошков из коррозионностойкой стали с добавлением серебра (0,2 мас. % Ag / 0,5 мас. % Ag), а также серебра и титана (0,5 мас. % Ti и 0,2 мас. % Ag). Разработан лабораторный регламент на получение опытных партий сферических порошков на экспериментальной установке для плазменного распыления проволоки, изготовленной в соответствии с патентом № 2749403 РФ «Устройство для получения металлического порошка». Проведено исследование влияния мощности электрической дуги и расхода газа на выход годной фракции. Получена зависимость насыпной плотности, текучести и плотности после утряски от фракции полученного порошка. Проведено исследование гранулометрического состава, морфологии, текучести и насыпной плотности полученных порошков новой коррозионностойкой стали и проведено сравнение с промышленным порошком 03X17H10M2.

4.1 Отработка режима получения сферического порошка методом плазменного распыления проволоки

Разработан лабораторный регламент на получение опытных партий сферических порошков на экспериментальной установке для плазменного распыления проволоки, изготовленной в соответствии с патентом № 2749403 РФ «Устройство для получения металлического порошка» (Приложение А).

Проведены исследования влияния мощности электрической дуги и расхода газа на выход годной фракции (менее 160 мкм) на промышленной проволоке 03X17H10M2 диаметром 1 мм. Результаты исследований представлены на рисунке 4.1.1.

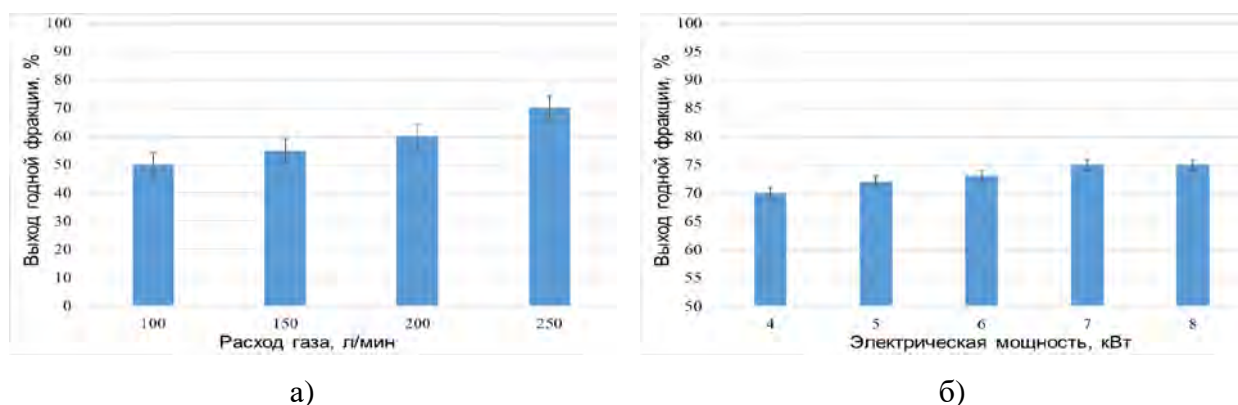
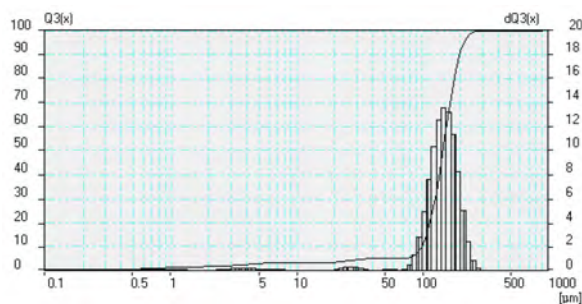


Рисунок 4.1.1 – Влияние режимов распыления на выход годной фракции -160 мкм (а – электрической мощности дуги, б – расхода плазмообразующего и обжимного газа)

С увеличением мощности и расхода газа выход годной фракции увеличивается и достигает более 70%, однако мощность выше 4кВт перегревает камеру быстрее, что сокращает процесс получения порошка, а расход газа ограничен параметрами установки (250л/мин), при котором установка работает 7 минут, далее расход снижается до 200 л/мин. Для получения сферического порошка выявлен режим, при котором лабораторная установка может работать длительное время (мощность 4кВт при расходе газа 200л/мин).

4.2 Гранулометрический состав и морфология сферического порошка, полученного из промышленной проволоки 03X17H10M2

Изучен гранулометрический состав и морфология сферического порошка, полученного из промышленной проволоки 03X17H10M2. Гранулометрический состав полученного порошка показал, что 70% фракции менее 167 мкм (рисунок 4.2.1). Изображения на сканирующем электронном микроскопе показали, что частицы обладают высокой степенью сферичности и округлости без видимых дефектов, что делает данный порошок пригодным для применения в аддитивном производстве (рисунок 4.2.2).



Порошок, %	Фракция, мкм
10	99,46
20	115,34
30	126,64
40	136,62
50	146,35
60	156,21
70	167,26
80	180,66
90	198,83

Рисунок 4.2.1 – Гранулометрический состав порошка, полученного из проволоки 03X17H10M2

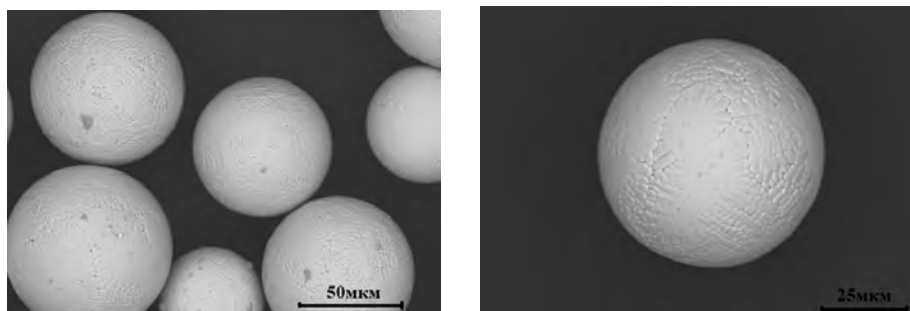


Рисунок 4.2.2 – СЭМ частиц порошка, полученного из проволоки 03X17H10M2

4.3 Исследование характеристик порошка в зависимости от фракционного состава

На сферическом порошке, полученном методом плазменного распыления из промышленной проволоки состава 03X17H10M2, проведены исследования зависимости насыпной плотности, текучести и плотности после утряски от фракции полученного порошка. Результаты представлены в таблице 4.3.1 и на рисунке 4.3.1.

Таблица 4.3.1 – Характеристики порошка состава 03X17H10M2.

Фракция, мкм	250 - 160	160 - 90	-90
Текучесть			
t, сек	$22,9 \pm 1$	$18,62 \pm 1$	$16,64 \pm 1$
Насыпная плотность			
ρ , г/см ³	$4,15 \pm 0,2$	$4,15 \pm 0,2$	$4,16 \pm 0,2$
Плотность после утряски			
ρ , г/см ³	$4,41 \pm 0,2$	$4,35 \pm 0,2$	$4,38 \pm 0,2$

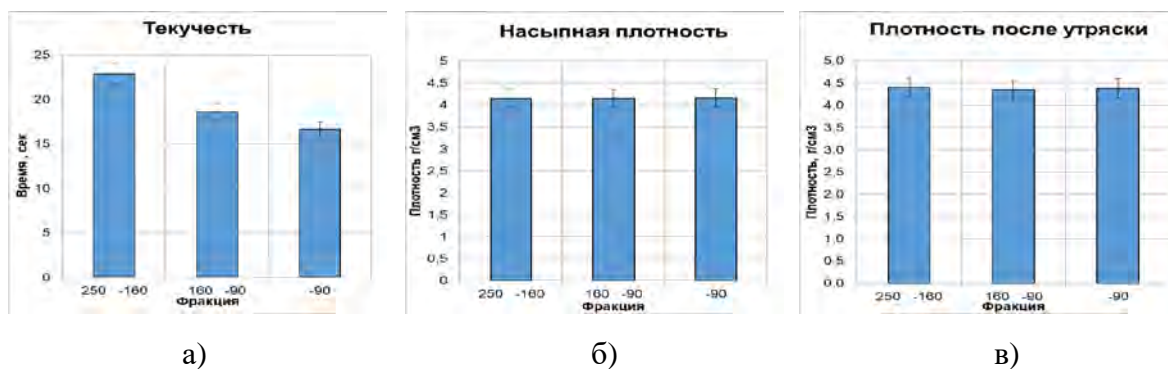
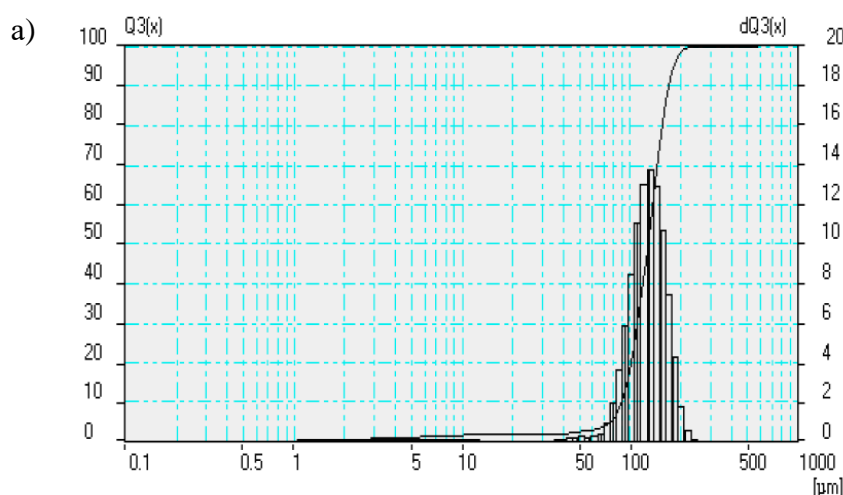


Рисунок 4.3.1 – Диаграммы зависимости текучести (а), насыпной плотности (б) и плотности после утряски (в) от фракции полученного порошка

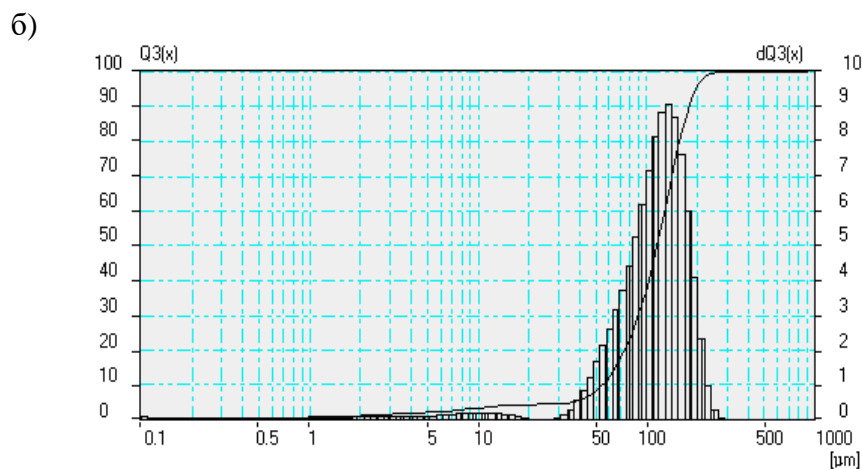
Можно сделать вывод, что чем меньше фракция, тем быстрее течет порошок (от 16,64 до 22,9 секунд), а насыпная плотность и плотность после утряски для всех фракций сохраняется на одном уровне и составляет в среднем $4,15 \text{ г/см}^3$ и $4,38 \text{ г/см}^3$ соответственно.

4.4 Гранулометрический состав порошков

Из проволок диаметром 1мм наших составов с добавлением серебра (0,2 мас. % Ag / 0,5 мас. % Ag), а также серебра и титана (0,2 мас. % Ag и 0,5 мас. % Ti) были получены сферические порошки методом плазменного распыления проволоки по отработанным режимам. Порошки всех составов просеивали с помощью сит на фракции и проводили исследование гранулометрического состава на лазерном дифракционном анализаторе размера частиц Analysette 22 NanoTec. Результаты показаны на рисунке 4.4.1.

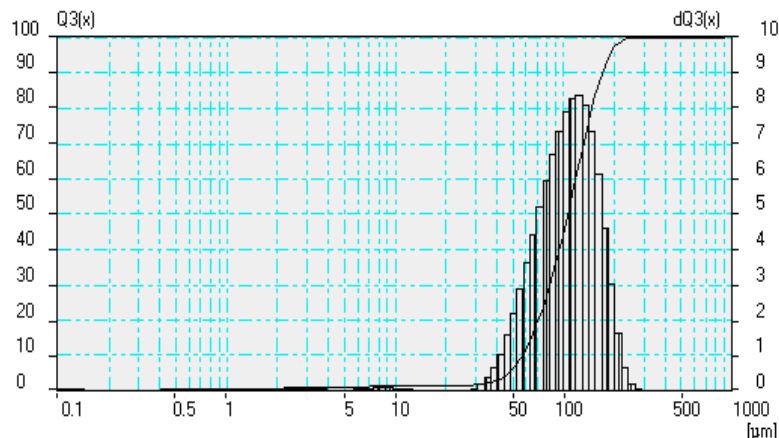


Порошок, %	Фракция, мкм
10	89,93
20	102,16
30	111,35
40	119,61
50	127,63
60	135,74
70	144,89
80	155,83
90	171,14



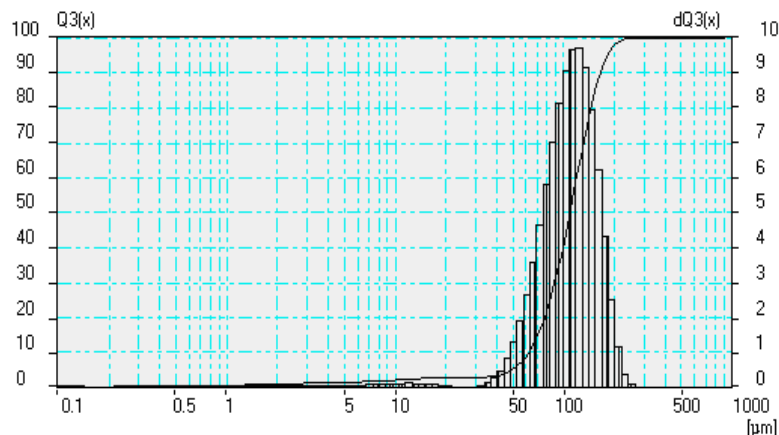
Порошок, %	Фракция, мкм
10	54,63
20	74,14
30	89,62
40	103,21
50	115,86
60	128,35
70	141,73
80	157,45
90	179,25

в)



Порошок, %	Фракция, мкм
10	56,89
20	70,91
30	83,04
40	94,53
50	106,21
60	118,42
70	131,88
80	148,02
90	169,72

г)



Порошок, %	Фракция, мкм
10	62,29
20	77,22
30	88,74
40	99,31
50	109,48
60	120,16
70	131,86
80	146,09
90	165,93

Рисунок 4.4.1 – Гранулометрический состав полученного порошка состава №1 (а), №2 (б), №3 (в), №4 (г).

Анализ фракционного состава порошков менее 160 мкм после просева, полученных распылением из проволок диаметром 1 мм, экспериментальных составов №1-4 свидетельствует о преобладании частиц менее 160 мкм, что позволяет рекомендовать такой порошок для процессов построения методами аддитивного производства. Объемное содержание частиц с фракционным составом, соответствующим требованиям метода селективного лазерного сплавления менее 40 %, что требует проведения дополнительных исследований плазменного диспергирования для получения, требуемого фракционного состава (10 – 60 мкм).

4.5 Исследование текучести и насыпной плотности порошков

Определение текучести и насыпной плотности порошков измеряли расходомером Холла в соответствии с ГОСТ 19440-94 [216] и ГОСТ 20899-98 [215]. Результаты измерения полученных порошков представлены в таблице 4.5.1 и на рисунке 4.5.1.

Таблица 4.5.1 – Текучесть и насыпная плотность полученных порошков

Насыпная плотность, г/см ³					
	№1	№2	№3	№4	Требование
Плотность, г/см ³	3,77 ± 0,2	3,84 ± 0,2	3,68 ± 0,3	3,80 ± 0,2	Более 3
Текучесть, сек					
	№1	№2	№3	№4	Требование
Время, сек	17,9 ± 0,1	17,8 ± 0,2	18 ± 0,1	18,1 ± 0,2	Менее 30

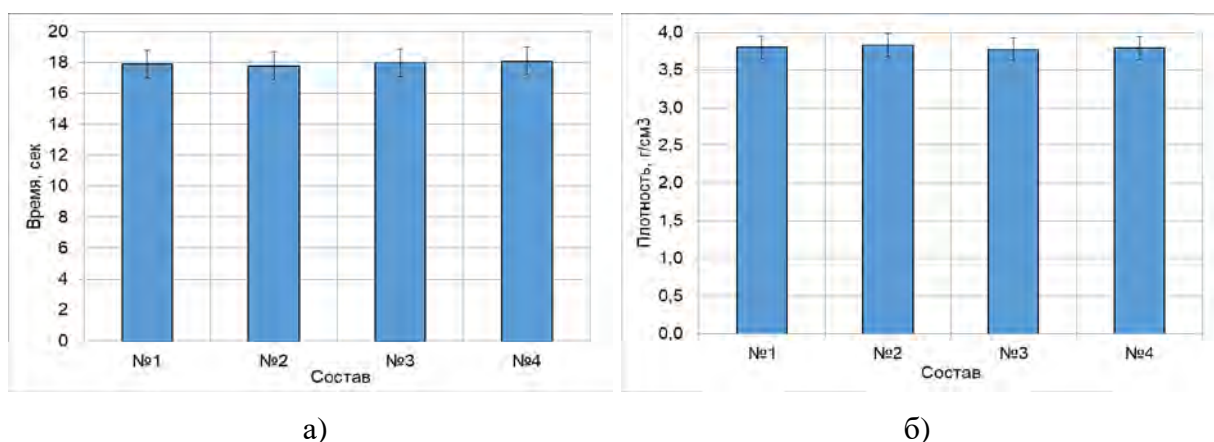


Рисунок 4.5.1 – Диаграммы зависимости текучести (а) и насыпной плотности (б) от состава порошка

Текучесть порошков составила в среднем 17,95 секунд, а насыпная плотность 3,77 г/см³. Данные показатели соответствуют требованиям, предъявляемым к порошкам, применяемым для аддитивного производства, а именно текучести 50 грамм порошка менее 30 секунд и насыпной плотности более 3 г/см³.

4.6 Исследование химического состава порошка

На сканирующем электронном микроскопе были получены изображения поверхности шлифов частиц порошка во вторичных электронах (SED) и топографический и фазовый кон-

траст (BED-C) в обратно отраженных, а также проведен спектральный анализ поверхности (картирование) (рисунки 4.6.1 - 4.6.4).

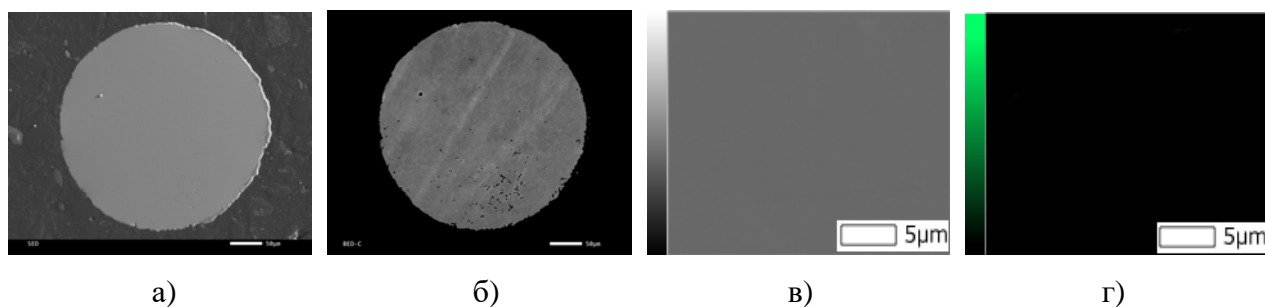


Рисунок 4.6.1 – СЭМ частицы порошка состава №1 и распределение серебра по площади (а, в – электронное изображение поверхности, б - топографический и фазовый контраст, г – распределение Ag по частице)

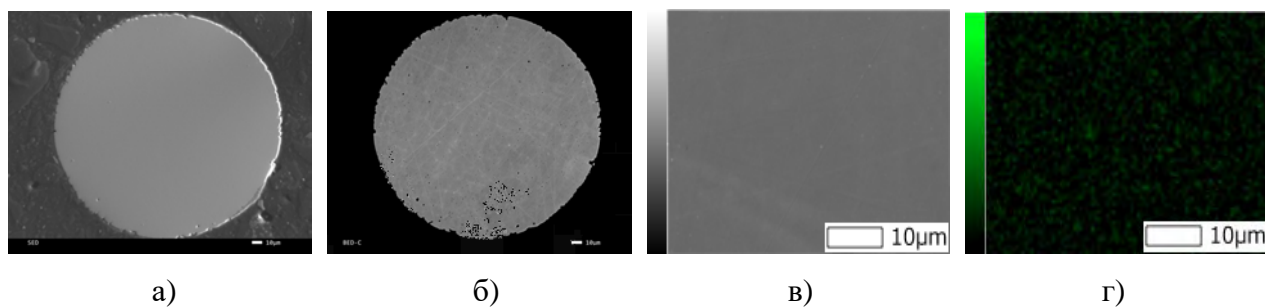


Рисунок 4.6.2 – СЭМ частицы порошка состава №2 и распределение серебра по площади (а, в – электронное изображение поверхности, б - топографический и фазовый контраст, г – распределение Ag по частице)

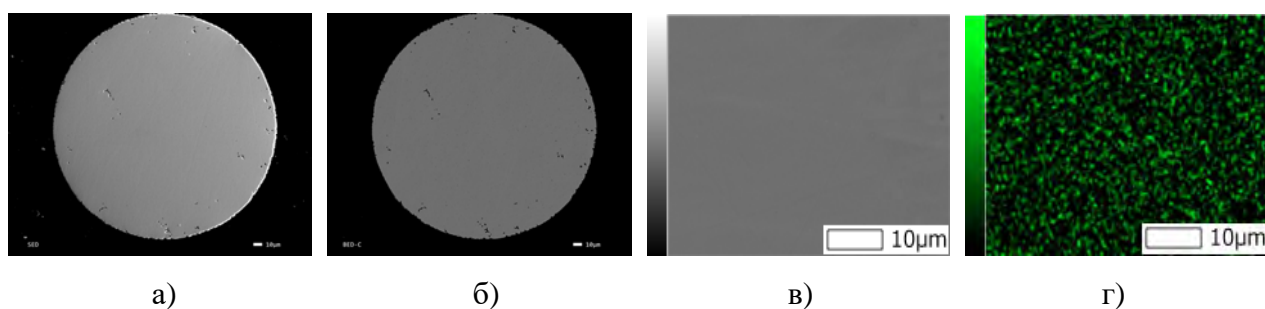


Рисунок 4.6.3 – СЭМ частицы порошка состава №3 и распределение серебра по площади (а, в – электронное изображение поверхности, б - топографический и фазовый контраст, г – распределение Ag по частице)

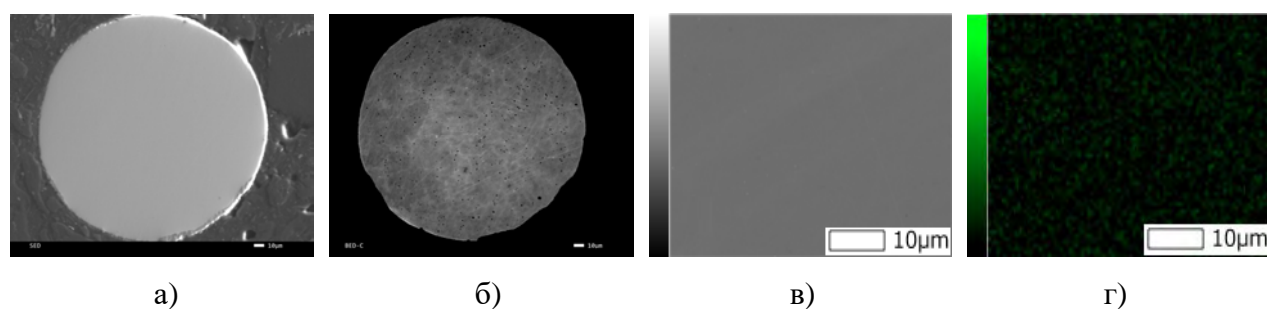


Рисунок 4.6.4 – СЭМ частицы порошка состава №4 и распределение серебра по площади (а, в – электронное изображение поверхности, б - топографический и фазовый контраст, г – распределение Ag по частице)

Как видно из рисунков 4.6.1 - 4.6.4 частицы в сечении имеют сферическую форму и зеренную структуру. Картирование показало равномерное распределение серебра в частицах порошков составов №2, №3 и №4. Данное распределение улучшит антибактериальные свойства образцов и может повысить стойкость к питтинговой и межкристаллитной коррозии.

Также для качественного анализа был проведен рентгенофлуоресцентный анализ показавший наличие серебра в образцах. Данный метод является экспресс методом, который не позволяет установить точный химический состав. Результаты представлены в таблице 4.6.1

Таблица 4.6.1 - Результаты рентгенофлуоресцентного анализа

Содержание химического элемента	№1 (03X17H10M2)	№2 (+ 0,2% Ag)	№3 (+ 0,5% Ag)	№4 (+ 0,2% Ag + 0,5% Ti)
Fe, мас. %	79,8	80,3	80,2	78,2
Cr, мас. %	9,04	8,74	8,85	9,27
Ni, мас. %	6,82	6,41	6,68	6,35
Ag, мас. %	0	0,247	0,363	0,345
Si, мас. %	0,504	0,736	0,687	0,314
Mn, мас. %	1,14	1,18	1,13	1,06
Mo, мас. %	1,4	1,39	1,41	1,41
Ti, мас. %	0,401	0,409	0,469	2,37

Также для качественного и количественного анализа химического состава порошки были растворены в царской водке (25% азотной кислоты 75% соляной кислоты) до получения гомогенного раствора и исследованы на оптико-эмиссионном спектрометре. Анализ показал наличие серебра в образцах, что свидетельствует тому, что стадии получения сфериче-

ского порошка не повлияли на содержание серебра в образцах. Результаты представлены в таблице 4.6.2.

Таблица 4.6.2 - Результаты оптико-эмиссионной спектроскопии

Содержание химического элемента	№1 (03X17H10M2)	№2 (+ 0,2% Ag)	№3 (+ 0,5% Ag)	№4 (+ 0,2% Ag + 0,5% Ti)
Ag, %	$0 \pm 0,053$	$0,1956 \pm 0,075$	$0,4851 \pm 0,178$	$0,1983 \pm 0,059$

4.7 Исследование фазового состава

Было проведено исследование фазового состава полученных порошков. Результаты исследования фазового состава представлены в таблице 4.7.1.

Таблица 4.7.1 – Фазовый состав и параметр кристаллической решетки порошка образцов №1, №2, №3 и №4.

Состав	Состояние	Параметр кристаллической решетки	Фазовый состав	Объемная доля, %	Весовая доля, %
№1	После распыления	$A^* = 3,59564 \pm 0,00002 \text{ \AA}$	γ - Fe	$89,7 \pm 0,2$	$91,6 \pm 0,1$
		$A^* = 2,87621 \pm 0,00012 \text{ \AA}$	α - Fe	$4,6 \pm 0,0$	$4,6 \pm 0,0$
		$A^* = 8,43767 \pm 0,00166 \text{ \AA}$	Fe ₃ O ₄	$5,7 \pm 0,2$	$3,7 \pm 0,1$
№2	После распыления	$A^* = 3,59521 \pm 0,00002 \text{ \AA}$	γ - Fe	$86,3 \pm 0,2$	$89,4 \pm 0,2$
		$A^* = 2,87393 \pm 0,00010 \text{ \AA}$	α - Fe	$4,4 \pm 0,1$	$4,4 \pm 0,1$
		$A^* = 8,43871 \pm 0,00158 \text{ \AA}$	Fe ₃ O ₄	$9,4 \pm 0,2$	$6,2 \pm 0,1$
№3	После распыления	$A^* = 3,59495 \pm 0,00002 \text{ \AA}$	γ - Fe	$92,5 \pm 0,2$	$93,6 \pm 0,1$
		$A^* = 2,87435 \pm 0,00012 \text{ \AA}$	α - Fe	$4,7 \pm 0,0$	$4,6 \pm 0,0$
		$A^* = 8,43300 \text{ \AA}$	Fe ₃ O ₄	$2,8 \pm 0,2$	$1,8 \pm 0,1$
№4	После распыления	$A^* = 3,59511 \pm 0,00002 \text{ \AA}$	γ - Fe	$78,7 \pm 0,2$	$81,8 \pm 0,2$
		$A^* = 2,87547 \pm 0,00007 \text{ \AA}$	α - Fe	$11,2 \pm 0,1$	$11,4 \pm 0,1$
		$A^* = 8,45700 \text{ \AA}$	Fe ₃ O ₄	$1,1 \pm 0,2$	$0,7 \pm 0,2$
		$A^* = 4,24000 \text{ \AA}$	TiN	$1,8 \pm 0,1$	$1,3 \pm 0,1$
		$A^* = 5,10135 \pm 0,00201 \text{ \AA}$	Fe ₂ O ₃	$7,1 \pm 0,2$	$4,7 \pm 0,2$
		$A^* = 13,86789 \pm 0,00818 \text{ \AA}$			
		$A^* = 4,72800 \text{ \AA}$	Ag ₂ O	$0,1 \pm 0,0$	$0,1 \pm 0,0$

*A – параметр кристаллической решетки

По результатам исследований фазового состава наблюдается наличие многих фаз, таких как γ -Fe, α -Fe, Fe₃O₄-магнетит, TiN Fe₂O₃-гематит, Ag₂O. Основа состоит из аустенита и феррита, остальные фазы условные и определяются окислением порошка во время процесса получения. При условии использования полученного порошка необходимо очистить его поверхность, например, электролитический.

4.8 Исследование морфологии частиц

Порошок, полученный плазменной атомизацией из нашего состава сравнивали с промышленным порошком 03X17H10M2, полученным наиболее распространенным методом газовой атомизации на оптическом микроскопе с использованием функции мультифокуса и сканирующем электронном микроскопе. Частицы порошка в зависимости от составов не отличались друг от друга, поэтому не приведено изображений по каждому составу. Изображения частиц представлены на рисунке 4.8.1 и 4.8.2.

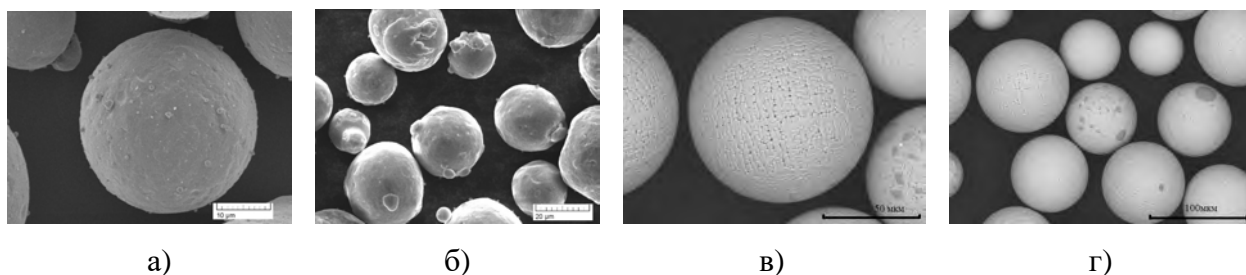


Рисунок 4.8.1 – СЭМ частиц порошков (сканирующий электронный микроскоп) (а, б – частицы порошка, полученные газовой атомизацией, в, г – частицы порошка, полученные плазменной атомизацией)

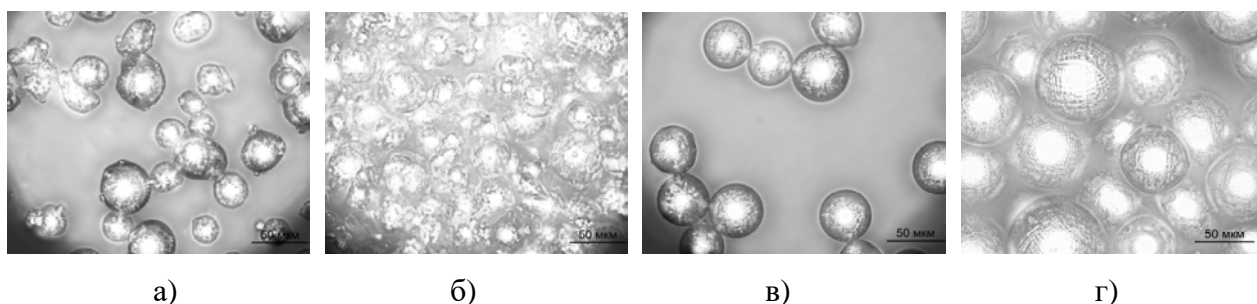


Рисунок 4.8.2 – СЭМ частиц порошков (оптический микроскоп) (а, б – частицы порошка, полученные газовой атомизацией, в, г – частицы порошка, полученные плазменной атомизацией)

Исследование морфологии показало наличие сателлитов на промышленном порошке, полученном методом газовой атомизации, тогда как порошок, полученный плазменной ато-

мизацией, показал высокую сферичность и округлость с минимальным количеством различных дефектов.

В АО "Корпорация "Московский институт теплотехники" сферические порошки из новых модифицированных коррозионностойких сталей прошли апробацию и планируются к применению для печати изделий нового поколения. Сферические порошки имеют высокую текучесть, сферичность и округлость с минимальным количеством различных дефектов. Изделия на основе этих сталей планируются к применению в промышленности. В ООО «ПушИнноТех» планируется создание изделий и инструментов на основе новых модифицированных коррозионностойких сталей.

4.9 Анализ примесного состава (O, N, C, S, H) порошка и проволоки

Был проведен анализ примесного состава на проволоке 1мм и полученном из нее порошке для всех составов. Определение проводили методом восстановительного и окислительного плавления. Результаты представлены в таблице 4.9.1.

Таблица 4.9.1 - Результаты анализа примесного состава в образцах.

Образец	Кислород	Азот	Углерод	Сера	Водород
Проволока №1 (03X17H10M2)	0,03±0,005	0,063±0,003	0,036±0,001	0,013±0,001	0,0024±0,0007
Порошок №1 (03X17H10M2)	0,067±0,008	0,057±0,008	0,028±0,002	0,015±0,001	0,0015±0,0005
Проволока №2 (+ 0,2% Ag)	0,035±0,003	0,044±0,004	0,041±0,002	0,015±0,001	0,0041±0,0001
Порошок №2 (+ 0,2 % Ag)	0,084±0,004	0,048±0,001	0,031±0,001	0,014±0,001	0,00022±0,00007
Проволока №3 (+ 0,5 % Ag)	0,041±0,005	0,043±0,003	0,042±0,003	0,016±0,001	0,0052±0,0001
Порошок №3 (+ 0,5 % Ag)	0,069±0,005	0,048±0,001	0,028±0,002	0,015±0,001	0,00018±0,00002
Проволока №4 (+ 0,2% Ag + 0,5% Ti)	0,051±0,005	0,036±0,001	0,046±0,001	0,017±0,001	0,0045±0,0005
Порошок №4 (+ 0,2% Ag + 0,5% Ti)	0,121±0,003	0,038±0,002	0,03±0,002	0,014±0,001	0,00024±0,00004

В результате плазменного распыления наблюдается увеличение остаточного кислорода, что связано с окислением расплава в процессе плазменного диспергирования. Количество азота и серы не изменяется. Количество углерода и водорода уменьшается. Содержание при-

месей соответствует нормам для коррозионностойкой стали. Максимальное допустимое содержание в сталях кислорода – 0,2%, азота – 0,1, серы – 0,03%, водорода – 0,02%. Содержание примесей соответствует стандарту для коррозионностойкой стали.

4.10 Исследование микротвердости слитка, порошка и пластины

Проведено исследование микротвердости слитка, порошка и пластины образцов №1-№4. Результаты представлены в таблице 4.10.1.

Таблица 4.10.1 – Микротвердость образцов по Виккерсу

№ образца	Слиток	Пластина	Порошок
	Микротвердость, HV		
№1 (03X17H10M2)	229 ± 8	273 ± 11	192 ± 9
№2 (+ 0,2 мас. % Ag)	237 ± 9	258 ± 9	184 ± 8
№3 (+ 0,5 мас. % Ag)	246 ± 8	247 ± 8	166 ± 7
№4 (+ 0,5 мас. % Ti и 0,2 мас. % Ag)	269 ± 11	265 ± 10	212 ± 8

Для Слитка от 1го к 4му составу твердость увеличивается. При увеличении серебра в пластинах снижается твердость. Порошки также снижают свою твердость при увеличении серебра, однако резкое увеличение происходит в составе с добавлением титана. Порошки показали меньшую твердость, чем слитки и пластины.

4.11 Получение пористых фильтров из сферического порошка и изучение проницаемости образцов

Присутствие серебра в составе коррозионностойкой стали приводит к тому, что полученный материал может подавлять рост бактерий путем контактного бактериостаза. Эффект оказывается даже в том случае, если в жидкости присутствует уже сформировавшаяся колония микроорганизмов. В связи с этим, применение материала становится перспективным для создания антибактериальных фильтров. Современная порошковая металлургия позволяет создать фильтр с необходимой для конкретного назначения пористостью, используя для этого сферический порошок коррозионностойкой стали с бактерицидными свойствами. Это позволит объединить слои фильтра, отвечающие за улавливание нерастворимых примесей и бактерий в один.

Из полученных сферических порошков крупной фракции (160-250 мкм) были получены фильтры методом спекания при температурах 1000°C -1200°C (методом свободной за-

сыпки) и исследована проницаемость образцов. Исследование проводилось при пропускании воды через образец. Фильтры представлены на рисунке 4.11.1. Результаты исследования проницаемости образцов представлены на рисунке 4.11.2.

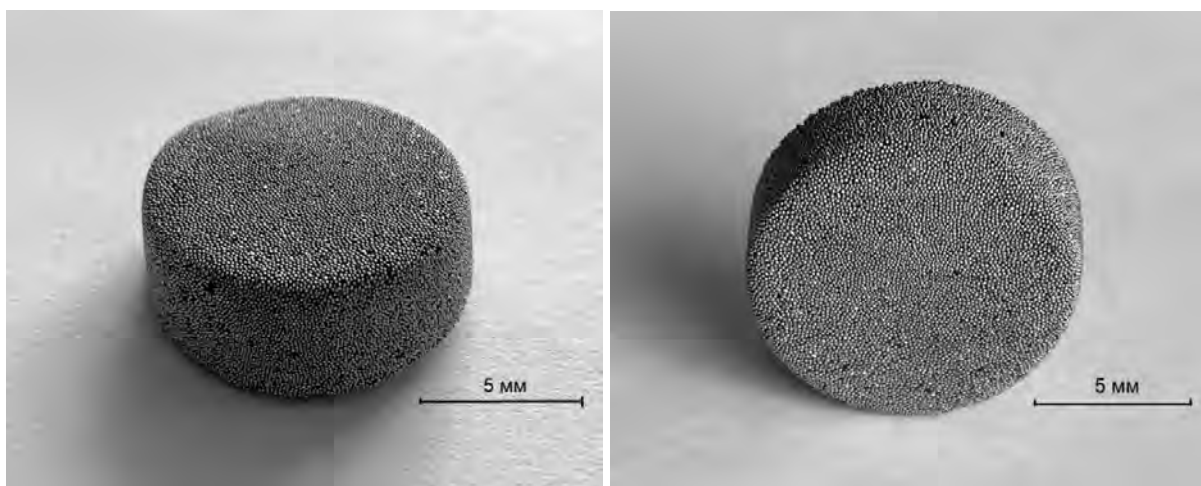


Рисунок 4.11.1 – Полученные фильтры из сферических порошков крупной фракции.

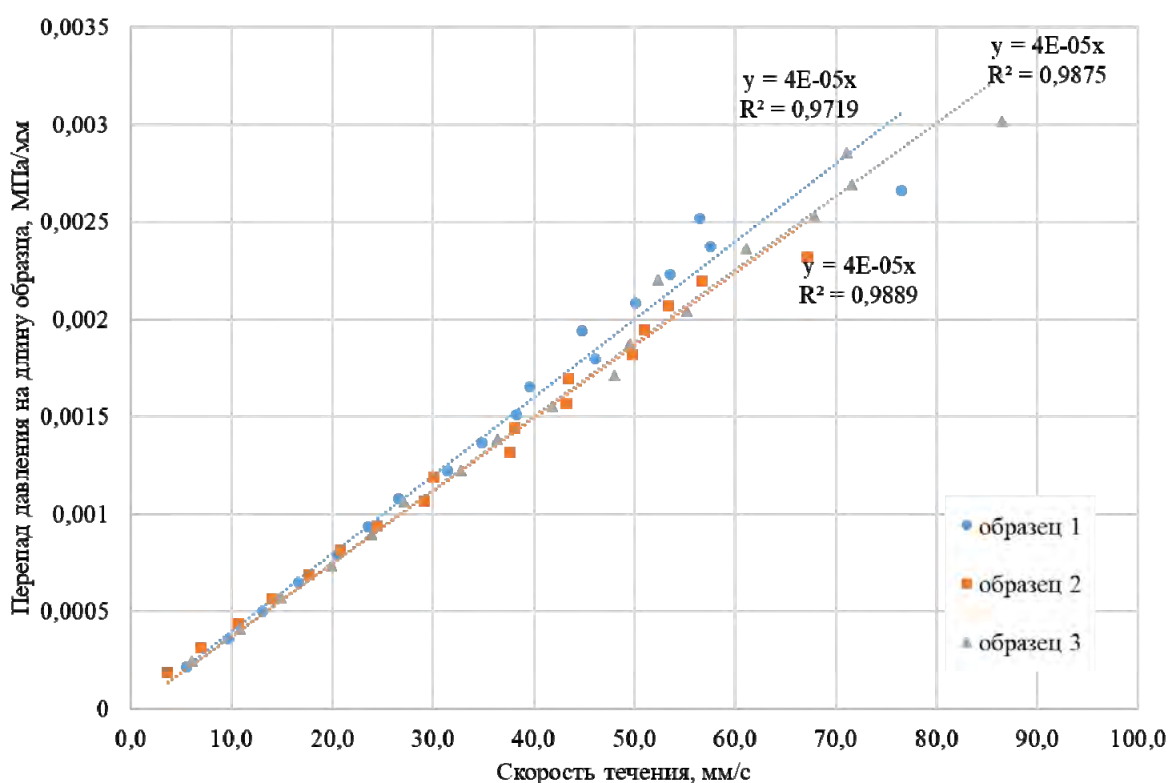


Рисунок 4.11.2 – График зависимости скорости течения образцов от перепада давления на длину образцов (образец 1 – 1000°C, образец 2 - 1100°C, образец 3 - 1200°C).

Проницаемость образцов получилась одинаковая и составила 25,1 мкм². Это может свидетельствовать о схожей пористой структуре образцов. Если при этом открытая пори-

стость образцов одинакова, то равные значения проницаемости могут означать, что и характерные размеры частиц используемого порошка, и размеры пор у всех трех образцов будут примерно равны.

4.12 Выводы по 4 главе

1. Разработан лабораторный регламент на получение опытных партий сферических порошков на экспериментальной установке для плазменного распыления проволоки, изготовленной в соответствии с патентом № 2749403 РФ «Устройство для получения металлического порошка». Отработана технология получения сферического порошка методом плазменного распыления промышленной проволоки 03X17H10M2 диаметром 1мм и подобран оптимальный режим (мощность 4кВт при расходе газа 200л/мин) с выходом фракции менее 160 мкм – более 70 % и со следующими характеристиками: текучесть ($17,6 \pm 1$ секунд), насыпная плотность ($4,15 \pm 0,1$ г/см³) и плотностью после утряски ($4,36 \pm 0,2$ г/см³). Это подтверждает, что данный порошок пригоден для применения в аддитивном производстве. Изучена зависимость фракции сферического порошка, полученного из промышленной проволоки 03X17H10M2, на текучесть, насыпную плотность, плотность после утряски. Наилучшие характеристики получились для фракции -90 мкм (текучесть ($16,64 \pm 1$ секунд), насыпная плотность ($4,16 \pm 0,1$ г/см³) и плотностью после утряски ($4,38 \pm 0,2$ г/см³))

2. Плазменным распылением проволоки получены сферические порошки из антибактериальных сталей, содержащих серебро (0,2 мас. % Ag / 0,5 мас. % Ag), а также серебро и титан (0,2 мас. % Ag и 0,5 мас. % Ti). Методами рентгенофлуоресцентного анализа и оптико-эмиссионной спектроскопии подтверждён качественный и количественный химический состав сферических порошков из разработанных коррозионностойких сталей. Методом энергодисперсионного анализа определено наличие равномерного распределение химических элементов. Исследование гранулометрического состава, морфологии, текучести и насыпной плотности фракции менее 160 мкм сферических порошков из разработанных антибактериальных сталей показало соответствие требованиям, предъявляемым к порошкам, применяемым для аддитивного производства. Текучесть порошков составила $17,95 \pm 1$ секунд, а насыпная плотность $3,77 \pm 0,2$ г/см³. Частицы имеют сферическую форму (высокую сферичность и округлость) с минимальным количеством дефектов и аустенитную структуру. Картирование показало равномерное распределение серебра. Исследование микротвердости порошков показало снижение HV в зависимости от увеличения серебра, но при этом происхо-

дит увеличение HV в составе №4 с серебром и титаном (0,2 мас. % Ag и 0,5 мас. % Ti) с 166HV до 212HV. В результате плазменного распыления наблюдается увеличение остаточного кислорода, что связано с окислением расплава в процессе плазменного диспергирования. Количество азота и серы не изменяется. Количество углерода и водорода уменьшается. Содержание примесей соответствует стандарту для коррозионностойкой стали.

3. Установлено, что фильтры, полученные методом свободного спекания сферических порошков фракции 160 - 250 мкм в вакууме при температурах 1000-1200°C, обладают проницаемостью 25,1 мкм² и перспективны для применения в сельском хозяйстве и пищевой промышленности

ВЫВОДЫ

1. Предложена и разработана технология получения антибактериальных сталей на основе стали 03X17H10M2 с содержанием углерода (С) 0,03%, хрома (Cr) 17%, никеля (Ni) 10%, марганца (Mn) 1,5%, молибдена (Mo) 2%, кремния (Si) менее 0,5%, фосфора (P) менее 0,05%, серы (S) менее 0,04%, азота (N) менее 0,08%, остальное железо (Fe) (Состав №1), с содержанием 0,2% Ag (состав №2), 0,5% Ag (состав №3) и 0,2% Ag и 0,5% Ti (состав №4). Выявлен оптимальный режим (три переплава в аргонодуговой печи и гомогенизационный отжиг при температуре 1050°C в течение 9 часов) для равномерного распределения химических элементов в слитках и формированию аустенитной структуры.

2. Показано, что пластины из разработанных сталей толщиной $1 \pm 0,1$ мм после горячей прокатки имеют мелкозернистую аустенитную структуру и высокие механические свойства: пластичность более 44%, прочность при растяжении более 693МПа, микротвердость более 247 HV. Полученные стали обладают антибактериальными свойствами против бактерий рода *Clavibacter* и *Pseudomonas marginalis*.

3. Установлено, что термическая обработка прутка 2,4мм при температурах 900°C - 1050°C приводит к снятию внутренних напряжений и увеличению пластичности, что необходимо для получения проволоки и снятия промежуточного наклепа после пластической деформации. Также термическая обработка приводит к образованию мелкозернистой структуры с размерами зерен до 5 мкм. Исследование примесного состава полученной проволоки показало, что содержание примесей соответствует стандарту для коррозионностойкой стали.

4. Разработан лабораторный регламент на получение опытных партий сферических порошков на экспериментальной установке для плазменного распыления проволоки, изготовленной в соответствии с патентом № 2749403 РФ «Устройство для получения металлического порошка». Отработана технология получения сферического порошка методом плазменного распыления промышленной проволоки 03X17H10M2 диаметром 1мм и подобран оптимальный режим (мощность 4кВт при расходе газа 200л/мин) с выходом фракции менее 160 мкм – более 70 % и со следующими характеристиками: текучесть ($17,6 \pm 1$ секунд), насыпная плотность ($4,15 \pm 0,1$ г/см³) и плотностью после утряски ($4,36 \pm 0,2$ г/см³). Это подтверждает, что данный порошок пригоден для применения в аддитивном производстве. Изучена зависимость фракции сферического порошка, полученного из промышленной проволо-

ки 03X17H10M2, на текучесть, насыпную плотность, плотность после утряски. Наилучшие характеристики получились для фракции -90 мкм (текучесть ($16,64 \pm 1$ секунд), насыпная плотность ($4,16 \pm 0,1$ г/см³) и плотностью после утряски ($4,38 \pm 0,2$ г/см³))

5. Плазменным распылением проволоки получены сферические порошки из антибактериальных сталей, содержащих серебро (0,2 мас. % Ag / 0,5 мас. % Ag), а также серебро и титан (0,2 мас. % Ag и 0,5 мас. % Ti). Методами рентгенофлуоресцентного анализа и оптико-эмиссионной спектроскопии подтвержден качественный и количественный химический состав сферических порошков из разработанных коррозионностойких сталей. Методом энергодисперсионного анализа определено наличие равномерного распределения химических элементов. Исследование гранулометрического состава, морфологии, текучести и насыпной плотности фракции менее 160 мкм сферических порошков из разработанных антибактериальных сталей показало соответствие требованиям, предъявляемым к порошкам, применяемым для аддитивного производства. Текучесть порошков составила $17,95 \pm 1$ секунд, а насыпная плотность $3,77 \pm 0,2$ г/см³. Частицы имеют сферическую форму (высокую сферичность и округлость) с минимальным количеством дефектов и аустенитную структуру. Картирование показало равномерное распределение серебра. Исследование микротвердости порошков показало снижение HV в зависимости от увеличения серебра, но при этом происходит увеличение HV в составе №4 с серебром и титаном (0,2 мас. % Ag и 0,5 мас. % Ti) с 166HV до 212HV. В результате плазменного распыления наблюдается увеличение остаточного кислорода, что связано с окислением расплава в процессе плазменного диспергирования. Количество азота и серы не изменяется. Количество углерода и водорода уменьшается. Содержание примесей соответствует стандарту для коррозионностойкой стали.

6. Установлено, что фильтры, полученные методом свободного спекания сферических порошков фракции 160 - 250 мкм в вакууме при температурах 1000-1200°C, обладают проницаемостью 25,1 мкм² и перспективны для применения в сельском хозяйстве и пищевой промышленности.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Grabco D., Shikimaka O., Pyrtsac C., Prisacaru A., Barbos Z., Bivol M., Alexandrov S., Vilotic D., Vilotic M. Microstructures generated in AISI 316L stainless steel by Vickers and Berkovich indentations // *Mater. Sci. Eng. A*. Elsevier, 2021. Vol. 805. P. 140597, DOI: 10.1016/J.MSEA.2020.140597.
- [2] Virtanen S., Milošev I., Gomez-Barrena E., Trebše R., Salo J., Kontinen Y.T. Special modes of corrosion under physiological and simulated physiological conditions // *Acta Biomater.* 2008. Vol. 4, № 3. P. 468–476, DOI: 10.1016/j.actbio.2007.12.003.
- [3] Brooks E.K., Brooks R.P., Ehrensberger M.T. Effects of simulated inflammation on the corrosion of 316L stainless steel // *Mater. Sci. Eng. C*. 2017. Vol. 71. P. 200–205, DOI: 10.1016/j.msec.2016.10.012.
- [4] Chen Q., Thouas G.A. Metallic implant biomaterials // *Mater. Sci. Eng. R Reports*. 2015. Vol. 87. P. 1–57, DOI: 10.1016/j.mser.2014.10.001.
- [5] Sreekumari K.R., Nandakumar K., Takao K., Kikuchi Y. Silver containing stainless steel as a new outlook to abate bacterial adhesion and microbiologically influenced corrosion // *ISIJ Int.* 2003. Vol. 43, № 11. P. 1799–1806, DOI: 10.2355/isijinternational.43.1799.
- [6] Yap C.Y., Chua C.K., Dong Z.L., Liu Z.H., Zhang D.Q., Loh L.E., Sing S.L. Review of selective laser melting: Materials and applications // *Appl. Phys. Rev.* 2015. Vol. 2, № 4. P. 241101, DOI: 10.1063/1.4935926.
- [7] Dawes J., Bowerman R., Trepleton R. Introduction to the additive manufacturing powder metallurgy supply chain // *Johnson Matthey Technol. Rev.* 2015. Vol. 59, № 3. P. 243–256, DOI: 10.1595/205651315X688686.
- [8] Batchelor A.W., Loh N.L., Chandrasekaran M. Materials Degradation and Its Control by Surface Engineering // *Materials Degradation and Its Control by Surface Engineering*. 2011. , DOI: 10.1142/p689420 p.
- [9] Урманцева А. Академик РАН Евгений Каблов — о том, как изменение климата и другие факторы влияют на разрушение материалов и конструкций [Electronic resource]. 2019. URL: <https://iz.ru/878935/anna-urmantceva/v-ssha-korroziia-vyedaet-4-ot-vvp> (accessed: 03.04.2020).
- [10] Publishing W.A., York N. HANDBOOK OF HARD COATINGS Deposition Technologies ,

- Properties and // Chem. Vap. Depos. 2001. P. 550.
- [11] Corrosion-Resistant Alloy (CRA) [Electronic resource]. 2019. URL: <https://www.corrosionpedia.com/definition/1325/corrosion-resistant-alloy-cra> (accessed: 10.01.2019).
- [12] Арзамасов Б.Н., Макаров В.И., Мухин Г.Г., Рыжов Н.М., Силаева В.И. А.Б.Н. *Материаловедение*. Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2008. 648 p.
- [13] Gurrappa I. Characterization of titanium alloy Ti-6Al-4V for chemical, marine and industrial applications // *Mater. Charact.* 2003. P. 131–139, DOI: 10.1016/j.matchar.2003.10.006.
- [14] Li Y., Ngai T.L., Xia W. Mechanical, friction and wear behaviors of a novel high-strength wear-resisting aluminum bronze // *Wear*. 1996. Vol. 197, № 1–2. P. 130–136, DOI: 10.1016/0043-1648(95)06890-2.
- [15] STAINLESS STEEL OVERVIEW. ALLOYING ELEMENTS. [Electronic resource]. URL: <https://www.ssina.com/education/product-resources/alloying-elements/> (accessed: 03.04.2020).
- [16] Gavriljuk V.G. Nitrogen in iron and steel // *ISI Int.* 1996. Vol. 36, № 7. P. 738–745, DOI: 10.1038/scientificamerican07101880-3761bsupp.
- [17] Гаврилюк В.Г. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КОНСТРУИРОВАНИЯ АЗОТИСТЫХ СТАЛЕЙ // *ИЗВЕСТИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ*. 2005. Vol. 69, № 10. P. 1470–1474.
- [18] Костина М. В., Банных О. А., Блинов В. М. К.М.В. Особенности сталей, легированных азотом // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2000. № 12. P. 3–6.
- [19] Galván J.C., Larrea M.T., Braceras I., Multigner M., González-Carrasco J.L. In vitro corrosion behaviour of surgical 316LVM stainless steel modified by Si⁺ ion implantation - An electrochemical impedance spectroscopy study // *J. Alloys Compd.* 2016. Vol. 676. P. 414–427, DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.03.162.
- [20] Hermawan H. Updates on the research and development of absorbable metals for biomedical applications // *Prog. Biomater.* 2018. Vol. 7, № 2. P. 93–110, DOI: 10.1007/s40204-018-0091-4.
- [21] Wu S., Liu X., Yeung K.W.K., Liu C., Yang X. Biomimetic porous scaffolds for bone tissue engineering // *Mater. Sci. Eng. R Reports*. 2014. Vol. 80. P. 1–36, DOI: 10.1016/j.mser.2014.04.001.
- [22] Zardiackas L.D. *Stainless Steels for Implants* // *Wiley Encycl. Biomed. Eng.* 2006. P. 1–9, DOI: 10.1002/9780471740360.ebs1136.

- [23] Latifi A., Imani M., Khorasani M.T., Joupari M.D. Electrochemical and chemical methods for improving surface characteristics of 316L stainless steel for biomedical applications // *Surf. Coatings Technol.* 2013. Vol. 221. P. 1–12, DOI: 10.1016/j.surfcoat.2013.01.020.
- [24] Omar S., Repp F., Desimone P.M., Weinkamer R., Wagermaier W., Ceré S., Ballarre J. Sol-gel hybrid coatings with strontium-doped 45S5 glass particles for enhancing the performance of stainless steel implants: Electrochemical, bioactive and in vivo response // *J. Non. Cryst. Solids.* 2015. Vol. 425. P. 1–10, DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2015.05.024.
- [25] Fathi M.H., Zahrani E.M., Zomorodian A. Novel fluorapatite/niobium composite coating for metallic human body implants // *Mater. Lett.* 2009. Vol. 63, № 13–14. P. 1195–1198, DOI: 10.1016/j.matlet.2009.02.040.
- [26] *Biomedical Engineering - From Theory to Applications // Biomedical Engineering - From Theory to Applications / ed. Reza Fazel-Rezai.* 2012. , DOI: 10.5772/2629.
- [27] Xiao Y., Zhao L., Shi Y., Liu N., Liu Y., Liu B., Xu Q., He C., Chen X. Surface modification of 316L stainless steel by grafting methoxy poly(ethylene glycol) to improve the biocompatibility // *Chem. Res. Chinese Univ.* 2015. Vol. 31, № 4. P. 651–657, DOI: 10.1007/s40242-015-5027-0.
- [28] Yuan S., Yin J., Jiang W., Liang B., Pehkonen S.O., Choong C. Enhancing antibacterial activity of surface-grafted chitosan with immobilized lysozyme on bioinspired stainless steel substrates // *Colloids Surfaces B Biointerfaces.* 2013. Vol. 106. P. 11–21, DOI: 10.1016/j.colsurfb.2012.12.048.
- [29] Medilanski E., Kaufmann K., Wick L.Y., Wanner O., Harms H. Influence of the surface topography of stainless steel on bacterial adhesion // *Biofouling.* 2002. Vol. 18, № 3. P. 193–203, DOI: 10.1080/08927010290011370.
- [30] Benvenuto P., Neves M.A.D., Blaszykowski C., Romaschin A., Chung T., Kim S.R., Thompson M. Adlayer-mediated antibody immobilization to stainless steel for potential application to endothelial progenitor cell capture // *Langmuir.* 2015. Vol. 31, № 19. P. 5423–5431, DOI: 10.1021/acs.langmuir.5b00812.
- [31] Bekmurzayeva A., Duncanson W.J., Azevedo H.S., Kanayeva D. Surface modification of stainless steel for biomedical applications: Revisiting a century-old material // *Mater. Sci. Eng. C.* 2018. Vol. 93. P. 1073–1089, DOI: 10.1016/j.msec.2018.08.049.
- [32] Ciacotich N., Din R.U., Sloth J.J., Møller P., Gram L. An electroplated copper–silver alloy as antibacterial coating on stainless steel // *Surf. Coatings Technol.* Elsevier, 2018. Vol. 345. P. 96–104, DOI: 10.1016/J.SURFCOAT.2018.04.007.

- [33] Quan J., Lin K., Gu D. Selective laser melting of silver submicron powder modified 316L stainless steel: Influence of silver addition on microstructures and performances // *Powder Technol.* Elsevier, 2020. Vol. 364. P. 478–483, DOI: 10.1016/J.POWTEC.2020.01.082.
- [34] Sreekumari K.R., Nandakumar K., Kikuchi Y. Bacterial attachment to stainless steel welds: Significance of substratum microstructure // *Biofouling.* 2001. Vol. 17, № 4. P. 303–316, DOI: 10.1080/08927010109378490.
- [35] Baena M.I., Márquez M.C., Matres V., Botella J., Ventosa A. Bactericidal activity of copper and niobium-alloyed austenitic stainless steel // *Curr. Microbiol.* 2006. Vol. 53. P. 491–495, DOI: 10.1007/s00284-006-0193-4.
- [36] Sreekumari K.R., Takao K., Ujiro T., Kikuchi Y. High nitrogen stainless steel as a preferred substratum for bacteria and other microfouling organisms // *ISIJ Int.* 2004. Vol. 44, № 5. P. 858–864, DOI: 10.2355/isijinternational.44.858.
- [37] Zhao Q., Liu Y., Wang C., Wang S., Peng N., Jeynes C. Reduction of bacterial adhesion on ion-implanted stainless steel surfaces // *Med. Eng. Phys.* 2008. Vol. 30, № 3. P. 341–349, DOI: 10.1016/j.medengphy.2007.04.004.
- [38] Lo K.H., Shek C.H., Lai J.K.L. Recent developments in stainless steels // *Mater. Sci. Eng. R Reports.* 2009. Vol. 65, № 4–6. P. 39–104, DOI: 10.1016/j.mser.2009.03.001.
- [39] Yu B., Qian L., Yu J., Zhou Z. Effects of tail group and chain length on the tribological behaviors of self-assembled dual-layer films in atmosphere and in vacuum // *Tribol. Lett.* 2009. Vol. 34. P. 1–10, DOI: 10.1007/s11249-008-9363-9.
- [40] Liao K.H., Ou K.L., Cheng H.C., Lin C.T., Peng P.W. Effect of silver on antibacterial properties of stainless steel // *Appl. Surf. Sci.* 2010. Vol. 256, № 11. P. 3642–3646, DOI: 10.1016/j.apsusc.2010.01.001.
- [41] Chiang W.C., Tseng I.S., Møller P., Hilbert L.R., Tolker-Nielsen T., Wu J.K. Influence of silver additions to type 316 stainless steels on bacterial inhibition, mechanical properties, and corrosion resistance // *Mater. Chem. Phys.* 2010. Vol. 119, № 1–2. P. 123–130, DOI: 10.1016/j.matchemphys.2009.08.035.
- [42] Yang S.M., Chen Y.C., Pan Y.T., Lin D.Y. Effect of silver on microstructure and antibacterial property of 2205 duplex stainless steel // *Mater. Sci. Eng. C.* 2016. Vol. 63. P. 376–383, DOI: 10.1016/j.msec.2016.03.014.
- [43] Yang S.M., Chen Y.C., Chen C.H., Huang W.P., Lin D.Y. Microstructural characterization of $\delta/\gamma/\sigma/\gamma_2/\chi$ phases in silver-doped 2205 duplex stainless steel under 800 °C aging // *J. Alloys Compd.* 2015. Vol. 633. P. 48–53, DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.01.165.

- [44] Yang S.M., Chen Y.C., Pan Y.T., Lin D.Y. Effect of Ag doping and isothermal aging on phase transformation in 2205 duplex stainless steel // *J. Alloys Compd.* 2017. Vol. 704. P. 649–658, DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.02.060.
- [45] Коллоидное серебро [Electronic resource]. URL: https://ru.wikipedia.org/wiki/Коллоидное_серебро (accessed: 15.01.2022).
- [46] Percival S.L., Bowler P.G., Dolman J. Antimicrobial activity of silver-containing dressings on wound microorganisms using an in vitro biofilm model // *Int. Wound J.* John Wiley & Sons, Ltd, 2007. Vol. 4, № 2. P. 186–191, DOI: 10.1111/J.1742-481X.2007.00296.X.
- [47] Lara H.H., Ayala-Núñez N. V., del Turrent L.C.I., Padilla C.R. Bactericidal effect of silver nanoparticles against multidrug-resistant bacteria // *World J. Microbiol. Biotechnol.* 2009 264. Springer, 2009. Vol. 26, № 4. P. 615–621, DOI: 10.1007/S11274-009-0211-3.
- [48] Bhol K.C., Alroy J., Schechter P.J. Anti-inflammatory effect of topical nanocrystalline silver cream on allergic contact dermatitis in a guinea pig model // *Clin. Exp. Dermatol.* John Wiley & Sons, Ltd, 2004. Vol. 29, № 3. P. 282–287, DOI: 10.1111/J.1365-2230.2004.01515.X.
- [49] Tian J., Wong K.K.Y., Ho C.M., Lok C.N., Yu W.Y., Che C.M., Chiu J.F., Tam P.K.H. Topical Delivery of Silver Nanoparticles Promotes Wound Healing // *ChemMedChem.* John Wiley & Sons, Ltd, 2007. Vol. 2, № 1. P. 129–136, DOI: 10.1002/CMDC.200600171.
- [50] Rai M.K., Deshmukh S.D., Ingle A.P., Gade A.K. Silver nanoparticles: the powerful nanoweapon against multidrug-resistant bacteria // *J. Appl. Microbiol.* John Wiley & Sons, Ltd, 2012. Vol. 112, № 5. P. 841–852, DOI: 10.1111/J.1365-2672.2012.05253.X.
- [51] Q. L. Feng, J. Wu, G. Q. Chen, F. Z. Cui, T. N. Kim, J. O. Kim. A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* - Feng - 2000 - *Journal of Biomedical Materials Research - Wiley Online Library* // *J. Biomed. Mater. Res.* 2000. Vol. 52. P. 662–668.
- [52] Spacciapoli P., Buxton D., Rothstein D., Friden P. Antimicrobial activity of silver nitrate against periodontal pathogens // *J. Periodontal Res.* John Wiley & Sons, Ltd, 2001. Vol. 36, № 2. P. 108–113, DOI: 10.1034/J.1600-0765.2001.360207.X.
- [53] Matsumura Y., Yoshikata K., Kunisaki S. ichi, Tsuchido T. Mode of bactericidal action of silver zeolite and its comparison with that of silver nitrate // *Appl. Environ. Microbiol.* American Society for Microbiology, 2003. Vol. 69, № 7. P. 4278–4281, DOI: 10.1128/AEM.69.7.4278-4281.2003/ASSET/53F5D057-35D0-4349-BFEF-CB10549E6CA8/ASSETS/GRAPHIC/AM0732144002.JPEG.
- [54] Sondi I., Salopek-Sondi B. Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on E.

- coli as a model for Gram-negative bacteria // *J. Colloid Interface Sci.* Academic Press, 2004. Vol. 275, № 1. P. 177–182, DOI: 10.1016/J.JCIS.2004.02.012.
- [55] Butkus M.A., Labare M.P., Starke J.A., Moon K., Talbot M. Use of aqueous silver to enhance inactivation of coliphage MS-2 by UV disinfection // *Appl. Environ. Microbiol.* American Society for Microbiology, 2004. Vol. 70, № 5. P. 2848–2853, DOI: 10.1128/AEM.70.5.2848-2853.2004/ASSET/CD7E9D61-FE3F-4129-B6A4-F76A809166B0/ASSETS/GRAPHIC/ZAM0050444600003.JPEG.
- [56] Morones J.R., Elechiguerra J.L., Camacho A., Holt K., Kouri J.B., Ramírez J.T., Yacaman M.J. The bactericidal effect of silver nanoparticles // *Nanotechnology.* IOP Publishing, 2005. Vol. 16, № 10. P. 2346, DOI: 10.1088/0957-4484/16/10/059.
- [57] Baker C., Pradhan A., Pakstis L., Pochan D.J., Shah S.I. Synthesis and antibacterial properties of silver nanoparticles // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2005. Vol. 5, № 2. P. 244–249, DOI: 10.1166/JNN.2005.034.
- [58] Yamanaka M., Hara K., Kudo J. Bactericidal actions of a silver ion solution on *Escherichia coli*, studied by energy-filtering transmission electron microscopy and proteomic analysis // *Appl. Environ. Microbiol.* American Society for Microbiology, 2005. Vol. 71, № 11. P. 7589–7593, DOI: 10.1128/AEM.71.11.7589-7593.2005/ASSET/CC44F6D7-D812-4F9D-9D66-3B7AB4485BC4/ASSETS/GRAPHIC/ZAM0110560780004.JPEG.
- [59] Shahverdi A.R., Fakhimi A., Shahverdi H.R., Minaian S. Synthesis and effect of silver nanoparticles on the antibacterial activity of different antibiotics against *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* // *Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.* Elsevier, 2007. Vol. 3, № 2. P. 168–171, DOI: 10.1016/J.NANO.2007.02.001.
- [60] Gong P., Li H., He X., Wang K., Hu J., Tan W., Zhang S., Yang X. Preparation and antibacterial activity of Fe₃O₄@Ag nanoparticles // *Nanotechnology.* IOP Publishing, 2007. Vol. 18, № 28. P. 285604, DOI: 10.1088/0957-4484/18/28/285604.
- [61] Jia J., Duan Y.-Y., Wang S.-H., Zhang S.-F., Wang Z.-Y. Preparation and Characterization of Antibacterial Silver-containing Nanofibers for Wound Dressing Applications // *J. US-China Med. Sci.* 美國大衛出版公司, 2007. Vol. 4, № 2. P. 52–54, DOI: 10.5297/SER.1201.002.
- [62] Durán N., Marcato P.D., De Souza G.I.H., Alves O.L., Esposito E. Antibacterial effect of silver nanoparticles produced by fungal process on textile fabrics and their effluent treatment // *J. Biomed. Nanotechnol.* 2007. Vol. 3, № 2. P. 203–208, DOI: 10.1166/JBN.2007.022.
- [63] Maneerung T., Tokura S., Rujiravanit R. Impregnation of silver nanoparticles into bacterial cellulose for antimicrobial wound dressing // *Carbohydr. Polym.* Elsevier, 2008. Vol. 72, №

1. P. 43–51, DOI: 10.1016/J.CARBPOL.2007.07.025.
- [64] Ingle A., Gade A., Pierrat S., Sonnichsen C., Rai M. Mycosynthesis of Silver Nanoparticles Using the Fungus *Fusarium acuminatum* and its Activity Against Some Human Pathogenic Bacteria // *Curr. Nanosci.* Bentham Science Publishers, 2008. Vol. 4, № 2. P. 141–144, DOI: 10.2174/157341308784340804.
- [65] Gajbhiye M., Kesharwani J., Ingle A., Gade A., Rai M. Fungus-mediated synthesis of silver nanoparticles and their activity against pathogenic fungi in combination with fluconazole // *Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.* Elsevier, 2009. Vol. 5, № 4. P. 382–386, DOI: 10.1016/J.NANO.2009.06.005.
- [66] Birla S.S., Tiwari V. V., Gade A.K., Ingle A.P., Yadav A.P., Rai M.K. Fabrication of silver nanoparticles by *Phoma glomerata* and its combined effect against *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* and *Staphylococcus aureus* // *Lett. Appl. Microbiol.* John Wiley & Sons, Ltd, 2009. Vol. 48, № 2. P. 173–179, DOI: 10.1111/J.1472-765X.2008.02510.X.
- [67] Gade A., Gaikwad S., Tiwari V., Yadav A., Ingle A., Rai M. Biofabrication of Silver Nanoparticles by *Opuntia ficus-indica*: In vitro Antibacterial Activity and Study of the Mechanism Involved in the Synthesis // *Curr. Nanosci.* Bentham Science Publishers, 2010. Vol. 6, № 4. P. 370–375, DOI: 10.2174/157341310791659026.
- [68] Geethalakshmi R., Sarada D.V.L. Synthesis of plant-mediated silver nanoparticles using *Trianthema decandra* extract and evaluation of their anti microbial activities // *Int. J. Eng. Sci. Technol.* 2010. Vol. 2, № 5. P. 970–975.
- [69] Bonde S.R., Rathod D.P., Ingle A.P., Ade R.B., Gade A.K., Rai M.K. *Murraya koenigii*-mediated synthesis of silver nanoparticles and its activity against three human pathogenic bacteria // <http://dx.doi.org/10.1080/17458080.2010.529172>. Taylor & Francis , 2012. Vol. 1, № 1. P. 25–36, DOI: 10.1080/17458080.2010.529172.
- [70] Govindaraju K., Tamilselvan S., Kiruthiga V., Singaravelu G. Biogenic silver nanoparticles by *Solanum torvum* and their promising antimicrobial activity // *J. Biopestic.* 2010. Vol. 3, № 1. P. 394–399.
- [71] M.A. A., H.M. K., A.A. K. Evaluation Of Antibacterial Activity Of Silver Nanoparticles Against *Mssa* And *Msra* On Isolates From Skin Infections. *BIOLOGY AND MEDICINE*, 2011. Vol. 3, № 2. P. 141–146.
- [72] Nam K.Y. In vitro antimicrobial effect of the tissue conditioner containing silver nanoparticles // *J. Adv. Prosthodont.* The Korean Academy of Prosthodontics, 2011. Vol. 3, № 1. P. 20–24, DOI: 10.4047/JAP.2011.3.1.20.

- [73] Barud H.S., Regiani T., Marques R.F.C., Lustrri W.R., Messaddeq Y., Ribeiro S.J.L. Antimicrobial bacterial cellulose-silver nanoparticles composite membranes // *J. Nanomater.* 2011. Vol. 2011. , DOI: 10.1155/2011/721631.
- [74] Knetsch M.L.W., Koole L.H. New Strategies in the Development of Antimicrobial Coatings: The Example of Increasing Usage of Silver and Silver Nanoparticles // *Polym.* 2011, Vol. 3, Pages 340-366. *Molecular Diversity Preservation International*, 2011. Vol. 3, № 1. P. 340–366, DOI: 10.3390/POLYM3010340.
- [75] Shrivastava S., Bera T., Roy A., Singh G., Ramachandrarao P., Dash D. Characterization of enhanced antibacterial effects of novel silver nanoparticles // *Nanotechnology.* IOP Publishing, 2007. Vol. 18, № 22. P. 225103, DOI: 10.1088/0957-4484/18/22/225103.
- [76] 3D printing [Electronic resource]. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/3D_printing (accessed: 03.04.2020).
- [77] Kodama H. Automatic method for fabricating a three-dimensional plastic model with photo-hardening polymer // *Rev. Sci. Instrum.* 1981. Vol. 52, № 11. P. 1770–1773, DOI: 10.1063/1.1136492.
- [78] DISPOSITIF POUR REALISER UN MODELE DE PIECE INDUSTRIELLE [Electronic resource]. 1984. P. 15. URL: <https://bases-brevets.inpi.fr/fr/document/FR2567668/publications.html> (accessed: 03.04.2020).
- [79] Mendoza H.R. Alain Le Méhauté, The Man Who Submitted Patent For SLA 3D Printing Before Chuck Hull [Electronic resource]. 2015. URL: <https://3dprint.com/65466/reflections-alain-le-mehaute/> (accessed: 03.04.2020).
- [80] Amon C.H., Beuth J.L., Weiss L.E., Merz R., Prinz F.B. Shape deposition manufacturing with microcasting: Processing, thermal and mechanical issues // *J. Manuf. Sci. Eng. Trans. ASME.* 1998. Vol. 120, № 3. P. 656–665, DOI: 10.1115/1.2830171.
- [81] LimitState:FIX - Fixes the 3D models other tools can't! [Electronic resource]. URL: <https://print.limitstate.com/> (accessed: 03.04.2020).
- [82] Advantages of 3D printing over traditional manufacturing. Additive vs subtractive manufacturing – what's the difference? [Electronic resource]. URL: <http://www.3dprinterprices.net/advantages-of-3d-printing-over-traditional-manufacturing-2/> (accessed: 03.04.2020).
- [83] Frick L. How to Smooth 3D-Printed Parts [Electronic resource]. 2014. URL: <https://www.machinedesign.com/3d-printing-cad/article/21832012/how-to-smooth-3dprinted-parts> (accessed: 03.04.2020).

- [84] Haselhuhn A.S., Gooding E.J., Glover A.G., Anzalone G.C., Wijnen B., Sanders P.G., Pearce J.M. Substrate Release Mechanisms for Gas Metal Arc Weld 3D Aluminum Metal Printing // 3D Print. Addit. Manuf. 2014. Vol. 1, № 4. P. 204–209, DOI: 10.1089/3dp.2014.0015.
- [85] Haselhuhn A.S., Wijnen B., Anzalone G.C., Sanders P.G., Pearce J.M. In situ formation of substrate release mechanisms for gas metal arc weld metal 3-D printing // J. Mater. Process. Technol. 2015. Vol. 226. P. 50–59, DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2015.06.038.
- [86] Gibson I., Rosen D., Stucker B. Additive manufacturing technologies: 3D printing, rapid prototyping, and direct digital manufacturing, second edition // Additive Manufacturing Technologies: 3D Printing, Rapid Prototyping, and Direct Digital Manufacturing, Second Edition. 2015. , DOI: 10.1007/978-1-4939-2113-3498 p.
- [87] Singh R., Gupta A., Tripathi O., Srivastava S., Singh B., Awasthi A., Rajput S.K., Sonia P., Singhal P., Saxena K.K. Powder bed fusion process in additive manufacturing: An overview // Mater. Today Proc. 2020. P. 1–13, DOI: 10.1016/j.matpr.2020.02.635.
- [88] Niaki M.K., Torabi S.A., Nonino F. Why manufacturers adopt additive manufacturing technologies: The role of sustainability // J. Clean. Prod. 2019. Vol. 222. P. 381–392, DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.03.019.
- [89] Ngo T.D., Kashani A., Imbalzano G., Nguyen K.T.Q., Hui D. Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges // Compos. Part B Eng. 2018. Vol. 143. P. 172–196, DOI: 10.1016/j.compositesb.2018.02.012.
- [90] Standard terminology for additive manufacturing technologies // ASTM International F2792-12a. 2012. P. 1–3, DOI: 10.1520/F2792-12A.
- [91] ГОСТ Р 57589-2017 Аддитивные технологические процессы. Базовые принципы - часть 2. Материалы для аддитивных технологических процессов. Общие требования.
- [92] DebRoy T., Wei H.L., Zuback J.S., Mukherjee T., Elmer J.W., Milewski J.O., Beese A.M., Wilson-Heid A., De A., Zhang W. Additive manufacturing of metallic components – Process, structure and properties // Prog. Mater. Sci. Elsevier Ltd, 2018. Vol. 92. P. 112–224, DOI: 10.1016/j.pmatsci.2017.10.001.
- [93] Jiao L., Chua Z.Y., Moon S.K., Song J., Bi G., Zheng H. Femtosecond laser produced hydrophobic hierarchical structures on additive manufacturing parts // Nanomaterials. 2018. Vol. 8, № 8. P. 1–10, DOI: 10.3390/nano8080601.
- [94] Fukuda A., Takemoto M., Saito T., Fujibayashi S., Neo M., Pattanayak D.K., Matsushita T., Sasaki K., Nishida N., Kokubo T., Nakamura T. Osteoinduction of porous Ti implants with a channel structure fabricated by selective laser melting // Acta Biomater. 2011. Vol. 7, № 5. P.

- 2327–2336, DOI: 10.1016/j.actbio.2011.01.037.
- [95] Mazzoli A. Selective laser sintering in biomedical engineering // *Med. Biol. Eng. Comput.* 2013. Vol. 51, № 3. P. 245–256, DOI: 10.1007/s11517-012-1001-x.
- [96] Murr L.E., Gaytan S.M., Martinez E., Medina F., Wicker R.B. Next generation orthopaedic implants by additive manufacturing using electron beam melting // *Int. J. Biomater.* 2012. P. 1–14, DOI: 10.1155/2012/245727.
- [97] Justin D. F. et al. Laser based metal deposition (LBMD) of antimicrobials to implant surfaces: patent 7951412 USA: pat. 7951412 USA. 2011.
- [98] Gusarov A. V., Kruth J.P. Modelling of radiation transfer in metallic powders at laser treatment // *Int. J. Heat Mass Transf.* 2005. Vol. 48, № 16. P. 3423–3434, DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2005.01.044.
- [99] Lawrence J., Chew H.R., Chong C.K., Hao L. Laser modification of the wettability characteristics of a 316L stainless steel bio-metal and the effects thereof on human fibroblast cell response // *Lasers Eng.* 2005. Vol. 15, № 1–2. P. 75–90.
- [100] Levy G.N., Schindel R., Kruth J.P. Rapid manufacturing and rapid tooling with layer manufacturing (LM) technologies, state of the art and future perspectives // *CIRP Ann. - Manuf. Technol.* 2003. Vol. 52, № 2. P. 589–609, DOI: 10.1016/S0007-8506(07)60206-6.
- [101] Kruth J.P., Levy G., Klocke F., Childs T.H.C. Consolidation phenomena in laser and powder-bed based layered manufacturing // *CIRP Ann. - Manuf. Technol.* 2007. Vol. 56, № 2. P. 730–759, DOI: 10.1016/j.cirp.2007.10.004.
- [102] Hao L., Lawrence J., Phua Y.F., Chian K.S., Lim G.C., Zheng H.Y. Enhanced human osteoblast cell adhesion and proliferation on 316 LS stainless steel by means of CO2 laser surface treatment // *J. Biomed. Mater. Res. - Part B Appl. Biomater.* 2005. Vol. 73, № 1. P. 148–156, DOI: 10.1002/jbm.b.30194.
- [103] Sing S.L., An J., Yeong W.Y., Wiria F.E. Laser and electron-beam powder-bed additive manufacturing of metallic implants: A review on processes, materials and designs // *J. Orthop. Res.* 2016. Vol. 34, № 3. P. 369–385, DOI: 10.1002/jor.23075.
- [104] Yang Y., Lu J. Bin, Luo Z.Y., Wang D. Accuracy and density optimization in directly fabricating customized orthodontic production by selective laser melting // *Rapid Prototyp. J.* 2012. Vol. 18, № 6. P. 482–489, DOI: 10.1108/13552541211272027.
- [105] Li R., Liu J., Shi Y., Du M., Xie Z. 316L stainless steel with gradient porosity fabricated by selective laser melting // *J. Mater. Eng. Perform.* 2010. Vol. 19, № 5. P. 666–671, DOI: 10.1007/s11665-009-9535-2.

- [106] Bibb R., Eggbeer D., Williams R. Rapid manufacture of removable partial denture frameworks // *Rapid Prototyp. J.* 2006. Vol. 12, № 2. P. 95–99, DOI: 10.1108/13552540610652438.
- [107] Bibb R., Eggbeer D., Evans P., Bocca A., Sugar A. Rapid manufacture of custom-fitting surgical guides // *Rapid Prototyp. J.* 2009. Vol. 15, № 5. P. 346–354, DOI: 10.1108/13552540910993879.
- [108] Wehmöller M., Warnke P.H., Zilian C., Eufinger H. Implant design and production-a new approach by selective laser melting // *Int. Congr. Ser.* 2005. Vol. 1281. P. 690–695, DOI: 10.1016/j.ics.2005.03.155.
- [109] Kruth J.P., Mercelis P., Van Vaerenbergh J., Froyen L., Rombouts M. Binding mechanisms in selective laser sintering and selective laser melting // *Rapid Prototyp. J.* 2005. Vol. 11, № 1. P. 26–36, DOI: 10.1108/13552540510573365.
- [110] Tolosa I., Garciandía F., Zubiri F., Zapirain F., Esnaola A. Study of mechanical properties of AISI 316 stainless steel processed by “selective laser melting”, following different manufacturing strategies // *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2010. Vol. 51. P. 639–647, DOI: 10.1007/s00170-010-2631-5.
- [111] Yasa E., Deckers J., Kruth J.P. The investigation of the influence of laser re-melting on density, surface quality and microstructure of selective laser melting parts // *Rapid Prototyp. J.* 2011. Vol. 17, № 5. P. 312–327, DOI: 10.1108/13552541111156450.
- [112] Spierings A.B., Herres N., Levy G. Influence of the particle size distribution on surface quality and mechanical properties in AM steel parts // *Rapid Prototyp. J.* 2011. Vol. 17, № 3. P. 195–202, DOI: 10.1108/13552541111124770.
- [113] Liu Z.H., Zhang D.Q., Sing S.L., Chua C.K., Loh L.E. Interfacial characterization of SLM parts in multi-material processing: Metallurgical diffusion between 316L stainless steel and C18400 copper alloy // *Mater. Charact.* 2014. Vol. 94. P. 116–125, DOI: 10.1016/j.matchar.2014.05.001.
- [114] Zhang L., Wang J. Effect of temperature and loading mode on environmentally assisted crack growth of a forged 316L SS in oxygenated high-temperature water // *Corros. Sci.* 2014. Vol. 87. P. 278–287, DOI: 10.1016/j.corsci.2014.06.035.
- [115] Venugopal S., Vasudevan M., Venugopal S., Sivaprasad P. V., Jha S.K., Pandey P., Mannan S.L., Prasad Y.V.R.K. Industrial validation of processing maps of 316L stainless steel using hot forging, rolling, and extrusion // *Mater. Sci. Technol.* 1996. Vol. 12, № 11. P. 955–962, DOI: 10.1179/mst.1996.12.11.955.

- [116] Spierings A.B., Starr T.L., Wegener K. Fatigue performance of additive manufactured metallic parts // *Rapid Prototyp. J.* 2013. Vol. 19, № 2. P. 88–94, DOI: 10.1108/13552541311302932.
- [117] Kong T.F., Chan L.C., Lee T.C. Experimental study of effects of process parameters in forge-welding bimetallic materials: AISI 316L stainless steel and 6063 aluminium alloy // *Strain*. 2009. Vol. 45, № 4. P. 373–379, DOI: 10.1111/j.1475-1305.2008.00445.x.
- [118] Delgado J., Ciurana J., Rodríguez C.A. Influence of process parameters on part quality and mechanical properties for DMLS and SLM with iron-based materials // *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2012. Vol. 60, № 5–8. P. 601–610, DOI: 10.1007/s00170-011-3643-5.
- [119] Lodhi M.J.K., Deen K.M., Greenlee-Wacker M.C., Haider W. Additively manufactured 316L stainless steel with improved corrosion resistance and biological response for biomedical applications // *Addit. Manuf.* 2019. Vol. 27. P. 8–19, DOI: 10.1016/j.addma.2019.02.005.
- [120] Guo N., Leu M.C. Additive manufacturing: Technology, applications and research needs // *Front. Mech. Eng.* 2013. Vol. 5, № 3. P. 215–243, DOI: 10.1007/s11465-013-0248-8.
- [121] Wohlers T., Gornet T. History of additive manufacturing Introduction of non-SL systems Introduction of low-cost 3D printers // *Wohlers Rep.* 2012. 2012. P. 1–23.
- [122] Attar H., Prashanth K.G., Zhang L.C., Calin M., Okulov I. V., Scudino S., Yang C., Eckert J. Effect of powder particle shape on the properties of in situ Ti-TiB composite materials produced by selective laser melting // *J. Mater. Sci. Technol.* 2015. Vol. 31, № 10. P. 1001–1005, DOI: 10.1016/j.jmst.2015.08.007.
- [123] Sing S.L., Yeong W.Y., Wiria F.E. Selective laser melting of titanium alloy with 50 wt% tantalum: Microstructure and mechanical properties // *J. Alloys Compd.* 2016. Vol. 660. P. 461–470, DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.11.141.
- [124] Ardila L.C., Garcíandia F., González-Díaz J.B., Álvarez P., Echeverría A., Petite M.M., Deffley R., Ochoa J. Effect of IN718 recycled powder reuse on properties of parts manufactured by means of Selective Laser Melting // *Phys. Procedia*. 2014. Vol. 56, № C. P. 99–107, DOI: 10.1016/j.phpro.2014.08.152.
- [125] Thijs L., Verhaeghe F., Craeghs T., Humbeeck J. Van, Kruth J.P. A study of the microstructural evolution during selective laser melting of Ti-6Al-4V // *Acta Mater.* 2010. Vol. 58, № 9. P. 3303–3312, DOI: 10.1016/j.actamat.2010.02.004.
- [126] Ahsan M.N., Pinkerton A.J., Moat R.J., Shackleton J. A comparative study of laser direct metal deposition characteristics using gas and plasma-atomized Ti-6Al-4V powders // *Mater.*

- Sci. Eng. A. 2011. Vol. 528, № 25–26. P. 7648–7657, DOI: 10.1016/j.msea.2011.06.074.
- [127] Ahuja B., Schaub A., Karg M., Lechner M., Merklein M., Schmidt M. Developing LBM process parameters for Ti-6Al-4V thin wall structures and determining the corresponding mechanical characteristics // Phys. Procedia. 2014. Vol. 56, № C. P. 90–98, DOI: 10.1016/j.phpro.2014.08.102.
- [128] Simonelli M., Tuck C., Aboulkhair N.T., Maskery I., Ashcroft I., Wildman R.D., Hague R. A Study on the Laser Spatter and the Oxidation Reactions During Selective Laser Melting of 316L Stainless Steel, Al-Si10-Mg, and Ti-6Al-4V // Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci. 2015. Vol. 46, № 9. P. 3842–3851, DOI: 10.1007/s11661-015-2882-8.
- [129] Averyanova M., Cicala E., Bertrand P., Grevey D. Experimental design approach to optimize selective laser melting of martensitic 17-4 PH powder: Part i - Single laser tracks and first layer // Rapid Prototyp. J. 2012. Vol. 18, № 1. P. 28–37, DOI: 10.1108/13552541211193476.
- [130] Murr L.E., Gaytan S.M., Ramirez D.A., Martinez E., Hernandez J., Amato K.N., Shindo P.W., Medina F.R., Wicker R.B. Metal Fabrication by Additive Manufacturing Using Laser and Electron Beam Melting Technologies // J. Mater. Sci. Technol. 2012. Vol. 28, № 1. P. 1–14, DOI: 10.1016/S1005-0302(12)60016-4.
- [131] Murr L.E., Martinez E., Hernandez J., Collins S., Amato K.N., Gaytan S.M., Shindo P.W. Microstructures and properties of 17-4 PH stainless steel fabricated by selective laser melting // J. Mater. Res. Technol. 2012. Vol. 1, № 3. P. 167–177, DOI: 10.1016/S2238-7854(12)70029-7.
- [132] List F.A., Dehoff R.R., Lowe L.E., Sames W.J. Properties of Inconel 625 mesh structures grown by electron beam additive manufacturing // Mater. Sci. Eng. A. 2014. Vol. 615. P. 191–197, DOI: 10.1016/j.msea.2014.07.051.
- [133] Wang Z., Guan K., Gao M., Li X., Chen X., Zeng X. The microstructure and mechanical properties of deposited-IN718 by selective laser melting // J. Alloys Compd. 2012. Vol. 513. P. 518–523, DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.10.107.
- [134] Dinda G.P., Dasgupta A.K., Mazumder J. Laser aided direct metal deposition of Inconel 625 superalloy: Microstructural evolution and thermal stability // Mater. Sci. Eng. A. 2009. Vol. 509, № 1–2. P. 98–104, DOI: 10.1016/j.msea.2009.01.009.
- [135] Bartkowiak K., Ullrich S., Frick T., Schmidt M. New developments of laser processing aluminium alloys via additive manufacturing technique // Phys. Procedia. 2011. Vol. 12, № 1. P. 393–401, DOI: 10.1016/j.phpro.2011.03.050.
- [136] Советников Е.И. ОЦЕНКИ РАЗВИТИЯ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ // Технология

- легких сплавов. Открытое акционерное общество «Всероссийский институт легких сплавов», 2015. № 3. P. 17–31.
- [137] Sun P., Fang Z.Z., Zhang Y., Xia Y. Review of the Methods for Production of Spherical Ti and Ti Alloy Powder // JOM. 2017. Vol. 69, № 10. P. 1853–1860, DOI: 10.1007/s11837-017-2513-5.
- [138] Зленко М.А., Нагайцев М.В., Довбыш В.М. АДДИТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В МАШИНОСТРОЕНИИ. ГНЦ РФ ФГУП «НАМИ», 2015. 220 p.
- [139] Zhu H., Tong H., Yang F., Cheng C. Plasma-assisted preparation and characterization of spherical stainless steel powders // J. Mater. Process. Technol. 2018. Vol. 252. P. 559–566, DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2017.10.010.
- [140] Mostaghimi J., Boulos M.I. Thermal Plasma Sources: How Well are They Adopted to Process Needs? // Plasma Chem. Plasma Process. 2015. Vol. 35, № 3. P. 421–436, DOI: 10.1007/s11090-015-9616-y.
- [141] Qin Q., Yang F., Shi T., Guo Z., Sun H., Li P., Lu X., Chen C., Hao J., Cao P. Spheroidization of tantalum powder by radio frequency inductively coupled plasma processing // Adv. Powder Technol. 2019. Vol. 30, № 8. P. 1709–1714, DOI: 10.1016/j.appt.2019.05.022.
- [142] Hao Z., Fu Z., Liu J., Zhu X., Zhou F., Shu Y., Yi J., He J. Spheroidization of a granulated molybdenum powder by radio frequency inductively coupled plasma // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2019. Vol. 82. P. 15–22, DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2019.03.023.
- [143] Entezarian M., Allaire F., Tsantrizos P., Drew R.A.L. Plasma atomization: A new process for the production of fine, spherical powders // JOM. 1996. Vol. 48, № 6. P. 53–55, DOI: 10.1007/BF03222969.
- [144] Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling // Prog. Mater. Sci. 2001. Vol. 46, № 1–2. P. 1–184, DOI: 10.1016/S0079-6425(99)00010-9.
- [145] Lü L. L.M.O. Mechanical alloying. Springer Science & Business Media, 2013. 275 p.
- [146] Antony L.V.M., Reddy R.G. Processes for production of high-purity metal powders // JOM. 2003. Vol. 55, № 3. P. 14–18, DOI: 10.1007/s11837-003-0153-4.
- [147] Родионов А. И., Ефимочкин И.Ю., Буйкина А.А. Л.М.Н. Сфероидизация металлических порошков (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2016. Vol. S1, № 43. P. 60–64.
- [148] А.В. Григорьев, Н.Г. Разумов, А.А. Попович А.В.С. Плазменная сфероидизация порошков на основе сплавов Nb-Si, полученных механическим легированием //

- Научно-технические ведомости СПбГПУ. 2017. Vol. 23, № 1. P. 247–255, DOI: 10.18721/jest.230125.
- [149] Chaturvedi V., Ananthapadmanabhan P. V., Chakravarthy Y., Bhandari S., Tiwari N., Pragatheeswaran A., Das A.K. Thermal plasma spheroidization of aluminum oxide and characterization of the spheroidized alumina powder // *Ceram. Int.* 2014. Vol. 40, № 6. P. 8273–8279, DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.01.026.
- [150] Kumar S., Selvarajan V. Plasma spheroidization of iron powders in a non-transferred DC thermal plasma jet // *Mater. Charact.* 2008. Vol. 59, № 6. P. 781–785, DOI: 10.1016/j.matchar.2007.06.011.
- [151] Bissett H., Van Der Walt I.J., Havenga J.L., Nel J.T. Titanium and zirconium metal powder spheroidization by thermal plasma processes // *J. South. African Inst. Min. Metall.* 2015. Vol. 115, № 10. P. 937–942, DOI: 10.17159/2411-9717/2015/v115n10a6.
- [152] Araci K., Mangabhai D., Akhtar K. Production of titanium by the Armstrong Process® // *Titan. Powder Metall. Sci. Technol. Appl.* 2015. P. 149–162, DOI: 10.1016/B978-0-12-800054-0.00009-5.
- [153] Barbis D.P., Gasior R.M., Walker G.P., Capone J.A., Schaeffer T.S. Titanium powders from the hydride-dehydride process // *Titan. Powder Metall. Sci. Technol. Appl.* 2015. P. 101–116, DOI: 10.1016/B978-0-12-800054-0.00007-1.
- [154] Ali Alagheband C.B. Plasma Atomization goes commercial // *Met. Powder Rep.* 1998. Vol. 53, № 11. P. 26–28, DOI: 10.1016/S0026-0657(99)80007-1.
- [155] Baskoro A.S., Supriadi S., Dharmanto. Review on Plasma Atomizer Technology for Metal Powder // *MATEC Web Conf.* 2019. Vol. 269, № 05004. P. 1–9, DOI: 10.1051/mateconf/201926905004.
- [156] Chen G., Tan P., Zhao S.Y., He W.W., Tang H.P. Spherical Ti-6Al-4V powders produced by gas atomization // *Key Eng. Mater.* 2016. Vol. 704. P. 287–292, DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.704.287.
- [157] Feng Y., Qiu T. Preparation, characterization and microwave absorbing properties of FeNi alloy prepared by gas atomization method // *J. Alloys Compd.* 2012. Vol. 513. P. 455–459, DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.10.079.
- [158] Li X. gang, Fritsching U. Process modeling pressure-swirl-gas-atomization for metal powder production // *J. Mater. Process. Technol.* 2017. Vol. 239. P. 1–17, DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2016.08.009.
- [159] Clemens H., Mayer S., Heilmaier M. Pulvermetallurgische Herstellung von innovativen

- Hochtemperaturwerkstoffen // BHM Berg- und Hüttenmännische Monatshefte. 2018. P. 1–7, DOI: 10.1007/s00501-018-0704-1.
- [160] Chen G., Zhao S.Y., Tan P., Wang J., Xiang C.S., Tang H.P. A comparative study of Ti-6Al-4V powders for additive manufacturing by gas atomization, plasma rotating electrode process and plasma atomization // Powder Technol. 2018. Vol. 333. P. 38–46, DOI: 10.1016/j.powtec.2018.04.013.
- [161] Nagase T., Hori T., Todai M., Sun S.H., Nakano T. Additive manufacturing of dense components in beta-titanium alloys with crystallographic texture from a mixture of pure metallic element powders // Mater. Des. 2019. Vol. 173, № 107771. P. 1–10, DOI: 10.1016/j.matdes.2019.107771.
- [162] Persson F., Eliasson A., Jönsson P. Prediction of particle size for water atomized metal powders: Parameter study // Powder Metall. 2012. Vol. 55, № 1. P. 45–53, DOI: 10.1179/1743290111Y.0000000016.
- [163] Tobar M.J., Amado J.M., Montero J., Yáñez A. A study on the effects of the use of gas or water atomized AISI 316L steel powder on the corrosion resistance of laser deposited material // Phys. Procedia. 2016. Vol. 83. P. 606–612, DOI: 10.1016/j.phpro.2016.08.063.
- [164] Korzhyk V.N., Kulak L.D., Shevchenko V.E., Kvasnitskiy V. V., Kuzmenko N.N., Liu X., Cai Y.X., Wang L., Xie H.W., Zou L.M. New equipment for production of super hard spherical tungsten carbide and other high-melting compounds using the method of plasma atomization of rotating billet // Mater. Sci. Forum. 2017. Vol. 898. P. 1485–1497, DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.898.1485.
- [165] Tang J., Nie Y., Lei Q., Li Y. Characteristics and atomization behavior of Ti-6Al-4V powder produced by plasma rotating electrode process // Adv. Powder Technol. 2019. Vol. 30, № 10. P. 2330–2337, DOI: 10.1016/j.apt.2019.07.015.
- [166] Chen Y., Zhang J., Wang B., Yao C. Comparative study of IN600 superalloy produced by two powder metallurgy technologies: Argon Atomizing and Plasma Rotating Electrode Process // Vacuum. 2018. Vol. 156. P. 302–309, DOI: 10.1016/j.vacuum.2018.07.050.
- [167] Neikov O.D., Gopienko V.G. Production of Titanium and Titanium Alloy Powders // Handbook of Non-Ferrous Metal Powders. 2019. P. 549–570, DOI: 10.1016/b978-0-08-100543-9.00018-x.
- [168] Gopienko V.G. Production of Aluminum Powders // Handbook of Non-Ferrous Metal Powders. 2019. P. 459–480, DOI: 10.1016/b978-0-08-100543-9.00015-4.
- [169] Bogdanov S. V. Prospects of Production of Granular Composite Materials by Method of the

- Plasma-Centrifugal Atomization // *Metallurgist*. 2018. Vol. 61, № 11–12. P. 1122–1129, DOI: 10.1007/s11015-018-0615-0.
- [170] Sheikhaliev S.M., Popel' S.I. Production of metal powders by ultrasonic atomization of melts // *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.* 1983. Vol. 22, № 10. P. 793–798, DOI: 10.1007/BF00790857.
- [171] Wisutmethangoon S., Plookphol T., Sungkhaphaitoon P. Production of SAC305 powder by ultrasonic atomization // *Powder Technol.* 2011. Vol. 209, № 1–3. P. 105–111, DOI: 10.1016/j.powtec.2011.02.016.
- [172] Bauckhage K., Andersen O., Hansmann S., Reich W., Schreckenber P. Production of fine powders by ultrasonic standing wave atomization // *Powder Technol.* 1996. Vol. 86, № 1. P. 77–86, DOI: 10.1016/0032-5910(95)03040-9.
- [173] Ramisetty K.A., Pandit A.B., Gogate P.R. Investigations into ultrasound induced atomization // *Ultrason. Sonochem.* 2013. Vol. 20, № 1. P. 254–264, DOI: 10.1016/j.ultsonch.2012.05.001.
- [174] Zhang S., Yang B., Yang B., Xu J., Shi L., Zhu X. A novel ultrasonic atomization process for producing spherical metal powder // *Jinshu Xuebao/Acta Metall. Sin.* 2002. Vol. 38, № 8. P. 888–892.
- [175] Gai G., Yang Y., Jin L., Zou X., Wu Y. Particle shape modification and related property improvements // *Powder Technol.* 2008. Vol. 183, № 1. P. 115–121, DOI: 10.1016/j.powtec.2007.11.026.
- [176] Sun Y.Y., Gulizia S., Oh C.H., Doblin C., Yang Y.F., Qian M. Manipulation and Characterization of a Novel Titanium Powder Precursor for Additive Manufacturing Applications // *JOM*. 2015. Vol. 67, № 3. P. 564–572, DOI: 10.1007/s11837-015-1301-3.
- [177] Wang F.X., Gai G.S., Yang Y.F. Sphericizing metal powders by mechanical means // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)* 2006. Vol. 16. P. 705–707, DOI: 10.1016/S1003-6326(06)60283-5.
- [178] ГОСТ Р 51761-2005. Пропанты алюмосиликатные. Технические условия. 2006. P. 31.
- [179] Egger G., Gygax P.E., Glardon R., Karapatis N.P. Optimization of powder layer density in selective laser sintering // *10th Solid Free. Fabr. Symp.* 1999. P. 255–263.
- [180] Gibson I., Rosen D.W., Stucker B. Additive manufacturing technologies: Rapid prototyping to direct digital manufacturing // *Additive Manufacturing Technologies: Rapid Prototyping to Direct Digital Manufacturing*. 2010. , DOI: 10.1007/978-1-4419-1120-9459 p.
- [181] Spierings A.B., Levy G. Comparison of density of stainless steel 316L parts produced with

- Selective Laser Melting using different powder grades // 20th Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium, SFF 2009. 2009. P. 342–353.
- [182] Angelo P.C. S.R. Powder metallurgy: Science, Technology and Applications // East. Econ. Ed. 2008. P. 131–133, DOI: 10.1108/02635571311312712.
- [183] Oh J.M., Lee B.G., Cho S.W., Lee S.W., Choi G.S., Lim J.W. Oxygen effects on the mechanical properties and lattice strain of Ti and Ti-6Al-4V // Met. Mater. Int. 2011. Vol. 17, № 5. P. 733–736, DOI: 10.1007/s12540-011-1006-2.
- [184] Boisselier D., Sankaré S. Influence of Powder Characteristics in Laser Direct Metal Deposition of SS316L for Metallic Parts Manufacturing // Phys. Procedia. 2012. Vol. 39. P. 455–463, DOI: 10.1016/j.phpro.2012.10.061.
- [185] Chao Q., Cruz V., Thomas S., Birbilis N., Collins P., Taylor A., Hodgson P.D., Fabijanic D. On the enhanced corrosion resistance of a selective laser melted austenitic stainless steel // Scr. Mater. 2017. Vol. 141. P. 94–98, DOI: 10.1016/j.scriptamat.2017.07.037.
- [186] Sedriks A.J. ROLE OF SULPHIDE INCLUSIONS IN PITTING AND CREVICE CORROSION OF STAINLESS STEELS. // Int. Met. Rev. 1983. Vol. 28, № 5. P. 295–307, DOI: 10.1179/imtr.1983.28.1.295.
- [187] Ryan M.P., Williams D.E., Chater R.J., Hutton B.M., McPhail D.S. Why stainless steel corrodes // Nature. 2002. Vol. 415, № 6873. P. 770–774, DOI: 10.1038/415770a.
- [188] Williams D.E., Kilburn M.R., Cliff J., Waterhouse G.I.N. Composition changes around sulphide inclusions in stainless steels, and implications for the initiation of pitting corrosion // Corros. Sci. 2010. Vol. 52, № 11. P. 3702–3716, DOI: 10.1016/j.corsci.2010.07.021.
- [189] Wijesinghe T.L.S.L., Blackwood D.J. Real time pit initiation studies on stainless steels: The effect of sulphide inclusions // Corros. Sci. 2007. Vol. 49, № 4. P. 1755–1764, DOI: 10.1016/j.corsci.2006.10.025.
- [190] Jun J., Holguin K., Frankel G.S. Pitting corrosion of very clean Type 304 stainless steel // Corrosion. 2014. Vol. 70, № 2. P. 146–155, DOI: 10.5006/0995.
- [191] Lillard R.S., Kashfipour M.A., Niu W. Pit Propagation at the Boundary between Manganese Sulfide Inclusions and Austenitic Stainless Steel 303 and the Role of Copper // J. Electrochem. Soc. 2016. Vol. 163, № 8. P. 440–451, DOI: 10.1149/2.0461608jes.
- [192] Kirka M.M., Nandwana P., Lee Y., Dehoff R.R. Solidification and solid-state transformation sciences in metals additive manufacturing // Scr. Mater. 2017. Vol. 135. P. 130–134, DOI: 10.1016/j.scriptamat.2017.01.005.
- [193] Gu D.D., Meiners W., Wissenbach K., Poprawe R. Laser additive manufacturing of metallic

- components: Materials, processes and mechanisms // *Int. Mater. Rev.* 2012. Vol. 57, № 3. P. 133–164, DOI: 10.1179/1743280411Y.0000000014.
- [194] Wang Z., Palmer T.A., Beese A.M. Effect of processing parameters on microstructure and tensile properties of austenitic stainless steel 304L made by directed energy deposition additive manufacturing // *Acta Mater.* 2016. Vol. 110. P. 226–235, DOI: 10.1016/j.actamat.2016.03.019.
- [195] Zhang P., Liu Z. Physical-mechanical and electrochemical corrosion behaviors of additively manufactured Cr-Ni-based stainless steel formed by laser cladding // *Mater. Des.* 2016. Vol. 100. P. 254–262, DOI: 10.1016/j.matdes.2016.03.151.
- [196] LeBrun T., Nakamoto T., Horikawa K., Kobayashi H. Effect of retained austenite on subsequent thermal processing and resultant mechanical properties of selective laser melted 17-4 PH stainless steel // *Mater. Des.* 2015. Vol. 81. P. 44–53, DOI: 10.1016/j.matdes.2015.05.026.
- [197] Yadollahi A., Shamsaei N., Thompson S.M., Seely D.W. Effects of process time interval and heat treatment on the mechanical and microstructural properties of direct laser deposited 316L stainless steel // *Mater. Sci. Eng. A.* 2015. Vol. 644. P. 171–183, DOI: 10.1016/j.msea.2015.07.056.
- [198] Saeidi K., Gao X., Lofaj F., Kvetková L., Shen Z.J. Transformation of austenite to duplex austenite-ferrite assembly in annealed stainless steel 316L consolidated by laser melting // *J. Alloys Compd.* 2015. Vol. 633. P. 463–469, DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.01.249.
- [199] Saeidi K., Gao X., Zhong Y., Shen Z.J. Hardened austenite steel with columnar sub-grain structure formed by laser melting // *Mater. Sci. Eng. A.* 2015. Vol. 625. P. 221–229, DOI: 10.1016/j.msea.2014.12.018.
- [200] Sander G., Thomas S., Cruz V., Jurg M., Birbilis N., Gao X., Brameld M., Hutchinson C.R. On The Corrosion and Metastable Pitting Characteristics of 316L Stainless Steel Produced by Selective Laser Melting // *J. Electrochem. Soc.* 2017. Vol. 164, № 6. P. 250–257, DOI: 10.1149/2.0551706jes.
- [201] Carboni C., Peyre P., Béranger G., Lemaitre C. Influence of high power diode laser surface melting on the pitting corrosion resistance of type 316L stainless steel // *J. Mater. Sci.* 2002. Vol. 37, № 17. P. 3715–3723, DOI: 10.1023/A:1016569527098.
- [202] Stewart J., Williams D.E. The initiation of pitting corrosion on austenitic stainless steel: on the role and importance of sulphide inclusions // *Corros. Sci.* 1992. Vol. 33, № 3. P. 457–463, 465–474, DOI: 10.1016/0010-938X(92)90074-D.

- [203] Majumdar J.D., Pinkerton A., Liu Z., Manna I., Li L. Microstructure characterisation and process optimization of laser assisted rapid fabrication of 316L stainless steel // *Appl. Surf. Sci.* 2005. Vol. 247, № 1–4. P. 320–327, DOI: 10.1016/j.apsusc.2005.01.039.
- [204] García C., Martín F., de Tiedra P., Cambronero L.G. Pitting corrosion behaviour of PM austenitic stainless steels sintered in nitrogen-hydrogen atmosphere // *Corros. Sci.* 2007. Vol. 49, № 4. P. 1718–1736, DOI: 10.1016/j.corosci.2006.10.009.
- [205] Zhou Y., Duan L., Ji X., Wen S., Wei Q., Ye F., Shi Y. Comparisons on microstructure, mechanical and corrosion resistant property of S136 mold steel processed by selective laser melting from two pre-alloy powders with trace element differences // *Opt. Laser Technol.* 2018. Vol. 108. P. 81–89, DOI: 10.1016/j.optlastec.2018.06.057.
- [206] Li R., Shi Y., Wang Z., Wang L., Liu J., Jiang W. Densification behavior of gas and water atomized 316L stainless steel powder during selective laser melting // *Appl. Surf. Sci.* 2010. Vol. 256, № 13. P. 4350–4356, DOI: 10.1016/j.apsusc.2010.02.030.
- [207] Engeli R., Etter T., Hövel S., Wegener K. Processability of different IN738LC powder batches by selective laser melting // *J. Mater. Process. Technol.* 2016. Vol. 229. P. 484–491, DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2015.09.046.
- [208] Cacace S., Demir A.G., Semeraro Q. Densification Mechanism for Different Types of Stainless Steel Powders in Selective Laser Melting // *Procedia CIRP.* 2017. Vol. 62. P. 475–480, DOI: 10.1016/j.procir.2016.06.010.
- [209] Razumov N.G., Popovich A.A., Wang Q.S. Thermal Plasma Spheroidization of High-Nitrogen Stainless Steel Powder Alloys Synthesized by Mechanical Alloying // *Met. Mater. Int.* 2018. Vol. 24. P. 363–370, DOI: 10.1007/s12540-018-0040-8.
- [210] Al-Joubori A.A., Suryanarayana C. Synthesis of austenitic stainless steel powder alloys by mechanical alloying // *J. Mater. Sci.* 2017. Vol. 52. P. 11919–11932, DOI: 10.1007/s10853-017-0963-3.
- [211] Popovich A.A., Razumov N.G. A study of the process of mechanical alloying of iron with austenite-forming elements // *Met. Sci. Heat Treat.* 2015. Vol. 56. P. 570–576, DOI: 10.1007/s11041-015-9801-x.
- [212] He J., Bai L., Jin H., Yuan F. Optimization of tungsten particles spheroidization with different size in thermal plasma reactor based on numerical simulation // *Powder Technol.* 2016. Vol. 302. P. 288–297, DOI: 10.1016/j.powtec.2016.08.067.
- [213] Wang J.J., Hao J.J., Guo Z.M., Wang Y.M. Preparation of spherical tungsten and titanium powders by RF induction plasma processing // *Rare Met.* 2015. Vol. 34. P. 431–435, DOI:

10.1007/s12598-014-0293-4.

- [214] ГОСТ Р ИСО 10993-15-2009 Изделия медицинские. Оценка биологического действия медицинских изделий. Часть 15. Идентификация и количественное определение продуктов деградации изделий из металлов и сплавов. 2009.
- [215] ГОСТ 20899-98 (ИСО 4490-78) Порошки металлические. Определение текучести с помощью калиброванной воронки (прибора Холла).
- [216] ГОСТ 19440-94 Порошки металлические. Определение насыпной плотности. Часть 1. Метод с использованием воронки. Часть 2. Метод волюмометра Скотта.
- [217] ГОСТ 25279-93 (ИСО 3953-85) Порошки металлические. Определение плотности после утряски от 19 июня 1996. 1993.

НАИБОЛЕЕ ВАЖНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИПубликаций в изданиях, индексируемых в базах Web of Science и Scopus:

1. Kaplan M.A., Ivannikov A.Yu., Konushkin S.V., Nasakina E.O., Baikin A.S., Kartabaeva B.B., Gorbenko A.D., Kolmakov A.G., Sevostyanov M.A. Study of the Structure, Mechanical Characteristics, and Antibacterial Properties of Corrosion-Resistant Steel Alloyed with Silver and Titanium // Doklady Chemistry, 2022, Vol. 502, Part 2, pp. 37–44. DOI: 10.1134/S001250082202001X
2. M A Kaplan, A Yu Ivannikov, A D Gorbenko, A V Mikhailova, A A Kirsankin, T A Kalaida, S V Konushkin, M A Sevostyanov Investigation of the structure and mechanical properties of stainless steel alloyed with silver // Journal of Physics: Conference Series, 2021, Volume 1942, 012101, p. 1-5 doi: 10.1088/1742-6596/1942/1/012101
3. M A Kaplan, A Yu Ivannikov, A D Gorbenko, A V Mikhailova, A A Kirsankin, T A Kalaida, S V Konushkin, M A Sevostyanov Effect of heat treatment on the mechanical properties of stainless steel wire // Journal of Physics: Conference Series, 2021, Volume 1942, 012102, p. 1-5 doi: 10.1088/1742-6596/1942/1/012102
4. Kaplan M.A., Kirsankin A.A., Smirnov M.A., Kalaida T.A., Baranov E.E., Ustinova Yo.O., Sevostyanov M.A. Properties of spherical stainless steel powders // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2019, Volume 525, 012075 doi:10.1088/1757-899X/525/1/012075
5. A A Kirsankin, T A Kalaida, M A Kaplan, M A Smirnov, A Yu Ivannikov and M A Sevostyanov Characterization of spherical stainless steel powders prepared by electric arc spraying process // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2020, Volume 848, 012033, p.1-5 doi: 10.1088/1757-899X/848/1/012033
6. Kaplan M.A., Kirsankin A.A., Smirnov M.A., Kalaida T.A., Baranov E.E., Ustinova Yo.O., Sevostyanov M.A. Properties of spherical stainless steel powders // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2019, Volume 525, 012075 doi:10.1088/1757-899X/525/1/012075
7. Kirsankin, A. A., Kalaida, T. A., Kaplan, M. A., Smirnov, M. A., Ivannikov, A. Y., & Sevostyanov, M. A. Characterization of spherical stainless steel powders prepared by electric arc

spraying process // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2020, Volume 848, 012033, p.1-5 doi: 10.1088/1757-899X/848/1/012033

Статьи в журналах, включенных в перечень ВАК и индексируемых в RSCI:

8. Каплан М. А., Иванников А. Ю., Конушкин С. В., Насакина Е. О., Баикин А. С., Картабаева Б. Б., Горбенко А. Д., Колмаков А. Г., Севостьянов М. А. Исследование структуры, механических и антибактериальных свойств коррозионностойкой стали, легированной серебром и титаном // Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах, 2022, Том 502, с. 41–49. DOI: 10.31857/S268695352201006X

9. Колмаков А.Г., Иванников А.Ю., Каплан М.А., Кирсанкин А.А., Севостьянов М.А. Коррозионностойкие стали в аддитивном производстве // Известия вузов. Черная металлургия., 2021. Том 64. № 9. С. 619-650. DOI 10.17073/0368-0797-2021-9-619-650.

10. Каплан М.А., Конушкин С.В., Сергиенко К.В., Картабаева Б.Б., Горбенко А.Д., Колмаков А.Г., Иванников А.Ю., Севостьянов М.А. Влияние термической обработки на свойства коррозионностойкой стали легированной серебром и титаном // Физика и химия обработки материалов, 2022, №3 с. (в печати)

Патент:

11. Патент № 2749403 РФ. Устройство для получения металлического порошка / Севостьянов Михаил Анатольевич (RU), Сергиенко Константин Владимирович (RU), Баикин Александр Сергеевич (RU), Иванников Александр Юрьевич (RU), Колмаков Алексей Георгиевич (RU), Конушкин Сергей Викторович (RU), Каплан Михаил Александрович (RU), Насакина Елена Олеговна (RU), Баранов Евгений Евгеньевич (RU); заявитель и патентообладатель ФГБУН “Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова” РАН (ИМЕТ РАН) - № 2020126240; заявл. 06.08.2020; опубл. 09.06.2021

Сборники трудов конференций:

12. Каплан М.А. Исследование структуры сферического порошка коррозионностойкой стали 316L для аддитивного производства // Сборник тезисов XV Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», Москва. 16-19 октября 2018 г. – М: ИМЕТ РАН, 2018, с. 468-469

13. Каплан М.А., Смирнов М.А., Кирсанкин А.А., Севостьянов М.А. Фракционный анализ сферических порошков коррозионностойких сталей 316L и 17-4PH // XXX Международная инновационно-ориентированная конференция молодых ученых и студентов

(МИКМУС - 2018): Сборник трудов конференции (Москва, 20-21 ноября 2018) / М: Изд-во ИМАШ РАН, 2019, с. 599-601

14. Каплан М.А, Кирсанкин А.А., Смирнов М.А., Калайда Т.А., Севостьянов М.А. Содержание примесей в образцах сферических порошков коррозионностойких сталей // Сб. статей четв. межд. науч. форума с международным участием "Новые материалы и перспективные технологии". Москва. 27-30 ноября 2018 г./ Сборник материалов. ТОМ III - М: ООО «Буки Веди», 2018 г с. 130-131

15. Каплан М.А., Смирнов М.А., Калайда Т.А., Кирсанкин А.А., Севостьянов М.А. Исследование сферических порошков коррозионностойких сталей на неметаллические включения // Сборник тезисов докладов VII научной молодежной школы-конференции «Химия, физика, биология: пути интеграции» (Россия, Москва, ИХФ РАН, 17-19 апреля 2019 года), 2019, с. 34

16. Каплан М. А., Кирсанкин А. А., Смирнов М. А., Калайда Т. А., Севостьянов М. А. Фракционный анализ сферических порошков коррозионностойких сталей 304L и 310 // Сборник трудов Кольского научного центра РАН «Химия и материаловедение» (Материалы XIII Межрегиональной научно-технической конференции молодых ученых, специалистов и студентов вузов (Апатиты, 17–19 апреля 2019 года)), 2019, с. 133-136 DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1.133-136

17. Каплан М.А. Исследование структуры сферических порошков коррозионностойких сталей 316L и 17-4PH // Сборник тезисов XVI Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», Москва. 1-4 октября 2019 г. – М: ИМЕТ РАН, 2019, с. 372-373

18. Каплан М.А, Кирсанкин А.А., Смирнов М.А., Калайда Т.А., Севостьянов М.А. Свойства сферических порошков коррозионностойких сталей // Сборник материалов пятого междисциплинарного научного форума с международным участием "Новые материалы и перспективные технологии". Москва. 30 октября - 1 ноября 2019 г./ Сборник материалов. ТОМ II - М: ООО «Буки Веди», 2019 г с. 587-590

19. Смирнов С.А., Калайда Т.А., Каплан М.А., Кирсанкин А.А. Исследование сферического порошка коррозионностойкой стали 304L для аддитивного производства // Сборник докладов Двенадцатой Всероссийской конференции молодых ученых и специалистов (с международным участием) «Будущее машиностроения России» (Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана, 24-27 сентября 2019 г.), 2019, с.285-288

20. Каплан М.А., Кирсанкин А.А., Калайда Т.А., Иванников А.Ю., Смирнов М.А., Севостьянов М.А. Примесный состав сферического порошка коррозионностойкой стали 12Х18Н10Т, полученного методом электродугового распыления металлической проволоки // Сборник материалов. VIII Всероссийская научная молодежная школа-конференция "Химия, физика, биология: пути интеграции" (22 - 24 апреля 2020г., Москва, Россия) 2020, с. 23

21. Каплан М.А. Механические свойства нержавеющей стали с добавлением серебра и титана // Сборник материалов XVII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Россия, Москва, ИМЕТ РАН, 10-13 ноября 2020 года) 2020, с. 135-136

22. Каплан М.А., Кирсанкин А.А., Калайда Т.А., Иванников А.Ю., Смирнов М.А., Севостьянов М.А. Морфология сферического порошка коррозионностойкой стали 12Х18Н10Т, полученного методом электродугового распыления металлической проволоки // Сборник материалов научно-практической конференции с международным участием и элементами школы молодых ученых "Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР" (Екатеринбург, Институт металлургии УрО РАН, 06–09 октября 2020 года) 2020, с. 187-188

23. Каплан М.А., Кирсанкин А.А., Калайда Т.А., Иванников А.Ю., Смирнов М.А., Севостьянов М.А. Гранулометрический состав сферического порошка коррозионностойкой стали 12Х18Н10Т, полученного методом электродугового распыления металлической проволоки // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2020» [Электронный ресурс] / М.: МАКС Пресс, 2020. – Режим доступа: https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2020_2/index.htm, ISBN 978-5-317-06519-5

24. Каплан М.А., Кирсанкин А.А., Калайда Т.А., Иванников А.Ю., Смирнов М.А., Севостьянов М.А. Морфология и примесный состав сферического порошка коррозионностойкой стали 12Х18Н10Т, полученного методом электродугового распыления металлической проволоки // Сборник материалов шестого междисциплинарного научного форума с международным участием "Новые материалы и перспективные технологии". Москва. 23 - 27 ноября 2020 г. // Сборник материалов. ТОМ II – М: ЦЕНТР НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ (АНО ЦНТР), 2020 г., 789 с., с. 569-571

25. Каплан М.А., Иванников А.Ю., Горбенко А.Д., Михайлова А.В., Кирсанкин А.А., Калайда Т.А. Структура и механические свойства нержавеющей стали легированной серебром // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-

2021» [Электронный ресурс] / М.: МАКС Пресс, 2020. – Режим доступа: https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2021/data/section_38_22376.htm, I ISBN 978-5-317-06593-5

26. Каплан М. А., Иванников А. Ю., Горбенко А. Д., Михайлова А. В., Кирсанкин А. А., Калайда Т. А., Севостьянов М. А. Исследование прокатанных пластин нержавеющей стали на структуру и механические свойства // Материалы третьей международной научно-технической конференции «ПАВЛОВСКИЕ ЧТЕНИЯ» (Москва, 27-28 мая 2021 г.) – М: ИМЕТ РАН, ISBN 978-5-4465-3259, 2021, с. 165-167

27. Каплан М.А., Иванников А.Ю., Горбенко А.Д., Кирсанкин А.А., Калайда Т.А., Конушкин С.В., Севостьянов М.А. Получение изотропной пластины коррозионностойкой стали легированной серебром // Сборник материалов четвертого международного молодежного научно-практического форума «Нефтяная столица»: М: АНО ЦНТР, ISBN 978-5-6044699-4-1, 2021 г., с. 99-100

28. Каплан М.А. Влияние термической обработки на механические свойства коррозионностойкой стали с добавлением 0,5% серебра // Сборник материалов XVIII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Россия, Москва, ИМЕТ РАН, 30.11-3.12 2021 г.) с.168-169.

Приложение А. Лабораторный регламент на получение опытных партий сферических порошков на экспериментальной установке для плазменного распыления проволоки.

1. Содержание регламента:

1. Содержание регламента
2. Характеристика получаемой лабораторной продукции
3. Нормативные ссылки
4. Общие положения
5. Технологическая схема получения сферических порошков
6. Хранение поступающего сырья и материалов
7. Характеристика исходного сырья и материалов
8. Перечень и спецификация оборудования
9. Описание технологического процесса
10. Техника безопасности
11. Переработка и обезвреживание отходов производства
12. Охрана окружающей среды
13. Перечень инструкций
14. Основные параметры получаемой продукции

2. Характеристика получаемой лабораторной продукции

1.1. Наименование продукции

Лабораторные образцы сферических порошков из стали 03X17N10M2, с добавлением серебра и титана для аддитивного производства

1.2. Основное назначение продукции

Исходное сырье для аддитивной печати и порошковой металлургии для изготовления изделий со сложной геометрией и внутренней структурой под конкретное применение.

1.3. Внешний вид и основные свойства

Визуально образцы представляют собой сферические порошки мелкой фракции блестящего серого цвета, без запаха. Нетоксичны. Устойчив к действию света и умеренным колебаниям температуры.

1.4. Требования к упаковке и маркировке

Предпочтительно хранить материалы в герметичной металлической, пластиковой или стеклянной емкости, помещённой в вакуумном эксикаторе со стандартным осушителем (CaCl₂). Для транспортировки материалов достаточным является использование герметичной металлической, пластиковой или стеклянной ёмкости.

Рекомендуется использовать маркировку с указанием химического состава, фракционного размера, массы вещества и условий хранения.

1.5. Требования к хранению и срокам годности

Сферические порошки из сплава необходимо хранить в герметичной таре в вакуумном эксикаторе при комнатной температуре. Срок годности материала не ограничен.

3. Нормативные ссылки

В настоящем регламенте использованы следующие нормативные документы:

- | | |
|------------------------|---|
| 1. ГОСТ 2105-95. | ЕСКД. Общие требования к текстовым документам |
| 2. ГОСТ 2301-68. | ЕСКД. Форматы |
| 3. ГОСТ 12.1.004-91. | ССБТ. Пожарная безопасность Общие требования |
| 4. ГОСТ 12.1.005-88. | ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны |
| 5. ГОСТ 12 1.007-76. | ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности |
| 6. ГОСТ 12.1.010-76. | ССБТ. Взрывобезопасность. Общие требования. |
| 7. ГОСТ 12.1.019-79. | ССБТ. Электро – безопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты. |
| 8. ГОСТ 12.1.052-97. | ССБТ. Паспорт безопасности вещества (материала).
Основные положения. |
| 9. ГОСТ 12.2.003-91. | ССБТ. Оборудование производственное. Общие требования безопасности. |
| 10. ГОСТР 12.3.047-98. | ССБТ. Пожарная безопасность технологических процессов.
Методы контроля. |
| 11. ГОСТ 12.4.021-75. | ССБТ. Системы вентиляционные. Общие требования. |
| 12. ГОСТ 18318-94. | Порошки металлические. Определение размера частиц сухим просеиванием |
| 13. ГОСТ 23148-98. | Порошки, применяемые в порошковой металлургии. Отбор проб |

14. ГОСТ Р 57558-2017/ISO/ASTM 52900:2015 Аддитивные технологические процессы. Базовые принципы. Часть 1. Термины и определения

15. ГОСТ Р 57556-2017 Материалы для аддитивных технологических процессов. Методы контроля и испытаний

4. Общие положения

1. Лабораторный регламент - технологический документ, которым завершаются научные исследования в лабораторных условиях при разработке метода производства новых сферических порошковых материалов. Лабораторный регламент используется при проектировании и эксплуатации опытно-промышленной установки, созданной для отработки технологии производства сферических порошковых материалов и наработки нового материала для производственных испытаний.

2. Регламент используют в качестве основного технологического документа при:

- отработке технологии в процессе разработки и постановки новых сферических порошковых материалов на производство;
- проведении технологических процессов в серийном производстве;
- разработке технологических инструкций;
- составлении производственных инструкций по технике безопасности, промышленной санитарии и противопожарным мероприятиям;
- разработке и осуществлении мероприятий по утилизации отходов производства, обезвреживанию и очистке промышленных стоков и выбросов в атмосферу;
- установлении технико-экономических нормативов, в том числе норм расхода сырья и материалов;
- составлении исходных данных для проектирования промышленного производства.

5. Технологическая схема получения сферических порошков





*В работе не предусмотрено стадий вспомогательных работ, переработки и обезвреживания отходов, обезвреживания технологических и вентиляционных выбросов в атмосферу; все производство происходит в одну стадию основного технологического процесса, поделенную на операции.

6. Хранение поступающего сырья и материалов

Поступающее сырьё и материалы регистрируются в журнале, указывается дата поступления, номер партии, сертификат или паспорт (формуляр) с указанием наименования сырья или материала и его номер, объём партии, поставщик.

Поступающее сырьё и материалы должны храниться в хорошо оборудованном крытом складе, отдельно по видам, сортам, партиям прибытия. Отсеки склада должны быть изолированы друг от друга прочными стенами. Каждый отсек должен быть снабжён биркой – указанием наименования и сорта хранящегося материала. Материалы, поступающие в упаковке, должны храниться в сухих закрытых помещениях.

На складе сырья поддерживается запас основных видов сырья не менее чем на 1-2 месяца.

От каждой партии прибытия сырья в момент разгрузки отбирается средняя проба для проведения проверочных испытаний. До проведения проверочных испытаний без разрешения лаборатории использование сырья по целевому назначению запрещается. Сырьё, загрязнённое вредными примесями, или не соответствующее требованиям ГОСТ и ТУ, в производстве не используется.

Для проведения входного контроля сырья и материалов разработан перечень сырья и материалов, подлежащих входному контролю, содержащий: наименование и марку сырья, обозначение НТД, основное назначение (применение), вид контроля (сплошной или выборочный), параметры, подлежащие контролю, объём выборки или пробы, методы и средства проведения контроля.

7. Характеристика исходного сырья и материалов

Таблица А.7 - Характеристики основного сырья

Наименование	Характеристики, сорт или артикул	Показатели, обязательные для проверки
1	2	3
Проволока из коррозионностойкой стали	Экспериментальная коррозионностойкая сталь	Механические загрязнения Масса Диаметр проволоки
Аргон газообразный	ОСЧ, поставщик ООО «ГазЗаЧас», Россия	Химический состав (примесей не более 0,002% по массе)

8. Перечень и спецификация оборудования

- Весы (до 5000 г, точность 0,001 г) (операция ТП.1)
- Микрометр (до 25 мм, точность 0,001 мм) (операция ТП.1)
- Плазменный комплекс Incut-200 НА с плазмотроном Termocut-200 (операция ТП.2)
- Вибросито с набором сит -71 мкм, -25 мкм (операция ТП.3)
- Весы (до 5000 г, точность 0,001 г) (операция ТП.3)
- Эксикатор (ТП.4)

9. Описание технологического процесса

Таблица А.9 (I) – израсходовано на стадии (суммарно)

Наименование сырья	Содержание основного вещества, %	Израсходовано				
		масса			объем, л	количество, шт
		кг	кг основного вещества	кг/ моль		
1	2	3	4	5	6	7
Проволока	100	0,4		-		-

легированной коррозионност ойкой стали						
Аргон газообразный	100		-	-	3000	3

Таблица А.9 (II)– получено на стадии (суммарно)

Наименование полученных продуктов	Содержание основного вещества, %	Израсходовано				
		масса			объем, л	количество, шт
		кг	кг основного вещества	кг/ моль		
1	2	3	4	5	6	7
Сферический порошок легированной коррозионност ойкой стали	-	0,4	-	-	-	-

Все процессы проводят при стандартных условиях (давление 10^5 Па), если при описании процесса не указаны иные условия. Все операции, сопряженные с выделением шума от низкотемпературной плазмы, ведутся в герметичной водоохлаждаемой камере, снижающей уровень шума до допустимого. Плазменное распыление проводилось в ИМЕТ РАН на устройстве для распыления по патенту № 2749403 РФ «Устройство для получения металлического порошка».

1. Проволока диаметров 1 мм на стандартной сварочной катушке 300 мм устанавливается в механизм подачи проволоки на плазменной установке.
2. Далее проволока протягивается через токосъемный наконечник для подачи проволоки под срез сопла плазматрона.
3. Проводится откачка камеры до остаточного давления 800 мбар.
4. Включается подача промывочного аргона из порошкосборника для очистки камеры от воздуха.

5. После выравнивания давления в камере до 1000 мбар продолжается промывка в течении 3 минут.
6. На следующем этапе включается плазмотрон и подача проволоки, что приводит к оплавлению проволоки плазменной струей и сфероидизации капель под действием сил поверхностного натяжения.
7. Процесс распыления автоматически заканчивается при окончании проволоки на сварочной катушке.
8. На следующем этапе порошок из порошкосборника высыпается в вибрационный грохот ANALYSETTE 3 SPARTAN.
9. На вибрационном грохоте осуществляется рассев порошков на фракции -60 мкм, -160 мкм, -250 мкм и 250+ мкм.
10. Фракции взвешиваются и упаковываются в герметичную емкость. Емкости маркируются.

10. Техника безопасности

При плазменном распылении проволоки по указанной выше схеме требуется соблюдение стандартных правил безопасности в химической лаборатории. Особая осторожность требуется при работе с фракцией -60 мкм после отсева. Методика получения исключает выброс большого количества опасных веществ в окружающую среду. Для исключения выброса мелкодисперсного порошка в рабочую атмосферу при отсеве все работы ведутся под общей тягой. Целевой продукт (сферический порошок) безопасен для здоровья человека и окружающей среды.

При работе с мелкодисперсным порошком используются Х/б перчатки и респираторы. Для избежания возможности электризации с образованием опасных потенциалов используются заземляющие шнуры, которые обеспечивают сток потенциала с одежды лаборанта. Возможности неполадок и аварийных ситуаций исключены. Пожаро-взрывоопасное сырье в газообразном, твердом или жидком состоянии не применяется.

11. Переработка и обезвреживание отходов производства

При получении изделий согласно данному регламенту нуждающиеся в обезвреживании отходы отсутствуют. Для послойного сплавления применяется фракция менее 60 мкм, для послойной наплавки – менее 160 мкм, фракцию крупнее применяют в порошковой металлургии. Цикл получения порошковых материалов является замкнутым.

12. Охрана окружающей среды

Методика получения исключает выброс большого количества опасных веществ в окружающую среду. Для исключения запыления помещения рассев порошка ведется под общей тягой.

13. Перечень инструкций

Рекомендуется следующий список инструкции на рабочем месте:

1. Инструкция по технике безопасности при работе на установке плазменного распыления проволоки,
2. Инструкция по пожарной безопасности,
3. Инструкции по эксплуатации оборудования и средств измерений.

14. Основные параметры получаемой продукции

14.1. Исходные проволоки коррозионностойкой стали для получения сферических порошков характеризуются следующими показателями

Состав 03X17H10M2 +Ag и Ti, диаметр 1 мм, масса не менее 200 г, длина не менее 30 м.

14.2 Плазменное распыление проволоки.

Для плазменного распыления проволоки коррозионностойкой стали проводится воздействие аргонодуговой плазмы на свободный кончик проволоки, подаваемый под срез сопла со скоростью 3-10 м/мин.

14.3 Свойства порошка.

Морфология — сферический порошок с минимальным количеством сателлитных частиц. Насыпная плотность 3,7 г/см³. Текучесть 166 г/мин.