

# Послойный синтез объемных изделий из никелида титана

И.В.Шишковский

---

Рассмотрены возможности послойного синтеза объемных изделий из порошка никелида титана методом селективного лазерного спекания. Определены оптимальные режимы синтеза по энерговкладу от лазерного источника, которые лежат в интервале 300-550 Дж/см<sup>2</sup>. С помощью сканирующей электронной микроскопии исследована структура поверхности и фазовый состав спекаемых лазерным излучением изделий. Изучена температурная зависимость электросопротивления пористых образцов, получаемых в результате синтеза на предмет наличия эффекта памяти формы. Обсуждаются перспективы использования получаемых пористых изделий из никелида титана в качестве имплантатов.

---

## Введение

Послойное селективное лазерное спекание (СЛС) порошковых композиций позволяет резко ускорить процесс создания объемных изделий по безотходной технологии, используя данные компьютерного моделирования в среде графических САПР. В наших работах последних лет была показана и защищена патентами возможность применения для синтеза функциональных объемных изделий методом СЛС металл-полимерных (МПК), биметаллических и керамических порошковых композиций [1-4]. Послойный подход позволяет формировать градиентные структуры и пористые изделия на их основе [5,6]. Нами показана возможность синтеза медицинских имплантатов методом СЛС из порошков титана или никелида титана [7,9], причем последний синтезировался в нашем случае именно в процессе контролируемой лазерным излучением (ЛИ) экзотермической реакции из стехиометрической смеси порошков никеля и титана.

Известно, что никелид титана считается перспективным для имплантологии не только в силу своей высокой удельной прочности, коррозионной стойкости, свойства демпфирования, но и уникального свойства — эффекта памяти формы (ЭПФ) (в том числе и в пористом состоянии [8]), что

объясняется термоупругими мартенситными превращениями в нем.

В отличие от прежних наших работ, в настоящей статье изучается возможность послойного синтеза объемных изделий путем СЛС из порошка готового никелида титана. Методом сканирующей электронной микроскопии исследуется структура спекаемой поверхности и ее фазовый состав.

Ранее в работе [12] нами было предложено регистрировать особенности формирующихся при СЛС структур методом измерения удельного электросопротивления, обоснованность и примеры использования которого приведены в [10, 11]. С помощью данного метода можно изучать протекание фазовых превращений в металлических системах, определять состав различных металлических композиций, проводить количественный анализ фазовых составляющих твердого раствора. В настоящей работе этот метод предлагается использовать для изучения наличия эффекта памяти формы в пористых образцах, получаемых в результате лазерного синтеза.

## Материалы и оборудование

Образцы монослоев и объемные изделия спекались на лазерной технологической установке “Квант-60”, излучение от которой фокусировалось

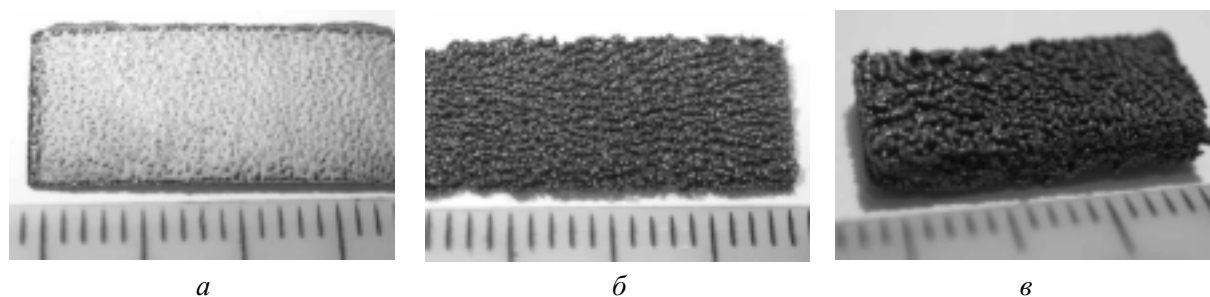


Рис.1 Внешний вид синтезированных монослоев: а — спекание на воздухе; б — спекание в среде аргона; в — объемное изделие “пластинка”.

в пятно диаметром  $D \sim 100$  мкм. Мощность излучения  $P$  варьировалась в интервале 2-20 Вт, скорость сканирования луча  $V$  изменялась аппаратно в широких пределах. Мощность ЛИ контролировалась измерителем ТИ-4. Спекание осуществлялось в специально сконструированной камере в атмосфере аргона или на воздухе. Схема экспериментального стенда, методика СЛС и оптимальные режимы спекания никелида титана описаны нами ранее в [1,2,9].

Для спекания использовался порошок готового никелида титана марки ПВ Н55Т45, произведенный ОАО “Полема”, г. Тула. Дисперсность исходного порошка составляла  $\sim 100$  мкм, чтобы быть соизмеримой с диаметром пятна ЛИ и контролировалась ситовым анализом. В результате спекания формировались плоские образцы монослоев размером  $\sim 10 \times 30 \times d$  мм, где  $d$  — толщина отдельного монослоя. Измерение размеров спеченных образцов проводилось с помощью штангельциркуля. На рис. 1 слева представлен внешний вид таких монослоев (рис.1а,б). На рис.1в показано объемное изделие “пластинка”, сформированное путем управляемого компьютером послойного нанесения и последующего спекания отдельных монослоев друг на друга. Видно, что при СЛС на воздухе (рис.1а) на синтезированном монослое имеет место белый налет, что, как показано ниже, свидетельствует об образовании оксида титана.

Макроструктура исследовалась визуально на микроскопе МБС-9. Микроструктура и фазовый состав спеченных образцов изучались на сканирующем электронном микроскопе LEO EVO-50 XVP, оснащенный энерго-дисперсионным рентгеновским микроанализатором (EDX) INCA-Energy фирмы Oxford Instruments. Данная система позволяет без сложной пробоподготовки получать качественные и количественные данные о структуре образцов и их элементном составе.

Электросопротивление спеченных образцов измерялось по схеме двойного моста Кельвина постоянного тока. Образец составляет одно плечо специальной цепи Витстона, и сопротивление измеряется в условиях баланса. Температура определялась с помощью термопар. Проводники, используемые для измерений, имели малое сопротивление и закреплялись, как и термопары, на шероховатой пористой поверхности образцов методом лазерной сварки.

### Обсуждение результатов

На рис.2 приведена зависимость толщины спеченных монослоев от величины энерговклада лазерного источника. Энерговклад определялся по формуле  $A = P \cdot D / (DV\Delta)$ , где  $\Delta$  — расстояние между лазерными проходами (в данной работе  $\Delta = D$ ). По

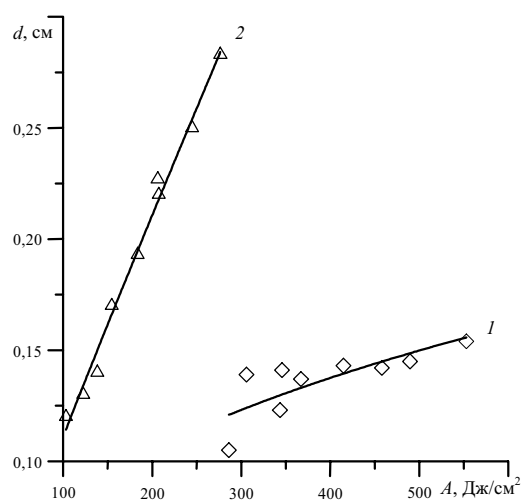


Рис.2 Зависимость толщины спеченных монослоев  $d$  от величины энерговклада лазерного источника  $A$  для готового никелида титана ПВ Н55Т45 (кривая 1) и экзотермической порошковой смеси Ni-Ti (кривая 2).

смыслу, величина  $A$  ( $\text{Дж}/\text{см}^2$ ) является поверхностной плотностью энергии лазерного воздействия (ЛВ). Как видно, с ростом энерговыклада толщина спекания растёт. Однако при очень больших энерговыкладах в порошок объём (на графике это не представлено) спекаемые слои деформируются, что плохо, так как, это не позволяет в последующем формировать объёмные изделия без расслоения. Заметим также, что толщины спекания готового никелида титана ПВ Н55Т45 (кривая 1) в несколько раз меньше толщин лазерного спекания в порошковой смеси Ni-Ti (кривая — 2, взято из работы [9]), в то время как величина энерговыклада от лазера много больше. Это связано с тем, что при СЛС порошковой смеси Ni-Ti реализовывалась экзотермическая реакция горения диффузионного типа самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) интерметаллидной фазы — NiTi [2]. Дополнительный энерговыклад от экзотермической реакции и увеличивал толщину спекаемых монослоев. Между тем справедливо заметить, что в схеме контролируемого совмещения СЛС и СВС процессов [2,9] нам не удалось подобрать режимы ЛВ, когда бы имел место 100%-ный выход никелида титана (даже с учетом дополнительного термического отжига изделий). В спеченных образцах всегда присутствовали другие интерметаллидные фазы —  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ ,  $\text{NiTi}_3$ ,  $\text{NiTi}_2$  или исходные компоненты — Ni, Ti. В этой связи рассматриваемое в настоящей работе предложение об использовании готового продукта — порошка никелида титана для создания медицинских имплантатов представляется довольно привлекательным.

На рис.3 изображена микроструктура поверхности спеченных монослоев на воздухе и в среде аргона. Спекание на воздухе привело к образованию белого налета, что свидетельствует об образовании оксида титана (рис.1а). Проведенный далее микроанализ монослоев на LEO EVO-50 XVP (рис.3а) и дополнительная съемка рентгенограммы на ДРОН-2 (в  $\text{Fe}_{\alpha,\beta}$  не фильтрованном излучении) подтвердили этот факт. Из этого следует, что в результате ЛВ на воздухе интерметаллидная фаза NiTi распалась (ее температура плавления  $1200^\circ\text{C}$  по фазовой диаграмме), а высвобожденный титан окислился. Причем по количеству содержащегося титана и кислорода можно предположить, что образовался  $\text{Ti}_2\text{O}$ . Микроанализатор вообще не определил никель, из чего следует, что в поверхностных слоях (глубина анализа для пористых образцов на (EDX) INCA- Energy составляет  $\sim 0,5\text{-}3$  мкм, диаметр пятна сканирования  $\sim 2\text{-}8$  мкм в зависимости от плотности материала) его нет. При СЛС в аргоне (рис.3б) интерметаллид NiTi сохранился, что также подтверждается результатами микроанализа (то есть количественное содержание никеля и титана соответствует стехиометрии этой фазы). Сама микроструктура имеет темный цвет с микро-вкраплениями порядка десятка микрон глобулярного типа переплавленного никелида титана.

На рис.4а,б представлен результат измерений удельного электросопротивления  $\rho$  ( $\text{мкОм}\cdot\text{м}$ ) в температурном диапазоне от  $-100$  до  $+100^\circ\text{C}$ , а также в зависимости от величины поверхностной плотности вкладываемой энергии. Следует сразу сказать, что однозначно ответить на вопрос о присутствии в

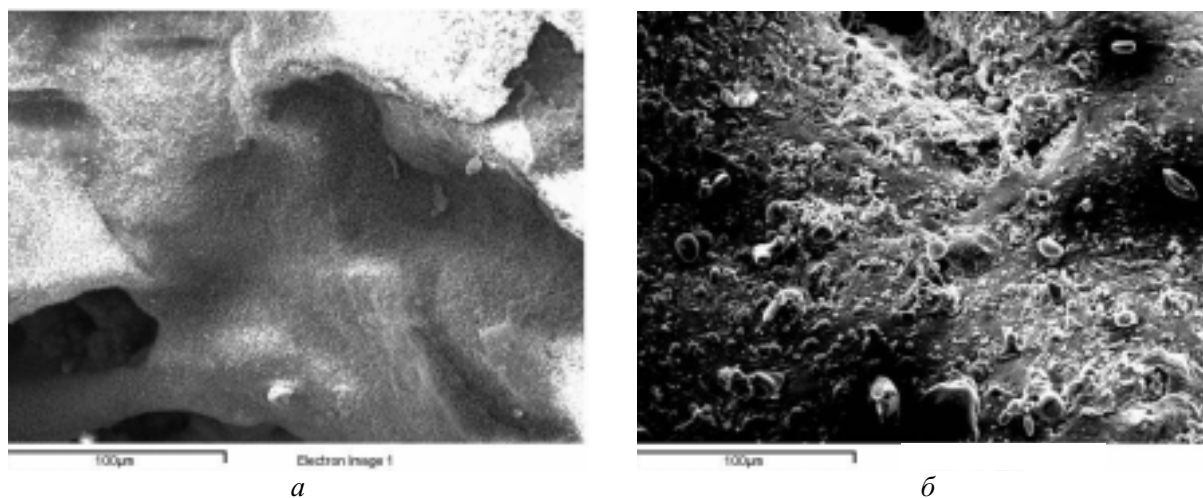


Рис.3 Морфология спеченной поверхности готового никелида титана ПВ Н55Т45. а — спекания на воздухе; б — спекание в среде аргона.

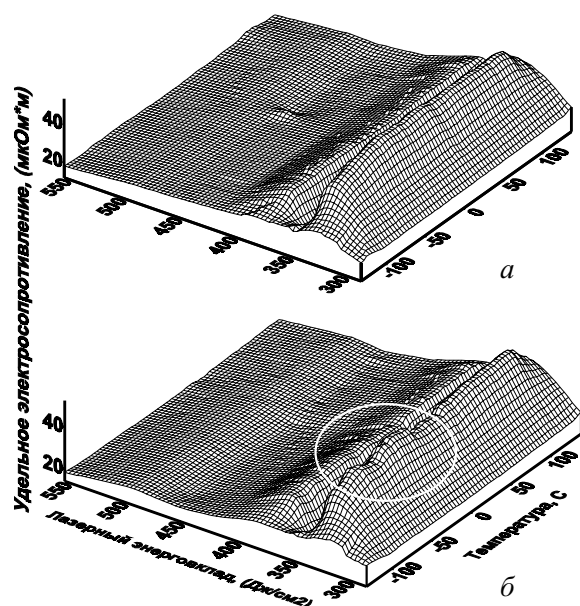


Рис.4 Температурная зависимость удельного электросопротивления от величины лазерного энерговклада  $A$  для никелида титана ПВ H55T45. *a* — стадия нагрева от  $-100$  до  $+100^\circ\text{C}$ ; *b* — стадия охлаждения от  $+100$  до  $-100^\circ\text{C}$ .

данном материале ЭПФ только из анализа  $\rho = \rho(T, A)$  по рис.4 нельзя, так как необходимы дополнительные (рентгеноструктурные и/или механические) исследования. Однако, опираясь на известный опыт томских исследователей [8] и способы анализа температурных зависимостей электросопротивления [10-12], можно выявить те температурные диапазоны, где ЭПФ наиболее вероятен. На стадии нагрева происходит аустенитное превращение (диапазон температур  $A_s = -40 \div -20^\circ\text{C}$ ;  $A_f = 0 \div 30^\circ\text{C}$  [8,13]) и наблюдается, в основном, монотонный рост величины удельного сопротивления с температурой (рис.4*a*). На стадии охлаждения в диапазоне температур  $M_s = -30 \div -50^\circ\text{C}$ ;  $M_f = -60 \div -80^\circ\text{C}$  по [8,13,14] наблюдается мартенситное превращение (рис.4*b*). Однако в пористых структурах эти диапазоны температур существенно смещаются [8]. Поэтому лишь “скачки” или “быстрый темп” в изменении  $\rho$  с температурой можно трактовать как стремление материала к структурно-фазовому превращению, в том числе и к “восстановлению” исходной деформации (формы). На рис.4*b* такая область выделена нами в виде окружности (особенно при энерговкладе  $\sim 350 \text{ Дж/см}^2$ ), то есть на стадии мартенситного превращения отчетливо виден пик, который может быть “приписан”  $R$ -фазе мартенсита.

Рост величины  $A$ , в целом, снижает удельное электросопротивление, за исключением диапазона  $300\text{-}400 \text{ Дж/см}^2$ . В целом по абсолютной величине наши значения удельного электросопротивления в пористом NiTi превышают соответствующие значения для монолитного NiTi (например, сплав TN10  $\rho \sim 0,65 \div 0,83 \text{ мкОм}\cdot\text{м}$  в аустените и  $\rho \sim 0,9 \div 1 \text{ мкОм}\cdot\text{м}$  в мартенсите [8,14]) в сотни раз. Лишь при больших энерговкладах, когда плотность пористых слоев уменьшается, величина  $\rho$  стремится к значениям, характерным для монолитного никелида титана.

Методика СЛС пористых трехмерных образцов (рис.1*б*) с программируемой на стадии компьютерного моделирования формой поверхности и внутренней структурой может быть использована в импланталогии. Несмотря на низкую прочность таких изделий, широкие возможности по моделированию поровой структуры и заполнению NiTi каркаса живой тканью и/или стерилизующими препаратами дают надежду на востребованность данного подхода в целом [7].

## Выводы

Показана принципиальная возможность синтеза объемных изделий из порошка готового никелида титана в диапазоне лазерных энерговкладов  $300\text{-}550 \text{ Дж/см}^2$ . При этом спекать на воздухе даже ранее синтезированный никелид титана нежелательно, так как происходит активируемое ЛВ окисление. Исследована микроструктура и фазовый состав сформированных монослоев. Показано, что при СЛС в аргоне фазовый состав не изменяется. Измерения температурной зависимости удельного электросопротивления от лазерного энерговклада  $\rho = \rho(T, A)$  показали, что существуют области температур, где возможно наблюдать ЭПФ.

*Работа проводилась, в том числе, при поддержке Комиссии по работе с молодыми учеными РАН /научный проект 6-го конкурса — экспертизы по фундаментальным и прикладным исследованиям 1999 года “Синтез имплантатов на основе никелида титана методом селективного лазерного спекания” (ПОСТАНОВЛЕНИЕ РАН от 24 апреля 2001 года № 123)/ и при поддержке РФФИ (грант № 04-03-96500-р2004 Поволжье а).*

## Литература

1. Шишковский И.В., Куприянов Н.Л. Способ изготовления объемных изделий из метал-полимерных порошковых композиций. Бюллетень изобретений

- ВНИИПИ, 1997, № 10, ст. 44. Патент № 2145269 зарегистрирован 10.02.2000 г.
2. Шишковский И.В., Макаренко А.Г., Петров А.Л. Способ изготовления объемных изделий из экзотермических порошковых композиций. Заявка № 2000101975/02, дата приоритета 28.01.2000 г., Патент № 2217265 зарегистрирован 27.11.2003 г.
  3. Камашев А.В., Петров А.Л., Матвеев Р.В., Голованов И.В., Тарасова Е.Ю., Шишковский И.В. Способ изготовления пьезокерамических объёмных изделий из порошковых композиций. Заявка № 99127937/02, дата приоритета 30.12.1999 г., Патент № 2214316 зарегистрирован 20.10.2003 г.
  4. Шишковский И.В., Куприянов Н.Л., Гуреев Д.М., Петров А.Л. Способ изготовления объемных изделий из биметаллических порошковых композиций. Заявка на изобретение N 99127935/02, дата приоритета 30.12.1999 года. Патент № 2217266 зарегистрирован 27.11.2003 г.
  5. Шишковский И. В. Синтез функциональных изделий из градиентных материалов методом селективного лазерного спекания. Перспективные материалы, 2001, №5, с.60-64.
  6. Петров А.Л., Щербаков В.И., Шишковский И.В. Способ лазерного синтеза функционально градиентных объемных изделий. Заявка № 2000120948/20, дата приоритета 11.08.2000 г. Патент № 2212982 от 27.09.2003 г.
  7. Гуреев Д. М., Петров А. Л., Шишковский И. В. Способ изготовления медицинских имплантатов из биосовместимых материалов. Заявка № 99102751/02, дата приоритета 11.02.1999 г. Патент № 2218242 зарегистрирован 10.12.2003 г.
  8. Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы. Сборник трудов НИИ медицинских материалов имплантатов при Томском государственном университете. Под ред. Гюнтера В.Э. Изд-во Томского ун-та, 1998, 487 с.
  9. Шишковский И.В., Гуреев Д.М., Петров А.Л. Формирование биосовместимых интерметаллидных фаз при лазерном спекании порошковых СВС композиций. Известия РАН. Серия физическая. 1999, №10, с.2077-2081.
  10. Кан Р., Хаазен П. Физическое металловедение. М.: Металлургия, 1987, т.1, 624 с.
  11. Лифшиц Б.Г., Крапошин В.С., Линецкий Я.Л. Физические свойства металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1980, 320 с.
  12. Гуреев Д. М., Камашев А. В., Петров А. Л., Шишковский И. В. Электрические свойства структур, сформированных селективным лазерным спеканием порошковых композиций на основе никеля, латуни и бронзы. Перспективные материалы, 2000, № 2, с.45-48.
  13. DeGiorg V.G., Qidwai M.A. A computational mesoscale evaluation of material characteristics of porous shape memory alloys. Smart Mater. Struct., 2002, v.11, p.435-443.
  14. Faulkner M.G., Amalraj J.J., Bhattacharyya A. Experimental determination of thermal and electrical properties of Ni-Ti shape memory wires. Smart Mater. Struct., 2000, v.9, p.632-639.

*Шишковский Игорь Владимирович — Самарский государственный технический университет, кандидат физико-математических наук, доцент. Специалист в области селективного лазерного спекания порошковых композиций.*