

05

Эффект памяти формы в пористых объемных изделиях из никелида титана, синтезированных методом СЛС

© И.В. Шишковский

Самарский государственный технический университет
E-mail: shiv@fian.smr.ru

Поступило в Редакцию 23 июля 2004 г.

Представлены результаты измерения температурной зависимости удельного электросопротивления пористых образцов, получаемых в результате послойного синтеза методом селективного лазерного спекания (СЛС) на предмет наличия эффекта памяти формы (ЭПФ). Показано, что для синтезированного нами пористого NiTi интервал вероятного проявления ЭПФ находится в области температур $-50 \div 0^\circ\text{C}$, а для спекаемого лазером пористого NiTi из порошка марки ПВ Н55Т45 он лежит в диапазоне $+25 \div +50^\circ\text{C}$. Обсуждаются перспективы использования получаемых пористых изделий из никелида титана в качестве имплантатов.

Введение

Известно, что никелид титана (NiTi) считается перспективным материалом для имплантологии не только в силу своей высокой биосовместимости, удельной прочности, коррозионной стойкости, свойства демпфирования, но и уникального свойства — эффекта памяти формы (ЭПФ) (в том числе и в пористом состоянии [1]), что объясняется термоупругими мартенситными превращениями в нем.

Следует сказать, что в работах томской школы исследователей [1,4,5] широко обсуждаются результаты, полученные при изучении структурных, теплофизических и физико-механических свойств в пористом NiTi, и сравнение с аналогичными свойствами в литом сплаве. Приведены закономерности влияния легирования (отклонения от стехиометрии фазы NiTi) на последовательность структурно-фазовых превращений [6]. Ранее нами также была показана возможность синтеза NiTi в контролируемом лазерным излучением (ЛИ) режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [2].

Однако селективное лазерное спекание (СЛС) обладает возможностью формировать послойно объемные изделия любой наперед заданной формы [3].

Поэтому в настоящей работе, опираясь на результаты наших исследований [2,3] и результаты работ [4–6] по NiTi, предложено регистрировать особенности формирующихся при СЛС интерметаллидных структур методом измерения удельного электросопротивления, обоснованность, способы и примеры использования которого приведены в [7,4,5]. Далее этот метод предлагается использовать для выявления факта наличия ЭПФ в пористых образцах, получаемых в результате лазерного синтеза NiTi.

Образцы монослоев для изучения ЭПФ спекались на лазерной технологической установке „Квант-60“, излучение от которой фокусировалось в пятно диаметром $D \sim 100 \mu\text{m}$. Мощность излучения P варьировалась в интервале 2–20 W и контролировалась измерителем ТИ-4, скорость сканирования луча v изменялась аппаратно в широких пределах. Спекание осуществлялось по меандру на свободно насыпанной в объеме поверхности порошка в специально сконструированной камере в атмосфере аргона. Схема экспериментального стенда, методика СЛС и оптимальные режимы спекания никелида титана описаны нами ранее в [2,3].

Для синтеза NiTi в режиме контролируемой экзотермической реакции горения использовались порошок титана марки ПТОМ и никелевый наплавочный порошок ПГСР4 ($\sim 80\% \text{Ni}$, остальное — плакирующие добавки). Для сопоставления результатов измерений нами по той же схеме спекались (но не синтезировались) под действием ЛИ монослои из порошка готового никелида титана (марка ПВ Н55Т45, ОАО „Полема“, г. Тула). Дисперсионность исходных порошков составляла $\sim 100 \mu\text{m}$, чтобы быть соизмеримой с диаметром пятна ЛИ, и контролировалась ситовым анализом. В результате спекания формировались плоские образцы монослоев размером $\sim 10 \times 30 \times d \text{ mm}$, где d — толщина отдельного монослоя. Измерение размеров спеченных образцов проводилось с помощью штангенциркуля. Электросопротивление спеченных образцов измерялось потенциометрическим методом через падение потенциала. Температура определялась с помощью хромель-копелевых термопар. Проводники, используемые для измерений, имели малое сопротивление и закреплялись, как и термопары, на шероховатой пористой поверхности образцов методом лазерной сварки. Суммарная

Режимы лазерной обработки

Номера режимов	Мощность ЛВ P, W	Скорость сканирования ЛИ $v, cm/s$	Глубина спекания d , mm	Лазерный энерговыклад, J/cm^2
Синтез NiTi из смеси Ni + Ti в режиме совмещения СЛС и СВС				
1	11.7	5.7	0.12	103.05
4	13.9	5.7	0.13	122.42
7	15.7	5.7	0.14	138.28
2	11.7	3.8	0.17	154.57
5	13.9	3.8	0.19	183.63
8	15.7	3.8	0.22	207.41
3	11.7	2.8	0.23	206.1
6	13.9	2.8	0.25	244.85
9	15.7	2.8	0.28	276.56
Лазерное спекание готового NiTi (марка ПВ Н55Т45, ОАО „Полема“, г. Тула)				
10	13	2.3	0.11	286.24
11	13	1.9	0.12	343.5
12	13	1.4	0.14	457.97
13	13.9	2.3	0.14	306.06
14	13.9	1.9	0.14	367.28
15	13.9	1.4	0.15	489.68
16	15.7	2.3	0.14	345.7
17	15.7	1.9	0.14	414.84
18	15.7	1.4	0.16	553.09

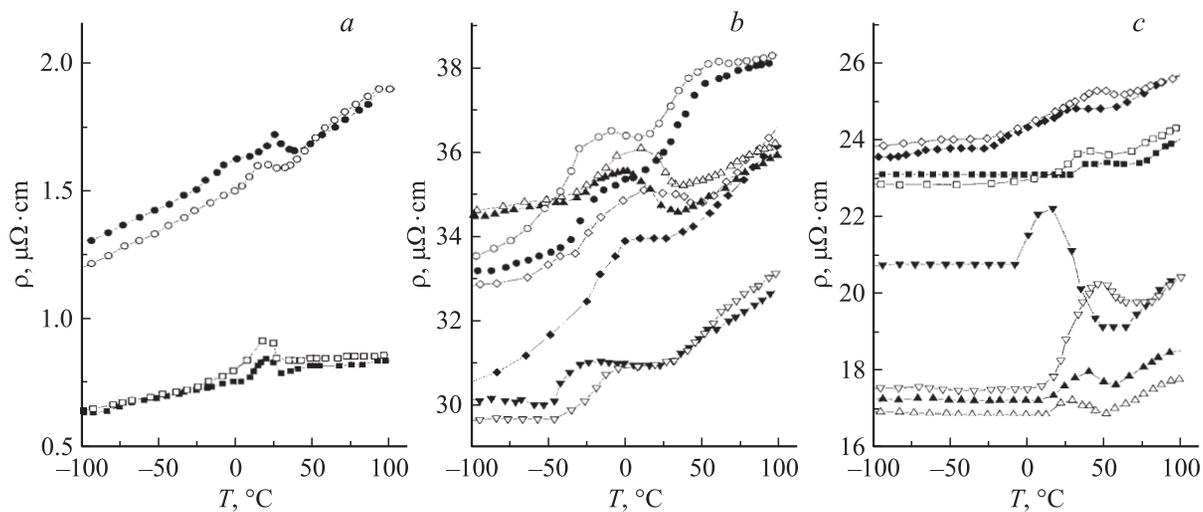
относительная ошибка измерений удельного электросопротивления составляла $\sim 6-7\%$, а допустимая погрешность при измерении температуры бралась $\sim \pm 0.2 mV$.

В таблице представлены режимы как синтеза NiTi при совмещении процессов СВС и СЛС, так и лазерного спекания готового интерметаллида. В последней графе под лазерным энерговыкладом понимается величина $A = P \cdot D / (D \cdot v \cdot \Delta)$, где Δ — расстояние между лазерными проходами (в данной работе $\Delta = D$). По смыслу величина A (J/cm^2) является поверхностной плотностью энергии лазерного воздействия (ЛВ). Как видно из таблицы, с ростом энерговыклада толщина спекания растет. Однако при очень больших энерговыкладах в порошковый объем

(в таблице они не представлены как не оптимальные) спекаемые слои деформируются, что плохо, так как не позволяет в последующем формировать объемные изделия без расслоения. Заметим также, что толщины спекания готового NiTi ПВ H55T45 (нижняя часть таблицы) несколько меньше толщин лазерного спекания в порошковой смеси Ni–Ti, в то время как величины энергозатрат от лазера требуется больше. Это связано с тем, что при СЛС порошковой смеси Ni–Ti реализовывалась экзотермическая реакция горения диффузионного типа СВС интерметаллидной фазы — NiTi [2]. Дополнительный энергозатрат от экзотермической реакции и увеличивал толщину спекаемых монослоев. Между тем справедливо заметить, что в схеме контролируемого совмещения СЛС и СВС процессов [2] нам не удалось подобрать режимов ЛВ, когда имел место 100%-ный выход NiTi (даже с учетом дополнительного термического отжига изделий). В спеченных образцах всегда присутствовали другие интерметаллидные фазы — Ni₃Ti, NiTi₃, NiTi₂ или исходные компоненты — Ni, Ti.

На рисунке, *a, b, c* представлены результаты измерений удельного электросопротивления ρ ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$) в температурном диапазоне от -100 до $+100^\circ\text{C}$. Для тестирования измерительной схемы было промерено ρ для литой проволоки из NiTi сплава диаметром 1.8 и 0.5 mm (на рисунке, *a* кривые со значками \bullet и \blacksquare соответственно). На этом рисунке и далее каждая из кривых состоит из двух частей, стадии нагрева образца от -100 до $+100^\circ\text{C}$ отвечают темные значки, а стадии охлаждения от $+100$ до -100°C — светлые. Для проволоки диаметром 0.5 mm по абсолютному значению ρ соответствует справочным данным. Как видно, сама зависимость $\rho = \rho(T)$ полностью аналогична приводимым в литературе графикам (см., например, рис. 2.35 из [1]), т.е. при нагреве имеется пик на кривой удельного электросопротивления в диапазоне аустенитного превращения, а при охлаждении подобный пик соответствует переходу из высокотемпературной фазы B19 в низкотемпературную фазу B2. Здесь, видимо, и следует ожидать проявления эффекта памяти формы в этой литой проволоке.

На рисунке, *b, c* изображены измерения, которые были сделаны для пористых монослоев синтезированного (см. рисунок, *b*) и готового (см. рисунок, *c*) NiTi. Значки на кривых соответствуют режимам ЛВ, приведенным в таблице. Для режимов из таблицы, не представленных на рисунке, *b, c*, зависимость $\rho(T)$ имела полностью или „почти“ монотонный характер, что свидетельствует об отсутствии (или малой



Зависимость удельного электросопротивления $\rho(\Omega \cdot \text{cm})$ от температуры — $T(^{\circ}\text{C})$ в NiTi: *a* — литая проволока, диаметр проволоки: \bullet — 1.8, \blacksquare — 0.5 mm; *b* — синтезирован из смеси Ni+Ti в режиме совмещения СЛС и СВС, режимы: \bullet — 5, \blacktriangle — 8, \blacklozenge — 9, \blacktriangledown — 3; *c* — спечен под действием ЛИ (марка ПВ Н55Т45), режимы: \blacklozenge — 16, \blacksquare — 17, \blacktriangledown — 12, \blacktriangle — 8. *b, c* — пористые образцы. Темные знаки соответствуют стадии нагрева, светлые — охлаждения.

доле) структурно-фазовых превращений для таких образцов. Интересно отметить, что монотонный характер зависимости $\rho(T)$ был присущ в основном режимам с малым лазерным энерговыделением по таблице.

Первое, о чем следует сказать при анализе рисунка, *b, c*, что интервалы аустенитного и мартенситного превращений значительно смещаются и уширяются по сравнению с литым NiTi. Это отмечалось и в работах [4,5]. Для пористого NiTi марки ПВ Н55Т45 величина удельного электросопротивления почти в 20, а для синтезированного нами в ~ 40 раз превышает абсолютные значения ρ для литого материала. Так как известно [2], что в синтезированном нами NiTi возможно присутствие и других интерметаллидных фаз (см. также и [7] о влиянии легирующих добавок на $\rho = \rho(T)$), величина удельного электросопротивления на рисунке, *b* более значительно отличается от литого NiTi. Сравнение рисунков *b* и *c* показывает также, что в готовом пористом NiTi смещение интервалов структурно-фазовых превращений идет в основном в сторону положительных температур, а в синтезированном нами NiTi — в сторону отрицательных температур.

Следует сказать, что однозначно ответить на вопрос о присутствии в исследуемых пористых монослоях NiTi ЭПФ только из анализа $\rho = \rho(T, A)$ по рисунку, *b, c* сложно, так как необходимы дополнительные (рентгеноструктурные и/или механические) исследования. Однако, опираясь на известный опыт томских исследователей [1] и способы анализа температурных зависимостей электросопротивления [7], можно по рисунку, *b, c* выявить те температурные диапазоны, где ЭПФ наиболее вероятен. Так, для синтезированного нами пористого NiTi (см. рисунок, *b*) по кривым охлаждения интервал вероятного проявления ЭПФ находится в области температур — $50 \div 0^\circ\text{C}$. Для спекаемого ЛИ пористого NiTi из ПВ Н55Т45 следует назвать интервал температур $+25 \div +50^\circ\text{C}$.

Таким образом, в настоящей работе представлены результаты измерения температурной зависимости удельного электросопротивления $\rho = \rho(T)$, показывающие, что в монослоях пористого NiTi существуют интервалы температур, где возможно проявление ЭПФ. Существование ЭПФ в пористом NiTi, синтезируемом послойно методом селективного лазерного спекания (СЛС), и в трехмерных объемных изделиях любой наперед заданной формы (биоMEMS — сенсоров, зажимов, имплантатов) на его основе позволит перевести на качественно новый уровень ортопедию путем создания самосрабатывающих, самофиксирующихся,

саморазвращивающихся протезных элементов при температуре живого организма. При этом пористость может оказаться еще и положительным фактором, так как позволит обеспечить прорастание мягких тканей в имплантат, инфильтровать поры стерилизующими препаратами, способствовать повышению биологической совместимости и активизировать процесс заживления [3].

Работа проводилась в том числе при поддержке РФФИ (грант № 04–03–96500–р2004 Поволжье_а).

Список литературы

- [1] *Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы*. Сб. трудов НИИ медицинских материалов имплантатов при Томском государственном университете / Под ред. Гюнтера В.Э. Изд-во Том. ун-та, 1988. 487 с.
- [2] *Гуреев Д.М., Емелина О.Г., Журавель Л.В., Петров А.Л., Покоев А.В., Шишковский И.В.* // Физика металлов и металловедение. 2002. Т. 93. № 2. С. 80–84.
- [3] *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.
- [4] *Гюнтер В.Э., Ясенчук Ю.Ф., Клопотов А.А., Ходоренко В.Н.* // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. В. 1. С. 71–76.
- [5] *Ходоренко В.Н., Гюнтер В.Э., Моногенов А.Н., Ясенчук Ю.Ф.* // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. В. 22. С. 80–85.
- [6] *Клопотов А.А., Гюнтер В.Э., Чекалкин Т.Л., Козлов Э.В.* // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. В. 18. С. 17–23.
- [7] *Кан Р., Хаазен П.* Физическое металловедение. М.: Металлургия, 1987. Т. 1. 624 с.