

06;14

Создание объемных изделий из никелида титана методом послойного лазерного плавления

© И.В. Шишковский, И.А. Ядроитцев, И.Ю. Смуров

Самарский государственный технический университет
Université de Lyon, Ecole Nationale d'Ingénieurs de Saint-Etienne (ENISE)
E-mail: shiv@fian.smr.ru

В окончательной редакции 4 августа 2013 г.

Изучались особенности послойного синтеза трехмерных (3D) изделий из никелида титана (интерметаллидная фаза — NiTi) методом послойного селективного лазерного плавления (СЛП). Впервые были получены в едином технологическом процессе беспористые 3D изделия из NiTi только при условии подогрева порошковой среды во время спекания до 500°C. Структура и состав интерметаллидных фаз в сплавленных образцах были проанализированы методами оптической металлографии, измерениями микротвердости, СЭМ, рентгеноструктурным и элементным анализом. Оптимальные режимы СЛП для создания образцов из NiTi и их перспективные медицинские приложения были обсуждены.

Современные методы прямого аддитивного лазерного производства (селективное лазерное плавление — (СЛП), LENS и DMD [1]) позволяют осуществлять послойное плавление и синтез объемных (3D) изделий для широкого диапазона порошковых материалов и их смесей со значительно различающимися свойствами, включая их температуры плавления. Оптимальные режимы лазерной мощности, скорости сканирования пучка, толщины наносимых слоев и проч. существенно отличаются для различных материалов. Порошок никелида титана (интерметаллидная фаза NiTi, названная „нитинол“) по причинам трудности подбора вышеназванных параметров практически не используется. Например, в работе [2] было описано создание 3D изделий из NiTi сплава методом LENS. Однако при этом настоятельно рекомендуется проведение после собственно процесса послойной лазерной наплавки — дополнительной термической обработки, для сглаживания индуцированных напряжений и дефектов. Между тем нитинол обладает наряду с биосовместимостью

и коррозионной стойкостью свойствами суперпластичности, демпфирования и эффектом памяти формы, что делает его интересным при использовании в качестве функционального инженерного материала для создания активных, адаптивных и/или интеллектуальных структур, что находит применения в медицине.

В работах СФ ФИАН [1] было впервые предложено создание пористых 3D изделий из NiTi путем контролируемой лазерным излучением (ЛИ) реакции синтеза в стехиометрической смеси Ni–Ti. Однако было показано, что такие изделия могут включать и другие интерметаллидные фазы (Ti_2Ni , Ti_3Ni_3 , $TiNi_3$), если лазерный контроль над экзотермической реакцией синтеза временно утерян. Поэтому в наших последних работах [3], мы уже использовали заранее приготовленный порошок нитинол для СЛП пористых имплантов и скафолдов. Настоящее исследование посвящено поиску оптимальных режимов прямого СЛП порошка NiTi и созданию практически беспористых изделий для ортопедии и стоматологии. Для экспериментов был использован порошок нитинола, содержащий 99.76 wt.% интерметаллидной фазы NiTi, произведенный TLS Technik GmbH&Co (Germany). NiTi порошок был представлен фракцией с размером частиц $45 \mu m$. Предварительно легированная фаза NiTi была получена методом газофазной атомизации. Предварительно порошки сушили в течение 12 h при температуре $+80^\circ C$, а затем охлаждали.

Эксперименты выполнялись на непрерывном YLR-50 иттербиевом лазере (длина волны 1075 nm). Теплонагреватели с тыльной стороны камеры позволяют поднимать температуру до $T_{\max} = 900^\circ C$ при послойном синтезе в защитной среде. В нашей работе мощность ЛИ была 50 W , диаметр пятна на поверхности порошка $70 \mu m$. СЛП осуществлялось в защитной атмосфере аргона. Толщина наносимых слоев была $60 \mu m$. Двухзонная методика СЛП [4] была использована с варьированием расстояния проходами $Sh \sim 80\text{--}160 \mu m$ и скоростей сканирования $v \sim 60\text{--}220 \text{ mm/s}$. Мы сравнивали результаты СЛП, проводимые при 20, 300 и $500^\circ C$ в указанных диапазонах $Sh\text{--}v$. На рис. 1 показаны результаты СЛП. Макроструктуры 3D образцов изучались на оптическом микроскопе Neophot 30M с цифровой камерой и микротвердомере ПМТ-3М. Плотности образцов были оценены путем измерения их геометрических размеров и взвешиванием. Фазовый состав синтезированных изделий изучался на дифрактометре DRON-3 в $Cu\text{-}K_\alpha$ излучении. Морфология микроструктур поперечных сечений СЛП изучался на сканирующем

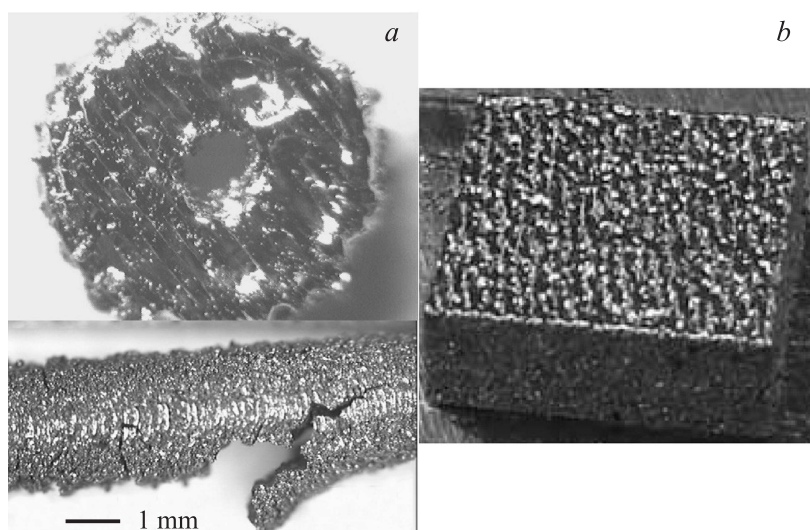


Рис. 1. Результаты СЛП 3D изделий: *a* — стоматологический штифт (вид сверху и сбоку, $T_{\max} = 300^{\circ}\text{C}$, $v = 100\text{ mm/s}$); *b* — кубик ($10 \times 10\text{ mm}$, $T_{\max} = 500^{\circ}\text{C}$, $v = 160\text{ mm/s}$).

электронном микроскопе (СЭМ) LEO 1450 фирмы Carl Zeiss Company, оборудованном приставкой для энерго-дисперсионного микроанализа (INCA Energy 300, Oxford Instruments).

При комнатной температуре и фиксированными мощностью и диаметром пятна ЛИ, рост лазерного энерговоклада в порошковый объем позволяет достичь уверенного плавления отдельных монослоев нитинола при $Sh = 80\text{--}120\text{ }\mu\text{m}$ и скоростях сканирования $v = 100\text{--}180\text{ mm/s}$. При меньших энерговокладах монослои рассыпаются, а при больших — серьезно деформируются. Однако при многослойном СЛП в указанном диапазоне $Sh\text{--}v$ имело место расслоение 3D образцов. Остаточные напряжения вследствие высоких скоростей нагрева и охлаждения при СЛП при комнатных температурах в камере ведут к образованию трещин 3D изделия. При повышении температуры до 300°C диапазон режимов по $Sh\text{--}v$ сузился, 3D образцы начали получаться, однако имело место расслоение на краях образца. По мере остывания в камере

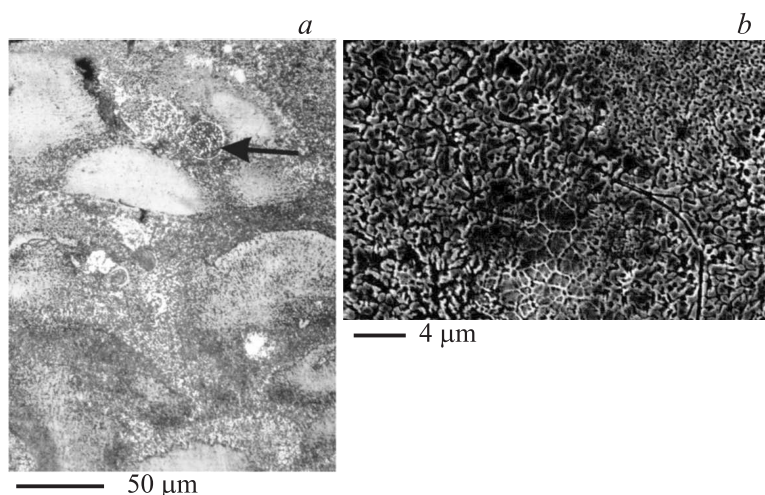


Рис. 2. Макроструктура (*a*) и микроструктура (*b*) поверхности поперечного шлифа после послыйного лазерного сплавления NiTi: *a* — оптическая микроскопия; *b* — СЭМ.

синтеза после СЛП тело штифта разрывают трещины (см. рис. 1, *a*). При 500°C в камере синтеза было достигнуто полное СЛП (рис. 1, *b*) и только для двух режимов *Sh-v*, при скоростях сканирования 100 и 160 mm/s. Четко видны полосы проходов ЛИ в вертикальном направлении.

На рис. 2, *a* представлены результаты оптической металлографии, сделанные с боковой стороны кубического образца (рис. 1, *b*). Переплавленная микроструктура нитинола с боковой стороны (рис. 2, *a*) представлена характерными для многопроходной лазерной наплавки чешуйчатыми элементами, отражающими поперечное сечение отдельных валиков наплавочного шва. В каждом из таких элементов наблюдается дисперсная микроструктура, представляющая собой матрицу с мелкими включениями. На рис. 2, *a* стрелкой отмечено сферическое образование, по-видимому относящееся к исходной фракции порошка NiTi. Признаки дендритной или ячеистой структуры направленного роста кристаллов в явном виде не просматриваются. Измеренная плотность образцов

составила 97.1% от плотности литого нитинола, что свидетельствует о хороших металлургических качествах материала. СЭМ позволяет более тщательно выявить микроструктуры, возникающие в результате СЛП. В результате скоростной лазерной перекристаллизации из расплава, травлением можно выделить зерна. Границы их четко различимы на СЭМ изображениях. При больших увеличениях (см. рис. 2, *b*) хорошо просматривается дендритная субструктура, практически незаметная при проведении оптической металлографии (рис. 2, *a*). Элементный анализ всей области рис. 2, *b* по процентному содержанию Ni и Ti свидетельствует также, что мы имеем дело с исходной интерметаллидной фазой (Ti = 42.94%, Ni = 57.06% wt.).

Результаты измерений микротвердости по высоте образцов показаны на рис. 3, *a*. Их значения лежат в интервале от 540 до 735 HV. В целом эти величины в 1.5–2 раза превышают соответствующие данные для литых структур нитинола (~ 350–440 HV для мартенситной фазы [5]), что свидетельствует о дополнительном упрочнении матрицы нитинола за счет скоростной лазерной закалки. Значительные отклонения микротвердости от среднего по образцу уровня наблюдаются у краев, где условия СЛП определялись теплоотводом инородную среду.

Результаты количественного рентгенофазового анализа (РФА) представлены на рис. 3, *b*. Во-первых, следует отметить полное отсутствие каких-либо других (Ni_3Ti , NiTi_3) интерметаллидных фаз, что безусловно является положительным фактором. Возможно присутствие метастабильной интерметаллидной фазы Ti_2Ni , которая по своей структуре и свойствам родственна исходной фазе NiTi и с течением времени вполне может перейти в это более устойчивое состояние. Сам нитинол представлен своей аустенитной фазой с кубической (100), (200), (211) решеткой и видимо возникшей после переплава мартенситной фазой с моноклинной (-111), (012) решеткой. Поскольку межплоскостные расстояния для этой мартенситной фазы нитинола практически полностью совпадают с межплоскостными расстояниями фазы Ti_2Ni с моноклинной решеткой (511), (422), то четкая идентификация этой метастабильной фазы в наших образцах сомнительна. Также мы не наблюдаем пиков свободного титана и никеля. Все это свидетельствует о том, что при СЛП на указанных нами режимах лазерного воздействия (ЛВ) структурно-фазовых превращений не наблюдается, данный материал не содержит примесей и его можно рекомендовать для медицинских приложений.

2* Письма в ЖТФ, 2013, том 39, вып. 24

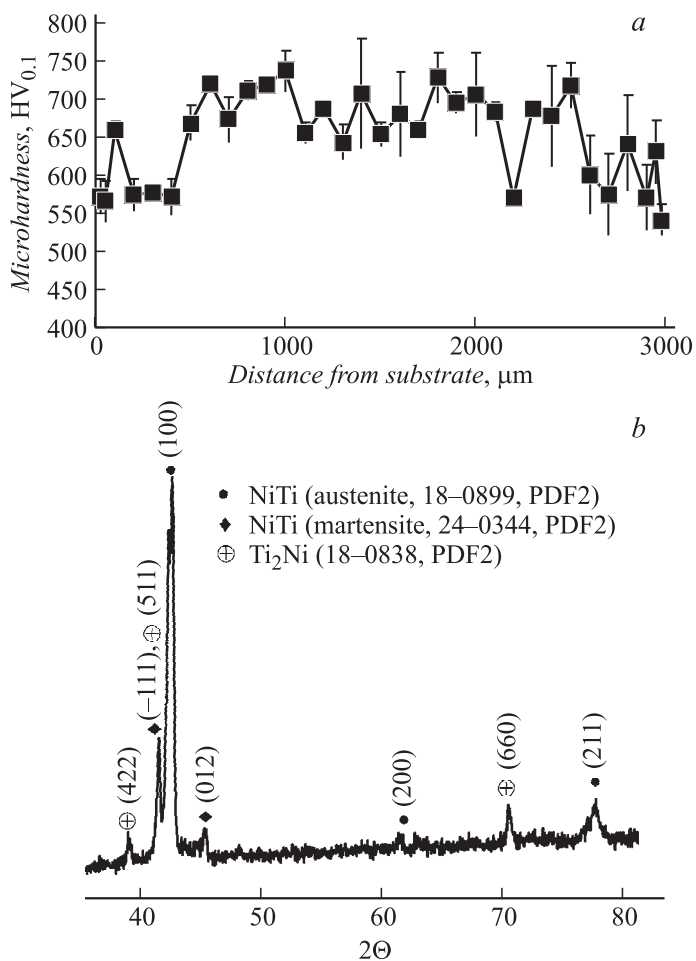


Рис. 3. Результаты измерения микротвердости (a) и РФА (b) с торцевой стороны 3D образца никелида титана после послойного лазерного сплавления.

Таким образом, впервые практически беспористые образцы из нитинола были получены методом двухзонного СЛП с расстоянием между проходами $100 \mu m$, мощности ЛВ $50 W$, диаметре пятна $70 \mu m$ и при скоростях сканирования ЛИ 100 и $160 mm/s$ с нагревом порошковой

смеси до 500°С. СЛП образцы из NiTi имели плотность порядка 97% от плотности твердого тела. Дополнительное упрочнение матрицы нитинола (~ 540–735 HV) было достигнуто за счет скоростной лазерной закалки по данным измерений микротвердости.

Позитивным фактором является и то, что после скоростного затвердевания практически отсутствовал свободный никель и другие интерметаллидные фазы системы Ni–Ti. Такие беспористые образцы могут быть использованы не только для создания тканево-инженерных конструкций [6], но и при имплантации высоконагруженных участков скелета человека в ортопедии, челюстно-лицевой хирургии и посттравматическом восстановлении разрушенных участков костей.

Работа проводилась при поддержке РФФИ (грант № 13-08-97001_Поволжье_а).

Список литературы

- [1] *Shishkovsky I., Sherbakoff V., Yadroitsev I., Smurov I.* // Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers. Part C. Journal of Mechanical Engineering Science. 2012. V. 226. Iss. 12. P. 2982–2989.
- [2] *Krishna B.V., Bose S., Bandyopadhyay A.* // Metallurgical and Material Transactions. A. 2007. V. 38A. P. 1096–1103.
- [3] *Shishkovskii I.V., Yadroitsev I.A., Smurov I.Yu.* // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 2011. V. 50. P. 275–283.
- [4] *Yadroitsev I.* Selective Laser Melting: Direct Manufacturing of 3D-Objects by Selective Laser Melting of Metal Powders LAP Lambert Academic Publishing AG & Co. KG. 2009. 280 p.
- [5] *Huang H., Zheng H.Y., Lim G.C.* // Applied Surface Science. 2004. V. 228. P. 201–206.
- [6] *Волчков С.Е., Шишковский И.В., Байриков И.М.* // Клеточная трансплантология и тканевая инженерия. 2013. Т. 8(1). С. 51–56.