

**СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ
ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФFUЗИЯ**

УДК 669.24'295:539.26

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ ФАЗ СИСТЕМЫ
Ni–Ti, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПРИ СЕЛЕКТИВНОМ ЛАЗЕРНОМ
СПЕКАНИИ. I. РЕНТГЕНОВСКИЙ ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ**

© 2002 г. Д. М. Гуреев*, О. Г. Емелина*, Л. В. Журавель**, А. Л. Петров*,
А. В. Покоев**, И. В. Шишковский*

* Самарский филиал Физического института им. П.Н. Лебедева РАН,
443011 Самара, ул. Ново-Садовая 221

** Самарский государственный университет,
443011 Самара, ул. акад. Павлова 1

Поступила в редакцию 10.04.2001 г.;
в окончательном варианте 15.08.2001 г.

Методом рентгеновского фазового анализа определен фазовый состав спеков, полученных из смеси порошков Ni и Ti при послойном селективном лазерном спекании. Показана возможность контролируемого получения биосовместимой фазы NiTi в объеме многослойных образцов путем варьирования параметрами лазерного воздействия, что открывает широкие перспективы по использованию метода селективного лазерного спекания в медицине. Установлено, что дополнительный отжиг способствует завершенности процессов образования интерметаллидных фаз.

ВВЕДЕНИЕ

Сплав порошков титана с никелем эквиаотно-го состава (никелид титана) обладает рядом уникальных свойств, к которым относятся высокая удельная прочность, коррозионная стойкость, эффекты памяти формы, псевдоупругости и демпфирования, наличие нескольких пределов текучести и т.д. [1, 2]. В литературе широко обсуждается возможность использования этих свойств никелида титана в ортопедии, в том числе при создании пористых имплантантов [3]. Вместе с тем перечисленные свойства никелида титана и перспективы применения интерметаллида в медицине существенно зависят от его химической чистоты, а также от способа получения.

Традиционно получение никелида титана основано на многократном переплаве или использовании самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в режиме горения [1–4]. Известен также способ спекания уплотненных порошковых смесей Ni и Ti за счет взаимной диффузии этих компонентов в твердой фазе [5]. При реализации этих методик образуются слитки или спеки интерметаллида неконтролируемой формы и потому требующие дополнительной обработки применительно к их последующему использованию.

В работе [6] впервые была показана возможность реализации точно в пятне лазерного излучения контролируемой реакции СВС диффузионного типа в порошковых системах Ni–Ti и Ni–Al. Это открывает широкие перспективы послойно-

го создания функциональных объемных изделий любой наперед заданной формы (в том числе и индивидуальных протезов) по компьютерным моделям методом селективного лазерного спекания (СЛС) [7] из синтезируемых интерметаллидных фаз. Действительно, в работе [8] в системе Ni–Ti путем изменения состава, дисперсности порошковых фракций и параметров лазерного воздействия (ЛВ) были определены оптимальные режимы обработки для синтеза монослоев. Было показано также [9], что добавка гидроксиапатита в реакционную смесь для повышения биосовместимости синтезируемых изделий не ухудшает условия фазообразования при скоростном ЛВ.

В настоящей работе методом рентгеновского фазового анализа изучались условия фазообразования, при которых в результате многослойного СЛС, а также путем дополнительного отжига спеченных образцов в порошковой композиции Ni–Ti эквиаотного состава удается синтезировать максимально возможное количество интерметаллидной фазы NiTi.

Использовали порошковые композиции Ti + Ni с расчетным составом, соответствующим стехиометрии интерметаллидной фазы NiTi. В табл. 1 указаны марки и паспортные размеры частиц порошков, из которых приготавливали следующие смеси: № 1 – 1 + 3; № 2 – 1 + 4; № 3 – 2 + 4; № 4 – 5. В смеси № 4 плакирование титана никелем осуществляли химическим способом по методике [10]. Размеры фракций контролировали ситовым анализом и выбирали менее 63 мкм. Порошки титана

Таблица 1. Номенклатура используемых порошков

№	Наименование порошка и его марка	Размер частиц порошковой фракции
1	Наплавочный порошок ПГСП4 (Ск 15–18 %, Si 3–4.5 %, С 0.6–1 %, В 2.8–3.8 %, остальное – Ni)	50–150
2	Порошок никеля ПНК-1	0–100
3	Порошок титана ПТОМ	0–40
4	Порошок титана ПТХ	0–100
5	Ti плакированный Ni	50–100

предварительно сушили в вакуумном шкафу. Рентгеновский анализ проводили на установках ДРОН-2 и 3 в $\text{CoK}_{\alpha, \beta}$ -излучении.

Процесс СЛС осуществляли по методике [8, 9] в защитной среде Ar с помощью сканирующего лазерного излучения (ЛИ) на непрерывном Nd-YAG лазере. Диаметр лазерного пучка в фокусе составлял ~100 мкм. Мощность лазерного пучка изменяли в пределах $P = 1\text{--}23$ Вт и контролировали измерителем мощности ТИ-3.

Отжиг синтезированных образцов проводили в термической вакуумной печи СШВЛ-0.6.2/16М01. Режим отжига образцов 900°C был выбран в соответствии с равновесной фазовой диаграммой системы Ni-Ti [1], согласно которой наиболее легкоплавкая эвтектика в этой системе наблюдается при температуре 920°C .

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Образцы синтезировали на режимах, оптимизированных ранее в [8, 9]. Спекались отдельные монослои размерами $15 \times 15 \times d$ мм, образованные ЛВ на порошковый слой, высота которого заведомо больше, чем толщина d одного монослоя, и 4–6 слойные изделия, получаемые последовательным нанесением порошковой композиции поверх спеченного ранее монослоя и его лазерной обработкой. В последнем случае толщина свободно насыпаемых слоев – H порошковых композиций составляла ~100–150 мкм и выбиралась с точки зрения лучшей припекаемости монослоев друг к другу. Фактически, многослойное напекание представляет собой дополнительное термическое воздействие на уже синтезированную структуру монослоя. Поэтому в настоящем исследовании важно было выяснить и то, как изменяется фазовый состав при многослойном спекании в результате многократного ЛВ.

Первоначально рентгеноструктурному фазовому анализу подвергали исходные порошковые смеси для установления расположения на дифрактограммах пиков отражений и величины ин-

тенсивностей основных фаз. В Табл. 2 представлены результаты обработки рентгеновских дифрактограмм некоторых смесей в зависимости от условий ЛВ (P – мощность ЛВ, V – скорость сканирования ЛИ, d – толщина спеченного объекта/режимы 1–14 для смеси № 2, 15–19 для смеси № 4), количества синтезированных слоев и сочетания СЛС с термическим отжигом. Анализ данной таблицы не позволяет выяснить какие-либо закономерности в формировании интерметаллидных фаз. Увеличение мощности ЛВ или уменьшение скорости сканирования ЛИ, приводящие к возрастанию энерговыклада, не всегда увеличивают содержание интерметаллидной фазы NiTi. Уменьшение скорости сканирования ЛИ при постоянной мощности фактически увеличивает время воздействия ЛИ на порошковую композицию и должно активизировать диффузионные процессы, однако никелида титана при этом становится меньше. Используя рассчитанный в модели пористой порошковой диффузионной пары Ni-Ti коэффициент взаимной диффузии $D(T = 1073\text{--}1273\text{K}) = 0.06 \exp(-183000/RT)$ [5], можно оценить расстояние, которое проходит диффузионный фронт за время ЛВ $t = V/2R \sim 3.2\text{--}7.7$ мс. Оно составит лишь $\delta \sim (3\text{--}5) \times 10^{-3}$ мкм. Нанесение слоя на слой, т.е. дополнительное термическое воздействие, в основном увеличивает количество фазы NiTi. Наконец, короткий печной отжиг после СЛС (20 мин) уменьшает содержание NiTi или приводит к перераспределению никеля и титана в другие интерметаллидные фазы NiTi₂, Ni₃Ti.

При оптимизации режимов СЛС и для сведения к минимуму количества значимых параметров в работе [11] было предложено исключить геометрические константы процесса (R , K – радиус и коэффициент перекрытия пятна ЛИ [11]) за счет введения параметра Эндрю

$$A = \frac{P R}{RV\Delta},$$

где, кроме уже названных, Δ – расстояние между проходами лазерного луча. По смыслу A [Дж/м²] представляет собой поверхностную плотность энергии ЛИ, затрачиваемую на процесс синтеза. Нам представляется разумным для процесса объемного спекания модифицировать параметр Эндрю к следующему виду: $A_V = A/H$ [Дж/м³]. Тогда результаты табл. 2 (режимы 1–14 для смеси № 2) могут быть сведены в график (рис. 1а). Из сравнения рис. 1а с рис. 1б (смесь № 1) видно, что с возрастанием объемного энерговыклада процентное содержание фазы NiTi остается приблизительно одинаковым, в отличие от смеси № 1. Флуктуационный характер изменения относительной интенсивности фаз NiTi, NiTi₂ может быть связан с колебательным характером передвижения фронта реакции горения в экзотермической смеси Ni-Ti. В частности, фронт горения может догонять (опе-

Таблица 2. Режимы лазерной обработки и фазовый состав синтезируемых образцов

№	P , Вт	V , см/с	d , мм	Ni, вес. %	NiTi ₂ , вес. %	NiTi, вес. %	Примечания
1	13	3.1	1.5	33	0	67	СЛС, 1 слой
2	13	3.1	3.8	29	17	54	СЛС, 4 слоя
3	13	3.1	3.8	25	25	50	СЛС, 4 слоя + терм. отжиг
4	13	2.1	1.6	68	12	20	СЛС, 1 слой
6	13	2.1	3.9	0	48	52	СЛС, 4 слоя + терм. отжиг
7	13	1.3	1.9	20	36	44	СЛС, 1 слой
8	13	1.3	4	14	36	50	СЛС, 4 слоя
9	13	1.3	4	35	17	48	СЛС, 4 слоя + терм. отжиг
10	15.5	3.1	1.8	67	11	22	СЛС, 1 слой
11	15.5	3.1	3.5	39	16	45	СЛС, 4 слоя
12	15.5	3.1	3.5	50	0	50	СЛС, 4 слоя + терм. отжиг
13	22.9	1.3	3.5	31	45	24	СЛС, 1 слой
14	22.9	1.3	4	22	65	13	СЛС, 4 слоя
15	22.9	1.6	3.5	53	12	35	СЛС, 1 слой
16	22.9	1.6	4	44	14	42	СЛС, 4 слоя
17	22.9	1.6	4.3	50	14	36	СЛС, 4 слоя + терм. отжиг
18	22.9	1.3	4	31	0	69	СЛС, 1 слой
19	22.9	1.3	4.8	20	0	80	СЛС, 4 слоя

режать) лазерный источник и тогда образуется много интерметаллидных фаз, либо отставить от него и тогда в большем количестве должны присутствовать исходные фазы (см. на рис. 1а, б это Ni).

Для образцов монослоев, синтезированных из смеси № 1, нами был проведен более продолжительный термический отжиг (2 ч) при температуре $T = 900^\circ\text{C}$ для увеличения степени завершенности диффузионных процессов. На рис. 2 представлены участки дифрактограмм этих образцов, по которым можно проследить динамику фазового

перераспределения. Заметим, что поскольку образцы обладали высокой пористостью, то интенсивности рентгеновских пиков основных фаз по отношению к “шуму” выделяются не достаточно четко. Более того, при наших скоростях охлаждения после ЛВ $\sim (1.5-3.6) \times 10^5 \text{C/c}$ можно ожидать образование измельченной структуры. После СЛС (рис. 2а) наблюдаются слабые линии не прореагировавшего в СВС реакции $\alpha\text{-Ti}$ и Ni. Монослой представляет собой смесь двух фаз NiTi и NiTi₂. Термическая обработка (рис. 2б) активизирует диффузионные процессы, время на протекание которых теперь оказывается достаточным, чтобы в результате свободные Ni и Ti вступили в реакцию с образованием дополнительного количества фаз NiTi и NiTi₂. На дифрактограммах наблюдается увеличение интенсивности их линий и появление новых интерференционных линий, что свидетельствует о положительном влиянии продолжительного термического отжига на рост никелида титана.

Уменьшение скорости сканирования ЛИ в 3 раза (рис. 2в) и более (рис. 2д), т.е. увеличение энерговклада от лазерного источника, понижает количество не прореагировавшего Ni и Ti уже на стадии СЛС. После СЛС видны сильные пики интерметаллидных фаз NiTi и NiTi₂, интенсивность которых после отжига только увеличивается (рис. 2г, 2е). Хорошо видно уширение линии NiTi за счет NiTi₂, в то время как исходные фазы Ni и Ti исчезают окончательно.

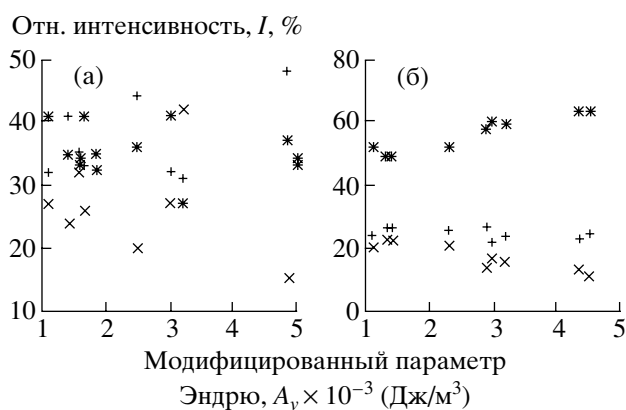


Рис. 1. Зависимость относительной интенсивности I (%) для Ni (++++) – 1, NiTi₂ (xxx) – 2; NiTi (***) – 3 от объемной плотности лазерной энергии A_V (Дж/м³): а – смесь № 2; б – смесь № 1.

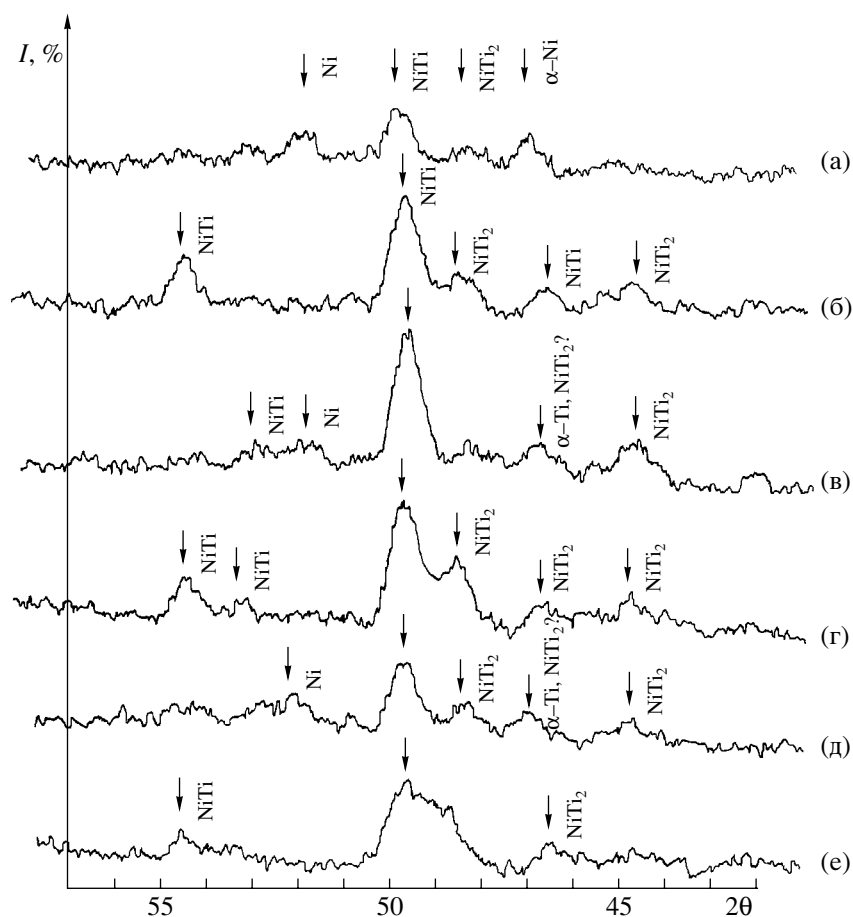


Рис. 2. Участок рентгенограмм образцов, синтезированных методов СЛС из смеси № 1 при различных скоростях сканирования ЛИ ($P = 16.3$ Вт) – (а, в, д) и в сочетании СЛС с термическим отжигом (б, г, е). Режимы а, б – $V = 6.3$ см/с, в, г – $V = 2.1$ см/с, д, е – $V = 1.3$ см/с.

Заметим, что некоторое количество фазы $NiTi_2$ присутствовало практически во всех проанализированных нами образцах. Остается надеяться, что это не должно существенно сказаться на свойстве биосовместимости синтезируемых методом СЛС объемных имплантантов из-за толерантности этой фазы по отношению к живой ткани.

Таким образом, в настоящей работе методом РФА были исследованы условия фазообразования в пористых объемных образцах, сформированных при СЛС из порошковых смесей системы Ni–Ti. Показано, что наиболее перспективной с точки зрения максимального выхода никелида титана при контролируемой ЛИ реакции СВС является смесь наплавочного порошка на основе никеля (ПГРС4) с порошком титана (ПТОМ). Характер перераспределения соотношения интерметаллидных фаз в зависимости от режима лазерной обработки и последующего кратковременного термического отжига неоднозначен ввиду малой длительности воздействия. Длительный же печной отжиг обеспечивает дополнительное протекание реакции синтеза не прореагировавших при

СЛС Ni и Ti и увеличивает содержание интерметаллидных фаз $NiTi_2$, $NiTi$ (последней в большей степени). Отмечен флуктуационный характер изменения относительной интенсивности интерметаллидных фаз.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования РФ в рамках программы “Научные исследования высшей школы в области производственных технологий” (раздел “Лазерные технологии”) и Администрации Самарской области в рамках Региональной программы по поддержке науки и техники (грант № 01-10-A2000).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крылов В.С., Кузьмин С.Л., Лихачев В.А. и др. Электронно-микроскопическое исследование структуры никелида титана // МИТОМ. 1978. № 8. С. 49–51.
2. Итин В.И., Хачин В.Н. и др. Структура и свойства никелида титана, полученных с использованием СВС // Известия вузов. Физика. 1977. № 2. С. 117–120.
3. Гюнтер В.Э., Котенко В.В. и др. Применение сплавов с памятью формы в медицине // Известия вузов. Физика. 1985. № 5. С. 127–131.

4. Итин В.И., Братчиков А.Д. и др. Формирование продуктов СВС в системах Ti-Ni и TiCo // Известия вузов. Физика. 1981. № 12. С. 75-79.
5. Аксенов Г.И., Дроздов И.А. и др. Получение никелида титана спеканием уплотненных порошковых смесей никеля с титаном за счет взаимной диффузии и без образования жидкой фазы // Порошковая металлургия. 1983. № 12. С. 40-46.
6. Шишковский И.В., Макаренко А.Г., Петров А.Л. Исследование условий СВС интерметаллидов при СЛС порошковых композиций // Физика горения и взрыва. 1999. Т. 354. № 2. С. 59-64.
7. 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.
8. Gureev D.M., Petrov A.L., Shiskovsky I.V. Formation of intermetallic phases under laser sintering of powdered SHS compositions Proc. SPIE Vol. 3688. 3. 237-242, 6th International Conference of Industrial Lasers and Laser Applications'98, V.Y. Panchenko & V.S. Golubev; Eds.
9. Журавель Л.В., Петров А.Л., Тарасова Е.Ю., Шишковский И.В. Синтез биокompозита на основе никелида титана с гидроксиапатитом при селективном лазерном спекании // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. Вып. 5. С. 81-86.
10. Ващенко В.В., Голубев О.Н., Кутаев Ф.И. и др. В книге: Неорганические и органосиликатные покрытия. Л.: Наука, 1975. С. 145-150.
11. Williams J.D., Decard C.D. Advances in modeling the effects of selective parameters on the SLS process // Rapid Prototyping Journal. 1998. V. 4. № 2. P. 90-100.