

УДК 669.15.781.784

ПОСЛОЙНЫЙ ЛАЗЕРНЫЙ СИНТЕЗ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ СИСТЕМЫ Cu–Al–Ni И ЭФФЕКТ ПАМЯТИ ФОРМЫ

© 2016 г. I. Volyanski*, **, И. В. Шишковский**, ***, I. Yadroitsev***, В. И. Щербаков**, Ю. Г. Морозов****

*Silesian University of Technology, Gliwice, Poland

**Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Самарский филиал

***Ecole Nationale d'Ingénieurs de Saint-Etienne (ENISE), DIPI lab., 42023 Saint-Etienne, France

****Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Черногловка, Московской обл.

e-mail: i.volyansky@gmail.com

Поступила в редакцию 24.08.2015 г.

Изучены условия синтеза интерметаллидных фаз при селективном лазерном спекании/плавлении в системе Cu–Al–Ni, в том числе при подогреве порошковой смеси до 300°C. Электронная и оптическая металлография, рентгенографический анализ были использованы для исследования особенностей микроструктур интерметаллидных фаз в получаемых образцах в зависимости от условий лазерного синтеза и подогрева. Показана высокая спекаемость смеси стехиометрического состава. По результатам измерения удельного электрического сопротивления в образцах установлен эффект памяти формы. Обсуждаются перспективы создания био-микро-электро-механических систем на основе методики послойного синтеза.

Ключевые слова: интерметаллидные фазы, лазерное спекание, металлография, эффект памяти формы.

DOI: 10.7868/S0002337X16060178

ВВЕДЕНИЕ

Возможность контролируемой лазерным излучением (ЛИ) реакции самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) перспективных химических соединений из смеси исходных реакционных порошков впервые показана в работе [1]. К настоящему времени такая схема уже реализована на примере нескольких десятков реакционных порошковых соединений (см. обзор [2]). Известно, что интерметаллидные фазы в системах Ni–Al [1, 3–5] и Cu–Al–Ni [6–8] также могут быть получены в реакции лазерного синтеза. Интерес к данным фазам и изделиям на их основе связан с наличием в них эффекта памяти формы (ЭПФ) за счет обратимых аустенит-мартенситных превращений [8, 9]. При этом известны работы [9, 10], в которых полагают, что данные материалы и ЭПФ могут быть использованы в медицинских приложениях. Однако в зависимости от пористости, состава и синтезируемой структуры интерметаллидных фаз температурные интервалы ЭПФ могут существенно смещаться от табличных данных: Cu–Al–Ni, 14 ат. % Al и 4 ат. % Ni – 140–100°C; Ni–Al, 38 ат. % Al – 180–100°C [10–13]. Поэтому представляет интерес бесконтактная методика измерения температурной зависимости

удельного электрического сопротивления ($\rho_{\text{ЭС}}$) для исследования таких явлений [10, 13].

Селективное лазерное спекание/плавление (СЛС/П) – уникальная аддитивная технология [1, 2, 4, 9, 13], позволяющая послойно создавать из порошковых материалов трехмерные изделия по их геометрическим данным, спроектированным на стадии компьютерного моделирования в среде САПР. Не менее перспективна возможность создания по этой технологии не просто функциональных изделий, но и интеллектуальных устройств – микро-электро-механических систем, в том числе работающих на ЭФП [2, 14]: имплантов, сенсоров, датчиков, фильтров, каталитических мембран, микронасосов и т.п.

В настоящей работе предложено синтезировать интерметаллиды в системе Cu–Al–Ni методом совмещения СЛС/П- и СВС-процессов и изучить наличие ЭПФ, что перспективно для медицинских приложений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все порошки были приобретены у французских и российских производителей и использовались в готовом виде. Порошок CuNi10 производства фирмы TLS Technik GmbH (Cu – основа,

Ni – 10%, Fe – 1–2%, Mn – 0.5–1%, C – 0.05%, Pb – 0.05% max, Zn – 1% max. (мас. %)) и порошок чистого алюминия марки Grenaille 350TL (фирма Métaux & Chimie). Порошки смешивались в пропорции для обеспечения стехиометрии интерметаллидной фазы Cu–Al 14%–Ni 4%. Распределение частиц по размерам и их параметры изучались на оптическом гранулометре ALPAGA 500NANO с использованием программного пакета обработки изображений CALLISTO (OCCHIO s.a.). Порошок CuNi10 имел средний размер ≈ 25 мкм, насыпную плотность 5.3 ± 0.01 г/см³, явную плотность 4.8 ± 0.06 г/см³, объемную удельную поверхность ~ 0.467 мкм⁻¹. Частицы порошков имели высокую сферичность, ровную поверхность и незначительный разброс по размерам, что обеспечивало их равномерное распределение при послойном нанесении в СЛС-методе.

Эксперименты по синтезу в системе Cu–Al–Ni проводились в лаборатории DIPI (ENISE, France) на установке СЛС/П – РМ-100 (Phenix Systems) и в лаборатории технологических лазеров СФ ФИАН (экспериментальный стенд для СЛС/П). В РМ-100 использовался твердотельный иттербиевый волоконный лазер YLR-50 (IPG Photonics), работающий в непрерывном режиме на длине волны $\lambda = 1.075$ мкм. Основные характеристики этой СЛС-установки РМ-100 были следующие: мощность до $P = 70$ Вт, диаметр пятна 70 мкм. Российский стенд (СФ ФИАН) оборудован лазером Квант-60 на YAG:Nd³⁺, работающим в непрерывном режиме, длина волны ЛИ $\lambda = 1.064$ мкм. Мощность лазера варьировалась в пределах $P = 17–26$ Вт, скорость сканирования ЛИ $v = 5–60$ мм/с, диаметр пятна ≈ 50 мкм. Обе установки оборудованы нагревательными элементами, что позволяет повышать температуру исходной порошковой смеси до 900°C (установка РМ-100) и до 300°C (СФ ФИАН). В обоих случаях процесс послойного лазерного синтеза осуществлялся на металлической платформе-основании, минимальное приращение слоев было порядка размера частиц порошка в композиции. Синтез проходил в среде защитного газа – аргона, как при комнатной температуре, так и при повышении температуры до 300°C. Дополнительный подогрев смеси позволяет обеспечить законченность фазовых превращений при синтезе интерметаллидов, а также снизить уровень термических напряжений при остывании образцов. Одно- и двухзонная методики сканирования [13] были использованы на РМ-100 с расстоянием между проходами $Sh \approx 80$ мм и скоростью сканирования ЛИ $v = 120, 140, 160$ мм/с. Для систематизации и унификации многочисленных параметров ЛИ на указанных выше установках для СЛС/П был использован обобщенный параметр, соответствующий, с физической точки зрения, удельному лазерному

энерговкладу $A = PD/(vdSh)$ [2]. Плоские 2D-монослои размерами ($10 \times 30 \times d$ мм), где d – толщина отдельного монослоя, см. рис. 1), синтезировались в среде газообразного аргона.

Для изучения микроструктуры поверхности спеченных изделий использовался сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) LEO 1450 (CARL ZEISS). Элементный состав анализировался с помощью энергодисперсионного рентгеновского микроанализатора (INCA ENERGY 300, OXFORD INSTRUMENTS). Рентгенограммы порошков и синтезированных фаз регистрировали на дифрактометре ДРОН-3М в CuK_{α} -излучении. Фазовый состав образцов определялся с помощью базы рентгеновских данных JCPDS (PCPDFWIN ver. 2.02 1999 г. выпуска) и компьютерной программы SearchMatch ver. 3.102.

Электрическое сопротивление ρ измерялось 4-точечным потенциометрическим методом (рис. 1) [10, 13] в диапазоне температур от -180 до $+200$ °C. Пределы температурного термоциклирования были несколько шире диапазона температур превращения для фазы CuAl 14% Ni 4%. Это связано с тем, что в пористых гетерогенных материалах интервалы прямого и обратного аустенит-мартенситных превращений могут существенно сдвигаться [13, 14]. Температуры измерялись хромель-копелевыми термопарами. Лазерная сварка и низкоомные припои были использованы для минимизации ошибок измерений.

Относительная точность измерения электросопротивления была оценена на уровне 10^{-4} при точности измерения температур ≈ 0.1 °C. Температурная зависимость электросопротивления оцифровывалась АЦП-ЦАП (LCard Co, Москва) и обрабатывалась программой в среде Labview.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Первоначально мы определяли условия СЛС/П для отдельных монослоев на металлической платформе и в объеме свободно насыпанного порошка. Внешний вид отдельного монослоя после СЛП, подготовленный для термоэлектрических измерений, показан на рис. 1 (см. вставку). Диапазон оптимальных режимов СЛС/П для отдельных монослоев можно оценить по рис. 2, где показана зависимость толщины спеченного слоя порошковой смеси от параметров ЛИ и условий дополнительного подогрева смеси. Как видно из графиков, при подогреве смеси до 300°C толщина отдельных монослоев увеличивается практически вдвое. С одной стороны, это полезно, т.к. возрастает производительность процесса послойного синтеза объемного изделия, а с другой – ухудшается прецизионность создаваемых изделий. На рис. 3 показан пример успешного послойного СЛП-3D-изделия – диска.

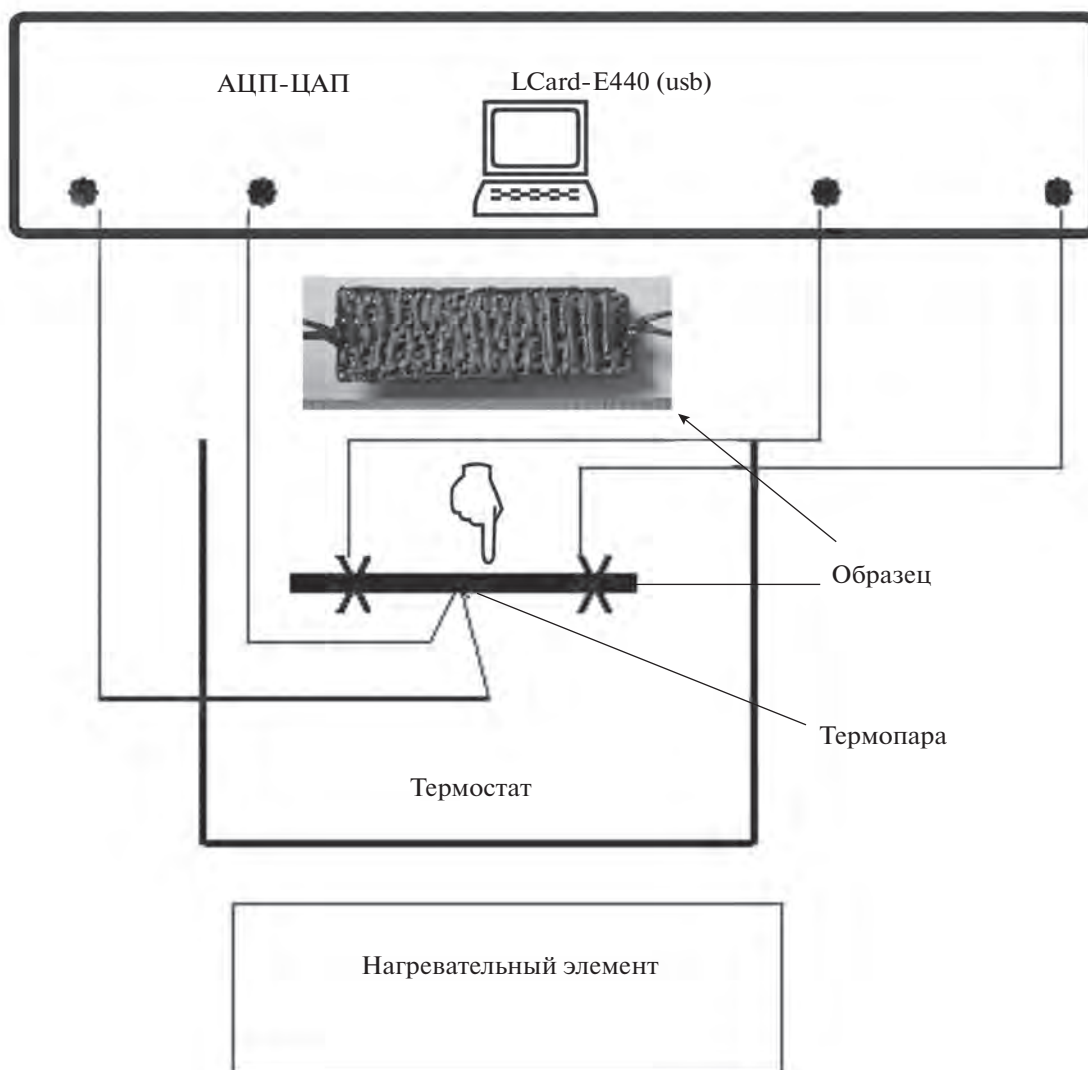


Рис. 1. Внешний вид 2D-монослоя с лазерной сваркой измерительных электродов и схема измерений удельного электрического сопротивления при различных температурах 4-точечным потенциометрическим методом.

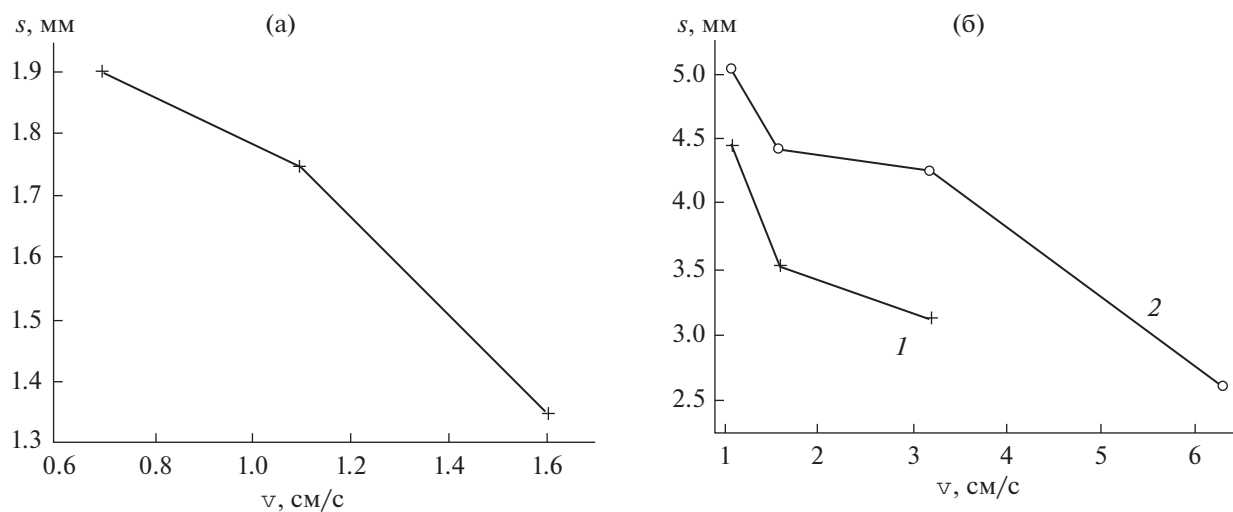


Рис. 2. Зависимости толщины спекаемого монослоя от скорости сканирования ЛИ: а – мощность ЛИ $P = 23.5$ Вт, СЛС/П при $t = 20^\circ\text{C}$; б – мощность ЛИ $P = 23.5$ (2), 17 Вт (1), СЛС/П при дополнительном подогреве $t = 300^\circ\text{C}$.

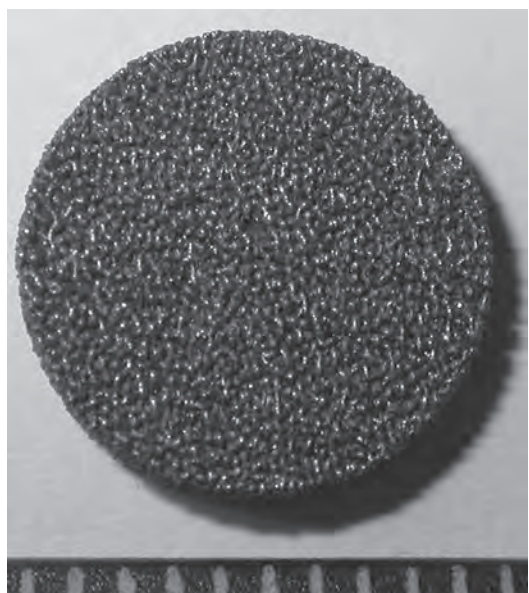


Рис. 3. Внешний вид синтезированного методом СЛС/П при $t = 300^\circ\text{C}$ образца – диск диаметром 10 мм при $P = 70$ Вт, $v = 140$ мм/с.

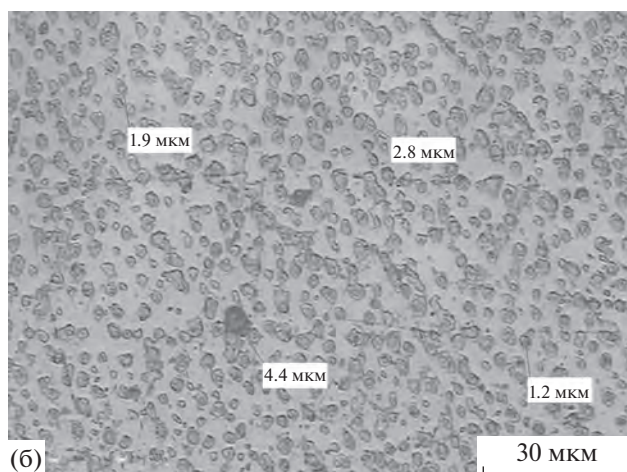
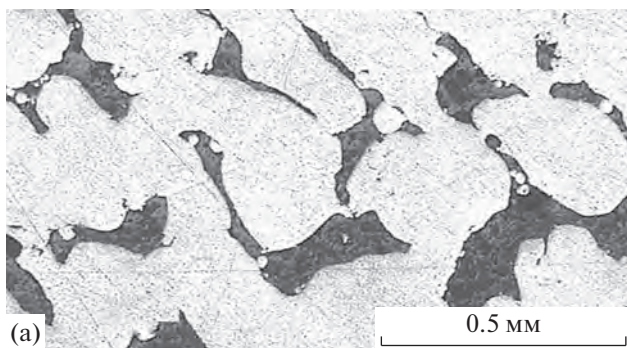


Рис. 4. Результаты оптической металлографии поверхности синтезированных структур после СЛС/П при $t = 20^\circ\text{C}$.

Результаты оптической металлографии показаны на рис. 4. Характерные размеры макроструктур составляют $\approx 200\text{--}300$ мкм в поперечнике (рис. 4а). Хорошо видны наклонные к плоскости рисунка проходы ЛИ шириной порядка диаметра пятна ЛИ – 70 мкм. Сама микроструктура (рис. 4б) представляет собой серого цвета матрицу с включениями упрочняющей фазы размером $\approx 1\text{--}5$ мкм. Для выявления элементного состава получаемых микроструктур и включений использовали СЭМ с энергодисперсионным рентгеновским микроанализом. Снимок СЭМ высокого разрешения представлен на рис. 5. Как видно, серая матрица представляет собой (см. таблицу) исходный порошок CuNi_{10} , однако значительно обедненный никелем и обогащенный алюминием (см. данные энергодисперсионного рентгеновского микроанализа с участков S1–S2 в таблице). Метка “All” обозначает всю область изображения (рис. 5), с которой собиралась информация об элементном составе. По нашему мнению, в результате совмещения процессов СЛС/П-СВС имел место синтез интерметаллидных фаз типа $\text{Cu}_x\text{Al}_y\text{Ni}_z$ сложной стехиометрии. Темные включения (рис. 5, область S1) могут быть результатом окисления алюминия с образованием оксидных фаз. Следует отметить высокое содержание кислорода и углерода после СЛС/П (см. таблицу), что, по-видимому, может быть связано с наличием остаточного воздуха между частицами исходной порошковой смеси. В любом случае, это предмет последующих исследований и рекомендация для вакуумирования порошковой смеси перед процессом СЛС/П.

На рис. 6 представлены дифрактограммы с поверхности образцов после контролируемого ЛИ совмещения процессов СЛС/П + СВС в системе $\text{Cu}\text{--}\text{Al}\text{--}\text{Ni}$. Режим СЛС/П был одним и тем же для обоих графиков. Как видно, дополнительный

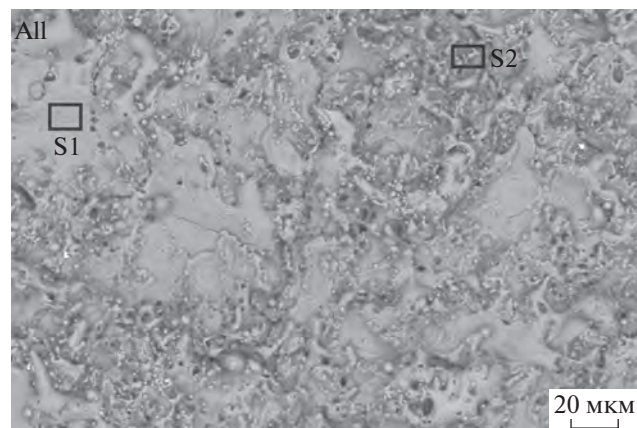


Рис. 5. СЭМ поверхности синтезированных структур после СЛС/П при $t = 20^\circ\text{C}$ с данными энергодисперсионного микроанализа с площади (All и S1-S2, см. таблицу).

подогрев порошковой смеси существенно изменяет систему рефлексов. При комнатной температуре имел место синтез двух основных фаз — $\text{Al}_7\text{Cu}_4\text{Ni}$ и $\text{Cu}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Al}_2\text{O}_4$. При повышении температуры в реакционной камере для послойного синтеза мы фиксируем ромбоэдрическую интерметаллидную фазу $\text{Al}_7\text{Cu}_4\text{Ni}$ (28-0016, PDF2) с пр. гр. $R\bar{3}m$. В частности, линии 1013 ясно видны и представляют собой дублет, что также наблюдалось в работе [8] после дополнительной термической обработки в системе $\text{Cu}-\text{Al}-\text{Ni}$.

Известно, что измерение УЭС позволяет получить детальную информацию о фазовых превращениях на уровне отдельных зерен и кристаллитов. В работах [10, 13] на примере интерметаллидной фазы NiTi было показано, что метод измерения температурной зависимости УЭС позволяет детально изучать влияние стехиометрии фаз, плотности (пористости) материала на характер протекания аустенит-мартенситных превращений и диапазон температур ЭПФ.

На рис. 7 представлены экспериментальные зависимости УЭС от температуры на стадии нагрева и охлаждения в температурном диапазоне от -180°C до $+200^\circ\text{C}$. Как известно [10, 13], пики кривой на стадии нагрева имеют место в области аустенитного (обозначены на рис. 7 “А”) превращения. При охлаждении подобные пики свидетельствуют об обратном мартенситном (обозначены на рис. 7 “М”) превращении из высокотемпературной интерметаллидной фазы $\text{Al}_7\text{Cu}_4\text{Ni}$ в низкотемпературную фазу. Именно наличие

Элементный анализ (мас. %) областей поверхности образца (микрофотография на рис. 5)

Область	C	O	Al	Ni	Cu
Al	22.07	38.47	10.26	2.04	27.16
S1	20.71	32.89	13.62	3.03	29.76
S2	20.42	43.50	13.06	1.69	21.33

$A \leftrightarrow M$ -превращений позволяет ожидать ЭПФ в образцах данного материала.

Пористость фазы $\text{Al}_7\text{Cu}_4\text{Ni}$ ведет к смещению реперных точек начала (индекс “s”) и конца (индекс “f”) соответствующих $A \leftrightarrow M$ -фазовых превращений. Кроме того, возможно уширение и/или сужение интервала температур начала и конца как аустенитного (A_s-A_f), так и мартенситного (M_s-M_f) превращений [13]. В работах [11–13] было показано аналогичное поведение указанных реперных точек в системах $\text{Ti}-\text{Ni}$, $\text{Ti}-\text{Ni}-\text{Cu}$ и CuAlBe методами дифференциальной сканирующей калориметрии. В нашем случае, как видно из рис. 7, интервал $A \leftrightarrow M$ -превращений также уширяется и смещается в область более низких температур за счет пористости фаз $\text{Cu}_x\text{Al}_y\text{Ni}_z$ в сравнении с их литым состоянием [8, 12]. Отклонение от стехиометрии фазы с ЭПФ и/или наличие дополнительных фаз (ср. рис. 7а и 7б) также влияет на диапазон температур $A \leftrightarrow M$ -превращений. В нашем случае интервал аустенитного превращения A_s-A_f лежит в области $50-80^\circ\text{C}$ и практически не смещается при переходе от

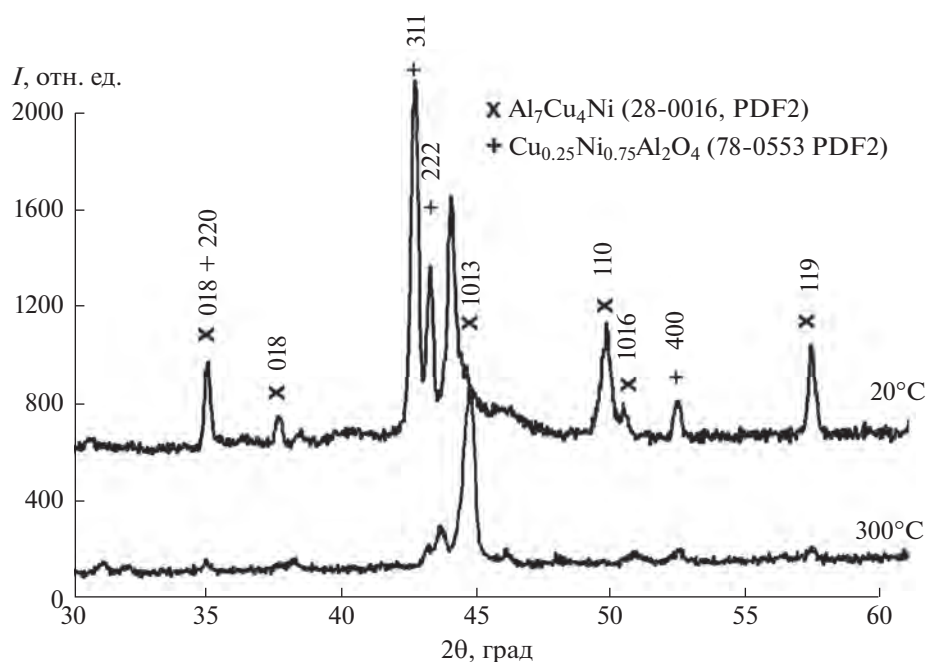


Рис. 6. Дифрактограммы с поверхности синтезированных структур после СЛС/П при $t = 20$ и 300°C .

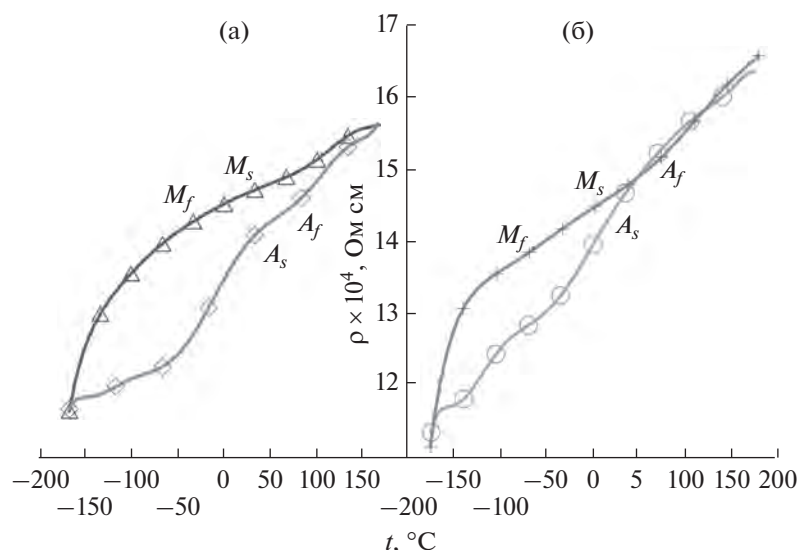


Рис. 7. Температурные зависимости удельного электросопротивления для образцов системы Cu–Al–Ni, полученных методом СЛС/П + СВС при 20 (а), 300°C (б).

СЛС/П + СВС при комнатной температуре к $t = 300^\circ\text{C}$. Однако интервал мартенситного превращения M_s - M_f , по-видимому, существенно уширяется и достигает диапазона $+25\dots-40^\circ\text{C}$ для образца, синтезированного при 300°C (рис. 7б). Подобное поведение реперных точек наблюдалось в системе Ni–Ti [13, 14], когда отклонение от стехиометрии интерметаллидной фазы NiTi за счет изменения содержания Ni на 0.1 ат. % приводило к смещению температуры превращения на 10°C , а наличие до 1.0 ат. % кислорода сдвигало интервал мартенситных превращений в область отрицательных температур и делало исходную фазу NiTi с ЭПФ более хрупкой. По-видимому, подобные эффекты могут иметь место и в данном случае.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые методом совмещения СЛС/П- и СВС-процессов определены оптимальные режимы синтеза и получены 3D-образцы интерметаллидной фазы $\text{Al}_7\text{Cu}_4\text{Ni}$ методом двухзонного СЛП с расстоянием между проходами 80 мкм при мощности ЛИ 70 Вт, диаметре пятна 70 мкм и скоростях сканирования ЛИ 100–140 мм/с. Было показано, что СЛП в газообразном аргоне при подогреве до температуры 300°C приводит к образованию гетерогенной ромбоэдрической интерметаллидной фазы $\text{Al}_7\text{Cu}_4\text{Ni}$. СЭМ с микроэлементным анализом свидетельствует о развитии окисления алюминия в процессе синтеза. Характер поведения УЭС от температуры в пористых образцах $\text{Cu}_x\text{Al}_y\text{Ni}_z$ после СЛП изучен в зависимости от параметров ЛИ и дополнительного подогрева исходной смеси.

Метод изучения температурной зависимости УЭС является хорошей альтернативой для традиционных подходов исследования ЭПФ в пористых образцах $\text{Cu}_x\text{Al}_y\text{Ni}_z$ и позволяет оценить температурный интервал проявления ЭПФ. Показано, что пористость синтезируемых интерметаллидных фаз $\text{Cu}_x\text{Al}_y\text{Ni}_z$ приводит к сдвигу интервала A_s - A_f аустенитного превращения по сравнению с литыми образцами, который составил $50\text{--}80^\circ\text{C}$. При этом интервал M_s - M_f мартенситных превращений оказался смещен в область отрицательных температур и составил $+25\dots-40^\circ\text{C}$.

Наличие ЭПФ в слоях интерметаллидов $\text{Cu}_x\text{Al}_y\text{Ni}_z$ и создание методом СЛП объемных изделий может служить основой для будущих приложений таких материалов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования проведены при поддержке РФФИ (грант 14-29-10193 офи-м).

Ю.Г. Морозов благодарит РФФИ (грант 13-03-12407 офи-м2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шишковский И.В., Макаренко А.Г., Петров А.Л. Исследование условий СВС интерметаллидов при селективном лазерном спекании порошковой композиции // ФГВ. 1999. Т. 35. № 2. С. 59–64.
2. Shishkovsky I.V., Kuznetsov M.V., Morozov Yu.G., Parkin I.P. Laser-Induced Combustion Synthesis of 3D Functional Materials: Computer-Aided Design // J. Mater. Chem. 2004. V. 14. P. 3444–3448.

3. *Oh H., Kirihara S., Miyamoto Y. et al.* Process Control of Reactive Rapid Prototyping for Nickel Aluminides // *Mater. Sci. Eng. A.* 2002. V. 334. P. 120–126.
4. *Qin L., Hu J., Cui C. et al.* Effect of Al Content on Reaction Laser Sintering of Ni–Al Powder // *J. Alloys Compd.* 2009. V. 473. P. 227–230.
5. *Камашев А.В., Панин А.С., Петров А.Л. и др.* Использование лазерного источника для синтеза интерметаллидов в системе Ni–Al // *ПЖТФ.* 2001. Т. 27. № 12. С. 28–33.
6. *Liu Y.H., Guo Z.X., Shen P. et al.* Study on Densification of Laser Ignited Reaction Sintering of Ni–Al–Cu Powder // *Sci. Sintering.* 2007. V. 39. P. 31–37.
7. *Yue T.M., Li T., Lin X.* Microstructure and Phase Evolution in Laser Cladding of Ni/Cu/Al Multilayer on Magnesium Substrates // *Metallurg. Mater. Trans. A.* 2010. V. 41. P. 212–223.
8. *Sampath V.* Studies on the Effect of Grain Refinement and Thermal Processing on Shape Memory Characteristics of Cu–Al–Ni Alloys // *Smart. Mater. Struct.* 2005. V. 14. P. S253–S260.
9. *Colic M., Rudolf R., Stamenkovic D. et al.* Relationship between Microstructure, Cytotoxicity and Corrosion Properties of a Cu–Al–Ni Shape Memory Alloy // *Acta Biomaterialia.* 2010. V. 6. P. 308–317.
10. *Шишковский И.В.* Эффект памяти формы в пористых объемных изделиях из никелида титана, синтезированных методом СЛС // *ПЖТФ.* 2005. Т. 31. № 5. С. 15–21.
11. *Lobel R., Thienhaus S., Savan A., Ludwig A.* Combinatorial Fabrication and High-Throughput Characterization of a Ti–Ni–Cu Shape Memory Thin Film Composition Spread // *Mater. Sci. Eng. A.* 2008. V. 481–482. P. 151–155.
12. *Gédouin P.A., Chirani S.A., Calloch S.* Phase Proportioning in CuAlBe Shape Memory Alloys during Thermomechanical Loadings Using Electric Resistance Variation // *Int. J. Plasticity.* 2010. V. 26. P. 258–272.
13. *Shishkovsky I., Sherbakoff V., Yadroitsev I., Smurov I.* Particularities of Electrical Resistivity and Phase Structure in the 3D Porous Nitinol after SLS/SLM // *Proc. Institution Mechanical Eng. Part C. J. Mechanical Eng. Sci.* 2012. V. 226. Iss. 12. P. 2982–2989.
14. *Шишковский И.В.* Моделирование термомеханических и электротермических гистерезисных явлений в пористом никелиде титана // *Журн. техн. физики.* 2014. Т. 84. № 2. С. 145–151.