

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ

федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

На правах рукописи

Подпись аспиранта

Фарбер Эдуард Михайлович

ФИО аспиранта

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ
СЕТЧАТЫХ КОНСТРУКЦИЙ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ МЕТОДОМ
СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО ПЛАВЛЕНИЯ, НА ФИЗИКО-
МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ
ФОРМЫ TiNi

наименование темы научно-квалификационной работы (заглавными буквами)

05.16.06 «Порошковая металлургия и композиционные материалы»

отрасль науки (шифр и наименование научной специальности)

22.06.01_05 «Порошковая металлургия и композиционные материалы»

наименование направленности (шифр и наименование направления)

Академическая степень **Исследователь. Преподаватель-исследователь**

НАУЧНЫЙ ДОКЛАД

Научный руководитель:

Д.т.н., Проф., директор ИММиТ,
Попович Анатолий Анатольевич

ученая степень, ученое звание, должность, ФИО полностью

Санкт-Петербург, 2022

Научный доклад выполнен в Институте машиностроения, материалов и транспорта федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

Научный руководитель: Д.т.н., Проф., директор ИММиТ,
Попович Анатолий Анатольевич
ученая степень, ученое звание, должность, ФИО полностью

Рецензент: К.т.н., доцент, Ганин Сергей Владимирович
ученая степень, ученое звание, должность, ФИО полностью

ВВЕДЕНИЕ

Современные технологии, в частности технологии аддитивного производства раскрывают возможности по решению задач и проблем, недоступных для классических технологий. Такие проблемы существуют как в промышленной сфере, так и в медицинской. Одной из проблем, наблюдаемой в настоящий момент в медицинской сфере, является повышенная жесткость имплантатов различного назначения, ведущая к возможным воспалениям, потери костной массы и отказу имплантатов. Так же, выделяется проблема отслоения имплантатов в процессе их использования, при наличии положительного коэффициент Пуассона на всем протяжении имплантата.

Возможным решением описанных проблемы видится использования биосовместимых металлов и сплавов с низкими значениями модуля упругости, близкими к таковым у костей человека. Таким материалом является сплав Нитинола (никелид титана), однако и его значение модуля упругости превышает аналогичные для костей человека.

Снижение модуля упругости нитинола можно достичь за счет использования не сплошного, а пористого, сетчатого изделия со сложной геометрией, изготавливаемого с помощью аддитивных технологий, а конкретно – методом SLM. Кроме того, использование различной топологии единичной ячейки сетчатой структуры может позволить регулировать и получать сетчатые структуры со специализированными программируемыми свойствами, к примеру – с отрицательным коэффициентом Пуассона, что позволит решить проблему отслоения имплантатов.

Целью данной работы является исследование влияния геометрической структуры сетчатых конструкций, изготовленных методом селективного лазерного плавления, на физико-механические свойства сплава с эффектом памяти формы TiNi.

В соответствие с целью работы, были определены следующие задачи:

1. Разработка модели единичной ячейки сетчатой структуры с низким значением модуля упругости и отрицательным коэффициентом Пуассона;
2. Численное моделирование эксперимента на сжатие сетчатой структуры, построенной на основе разработанной единичной ячейки;
3. Изготовление образцов сетчатых структур на основе разработанной единичной ячейки из порошка сплава TiNi методом SLM;
4. Испытание полученных сетчатых структур – определение их механических свойств и возможности реализации функциональных свойств, в частности – эффекта суперэластичности (сверхупругости).

Научная новизна работы заключается в получении сетчатой структуры из сплава TiNi со значением модуля упругости $E = 0,818$ Гпа, находящимся в интервале значений модуля упругости трабекулярной кости человека, и отрицательным значением коэффициента Пуассона, $\nu = - 0,00323$.

Полученные результаты работы в перспективе станут основой для разработки методики получения сетчатых структур из сплавов TiNi с программируемыми свойствами методом SLM.

Обзор проблематики

Нитинол, бинарный сплав титана с никелем, является одним из наиболее известных интеллектуальных материалов. Данный сплав является термочувствительным, и способен реализовывать обратимые бездиффузионные термоупругие фазовые превращения между двумя фазами – высокотемпературной аустенитной и низкотемпературной мартенситной. Явление термоупругого превращения позволяет сплаву реализовывать эффект памяти формы и эффект сверхупругости[1,2]. Данный сплав был запатентован в 1965 году, а первое его промышленное использование началось в 1969 году – в качестве соединительных муфт для термомеханического соединения трубопроводов гидравлических систем истребителя F-14[3,4].

Дальнейшее развитие науки и техники расширило сферы применения нитинола в автомобильной, авиакосмической и других отраслях промышленности в качестве термосисполнительных и иных устройств различного назначения [3,5–8]. Нитинол так же нашел свое применение и в медицине, в различных ее направлениях, благодаря отличной биосовместимости из-за наличия на поверхности оксидных слоев, состоящих в основном из диоксида титана [9–13]. Сплав активно используется в ортопедии, стоматологии, кардиологии и других направлениях в качестве медицинских стягивающих скоб и имплантатов для лечения различных заболеваний костной системы, брекетов, стентов, искусственных клапанов сердца, кардиостимуляторов и других изделий медицинской направленности [3,14–16].

Развитие аддитивных технологий позволяет расширить сферы использования Нитинола, позволяя изготавливать изделия со сложной многопрофильной геометрией, которые невозможно получить классическими методами обработки. Такой подход поможет решить ряд современных проблем, в том числе и в медицинской сфере. Кроме того, отмечено, что использование аддитивных технологий не оказывает негативного влияния на уровень биосовместимости сплава. Использование аддитивных технологий с лазерным

сканированием (например SLM) повышает уровень биосовместимости получаемых структур, за счет более толстой оксидной пленки на поверхности [17,18].

Одной из современных проблем является высокая жесткость материалов костных имплантатов, превышающая жесткость человеческой кости. Модуль упругости кортикальной кости человека составляет 12-18 ГПа, губчатой (трабекулярной) кости – 0,1 – 5 ГПа[19–23]. При этом модуль упругости титана и его сплавов, из которых изготавливают большую часть имплантатов, в разы выше: 102-104 ГПа для чистого титана, 110-114 ГПа для сплава Ti-6Al-4V и от 50 до 100 для других сплавов титана[19,24,25]. Высокая жесткость ведет к тому, что имплантат несет на себе значительную нагрузку тела, снижая нагрузку на окружающую его кость, что приводит к резорбции кости на границе взаимодействия кость-имплантат, попаданию частиц износа с последующим воспалением, постепенному расшатыванию и отслоению имплантата. В литературе данное явление известно под термином «stress shielding effect» [21,26,27].

Решением данной проблемы является снижение жесткости материала имплантатов, до уровня, сопоставимого с уровнем жесткости кости человека. Нитинол является достаточно перспективным материалом для данной области. Модуль упругости Нитинола в мартенсите составляет 30-40 ГПа, в аустените – 75-83 ГПа[3,14], что явно превышает таковой показатели для кортикальной и трабекулярной кости человека. Для снижения значения модуля упругости нитинола можно с помощью метода SLM изготавливать сетчатые структуры с определенным уровнем пористости. В работе [21] данная идея была подтверждена с помощью компьютерного моделирования. Позднее данный подход реализован в нескольких работах, где изготавливались сетчатые структуры из сплава TiNi с различной пористостью, с топологиями единичных ячеек на основе стоек, преимущественно топологии типа SC, BCC, BCC-Z, представленные на рисунке 1. В работах были достигнуты достаточно низкие значения модуля упругости, в пределах 9,9 – 20,5 ГПа [23,27–30]. Отмечалось существование зависимости

между топологией единичной ячейки сетчатой структуры и проявляемыми свойствами сплава[31]. А в работе [23] указывалось, что численное компьютерное моделирование может быть использовано для прогнозирования поведения сетчатых образцов сплава TiNi с различными уровнями пористости и различной геометрии.

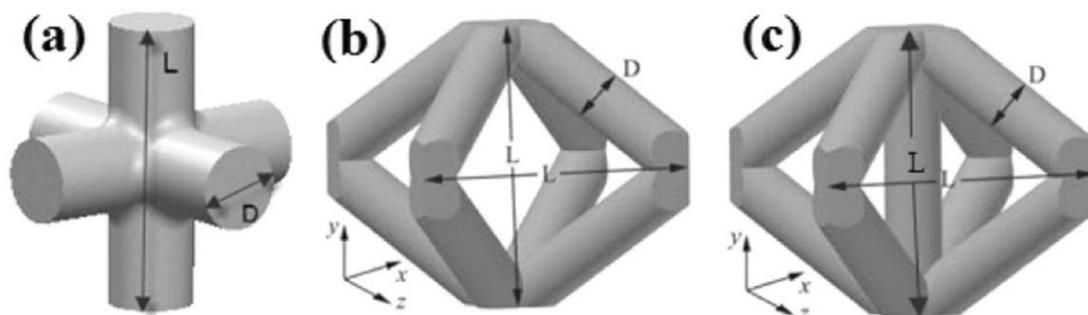


Рисунок 1 – топологии единичных ячеек: а – SC, б – BCC, в – BCC-Z [27]

Кроме того, сплавы системы TiNi имеют перспективы в использовании в качестве костезамещающих скаффолдов. Такие структуры должны соответствовать механическим свойствам губчатой кости человека – прочность на сжатие 2 – 12 МПа, модуль упругости 0,1 – 5 ГПа[32].

Помимо проблемы жесткости имплантатов, существует проблема отслоения имплантатов ввиду постоянного положительного коэффициента Пуассона на всем протяжении имплантата. При постоянном положительном коэффициенте Пуассона имплантата при использовании в условиях циклической нагрузки сжатия-растяжения одна из сторон имплантата будет прижиматься к кости на границе раздела, а другая, наоборот, отводиться. Сторона, отводящаяся от кости, более подвержена повреждению поверхности. Кроме того, отведение имплантата позволяет частицам износа проникать в пространство между имплантатом и костью, заставляя иммунную систему пациента реагировать на инородное тело, что приводит к воспалительной потере костной массы[26,33].

Решением данной проблемы является использование комплексных имплантатов, где сторона, отводящаяся от кости будет иметь отрицательный коэффициент Пуассона. За счет этого сторона при циклическом использовании будет оказывать дополнительное давление на границе кость – имплантат,

механически стимулируя рост кости и блокировать возможность отслоения и воспаления костной ткани[33]. На рисунке 2 показан пример взаимодействия с костью – классического имплантата (слева) и сетчатого имплантата с двойной структурой, одна из сторон которого – с отрицательным коэффициентом Пуассона (справа) [26].

Исходя из вышеописанных проблем, можно четко определить текущую задачу – разработать и изготовить сетчатые структуры с низкими характеристиками по модулю упругости и с отрицательным коэффициентом Пуассона. Решение данной проблемы необходимо рассматривать комплексно, с использованием возможностей моделирования для изначального программирования свойств сетчатой структуры, изготавливаемой методом SLM из SMA. Соответственно, необходимо разработать полноценную методологию получения структур из сплавов системы TiNi, позволяющую получать изделия различного назначения с различными свойствами.



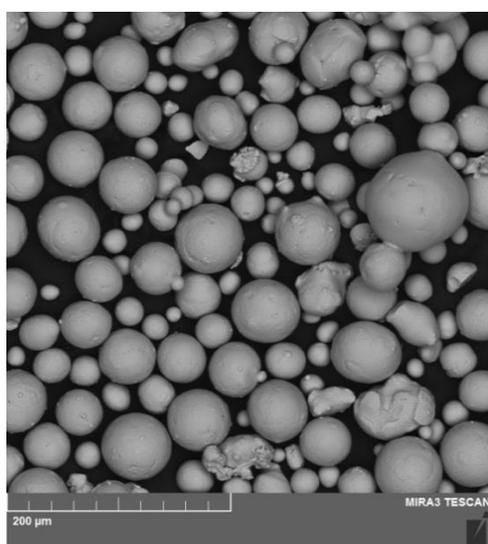
Рисунок 2 – пример взаимодействия с костью – классического имплантата и сетчатого имплантата с двойной структурой с отрицательным коэффициентом Пуассона [26]

В данной работе представлен комплексный подход к решению описанной проблемы, состоящий из использования нескольких последовательных этапов: моделирование сетчатой структуры для программирования ее характеристик; изготовление сетчатой структуры методом SLM из порошка сплава TiNi; исследование полученных сетчатых структур. Исследование включает в себя

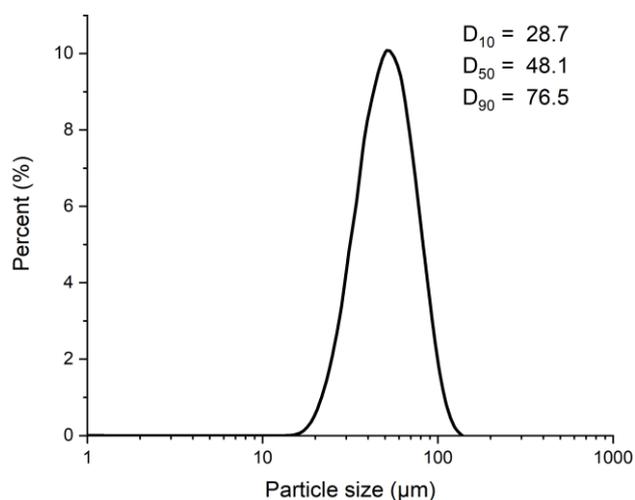
определение механических характеристик и возможностей реализации явления суперэластичности, полезного при перспективном использовании получаемых структур в имплантатах, подвергаемых циклическим нагрузкам. Кроме того, исследование реализует проверку соответствия моделируемых параметров сетчатых структур реальным параметрам и общую возможность получения методом SLM сетчатых структур с отрицательным коэффициентом Пуассона из сплава TiNi. Таким образом, основной идеей данной работы является экспериментальное подтверждение разработанной методики получения сетчатых структур из сплава TiNi с программируемыми свойствами – низким значением модуля упругости и отрицательным значением коэффициента Пуассона.

Материалы и методы

Для изготовления образцов использовался сферический порошок сплава TiNi химического состава $Ti_{49}Ni_{51}$ (ат. %) производителя CNPC Powder, Китай, полученный путем газовой атомизации. СЭМ-изображение порошка и гранулометрический состав представлены на рисунке 3.



а)



б)

Рисунок 3 – Характеристики исходного порошка: а – СЭМ-изображение, б – Гранулометрический состав

Для первоначального анализа возможности получения сетчатых структур с отрицательным коэффициентом Пуассона из сплава TiNi было проведено

моделирование данных структур с определением механических свойств. Построение единичной ячейки сетчатой структуры с отрицательным коэффициентом Пуассона произведено в программном продукте ANSYS 2019 R2 SpaceClaim. Данной топологии единичной ячейки было присвоено наименование Type 5. Размерность единичной ячейки – 2x2x2 мм, пористость варьировалась – 80%, 70%, 60% и 50%. На основании полученных единичных ячеек соответствующей пористости генерировались сетчатые структуры, состоящие из 5 ячеек по трем осям – 5x5x5 ячеек, общим размером 10x10x10 мм. Изображение единичной ячейки с отрицательным коэффициентом Пуассона Type 5 с пористостью 80% и непосредственно сетчатой структуры представлены на рисунке 3 (а) и (б) соответственно.

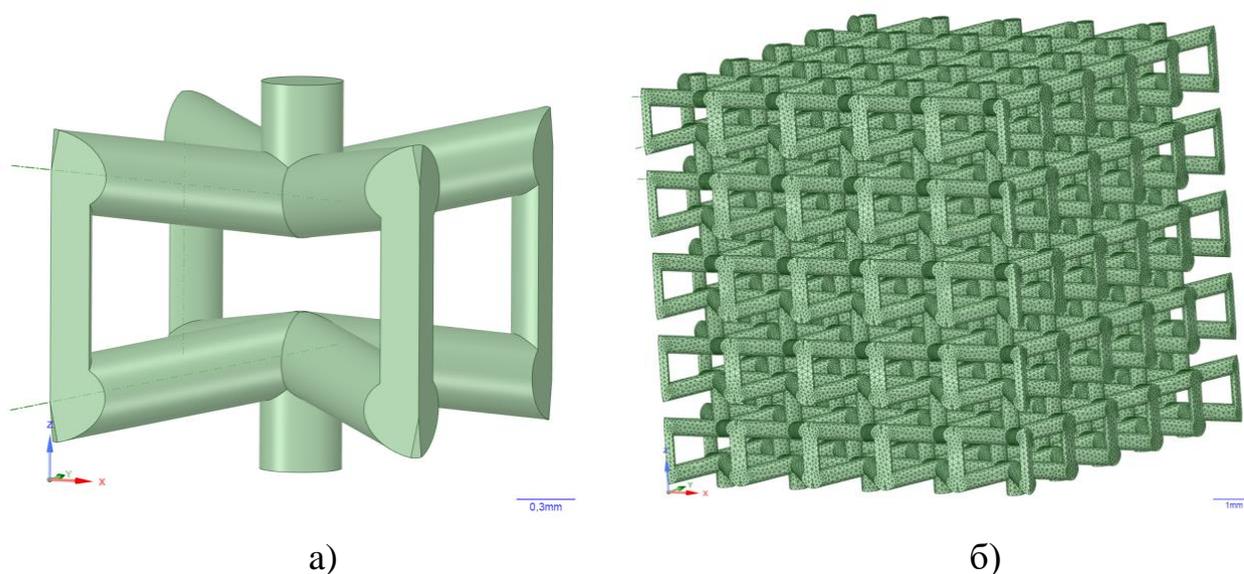


Рисунок 4 – Сетчатые структуры: а – Единичная ячейка Type 5 с отрицательным коэффициентом Пуассона с пористостью 80%; б – Сетчатая структура на основе единичной ячейки Type 5 с пористостью 80%

С помощью численного моделирования эксперимента на сжатие определялись механические характеристики смоделированной сетчатой структуры – модуль упругости (E), модуль Сдвига (G) и коэффициент Пуассона. Исходные данные для моделирования: модуль Юнга аустенита – 77 ГПа, модуль Юнга мартенсита – 30 ГПа, коэффициент Пуассона – 0,33, модуль сдвига – 29 ГПа, плотность – 6500 кг/м³. Граничные условия моделирования схематически представлены на рисунке 5.

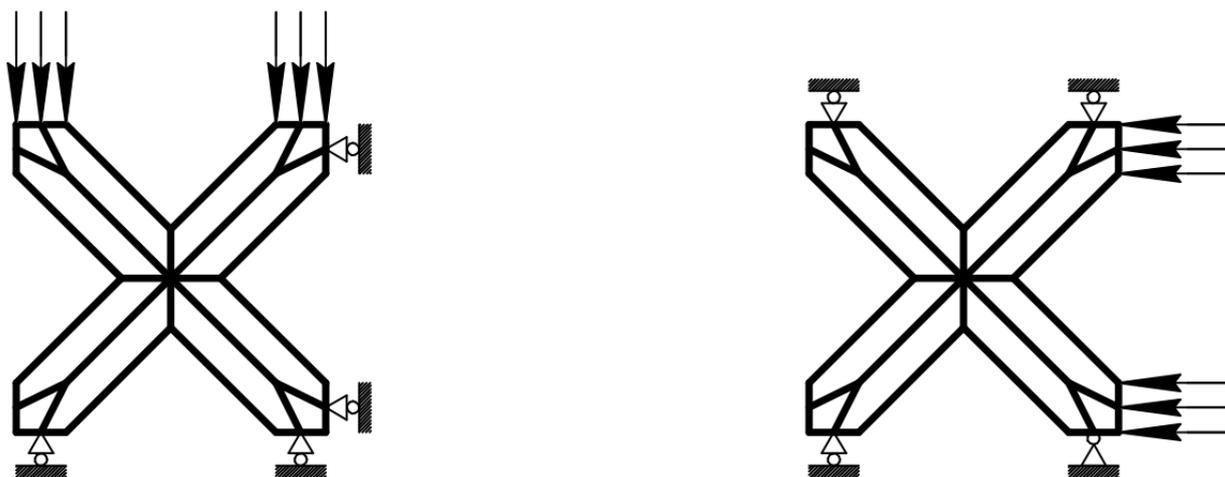


Рисунок 5 – схематическое представление граничных условий численного моделирования эксперимента на сжатие

Для изготовления и возможности проведения механических и иных типов испытаний, сетчатые структуры обрабатывались в программном продукте Materialise Magics. Сетчатой структуре сверху и снизу добавлялись основания двух типов – размером 10x10x6 мм и 10x10x3 мм. Суммарно для изготовления были подготовлены модели 6 сетчатых структур (трех с основаниями 10x10x6 мм и трех с основаниями 10x10x3 мм).

Изготовление проведено методом SLM с помощью установки SLM280HL (SLM Solutions GmbH, Germany). Установка оснащена иттербиевым волоконным лазером с максимальной мощностью 400 Вт, длиной волны 1070 нм, минимальным диаметром лазерного луча 80 мкм и максимальной скоростью сканирования 15 м/с. Изготовление проводилось в инертной газовой атмосфере (аргон). Параметры процесса изготовления следующие: мощность лазера – 200 Вт, скорость сканирования – 925 мм/с, расстояние между проходами лазера – 0,08 мм, толщина слоя – 0,03 мм.

Определение пористости полученных сетчатых структур проводилось расчетным методом по формуле 1 [34]:

$$P = (1 - \rho^*/\rho_s), \quad (1)$$

где, ρ^* - плотность сетчатой структуры, ρ_s – плотность материала, из которого изготовлена сетчатая структура.

Визуальный анализ исходного порошка и получаемых образцов проводился с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) TESCAN Mira 3 LMU (TESCAN, Брно, Чехия), в режимах с вторичными электронами (SE) и обратно рассеянными электронами (BSE). Фазовый состав исходного порошка и полученных образцов определяли с помощью рентгеновского дифрактометра Bruker D8 Advance (Bruker, Бремен, Германия). Определение температур превращений проводилось с помощью высокотемпературного дифференциального сканирующего калориметра DSC 404 F3 Pegasus, производства NETZSCH-Gerätebau GmbH, Германия. Скорость нагрева составляла 5 К/мин, атмосфера – аргон.

Исследование механических свойств образцов на сжатие, а так же циклирование на сжатие, проводилось с помощью одноосной испытательной машины напольного исполнения Zwick/Roell Z100 при комнатной температуре. Направление сжатия перпендикулярно направлению выращивания образцов (ВД). Нагрузка при циклировании варьировалась с 9 до 20 МПа. Пример определения восстановленной и невосстановленной деформации в процессе циклирования при наличии эффекта суперэластичности показан на рисунке 6.

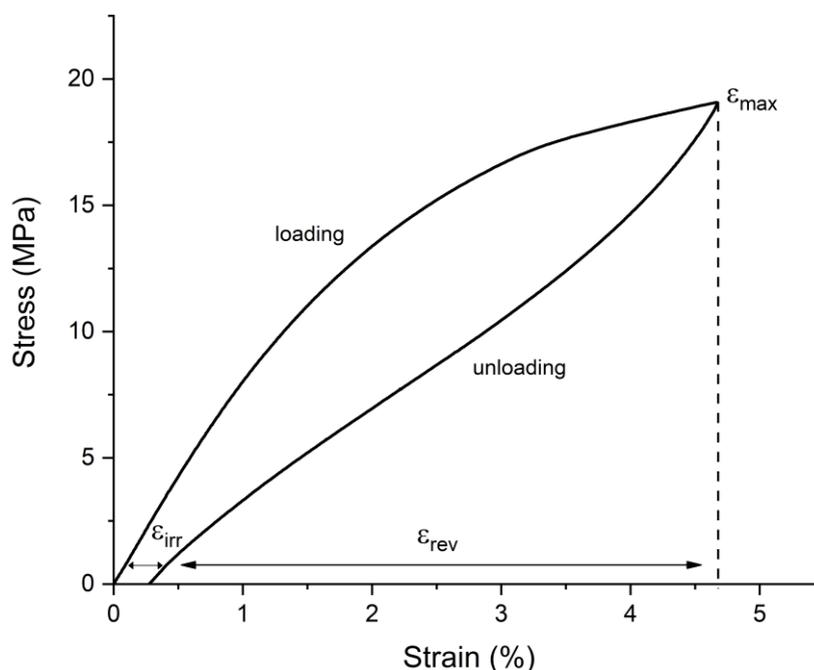


Рисунок 6 – Определение максимальной, восстановленной и невосстановленной (остаточной) деформации при проявлении эффекта суперэластичности

Определение продольной и поперечной деформации образцов при сжатии для расчета коэффициента Пуассона проводилось с помощью испытательной машины Gleeble 3800 (Dynamic Systems Inc., USA) с использованием тензометрического и LVDT датчиков. Расчет коэффициента Пуассона по полученным данным проводился по формуле 2 [35]:

$$\nu = - \varepsilon_t / \varepsilon \quad (2)$$

где ε – относительная продольная (осевая) деформация образца, рассчитываемая как $\delta l/l$ (l – исходная длина образца), ε_t – относительная поперечная (боковая) деформация образца, рассчитываемая как $\delta b/b$ (b – ширина образца)[36].

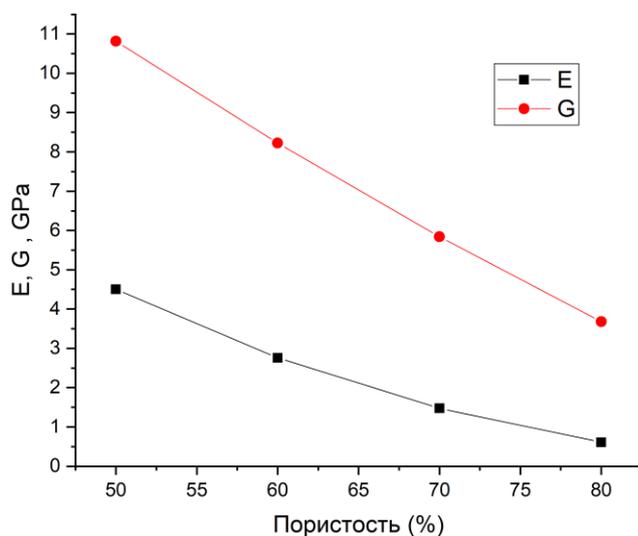
Основная часть

Результаты моделирования эксперимента на сжатие сетчатых структур с различной пористостью представлены в таблице 1, где T – толщина стоек структуры.

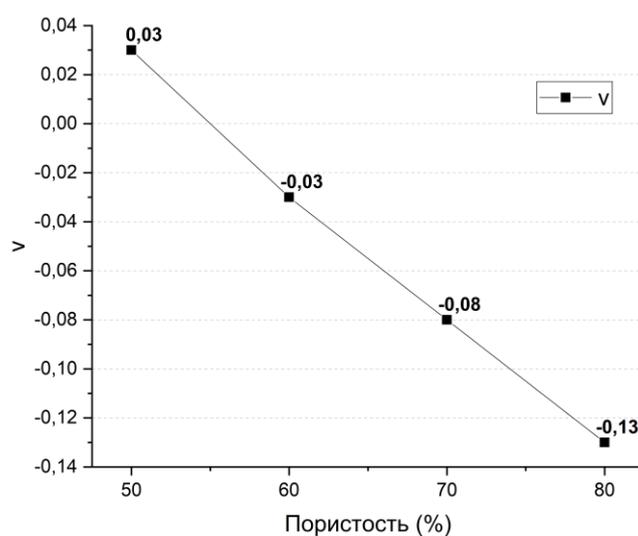
Таблица 1 – Результаты моделирования эксперимента на сжатие

Показатель	Пористость сетчатой структуры			
	80%	70%	60%	50%
E, ГПа	0,61	1,48	2,76	4,50
G, ГПа	3,68	5,85	8,22	10,82
ν	-0,13	-0,08	-0,03	0,03
T, мкм	420	530	630	720

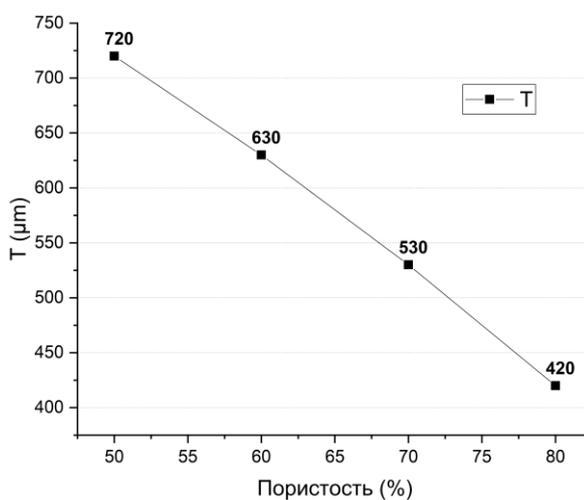
Для более показательного отображения полученных результатов, были построены графики зависимости показателей модуля упругости, модуля сдвига, коэффициента Пуассона и толщины стоек от пористости сетчатой структуры, представленные на рисунке 4.



а)



б)



в)

Рисунок 7 – Графики зависимости: а – модуля упругости и модуля сдвига от пористости сетчатой структуры; б – коэффициента Пуассона от пористости сетчатой структуры; в – толщины стоек от пористости сетчатой структуры

Из таблицы 1 и рисунка 4 видно, что механические характеристики сетчатых структур снижаются, с увеличением пористости структуры. Модуль упругости сетчатых структур находится в пределах модуля упругости трабекулярной кости человека (0,1 – 5 ГПа). Отрицательные значения коэффициента Пуассона получены только у структур с пористостью 80%, 70% и 60%. Снижение пористости ведет к переходу коэффициента Пуассона из отрицательных значений к положительным. Аналогично механическим характеристикам, с увеличением пористости структуры уменьшается толщина ее стоек, с 720 мкм для 80% пористости до 420 мкм для 50%.

Проведенное моделирование показало теоретическую возможность получения сетчатых структур из сплава TiNi с отрицательным коэффициентом Пуассона и низкими значениями модуля упругости, соответствующими промежутку значений для трабекулярной кости человека. Исходя из этого, было принято решение об изготовлении сетчатых структур из порошка сплава TiNi методом SLM.

На основании полученных результатов моделирования и в целях практической проверки возможности получения сетчатых структур с отрицательным коэффициентом Пуассона, было принято решение об изготовлении образцов с сетчатой структурой на основе единичной ячейки Тип 5 с пористостью 80%. Выращивание образцов производилось в горизонтальном положении. Расположение образца и направление выращивания (BD) показано на рисунке 8 а. Полученный образец сетчатой структуры в вертикальном положении показан на рисунке 8 б.

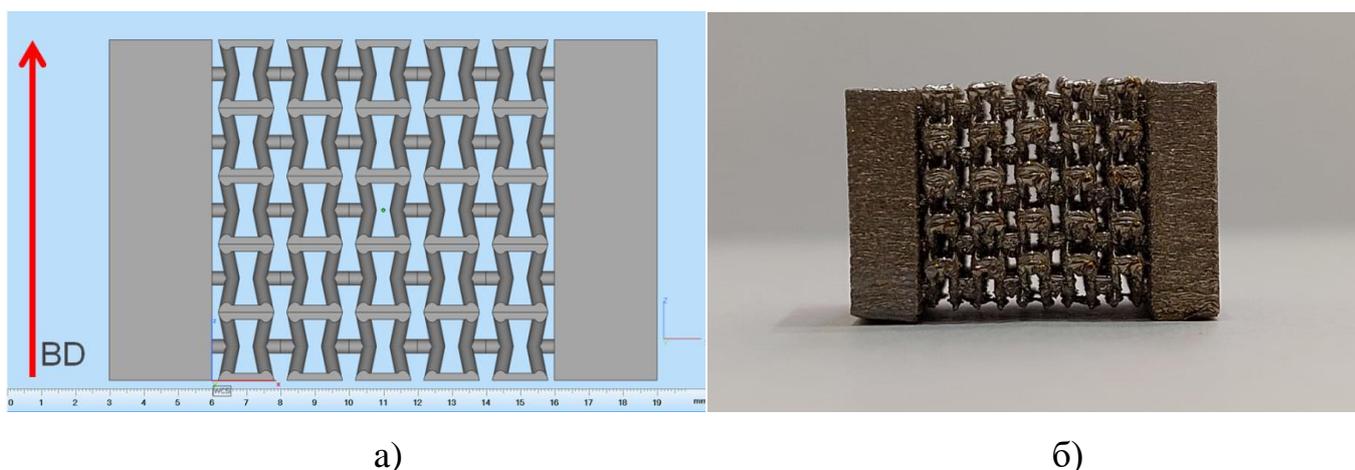
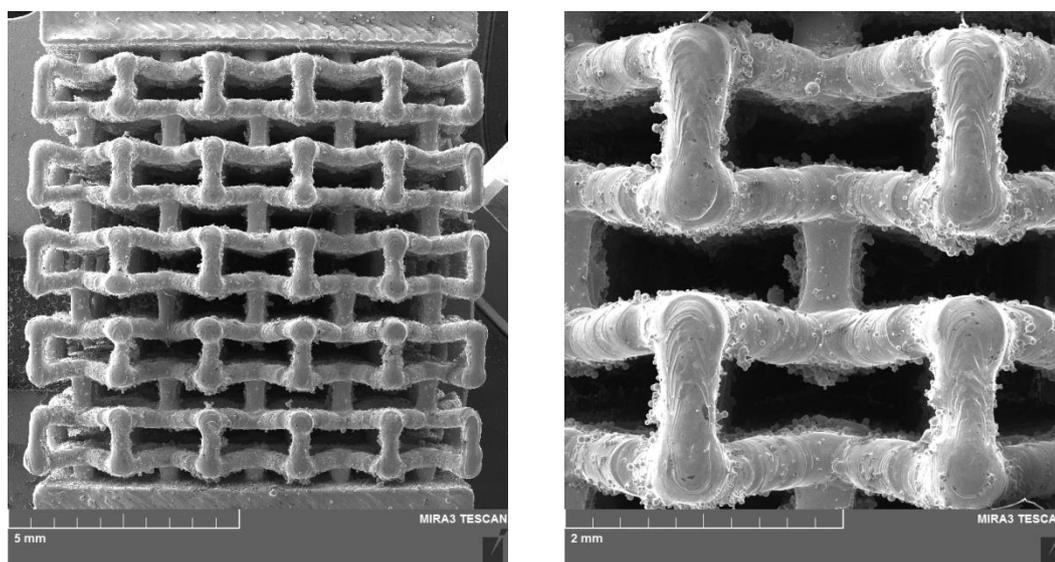


Рисунок 8 – Сетчатые структуры: а – расположение сетчатой структуры на основе единичной ячейки Type5 с основаниями, в процессе изготовления методом SLM, с указанием направления выращивания; б – Полученная сетчатая структура на основе единичной ячейки Type 5

На рисунке 9 представлены СЭМ-изображения образцов сетчатых структур на основе единичной ячейки Type 5. Хорошо видно наличие множества сателлитов порошка, прилипших к стойкам структуры. Это может далее сказаться на пористости сетчатой структуры. Линейные размеры образцов (сетчатой структуры без оснований) составили 10,3x10,5x10 мм. Толщина стоек сетчатой

структуры в среднем составила 418,8 мкм, что достаточно близко к значению толщины стоек, полученному ранее путем моделирования.

Пористость полученных сетчатых структуры составила 69,8 %, что на 11% ниже, чем закладывалось при моделировании. Это может быть в первую очередь связано с налипшими на стойки структуры сателлитами порошка, а так же с некоторыми утолщениями стоек в боковой проекции структуры. Отклонения по пористости сетчатых структур, так же, возможно, являются особенностью метода изготовления и самой используемой установки SLM.



а)

б)

Рисунок 9 – СЭМ – изображения полученной сетчатой структуры на основе единичной ячейки Туре5: а – общий вид; б – вид двух ячеек с большим приближением

Полученные структуры были далее подвергнуты исследованиям фазового состава, механических и функциональных свойств. На рисунке 10 представлены рентгеновские дифрактограммы исходного порошка и полученного образца с сетчатой структурой.

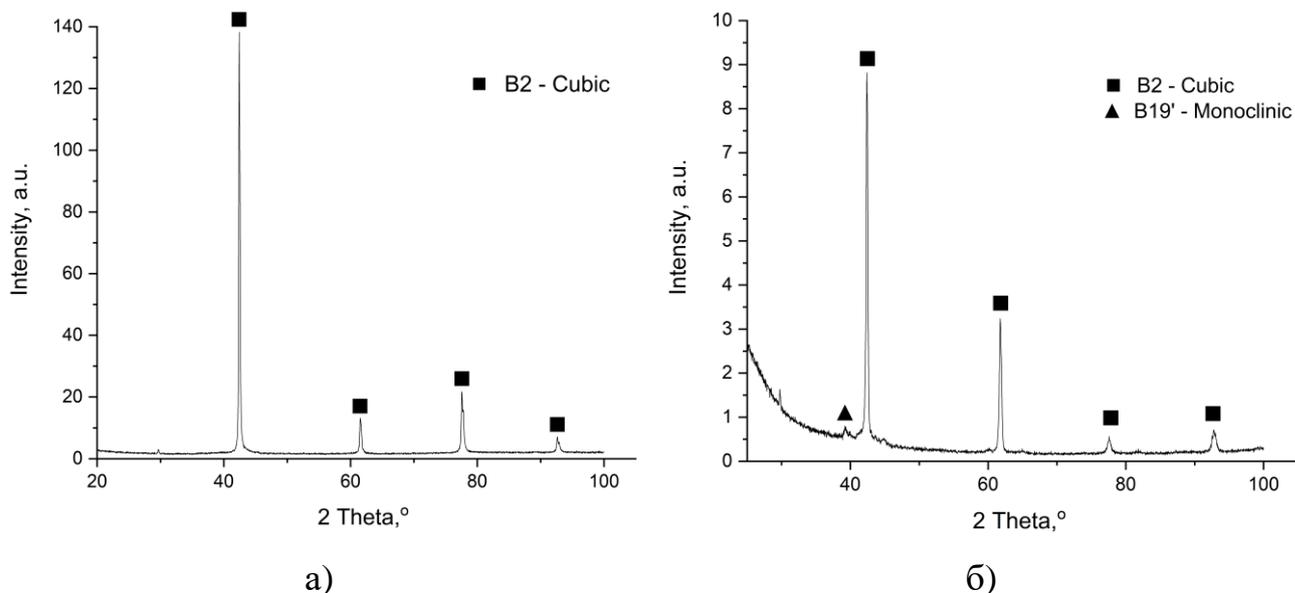


Рисунок 10 – Рентгеновские дифрактограммы; а – исходного порошка сплава TiNi; б – образца с сетчатой структурой, полученного методом SLM

Как видно из рисунка 10, в исходном порошке наблюдается только высокотемпературная B2 фаза – аустенит, с кубической структурой. В полученном образце с сетчатой структурой так же по большей части содержится высокотемпературная B2 фаза – аустенит, с кубической структурой. В то же время отмечено небольшое содержание низкотемпературной мартенитной фазы B19', которая ранее отсутствовала в составе исходного порошка. Вторичные фазы не были обнаружены.

Наличие мартенитной фазы в составе говорит о возможном повышении температур трансформации ввиду испарения никеля в процессе печати, что могло привести к неполному превращению при комнатной температуре. Феномен испарения никеля в процессе SLM уже ранее отмечался в работах [37–41].

На рисунке 11 представлены кривые ДСК при нагревании для исходного порошка и полученной сетчатой структуры.

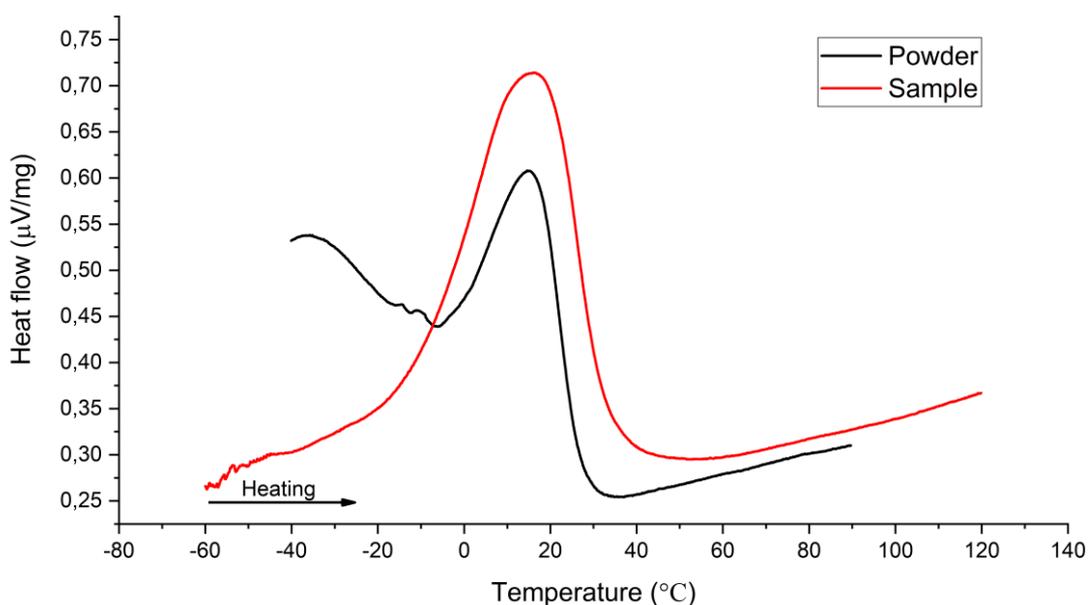


Рисунок 11 – Кривые ДСК для исходного порошка и полученного методом SLM образца с сетчатой структурой

Значения температур трансформаций для исходного порошка и полученного образца с сетчатой структурой представлены в таблице 2.

Из таблицы 2 видно, что температуры пика и окончания перехода в высокотемпературную фазу (A_p и A_f) образца явно выше, чем у исходного порошка. Этим в частности можно объяснить наличие мартенситной фазы на фазовой диаграмме образца – образец не находится полностью в высокотемпературной аустенитной фазе при комнатной температуре. Как уже было отмечено ранее, скорее всего такие изменения связаны с частичным испарением никеля в процессе печати образца. В то же время, можно отметить некоторое снижение температуры A_s образца в сравнении с исходным порошком.

Таблица 2 – температуры трансформаций порошка и полученного образца

	$A_s, ^\circ\text{C}$	$A_p, ^\circ\text{C}$	$A_f, ^\circ\text{C}$
Порошок	-3	15	29
Образец	-10	16	34

Повышенное испарение никеля в процессе SLM происходит ввиду разницы между температурами кипения никеля и титана: у никеля температура кипения составляет $2913\text{ }^\circ\text{C}$, в то время как у титана – $3287\text{ }^\circ\text{C}$. При этом известно, что

изменение содержания никеля в сплаве TiNi серьезным образом влияет на значения температур трансформаций сплава. Увеличение содержания никеля на 0,1 ат.% ведет к снижению температур трансформаций на 10 К. Снижение же содержания никеля, наоборот, ведет к росту температур трансформаций [42–44]. Соответственно, снижение содержания никеля в сплаве после изготовления сетчатой структуры методом SLM привело к повышению температур A_p и A_f .

Далее рассмотрим результаты исследования механических свойств полученных сетчатых структур. На рисунке 12 представлены графики напряжения – деформация, полученные в ходе механических испытаний трех образцов сетчатых структур на сжатие. Результаты испытаний – условный предел текучести, предел прочности на сжатие, модуль Юнга и предельная деформация, а так же среднее значение каждого показателя и стандартное отклонение представлены в таблице 3.

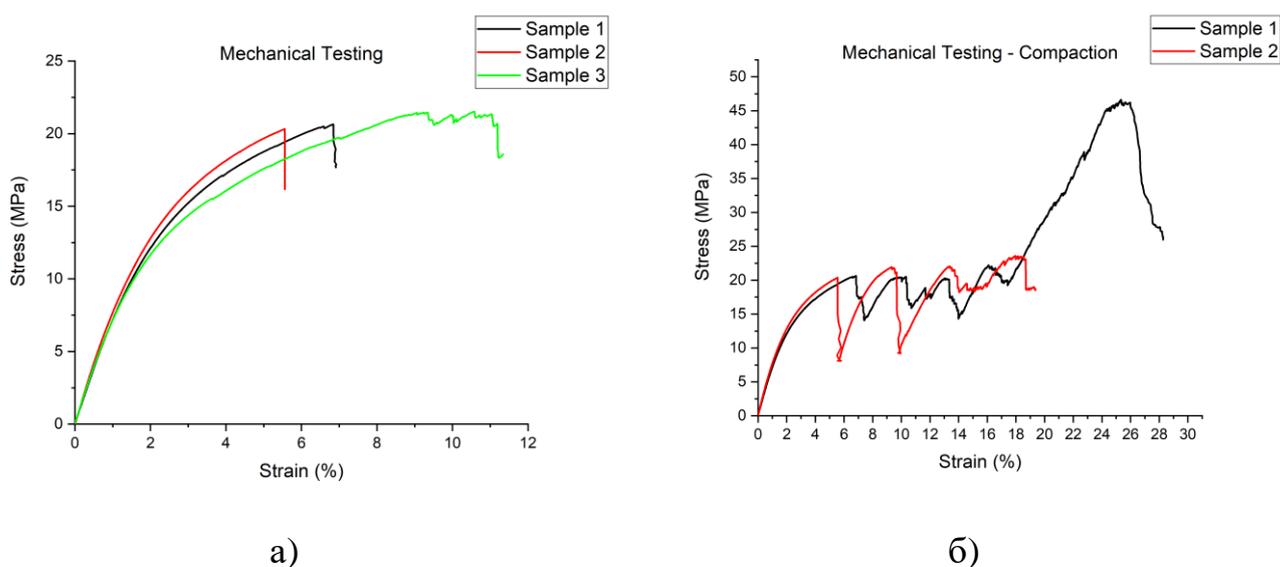


Рисунок 12 – Результаты механических испытаний на сжатие: а – графики напряжение-деформация 3 образцов до первичного разрушения; б – графики напряжение – деформация двух образцов в процессе компактирования

Таблица 3. Механические свойства образцов сетчатых структур

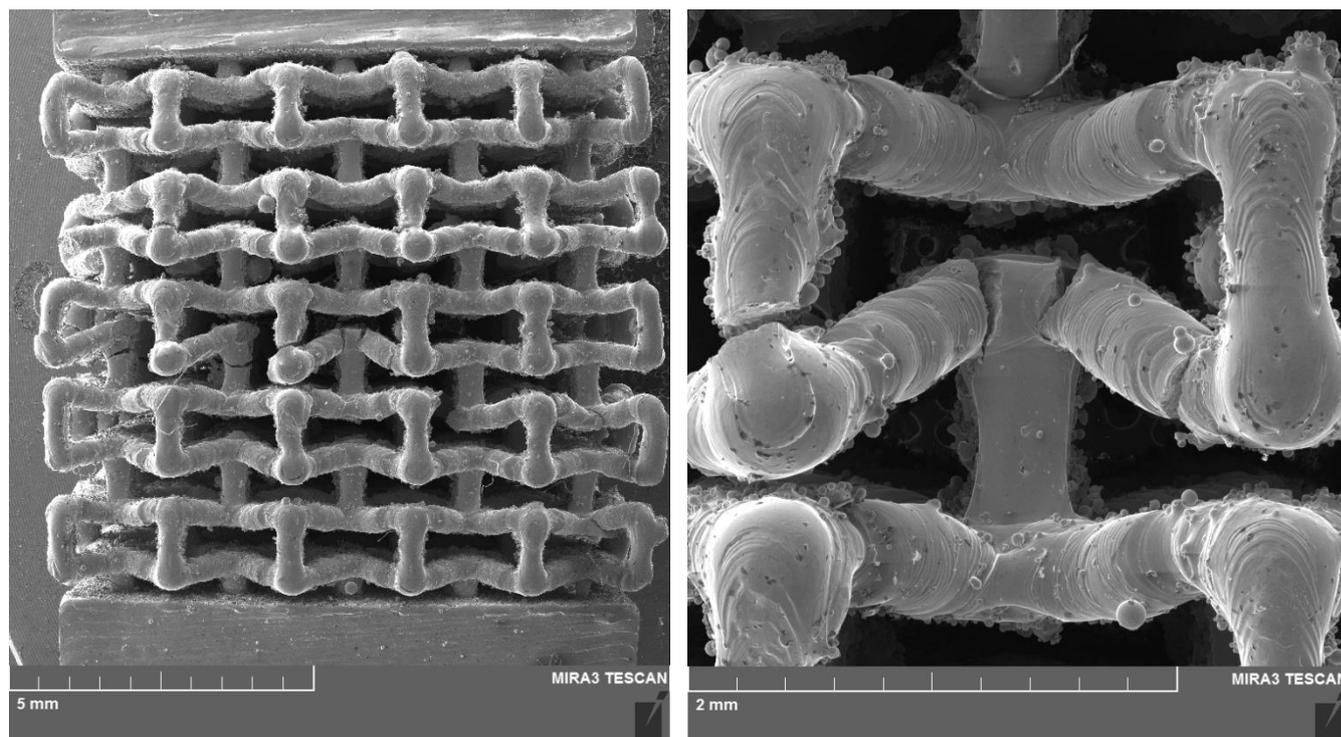
	Е, ГПа	Условный предел текучести, МПа	Предел прочности на сжатие, МПа	Предельная деформация, %
Образец 1	0,796	9,55	20,97	6,84
Образец 2	0,838	10,14	21,57	5,55
Образец 3	0,820	9,4	22,48	9,33
Среднее	0,818	9,70	21,67	7,240
Стандартное отклонение	0,021	0,391	0,760	1,921

Полученное среднее значение модуля Юнга структуры, представленное в таблице 3, несколько превышает исходное значение, полученное при моделировании (0,61 ГПа) – примерно на 0,2 ГПа. Причиной этого превышения, в первую очередь, является меньшая пористость полученных структур – 69,8% пористости против 80%, закладываемых при моделировании. В то же время, полученные показатели модуля Юнга полностью подтверждают возможность получения структуры с программируемыми низкими значениями модуля Юнга. Можно отметить, что полученные значения укладываются в интервал модуля упругости трабекулярной кости человека.

Предел прочности на сжатие в среднем составил 21,67 МПа. В связи с этим дальнейшее циклирование образцов для определения возможностей по проявлению суперэластичности проводилось с максимальной нагрузкой не более 20 МПа. Стоит отметить, что предел прочности сетчатой структуры оказался выше значения такого показателя для трабекулярной кости человека. В то же время, значение данного показателя ниже, чем у кортикальной кости человека, для которой он оценивается в районе 153-205 МПа[20].

Важной особенностью сетчатых структур с данной топологией единичной ячейки является их поведение при сжатии до разрушения, а именно - компакти-

рование. Это хорошо видно на графике напряжение-деформация на рисунке 12 б. Хорошо видно, что после первичного разрушения одной или нескольких ячеек, сопровождающемся падением напряжения, происходит дальнейший рост напряжения, до момента следующего разрушения. При этом образец сжимается и уплотняется, что приводит к еще большему росту напряжения, что хорошо видно на графике напряжения деформация для образца 1 на рисунке 12 б. Итогом такого уплотнения образца является его полное разрушение. Сэм-изображения образца 2 с частично разрушенными ячейками представлены на рисунке 13. Стоит отметить, что, несмотря на уплотнение при сжатии, разрушение единичных ячеек образца, фактически, проходит под углом в 45° . Это хорошо заметно на рисунке 13 а, где видно, что через разрушенные ячейки можно прочертить линию от левого верхнего угла сетчатой структуры до правого нижнего.



а)

б)

Рисунок 13 – СЭМ-изображения образца 2 после испытаний на сжатие до разрушения: а – общий вид сетчатой структуры с видимыми разрушениями; б – частично разрушенная центральная ячейка

На рисунке 14 представлены графики зависимости изменения длины и ширины сетчатой структуры (δl и δb) от напряжения сжатия. Хорошо видно, что при уменьшении продольного размера образца происходит уменьшение и поперечного размера образца. Это говорит о наличии у данной сетчатой структуры отрицательного коэффициента Пуассона. По рисунку 11 видно, что сжатие проводилось до напряжения в 14 МПа.

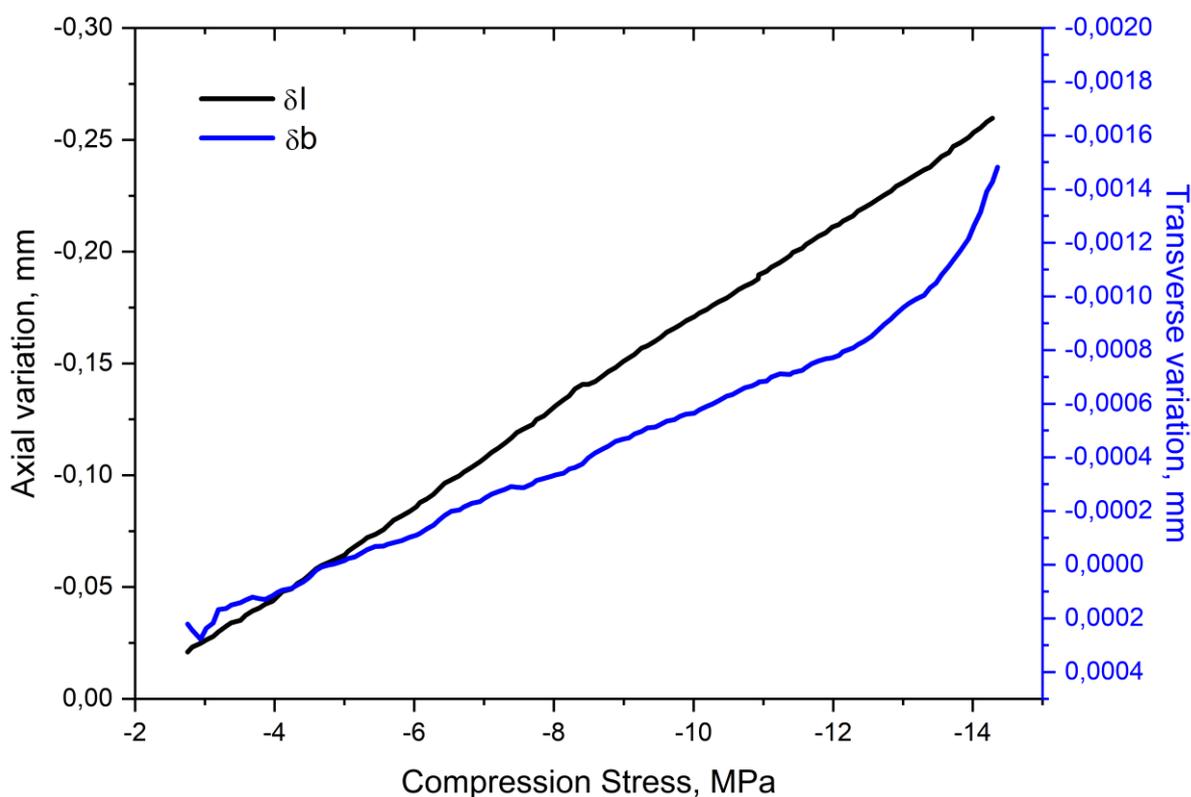


Рисунок 14 – Изменение продольных и поперечных размеров сетчатой структуры (δl и δb) в процессе сжатия

Для расчета итогового значения коэффициента Пуассона были взяты значения δl и δb вблизи среднего значения условного предела текучести. По формуле (2), значение коэффициента Пуассона сетчатой структуры составило $\nu = -0,00323$, что подтверждает возможность получения сетчатых структур с отрицательным коэффициентом Пуассона из сплава TiNi методом SLM. В то же время можно отметить очень сильную расхожимость в значениях коэффициента

Пуассона, полученных при моделировании и при итоговом определении после проведенных испытаний на сжатие.

Далее образцы сетчатых структур подвергались циклированию при различных давлениях при комнатной температуре, для определения их возможностей по проявлению эффекта суперэластичности. На рисунке 15 а представлены результаты циклирования образца в течение 7 циклов при постоянно повышающемся напряжении – с 9 МПа до 20 МПа. На рисунке 15 б представлены 5 циклов того же образца при напряжении 20 МПа. Дальнейшее повышение напряжения было признано нецелесообразным, так как повлекло бы за собой разрушение образца. Графики построены с учетом накопления остаточной деформации, поэтому каждый следующий начинается в точке окончания предыдущего. Последний цикл на рисунке 15 а, с напряжением 20 МПа, является первым на рисунке 15 б. Преднагрузка на каждом цикле составила 0,9 МПа, графики построены без учета преднагрузки.

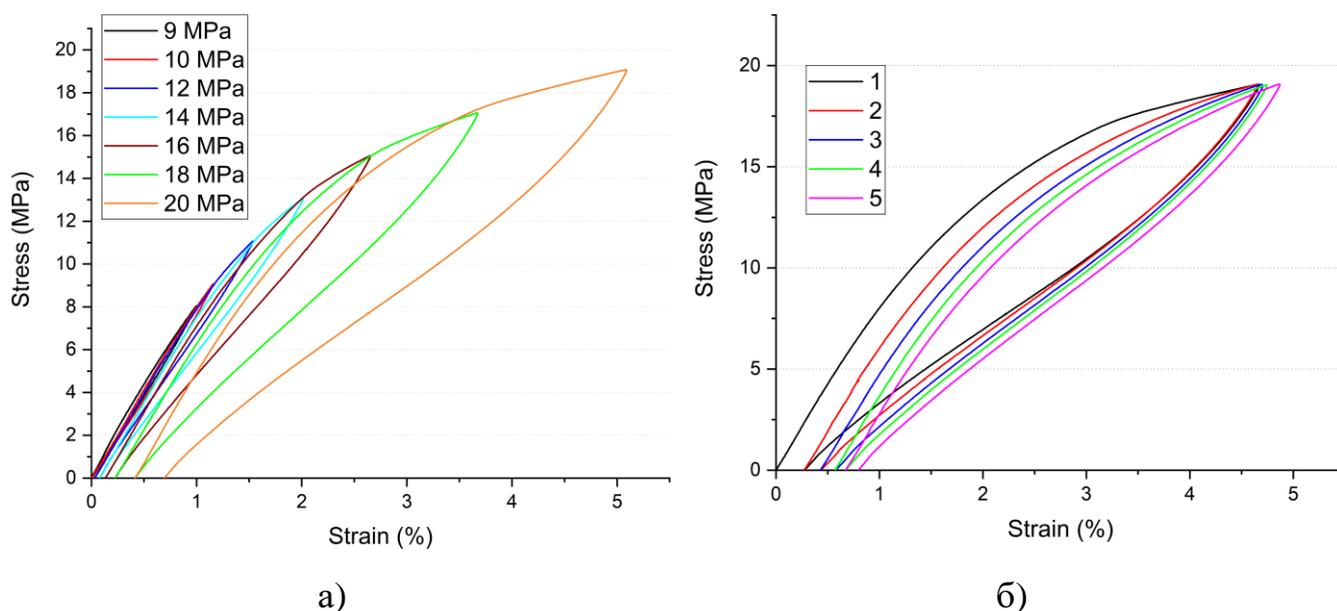


Рисунок 15 – Циклирование образца на сжатие: а – циклирование с повышением нагрузки с 9 до 20 МПа; б – 5 циклов при 20 МПа

Как видно из рисунка 15, образец с сетчатой структурой способен проявлять суперэластичные свойства при комнатной температуре. При этом, можно отметить крайне слабое накопление невосстанавливаемой деформации. Максимальная деформация образца была достигнута при первом цикле с

напряжением 20 МПа, и составила 4,67 %. Максимальная невосстанавливаемая деформация за цикл так же была получена в первом цикле с напряжением 20 МПа, и составила 0,27 %. Итоговые значения максимальной (ϵ_{\max}) и восстанавливаемой (обратимой)/невосстанавливаемой ($\epsilon_{\text{rev}}/\epsilon_{\text{irr}}$) деформации представлены в таблице 4.

Таблица 4. Полученные значения деформаций в процессе циклирования

Номер цикла	Напряжение, МПа	ϵ_{\max} , %	ϵ_{rev} , %	ϵ_{irr} , %
1	9	0,999	0,993	0,006
2	10	1,152	1,125	0,027
3	12	1,503	1,458	0,045
4	14	1,935	1,878	0,057
5	16	2,520	2,430	0,090
6	18	3,447	3,255	0,192
7	20	4,671	4,395	0,276
8	20	4,380	4,224	0,156
9	20	4,269	4,125	0,144
10	20	4,167	4,071	0,096
11	20	4,197	4,071	0,126
Итого				1,215

Проведенные исследования суперэластичности образцов показали достаточно высокую выносливость образца при высоких нагрузках. Суммарная накопленная невосстанавливаемая деформация составила 1,2% после 11 циклов (см. таблица 3), при условии, что последние 5 циклов проводились при нагрузке, близкой к пределу прочности на сжатие. Температура проведения испытаний была ниже, чем температура A_f полученных сетчатых структур (см. таблица 1), что так же должно было отрицательно повлиять на возможности восстановления деформации, и привести к недовозврату и увеличению невосстанавливаемой деформации.

На основании данных из таблицы 4 построен график зависимости значений деформации от цикла, представленный на рисунке 16. Из рисунка видно, что с увеличением напряжения растет как восстанавливаемая, так и невосстанавливаемая деформация. Максимальное значение всех деформаций, как уже было отмечено выше, получено на 7 цикле. Далее, несмотря на сохранение уровня напряжения в 20 МПа, наблюдается некоторое снижение максимальной, восстанавливаемой и невосстанавливаемой деформаций. Это может быть связано со стабилизацией суперэластичного отклика образца.

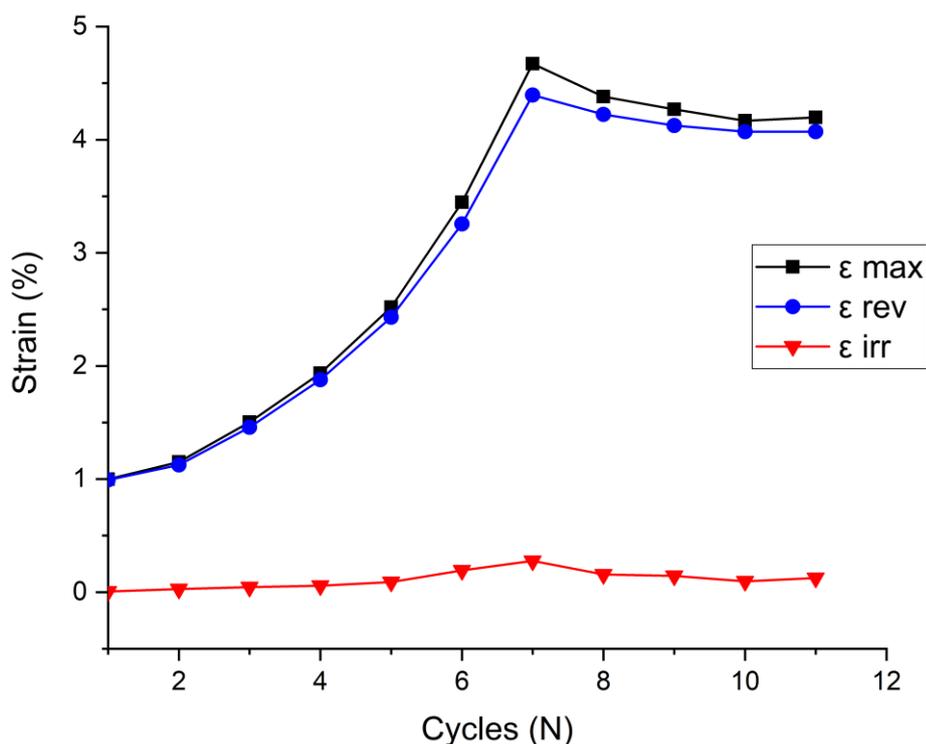


Рисунок 16 – Максимальная, восстановленная и невосстановленная деформация в зависимости от цикла

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной выпускной квалификационной работе было поставлено четыре основные задачи. Далее представлены основные результаты и итоги выполнения ранее поставленных задач:

1. Разработана модель единичной ячейки сетчатой структуры с низким значением модуля упругости и отрицательным коэффициентом Пуассона;

2. Проведено численное моделирование эксперимента на сжатие сетчатой структуры, построенной на основе разработанной единичной ячейки. Определены характеристики структуры – модуль упругости, модуль сдвига, коэффициент Пуассона. Определено, при каких значениях пористости сетчатая структура обладает отрицательным коэффициентом Пуассона.
3. Изготовлены образцы сетчатой структуры с пористостью 80% на основе разработанной единичной ячейки из порошка сплава TiNi методом SLM;
4. Проведены испытания полученных сетчатых структур – определен модуль упругости, условный предел текучести, предел прочности на сжатие, значение коэффициента Пуассона. Определена способность сетчатой структуры к реализации эффекта суперэластичности при комнатной температуре, в том числе при нагрузках, близких к предельным.

Полученные экспериментальные данные по большей части соответствуют данным, полученным при моделировании. Следовательно, имеется возможность использования данную связку моделирование-эксперимент в качестве полноценной методики получения сетчатых структур из порошка сплава TiNi методом SLM. Кроме того, в целом подтверждена техническая и практическая возможность изготовления с помощью метода SLM высокопористых сетчатых структур из сплава TiNi с низкими значениями модуля упругости и отрицательными значениями коэффициента Пуассона, способных реализовывать эффект суперэластичности при комнатной температуре при нагрузке, близкой к предельной, с низким уровнем накапливаемой невосстанавливаемой деформации. Полученные данные подтверждают работоспособность комплексного метода получения сетчатых структур с программируемыми свойствами. Таким образом, все представленные в работе задачи были выполнены.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Rao, Ashwin and Srinivasa, Arun Ramaswamy and Reddy J.N. Design of shape memory alloy (SMA) actuators. 2015.
2. Patel S.K. et al. A brief review of shape memory effects and fabrication processes of NiTi shape memory alloys // Mater. Today Proc. Elsevier Ltd., 2020. Vol. 33. P. 5552–5556.
3. Mohd Jani J. et al. A review of shape memory alloy research, applications and opportunities // Mater. Des. Elsevier Ltd, 2014. Vol. 56. P. 1078–1113.
4. Mantovani D. Shape memory alloys: Properties and biomedical applications // JOM. 2000. Vol. 52, № 10. P. 36–44.
5. Oehler S.D. et al. Design optimization and uncertainty analysis of SMA morphing structures // Smart Mater. Struct. 2012. Vol. 21, № 9. P. 094016.
6. Stoeckel D., Waram T. Use of Ni-Ti shape memory alloys for thermal sensor-actuators // Active and Adaptive Optical Components / ed. Ealey M.A. Cambridge: Cambridge University Press, 1992. Vol. 1543. P. 382.
7. Sharma K., Srinivas G. Flying smart: Smart materials used in aviation industry // Mater. Today Proc. Elsevier Ltd., 2020. Vol. 27, № xxx. P. 244–250.
8. Pepper S. V. et al. Nitinol 60 as a material for spacecraft triboelements // Eur. Sp. Agency, (Special Publ. ESA SP. 2009. Vol. 670 SP, № 1.
9. Marchenko E.S. et al. Structure, biocompatibility and corrosion resistance of the ceramic-metal surface of porous nitinol // Ceram. Int. Elsevier Ltd, 2022. № July.
10. Chen R. et al. Study on Phase Transformation and Electrochemical Corrosion of TiNi Alloy Formed by Laser Solid Forming // Metals (Basel). 2022. Vol. 12, № 6. P. 1024.
11. Nazarov D. et al. Surface modification of additively manufactured nitinol by wet chemical etching // Materials (Basel). 2021. Vol. 14, № 24.
12. Shishkovsky I. V. et al. Porous biocompatible implants and tissue scaffolds synthesized by selective laser sintering from Ti and NiTi // J. Mater. Chem. 2008. Vol. 18, № 12. P. 1309–1317.

13. Dadbakhsh S. et al. Influence of SLM on shape memory and compression behaviour of NiTi scaffolds // *CIRP Ann. CIRP*, 2015. Vol. 64, № 1. P. 209–212.
14. Brailovski V. et al. Shape memory alloys: fundamentals, modeling and applications. ETS. Quebec, 2003. 844 p.
15. Stoeckel D. Nitinol medical devices and implants // *Minim. Invasive Ther. Allied Technol.* 2000. Vol. 9, № 2. P. 81–88.
16. Sharifulin R.M. et al. The results of transcatheter mitral valve replacement // *Russ. J. Cardiol.* 2018. № 11. P. 137–144.
17. Habijan T. et al. The biocompatibility of dense and porous Nickel-Titanium produced by selective laser melting // *Mater. Sci. Eng. C. Elsevier B.V.*, 2013. Vol. 33, № 1. P. 419–426.
18. Dadbakhsh S. et al. Laser additive manufacturing of bulk and porous shape-memory NiTi alloys: From processes to potential biomedical applications // *MRS Bull.* 2016. Vol. 41, № 10. P. 765–774.
19. Szczęsny G. et al. A Review on Biomaterials for Orthopaedic Surgery and Traumatology: From Past to Present // *Materials (Basel)*. 2022. Vol. 15, № 10. P. 3622.
20. Morgan E.F., Unnikrisnan G.U., Hussein A.I. Bone Mechanical Properties in Healthy and Diseased States // *Annu. Rev. Biomed. Eng.* 2018. Vol. 20. P. 119–143.
21. Rahmanian R. et al. Load bearing and stiffness tailored NiTi implants produced by additive manufacturing: a simulation study // *Behavior and Mechanics of Multifunctional Materials and Composites 2014* / ed. Goulbourne N.C., Naguib H.E. 2014. Vol. 9058. P. 905814.
22. Rho J.Y., Ashman R.B., Turner C.H. Young's modulus of trabecular and cortical bone material: Ultrasonic and microtensile measurements // *J. Biomech.* 1993. Vol. 26, № 2. P. 111–119.
23. Saedi S. et al. Shape memory response of porous NiTi shape memory alloys fabricated by selective laser melting // *J. Mater. Sci. Mater. Med.* Springer US, 2018. Vol. 29, № 4. P. 1–12.

24. Mitsuo N. Mechanical properties of biomedical titanium alloys // *Mater. Sci. Eng. A*. 1998. Vol. 243, № 1–2. P. 231–236.
25. Lee Y.T., Welsch G. Young's modulus and damping of Ti6Al4V alloy as a function of heat treatment and oxygen concentration // *Mater. Sci. Eng. A*. 1990. Vol. 128, № 1. P. 77–89.
26. Zadpoor A.A. Mechanical performance of additively manufactured meta-biomaterials // *Acta Biomater. Acta Materialia Inc.*, 2019. Vol. 85. P. 41–59.
27. Taheri Andani M. et al. Mechanical and shape memory properties of porous Ni 50.1 Ti 49.9 alloys manufactured by selective laser melting // *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* Elsevier Ltd, 2017. Vol. 68, № July 2016. P. 224–231.
28. Walker J.M. et al. Process development and characterization of additively manufactured nickel–titanium shape memory parts // *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* 2016. Vol. 27, № 19. P. 2653–2660.
29. Taheri Andani M. et al. Achieving biocompatible stiffness in NiTi through additive manufacturing // *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* 2016. Vol. 27, № 19. P. 2661–2671.
30. Speirs M. et al. Fatigue behaviour of NiTi shape memory alloy scaffolds produced by SLM, a unit cell design comparison // *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* Elsevier Ltd, 2017. Vol. 70, № October 2016. P. 53–59.
31. Taheri Andani M. et al. Mechanical and shape memory properties of porous Ni 50.1 Ti 49.9 alloys manufactured by selective laser melting // *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* Elsevier Ltd, 2017. Vol. 68, № January. P. 224–231.
32. De Witte T.M. et al. Bone tissue engineering via growth factor delivery: From scaffolds to complex matrices // *Regen. Biomater.* 2018. Vol. 5, № 4. P. 197–211.
33. Kolken H.M.A. et al. Rationally designed meta-implants: A combination of auxetic and conventional meta-biomaterials // *Mater. Horizons. Royal Society of Chemistry*, 2018. Vol. 5, № 1. P. 28–35.
34. Gibson L.J., Ashby M.F. *Cellular Solids* // Cambridge Solid State Science Series. 2nd editio. Cambridge: Cambridge University Press, 1997. 503 p.
35. Ashby M., Shercliff H., Cebon D. *Materials. Engineering, Science, Processing and*

- Design // Proceedings of the Institution of Civil Engineers - Construction Materials. Cambridge: Butterworth-Heinemann, 2007. Vol. 1. 527 p.
36. Carvill J. Mechanical engineer's data handbook. Butterworth-Heinemann, 1994. 354 p.
 37. Saedi S. et al. Thermomechanical characterization of Ni-rich NiTi fabricated by selective laser melting // Smart Mater. Struct. IOP Publishing, 2016. Vol. 25, № 3. P. 1–8.
 38. Ma J. et al. Spatial Control of Functional Response in 4D-Printed Active Metallic Structures // Sci. Rep. 2017. Vol. 7, № 1. P. 1–8.
 39. Saedi S. et al. On the effects of selective laser melting process parameters on microstructure and thermomechanical response of Ni-rich NiTi // Acta Mater. Elsevier Ltd, 2018. Vol. 144. P. 552–560.
 40. Nematollahi M. et al. Building orientation-structure-property in laser powder bed fusion of NiTi shape memory alloy // J. Alloys Compd. Elsevier, 2021. Vol. 873. P. 1–15.
 41. Biffi C.A. et al. Selective Laser Melting of NiTi Shape Memory Alloy: Processability, Microstructure, and Superelasticity // Shape Mem. Superelasticity. Springer US, 2020. Vol. 6, № 3. P. 342–353.
 42. Horvay K.M., Schade C.T. Development of nitinol alloys for additive manufacturing // Mater. Sci. Technol. 2018, MS T 2018. 2018. № 1. P. 63–70.
 43. Meier H., Haberland C., Frenzel J. Structural and functional properties of NiTi shape memory alloys produced by Selective Laser Melting // Innovative Developments in Virtual and Physical Prototyping. CRC Press, 2011. P. 291–296.
 44. Dadbakhsh S. et al. Effect of SLM Parameters on Transformation Temperatures of Shape Memory Nickel Titanium Parts // Adv. Eng. Mater. 2014. Vol. 16, № 9. P. 1140–1146.