

05;12

## **Влияние механической активации на закономерности спекания никелида титана и композита ”биокерамика–никелид титана”**

© В.И. Итин, О.Г. Терехова, Т.Е. Ульянова, В.А. Костикова,  
Н.А. Шевченко, Д.В. Бердникова

Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова  
при Томском государственном университете  
Томский филиал Института структурной макрокинетики  
и проблем материаловедения РАН

Поступило в Редакцию 12 августа 1999 г.  
В окончательной редакции 7 декабря 1999 г.

Обнаружено сильное влияние механоактивации на закономерности спекания прессовок из порошка никелида титана и его смесей со стоматологическим фарфором. Показано, что вместо объемного роста прессовок, вызванного разрывом контактных связей между частицами при обратном мартенситном превращении, механоактивация порошков в шаровой планетарной мельнице подавляет мартенситное превращение, снимает анизотропию изменений линейных размеров и вызывает усадку при спекании, величина которой растет с повышением температуры спекания и продолжительности механоактивации.

Функциональные пористые проницаемые материалы и конструкции из сплавов на основе никелида титана (TiNi) применяются в медицине для замещения дефектов тканей организма, в качестве матриц для ксенотрансплантации и т.д. [1]. Для их создания используют методы горения (самораспространяющийся высокотемпературный синтез) или порошковой металлургии [1,2]. При спекании пористых материалов из порошка никелида титана возникает ряд проблем, связанных с тем, что при повышении температуры спекания происходит значительный объемный рост прессовок: до 400°С их объем увеличивается, в интервале 400–1000°С — не изменяется и лишь с температуры спекания 1100°С начинается усадка [3,4]. Наблюдается также резкая анизотропия изменения линейных размеров цилиндрических прессовок никелида титана.

Так, рост диаметра образцов после спекания в несколько раз меньше, чем высота. Эти особенности обусловлены обратным мартенситным превращением, которое начинается при комнатной температуре сразу после снятия нагрузки при прессовании и продолжается при нагреве. В результате на стадии интенсивного объемного роста происходит разрыв контактных связей между частицами порошка [3]. Эти особенности существенно затрудняют создание пористых функциональных материалов и конструкций заданной формы для использования в медицине.

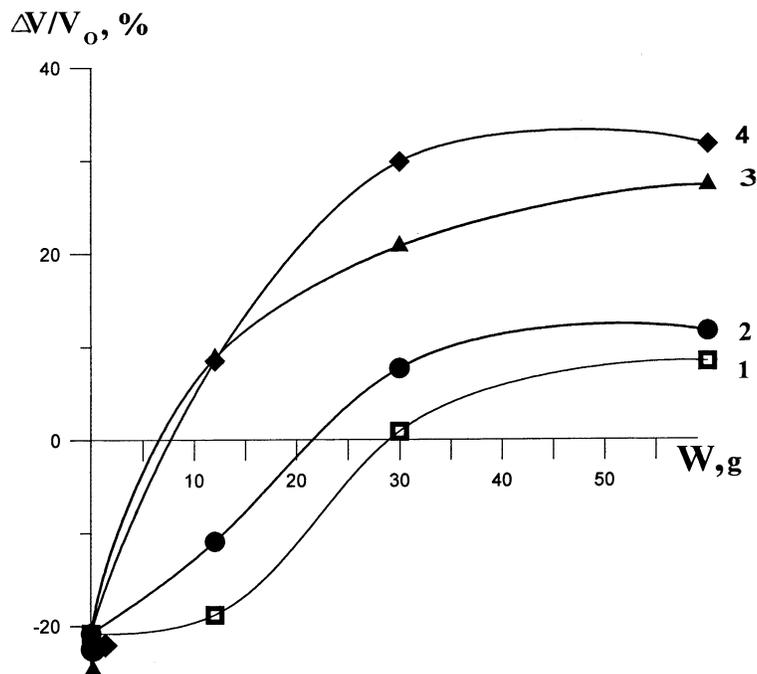
Известно, что сильная пластическая деформация, в результате которой образуется субмикроструктурная или аморфная структура, подавляет мартенситное превращение в никелиде титана [5,6]. Можно полагать, что механическая активация, проведенная в высокоэнергетических аппаратах, вызовет значительную пластическую деформацию порошка никелида титана, приведет к подавлению мартенситного превращения и вызовет значительную усадку прессовок.

В настоящей работе исследовали влияние механической активации на закономерности спекания порошка никелида титана марки ПН55Т45 производства "Тулачермет" (ТУ 14-127-104-78) дисперсностью 10–45  $\mu\text{m}$  и смеси последнего со стоматологической фарфоровой массой "Гамма" производства Санкт-Петербургского завода медицинских полимеров (ТУ 64-2-268-78).

Механоактивацию проводили в планетарных мельницах: МПВ с водяным охлаждением в среде бензина и М-3 с воздушным охлаждением в воздушной среде. Объем стальных барабанов 1000  $\text{cm}^3$ , диаметр стальных шаров 0.3–0.4 см. Отношение массы шаров к массе порошка равно 20:1. Фактор энергонапряженности для аппарата МПВ составлял 12, 30 и 60 г, для М-3 — 45 г. Длительность механоактивации выбирали в интервале 1–30 min.

Прессовки, изготовленные из порошков, подвергнутых механоактивации, имели вид цилиндров диаметром 7–8 mm и высотой 10–11 mm с начальной пористостью 41–44%. Для сравнения такие же образцы готовили из исходных порошков. Прессовки устанавливали в камере электропечи СНВЭ 1.3.1/16ИЧ и спекали в вакууме  $133 \cdot 10^{-4}$  Pa при различных температурах в интервале 1000–1170°C. Выдержка составляла 2 h.

Для характеристики объемных и линейных изменений прессовок при спекании использовали параметры:  $\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{V_0 - V}{V_0}$ ;  $\frac{\Delta h}{h_0} = \frac{h_0 - h}{h_0}$ ;  $\frac{\Delta d}{d_0} = \frac{d_0 - d}{d_0}$ , где  $V_0$ ,  $h_0$ ,  $d_0$  — начальные, а  $V$ ,  $h$ ,  $d$  — конечные значения объема,

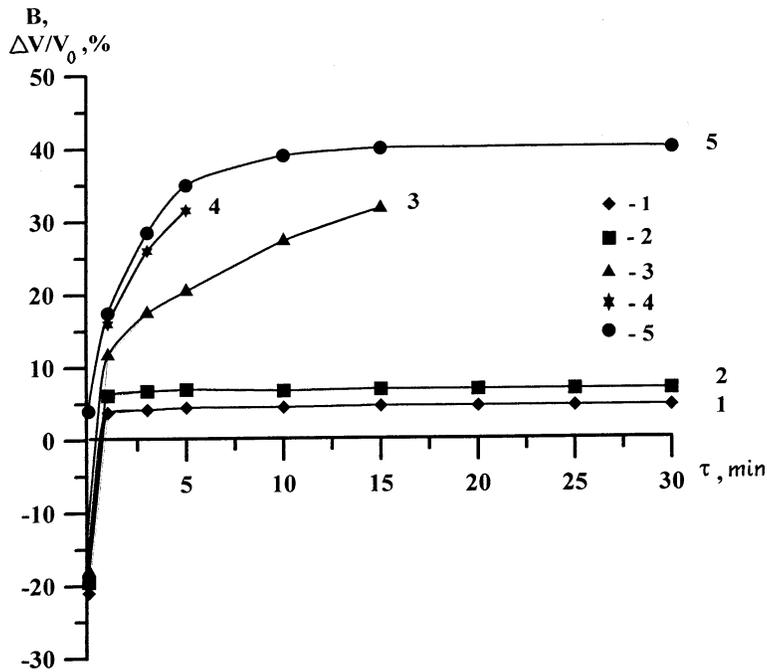


**Рис. 1.** Влияние фактора энергонапряженности на объемные изменения прессовок из механически активированного порошка никелида титана после спекания при температуре  $1150^\circ\text{C}$ , 2 h. Продолжительность механической активации: 1 — 0.5 min, 2 — 1 min, 3 — 10 min, 4 — 15 min.

высоты и диаметра прессовок до и после спекания соответственно. Положительные значения этих параметров соответствовали усадке, а отрицательные — росту прессовок.

Рентгенофазовый анализ проводили с помощью установки ДРОН-3 на излучении  $\text{CuK}_\alpha$  с фильтром. Режим съемки: напряжение на трубке 32 kV, анодный ток 22 mA, интервал углов 10–110 grad.

При спекании прессовок из порошка никелида титана, не подвергнутого механоактивации, наблюдали увеличение пористости (см. таблицу). Объем цилиндрических прессовок из порошка никелида титана при



**Рис. 2.** Влияние продолжительности механической активации на полуширину ( $B$ ) рентгеновской линии (110) В2 (5) и объемные изменения прессовок из порошка никелида титана после спекания при температурах: 1 — 1000°C, 2 — 1100°C, 3 — 1150°C, 4 — 1170°C.

этом возрастает на 18–20% (рис. 1, 2), диаметр на 2–2.5%, а высота на 14–15% (см. таблицу). Резкая анизотропия изменения линейных размеров образцов в процессе спекания вызвана значительным ростом последних в направлении приложения усилия прессования.

С увеличением фактора энергонапряженности объемный рост прессовок при малых временах (0.5 и 1 min) механической активации уменьшается, а затем сменяется усадкой (рис. 1, кривые 1, 2), а при больших временах (10 и 15 min) сразу происходит усадка (рис. 1, кривые 3, 4), величина которой непрерывно растет с увеличением продолжительности механического воздействия и температуры спекания (рис. 1, 2, таблица).

Влияние механической активации на конечную пористость и линейные размеры прессовок из никелида титана и смеси фарфор "Гамма" – 50 wt.% TiNi

Материал	Температура спекания, °С	Начальная пористость прессовки, %	Конечная пористость прессовки, %	Относительное изменение высоты прессовки $\frac{\Delta h}{h_0}$ , %	Относительное изменение диаметра прессовки $\frac{\Delta d}{d_0}$ , %	Фактор анизотропии $\frac{\Delta h}{h_0} / \frac{\Delta d}{d_0}$
Никелид титана (TiNi)	1000	45	55	-15	-2.5	6.0
исходный	1100	46	55.5	-14.5	-2.2	6.6
	1150	44	54	-14	-2	7.0
Никелид титана (TiNi)	1000	45.1	42.7	1.4	1.6	0.9
после механической активации в бензине (60 g, 15 min)	1100	45.2	41.2	2.0	2.6	0.8
	1150	44.8	19.5	11	12.4	0.9
Фарфор "Гамма" исходный	1000	41.1	59.2	-21.4	-7.8	2.7
Фарфор "Гамма" после механической активации (45 g, 30 min)	1000	39.5	77.9	-47.7	-33.6	1.4
Фарфор "Гамма" – 50 wt.% TiNi после механической активации (45 g, 30 min)	1000	35	13.5	9.3	9.8	0.95

Практически полностью исчезает анизотропия изменения линейных размеров прессовок, фактор анизотропии  $\frac{\Delta l}{l_0} / \frac{\Delta d}{d_0}$  близок к единице (см. таблицу).

Такие же результаты получены после механической активации порошковой смеси фарфор "Гамма" – 50 wt.% TiNi (см. таблицу). Несмотря на очень значительное повышение пористости и линейных размеров спеченных прессовок из фарфоровой массы "Гамма" в исходном состоянии и особенно после механической активации исходного порошка, после спекания образцов, прессованных из механически активированной смеси фарфора и никелида титана, вместо объемного роста и увеличения пористости наблюдали сильную усадку и практически полное исчезновение анизотропии изменений линейных размеров (см. таблицу).

Рентгенофазовый анализ показал, что с увеличением продолжительности механического воздействия линии никелида титана уширяются (рис. 2, кривая 5). При больших временах механоактивации профиль рентгеновской линии размывается настолько, что она слабо поднимается над фоном. Грубая оценка размеров областей когерентного рассеяния по формуле Селякова–Шеррера показывает, что после механического воздействия в течение 5–30 min образуется субмикроструктурная структура с размером кристаллов примерно 25 nm. Это достаточно хорошо согласуется с результатами работы [7], в которой показано, что после обработки в шаровой мельнице в течение 24 h в порошке никелида титана образуется структура с размером кристаллов 5–12 nm. Подобная структура образуется обычно после сильной пластической деформации (больше 90%), которая почти полностью подавляет мартенситное превращение.

Таким образом, отсутствие обратного мартенситного превращения и высокая дефектность структуры после механического воздействия резко активируют процесс спекания, обеспечивают сильную усадку прессовок из порошка никелида титана и порошковой смеси фарфор "Гамма" – 50 wt.% TiNi и практически полностью снимают анизотропию изменений линейных размеров. Это позволяет создать функциональные пористые имплантаты для замещения тканей организма с заданными формой, размерами и конечной пористостью.

## Список литературы

- [1] Гюнтер В.Э., Итин В.И., Монасевич Л.А. и др. Эффекты памяти формы и их применение в медицине. Новосибирск: Наука, 1992. 742 с.
- [2] Itin V.I., Gyunter V.E., Shabalovskaya S.A., Sachdeva R.L.C. // Materials Characterization. 1994. V. 32. N 3. P. 179–187.
- [3] Скороходов В.В., Солонин С.М., Мартынова И.Ф. и др. Порошковая металлургия. 1990. № 4. С. 17–21.
- [4] Шевченко Н.А., Итин В.И. // Порошковая металлургия. 1998. № 7/8. С. 31–36.
- [5] Клопотов А.А., Кушнарченко В.М., Сазанов Ю.А. // Изв. вузов. Физика. 1992. № 2. С. 3–7.
- [6] Гюнтер В.Э., Малеткина Т.Ю., Клопотов А.А. // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. В. 24. С. 7–10.
- [7] Hellstern E., Fecht H.J., Fu Z., Johnson W.L. // J. Mater. Res. 1989. V. 4. N 6. P. 1292–1295.