

НИИ МЕДИЦИНСКИХ МАТЕРИАЛОВ И ИМПЛАНТАТОВ С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ
Сибирского физико-технического института при Томском государственном университете

МАТЕРИАЛЫ С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ И НОВЫЕ МЕДИЦИНСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

*Под редакцией
заслуженного деятеля науки РФ, профессора
Виктора Эдуардовича Гюнтера*



ТОМСК
2010

акустических характеристик. Отработанность устройства и техническая документация достаточны для его кустарного производства.

Литература

1. Авторское свидетельство СССР № 1690679.
2. Патент RU № 2194439.
3. Авторское свидетельство СССР № 1178404.
4. Патент US № 6436057.

RELATIONSHIP BETWEEN BEHAVIOUR OF COMBUSTION WAVE PROPAGATION AND STRUCTURE OF POROUS TiNi BODY DURING SELF-PROPAGATING HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS PROCESS

Ji Soon Kim, Victor E. Gjunter, Jin Chun Kim, and Young Soon Kwon

Abstract We produced cylindrical porous TiNi bodies by Self-Propagating High-temperature Synthesis (SHS) process, varying the heating schedule prior to ignition of a loose preform compact made from (Ti+Ni) powder mixture. To investigate the effect of the heating schedule on the behaviour of combustion wave propagation and the structure of porous TiNi shape-memory alloy (SMA) body, change of temperature in the compact during SHS process was measured as a function of time and used for determining combustion temperature and combustion wave velocity. Microstructure of produced porous TiNi SMA body was observed and the results were discussed with the combustion characteristics. From the results it was concluded that the final average pore size could be controlled either by the combustion wave velocity or the average temperature of the preform compact prior to ignition.

РАВНОВЕСИЕ ТЕРМОУПРУГИХ НАПРЯЖЕНИЙ ПРИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ В НИКЕЛИДЕ ТИТАНА

В.Э. Гюнтер

Термин «мартенситный переход» (мартенситное превращение) первоначально был введен для характеристики процессов твердения при закалке сталей. В настоящее время этот термин имеет более широкий смысл. К мартенситным превращениям относят все бездиффузионные кооперативные фазовые превращения в твердом теле. Современные представления о закономерном характере перестройки решетки при мартенситных превращениях - большинство атомов до и после фазового перехода имеют одних и тех же «соседей» – предполагает сдвиговый характер изменения формы решетки превращенной области в твердом теле. Сдвиг (изменение формы) является результатом движения межфазной границы и может быть вызван изменением температуры (Т), давления (Р), деформации (ε) и энтропии (s). При охлаждении, при увеличении нагрузки, при деформировании или при отводе тепла межфазная граница движется в одном направлении (прямое превращение), а при увеличении температуры или при снятии нагрузки, при обратной деформации или при нагреве – межфазная граница движется в противоположном направлении (обратное превращение), приводя к обратимому сдвигу и восстановлению формы превращенного объема. Экспериментально на полировочной поверхности твердого тела наблюдается исчезновение поверхностного рельефа.

При мартенситном превращении области новой фазы образуются в виде кристаллов, рост которых может превратиться после нарушения когерентности (сопряженности) на границе раздела фаз или при снятии накопленных напряжений, путем пластического сдвига. Одновременно в переходе участвует множество взаимосвязанных областей (кристаллов) новой фазы, картина взаимодействия которых находится в постоянном развитии и определяется уровнем внутренних напряжений и величиной сдвига превращенной области, характером тепловыделений и теплопоглощений при фазовых переходах.

Основные особенности макроскопического поведения твердых тел, претерпевших фазовый переход мартенситного тела, описывает уравнение термодинамического равновесия, которое устанавливает взаимосвязь между функциями состояния в твердом теле: температурой (Т), давлением (Р), объемом (V) (сдвигом) и энтропией (s).

В общем виде при фазовых переходах уравнение термоупругого равновесия может быть представлено так:

$$\Delta G^{A \rightarrow M} = \Delta G^{МП} + \Delta G^{упр.} = 0, \tag{1}$$

где $\Delta G^{A \rightarrow M}$ - изменение энергии Гибса (функционала Гибса) при переходе из исходного состояния твердого тела (состояние А), которое иногда называют высокотемпературным состоянием в низкотемпературное состояние (состояние М); $\Delta G^{МП}$ = изменение энергии Гибса, связанное с фазовым мартенситным превращением (МП) при переходе из состояния А в состояние М (мартенситное состояние); $\Delta G^{упр.}$ = изменение энергии Гибса, связанное с изменением упругой энергии при переходе из состояния А в состояние М (состояние, соответствующее появлению первых дислокаций).

В общем случае уравнение (1) выполняется на всем интервале температур как в исходном (А), так и низкотемпературном (М) состоянии, включая область температур двухфазного состояния.

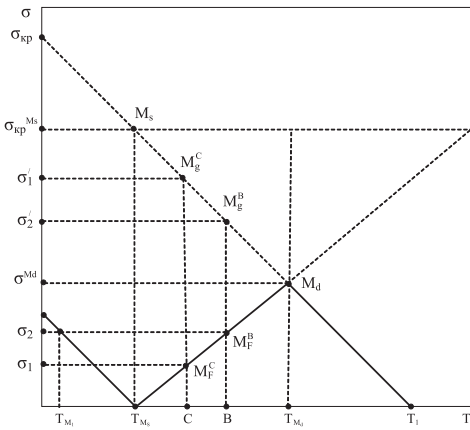


Рис. 1. Температурная зависимость напряжения мартенситного сдвига и предела текучести в сплавах с мартенситным переходом

Анализируя (рис. 1) температурную зависимость экспериментальных значений напряжения мартенситного сдвига (в интервале $M_1 \div M_d$) и температурную зависимость предела текучести (в интервале $M_d \div T_1$), можно оценить уровень значений $\Delta G^{МП}$ и $\Delta G^{упр.}$.

Наибольший интерес для анализа уравнения термоупругого равновесия представляет точка M_d на рис. 1, которая является максимальной температурой, при которой под действием нагрузки $\sigma_{кр}$ происходит мартенситный фазовый переход из состояния А в состояние М. Но температура M_d является в то же время и минимальной температурой, при которой при критическом напряжении $\sigma_{кр}$ появляются первые дислокации, т.е. проявляется пластическая деформация.

Рассмотрим изменение энергии Гибса $\Delta G^{МП}$ ($\Delta G^{МП} = G_F^A - G_F^M$) для интервала температур $M_s \div M_d$

в условиях независимых переменных температуры и напряжения (Т и σ).

Для исходного состояния (состояние А) изменение энергии Гибса G^A в условиях фазового перехода в дифференциальном виде [1] можно представить как равенство:

$$dG_F^A = -S_F^A \cdot dT + V_F^A \cdot dp. \tag{2}$$

Для низкотемпературной фазы (состояние М), при фазовом переходе дифференциальная запись изменения функции Гибса будет иметь вид:

$$dG_F^M = -S_F^M \cdot dT + V_F^M \cdot dp. \tag{3}$$

В условиях равновесия фаз

$$dG_F^A \approx dG_F^M,$$

тогда

$$-S_F^A dT + V_F^A dp \approx -S_F^M dT + V_F^M dp$$

или

$$(V_F^A - V_F^M) dp = +(S_F^A - S_F^M) dT,$$

т.е.

$$dp_F = \frac{\Delta S_F^{A \rightarrow M}}{\Delta V_F^{A \rightarrow M}} dT. \tag{4}$$

При постоянстве давления в обеих фазах

$$\Delta S = \frac{\Delta H_F^M}{T},$$

где ΔH_F^M - энтальпия перехода из состояния А в состояние М; $T \approx T_0$ - соответствует температуре равновесия.

Формула (1) примет вид:

$$dp_F = \frac{\Delta H_F^{A \rightarrow M}}{T_0 \cdot \Delta V_F^{A \rightarrow M}} \cdot dT .$$

Для металлических систем изменение давления Δp соответствует изменению напряжения $\Delta \sigma$, а изменение объема ΔV соответствует изменению деформации $\Delta \epsilon$, поэтому

$$d\sigma_F = \frac{\Delta H_F^{A \rightarrow M}}{T_0 \cdot \Delta \epsilon_F^{A \rightarrow M}} \cdot dT . \quad)$$

Температура T_0 соответствует по смыслу температуре M_S равновесия фаз в условиях практического отсутствия нагрузки.

Уравнение (5) описывает совокупность точек линии $M_1 \div M_d$ на температурной зависимости напряжения мартенситного сдвига (рис. 1). Конкретно для точки M_d , уравнение (5) в интегральной форме будет иметь вид:

$$\Delta \sigma_{F_{KK}}^{Md} = \frac{\Delta H^{A \rightarrow M}}{M_S \cdot \Delta \epsilon_{\max}^{A \rightarrow M}} \cdot \Delta T ,$$

где $\Delta \sigma_{F_{KK}}^{Md} = \sigma_{F_{KK}}^{Md} - 0 = \sigma_{F_{KK}}^{Md}$, $\Delta T = M_d - M_S$.

Таким образом

$$\Delta \sigma_{F_{KK}}^{Md} = \frac{\Delta H_F^{A \rightarrow M}}{M_S \cdot \Delta \epsilon_{\max}^{A \rightarrow M}} (M_d - M_S) . \quad (6)$$

Критическое напряжения $\sigma_{F_{KK}}^{Md}$ из формулы (6) соответствует при температуре M_d максимальному уровню напряжений возникновения мартенситной фазы под действием нагрузки.

В интервале температур $M_d \div T_1$ под действием нагрузки не происходит фазового перехода. Деформация в этом интервале температур осуществляется за счет пластического сдвига, т.е. критическое напряжение на линии $M_d \div T_1$ (рис. 1) соответствует внутреннему напряжению и критическим напряжениям появления дислокаций. Температура M_d характеризует максимальный уровень напряжений σ_{kp}^M возникновения дислокаций при температуре вблизи M_d .

Используя функционал Гиббса, можно и для участка $M_d \div T_1$ рассчитать напряжение, при котором появляются дислокации, и рассчитать энергию образования дислокаций.

При приложении нагрузки изменение энергии Гиббса при переходе из исходного состояния А в состояние М, вызванное преодолением внутренних напряжений и образованием дислокаций на участке $T_1 \div M_d$ (рис. 1), можно представить так:

$$\Delta G^{yup} = G_g^A - G_g^M , \quad (7)$$

где G_g^A - энергия Гиббса, соответствующая состоянию А до появления дислокаций под действием нагрузки; G_g^M - энергия Гиббса, соответствующая состоянию М в момент появления дислокаций под действием нагрузки.

В дифференциальном виде изменения энергетических состояний G_g^A и G_g^M можно представить в виде:

$$\begin{aligned} dG_g^A &= -S_g^A dT + V_g^A dp , \\ dG_g^M &= -S_g^M dT + V_g^M dp . \end{aligned}$$

Исходя из того, что в граничных условиях $dG_g^A \approx dG_g^M$, то

$$-S_g^A dT + V_g^A dp = -S_g^M dT + V_g^M dp,$$

или

$$(V_g^A - V_g^M) dp = (S_g^A - S_g^M) dT,$$

т.е.

$$dp = \frac{\Delta S_g^{A \rightarrow M}}{\Delta V_g^{A \rightarrow M}} dT. \quad (8)$$

При постоянстве давления в обоих состояниях

$$\Delta S_g^{A \rightarrow M} = \frac{\Delta H_g^{A \rightarrow M}}{T_0},$$

где $\Delta H_g^{A \rightarrow M}$ – энтальпия перехода из состояния А в состояние М; T_0 – соответствует температуре равновесия.

Формула (8) примет вид:

$$dp = \frac{\Delta H_g^{A \rightarrow M}}{T_0 \Delta V^{A \rightarrow M}} \cdot dT. \quad (9)$$

Так как для металлических систем $\Delta p = \Delta \sigma$, а ΔV – соответствует $\Delta \varepsilon_{\max}$, уравнение (9) можно представить как

$$d\sigma = \frac{\Delta H_g^{A \rightarrow M}}{T_0 \Delta \varepsilon_g^{A \rightarrow M}} dT. \quad (10)$$

Уравнение (7) описывает совокупность точек линии $T_1 \div M_d$ на температурной зависимости напряжения образования дислокаций (рис. 1).

Конкретно для точки M_d уравнение (7) в интегральной форме будет иметь вид:

$$\Delta \sigma_{g_{sp}}^{Md} = \frac{\Delta H_g^{A \rightarrow M}}{T_1 \cdot \Delta \varepsilon_g^{A \rightarrow M}} \cdot \Delta T,$$

где $\Delta \sigma_{g_{sp}}^{Md} = \sigma_{кр}^{Md} - 0 = \sigma_{g_{sp}}^{Md}$; $\Delta T = M_d - T_1$.

Таким образом,

$$\sigma_{g_{sp}}^{Md} = \frac{\Delta H_g^{A \rightarrow M}}{T_1 \cdot \Delta \varepsilon_g^{A \rightarrow M}} (M_d - T_1). \quad (11)$$

Критическое напряжение $\sigma_{g_{sp}}^{Md}$ из формулы (11) соответствует при температуре M_d максимальному уровню напряжений возникновения дислокационных дефектов без участия мартенситной фазы под действием нагрузки.

Исходя из равенств (6) и (11) и анализа рис. 1 можно представить следующую запись:

$$\sigma_{кр}^{Md} = \sigma_{F_{кр.}}^{Md} = \sigma_{g_{sp.}}^{Md},$$

т.е.

$$\sigma_{кр}^{Md} = \frac{\Delta H_F^{A \rightarrow M}}{M_S \Delta \varepsilon_{F \max}^{A \rightarrow M}} (M_d - M_S) = - \frac{\Delta H_g^{A \rightarrow M}}{T_1 \Delta \varepsilon_{g \max}^{A \rightarrow M}} (T_1 - M_d) \quad (12)$$

или

$$\sigma_{кр}^{Md} = \frac{\Delta H_F^{A \rightarrow M}}{M_S \Delta \varepsilon_{F \max}^{A \rightarrow M}} (M_d - M_S) + \frac{\Delta H_g^{A \rightarrow M}}{T_1 \Delta \varepsilon_{g \max}^{A \rightarrow M}} (T_1 - M_d) = 0, \quad (13)$$

где

$$\left| \sigma_{F_{кр.}}^{Md} \right| = \left| \sigma_{g_{sp.}}^{Md} \right|.$$

Уравнение (13) является уравнением термоупругого равновесия напряжений в точке M_d температурной шкалы на рис. 1, когда напряжения, вызванные мартенситным фазовым переходом уравновешены упругими напряжениями в точке M_d .

Но это уравнение говорит и о том, что мартенситный фазовый переход может иметь место и без приложения нагрузки в том случае, если вклад упругих напряжений в уравнении (13) будет соответствовать значению $\sigma_{кр}^{Ms}$ (рис. 1), т.е. при $\sigma_{кр}^{Ms} = 2\sigma_{гсп.}^{Md}$.

Уравнение (13) позволяет сделать очень важный расчет, который позволит оценить $\Delta H_g^{A \rightarrow M}$ - скрытую энергию образования дислокаций, так как остальные величины в уравнении (13) можно определить из экспериментальных данных.

Итак,

$$\frac{\Delta H_F^{A \rightarrow M}}{M_S \Delta \epsilon_{f \max}^{A \rightarrow M}} (M_d - M_S) = \frac{\Delta H_g^{A \rightarrow M}}{T_1 \Delta \epsilon_{g \max}^{A \rightarrow M}} (M_d - T_1). \quad (14)$$

Для сплава ТН-10 [2-4]

$$\Delta H_F^{A \rightarrow M} \approx 2,2 \text{ ккал/моль}; M_S \approx 300 \text{ К}; \epsilon_{f \max}^{A \rightarrow M} \approx 10\% = 0,1; M_d \approx 600 \text{ К}; T_1 \approx 900 \text{ К}; \epsilon_{g \max}^{A \rightarrow M} \approx 0,1\% = 0,001;$$

$$\begin{aligned} \Delta H_g^{A \rightarrow M} &= \frac{\Delta H_F^{A \rightarrow M}}{M_S \Delta \epsilon_{f \max}^{A \rightarrow M}} \frac{(M_d - M_S) \cdot T_1 \Delta \epsilon_{g \max}^{A \rightarrow M}}{(M_d - T_1)}; \\ \Delta H_g^{A \rightarrow M} &= -\Delta H_f^{A \rightarrow M} \frac{300 \text{ К} \cdot 900 \text{ К} \cdot 0,001}{300 \text{ К} \cdot 0,1 \cdot 300}; \\ \Delta H_g^{A \rightarrow M} &= -\Delta H_f^{A \rightarrow M} \cdot 0,03; \end{aligned} \quad (15)$$

т.е.

$$\Delta H_g^{A \rightarrow M} = 0,03 \cdot \Delta H_f^{A \rightarrow M},$$

так как $H_f^{A \rightarrow M} \approx 2,2 \text{ ккал/моль}$, то $\Delta H_g^{A \rightarrow M} \approx 0,03 \cdot 2,2 \text{ ккал/моль}$,

$$\Delta H_g^{A \rightarrow M} \approx 0,066 \text{ ккал/моль}. \quad (16)$$

Таким образом, с учетом того, что в уравнении (15) минус указывает на то, что процесс образования вакансий идет с поглощением тепла, энергия образования вакансий составляет приблизительно 0,06 ккал/моль.

Выводы. Уравнение термодинамического равновесия потенциалов Гиббса (1) и уравнение термоупругого равновесия напряжений, выведенное в данной работе, устанавливает взаимосвязь внутренних упругих напряжений и внешних фазовых напряжений, ответственных за мартенситные превращения в твердом теле.

Температура M_d является критической температурой относительно внутренних упругих напряжений и внешних напряжений, которые уравновешены и в соответствии с уравнением термоупругого равновесия создают в локальных местах напряжения, которые соответствуют сумме абсолютных напряжений $|\sigma_{F \text{кр.}}^{Md}| + |\sigma_{гсп.}^{Md}|$.

Температура M_S является критической температурой, при которой упругое напряжение достигает также значений, соответствующих абсолютной величине $|\sigma_{F \text{кр.}}^{Md}| + |\sigma_{гсп.}^{Md}|$, и мартенситный переход осуществляется спонтанно без приложения внешней нагрузки.

Во всем интервале температур $M_S \div M_d$ выполняется условие термоупругого равновесия напряжений, т.е. сохранения постоянства напряжений в критических точках, например, при температурах С и В, соответствующих M_F^C и M_g^C , M_F^B и M_g^B :

$$|\sigma_1| + |\sigma'_1| = |\sigma_2| + |\sigma'_{21}|.$$

Отсюда также следует равенство $|\sigma_{кр.}^{Ms}| = 2 \cdot |\sigma_{кр.}^{Md}|$.

Проведенные исследования и расчеты позволяют на новом уровне рассматривать фазовые переходы под действием внешних и внутренних напряжений.

Литература

1. Chemische Thermodynamik / J. Prigogine, R. Defay // VEB Deutsche verlag für Grundstoff- industrie. Leipzig, 1962. 350 p.
2. Котенко В.В., Миргазизов М.З., Поленичкин В.К. и др. Сплавы с памятью формы в медицине. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1986. С. 206.
3. Гюнтер В.Э., Дамбаев Г.Ц., Сысолятин П.Г. и др. Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1998. 488 с.
4. Гюнтер В.Э., Ходоренко В.Н., Ясенчук Ю.Ф. и др. Никелид титана. Медицинский материал нового поколения. Томск: Изд-во МИЦ, 2006. 296 с.

НИКЕЛИД ТИТАНА В ПАТЕНТАХ ИЗОБРЕТЕНИЙ

А.Н. Иванов

Необходимость патентной защиты созданных технических решений диктуется несколькими мотивами. Во-первых, это публикация материала, которая имеет преимущества перед другими видами научно-технической информации. Сведения о новой разработке более достоверны, конкретны и готовы к практическому использованию. Форма изложения материала строго регламентирована, не допускает авторских вольностей и малопонятного читателю индивидуализма. Во-вторых, наличие изобретения предписано в составе библиографии авторских трудов соискателей научных степеней. Они свидетельствуют о достаточной завершенности исследовательской работы, доведении ее до уровня очевидной полезности. В-третьих, изобретение имеет коммерческий смысл. Значимое, интересное для общества, готовое к потреблению изобретение, как произведенная продукция, товар, должно иметь рыночную стоимость. Как разновидность интеллектуальной собственности оно защищается патентом, чтобы иметь возможность быть проданным за хорошую цену. Этот последний, и главный, смысл патентования, к сожалению, в нашей стране с непривычными и неустоявшимися рыночными отношениями незаслуженно мало реализуется. Тем не менее, патентовать изобретения целесообразно, коль скоро результаты разработок достойны этого, к тому же окружающий мир ориентируется на приоритетность разработок по данному направлению.

В основе законодательства лежит патент – охранный документ, защищающий авторство, приоритет и исключительное право использования результатов интеллектуального творчества. Из объектов промышленной собственности патентом защищаются изобретения, полезные модели, промышленные образцы и товарные знаки. В практике НИИ медицинских материалов и НПП «МИЦ» преобладают изобретения, поэтому предпочтительно будут изложены основные понятия и правила оформления заявок на изобретения.

Изобретением является техническое решение задачи, готовое к использованию («промышленная применимость») в любой области деятельности, обладающее новизной, изобретательским уровнем.

Техническое решение задачи предполагает реальную завершенность данной разработки, доведение ее до конкретных убедительно-достоверных результатов. Идеи, сколько бы они ни выглядели привлекательными, не защищаются.

Новизна оценивается на мировом уровне из анализа сведений, доступных неопределенному кругу лиц. Совокупность информации о технике данной области называется уровнем техники. Он включает любые сведения, ставшие общедоступными в мире до даты приоритета изобретения. Объекты аналогичного с предложением назначения называются аналогами. Ближайший по технической сущности аналог является прототипом, относительно которого проводится техническая экспертиза предлагаемого решения и составляется основной документ заявки на изобретение – формула изобретения. Отдельные конструктивные детали аналогов и предложения, которые можно явно или условно выделить (декомпозировать объект) – называются признаками. По соотношению сходных и отличительных признаков прототипа и предложения оценивается новизна – ее наличие и степень. Для соответствия критерию патентоспособности «новизна» достаточно разницы прототипа и предложения хотя бы в один признак.

«Изобретательский уровень» – наиболее субъективный критерий неочевидности решения, определяется «если для специалиста оно явным образом не следует из уровня техники».