

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

ми, позволило изучить мартенситные превращения, которые для своей реализации требуют как изменения объема, так и изменения формы моделируемого блока.

### 5. Заключение

В системах с низкими модулями упругости перед превращением имеют место значительные статические смещения атомов из узлов кристаллической решетки. Вследствие этого даже при малой концентрации дефекты взаимодействуют между собой. На реализацию структурного превращения оказывают влияние концентрация, тип и симметрия дефектов. Дефекты, нарушающие симметрию исходной структуры, могут способствовать ее неустойчивости и мартенситному превращению. Дефекты, вызывающие значительные смещения в плоскостях  $\{110\}$ , инициируют мартенситный ОЦК→ГЦК-переход, который представляет собой перетасовочные сдвиги плоскостей  $\{1\bar{1}0\}$  в направлении  $\langle 110 \rangle$ , одновременно сопровождающиеся бейновской деформацией решетки. В конечной структуре смещения атомов в окрестности дефекта локализованы. Поля атомных смещений в окрестности дефектов, не лежащих в плоскостях типа  $\{110\}$ , препятствуют перетасовочным сдвигам плоскостей  $\{1\bar{1}0\}$  в направлении  $\langle 110 \rangle$  и реализации мартенситного превращения ОЦК→ГЦК по этому механизму. В данном случае не исключен другой вариант развития мартенситного превращения. Так, взаимодействие дефектов, расположенных в плоскостях  $\{111\}$ , приводит к возникновению длинно-периодической  $\omega$ -подобной структуры, которая образуется путем перетасовочных смещений атомных рядов  $\langle 111 \rangle$ . Таким образом, в предмартенситном состоянии, когда система находится на границе своей стабильности, взаимодействие полей атомных смещений, возникающих в окрестности дефектов, может оказать влияние на выбор возможного пути мартенситного перехода.

Точечные дефекты, вызванные отклонением от стехиометрии, и нарушением дальнего порядка в расположении атомов, могут влиять на устойчивость  $B2$ -структуры и способствовать превращению мартенситного типа в  $\omega$ -подобную структуру. При этом образуются высокоэнергетические цепочки точечных дефектов в направлении  $\langle 111 \rangle$ , что приводит к увеличению количества точечных дефектов в мартенситной фазе. Последнее может иметь существенную роль в определении обратного пути мартенситного перехода.

### Литература

1. Гюнтер В.Э., Ходоренко В.Н., Ясенчук Ю.Ф. и др. Никелид титана. Медицинский материал нового поколения. Томск: МИЦ, 2006. 296 с.
2. Потеев А.И., Клопотов А.А., Козлов Э.В. и др. Слабоустойчивые предпереходные структуры в никелиде титана. Томск: НТЛ, 2004. 296 с.
3. Mercier O., Melton N., Gremafud G., Hagi J. Single-crystal elastic constants of the equiatomic NiTi alloy near the martensitic transformations // J. Appl. Phys. 1980. Vol. 51. № 3. P. 1833-1834.
4. Пушин В.Г., Кондратьев В.В., Хачин В.Н. Предпереходные явления и мартенситные превращения. Екатеринбург: АН УРО, 1998. 320 с.
5. Андерсон Дж.С. Термодинамика и теория нестехиометрических соединений // Проблемы нестехиометрии. М.: Металлургия. 1975. С. 11-96.
6. Кривоглаз М.А., Смирнов А.А. Теория упорядочивающихся сплавов. М.: МФ., 1958. 388 с.
7. Fan G., Chen W., Yang S. and al. Origin of abnormal multi-stage martensitic transformation behavior in aged Ni-rich Ti Ni shape memory alloys // Acta Met. 2004. V.52. P. 4351-4362.
8. Yamada Y. Modulated lattice relaxation in P-based premartensitic phase // Met. Trans. A. 1988. Vol.19, № 4. P. 777-783.
9. Maeda K. Vitek V., Sutton A.P. Interatomic potentials for atomic studies of defects in binary alloy // Acta Met. 1982. Vol. 30, № 1. P. 2001-2010.

## ОСОБЕННОСТИ ДЕМПФИРОВАНИЯ НИКЕЛИДА ТИТАНА ПРИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ

Т.Л. Чекалкин, В.Э. Гюнтер

Мартенситные фазовые переходы в термодинамическом отношении необратимы, так как сопровождаются диссипацией энергии и производством энтропии. В этом смысле знакопеременная деформация в сплавах, проявляющих мартенситные превращения и эффекты памяти формы, как при низких частотах и больших степенях деформации (большой амплитудой деформации), так и при высоких частотах с малой амплитудой деформации сопровождается особенной взаимосвязью демпфирующих потерь и внутреннего трения со свойствами сплавов, в особенности с эффектами памяти формы и сверхэластичности [1].

Под демпфированием понимают способность материала необратимо гасить механические колебания. Для её количественной оценки обычно используют такие параметры, как абсолютное затухание колебаний, коэффициент рассеяния энергии затухающих колебаний, добротность системы, логарифмический декремент колебаний и т.д. Эти величины определяют разными способами: методом свободных колебаний, резонансным, импульсным, установившихся колебаний.

Как правило, сплавы с памятью формы используют в режиме знакопеременной деформации, когда усталость ограничивает рабочее время элементов. Это особенно актуально, когда сплавы с ПФ используются для рассеивания энергии в системах, которые подвержены знакопеременной циклической нагрузке. Фазовое превращение под нагрузкой и обратное превращение при разгрузке приводит в сплавах к замкнутой петле напряжение–деформация. При этом критические напряжения мартенситного сдвига характеризуют начало прямого и обратного МП, а также уровень деформации при нагрузке/разгрузке. Форма гистерезисной кривой  $\sigma$ – $\varepsilon$  эволюционирует, постоянно изменяясь при увеличении числа циклов. Сложные процессы, происходящие при этом в сплавах, требуют глубокого представления о микроструктурных изменениях и возможности их использования. В [2] исследованы свойства при циклическом знакопеременном воздействии сверхэластичного сплава на основе никелида титана, подверженного частичному и полному обратимому торсиальному нагружению. Исследовано влияние геометрии образца и частоты воздействия на форму гистерезисных кривых образцов сплава Ti + 50,8 ат.% Ni. Исследование было проведено в частотном диапазоне от 0,1 до 1 Гц. Максимальные напряжения кручения достигали значений от 245 до 368 МПа. На рис. 1 показаны кривые напряжение – деформация при обратимом знакопеременном кручении.

Напряжение  $\sigma_{Ms}$  ассоциируется как критическое напряжение мартенситного сдвига. Демпфирующая способность определяется как отношение рассеянной энергии  $W_{дисс.}$  к энергии упругой деформации  $W_{эласт.}$ .  $W_{эласт.}$  – это площадь, ограниченная кривой зависимости момента вращения от угла закручивания (представляющей прямое торсиальное нагружение) и средним моментом вращения.

Влияние напряжения  $\sigma_{max}$  на характеристики материала проявляется при циклическом знакопеременном закручивании. Исследования проводились на 3 полых образцах при частоте 0,1 Гц [2]. Максимальные напряжения составили 350, 310 и 245 МПа. Деформационные зависимости смещаются, уменьшая площадь гистерезиса, а значит и степень демпфирования. Критическое напряжение мартенситного сдвига  $\sigma_{Ms}$  не зависит строго от  $\sigma_{max}$  и уменьшается при увеличении числа циклов. Изменение демпфирующей способности показывает, что демпфирование зависит от  $\sigma_{max}$  – более высоким значениям  $\sigma_{max}$  соответствует большая степень демпфирования ( $\delta$ ) в течение всего процесса циклирования, причем  $\delta$  практически не зависит от числа циклов. Наблюдается небольшое увеличение демпфирующей способности на начальном этапе, за которым следует область с понижением  $\delta$  вплоть до 1000 циклов и далее небольшое увеличение демпфирования.

Частота приложенной знакопеременной нагрузки вносит свой существенный вклад в картину механического поведения сплава [3]. То, каким образом влияет изменение частоты приложенной нагрузки от 0,1 до 1 Гц, в корне отличается от данных, описанных выше. При изменении частоты от 0,1 до 0,5 петля гистерезиса после 10 цикла становится более крутой по сравнению с первым циклом. При этом после 10-го цикла максимальная деформация, соответствующая  $\sigma_{max}$ , становится меньше чем в 1-м цикле. При повышении частоты напряжение мартенситного сдвига  $\sigma_{Ms}$  увеличивается и

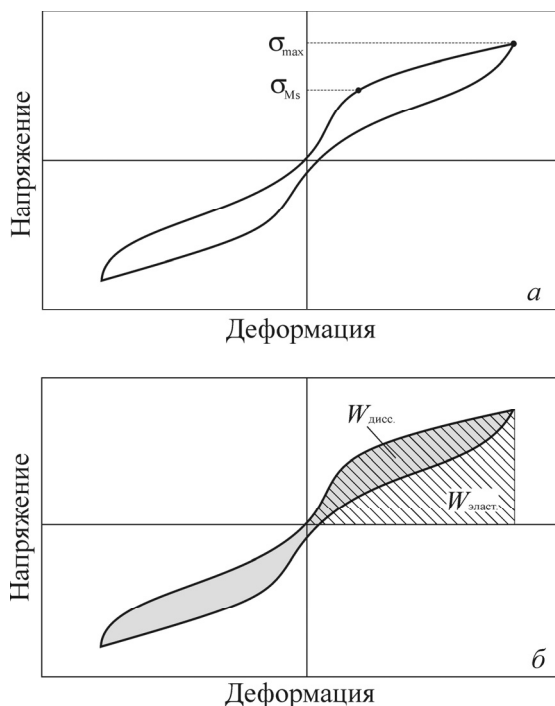


Рис. 1. Качественная картина обратимого знакопеременного кручения цилиндрического образца на основе никелида титана (а). Показана рассеиваемая энергия  $W_{дисс.}$ , получаемая из разности площадей под кривыми при нагрузке и разгрузке (б)

достигает своего максимума на 25 цикле. Увеличение  $\sigma_{Ms}$  приводит к меньшим деформациям при постоянной амплитуде напряжений. После достижения максимуму  $\sigma_{Ms}$  уменьшается при увеличении числа циклов. Высокие частоты приводят к тому, что демпфирующая способность резко уменьшается за первые 25 циклов, далее стабилизируется и остается постоянным.

Сравнивая поведение полых и монокристаллических образцов сплавов на основе никелида титана при знакопеременном торсионном нагружении, можно отметить значительные отличия [2, 3]. Общая максимальная деформация монокристаллического образца при приложении знакопеременной нагрузки с увеличением числа циклов меньше по сравнению с полым образцом. Однако демпфирующая способность  $\delta$  характеризуется большей величиной для монокристаллического образца чем для полого. При низких частотах (0,1 Гц) не происходит качественного изменения петли гистерезиса при циклировании в терминах напряжение–деформация, однако имеет место слабое уменьшение ширины гистерезиса. Соответственно происходит уменьшение степени демпфирующей способности. Напряжение мартенситного сдвига  $\tau_{Ms}$  закономерно уменьшается при увеличении числа циклов во всем объеме материала; становится легче формировать мартенсит под нагрузкой. Это связывается с тем фактом, что знакопеременное деформирование приводит к накоплению в микроструктуре материала пластической деформации (большого количества дислокаций), стабилизирующую мартенситную фазу [4]. При разгрузке они либо стабилизируют мартенсит, играя роль препятствий для движения межфазной границы, либо остаются в высокотемпературной фазе после обратного превращения, создавая в локальных областях повышенные напряжения, тем самым облегчая образование мартенсита под нагрузкой при охлаждении в следующем цикле.

Мартенситные превращения в никелиде титана весьма чувствительны к термомеханической предыстории материала, в частности к величине и способу предварительной пластической деформации [5]. Влияние пластической деформации связывают, во-первых, с возникновением внутренних напряжений, оказывающих ориентирующее действие на микродвижения в процессе превращения, и, во-вторых, с увеличением плотности дислокаций, которые приводят к возрастанию эффективной силы трения при движении межфазных границ, изменяя кинетику превращения. Вообще при пластическом деформировании вместе с ростом плотности дефектов изменяются и дальнедействующие поля ориентированных напряжений. Оба этих фактора оказывают совместное влияние на механическое поведение сплавов при мартенситном превращении.

При увеличении частоты от 0,1 до 0,5 Гц имеет место резкое изменение петли гистерезиса в первые 10 циклов. Более того, на начальном этапе происходит увеличение критических напряжений мартенситного сдвига. После 10-го цикла форма петли гистерезиса становится значительно круче, что соответствует увеличению демпфирующей способности. Данные эффекты связывают с саморазогревом материала при знакопеременном циклировании [5]. Имеет место повышение температуры материала (изменение частоты воздействия приводит к росту температуры на несколько градусов) в соответствии с уравнением Клапейрона-Клаузиуса. В процессе циклирования повышенные напряжения приносят в структуру материала большое количество дислокаций, которые в свою очередь, как уже отмечено выше, либо способствуют мартенситному превращению при прямом переходе, либо тормозят его при обратном; вот почему наблюдается уменьшение напряжения мартенситного сдвига, когда число циклов увеличивается (выполняется так называемое условие теплового равновесия).

При исследовании методом крутильного маятника температурной зависимости демпфирующих свойств серийно выпускаемых сплавов ТН-10, ТН-20, ТН-ХЭ были получены оригинальные данные. По экспериментальным точкам были построены кривые рис. 2, 3 и 4 для соответствующих сплавов. В исследованных сплавах наблюдается общий характер и закономерность затухания колебаний при варьировании температуры испытания. В области фазовых превращений наблюдается резкое снижение частоты колебаний и увеличение периода, означающее увеличение внутреннего трения, что ассоциируется с самим фазовым переходом.

Для сплава ТН-20 наблюдается атипичный характер температурной зависимости, что, по видимому, можно ассоциировать с двухстадийностью превращения, а также с погрешностью эксперимента из-за быстрого нагрева/охлаждения. Поскольку скорость мартенситного превращения зависит от скорости изменения температуры, естественно оказывается и влияние ее на характеристики демпфирования. В однофазном состоянии, как показывают эксперименты, изменение скорости нагрева/охлаждения не влечет за собой какого-либо изменения величины внутреннего трения. Вместе с тем обнаружено значительное повышение уровня демпфирования при увеличении скорости нагрева-

ния и охлаждения. При этом положение максимумов демпфирования на температурной зависимости не меняется.

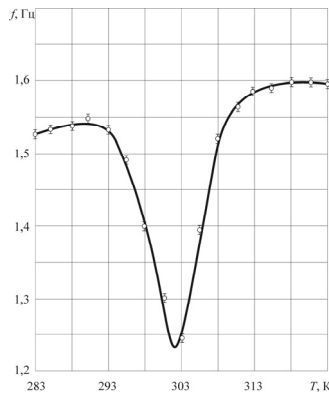


Рис. 2. Температурная зависимость частоты свободных колебаний образца сплава Ti-10

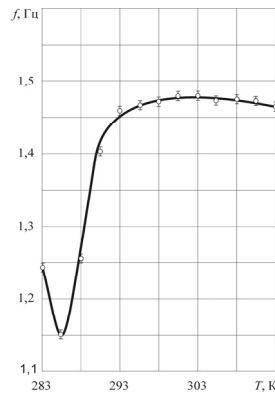


Рис. 3. Температурная зависимость частоты свободных колебаний образца сплава Ti-XЭ

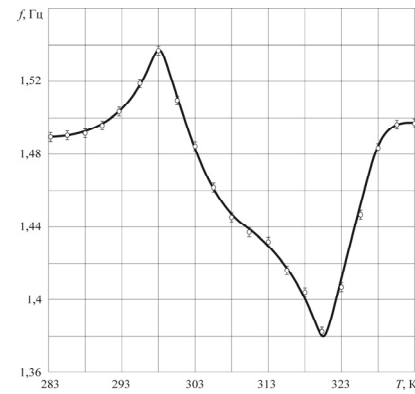


Рис. 4. Температурная зависимость частоты свободных колебаний образца сплава Ti-20

Полученные экспериментальные закономерности коррелируют с работами специалистов в этой области и литературными данными. Можно отметить, что в мартенситном состоянии и в процессе превращения поглощение энергии колебаний обусловлено движением легкоподвижных границ раздела различного происхождения (межфазных, двойниковых и т.п.). Это приводит к резкому увеличению внутреннего трения в мартенситном и особенно в двухфазных состояниях. Значительное возрастание декремента колебаний в интервале превращений обусловлено влиянием внешних и внутренних напряжений на температуры образования и исчезновения различных вариантов мартенсита.

Таким образом, сплавы на основе никелида титана характеризуются высоким уровнем демпфирования. Причем демпфирование связано с изменением формы гистерезисной кривой от числа циклов при циклическом воздействии. В свою очередь, форма гистерезисной кривой зависит от ряда параметров, включающих геометрию образца, способа знакопеременного воздействия, уровня напряжения и частоты. В прикладных задачах необходимо учитывать данные параметры, для того чтобы найти лучшее соответствие между знакопеременным воздействием и уровнем демпфирования материала. Особое значение имеют процессы саморазогрева материала, пренебрегать которыми нельзя при частоте свыше  $\sim 0,5$  Гц.

#### Литература

- 1 Гюнтер В.Э., Ходоренко В.Н., Ясенчук Ю.Ф. и др. Никелид титана. Медицинский материал нового поколения. Томск: Изд-во МИЦ. 2006. 296 с.
- 2 Colluzi B., Biscarini A., Campanella R. et al. Effect of thermal cycling through the martensitic transition on the internal friction // J. Alloys Comp. Vol. 310. 2000. P. 300–305.
- 3 Egglar G., Hornbogen E., Yawn A. et al. Structural and functional fatigue of NiTi shape memory alloys // Mat. Sci. Eng. Vol. 378. 2004. P. 24–33.
- 4 Humbeek Van J. Damping capacity of thermoelastic martensite in shape memory alloys // J. Alloys Comp. V. 355. 2003. pp. 58–64.
- 5 Shape memory materials / Otsuka K., Wayman C.M. Cambridge University press. Cambridge. 1998. P. 280.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЗЕРНОГРАНИЧНОЙ СТРУКТУРЫ НИКЕЛИДА ТИТАНА

**В.Н. Ходоренко, М.И. Солдатова, В.Э. Гюнтер**

В поликристаллических материалах, где реализуются фазовые переходы, на параметры мартенситных превращений (характеристические температуры, интервалы и гистерезис превращения) оказывают влияние и факторы внешнего воздействия, температура и химический состав и сформированная структура, величина зерна исходной и мартенситной фазы сплава. Очевидно, что по мере изменения размера кристаллитов и одновременно объемной плотности межкристаллитных границ, будут