

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

Чувашии. 1996. № 1-2. С. 72-75.

2. Агафонников В.Ф., Дамбаев Г.Ц., Мартусевич А.Г. Автономные электростимуляторы желудочно-кишечного тракта Изд. 2-е. Томск, 2005. 224 с.
3. Георгиевский В.Ф., Анненков Б.Н., Самохин В.Т. Минеральное питание животных. М.: Колос, 1979. 471 с.
4. Кузнецов В.В. Физическая и коллоидная химия. М.: Высшая школа, 1964. 385 с.
5. Малкович Р.Ш. Математика диффузии в полупроводниках. СПб.: Наука, 1999. 388 с.
6. Никелид титана. Медицинский материал нового поколения/ Под ред. В.Э.Гюнтера. Томск: Изд-во МИЦ. 2006. 296 с.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА МАРТЕНСИТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СПЛАВАХ Ti(Ni, Co, Mo)

А.А. Клопотов, Е.С. Марченко, А.Н. Матюнин, Е.В. Калачева

В данной работе представлены результаты исследований влияния отжига при 450 °С и термоциклирования на интервалы мартенситных превращений в многокомпонентных сплавах Ti (Ni, Co, Mo). Выявлено, что термоциклирование приводит к незначительному понижению температуры начала МП заканчивает свое влияние к 10 циклу. Отжиг при 450 °С и слабо влияет на начала прямого МП $B2 \rightarrow R$ (T_R) и $R \rightarrow B19'$.

1. Введение

Выбор сплавов с памятью формы для создания новых медицинских технологий для создания новых функциональных материалов, обладающих ЭПФ, обусловлен сочетанием комплекса различных свойств, одними из которых являются температурные интервалы мартенситных превращений (МП), величина эффекта памяти формы, уровень напряжения мартенситного сдвига, деформационная, температурная циклостойкость и др. Основной особенностью сплавов с памятью формы являются многокомпонентные сплавы Ti (Ni, Mo, Fe).

Наибольшая проблема при создании и использовании конструкций из таких сплавов является стабильность свойств материала. Известно, что критические температуры и критические напряжения для мартенситного превращения $B2 \leftrightarrow B19$ в NiTi чувствительны к циклированию в интервале температур фазовых переходов, так и в случае механического воздействия [1, 2]. Понимание механизма влияния термоциклирования на эти параметры и улучшение стабильности свойств сплавов является важной технической задачей. В свете вышесказанного, в данной работе поставлена цель изучить влияние термоциклирования в интервале фазовых переходов на физические свойства и на мартенситные превращения в многокомпонентных сплавах Ti (Ni, Co, Mo).

2. Материал и методика эксперимента

Для проведения эксперимента в НИИ медицинских материалов и имплантатов с памятью формы было выплавлено в индукционной печи 6 сплавов. При изготовлении сплавов в работе использована следующая схема легирования: $Ti_{49,95}Ni_{49,75-x}Mo_{0,31}Co_x$, т.е. когда атомами Co замещаются атомы Ni. Концентрация кобальта в исследуемых сплавах менялась от 0 до 3 ат.% (табл. 1).

Плавка осуществлялась в атмосфере инертного газа аргона. Из полученных таким образом слитков были изготовлены пластины толщиной ~ 1 мм, которые затем для гомогенизации были отожжены при температуре 850 °С в течении 1 часа. Вторая серия сплавов была отожжена при температуре 450 °С.

Таблица 1

Концентрация элементов в сплаве никелида титана

№	Концентрация элементов в сплаве, ат.%			
	Ti	Ni	Mo	Co
1	49,94	49,25	0,31	0,5
2	49,94	48,75	0,31	1
3	49,94	48,25	0,31	1,5
4	49,94	47,75	0,31	2
5	49,94	47,25	0,31	2,5
6	49,94	46,76	0,31	3

Качество плавки контролировалось при помощи рентгеноструктурного анализа на дифрактометре «XRD-6000» Shumadzu. Для исследования сплавы $Ti_{49,94}Ni_{49,75-x}Co_xMo_{0,31}$ были отожжены при температуре 450 °С в течение одного часа.

Температурные кривые удельного электросопротивления снимали по потенциометрическим методам по четырехточечной схеме подключения контактов к образцу размерами 1×1×45 мм.

3. Мартенситные превращения в сплавах на основе никелида титана и температурные зависимости удельного электросопротивления

Типичным методом определения температурных интервалов прямого и обратного переходов и последовательности превращений в сплавах на основе никелида титана является метод измерения электросопротивления в зависимости от температуры (рис. 1). Рис. 1, а иллюстрирует изменение сопротивления от температуры бинарного сплава Ti-Ni, закаленного от высоких температур. Продуктом мартенситного превращения в этом случае является моноклинная фаза B19'. В этом сплаве превращение B2→B19' является термоупругим и сопровождается постепенным ростом мартенситных кристаллов при охлаждении при прямом превращении. При обратном превращении происходит уменьшение, а затем полное исчезновение мартенситных кристаллов в процессе нагрева.

Второй более сложной последовательностью являются переходы, представленные на рис. 1, б. Первое превращение при охлаждении, характеризующее резким увеличением сопротивления и узким температурным гистерезисом (1-2 К) и оно отражает превращение из B2 в ромбоэдрическую R-фазу. Температура, соответствующая началу прямого превращения B2→R обозначена на рис. 1, б символом T'_R . Второе превращение характеризуется большим температурным гистерезисом и на рис. 1, б точка M_H соответствует началу превращения из R в B19' фазу. Характерные точки на температурных кривых электросопротивления позволяют определить характеристические температуры МП (T_R , M_H , M_K , A_H , A_K).

4. Особенности изменения электросопротивления в сплавах Ti (Ni, Co, Mo)

В результате исследований изменения электросопротивления от температуры на исследуемых сплавах были получены характерные температурные зависимости для сплавов с последовательностью переходов B2→R→B19' (рис. 2, 3). Анализ полученных результатов показывает изменение вида кривых электросопротивления и температурной области от концентрации легирующего элемента Co. С изменением концентрации Co происходит уширение пиков на температурных зависимостях кривых электросопротивления при понижении температуры и смещение характеристических температур МП (штриховые линии на рис. 2, 3). При этом последовательность МП не меняется и остается при понижении температуры B2→R→B19'.

На основе приведенных температурных зависимостей кривых электросопротивления были построены концентрационные зависимости характеристических температур МП для сплавов Ti (Ni, Co, Mo) (рис. 4). Сравнение полученных данных с литературными [10] показывает, что значения температуры начала превращения B2→R T_R совпадают с данными, указанными в литературе для тройных сплавов Ti (Ni, Co), в то время как, температурная область МП R→B19' в наших многокомпонентных исследуемых сплавах заметно ниже, чем в тройных сплавах Ti (Ni, Co). То есть легирование Co сплавов Ti (Ni, Mo) приводит к более значительному понижению характеристических температур МП,

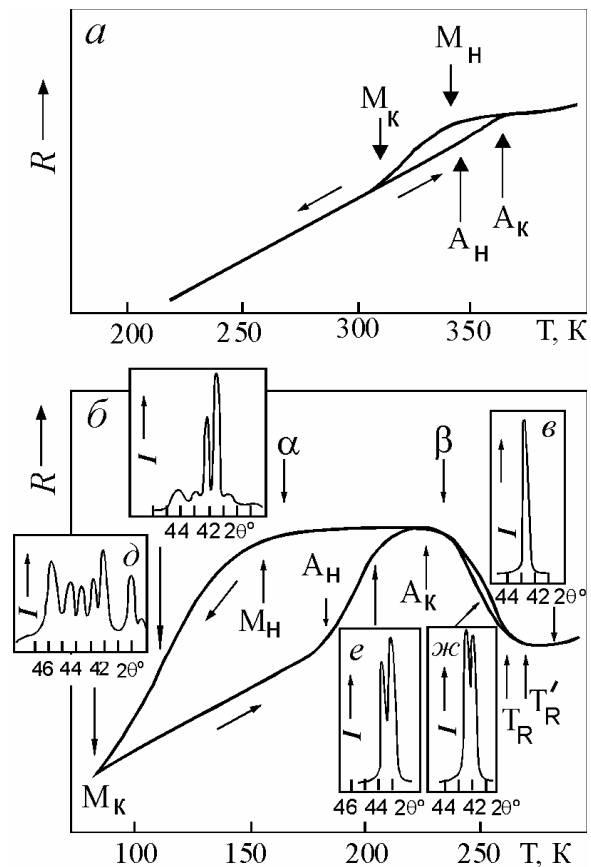


Рис. 1. Температурные зависимости электросопротивления для двух последовательностей МП в сплавах на основе TiNi: а – B2→B19' ($Ti_{50}Ni_{50}$); б – B2→R→B19' ($Ti_{50}Ni_{47}Fe_3$). На вставках (в – ж) приведены фрагменты рентгенограмм, иллюстрирующие фазовый состав при различных температурах

чем в сплавах TiNi, в то время как не оказывает заметного влияния на температуру фазового перехода B2→R (T_R).

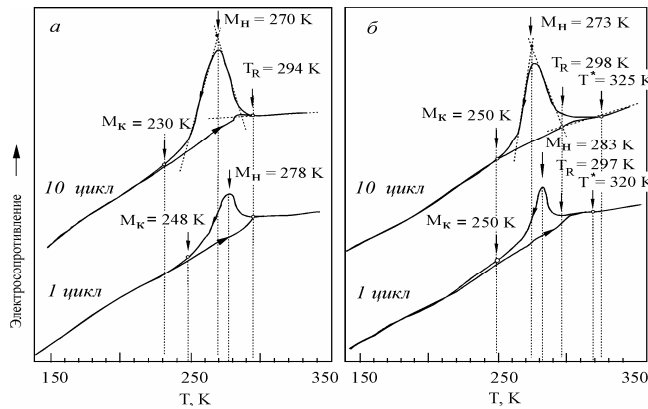


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности ρ(t) в сплаве Ti_{49,94}Ni_{49,25}Co_{0,5}Mo_{0,31}; а – после закалки от 800 °С (1 ч); б – 450 °С (1 ч)

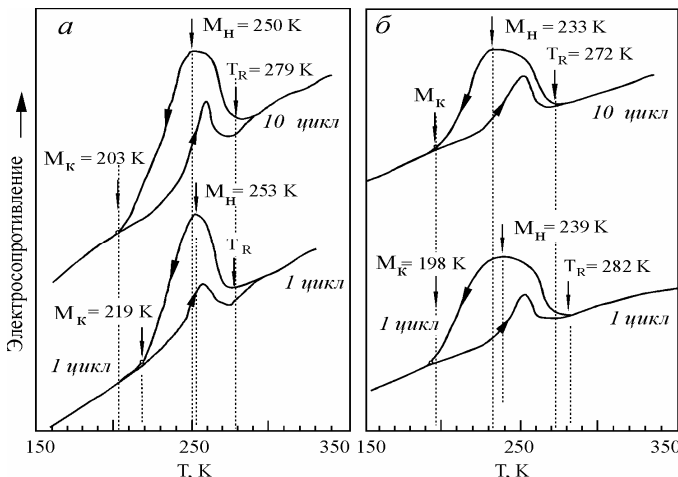


Рис. 3. Температурные зависимости электропроводности ρ(t) в сплаве Ti_{49,94}Ni_{46,76}Co₃Mo_{0,31}; а – после закалки от 800 °С (1 ч); б – 450 °С (1 ч).

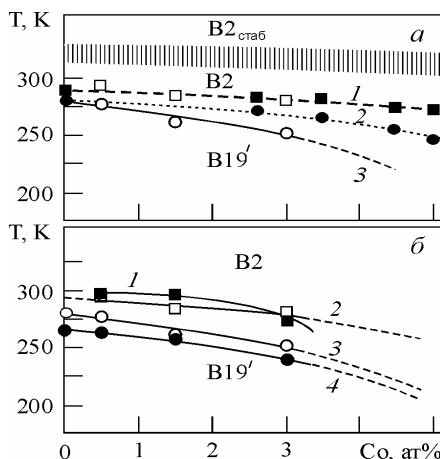


Рис. 4. Характеристические температуры МП для трехкомпонентных сплавов Ti (Ni, Co) [10] и четырехкомпонентных Ti (Ni, Co, Mo) в зависимости от концентрации Co: а – после закалки от 800 °С по нашим данным (□ – T_R, о – M_H) и данным работы [3] (Кривые 1, 2 – T_R; кривая 3 – M_H; О – T_R, ● – M_H); б – после отжига при 450 °С (1 ч) (О – T_R, ● – M_H) и после закалки от 800 °С (□ – T_R, о – M_H) (Кривые 1, 2 – T_R; кривая 3, 4 – M_H; О – T_R, ● – M_H)

4.1. Влияние отжига на мартенситные превращения в сплавах Ti_{49,94}Ni_{50-x}Co_xMo_{0,31}

Исследование влияния отжига при температуре 450 °С в течение 1 ч на температурные зависимости позволило выявить следующее. В отожженных при 450 °С и закаленных после отжига от 800 °С температуры начала прямого МП B2→R (T_R) и R→B19' практически остаются неизменными. В то время как форма температурных зависимостей кривых электропроводности в области МП по-разному изменяется в зависимости от величины концентрации легирующего элемента (рис. 2, 3). Видно, что в исходном сплаве и сплавах с малым содержанием легирующего элемента пик кривой электропроводности в области МП становится более острым после отжига при температуре 450 °С. В сплаве с содержанием 3 ат.% Со выявлено заметное уширение пика на температурной кривой электропроводности при прямом МП.

Таким образом, отжиг исследуемых сплавов проявился на температурных зависимостях кривых электропроводности только в изменении формы пиков в области МП, но не привел к заметному изменению характеристических температур МП.

4.1.2. Влияние термоциклирования на температурные интервалы мартенситных превращений в сплавах Ti (Ni, Co, Mo)

Было проведено исследование влияния термоциклирования на температурные интервалы при помощи изучения температурных зависимостей электропроводности в многокомпонентных сплавах Ti (Ni, Co, Mo) (рис. 2, 3). Представленные зависимости позволяют выделить следующие важные факты. Во-первых, термоциклирование привело к незначительному понижению характеристических температур МП. Во-вторых, после термоциклирования форма пиков кривых электропроводности в области перехода заметно изменилась. Были построены зависимости температуры начала МП R→B19' (M_H) от номера цикла (рис. 5). Эти зависимости наглядно показывают, что термоциклирование выходит на насыщение после 10 цикла и оказывает незначительное понижение температуры начала МП в наших исследова-

двух сплавов. Из литературных данных известно, что термоциклирование оказывает значительное влияние на температурные интервалы МП в бинарных сплавах на основе никелида титана (рис. 6) [1]. На приведенной зависимости M_H от номера цикла (рис. 5) видно, что на закаленные многокомпонентные сплавы Ti (Ni, Co, Mo) от температуры 800 °С термоциклирование не оказывает заметного влияния на температуру начала прямого M_H , по сравнению с бинарными сплавами на основе никелида титана. Причем ширина температурного интервала прямого МП M_H-M_K в этих сплавах монотонно растет с номером цикла подобным образом.

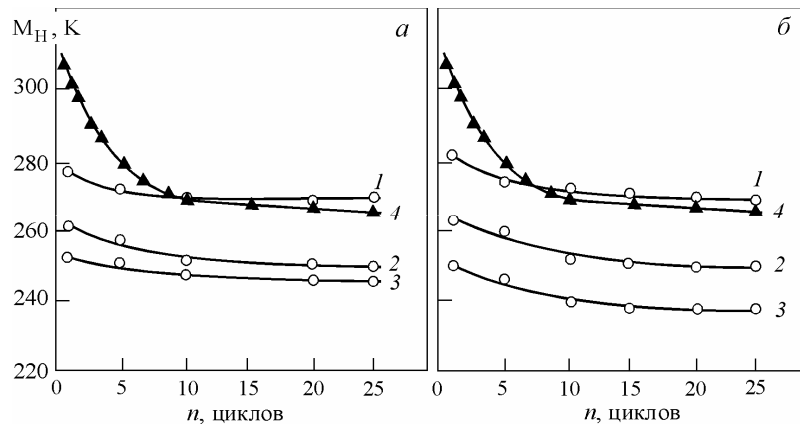


Рис. 5. Влияние термоциклирования (нагрев–охлаждение–нагрев) через температурную область МП на температуру M_H в закаленных от 800 °С (а) и отожженных при 450 °С ($t=1$ ч) (б) в сплавах Ti (Ni, Co, Mo): 1 - $Ti_{49,94}Ni_{49,25}Co_{0,5}Mo_{0,31}$; 2 - $Ti_{48,94}Ni_{48,25}Co_{1,5}Mo_{0,31}$; 3 - $Ti_{48,94}Ni_{46,75}Co_3Mo_{0,31}$; 4 - $Ti_{49,1}Ni_{50,9}$

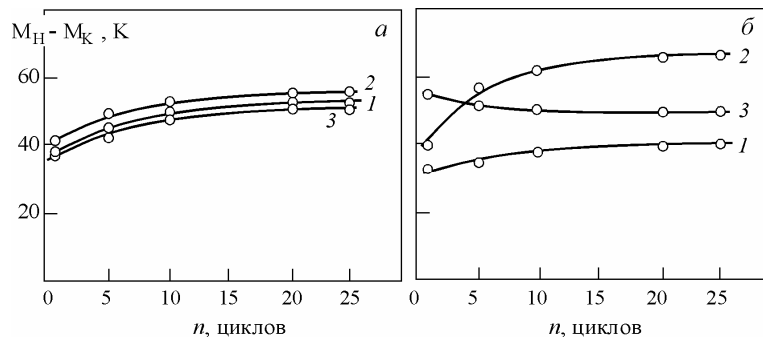


Рис. 6. Влияние термоциклирования (нагрев–охлаждение–нагрев) через температурную область МП на величину интервала M_H-M_K в закаленных от 800 °С (а) и отожженных при 450 °С ($t=1$ ч) (б) в сплавах Ti (Ni, Co, Mo): 1 - $Ti_{49,94}Ni_{48,25}Co_{0,5}Mo_{0,31}$; 2 - $Ti_{48,94}Ni_{48,25}Co_{1,5}Mo_{0,31}$; 3 - $Ti_{48,94}Ni_{46,75}Co_3Mo_{0,31}$

В сплавах, прошедших отжиг при температуре 450 °С, изменяется и температура начала МП и влияние термоциклирования на МП (рис. 5, 6). Отжиг приводит к заметному повышению M_H в сплавах с концентрацией 0,5 и 1,5 ат. % Со и к понижению M_H в сплаве 3 ат. % Со (рис. 5).

Кроме температуры начала МП другим важным параметром МП является ширина температурного интервала МП, которая отражает характерное значение скорости движения межфазных границ [1, 2]. Были построены зависимости, отражающие величину температурного интервала прямого МП (M_H-M_K) от номера цикла (рис. 6). Из приведенных зависимостей для сплавов, закаленных от 800 °С, видно, что термоциклирование приводит к монотонному увеличению температурного интервала МП с выходом на насыщение после 10 цикла (рис. 6, а). Причем характер функциональных зависимостей (M_H-M_K) от номера цикла не зависит от концентрации легирующего элемента, то есть кривые (M_H-M_K) = $f(n)$ являются подобными. Совсем другая ситуация наблюдается для сплавов, подвергнутых отжигу при 450 °С ($t=1$ час) (рис. 6). Функциональный характер изменения (M_H-M_K) от номера цикла в сплавах с концентрацией 0,5 и 1,5 ат. % Со в отожженных образцах подобен, как и на закаленных сплавах. Тогда как в сплаве с концентрацией 3 ат. % Со наблюдается понижение (M_H-M_K) от номера цикла, в отличие от подобной зависимости в сплавах с более низкой концентрацией легирующего элемента (рис. 6, б). Разные функциональные зависимости (M_H-M_K) = $f(n)$ отражают разное влияние термоциклирования, т.е. фазового наклепа на подвижность межфазных границ при МП.

Анализ полученных результатов температурных зависимостей электросопротивления однозначно показывает, что влияние циклирования практически прекращается при достижении 10 цикла.

Заключение

В работе приведены результаты экспериментальных исследований влияния термоциклирования и отжига при 450 °С ($t=1$ ч) на температурные интервалы МП и на особенности изменения температурных зависимостей электросопротивления в сплавах Ti (Ni, Co, Mo). Установлено, что характер поведения температурных зависимостей электросопротивления кривых, изменение от термоциклирования по-разному влияет на температурные интервалы превращений в зависимости от концентрации легирующего элемента Co от 0,5 до 3 ат. %.

Литература

1. Гюнтер В.Э., Домбаев Г.Ц., Сысолятин П.Г. и др. Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы. Томск: Изд-во Том.ун-та. 1998. 488 с.
2. Потекаев А.И., Клопотов А.А. Козлов Э.В. и др. Слабоустойчивые предпереходные структуры в никелиде титана. Томск: НТЛ, 2004. 296 с.
3. Пушин В.Г., Кондратьев В.В., Хачин В.Н. Предпереходные явления и мартенситные превращения АН УРО. Екатеринбург, 1998. 320 с.

ГИСТЕРЕЗИСНОЕ ФОРМОИЗМЕНЕНИЕ В НИКЕЛИДЕ ТИТАНА В УСЛОВИЯХ МАРТЕНСИТНОЙ ДЕФОРМАЦИИ И ДЕМПФИРОВАНИЯ

В.Э. Гюнтер, В.Н. Ходоренко, Т.Л. Чекалкин

Мартенситное превращение при наличии внешнего напряжения выступает как специфический сдвиговой механизм деформации, в основе которого лежит движение межфазных границ (мартенситных), сопровождающееся кооперативным переходом атомов из одной фазы в другую. Внешнее напряжение является одним из четырех параметров (T, V, S, P), влияющих на движение межфазной границы. Причем внешнее напряжение определяет выбор преимущественных кристаллографических вариантов низкотемпературной мартенситной фазы и препятствует образованию других вариантов мартенсита. Как результат такого действия при изменении температуры в условиях постоянной нагрузки происходит макроскопический сдвиг, приводящий к формоизменению образца материала.

Особенность мартенситного превращения как способа деформации в ряду других фазовых превращений состоит в том, что переход осуществляется кристаллографическим сдвигом в отличие от дислокационного скольжения и механического двойникования и поэтому приводит не только к объемной деформации (в большинстве случаев незначительной), но и к макроскопическому формоизменению. Специфичен механизм деформации самой мартенситной фазы в сплавах с термоупругим превращением, – в его основе лежит движение не только мартенситных, но и междоменных (внутримартенситных) границ, когда рост одних кристаллографических вариантов мартенсита происходит за счет других [1].

Образование мартенсита напряжения и деформация мартенситной фазы обладают сходными принципиальными чертами и во многих экспериментальных ситуациях реализуются одновременно. Это позволяет объединить их термином «*мартенситная деформация*». Ввиду незначительной дилатации при мартенситных превращениях эта деформация является в основном сдвиговой и может быть названа также *мартенситным сдвигом*.

Мартенситная деформация в никелиде титана при определенных условиях (обеспечивающих термоупругое мартенситное превращение) является обратимой в смысле устранения ее в результате изотермической разгрузки или же нагрева до температур обратного мартенситного превращения. Изотермическая обратимость мартенситной деформации проявляется как *сверхэластичность* в интервале температур $M_S < T < M_d$ (рис. 1, а) либо как *ферроэластичность* в чисто мартенситном состоянии – ниже M_f (рис. 1, б). Обратимость мартенситной деформации (сохраняющейся после изотермической разгрузки) при нагреве до температур обратного мартенситного превращения (выше M_f) лежит в основе *эффекта памяти формы* (рис. 1, в). Именно мартенситная деформация в никелиде титана является обратимой при нагреве в отличие от дислокационного скольжения и механического двойникования. В термодинамическом же смысле мартенситная деформация всегда необратима, так как сопровождается рассеянием энергии. Иными словами, это существенно неупругая деформация. Описание стадий кривой $\sigma(\epsilon)$ в чисто мартенситном состоянии и в интервале температур между M_S и M_d дает общую качественную картину, которая в частности и в применении к конкретным сплавам на основе