

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

### 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. Потехаев 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

никелида титана требует уточнения и поправок. Начальный участок кривой  $\sigma(\epsilon)$  (рис. 2) сходен с упругим участком по Гуку и завершается в точке  $B$  изломом, нередко хорошо выраженным "зубом".

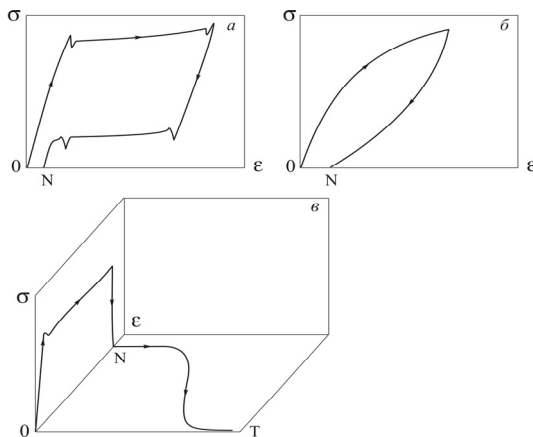


Рис. 1. Схематичное представление эффектов обратимости мартенситной деформации в сплавах на основе никелида титана:  $a$  – эффект сверхэластичности;  $b$  – ферроэластичности;  $c$  – памяти формы

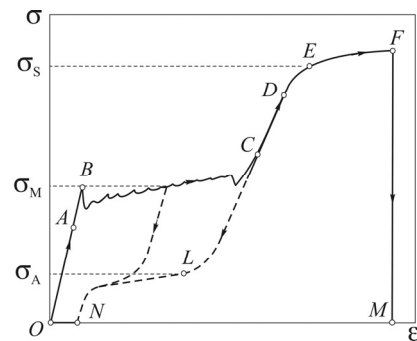


Рис. 2. Типичная зависимость напряженно-деформации при растяжении никелида титана в интервале температур  $M_s < T < M_d$

Заметные отклонения от пропорциональности наблюдаются ниже точки  $B$ , условно (в зависимости от точности метода) в некоторой точке  $A$ . Приблизительно здесь же при наблюдении поверхностного рельефа замечается появление единичных мартенситных кристаллов, в ряде случаев тонких, однодоменных и упругоаккомодированных, подобно так называемым "упругим" двойникам. За изломом, или «зубом», следует участок  $BC$ , пологий, нередко почти горизонтальный (зависит от условий испытаний). При достаточной жесткости испытательной машины легко выявляется скачкообразный характер деформации на этом участке. Наблюдение поверхностного рельефа обнаруживает лавинообразное образование мартенситных полидоменных кристаллов с внутренней структурой и с инвариантной габитусной плоскостью. Приблизительно в конце участка  $BC$  практически все поле шлифа покрывается мартенситными кристаллами, выходящими на поверхность образца. За точкой  $C$  угол наклона кривой  $\sigma(\epsilon)$  постепенно увеличивается, а затем убывает; в одних случаях на кривой отчетливо видна точка перегиба  $E$ , в других – почти линейный участок  $CE$ , угол наклона этого участка близок к углу наклона «гуковского» участка  $OA$ . На начальном отрезке участка  $CE$  наблюдается огрубление поверхностного мартенситного рельефа, объясняемое раздвойникованием мартенсита, ростом благоприятно ориентированных доменов мартенсита за счет неблагоприятных. При этом теряется инвариантная плоскость, и средством аккомодации, наряду с упругой и истинно пластической деформацией, становится образование «неориентированного» мартенсита вблизи межкристаллитных границ в поликристаллическом никелиде титана [2].

При некотором более высоком напряжении, начиная с точки  $E$ , угол наклона линии  $\sigma(\epsilon)$  уменьшается, на поверхности шлифа появляются новые, по-новому ориентированные фигуры рельефа, представляющие собой полосы скольжения, сбросы и двойники деформации [2]. Соответственно напряжение в точке  $E$  можно рассматривать как макроскопический предел текучести материала  $\sigma_s$ . Напряжение же  $\sigma_M$ , соответствующее точке  $B$ , хотя и обладает формальным сходством с пределом текучести, в действительности представляет собой критическое значение напряжения мартенситной деформации (при чисто сдвиговом напряжении - критическое напряжение мартенситного сдвига). При разгрузке выше  $A_s$  частично, а выше  $A_f$  почти полностью (в той мере, в какой можно пренебречь истинно пластическим вкладом) мартенситная деформация снимается изотермически, а при наличии рассеяния энергии проявляется в виде петли механического гистерезиса (рис. 2). Этим мартенситная деформация существенно отличается от пластического течения в металлах и сплавах. Такой эффект полного или почти полного восстановления формы в результате изотермической разгрузки в описанных условиях, как мы уже отмечали, называют эффектом сверхэластичности.

Сохранение некоторой остаточной деформации после изотермической разгрузки (рис. 2, отрезок  $NO$ ) формально уподобляет мартенситную деформацию пластическому течению, что оправдывает употребляемый иногда в литературе термин «пластичность превращения». Мартенсит напряжения, сохранившийся после разгрузки при последующем нагреве (выше  $A_f$ ) претерпевает обратное превращение, обуславливающее так называемый эффект памяти формы [3].

Еще одно проявление эффекта памяти формы состоит в восстановлении при нагреве до температур обратного превращения формы материала, предварительно деформированного ниже  $M_f$ , т.е. в чисто мартенситном состоянии. Специфическая деформация обусловлена здесь не образованием мартенсита, а его переориентацией, полидоменизацией, двойникованием и раздвойникованием, монодоменизированных мартенситных кристаллов. Напряжение  $\sigma_M$  и в этом случае может быть названо критическим напряжением мартенситного сдвига. При разгрузке деформированного ниже  $M_f$  материала часть накопленной деформации изотермически возвращается (эффект ферроэластичности), а сохраняющаяся часть мартенситной деформации (отрезок  $NO$  на рис. 1) снимается при нагреве выше температур обратного превращения (эффект памяти формы). В общем случае эффект памяти формы и ферроэластичность – конкурирующие эффекты. Их соотношение определяется степенью закрепления мартенситных границ. Механизм закрепления границ и факторы, регулирующие соотношение между двумя обсуждаемыми эффектами, зависят от конкретного сплава на основе никелида титана и условий внешнего воздействия. Так, при быстрой разгрузке в некоторых сплавах ниже  $M_f$  реализуется эффект ферроэластичности - времени на закрепление границ не хватает. При медленной же разгрузке или после выдержки в нагруженном состоянии в течение длительного времени - ферроэластичность подавляется. Таким образом, можно осуществлять ниже  $M_f$  частичную или полную ферроэластичность сплава. По-видимому, закрепление границ, подавляющее ферроэластичность, является проявлением тех же элементарных процессов, которые стабилизируют мартенсит.

Мартенситная деформация и эффект памяти формы реализуются также в результате охлаждения и нагрева материала под нагрузкой в интервале температур мартенситных превращений (следует иметь в виду, что приложенная нагрузка, как следует из уравнения Клапейрона–Клаузиуса, смещает все мартенситные точки). Нагрузка изначально диктует при охлаждении преимущественное образование благоприятно ориентированного мартенсита. Увеличение нагрузки приводит к уменьшению доли неконтролируемого извне «неориентированного» мартенсита (обусловленного внутренними полями напряжений в исходном материале). В результате этого при охлаждении в ходе прямого мартенситного превращения под нагрузкой происходит максимально возможное накопление мартенситной деформации. Более того, достаточно большая нагрузка может в ходе дальнейшего охлаждения вызвать двойникование образованного при более высоких температурах полидоменированного мартенсита и обусловить дополнительное накопление деформации. После охлаждения под нагрузкой ниже  $M_f$  накопленная мартенситная деформация снимается полностью лишь при нагреве выше температуры обратного превращения  $A_f$ . Такой возврат деформации можно осуществлять многократно, поэтому это явление называется многократным (обратимым) эффектом памяти формы (рис. 3). Основными механизмами мартенситной деформации являются: при охлаждении - образование предпочтительно ориентированного мартенсита под внешней нагрузкой, переориентация и монодоменизация мартенсита, двойникование мартенситных кристаллов, а при нагреве - раздвойникование, переориентация, монодоменизация и образование высокотемпературной фазы.

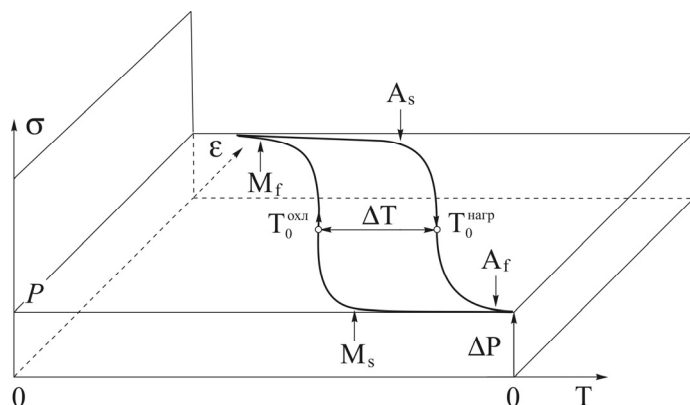


Рис. 3. Иллюстрация проявления в никелиде титана многократного эффекта памяти формы под нагрузкой

Термодинамическое рассмотрение явления многократного эффекта памяти формы позволяет установить взаимосвязь таких параметров, как: деформация ( $\epsilon$ ), характеристические температуры фазовых переходов ( $M_s$ ,  $M_f$ ,  $A_s$ ,  $A_f$ ), величина температурного гистерезиса ( $\Delta T$ ) и скрытая теплота превращения ( $\Delta H$ ).

Для проведения анализа механизма многократного эффекта памяти формы используем термодинамический потенциал Гельмгольца ( $F$ ), который определяется как  $F = F_{s,p}(V, T)$ . Независимые пере-

менные  $V$  и  $T$  в потенциале Гельмгольца позволяют установить при фазовых переходах зависимость изменения деформации от изменения температуры.

В дифференциальном виде потенциал Гельмгольца имеет вид

$$dF = -S dT - p dV. \quad (1)$$

Для двух различных фаз – высокотемпературной (А) и мартенситной (М) можно записать

$$\begin{aligned} dF_A &= -S_A dT - P_A dV; \\ dF_M &= -S_M dT - P_M dV. \end{aligned}$$

Для области межфазной границы

$$dF_A \approx dF_M,$$

тогда  
или

$$\begin{aligned} -S_A dT - P_A dV &= -S_M dT - P_M dV \\ (S_A - S_M) dT &= -(P_A - P_M) dV \end{aligned}$$

после преобразования

$$dV = -\frac{\Delta S}{\Delta P} dT. \quad (2)$$

Для сдвиговой деформации изменение  $dV$  можно свести к  $d\varepsilon$ , а для сплавов в условиях постоянной нагрузки  $\Delta P = \Delta\sigma = \text{const}$ , тогда равенство (2) можно представить в виде:

$$d\varepsilon = -\frac{\Delta H}{T_0 \Delta\sigma} dT, \quad (3)$$

так как в условиях независимых переменных  $\varepsilon$  и  $T$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T_0},$$

где  $\Delta H$  – скрытая теплота перехода, а  $T_0$  – температура равновесия, равенство (3) позволяет в условиях постоянно действующей нагрузки  $\Delta\sigma$  оценить изменение деформации при изменении температуры. Однако следует учесть, что для прямого мартенситного перехода (при охлаждении) величина  $T_0$  определяется как

$$T_0^{\text{охл.}} = (M_s + M_f)/2, \quad (4)$$

а при нагреве

$$T_0^{\text{нагр.}} = (A_s + A_f)/2.$$

Тогда зависимость  $\varepsilon(T)$  для прямого мартенситного превращения под нагрузкой можно представить в интегральном виде как

$$\varepsilon^{\text{охл.}} = \frac{\Delta H^{\text{охл.}} (T_1 - T_0^{\text{охл.}})}{T_0^{\text{охл.}} \Delta\sigma} \quad (5)$$

Для обратного мартенситного превращения зависимость  $\varepsilon(T)$  имеет вид

$$\varepsilon^{\text{нагр.}} = \frac{\Delta H^{\text{охл.}} (T_2 - T_0^{\text{нагр.}})}{T_0^{\text{нагр.}} \Delta\sigma} \quad (6)$$

Равенства (5) и (6) можно представить как

$$\begin{aligned} \varepsilon^{\text{охл.}} \cdot T_0^{\text{охл.}} \Delta\sigma &= -\Delta H^{\text{охл.}} (T_1 - T_0^{\text{охл.}}); \\ \varepsilon^{\text{нагр.}} \cdot T_0^{\text{нагр.}} \Delta\sigma &= -\Delta H^{\text{нагр.}} (T_2 - T_0^{\text{нагр.}}). \end{aligned} \quad (7)$$

Так как

$$\Delta H^{\text{охл.}} \approx \Delta H^{\text{нагр.}} = \Delta H,$$

$$\varepsilon^{\text{охл.}} \approx \varepsilon^{\text{нагр.}} = \varepsilon,$$

то после преобразования

$$\begin{aligned} T_0^{\text{нагр.}} (\varepsilon \Delta\sigma - \Delta H) &= -\Delta H T_2; \\ T_0^{\text{охл.}} (\varepsilon \Delta\sigma - \Delta H) &= -\Delta H T_1. \end{aligned} \quad (8)$$

Вычитая из первого уравнения второе, получим

$$\Delta T = (T_0^{\text{нагр.}} - T_0^{\text{охл.}}) = -\frac{\Delta H (T_2 - T_1)}{\Delta H - \varepsilon \Delta\sigma}, \quad (9)$$

где,  $\varepsilon\Delta\sigma$  (диссипативные механические потери) - механическая работа образования и переориентации кристаллов мартенситной и исходной фазы.

$T_2$  и  $T_1$  - текущие температуры обратного и прямого мартенситного превращения.

Причем  $T_2$  изменяется в интервале  $A_s \div A_f$ , а  $T_1$  изменяется в интервале  $M_s \div M_f$ .

В своих минимальных значениях  $T_2$  и  $T_1$  соответствуют  $A_s$  и  $M_f$ , соответственно, а в своих максимальных значениях  $T_2$  и  $T_1$  соответствуют  $A_f$  и  $M_s$ , соответственно. Тогда ширину гистерезиса  $\Delta T = T_{0 \text{ нагр.}} - T_{0 \text{ охл.}}$  для этих граничных значений в уравнении (9) можно выразить в виде:

$$\Delta T = \frac{\Delta H(A_s - M_f)}{\Delta H - \varepsilon\Delta\sigma}$$

либо

$$\Delta T = \frac{\Delta H(A_f - M_s)}{\Delta H - \varepsilon\Delta\sigma}, \quad (10)$$

т.е.  $(A_s - M_f) = (A_f - M_s)$ .

Из равенства (10) следует важный вывод: в сплавах на основе никелида титана ширина температурного гистерезиса  $\Delta T$  при фазовых превращениях прямо пропорциональна произведению величины скрытой теплоты превращения  $\Delta H$  на разность характеристических температур обратного и прямого перехода, и обратно пропорциональна величине разности скрытой теплоты превращения и механической работы (диссипативные потери). Максимальная ширина гистерезиса соответствует значению, когда работа ( $\varepsilon\Delta\sigma$ ) при фазовых переходах близка к нулю (она не может быть равна нулю), т.е.

$$\Delta T \sim (A_s - M_f)$$

либо

$$\Delta T \sim (A_f - M_s)$$

Таким образом, ширину температурного гистерезиса можно приблизительно оценить как разность критических температур мартенситных превращений  $(A_s - M_f)$  либо  $(A_f - M_s)$ .

#### Литература

1. Паскаль Ю.И. Термодинамика и кинетика фазовых превращений. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1977. Ч. 1. 200 с.
2. Гюнтер В.Э., Дамбаев Г.Ц., Сысолятин П.Г., Зиганшин Р.В. и др. Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1998. 488 с.
3. Гюнтер В.Э., Ходоренко В.Н., Ясенчук Ю.Ф., Чекалкин Т.Л. и др. Никелид титана. Медицинский материал нового поколения. Томск: Изд-во МИЦ, 2006. 296 с.

## ВЛИЯНИЕ ОКСИДНОГО СЛОЯ В НИКЕЛИДЕ ТИТАНА НА ПАРАМЕТРЫ ФОРМОИЗМЕНЕНИЯ

**А.Н. Моногенов, М.А. Перепелкин, В.Э. Гюнтер**

Сплавы на основе никелида титана широко используются в медицине и технике. Основу применения сплавов в стоматологии составляют имплантаты и изделия, изготовленные из проволоочных элементов. Цилиндрические полуфабрикаты и проволока из сплава ТН-10, ТН-20, ТН-ХЭ, ТН-1В разработаны в НИИ ММ. Состав данных сплавов подобран таким образом, чтобы восстановление формы проходило в удобном для использования интервале температур, а скорость восстановления заданной формы позволяла корректировать функциональные особенности изготовленных из них элементов. В качестве полуфабрикатов используется проволока различного диаметра (от 40 мкм до 3 мм). В процессе технологической обработки до готового изделия проволока подвергается значительной деформации, термоциклированию, закалке, отпуску, отжигу, что приводит к образованию на поверхности проволоки значительного по толщине оксидного слоя, состоящего в основном из оксида титана (рис. 1). Оксидный слой на образцах менее 90 мкм по объему сопоставим с объемом оставшейся металлической части проволоки и, естественно, вносит большой вклад в физико-механические и другие свойства проволоки в целом [1]. В исследованиях до сих пор остались малоосвещенными или совсем не изученными вопросы влияния оксидного слоя на параметры многократного эффекта памяти формы (МЭПФ), развиваемые усилия, характеристические температуры и интервалы мартенситных превращений сплавов на основе TiNi наиболее часто используемого на практике диаметра 1