

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

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 ΔT при фазовых превращениях прямо пропорциональна произведению величины скрытой теплоты превращения ΔH 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

мм. Поэтому считаем актуальным провести исследование влияния оксидной оболочки (плёнки) никелида титана на характеристики и параметры формоизменения.

В данной работе использовались проволочные образцы из никелида титана марки ТН-1В диаметром 1 мм, длиной 50 мм, полученные путем многократного волочения через фильеры, с промежуточными отпусками при температуре 800 °С. В результате этого процесса на поверхности образцов образуется оксидный слой. Для того чтобы получить образцы с минимальной толщиной оксидного слоя, одна из групп сплавов травилась в растворе плавиковой и азотной кислот ($H_2O - 2$ ч, $HNO_3 - 2$ ч, $HF - 1$ ч). Затем были исследованы кривые зависимостей многократного эффекта памяти формы, удельного электросопротивления от температуры, развиваемых усилий от температуры, напряжения от деформации. Установки, использованные для этих целей, подробно описаны в [1, 2].

Исследование структуры оксидного слоя на установке Quanta 200 3D (рис. 2) показало, что для образца диаметром 1 мм оксидный слой сплава ТН-1В составляет в среднем 15 мкм, имеет переменную толщину, а также является композитом, состоящим из нитридов, карбидов, отколовшихся частиц никелида титана. Как известно [3], никелид титана склонен к сегрегации титана на поверхностном слое и при термообработке на воздухе на поверхности образуется оксидированный слой, состоящий в основном из фазы TiO_2 , далее в глубь матрицы наблюдается последовательный переход от высших оксидов титана к низшим до субоксидов.

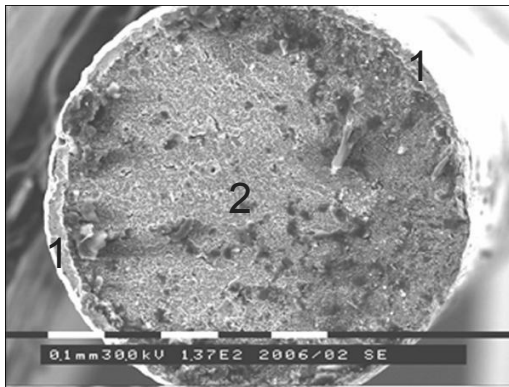


Рис. 1. Макроструктура проволочного образца никелида титана, полученная на растровом электронном микроскопе по данным [1]: 1 - оксидный слой; 2 - никелид титана

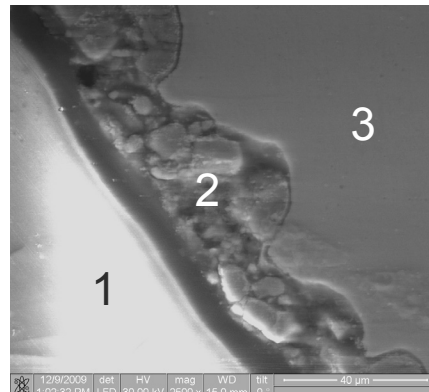


Рис. 2. Макроструктура оксидного слоя сплава ТН-1В, где: 1 – полимер держалки, в которую залит образец; 2 – оксидный слой; 3 – матричная сердцевина проволоки (никелид титана)

Далее был проведен подробный анализ зависимости параметров формоизменения при МЭПФ, развиваемых усилий сплава и напряжения от деформации для образцов ТН-1В диаметром 1 мм с оксидным слоем и без него.

На рис. 3 изображена зависимость максимальной деформации при охлаждении от числа циклов охлаждения-нагрева. В результате термоциклирования происходит общее увеличение максимальной деформации. Возрастание максимальной деформации при охлаждении в результате снятия оксидной пленки с 6,5% до 9% объясняется большим числом образующихся упорядоченно ориентированных мартенситных кристаллов по сравнению с переходом в образце, покрытым оксидной оболочкой, где часть, прилегающая к оксидному слою, не участвует в фазовом превращении, а следовательно в накоплении деформации. В работе [4] пришли к аналогичному выводу, но для сплавов марки ТН-10 диаметром 0,6 мм.

На рис. 4 изображена зависимость обратимой деформации при нагреве от термоциклирования в интервале температур превращений. Зависимости для травленного и нетравленного образцов практически одинаковы, но наблюдается увеличение обратимой деформации для образцов без оксидного слоя от 4,75% до 5,75% для первого цикла. Так как при устранении оксидной пленки большая часть материала начинает участвовать в термоупругом мартенситном превращении, следовательно, образец без оксидного слоя может восстанавливать форму от больших степеней деформации, нежели образец с оксидным слоем.

Остаточная деформация при нагреве за один цикл, в отличие от максимальной деформации, наоборот, уменьшается при термоциклировании. Необходимо различать общую остаточную деформацию, накапливаемую в результате термоциклирования, и остаточную деформацию для каждого цикла, которая равна разности величин максимальной деформации при охлаждении и обратимой дефор-

мации при нагреве. Общая остаточная деформация увеличивается при термоциклировании, так как накапливаемые микронапряжения, появляющиеся при деформации в мартенситном или двухфазном состоянии релаксируются путем пластического сдвига. Остаточная деформация за каждый цикл для образцов без оксидного слоя несколько больше, чем для образцов с оксидным слоем, однако приближается к насыщению (минимальному значению) быстрее. Так остаточная деформация после первого цикла 1,7% - с оксидным слоем и 3,3% в случае если его стравить. Следует отметить, что при термоциклировании, начиная с пятого цикла, этот параметр не изменяется в пределах ошибок измерения, и соответствует значению 0,7%, как для образца с оксидным слоем, так и протравленного. Это можно объяснить приближением предела текучести к величине напряжения мартенситного сдвига, и, следовательно, увеличения вклада пластической деформации при первых циклах. Однако, оксидный слой при дальнейшем циклировании, по всей видимости, играет роль сдерживающего фактора реализации термоупругих превращений. Поэтому образцы с оксидным слоем при длительном термоциклировании проявляют менее удовлетворительные свойства памяти формы, в отличие от образцов без оксидного слоя, но обладают при этом более высокими прочностными характеристиками.

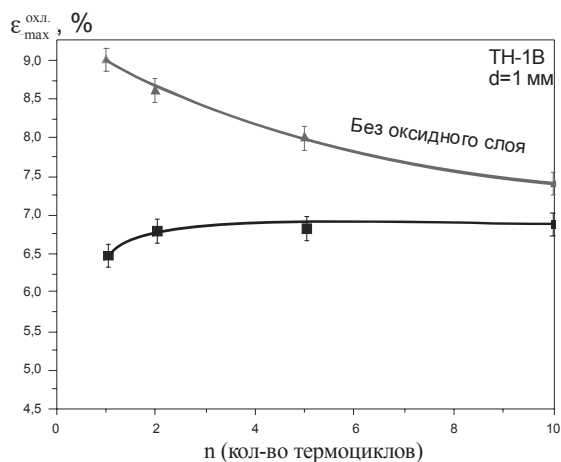


Рис. 3. Зависимость максимальной деформации при охлаждении от числа циклов охлаждения-нагрева для образца ТН-1В диаметром 1 мм для образцов с оксидным слоем и без него

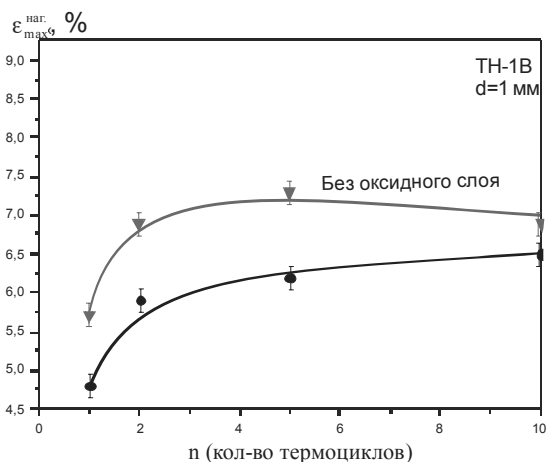


Рис. 4. Зависимость обратимой деформации при нагреве от числа циклов охлаждения-нагрева для образца ТН-1В диаметром 1 мм

При проявлении многократного эффекта памяти формы оксидный слой сплава на основе никелида титана влияет не только на деформационные характеристики ЭПФ, но и на температурные.

Стравливание оксидного слоя ведет к повышению температур, характеризующих начало и конец формоизменения как при охлаждении, так и при нагреве, причем, температуры конца формоизменения повышаются значительно, по сравнению с температурами начала формоизменения, эти изменения составили в среднем для первого цикла 60 и 15 °С соответственно. В этом случае оксидный слой устраняется как фактор, препятствующий движению межфазной границы раздела при мартенситном превращении той части материала, которая находится вблизи оксидного слоя и которая ранее (до устранения оксидного слоя) не участвовала в превращении. Понижение температур, отвечающих за начало и конец формоизменения при термоциклировании, можно объяснить изменением состава основной фазы, участвующей в термоупругом мартенситном превращении TiNi, через выпадение вторичных фаз, таких как Ti_2Ni , Ti_4Ni_2O , а также релаксацией пиковых напряжений, путем пластического сдвига. Это приведет к упрочнению матрицы, возникновению большого кол-ва препятствий на пути превращения и соответственно потребуются переохладить либо перегреть образец для того, чтобы превращение прошло полностью. Это, в свою очередь, приведет к сдвигу всего интервала мартенситного превращения.

Таким образом, наблюдается расширение общего температурного интервала формоизменения при термоциклировании (после 10 циклов) на 85 °С для образцов с оксидным слоем и на 135 °С для образцов, у которых оксидный слой стравлен (рис. 5). Температурный интервал формоизменения за одно полное мартенситное превращение составил 185 °С (1 цикл); 255 °С (10 цикл) для нетравленных образцов и 195 °С (1 цикл); 320 °С (10 цикл) для образцов без оксидного слоя.

В данной работе установлено, что ширина гистерезиса протравленных образцов сравнима с аналогичным параметром проволоочных образцов с оксидным слоем при термоциклировании вплоть до 5-го цикла, изменение ширины гистерезиса от 105 до 140 °С соответственно, но обращает на себя внимание тот факт, что для 10-го цикла ширина гистерезиса для образцов без оксидного слоя больше на 20 °С того же параметра для нетравленных образцов. Видимо, несмотря на то, что температуры начала формоизменения при прямом и обратном мартенситных превращениях не изменяются при термоциклировании, на ширину гистерезиса повлияет возросший вклад пластической деформации, так как теперь отсутствует сдерживающее влияние со стороны оксидной пленки и локально будет достигнут предел текучести при более низком напряжении, чем в образцах, покрытых оксидным слоем. Уширение гистерезиса при термоциклировании обусловлено ростом диссипативных потерь и накоплением внутренних дефектов после каждого цикла. Ширина гистерезиса протравленных образцов всегда больше, чем аналогичный параметр проволоочных образцов с оксидным слоем.

Рассмотрим зависимости характеристических температур прямого и обратного мартенситных превращений от термоциклирования без приложения внешней нагрузки, определенных с помощью кривых удельного электросопротивления. Учитывая ошибку измерений, можно считать, что при термоциклировании температуры начала перехода B2 – фазы в ромбоэдрическую фазу T_R растут незначительно, причем нет разницы, стравлен оксидный слой или нет. Такие температуры как M_s – начало перехода R-фазы в $B19'$, M_f - конец перехода R-фазы в $B19'$, A_f - конец обратного мартенситного превращения фазы $B19'$ в исходную B2 не зависят от термоциклирования и наличия или отсутствия оксидного слоя. По крайней мере, изменения этих параметров находятся в пределах погрешности измерений, которые составили в данной работе ± 5 °С. Это можно объяснить только тем, что технология изготовления проволоки никелида титана позволяет полностью избавиться от внутренних напряжений, так как после каждого этапа прохождения проволоки через фильеру осуществляется высокотемпературный отпуск, то есть кратковременный нагрев до температуры около 900 °С и на выходе получается материал со стабильным комплексом физико-механических свойств. Величины характеристических температур мартенситных превращений представлены в таблице.

Такие же выводы и в работе [5], но отмечено, что чем меньше диаметр образцов, тем сильнее оказывает влияние оксидный слой на все вышеперечисленные характеристики.

Усредненные значения характеристических температур мартенситных превращений сплавов ТН-1В, °С

Образцы ТН-1В	M_s	M_f	A_s	A_f	T_R	Интервал МП (A_f-M_f)
С оксидным слоем	25	10	Определение затруднено	50	45	60
Без оксидного слоя	30	10		60	46	70

Методом, описанным в [2], была получена температурная зависимость развиваемых усилий заневоленного образца сплава ТН-1В при попытке восстановления первоначальной формы, вызванной нагревом выше МП. Очевидно, что при снятии оксидного слоя, то есть дополнительного сдерживающего фактора произойдет понижение минимального и максимального напряжения мартенситного сдвига. По этому опыту можно предварительно судить, даже не доводя до разрушения, о более высоких прочностных свойствах сплавов с нестравленным оксидным слоем TiO_2 . Зависимость напряжение–деформация (рис. 6) показывает, что при деформации до 6% вклад оксидного слоя в нарастание напряжения значителен, а снятие оксидного слоя приводит к накоплению только мартенситной деформации, которая практически полностью обратима. Это коррелирует с выводами работы [6].

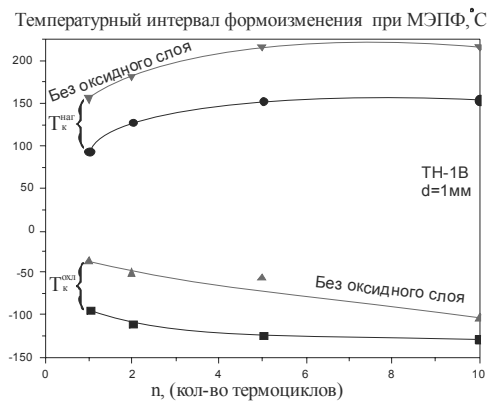


Рис. 5. Температурный интервал формоизменения при прямом и обратном мартенситном превращении в образце ТН-1В диаметром 1 мм

Таким образом, оксидный слой TiO_2 толщиной 15 мкм оказывает всестороннее влияние на эффекты памяти формы, зависимость напряжение-деформация, прочностные свойства и развиваемые усилия сплавов $TiNi$. Степень этого влияния зависит от состава сплава и термомеханической обработки.

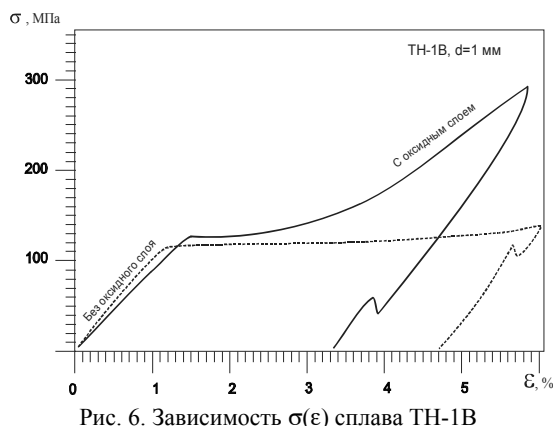


Рис. 6. Зависимость $\sigma(\epsilon)$ сплава ТН-1В

Выводы

1. Стравливание оксидного слоя TiO_2 приводит к увеличению на 30% максимальной накопленной деформации при МЭПФ, которая в процессе термоциклирования понижается. Обратимая деформация при нагреве также возрастает на 20%, но уже после 5-го цикла выходит на насыщение. Температурный интервал формоизменения при МЭПФ после снятия оксидной пленки TiO_2 практически не изменяется, а лишь сдвигается в сторону более высоких температур на 50 °С.

2. Характеристические температуры мартенситных превращений, такие как T_R , M_s , M_f , A_f , установленные методом температурного измерения удельного электросопротивления, после

стравливания оксидного слоя не изменяются. Интервал мартенситных превращений M_f - A_f расширяется по сравнению с нетравленными образцами.

3. При снятии оксидного слоя как дополнительного фактора, повышающего жесткость и прочность, происходит понижение минимального и максимального напряжения мартенситного сдвига.

4. В сплавах никелида титана при деформации до 6% вклад оксидного слоя в нарастание напряжения значителен, а снятие оксидного слоя приводит к накоплению только мартенситной деформации, которая является полностью обратимой.

Литература

1. Овчаренко В. В. Структура и свойства композиционных материалов на основе никелида титана: Дис...канд. техн. наук. Томск, 2006. 127 с.
2. Гюнтер В.Э., Ходоренко В.Н., Ясенчук Ю.Ф. Никелид титана. Медицинский материал нового поколения. Томск: Изд-во МИЦ, 2006. 296 с.
3. Беляев С.П., Гильмутдинов Ф.З., Канунникова О.М. Исследование процессов окисления и сегрегации на поверхности никелида титана // Письма в ЖТФ, 1999. Т. 25, вып. 13. С. 89-94.
4. Гюнтер В.Э., Овчаренко В.В., Клопотов А.А. Влияние размерного фактора на мартенситные превращения и эффекты памяти формы в сплавах на основе $TiNi$ // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26, вып. 5.
5. Прокошкин С.Д., Рыклина Е.П., Чернавина А.А. и др. Исследование влияния состояния поверхности изделий из сплавов $TiNi$ на параметры эффектов памяти формы // Металлы. 2009. № 6. С. 76-84.
6. Ji G. Effect of surface oxidation on detwinning stress and transformation temperature of $Ti-50Ni$ shape memory alloy / G. Ji, Zh. Zhang, Y. Liu [et al.] // Journal of Alloys and Compounds, 2008. Vol. 448. P. 171-176.

ПРИМЕНЕНИЕ АКУСТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ДЛЯ КОНТРОЛЯ ДЫХАТЕЛЬНОЙ ФУНКЦИИ

Д.П. Сысолятин

Дыхательная система выполняет важнейшую функцию – газообмен, в результате которого организм снабжается кислородом, а конечный его продукт – углекислый газ удаляется. В соответствии с этим отдельный акт дыхания включает вдох (инспирацию) и последующий выдох (экспирацию) – динамические процессы, связанные с возвратно-поступательным транспортом объемов газов. Транспортный участок дыхательного тракта содержит последовательно расположенные полость носа, носовую часть глотки, гортань, трахею, бронхи различных калибров, бронхиолы и завершается респираторным отделом – альвеолярными ходами и альвеолами. Каждый из этих участков, являясь функционально дифференцированным, имеет специфическую анатомию, включая размеры и форму провета, продольную геометрию, структуру и состояние стенок, эндотелиального покрытия и т.д.

Воздушный поток, проходя по узкостям дыхательного тракта, модулируется по плотности и по скорости колебаниями стенок каждого участка и сам становится носителем колебаний. Шум дыхания, особенно форсированного, слышен невооруженным ухом, а специфический его вид – речь и пе-