ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ
Т. 57, № 6/2 ФИЗИКА 2014

УДК 538.951-405; 669.017:53

А.Н. МОНОГЕНОВ, Т.В. ПОДОСЕЛЬНИКОВА**, Д.Е. КУЛЬБАКИН***, KIM JI-SOON****, С.В. ГЮНТЕР**

ПРОЧНОСТНЫЕ И ПЛАСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКОЙ ПРОВОЛОКИ ИЗ НИКЕЛИДА ТИТАНА МАРКИ ТН-10 [1]

Проведено исследование прочностных и пластических свойств тонкой проволоки сплава на основе никелида титана (ТН-10). Предел прочности на разрыв с уменьшением диаметра проволоки TiNi от 90 до 30 мкм увеличивается с 118 до 190 кгс/мм^2. Жесткость сплавов на основе никелида титана с уменьшением диаметра проволоки возрастет. Мартенситная, пластическая и максимальная деформации в момент разрыва с уменьшением диаметра проволоки снижаются, но остаются на достаточном уровне для практического применения в качестве имплантационного материала в медицине.

Ключевые слова: *никелид титана, тонкая проволока, механические свойства.*

Введение

Сплавы на основе никелида титана находят все больше применений в медицине. Основными требованиями к металлическим имплантатам являются их биохимическая и биомеханическая совместимость с тканевыми структурами, расположенными вблизи места имплантации [1]. На имплантат со стороны окружающих тканей будут действовать силы, которые будут вызывать его деформацию. Для того чтобы имплантат как можно дольше выполнял свою функцию и не подвергался разрушению при значительных знакопеременных нагрузках, необходимо знать прочностные и пластические свойства материала, из которого он изготовлен. Сплавы на основе никелида титана хорошо зарекомендовали себя в качестве имплантационного материала, обеспечивая высокую коррозионную стойкость, гистерезисное деформационное поведение, аналогичное живым тканям, наличием у них высоких демпфирующих свойств [2]. Для выполнения тех или иных задач в медицине используется проволока на основе никелида титана марки ТН-10 различного диаметра. Особое внимание привлекает сверхтонкая проволока сплава на основе никелида титана, которая может использоваться, например, как шовный материал, из нее можно изготавливать тканевые имплантаты. Тем не менее информации по исследованию прочностных и пластических свойств сплавов определенной марки недостаточно, не говоря о, например, таких параметрах, как эффект памяти формы, сверхэластичность, развиваемых сплавами усилиях при восстановлении формы.

Материалы и методы исследований

Проволока диаметром от 30 до 90 мкм сплава на основе никелида титана была получена методом волочения через фильеры с промежуточными отжигами, проводимыми для снятия внутренних напряжений. На стандартной установке для испытаний прочностных свойств типа «Поляни», при комнатной температуре, получены зависимости напряжения от деформации при испытаниях на разрыв проволочных образцов. Зависимости напряжения от деформации представляют собой усредненные кривые (рис. 1). Они были построены исходя из следующих положений. Так как структура реальных металлов и сплавов, а также распределение в ней дефектов неодинаковы в пределах даже одного образца, мы должны оценивать среднестатистические величины, дающие наиболее вероятную характеристику всей проволоки определенного диаметра. Поэтому основные точки по оси напряжения, такие, как напряжение мартенситного сдвига, предел прочности на разрыв, и по оси деформации, соответствующие вкладу упругой, мартенситной и пластической деформации, максимальная деформация в момент разрыва, являются средними арифметическими, полученными из пяти достоверных измерений зависимости напряжения от деформации. При расчетах доверительная вероятность принималась равной 0.95. Расчет доверительного интервала проводили стандартным способом [3]. Соответственно этому на рис. 1 указан доверительный интервал как по оси напряжений, так и по оси деформации.

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Программы повышения конкурентоспособности ТГУ среди ведущих мировых научно-образовательных центров.

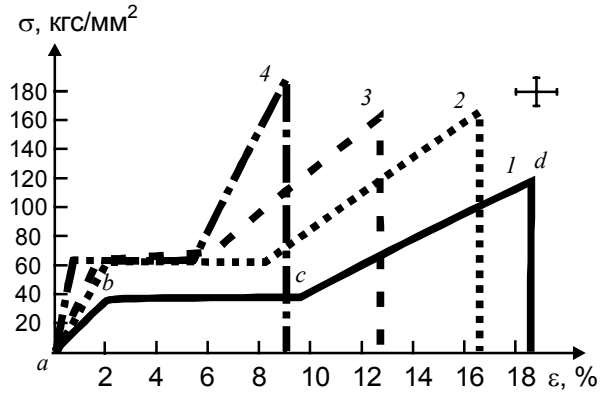

Рис. 1. Зависимость напряжения от деформации тонких проволочных образцов сплава на основе никелида титана марки ТН-10: d = 90 мкм (кр. *1*); 80 мкм (кр. *2*); 70 мкм (кр. *3*); 30 мкм (кр. *4*)

Экспериментальные результаты

Рассмотрим зависимость напряжения от деформации проволочного элемента сплава на основе никелида титана (ТН-10) диаметром 90 мкм. Данная зависимость по форме соответствует кривой для проволоки TiNi диаметром от 1 мм и больше. Отрезок *ab* на рис. 1 соответствует упругой области деформации. Однако следует отметить, как показано в монографии проф. В.Э. Гюнтера [4], упругая деформация ($\varepsilon_{упр}$) не может превышать значения 0.1 % для никелида титана, а отрезок *ab* соответствует упругому вкладу и вкладу части деформации при мартенситном превращении высокотемпературной фазы *B*2 в *R*-фазу. Последняя полностью обратима по гистерезисному закону после снятия нагрузки. Объясняется это тем, что рентгеноструктурные исследования в этой области деформации регистрируют наличие *R*-фазы, при этом маловероятно, что упругие деформации могут достигать значения 2 %, так как относительное удлинение в упругой области металлов меньше 1 % [5, 6]. Таким образом, участок *ab* характеризует не только сопротивляемость сплава упругой деформации, но и сопротивление, вызванное развитием превращения фазы *B*2 в *R*-фазу. Далее следует пологий участок *bc* на кривой напряжение – деформация, который соответствует зарождению и росту мартенситных пластин. Напряжение, соответствующее пологому участку, или, как его еще называют, мартенситное плато, называется напряжением мартенситного сдвига. Этому участку в основном соответствуем мартенситная деформация ($\varepsilon_м$), которая, как известно, является полностью обратимой. При дальнейшем нагружении образца развивается пластическая деформация – участок *cd* ($\varepsilon_п$). Механизм пластической деформации состоит в скольжении целых атомных плоскостей друг относительно друга, либо идет через процесс двойникования. В точке *d* испытуемый образец разрушается. Максимальная деформация в момент разрыва в таблице обозначена ε_b. Различают истинную и измеренную из эксперимента деформацию ε_b. В табл. 1 прочностных и пластических свойств приведена экспериментальная максимальная деформация в момент разрыва, истинная максимальная деформация имеет еще большее значение.

Таблица 1

Прочностные и пластические свойства тонкой проволоки разного диаметра из сплава на основе никелида титана марки ТН-10

d, мкм	$\varepsilon_{упр}$, %	$\varepsilon_м$, %	$\varepsilon_п$, %	ε_b, %	$\sigma_м$, кгс/мм^2	σ_b, кгс/мм^2
90	0.1	9.5	9	18.6	36	118
80	0.1	8.1	8.3	16.5	62	166
70	0.1	6.0	6.5	12.6	63	162
30	0.1	5.3	3.6	9	63	190

С уменьшением диаметра никелид-титановой проволоки прочностные свойства возрастают и уже при диаметре 30 мкм достигают значения 190 кгс/мм^2. Увеличению прочностных свойств способствуют деформационный наклеп, возникающий в технологическом процессе при многократ-

ном обжатии. Следует отметить и влияние фазового наклепа в ходе многократных отжигов, связанное с увеличением концентрации вторичных фаз, таких, как Ti_2Ni, $TiNi_3$, а также фаз на основе $Ti_{11}Ni_{14}$, Ni_4Ti_3. При этом соотношение титана и никеля в основной фазе меняется и, судя по тому, что с уменьшением диаметра проволоки возрастает жесткость, смещение происходит в сторону уменьшения титана.

На прочностные свойства с уменьшением диаметра образца все больше начинает влиять оксидный слой, так как, несмотря на то, что толщина оксидного слоя уменьшается, с уменьшением диаметра проволоки доля объема оксидного слоя в проволоке увеличивается (рис. 2). При этом оксидный слой играет роль дополнительного плотно обволакивающего проволоку каркаса, который повышает прочностные свойства проволоки. Микрорентгеноспектральный анализ оксидного слоя показал, что последний содержит кроме титана и никеля кислород. Установлено, что в проволоке (нирти) диаметром 30 мкм кислорода содержится значительно меньше (табл. 2).

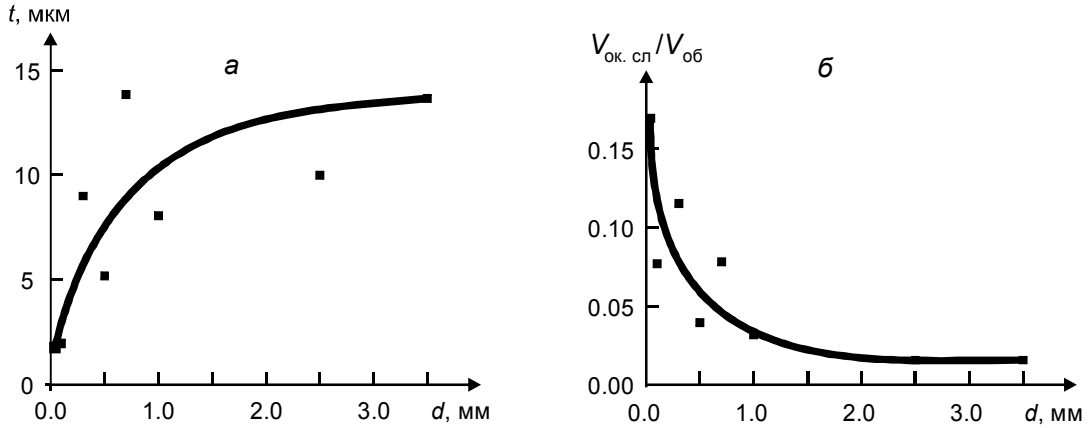

Рис. 2. Зависимость толщины оксидного слоя (*а*) и отношения объема оксидного слоя к объему всего образца (*б*) от внешнего диаметра проволоки TiNi

Как известно [7], погрешность при определении количества кислорода велика и зависит от многих факторов, тем не менее считаем выполненную съемку в одних условиях и установленное отличие по концентрации кислорода в оксидном слое для никелид-титановой поволоки диаметром 80 мкм от проволоки 40 мкм достоверной. Такое пониженное содержание кислорода в оксидном слое сверхтонкой нити d = 30 мкм можно объяснить тем, что температура подогрева перед прохождением фильеры для проволоки диаметром 80 мкм выше, чем для проволоки диаметром 40 мкм.

Таблица 2

Данные рентгеноспектрального микроанализа никелид-титановой проволоки разного диаметра *d*

d, мкм	Сердцевина проволоки			Оксидный слой		
	Ti, ат. %	Ni, ат. %	O, ат. %	Ti, ат. %	Ni, ат. %	O, ат. %
80	52.18	47.82	-	20.09	30.91	48.99
40	52.09	47.91	-	36.4	34.3	29.3

Таким образом, более высоко нагретая толстая проволока будет окислена больше. Данные рентгеноспектрального микроанализа являются оценочными и не подтвердили изменение атомного состава в сердцевине проволоки основной фазы TiNi.

Исследование прочностных и пластических свойств показало, что с уменьшением диаметра проволочных образцов сплавов на основе никелида титана возрастает жесткость. К такому эффекту приводит обеднение основной фазы TiNi по титану, сверхтонкая проволока сплава на основе никелида титана становится более низкотемпературной, отсюда появляется увеличение жесткости сплава с уменьшением диаметра образцов. Величина мартенситной деформации снижается с 9,5 % (при d = 90 мкм) до 5.3 % (при d = 90 мкм). Вероятно, что из-за возрастающего объема оксидного слоя доля оставшейся фазы TiNi, от которой зависит мартенситная деформация, понижается с уменьшением диаметра проволоки. Вклад пластической деформации в общую накапливаемую в

ходе эксперимента деформацию благодаря деформационному наклепу также понижается с 9.0 до 3.6 %. Максимальная деформация в момент отрыва также понижается с 18.5 до 9.0 % соответственно. Напряжение мартенситного сдвига с учетом доверительного интервала не претерпело больших изменений и находится на уровне 60 кгс/мм^2. Тем не менее можно заметить, что на зависимости напряжение от деформации исследуемых сплавов имеет место некий скачок напряжения мартенситного сдвига при изменении диаметра проволоки от 90 до 80 мкм, причем при дальнейшем деформировании уровень этого параметра не меняется.

Выводы

1. Предел прочности на разрыв с уменьшением диаметра проволоки TiNi от 90 до 30 мкм увеличивается с 118 до 190 кгс/мм^2. Жесткость сплавов на основе никелида титана с уменьшением диаметра проволоки возрастает. Оксидный слой сверхтонкой нити из сплава на основе никелида титана играет роль благоприятного фактора, повышающего прочностные свойства нити.

2. Мартенситная, пластическая и максимальная деформации в момент разрыва с уменьшением диаметра проволоки снижаются, но остаются на достаточном уровне для практического применения в качестве имплантационного материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дамбаев Г.С. и др. Пористые проницаемые сверхэластичные имплантанты в хирургии. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 1996.
2. Гюнтер В.Э. Искусственные материалы и проблемы их биосовместимости с тканями организма // Материалы с памятью формы и новые технологии в медицине / под ред. проф. В.Э. Гюнтера. – Томск: Изд-во МИЦ, 2006. – С. 4–12 с.
3. Беккер Э. и др. Практические вопросы испытания металлов: пер. с нем. под ред О.П. Елютина. – М.: Металлургия, 1979.
4. Гюнтер В.Э. и др. Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы. Медицинские материалы с памятью формы. – Томск: Изд-во МИЦ, 2011. – Т. 1.
5. Золоторевский В.С. Механические испытания и свойства металлов. – М.: Металлургия, 1974.
6. Лахтин Ю.М. Металловедение и термическая обработка металлов. – М.: Металлургия, 1979.
7. Гоулдстейн Дж. и др. Электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: пер. с англ. – М.: Мир, 1984.

*НИИ медицинских материалов и имплантатов с памятью формы
Сибирского физико-технического института им. В.Д. Кузнецова
Томского государственного университета, г. Томск, Россия
**Национальный исследовательский Томский государственный университет,
г. Томск, Россия
***НИИ онкологии ТНЦ СО РАМН, г. Томск, Россия
****Университет Ульсан, г. Ульсан, Южная Корея
E-mail: nii_mm@sibmail.com

Поступила в редакцию 30.04.14.

Моногенов Александр Николаевич, к.ф.-м.н., науч. сотр.;
Подосельникова Татьяна Викторовна, студентка;
Кульбакин Денис Евгеньевич, к.м.н., науч. сотр.;
Kim Ji-Soon, Ph.D., профессор;
Гюнтер Сергей Викторович, к.т.н., ст. науч. сотр.

A.N. MONOGENOV, T.V. PODOSELNIKOVA, D.E. KULBAKIN, KIM JI-SOON, S.V. GUNTHER

STRENGTH AND PLASTIC PROPERTIES OF THIN WIRE MADE OF TN-10 BRAND ALLOY

Strength and plastic properties of thin wire made of TN-10 brand alloy have been investigated. The ultimate tensile strength increases from 118 to 190 kgf/mm^2 in decreasing the thin wire diameter from 0.090 to 0.030 mm. TiNi-based alloy rigidity also increases in decreasing the thin wire diameter. But, at the same time, martensite, plastic and maximum strains near the break point are getting low and remain still actual for practical use as an implanted material.

Keywords: *TiNi-based alloy, thin wire, mechanical properties.*

REFERENCES

1. Dambaev G.C., Gunther V.E., et al. *Poristie pronichaemie sverhelastichnie implantanti v hirurgii* [Porous permeable superelas-tic implants in surgery]. Tomsk, TPU Publ., 1996, 174 p.
2. Gunther V.E. (ed.). Materiali s pamiatju formi I novie tehnologii v medichine (Shape memory materials and new technologies in medicine: Proceedings of Research Institute of Shape Memory Material under Siberian Physico-technical Institute and Tomsk State University). Tomsk, MITS Publ., 2006, pp. 4-12.
3. Bekker E., Kester I. (eds.). *Practical issues of testing of metals.* (Russ. ed.: Elutin O.P. Prakticheskie voprosi ispitania materialov. Moscow, Matallurgia Publ., 1979, 276 p.)
4. Gunther V.E., Hodorenko V.N., Chekalkin T.L., et al. *Medicinskie materialy i implantaty s pamiatyu formy / Medicinskie materialy s pamiatyu formy, Tom 1* [Medical shape memory materials and implants, V. 1: Shape memory materials]. Tomsk, MITS Publ., 2011, 534 p.
5. Zolotorevsky V.S. *Mehanicheskie ispitania i svoistva metallov* [Mechanical testing and properties of metals]. Moscow, Matallurgia Publ., 1974, 368 p.
6. Lahtin Ju.M. *Metallovedenie I termicheskaia obrabotka metellov* [Physical metallurgy and heat treatment of metals]. Moscow, Matallurgia Publ., 1979, 903 p.
7. Goldstein J., Newbury J. (eds.). *Scanning electron microscopy and X-Ray microanalysis.* (Russ. ed.: Petrov V.I. Moscow, World Publ., 1984, 303 p.)