

05

Физико-механические свойства и структура сверхэластичных пористых сплавов на основе никелида титана

© В.Э. Гюнтер, Ю.Ф. Ясенчук, А.А. Клопотов, В.Н. Ходоренко

НИИ медицинских материалов и имплантантов с памятью формы
при Сибирском физико-механическом институте им. В.Д. Кузнецова,
Томск

Поступило в Редакцию 23 июля 1999 г.

Приведены результаты, полученные при изучении структурных и физико-механических свойств в пористом никелиде титана, и сравнение их с аналогичными свойствами в литых сплавах.

Последние годы в медицине нашли широкое применение новые материалы, используемые в качестве имплантируемых в организм длительно функционирующих материалов, — пористые проницаемые сплавы на основе никелида титана [1]. Сплавы проявляют высокие эластичные свойства, способны изменять свою форму при изменении температуры и не разрушаться в условиях знакопеременной нагрузки. Сложный характер фазовых превращений мартенситного типа, происходящий в сплавах на основе никелида титана, ярко проявляется в пористых структурах. Фазовые переходы в пористых сплавах на основе никелида титана характеризуются широким гистерезисом и продолжительным температурным интервалом, в котором материал проявляет эффекты памяти формы и сверхэластичности.

Представленные в данной работе исследования устанавливают взаимосвязь физико-механических свойств со структурными превращениями в пористых сплавах и их отличие от таковых в беспористых сплавах на основе никелида титана. Учет особенностей поведения пористых сплавов на основе никелида титана позволяет более эффективно использовать их в медицинской практике [1].

Рентгеноструктурные исследования были проведены на дифрактометре ДРОН-3 с применением низко- и высокотемпературных камер КРН-190 и ГПВТ-1500 соответственно. Съемки проводили в CuK_α -излучении. Для электронно-микроскопических исследований применяли

электронный микроскоп "Tesla-BS-540". Кривые температурной зависимости электросопротивления определяли стандартным потенциометрическим четырехточечным методом [2]. Пластическую деформацию осуществляли растяжением. Сплавы получали по технологической схеме, описанной в [1]. В качестве шихтовых материалов использовали порошки никеля марки ПНК1 ВЛ7, титана марки ПТЭМ-1. Исследуемый материал имел пористость примерно 40–45%.

Рентгеноструктурные исследования пористых сплавов на основе никелида титана (близких по составу к стехиометрическому), проведенные при разных температурах, показали наличие нескольких фаз: $B2$, $B19$ и Ti_2Ni (рис. 1). Содержание фазы Ti_2Ni составляет примерно 5–8% при всех температурах. Электронная микроскопия "массивных" участков пористого сплава обнаруживает большое количество крупных сферических образований Ti_2Ni со средним размером ~ 300 нм и мелкодисперсных частиц (~ 20 нм). В "перемычках", разделяющих поры, наблюдаются "игольчатые" кристаллы мартенсита фазы $B19'$, частицы фазы Ti_xNi_y практически отсутствуют. На рис. 1, d приведены фрагменты рентгенограмм пористого никелида титана при разных температурах, которые наглядно показывают наличие высокотемпературной фазы $B2$ при низких температурах и широкую температурную область существования двухфазной смеси $B2 + B19'$. Наличие широкой температурной области мартенситного превращения в пористом никелиде титана по сравнению с литым находит отражение на температурных кривых электросопротивления (рис. 2, a). На основе рентгеноструктурных данных было проведено изучение изменения фазового состава в пористых и литых сплавах и рассчитаны изменения объемной доли фазы $B19'$ (рис. 2, b). Показано, что мартенситный переход (МП) $B2 \rightarrow B19'$ является неполным в пористых сплавах (только порядка 60% фазы $B2$ переходит в мартенситную фазу) и проходит в более широком температурном интервале, чем в литых сплавах.

Таким образом, важной особенностью пористого никелида титана по сравнению с беспористым (литым) сплавом того же состава является широкий температурный интервал фазовых превращений (рис. 2). Он составляет примерно 250°C , т.е. значительно превышает интервал ($30\text{--}40^\circ\text{C}$) превращений литого сплава. Увеличение температурного интервала фазовых превращений обусловлено структурой пористого никелида титана, изготовленного из порошков. Характеристические температуры превращения никелида титана чувствительны к химическому составу. Изменение содержания компонентов в области гомогенности

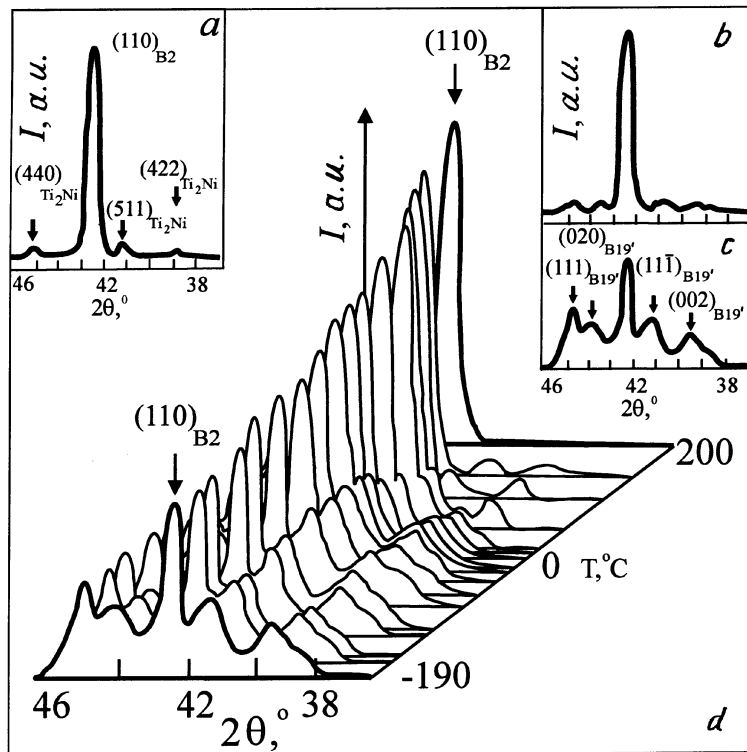


Рис. 1. Фрагменты рентгенограмм пористого TiNi при разных температурах: *a* — $T = 200^\circ\text{C}$; *b* — $T = 0^\circ\text{C}$; *c* — $T = -190^\circ\text{C}$.

приводит к сдвигу температур начала фазовых превращений на несколько десятков градусов [1]. Возникающие в сплаве образования фаз (например, Ti_2Ni , TiNi_3 , $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}(\text{N}, \text{H}, \text{C})$) создают повышенный уровень напряжений в кристаллах мартенсита и в матричной *B2* фазе, в том числе в перемычках, разделяющих поры, приводят к смещению характеристических температур мартенситных превращений и температур проявления эффектов памяти формы [1]. Существенным является также размерный фактор, поскольку мартенситное превращение в тонких перемычках и массивных областях проявляется по-разному. Действие этих факторов приводит к тому, что фазовые превращения в пористых мате-

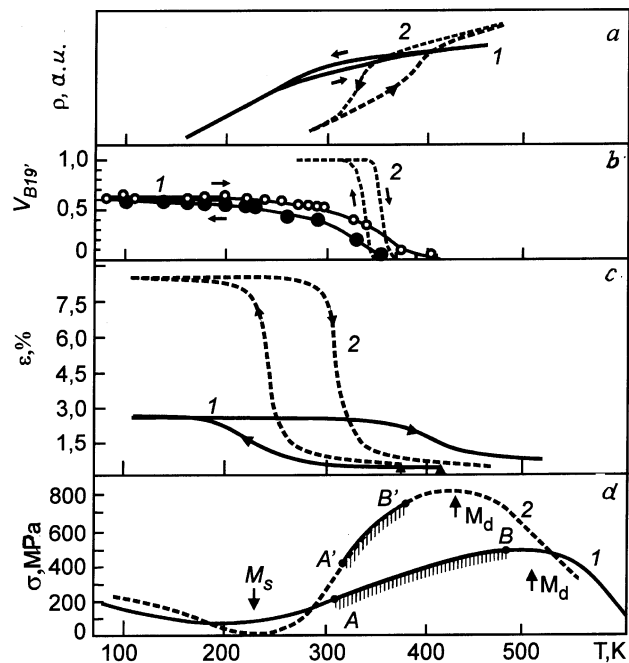


Рис. 2. Температурные зависимости различных характеристик в пористом (1) и литом (2) сплавах на основе никелида титана: *a* — кривые электросопротивления; *b* — объемной доли фазы $B19'$; *c* — эффекта обратимой памяти; *d* — зависимости предела текучести (участки AB — температурные интервалы сверхэластичности).

риалах на основе никелида титана начинаются в различных областях при разных температурах, вытягивая гистерезис вдоль оси температур, соответственно расширяя температурные интервалы превращений и интервалы проявления эффектов памяти формы и сверхэластичности в пористых сплавах на основе никелида титана.

На рис. 2, *c* представлен эффект памяти формы в пористом и литом сплавах. В пористом сплаве эффект памяти формы проявляется в более широком температурном интервале, чем в литом, и остаточная пластическая деформация в пористом материале имеет более значительную

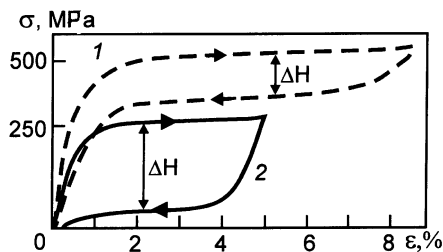


Рис. 3. Деформационная зависимость проявления сверхэластичных свойств в литых (1) и пористых (2) сплавах на основе никелида титана (ΔH — ширина гистерезиса).

величину (ε на рис. 2, *c*), чем в литом. В литом никелиде титана происходит практически полное (до 100%) восстановление формы после деформирования на $6 \div 8\%$ и последующего нагрева выше температурного интервала МП (рис. 2, *c*). При увеличении степени деформации литого никелида титана образуются дислокационные дефекты, которые в отличие от мартенситных превращений необратимы. Стадия обратимой деформации по мартенситному механизму сменяется стадией необратимой пластической деформации. Даже при малых нагрузках возникают участки, в которых величина упругой деформации превышает предельную. В противоположность в пористых сплавах даже при минимальных деформациях степень восстановления формы не превышает 85%. Степень восстановления формы зависит от пористости, распределения пор по размерам, уровня напряжений мартенситного сдвига, т.е. связана с особенностями деформирования пористых тел.

Анализ деформационных зависимостей никелида титана с различной пористостью показывает, что предел текучести сплава уменьшается с увеличением пористости. На диаграммах $\sigma - \varepsilon$ кривые нагружения и последующей разгрузки не совпадают, образуя петлю гистерезиса (рис. 3), ширина которой определяется величиной диссипации энергии. С ростом пористости гистерезис увеличивается. При этом величина обратимой деформации может составлять более 7%, что заметно превышает упругие "гуковские" деформации. По сравнению с литым никелидом титана наблюдается расширение температурной области проявления эластичных свойств пористых образцов (рис. 3). Разрушение стенок пор происходит неравномерно, что и приводит к расширению

интервала проявления эластичных свойств пористых материалов из никелида титана и сплавов на его основе. Следует заметить, что сложный характер процессов деформаций в пористых сплавах на основе никелида титана и сложный характер мартенситных превращений в них расширяет не только температурные интервалы сверхэластичности (рис. 2), но и интервалы проявления эффектов памяти формы.

При практическом использовании сплавов на основе никелида титана более важное значение имеют не только характеристические температуры мартенситных превращений, но и параметры эффектов памяти формы и сверхэластичности. На рис. 2, *d* представлена температурная зависимость критических напряжений мартенситного сдвига и предела текучести пористого и литого сплавов. Такие характеристики, как минимальное напряжение мартенситного сдвига ($\sigma_{\min}^{M_s}$), максимальное напряжение мартенситного сдвига, соответствующее пределу текучести при температуре $M_d(\sigma_{\max}^{M_d})$, температурный интервал проявления сверхэластичности $\Delta T = T_B - T_A$ (разность между максимальной T_B и минимальной T_A температурами, при которых проявляются сверхэластичные свойства) приведены на рис. 2, *d* для пористого и литого сплавов. Величина мартенситного сдвига в пористом материале существенно ниже, чем в литом, но температурный интервал проявления сверхэластичности в пористом материале существенно шире, чем в литом.

В реальных условиях существенное смещение интервала превращений как в литом, так и в пористых сплавах в область низких температур (рис. 3, кривая 1) вызвано значительной пластической деформацией.

Полученные результаты позволяют сделать важный вывод. Сверхэластичные свойства, эффекты памяти формы и термосиловые особенности проявляются в пористых сплавах на основе никелида титана в более широком температурном интервале, чем в литых сплавах аналогичного состава.

Список литературы

- [1] Гюнтер В.Э., Домбаев Г.Ц., Сысолятин П.Г. и др. Медицинские материалы и имплантанты с памятью формы. Томск: ТГУ, 1998. 486 с.
- [2] Юм-Розери В., Христиан Дж., Пирсон В. Диаграммы равновесия металлических систем. М.: Металлургиздат, 1956. 400 с.