

05.3

Исследование экзотермических и эндотермических эффектов в пористых сплавах на основе никелида титана

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

НИИ медицинских материалов и имплантатов с памятью формы при Сибирском физико-техническом институте им. В.Д. Кузнецова и Томском государственном университете
E-mail: guntsme@elefot.tsu.ru

Поступило в Редакцию 25 июня 2001 г.

Установлено, что в пористых сплавах на основе никелида титана при фазовых превращениях значительно расширен температурный интервал тепловыделения (при охлаждении) и теплопоглощения (при нагреве). Интегральная сумма тепловыделения и теплопоглощения в пористых сплавах значительно превышает такую в литых сплавах на основе никелида титана. Наибольшие эффекты тепловыделения и теплопоглощения проявляются в мелкопористых сплавах. Расширение интервала и увеличение количества выделения и поглощения тепла при фазовых превращениях в пористых сплавах на основе TiNi по сравнению с литыми сплавами обусловлено степенью пористости сплава, характером неоднородности структуры пористого никелида титана и шириной интервала мартенситных превращений.

Использование в медицине сплавов на основе никелида титана предъявляет требования глубокого и всестороннего изучения физико-механических свойств и структурных характеристик данного класса сплавов. Известно, что в пористом никелиде титана фазовые переходы характеризуются широким гистерезисом и продолжительным температурным интервалом [1,2]. Проявляя высокие эластичные свойства, пористый никелид титана по своему механическому поведению подобен проницаемым тканям организма [3] и способен функционировать в реальных условиях жизнедеятельности организма. Кроме того, пористый никелид титана представляет собой термостатическую систему, которая на изменение внешней температуры реагирует изменением внутренней энергии и, как следствие, сохранением собственной температуры, т. е. пористый проницаемый никелид титана в области фазовых

превращений ведет себя как хорошая инерционная (по температуре) система. Такая система слабо реагирует на резкие температурные всплески, проявляя в широком интервале температур стабильные свойства.

Настоящее исследование посвящено изучению эффектов тепловыделения и теплопоглощения при мартенситных превращениях в пористых и беспористых сплавах на основе никелида титана.

Для установления количественных и качественных характеристик процессов тепловыделения и теплопоглощения в исследованиях использовали литые и пористые образцы никелида титана цилиндрической формы диаметром 6 mm, высотой 12 mm, с различным средним размером пор (от 110 до 355 μm) и различной пористостью (от 26 до 72%). Исследование процессов поглощения и выделения тепла на пористых и литых образцах сплавов на основе никелида титана проводили с помощью дифференциального термического анализа, который основан на автоматической регистрации температуры и разности температур между исследуемым образцом и эталоном, не имеющим фазовых превращений в интервале температур исследования, а также характеризующимся теплопроводностью, близкой к теплопроводности исследуемого образца.

Литые и пористые образцы никелида титана получены по технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), описанной в [4,5].

Рентгеноструктурные исследования проведены на дифрактометре ДРОН-3 с применением низко- и высокотемпературных камер КРН-190 и ГПВТ-1500 соответственно. Температурные зависимости электропроводности определяли потенциометрическим четырехточечным методом.

Экспериментально установлено, что в пористых сплавах на основе никелида титана при фазовых превращениях значительно расширен температурный интервал тепловыделения (при охлаждении) и теплопоглощения (при нагреве). Интегральная сумма тепловыделения и теплопоглощения в пористых сплавах значительно превышает такую в литых сплавах на основе никелида титана (рис. 1). Наибольшие эффекты тепловыделения и теплопоглощения проявляются в мелкопористых сплавах. Полученные результаты хорошо коррелируют с обнаруженными ранее особенностями мартенситных превращений в пористых сплавах на основе TiNi, которые заключаются в существенном расширении их температурного интервала фазовых

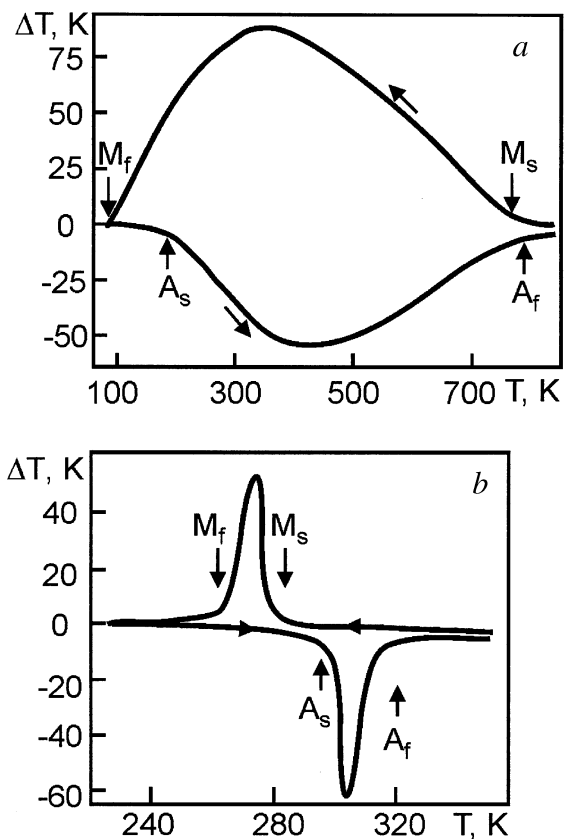


Рис. 1. Температурные зависимости выделения и поглощения тепла в пористом (а) и литом (б) сплавах на основе никелида титана при мартенситных превращениях.

превращений. Наличие широкой температурной области мартенситных превращений проявляется на температурных зависимостях удельного электросопротивления, которые для пористого материала сильно "размазаны" (рис. 2). Рентгеноструктурный анализа изменения фазового состава исследуемых сплавов и расчет изменения объемной доли мартенситной фазы $B19'$ показали, что мартенситный переход в

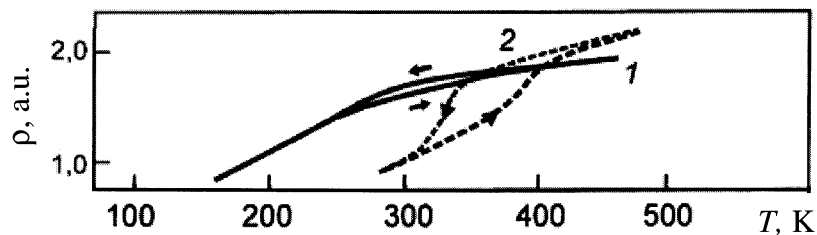


Рис. 2. Температурные зависимости электросопротивления в пористом (1) и литом (2) сплавах на основе никелида титана.

пористых сплавах осуществляется в широком температурном интервале и является неполным, так как только приблизительно 60% высокотемпературной фазы В2 переходит в низкотемпературную мартенситную фазу В19'.

Рентгеноструктурные исследования изучаемых сплавов, близких по составу к сплаву ТН-10, проведенные при разных температурах [6], электронно-микроскопические, металлографические, а также микро-рентгеноспектральный анализы изучаемых сплавов показывают наличие высокотемпературной фазы В2 при низких температурах и широкую температурную область существования двухфазной смеси В2 + В19', фаз Ti_2Ni , $TiNi_3$, Ti_4Ni_2O (N, H, C). Содержание фазы Ti_2Ni составляет примерно 5–8% при всех температурах. Электронно-микроскопические исследования "массивных" участков пористого сплава также показывают наличие крупных сферических выделений Ti_2Ni со средним размером $\sim 300 \mu m$ и мелкодисперсных частиц размером $\sim 20 \mu m$. В "перемычках", разделяющих поры, наблюдали игольчатые выделения кристаллов мартенсита фазы В19'.

Температуры превращения никелида титана чувствительны к его химическому составу. Измерение содержания компонентов в области гомогенности приводит к сдвигу температур начала фазовых превращений на несколько десятков градусов [1]. Получение пористых сплавов на основе никелида титана связано со специфической методикой СВС, где чрезвычайно сложно создавать условия, при которых в процессе синтеза при сплавлении частиц Ti и Ni получится одинаковая (равномерная) концентрация TiNi по всему

образцу. Возникающие в структуре сплава выделения частиц $TiNi_3$, Ti_4Ni_2O (N, H, C) создают повышенный уровень напряжений и локальные области пластической деформации в кристаллах мартенсита и в матричной фазе В2, в том числе в перемычках, разделяющих поры, и оказывают существенное влияние на движение межфазных границ раздела и смещение температурных интервалов мартенситных превращений.

Важным является также размерный фактор, поскольку мартенситное превращение в тонких перемычках и массивных областях проявляется по-разному. Вследствие этого (неравномерность концентраций $TiNi$ по образцу и размерный фактор) фазовые превращения в различных участках пористой структуры происходят при разных температурах. В результате гистерезис мартенситных превращений вытягивается вдоль оси температур, соответственно расширяя температурные интервалы превращений и интервалы проявления эффектов памяти формы и сверхэластичности, увеличиваются интервалы тепловыделения и теплопоглощения, связанные с превращениями. При этом величина разогрева пористого материала в несколько раз превышает таковую для литого сплава $TiNi$. Увеличение степени разогрева в пористом никелиде титана по сравнению с литым связано, по-видимому, с тем, что стенки пор ограничены теплоизолирующей воздушной средой поры и передача тепла от одной стенки к другой ограничена. В то время как в литых сплавах появление различно ориентированных пластин мартенситной фазы приводит к усреднению тепловыделения от всех пластин. Причем часть пластин переходит за счет подвода к ним тепла в высокотемпературную В2 фазу, поглощая таким образом тепло и снижая общий уровень тепловыделений всего образца сплава.

Таким образом, расширение интервала и увеличение уровня выделения и поглощения тепла при фазовых превращениях в пористых сплавах на основе $TiNi$ по сравнению с литыми обусловлены степенью пористости сплава, характером неоднородности структуры пористого никелида титана и шириной интервала мартенситных превращений. Такое поведение пористых материалов сказывается на проявлении эффекта памяти формы в широком интервале температур и оказывает существенное влияние на свойства конструкций из пористых сплавов на основе никелида титана.

Список литературы

- [1] Гюнтер В.Э., Дамбаев Г.Ц., Сысолятин П.Г. и др. Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы. Томск: Изд-во ТГУ, 1998. 487 с.
- [2] Гюнтер В.Э., Ясенчук Ю.Ф., Клопотов А.А. // ПЖТФ. 2000. Т. 26. В. 1. С. 71–76.
- [3] Гюнтер В.Э. Сплавы и конструкции с памятью формы в медицине. Автореф. дис. д-ра техн. наук. Томск, 1989.
- [4] Итин В.И., Найбороденко Ю.С. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. Томск: Изд-во ТГУ, 1989. 214 с.
- [5] Гюнтер В.Э., Итин В.И., Монасевич Л.А. и др. Эффекты памяти и их применение в медицине. Новосибирск: Наука, 1992. 742 с.
- [6] Гюнтер В.Э., Котенко В.В., Миргазизов М.З. и др. Сплавы с памятью формы в медицине. Томск: Изд-во ТГУ, 1986. 208 с.