

УДК 548;534

АКУСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА

В. Э. Гюнтер, В. И. Чернышев, Т. Л. Чекалкин

Научно-исследовательский институт медицинских материалов и имплантатов с памятью формы,
634034 Томск

В широком температурном интервале исследованы закономерности изменения акустических свойств сплавов на основе никелида титана. Установлено, что в диапазоне температур мартенситных превращений, вызванных действием нагрузки, существует область длительных по времени и малых по амплитуде низкочастотных звуковых колебаний. Методом фурье-анализа определены частотно-амплитудные характеристики квазипериодических колебательных процессов сплавов на основе никелида титана. В исследованном температурном интервале свободные низкочастотные колебания образца сплава на основе никелида титана характеризуются низким уровнем затухания.

Сплавы с памятью формы находят широкое применение для решения большого количества технических задач и проблем медицины. При использовании сплавов на основе никелида титана (TiNi) в качестве имплантируемых в организм материалов (имплантатов) они подвергаются знакопеременному воздействию как со стороны организма, так и со стороны окружающей среды, в тканях организма и материале имплантата возбуждаются колебания [1]. Фазовые переходы в сплавах на основе TiNi оказывают большое влияние на физико-механические свойства в широком интервале температур. В зависимости от состава сплава и его термомеханической обработки акустические свойства сплавов TiNi характеризуются рядом необычных явлений [2–4]. В настоящей работе исследовались закономерности изменения акустических свойств сплавов на основе TiNi вблизи температурного интервала мартенситных превращений.

Для исследования были изготовлены образцы в виде камертона из сплава ТН-10. Образцы изготавливались из слитков массой 0,5 кг, полученных в индукционной печи путем переплава губчатого титана, никеля марки Н1, молибдена и железа. Слитки частично подвергались листовой прокатке при температуре $T = 1073 \div 1173$ К до размеров $14 \times 20 \times 110$ мм, затем электроэрозионным методом из заготовок вырезались образцы. Для снятия деформационного наклепа окончательный отжиг осуществлялся в вакууме (10^{-3} Па) при $T = 1123$ К в течение одного часа. Для определения характеристических температур мартенситного превращения по положению мартенситных точек (M_s , M_f , A_s , A_f , T_R) [1] проводились измерения температурной зависимости электросопротивления сплава.

Исследование акустических характеристик образца проводилось на базе экспериментально разработанного комплекса для изучения изменения акустических свойств материала в зависимости от температуры испытания. Данный метод не вносит дополнительных возмущений в колебательную систему, позволяя надежно фиксировать колебательный процесс в образцах при различной температуре. В основу метода положено изучение поперечных волн в образце с независимым внешним возбуждением и пьезоэлектрической регистрацией свободных колебаний. Колебания в образце регистрировались высокочувствительным микрофоном, частотный диапазон которого совпадает с частотной областью

колебаний образца, определяемой при помощи осциллографа. Далее аналоговый сигнал подавался на вход усилителя и после усиления поступал на вход аналого-цифрового преобразователя персонального компьютера. Дальнейшая обработка цифрового сигнала проводилась по фурье-преобразованию на основе анализа поведения максимума энтропии в соответствии с методикой работы [5].

Знакопеременная деформация — одно из наиболее часто встречающихся в практике воздействий на элементы конструкций с памятью формы. При этом в зависимости от состояния материала деформация может осуществляться либо в однофазном мартенситном (структура $B19'$), либо в двухфазном ($R + B19'$ или $B19' + B2$) состоянии, либо в однофазном состоянии $B2$. Однако следует заметить, что знакопеременная деформация состояния $B2$ вблизи температуры точки M_s отличается от состояния $B2$ фазы вблизи точки M_d .

В [6] рассмотрен механизм знакопеременной деформации сплава ТН-10 при $T = 309$ К. Установлено, что при $T > T_{M_s}$ деформация связана с переходом $B2 \rightarrow B19'$. При снятии нагрузки часть мартенсита $B19'$ сохраняется, обуславливая остаточную деформацию. Реакция мартенсита на деформацию обратного знака циклирования приводит к переходу $B19' \rightarrow B2$, т. е. к возврату материала в исходное состояние под действием напряжения. Механизм накопления и возврата деформации при знакопеременном воздействии в таком состоянии не вызывает существенных изменений в структуре сплава. Данный анализ знакопеременной деформации справедлив при достаточно низких скоростях деформации. В тех случаях, когда система участвует в быстрых колебательных процессах, причем деформация невелика, а скорость знакопеременного воздействия большая, механизмы деформации имеют особенности.

Любая атомная система, в том числе сплав на основе TiNi, находящаяся, например, в предмартенситном состоянии, будучи выведенной из состояния равновесия должна возвратиться в состояние равновесия либо в иное состояние, если заданным условиям соответствует несколько устойчивых состояний. Переход системы TiNi из состояния $B2$ в состояние $B19'$ и наоборот составляет полный колебательный цикл. При этом рассеяние энергии колебаний будет определяться совокупностью релаксационных процессов, происходящих при периодическом деформировании кристаллов фазы $B2$ и мартенсита $B19'$. Поэтому определить состояние системы в общем виде не представляется возможным. Следует учесть, что одним из определяющих факторов мартенситной реакции является тепловыделение. По данным [1], количество выделяющегося тепла при переходе $B2 \rightarrow B19'$ составляет более 8,3 кДж/моль. Такое же количество тепла поглощается системой при обратном переходе. Теплопроводность TiNi чрезвычайно мала и составляет 1 Вт/(м·К) [1], поэтому тепловые процессы для этого сплава играют определяющую роль при колебаниях, особенно если колебания происходят в адиабатических условиях (когда тепло реакций не отводится во внешнюю среду).

Параметры системы по действием нагрузки при появлении мартенситной фазы при $T > T_{M_s}$ описываются следующим соотношением [7]: $\Delta\sigma = \Delta H \Delta T / (T_0 \varepsilon_m)$, где $\Delta\sigma$ — приложенное напряжение; ΔT — изменение температуры; $T_0 = (T_{M_s} - T_{M_d})/2$ — температура равновесия фаз; ΔH — скрытая теплота превращения; ε_m — деформация за счет мартенситной реакции. Для индивидуальной i -й мартенситной пластины или микрообласти высокотемпературной фазы уравнение имеет вид [7]

$$\Delta\sigma_i = \pm \frac{\Delta H_i \Delta T_i}{T_{0i} \varepsilon_{M_i}} \quad (1)$$

(знак “+” соответствует выделению тепла, “−” — поглощению).

Однако, если появление единичной i -й мартенситной пластины вызвано приложением нагрузки $\Delta\sigma$, то увеличение температуры на величину $\Delta T_i'$ приводит к появлению

напряжения обратного знака [7]

$$\Delta\sigma_i = \frac{\Delta T'_i c \varepsilon_{M_i} \Delta T'_i}{T_{0i} \varepsilon_{M_i}}, \quad (2)$$

где c — удельная теплоемкость.

Приравнявая выражения (1) и (2), можно получить условия для колеблющейся системы (без учета других релаксационных процессов)

$$\frac{(\Delta T'_i)^2 c}{T_{0i} \varepsilon_{M_i}} = \frac{\Delta H_i \Delta T_i}{T_{0i} \varepsilon_{M_i}}, \quad (\Delta T'_i)^2 = \frac{\Delta H_i \Delta T_i}{c}.$$

При условии $\Delta T'_i = \Delta T_i$ получаем

$$\Delta T'_i = \pm \frac{\Delta H_i}{c}.$$

Данное выражение определяет условие равновесия системы в адиабатических условиях, когда выделение скрытой теплоты перехода за счет появления мартенситных пластин приводит к локальному разогреву и как следствие к возникновению теплового фронта, который является “движущей силой” обратного перехода. Можно ожидать, что при инициировании низкочастотных колебаний образца сплава на основе TiNi в интервале температур возможного появления мартенсита под нагрузкой, т. е. при $T_{M_f} \leq T \leq T_{M_d}$, колебания будут характеризоваться более длительным затуханием (звуковой диапазон частот).

На рис. 1 представлена амплитудно-временная зависимость колебаний камертона из сплава ТН-10 при температуре 423 К. В начальный период колебания носят квазигармонический характер, причем амплитуда колебаний изменяется почти по логарифмическому закону. Начиная с некоторого момента амплитуда колебаний остается практически постоянной, а период колебаний уменьшается. На всем временном протяжении колебательного процесса можно заметить характерные биения. Колебательная система ведет себя так, как если бы вынуждающая сила поддерживала колебания в течение длительного промежутка. Стабильность амплитуды колебаний и наличие биений указывают на то, что частота вынуждающей силы находится вблизи одной из более низких гармоник, имеющей фазовый сдвиг на небольшой угол.

При исследовании амплитудно-временной зависимости свободных колебаний образца сплава ТН-10 (рис. 1) получены результаты, подтверждающие, что одним из определяющих факторов мартенситной реакции являются тепловые эффекты. В интервале температур $T_{M_f} \leq T \leq T_{M_d}$ наблюдается увеличение длительности колебания системы, а в

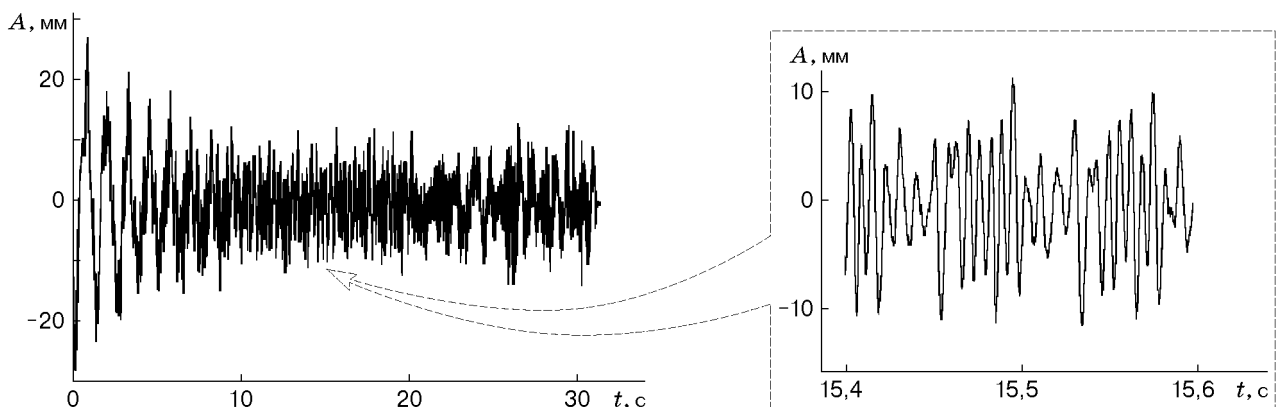


Рис. 1. Амплитудно-временная зависимость свободных колебаний образца из сплава ТН-10

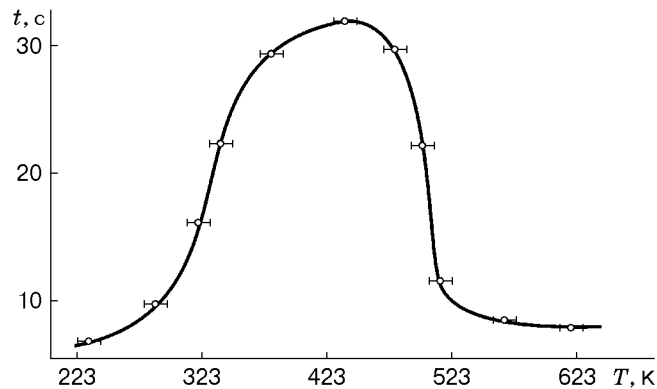


Рис. 2. Температурная зависимость длительности колебаний образца

мартенситном состоянии колебания, наоборот, практически полностью подавляются. На рис. 2 приведена температурная зависимость длительности колебаний. Отличительной особенностью данной зависимости является существование широкого температурного интервала, в котором длительность низкочастотных колебаний малой амплитуды велика (штрихи у точек характеризуют точность определения температуры). Появление такой области связано со знакопеременным воздействием на инициирование внешнего напряжения мартенситных реакций в двухфазном состоянии.

Таким образом, колебательная система, изготовленная из сплава ТН-10, имеет аномально большую длительность колебаний в температурном интервале $T_{M_f} \leq T \leq T_{M_d}$, т. е. в диапазоне возникновения двухфазного состояния под напряжением.

Анализ амплитудно-частотной зависимости, проведенный в соответствии с [5], дает дополнительную информацию. При высоких температурах в интервале низких частот $\nu = 0 \div 25$ Гц существует большое количество пиков (рис. 3, *a*). С уменьшением темпера-

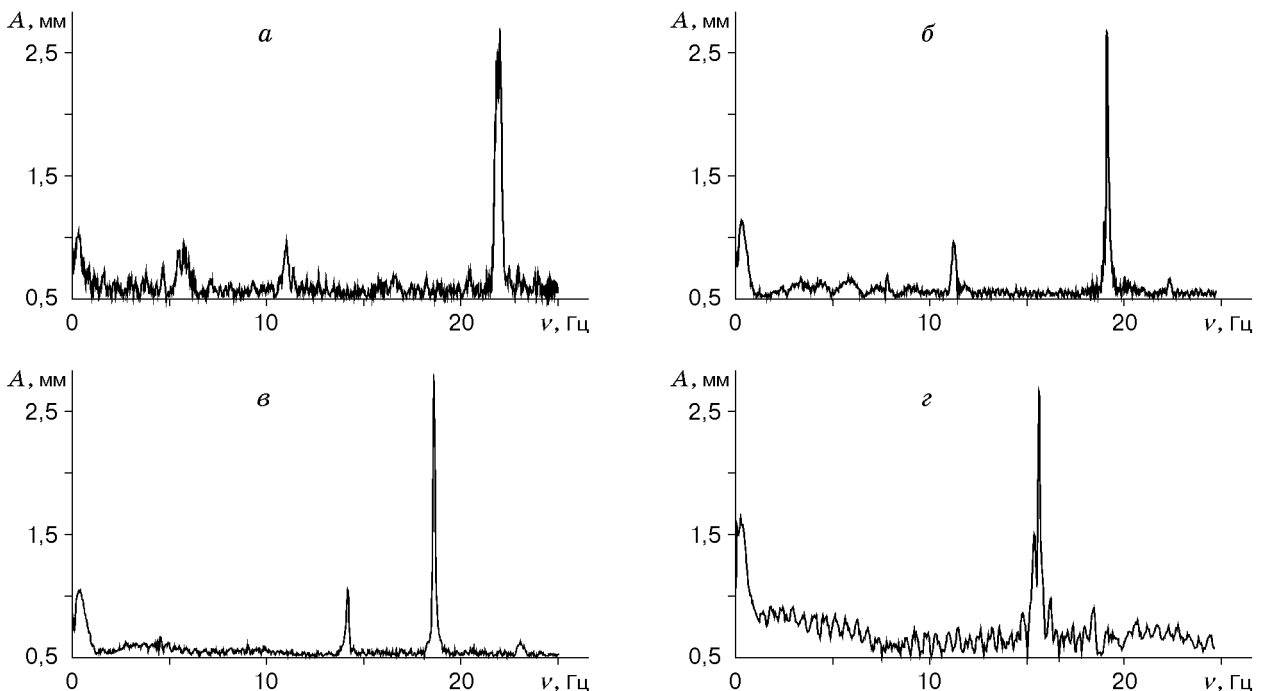


Рис. 3. Амплитудно-частотная зависимость свободных колебаний образца из сплава ТН-10: *a* — $T = 423$ К; *б* — $T = 323$ К; *в* — $T = 273$ К; *г* — $T = 223$ К

туры до $T = 323$ К на диаграмме четко выделяются два низкочастотных пика на частотах $\nu \approx 11; 19$ Гц (рис. 3,б). При дальнейшем уменьшении температуры пики сближаются, сливаясь при $T = T_{M_f}$ (рис. 3,в,г). Ниже этой температуры амплитудно-частотные пики отсутствуют. Такое поведение зависимости $A(\nu)$ позволяет предположить, что в колебательном процессе участвует различное количество доменов мартенситной и высокотемпературной фаз (имеющих, как известно, пластинчатую морфологию), которые делятся на классы или группы (по размеру, величине объема, структурным и морфологическим особенностям), внося свой вклад в колебательный процесс.

Общим в исследованном процессе является механизм затухания колебаний в сплавах на основе никелида титана, т. е. высокая подвижность межфазных границ (мартенситной и высокотемпературной фаз) и большое значение энтальпии превращения, обуславливающее наличие теплового фронта при низкой теплопроводности сплава.

Эффект “незатухающей” области звуковых низкочастотных колебаний с малой амплитудой обнаружен впервые на металлических системах и открывает возможности для создания устройств с новыми свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гюнтер В. Э., Дамбаев Г. Ц., Сысолятин П. Г. и др. Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1998.
2. Buchler W. J., Wiley R. C. The properties of TiNi and associated phases: Rep. / U. S., Naval Ordnance Lab.; Aug. 3, 1961; NOLTR 61-75 (AD 266607).
3. Hasiguti R. R., Iwasaki K. Internal friction and related properties of TiNi intermetallic compound // Proc. of the Symp. on TiNi and associated compounds. U. S., Naval Ordnance Lab.; Dec. 20, 1968. NOLTR 68-16. P. 401–412.
4. Bradley D. Sound propagation in near stoichiometric TiNi alloys // J. Acoust. Soc. Amer. 1975. V. 37. P. 700–704.
5. Сарычев В. Т. Спектральное оценивание методами максимальной энтропии. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1994.
6. Гюнтер В. Э., Матюнин А. Н., Монасевич Л. А. Деформационная циклостойкость медицинских сплавов с памятью формы // Имплантаты с памятью формы. 1993. № 1. С. 42–44.
7. Гюнтер В. Э., Котенко В. В., Миргазизов М. З. и др. Сплавы с памятью формы в медицине. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1986.

Поступила в редакцию 27/X 1999 г.
