

Санкт-Петербургский государственный университет

Механика и математическое моделирование

Механика деформируемого твердого тела

Бадун Роман Андреевич

**Механические свойства пористых сплавов с памятью формы
на основе TiNi**

Бакалаврская работа

Научный руководитель:

Ведущий научный сотрудник кафедры Теории Упругости,

д.ф.м.н. Беляев Сергей Павлович

Рецензент:

Доцент кафедры Прочность материалов и конструкций ПГУПС,

к.ф.м.н. Кухарева А. С.

Санкт-Петербург

2016

SAINT-PERSBURG STATE UNIVERSITY

Mechanics and mathematical modeling

Deformable body mechanics

Roman Andreevich Badun

Mechanical properties of porous TiNi-based shape memory alloys

Bachelor's Thesis

Scientific supervisor:

Leading Researcher of Theory of Elasticity Department,

Doctor of Physics and Mathematics Sergey P. Belyaev

Reviewer:

Associate Professor of Strength of Materials and Constructions Department,

PGUPS, Candidate of Physics and Mathematics Anna S. Kukhaeva

Saint-Petersburg

2016

Оглавление	
Введение	4
Глава 1. Обзор литературы.....	5
1.1 Пористые металлические материалы.....	5
1.2 Пористые сплавы TiNi.....	7
1.3 Способы изготовления пористых сплавов на основе TiNi.....	8
1.4 Механические свойства пористых сплавов с эффектом памяти формы.....	15
1.4.1 Механизмы деформирования сплавов с памятью формы.....	15
1.4.2 Механические свойства пористого сплава TiNi.....	18
Глава 2. Цели и методики исследования.....	21
2.1 Цели исследования.....	21
2.2 Объект и методики исследования.....	22
Глава 3. Результат экспериментальных исследований.....	23
3.1 Механические свойства пористого сплава Ti-45ат.%Ni.....	23
3.1.1 Механические свойства пористого сплава Ti- 45ат.%Ni, отожженного при температуре 400°С....	23
3.1.2 Механические свойства пористого сплава Ti- 45ат.%Ni, отожженного при температуре 500°С....	28
3.2 Влияние температуры деформирования и температуры отжига на механические свойства пористого сплава Ti- 45ат.%Ni.....	33
Заключение.....	38
Список литературы.....	39

Введение

Пористые сплавы с эффектом памяти формы являются уникальными объектами, которые обладают высокой сквозной пористостью и демонстрируют эффекты памяти формы [5]. Такое сочетание свойств делает эти материалы очень перспективными, например, для имплантологии, поскольку механическое поведение таких сплавов подобно поведению кости, а наличие сквозной пористости позволяет костной ткани прорасти сквозь импланты и надежно фиксировать конструкцию [1], или для техники, поскольку они обладают высокой демпфирующей способностью, большой долей поверхности и проницаемостью [29]. В связи с этим, изучение свойств пористых сплавов является очень актуальным.

Из всех способов получения пористых сплавов с памятью формы наибольшее применение получили метод спекания с наполнителем и метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [5, 21]. Последний метод является простым с технологической точки зрения и дешевым с экономической, поэтому он наиболее перспективен. Пористые сплавы с памятью формы получают на основе смеси порошков титана и никеля. Обычно эти порошки смешивают в соотношении один к одному или готовят смесь с избытком никеля [1]. С другой стороны в [27] показано, что пористые сплавы TiNi, полученные из смеси с избытком титана, тоже проявляют эффекты памяти формы и могут быть использованы для технических приложений, поскольку они проявляют эффекты памяти формы в интервале температур от 50 до 100 °С. Однако обычные механические свойства таких сложных объектов практически не исследованы, вместе с тем, для успешного применения таких материалов в технике необходима информация о прочности, пластичности и модуле упругости таких материалов. Поэтому целью данной работы явилось исследование механического поведения пористого сплава Ti-45ат.%Ni, полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

Глава 1. Обзор литературы

1.1. Пористые металлические материалы

Пористые металлические материалы активно используются как в различных областях машиностроения так и в медицине. К пористым металлическим материалам относятся различные типы волоконных, сетчатых, порошковых материалов, изготовленных различными способами [1].

Пористые *волоконные* материалы получают в ходе сложного многоступенчатого технологического процесса, включающего получение волокон, их формование и спекание. Основу материалов - металлические волокна - получают механическими и физико-химическими способами, а также из расплавов. Эти материалы обладают высокой проницаемостью и пористостью, а их поведение при циклических деформациях носит нелинейный гистерезисный характер, что позволяет широко использовать их в качестве имплантируемых в человеческий организм материалов [1].

Сетчатые материалы производят на основе трикотажных (вязаных) и тканых сеток. Трикотажные сетки из проволоки изготавливают вязанием, а тканые – переплетением продольных и поперечных проволок на металлорежущих станках. Характерные свойства пористых сетчатых материалов это высокая пористость, проницаемость и однородность структуры. В виду того, что сетчатые пористые материалы представляют собой сплетение определенной структуры из отдельных волокон, их прочностные и пластические свойства зависят от свойств исходных волокон, вида сеток, а также от технологических параметров формирования пористости. Тканые сетчатые материалы, изготовленные предпочтительно из проволоки титана, используются в последние годы для изготовления элементов протезов и как материал для костной пластики. Из проволоки сплава TiNi изготавливают сосудистые стенты, которые применяют для усиления стенок кровеносных сосудов (рис. 1) [1].

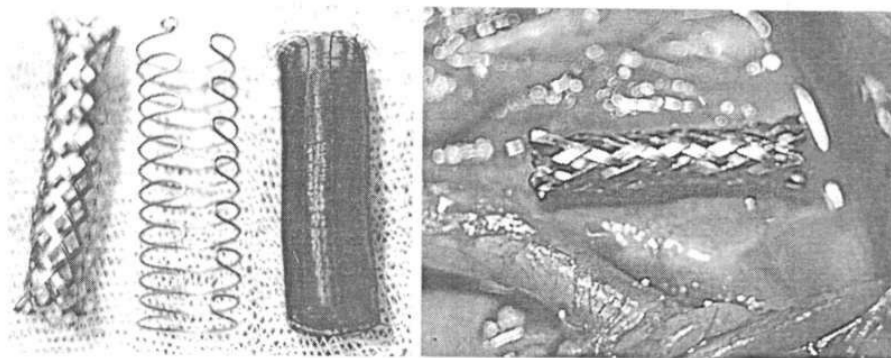


Рисунок 1. Сосудистые стенты из TiNi [1].

Однако стоит выделить именно пористые *порошковые* материалы, полученные методом спекания и СВС, так как их диапазон применения в медицине наиболее велик. Широкое применение пористые порошковые материалы получили благодаря богатому разнообразию свойств: они могут быть прочны и устойчивы против коррозии, работать в широком диапазоне температур, легко подвергаться механической обработке и сварке, обладать высокой тепло- и электропроводностью, стимулировать регенерацию тканей [1]. Все пористые порошковые материалы по применению можно разделить условно на три группы: фильтрующие пористые порошковые материалы, капиллярно-пористые, пористые порошковые материалы со специальными свойствами. Каждая группа характеризуется присущими ей сочетаниями свойств. Фильтрующие пористые порошковые материалы должны обладать высоким значением коэффициента проницаемости и минимальными размерами пор. Капиллярно-пористые порошковые материалы должны обладать одновременно высокими значениями величин капиллярного потенциала и коэффициента проницаемости. В зависимости от свойств пористые порошковые материалы применяются по различным направлениям медицины. Довольно широкое распространение получили в медицине многослойные пористые покрытия имплантатов, сформированные из металлических частиц, которые позволяют достигать оптимального сцепления имплантата с тканями организма [1].

1.2. Пористые сплавы TiNi

Сплавы TiNi сразу после открытия привлекли к себе большое внимание исследователей по всему миру благодаря своим уникальным функциональным и механическим свойствам, таким как эффект памяти формы, псевдоупругость, отличная коррозионная стойкость, биосовместимость и др. Вследствие превосходных показателей восстанавливаемой деформации (до 8%) и высоких восстанавливающих напряжений (достигают 800 МПа), сплав TiNi нашел широкое применение в различных областях промышленности и медицины [2].

В наши дни большой интерес представляют собой пористые сплавы на основе TiNi, имеющих огромный потенциал для использования их в медицине в качестве несущих имплантов в качестве заменителей утраченной или поврежденной костной ткани [1]. Полученный Дроздовым И.А. и др. в [3] пористый проницаемый сплав TiNi продемонстрировал отличную способность кости прорасти сквозь поровые каналы, а также идентичный костному модуль Юнга. В работе [4] показано, что пористый сплав TiNi проявляет псевдоупругое поведение, и это позволяет материалу деформироваться подобно костной ткани, которая при разгрузке восстанавливает порядка 2% деформации. Кроме того, возможность контролировать механические свойства пористого сплава TiNi за счет изменения параметров пористости [5], таких как пористость, размер пор, их форма и др., а так же разнообразие способов изготовления пористого материала позволяет получить импланты с механическими и функциональными характеристиками, необходимыми для их успешного вживления в человеческий организм и полного замещения утраченной костной ткани. Это определяет широкий интерес исследователей к изучению механического поведения и функциональных свойств пористых сплавов с памятью формы.

1.3. Способы изготовления пористых сплавов на основе TiNi

Существуют несколько способов изготовления пористых сплавов TiNi с памятью формы: обыкновенное спекание, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, горячее изостатическое прессование и безкапсульное горячее изостатическое прессование, искровое плазменное спекание, спекание с наполнителем [5]. Рассмотрим эти способы.

Обыкновенное спекание

Этот метод впервые был использован для изготовления пористого сплава TiNi в 1969 [6]. Суть метода заключается в том, что порошки титана и никеля смешиваются в необходимой пропорции, прессуются в заготовку под давлением 200-1100 МПа, а затем спекаются в инертной атмосфере при температуре 900-955 °С (предпочтительно 925 °С) порядка 1-2 часов. Полученные методом обыкновенного спекания образцы имеют размер пор в диапазоне 50-150 мкм и пористость порядка 30-57%. Размеры пор получаемого продукта зависят от температуры спекания и размера частиц исходных титанового и никелевого порошков, а микроструктура демонстрирует сильную зависимость от условий спекания [5]. В работе [7] показано, что сплав полученный методом обыкновенного спекания является хрупким, поскольку содержит вторичные интерметаллидные фазы. Недостатком этого метода является малый размер пор, непостоянство их формы и хрупкость.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС)

Другой метод, используемый для получения пористого сплава TiNi, это СВС [5]. Спрессованную заготовку из порошков Ti и Ni, смешанных в соотношении Ti:Ni = 50:50 ат.%, помещают в инертную атмосферу и предварительно нагревают до некоторой температуры, лежащей в диапазоне от 350 до 550 °С. Затем производят локальное поджигание, обычно за счет разогревания вольфрамовой спиралью или лазером одного из торцов

заготовки, после чего происходит самопроизвольное распространение волны горения. Завершается процесс остыванием (Рис. 2) [8].



Рисунок 2. Распространение волны горения в заготовке при СВС [9].

В этом процессе используются экзотермическая реакция, которая возникает при синтезе интерметаллида $TiNi$ из частиц порошков Ti и Ni . Во время экзотермической реакции, температура внутри заготовки колоссально возрастает за очень короткий промежуток времени посредством самонагрева, вследствие чего возникают внутренние напряжения, значительно превосходящие внешнее, при этом образуется взрывная волна, в результате которой образец расширяется. Следствием этого является то, что образцы полученные методом СВС обладают высокой пористостью [5].

В работе Ли Б. [10] исследованы механизм реакции и характеристики пористой структуры пористого сплава $TiNi$ полученного методом СВС. Общая пористость составляет 60-64%, открытая пористость $\sim 55\%$, следовательно, доля открытой пористости составляет 86-93% от общей. Особое внимание следует уделить тому, что открытая пористость сплава очень важна для применения в качестве импланта потому, что только материал с открытой пористой структурой и высокой связностью пор обеспечит возможность прорастания новых костных тканей, что обеспечивает надежную фиксацию импланта [1].

В работе [8] исследованы влияние давления при сжатии заготовки и предварительной температуры нагревания на характеристики пористости, фазовый состав и прочностные свойства пористого сплава TiNi. Полученные результаты показали, что с помощью метода СВС может быть произведен пористый сплав TiNi с взаимосвязанной системой пор, пористостью 58% и размером пор 340-500 мкм. Чем выше было давление при сжатии заготовки и предварительная температура нагрева, тем меньше размер пор и пористость. Показано, что пористый сплав TiNi содержит в основном фазу TiNi с малым содержанием вторичных фаз Ti₂Ni и Ti₃Ni₄. Давление при сжатии заготовки и предварительная температура нагрева не оказывают существенного эффекта на фазовый состав. Прочность на сжатие полученного пористого сплава TiNi оказалась в диапазоне 156-344 МПа, что выше прочности человеческой кости, модуль Юнга в диапазоне 0.8-1.3 ГПа является схожим с костным. Преимуществами метода СВС являются его простота, невысокая энергозатратность, а также высокая чистота конечного продукта [5].

Горячее изостатическое прессование и безкапсульное горячее изостатическое прессование (ГИП и БКГИП)

Метод горячего изостатического прессования для производства пористого сплава TiNi был реализован Кернсом в 1988 [5]. Эта техника использует горячее изостатическое прессование, чтобы сжать смесь порошков Ti и Ni, в результате чего в смеси появляются пузыри инертного газа. Последующее спекание при высокой температуре и сниженном давлении вызывает расширение газа, ведущее к формированию пористой структуры с пористостью ~ 50%. В отличие от пористых сплавов, полученных методом обыкновенного спекания, материалы, полученные ГИП, обладают большей прочностью благодаря более ровной поверхности пор [5].

Лагудас Д. в [11] получил пористый сплав TiNi с пористостью 42-50% из смеси порошков Ti и Ni, наполненной аргоном в капсуле, методом ГИП слегка варьируя температуру и время спекания. Этот пористый сплав

содержал в себе малые и большие поры со средним размером в диапазоне от 20 мкм до 1 мм. Однако пористые образцы показали низкую прочность на сжатие и хрупкое поведение, вероятно в связи с непостоянством формы пор и их распределением, а также наличием других интерметаллидов, таких как Ti_2Ni и $TiNi_3$.

Безкапсульное горячее изостатическое прессование используется для улучшения механических свойств пористых сплавов. В работе [12] методом БКГИП получен пористый сплав $TiNi$ с пористостью достигающей 40% и размером от 50 до 200 мкм. Полученные методом ГИП и БКГИП пористые сплавы $TiNi$ обладают изолированными порами и непостоянством формы пор, кроме того по-прежнему крайне сложно управлять пористыми характеристиками материала, такими как размер пор, их форма и пористость, что делает эти методы изготовления малопривлекательными для изготовления материалов используемых в качестве замены костной ткани [5].

Искровое плазменное спекание (ИПС)

Метод искрового плазменного спекания основан на методе горячего прессования с отличием в том, что нагревание заготовки идет посредством пропускания электрического тока, а не через поверхностный нагрев. Спрессованная заготовка помещается в электропроводную форму, ей сообщается одноосное напряженное состояние, после чего подается электрический ток, вследствие чего смесь быстро нагревается. Благодаря такой высокой скорости нагрева достигается очень короткое время спекания, вследствие чего получается мелкозернистая структура [13]. В работе [14] получены методом ИПС пористые сплавы $TiNi$ с пористостью 13 и 25%. Образец с пористостью 25% оказался не надлежащим, в силу наличия нежелательных интерметаллидов. Образец с пористостью 13% имел предел прочности 950 МПа при максимальной деформации 4,6%. С помощью метода ИПС нельзя управлять размерами пор, их формой и общей пористостью,

чтобы получить желаемые показатели для использования их в качестве имплантов, что является недостатком ИПС [5] .

Спекание с наполнителем

Основу метода спекания с наполнителем составляет наполнение исходной смеси Ti и Ni порошков временными частицами, которые впоследствии удаляются и тем самым формируют поры. В общем, процесс спекания с наполнителем может быть поделен на несколько основных этапов (Рис. 3) [15]:

- 1) Смешивание порошка составляющего матрицу с наполнителем;
- 2) Прессование полученной смеси в заготовку;
- 3) Удаление временного наполнителя;
- 4) Спекание в вакууме или защитной атмосфере.

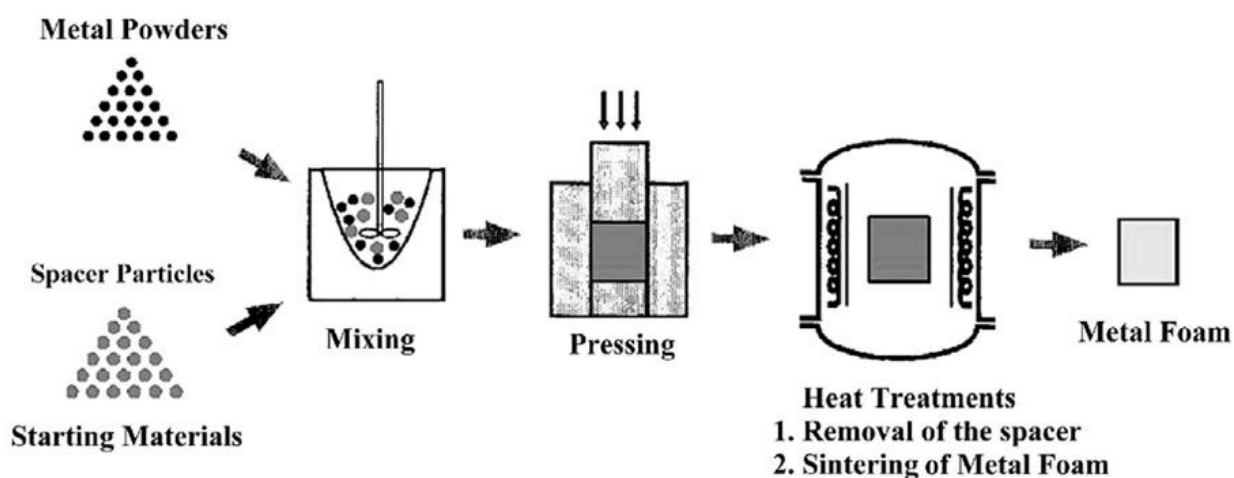


Рисунок 3. Схематическая иллюстрация метода спекания с наполнителем для получения пористой металлической структуры [16].

В качестве временного наполнителя могут использоваться карбамид ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), аммония гидрокарбонат (NH_4HCO_3), хлористый натрий (NaCl), крахмал, сахароза, полиметилметакрилат (PMMA) и др. [15].

В работе [17] в качестве временного наполнителя использовался Mg в силу его низкой растворимости в Ti и Ni, а также нетоксичности для тела человека в случае наличия остаточных продуктов после спекания.

Полученный пористый сплав TiNi обладает пористостью 59-81% и средним размером пор 400 мкм. Модуль Юнга и предел текучести оказались относительно низкими — 0,5-9 ГПа и 2,2-31,0 МПа соответственно. Также, конечный пористый сплав TiNi продемонстрировал отсутствие вторичных интерметаллических фаз Ti₂Ni и TiNi₃.

Форма и размер пор получаемого пористого сплава определяется размером и формой наполнителя, а пористость подбирается изменением отношения масс металлического порошка и наполнителя, что делает метод спекания с наполнителем наиболее перспективным методом получения пористого сплава TiNi. Кроме того, в силу того что ГИП, СВС имеет сильно ограниченный контроль над формой, размером пор и их связностью, то эти методы могут применяться в комбинации с методом спекания с наполнителем, чтобы подобрать более подходящие параметры пористости [5].

Bansiddhi A. and Dunand D.C. в [18, 19] получили пористый сплав TiNi используя метод спекания с наполнителем в комбинации с ГИП. В качестве наполнителя был использован NaF. Полученный пористый сплав TiNi имел открытую пористость 40% и размер пор 240 мкм, а также хорошие характеристики эффекта памяти формы. Полученную смесь с наполнителем подвергли ГИП при температуре 950 °С, после чего NaF был растворен водой [18]. Позже, эта команда изменила временный наполнитель на NaCl благодаря низкой стоимости, лучшей растворимости в воде и меньшей токсичности, и получила пористый сплав TiNi с открытой пористостью 32-36% и размером пор 70-400 мкм [19].

Таким образом, анализ имеющихся источников показал, что наиболее перспективными способами производства пористого сплава TiNi являются СВС и спекание с наполнителем. Несмотря на то, что метод спекания с наполнителем позволяет полностью контролировать характеристики пористости сплава, он является трудоемким и дорогостоящим. В этом случае,

простой и дешевый метод СВС применяется наиболее активно для получения пористых сплавов на основе TiNi.

1.4. Деформирование пористых сплавов с памятью формы

1.4.1. Механизмы деформирования сплавов с памятью формы

При деформировании обыкновенных сплавов и металлов диаграммы деформирования имеют относительно простой вид (рис. 4 (а)). За участком упругого поведения следует участок пластического течения, после чего происходит упрочнение материала вплоть до его разрушения. При разгрузке, независимо от точки на диаграмме, восстановление деформации происходит всегда по упругому закону. Остаточная деформация является пластической деформацией и может быть удалена только непосредственным механическим воздействием [20].

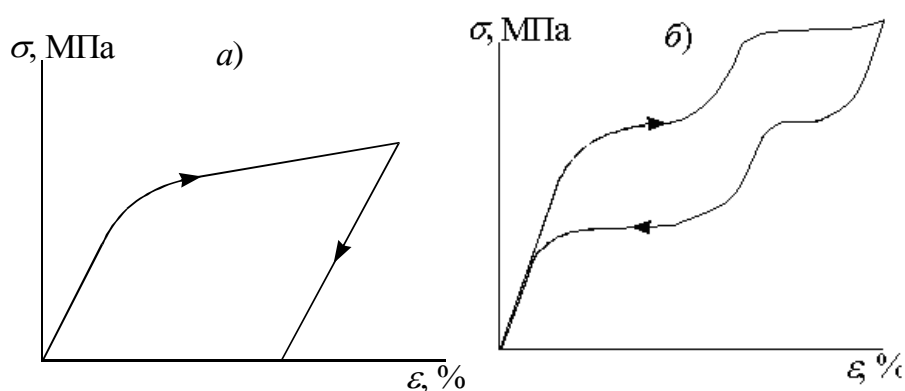


Рисунок 4. Типичное деформационное поведение (а) обыкновенного металла (б) сплава с эффектом памяти формы [21].

Деформация сплавов с эффектом памяти формы имеет иной, более сложный характер (рис 4 (б)). На диаграмме деформирования может присутствовать несколько участков, как упругости, так и пластичности, участки разгрузки не совпадают с траекторией нагружения, а пластическая деформация может полностью восстанавливаться [21]. Такое различие в поведении объясняется наличием в сплавах с эффектом памяти формы трех различных механизмов деформирования [21]:

- 1) При температурах существенно выше температуры конца обратного мартенситного превращения (A_k), когда сплав TiNi находится полностью в аустенитном состоянии с кубической решеткой B2, деформация происходит, как и в обычных металлах, за счет размножения и перемещения дислокаций (рис. 4 (а)).

2) При температуре близкой к температуре конца обратного мартенситного превращения (A_k) деформация происходит за счет мартенситного превращения. При достижении напряжения фазового предела текучести образуются кристаллы мартенсита, которые растут с увеличением напряжений, при этом накапливается деформация. При разгрузке мартенситная фаза оказывается энергетически невыгодной и возвращается в аустенитное состояние, почти полностью восстанавливая деформацию (рис. 5) [21].

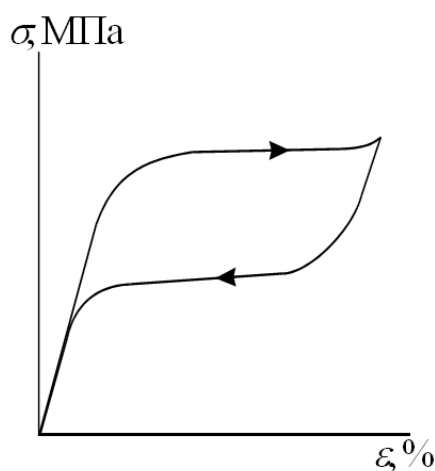


Рисунок 5. Деформационное поведение сплава TiNi при температуре близкой к температуре конца обратного мартенситного превращения [21].

3) При температурах существенно ниже температуры конца прямого мартенситного превращения (M_k), когда сплав TiNi находится полностью в мартенситном состоянии, деформация при низких напряжениях происходит за счет переориентации мартенситных кристаллов (рис. 6, путь а-с). Полученная подобным образом деформация полностью восстанавливается при нагревании через интервал полного обратного мартенситного превращения. При увеличении напряжения, когда ресурс переориентации мартенсита оказывается исчерпанным, сплав деформируется линейно до тех пор, пока не достигнет дислокационного предела текучести. После этого деформирование сплава происходит по обычному дислокационному механизму (рис. 6, путь с-е) [21].

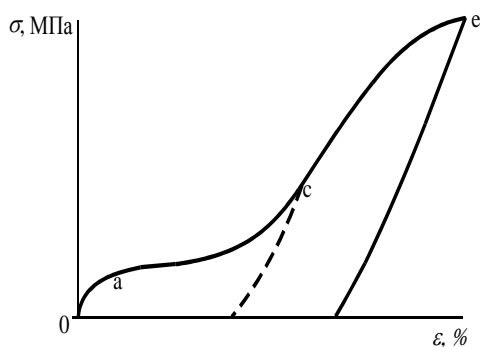


Рисунок 6. Характерная деформационная кривая сплава TiNi при температурах ниже температуры конца прямого мартенситного превращения [21].

Таким образом, механизмы сплавов с памятью формы отличаются от механизмов деформирования обычных тел, что позволяет этим материалам демонстрировать необычные эффекты. В пористых сплавах с памятью формы наличие высокой пористости будет оказывать дополнительное влияние на их механические свойства. Рассмотрим механические свойства пористых сплавов с памятью формы отдельно в следующем разделе.

1.4.2. Механические свойства пористого сплава TiNi

В работе [22] исследовано влияние пористых каналов на прочность при сжатии пористого сплава TiNi с эффектом памяти формы, полученного методом СВС. В этой работе были использованы образцы с общей пористостью 54% и долей открытой пористости 83,4%. Исследования показали, что прочность на сжатие зависит от угла между ориентацией пористых каналов и направлением нагрузки. Наибольшую прочность пористый сплав имеет в том случае, если ось нагрузки параллельна поровым каналам (рис. 7).

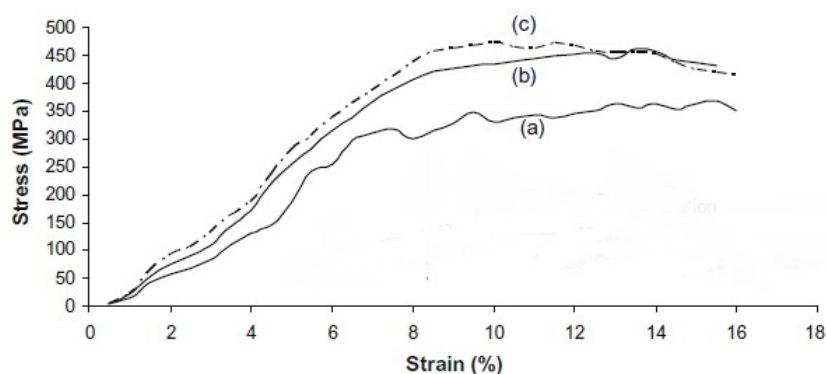


Рисунок 7. Диаграммы деформирования пористых сплавов TiNi с ЭПФ полученных методом СВС, пористые каналы (a) перпендикулярны, (b) под углом, (c) и параллельны оси деформирования образца [22].

В работе [23] исследованы механические свойства пористого сплава TiNi с ЭПФ, полученного методом СВС, в котором пористость составляла 62-65%, а размер пор был в диапазоне 250-360 мкм. Сравнение полученных механических характеристик пористого сплава TiNi с костью представлено в таблице 1. Видно, что модуль упругости пористого сплава совпадает с модулем упругости костной ткани, что позволяет пористому сплаву и кости деформироваться по одинаковым законам. Кроме этого, прочность пористого сплава существенно выше, чем прочность костной ткани, поэтому пористый имплант будет дополнительно упрочнять кость.

В работе [24] исследовали механическое поведение пористого сплава TiNi с пористостью 64% при постоянных температурах 333 К, (ниже

температуры конца прямого мартенситного превращения) и 413 К (выше температуры обратного мартенситного превращения). Исследование показало, что при обеих температурах деформирования материал показывает схожее поведение (рис. 8) демонстрируя сначала упругий участок с одинаковым модулем Юнга, а за ним пластическую деформацию.

Таблица 1. Механические свойства пористого сплава TiNi полученные при сжатии, где E — упругий модуль, σ_T — предел текучести, σ_{max} — предел прочности, ϵ_{max} — максимальная деформация до разрушения [23].

Материал	E , ГПа	σ_T , МПа	σ_{max} , МПа	ϵ_{max} , %
Пористый сплав TiNi	1,21±0,31	101±14	122±29	22±8
Кость	1,08±0,86	15±8	25±8	7±3

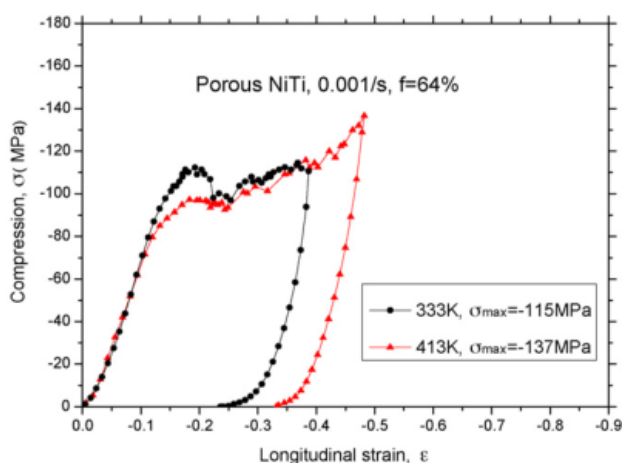


Рисунок 8. Диаграммы деформирования пористого сплава TiNi при температурах 333 К (черные круги), 413 К (красные треугольники) [24].

Примечательно то, что при температуре превосходящей температуру конца обратного мартенситного превращения, при росте напряжений в материале, пористый сплав TiNi не показывает никаких мартенситных превращений, из чего делается вывод, что пористый сплав TiNi деформируется одинаково как в мартенситной, так и в аустенитной фазах. Однако, в работе [25] утверждается, пористый сплав TiNi с пористостью 66% произведенный методом СВС, при температуре 295 К (ниже температуры конца прямого мартенситного превращения заявленной в [24]) находится лишь на 6-10% в мартенситном состоянии, чем и объясняется такое малое

различие в механическом поведении, обнаруженное в [24]. Таким образом, механическое поведение материала определяется соотношением объемных долей фаз мартенсита и аустенита. Также, исследование показывает, что отжиг пористого сплава TiNi вызывает изменение температур мартенситных переходов и механических свойств [25].

Таким образом, пористые сплавы с памятью формы, полученные методом СВС, демонстрируют механическое поведение, схожее с поведением костной ткани и характеризуются модулем упругости, близким к модулю кости. Вместе с тем, данных о механическом поведении этих материалов явно не достаточно, поскольку не изучено влияние температуры деформирования на механические и деформационные характеристики пористых сплавов с памятью формы.

Глава 2. Цели и методики исследования

2.1. Цели исследования

Анализ литературы показал, что пористые сплавы с эффектом памяти формы являются перспективными материалами, которые могут быть использованы, например, как заменители костной ткани [1]. Механические свойства таких сплавов зависят от ряда специфических факторов, которые присущи только пористым телам, таких как пористость, средний размер пор, распределение пор по размерам и их форма, направление пористых каналов [5, 22], и от обычных факторов, которые оказывают влияние и на литые сплавы с эффектом памяти формы таких, как термообработка [25]. В настоящее время все исследования, в основном, посвящены изучению эффектов памяти формы в пористых сплавах с памятью формы, в то время как механическое поведение таких сложных объектов остается практически не изученным. Особенно это касается новых пористых сплавов на основе TiNi с избытком титана.

В связи с этим целью работы явилось исследование механического поведения пористого сплава Ti-45ат.%Ni, полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Для достижения цели исследования необходимо было решить следующие задачи:

1. Изучить механическое поведение пористого сплава Ti-45ат.%Ni при различных температурах в аустенитном состоянии сплава.
2. Изучить механическое поведение пористого сплава Ti-45ат.%Ni после термообработки при различных температурах.

2.2. Объекты и методики исследования

Объектом исследования был выбран пористый сплав Ti-45at.%Ni с пористостью $62 \pm 5\%$, полученный методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), описанном в работе [26]. Были получены цилиндрические заготовки, которые разрезали электроэрозионным методом на образцы кубической формы со стороной ~ 10 мм. Пористые образцы были отожжены в течение 1 часа при температурах 400 и 500 °С.

После указанной термообработки пористый сплав претерпевал мартенситные превращения из кубической B2 фазы в моноклинную B19' при температурах: $M_n = 71$ °С, $M_k = 56$ °С, $A_n = 84$ °С, $A_k = 105$ °С – после отжига при температуре 400 °С и $M_n = 73$ °С, $M_k = 56$ °С, $A_n = 89$ °С, $A_k = 107$ °С – после отжига при температуре 500 °С.

Механическое поведение пористых образцов изучали, используя испытательную машину «SMIMADZU 50 AG-X plus», оснащенную криотермокамерой. Были получены диаграммы деформирования при температурах 130, 150, 170, 190 °С, при которых сплав TiNi находится в аустенитном состоянии. Образцы были подвергнуты одноосному сжатию, в направлении перпендикулярном ориентации пористых каналов, до разрушения с промежуточными разгрузками. Во избежание трения на торцы образцов была нанесена смазка. Скорость деформирования составляла 1 мм/мин. Температуру контролировали с помощью хромель-копелевой термопары прикрепленной к образцу термомастой. Напряжения в образцах считали с учетом пористости и реального сечения.

Глава 3. Результаты экспериментальных исследований

3.1. Механические свойства пористого сплава Ti-45ат.%Ni

3.1.1. Механические свойства пористого сплава Ti-45ат.%Ni, отожженного при температуре 400°C

На рисунке 9 представлена диаграмма деформирования с промежуточными разгрузками, полученная при одноосном сжатии пористого сплава Ti-45ат.%Ni при температуре 130 °С, при которой сплав находился полностью в аустенитном состоянии.

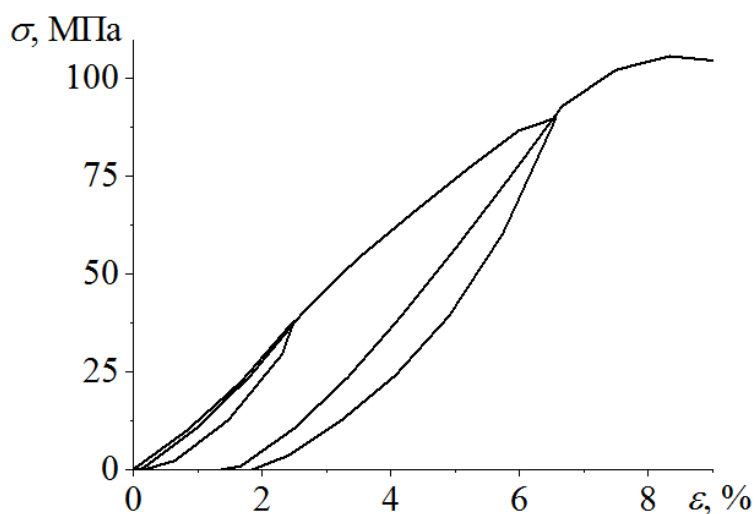


Рисунок 9. Диаграмма деформирования пористого сплава Ti-45ат.%Ni, полученная при температуре 130 °С.

Видно, что зависимость напряжения от деформации линейная вплоть до напряжения 50 МПа. Можно предположить, что на этом участке пористый сплав деформируется упруго, однако изменение деформации при разгрузке не совпадает с нагрузкой. Следовательно, даже при напряжениях меньше 50 МПа пористый образец деформируется не упруго. При напряжениях выше 50 МПа наблюдается отклонение от линейной зависимости между напряжением и деформацией. Кривые разгрузки и нагрузки не совпадают ни на одном участке, что говорит об отсутствии упругих деформаций, однако при повторной нагрузке кривая проходит через точки, в которых начиналась разгрузка на предыдущем этапе. Кроме этого следует отметить, что при разгрузке пористого образца от напряжения 80 МПа, в сплаве

восстанавливается большая деформация равная 5 %. Можно было бы предположить, что пористый сплав деформируется по псевдоупругому механизму, однако на диаграмме деформирования отсутствует характерная флагообразная зависимость $\sigma(\epsilon)$. Поэтому можно заключить, что в пористом сплаве Ti-45ат.%Ni при температуре 130 °С эффект псевдоупругости не наблюдается. Высокая величина восстановленной деформации обусловлена тем, что образец представляет собой не сплошной объект, а арочную конструкцию, состоящую из большого количества тонких перегородок. Это приводит к тому, что в процессе деформирования каждая из перегородок испытывает небольшую деформацию, а вся конструкция, в целом, демонстрирует большие деформации, подобно пружине. При достижении напряжения 105 МПа, при котором деформация составляет 8,4 %, образец начинается разрушаться.

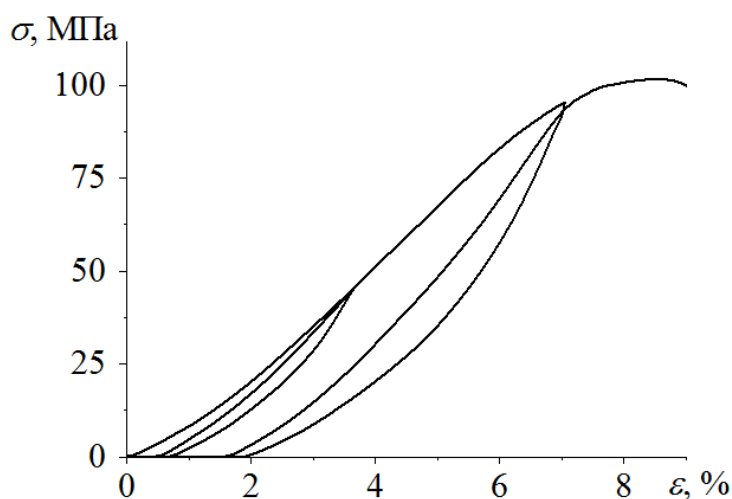


Рисунок 10. Диаграмма деформирования пористого сплава Ti-45ат.%Ni, полученная при температуре 150 °С.

На рисунке 10 представлена диаграмма деформирования с промежуточными разгрузками, полученная при одноосном сжатии пористого сплава Ti-45ат.%Ni при температуре 150 °С. На диаграмме видно, что зависимость напряжения от деформации линейная, пока напряжение не достигает 75 МПа, после этого линейность между σ и ϵ не наблюдается. Поскольку, как и при деформировании при температуре 130 °С, изменение

деформации при разгрузке не совпадает с нагрузкой даже при напряжениях меньших 75 МПа, то можно заключить, что деформационное поведение пористого сплава Ti-45ат.%Ni неупругое даже при малых напряжениях. Более того зависимость $\sigma(\varepsilon)$ не показывает характерного флагообразного поведения, поэтому эффект псевдоупругости в пористом сплаве Ti-45ат.%Ni при температуре 150 °С не проявляется. Величина деформации, восстановленной при разгрузке, составляет 5%, что обусловлено тем, что образец представляет собой арочную конструкцию, состоящую из множества тонких перегородок, деформация которых существенно меньше 5%. В этом случае, деформация характеризует не свойства материала, а свойства конструкции. При достижении напряжения 102 МПа при деформации 8,3% образец начинает разрушаться.

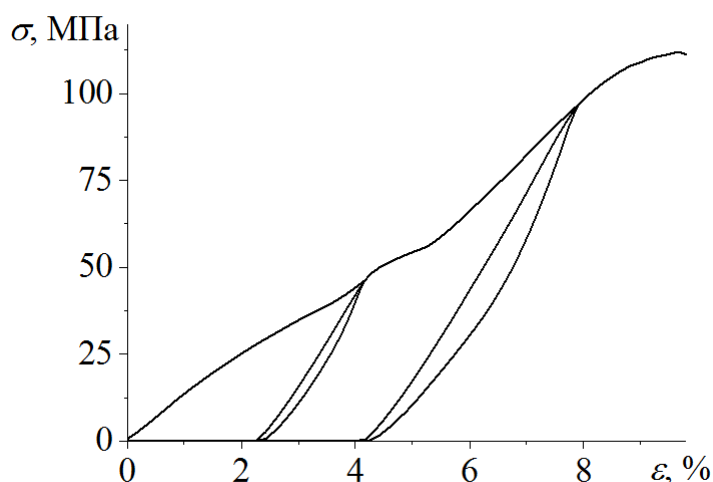


Рисунок 11. Диаграмма деформирования пористого сплава Ti-45ат.%Ni, полученная при температуре 170 °С.

На рисунке 11 представлена диаграмма деформирования с промежуточными разгрузками, полученная при одноосном сжатии пористого сплава Ti-45ат.%Ni при температуре 170 °С. На диаграмме отсутствует линейный участок. Траектория разгрузки проходит отличным от нагрузки путем, так же не демонстрируя флагообразной формы присущей эффекту псевдоупругости, но при повторной нагрузке траектория пересекает точки в которых началась разгрузка на предыдущем этапе. При достижении

напряжения 40 МПа наблюдается небольшая площадка. Величины восстанавливаемой деформации при разгрузках от 50 МПа и 100 МПа составляют 2 и 3,5 % соответственно. При достижении напряжения 110 МПа и деформации 9,5% образец начал разрушаться.

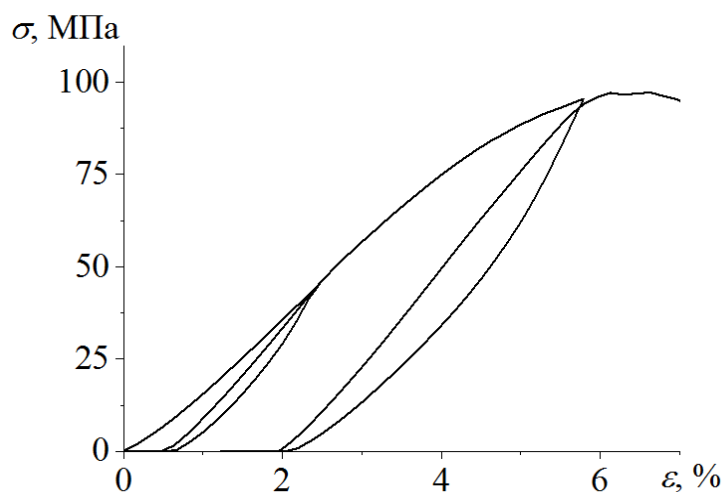


Рисунок 12. Диаграмма деформирования пористого сплава Ti-45ат.%Ni, полученная при температуре 190 °С.

На рисунке 12 представлена диаграмма деформирования с промежуточными разгрузками, полученная при одноосном сжатии пористого сплава Ti-45ат.%Ni при температуре 190 °С. На диаграмме наблюдается линейная зависимость напряжения от деформации до напряжения 50 МПа, далее образец деформируется не линейно. Изменение деформации при разгрузке на любом участке имеет отличное от нагрузки поведение, а так же не демонстрирует, характерную эффекту псевдоупругости, флагообразную форму зависимости $\sigma(\epsilon)$, следовательно, в пористом сплаве Ti-45ат.%Ni при температуре 190 °С отсутствуют упругие и псевдоупругие деформации. Величина восстанавливаемой деформации после разгрузки от 45 и 95 МПа составляет 1,8 и 3,6 % соответственно. При достижении напряжения 97 МПа и соответствующей деформации 6% начинается разрушение образца.

Таким образом, полученные данные показали, что пористый сплав Ti-45ат.%Ni, полученный методом СВС и отожженный при температуре 400 °С, демонстрирует неупругое поведение, даже если на диаграмме

деформирования наблюдается линейная зависимость напряжения от деформации. Это обусловлено тем, что пористый образец представляет собой арочную конструкцию, которая состоит из большого количества тонких перегородок. Эти перегородки, по сути, выступают как звенья пружины. Каждая из перегородок деформируется незначительно, однако в совокупности они дают большой вклад в деформацию всего образца. Это приводит к тому, что пористый образец способен демонстрировать высокое восстановление деформации при разгрузке, значительно превосходящее упругую деформацию каждой отдельной перегородки. Изменение температуры деформирования оказывает слабое влияние на вид диаграмм деформирования пористого сплава TiNi в аустенитном состоянии.

3.1.2. Механические свойства пористого сплава Ti-45ат.%Ni, отожженного при температуре 500°C

На рисунке 13 представлена диаграмма деформирования с промежуточными разгрузками, полученная при одноосном сжатии при температуре 130 °С пористого сплава Ti-45ат.%Ni, отожженного при температуре 500 °С.

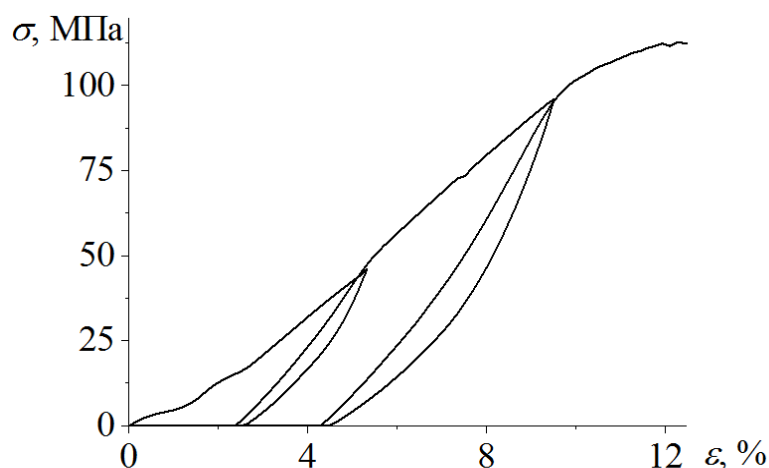


Рисунок 13. Диаграмма деформирования пористого сплава Ti-45ат.%Ni, полученная при температуре 130 °С.

Видно, что зависимость напряжения от деформации линейная до 80 МПа. Можно предположить, что на этом участке пористый сплав деформируется упруго, однако изменение деформации при разгрузке не совпадает с нагрузкой, следовательно, пористый образец деформируется не упруго. Кривые разгрузки и нагрузки не совпадают ни на одном участке, однако при повторной нагрузке кривая проходит через точки, в которых начиналась разгрузка на предыдущем этапе. Кроме этого следует отметить, что при разгрузке пористого образца от напряжения 100 МПа, в сплаве восстанавливается большая деформация равная 5%. Как и при деформировании сплава Ti-45ат.%Ni, отожженного при температуре 400 °С, псевдоупругого деформирования пористого сплава Ti-45ат.%Ni, отожженного при температуре 500 °С, не наблюдается, потому что на диаграмме отсутствует характерная флагообразная зависимость $\sigma(\epsilon)$.

Высокая величина восстановленной деформации обусловлена тем, что образец представляет собой не сплошной объект, а арочную конструкцию, состоящую из большого количества тонких перегородок. При достижении напряжения 112 МПа, при котором деформация составляет 12%, образец начинается разрушаться.

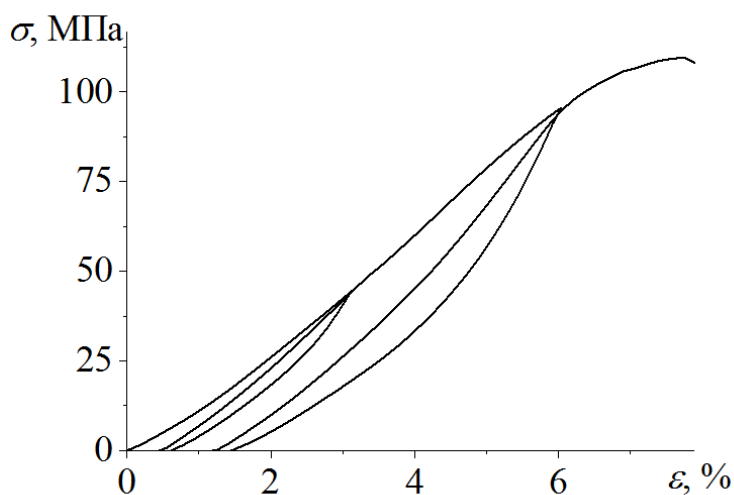


Рисунок 14. Диаграмма деформирования пористого сплава Ti-45ат.%Ni, полученная при температуре 150 °С.

На рисунке 14 представлена диаграмма деформирования с промежуточными разгрузками, полученная при одноосном сжатии пористого сплава Ti-45ат.%Ni при температуре 150 °С. На диаграмме видно, что зависимость напряжения от деформации линейная, пока напряжение не достигает 60 МПа, при больших напряжениях наблюдается отклонение от линейности между σ и ϵ . Изменение деформации при разгрузке не совпадает с нагрузкой, поэтому образец деформируется не упруго. Более того, зависимость $\sigma(\epsilon)$ не показывает характерного флагообразного поведения, поэтому можно заключить, что эффект псевдоупругости в пористом сплаве Ti-45ат.%Ni при температуре 150 °С не проявляется. Величина деформации, восстановленной при разгрузке, составляет 4,5%, что обусловлено тем, что образец представляет собой арочную конструкцию, состоящую из множества тонких перегородок. В этом случае, деформация характеризует не свойства

материала, а свойства конструкции. При достижении напряжения 110 МПа при деформации 7,7 % образец начинает разрушаться.

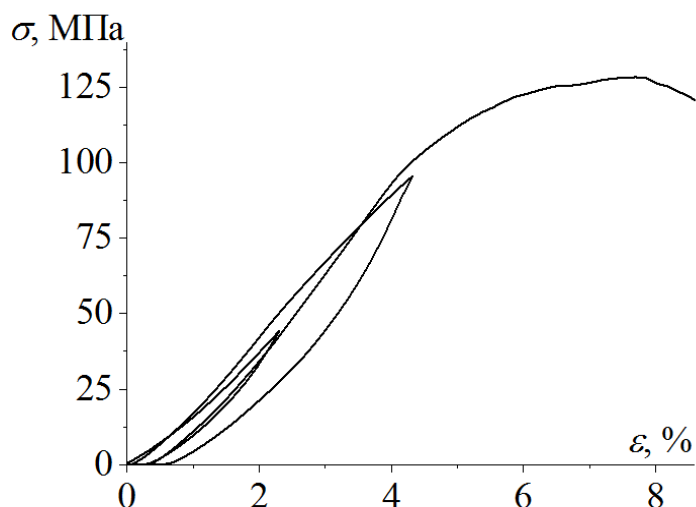


Рисунок 15. Диаграмма деформирования пористого сплава Ti-45ат.%Ni, полученная при температуре 170 °С.

На рисунке 15 представлена диаграмма деформирования с промежуточными разгрузками, полученная при одноосном сжатии пористого сплава Ti-45ат.%Ni при температуре 170 °С. Видно, что на этой диаграмме наблюдается необычная зависимость напряжения от деформации при разгрузке от 90 МПа. Зависимость напряжения от деформации имеет форму листа, что указывает на псевдоупругий механизм разгрузки. В литых сплавах с памятью формы псевдоупругое деформирование определяется по характерной флагообразной зависимости напряжения от деформации [21]. Однако, в [27] было отмечено, что в пористых сплавах при реализации эффекта псевдоупругости зависимости $\sigma(\epsilon)$ не демонстрируют флагообразную форму, а схожи с формой листа. Таким образом, полученные данные показали, что пористый сплав Ti-45ат.%Ni, отожженный при температуре 500 °С, демонстрирует поведение близкое к псевдоупругому, если деформирование осуществляется при температуре 170 °С. При достижении напряжения 128 МПа и деформации 7,7% образец начал разрушаться.

На рисунке 16 представлена диаграмма деформирования с промежуточными разгрузками, полученная при одноосном сжатии пористого сплава Ti-45ат.%Ni при температуре 190 °С. На диаграмме наблюдается линейная зависимость напряжения от деформации до 50 МПа, далее образец деформируется не линейно. Изменение деформации при разгрузке на любом участке отлично от нагрузки, при этом листообразная форма зависимости $\sigma(\varepsilon)$, обнаруженная при деформировании при температуре 170 °С, отсутствует. Следовательно, в пористом сплаве Ti-45ат.%Ni при температуре 190 °С отсутствуют упругое и псевдоупругое деформирование. Величина восстанавливаемой деформации после разгрузки от 50 и 100 МПа составляет 2,7 и 4,7 % соответственно. При достижении напряжения 113 МПа и соответствующей деформации 8,5% начинается разрушение образца.

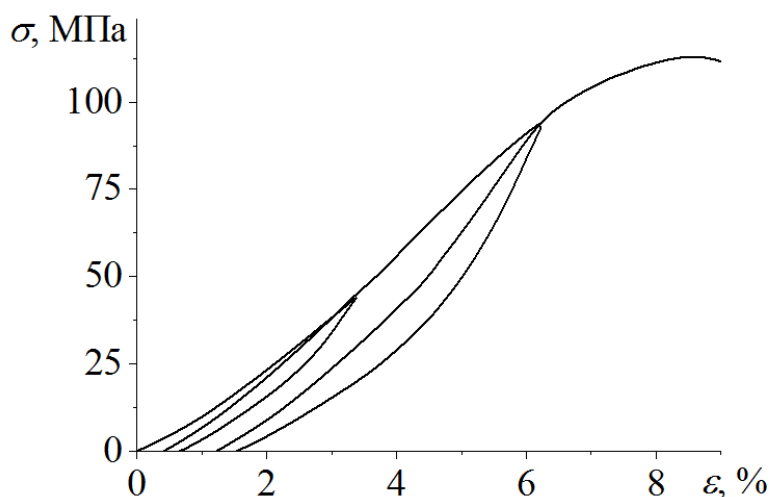


Рисунок 16. Диаграмма деформирования пористого сплава Ti-45ат.%Ni, полученная при температуре 190 °С.

Таким образом, полученные данные показали, что пористый сплав Ti-45ат.%Ni, отожженный при температуре 500 °С, деформируется при высоких температурах по другим законам, чем тот же сплав, отожженный при температуре 400 °С. Главное отличие заключается в том, что в пористом сплаве Ti-45ат.%Ni, отожженном при температуре 500 °С, проявляется эффект псевдоупругости при температуре 170 °С. Возникает вопрос, почему этот эффект не проявляется при других температурах. По всей видимости,

при температурах меньше 170 °С, мартенситная фаза наводится при нагрузке, но остается стабильной при разгрузке, поэтому характерной листообразной формы на зависимости $\sigma(\epsilon)$ не наблюдается. При температурах выше 170 °С, активизируются механизмы дислокационного скольжения, поскольку, чем выше температура деформирования, тем ниже предел текучести. В этом случае при нагрузке материалу энергетически выгодно деформироваться за счет дислокационного скольжения, чем путем образования мартенситных кристаллов. Если кристаллы не возникают при нагрузке, то они и не исчезают при разгрузке, а значит, псевдоупругого возврата наблюдаться не должно, что и обнаружено в эксперименте. Вопрос о том, почему псевдоупругое поведение не наблюдается при температуре 170 °С в пористом сплаве Ti-45ат.%Ni, отожженном при температуре 400 °С, остается открытым и требует дополнительного изучения.

3.2. Влияние температуры деформирования и температуры отжига на механические свойства пористого сплава Ti-45ат.%Ni

По диаграммам деформирования, представленным в разделах 3.1.1 и 3.1.2, были определены максимальное напряжение и максимальная деформация, при которых начинается разрушение образца, и модуль упругости, который определяли по начальному линейному участку разгрузки образцов. Зависимости этих параметров от температуры деформирования и температуры отжига представлены в данном разделе.

На рисунке 17 представлен график зависимости предела прочности от температуры деформирования пористого сплава Ti-45ат.%Ni отожженного при температурах 400 и 500 °С.

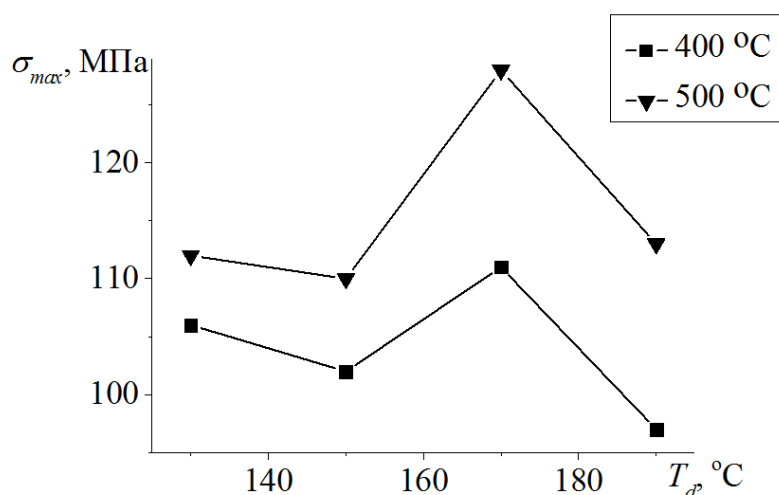


Рисунок 17. Зависимость предела прочности от температуры деформирования пористого сплава Ti-45ат.%Ni, отожженного при температурах 400 и 500 °С.

Видно, что изменения предела прочности при увеличении температуры деформирования от 130 до 150 °С относительно незначительные, однако при дальнейшем росте температуры до 170 °С наблюдается заметное увеличение прочности. Можно предположить, что увеличение предела прочности связано с псевдоупругим поведением материала при температуре деформирования 170 °С. Последующее увеличение температуры приводит к резкому снижению предела прочности. По всей видимости, это связано с тем, что чем выше температура деформирования, тем интенсивнее деформируются перегородки, составляющие пористый образец, и тем при

меньших средних напряжениях начинается разрушение образца. При температуре 170 °С, когда проявляется псевдоупругое поведение, при увеличении напряжения в образце возникают кристаллы мартенсита, что частично препятствует дислокационному скольжению. Для того чтобы реализовать дислокационное скольжение необходимо приложить большие напряжения, поэтому и предел прочности возрастает. Тот факт, что предел прочности возрастает, как в образце, отожженном при температуре 500 °С, в котором зависимость $\sigma(\epsilon)$ демонстрировала характерное листообразное поведение, так и в образце, отожженном при температуре 400 °С, в котором такой зависимости обнаружено не было, указывает на то, что вне зависимости от температуры термообработки, при данной температуре деформирования оба образца деформируются по псевдоупругому механизму. Частично это подтверждается наличием небольшого плато на зависимости $\sigma(\epsilon)$ (рис. 11). Возможно, если бы разгрузка образца, отожженного при температуре 400 °С, была бы осуществлена сразу после этой площадки, то псевдоупругий возврат был бы обнаружен.

Зависимость $\sigma_{\max}(T_d)$, представленная на рисунке 17, ясно демонстрирует влияние температуры отжига на прочностные свойства пористого сплава Ti-45ат.%Ni – чем выше температура отжига, тем прочнее материал.

На рисунке 18 представлена зависимость максимальной деформации от температуры деформирования пористого сплава Ti-45ат.%Ni, отожженного при температурах 400 и 500 °С. Видно, что образцы, отожженные при температуре 500 °С, при деформировании при температуре 130 °С демонстрируют максимальную деформацию 12%, которая при снижении температуры деформирования до 150 °С резко уменьшается (на 4%), после чего наблюдаются лишь незначительные изменения. Максимальная деформация образца, отожженного при температуре 400 °С, в диапазоне температур деформирования от 130 до 170 °С изменяется несущественно, однако при дальнейшем увеличении температуры деформирования

наблюдается снижение ε_{max} на 3%. Из этих фактов можно сделать вывод, что пористый сплав Ti-45ат.%Ni отожженный при температуре 500 °С более пластичный.

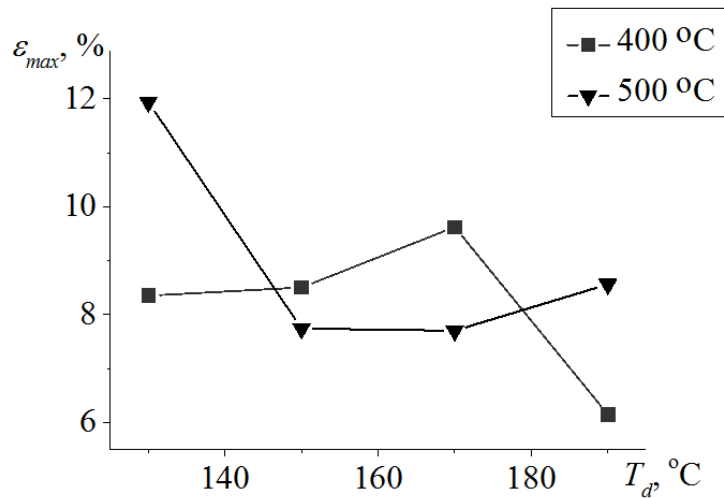


Рисунок 18. Зависимость максимальной деформации от температуры деформирования пористого сплава Ti-45ат.%Ni, отожженного при температурах 400 и 500 °С.

На рисунке 19 представлена зависимость упругого модуля от температуры деформирования пористого сплава Ti-45ат.%Ni, отожженного при температуре 400 °С. Видно, что с увеличением температуры деформирования возрастает упругий модуль. При наименьшей температуре деформирования 130 °С упругий модуль составляет 3570 МПа, при наибольшей температуре деформирования 190 °С – 3870 МПа.

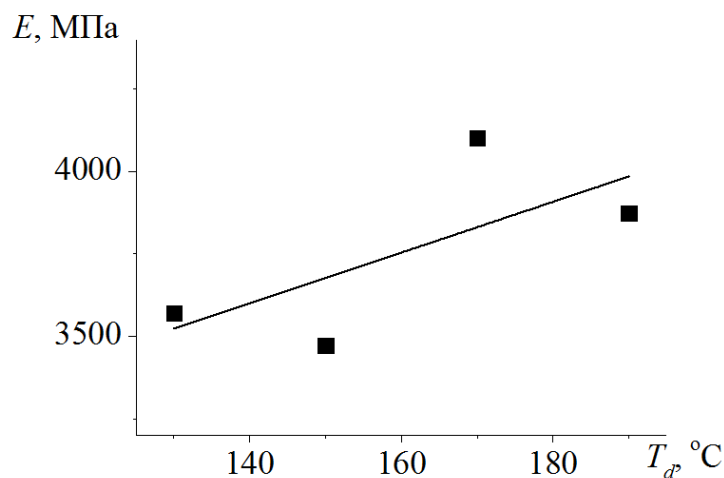


Рисунок 19. Зависимость упругого модуля от температуры деформирования пористого сплава Ti-45ат.%Ni, отожженного при температуре 400 °С.

На рисунке 20 представлена зависимость упругого модуля от температуры деформирования пористого сплава Ti-45ат.%Ni, отожженного при температуре 500 °С. Аналогично образцам, отожженным при температуре 400 °С, упругий модуль возрастает с увеличением температуры деформирования, однако с более высоким угловым коэффициентом. Значения упругих модулей при температурах деформирования 130 и 190 °С составляют 3200 и 3700 МПа соответственно.

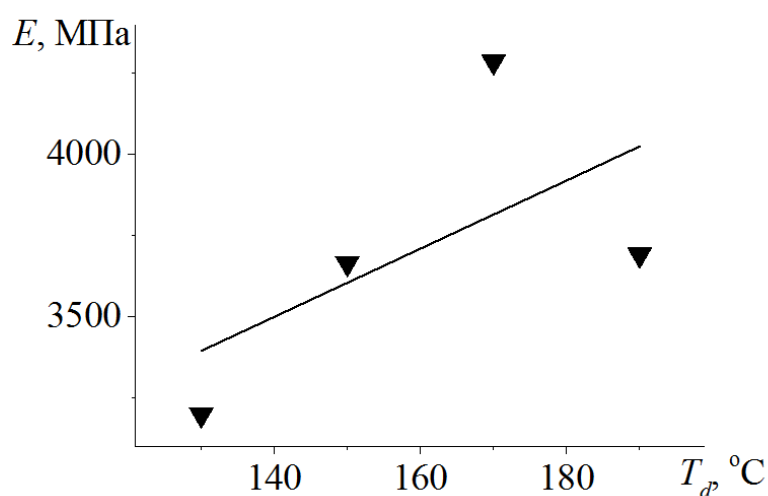


Рисунок 20. Зависимость упругого модуля от температуры деформирования пористого сплава Ti-45ат.%Ni, отожженного при температуре 500 °С.

Полученные значения упругого модуля и предела прочности находятся в диапазоне 3200-4300 МПа и 90-128 МПа соответственно, что согласно [28] является приемлемым для использования пористого сплава Ti-45ат.%Ni в качестве импланта для замены костной ткани. Вместе с тем, обычно, пористый имплант используют в том случае, когда он проявляет псевдоупругие свойства при температуре человеческого тела, которая существенно ниже температур, при которых проводили деформирование пористого сплава TiNi в настоящей работе. В связи с этим, полученные данные оказываются важными по двум причинам. Во-первых, они показывают общие закономерности деформирования пористых сплавов с памятью формы в аустенитном состоянии. Во-вторых, применение пористых сплавов с памятью формы не ограничено только имплантологией. В

настоящее время разрабатываются новые области применения, связанные как с наличием проницаемой среды в проводящем материале, так и с использованием пористых сплавов с памятью формы в качестве высокотемпературных демпферов [29]. При использовании пористого сплава Ti-45ат.%Ni в технике, данные о его механическом поведении при высоких температурах будут очень важны и необходимы для расчета конструкций и разработке устройств.

Заключение

По результатам работы можно сделать следующее заключение:

1. Пористый сплав Ti-45ат.%Ni в аустенитном состоянии деформируется неупруго уже на начальном этапе нагрузки. Разгрузка сплава осуществляется по нелинейному закону, при этом восстанавливается значительная деформация, которая может достигать 3 – 5 %. Это связано с тем, что пористый сплав обладает высокой открытой пористостью и представляет собой сложную арочную конструкцию. При сжатии и разгрузке относительно небольшая деформация отдельных элементов этой конструкции суммируется так, что изменение деформации всего образца оказывается значительной.
2. В пористом сплаве Ti-45ат.%Ni, отожженном при температуре 500 °С, обнаружено псевдоупругое поведение при температуре 170 °С. При этом на зависимости $\sigma(\epsilon)$ наблюдается характерная листообразная форма.
3. Увеличение температуры деформирования приводит к немонотонному изменению предела прочности. Максимальная величина предела прочности наблюдается при таких температурах, когда в образце реализуется эффект псевдоупругости. Модуль упругости, измеренный по начальному линейному этапу разгрузки, увеличивается с ростом температуры деформирования от 3 до 4 ГПа.
4. Увеличение температуры термообработки от 400 до 500 °С приводит к росту предела прочности. При этом увеличивается и деформация до разрушения, если деформирование осуществляли при температурах 130 и 190 °С. При температурах деформирования 150 и 170 °С деформация до разрушения в образцах, отожжённых при температуре 500 °С, оказывается на 1 – 2 % ниже, чем в образцах, отожженных при температуре 400 °С. Термообработка не оказывает существенного влияния на модуль упругости и вид его зависимости от температуры деформирования. Влияние температуры отжига на механические свойства пористого сплава может быть обусловлено, как незначительным изменением фазового состава сплава, так и образованием поверхностного оксида, упрочняющего сплав.

Список литературы

- [1]. Ходоренко В.Н., Ясенчук Ю.Ф., Гюнтер В.Э.; Биосовместные пористые проницаемые материалы// Биосовместимые материалы и имплантаты с памятью формы, Томск, 2001, 9–24.
- [2]. https://ru.wikipedia.org/wiki/Эффект_памяти_формы
- [3]. Drozdov I.A., Kuzyaev V.V.; Shape memory effect and their application in new engineering// Proc. Natl Conf. on Superelasticity (Tomsk), 1985, 233.
- [4]. Gjunter V.E.; Superelastic Shape Memory Implants in Maxillofacial Surgery, Traumatology, Orthopaedics and Neurosurgery// Tomsk: Tomsk University Publishing House, 1995.
- [5]. Wen C.E., Xiong J.Y., Li Y.C., Hodgson P.D.; Porous shape memory alloy scaffolds for biomedical applications: a review// Physica Scripta, vol. 139, 2010, Article ID 014070.
- [6]. Abkowitz S., Siergiej J.M., Regan R.R.; Titanium–nickel alloy manufacturing methods United States // Patent Office Patent 3700434, 1969.
- [7]. Li B.Y., Rong L.J., Li Y.Y.; Stress–strain behavior of Ni–Ti intermetallics synthesized from powder sintering// Intermetallics, vol. 8, 2000, 643.
- [8]. Wisutmethangoon S., Denmud N., Sikong L.; Characteristics and compressive properties of porous NiTi alloy synthesized by SHS technique// Materials Science and Engineering A, vol. 515, 2009, 93–97.
- [9]. <http://www.ism.ac.ru/handbook/shsfr.htm>
- [10]. Li B.Y., Rong L.J., Li Y.Y., Gjunter V.E.; Synthesis of porous Ni–Ti shape memory alloys by self-propagating high-temperature synthesis: reaction mechanism and anisotropy in pore structure// Acta Mater, vol. 48, 2000, 3895.
- [11]. Lagoudas D.C., Vandygriff E.L.; Processing and characterization of NiTi porous SMA by elevated pressure sintering// J. Intell. Mater. Syst. Struct. vol. 13, 2002, 837.
- [12]. Yuan B., Zhang X.P., Chung C.Y. and Zhu M.; The effect of porosity on phase transformation behavior of porous Ti–50.8 at. %Ni shape memory alloys

prepared by capsule-free hot isostatic pressing// Mater. Sci. Eng. A, vol. 438–440, 2006, 585–588.

[13]. <http://www.studfiles.ru/preview/2455434/page:3>

[14]. Zhao Y., Taya M., Kang Y. and Kawasaki A. Compression behavior of porous NiTi shape memory alloy// Acta Mater, vol. 53, 2005, 337.

[15]. Arifvianto B., Zhou J.; Fabrication of Metallic Biomedical Scaffolds with the Space Holder Method: A Review// Materials, vol. 7, 2014, 3588–3622.

[16]. Wen, C.E., Mabuchi, M., Yamada, Y., Shimojima, K., Chino, Y., Asahina, T.; Processing of biocompatible porous Ti and Mg// Scr. Mater, vol. 45, 2001, 1147–1153.

[17]. Aydogmus T., Bor S.; Processing of porous TiNi alloys using magnesium as space holder// Journal of Alloys and Compounds, vol. 478, 2009, 705–710.

[18]. Bansiddhi A., Dunand D.C. Shape-memory NiTi foams produced by solid-state replication with NaF// Intermetallics, vol. 15, 2007, 1612.

[19]. Bansiddhi A. and Dunand D.C.; Shape-memory NiTi foams produced by replication of NaCl space-holder// Acta Biomater, vol. 4, 2008, 1996.

[20]. Лихачев В.А., Кузьмин С.Л., Каменцева З.П.; Эффект памяти формы// Издательство Ленинградского университета, 1987, 216 с.

[21]. Реснина Н.Н., Беляев С.П., Евард М.Е. и др.; Научно-технический отчет о выполнении 1 этапа Государственного контракта № П1237 от 27 августа 2009 г, 106 с.

[22]. Kaya M., Orhan N., Tosun G.; The effect of the combustion channels on the compressive strength of porous NiTi shape memory alloy fabricated by SHS as implant material// Current Opinion in Solid State and Materials Science, vol. 14, 2010, 21–25.

[23]. Barrabés M., Sevilla P., Planell J.A., Gil F.J.; Mechanical properties of nickel–titanium foams for reconstructive orthopedics// Materials Science and Engineering C, vol. 28, 2008, 23–27.

- [24]. Guo Z., Xie H., Dai F. et al; Compressive behavior of 64% porosity NiTi alloy: An experimental study// *Materials Science and Engineering A*, vol. 515, 2009, 117–130.
- [25]. Resnina N., Belyaev S., Voronkov A. et al; Peculiarities of mechanical behavior of porous TiNi alloy, prepared by self-propagating high-temperature synthesis// *Materials Science and Engineering A*, vol. 527, 2010, 6364–6367.
- [26]. Resnina N., Belyaev S., Voronkov A.; Influence of chemical composition and pre-heating temperature on the structure and martensitic transformation in porous TiNi-based shape memory alloys, produced by self-propagating high-temperature synthesis// *Intermetallics*, vol. 32, 2013, 81–89.
- [27]. Resnina N., Belyaev S., Voronkov A.; TiNi Shape Memory Foams, Produced by Self-Propagating High-Temperature Synthesis// *Materials Science Foundations*, vol. 81-82, 2015, 499–531.
- [28]. http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/bones/bone_mechanical.php
- [29]. *Metal Foams. A Design Guide* / M.F. Ashby [и др.]. – Elsevier Science, 2000. – 234 p.