

На правах рукописи



Артюхова Надежда Викторовна

**ВЛИЯНИЕ КОБАЛЬТА НА СТРУКТУРУ
И СВОЙСТВА ПОРИСТОГО НИКЕЛИДА ТИТАНА
С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ, ПОЛУЧЕННОГО СПЕКАНИЕМ**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Барнаул – 2015

Работа выполнена в НИИ Медицинских материалов Сибирского физико-технического института имени академика В.Д. Кузнецова Томского государственного университета

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
заслуженный деятель науки РФ

Гюнтер Виктор Эдуардович

Научный консультант: кандидат физико-математических наук,
Ясенчук Юрий Феодосович

Официальные оппоненты: **Иванов Юрий Федорович**,
доктор физико-математических наук, доцент,
ФГБУН «Институт сильноточной электроники СО
РАН», лаборатория плазменной эмиссионной электроники, ведущий научный сотрудник
Макаров Сергей Викторович,
кандидат физико-математических наук, доцент
кафедры общей и экспериментальной физики
ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный университет»

Ведущая организация: ФГУП «**Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П. Бардина**», г. Москва

Защита состоится «15» октября 2015 г. в 11⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.004.04 при Алтайском государственном техническом университете им. И.И. Ползунова по адресу: 656038, г. Барнаул, пр. Ленина, 46.,
e-mail: veronika_65@mail.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке и на сайте Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

<http://www.altstu.ru/structure/unit/odia/scienceevent/2590/>

Автореферат разослан «____» _____ 2015 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат физико-математических наук,
доцент



Романенко В.В.

Примечание: отзывы на автореферат, заверенные гербовой печатью организаций, просим присылать в **2-х экз.** на адрес университета и e-mail: veronika_65@mail.ru

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы: Малоизученность закономерностей диффузионного спекания и реакционного спекания пористого никелида титана, знание которых необходимо для получения устройств, содержащих пористую структуру, определяет актуальность представляемой работы.

При получении комбинированных пористо-монокристаллических имплантируемых устройств из никелида титана решается ряд противоречивых проблем. Интеграция в костные ткани требует высокой пористости, высокого уровня знакопеременных деформаций и эластичности имплантатов. Прочность сплава снижается с увеличением пористости и возрастает с увеличением качества межчастичных контактов. Качественные межчастичные контакты, требующие высоких температур и длительных выдержек спекания сложно получить, сохраняя микроструктуру и точные геометрические размеры монокристаллических вкладок. Решение перечисленных проблем невозможно путем увеличения времени и температуры спекания и требует дополнительных способов регулирования режимов спекания, одним из которых является легирование.

Известны два способа получения пористых проницаемых сплавов никелида титана для медицинского применения: диффузионное спекание порошка никелида титана и реакционное спекание порошков никеля и титана. Каждый из способов имеет преимущества и недостатки. Из практики известно, что оптимальным для напекания пористой части изделия из никелида титана на обработанную монокристаллическую часть, является совместное применение трех порошков: титана, никеля и никелида титана. Однако, физико-химическая суть такого смешанного реакционно-диффузионного процесса мало изучена. В представленной работе рассмотрены вопросы твердо-жидкого взаимодействия порошков титана, никеля, никелида титана и легирующих добавок. В системе Ti–Ni наиболее легкоплавкой составляющей является фаза Ti_2Ni , плавление которой активирует спекание, запуская процессы реакционного и диффузионного взаимодействия.

Исходя из требований биомеханической совместимости имплантируемых пористых устройств из никелида титана, большой интерес вызывает его сверхэластичное поведение, в основе которого лежат мартенситные превращения. Неоднородность структуры и фазового состава этих сплавов сильно сказываются на их сверхэластичности и эффектах памяти формы. В данной работе мы исследуем взаимосвязь структуры фазы $TiNi$ в полученных пористых сплавах с многократным эффектом памяти формы.

Управление эффектами памяти формы путем изменения концентрации никеля в пределах (48–51,5) ат.% эффективно применяется для литых сплавов никелида титана, но не достаточно эффективно для пористых сплавов. Его эффективность может быть повышена путем легирования, например, легирующей добавкой Со. Влияние Со при литье никелида хорошо изучено, что позволяет лучше оценить его роль при спекании пористого никелида титана. Обычно легирование кобальтом приводит к расширению и смещению интервала мартенситных превращений в сторону понижения температуры, а также к увеличению количества остаточного аустенита. По своим свойствам Со наиболее близок к Ni, образуя с Ti ряд интерметаллидов.

Цель работы: Изучить влияние кобальта на фазовый состав, структуру и мартенситные превращения в пористых сплавах никелида титана.

Задачи исследования:

1. Исследовать особенности фазового состава и мартенситных превращений в пористых сплавах, полученных спеканием порошков титана и никеля и диффузионным спеканием порошка никелида титана.
2. Исследовать изменения фазового состава и эффекта памяти формы пористых сплавов никелида титана под влиянием добавок 0,5–2 ат.% Со при диффузионном спекании и 1 ат.% Со, Al, Mo при реакционном спекании.
3. Установить оптимальный комплекс параметров спекаемости, макроструктуры и свойств пористого никелида титана с целью использования их при получении пористо–монокристаллических имплантатов.

Научная новизна:

1. Обнаружено, что под влиянием Со менее 1 ат.% при реакционном и диффузионном спекании величина обратимой деформации при обратном мартенситном переходе $M \rightarrow A$ уменьшается. Это снижение вызвано уменьшением собственных напряжений в фазе TiNi. Добавление кобальта при диффузионном спекании более 1 ат.% вызывает снижение максимальной накопленной деформации при прямом мартенситном превращении и обратимой деформации при обратном. Эффект связан с дисперсионным твердением аустенита и торможением фронта мартенситного превращения.
2. Установлено, что добавление Со при диффузионном спекании свыше 1 ат.% увеличивает количество плавящейся фазы, обеспечивая лучшую спекаемость порошка никелида титана, расширяет температурный интервал мартенситных превращений и смещает температуру окончания прямого мартенситного

превращения в область низких температур, вплоть до температуры жидкого азота.

3. Установлены общие черты диффузионного и реакционного спекания, так как в обоих способах важную роль играют процессы диффузионного взаимодействия расплава фазы Ti_2Ni с твердой фазой $TiNi$. Однако диффузионное активированное спекание пористых сплавов никелида титана является предпочтительным благодаря меньшему времени спекания и большей фазовой однородности сплава.

4. В ходе реакционного спекания взаимодействие расплава фазы Ti_2Ni с твердым никелевым массивом способствует появлению дополнительной губчатой фазы $TiNi$, обладающей памятью формы, доля которой растет с увеличением времени спекания и приводит к росту максимальной накопленной деформации сплава.

5. Обнаружено, что при реакционном спекании порошков Ti с Ni добавка Co ограничивает уплотнение никелевого порошка, что доказывает диффузионное взаимодействие между Ni и Co на ранней стадии твердофазного спекания. Кроме того Co обеспечивают прирост максимальной накопленной деформации оказывая влияние на фазу $TiNi$.

Новизна технических решений подтверждается патентом Российской Федерации.

Научная и практическая значимость работы:

Методики получения комбинированных устройств на основе пористого и монолитного никелида титана до сих пор нуждаются в научном обосновании. Задача получения комбинированных пористо–монолитных устройств из никелида титана ограничена противоречивыми требованиями и требует оптимизации решения при помощи дополнительных научных исследований. Важной задачей является снижение температуры и времени спекания для предотвращения коробления и разупрочнения монолитной части изделия. В тоже время увеличение качества контактов пористой части требует повышения температуры и времени спекания. В рамках существующих способов спекания решением является подбор компонентов шихты и способа активации спекания.

Среди активирующих добавок большой интерес вызывает алюминий, который образует легкоплавкие эвтектики с титаном и никелем в интервале температур 640–665 °С и, на первый взгляд, позволяет свести к минимуму время спекания без критического разупрочнения монолитной части комбинированных изделий, с другой стороны, он склонен образовывать тугоплавкие интерметаллиды

в системе Ti–Ni–Al. Поэтому его способность выступать в качестве активирующей добавки требует проверки в условиях конкретной спекаемой системы. В данной работе исследованы особенности фазовой структуры спекаемой системы Ti–Ni в присутствии Al и указаны недостатки использования Al, связанные с его реакционной активностью в спекаемой системе.

Удобно регулировать процесс, как реакционного, так и диффузионного спекания добавкой Co, который будучи близким к Ni реакционным компонентом в спекаемой системе Ti–Ni–Co, позволяет плавно регулировать не только процесс спекания, но и мартенситные превращения в никелиде титана. В данной работе исследованы особенности фазовой структуры спекаемой системы Ti–Ni в присутствии Co и особенности мартенситных превращений пористых сплавов полученных реакционным и диффузионным спеканием с добавкой Co.

Для того чтобы отразить особенности влияния Co на структуру и свойства пористого никелида титана было проведено дополнительное исследование фазовой структуры и мартенситных превращений пористого никелида титана, полученного реакционным спеканием с добавкой Mo. Так как Mo не вступает в реакцию с Ti, а образует с ним ряд непрерывных твердых растворов, он не оказывает на фазовую структуру сплава такого сильного воздействия, как Al. В тоже время, Mo часто используется в качестве легирующего компонента при получении никелида титана и позволяет эффективно влиять на мартенситные превращения. В данной работе показаны особенности влияния на мартенситные превращения и степень влияния добавки молибдена на фазовую структуру пористого никелида титана полученного реакционным спеканием.

На основе исследованной методики комбинированного диффузионно-реакционного спекания подана Заявка № 2014139273, приоритет от 29.09.2014. Шихта для напекания пористой части на монолитную часть имплантата из никелида титана / Ясенчук Ю.Ф., Артюхова Н.В., Прокофьев В.Ю., Гюнтер В.Э.

Техническим результатом предлагаемого изобретения является уменьшение температуры и времени выдержки при напекании пористой части на монолитную часть имплантата из никелида титана до величин, обеспечивающих сохранность прочностных характеристик монолитной части наряду с высоким качеством контактов пористой части и качественной связью между частями. С использованием данного состава шихты получены комбинированные конструкции протезов нижней челюсти и стоматологических имплантатов.

Автор защищает:

1. Результаты исследования влияния Co на фазовый состав и эффекты памяти формы в пористых сплавах никелида титана, полученных реакционным и диффузионным спеканием.

2. Результаты исследований возникновения и эволюции реакционных ячеек при спекании пористых сплавов никелида титана.

3. Установленные концентрационные зависимости деформации в пористых сплавах никелида титана с эффектом памяти формы, полученных диффузионным спеканием с легирующей добавкой Co .

Достоверность результатов определяется согласованностью экспериментальных результатов полученных с применением комплекса различных методов исследований, использованием современного оборудования, соответствием экспериментальных результатов с данными других авторов.

Личный вклад автора:

Автором работы выполнен основной объем экспериментальных исследований, проведены расчеты и анализ полученных данных. Совместно с научным руководителем сформулирована постановка задачи, проведено обсуждение и описание результатов, формулировка выводов, написаны научные статьи по теме диссертации. Совместно с консультантом проведен анализ и публикация полученных результатов.

Апробация работы:

Результаты работы были доложены и обсуждены на IV, V Всероссийских научных конференциях молодых ученых «Физика и химия высокоэнергетических систем» (Томск, 2008, 2009); Международной конференции «Биосовместимые материалы и новые технологии в стоматологии» (Красноярск–Томск 2012; Казань, 2014); XIV Российской научной студенческой конференции «Физика твердого тела» (Томск, 2014), Международных конференциях «Материалы с памятью формы и новые медицинские технологии» (Томск, 2010); Международных конференциях «Материалы и имплантаты с памятью формы в медицине» (Томск, 2014); XII Международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2015).

Публикации:

По теме диссертационной работы опубликовано 23 печатных работ, в том числе 5 статей в журналах, входящих в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание учёной степени доктора и кандидата

наук (из них 3 статьи в российских научных журналах, переводные версии которых индексируются в Web of Science), 1 патент Российской Федерации, 3 раздела в монографиях, 7 статей в научных журналах, 7 публикаций в сборниках материалов всероссийских и международных научных и научно-практических конференций. Список работ приведенных в автореферате отражает основные положения и содержание диссертационной работы.

Соответствие диссертации паспорту специальности:

Диссертационная работа по своим целям, задачам, методам исследования, содержанию и научной новизне соответствует пункту 1 «Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы свойств металлов и их сплавов, неорганических и органических соединений, диэлектриков и в том числе материалов световодов как в твердом, так и в аморфном состоянии в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления» паспорта специальности 01.04.07 «Физика конденсированного состояния» (физико-математические науки).

Структура и объем диссертации:

Диссертация состоит из введения, четырех глав, приложения, выводов, и списка цитируемой литературы из 196 наименований. Диссертационная работа изложена в 183 страницах, в том числе 107 рисунков и 10 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы исследования, сформулированы цели и задачи диссертационной работы, представлены положения, выносимые на защиту, новизна и практическая значимость, описана структура работы.

Глава 1. Изучение процессов спекания и исследование структуры, физико-механических свойств пористых проницаемых материалов на основе никелида титана.

В первой главе подробно описаны и проанализированы имеющиеся литературные данные о методах спекания пористых сплавов, методах получения порошковых сплавов на основе никелида титана. Рассмотрены вопросы диффузии и твердожидких взаимодействий при спекании, мартенситные превращения, эффекты памяти формы и физико-механические свойства сплавов на основе никелида титана. Особое внимание уделено вопросам структурно-фазового состава сплавов никелида титана, получаемых методами порошковой металлургии. Показано, что вопросы спекания пористых сплавов с памятью формы освещены не-

достаточно подробно, как того требует применение пористых сплавов на основе никелида титана в медицине.

Особое значение имеют работы, посвященные проблеме получения порошков никелида титана марки ПН₅₅Т₄₅С. В них имеются важные результаты, говорящие об устойчивом присутствии в порошке мартенситной фазы, несмотря на длительное высокотемпературное жидкофазное спекание.

Глава 2. Постановка задач. Материалы и методы исследования.

Во второй главе исходя из анализа актуальности темы работы, работ других авторов, обоснованы и сформулированы цели и задачи работы. Обоснован выбор материалов, используемых для исследования. Представлены составы использованных порошков (табл. 1) и исследуемых сплавов. Даны схематические описания используемого оборудования и методик исследования. Приведены формулы для расчета основных характеристик сплавов. Для качественной и количественной оценки процессов спекания использованы стереометрические методы.

Таблица 1. Химический состав порошков используемых при диффузионном и реакционном спекании

Марка порошка	Химические элементы, %							
ПНК-ОТ4 ¹	Ni+Co	C	Fe	Co/Zn/Cu	Cd/Sn/Sb	Mn	Pb	d, мкм
	99,9	0,15	0,0015	0,001	0,0003	0,0005	0,0002	10–15
ПТОМ-2 ⁴	Ti	N	C	H	Fe+Ni	Si	Cl	
	осн	0,2	0,05	0,4	0,4	1,00	0,004	60–80
АСД-1 ²	Al	Fe	Si					
	99,7	0,2	0,2					20÷30
ПК-1у ⁵	Co	Fe	Ni	Si	C	Cu		
	99,35	0,2	0,4	0,02	0,02	0,04		≥71
ПВ-Н55Т45 ³	Fe	Ni	Ca	Ti	C	NiTi		
	0,11	осн	0,28	44,9	0,04	97,3		100÷140
МПЧ ⁶	Mo	W	O	C	Fe	Si	S/P	
	99,7	0,2	0,25	0,009	0,005	0,003	0,004	≤ 5

¹ ГОСТ 9722-71, ² ГОСТ 5494, ³ ГОСТ (ТУ) 14-22-123-99, ⁴ ТУ 14-22-57-92,

⁵ ГОСТ (ТУ) 8721-79, ⁶ ТУ 48-19-69-80

Измерение температурной зависимости электрического сопротивления осуществляли потенциометрическим методом на пористых образцах размером $1 \times 1 \times 40$ мм

Интервалы проявления многократного эффекта памяти формы (ЭПФ) осуществляли измерением макродеформации в условиях изгиба под постоянной нагрузкой на оригинальной установке. Под действием внешней нагрузки равной 60 гр для и 50 гр для ДС был проведен цикл охлаждения – нагрев в интервале температур $(-196 \div 240)$ °С. Для исследований многократного ЭПФ, спеченные пористые цилиндрические образцы резали электроискровым методом на пластины размером $35 \times 7 \times 1$ мм.

Микроструктуру сплавов исследовали на металлографическом микроскопе Carlzeiss Axiovert 40 mat. Методом растровой электронной микроскопии на РЭМ PHILIPS SEM 515, с помощью микроанализатора EDAX ECON IV, проведен элементный микроанализ. Для исследования микроструктуры шлифы готовили стандартным образом. Для выявления микроструктуры использовали раствор плавиковой и азотной кислот (состав: 3 мл HF, 2 мл HNO₃, 95мл H₂O).

Глава 3. Структура и свойства пористых сплавов на основе никелида титана полученных спеканием.

Третья глава посвящена исследованию спекаемости реакционной системы Ti–Ni, состоящей из порошков титана и никеля, спекаемости порошка никелида титана TiNi_3 , фазовой структуры и концентрационного состава продуктов реакционного спекания (РС) и диффузионного спекания (ДС). Результаты влияния Со на спекание пористого никелида титана анализировали в рамках феноменологического подхода сравнивая с результатами спекания без добавок и с добавками Al и Mo.

Обнаружено, что на начальной стадии спекания реакционной системы Ti–Ni (порошковой диффузионной пары) путем твердофазной реакционной диффузии происходит формирование реакционных ячеек (РЯ) состоящих из фаз: Ti_3Ni_2 , TiNi_3 , Ni_3 (рис. 1).

Особенности формирования структуры пористого никелида титана связаны с плавящейся фазой Ti_3Ni_2 , которая играет важную роль при РС порошков титана и никеля.

При температуре, близкой к 950 °С происходит переход от твердофазного спекания к жидкофазному связанный с плавлением фазы Ti_3Ni_2 . Этот переход сопровождается изменением структурно-фазового состава реакционной системы и появлению крупных пор в ядрах РЯ.

Благодаря подбору температуры спекания образующийся в пористом сплаве расплав фазы Ti_2Ni не разрушает твердый каркас из зерен $TiNi$, а лишь модифицирует его фазовый состав в результате твердожидкого взаимодействия. Поэтому спекаемая система на жидкофазной стадии наследует фазовый состав и морфологию твердофазной структуры.

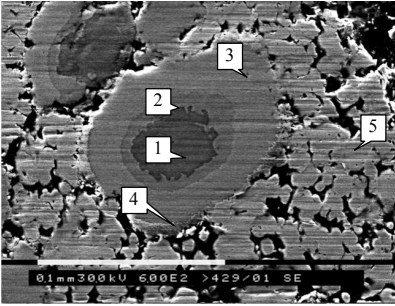


Рис. 1. *a* – Микрофотография РЯ: 1 – титановое ядро Ti_β ; 2 – оболочка близкая к Ti_2Ni ; 3 – оболочка близкая к $TiNi$; 4 – оболочка с островками $TiNi_3$; 5 – область губчатой оболочки близкая к Ni_γ

В результате твердожидкого взаимодействия расплава с губчатой никелевой оболочкой появляется дополнительная фаза $TiNi$, обладающая памятью формы. Ее доля увеличивается с увеличением времени спекания.

Особенности формирования структуры пористого никелида титана связаны с плавящейся фазой Ti_2Ni также и при ДС порошка $PH_{55}T_{45}C$. Фаза Ti_2Ni является наиболее легкоплавкой в спекаемой системе $Ti-Ni$ и благодаря этому активизирует процесс ДС, участвует в создании дополнительной фазы $TiNi$ и окончательном формировании основной фазы $TiNi$.

Для более полного и всестороннего изучения спекаемости систем $Ti-Ni-Co$ на основе порошков Ti и Ni и $TiNi-Co$ на основе порошка $PH_{55}T_{45}C$, а также структуры и свойств получаемых пористых сплавов, кроме Co использовали добавку Al . Al традиционно используется в порошковой металлургии в качестве легкоплавкой добавки при спекании тугоплавких систем, а также для получения высокопрочных тугоплавких интерметаллидов с Ti и Ni . Поэтому изучение возможности понизить температуру спекания порошков Ti и Ni с помощью Al и сравнить результаты, полученные с помощью добавки Co представляет научный интерес.

Расплав фазы Ti_2Ni 2 образующийся в РЯ взаимодействует с твердыми фазами: слоем фазы $TiNi$ 3 и губчатой внешней оболочкой Ni_γ 5, титановым ядром Ti_β 1. Взаимодействие расплава с фазой $TiNi$ приводит к ее дополнительному структурированию – появлению переходной зоны (ПЗ) 7 с дендритной структурой (рис. 2). Так как часть ядер РЯ являются открытыми, расплав имеет возможность вытекать из них и взаимодействовать с губчатой никелевой оболочкой. В результате твердожидкого взаимодействия расплава с губчатой никелевой оболочкой появляется дополнительная фаза $TiNi$, обладающая памятью формы. Ее доля увеличивается с увеличением времени спекания.

Обнаружено, что добавки 0.5–2.0 ат. % Al привели к формированию при температурах до 900°C гетерофазного пористого сплава на основе фазы TiNi (рис. 3). Установлено, что гомогенизация сплава как по фазовому, так и концентрационному составу возможна лишь при температурах выше 1000°C путем перекристаллизации при участии расплава фазы Ti₂Ni.

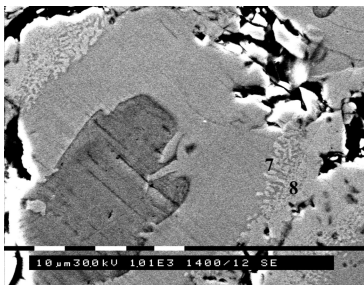


Рис. 2. Микрофотография РЯ на этапе жидкофазного спекания. Общий вид ПЗ Ti₂Ni/TiNi с дендритной структурой: 7 – слой дендритов; 8 – слой хаотических вделений

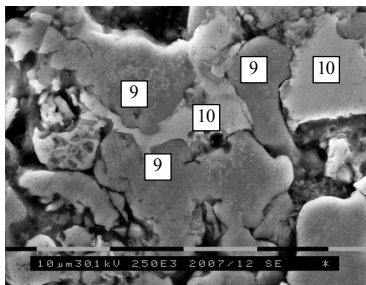


Рис. 3. Гетерофазная структура пористого сплава TiNiAl (до 900 °): 9 – темно серая фаза TiNi, образованная путем твердофазной реакции; 10 – светло серая фаза TiNi, образованная путем твердо-жидкой реакции

Обнаружено, что в тройной реакционной системе Ti–Ni–Al при температурах спекания 600°C – 900°C проходят бинарные взаимодействия: твердофазное Ti–Ni и жидкофазные Ti–Al, Ni–Al, Ti₂Ni–Ni. Предполагается, что экзотермического эффекта от жидкофазных реакций Ti–Al, Ni–Al достаточно для локального разогрева и плавления части твердой фазы Ti₂Ni. Образующейся порции расплава Ti₂Ni достаточно для начала самораспространяющейся экзотермической реакции синтеза Ti₂Ni(расплав)+Ni(твердый)=2TiNi(расплав). В результате такого РС образуется две фазы TiNi: твердая 9 – в результате твердофазной реакции Ti и Ni и жидкая 10 – в результате твердожидкой реакции твердого Ni расплава Ti₂Ni. Большое количество плавящейся фазы в итоге разрушает регулярные РЯ и регулярную пористую структуру сплава (рис. 3).

Легирующую добавку Co использовали, как наиболее близкий к Ni элемент, позволяющий тонко регулировать свойства спекаемой системы Ti–Ni и спекаемого порошка ПН₅₅Ti₄₅C. Мо использовали в качестве элемента, образующего неограниченный твердый раствор с Ti и не вступающий с ним в реакцию.

Обнаружено, что взаимодействие Co и Mo с реакционной системой Ti–Ni начинается на твердофазной стадии РС и приводит к изменению структуры всех составных частей РЯ: Ti_β, Ti₂Ni, TiNi, Ni_γ, уширению и структурированию ПЗ в

фазе TiNi (рис. 4, 5), а также избирательному растрескиванию твердой фазы Ti_2Ni .

Легирование, как кобальтом, так и молибденом ограничивает спекаемость никеля уже на начальном этапе РС системы Ti-Ni и сохраняет пористость губчатого массива никеля на уровне начальной. Обе добавки упрочняют массив никеля на начальной твердофазной стадии спекания и препятствуют росту контактной поверхности частиц никеля, ограничивая диффузионный массоперенос вплоть до жидкофазного этапа спекания системы.

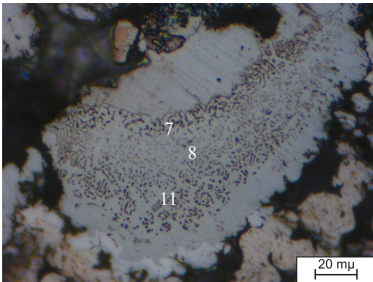


Рис. 4. Микрофотография ПЗ сплава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{49}\text{Co}_1$: 7 – слой дендритов; 8 – слой хаотических выделений; 11 – слой зерен (см. табл. 3.1, 3.4)

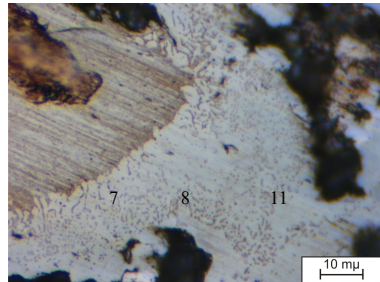


Рис. 5. Микрофотография трех-слойной ПЗ сплава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{49}\text{Mo}_1$

Легирование Co при ДС улучшает спекаемость порошка $\text{Pt}_{55}\text{Ti}_{45}\text{C}$, усили-

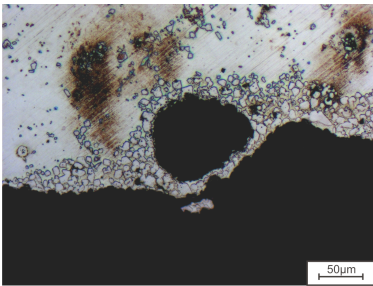


Рис. 6. Обширные скопления вторичных кристаллов вдоль поверхности образца легированного 2 ат. % Co

вая контакты между частицами никелида титана благодаря увеличению доли плавящегося вещества, при этом повышая сглаженность поверхности частиц (рис. 6). Плавящимся веществом является фаза Ti_2Ni , о чем свидетельствует массивное образование вторичных кристаллов на ее основе при охлаждении.

Из представленных результатов микроскопии и микроанализа очевидно, что кобальт распределяется между фазами TiNi и Ti_2Ni путем твердофазной и жидкофазной реакционной диффузии.

Глава 4. Влияние фазовых превращений при спекании пористых сплавов никелида на параметры памяти формы.

Четвертая глава посвящена исследованию особенностей мартенситных превращений в фазе TiNi , ответственной за эффект памяти формы всего сплава полученного спеканием. Для выявления роли Co при РС применяли добавки: 1 ат.% Co вместо Ni ; 50 ат.% Co вместо 50 ат.% Ni ; 1 ат.% Mo вместо Ni . А при ДС варьировали количество Co с 0,5 до 2 ат.%. При помощи методов микроскопии, макродеформации и электросопротивления обнаружено, что добавка Co при ДС взаимодействует с фазой Ti_2Ni , оказывая влияние на основную составляющую порошка $\text{Ti}_{55}\text{Ti}_{45}\text{C}$ – фазу TiNi , а при РС взаимодействует со всеми образующимися составными частями РЯ: Ti_β , Ti_2Ni , Ni_γ , также оказывая влияние на свойства фазы TiNi .

Различие структур пористых сплавов полученных РС и ДС, связанное с долей фазы TiNi , вызывает существенные различия в этих сплавах температурных зависимостей электросопротивления $\rho(T)$ (рис. 7) и эффекта памяти формы (рис. 8). В образцах, полученных РС изменение электросопротивления фазы TiNi , связанное с мартенситным переходом, слабо проявляет себя в общей температурной зависимости электросопротивления. Это обусловлено малым количеством фазы TiNi при РС в сравнении с ДС. После ДС сечение образца образовано в основном фазой TiNi , в то время как, после РС фаза TiNi занимает 20–50 об.% РЯ, а периферию РЯ и большую часть поверхности образца образует твердый раствор Ni_γ .

Анализ зависимостей эффекта памяти формы показывает, что в сплавах, полученных ДС фазовые превращения $\text{B2} \rightarrow \text{R}$, $\text{R} \rightarrow \text{B19}'$ протекают более однородно и равномерно, чем в сплавах, полученных РС.

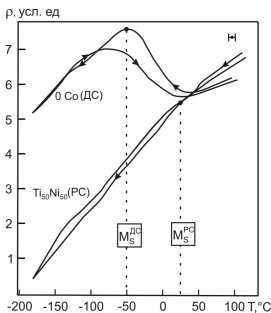


Рис. 7. Температурная зависимость удельного электросопротивления после РС и ДС

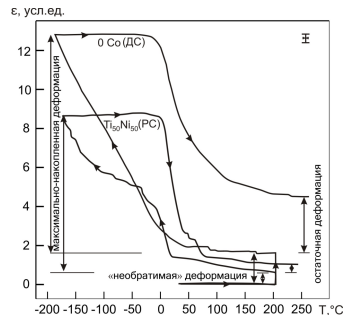


Рис. 8. Температурная зависимость деформации образцов после РС и ДС

Увеличить долю фазы TiNi и уменьшить гетерофазность при РС возможно увеличивая время спекания, при этом спекаемая система переходит от твердо-

фазного к жидкофазному этапу спекания. Характерное для данного этапа твердожидкое реакционное взаимодействие губчатого массива никеля 5 с расплавом фаз Ti_2Ni 2 и Ti_{β} 1 приводит к возникновению дополнительной губчатой фазы $TiNi$ 3' (рис. 9, а, б, в). При этом происходит рост максимальной накопленной деформации от 6 усл.ед. при нулевой выдержке, до 7,8 усл.ед. и далее до 13,8 усл.ед. при увеличении выдержки спекания до 1,5 ч и 3 ч соответственно (рис. 9, г). Иначе меняются величины температурного гистерезиса переходов $B2 \leftrightarrow R$, $R \leftrightarrow B19'$ – они уменьшаются с увеличением времени выдержки, что особенно заметно для перехода $B2 \leftrightarrow R$.

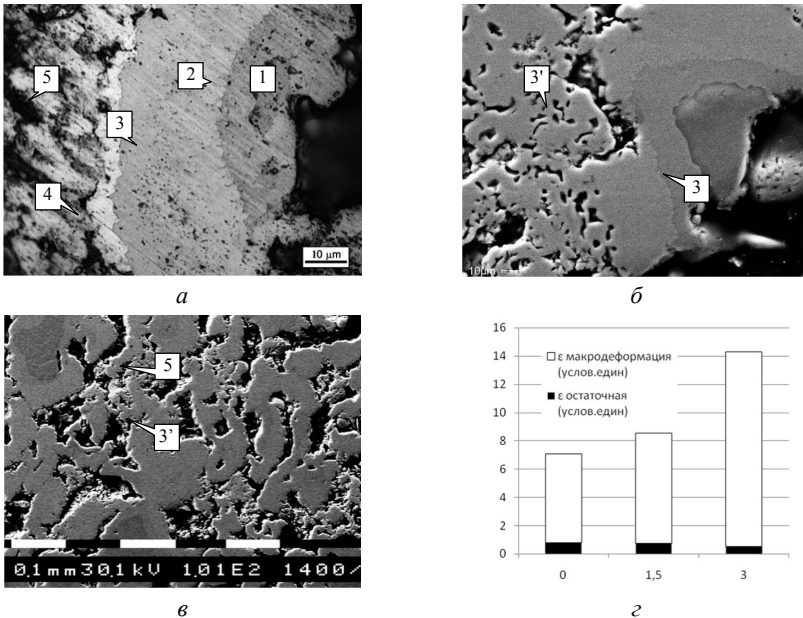


Рис. 9. Структура РЯ пористого никелида титана при времени спекания: а – 0 ч.; б – 1.5 ч.; в – 3.0 ч. г – распределение величины максимальной и остаточной макродоформации при различном времени спекания

Ширину температурного гистерезиса ΔH для данного эксперимента рассчитывали по формуле [3]:

$$\Delta H = \frac{(A_s + A_f)}{2} - \frac{(M_s + M_f)}{2}, \quad (1)$$

где: M_s – температура начала мартенситного превращения при прямом переходе (при охлаждении); M_f – температура конца мартенситного превращения при прямом переходе (при охлаждении); A_s – температура начала мартенситного пре-

вращения при обратном превращении (при нагреве); A_f – температура конца мартенситного превращения при обратном превращении (при нагреве).

Определены оптимальное время выдержки – 1,5 час и температура 950 °С, при которых получено оптимальное сочетание пористости, структурно-фазового состава и эффекта памяти формы.

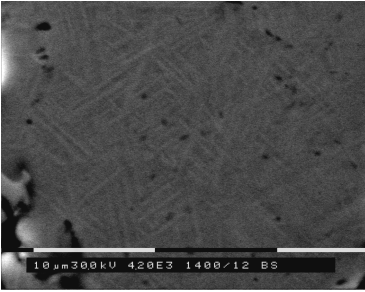


Рис. 10. Мартенстинный рельеф в фазе TiNi при PC

На микрофотографиях (рис. 10) видно, что даже при комнатной температуре в материале присутствует мартенситный рельеф, характерный для мартенситного состояния фазы TiNi.

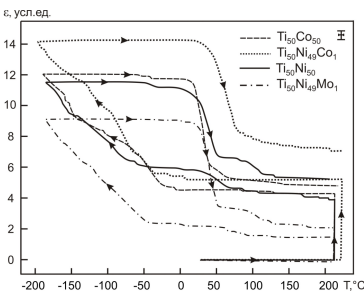


Рис. 11. Температурная зависимость деформации многократного ЭПФ для сплавов полученных PC при 950 °С и 1,5 часовой выдержке: $Ti_{50}Ni_{50}$, $Ti_{50}Co_{50}$, $Ti_{50}Ni_{49}Co_1$, $Ti_{50}Ni_{49}Mo_1$

У образца с 3-х часовой выдержкой спекания ветвь прямого превращения на зависимости многократного ЭПФ стала еще больше соответствовать атермической кинетике перехода. Хотя на участке прямого перехода не удалось выделить участков характерных ни для превращения $B2 \rightarrow R$, ни для $R \rightarrow B19'$, и высокотемпературная, и низкотемпературная фазы присутствуют в пористом образце на всем температурном интервале превращений -196÷200 °С. На микро-

На примере сплава $Ti_{50}Ni_{48}Fe_2$ другими авторами показано, что температурный гистерезис характерен для бездиффузионного перехода $R \leftrightarrow B19'$, в отличие от которого переход $B2 \leftrightarrow R$ не имеет температурного гистерезиса. Температурный гистерезис полученной нами зависимости для пористого сплава, спеченного с выдержкой 0 и 1,5 часа можно объяснить смешанным типом перехода, при котором $B2 \rightarrow R$ и $R \rightarrow B19'$ проходят одновременно на большом количестве центров роста и, при этом, оказывают взаимное влияние.

Именно поэтому на зависимости ЭПФ для пористого сплава, спеченного при выдержке 3 часа сложно выделить участки $B2 \rightarrow R$ и $R \rightarrow B19'$ переходов. Обратный переход $B19' \rightarrow R \rightarrow B2$ у всех образцов занимает примерно один и тот же температурный интервал. В то же время благодаря увеличению выдержки спекания и приросту фазы TiNi за счет дополнитель-

ной губчатой составляющей температурный интервал прямого перехода $B2 \rightarrow R$ смещается, уменьшая температурный гистерезис. В результате температурный гистерезис для полученных нами пористых образцов составляет примерно 50–130 °C.

Сравнительный анализ фазового состава сплавов, температурных зависимостей электросопротивления и ЭПФ показал, что при РС пористого никелида титана использование легирующих добавок Co и Mo оказывает большое влияние не только на спекаемость реакционной системы, но и на параметры памяти формы. Как выяснилось Co не только образует ряд интерметаллидов, вступая в реакцию с Ti, но и вступает в реакцию с фазой Ti_2Ni , которая всегда содержится, как в порошке никелида титана, так и в РЯ при РС.

В результате анализа сделан вывод о том, что при РС влияние добавки Co на свойства никелида титана значительно отличается от влияния добавки Mo. Добавка Co при РС способствует небольшому росту величин «необратимой» и остаточной деформации, а Mo способствует их уменьшению (рис. 11). «Необратимая» деформация возникает при нагружении образца в аустенитном состоянии. Скачек деформации в основном связан с мартенситным превращением при приложении к образцу внешней нагрузки. Обычно считается, что кроме мартенситной деформации в этот скачек вносят свой вклад и необратимая составляющая пластической деформации и доля упругой деформации. В нашем эксперименте вклад упругой составляющей не определяется, а пластическая составляющая исключается при подборе грузов. Вклад пластической составляющей присутствует в остаточной деформации в результате прохождения прямого и обратного мартенситного превращения, но он также не определяется. Добавка Co при РС делает двухстадийность прямого мартенситного превращения менее выраженной. Добавка Mo, напротив, делает эту двухстадийность более выраженной, при этом, мартенситное превращение становится более однородным. Обе добавки обеспечивают существенный прирост максимальной накопленной деформации в результате образования температурного мартенсита. Добавка более 1 ат. % Co при РС стимулирует процесс дисперсионного твердения и упрочнения аустенита фазы $TiNi$.

Легирование Co до 1 ат. % при РС приводит к резкому снижению экстремального значения электросопротивления на температурной зависимости электросопротивления по сравнению с нелегированными образцами (рис. 12). Большая величина обратимой деформации, обнаруженная у образцов полученных РС без легирующих добавок, свидетельствует о высоком уровне внутренних напря-

жений в фазе TiNi. При добавке Co 0,5–1,0 ат.% происходит резкий рост «необратимой» и остаточной мартенситной деформации, свидетельствующий о резком падении внутренних напряжений в аустените. Приложенная внешняя нагрузка становится препятствием для завершения обратного мартенситного перехода, снижает обратимую деформацию, но сопутствует прямому мартенситному переходу (рис. 13).

Температурные зависимости электросопротивления свидетельствуют, что добавка Co выше 1,5 ат.% приводит к расширению температурного интервала мартенситных превращений и смещению температуры окончания прямого мартенситного перехода в область низких температур, вплоть до температуры жидкого азота. Причиной этого стало произошедшее дисперсионное твердение аустенитной фазы TiNi.

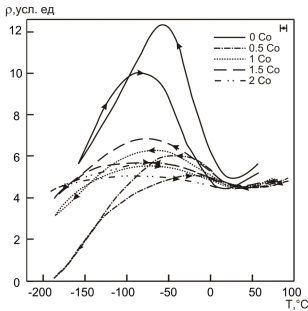


Рис. 12. Температурные зависимости электросопротивления образцов с различным содержанием кобальта после ДС

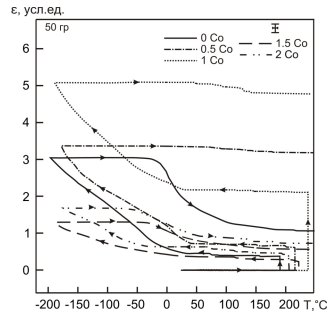


Рис. 13. Температурные зависимости макродеформации образцов под нагрузкой после ДС

Расширение температурного интервала мартенситных превращений связано со смещением M_s в сторону отрицательных температур и незавершенностью превращения. Существует несколько факторов влияющих на температуру равновесия фаз T_0 , степень переохлаждения ΔT , определяя тем самым температуру M_s . К этим факторам относятся химический состав сплава, влияние упрочнения аустенита дисперсными частицами, а так же повышение сил трения при движении межфазной границы на ΔT . Таким образом, изменение температуры начала M_s может быть записано следующим образом:

$$\Delta M_s = \frac{\delta T_0}{\delta C_{Ni}} \Delta C_{Ni} - \frac{\delta \Delta T}{\delta \Delta \sigma_{0.1}} \Delta \sigma_{0.1} - \frac{\delta \Delta T}{\delta \Delta \sigma_i} \Delta \sigma_i \quad (2)$$

Первое слагаемое показывает снижение температуры M_s за счет увеличения концентрации никеля в фазе TiNi. Второе слагаемое описывает влияние дисперсных выделений на температуры фазовых превращений при прямом переходе $M \rightarrow A$, а третье – при обратном $A \rightarrow M$. Описанные факторы приводят к росту степени переохлаждения и снижению M_s .

Совместный анализ концентрационной зависимости макродеформации (рис. 14), полученной на основе зависимостей ЭПФ (рис.13) и температурных зависимостей электросопротивления (рис. 12) показал, что добавка кобальта в количестве 0,5–1,0 ат. % приводит к резкому падению обратимой деформации при нагреве образцов, но не вызывает изменений максимальной накопленной деформации при охлаждении. С учетом роста «необратимой» деформации, которая включает мартенситную и упругую составляющие, такое поведение объясняется снижением собственных напряжений в аустените в результате легирования.

Изменение уровня собственных напряжений $\Delta\sigma$ в B2 фазе описывается выражением Клапейрона–Клаузиуса в виде:

$$\Delta\sigma = \frac{\Delta Q}{M_s \epsilon_M} (T - M_s) \quad (3)$$

где ΔQ – скрытая теплота превращения, вычисляемая из дополнительного эксперимента по определению теплового эффекта мартенситного превращения, ϵ_M – деформация соответствующая напряжению мартенситного сдвига.

Добавка Co в количестве 1,0–2,0 ат. % приводит к его избытку в реакции $Co + Ti_2Ni = 2TiNi$, вызывает дисперсионное твердение аустенита и рост в нем внутренних напряжений. Это вновь делает возможным прохождение обратного мартенситного перехода под противодействующей нагрузкой и рост обратимой деформации. При этом все дру-

гие виды деформации падают.

Результат дисперсионного твердения при ДС двоякий. С одной стороны дополнительные напряжения стимулируют обратное мартенситное превращение, но возникшие дефекты структуры аустенита тормозят распространение фронта мартенситного превращения.



Рис. 14. Концентрационные зависимости макродеформации

В результате микроанализа и анализа фазовой структуры сплавов выяснилось, что расчет доли легирующей добавки Co легче проводить при ДС, чем при

РС, поскольку при РС большой объем взаимодействующих с Со фаз: Ti_p , Ti_2Ni , Ni_γ не позволяет оценить долю Со, которая участвует в легировании фазы $TiNi$. Изучение влияния молибдена при ДС не менее интересно, но требует дополнительного значительного объема исследований.

В результате анализа температурных зависимостей электросопротивления и ЭПФ пористых сплавов полученных ДС стало очевидно, что мартенситные превращения в пористом никелиде титана после РС в значительной мере зависят от уровня собственных напряжений в фазе $TiNi$, в том числе напряжений, вызванных примесью Со. Так добавка 0,5–1,0 ат.% Со при спекании пористой части имплантата приводит к понижению обратимой деформации вследствие снижения внутренних напряжений в фазе $TiNi$. Это может быть целесообразно для улучшения взаимодействия пористой металлической части имплантата с костной тканью, в которую интегрирован имплантат. При добавлении 1,0–2,0 ат.% Со обратимая деформация возрастает почти до начального уровня. Это может быть целесообразно для пористой части сопряженной с монолитной частью имплантата, испытывающей большие нагрузки. Таким образом, возможно регулирование величины обратимой деформации, оптимальное значение которой различно в различных условиях эксплуатации пористого сплава никелида титана.

Экспериментально обнаружен весьма интересный результат – существенное влияние Со оказывает на спекаемый сплав только в сочетании с Ni. Без Ni Со образует с Ti сплав $TiCo$ по свойствам памяти формы идентичный $TiNi$.

В приложении описан способ напекания пористой части имплантата на монолитную часть.

Техническим результатом предлагаемого изобретения является уменьшение температуры и времени выдержки при напекании пористой части на монолитную часть имплантата из никелида титана до величин, обеспечивающих сохранность механических характеристик монолитной части наряду с высоким качеством контактов пористой части и прочной связью между частями.

Получение качественных комбинированных изделий (рис. 15) обеспечивается тем, что шихта для напекания пористой части на монолитную часть имплантата из никелида титана, отличается тем, что в нее кроме основной составляющей – порошка никелида титана восстановленного с размерами частиц в интервале 50–100 мкм введена добавка в количестве 10–20 вес. %, включающая от 60 до 65 ат % порошка титана электролитического с размерами частиц в интервале 40–70 мкм и от 40 до 35 ат % порошка никеля карбонильного с размерами частиц в интервале 10–40 мкм.

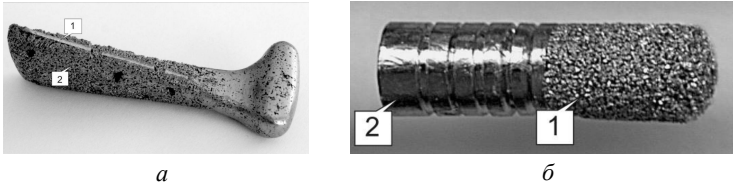


Рис. 15. Комбинированные изделия из никелида титана: *а* – протез суставного отростка нижней челюсти, *б* – стоматологический имплантат. 1 – пористая часть изделия, 2 – монолитная часть изделия, несущая основную нагрузку

Количество активирующей добавки, количественное соотношение в ней титана и никеля, а также тип и размеры частиц титана и никеля определены экспериментально путем подбора. Диапазон концентраций добавки ограничивается сверху чрезмерной интенсивностью реакции и оплавлением пористой части, снизу – малой эффективностью реакции.

Предлагаемый состав шихты позволяет совместить процессы РС и ДС.

ВЫВОДЫ

1. В результате добавки 0,5–1,0 ат.% Со при диффузионном спекании порошка никелида титана внешняя нагрузка становится препятствием для завершения обратного мартенситного перехода в пористом сплаве вследствие резкого снижения уровня внутренних напряжений в фазе TiNi. При добавлении 1,5–2 ат.% Со происходит рост внутренних напряжений и возврат обратимой деформации при снижении остальных видов деформации благодаря эффекту дисперсионного твердения аустенита.
2. Добавка 1,0–2,0 ат.% Со при диффузионном спекании расширяет температурный интервал мартенситных превращений без нагрузки и смещает температуру окончания прямого мартенситного перехода в область низких температур, вплоть до температуры жидкого азота.
3. При реакционном спекании добавка 1 ат.% Со приводит к росту «необратимой», остаточной и максимальной накопленной деформации образца.
4. Добавка 1,5–2 ат.% Со при диффузионном спекании увеличивает количество плавящейся фазы, обеспечивая лучшую спекаемость порошка никелида титана. При реакционном спекании добавка Со ограничивает спекаемость порошка никеля на твердофазной стадии.

5. При реакционном спекании в результате взаимодействия расплава фазы Ti_2Ni с никелем образуется дополнительная фаза $TiNi$, доля которой растёт с увеличением времени спекания. В итоге растёт максимальная накопленная деформация сплава.
6. Преимуществами диффузионного спекания в сравнении с реакционным являются меньшее время спекания и большая доля фазы $TiNi$ в полученных пористых сплавах. Оба вида спекания нуждаются в активации расплавом фазы Ti_2Ni .
7. Применяя реакционное и диффузионное спекание при создании комбинированных имплантатов из пористого и монолитного никелида титана необходимо учитывать образование и плавление фазы Ti_2Ni , которая вызывает структурно-фазовые изменения пористой и монолитной частей имплантата и меняет их физико-механические характеристики.

Основное содержание диссертации изложено в публикациях:

в изданиях, рекомендованных ВАК РФ:

1. Артюхова Н. В. Особенности структуры пористого никелида титана при реакционном спекании с добавкой алюминия / Н. В. Артюхова, А. Н. Моногенов, Ю. Ф. Ясенчук, В. Э. Гюнтер // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2010. – № 3. – С. 44–49.

2. Артюхова Н. В. Эффект памяти формы в пористых сплавах, полученных реакционным спеканием системы $Ti-Ni$ / Н. В. Артюхова, Ю. Ф. Ясенчук, В. Э. Гюнтер // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. – 2012. – № 6. – С. 53–60.

3. Артюхова Н. В. Реакционное спекание пористых сплавов на основе никелида титана / Н. В. Артюхова, Ю. Ф. Ясенчук, J. S. Kim, В. Э. Гюнтер // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2014. – Т. 57, № 10. – С. 15–21.

4. Артюхова Н. В. Структура и параметры эффекта памяти формы пористого никелида титана, полученного диффузионным спеканием / Н. В. Артюхова, Ю. Ф. Ясенчук, В. А. Новиков, В. Э. Гюнтер // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2014. – Т. 57, № 6/2. – С. 41–45.

5. Моногенов, А. Н. Прочностные и пластические свойства пористых сплавов на основе никелида титана, легированных алюминием / А. Н. Моногенов, В. Н. Ходоренко, Н. В. Артюхова, Ю. Ф. Ясенчук, S.-B. Kang, В. Э. Гюнтер // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2014. – Т. 57, № 6/2. – С. 46–51.

Патент Российской Федерации:

6. Пат. № 2394112 РФ. Способ получения пористого никелида титана / Гюнтер В.Э., Моногенов А.Н., Олесова В.Н., Артюхова Н.В., Ясенчук Ю.Ф. – Опубл. в БИ 10.07.2010. № 19.

в периодических изданиях, монографиях и материалах конференций:

7. Ясенчук, Ю. Ф. Реакционное спекание пористого никелида титана и его структура / Ю. Ф. Ясенчук, Н. В. Артюхова, В. Э. Гюнтер // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2010. – Т. 10, № 3. – С. 11–17.

8. Артюхова Н. В. Реакционное спекание пористого никелида титана с добавками кобальта и молибдена / Н. В. Артюхова, Ю. Ф. Ясенчук, В. Э. Гюнтер // Имплантаты с памятью формы. – 2012. – № 1–2. – С. 87–94.

9. Артюхова Н. В. Эффект памяти формы в пористых сплавах, полученных реакционным спеканием системы Ti–Ni / Н. В. Артюхова, Ю. Ф. Ясенчук // Имплантаты с памятью формы. – 2012. – № 1–2. – С. 65–72.

10. Артюхова Н. В. Фазовые превращения в реакционной ячейке системы Ti–Ni / Н. В. Артюхова, Ю. Ф. Ясенчук // Имплантаты с памятью формы. – 2013. – № 1–2. – С. 9–15.

11. Ясенчук Ю. Ф. Влияние кобальта на спекаемость и пластичность пористого никелида титана с памятью формы / Ю. Ф. Ясенчук, Н. В. Артюхова, С. Г. Аникеев, В. Э. Гюнтер // Имплантаты с памятью формы. – 2014. – № 1–2. – С. 10–21.

12. Artyukhova N. V. Features of the Structure of Porous Titanium Nickelide during Reaction Sintering with an Aluminum Additive / N. V. Artyukhova, A. N. Monogenov, Yu. F. Yashenchuk, V. E. Gyunter // Russian journal of non-ferrous metals. – 2012. – Vol. 53, № 1. – P. 95–100. DOI: [10.3103/S1067821212010051](https://doi.org/10.3103/S1067821212010051)

13. Artyukhova N. V. Reaction sintering of porous shape-memory titanium-nickelide-based alloys / N. V. Artyukhova, Yu. F. Yashenchuk, J.-S. Kim, V. É. Gunther // Russian Physics Journal. – 2015. – Vol. 57, № 10. – P. 1313–1320. – DOI: 10.1007/s11182-015-0383-2

14. Моногенов А. Н. Исследование прочностных свойств пористых проницаемых сплавов на основе никелида титана, легированных алюминием / А. Н. Моногенов, Н. В. Артюхова // Физика и химия высокоэнергетических систем: сборник материалов IV Всероссийской конференции молодых ученых. Томск, 22-25 апреля 2008 г. / отв. ред. А. Д. Коротаев. – Томск, 2008. – С. 354–358.

15. Ясенчук Ю. Ф. Особенности проявления эффекта памяти формы в пористых сплавах системы Ti–Ni полученных реакционным спеканием / Ю. Ф. Ясенчук, Н. В. Артюхова, Е. Ю. Обухова, В. Э. Гюнтер // Биосовместимые материалы и новые тех-

нологии в стоматологии: сборник материалов научно-практической конференции. Красноярск–Томск, 28–30 июня. – Красноярск–Томск, 2012. – С. 208–213.

16. Моногенов А. Н. Прочностные свойства пористых сплавов на основе никелида титана с добавками алюминия / А. Н. Моногенов, Ю. Ф. Ясенчук, Н. В. Артюхова, В. Ю. Маргун, В. Э. Гюнтер // Биосовместимые материалы и новые технологии в стоматологии: сборник материалов научно-практической конференции. Красноярск–Томск, 28–30 июня. – Красноярск–Томск, 2012. – С. 221–225.

17. Ясенчук Ю. Ф. Порообразование и кристаллизация пористых сплавов никелида титана / Ю. Ф. Ясенчук, Н. В. Артюхова, В. Э. Гюнтер // Биосовместимые материалы и новые технологии в стоматологии: сборник материалов научно-практической конференции. Красноярск–Томск, 28–30 июня. – Красноярск–Томск, 2012. – С. 230–236.

18. Артюхова Н. В. Структура и параметры эффекта памяти формы никелида титана, изготовленного диффузионным спеканием / Н. В. Артюхова, Ю. Ф. Ясенчук, В. Э. Гюнтер // Материалы и имплантаты с памятью формы в медицине: доклады международной научной конференции. Томск, 23-25 июня 2014 г. – Томск, 2014. – С. 33–38.

19. Артюхова Н. В. Влияние легирующих добавок Со и Мо на структуру и свойства пористого никелида титана полученного реакционным спеканием / Н. В. Артюхова, Ю. Ф. Ясенчук // Биосовместимые материалы и новые технологии в стоматологии: сборник трудов международной научной конференции. Казань, 27-28 ноября 2014 г. – Казань, 2014. – С. 19–22.

20. Артюхова Н. В. Структура и свойства пористого никелида титан полученного реакционным спеканием с добавками Со и Мо / Н. В. Артюхова, Ю. Ф. Ясенчук, К. В. Алмаева // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник научных трудов XII Международной конференции студентов и молодых ученых. Томск, 21-24 апреля 2015 г. – Томск, 2015. – С. 51–53.

21. Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы. Имплантаты с памятью формы в онкологии / Е.Л. Чойнзонов, В.Э. Гюнтер и др. – Томск: Изд-во МИЦ, 2013. – Т.13. – 336 с

22. Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы. Имплантаты с памятью формы в онкологии / В.А. Ланшаков, В.Э. Гюнтер, Г.Л. Плоткин и др. – Томск: Изд-во МИЦ, 2010. – Т.2. – 282 с

23. Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы: в 14 томах / В. Э. Гюнтер, В. Н. Ходоренко, Т. Л. Чекалкин и др.; под ред. В.Э. Гюнтера. – Томск: Изд-во МИЦ, 2011. – Т.1. – 534 с.