

На правах рукописи



Чекалкин Тимофей Леонидович

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЗНАКОПЕРЕМЕННОЙ ДЕФОРМАЦИИ,
ВНУТРЕННЕГО ТРЕНИЯ И ДЕМПФИРУЮЩИХ СВОЙСТВ
СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Томск - 2007

Работа выполнена в НИИ медицинских материалов Сибирского физико-технического института при Томском государственном университете

Научный руководитель: Заслуженный деятель науки РФ,
доктор технических наук, профессор
Гюнтер Виктор Эдуардович

Официальные оппоненты: д.ф.-м.н., проф.
Плотников Владимир Александрович,
д.ф.-м.н., проф.
Иванов Юрий Федорович

Ведущая организация Сибирский государственный индустриальный университет

Защита диссертации состоится «24» мая 2007 г. в 12⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д212.004.04 при Алтайском государственном техническом университете им. И.И. Ползунова по адресу: 656099, г. Барнаул, пр. Ленина, 46.

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

Автореферат разослан «15» апреля 2007 г.

Отзывы на автореферат, заверенный гербовой печатью организаций, просим присылать в 2-х экземплярах на адрес университета.

Ученый секретарь
диссертационного совета, к. ф.-м.н



Романенко В.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время накоплен недостаточный экспериментальный материал по проблеме знакопеременной деформации и демпфирующим свойствам в сплавах на основе никелида титана, что не только подчеркивает важность и сложность данной проблемы, но констатирует ее незавершенность. Использование сплавов с памятью формы в конкретных прикладных задачах и устройствах требует специальных знаний, выбора и обработки сплавов с определенными параметрами формоизменения с учетом конструктивных особенностей и условий использования.

Основные направления применения сплавов на основе никелида титана в медицине и технике связаны с использованием их физико-механических свойств при варьировании температуры, напряжения и деформации. Вместе с общими требованиями высокой прочности, пластичности, износостойкости к сплавам с памятью формы предъявляются особые критерии – низкая степень недовозврата при значительной величине обратимой деформации, низкий уровень напряжения мартенситного сдвига и высокий уровень развиваемых усилий. Значительный интерес представляют знания принципиально важных для практики свойств сплавов на основе никелида титана – таких как знакопеременная деформация и демпфирующие свойства в широком температурном интервале, при различных напряжениях и частотах воздействия. Материалы, в которых основными носителями деформации являются мартенситно-двойниковые реакции, обладают сложными характеристиками демпфирования, зависящими от многих факторов. Во всех случаях вблизи температур мартенситного превращения происходит резкое изменение внутреннего трения, а логарифмический декремент затухания δ может изменяться на порядок и более.

В сплавах на основе никелида титана при нагревании и охлаждении внутреннее трение изменяется сходным образом, хотя из-за наличия температурного гистерезиса превращения, эти изменения смещены по шкале температур. В мартенситном состоянии в никелиде титана поглощение энергии колебаний обусловлено движением легкоподвижных границ раздела (межфазных, двойниковых и т.п.). Это приводит к резкому увеличению внутреннего трения в мартенситном и особенно в двухфазных состояниях. Значительное возрастание декремента колебаний в интервале превращений обусловлено влиянием внешних и внутренних напряжений на температуры образования и исчезновения различных вариантов мартенситной фазы.

В мартенситном состоянии сплавы на основе никелида титана обладают ярко выраженной амплитудной зависимостью внутреннего трения. В высокотемпературном же состоянии демпфирующая способность практически всех сплавов меняется при увеличении амплитуды колебаний, и обычно логарифмический декремент затухания не превышает 1–2% даже при высоких амплитудах деформации.

Цель работы. Провести комплексные исследования в сплавах на основе никелида титана особенностей знакопеременной деформации и демпфирования в интервале температур фазовых превращений (M_s – M_d).

Для достижения указанной цели в диссертационной работе были определены следующие **задачи**:

1. Установить закономерности проявления знакопеременной деформации в сплавах на основе никелида титана в интервале температур фазовых переходов

2. Разработать экспериментальный комплекс для исследования демпфирующих свойств в сплавах на основе никелида титана в интервале фазовых переходов и создать соответствующее компьютерное обеспечение по обработке данных

3. Изучить влияние температурно-силового воздействия и знакопеременной деформации на демпфирующие свойства монолитных и пористых сплавов на основе никелида титана

Научная новизна:

1. В работе впервые установлено, что при знакопеременном деформировании сплавов на основе никелида титана в симметричном цикле с изменением знака напряжения циклостойкость материала определяется: наличием температурного интервала мартенситных превращений вблизи температуры испытания; отсутствием в материале смещения температурного интервала превращений при термоциклировании; равенством критических напряжений мартенситного сдвига, как при прямом так и при обратном нагружении, и их максимально низким уровнем.

2. Исследована особенность влияния различных механизмов мартенситных превращений на диссипативные потери и гистерезис в сплавах на основе никелида титана. Отмечено, что кроме факторов, связанных с составом сплава на основе никелида титана и термомеханической обработки, особенное влияние на диссипативные потери оказывают тепловые процессы, сопровождающие мартенситные превращения и релаксационные процессы, связанные с пластической деформацией. Знакопеременное деформирование сопровождается экзотермическими (при прямом переходе) и эндотермическими (при обратном) эффектами, в соответствии с чем, рост мартенситных кристаллов сопровождается тепловыделением, а их сокращение – теплопоглощением.

3. Сплавы на основе никелида титана, в интервале температур проявления мартенситных превращений, характеризуются чрезвычайно высоким уровнем демпфирования. Уровень демпфирования двойных сплавов на основе никелида титана характеризуется, как правило, одним максимумом на температурной зависимости. Термомеханическая обработка позволяет менять уровень демпфирования сплавов на основе никелида титана. Причем деформированные сплавы характеризуются более высоким уровнем демпфирования.

4. Впервые в сплавах на основе никелида титана установлен эффект “незатухающей” области низкочастотных колебаний с малой амплитудой, который характерен как для монолитных, так и для пористых сплавов с высокой подвижностью межфазных границ раздела и высоким значением энтальпии превращения, обуславливающие наличие влияния теплового фронта на подвижность межфазной границы раздела при низкой удельной теплопроводности сплава.

Достоверность полученных результатов обеспечивается физической корректностью постановки и решением задач диссертации, статистической обработкой экспериментальных данных, соответствием основных экспериментальных результатов с результатами других авторов.

Практическая значимость работы. Предложенная в работе методика определения демпфирующих свойств сплавов на основе никелида титана может быть использована в исследовании процессов структурной перестройки материалов проявляющих мартенситные превращения.

Установленный эффект сохранения исходного состояния материала после знакопеременного циклирования позволяет рассчитывать и прогнозировать свойства сплавов в условиях когда материал может подвергаться длительному знакопеременному воздействию.

Полученные данные по демпфирующей способности, изучаемых в работе сплавов на основе никелида титана могут быть использованы в конкретных прикладных задачах и устройствах, требующих специального выбора и обработки исполнительных элементов с определенными параметрами формоизменения, учитывая конструктивные особенности и демпфирующие условия использования.

Обнаруженный эффект “незатухающей” области низкочастотных колебаний с малой амплитудой может быть использован как один из видов экспресс-контроля структурного состояния сплавов на основе никелида-титана в условиях термо-механического воздействия.

Вклад автора. Участие в планировании, разработке и проведении эксперимента. Приготовление сплавов и подготовка материалов для исследования, их термо-механическая обработка. Разработка экспериментального комплекса по изучению закономерностей демпфирования. Участие в обсуждении полученных данных, а также в формулировании основных результатов и выводов.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Закономерности проявления знакопеременной деформации в сплавах на основе никелида титана в интервале температур фазовых переходов в условиях изменения внешних напряжений и деформаций, амплитуд и частот колебаний.

2. Метод исследования демпфирующих свойств в монолитных и пористых сплавах на основе никелида титана, позволяющий без существенных искажений фиксировать параметры колебательного процесса и осуществлять выбор материала с заданными параметрами демпфирования.

3. Закономерности изменения демпфирующих свойств сплавов на основе никелида титана в области фазовых превращений в широком интервале температур.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы доложены на региональных, российских и международных конференциях: V Всероссийская школа-семинар “Эволюция дефектных структур в конденсированных средах”. Барнаул, 2000; Международная конференция «Биосовместимые материалы и имплантаты с памятью формы», Томск, 28-30 июня 2001; XXXVIII семинар “Актуальные проблемы прочности”, С.-Петербург, 24-27 сентября 2001; Научная сессия молодых ученых “Физика и химия высокоэнергетических сис-

тем”, Томск, 2004; Международная конференция “Биосовместимые материалы с памятью формы и новые технологии в медицине”, Томск, 2004, I Всероссийская конференция молодых ученых “Физика и химия высокоэнергетических систем”. Томск, 2005; Научно практическая конференция «Биосовместимые материалы с памятью формы и новые технологии в стоматологии», Красноярск, 29-30 июня 2006

Структура и объем работы: Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов и списка литературы. Объем диссертации составляет 126 страниц машинописного текста, 44 рисунка, 2 таблицы. Список литературы содержит 105 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы диссертации, сформулированы научная новизна и цели диссертационной работы, представлены защищаемые положения. Дается краткое содержание работы по главам.

Глава 1. Знакопеременная деформация и демпфирующие свойства сплавов на основе никелида титана.

Первая глава носит обзорный характер. В ней представлены литературные данные по знакопеременной деформации и демпфирующим свойствам сплавов на основе никелида титана. Рассмотрены основные механизмы и закономерности внутреннего трения и демпфирующих свойств при различных условиях воздействия для эквивалентного сплава на основе никелида титана.

Приведены данные по различным методам исследования и регистрации внутреннего трения в металлических материалах. Для количественной оценки внутреннего трения используются такие параметры, как абсолютное затухание колебаний, коэффициент рассеяния энергии затухающих колебаний, добротность системы, логарифмический декремент колебаний и т.д. Эти величины определяют разными способами: методом свободных колебаний, резонансным, импульсным, установившихся колебаний.

Отмечен сложный характер проявления демпфирующей способности сплавов на основе никелида титана, которые являются эффективным демпфирующим материалом. Демпфирование приводит к изменению формы гистерезисной кривой от числа циклов при циклическом знакопеременном воздействии. В свою очередь форма гистерезисной кривой зависит от ряда параметров, включающих геометрию образца, способа знакопеременного воздействия, уровня и частоты приложенных напряжений.

Глава 2. Постановка задачи. Материалы и методы исследования.

К настоящему времени не сложилось цельного представления об особенностях демпфирующих свойств в литых и пористых сплавах системы TiNi. Определенная неоднозначность литературных данных по исследованию внутреннего трения в сплавах на основе TiNi связана и с различным составом, и способами получения сплавов, и отличием в методах исследований.

Для выявления характера и закономерностей демпфирующих свойств сплавов на основе никелида титана при изменениях состава сплава, его термо-

механической обработки и условий эксперимента был выбран спектр сплавов на основе никелида титана, получаемых индукционным способом путем переплава губчатого титана и никеля марки Н1. В качестве легирующей добавки в сплавах использовали молибден, железо и медь.

Пористые сплавы на основе никелида титана изготавливали методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из порошков титана ПТМ, ПТОМ и порошков никеля ПНК-1ОТ2, ПНК-1Л5. Фазовый состав пористого никелида титана определяли с помощью рентгеноструктурного спектрального микроанализа.

Для исследования характеристических температур и интервалов фазовых переходов в сплавах на основе никелида титана использовали метод электросопротивления, с помощью которого определяли температурные зависимости электросопротивления потенциометрическим четырехточечным методом. Определение характеристических температур мартенситных превращений проводили на образцах длиной $15 \div 20$ мм в широком интервале температур.

Колебательная система представляет собой камертон из сплава на основе никелида титана (рис. 1) закрепленный на тонкопрофильной нити ($\varnothing 90$ мкм) не испытывающей фазового перехода. Для исследования характера демпфирования и затухания колебаний в материале было выбрано два метода исследования: акустической эмиссии, относящийся к косвенным методам исследования и метод крутильного маятника. Данные методы не вносят дополнительных возмущений в колебательную систему, позволяя надежно фиксировать колебательный процесс в различных материалах при различной температуре. В сочетании с методом измерения температурной зависимости электросопротивления метод акустической эмиссии можно рекомендовать как экспресс-метод оценки физико-механических свойств сплавов на основе TiNi.

Для исследования демпфирующих свойств сплавов на основе TiNi был выбран метод крутильного маятника. Также был разработан оригинальный экспериментальный комплекс для исследования характера затухания, представленный на рис. 2. Для компоновки экспериментального комплекса по исследованию и регистрации демпфирующих свойств были использованы приборы и устройства, серийно выпускаемые промышленностью.

Колебания искусственно создаваемые в образце после возбуждения регистрировались высокочувствительным микрофоном марки МД-66А-III-Б, чей частотный диапазон совпадает с частотной областью колебания образца, определяемой экспериментально при помощи осциллографа. Далее аналоговый сигнал подается на вход усилителя У2-6. После усиления аналоговый сигнал подается на вход АЦП (аналого-цифровой преобразователь) L-154 персонального компь-

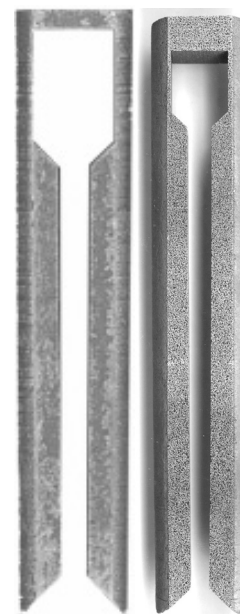


Рис. 1. Колебательная система из сплава на основе TiNi

ютера. Для регистрации статической зависимости параллельно входу АЦП был подключен двухкоординатный самописец марки Н-30712.

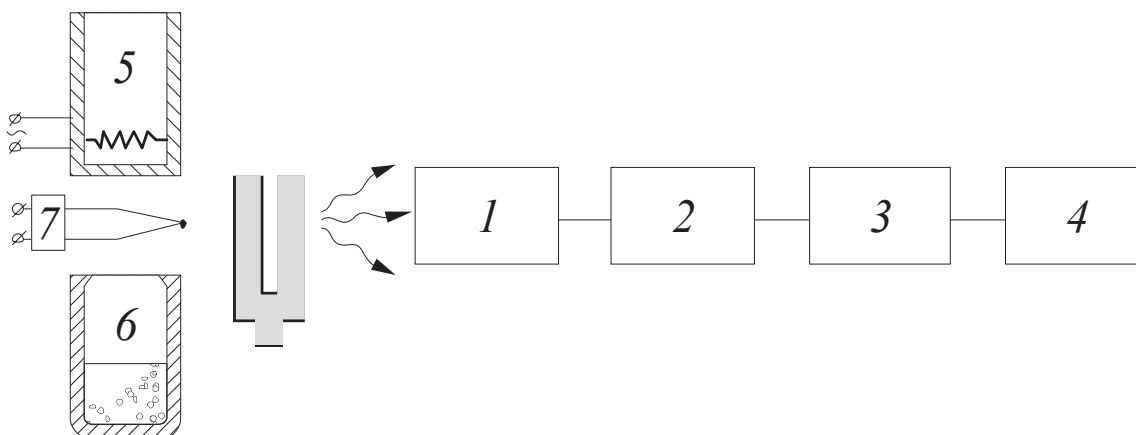


Рис. 2. Схема компьютерно-экспериментального комплекса: 1 – микрофон; 2 – усилитель; 3 – АЦП; 4 – компьютер; 5 – печь; 6 – сосуд Дьюара; 7 – термопара

Для сбора оцифрованных данных было разработано компьютерное обеспечение *Digitizer*[®], данная многоканальная программа позволяет работать с АЦП как на заданное так и на неограниченное время с частотой дискретизации до 5 кГц. Полученные, при помощи *Digitizer*[®], данные записывались в файл для дальнейшей компьютерной обработки. Графическая обработка данных была осуществлена прикладной программой *Origin*.

Глава 3. Знакопеременная деформация в сплавах на основе никелида титана в интервале температур мартенситных превращений

Глава посвящена исследованию закономерностей изменения знакопеременной деформации в сплавах на основе никелида титана в интервале температур мартенситных превращений. Интерес представляет знакопеременная деформация, осуществляемая вблизи температуры фазовых превращений, поэтому ситуация, связанная со знакопеременным циклированием при температурах вблизи M_s , когда материал проявляет спектр необычных свойств, была тщательного изучения.

Проведено исследование знакопеременной деформации при эффектах памяти формы, сверхэластичности, ферроэластичности в сплавах на основе никелида титана. Влияние знакопеременной деформации связано с возникновением внутренних напряжений, оказывающих ориентирующее действие на микросдвиги в процессе превращения и с увеличением плотности дислокаций, что приводит к возрастанию эффективной “силы трения” при движении межфазных границ и тем самым к изменению температурной кинетики превращения. Осуществляя предварительное пластическое деформирование материала в симметричном цикле с изменением знака напряжения изменяется роль внутренних ориентированных напряжений. В этом случае при отсутствии выделенного направления предварительного деформирования все наблюдаемые явления связаны лишь с нарастанием плотности дислокаций.

Рентгеноструктурные исследования механизма деформации (сплава ТН-10) показали, что в исходном состоянии, при температуре 10 °С, структура сплава

соответствует $B2$ фазе. Дифракционный пик на рис. 3, *a* является результатом отражения от плоскостей (110) $B2$ фазы. После деформации на 4–6 % дифракционная картина полностью меняется. $B2$ фаза переходит в мартенсит $B19'$ (рис. 3, *б*). При нагреве такого мартенсита происходит его трансформация в исходную $B2$ фазу, при этом реализуется и возврат деформации – обычный эффект памяти формы. Однако нас интересует другая ситуация – реакция мартенсита на деформацию обратного знака.

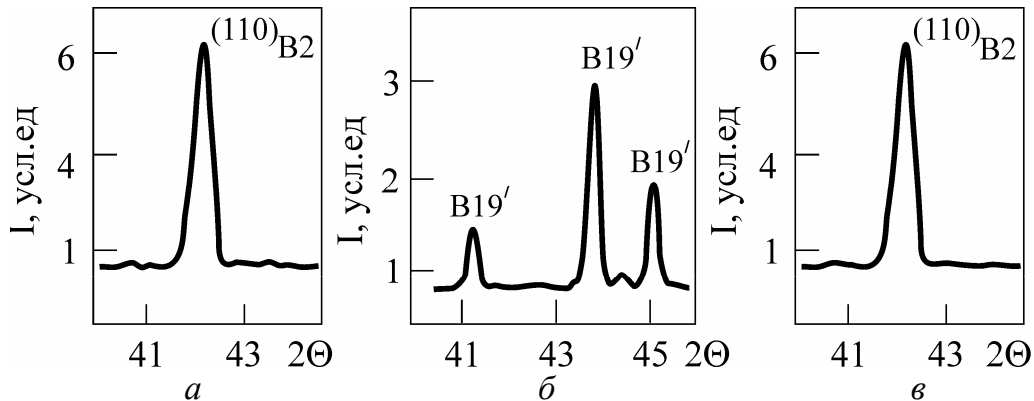


Рис. 3. Дифрактограмма образца сплава ТН-10: *a* – до циклирования; *б* – после деформации; *в* – после деформации обратного знака

На дифрактограмме (рис. 3, *в*) представлены результаты исследования образцов сплава ТН-10 после возврата деформации в исходное состояние. Дифракционный пик соответствует отражению от плоскостей (110) $B2$ фазы. Т.е. сплав ТН-10 вновь находится в исходном состоянии и это очень важный результат, так как возврат материала в исходное состояние можно осуществить не только нагревом, но и деформацией обратного знака, если температура воздействия находится вблизи M_s . Этот факт дает очень важное направление в разработке циклостойких сплавов и исследовании процессов при знакопеременном циклировании. Механизм накопления и возврата деформации под нагрузкой в таких сплавах не вызывает существенных изменений состояния материала, т.е. накопления дефектов при деформационном знакопеременном воздействии не происходит, а осуществляется лишь переход $B2$ фазы в мартенсит $B19'$ под нагрузкой и мартенсита $B19'$ в исходную фазу $B2$ также под нагрузкой. Установленный эффект сохранения исходного состояния материала после циклирования позволяет прогнозировать свойства после знакопеременного воздействия.

Знакопеременное деформирование в никелиде титане и его сплавах сопровождается яркими экзотермическими (при прямом переходе) и эндотермическими (при обратном) эффектами, в соответствии с чем, рост мартенситных кристаллов сопровождается тепловыделением, а сокращение их размеров вплоть до исчезновения – поглощением тепла и охлаждением сплава. Температурные эффекты оказывают существенное влияние на изменение гистерезиса в условиях нагрузки и разгрузки. В этой связи рассмотрено влияние тепловых процессов при мартенситных превращениях под нагрузкой на гистерезисное поведение никелида титана.

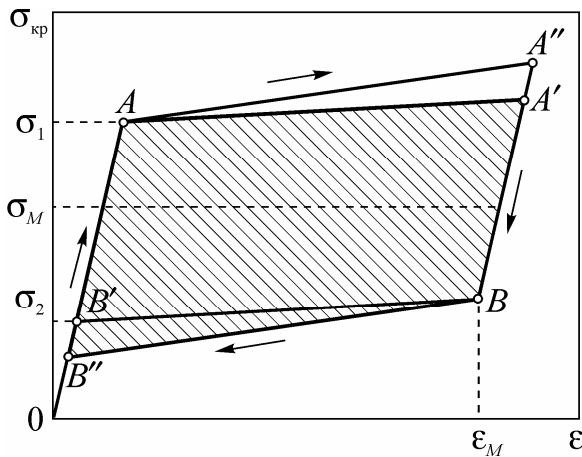


Рис. 4. Схематическое представление накопления и возврата деформации под нагрузкой в изотермических и адиабатических условиях

Оценку демпфирующей способности при ЭПФ и сверхэластичности в сплавах на основе никелида титана можно провести исходя из адиабатических и изотермических условий эксперимента. На рис. 4 представленная схематическая зависимость циклического сверхэластичного поведения никелида титана в условиях нагрузки-разгрузки в изотермических и адиабатических режимах выше температуры M_s . Площадь петли, характеризующая степень и уровень демпфирования, для адиабатических условий значительно больше чем для изотермических.

Конкретный расчет диссипативных потерь в соответствии с энергетическим уравнением Клапейрона-Клаузиуса проведенный для фазовых переходов показывает, что диссипативные потери за цикл в изотермических условия составляют:

$$\Delta\sigma \cdot \varepsilon_M = \Delta H \Delta T / T_0,$$

где $\Delta\sigma = \sigma_1 - \sigma_2$, ε_M — максимальная величина деформации, связанная с фазовым переходом, $\Delta T = T - T_0$, T_0 — температура равновесия фаз, ΔH — энтальпия превращения. Из этого равенства следует, что уровень демпфирования, определяемый напрямую рассеиваемыми потерями, связан не только с энтальпией превращения ΔH при мартенситном переходе под нагрузкой, но температурой T при которой прикладывается нагрузка. Суммарные диссипативные потери за цикл в адиабатических условия составляют:

$$\sigma_A^{\text{общ}} \varepsilon_M = \Delta H \frac{\Delta T}{T_0} + \frac{\Delta H^2}{c T_0} = \frac{\Delta H}{T_0} \left(\Delta T + \frac{\Delta H}{c} \right)$$

где c — теплоемкость материала. Т.е. расчет диссипативных потерь для фазовых переходов осуществляемых в условиях напряжения и деформации показывает, что в адиабатических условиях гистерезис, а следовательно и демпфирующая способность материала, с фазовым переходом под нагрузкой будет значительно большей чем в изотермических условиях.

Глава 4. Демпфирующие свойства сплавов на основе никелида титана в условиях вынужденных и самопроизвольных колебаний

Глава посвящена исследованию и анализу закономерностей изменения демпфирующих свойств сплавов на основе никелида.

Характеризовать демпфирующую способность материалов при колебаниях можно через параметры внутреннего трения. В качестве характеристик внутреннего трения использовали логарифмический декремент колебаний δ , величину обратной добротности Q^{-1} , реже коэффициент поглощения ψ или тангенс угла потерь $\text{tg}\varphi$. С определенной степенью точности эти величины связаны ме-

жду собой следующим соотношением:

$$Q^{-1} = \frac{\Delta W}{2\pi W} \cong \operatorname{tg} \varphi = \frac{\psi}{2\pi} = \frac{\delta}{\pi}$$

где $\Delta W = \int \sigma d\varepsilon_p$ – энергия, рассеиваемая за один период колебаний; W – энергия колебаний, отвечающая амплитудным значениям напряжения и деформации; σ — текущее напряжение; ε_p – неупругая деформация.

Анализируя данное соотношение можно сделать определенные предположения по изменению характеристик внутреннего трения при изменении температуры, амплитуды и частоты колебаний, изменении состава сплава, а также термоциклировании и термомеханической обработки. Во всех случаях вблизи температур мартенситного превращения можно ожидать увеличение внутреннего трения, и логарифмический декремент колебаний δ может значительно увеличиваться.

При нагревании и охлаждении внутреннее трение будет изменяться сходным образом, однако из-за наличия температурного гистерезиса превращения, фоновые пики смещены по шкале температур.

Термоциклирование сплавов через интервалы фазовых превращений, хотя и не приводит к качественно новым результатам, тем не менее, вызывает изменение уровня демпфирования и в мартенситном, и в гетерофазном состояниях. У ряда материалов, например, в сплавах TiNiCu теплосмены сопровождаются увеличением внутреннего трения в мартенситном состоянии, практически не оказывая влияния на высоту максимумов в области мартенситного перехода и на декремент колебаний аустенита. В экваторном никелиде титана наблюдается снижение уровня демпфирования, как в низкотемпературном состоянии, так и во время мартенситного превращения, причем особенно интенсивно в первые 3–5 циклов. Внутреннее трение в аустенитном состоянии и в этом случае остается на постоянном уровне.

Причина такого поведения материала заключается в том, что в мартенситном состоянии и в процессе превращения, поглощение энергии колебаний обусловлено движением легкоподвижных границ раздела различного происхождения (межфазных, двойниковых и т.п.). Это приводит к резкому увеличению внутреннего трения в мартенситном, и особенно, в низкотемпературном состояниях. Значительное возрастание декремента колебаний в интервале превращений обусловлено, как принято думать, влиянием внешних и внутренних напряжений на температуры образования и исчезновения различных вариантов мартенсита. Поскольку в поликристаллах из-за наличия границ зёрен уровень внутренних напряжений выше, чем у монокристаллов, пик внутреннего трения у них как правило размыт или даже расщеплен. В ряде случаев при охлаждении существуют два максимума аномально высокого демпфирования. Один из них (низкотемпературный) связан только с внутримартенситными реакциями (движение границ двойников). Второй максимум наблюдается в интервале мартенситного превращения и, естественно, обусловлен процессами массопереноса при фазовом переходе. В целом же, независимо от конкретного механизма демпфирования, расположение и высота нерелаксационных по своей природе пиков опреде-

ляется скоростью и интенсивностью прямого и обратного превращений, а также наличием обратимых носителей деформации в мартенсите

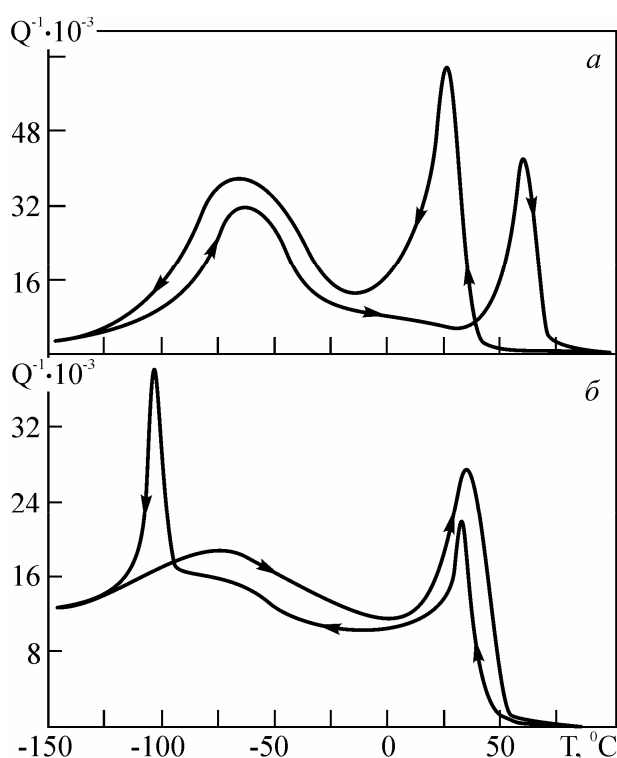


Рис. 5. Температурная зависимость внутреннего трения сплавов на основе никелида титана: *a* – ТН-20; *б* – ТН-10

Для понимания влияния частоты на демпфирующие свойства сплавов на основе никелида титана, как правило, проводятся испытания на основе резонансных методов в интервале частот 100–2000 Гц. Тщательное изучение частотных зависимостей логарифмического декремента затухания сплавов на основе TiNi для высокотемпературной и низкотемпературных фаз показывает, что за исключением резонансных частот, вариация частоты испытания слабо влияет на уровень демпфирования и не важно какая это фаза $B19'$ или $B2$. Такое частотно-независимое поведение указывает, что демпфирование в сплавах на основе TiNi преимущественно возникает из гистерезисного поведения, благодаря процессу “срыва” двойников и мартенситных пластин под нагрузкой.

Влияние деформации на демпфирование сплавов на основе TiNi. Интересным представляется рассмотрение влияния деформации на демпфирующие свойства сплава: ТН-20, прокатанного при комнатной температуре на 8, 15 и 21% после закалки в воду от 850 °С

На рис. 6 приведены кривые зависимостей логарифмического декремента затухания от частоты испытания сплава ТН-20. Наблюдаются совершенно разные частотные зависимости. Образцы, деформированные на 8 и 15%, ведут себя практически одинаково – с увеличением частоты демпфирующая способность сильно уменьшается вначале и немного в конце. При этом демпфирующая способность образцов, деформированных на 0 и 21 %, слабо зависит от частоты во всем частотном диапазоне.

Как было отмечено выше, демпфирование мартенсита связано с движени-

Низкочастотное демпфирование никелида титана и его сплавов. Температурные зависимости внутреннего трения сплавов на основе никелида титан (сплав ТН-20 и ТН-10, рис. 5) иллюстрируют наличие ярких пиков внутреннего трения. Очевидно, что пики ассоциируются с переходами $B2 \leftrightarrow R$ и $B2 \leftrightarrow B19'$.

Пики соответствуют интервалу минимальных низких частот при переходах $B2 \leftrightarrow R$ и переходах $R \leftrightarrow B19'$. Из рисунков видно, что уровень демпфирования мартенситных $B19'$ и R фаз в этих сплавах примерно одного порядка, который значительно выше чем уровень демпфирования $B2$ фазы.

Высокочастотное демпфирование никелида титана и его сплавов.

ем межфазных границ раздела и двойников и что возникновение дислокаций и их движение вызванное холодной прокаткой вносит свой вклад в общую картину демпфирования материала. Т.е. можно отметить, что демпфирующая способность деформированного мартенсита возрастает по двум причинам – межфазное демпфирование и дислокационное демпфирование. Поведение кривых демпфирования для образцов, деформированных на 8 и 15 %, объясняется движением и

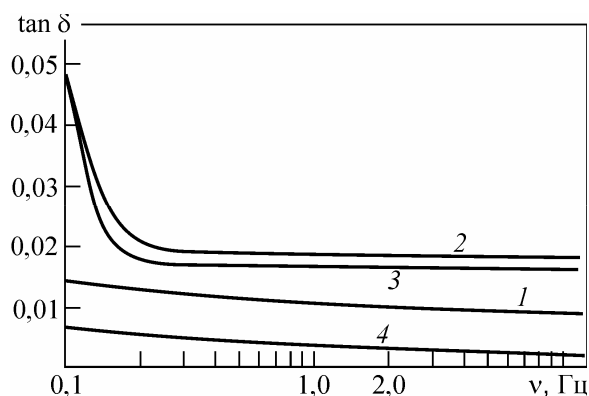


Рис. 6. Частотная зависимость демпфирования сплава Ti-20 при комнатной температуре с различными степенями деформации холодной прокаткой: 1 – 0%; 2 – 8%; 3 – 15%; 4 – 21%

дислокаций, и движением межфазных границ. Наличие полей дислокаций снижает подвижность межфазных границ, и как следствие, снижает межфазное демпфирование при увеличении степени прокатки. Однако дислокационное демпфирование пропорционально плотности дислокаций и также связано с подвижностью дислокаций. Поэтому вначале при увеличении степени прокатки дислокационное демпфирование возрастает, но с увеличением плотности дислокаций уменьшается их подвижность. В соответствии с этим комбинация двух этих

факторов объясняет изменение демпфирующих свойств в зависимости от степени деформации прокаткой.

Влияние термической обработки на демпфирование сплавов на основе TiNi.

На рис. 7 представлены температурные зависимости демпфирования сплава Ti-10 при различных термических обработках. После закалки от 850 °C присутствует только один пик, который ассоциируется с прямым мартенситным превращением $B2 \rightarrow B19'$. Увеличивая время выдержки, появляются 2 пика демпфирования. Пик P_1 связан с переходом в R фазу, а пику P_2 соответствует переход $R \rightarrow B19'$. При дальнейшем увеличении времени выдержки при 450 °C, наблю-

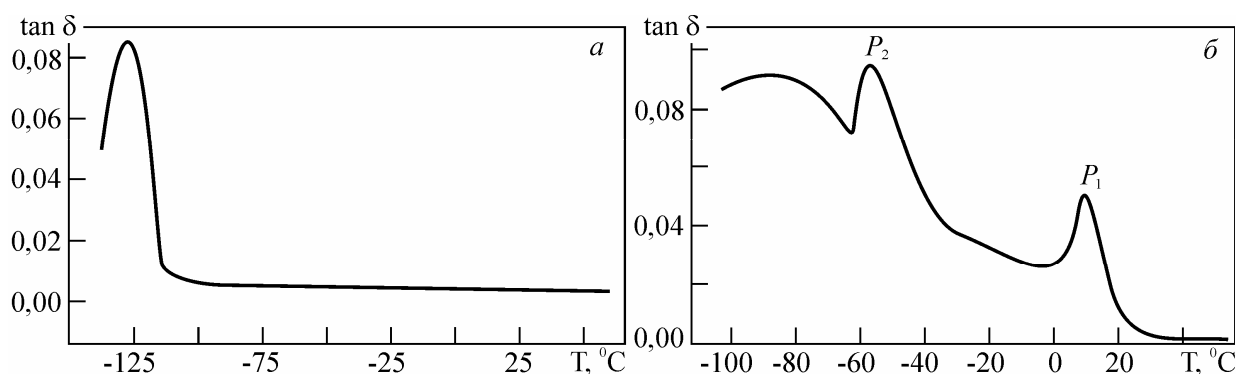


Рис. 7. Температурные зависимости демпфирующих свойств сплава Ti-10 от времени старения при 450 °C: а – после закалки от 850 °C; б – выдержка 1 ч; в – выдержка 2 ч; г – выдержка 5 ч

даются уже три пика демпфирования, причем пику P_2 также соответствует переход $R \rightarrow B19'$. Три пика демпфирования можно отнести к явлению взаимного влияния R фазы и $B19'$ фазы, когда они достаточно широко разнесены по температурному интервалу.

Выбирая пик демпфирования, соответствующий мартенситному превращению для сплава ТН-10 при различных условиях температурной выдержки, можно отметить, что уровень демпфирования после длительной термической обработки значительно выше, чем закаленного от 850°C . Более того, уровень демпфирования вначале возрастает с увеличением времени выдержки и снижается при дальнейшем времени старения. Наблюдаемому явлению может быть две причины. После закалки от 850°C на ранних стадиях времени выдержки при 450°C выделяются частицы вторичных фаз TiNi_3 и Ti_3Ni_4 , которые мелкодисперсны и хорошо связаны с матрицей. Индуцируя поля внутренних напряжений, частицы с увеличением времени выдержки при 450°C укрупняются, а поля внутренних напряжений становятся слабее. Кроме этого межфазная граница между матрицей и вторичными фазами также вносит вклад в демпфирование при фазовом превращении снижая или увеличивая свою подвижность в зависимости от структуры материала. Однако, подробности того как все-таки частицы вторичных фаз влияют на демпфирование до сих пор не известны.

Влияние легирования медью сплавов на основе TiNi на их демпфирующие свойства. При легировании медью сплавов системы TiNi имеет место двухстадийный мартенситный переход. Превращение сопровождается переходом из кубической структуры $B2$ в орторомбическую $B19$ вблизи комнатной температуры. Фаза $B19$, которая превращается в моноклинную $B19'$ при дальнейшем охлаждении, характеризуется высоким демпфирующим свойством при комнатной температуре. Было найдено, что существуют два пика, связанные с обратимыми переходами $B2 \leftrightarrow B19$ и $B19 \leftrightarrow B19'$, которые обозначены как P_1 и P_2 – при охлаждении и P_3 и P_4 – при нагреве. Двухстадийное превращение имеет место при содержании меди свыше 6 ат.% и температура перехода $B19 \rightarrow B19'$ значительно снижается при увеличении содержания меди до 20 ат.%.

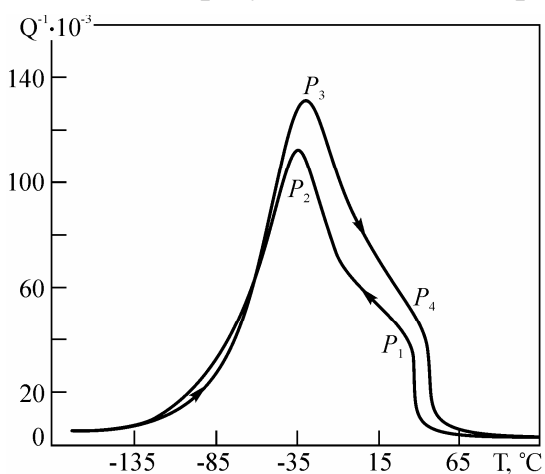


Рис. 8. Температурная зависимость внутреннего трения сплава TiNi+10 ат.%Cu

На рис. 8 приведены температурные зависимости измерения внутреннего трения сплавов с содержанием меди 10 ат.%. Резкое изменение внутреннего трения связано с двумя фазовыми переходами $B2 \leftrightarrow B19 \leftrightarrow B19'$. Величина пика демпфирования для сплава TiNi + 10 ат.% Cu очень высока, достигая значений 0,14. Значение внутреннего трения фазы $B2$ мало и почти не зависит от изменения температуры. Подвижность границ фазы $B19$ достаточно высока в температурном интервале проявления пика

демпфирования и еще дает вклад подвижность границ фазы $B19'$.

Таким образом сплавы TiNiCu обладают более высоким внутренним трением, а следовательно и демпфированием чем двойные сплавы на основе TiNi. Это связано с тем, что существование двух фазовых переходов с подвижными фазовыми границами дополняется движением двойниковых границ, что подтверждает в своих работах Отсука. Следует отметить, что ширина интервала повышенных демпфирующих свойств тройных сплавов TiNiCu может найти широкое применение в различных областях техники, медицины и прикладных задачах.

Демпфирующие свойства на основе никелида титана (ТН-10) в условиях самопроизвольных затухающих колебаний. Исследование демпфирующих свойств проводилось методом акустической эмиссии на базе разработанного экспериментально комплекса для изучения изменения акустических свойств материала в зависимости от температуры испытания. Данный метод не вносит дополнительных возмущений в колебательную систему, позволяя надежно фиксировать процесс колебаний в образцах при различной температуре. Колебания, возникающие в образце после возбуждения, регистрировались высокочувствительным датчиком звуковых колебаний, частотный диапазон которого совпадает с частотами колебаний образца. Далее аналоговый сигнал, после усиления поступал на вход АЦП персонального компьютера.

Знакопеременная деформация в условиях затухающих колебаний – одно из наиболее часто встречающихся в практике условий воздействия на элементы конструкций. При этом в зависимости от состояния материала, изготовленного из сплавов на основе никелида титана, деформация может осуществляться либо в однофазном мартенситном (структура $B19'$), либо в двухфазном ($R+B19'$) или ($B19'+B2$) состоянии, либо в однофазном $B2$ состоянии. Однако, следует заметить, что знакопеременная деформация $B2$ состояния вблизи температуры M_s отличается от состояния $B2$ фазы вблизи M_d . Вообще, строго говоря, исходное состояние сплава на основе TiNi в широком интервале температур представляется вполне индивидуальным.

Рассматривая механизм знакопеременной деформации сплава ТН-10 при температуре 309 К можно установить, что деформация при температуре выше M_s связана с переходом $B2 \rightarrow B19'$. При снятии нагрузки часть мартенсита $B19'$ сохраняется, обуславливая остаточную деформацию. Реакция мартенсита на деформацию обратного знака циклирования приводит к переходу $B19' \rightarrow B2$, т.е. к полному возврату материала в исходное состояние под действием напряжения. Механизм накопления и возврата деформации при знакопеременном воздействии в таком состоянии не вызывает существенных изменений в структуре сплава. Но такое рассмотрение знакопеременной деформации приводилось при достаточно низких скоростях деформации. В тех случаях, когда система участвует в быстрых колебательных процессах, когда амплитуда деформации невелика, а скорость знакопеременного воздействия имеет большую величину, механизмы деформации проявляют себя особым образом.

Любая атомная система, в том числе и сплав на основе TiNi, находящаяся,

например, в предмартенситном состоянии, будучи выведенной из состояния равновесия и предоставленная самой себе, должна возвратиться в состояние равновесия либо в иное состояние, если заданным условиям соответствуют несколько устойчивых состояний. Переход системы TiNi из состояния $B2$ в состояние $B19'$ и наоборот составляет полный колебательный цикл. Рассеяние энергии колебаний при этом будет определяться всей совокупностью релаксационных процессов разыгрывающихся при периодическом деформировании кристаллов $B2$ фазы и мартенсита $B19'$ и потому определять его в общем виде не представляется возможным.

Следует, однако, учесть, что одним из определяющих факторов мартенситной реакции являются тепловыделения. По некоторым данным количество выделяющегося тепла при переходе $B2 \rightarrow B19'$ составляет более 8.3 кДж/моль. При этом такое же количество тепла поглощается системой при обратном переходе $B19' \rightarrow B2$. В условиях системы, когда теплопроводность TiNi чрезвычайно мала и составляет 1 Вт/(м·град), тепловые процессы играют определяющую роль при колебаниях. В особенности, если колебания происходят в адиабатических условиях (когда выделение тепла при появлении мартенсита и поглощении тепла с появлением $B2$ фазы не отводится во внешнюю среду).

Выделение скрытой теплоты перехода за счет появления мартенситной фазы (пластин мартенсита) приводит к локальному разогреву и как следствие к возникновению теплового фронта, который является движущей силой обратного перехода. Можно ожидать, что при иницировании низкочастотных, колебаний образца сплава на основе TiNi в интервале температур возможного появления мартенсита под нагрузкой, т.е. в интервале $M_f \leq T \leq M_d$ колебания системы на основе TiNi будут характеризоваться низким уровнем демпфирования.

На рис. 9 представлена амплитудно-временная зависимость колебаний камертона сплава ТН-10. В начальный период колебания носят квазигармонический характер, причем амплитуда колебаний изменяется приблизительно по логарифмическому закону. Начиная с некоторого момента времени, амплитуда колебаний остается практически постоянной, а период колебаний уменьшается. На всем временном протяжении колебательного процесса можно заметить характерные бие-ния. Колебательная система ведет себя так, как будто присутствует вынуждающая сила, поддерживающая колебания в тече-

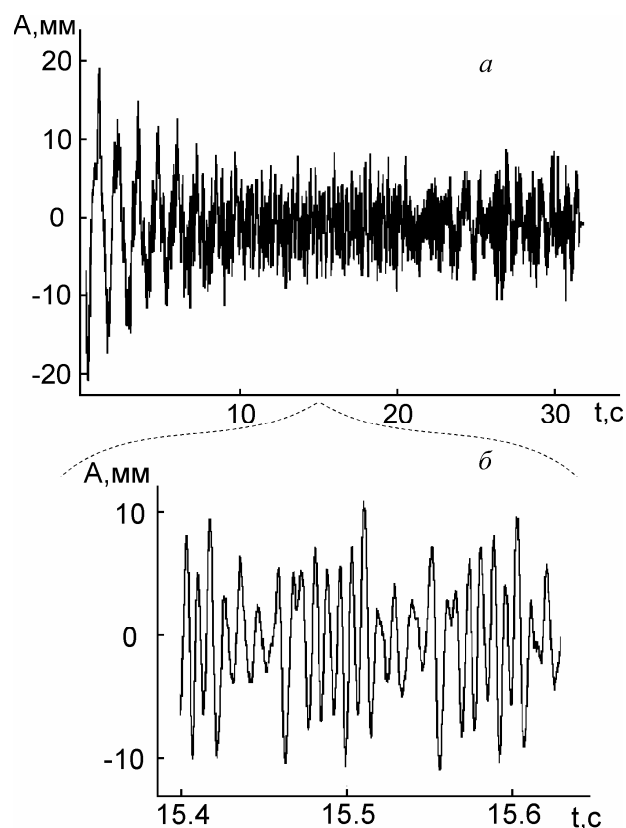


Рис. 9. Амплитудно-временная зависимость свободных колебаний образца из сплава ТН-10

нии длительного промежутка времени. Стабильность амплитуды колебаний и наличие биений указывают на то, что частота вынуждающей силы находится вблизи одной из более низких гармоник, сдвинутой на небольшой угол по фазе.

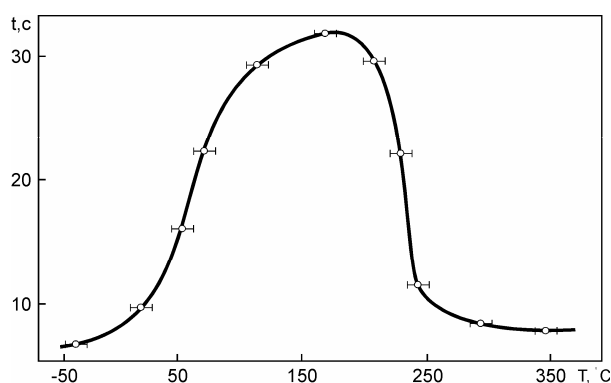


Рис. 10. Температурная зависимость длительности колебаний образца из сплава ТН-10

Исследуя развертку свободных колебаний образца сплава ТН-10 (рис. 9) были получены результаты подтверждающие, что одним из определяющих факторов мартенситной реакции являются тепловыделения. В интервале температур $M_f \div M_d$ наблюдается необычное увеличение времени колебания системы, а в мартенситном состоянии колебания наоборот практически полностью подавляются. На рис. 10 для сплава ТН-10 приведена температурная зависимость изменения длительности колебаний.

Отличительной особенностью данной зависимости является существование длительной по времени области низкочастотных колебаний с малой амплитудой.

Таким образом, можно констатировать, что колебательная система, изготовленная из ТН-10, имеет аномально высокую по величине длительность колебаний в температурном интервале $M_f \div M_d$, т.е. области инициирования под напряжением двухфазного состояния.

Анализ диаграмм свободных колебаний на амплитудно-частотной зависимости дает дополнительную информацию. При высоких температурах в интервале низких частот $0 \div 25$ Гц существует большое количество пиков определенных частот (рис. 11, а).

При уменьшении температуры на диаграмме четко определяются два низкочастотных пика на частотах ≈ 11 и 19 Гц (рис. 11, б). При дальнейшем снижении температуры пики смещаются друг относительно друга, сближаясь полностью при температуре близкой к M_f (рис. 11, в, г). Ниже этой температуры практически не наблюдается никаких амплитудно-частотных пиков.

Большой интерес представляет анализ уровня высокочастотных колебаний. При температуре 77 К наблюдается несколько пиков. Начиная с температуры A_s , появляются два четких пика с довольно высокой величиной амплитуды. Данные пики в отличие от пиков низкочастотных колебаний при увеличении температуры сближаются, а начиная с 323 К (вблизи A_s) появляется множество пиков высокочастотных колебаний. Причем с увеличением температуры количество пиков возрастает. Такое поведение позволяет предположить, что в колебательном процессе участвует различное количество мартенситной и высокотемпературной фазы (имеющие, как известно, пластинчатую морфологию), которые делятся на классы или группы по размеру, по величине объема, по структурным и морфологическим особенностям, внося свой особенный вклад в колебательный процесс.

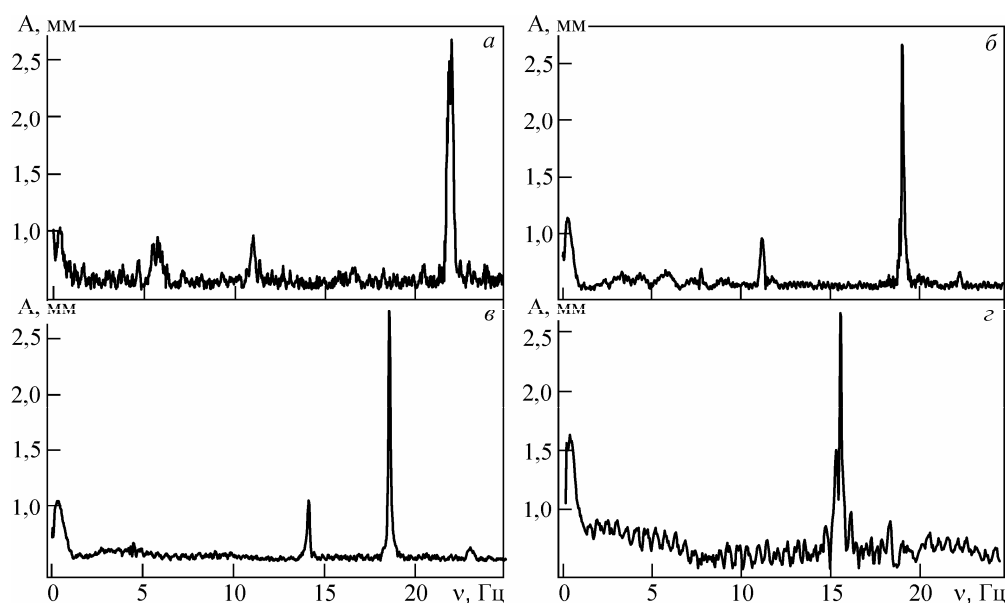


Рис. 11. Амплитудно-частотная зависимость свободных колебаний образца из сплава ТН-10: *a* – 423 К; *б* – 323 К; *в* – 273 К; *г* – 223 К

Общим является механизм низкого уровня затухания колебаний в сплавах на основе никелида титана - высокая подвижность межфазных границ раздела (мартенситной и высокотемпературной фазы) и высокое значение энтальпии превращения, обуславливающее наличие теплового фронта при низкой удельной теплопроводности сплава.

Эффект “незатухающей” области звуковых низкочастотных колебаний с малой амплитудой обнаружен впервые и открывает в медицине необычайно новые возможности создания имплантатов и устройств.

Демпфирующие свойства пористых сплавов на основе никелида титана. Сравнивая демпфирующие свойства камертона, изготовленного из пористого никелида титана, с камертоном из монолитного никелида титана можно отметить полную аналогию этих свойств в рассматриваемом температурном интервале (рис. 12). Также как и у монолитного никелида титана были получены результаты, подтверждающие, что одним из определяющих факторов мартенситной реакции являются тепловыделения.

В интервале температур $M_f \div M_d$ наблюдается увеличение времени колебаний системы, а в мартенситном состоянии колебания наоборот полностью подавляются. Для пористого материала наблюдается аналогично монолитному материалу из TiNi качественная температурная зависимость изменения длительности колебаний. Особенностью данной зависимости является существование протяженной по времени области низкочастотных колебаний с малой амплитудой. В отличие от монолитного сплава в пористом материале эти колебания меньше по амплитуде и быстрее затухают.

Появление “области-площадки” на временной развертке связано со знакопеременным воздействием на инициирование внешним напряжением мартенситных реакций в двухфазном состоянии.

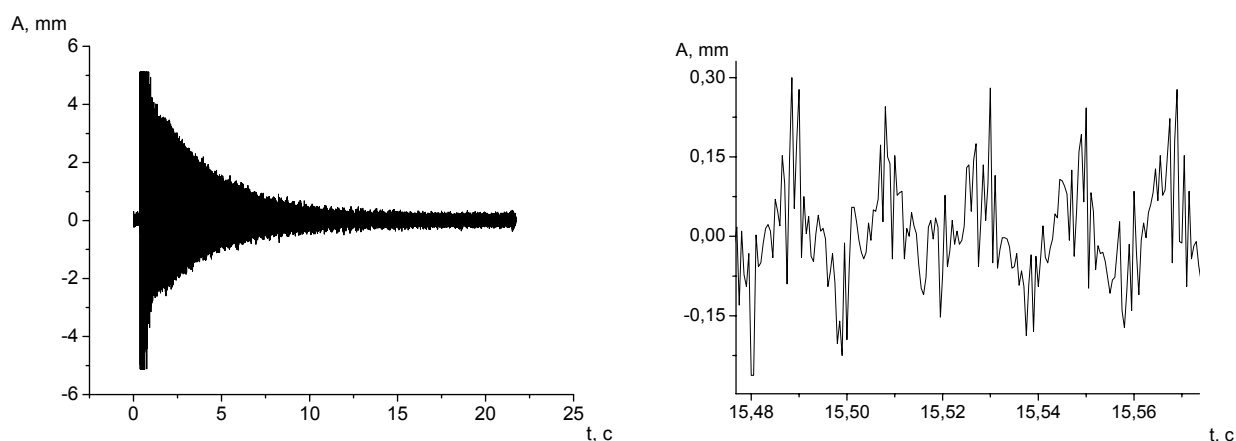


Рис. 12. Амплитудно-временная зависимость свободных колебаний из пористого сплава на основе TiNi

Анализ Фурье амплитудно-частотной зависимости дает дополнительную информацию. Также как и для камертона из монолитного сплава на основе никелида титана камертон из пористого никелида титана дает на диаграмме четко выделенные пики в диапазоне до 100 Гц. Однако число пиков значительно больше. Это объясняется химической неоднородностью структуры пористого никелида титана по сравнению с монолитным сплавом. Температуры превращения никелида титана очень чувствительны к химическому составу. Изменение содержания компонентов в области гомогенности на 0,1 ат. % приводит к сдвигу температуры начала фазового превращения на несколько десятков градусов. Образовавшиеся в сплаве выделения фаз (например Ti_2Ni , $Ti_4Ni_2O(N, H, C)$) создают напряжения в кристаллах мартенсита и в матричной $B2$ фазе, в том числе в перемычках, разделяющих поры.

Выделение частиц вторичных фаз приводит и к смещению характеристических температур мартенситных превращений и температур проявления эффектов памяти формы. Большую роль играет также размерный фактор, поскольку мартенситное превращение в тонких перемычках и массивных областях протекает по-разному. Действие этих факторов приводит к тому, что фазовые превращения в пористых материалах на основе никелида титана начинаются гетерогенно от места к месту при разных температурах. Поэтому петля гистерезиса и следовательно уровень демпфирования вытягивается вдоль оси температур.

Таким образом, в пористых сплавах на основе никелида титана температурные интервалы превращений и демпфирующие свойства существенно расширяются. При расширении интервала температур мартенситных превращений изменяется и характер тепловыделения в процессе превращения. Понятно, что колебательная система, изготовленная из пористого материала, обладает необычными демпфирующими свойствами в широком температурном интервале ($M_f \div M_d$), то есть области инициирования под напряжением двухфазного состояния. Общим для пористых и монолитных сплавов на основе TiNi является качественная развертка колебаний и механизм затухания – высокая подвиж-

ность межфазных границ раздела и высокое значение энтальпии превращения, обуславливающее наличие теплового фронта при низкой удельной теплопроводности сплава. Найденный эффект «слабозатухающей» области низкочастотных колебаний с малой амплитудой может в будущем найти широкое применение для создания имплантатов нового поколения.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Впервые установлено, что знакопеременная деформация при постоянной температуре в сплавах на основе никелида титана в интервале температур мартенситных превращений приводит к обратимому формоизменению за счет обратимого изменения перехода $B2 \leftrightarrow B19'$ под нагрузкой.

2. Пластическая деформация, вызванная знакопеременным деформированием в сплавах на основе никелида титана не только снижает характеристики проявления эффекта памяти формы и сверхэластичности, но и снижает уровень демпфирующих свойств никелида титана

3. Знакопеременное деформирование никелида титана в интервале температур фазовых переходов сопровождается экзотермическими (при прямом переходе) и эндотермическими (при обратном) эффектами, и в соответствии с направлением деформирования рост мартенситных кристаллов сопровождается тепловыделением, а сокращение их размеров – поглощением тепла и охлаждением материала сплава.

4. Сплавы на основе никелида титана в широкой области температур мартенситных превращений, включая интервал $M_s - M_d$, характеризуются высокой демпфирующей способностью. Причем с увеличением амплитуды деформации демпфирующие свойства сплавов во всем интервале температур фазовых превращений ($M_s - M_d$) возрастают.

5. Механизм демпфирования в сплавах на основе никелида титана, определяемый диссипативными потерями и связан с энтальпией превращения ΔH при мартенситном переходе под нагрузкой и температурой T при которой прикладывается нагрузка. Гистерезис, определяющий степень демпфирования материала в условиях фазового перехода под нагрузкой, значительно больше по величине в адиабатических условиях, чем в изотермических условиях

6. Впервые в сплавах на основе никелида титана установлен эффект “незатухающей” области низкочастотных колебаний с малой амплитудой, который определяется как в монолитных, так и в пористых сплавах и связан с высокой подвижностью межфазных границ раздела, высоким значением энтальпии превращения и низкой удельной теплопроводностью сплава.

7. Установлены характеристики внутреннего трения для сплавов на основе никелида титана, которые при изменении состава сплава, его термомеханической обработки позволяют направленно варьировать уровень демпфирования.

8. Создан новый экспериментальный комплекс и разработан метод исследования демпфирующих свойств сплавов на основе никелида титана, не вносящий

дополнительных возмущений в колебательную систему, позволяя надежно регистрировать колебательный процесс при различных температурах

ОСНОВНЫЕ РАБОТЫ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Гюнтер В.Э., Чернышев В.И., Чекалкин Т.Л. Акустические свойства сплавов на основе TiNiMoFe // Письма в ЖТФ. 2000. № 26. С. 19–24.
2. Гюнтер В.Э., Чернышев В.И., Чекалкин Т.Л. Акустические свойства сплавов на основе никелида титана // ПМТФ. 2000. Т. 41, № 4. С. 185–189.
3. Delay Law and New Class of Materials and Implants in Medicine / Gunther V.E., Sysoliatin P.G., Dambaev G.Ts., ...Chekalkin T.L. et al – Northampton, MA: STT, 2001. pp.450
4. Никелид титана. Медицинский материал нового поколения / Гюнтер В.Э., Ходоренко В.Н., Ясенчук Ю.Ф., Чекалкин Т.Л. и др. – Томск: Изд-во МИЦ, 2006. – 296 с.
5. Клопотов А.А., Чекалкин Т.Л., Гюнтер В.Э. Влияние предварительной деформации на поведение тонкой кристаллической структуры в предмартенситной области в сплаве на основе никелида титана // ЖТФ. 2001. Т.71. № 6. С. 130–132
6. Чекалкин Т.Л., Токарев Р.И., Ходоренко В.Н. Акустические свойства пористых сплавов на основе никелида титана, пропитанных жидкостями // ИПФ. 2003. № 1-2. С. 14–19
7. Клопотов А.А., Гюнтер В.Э., Чекалкин Т.Л. Особенности структурных изменений в области фазовых переходов в сплавах на основе никелида титана. / Фундаментальные проблемы современного материаловедения. Изд-во Алтайского гос. тех. университета. – 2004. №2. С.75–79.
8. Ясенчук Ю.Ф., Ходоренко В.Н., Гюнтер В.Э., Чекалкин Т.Л. Сегрегация титана при термообработке пористого никелида титана. // ИПФ. 2005. № 1–2. С. 14–18.
9. Клопотов А.А., Дементьева М.Г., Чекалкин Т.Л. Дилатационные изменения в области фазовых переходов в сплавах на основе никелида титана/ Имплантаты с памятью формы // ИПФ. 2005. № 1-2. С. 8–13
10. Чекалкин Т.Л., Гюнтер В.Э. Влияние механотермической обработки на демпфирующие свойства никелида титана/ Материалы научно-практической конференции «Биосовместимые материалы и новые технологии в стоматологии».- Томск: Изд-во МИЦ.- 2006.-С.267–270
11. Ходоренко В.Н., Сысолятин С.П., Чекалкин Т.Л. и др. Остеоинтеграция пористых проинициаемых имплантатов из никелида титана, насыщенных биотканями // ИПФ. 1998. № 1–2. С. 1–16.
12. Котельников А.С., Кечеруков А.И., Чернов А.И., Чекалкин Т.Л. Лечение варикозной болезни с использованием имплантата для разобщения сафенофеморального соустья // ИПФ. 2004. № 1–2. С. 16–19.
13. Радкевич А.А., Ходоренко В.Н., Гюнтер В.Э., Чекалкин Т.Л. Мелкогранулированный пористый никелид титана в костно-реконструктивной хирур-

гии. / Материалы научно-практической конференции «Повреждения и заболевания опорно-двигательного аппарата». – Томск: Изд-во МИЦ. 2005. С. 97–102.

14. Имплантаты с памятью формы в травматологии и ортопедии / Ланшаков В.А., Гюнтер В.Э., Плоткин Г.Л., Чекалкин Т.Л. и др. – Томск: Изд-во НТЛ, 2004. – 228 с.

15. Проблемы инфравезикальных обструкций в урологии и пути их преодоления / Шкуратов С.И., Гюнтер В.Э., Шкуратов С.С., Чекалкин Т.Л. и др. – Томск: ИПФ, 2004. – 126 с.

16. Способ формирования компрессионно-терминального толстокишечного анастомоза / Кечеруков А.И., Алиев Ф.Ш., Гюнтер В.Э., Чекалкин Т.Л. и др. – Томск: ИПФ, 2005. – 68 с.

17. Патент № 2199968, Россия. Обтуратор грыжевых ворот / Зотов В.А., Гюнтер В.Э., Штофин С.Г., Чекалкин Т.Л. и др. Оpubл. 25.04.2000. Бюл. №5.

18. Патент № 2220682, Россия. Имплантат для пластики костных дефектов / Ланшаков В.А., Гюнтер В.Э., Масликов В.М., Чекалкин Т.Л. и др. Оpubл. 21.04.2004. Бюл. №7.

19. Патент № 2220683, Россия. Имплантат для спондилодеза / Фомичев Н.Г., Гюнтер В.Э., Симонович А.Е., Байкалов А.А., Чекалкин Т.Л. Оpubл. 21.04.2004. Бюл. №7.

20. Патент № 2226991, Россия. Способ создания трахеостомы / Мухамедов М.Р., Гюнтер В.Э., Чойнзонов Е.Л., Чекалкин Т.Л. и др. Оpubл. 12.07.2004. Бюл. №20.

21. Патент № 2234868, Россия. Хирургический шовный материал / Гюнтер В.Э., Дамбаев Г.Ц., Сысолятин П.Г., Чекалкин Т.Л. и др. Оpubл. 27.08.2004. Бюл. №24.

22. Патент № 2244526, Россия. Имплантат для вентрального спондилодеза / Фомичев Н.Г., Гюнтер В.Э., Симонович А.Е., Чекалкин Т.Л. и др. Оpubл. 20.01.2005. Бюл. №2.

Подписано в печать 05.04.2007. Формат 60×84/16.
Гарнитура Тайм. Бумага офсетная. Печать трафаретная.
Усл. печ. л. 1,6. Тираж 100. Заказ № 29.



Отпечатано в типографии ООО «Аграф-Пресс»
634055. г. Томск, пр. Академический 2/2, стр. 2.
тел. 202270, 252484