

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ИНСТИТУТ ФИЗИКИ

КАФЕДРА ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ ФИЗИКИ И МОДЕЛИРОВАНИЯ
ФИЗИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Направление: 28.03.01 «Нанотехнологии и микросистемная техника»

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
МИКРОСКОПИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
АМОРФНОГО ПОРИСТОГО НИТИНОЛА ПРИ СДВИГОВОЙ
ДЕФОРМАЦИИ

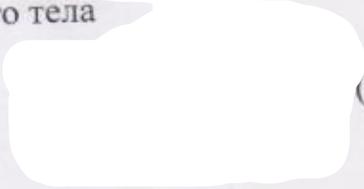
Студент 4 курса группы 06-645
«16» июня 2020 г.

 (Никифоров Г.А.)

Научный руководитель
к.ф.-м.н., доцент
« » 2020 г.

 (Галимзянов Б.Н.)

Заведующий кафедрой физики твердого тела
д.ф.-м.н., доцент
« » 2020 г.

 (Мокшин А.В.)

Казань-2020

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ИНСТИТУТ ФИЗИКИ

КАФЕДРА ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ ФИЗИКИ И МОДЕЛИРОВАНИЯ
ФИЗИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Направление: 28.03.01 «Нанотехнологии и микросистемная техника»

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
МИКРОСКОПИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
АМОРФНОГО ПОРИСТОГО НИТИНОЛА ПРИ СДВИГОВОЙ
ДЕФОРМАЦИИ

Студент 4 курса группы 06-645
«16» июня 2020 г.

(Никифоров Г.А.)

Научный руководитель
к.ф.-м.н., доцент
« » 2020 г.

(Галимзянов Б.Н.)

Заведующий кафедрой физики твердого тела
д.ф.-м.н., доцент
« » 2020 г.

(Мокшин А.В.)

Казань-2020

Содержание

Введение.....	3
Глава 1. Аморфные пористые материалы и методы их получения	5
1.1 Металлические стекла	5
1.2 Аморфные металлические пены	9
1.3 Связь между механическими свойствами и параметрами пор	11
Глава 2. Обработка и анализ данных моделирования атомистической динамики нитинола.....	13
2.1 Детали моделирования синтеза аморфного пористого нитинола.....	13
2.2 Анализ структуры пористого нитинола.....	15
2.3 Детали моделирования деформации аморфного пористого нитинола.....	19
2.4 Расчет механических характеристик аморфного пористого нитинола	20
Заключение	29
Список использованных источников	30

Введение

Никелид титана (нитинол) – сплав никеля и титана в следующих количественных пропорциях: на один атом никеля приходится один атом титана. Этот материал активно применяется в медицине в качестве имплантатов из-за своей химической инертности и биологической совместимости [1, 2]. Пористость имплантата также способствует усилению механических свойств системы «организм-имплантат» за счет того, что соединительные ткани проникают в поры имплантата [3]. Для авиационной и космической промышленности важна легкость конструкционных материалов, поэтому получение пористых материалов особенно актуально для этих отраслей. При этом не должно быть существенных ухудшений механических свойств пористых материалов. Также нитинол очень перспективен в области авиационной и космической промышленности благодаря наличию у сплава эффекта памяти формы [4], на котором основан принцип работы актуаторов в стыковых элементах конструкций [5]. При производстве пористых материалов, в том числе пористого нитинола, широко применяется метод спекания гранулированной или порошкообразной смеси, например, посредством лазерного плавления [6] или методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [7]. Структура и физико-механические свойства пористого образца при фиксированном составе будут зависеть от условий его синтеза. Эти условия описываются главным образом следующими термодинамическими характеристиками системы: объемом, температурой, давлением и их производными по времени.

Например, образцы могут быть нагреты до чрезмерно высоких температур (температура расплава близка температуре кипения) и подвергнуты быстрому охлаждению, что, в свою очередь, может привести к внутреннему напряжению и образованию в системе микропор (линейные размеры пор менее 2 нм) и мезопор (линейные размеры пор от 2 нм до 50 нм). Так, при

определенных термодинамических условиях в металлических сплавах на основе алюминия образуется пористая структура [8].

Отдельный интерес представляет собой аморфный нитинол из-за того, что его изготовление крайне затруднительно. Как следствие, затруднительно проведение реальных опытов по изучению свойств этого материала. Поэтому они на сегодняшний день мало изучены. Метод моделирования молекулярной динамики (МД) позволяет получить модель аморфного пористого образца и изучить ее свойства в первом приближении. Тем самым МД-моделирование решает проблему, связанную с изготовлением реальной аморфной пористой структуры с целью изучения ее свойств.

Целью работы является расчет механических характеристик аморфного пористого нитинола на основе данных молекулярно-динамического моделирования.

Для достижения цели были поставлены и выполнены следующие задачи:

- Построение компьютерной модели аморфного нитинола с мезопористой структурой.
- Структурный анализ аморфного пористого нитинола.
- Исследование аморфных пористых образцов при деформациях сжатием, растяжением и сдвигом.
- Оценка значений основных механических характеристик аморфного пористого нитинола.

Результаты по моделированию синтеза аморфного пористого нитинола способом быстрого охлаждения расплава и исследованию зависимости пористости от начальной температуры охлаждаемого расплава и скорости охлаждения представлены на международной конференции «Ломоносов-2019» и опубликованы в журнале «Ученые записки физического факультета Московского университета».

1 Аморфные пористые материалы и методы их получения

1.1 Металлические стекла

Металлы с аморфной структурой или же металлические стекла – материалы, которые были получены относительно недавно и начали активно изучаться во второй половине XX века. Особенность структуры этих металлов заключается в отсутствии дальнего порядка, то есть кристаллической структуры, при сохранении ближнего порядка (рисунок 1) [9]. С помощью МД-моделирования структуры металлического стекла можно получить график функции радиального распределения для аморфной системы, который практически совпадает с аналогичным графиком для жидкости (рисунок 2) [10]. Физические свойства аморфной системы также отличаются от поликристаллических модификаций. На примере нержавеющей стали, было замечено, что металлические стекла обладают лучшей коррозионной стойкостью в сравнении со сплавом с кристаллической структурой с тем же химическим составом. Благодаря этому металлические стекла применяются в нефтяной, угольной промышленности, кораблестроении и других областях [11]. В то же время металлические стекла обладают большим, чем у кристаллических металлов, омическим сопротивлением и меньшим температурным коэффициентом сопротивления. За счет своих электрофизических свойств аморфные сплавы находят свое применение в изготовлении температурных датчиков [12].

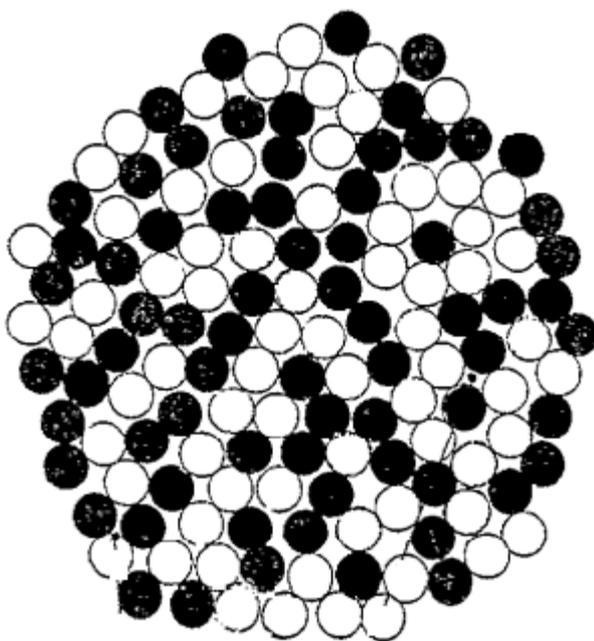


Рисунок 1.1 – Схематичное изображение аморфной структуры металла [13]

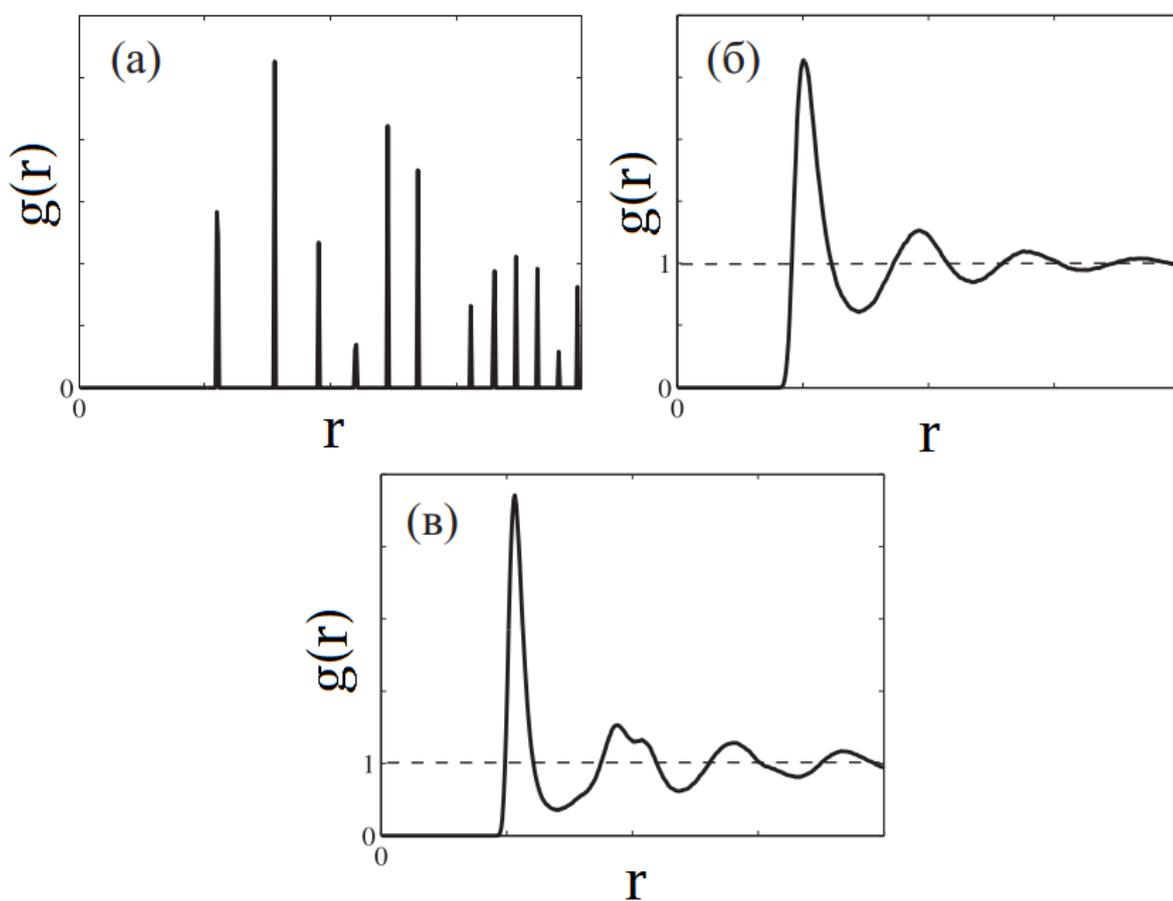


Рисунок 1.2 – Схематичные графики функции радиального распределения для кристаллической структуры (а), жидкости (б) и аморфной структуры (в) [10]

Рассмотрим отдельно механические свойства аморфных сплавов. Аморфная структура изначально прочнее своего поликристаллического аналога, и имеет более высокие значения механических характеристик, как например: предел упругости, предел текучести, предел прочности [14]. Это объясняется тем, что в аморфных металлах нет дефектов кристаллической решетки. Однако металлические стекла обладают значительно меньшей пластичностью (предел пластической деформации около 0,5%) [15]. Несмотря на то, что аморфная структура обладает механической анизотропией, при температуре вдвое меньшей температуры стеклования разрушение при растяжении и сжатии происходит вдоль плоскости, которая составляет 45° с осью приложения давления (рисунок 2) [16].

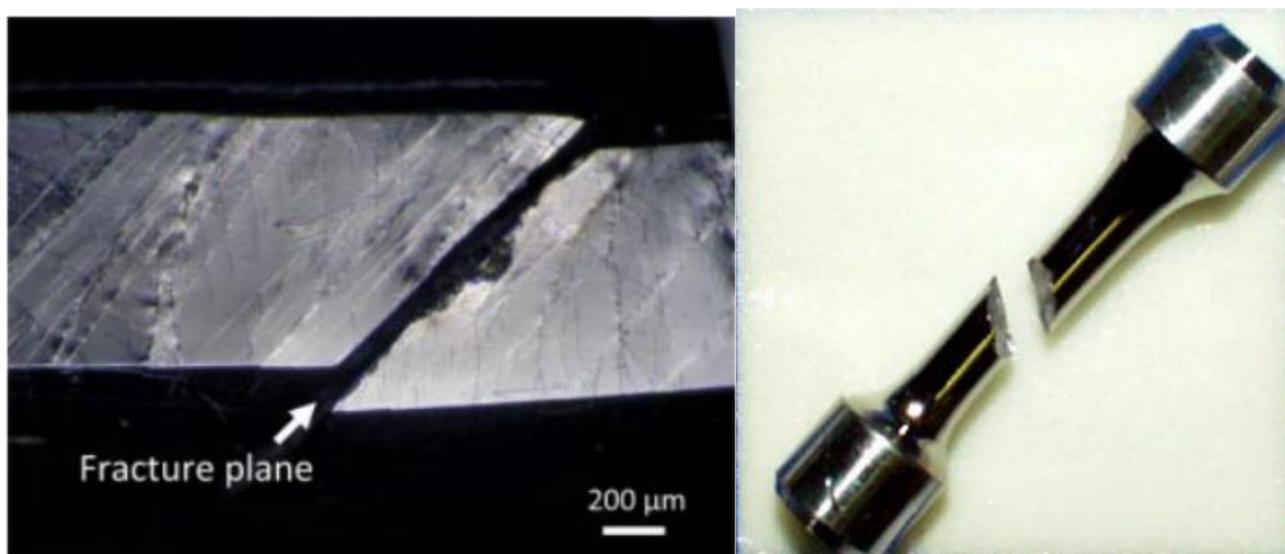


Рисунок 1.3 – Демонстрация особенностей разрушения аморфного материала при сжатии (слева) [15] и растяжении (справа) [16]

Для получения аморфной структуры расплав необходимо охладить с достаточно высокой скоростью, равной критической скорости охлаждения R_c , чтобы система находилась в неравновесном состоянии. Это необходимо для того, чтобы из расплава не успела образоваться кристаллическая структура. При этом систему необходимо охладить со скоростью не меньше критической

ниже температуры стеклования T_g . Это нужно уже для того, чтобы система приняла равновесное состояние, имея аморфную структуру. Для экспериментального определения R_c проводят построение Т-Т-Т (time-temperature-transformation) графика (рисунок 3). Для получения металлического стекла график зависимости температуры расплава от времени не должен попасть в область, которая соответствует кристаллической структуре. В противном случае, начнется процесс кристаллизации. Критическая скорость охлаждения R_c находится как производная в точке пересечения графика зависимости температуры от времени и границы жидкость-кристалл.

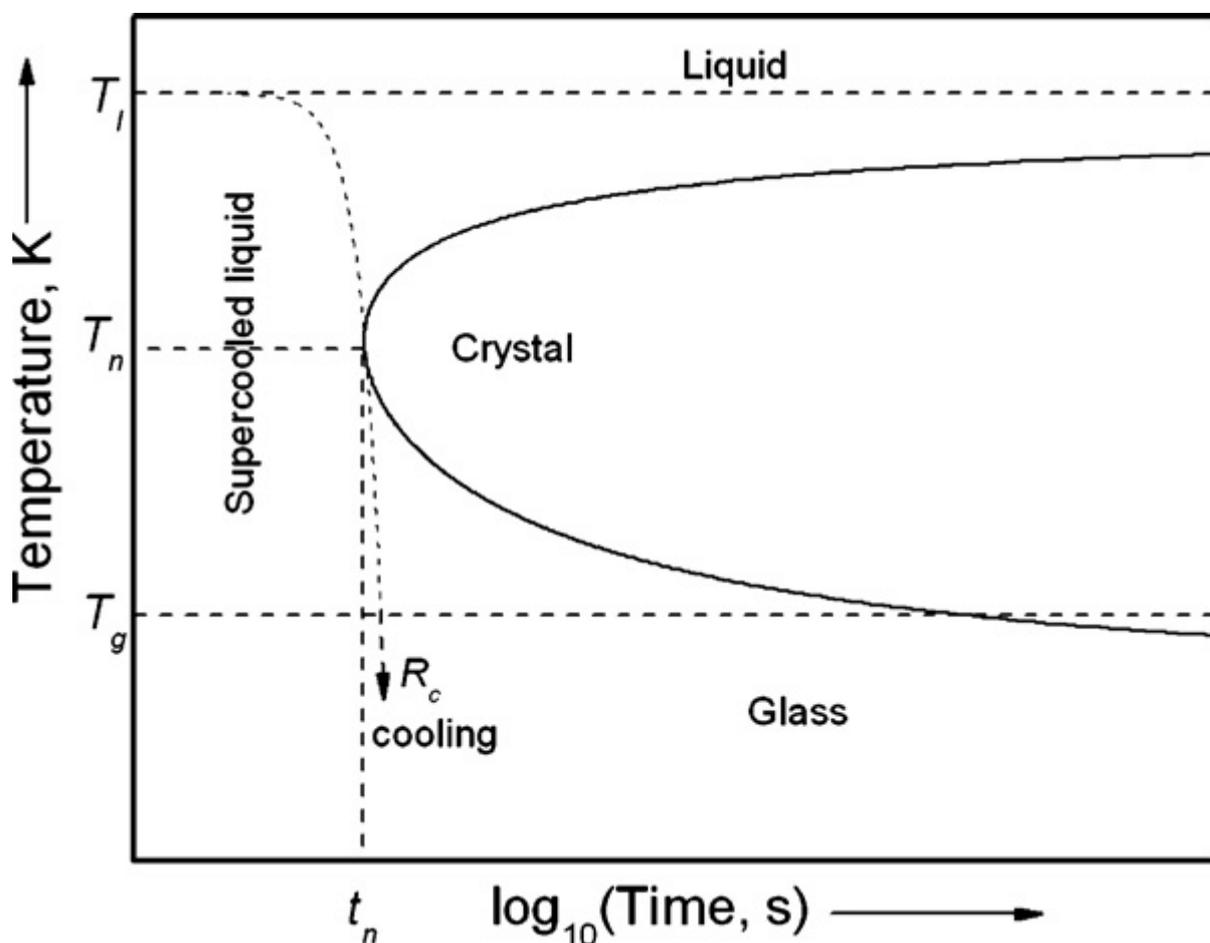


Рисунок 3 – Т-Т-Т график [17]

В зависимости от состава материала, его чистоты и морфологии минимальная скорость охлаждения может принимать разные значения. Скорости охлаждения порядка $10^5 - 10^6$ К/с используются для получения

металлического стекла толщиной порядка 100 мкм и 10^9 К/с для изготовления стекла толщиной 1 мм [15]. Отсюда очевидна трудность синтезирования объемных металлических стекол. Такие скорости охлаждения достигаются за счет значительного уменьшения толщины изделия и увеличения площади поверхности контакта с охлаждающей поверхностью. Этот принцип реализован в таких методах получения металлических стекол, как прокатка расплава между двумя валами, метод «поршня и наковальни» и т.д. [18]. Однако с помощью очистки охлаждаемого расплава от примесей удалось снизить критическую скорость охлаждения на несколько порядков, что дало возможность изготавливать металлические стекла толщиной в несколько сантиметров [19].

1.2 Аморфные металлические пены

Аморфными металлическими пенами являются объемные металлические стекла с пористой структурой. Пористые структуры делятся на два основных класса: системы с закрытыми и открытыми порами. Структуры, в том числе на основе объемных металлических стекол, с открытыми порами используются в качестве функциональных материалов, а структуры с закрытыми порами – в качестве структурных материалов из-за своей относительной легкости при высоких показателях прочности [20]. Для оценки степени пористости вводится коэффициент пористости ϕ как отношение объема пор к объему всего образца:

$$\phi = \frac{V_{por}}{V} * 100\% , \quad (1)$$

где, V_{por} – суммарный объем пор, V – объем системы.

Существуют разные способы получения аморфных металлических пен. Известен метод получения аморфной пористой пены путем экспансии предварительно заготовленной пористой фазы. Для получения пористой заготовки используют метод механического захвата воздуха или добавления в расплав газовыделяющих реагентов [21]. Суть метода состоит в том, что в

расплаве при высокой температуре и под высоким давлением создается пористая фаза ($\phi \cong 15\%$), затем расплав охлаждают для придания заготовке аморфной структуры. После чего аморфную пористую заготовку нагревают до температуры, близкой к температуре стеклования, для уменьшения вязкости и изотермически уменьшают давление. Уменьшением давления достигается рост пористой фазы в несколько раз ($\phi \cong 85\%$) (рисунок 1.4).

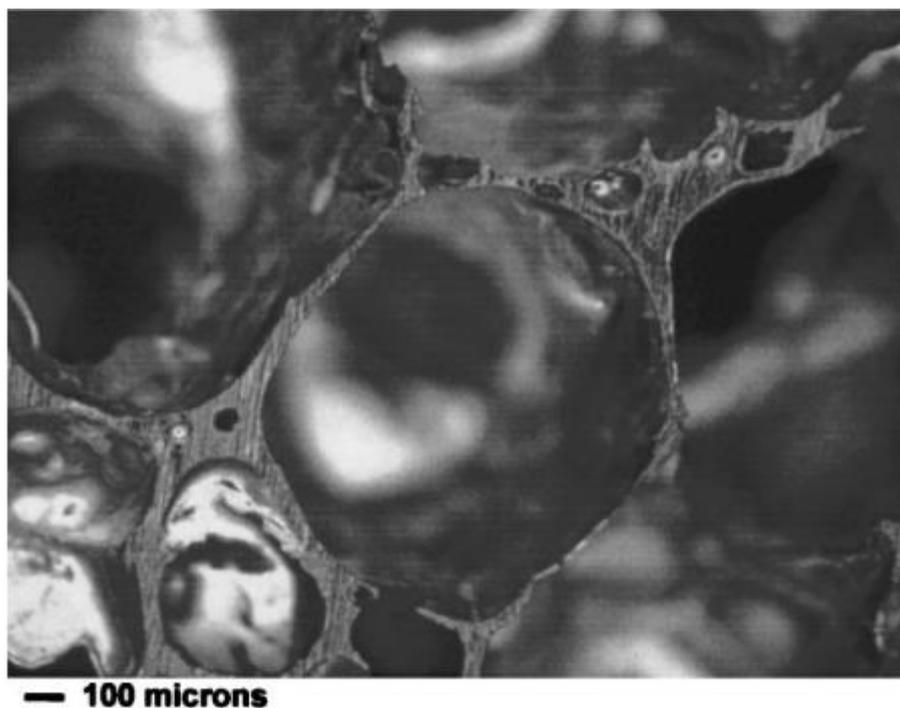


Рисунок 1.4 – Снимок структуры аморфной металлической пены, полученной методом экспансии пористой фазы [21]

Также известен способ получения металлической пены методом уплотнения порошка [22]. Согласно этому методу аморфный порошок смешивают с растворимой в воде солью, например с NaCl, зерна которой будут задавать морфологию пор. Далее методом горячего прессования в медном тигле добиваются коалесценции зерен аморфного сплава, после чего проводят закалку до комнатной температуры. На завершающем этапе синтеза образец очищают от меди, а соль вымывают водой. Таким способом была получена аморфная металлическая пена с коэффициентом пористости $\phi \cong 70\%$ (рисунок 1.5).



Рисунок 1.5 – Снимок структуры аморфной металлической пены, полученной методом уплотнения порошка [22]

1.3 Связь между механическими свойствами и пористостью системы

Существуют разные способы описания зависимости механических характеристик пористых материалов от коэффициента пористости. Наиболее часто используемые методы описания этой зависимости приводятся в следующей работе [23].

Для нахождения закона зависимости модуля упругости нитинола от пористости были выбраны два варианта аппроксимации: $E = E_0(1 - \frac{\phi}{100\%})^n$ и $E = E_0 \exp(-\frac{b\phi}{100\%})$, где b и n – константы материала. Экспоненциальная зависимость позиционируется как эмпирически найденная закономерность [24]. Однако у нее есть существенный недостаток, который проявляет себя при относительно высокой степени пористости (50% и выше). А именно экспоненциальная зависимость не достигает нуля, тем более при $\phi = 100\%$. Приведенная формула степенной зависимости является теоретически обоснованной альтернативой и частным случаем формулы

$E = E_0(1 - \frac{a\phi}{100\%})^n$, где a также константа материала. Параметр a зависит от структуры материала и позволяет модулю упругости обратиться в ноль при $\phi < 100\%$. При этом на основе сравнительного анализа с другими методами аппроксимации [25] было замечено, что степенная зависимость $E = E_0(1 - \frac{\phi}{100\%})^n$ обладает лучшей точностью.

2. Обработка и анализ данных моделирования атомарной динамик нитинола

2.1 Детали моделирования синтеза аморфного пористого нитинола

Как уже было отмечено, нитинол (никелид титана) – сплав никеля Ni и титана Ti в количественной пропорции 1:1. Соответственно, данная количественная пропорция была соблюдена при моделировании нитинола. Для моделирования образца нитинола был использован программный пакет LAMMPS, предназначенный для крупных расчетов в системах до десятка миллионов атомов, которые описываются в рамках классической молекулярной динамики. Для моделирования системы использовался потенциал модифицированного метода «погруженного атома» (MEAM), который хорошо подходит для металлов и их сплавов. Данный вид потенциала уже успешно используется для моделирования нитинола [26]. Также MEAM-потенциал способен формировать устойчивое аморфное состояние при температурах ниже температуры плавления.

$$E = \sum_i [F_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} S_{ij} \phi_{ij}(R_{ij})], \quad (2)$$

где E – полная энергия системы; $F_i(\rho_i)$ – энергия «погруженного атома», зависящая от электронной плотности; $S_{ij} \phi_{ij}(R_{ij})$ – функции парного взаимодействия атомов, зависящие от расстояния между частицами.

Синтезирование пористых аморфных образцов происходило в NPT-ансамбле с использованием термостата и баростата Нозе-Гувера [27, 28]. Были использованы периодические граничные условия. Синтез проходил при постоянном атмосферном давлении. Для получения фазовой диаграммы состояния нитинола использовалась кубическая система из 4000 частиц, которая нагревалась от температуры 300К до 8750К, практически равной

температуре кипения нитинола. Это предположение основано на том, что при дальнейшем повышении температуры плотность системы ρ резко начинает падать от 3.4 г/см^3 до $7.7 \cdot 10^{-5} \text{ г/см}^3$. На рисунке 2.1 приведен график зависимости плотности материала от температуры.

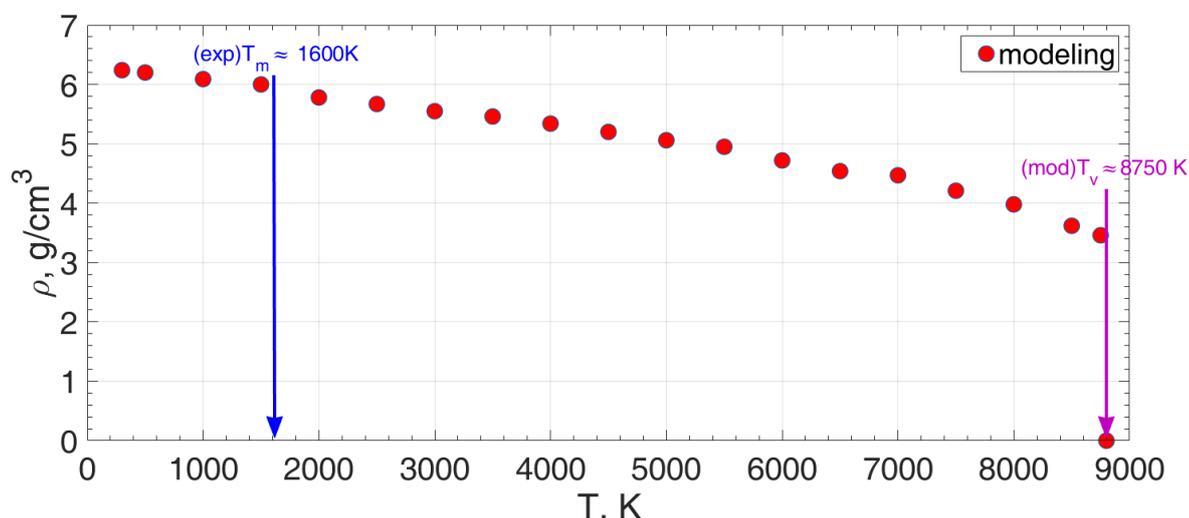


Рисунок 2.1 – График зависимости плотности материала от температуры, где $(\text{exp})T_m$ – экспериментально известная температура плавления; $(\text{mod})T_v$ – температура кипения, полученная в результате моделирования

Для анализа зависимости пористой структуры от начальной температуры расплава и скорости охлаждения были подготовлены 6 кубических систем из $N = 108000$ атомов с длиной ребра $L = 12.4 \text{ нм}$. Из этих образцов получили шесть расплавов с начальными температурами $T_0 = 2750 \text{ К}, 4750 \text{ К}, 5750 \text{ К}, 6750 \text{ К}, 7750 \text{ К}, 8750 \text{ К}$. Для получения пористых аморфных образцов были выбраны следующие скорости охлаждения $R = 5 \cdot 10^{13} \text{ К/с}, 10^{14} \text{ К/с}, 5 \cdot 10^{14} \text{ К/с}$. При этом стоит отметить, что скорость охлаждения $R = 10^{14} \text{ К/с}$ достижима на сегодняшний день [29]. При охлаждении использовался временной шаг $\Delta t = 2 \text{ фс}$ для скорости охлаждения $R = 5 \cdot 10^{14} \text{ К/с}$ и $\Delta t = 4 \text{ фс}$ для скоростей $R = 5 \cdot 10^{13} \text{ К/с}, 10^{14} \text{ К/с}$. Время релаксации охлажденных систем составляет 150 пс .

2.2 Анализ аморфной пористой структуры нитинола

В результате охлаждения и последующей релаксации в каждой из 6 систем была получена пористая структура. Предположительный механизм формирования пор заключается в том, что система при достаточно больших скоростях охлаждения не успевает образовывать упорядоченную (кристаллическую) структуру и в местах флуктуации плотности тепловое сжатие образца происходит неравномерно, поэтому в этих местах образуются поры. На рисунке 2.2 представлены снимки конфигурации некоторых систем при температуре 300 К, полученные при различных стартовых температурах и при различных скоростях охлаждения. Для определения структуры получившихся образцов был построен график функции радиального распределения, который соответствует системе с аморфной структурой (рисунок 2.3).

Из анализа структуры образцов было обнаружено, что с ростом начальной температуры расплава размеры пор увеличиваются от 2 нм до 10 нм. Также при температурах 6750 К и 7750 К появляются дополнительные поры с размерами 2 – 3 нм, которые, как правило, замкнуты. На основе визуального анализа данных зависимости между морфологией пор и скоростью охлаждения обнаружено не было. Также было замечено, что во всех наблюдениях поверхность пор образуют в основном атомы титана, которые обеспечивают биоинертные свойства нитинола [30, 31].

Для расчета коэффициента пористости формулу 1 записали в следующем виде:

$$\phi = 1 - \frac{V_{NiTi} + V_{void}}{V_{NiTi} + V_{void} + V_{por}} * 100\%, \quad (3)$$

где V_{NiTi} – суммарный объем атомов сплава, V_{void} – объем незаполненного пространства в кристаллической решетке нитинола, V_{por} – объем пористой фазы.

Учитывая, что объем связан с плотностью через соотношение $V = m/\rho$, выражение 1 можно переписать через отношение плотностей:

$$\phi = 1 - \frac{\rho}{\rho_0} * 100\%, \quad (4)$$

здесь ρ_0 – плотность образца в отсутствии пор, ρ – плотность пористого образца.

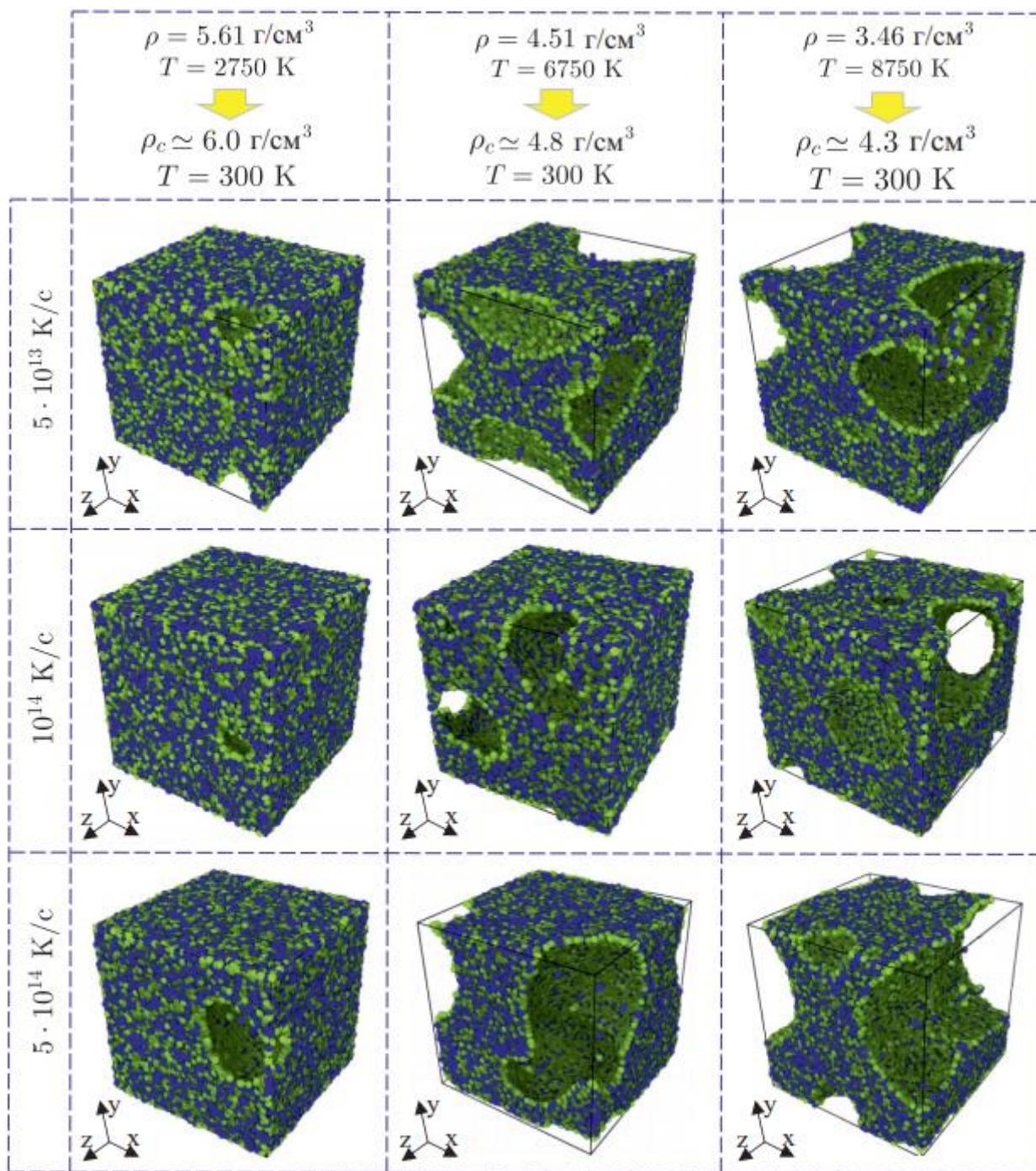


Рисунок 2.2 – Мгновенные снимки конфигурации нитинола с мезопористой структурой при температуре $T = 300 \text{ K}$, полученные при различных скоростях охлаждения расплава с различными термодинамическими (ρ, T) -состояниями. Синие шары обозначают атомы никеля, в то время как зеленые шары — атомы титана

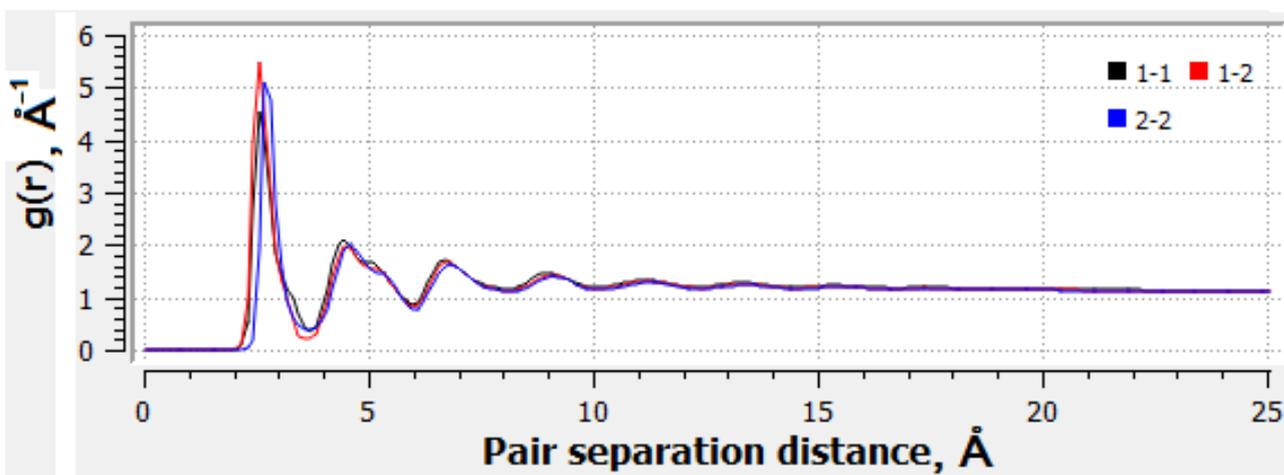


Рисунок 2.3 – Функция парного распределения атомов, рассчитанная для пористого нитинола. Номеру 1 соответствует Ni, номеру 2 – Ti

Плотности сплошного и пористого образцов нам известны из результатов моделирования, поэтому мы можем найти коэффициент пористости для каждого образца. Произведя расчеты коэффициентов пористости, построили графики зависимости коэффициента пористости от начальной плотности расплава при разных скоростях охлаждения (рисунок 2.4). Из анализа полученных графиков явной зависимости между коэффициентом пористости и скоростью охлаждения обнаружено не было. Из рисунка 2.4 можно увидеть, что с уменьшением стартовой плотности расплава увеличивается коэффициент пористости. Это можно объяснить тем, что система с меньшей плотностью обладает большим объемом пустот, за счет которых при быстром неравномерном тепловом сжатии образуются поры. Также на основании рисунка 2.4 можно предположить, что зависимость коэффициента пористости от начальной плотности линейна $\phi = (1 - A\rho) * 100\%$, где параметр $A \cong 0.17 \text{ см}^3/\text{г}$ зависит от физических свойств системы.

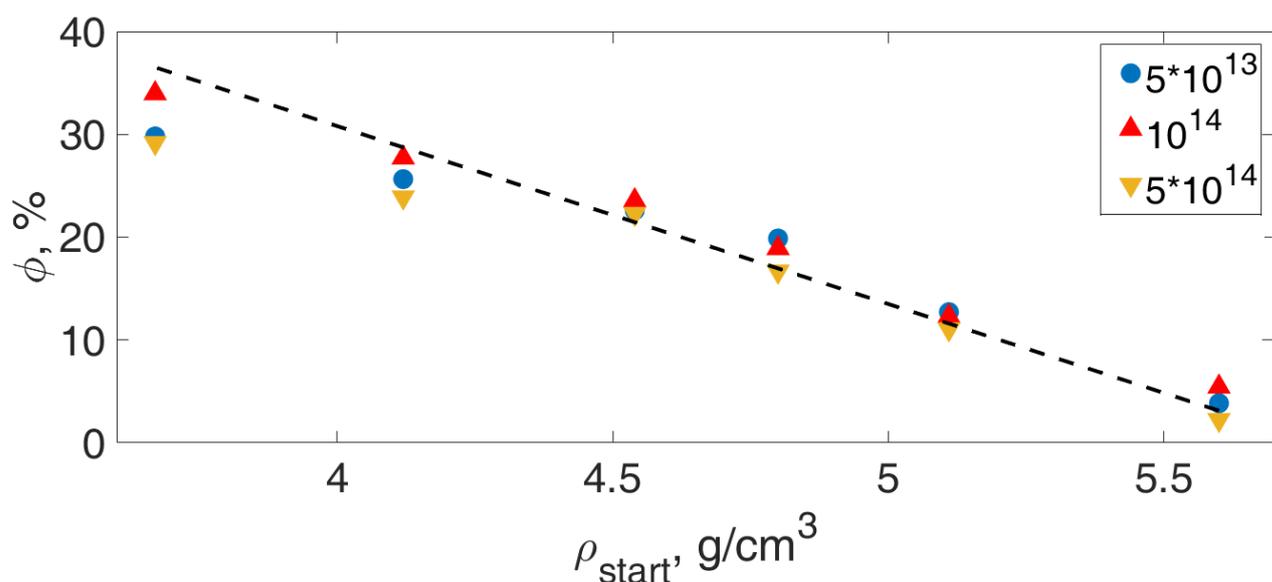


Рисунок 2.4 – Зависимость коэффициента пористости нитинола ϕ от плотности расплава ρ , рассчитанная при различных скоростях охлаждения этого расплава.

Пунктирная прямая отображает линейную зависимость

2.3 Детали моделирования деформации аморфного пористого нитинола

Дополнительно было подготовлено еще 6 образцов. Их размерные характеристики близки к параметрам предыдущих образцов. Суммарное количество частиц $N = 109\,744$. Модель имеет кубическую форму с длиной ребра $L = 12,4$ нм. Граничные условия у всех систем периодические. Один из них расплавили и охладили со скоростью 10^{13} К/с в NPT-ансамбле таким образом, чтобы получился сплошной аморфный образец, плотность которого составляет $\rho_0 = 6.17$ г/см³, что близко к плотности кристаллического образца $\rho = 6.45$ г/см³ [32]. Остальные были нагреты так же в NPT-ансамбле до следующих стартовых температур $T_0 = 6500, 7000, 7500, 8000$ и 8600 К. Охлаждали же образцы до температуры $T = 300$ К при атмосферном давлении со скоростью 10^{13} К/с уже в NVT-ансамбле. При моделировании использовали баростат и термостат Нозе-Гувера. Для достижения состояния равновесия держали систему на протяжении 1 нс. Размеры образовавшихся пор находятся в интервале 2 – 10 нм. Плотности получившихся пористых образцов составляют

$\rho = 5.71, 5.24, 4.87, 4.5$ и 4.01 г/см³. Пористость образцов приводится в порядке убывания плотности $\phi = 7.4, 15.0, 19.8, 26.9, 34.3$ %. Полученные образцы подвергли трем видам деформации: сжатию, сдвигу и растяжению. Сжатие и растяжение проводилось вдоль одной оси. Сдвиговая деформация проводилась путем смещения противоположных граней. Т.к. аморфное тело обладает изотропией механических свойств, то само по себе направление деформации не имеет значения. Были применены следующие скорости деформации: для сжатия $2 * 10^{10} \text{с}^{-1}$, для растяжения и сдвига $4 * 10^{10} \text{с}^{-1}$. При моделировании деформации временной шаг составлял $\Delta t = 1$ фс.

2.4 Расчет механических характеристик аморфного пористого нитинола

На основе результатов проведенного моделирования были получены следующие графики зависимости напряжения от деформации (рисунки 2.5-2.7). Из анализа полученных графиков были найдены следующие механические характеристики: модуль упругости E , пределы пропорциональности σ_{prop} , упругости σ_{el} , текучести σ_{yield} , прочности σ_{ultim} и точку разрушения σ_{rup} . Также были найдены значения относительной деформации для этих характеристик ε_{prop} , ε_{yield} , ε_{yield} , ε_{ultim} , ε_{rup} соответственно. Данные приведены в таблице 1. В этой работе мы находили условные пределы упругости и текучести (далее просто предел упругости и предел текучести). Предел упругости определялся как такой уровень напряжения, после которого остаточная деформация составляет 0.05%, а предел текучести как напряжение, после которого остаточная деформация составляет 0.2% [33].

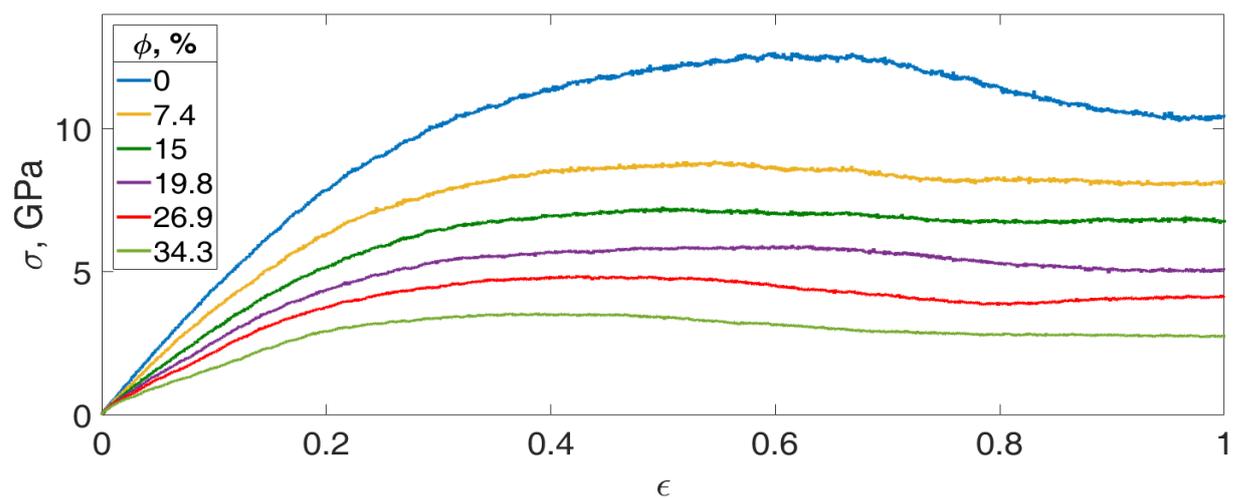


Рисунок 2.5 - График зависимости напряжения нитинола от деформации при разных значениях пористости при сдвиге

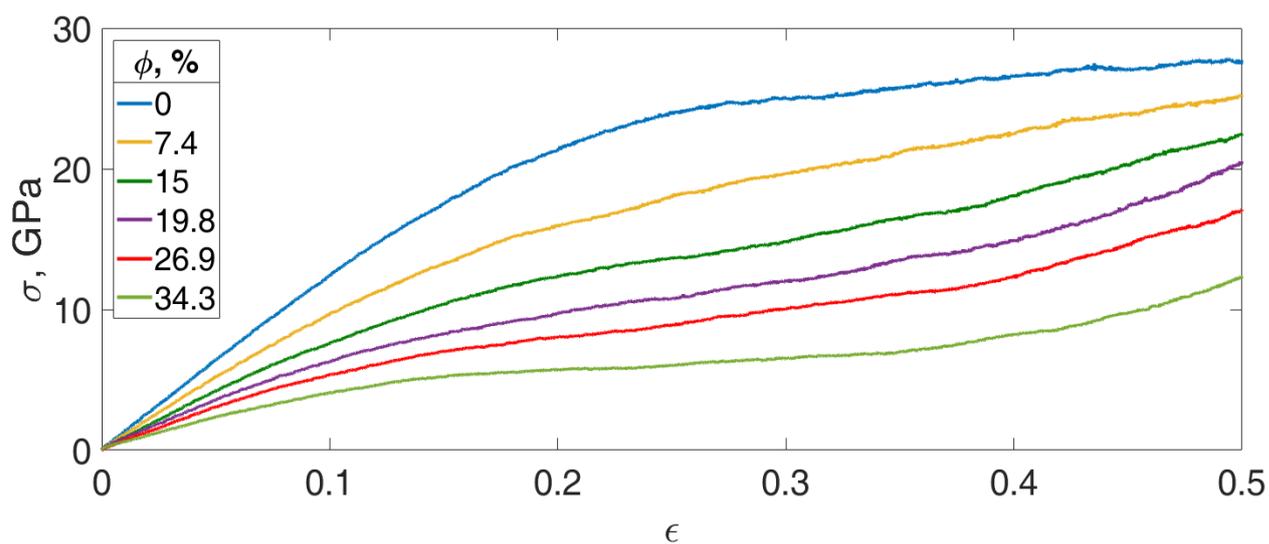


Рисунок 2.6 - График зависимости напряжения нитинола от деформации при разных значениях пористости при сжатии

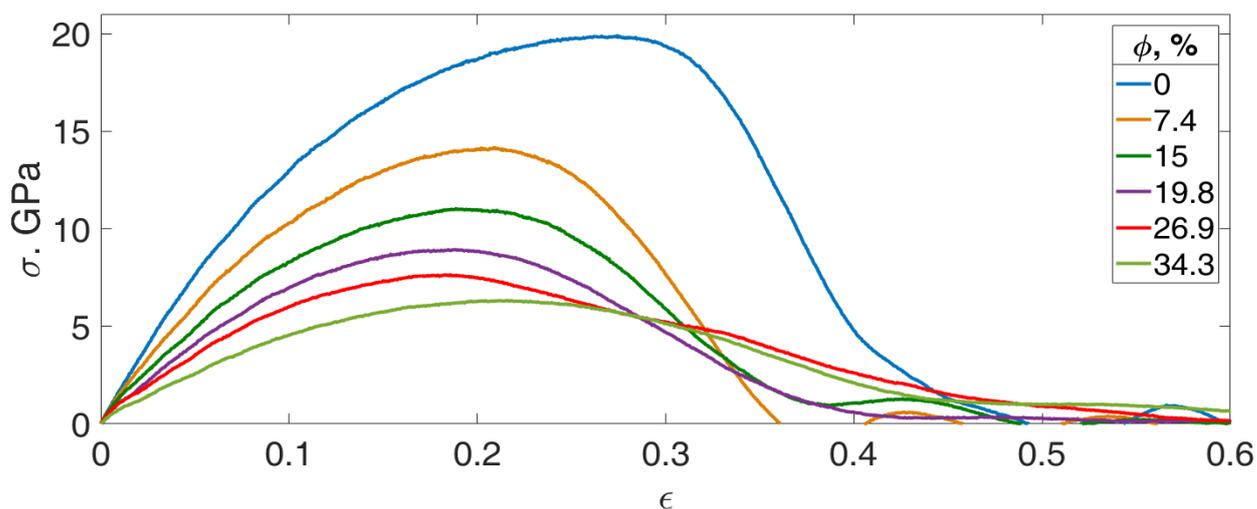


Рисунок 2.7 – График зависимости напряжения нитинола от деформации при разных значениях пористости при растяжении

Таблица 1 – Значения механических характеристик при разных видах деформации и пористости

	$\phi, \%$	$E, \text{ГПа}$	$\sigma_{prop}, \text{ГПа}$	$\sigma_{el}, \text{ГПа}$	$\sigma_{yield}, \text{ГПа}$	$\sigma_{ultim}, \text{ГПа}$	$\sigma_{rup}, \text{ГПа}$	ϵ_{prop}	ϵ_{el}	ϵ_{yield}	ϵ_{ultim}	ϵ_{rup}
Сжатие	0	126.86	9.48	9.98	11.65	-	-	0.075	0.079	0.094	-	-
	7.4	102.72	5.69	6.16	6.92	-	-	0.056	0.060	0.068	-	-
	15.0	83.41	4.87	4.89	5.61	-	-	0.058	0.059	0.068	-	-
	19.8	67.82	4.33	4.34	4.58	-	-	0.061	0.061	0.066	-	-
	26.9	59.96	3.31	3.31	3.74	-	-	0.055	0.055	0.063	-	-
	34.3	43.99	2.64	2.65	2.85	-	-	0.057	0.058	0.064	-	-
Сдвиг	0	45.58	2.55	2.96	3.57	12.53	10.40	0.055	0.064	0.079	0.567	0.934
	7.4	38.49	2.33	2.68	2.88	8.83	8.21	0.059	0.068	0.074	0.542	0.73
	15.0	31.57	1.55	1.64	1.77	7.22	6.79	0.048	0.514	0.056	0.507	0.733
	19.8	26.04	1.37	1.44	1.52	5.87	5.02	0.048	0.051	0.056	0.596	0.9
	26.9	22.70	1.28	1.28	1.30	4.82	4.02	0.05	0.052	0.053	0.455	0.73
	34.3	16.50	0.90	0.96	0.97	3.51	2.79	0.045	0.048	0.048	0.327	0.78
Растяжение	0	159.05	5.23	5.74	6.97	19.82	14.85	0.032	0.036	0.045	0.257	0.344
	7.4	124.62	7.04	7.30	7.73	14.00	8.87	0.058	0.062	0.066	0.188	0.291
	15.0	95.46	6.15	6.18	6.59	11.00	7.69	0.065	0.066	0.072	0.191	0.280
	19.8	79.05	4.50	4.55	4.91	8.91	7.10	0.055	0.056	0.062	0.188	0.257
	26.9	64.89	4.32	4.43	4.91	7.62	6.87	0.063	0.066	0.075	0.184	0.228
	34.3	47.47	3.39	3.39	3.49	6.30	4.43	0.067	0.068	0.071	0.201	0.328

На основе таблицы 1 были подготовлены графики зависимости модуля упругости от пористости (рисунки 2.8-2.10). Также дополнительно на графике были приведены значения для кристаллического нитинола разной степени

пористости и с разной морфологией пор. Как правило, размеры пор в приведенных экспериментальных данных находятся в пределах 100 – 1000 мкм.

Из графиков видно, что получившиеся значения модуля упругости и прочностных характеристик для аморфного нитинола выше, чем для кристаллического аналога. Это обусловлено в первую очередь свойствами самой аморфной структуры. Также играет роль зависимость механических характеристик материала от скорости деформации. Несмотря на то, что зависимость крайне слабая и имеет скорее логарифмический характер [34], она при серьезных изменениях в скорости относительной деформации (порядка 10^6 с^{-1}) может изменять механические характеристики в несколько раз [35]. Также можно наблюдать хорошие упругие и пластические свойства пористого нитинола, что, как отмечалось ранее, не типично для аморфных сплавов.

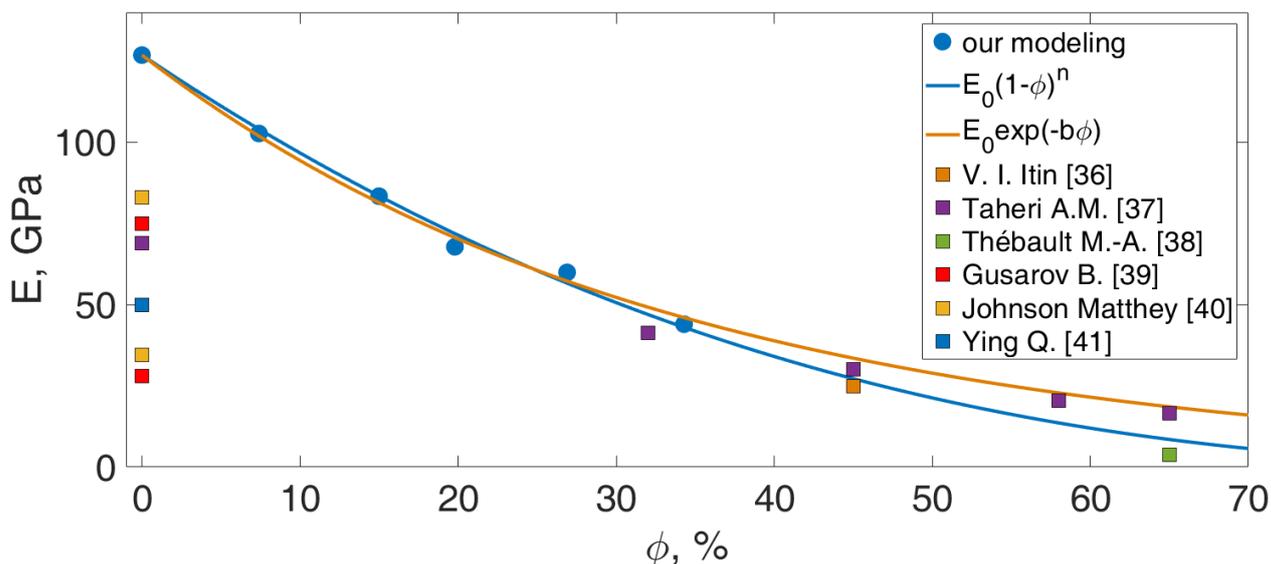


Рисунок 2.8 – График зависимости модуля упругости от пористости при сжатии в сравнении с экспериментальными данными

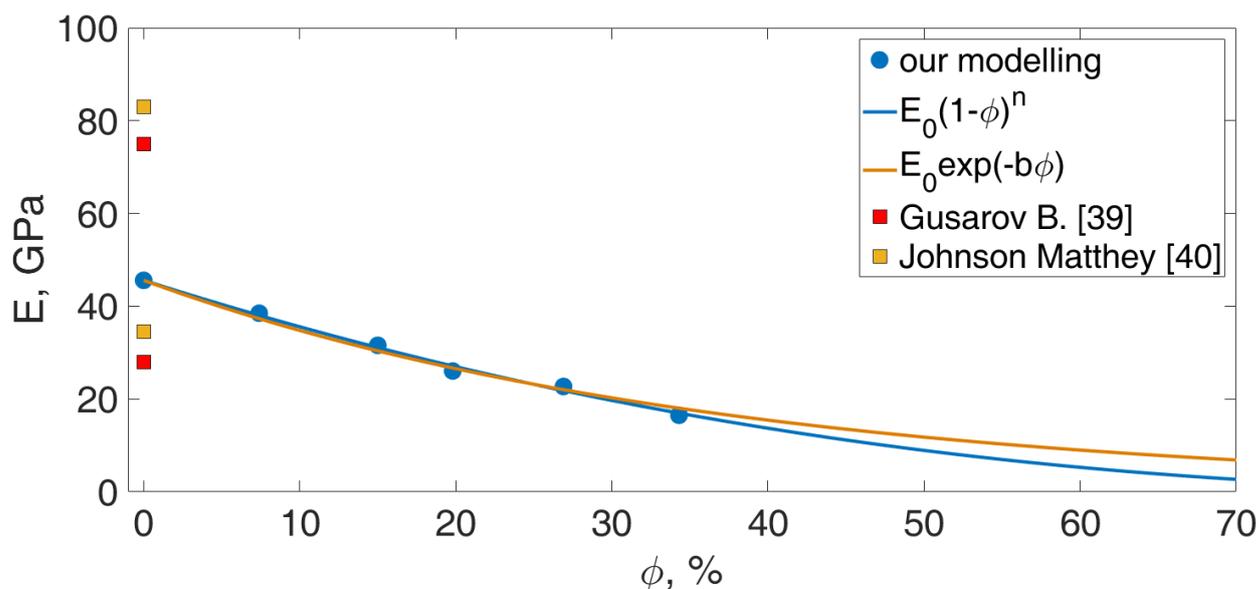


Рисунок 2.9 – График зависимости модуля упругости от пористости при сдвиге в сравнении с экспериментальными данными

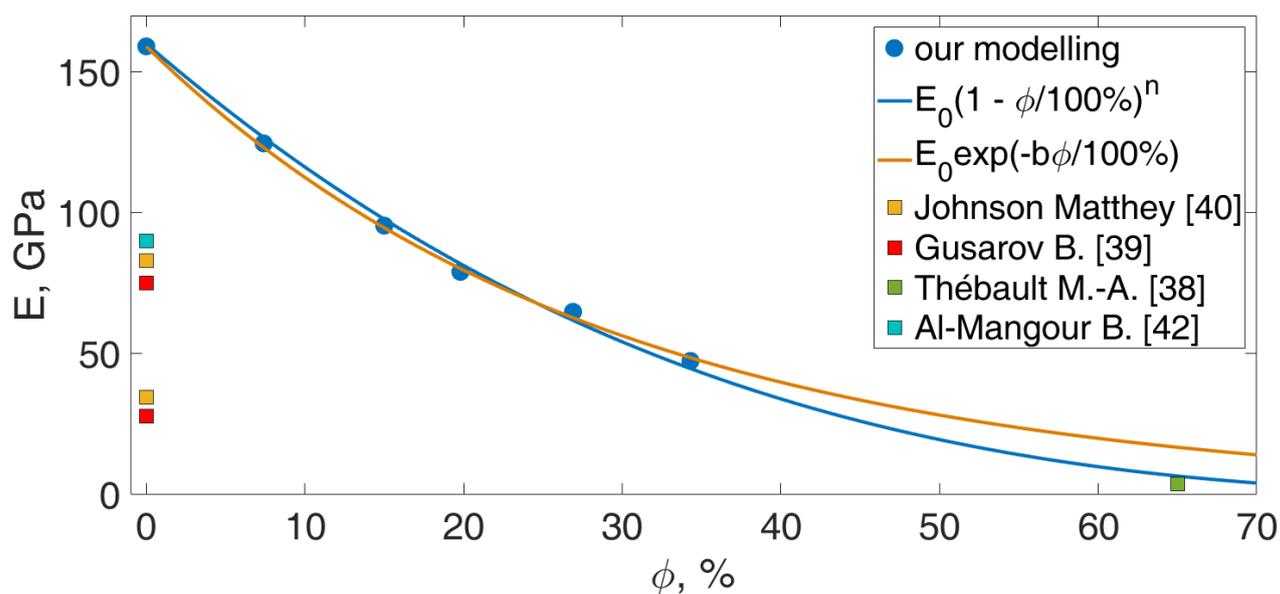


Рисунок 2.10 – График зависимости модуля упругости от пористости при растяжении в сравнении с экспериментальными данными

В некоторых источниках [39, 40] приведены значения как для мартенситной, так и для аустенитной модификации, значения механических характеристик которой обычно выше. В таблице 2 приведено сравнение

аппроксимаций разными зависимостями. Для оценки точности аппроксимации были применены следующие критерии.

SSE – сумма квадратов ошибок. Чем ближе это значение к нулю, тем лучше совершена аппроксимация.

$$SSE = \sum_{k=1}^n w_k (y_k - \hat{y}_k)^2 \quad (5),$$

где n – количество точек, w_k – статистический вес, y_k – данные в точке k , \hat{y}_k – предсказанные значения подбираемой моделью в точке k

R-square – квадрат смешанной корреляции. Он может принимать значения от нуля до единицы, и чем ближе это значение к единице, тем корректнее она подобрана

$$SSR = \sum_{k=1}^n w_k (\bar{y} - \hat{y}_k)^2 \quad (6),$$

$$SST = \sum_{k=1}^n w_k (\bar{y} - y_k)^2 \quad (7),$$

$$R - square = \frac{SST}{SST} \quad (8),$$

где n – количество точек, w_k – статистический вес, y_k – данные в точке k , \hat{y}_k – предсказанные значения подбираемой моделью в точке k , \bar{y} – среднее значение по всем данным

RMSE – корень из среднего квадрата ошибки. Соответственно тут имеют место размышления, аналогичные с SSE.

$$RSME = \sqrt{\frac{SSE}{n - m}} \quad (9),$$

где n – количество точек, m – количество подгоняемых параметров

Таблица 2 – Сравнение точности аппроксимации значений, полученных при моделировании, разными законами зависимости модуля упругости от пористости

Вид деформации	Показатель точности аппроксимации	$E_0 \exp\left(-\frac{b\phi}{100\%}\right)$	$E_0\left(1 - \frac{\phi}{100\%}\right)^n$
растяжение	SSE, ГПа ²	8.99	43.62
	R-square	0.9989	0.9948
	RMSE, ГПа	1.499	2.954
сжатие	SSE, ГПа ²	23.92	30.45
	R-square	0.9948	0.9933
	RMSE, ГПа	2.187	2.468
сдвиг	SSE, ГПа ²	6.004	2.611
	R-square	0.9894	0.9954
	RMSE, ГПа	1.096	0.7227

Здесь $b = 3.435; 2.956; 2.705$, а $n = 3.033; 2.574; 2.353$ для растяжения, сжатия и сдвига соответственно. Из приведенной таблицы видно, что значения, полученные в ходе растяжения и сжатия, лучше описываются экспоненциальным законом, а в ходе сдвига – степенным. Однако оба приближения показывают достаточно хороший уровень точности.

Также проанализировали зависимость относительной деформации для значений напряжения различных механических характеристик от пористости модели. Графики зависимости представлены на рисунках 2.11-2.14. Из данных графиков явно выраженной зависимости относительной деформации от пористости не прослеживается.

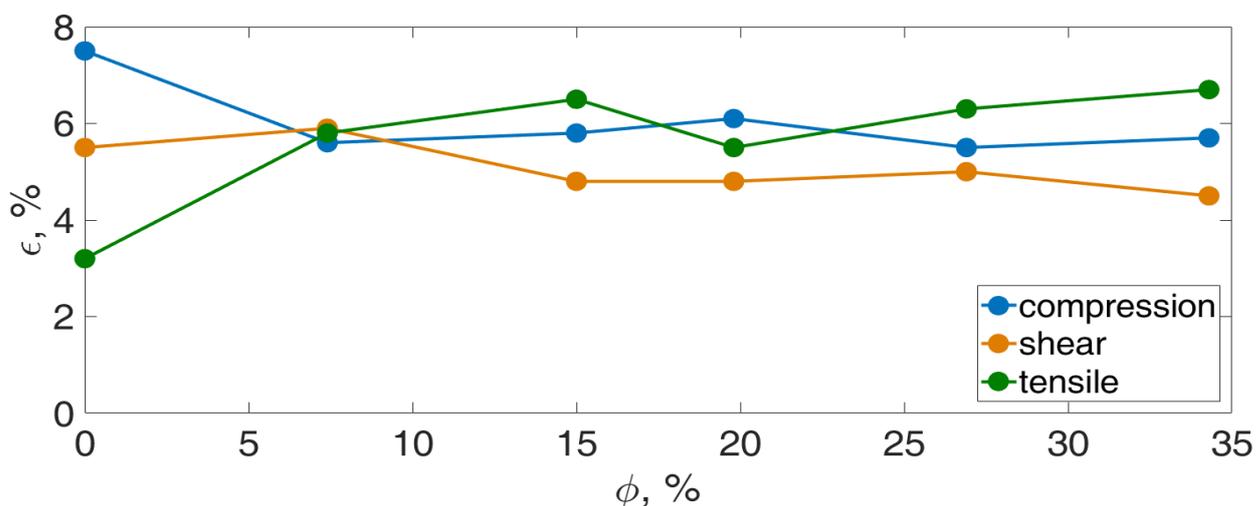


Рисунок 2.11 – Графики зависимости относительной деформации предела пропорциональности от разных значений пористости при сжатии (compression), сдвиге (shear) и растяжении (tensile)

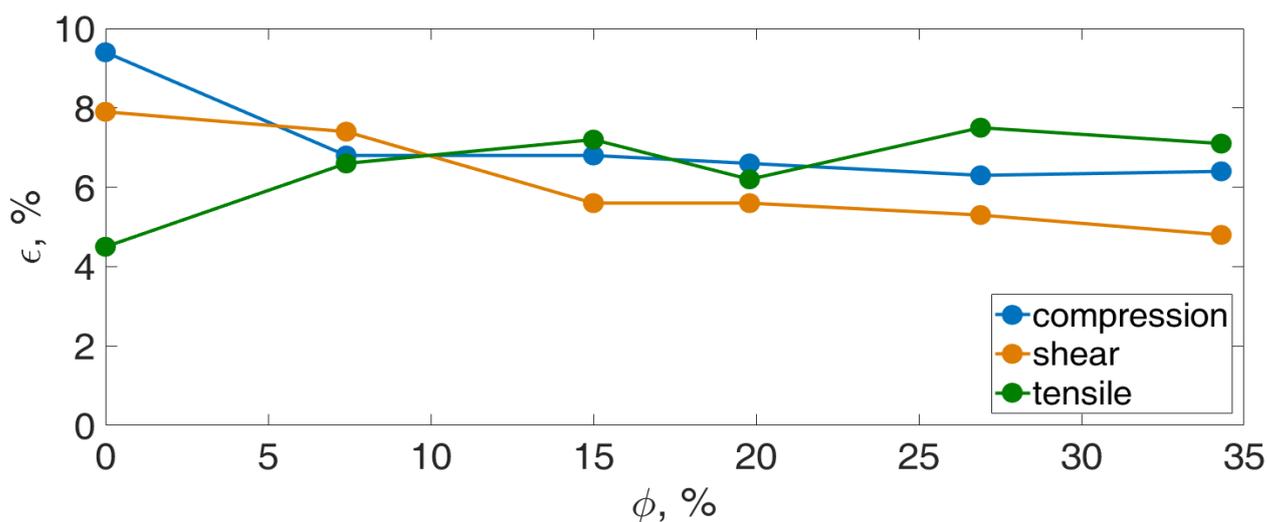


Рисунок 2.12 – Графики зависимости относительной деформации предела текучести от разных значений пористости при сжатии (compression), сдвиге (shear) и растяжении (tensile)

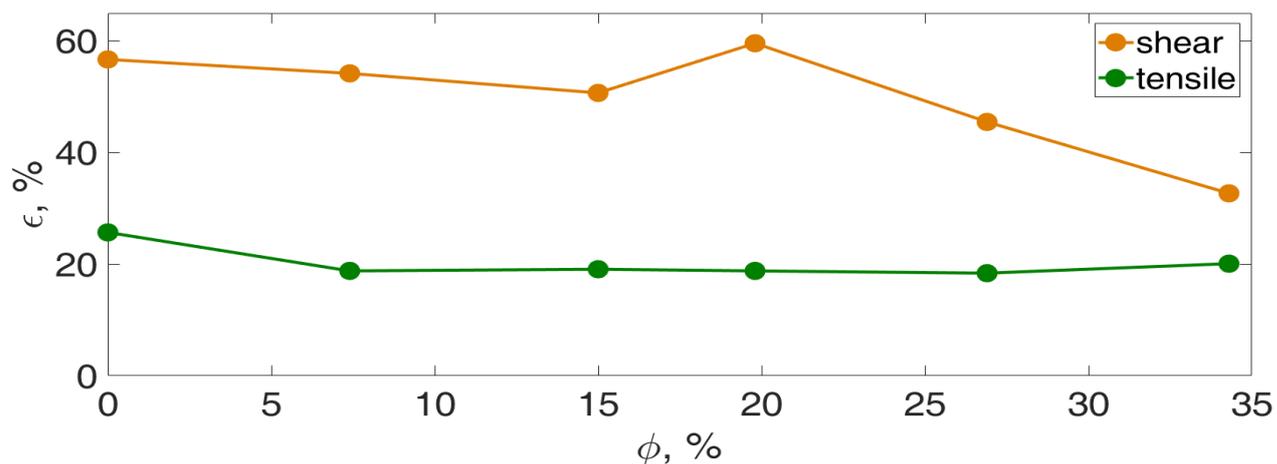


Рисунок 2.13 – Графики зависимости относительной деформации предела прочности от разных значений пористости при сдвиге (shear) и растяжении (tensile)

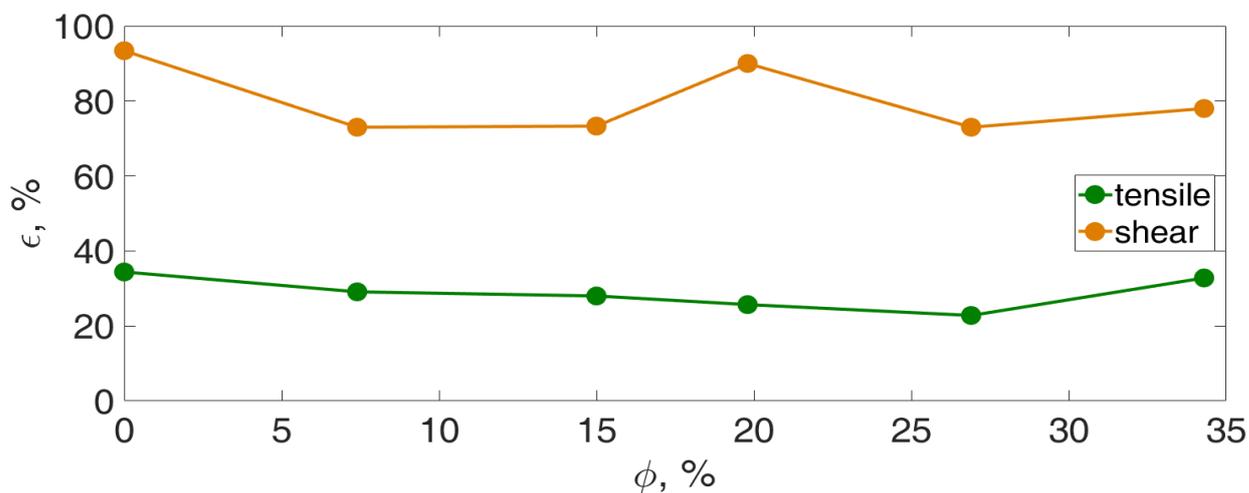


Рисунок 2.14 – Графики зависимости относительной деформации точки разрушения от разных значений пористости при сдвиге (shear) и растяжении (tensile)

Заключение

Таким образом, на основе данных моделирования атомарной динамики продемонстрирована возможность получения аморфного нитинола с мезопористой структурой быстрым охлаждением расплава и исследованы механические свойства пористого нитинола. Получены следующие результаты:

- Термодинамическое состояние расплава оказывает большее влияние на пористость нитинола по сравнению со скоростью охлаждения;
- Зависимость между плотностью расплава и пористостью нитинола является линейной $\phi = (1 - A\rho) * 100\%$, где параметр $A \cong 0.17 \text{ см}^3/\text{г}$ зависит от физических свойств системы;
- Поверхность пор преимущественно образуют атомы титана, которые обеспечивают биологическую инертность материала;
- Модуль упругости зависит от пористости и хорошо описывается законами $E = E_0 \exp\left(-\frac{b\phi}{100\%}\right)$ и $E = E_0\left(1 - \frac{\phi}{100\%}\right)^n$, где $b = 3.435; 2.956; 2.705$, а $n = 3.033; 2.574; 2.353$ параметры системы при растяжении, сжатии и сдвиге соответственно;
- Упругие и пластические свойства образцов пористого аморфного нитинола значительно лучше, чем у других аморфных сплавов;
- Значения относительной деформации для различных механических характеристик слабо связаны со значениями пористости.

Литература

1. Kapoor D., Nitinol for Medical Applications: A Brief Introduction to the Properties and Processing of Nickel Titanium Shape Memory Alloys and their Use in Stents [Text] / Kapoor D. // Johnson Matthey Technol. Rev. – 2017. – V. 61. – P. 66.
2. Elahinia M.H., Manufacturing and processing of NiTi implants: A review [Text] / Elahinia M.H., Hashemi M., Tabesh M., Bhaduri S.B. // Progress in Materials Science. – 2012. – V. 57. – P. 911.
3. Волчков С.Е., Влияние пористых трехмерных имплантов из нитинола на культуру мультипотентных мезенхимальных стромальных клеток [Текст] / Волчков С.Е., Шишковский И.В., Байриков И.М. // Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, Самарский филиал, Самара. 2013. – С. 52.
4. Кнуняц И.Л., Химический энциклопедический словарь [Текст] / Кнуняц И.Л. // Советская Энциклопедия, 1988 – С. 595.
5. Зборщик А.М., Новые материалы в металлургии [Текст] / Зборщик А.М. // Донецк: ГВУЗ «ДонНТУ», 2008. – С. 156.
6. Gokuldoss P.K., Additive Manufacturing Processes: Selective Laser Melting, Electron Beam Melting and Binder Jetting-Selection Guidelines [Text] / Gokuldoss P.K., Kolla S., Eckert J. // Materials. – 2017. – V. 10. – P. 672.
7. Biffi C.A., Laser ignition in Self-propagating High temperature Synthesis of porous NiTiInol Shape Memory Alloy [Text] // Biffi C.A., Bassani P., Sajedi Z. // Materials Letters. – 2017. - Vol. 193. – P. 54.
8. Rodr'iques-Parra J.M., Effect of cooling rate on the microstructure and porosity of alumina produced by freeze casting [Text] / Rodr'iques-Parra J.M., Moreno R., Nieto M.I. // J. Serb. Chem. Soc. – 2012. – Vol. 77. – P. 1775.
9. Chen M., A brief overview of bulk metallic glasses [Text] / Chen M. // NPG Asia Materials. – 2011. – V.3. – P. 83–85.
10. Галимзянов Б.Н., Основы моделирования молекулярной динамики [Текст] / Галимзянов Б.Н., Мокшин А.В. // ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет». – 2018. – С. 78.
11. Li, G., Corrosion and Wear Resistance of Fe-Based Amorphous Coatings [Text] / Li, G., Gan, Y., Liu, C. et al // Coatings. – 2020. – V. 10, N1. – P. 1.
12. Yan Y., Preparation, properties and applications of metal glass / Yan Y., Xu S. // MATEC Web of Conferences. – V. 175, N. 01011. – P. 2.

13. Cowlam N., Metallic glasses: structure and properties [Text] / Cowlam N. // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1996. V. 205-207. – P. 568.
14. Russel A.M., Lee K.L. // Structure-Property Relations in Nonferrous Metals. – John Wiley & Sons. – 2005. – P. 92.
15. Suryanarayana C., Metallic Glasses [Text] / Suryanarayana C., Inoue A. // Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. – 2012. – P. 30.
16. Jafary-Zadeh M., A Critical Review on Metallic Glasses as Structural Materials for Cardiovascular Stent Applications [Text] / Jafary-Zadeh M., Kumar G.P., Branicio P.S. et al // Journal of Function Biomaterials. – 2018. – V. 9, N. 19. – P. 8.
17. Long Z., On the new criterion to assess the glass-forming ability of metallic alloys [Text] / Long Z., Xie G., We H. et al // Materials Science and Engineering: A. – 2009. V. 509. – P. 24.
18. Bakkal M., Manufacturing Techniques of Bulk Metallic Glasses [Text] / Bakkal M., Karagüzel U., Kuzu A. T. // Modern Manufacturing Processes. – 2019. – P. 140–141.
19. Inoue A., Recent progress in Bulk Glassy Alloys [Text] / Inoue A., Takeuchi A. // Materials Transactions. – 2002. – V. 43. – P. 1899.
20. Schroers J., Amorphous metallic foam [Text] / Schroers J., Veazey C., Johnson W. L. // Applied Physics Letters. – 2003. – V. 82. – P. 370.
21. Schroers J. Synthesis method for amorphous metallic foam [Text] / Schroers J., Veazey C., Marios D. et al // Applied Physics Letters. – 2004. – V. 96. – P. 7727-7728.
22. Suo Z.Y., Porous Bulk Metallic Glass Fabricated by Powder Consolidation [Text] / Suo Z.Y., Liu S.W., Zhang L. et al // Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering. – 2008. – V. 4. – P. 97-104.
23. Zhang, L., Porosity dependence of elastic modulus of porous Cr₃C₂ ceramics [Text] / Zhang, L., Gao. K., Elias, A. et al. // Ceramics International. – 2014. – Vol. 40. – № 1 – P. 196.
24. Dean E. A., Empirical Dependence of Elastic Moduli on Porosity for Ceramic Materials [Text] / Dean E. A., Lopez J. A. // Journal of the American Ceramic Society. – 1983. – Vol. 66. – №5 – P. 366.
25. Phani, K. K., Young's modulus of porous brittle solids [Text] / Phani, K. K., Niyogi, S. K. // Journal of Materials Science. – 1987. – Vol. 22. – №1. – P. 260.
26. Ko W.-S., Development and application of a Ni-Ti interatomic potential with high predictive accuracy of the martensitic phase transition [Text] / Ko W.-S., Grabowski B., Neugebauer J. // Phys. Rev. B. – 2015. – Vol. 92. – P. 134107.
27. Nose S., A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods [Text] / Nose S. // J. Chem. Phys. – 1984. – Vol. 81. – P. 511.

28. Hoover W.G., Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions [Text]/ Hoover W.G. // Phys. Rev. A. – 1985. - Vol. 31. – P. 1695.
29. Zhong L., Formation of monatomic metallic glasses through ultrafast liquid quenching [Text] / Zhong L., Wang J., Sheng H. et al // Nature. – 2014. Vol. 512. – P. 177.
30. Li Y., Yang C., New developments of ti-based alloys for biomedical applications [Text] // Li Y., Yang C., Zhao H., Qu S. et al // Materials. – 2014. – Vol. 7. – P. 1709.
31. Prasad K., Metallic Biomaterials: Current Challenges and Opportunities [Text] / Prasad K., Bazaka O., Chua M. et al // Materials. – 2017. – Vol. 10. – P. 884.
32. Schuerch H.U., Certain physical properties and applications of nitinol [Text] / Schuerch H.U. // NASA contractor report. – 1968. – № 1232. – P. 4.
33. Трефилов В. И., Деформационное упрочнение и разрушение поликристаллических металлов [Текст] / Трефилов В. И., Моисеев В. Ф., Печковский Э. П. и др. // Киев: Наук. думка. – 1989. – С. 34.
34. Armstrong, R. W., High strain rate properties of metals and alloys [Text] / Armstrong, R. W., Walley, S. M. // International Materials Reviews. – 2008. – Vol. 53. – №3. – P. 120.
35. Mulliken A.D., Mechanics of the rate-dependent elastic–plastic deformation of glassy polymers from low to high strain rates [Text] / Mulliken A.D., Boyce M.C. // International Journal of Solids and Structures. – 2006. Vol. 43. – P. 1342.
36. Itin V.I., Mechanical properties and shape memory of porous nitinol [Text] / Itin V.I., Gyunter E., Shabalovskaya S.A., Sachdeva R.L.C. // Materials Characterization. – 1994. – Vol. 32. – P. 179.
37. Taheri A.M., Mechanical and shape memory properties of porous Ni_{50.1}Ti_{49.9} alloys manufactured by selective laser melting [Text] / Taheri A.M., Saedi S., Turabi A.S. et al // J. Mech. Behav. Biomed. Mater. – 2017. – V. 68. – P. 224.
38. Thébault M.-A., Mechanical testing of porous nitinol for intervertebral fusion devices [Text] / Thébault M.-A., Moreau S., Assad M. // 50th Annual Meeting of the Orthopaedic Research Society. – Poster № 1130.
39. Gusarov B., PVDF piezoelectric polymers: characterization and application to thermal energy harvesting [Text] / Gusarov B. // Universit´e Grenoble Alpes. – 2015. – P. 20.
40. Johnson Matthey, Nitinol technical properties [Electronic resource] / Johnson Matthey // URL: <https://matthey.com/en/markets/pharmaceutical-and-medical/medical-device-components/resource-library/nitinol-technical-properties> (дата обращения: 22.03.2020)
41. Ying Q., High Strain Rate Compression of Martensitic NiTi Shape Memory Alloys [Text] / Ying Q., Marcus L. Y., Xu N. // Shap. Mem. Superelasticity. – 2015. – P. 313.

42. Al-Mangour B., Coronary Stents Fracture: An Engineering Approach (Review) [Text] / Al-Mangour B., Mongrain R., Yue S. // Materials Sciences and Applications 2013. – V. 4. – P. 608.