



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ АВИАЦИОННЫЙ ИНСТИТУТ
(национальный исследовательский университет)»

На правах рукописи

БУРДИН ДАНИИЛ ВАДИМОВИЧ

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
«ПОЛИМЕР - НИКЕЛИД ТИТАНА» С ЗАДАННЫМ УРОВНЕМ
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА
ПРОТЕЗНО-ОРТОПЕДИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ**

Научная специальность 2.6.17. Материаловедение (технические науки)

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель: доктор технических наук, доцент
Гусев Дмитрий Евгеньевич

Москва 2026 год

Оглавление

Введение	5
Глава 1. Состояние вопроса и постановка задач исследований	12
1.1 Функциональные композиционные материалы с полимерной матрицей, армированной сплавами с эффектом памяти формы	12
1.1.1 Назначение и свойства композиционных материалов, армированных никелидом титана	12
1.1.2 Свойства сплавов из никелида титана	17
1.1.3 Свойства полимерных материалов	29
1.1.4 Опыт разработки КМ с УП и ПЭ матрицей	37
1.2 Проблемы проектирования и применения динамических тугоров на голеностоп типа DAFO для ходьбы	39
1.3 Материалы и технологии изготовления упругих элементов в DAFO	44
1.4 Проблемы применения полимерных ортопедических изделий	53
Глава 2. Объекты и методы исследования	57
2.1 Объекты исследования	57
2.1.1 Образцы для исследования свойств металл-полимерных конструкций «ПЭ – TiNi» с ЭПФ	57
2.1.2 Образцы для исследования свойств металл-полимерных конструкций «ПЭ – TiNi» со сверхупругим поведением	59
2.1.3 Образцы для исследования свойств металл-полимерных композиционных материалов «ПЭ – TiNi» с ЭПФ и сверхупругим поведением	61
2.1.4 Образцы для исследования свойств УП, а также металл-полимерных конструкций и КМ «УП – TiNi» со сверхупругим поведением	63
2.2 Методы исследования	66
2.2.1 Методы исследования свойств металл-полимерных конструкций «ПЭ – TiNi» с ЭПФ	66
2.2.2 Методы исследования свойств металл-полимерных конструкций «ПЭ – TiNi» со сверхупругим поведением	67
2.2.3 Методы исследования структуры и свойств армирующих элементов КМ «ПЭ – TiNi» и «УП - TiNi»	67

2.2.4 Методы исследования свойств металл-полимерных КМ «ПЭ – TiNi» с ЭПФ и сверхупругим поведением	69
2.2.5 Методы исследования свойств углепластика, а также металл-полимерных конструкций и КМ «УП - TiNi» со сверхупругим поведением.....	73
Глава 3. Оценка возможности создания КМ «полимер - никелида титана» с требуемым уровнем функциональных свойств	75
3.1. Проблемы биомеханической совместимости полимерных материалов, используемых при изготовлении протезно-ортопедических изделий.....	75
3.2 Сверхупругие свойства гибридных конструкций «ПЭ – никелид титана».....	86
3.3 Сверхупругие свойства гибридных конструкций «УП – TiNi»	99
3.4. Оценка возможности создания функциональных конструкций «ПЭ – TiNi» с односторонним ЭПФ	103
Выводы по третьей главе	116
Глава 4. Влияние технологии изготовления на функциональные КМ «ПЭ – TiNi» и «УП – TiNi»	119
4.1 Влияние технологии изготовления на функциональные свойства КМ «ПЭ – TiNi».....	119
4.1.1 Разработка технологии изготовления КМ «ПЭ – TiNi»	119
4.1.2 Влияние структуры и технологии изготовления на прочностные свойства КМ «ПЭ – TiNi»	127
4.1.3 Влияние структуры и сверхупругих свойств никелида титана на выбор объемной доли армирующего наполнителя в КМ «ПЭ – TiNi»	137
4.1.4. Влияние архитектуры армирования на функциональные свойства КМ «ПВД – TiNi».....	145
4.2 Влияние технологии изготовления на функциональные свойства КМ «УП – TiNi».....	150
4.2.1 Обоснование выбора углепластика в качестве матрицы для КМ «УП – TiNi»	150
4.2.2 Разработка технологии изготовления КМ «углепластик – TiNi».....	153
4.2.3 Влияние структуры и сверхупругих свойств никелида титана на выбор объемной доли армирующего наполнителя в гибридном КМ «УП – TiNi»	156
Выводы по четвертой главе	165

Глава 5. Этапы проектирования и технология изготовления протезно-ортопедических изделий, содержащих в своей конструкции композиционные материалы «полимер - никелида титана».....	168
5.1 Биомеханическое обоснование выбора материалов матрицы для КМ	168
5.2. Рекомендации выбора материала и типа конструкции изделия для ортеза типа DAFO	173
5.3 Рекомендации по проектированию, изготовлению и испытаниям протезно-ортопедических изделий	181
5.4 Оценка характеристик работоспособности и эффективности	192
Выводы по пятой главе	201
Заключение.....	204
Список сокращений и условных обозначений	207
Список литературы.....	208
Приложение А. Акт использования	224

Полимеры и композиционные материалы (КМ) на их основе широко используются для производства протезно-ортопедических изделий. В первую очередь это – углепластики (УП), а также низкотемпературные полимеры, например, полиэтилен низкого (ПНД) или высокого давления (ПВД). Углепластики, обладают высокими удельными прочностными характеристиками, но их недостаток – это низкие значения трещиностойкости и ударной вязкости, обусловленные их высокой чувствительностью к концентраторам напряжений, что часто приводит к преждевременному разрушению изделия. Полиэтилен (ПЭ) представляет интерес из-за своей низкой стоимости и хорошей технологичности по сравнению с углепластиковыми. Поэтому ПЭ титановые сплавы занимают значительную часть отечественного сегмента рынка протезно-ортопедических изделий (ПОИ). Однако ПЭ обладает существенным недостатком – низким уровнем упругих свойств и склонностью к накоплению остаточной деформации по механизмам ползучести в процессе эксплуатации титановых сплавов. Это приводит к заметному снижению рабочих характеристик изделия в течение одного-двух месяцев его использования, что вызывает, с одной стороны, необходимость его скорой замены, и, с другой стороны, снижает эффективность лечения и увеличивает продолжительность реабилитации пациентов. Кроме того, уровень демпфирующих свойств у УП ниже, а у ПЭ – выше, чем это необходимо для обеспечения правильного механического поведения ПОИ, которое соответствовало бы естественной биомеханике опорно-двигательного аппарата (ОДА).

Решить указанные проблемы можно, используя в конструкции ПОИ силовые элементы, выполненные из КМ с полимерной матрицей, армированной никелидом титана, который, находясь в сверхупругом (СУ) состоянии, способен обеспечить КМ необходимый комплекс механических свойств и приблизить механическое поведение титана для ходьбы к естественной биомеханике здоровых нижних конечностей (НК). Такие силовые элементы можно рассматривать, как динамические, т.к. во время реабилитации пациента они обеспечивают необходимую подвижность голеностопного сустава в отличие от жестких фиксирующих систем.

Как и для конструкционных композитов, свойства таких КМ во многом зависят от свойств их матрицы, свойств армирующего наполнителя и от состояния границы раздела матрица/наполнитель. Анализ литературы, посвященной разработке близких по свойствам функциональных композитов «полимер – никелид титана» показывает, что при их создании, как правило, используется концепция, согласно которой прочность адгезионного соединения между матрицей и наполнителем должна быть максимально высокой, что позволяет армирующему наполнителю из никелида титана передавать свою деформацию полимерной матрице. При этом в качестве наполнителя обычно используют проволоку малого диаметра (0,1–0,5 мм), которую помещают в полимерную матрицу после предварительной деформации растяжением. Однако данный подход неприменим для изготовления силовых элементов туторов для ходьбы типа DAFO, поскольку проволока должна иметь достаточно большее поперечное сечение, чтобы обеспечить конструкции необходимую жесткость. При этом адгезионная прочность на границе раздела проволока/матрица играет второстепенную роль, а предварительная деформация проволоки растяжением не требуется, т.к. передача механической нагрузки и деформации в КМ обеспечивается за счет упругого взаимодействия между матрицей и наполнителем. В этом случае актуальной проблемой является установление адекватных критериев выбора материала полимерной матрицы и структурного состояния армирующих элементов из никелида титана, а также методов расчета оптимального соотношения их объемных долей. При таком подходе перспективными материалами для матрицы КМ могут послужить упомянутые выше полиэтилен, для которого характерна очень низкая адгезия к металлам и сплавам, и УП, механическими свойствами которого можно управлять, меняя количество и схему укладки слоев углеткани (углеродных волокон), типом связующего. Однако систематических исследований механических свойств композитов «полиэтилен – никелид титана» (КМ «ПЭ – TiNi») и «углепластик – никелид титана» (КМ – «УП TiNi») до сих пор еще не проводили.

Работа выполнена в рамках государственного задания МАИ №FSFF-2026-0010 «Развитие технологий производства и формирование экстремального уровня функциональных свойств перспективных сплавов и композиционных материалов».

Цель и задачи

Цель диссертационной работы состояла в материаловедческом обосновании выбора структуры и свойств матрицы и армирующего наполнителя композиционных материалов «полимер – никелид титана» с заданными упругими свойствами и характеристиками неупругого поведения, а также разработка на этой основе рекомендаций по технологии изготовления новых динамических протезно-ортопедических изделий с повышенными характеристиками работоспособности.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить **задачи**:

1. Изучить особенности совместного формоизменения при нагружении сплава на основе никелида титана с полиэтиленом и углепластиком.

2. Исследовать характеристики сверхупругого поведения армирующих элементов, выполненных из сплавов на основе никелида титана с различным химическим составом и структурой, с целью разработки методики выбора оптимальной для реализации сверхупругого поведения объемной доли наполнителя в композиционном материале «полиэтилен – никелид титана» и «углепластик – никелид титана» в зависимости от свойств составляющих его компонентов.

3. Разработать и апробировать технологию создания композиционных материалов «полиэтилен – никелид титана» и «углепластик – никелид титана», способных проявлять сверхупругость.

4. Изучить закономерности влияния структуры полученных композиционных материалов «полимер – никелид титана» на их механическое поведение.

5. Разработать рекомендации по проектированию, изготовлению и испытанию ортопедических изделий (протезов стопы при ее частичной ампутации и туторов, используемых при лечении пациентов с детским церебральным параличом и для реабилитации пареза мышц голени), включающих в свою конструкцию динамические элементы из композиционного материала «полимер – никелид титана».

Научна новизна

1. Предложен метод оценки работоспособности сверхупругих армирующих элементов из композиционного материала «полиэтилен – никелид титана» при их деформации изгибом с использованием механических характеристик $\sigma_{вп}$ и $\sigma_{нп}$,

измеряемых на пологих участках кривых нагружения и разгрузки, соответственно. Показано, что в зависимости от химического состава и термической обработки напряжения на верхнем плато кривой нагружения ($\sigma_{вп}$) могут изменяться от 500 до 1300 МПа, а напряжения на нижнем плато кривой разгрузки ($\sigma_{нп}$) – от 15 до 800 МПа.

2. Разработана методика, позволяющая проводить расчет оптимальной объемной доли армирующего наполнителя и выбирать архитектуру армирования, при которой будет обеспечено полное восстановление деформации в сверхупругом композиционном материале «полиэтилен – никелид титана». Показано, что сплавы с низкими напряжениями плато на кривых разгрузки ($\sigma_{нп}$) нельзя использовать для изготовления композитов с полиэтиленовой матрицей.

3. Показано, что упругими свойствами композиционного материала «углепластик – никелид титана» можно управлять с помощью выбора количества слоев и пространственной ориентировки волокон углеткани, а также выбором объёмной доли и типа армирующих элементов из сплава на основе никелида титана.

Теоретическая и практическая значимость

1. Сформулированы критерии выбора материалов компонентов, технологии получения, а также предложены методики расчета объемной доли армирующего наполнителя из никелида титана для разработки композиционного материала «полиэтилен – никелид титана» и «углепластик – никелид титана» с заданным уровнем функциональных (сверхупругих) характеристик.

2. Сформулированы критерии оценки биомеханической совместимости материалов, применяемых для изготовления протезов. Показано, что разработанные композиционные материалы по указанным критериям превосходят традиционные полимерные материалы и максимально приближены к естественной биомеханике опорно-двигательной системы человека.

3. Получен сверхупругий композиционный материал с матрицей из полиэтилена, способный воспринимать при изгибе обратимую при разгрузке деформацию от 2 до 9 %, сопровождающуюся механическим гистерезисом между кривыми нагружения и разгрузки в диапазоне от 5 до 25 МПа.

4. Разработана технология создания композиционного материала «полиэтилен – никелид титана» и «углепластик – никелид титана», которая

позволяет повысить жесткость пружинных элементов протезно-ортопедических изделий при сохранении высоких значений обратимой (упругой и сверхупругой) деформации, восстанавливаемой с гистерезисом в нелинейной области диаграммы деформации.

5. Разработаны новые материаловедческие принципы проектирования металл-полимерных динамических пружин протезов стопы, которые были использованы ООО «Жизнь без преград» при разработке и изготовлении опытных образцов протезно-ортопедических изделий, выполняемых по индивидуальному заказу при частичной ампутации стопы в результате минно-взрывного ранения и туторов для ходьбы типа DAFO, используемых при лечении пациентов с детским церебральным параличом и для реабилитации пареза мышц голени, что подтверждено соответствующим актом.

Методология и методы исследования

Методологическую основу диссертационной работы составили научные труды ведущих отечественных и зарубежных исследователей в области функциональных композиционных материалов, сплавов с эффектом памяти формы и протезно-ортопедических конструкций, а также действующие нормативные документы и государственные стандарты Российской Федерации.

В ходе выполнения исследования использован комплекс современных экспериментальных методов, включающий металлографический и рентгеноструктурный анализ для изучения структуры материалов, механические испытания при статическом и циклическом нагружении, а также специальные методы оценки деформационных, сверхупругих и термомеханических характеристик армирующих элементов из никелида титана и разработанных композиционных материалов.

Положения, выносимые на защиту

1) Закономерности формирования деформационных и температурных характеристик эффекта запоминания формы в композиционных материалах «полиэтилен – никелид титана», согласно которым критическая деформация композита «полиэтилен высокого давления – никелид титана» составляет $6,0 \pm 0,5 \%$, а температуры восстановления формы определяются прежде всего

термомеханическими характеристиками армирующих элементов из никелида титана и архитектурой армирования.

2) Методика расчета оптимальной объемной доли и выбора архитектуры армирования в сверхупругих композиционных материалах «полиэтилен – никелид титана», основанная на анализе характеристик сверхупругого поведения армирующих элементов ($\sigma_{вп}$ и $\sigma_{нп}$ по ASTM F2516), обеспечивающая полное восстановление деформации композита после циклического нагружения.

3) Установленные закономерности влияния структуры углепластика (количества слоев и ориентации углеродных волокон) на его упругие и прочностные свойства при изгибе, позволяющие целенаправленно проектировать пружинные элементы DAFO с заданной жесткостью и демпфирующей способностью.

4) Принципы создания гибридных конструкций и композиционных материалов «углепластик – никелид титана» для упругих элементов DAFO, обеспечивающих повышение жесткости при сохранении высоких значений обратимой упругой и сверхупругой деформации, за счет оптимального сочетания объемной доли никелида титана, типа армирующих элементов и пространственной ориентации слоев углепластика.

Степень достоверности результатов

Достоверность всех полученных результатов обеспечивается применением сертифицированного и поверенного испытательного оборудования, использованием лицензионного программного обеспечения, а также соблюдением требований действующих нормативных документов. Все экспериментальные исследования проводились в соответствии с утвержденными методиками и стандартами ГОСТ и ISO, действующими на территории Российской Федерации.

Апробация результатов

Материалы диссертационной работы доложены на 8 научно-технических конференциях, в том числе: XLVIII, XLIX, Международных молодежных научных конференциях «Гагаринские чтения», г. Москва, 2023, 2024 гг.; 20-й, 21-й Международных конференциях «Авиация и космонавтика», г. Москва, 2020, 2021 гг.; II-й Международной конференции «Композитные материалы и конструкции», г. Москва, 2021 г.; X Всероссийская молодежная научно-практическая конференция

«Колачёвские чтения»», г. Ступино, 2025 г; Евразийский ортопедический форум, г. Москва, 2025 г, XII Всероссийский Приоровский форум, г. Москва, 2025 г.

Публикации: основное содержание диссертации опубликовано в 14 научных работах, включая 5 статей в журналах из перечня ВАК, из которых 4 статьи были одновременно переведены и опубликованы в журналах, включенных в международную систему цитирования Scopus. Список основных публикаций по работе приведен в конце автореферата.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, общих выводов, списка цитируемой литературы, включающего 150 наименований, и 1 приложение. Объем диссертации составляет 224 страницы, включая 94 рисунка и 11 таблиц.

Глава 1. Состояние вопроса и постановка задач исследований

1.1 Функциональные композиционные материалы с полимерной матрицей, армированной сплавами с эффектом памяти формы

1.1.1 Назначение и свойства композиционных материалов, армированных никелидом титана

После открытия в начале 1960-х годов сплава на основе никелида (TiNi) [104] непрерывно ведутся поиски областей его практического применения, к числу которых относится и создание композиционных материалов [104]. Тем не менее, несмотря на обширные исследования в этой области, сопоставимое применение таких композитов в промышленности еще не реализовано. Это несоответствие между научными исследованиями и практическим внедрением в значительной степени связано со сложностью управления структурой и свойствами разрабатываемых композитов.

КМ с полимерной матрицей и наполнителем из никелида титана относятся к классу функциональных композитов, в которых армирующий элемент не только повышает прочностные характеристики, но и в отличие от традиционных волокнистых наполнителей (стекло, углеволокно, арамид), позволяет реализовать КМ различные термомеханические эффекты, которые принято объединять одним обобщим термином «эффект памяти формы» (ЭПФ). Поэтому такие материалы в настоящей работе будут называться «КМ» (композиционные материалы).

В сплавах на основе никелида титана может протекать обратимое мартенситное превращение, которое инициируется изменением температуры и/или механических напряжений, и которое может приводить к восстановлению больших неупругих деформаций, составляющих приблизительно от 1 до 8% [62]. В частности, при высокой температуре и низком напряжении структура сплава представляет собой

упорядоченную аустенитную B2-фазу, а при низкой температуре и высоких напряжениях она сменяется мартенситной B19''-структурой с более низкой симметрией. В результате этого превращения могут быть реализованы два ключевых эффекта памяти формы – это *однократный или необратимый ЭПФ* и *сверхупругость (СУ)*. Первый эффект относится к способности материала восстанавливать достаточно большие остаточные деформации при нагреве деформированной мартенситной структуры до аустенитного состояния. Второй эффект связан с тем, что сплав, когда он находится в аустенитном состоянии, может подвергаться большим обратимым нелинейным деформациям с гистерезисом между кривыми деформации нагружения и разгружения [62]. Эти уникальные эффекты можно применять для изготовления функциональных (интеллектуальных) устройств, применяемых в аэрокосмической [16, 48], гражданской [31,83] и нефтяной [8] отраслях промышленности. Кроме того, сплавы на основе никелида являются биосовместимым, что позволяет их применять в качестве материала для имплантатов [32, 69, 73, 35].

Поэтому при проектировании изделий из КМ учитываются не только их механические свойства, но и характеристики ЭПФ, некоторые из которых в качестве примера приведены на рисунке 1.1 [10]. Для описания температурного интервала реализации ЭПФ обычно используют температуры начала и конца прямого (M_n и M_k) и обратного (A_n и A_k) мартенситного $B2 \Leftrightarrow B19''$ -превращения, протекающего в применяемом для армирования сплаве на основе никелида титана.

Композиты ПМ-TiNi могут быть такими же эффективными, как и монолитные устройства из сплавов на основе никелида титана [62], но при этом иметь гораздо меньшую стоимость и более высокую технологичность. По этой причине неоднократно предпринимались попытки армировать никелидом титана различные полимеры с целью создания композиционных материалов с ЭПФ [120, 128, 134] или сверхупругими свойствами [26], повышения их трещиностойкости [54], а также улучшения демпфирующей способности и виброустойчивости [52].

Первые попытки создания КМ с наполнителем из никелида титана начались в конце 1980-х годов, когда Роджерс и Робертшоу [94] впервые внедрили проволоку из никелида в композит с ламинированной полимерной матрицей. С тех пор по

настоящее время обычно при создании таких композитов используется два подхода [94]:

1. В первом подходе, который можно условно назвать «пассивным», используется изменение (увеличение) модуля упругости при нагреве наполнителя (как правило, это недеформированная проволока) в следствие превращения B19'-мартенсита в B2-аустенит. Этот подход можно использовать, например, для изменения демпфирующей способности КМ и, как следствие, для подавления вибраций, возникающих в инженерных конструкциях или в корпусе летательных аппаратов.

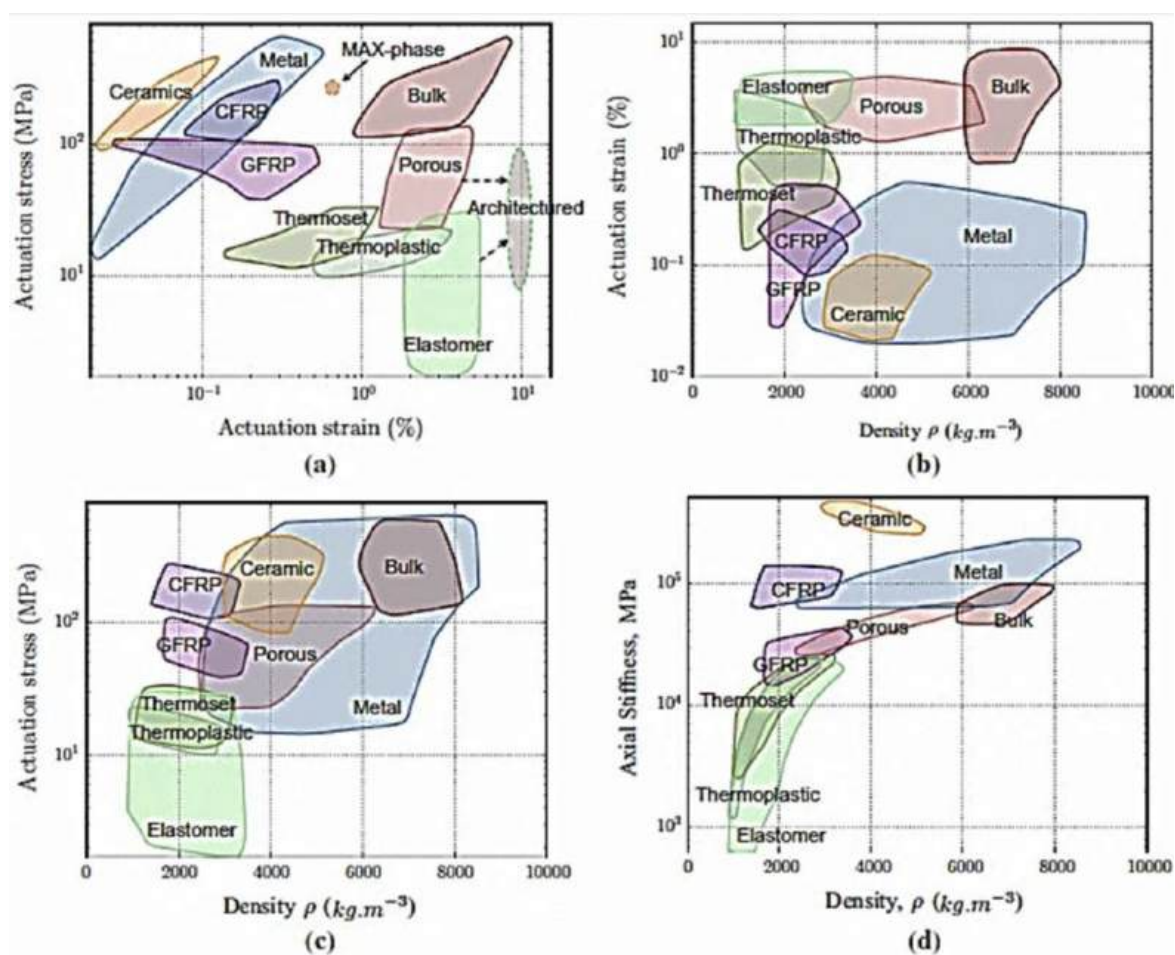


Рисунок 1.1 – Диаграммы свойств КМ с армирующими элементами из никелида титана, показывающие влияние выбора матрицы композита на его плотность и жесткость, а также на диапазоны рабочих напряжений и деформаций [10]

Хорошо известно, что прочные и коррозионностойкие стеклопластиковые и углепластиковые композиты часто разрушаются хрупко из-за очень низкой

пластичности и низкой стойкости к ударным нагрузкам. Внедрение в стеклопластики и углепластики сверхупругого армирующего наполнителя может частично решить эту проблему. Поскольку мартенситная $B19''$ -фаза в никелиде титана имеет подвижные двойниковые границы раздела, то сплав в мартенситном состоянии может эффективно поглощать вибрацию [135] и энергию удара, что способствует лучшему рассеиванию энергии и повышению ударной вязкости. При нагреве никелида титана выше температуры A_k будет происходить увеличение модуля Юнга и снижение демпфирующей способности по сравнению с мартенситным состоянием сплава, что влияет на вибрационные свойства КМ. При этом внутреннее демпфирование будет сохраняться на достаточно высоком уровне и в сверхупругом состоянии сплава, при котором вибрации и энергия удара будут гаситься за счет $B2 \leftrightarrow B19''$ -мартенситного превращения, вызванного напряжением.

2. Во втором подходе, который можно условно назвать «активным», в матрицу помещают проволоку, которую предварительно подвергают деформации растяжением. Восстановление исходной формы (сжатие) проволоки при ее нагреве приводит к возникновению в КМ больших внутренних напряжений, которые в дополнение к изменению модуля упругости позволяют обеспечивать более эффективный контроль над демпфирующей способностью и другими термомеханическими свойствами материала.

Нагрев армирующего наполнителя в обоих подходах обычно осуществляют пропусканием через него электрического тока.

В качестве примера можно привести КМ, полученный введением проволоки из никелида титана в силиконовую матрицу [149]. В этом композите повышенные упругие свойства и демпфирование достигаются за счет сочетания сверхупругости $TiNi$ и вязкоупругих свойств силиконовой резины. Исследования [149] также показывают, что КМ можно получить и с другими полимерными матрицами. Например, это может быть полиметилметакрилат или полиэтилен. Такие композиты могут демонстрировать ЭПФ с температурным интервалом срабатывания от 0 до 100 °С при изменении модуля Юнга $TiNi$ от 30 до 70 ГПа.

Большой интерес вызывают, так называемые, *гибридные* КМ. В качестве матрицы таких КМ используют углепластики или стеклопластики, которые сами по себе являются полимерными КМ, армированными сверхвысокомолекулярными

волокнами, что позволяет обеспечить матрице высокую жесткость. К этим армирующим волокнам добавляется второй наполнитель – никелид титана (рисунки 1.2 и 1.3). Применение гибридных КМ позволяет создавать конструкции с оптимальным сочетанием малого веса, высокой прочности и жесткости, удовлетворительной пластичности, а также способности к вибропоглощению, стойкости к удару и усталостным повреждениям.

Основным технологическим требованием для подобных композитов является надежная адгезия между TiNi и полимерной матрицей. Это необходимо для эффективной передачи напряжений между армирующим элементом и матрицей. Низкая адгезия приводит к локальному проскальзыванию на межфазной границе между полимером и никелидом титана, что может существенно снижать функциональные свойства КМ. Поэтому рассматриваются различные методики улучшения межфазной адгезии либо химическим, либо механическим путем, либо с использованием связующего агента.

В некоторых случаях целесообразно использовать *гибридные конструкции* «полимер – никелид титана», которые технологически проще изготовить, но которые также способны проявлять термомеханические функциональные свойства [104]. В качестве примера можно привести проект гибридных конструкций, предназначенных для изменения геометрии шевронов турбовинтовых двигателей самолетов (рисунки 1.4 и 1.5) [11]. Одним из источников шума от турбовинтовых двигателей является турбулентное смешивание выхлопа горячей газовой струи с окружающим воздухом. Зубчатые аэродинамические устройства, расположенные на задней кромке гондолы двигателя, получившие название «*шевроны*» из-за их характерной формы, значительно снижают шум при взлете/посадке, если они погружены вглубь выхлопной струи. Однако это приводит к потере тяги двигателя во время полета самолета. Создание активных шевронов с управляемой формой (геометрией) в виде компактных и легких устройств, проявляющих ЭПФ, позволяет при взлете и посадке придавать шеврону изогнутую форму, оптимальную для снижения шума, а в режиме крейсерского полета – прямолинейную форму, не снижающую тягу двигателя. Изменение кривизны шеврона осуществляется путем нагрева пластин из никелида титана (актуаторов), размещенных между слоями стекопластика, формирующими корпус гондолы двигателя.

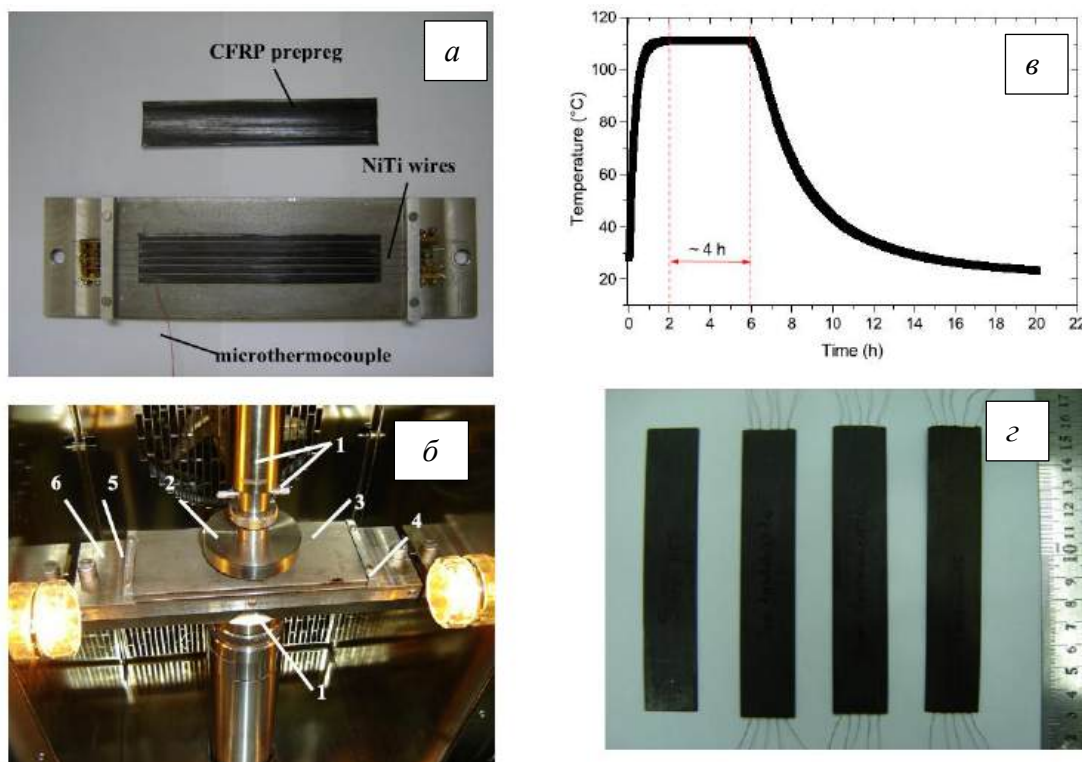


Рисунок 1.2 – Метод изготовления гибридного КМ «УП – TiNi» [53]:

a, б – приспособление для изготовления КМ

(1-6 – металлические детали пресс-формы для создания давления 0,32 МПа),

в – изменение температуры в процессе изготовления образца,

z – внешний вид образцов КМ

1.1.2 Свойства сплавов из никелида титана

Фазовые превращения в никелиде титана

Сплавы с эффектом памяти формы (ЭПФ) являются уникальными материалами, используемыми для изготовления различных функциональных устройств, способных контролируемо изменять свою геометрию [105]. Среди всех сплавов с эффектом памяти формы наиболее широко распространенными являются сплавы на основе TiNi (самый первый из них – это нитинол, никель-титановый сплав, названный в честь его открытия в Военно-морской артиллерийской лаборатории), а также сплавы на основе Cu и Fe [129, 78]. Так, из сплавов на основе никелида титана, отличающихся высоким комплексом характеристик ЭПФ, производят

соединительные муфты трубопровода, актуаторы и медицинские имплантаты [71, 106].

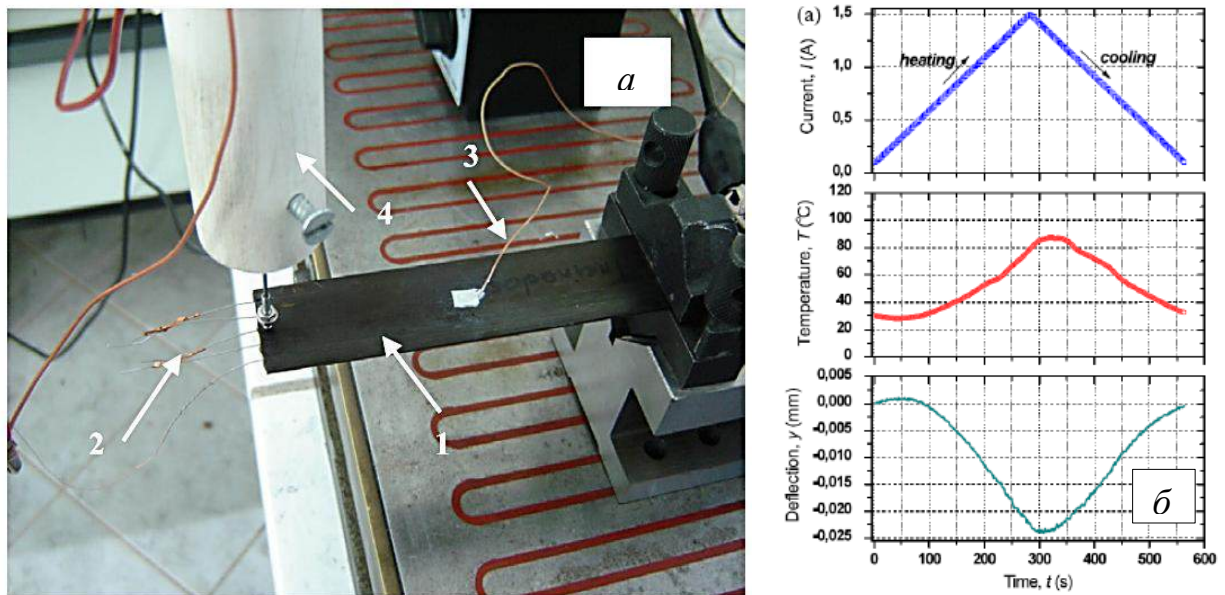


Рисунок 1.3 – Пример метода испытаний и характеристики ЭПФ образца КМ «УП – TiNi» [53]: *a* – измерение отклонения края образца при его формоизменении (изгибе) в процессе реализации ЭПФ при изменении температуры (*1* – образец, *2* – армирующие элементы из никелида титана, через который пропускали электрический ток для их нагрева, *3* – термопара, *4* – датчик контроля величины отклонения края образца), *б* – временные зависимости изменения силы тока, температуры нагрева армирующих элементов и величины отклонения края образца (сверху вниз)



Рисунок 1.4 – Летные испытания активных шевронов, установленных на двигателях самолета Boeing 777 [11]

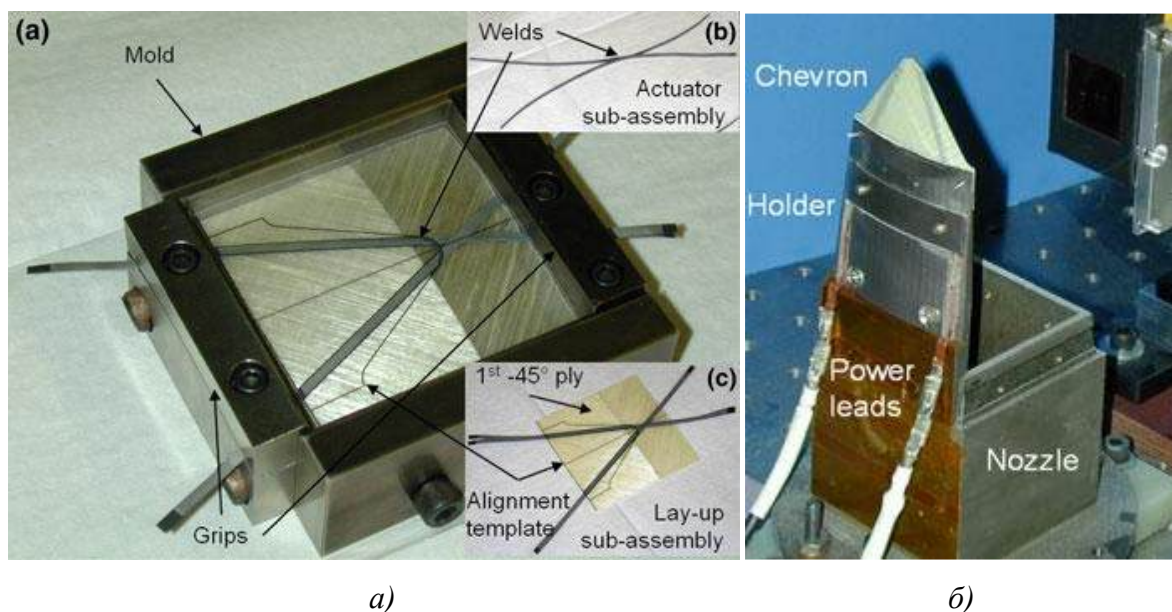


Рисунок 1.5 – Процесс изготовления и испытание макета активного шеврона [11]:
а - сборка в специальной оснастке нескольких слоев стекловолокна, между которыми расположены актуаторы из пластин никелида титана;
б – макет шеврона размещен на краю источника воздушного потока и подключен к устройству для пропускания электрического тока с целью изучения влияния геометрии шеврона на шум

Функциональные свойства сплавов на основе TiNi определяются обратимыми мартенситными фазовыми превращениями, происходящими между высокотемпературной аустенитной B2-фазой и низкотемпературной мартенситной B19'-фазой. В некоторых случаях мартенситное превращение протекает через промежуточную R-фазу. При охлаждении материала ниже температуры начала мартенситного превращения M_h (или M_s) начинается перестройка кристаллической решетки, завершающаяся при температуре M_k (или M_f), а при нагреве происходит обратное превращение в интервале A_h-A_k (или A_s-A_f). Данные превращения являются бездиффузионными и протекают за счет коллективного смещения атомных плоскостей [39]. Температуры мартенситного превращения в сплавах с ЭФП можно измерить с помощью многих методов, таких как дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), изменение удельного электрического сопротивления в зависимости от температуры и дилатометрия [82, 68, 9]. Характер фазовых превращений в TiNi зависит от химического состава и микроструктуры сплава.

Согласно [39], небольшое изменение содержание никеля приводит к заметному смещению температур превращения: увеличение содержания Ni снижает температуру мартенситного перехода.

Диаграмма состояния системы TiNi изображена на рисунке 1.6. Равновесный состав интерметаллида TiNi близок к эквиатомному и обычно рассчитывается как 51 ат.% Ti и 49 ат.% Ni, хотя в ряде исследований допускается измеренное отклонение порядка $\pm 0,25$ ат.% без существенного нарушения фазовой стабильности. При высоких температурах соединение TiNi находится в аустенитном состоянии – B2-фаза (упорядоченная ОЦК решетка), а при охлаждении происходит мартенситное превращение с образованием низкотемпературной B19'-фазы с моноклинной структурой. Диапазон температур начала мартенситного превращения изменяется в широких пределах – примерно от -120 °C до $+150$ °C в зависимости от химического состава и термообработки сплава [150]. Согласно современным данным, переход B2→B19' может совершаться как под действием изменения температуры, так и под действием приложенного механического напряжения.

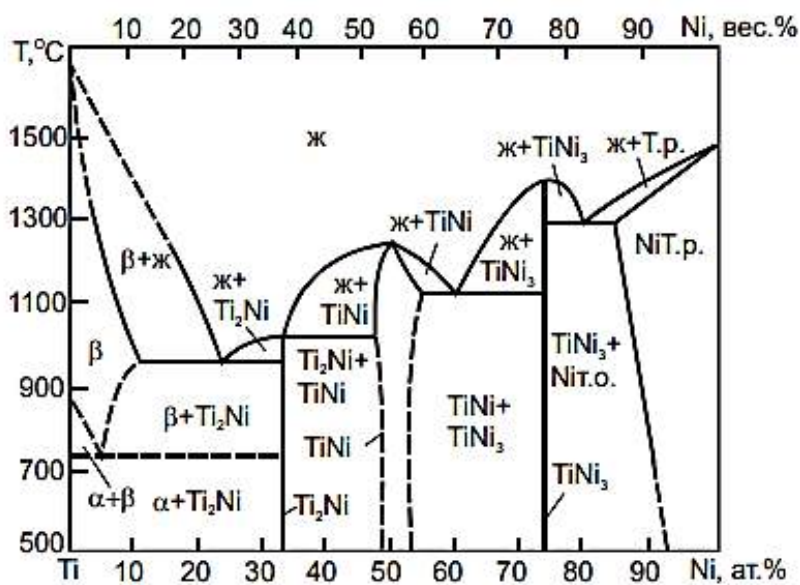


Рисунок 1.6 – Диаграмма состояния TiNi [150]

Помимо прямого перехода B2→B19', для никелида титана характерно промежуточное образование R-фазы – ромбоэдрически искажённой модификации

исходной B2-решётки. В хорошо отожжённых эквивалентных и обогащённых титаном сплавах мартенситные превращения часто развиваются по схеме $B2 \rightarrow B2 + B19' \rightarrow R + B19' \rightarrow B19'$, тогда как в сплавах, обогащённых никелем, сначала образуется R-фаза, после чего возникает моноклинный мартенсит B19' по схеме $B2 \rightarrow R \rightarrow R + B19' \rightarrow B19'$. Переход $B2 \rightarrow R$ отличается узким гистерезисом (обычно 3–5 К) [149, 150]. Увеличение содержания титана уменьшает долю исходной B2-фазы, переходящей в R-структуру, тогда как избыток никеля обеспечивает сохранение промежуточной R-фазы и изменяет температуру начала и конца превращений от +150 °С (для эквивалентных сплавов) до –120 °С (для сильно легированных никелем сплавов), что дает возможность целенаправленно регулировать рабочий температурный интервал TiNi-сплавов.

Кроме того, фазовые переходы влияют на механические характеристики материала: современные TiNi-сплавы способны развивать рабочие (реактивные) напряжения до 800 МПа, имеют предел прочности до 2000 МПа и могут выдерживать более 20 миллионов циклов знакопеременной деформации при величине около 6 %, что делает их особенно перспективными для применения в ортезах [148].

Таким образом, фазовые превращения в сплавах на основе никелида титана представляют собой сложную многоступенчатую систему структурных переходов между фазами B2, R и B19', определяющую весь спектр функциональных свойств материала. Последовательное управление этими превращениями посредством изменения состава и технологических режимов обработки сплава имеет решающее значение при проектировании TiNi-армированных композиционных материалов для медицинских и других инженерных применений.

Эффект памяти формы и сверхупругость в сплавах на основе TiNi

Со времени открытия сплавов на основе TiNi им уделяется большое внимание из-за их уникального термомеханического поведения, впоследствии получившего название ЭФП [68]. ЭФП можно описать, используя фазовую диаграмму, показанную на рисунке 1.7. Согласно этой диаграмме при охлаждении сплава из высокотемпературного (аустенитного) состояния ниже температур начала (M_s) и конца (M_f) прямого мартенситного превращения он будет находиться в низкотемпературном мартенситном состоянии. При этом превращение аустенита в

мартенсит не вызывает макроскопической деформации. Однако если во время охлаждения приложить достаточную по величине нагрузку или приложить ее, когда сплав уже находится в мартенситном состоянии, то в мартенсите создается кристаллографически ориентированная двойниковая структура, обуславливающая накопление макроскопической деформации, которая впоследствии может быть восстановлена при нагреве выше температур начала (A_s) и конца (A_f) обратного мартенситного превращения. Из-за термомеханической природы мартенситного превращения с ростом прикладываемого напряжения повышаются и температуры мартенситного превращения. На фазовой диаграмме напряжение-температура (см. рисунок 1.7, а) показана линейная зависимость температур превращения от напряжения. Наклоны линий, соответствующих прямому и обратному превращению, обозначены как C_M и C_A .

Пример накопления обратимой деформации при циклическом нагреве-охлаждении, выполняемом под внешней нагрузкой, показан на рисунке 1.7, а в виде траектории точек (А). Соответствующая этой траектории зависимость деформации от температуры показана на рисунке 1.7, б. Неупругая деформация, возникающая в результате такого способа термомеханического воздействия, на рисунке 1.7, б обозначена как ε^{act} . В этом случае приложенное напряжение обозначают σ^{act} , а произведение напряжения σ^{act} и деформации ε^{act} характеризует удельную работу, совершаемой сплавом при реализации ЭПФ. Такую разновидность ЭПФ называют *обратимым или двухсторонним ЭПФ* в отличие от одностороннего ЭПФ, о котором уже говорилось выше.

Для реализации необратимого (одностороннего) ЭПФ сплав необходимо деформировать при температурах не выше A_n (или A_s). Тогда деформация, накопленная по механизмам переориентации пластин мартенсита двойникованием и/или по механизмам, связанным с $B2 \rightarrow B19'$ -превращением под напряжением, будет частично или полностью восстановлена при последующем нагреве выше температуры A_k (или A_f).

Обратимый и необратимый ЭПФ реализуются при изменении температуры сплава, поэтому эти эффекты называют *термомеханическими*. Другой разновидностью ЭПФ является *сверхупругость (СУ)*. Её можно назвать *механотермическим* эффектом, поскольку она реализуется в изотермических

условиях при нагружении и разгрузении сплава при температуре выше температуры A_f (траектория точек (B) на рисунке 1.7, а). Термомеханическое поведение сплава в изотермических условиях описывается двумя кривыми (кривая нагружения и кривая разгрузки), образующими петлю гистерезиса флагообразного вида. Эти кривые на рисунке 1.7, б характеризуются двумя линейными упругими участками с различными модулями упругости и, соответствующими аустенитной (E_A) и мартенситной (E_M) фазам, а также величиной восстановленной деформации (H). Следует отметить, что деформация ϵ^{act} при реализации обратимого ЭПФ численно отличается от деформации H при реализации СУ.

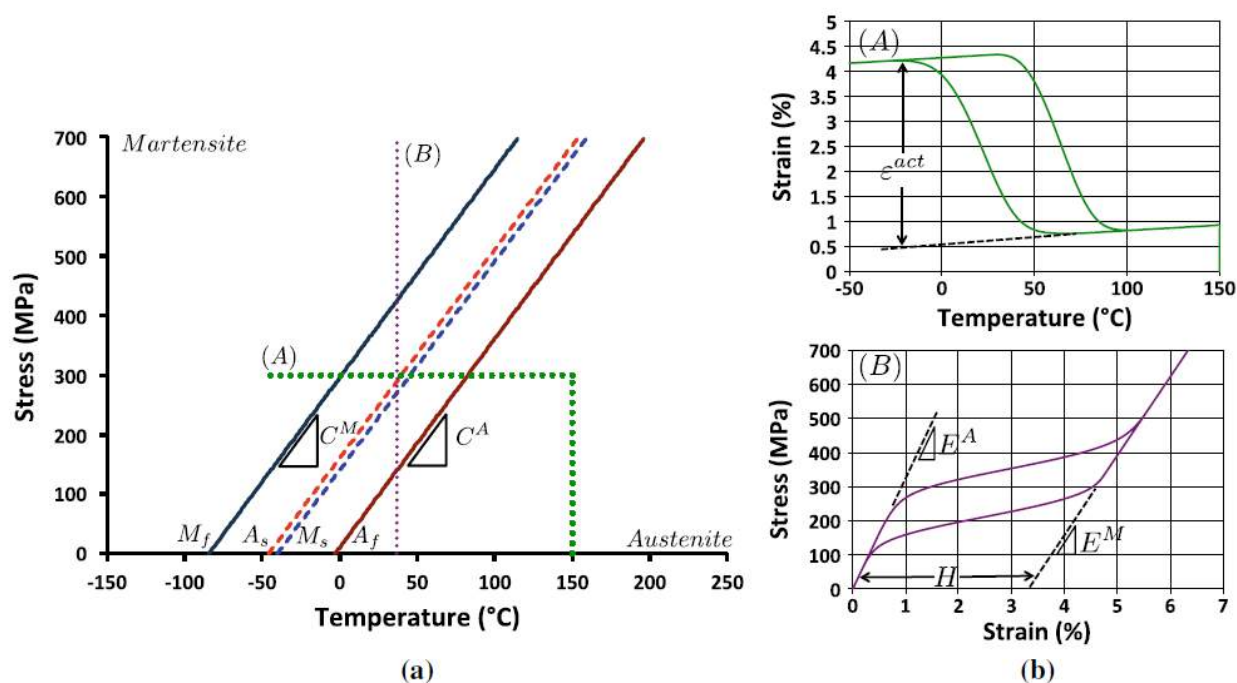


Рисунок 1.7 – Фазовая диаграмма (а), описывающая термомеханическое поведение сплавов с ЭПФ, и примеры реализации ЭПФ (б) [55]

Влияние содержания никеля и термической обработки на структуру и свойства сплавов на основе TiNi

Вне зависимости от метода получения слитка, используемой шихты и процентного соотношения титана и никеля, в структуре всех рассматриваемых сплавов всегда присутствует фаза Ti_2Ni , образование которой провоцирует присутствие примесей – в первую очередь кислорода и азота (рисунок 1.8). Поэтому

более правильно эту фазу следует определять как $\text{Ti}_4\text{Ni}_2(\text{O}, \text{N})$. Наличие в структуре фазы Ti_2Ni оказывает существенное влияние на функциональные свойства сплавов [148, 149]. Чтобы учесть это влияние, можно использовать формулу (1.1), позволяющую рассчитывать содержание никеля в закаленной B2-фазе ($\chi_{\text{Ni}}^{\text{B2}} \chi_{\text{Ni}}^{\text{B2}}$) с учетом номинального содержания никеля в сплаве ($\chi_{\text{Ni}} \chi_{\text{Ni}}^{\square}$) и объемной доли фаз типа Ti_2Ni (α):

$$\chi_{\text{Ni}}^{\text{B2}} = \chi_{\text{Ni}} + 0,384 \cdot \alpha \chi_{\text{Ni}}^{\text{B2}} = \chi_{\text{Ni}} + 0,384 \cdot \alpha \quad (1.1)$$

Это позволяет спрогнозировать температуры начала (A_{H}^{B}) и конца (A_{K}^{B}) восстановления формы в сплавах по формулам (1.2), (1.3) [145]:

$$A_{\text{H}}^{\text{B}} = 3700 - 71 \cdot \chi_{\text{Ni}}^{\text{B2}} \quad A_{\text{H}}^{\text{B}} = 3700 - 71 \cdot \chi_{\text{Ni}}^{\text{B2}} \quad (1.2)$$

$$A_{\text{K}}^{\text{B}} = 3807 - 73 \cdot \chi_{\text{Ni}}^{\text{B2}} \quad (1.3)$$

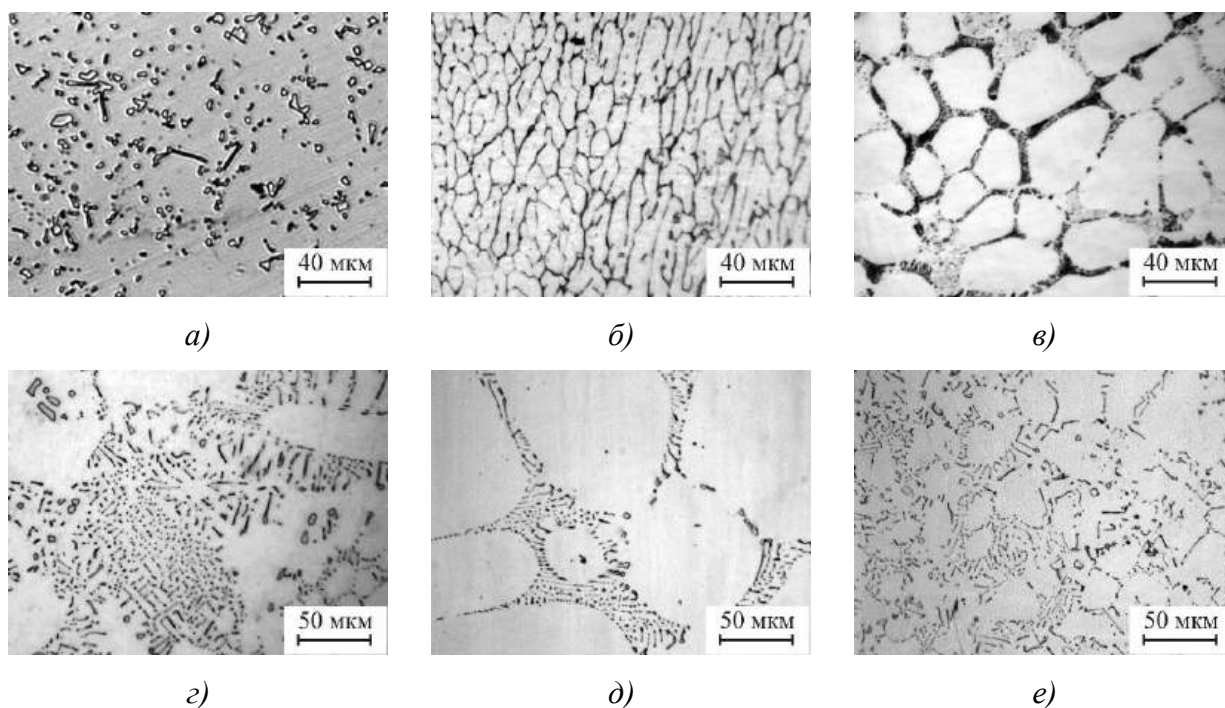


Рисунок 1.8 – Микроструктура слитков, полученных методом ВДПНЭ (a - в), ГРЭ+ВДП (г) и ВИП (д, е) из электролитического никеля Н-0 и йодидного титана ТИ-1 (a), электролитического никеля Н-0 и губчатого титана ТГ100 (б, д, е), электролитического никеля Н-0 и губчатого титана ТГ110 (г) и лома сплава ТН1 (е) [149]

Образование богатых никелем интерметаллидов при медленном охлаждении сплавов богатых никелем от высоких температур (700-900 °С) или при изотермическом старении при 350-550 °С вызывает обеднение В2-фазы никелем и повышение температур мартенситного превращения (рисунок 1.9).

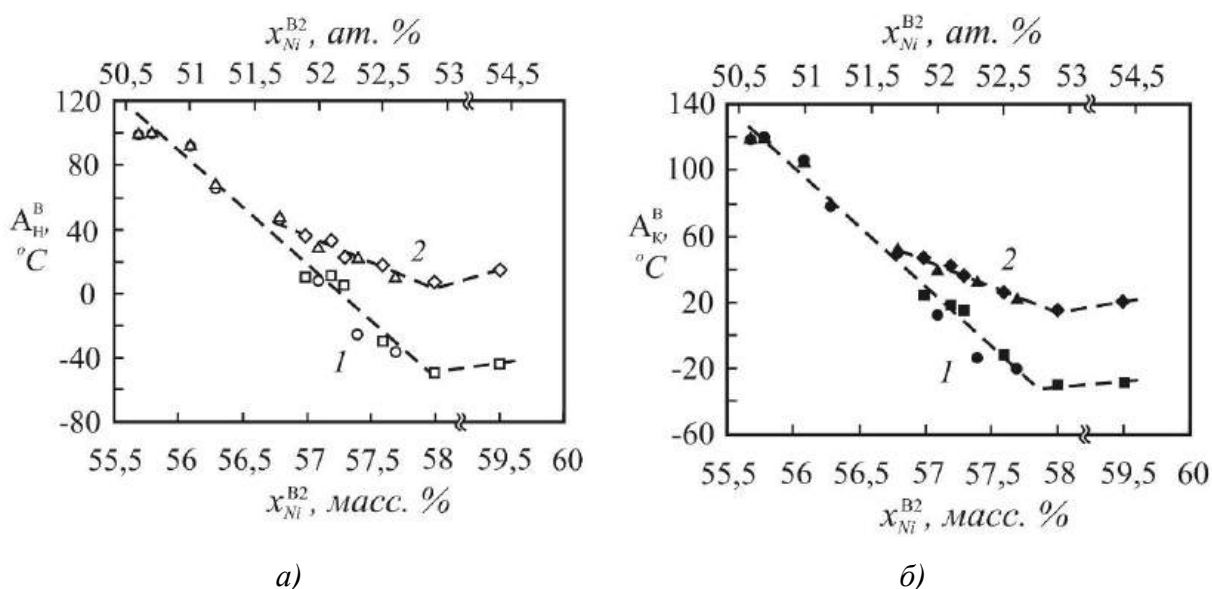


Рисунок 1.9 – Влияние содержания Ni в закаленной В2-фазе на температуры восстановления формы ($a - A_{H^B}^B$; $b - A_{K^B}^B$) листов из сплавов, полученных методом

ВДПНЭ (○, ● и Δ, ▲) и проволоки из сплавов, полученных методом

ВИП и ГРЭ+ВДП (□, ■ и ◇, ◆): 1 – после закалки от 800÷900 °С, 2 – после закалки и последующего старения при 450 °С, 1 час [145]

По чувствительности к термической обработке двойные сплавы на основе никелида титана можно разделить на сплавы, в которых не происходят процессы старения, и сплавы, в которых возможно растворение и выделение частиц интерметаллидов, богатых никелем. Концентрационную границу между этими группами сплавов, которая составляет приблизительно 51,7 ат.% Ni, считают критической концентрацией ($x_{кр1}$). Также существует вторая критическая концентрация ($x_{кр2}$), оказывающая влияние на процессы структурообразования в сплавах. Она соответствует 52,9 ат. % Ni. При ее превышении снижение температур восстановления формы у закаленных сплавов останавливается [145]. В результате последующего после закалки старения в сплавах с концентрацией никеля более второй критической $x_{кр2}$ заметно увеличивается объемная доля фазы Ti_3Ni_4 , которая

может достигать пятидесяти и более процентов. Таким образом, в сплавах с различной концентрацией никеля в закаленной В2-фазе при одних и тех же режимах старения формируется различная структура, отличающаяся объемной долей, размерами, морфологией и характером распределения по объему частиц интерметаллида Ti_3Ni_4 . Это оказывает влияние как на особенности протекания мартенситного превращения при охлаждении и нагреве сплава, так и на деформационно-силовые и усталостные свойства материала.

Наиболее эффективным способом управления температурными характеристиками стареющих сплавов является ступенчатое старение, состоящее из высокотемпературной ступени при температурах 500-550 °С и низкотемпературной ступени при 450-470 °С [140]. Во-первых, применение такой термической обработки позволяет достигать требуемых температур восстановления формы при меньшей ее длительности, а, во-вторых, применение ступенчатого старения позволяет не только повышать, но и в некоторых пределах понижать температуры восстановления формы из-за изменения объемной доли частиц Ti_3Ni_4 при переходе от низкой ступени старения к высокой. Двухступенчатое старение может приводить к формированию бимодальной структуры частиц Ti_3Ni_4 , если достаточно крупные частицы, образовавшиеся на высокотемпературной ступени, не изменяют свою морфологию при старении на низкотемпературной ступени, для которой характерно образование более дисперсных частиц. В сплавах, с обедненной никелем матрицей, процессы старения протекают с меньшей скоростью. Поэтому в них бимодальная структура при ступенчатом старении может не образовываться. При этом вторая критическая концентрация Ni в В2-фазе ($x_{кр2}$) разделяет сплавы по склонности к образованию мономодальной или бимодальной структуры Ti_3Ni_4 .

При описании механического поведения сплавов с ЭПФ целесообразно использовать понятия о критических напряжениях и деформациях [141]. При превышении критической деформации в материале начинает накапливаться невосстановленная деформация. Величина критической деформации зависит от соотношения в сплаве напряжений мартенситного превращения и напряжений, вызывающих скольжение. Точность измерения этой величины зависит от допуска на невосстановленную деформацию, в качестве которого можно использовать деформацию, равную 0,2 % (при растяжении, сжатии и изгибе) или 0,3 % (при

кручении). Измеренные таким образом критические деформации и соответствующие им напряжения обозначают как $\varepsilon_{кр}^{0,2}$ ($\gamma_{кр}^{0,3}$) и $\sigma_{кр}^{0,2}$ ($\tau_{кр}^{0,3}$), соответственно (рисунок 1.10). По достижении этих величин в материале происходит переход от мартенситного механизма формоизменения к смешанному, включающему скольжение дислокаций, которое приводит к накоплению невосстановленной деформации. При этом следует отличать механическую характеристику «критическое напряжение» от более широкого понятия «напряжения скольжения» и от понятия «дислокационный предел текучести», при превышении которого главным механизмом формоизменения становится дислокационное скольжение.

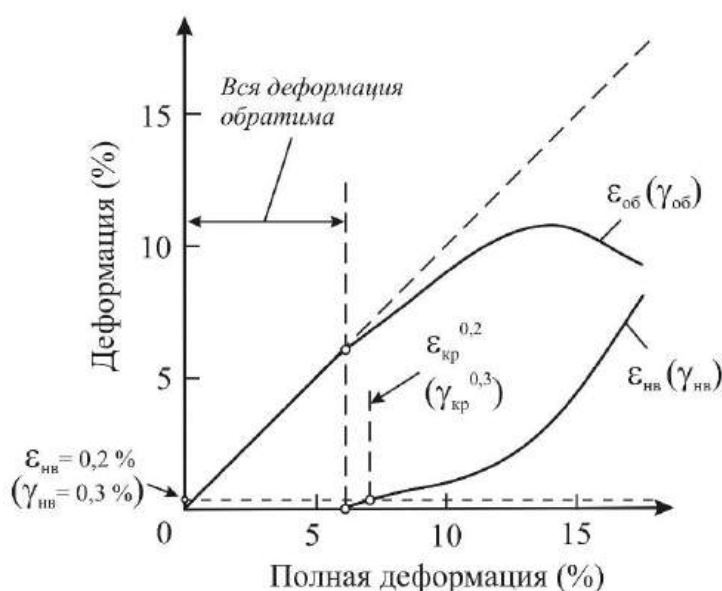


Рисунок 1.10 – Критическая деформация $\varepsilon_{кр}^{0,2}$ и $\gamma_{кр}^{0,3}$ в сплавах с ЭПФ:

$\varepsilon_{об}(\gamma_{об})$ – деформация, обратимая при разгрузке и нагреве,

$\varepsilon_{нв}(\gamma_{нв})$ – не восстановленная деформация [141]

Критические напряжения ($\tau_{кр}^{0,3}$) возрастают при деформационном, твердорастворном и дисперсионном упрочнении [148, 142]. Поэтому в случае стареющих сплавов представляется больше возможностей для управления не только температурными, но и деформационно-силовыми свойствами. В них, в зависимости от режимов термической обработки, происходит растворение или выделение частиц интерметаллидов, богатых никелем. В результате изменяются температурные

характеристики сплава, а также условия протекания механизмов формоизменения материала, определяющие вид кривых деформации и уровень критических напряжений и деформаций.

Изменение температуры испытания также приводит к изменению вида кривой деформации (рисунок 1.11) и, следовательно, к изменению деформационно-силовых свойств сплавов. Например, с ростом температуры испытания повышаются напряжения мартенситного превращения, что обуславливает снижение критической деформации (рисунок 1.12).

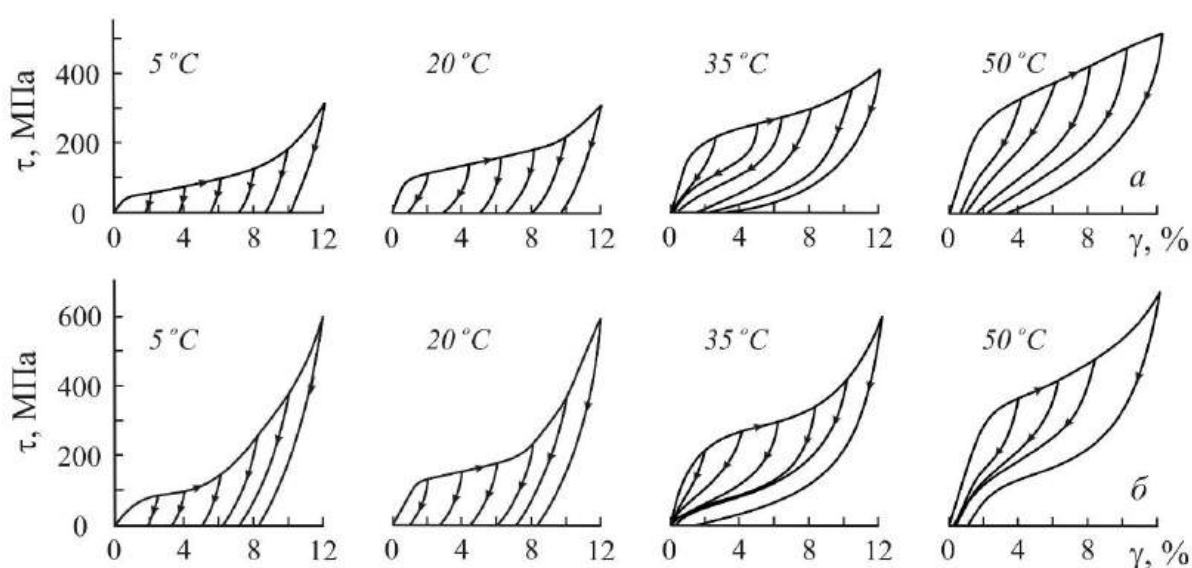


Рисунок 1.11 – Диаграммы деформации $\tau - \gamma$ при испытании на кручение образцов сплавов Ti-54,8 масс. % Ni (а) и Ti-55,7 масс. % Ni (б) с рекристаллизованной структурой (рядом с диаграммами указана температура испытаний) [141]

Структура сплавов, формирующаяся на стадиях изготовления полуфабрикатов и изделий из сплавов на основе никелида титана, влияет на их усталостные свойства (такие как циклическая долговечность и предел ограниченной выносливости), которые определяются преобладающими механизмами формоизменения при заданной амплитуде деформаций, и зависят от соотношения напряжений скольжения и напряжений мартенситного сдвига ($\sigma_{кр}^{0,2} / \sigma_m$), которое определяет критическую деформацию материала. Наиболее высокими усталостными свойствами обладают сплавы, у которых отношение напряжений скольжения и напряжений мартенситного

сдвига ($\sigma_{кр}^{0,2} / \sigma_m$) [58]. При этом циклическая долговечность образцов (при симметричном цикле нагружения с заданной амплитудой деформации) пропорциональна критической деформации $\varepsilon_{кр}^{0,2}$ и описывается уравнением (1.4) [58, 147150]:

$$N = \varepsilon_{кр} (1/\varepsilon_a)^\beta, \quad (1.4)$$

в котором ε_a – амплитуда циклической деформации, а β – коэффициент, зависящий от преобладающего в материале механизма деформации и от структуры сплава (например, для сплавов в сверхупругом состоянии он равен 3, а для сплавов в мартенситном состоянии – 3,2). Это выражение позволяет прогнозировать усталостные свойства материала по результатам статических термомеханических испытаний образцов.

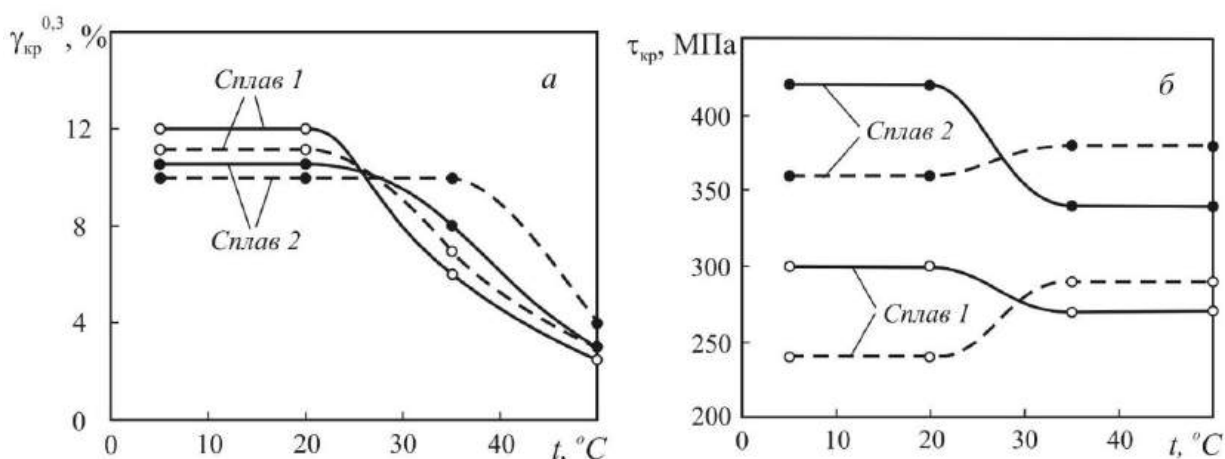


Рисунок 1.12 – Зависимости критической деформации (а) и критических напряжений (б) от температуры в сплавах на основе никелида титана с рекристаллизованной (сплошные линии) и не рекристаллизованной (пунктирные линии) структурой.

Сплав 1 - Ti-54,8 масс. % Ni, сплав 2 - Ti-55,7 масс. % Ni [141]

1.1.3 Свойства полимерных материалов

Общие сведения о полимерах

Полимеры представляют собой высокомолекулярные соединения, макромолекулы которых состоят из повторяющихся структурных звеньев – мономеров, соединенных ковалентными связями в длинные линейные, разветвленные или пространственно-сшитые цепи. Строение макромолекулярной цепи определяет

физико-химические свойства полимерного материала: температуру размягчения, степень эластичности, химическую стойкость, вязкоупругость и способность к переработке. Полимеры принято делить на: термопласты, реактопласты (термореактивные полимеры) и эластомеры. Такое деление основано, прежде всего, на характере межмолекулярных связей, поведении материала при нагревании [108].

Термопласты представляют собой линейные или слабоветвленные полимеры, в которых между цепями действуют сравнительно слабые вторичные межмолекулярные силы. При нагревании такие материалы размягчаются, переходят в вязкотекучее состояние и после охлаждения вновь затвердевают без существенного изменения химической структуры. Благодаря этому термопласты возможно перерабатывать методами экструзии, литься под давлением, прессования и FDM-печати. К данной группе относятся полиэтилен высокого давления (ПВД), полиэтилен низкого давления (ПНД), полипропилен, полиамиды и многие инженерные пластики по типу ABS, PA6 и т.д. [7].

Реактопласты после отверждения формируют пространственно-сшитую трехмерную сетчатую структуру, которая необратимо фиксирует форму изделия. После завершения процесса полимеризации или вулканизации такие материалы не плавятся повторно, а при перегреве разрушаются. К таким материалам относятся эпоксидные, фенольные, полиэфирные смолы и HTV силиконы.

Эластомеры занимают промежуточное положение. Их макромолекулы имеют редкую сетчатую структуру с низкой плотностью поперечных связей, что обеспечивает способность к большим обратимым деформациям. К таким материалам относятся, например, RTV силикон, который благодаря высокой эластичности, биосовместимости и термостойкости широко применяется в медицине и гибридных композиционных материалах.

Такое разделение полимеров на термопласты, реактопласты и эластомеры является принципиальным для выбора матрицы в функциональных композиционных материалах, поскольку именно тип полимера влияет на адгезию к TiNi, механические свойства, эксплуатационные свойства и способность к переработке материала [102].

Полиэтилен высокого давления

Полиэтилен высокого давления (ПВД или LDPE – Low Density Polyethylene) представляет собой термопластичный полимер этилена. Его получают методом

радикальной полимеризации при высоких давлениях (обычно 100-300 МПа) и повышенных температурах. Особенностью его молекулярной структуры является высокая степень разветвленности макромолекулярных цепей, что препятствует плотной упаковке цепей и снижает степень кристалличности материала. В результате плотность ПВД составляет 0,91-0,94 г/см³ ниже, чем у полиэтилена низкого давления (ПНД или HDPE – High Density Polyethylene). ПВД относится к «мягким» полукристаллическим термопластам, его обычно применяют для изготовления упаковки, в медицине, электротехнике, в протезно-ортопедических изделиях.

Основные свойства ПВД: температура плавления составляет приблизительно 105-115 °С, модуль упругости 150-300 МПа, прочность на растяжение обычно 8-12 МПа, деформация при разрыве 300-500%. Благодаря низким значениям модуля упругости при отрицательных температурах (до -40 °С) материал сохраняет работоспособность в условиях динамических нагрузок [86]. ПВД обладает высокой стойкостью к влаге, растворам кислот, щелочей, большинству солей, жирам [40, 97].

К физико-химическим свойствам ПВД относят низкое влагопоглощение и бионертность. При этом существенным ограничением для применения материала считается его слабая адгезия к металлическим поверхностям, что требует применения механического анкерования в гибридных металл-полимерных композиционных конструкциях. Под действием ультрафиолетового излучения и кислорода ПВД подвержен фотоокислительной деградации, сопровождающейся ростом хрупкости и изменением степени кристалличности, что необходимо учитывать при долговременной эксплуатации изделий [77, 6].

Благодаря сочетанию низкого модуля упругости, химической стойкости, высокой демпфирующей способности и бионертности ПВД следует рассматривать как перспективный материал матрицы для функционального композиционного материала, армированного никелидом титана.

Полиэтилен низкого давления

Полиэтилен низкого давления (ПНД или HDPE – High Density Polyethylene) представляет собой полукристаллический термопласт, получаемый при полимеризации этилена в условиях сравнительно низкого давления (0,1-2 МПа) с использованием каталитических систем Циглера–Натта или металлоценовых катализаторов. В отличие от ПВД, структура ПНД характеризуется минимальной

степенью разветвления макромолекулярных цепей, что обеспечивает более плотную упаковку молекул и высокую степень кристалличности. Плотность материала обычно составляет 0,941–0,965 г/см³, что обуславливает его повышенную жесткость, прочность и химическую стойкость. ПНД относится к конструкционным термопластам, применяемым в трубных системах, медицинских изделиях, инженерных деталях и несущих полимерных элементах. Высокая кристалличность придает ПНД более высокие прочностные характеристики по сравнению с ПВД, но одновременно снижает его относительное удлинение при разрыве [97, 27].

С механической точки зрения ПНД отличается более высоким модулем упругости – обычно в диапазоне 700–1400 МПа, а предел прочности при растяжении может достигать 20–35 МПа в зависимости от молекулярной массы и технологии переработки. Температура плавления ПНД находится в пределах 125–135 °С, что выше, чем у ПВД, благодаря большей упорядоченности кристаллических областей. Исследования показывают, что материал сохраняет высокую ударную вязкость даже при пониженных температурах, что делает его пригодным для эксплуатации в условиях циклических динамических нагрузок. ПНД сохраняет стабильные механические свойства при отрицательных температурах, демонстрируя высокую трещиностойкость и устойчивость к хрупкому разрушению. Кроме того, ПНД обладает хорошей износостойкостью, низким коэффициентом трения и высокой сопротивляемостью ползучести, что особенно важно для конструкций длительного нагружения [97, 27].

Химически ПНД характеризуется высокой инертностью по отношению к воде, растворам кислот, щелочей и большинству органических реагентов, что делает его одним из наиболее химически стойких массовых полимеров. Материал практически не поглощает влагу, обладает хорошими диэлектрическими свойствами и биоинертностью, благодаря чему широко используется в медицине, в частности в протезно-ортопедических изделиях. Ограничением ПНД является его низкая адгезия к металлам, что требует предварительной анкеровки при создании гибридных металл-полимерных композитов. Под действием ультрафиолетового излучения и окислительной среды ПНД подвержен деградации, сопровождающейся изменением молекулярной массы и снижением пластичности, хотя в целом его устойчивость к старению выше, чем у ПВД. Благодаря сочетанию высокой жесткости, химической

стойкости, биосовместимости и технологичности переработки ПНД, как и ПВД, также рассматривается как перспективная матрица для функциональных КМ, армированных никелидом титана, особенно в изделиях, где требуется стабильность формы и повышенная несущая способность [97].

Углепластики

Механические свойства углепластиков в значительной степени определяются не только природой углеродного волокна и полимерной матрицы, но и архитектурой армирования. В экспериментальных исследованиях применяются углеродные волокна различных марок, в том числе T300, T700 и T800, а также различные типы тканых наполнителей - полотняного (Plain Weave), саржевого (Twill), сатинового (Satin), многослойного и трехмерного переплетения [84, 67, 74, 75]. При этом изменение структуры армирования сопровождается изменением степени извитости жгутов, доли волокон, непосредственно воспринимающих нагрузку, и характера передачи напряжений между волокном и матрицей. Поэтому даже при использовании одного и того же типа углеродного волокна механические характеристики получаемого композита могут существенно различаться.

Показательным является исследование, в котором для всех вариантов использовали углеродное волокно T700-12K и одну эпоксидную систему, изменяя преимущественно архитектуру тканого наполнителя [67]. Исходные характеристики волокна T700-12K составляли 4650 МПа по прочности при растяжении и 230 ГПа по модулю упругости. Для композитов с различными архитектурами армирования были получены существенно отличающиеся свойства. Для двухнаправленного нетканого варианта с минимальной извитостью жгутов средняя прочность при растяжении составила 755,3 МПа, а модуль упругости 60,35 ГПа. Для полотняного переплетения эти значения снизились до 591,8 МПа и 51,18 ГПа соответственно. В трехмерном варианте с угловым переплетением 2,5D они составили 445,1 МПа и 32,31 ГПа, тогда как для двунаправленного углового переплетения D2,5D - 633,1 МПа и 49,08 ГПа [2]. Авторы связывают снижение жесткости и прочности с увеличением извитости несущих жгутов: геометрическая нелинейность траектории волокон приводит к тому, что часть нагрузки воспринимается за счет распрямления жгутов и деформации полимерной матрицы, а не непосредственно за счет продольного растяжения углеродных волокон. Таким образом, при сравнении углепластиков необходимо

учитывать не только марку углеродного волокна, но и его пространственную архитектуру.

Аналогичная закономерность наблюдается при испытаниях на изгиб. В работе [67] при трехточечном изгибе средний изгибающий модуль для рассматриваемых архитектур составил 47,56 ГПа для двухнаправленного нетканого варианта, 37,59 ГПа для полотняного переплетения, 31,32 ГПа для 2,5D и 41,20 ГПа для D2,5D; соответствующая прочность при изгибе составила 1018,2; 712,5; 290,9 и 553,5 МПа. Полученные данные показывают, что влияние переплетения не сводится только к изменению объемной доли волокна. Существенную роль играет степень кривизны армирующих жгутов и наличие волокон, проходящих в направлении толщины материала. Последние повышают сопротивление межслойному разрушению, однако при значительной извитости могут одновременно снижать эффективность восприятия продольной нагрузки [67].

Влияние типа переплетения подтверждается также результатами исследования, в котором сравнивались углепластики на основе двух эпоксидных матриц F155 и F584 и двух типов ткани - Plain Weave и Eight Harness Satin (рисунок 1.13) [84]. Все четыре типа ламинатов содержали около 60 % об. углеродного волокна и изготавливались по технологии автоклавного формования. Для системы F155 прочность при растяжении составила $950,5 \pm 24,7$ МПа для полотняного переплетения и $810,0 \pm 36,6$ МПа для сатинового, тогда как модуль упругости составлял соответственно $57,8 \pm 3,5$ и $67,8 \pm 6,0$ ГПа. Для модифицированной матрицы F584 прочность достигала $1185,4 \pm 51,4$ МПа при полотняном переплетении и $985,9 \pm 62,7$ МПа при Eight Harness Satin, а модуль упругости - $65,6 \pm 4,3$ и $71,5 \pm 0,3$ ГПа соответственно [84]. Таким образом, в рамках одной технологической схемы изменение одновременно типа ткани и матрицы привело к заметному изменению механических характеристик. Особенно важно, что полотняное переплетение в данных экспериментах обеспечивало более высокую прочность, тогда как сатиновая структура характеризовалась большим модулем упругости.

Существенное влияние оказывает и сама марка углеродного волокна. В экспериментальной работе сравнивались композиты на основе волокон T300, T700 и T800 при одинаковом содержании углеродного наполнителя и близких условиях

формования [74, 75]. Авторы показали, что переход к более высокопрочному углеродному волокну T800 сопровождается увеличением несущей способности как при растяжении, так и при изгибе. В то же время полученные результаты показывают, что преимущество более прочного волокна не реализуется автоматически на уровне композита: итоговые свойства зависят от структуры ткани, качества пропитки и формирования межфазной границы «волокно-матрица» [74]. Это необходимо учитывать при сопоставлении углепластиков разных марок, поскольку паспортные характеристики исходного волокна и свойства готового ламината не являются взаимозаменяемыми величинами.

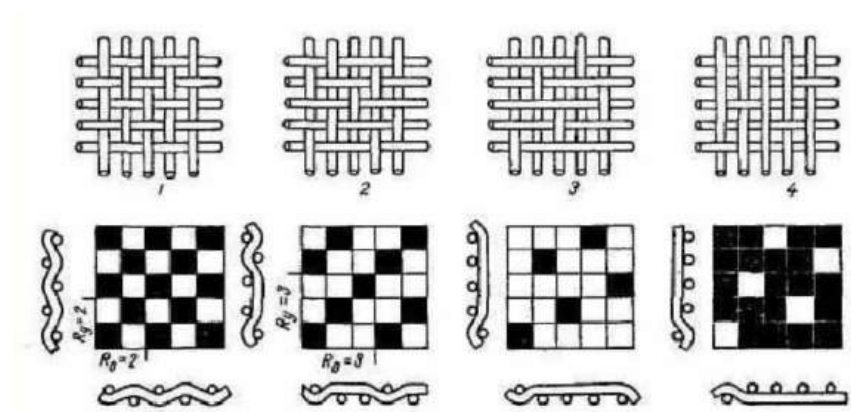


Рисунок 1.13 – Типы переплетения тканей: 1 – полотняное, 2 – саржевое (1/2),
3 – сатиновое (5/2), 4 – атласное (5/3)

Важным фактором является также выбор полимерной матрицы. Так, в работе [84] эпоксидная система F584, представляющая собой модифицированную матрицу с повышенной вязкостью и ударной стойкостью, обеспечила более высокие характеристики по сравнению с F155. Для полотняного армирования повышение прочности составило примерно 25%, с 950,5 до 1185,4 МПа, а для Eight Harness Satin - около 22%, с 810,0 до 985,9 МПа. При этом повышение модуля составило около 14% для полотняного переплетения и около 5% для сатинового. Такой характер изменения показывает, что влияние матрицы может проявляться не только в изменении жесткости полимерной фазы, но и в качестве передачи нагрузки на углеродные волокна и в характере развития повреждений [84].

Зависимость механических свойств от характеристик матрицы была показана также в работе А. Такаки и соавт., где исследовались углерод-волоконные

композиционные стренды с матрицами различной жесткости. Модуль растяжения использованных матриц изменяли приблизительно от 4,74 до 1170 МПа, при этом межслойная прочность при сдвиге изменялась от 13,3 до 98,8 МПа, а эффективная прочность углеродного волокна в композите находилась в диапазоне 1,78-2,94 ГПа [119]. Авторы показали, что при достаточно жесткой матрице характер разрушения определяется преимущественно состоянием границы раздела «волокно-матрица», тогда как при снижении жесткости матрицы возрастает роль сдвиговой деформации полимерной фазы. Следовательно, механические свойства углепластика являются результатом совместного действия волокна, матрицы и межфазного взаимодействия, а увеличение характеристик одного компонента не всегда приводит к пропорциональному повышению свойств композиционного материала.

Отдельного внимания заслуживает методика построения диаграмм деформирования. В большинстве рассмотренных экспериментальных работ, посвященных определению стандартных прочностных характеристик углепластиков, испытания проводятся при монотонном нагружении до разрушения, а основными результатами являются кривая «напряжение-деформация», начальный модуль упругости и максимальная прочность. Ветвь разгрузки при этом отдельно не строится и не используется для определения основных характеристик материала. Например, в работе [84] растяжение выполнялось по ASTM D3039 с регистрацией максимальной нагрузки и модуля, а в работе [67] модуль определялся по начальному линейному участку кривой «нагрузка-перемещение». Следовательно, отсутствие кривой разгрузки в подобных исследованиях связано прежде всего с целью испытаний - определением прочности и упругих характеристик при монотонном нагружении.

Таким образом, приведенные результаты свидетельствуют о том, что механические характеристики углепластиков нельзя рассматривать как фиксированное свойство определенной «марки карбона». Они зависят от совокупности взаимосвязанных факторов: типа и марки углеродного волокна, вида ткани, схемы переплетения, степени извитости жгутов, типа эпоксидной матрицы, содержания связующего, объемной доли армирования и технологии формирования ламината. Поэтому при сравнении экспериментальных данных различных авторов

прямое сопоставление модуля или прочности без учета архитектуры армирования и состава матрицы может приводить к некорректным выводам [132].

1.1.4 Опыт разработки КМ с УП и ПЭ матрицей

КМ «УП – TiNi»

Для изменения механического поведения и, соответственно, для улучшения механических свойств углепластики можно дополнительно армировать наполнителем из никелида титана, являющимся наиболее широко используемым материалом с памятью формы и сверхупругостью. Это дает дополнительную возможность управлять упругими характеристиками композита или даже придавать ему способность проявлять обратимый эффект памяти формы. Армирующие элементы из никелида титана также повышают демпфирующую способность композита. Например, было показано, что демпфирование повышается больше, если УП армировать проволокой из никелида титана, находящейся в мартенситном состоянии, по сравнению с использованием сверхупругой проволоки.

Армирование никелидом титана полимерных композитов, содержащих угле- или стекловолокно, может благоприятно влиять на прочность и трещиностойкость вследствие затруднения распространения образовавшихся в полимерной матрице трещин из-за создания на границе раздела никелид титана / полимерная матрица сжимающих напряжений. Однако не всегда экспериментальные данные это подтверждают. Так, например, некоторые результаты исследований указывают на улучшение трещиностойкости и прочностных характеристик, а другие – на ухудшение. При этом разрушение композиционного материала, как правило, происходит по границе раздела никелид титана / матрица из-за формирования на ней множественных пор на стадии изготовления композита. Повышение трещиностойкости способствует росту циклической долговечности таких гибридных композитов. В некоторых работах изучалось влияние никелида титана на ударную вязкость гибридных композитов. Было показано, что армирование никелидом титана более эффективно повышает ударную вязкость по сравнению со стальной проволокой.

В работах [59, 47, 143] было показано, что в зависимости от объемной доли и диаметра проволоки из никелида титана, а также от количества слоев углеволокна жёсткость гибридных КМ с углепластиковой матрицей может быть в 2-20 раз больше,

чем у неармированного углепластика. При этом увеличение жесткости и прочности гибридных КМ пропорционально объемной доле армирующего наполнителя. Кроме того, равенство механического поведения углепластика и гибридных КМ (с близкими по величине значениями эффективного модуля упругости) показало, что у КМ наблюдается расширение области упругой (сверхупругой) деформации (в 1,3-1,5 раз) и повышение деформационной долговечности (в 2-10 раз), если объемная доля армирующих элементов из проволоки никелида титана ($\varnothing 2,5$ мм) равна 12-20%.

Однако в упомянутых выше публикациях содержится очень мало сведений о свойствах исходного полимерного сырья, используемой технологии получения из него гибридных КМ, а также о влиянии этой технологии на свойства композита, что ограничивает возможности использования полученных результатов в производственной практике.

КМ «ПЭ – TiNi»

Описания свойств КМ «ПЭ – TiNi» в современной научной литературе представлено очень мало. Из относительно недавних публикаций можно отметить работу [95], в которой изучалась адгезионная прочность на границе раздела никелид титана / полиэтилен методом «pullout». Результаты испытаний показали, что на границе раздела проволоки из никелида титана, помещенной в полиэтилен низкой плотности (LDPE) напряжение сдвига при испытании методом «pullout» составляет около 0,73-1,05 МПа, что приблизительно в 10-20 раз ниже по сравнению с аналогичными испытаниями в матрице из эпоксидной смолы [29] или из УП [2, 13]. Этот результат наглядно объясняет, почему полиэтиленовую матрицу не используют для КМ, в которых обратимый ЭПФ реализуется за счет передачи деформации от армирующего наполнителя к матрице через межфазную границу. Для эффективной работы в матрице предварительно деформированной растяжением проволоки из никелида титана нужна как можно более высокая адгезионная прочность на межфазной границе, а с полиэтиленом этого обеспечить практически невозможно.

В диссертационной работе [149] была впервые предпринята попытка изготовить КМ «ПЭ – TiNi» и изучены характеристики одностороннего ЭПФ у композита, созданного на основе матрицы из (ПВД), армированной проволокой из никелида титана. Было показано, что для накопления максимальной остаточной деформации изгибом, необходимой для реализации одностороннего ЭПФ образцы

КМ необходимо выдерживать в деформированном состоянии при комнатной температуре не менее 30 минут для того, чтобы в полиэтиленовой матрице успели пройти релаксационные процессы. При этом удельная работа восстановления формы, совершаемая КМ при последующем нагреве, линейно зависит от объемной доли армирующей проволоки из никелида титана и максимальна при реактивных напряжениях $\sigma_p = 40$ МПа и деформации изгибом на 11 %. Свойства одностороннего ЭПФ в композите с матрицей из ПНД, а также сверхупругое поведение и демпфирующие свойства КМ «ПЭ – TiNi» изучены не были.

1.2 Проблемы проектирования и применения динамических тугоров на голеностоп типа DAFO для ходьбы

Тугор для ходьбы. Основные понятия

Ортез – это внешнее вспомогательное устройство, которое поддерживает конечности или позвоночник, ограничивая или улучшая подвижность пациента [103]. Международная организация по стандартизации (ISO) в стандарте ISO 8549-3:2020 [50] определяет ортез как внешнее устройство, используемое для компенсации нарушений в структуре и функциях нервно-мышечной и скелетной систем. Ортезы также могут использоваться для облегчения боли, выравнивания и коррекции деформаций, а также для улучшения функциональности подвижных частей тела [36]. Такие изделия, как ортезы и протезы, представляющие собой искусственную замену отсутствующих или утраченных функций частей тела, существуют уже много веков. Ортезы со временем эволюционировали от простых поддерживающих устройств или компонентов, используемых для иммобилизации, поддержки или защиты определенной части тела (так называемых шин), до более сложных конструкций с шарнирами и датчиками [36]. В связи со старением населения, падениями, дорожно-транспортными происшествиями и травмами, полученными во время службы в армии, растет потребность в ортезах и протезах [20]. Ортопедические приспособления носят около 20 % людей с полным или частичным параличом конечностей. По прогнозам, по мере старения поколения бэби-бумеров доля населения с той или иной формой паралича резко возрастет [18]. Ортопедические изделия могут быть полезны пациентам с нервно-мышечными и скелетно-мышечными нарушениями, которые приводят к функциональным ограничениям и инвалидности. Также стоит отметить, что ортопедические изделия

являются методом консервативного лечения и могут помочь детям с церебральным параличом (ДЦП) и другими заболеваниями обрести устойчивость и облегчить ходьбу с одновременной коррекцией деформаций НК при их наличии.

Ортезы можно разделить на категории в зависимости от анатомической области применения, используемых материалов, назначения и источника питания [18]. Экзоскелеты и устройства для фиксации переломов – две основные категории ортопедических изделий. Основное различие между этими двумя группами заключается в их назначении. Экзоскелеты в первую очередь предназначены для улучшения и повышения работоспособности человека [126], в то время как шины и гипсовые повязки служат для иммобилизации и стабилизации сломанных костей, а также для коррекции некоторых деформаций. Однако существует и другая, широко используемая классификация ортезов в зависимости от поражённого сустава и конечности, включающая: 1) ортезы для верхних конечностей (например, для запястий, кистей и локтей); 2) ортезы для позвоночника (например, для шейного, грудного, поясничного и пояснично-крестцового отделов); 3) ортезы для нижних конечностей (например, для бёдер, коленей, лодыжек и стоп). Широкое применение нашли ортезы для стопы (Foot Orthoses, FO), голеностопные ортезы (Ankle–Foot Orthoses, AFO), коленные ортезы (Knee Orthoses, KO) и пояснично-крестцовые ортезы (Lumbosacral Orthoses, LSO), а также протезы выше колена (Above-Knee, AK) и ниже колена (Below-Knee, BK). Ортопедические изделия для взрослых составляют всего 4,3 % от общего количества пациентов, но на их долю приходится 10,4 % всех расходов. Аналогично, АК и BK вместе составляют 10,3% от количества, но покрывают 1,3% общих расходов. LSO на долю ортезов КО приходится 20,7% и 12,6% от общего количества, соответственно, в то время как большинство из этих двух типов ортезов изготавливаются вручную для пациентов [20].

Ортезы и протезы могут быть как серийными, так и изготовленными по индивидуальному заказу. Серийные модели, также известные как стандартные, стоят дешевле и доступны в большем количестве. С другой стороны, изготовленные на заказ ортезы и протезы, также называемые индивидуальными техническими средствами реабилитации, плотно прилегают к телу пациента и работают лучше, чем их готовые формы [20, 109]. Одни и те же идеальные требования применимы как к ортопедическим изделиям, так и к протезированию: они должны быть легкими,

достаточно жесткими, чтобы выдерживать напряжение сдвига, достаточно прочными, чтобы выдерживать удары, доступными по цене и простыми в надевании и снятии, а также обладать высокой прочностью на растяжение и сжатие [103, 36]. На протяжении всей истории люди разрабатывали ортезы из дерева, кожи, пластика, гибридов металла и пластмассы, а в последнее время и из композита из углеродного волокна. В зависимости от области применения и состояния пациента, один материал может быть предпочтительнее другого. Да и, кроме того, в то время как пластиковые ортезы являются подходящим легким вариантом для детей, усиленные металлом ортезы предпочтительнее для взрослых, особенно для пациентов с ожирением.

Ортезы для нижних конечностей – наиболее распространенный вид ортезов. В последние годы ортезам для нижних конечностей уделяется много внимания, и их часто используют при заболеваниях, влияющих на мышцы, походку и устойчивость при ходьбе. Как и в случае с другими ортезами, эффективность и функциональность ортезов для нижних конечностей во многом зависят от производственного процесса, конструктивных особенностей и используемых материалов. Благодаря современным технологическим достижениям существует множество материалов и вариантов конструкции, которые можно использовать для усовершенствования существующих фильтров для очистки воздуха. Несмотря на то, что в литературе уже опубликовано несколько обзоров и глав в книгах, посвященных производству и применению фильтров для очистки воздуха, до сих пор не было проведено подробного и последовательного анализа материалов, из которых они состоят. В частности, важность и значимость металлических материалов в производстве фильтров для очистки воздуха по большей части игнорировались или затмевались другими конкурирующими материалами. В этом обзоре рассказывается о материалах, используемых для изготовления акустических систем различных конструкций. В обзоре также основное внимание уделяется значению AFOs для лечения различных патологий походки с помощью различных конструкций и технологий производства.

Основные типы конструкций голеностопных ортезов типа DAFO

Dynamic Ankle-Foot Orthoses (DAFO) – это разновидность упругих динамических ортезов для поддержки голеностопного сустава, которые позволяют осуществлять движение сустава с контролем сопротивления и механическим

возвратом энергии во время ходьбы. В отличие от жестких туторов AFO и шарнирных аппаратов AFO, DAFO направлен на приближение походки пациента к нормальной кинематике, одновременно обеспечивая динамическую помощь в фазах ходьбы. Функцию исполнительного элемента в таком изделии берет на себя динамическая пружина (ДП). Динамическая пружина изготавливается из материалов способных на упругую деформацию, зачастую изготовленные из композиционных материалов, реже из гибридных конструкций металл-полимер.

В отличие от жестких AFO, полностью ограничивающих движение в сагиттальной плоскости, DAFO-конструкции обеспечивают упругое сопротивление подошвенному и тыльному сгибанию, тем самым способствуя более естественной кинематике походки. Современная классификация динамических голеностопных ортезов основана на принципе расположения упругого элемента (рисунки 1.14 и 1.15): неартикулированные заднелистовые конструкции (posterior leaf spring AFO), вентральные пружинные конструкции, шарнирные пружинные DAFO и композитные карбоновые системы с возвратом энергии. Именно эти типы в настоящее время рассматриваются как базовые в клинической практике при лечении падающей стопы, парезов мышц голени и неврологических нарушений походки [93, 22].

Наиболее распространённым вариантом является заднелистовой динамический ортез (posterior leaf spring DAFO), в котором основная упругая деформация сосредоточена в задней стенке ортеза. Такая схема обеспечивает ограниченную плантарфлексию при постановке стопы и последующий возврат энергии в фазе переноса. Вторая крупная группа – вентральные DAFO, где упругий элемент расположен по передней поверхности голени; они эффективнее перераспределяют нагрузку и обеспечивают большую устойчивость при слабости разгибателей стопы. Шарнирные динамические системы представляют более сложную конструкцию: в них используются механические или композитные пружинные узлы в области голеностопного шарнира, позволяющие точно дозировать сопротивление движению. Подобные системы особенно перспективны для индивидуальной настройки ортеза под биомеханические особенности пациента. Отдельную категорию составляют композитные DAFO с накоплением и возвратом энергии, чаще всего изготавливаемые из углепластика или гибридных материалов. В

этих конструкциях динамическая пружина работает как упругий элемент: в фазе опоры она накапливает энергию изгиба, а в фазе отталкивания возвращает её, повышая эффективность шага. Современные исследования также выделяют 3D-печатные DAFO, где геометрия упругих зон программируется цифровым моделированием, что открывает возможности для индивидуальной настройки жесткости и локальной деформации конструкции [93, 133].

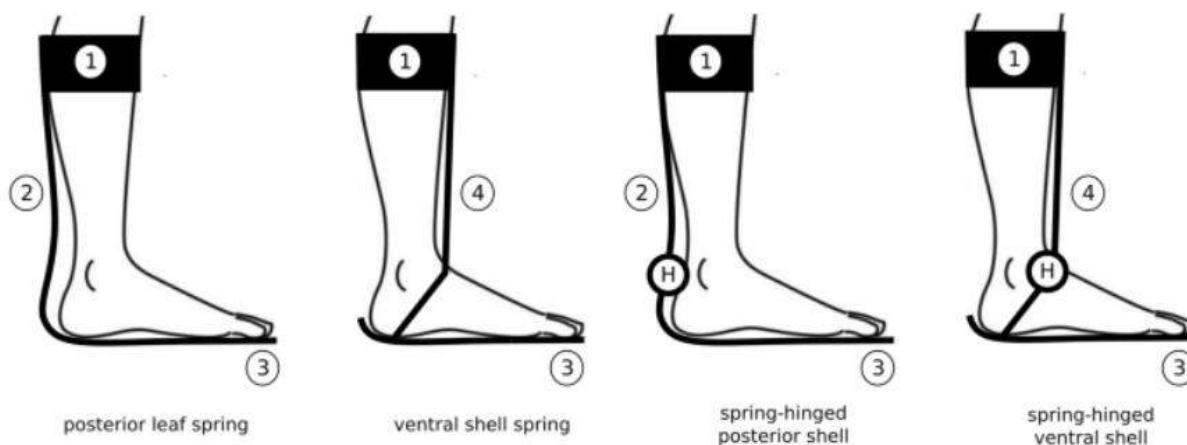


Рисунок 1.14 – Четыре основных типа аппаратов внешней фиксации. Где: (1) крепление на голень; (2) икроножная гильза/упругий элемент; (3) гильза на стопу и (4) вентральный упругий элемент. Н – шарнирное соединение с переменной или постоянной жесткостью, соединяющий гильзы стопы, голени и упругий элемент [93]

Таким образом, основные типы конструкций DAFO различаются по расположению и принципу работы упругого элемента, степени подвижности голеностопного сустава и способности к возврату механической энергии. Эволюция этих конструкций идет в направлении повышения адаптивности, снижения массы и внедрения интеллектуальных композиционных материалов. Для задач настоящего исследования особый интерес представляют гибридные динамические DAFO, в которых традиционные полимерные или карбоновые пружины могут быть заменены на металл-полимерные и композиционные элементы, армированные никелидом титана, способные обеспечить регулируемую нелинейную жесткость и повышенную усталостную долговечность [93, 133, 28].

1.3 Материалы и технологии изготовления упругих элементов в DAFO

Материалы, применяемые для изготовления ортезов типа DAFO

Выбор материала для ортезов типа DAFO определяет не только массу изделия, но и механические свойства, долговечность, величину возвратной энергии и устойчивость к циклическим деформациям. В современной практике материалы DAFO можно разделить на четыре основные группы: термопласты (ПВД/ПНД, полипропилен), углепластики (вакуумная инфузия и pre-preg), полимерные композиции для аддитивного производства и гибридные многослойные системы. Для ПВД модуль упругости обычно составляет 0,20–0,40 ГПа, относительное удлинение до разрушения превышает 200 %, температура размягчения лежит в диапазоне 90–105 °С; для ПНД модуль выше – 0,8–1,5 ГПа, предел текучести достигает 20–32 МПа, рабочий диапазон эксплуатации стабилен до 110–120 °С. Именно поэтому ПВД применяется в мягких гибких вкладышах DAFO, а ПНД – в более жестких несущих элементах, где требуется большая сопротивляемость изгибу. Теоретический сравнительный анализ AFO из ПЭ и УП показывает, что ПЭ конструкции имеют большую деформацию при одинаковой нагрузке, но обеспечивают лучшую пластичность и меньший риск хрупкого разрушения, а также более высокие значения демпфирующей способности [14, 100].

Термовакuumноформируемые полиэтиленовые материалы остаются стандартом для клинических DAFO благодаря сочетанию низкой стоимости, возможности внесения коррекций в конструкцию по мере прохождения реабилитации и скорости изготовления. Для листов ПНД толщиной 3–5 мм типичный радиус упругого изгиба допускает многократные циклы нагружения без разрушения при напряжениях до 12–15 МПа. Однако их главный недостаток – сравнительно низкий модуль упругости и накопление пластической деформации по сравнению с композитами: при динамической нагрузке в фазе отрыва носка полиэтиленовый ортез теряет часть накопленной упругой энергии в виде вязкоупругих потерь. Поэтому в конструкциях, где требуется выраженное упругое поведение используются углепластики. В обзоре современных AFO-материалов (Nouri et al., 2023) подчеркивается, что термопласты остаются оптимальными при умеренных нагрузках, но ограничены при проектировании высокоэнергетических динамических пружин [103, 103].

Углепластики, изготавливаемые методами вакуумной инфузии и pre-preg, обладают существенно более высокими механическими характеристиками: эффективный модуль вдоль волокна составляет 40–120 ГПа (в зависимости от ориентации армирования), предел прочности при изгибе может превышать 600–1200 МПа, а удельная жесткость в 8–15 раз выше, чем у HDPE. При вакуумной инфузии содержание волокна обычно составляет 45–55 %, при pre-preg – 55–65 %, что обеспечивает более стабильную толщину, меньшую пористость (<2 %) и лучшую воспроизводимость жесткости. Исследования customized carbon-fiber AFO показывают, что углепластиковые пружинные элементы уменьшают прогиб при той же нагрузке по сравнению с полиэтиленом в несколько раз, одновременно повышая возврат энергии в фазе push-off. Недостаток – высокая чувствительность к ориентации укладки, риск деламинации при локальной концентрации напряжений, хрупкость и необходимость строгого контроля температурного цикла отверждения (обычно 120–180 °C для эпоxy pre-preg систем) [14, 60, 103].

Аддитивное производство DAFO развивается как отдельное направление, особенно для персонализированных ортезов сложной геометрии. Наиболее распространены FDM-материалы (PLA, PETG, ABS, TPU), SLS-полиамиды (PA12, Nylon 11) и непрерывно армированные углеволокном термопласты. Для PLA модуль упругости обычно 2,5–3,5 ГПа, но материал хрупок и чувствителен к температуре выше 55–60 °C; PA12 обладает модулем 1,4–1,8 ГПа и лучшей ударной вязкостью; TPU дает высокую деформируемость и демпфирующую способность, но ограниченную несущую способность. Важный параметр для 3D-печатных AFO – эффективный модуль упругости, который из-за пористости печати может снижаться на 20–40 % относительно монолитного материала. Показано, что без учета этого снижения расчеты жесткости ортеза становятся систематически ошибочными. Таким образом, 3D-печать обеспечивает максимальную индивидуализацию формы за счет сложной геометрии и кастомизации, но пока уступает pre-preg углепластику по стабильности механических свойств [127, 124].

Технология термовакuumного формования

Термовакuumное формование – основная технология изготовления полимерных ортезов типа DAFO (рисунок 1.15), особенно для изделий из ПВД и ПНД с интегрированной ДП. Технологический процесс включает: нагрев листового

термопласта до температуры размягчения, последующее формование техниками на позитив-модель конечности и вакуумное обжатие через дренажный чулок в одноканальной вакуумной трубке. Для ПВД диапазон нагрева на производстве для последующего формования заготовок изделий обычно составляет 110–130 °С, для ПНД – 150–170 °С. В обзоре показано, что именно полиэтиленовые термопласты остаются основным материалом для изготовления АФО благодаря низкой стоимости, высокой ударной вязкости, усталостной стойкости и способности к многократному повторному нагреву без критической деградации структуры для коррекций и подгонки изделия. При этом ПНД предпочтителен для несущих пружинящих сегментов DAFO, поскольку его модуль упругости составляет порядка 0,8–1,5 ГПа, тогда как ПВД обычно находится в диапазоне 0,2–0,4 ГПа [80].

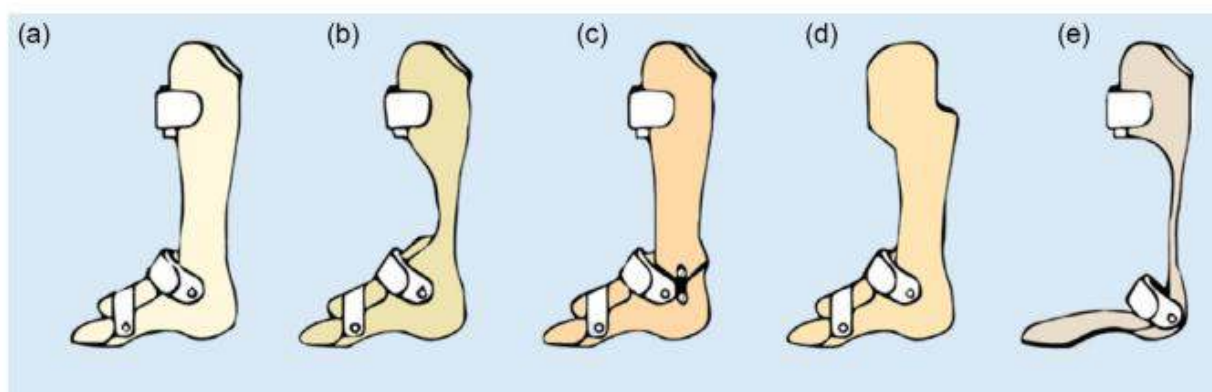


Рисунок 1.15 – Варианты конструкций АФО: а) SAFO; б) DAFO; в) HAFO; д) GRAFO; е) PLS AFO [80]

Ограничение термовакuumного формования – изменение толщины материала после вытяжки на сложной геометрии голеностопной зоны. Изготовление АФО показало, что фактическое уменьшение толщины в области лодыжечных контуров может достигать 20–35% относительно исходного листа, что снижает жесткость ортеза. Это критично для DAFO, где жесткость ДП определяется не только модулем упругости материала, но и зависимостью от толщины упругого элемента. В листе ПНД толщиной 4 мм локальное уменьшение до 2,8–3,0 мм способно снизить изгибающий момент более чем на 25%. Следовательно, в DAFO недостаточно

задавать толщину заготовки, а необходимо контролировать остаточную толщину после формования в зонах максимального изгиба [80, 17].

Механические свойства готового изделия, термовакuumное формование изменяет внутреннюю ориентацию полимерных цепей и остаточные напряжения, что влияет на деформацию ортеза в циклической нагрузке. Для ПНД АFO при толщине 3–4 мм имеет более высокую остаточную жесткость, но меньшую деформацию по сравнению с ПВД. ПВД демонстрирует больший допустимый прогиб с наименьшими значениями пластической деформации, что делает его пригодным для мягких вкладных элементов в DAFO. В сравнительном анализе материалов ПЭ АFO показали значительно большую деформацию под нагрузкой, чем углепластик, однако их преимущество состоит в демпфирующей способности, полезной при гашении ударной нагрузки в фазе ходьбы удара пяткой. Это особенно важно для ортезов, работающих в режиме многоповторных циклах ходьбы, где требуется не только возврат энергии, но и контролируемое демпфирование [14, 80, 17].

Таким образом, для производства ортезов типа DAFO термовакuumное формование остается технологически выгодным из-за низкой себестоимости, высокой ремонтпригодности и возможности быстрой коррекции и подгонки изделия после примерки. Однако данная технология обладает рядом ограничений: неоднородность толщины, зависимость результата от квалификации техника и ограниченные упругие свойства. Именно поэтому современные российские протоколы рекомендуют менять изделия каждые два года.

Технология вакуумной инфузии

Технология вакуумной инфузии (Vacuum Assisted Resin Infusion, VARI/VARTM) в производстве голеностопных ортезов типа DAFO применяется прежде всего для изготовления упругих элементов из углеродного волокна, стекловолокна, нейлонов, арамида пропитываемой эпоксидными и акриловыми смолами, когда требуется жесткость, малый вес. В отличие от термовакuumного формования полиэтиленов, где ПВД и ПНД выступают как готовые листовые термопласты, при вакуумной инфузии гильзы голени и стопы формируются непосредственно за счет количества одетых на позитив рукавов армирующего наполнителя между двумя сухими поливинил спиртовыми (ПВС) пакетами и

пропитывается эпоксидной или акриловой смолой при давлении 0,8–0,95 bar. Для DAFO это позволяет получать несъемные углепластиковые упругие элементы с объемной долей волокна 45–55 %, модулем упругости вдоль армирования порядка 40–90 ГПа и пределом прочности при изгибе 600–1000 МПа, что в разы превышает показатели ПНД. Современные обзоры по УП AFO подтверждают, что именно такие композиционные материалы обеспечивают наилучшее соотношение жесткости к весу для DAFO [43].

Преимуществом вакуумной инфузии в ортезировании является возможность точно управлять ориентацией армирующих слоев и, соответственно, жесткостью в ортезе. В DAFO это особенно важно для задней динамической пружины: при укладке волокон под углами $0^\circ/\pm 45^\circ$ можно формировать анизотропную конструкцию, где продольное направление волокон под углом $0/90^\circ$ отвечает за сопротивление тыльному сгибанию, а слои под углом $\pm 45^\circ$ ограничивают деформацию на кручение. Исследования по композитным AFO показывают, что при применении технологии вакуумной инфузии толщина стенки ортеза обычно составляет 1,2–3 мм при массе изделия на 30–50 % ниже, чем у аналогов из термопластов. Однако качество изделия зависит от пропитки смолой армирующих наполнителей: при остаточной пористости выше 3 % наблюдается снижение межслоевой прочности и рост риска расслаивания в зоне изгиба у голеностопного сустава. Опыт автора работы показывает, что даже небольшое отклонение от рекомендуемых значений вакуума в большую сторону уменьшает пропитку, тем самым создавая больше пор, а отклонение в меньшую сторону оставляет в заготовке больше смолы, что увеличивает вес и хрупкость изделия [42].

Следует подчеркнуть, что в современных гибридных конструкциях DAFO применяется комбинирование материалов: внутренний контактный слой формируется из ПВД, а наружный съемный упругий элемент изготавливается методом вакуумной инфузии из углеродной ткани. Такая архитектура позволяет объединить преимущества полиэтилена с высокой упругой отдачей углепластика. В обзорах AFO-конструкций подчеркивается, что именно такие гибридные композиционные конструкции являются наиболее перспективными для индивидуальных динамических ортезов [43].

Недостатком вакуумной инфузии остается высокая требовательность к соблюдению технологических маршрутных карт. Отклонения в вязкости смолы, скорости и давления во время пропитки, температуре помещения и отверждения непосредственно отражаются на качестве готового ортеза. Необходимость в вентиляции помещения и хранении смол в шкафах для горючих веществ. Это означает, что даже при одинаковой геометрии два ортеза могут иметь различный изгибающий момент в голеностопе. Именно поэтому технология вакуумная инфузии требует обязательной последующей механической верификации, т.е. испытаний на изгиб, циклическую усталость и определение жесткости под антропометрические параметры пациента.

Технология pre-preg

Технология pre-preg (pre-impregnated composite fabrication) представляет собой наиболее контролируемый способ изготовления композиционных упругих элементов для ортезов типа DAFO, когда требуется высокая повторяемость механических свойств, точная геометрия и минимальная погрешность в жесткости между изделиями. В отличие от вакуумной инфузии, где пропитка волокна происходит непосредственно в процессе формования, в pre-preg-системах углепластик заранее пропитан эпоксидной матрицей (с объемно долей обычно 32–38 %), что обеспечивает стабильную объемную долю волокна до 60–65 %. Для ДП DAFO это является преимуществом, поскольку жесткость задней динамической пружины напрямую зависит от равномерности распределения смолы и ориентации волокон. По данным современных обзоров углепластиковые AFO, prepreg-углепластики обеспечивают модуль упругости вдоль армирования порядка 70–140 ГПа, а прочность на изгиб свыше 800–1200 МПа и существенно меньшую пористость (<1–2 %) по сравнению с вакуумной инфузией. Это делает pre-preg предпочтительной технологией для тонкостенных упругих элементов конструкций, где даже небольшие дефекты приводят к смещению изгибающего момента в голеностопе [43].

Технологически процесс изготовления DAFO методом pre-preg включает раскрой армирующих слоев, укладку по заданной схеме ориентации (например, $0^\circ/\pm 45^\circ/90^\circ$), вакуумный мешок и термоотверждение при температурах 120–180 °C (в зависимости от марки эпоксидной матрицы) в печи или автоклаве, где чем больше

давление, тем выше значения жесткости и прочности изделия. Именно температурный цикл определяет степень полимеризации матрицы и итоговую T_g (температуру стеклования), которая для большинства эпоксидных pre-preg систем составляет 90–140 °С. Следовательно, ПВД и ПНД в технологии pre-preg в DAFO используются как мягкие вкладные элементы изделия [43, 14].

Pre-preg обеспечивает наиболее повторяющееся деформационное поведение при циклическом изгибе. В упругих элементах DAFO это проявляется в высокой повторяемости петли гистерезиса при многократных циклах нагружения: накопление и возврат упругой энергии происходят с меньшими потерями, чем у полиэтиленовых ортезов, где выражена пластическая деформация. Исследования показывают, что ДП из pre-preg демонстрируют меньший прогиб при равной нагрузке по сравнению с полиэтиленовыми аналогами, при этом масса изделия снижается на 40–60 %. Однако высокая жесткость имеет недостаток: при ошибке в расчете укладки слоев возможно чрезмерное ограничение сгибания голеностопа, что вызывает компенсаторную перегрузку коленного сустава. Поэтому в DAFO pre-preg конструкциях важен расчет количества слоев [60].

Главное преимущество pre-preg в ортезировании это низкий вес изделия. В отличие от вакуумной инфузии, здесь почти исключены вариации зон с перенасыщением смолой, сухие участки армирования и нестабильность толщины. Недостатки – высокая стоимость материала, необходимость холодильного хранения (при –18 °С), ограниченный срок годности, чистое помещение, повышенные требования к температурному оборудованию, обязательное защитное покрытие на тонкие края гильзы, для предотвращения разрыва верхних слоев одежды.

Аддитивное производство голеностопных ортезов

Аддитивное производство (Additive Manufacturing, AM) в изготовлении голеностопных ортезов типа DAFO представляет собой наиболее быстро развивающееся направление индивидуального ортезирования, поскольку позволяет совмещать цифровое моделирование, индивидуальный дизайн, вентилируемость и регулируемость механических свойств изделия (рисунок 1.16). В отличие от полиэтиленовых ортезов изготовленных методом термовакuumного формования, где жесткость определяется толщиной листа и навыками формовки техником, в 3D-печатных DAFO упругие свойства могут регулироваться одновременно тремя

параметрами: материалом, внутренним заполнением и ориентацией печати. Наиболее распространены технологии FDM/FFF, SLS и MJF, а основные материалы включают PLA, PETG, ABS, TPU, PA12 (нейлон) и армированные пластики углеволокном. Для PLA модуль упругости составляет обычно 2 ГПа, однако материал становится хрупким при циклическом изгибе и теряет стабильность выше 55–60 °C; PETG имеет модуль порядка ГПа и лучшую ударную вязкость; PA12 демонстрирует модуль ГПа, высокую fatigue resistance и термостабильность до 80–100 °C. Обзор показывает, что именно PA12 и TPU-комбинированные системы рассматриваются как наиболее перспективные для динамических AFO, где требуется сочетание гибкости и долговечности [46].

Важная проблема 3D-DAFO – выраженная анизотропия механических свойств. В исследовании, где проводились численные и экспериментальные испытания 3D-печатных AFO, показано, что ориентация слоев печати способна изменять изгибную жесткость изделия более чем на 30–40 % при одинаковой геометрии. Это означает, что два DAFO, изготовленные из одного и того же материала, могут иметь существенно различный изгибающий момент в голеностопе, зависящий от ориентации печати. Дополнительно установлено, что эффективный модуль упругости напечатанного ортеза оказывается на 20–35 % ниже номинального модуля исходного филамента из-за пористости и влаги, межслойной неполной адгезии и неоднородной плотности заполнения. Это приводит к частым поломкам напечатанных изделий [87].

Аддитивное производство открывает принципиально новую возможность для биомеханики - создание градиентной жесткости внутри одного ортеза за счет разной архитектуры наполнения между слоев. В традиционном DAFO изменение жесткости требует смены материала или толщины, тогда как АМ позволяет проектировать зоны переменной плотности. Например, более жесткую заднюю пружину для контроля подошвенного сгибания и более мягкую медиолатеральную часть для комфорта. Исследования клинического применения 3D-печатных AFO у пациентов после инсульта показывают, что такие конструкции способны улучшать симметрию походки, увеличить управляемость ортезом и повышать комфорт ношения за счет точного анатомического прилегания. Однако систематический обзор подчеркивает, что пока отсутствует единый стандарт испытаний на усталостную прочность для

напечатанных AFO, и долговечность большинства FDM-изделий уступает prepreg аналогам при длительной циклической нагрузке [87, 21].

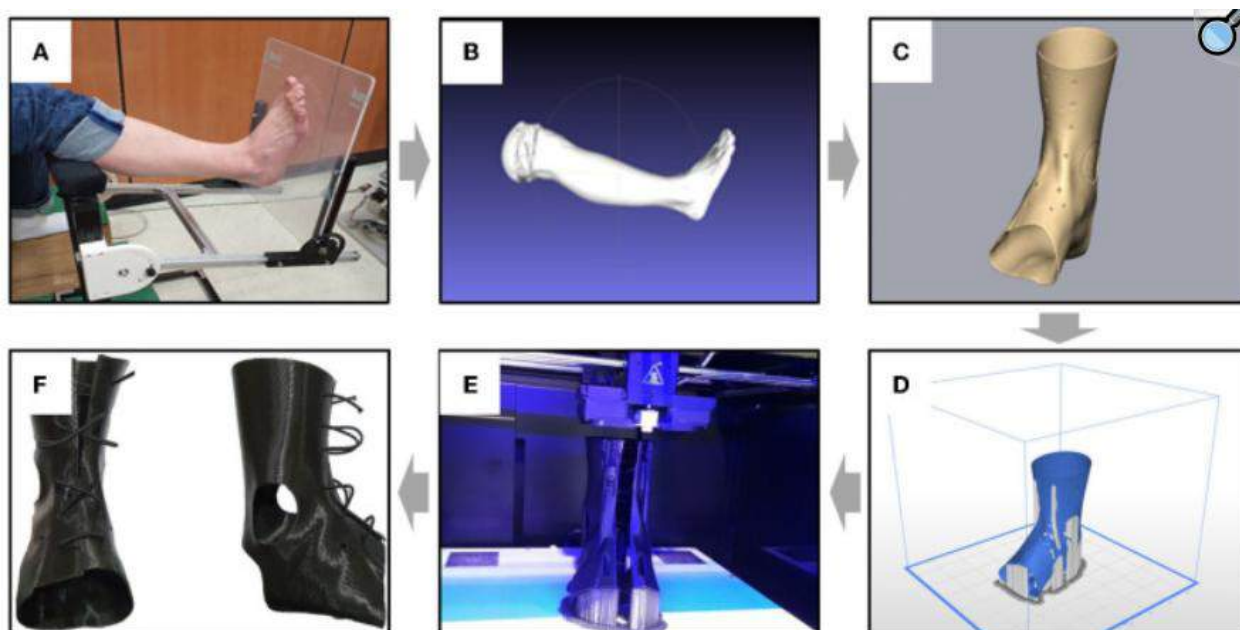


Рисунок 1.16 – Процесс изготовления индивидуального ортеза для голеностопного сустава и стопы, напечатанного на 3D-принтере (3D-AFO). Процесс выглядит следующим образом: (A) сканирование лодыжки и стопы, (B) ремоделирование изображения с высоким разрешением для получения гладкой изогнутой поверхности, (C) индивидуальная разработка AFO с помощью тактильного устройства, (D) моделирование 3D-печати с настройкой параметров печати (плотность заполнения: 70 %, толщина сопла: 0,1 мм, толщина слоя: 0,19 мм), (E) вывод модели для печати на 3D-принтере и (F) окончательный прототип 3D-AFO [21]

Главное преимущество аддитивных технологий, применяемых к конструкции DAFO – это возможность полной цифровой кастомизации: сканирование конечности, CAD-моделирование, FEM-анализ и производство без гипсовой модели. Но остаются технологические ограничения: низкая межслойная прочность, температурная чувствительность термопластов во время печати и эксплуатации, разброс параметров печати между машинами и зависимость качества от точности экструдера [109, 91].

1.4 Проблемы применения полимерных ортопедических изделий

Современные ортопедические изделия изготавливают из различных полимерных и композиционных материалов, которые в некоторых случаях могут быть дополнительно усилены силовыми элементами из металлов и сплавов (рисунок 1.17).



Рисунок 1.17 – Протез для частичной ампутации стопы со стальной пружиной (изготовлен Бурдиным Д.В.)

Наиболее широко распространенными материалами для ортезов и туторов являются углепластиковые композиты, которые могут применяться совместно с арамидом и стекловолокном, а также низкотемпературные полимеры, например, ПНД) или ПВД. Последние представляют интерес из-за своей низкой стоимости и хорошей технологичности по сравнению с углепластиковыми. Поэтому в настоящее время полиэтиленовые туторы (рисунок 1.18) занимают значительную часть отечественного сегмента рынка ортопедических изделий.

Однако ПЭ обладает существенным недостатком – низким уровнем упругих свойств и склонностью к накоплению остаточной деформации по механизмам ползучести в процессе эксплуатации туторов. Это приводит к заметному снижению рабочих характеристик изделия в течение одного-двух месяцев его эксплуатации, что вызывает, с одной стороны, необходимость его скорой замены, и, с другой стороны,

снижает эффективность лечения и увеличивает продолжительность реабилитации пациентов.



а)



б)

Рисунок 1.18 – Туторы из полиэтилена: *а* – тугор для ходьбы на голеностоп из ПНД с вкладным башмачком из ПВД; *б* – ночной тугор на голеностоп из ПВД (изготовлены Бурдиным Д.В.)

Одним из путей решения указанной выше проблемы является использование в конструкции ортопедических изделий силовых элементов, дополненных пластинами или проволокой из никелида титана. Пластины или проволока могут размещаться как в объеме, так и снаружи силового элемента, повышая его максимальную упругую деформацию или даже придавая ему сверхупругие свойства. В последнем случае механическое поведение конструкции тугора может быть приближено к естественной биомеханике здоровых конечностей. При этом такие силовые элементы можно рассматривать, как динамические упругие элементы, обеспечивающие во время реабилитации пациента необходимую подвижность опорно-двигательной системы в отличие от жестких фиксирующих систем. В качестве примера медицинских изделий, близких по идеологии конструирования и включающих в себя механически совместимые с ОДА динамические силовые элементы из никелида титана, можно привести транспедикулярные имплантаты для лечения травм и заболеваний позвоночника. Следует отметить, что в последние годы при проектировании ортезов также используется принцип динамических

конструкций, но в этом случае динамические упругие элементы, как правило, изготавливают из УП. В качестве примера можно привести динамические туторы на голеностопный сустав для ходьбы (DAFO) из УП и ПЭ (рисунок 1.19). Клиническая практика показывает, что их функционально-корректирующие свойства не в полной мере удовлетворяют медико-техническим требованиям из-за недостаточной упругой деформации и низкой демпфирующей способности силового элемента конструкции, выполненного в виде вертикальной пластины.

Как было уже отмечено решить указанные выше проблемы можно путем изготовления силовых элементов DAFO либо из гибридного композиционного материала, состоящего из углепластиковой (или полиэтиленовой) матрицы и армирующих элементов из проволоки никелида титана, либо путем применения комбинированной (гибридной) конструкции, выполненной из совместно работающих при изгибе пластин углепластика и никелида титана. Однако сведения о свойствах при деформации изгибом углепластика, а также композиционных материалов «УП - TiNi» в научно-технической литературе крайне ограничены, а информация о КМ «ПЭ – TiNi» - отсутствует.



Рисунок 1.19 – Динамический татор для ходьбы (DAFO) с силовыми пружинными элементами из углепластика
(изготовлен Бурдиным Д.В.)

Поэтому целью настоящей работы состояла в материаловедческом обосновании выбора структуры и свойств матрицы и армирующего наполнителя композиционных материалов «полимер – никелид титана» с заданными упругими свойствами и характеристиками неупругого поведения, а также разработка на этой основе рекомендаций по технологии изготовления новых динамических протезно-ортопедических изделий с повышенными характеристиками работоспособности.

Глава 2. Объекты и методы исследования

2.1 Объекты исследования

Объектом исследования являлись сплавы на основе никелида титана с разным содержанием никеля и примесей, полимерные материалы ПВД, ПНД и УП, а также композиционные материалы из них. Исследования проводили на образцах различных типов, которые были предназначены для определения свойств как отдельных компонентов металл-полимерных конструкций/композитов, так и различных вариаций металл-полимерных конструкций и композитов, отличающихся размером, формой, а также материалом полимерного и металлического компонента конструкции/композита.

2.1.1 Образцы для исследования свойств металл-полимерных конструкций «ПЭ – TiNi» с ЭПФ

Исследования проводили на металл-полимерных модельных образцах, имитирующих рабочий элемент (актуатор) трансформирующейся конструкции. Для изготовления модельных образцов были использованы следующие материалы:

- 1) лист толщиной 0,6 мм из сплава Ti – 55,8 вес. % Ni (см. таблицу), полученного методом гарнисажной плавки с последующим вакуумным дуговым переплавом;
- 2) листы толщиной 3 мм из полиэтилена высокого (ПВД) и низкого (ПНД) давления, полученные методом экструзии.

Из листа никелида титана были вырезаны пластины размером 9,4 мм × 100 мм, а из листов полиэтилена – 9,4 мм × 120 мм. Сборку металл-полимерного рабочего элемента, состоящего из одного полиэтиленового (ПНД или ПВД) и одного никелид-титанового компонентов, осуществляли с помощью винтов, вставленных в заранее подготовленные по краям пластин отверстия диаметром 3 мм (рисунок 2.1).

Таблица 2.1 – Химический состав сплава на основе никелида титана

Химический состав сплава	Концентрация, % по массе				
	Ni	C	N	O	H
Фактическое значение	55,8	0,015	0,008	0,18	0,0013
Требование ТУ 1-809-394-84	53,5÷56,5	≤0,1	≤0,05	≤0,2	≤0,13

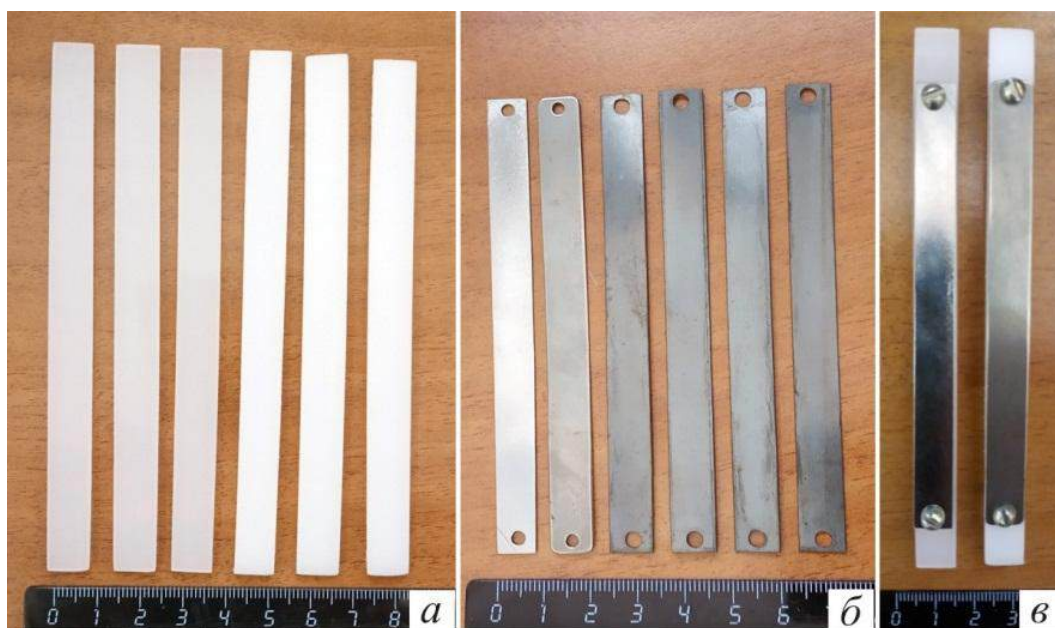


Рисунок 2.1 – Внешний вид пластин из ПВД и ПНД (а), пластин из сплава на основе никелида титана (б) и металл-полимерных модельных образцов (в)

Перед испытаниями пластины из никелида титана подвергали в печи с воздушной атмосферой (СНОЛ-1,6.2,5.1/10-ИЗМ) полигонизационному отжигу при температуре 500 °С (1 час), а затем старению при температуре 470 °С до тех пор, пока их температуры конца восстановления формы (A_{κ}^B) не достигали 50 ± 2 °С. Температуру A_{κ}^B определяли методом деформации пластин изгибом на 2% при температуре 10 ± 2 °С и их последующим нагревом в свободном состоянии с замером изменения кривизны образца. Термообработанные пластины подвергали шлифовке галтованием для удаления с поверхности окислов.

2.1.2 Образцы для исследования свойств металл-полимерных конструкций «ПЭ – TiNi» со сверхупругим поведением

Исследования проводили на металл-полимерных модельных образцах, имитирующих пружинный элемент ортопедического изделия. Для изготовления модельных образцов был использован лист толщиной 0,6 мм из сплава Ti – 55,8 вес. % Ni (см. таблицу 2.1), а также листы толщиной 3 мм из полиэтилена высокого (ПВД) и низкого (ПНД) давления. Из листа никелида титана были вырезаны пластины размером 9,4 мм × 100 мм, а из листов полиэтилена – 9,4 мм × 120 мм. Пластины из никелида титана подвергали шлифованию для удаления с поверхности окислов, а затем отжигали при температуре 700 °C (1 час) в вакуумной печи. После отжига сплав проявлял при комнатной температуре сверхупругие свойства (рисунок 2.2, а) и характеризовался высоким уровнем напряжений, вызывающих B2→B19'-мартенситное превращение. Такое механическое поведение сплава обусловлено тем, что исследуемый сплав Ti – 55,8 вес. % Ni является стареющим и во время отжига в нем происходило растворение частиц интерметаллидов, богатых никелем, и, соответственно, увеличение содержания никеля B2-фазе. Это привело к снижению температурного интервала мартенситного превращения в область отрицательных температур. Поэтому, согласно рентгеноструктурным исследованиям, при температуре испытаний, равной 21 °C, фазовый состав сплава представлен B2-фазой и небольшим количеством интерметаллидных частиц Ti₂Ni [150] (рисунок 2.3).

Полимерные образцы при деформации изгибом менее 1 % накапливают остаточную деформацию (рисунок 2.2, б и в). Жесткость при изгибе и напряжения, вызывающие пластическую деформацию, у образцов ПНД в несколько раз выше, чем у ПВД. При этом жесткость пластин из сплава Ti – 55,8 вес. % Ni имеет промежуточное значение по сравнению с полиэтиленовыми образцами ПНД и ПВД (рисунок 2.2, г), что позволяет провести анализ влияния соотношения жесткостей компонентов металл-полимерной пары на ее сверхупругое поведение.

Сборку металл-полимерного пружинного элемента, состоящего из одного полиэтиленового (ПНД или ПВД) и одного никелид-титанового компонентов, осуществляли с помощью винтов, вставленных в заранее подготовленные по краям пластин отверстия диаметром 3 мм (рисунок 2.4).

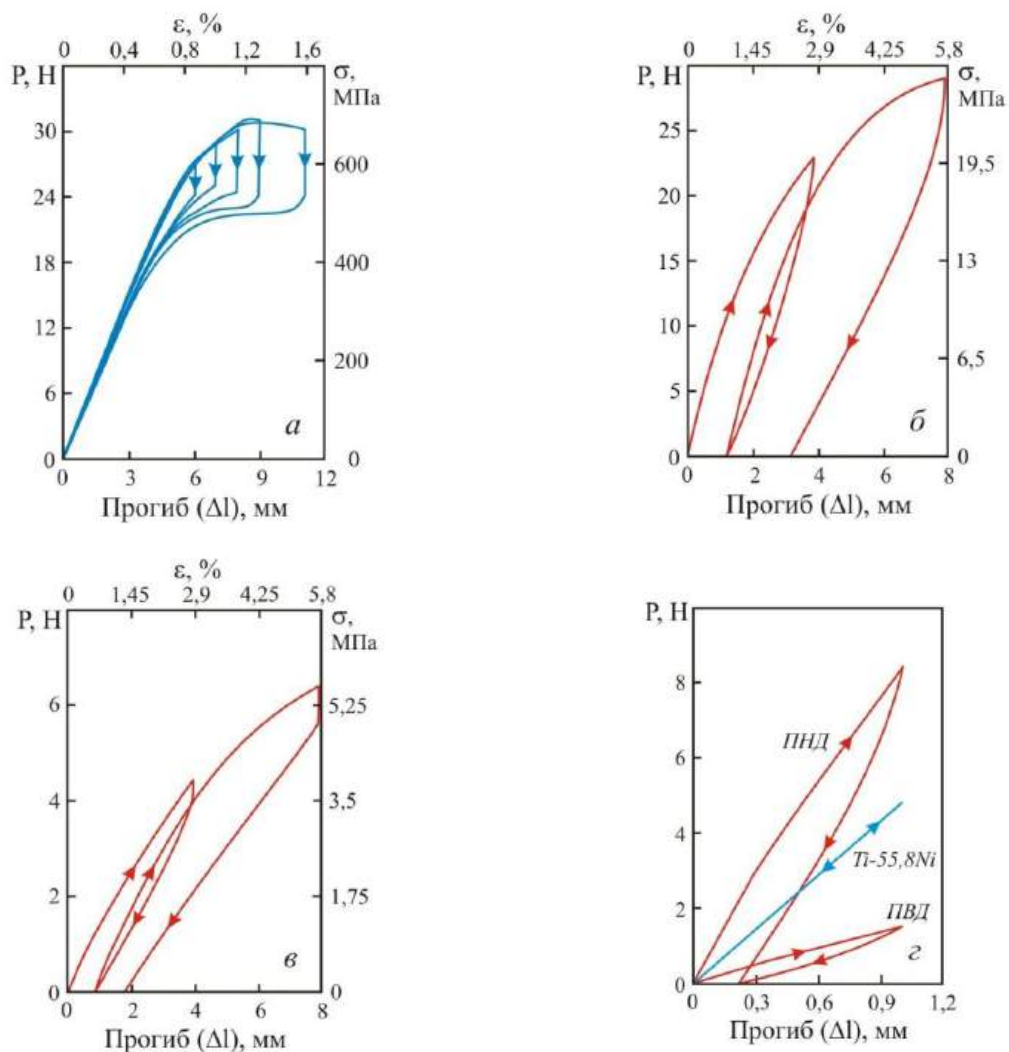


Рисунок 2.2 – Механическое поведение при испытании на трехточечный изгиб образцов из сплава Ti – 55,8 вес. % Ni (а), ПНД (б) и ПВД (в), а также сравнение их механического поведения при малых деформациях (г). База испытаний – 50 мм

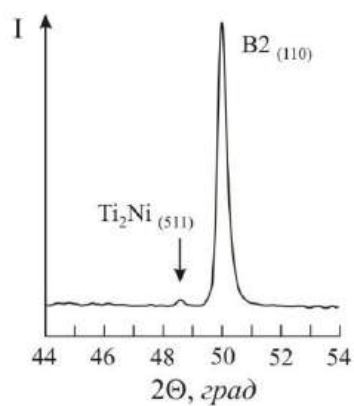


Рисунок 2.3 – Участок дифрактограммы сплава Ti – 55,8 вес. % Ni после отжига при 700 °C (1 час). Съемку дифрактограммы осуществляли в кобальтовом $K\alpha$ излучении при температуре 21 °C



Рисунок 2.4 – Внешний вид металл-полимерных пружинных элементов, состоящих из пластины сплава Ti – 55,8 вес. % Ni и пластины ПВД (*сверху*) или ПНД (*снизу*)

2.1.3 Образцы для исследования свойств металл-полимерных композиционных материалов «ПЭ – TiNi» с ЭПФ и сверхупругим поведением

В качестве материала для армирующих элементов композиционного материала была использована проволока ($\varnothing$ 0,9÷2,4мм), полученная по промышленной технологии из четырех сплавов на основе никелида титана, отличающихся химическим составом (таблица 2.2). Сплавы 1 и 2 (производство США) были получены методом вакуумной индукционной плавки с последующим вакуумнодуговым переплавом с расходным электродом (ВИП+ВДП), а сплавы 3 и 4 (производство АО ВИЛС, Россия) – методом, включающим гарнисажную плавку и вакуумнодуговой переплав с расходным электродом (ГРЭ+ВДП).

Таблица 2.2 – Химический состав проволоки из сплавов на основе никелида титана

Номер сплава	Способ выплавки	Химический состав, % по массе				
		Ni	C	N	O	H
1	ВИП + ВДП	55,7	0,012	0,005	0,010	0,001
2		55,8	0,012	0,006	0,008	0,001
3	ГРЭ + ВДП	54,8	0,047	0,05	0,13	0,013
4		56,0	0,023	0,009	0,16	0,0017

Заготовки проволоки (длиной около 2,5 м) подвергали выпрямлению под действием подвешенного груза и нагрева пропускаемым током до температуры около

600 °С. После этого проволоку рубили на более короткие куски (до 220 мм) и подвергали шлифовке галтованием для удаления с поверхности окислов. Затем проволоку отжигали при температуре 700 °С (1 час) в вакуумной печи. Часть образцов после отжига подвергали старению при температуре 450÷550 °С (в воздушной атмосфере).

Для исследования возможности применения полиэтилена в качестве материала матрицы композиционного материала с ЭПФ был выбран полиэтилен низкого (ПНД) и высокого (ПВД) давления в виде листов толщиной 3 мм, полученных методом экструзии. Количество армирующих элементов в образцах композита изменяли от 2 до 8 штук. Проволочные заготовки располагали между двумя листами ПНД, разогретыми до температуры 170 ± 5 °С, под давлением около 0,5 МПа. Нагретые листы полиэтилена под действием внешней нагрузки обволакивали проволоку и создавали монолитную матрицу, свариваясь друг с другом. Охлаждение осуществляли на воздухе. В результате были получены образцы композита (рисунок 2.5), прямоугольное поперечное сечение которых варьировалось в зависимости от объемной доли армирования (толщина 6,0÷6,7 мм, ширина 29÷34 мм). Длина образцов составляла 120 или 200 мм.

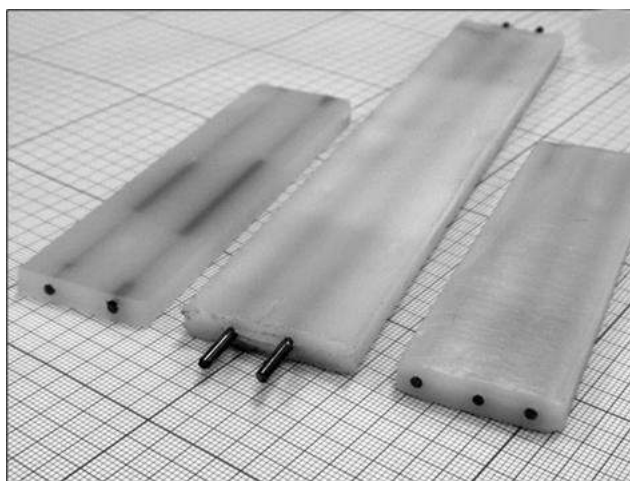


Рисунок 2.5 – Образцы композиционного материала «ПЭ – TiNi»

Используемая в исследованиях проволока из сплава ТН1 на основе никелида титана была получена теплым волочением и обладала в исходном состоянии сверхупругим поведением, обусловленным высокой концентрацией дефектов

кристаллического строения, образовавшихся в процессе обработки давлением. Проволоку подвергали выпрямлению под действием подвешенного груза и нагрева пропускаемым током до температур ниже 600 °С во избежание развития в материале процессов рекристаллизации и снижения количества дефектов кристаллического строения для сохранения сверхупругого поведения. Поэтому время выдержки в нагретом состоянии ограничивали 10–15 минутами. После этого проволоку рубили на заготовки длиной 120 или 220 мм и подвергали шлифовке галтованием. В таком состоянии проволока была использована для изготовления образцов композита, проявляющих при комнатной температуре сверхупругость.

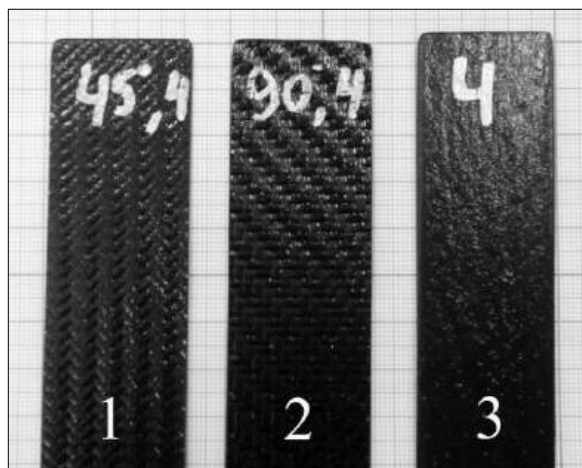
Для обеспечения возможности реализации в композиционном материале одностороннего ЭПФ необходимо учитывать, что его температурный интервал восстановления формы не должен выходить за диапазон рабочих температур полиэтиленовой матрицы (приблизительно от 0 до 60 °С). В этой связи армирующим элементом ($\varnothing$ 2,4 мм) из сплава на основе никелида титана обеспечивали температуры начала и конца восстановления формы, равные $A_n^B = 35 \pm 2$ °С и $A_k^B = 45 \pm 2$ °С, соответственно. Для этого проволоку отжигали при температуре 700 ± 10 °С (1 час) в вакуумной печи, а затем подвергали старению при температуре 470 ± 5 °С (в воздушной атмосфере). Это позволило накапливать в проволоке остаточную мартенситную деформацию при комнатной температуре (20 ± 2 °С), а восстановление этой деформации осуществлять при нагреве до температур не выше 60 °С. Дальнейшая технология изготовления образцов композиционного материала «ПЭ – TiNi» была аналогична изготовлению сверхупругих образцов.

2.1.4 Образцы для исследования свойств УП, а также металл-полимерных конструкций и КМ «УП – TiNi» со сверхупругим поведением

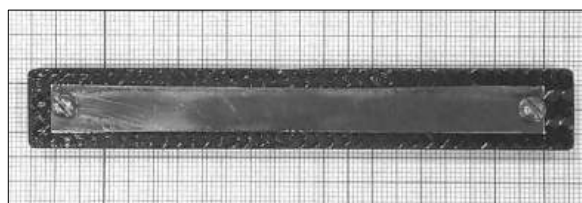
В качестве объекта исследования были выбраны образцы трех видов:

1) образцы углепластика длиной 220 мм и шириной 30 мм (рисунок 2.6, а), полученные путем отверждения в вакуумном мешке слоев углеткани, пропитанной эпоксидной смолой, при давлении 0,8 атм и температуре 130 °С в течении трех часов. Была использована углеткань саржевого плетения (Twill) марки C200T, которую укладывали в несколько слоев (от 3 до 10) так, чтобы ее волокна располагались под

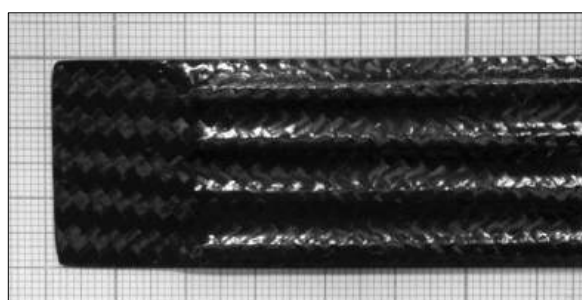
углом 45 или 90° по отношению к продольной оси образца. Часть образцов изготавливали не из углепластика, а из нескольких слоев однонаправленных волокон марки C230UD, ориентированных вдоль продольной оси образца. В качестве связующего во всех случаях использовали эпоксидную смолу марок RG-M201 и CP1515. Последней стадией изготовления образцов было механическое шлифование кромок на фрезерно-шлифовальном станке.



а)



б)



в)

Рисунок 2.6 – Образцы для испытаний на изгиб: а – образцы из углепластика (1 и 2 – из углепластика саржевого плетения с ориентацией волокон под углом 45 и 90°, соответственно, 3 – из однонаправленных волокон); б – пружинный элемент в виде гибридной конструкции «УП – TiNi»; в – гибридный композит «УП – TiNi»

2) макеты пружинных элементов DAFO (рисунок 2.6, б), выполненные в виде гибридной конструкции «УП - TiNi». Для их изготовления был использован лист толщиной 0,6 мм из сплава Ti – 55,8 вес. % Ni (см. таблицу 2.1), а также пластины из углепластика, полученные по технологии описанной выше (волокна саржевого плетения углеткани располагали под углом 45 к продольной оси образца). Из листа никелида титана были вырезаны пластины размером 9,4 мм × 100 мм, а из углепластика – 17 мм × 110 мм. Пластины из никелида титана подвергали шлифованию для удаления с поверхности окислов, а затем отжигали при температуре 700 °С (1 час) в вакуумной печи. После отжига сплав проявлял при комнатной температуре сверхупругие свойства (см. рисунок 2.2, а) и характеризовался достаточно высоким уровнем напряжений, вызывающих B2→B19'-мартенситное превращение. Количество слоев и размеры пластин из углепластика выбирали так, чтобы их жесткость была выше (четыре слоя углепластика) или ниже (три слоя) жесткости никелид-титановых пластин (рисунок 2.7).

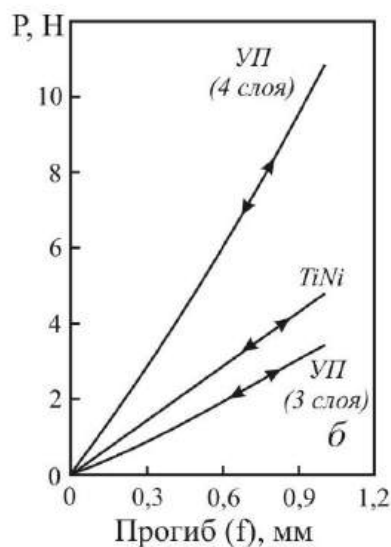


Рисунок 2.7 – Механическое поведение при испытании на трехточечный изгиб пластин из сплава Ti – 55,8 вес. % Ni (а), а также сравнение их жесткости (при максимальном прогибе, равном 1 мм) с пластинами из углепластика (б).

База испытаний – 50 мм

Сборку пружинных элементов, состоящих из одного углепластикового и одного никелид-титанового компонентов, осуществляли с помощью винтов, вставленных в заранее подготовленные по краям пластин отверстия диаметром 3 мм (см. рисунок 2.6, б).

3) образцы гибридных композиционных материалов, состоящих из углепластиковой матрицы и армирующих элементов из сплава Ti – 55,8 вес. % Ni (рисунок 2.6, в). Армирующие элементы были изготовлены в виде прутков с сечением 2,2×2,2 мм, вырезанных гидроабразивной резкой из листа толщиной 2,2 мм. Образцы композита изготавливали в виде пластин размером 220×30 мм, состоящих из четырех слоев саржевой углеткани, волокна которой были ориентированы под углом 45° к продольной оси образца. Армирующие элементы из никелида титана в количестве 4 штук располагали в продольном направлении образца композита между вторым и третьим слоями углеткани на расстоянии 7,7 мм друг от друга.

2.2 Методы исследования

2.2.1 Методы исследования свойств металл-полимерных конструкций «ПЭ – TiNi» с ЭПФ

Для изучения структурного состояния и свойств листов полиэтилена использовали рентгеноструктурный анализ, который осуществляли на дифрактометре ДРОН-7 в фильтрованном медном излучении при комнатной температуре (23 ± 1 °C), а также метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) со скоростью нагрева 10 °C/мин (в интервале от 40 до 200 °C) на приборе Neizsch DSC-404F3.

Для оценки термомеханических свойств, изготовленные пластины из никелида титана, а также металл-полимерные модельные образцы подвергали деформации методом трехточечного изгиба на установке TIRAtest 2300 при комнатной температуре, а затем нагреву в баке жидкостного термостата до температуры 70 ± 1 °C. Подробности методики испытаний модельных образцов на их работоспособность изложены ниже в экспериментальной части работы.

2.2.2 Методы исследования свойств металл-полимерных конструкций «ПЭ – TiNi» со сверхупругим поведением

Для изучения механического поведения металл-полимерные образцы подвергали циклической деформации методом трехточечного изгиба на установке TIRAtest 2300 при комнатной температуре. В каждом цикле нагружения максимальную величину прогиба увеличивали от 1 до 8 мм с шагом 1 мм. Расстояние между нижними опорами приспособления для испытаний на изгиб составляло 50 мм, радиус рабочей кромки нижних опор – 0,5 мм, радиус рабочей кромки нагружающего пуансона – 1 мм.

2.2.3 Методы исследования структуры и свойств армирующих элементов КМ «ПЭ – TiNi» и «УП - TiNi»

Металлографические исследования структуры проволоки из сплавов на основе никелида титана проводили на микроскопе AXIO Observer.Alm. Температурный интервал обратного мартенситного превращения в сплавах определяли по ASTM F2082/F2082M-16 «Standard Test Method for Determination of Transformation Temperature of Nickel-Titanium Shape Memory Alloys by Bend and Free Recovery». Для изучения сверхупругого поведения образцы проволоки подвергали нагружению-разгрузке методом трехточечного изгиба на установке TIRAtest 2300 при комнатной температуре. Такая схема испытаний была выбрана в связи с тем, что разрабатываемый композиционный материал при эксплуатации должен подвергаться действию изгибающих моментов, а не растяжению/сжатию. Напряжения (σ), возникающие на внешней поверхности деформированного образца, оценивали по формуле:

$$\sigma = \frac{8 \cdot P \cdot l}{\pi \cdot d^3}, \text{ МПа}, \quad (2.1)$$

где P – приложенная нагрузка, Н; l – база испытаний, равная 25 мм, d – диаметр проволоки, мм.

Поскольку при испытании на трехточечный изгиб образцы по своей длине деформировались неравномерно, то для расчета максимальной степени деформации использовали метод конечных элементов (пакет программ ANSYS 5.5.1). Анализ напряженно-деформированного состояния начинали с создания трехмерной геометрической модели, полностью имитирующей реальные условия испытания

образцов. После разбиения модели на сетку конечных элементов задавали граничные условия на перемещение верхнего пуансона испытательной машины, обеспечивающего необходимый прогиб образца (рисунок 2.8, а). Величины деформаций (ϵ), возникающих в образце, вычисляли по этим перемещениям с учетом упругих характеристик исследуемых сплавов (рисунок 2.8, б).

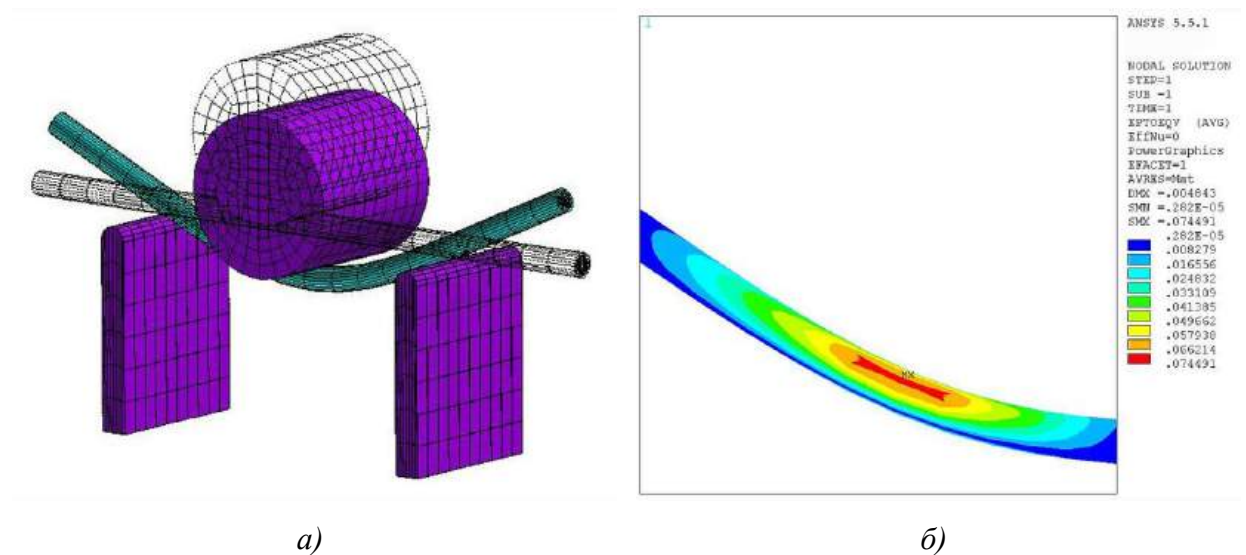


Рисунок 2.8 – Математическая модель, имитирующая испытания проволочных образцов на трехточечный изгиб (а) и пример эпюры деформаций, полученной методом конечных элементов (б)

Для оценки работоспособности армирующих элементов композита в работе предложено использовать механические характеристики, которые описаны в стандарте ASTM F2516-22 «Standard Test Method for Tension Testing of Nickel-Titanium Superelastic Materials», регламентирующем испытание на растяжение сверхупругой проволоки из никелида титана. Но в отличие от этого стандарта исследуемые сверхупругие образцы подвергали деформации не растяжением, а изгибом. При испытании образцы нагружали до прогиба, соответствующего максимальной деформации, равной 6 %, с записью кривых деформации при нагружении и разгрузке (рисунок 2.9). По этим кривым определяли напряжения на верхнем плато кривой нагрузки при деформации 3 % ($\sigma_{вп}$) и на нижнем плато кривой разгрузки при деформации 2,5 % ($\sigma_{нп}$). Также определяли величину остаточной деформации ($\epsilon_{ост}$). Всего было испытано по три образца на каждый вид

структурного состояния сплава. Полученные экспериментальные данные подвергали статистической обработке с целью расчета доверительного интервала измеряемой величины при вероятности 0,95.

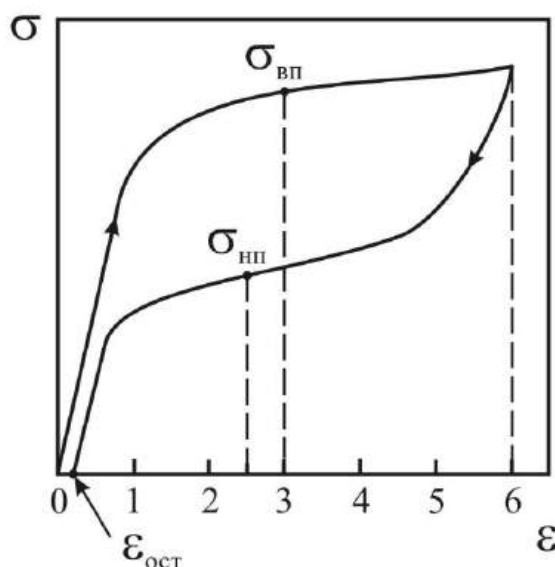


Рисунок 2.9 – Механические характеристики сверхупругого поведения при испытании проволоки на изгиб ($\sigma_{вп}$ – напряжение на верхнем плато кривой нагрузки при деформации 3 %; $\sigma_{нп}$ – напряжение на нижнем плато кривой разгрузки при деформации 2,5 %; $\epsilon_{ост}$ – остаточная деформация)

2.2.4 Методы исследования свойств металл-полимерных КМ «ПЭ – TiNi» с ЭПФ и сверхупругим поведением

Для исследования прочности сварного соединения листов ПНД дополнительно были изготовлены специальные образцы (рисунок 2.10, а), на которых измеряли кажущийся предел прочности при межслойном сдвиге методом испытания короткой балки по ГОСТ 32659-2014 (ISO 14130:1997). Эти образцы имели толщину $6,7 \pm 0,1$ мм, ширину $34 \pm 0,1$ мм и длину 120 ± 1 мм и, кроме того, отличались от описанных выше тем, что в них армирующие элементы (в количестве одной или двух штук) располагались поперек образца в его центральной части. При испытании методом короткой балки максимальные касательные напряжения возникали в той области образца, где находятся армирующие элементы. База испытаний (пролет между нижними опорами) составляла 34 мм. Радиус

нагружающего наконечника был равен 5,0 мм, а радиус опор – 2,0 мм. Напряжение при межслойном сдвиге (τ) определяли по формуле:

$$\tau = \frac{3}{4} \cdot \frac{P}{b \cdot h}, \quad (2.2)$$

где P – приложенная нагрузка, Н; b и h – ширина и толщина образца, соответственно, мм.

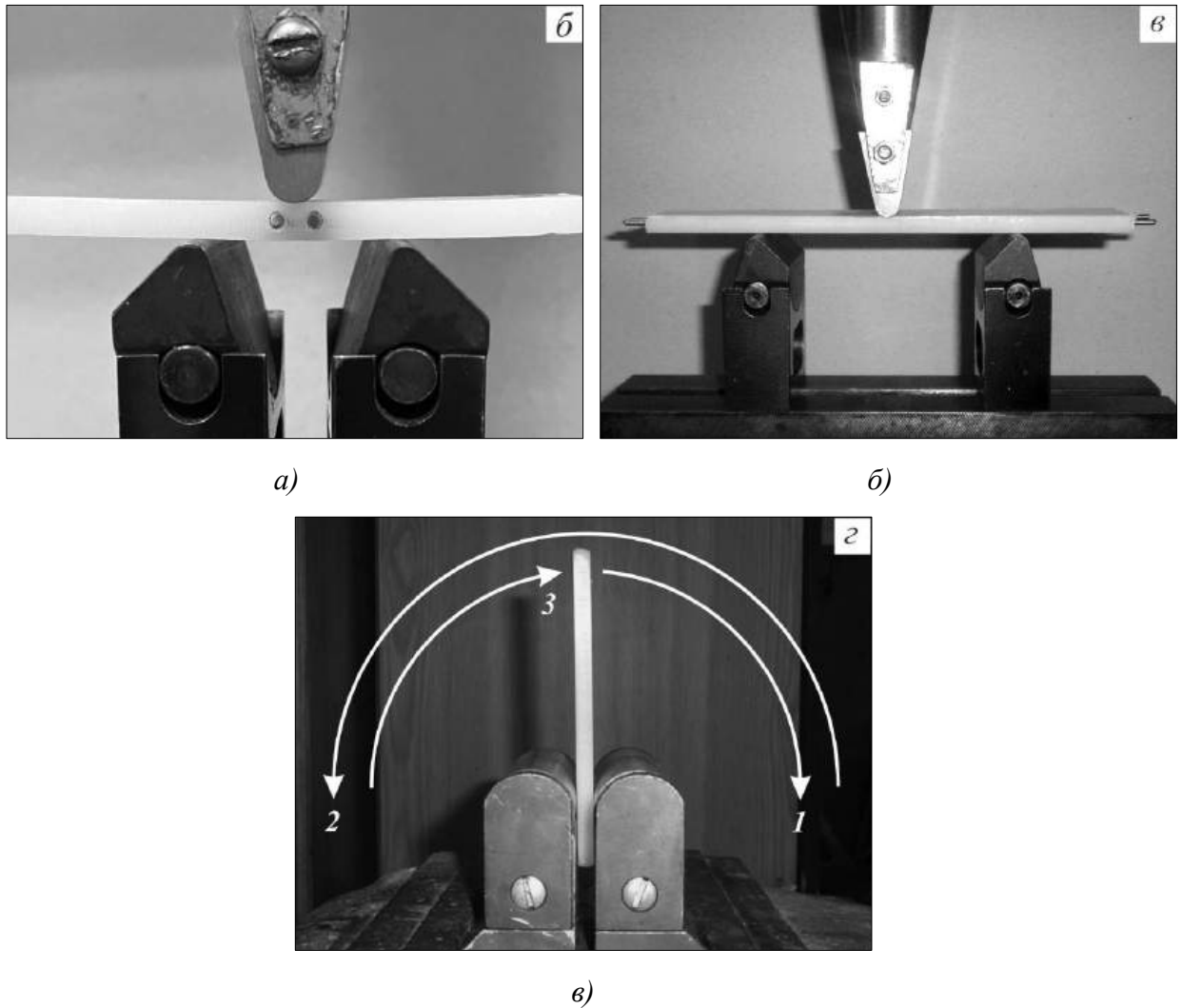


Рисунок 2.10 – Испытания образцов на прочность при межслойном сдвиге (а), на трехточечный изгиб (б) и на многократный перегиб (в) в последовательности 1-2-3

Механическое поведение образцов проволоки и композиционного материала изучали при 20 ± 1 °С при нагружении по схеме трехточечного изгиба (рисунок 2.10, б) с использованием базы 100 и 50 мм. Образцы подвергали последовательному нагружению – разгрузению с увеличением прогиба в каждом

последующем цикле. Скорость перемещения нагружающего наконечника: 2 мм/мин. Учитывая специфику испытаний на трехточечный изгиб, характеристики сверхупругости оценивали по максимальной нагрузке ($P_{\max}$), достигнутой при деформации образцов, а также по отвечающему ей прогибу ($f_{\max}$), хотя механическая обратимость деформации наблюдалась и при больших прогибах. По результатам испытаний рассчитывали параметр жесткости (K), характеризующий сверхупругое поведение образцов, в виде отношения: $K = P_{\max} / f_{\max}$.

Для описания механического поведения образцов, проявляющих односторонний ЭПФ, помимо усилия $P_{\max}$ определяли усилие, соответствующее пределу пропорциональности ($P_{\text{пл}}$). Кроме того, образцы после деформации при комнатной температуре нагревали до температуры 60 °С и выдерживали от 10 до 60 минут, после чего измеряли термически восстановленную ($\epsilon_{\text{в}}$) и невосстановленную ($\epsilon_{\text{нв}}$) деформацию.

По результатам термомеханических испытаний рассчитывали степень восстановления формы (СВФ):

$$\text{СВФ} = (1 - \epsilon_{\text{нв}}) / \epsilon_{\text{п}}, \quad (2.3)$$

где $\epsilon_{\text{п}}$ – полная деформация образца, $\epsilon_{\text{нв}}$ – невосстановленная деформация. Величину деформации (ϵ) при изгибе образцов рассчитывали по их кривизне, используя соотношение: $\epsilon = h / R$, где R – радиус кривизны образца, h – толщина образца.

Чтобы оценить способность разрабатываемого композиционного материала воспринимать значительные циклические деформации без разрушения, были проведены испытания на многократный перегиб (загиб и разгиб), при которых образцы, армированные двумя проволоками, огибали вокруг стальных валов диаметром 30 мм (рисунок 2.10, в). Для этого образец зажимали в вертикальном положении между губками приспособления для испытания. В верхней части губок, фиксирующих образец, были размещены валы, вокруг которых циклически огибали образец. Частота циклической деформации: 0,2 Гц. Следует отметить, что данная методика испытаний повторяет процедуру, описанную в стандарте ГОСТ 13813-68 (ИСО 7799-85) «Металлы. Метод испытания на перегиб листов и лент толщиной менее 4 мм».

Для испытаний на многократный перегиб были изготовлены дополнительные образцы композитов с матрицей из полиэтилена высокого давления (ПВД),

характеризующегося более низкими прочностными свойствами [107]. Эти образцы армировали или проволокой ($\varnothing$ 2,4 мм) из никелида титана или проволокой ($\varnothing$ 2,1 мм) из нержавеющей стали марки 12X18H10T (AISI 321). Кроме того, были изготовлены образцы с матрицей из ПНД, армированные проволокой из нержавеющей стали. Это позволило установить влияние материала компонентов рассматриваемых композитов на уровень их усталостных свойств.

Для количественного измерения механических характеристик композитов было испытано не менее трех (от трех до пяти) образцов с различной архитектурой армирования и используемыми материалами матрицы и наполнителя. Полученные экспериментальные данные подвергали статистической обработке с целью расчета доверительного интервала измеряемой величины при вероятности $\alpha = 0,95$.

Для измерения характеристик однократного ЭПФ и СУ проволоку из никелида титана и образцы композиционного материала при температуре 21 ± 1 °С деформировали изгибом, огибая их вокруг стальных шаблонов круглого сечения (рисунок 2.11). Полную деформацию при изгибе на внешней поверхности образца рассчитывали по формуле:

$$\varepsilon_{\pi} = h / (h + D) \quad (2.4)$$

где ε_{π} – полная наведенная деформация, h – толщина образца, D – диаметр шаблона.

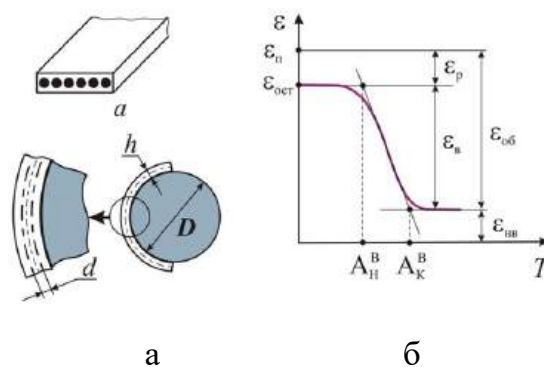


Рисунок 2.11 – Схема определения характеристик ЭПФ: *а* – вид-схема образцов композиционного материала; *б* – схема деформации образцов вокруг стальных шаблонов (h – толщина образцов; d и D – диаметр армирующих элементов и шаблона, соответственно); *в* – зависимость степени деформации образца от температуры T и характеристики ЭПФ (ε_{π} – полная, $\varepsilon_{ост}$ – остаточная, $\varepsilon_{р}$ – восстановленная при разгрузке, $\varepsilon_{в}$ – восстановленная при нагреве, $\varepsilon_{об}$ – обратимая, $\varepsilon_{нв}$ – невосстановленная деформация; $A_{н}^B$ и $A_{к}^B$ – температуры начала и конца восстановления формы)

Нагрев деформированных образцов, предназначенных для определения характеристик однократного ЭПФ, осуществляли в жидкостном термостате (ELMI TW2.02) со скоростью 1,2 °С/мин. По полученным зависимостям степени деформации образца от температуры нагрева определяли температуры восстановления формы (см. рисунок 2.11, б). Кроме того, измеряли следующие деформационные характеристики однократного ЭПФ: восстановленную при разгрузке (ε_p), восстановленную при нагреве (ε_v), обратимую ($\varepsilon_{об} = \varepsilon_p + \varepsilon_v$) и невосстановленную ($\varepsilon_{нв}$) деформацию. Для сверхупругих образцов определяли полную деформацию (ε_n), невосстановленную деформацию ($\varepsilon_{нв}$) и СВФ. Деформационные характеристики ЭПФ рассчитывали на внешней поверхности образца по уравнению (2.4) после измерения его кривизны.

2.2.5 Методы исследования свойств углепластика, а также металл-полимерных конструкций и КМ «УП - TiNi» со сверхупругим поведением

Образцы углепластика, а также металл-полимерных конструкций и КМ «УП – TiNi» подвергали испытаниям на трехточечный изгиб при температуре 21 ± 1 °С на универсальной разрывной машине TIRAtest 2300 при скорости перемещения траверсы 10 мм/мин. Для измерения механических свойств композитов было испытано по три образца каждого типа. Расчет механических свойств УП проводили с использованием формул, указанных в национальных стандартах. Кроме того, по упругому участку кривых деформации рассчитывали конструкционную жесткость образцов по формуле:

$$EI_e = \frac{K \cdot L^3}{12}, \quad (2.5)$$

где L – база испытаний, мм, K – жесткость образца, Н/мм, EI_e – конструкционная жесткость, Н·мм².

Для измерения характеристик СУ образцы КМ при температуре 21 ± 1 °С деформировали изгибом, огибая их вокруг стальных шаблонов круглого сечения подобно тому, как это делали для КМ с полиэтиленовой матрицей (см. параграф 2.2.4). Для сверхупругих образцов определяли полную деформацию (ε_n), невосстановленную деформацию ($\varepsilon_{нв}$) и СВФ.

Полученные экспериментальные данные подвергали статистической обработке с целью расчета доверительного интервала измеряемой величины при вероятности $\alpha = 0,95$.

Глава 3. Оценка возможности создания КМ «полимер - никелида титана» с требуемым уровнем функциональных свойств

3.1. Проблемы биомеханической совместимости полимерных материалов, используемых при изготовлении протезно-ортопедических изделий

При разработке новых материалов необходимо сформулировать критерии, по которым будет оцениваться соответствие свойств материала предъявляемым требованиям (рисунок 3.1). Например, для материалов, используемых при изготовлении протезно-ортопедических изделий, наиболее важными свойствами являются те, которые обеспечивают их биосовместимость: химическую и механическую. Механическая совместимость обуславливается тем, что живые биологические ткани характеризуются относительно низкими значениями модуля упругости и, в определенном интервале деформаций, нелинейным механическим поведением, сопровождающимся появлением гистерезиса напряжений между кривыми деформации при нагружении и разгрузении.

В последние десятилетия при разработке новых медицинских материалов в качестве основного критерия, определяющего механическую совместимость, вполне оправданно используют модуль упругости (E). Считается, что модуль упругости медицинского материала и, как следствие жесткость изготавливаемого из него медицинского изделия, должны быть максимально приближены к соответствующим характеристикам биологических структур, чтобы сохранить их естественную биомеханику (рисунок 3.1, б). Очень часто этим критерием и ограничиваются. Однако одного этого критерия недостаточно.

Вторым механическим критерием медицинского материала должен быть его предел пропорциональности ($\sigma_{\text{пц}}$) или предел текучести ($\sigma_{0,2}$ или σ_T), превышение

которых должно указывать на накопление в материале нежелательной остаточной (пластической) деформации, способной ухудшить характеристики работоспособности и безопасности медицинского изделия и, таким образом, снизить эффективность лечения. Совершенно очевидно, что два разных материала, имеющих одинаковый модуль упругости, могут отличаться друг от друга величиной предела пропорциональности. При этом биосовместимым материалом можно считать только тот, у которого предел пропорциональности не ниже аналогичной величины биологических структур (рисунок 3.1, в). Сочетание модуля упругости и предела пропорциональности определяют максимальную деформацию, в пределах которой материал ведет себя упруго (линейный вид кривой деформации): $\varepsilon_{\max} = \sigma_{\text{пл}} / E$. Эта деформация ограничивает диапазон «рабочих» деформаций материала (изделия). Чем выше величина $\varepsilon_{\max}$, тем должны быть лучше характеристики работоспособности медицинского изделия. В этой связи большой интерес вызывают материалы со сверхупругим поведением, у которых диапазон «рабочих» механически обратимых деформаций существенно больше, чем у обычных конструкционных материалов, и может достигать около 5-8%.

Существует и третий критерий механической биосовместимости материалов, который обусловлен наличием у биологических тканей механического гистерезиса между кривыми нагружения и разгружения. Этот гистерезис свидетельствует о существенном рассеянии механической энергии при их нагружении-разгружении, т.е. живые структуры ведут себя как природный демпфер. Характеризовать демпфирующую способность материала можно по параметру добротности Q^{-1} (рисунок 3.1, г). Интеграция в биологические структуры безгистерезисных материалов с низкими или, наоборот, излишне высокими значениями Q^{-1} неизбежно ведет к нарушению их естественной биомеханики. В этой связи большой интерес для медицинского материаловедения представляют не только сплавы со сверхупругим поведением, но и многие полимеры, у которых на диаграмме деформации имеется замкнутая петля механического гистерезиса. Классическим примером здесь служат силиконовые резины. Однако частым недостатком таких полимеров является их низкие значения модуля упругости и предела пропорциональности.

Одним из путей решения данной проблемы – это создание композиционных материалов с полимерной матрицей (которая по тем или иным критериям может не

удовлетворять заявленным выше критериям), армированной наполнителем из сплавов на основе никелида титана, находящихся в таком структурном состоянии, при котором он будет проявлять высокие сверхупругие свойства. Однако в случае композитов неизбежно появляется еще один дополнительный критерий – это прочность адгезионного соединения на границе раздела между материалами матрицы и наполнителя. Анализ литературы, посвященной разработке функциональных металл-полимерных композитов показывает, что при их создании используется две взаимно противоположные концепции. Первая заключается в том, что прочность адгезионного соединения между матрицей и наполнителем должна быть максимально высокой, что позволяет армирующему наполнителю из никелида титана передавать свою деформацию полимерной матрице. Вторая концепция основана на том, что адгезия между матрицей и наполнителем или полностью отсутствует или мала настолько, что ее влияние на свойства ЭПФ не учитывается. В этом случае передача механической нагрузки и деформации в композите обеспечивается только за счет упругого взаимодействия между матрицей и наполнителем. В рамках этой концепции перспективным материалом для матрицы композита может послужить полиэтилен, для которого характерна очень низкая адгезия к металлам и сплавам.

Другой пример – это полимерные композиты, содержащие угле- или стекловолокно. В некоторых случаях армирование никелидом титана может благоприятно влиять на их прочность и трещиностойкость вследствие затруднения распространения образовавшихся в матрице трещин из-за создания на границе раздела никелид титана / полимерная матрица сжимающих напряжений. Однако не всегда экспериментальные данные это подтверждают. Так, например, некоторые результаты исследований указывают на улучшение трещиностойкости и прочностных характеристик, а другие – на ухудшение. При этом разрушение композиционного материала, как правило, происходит по границе раздела никелид титана / матрица. Этому способствует формирование на этой границе множественных пор, обусловленных недостатками технологии получения композита. В этой связи представляется более важным полное отсутствие дефектов на межфазной границе при низкой адгезии, чем высокая адгезионная прочность на

локальных участках этой границы при наличии пор и микротрещин на других ее участках.

Изложенные выше рассуждения были положены в основу разработки и исследований свойств КМ, описанных в настоящей работе.

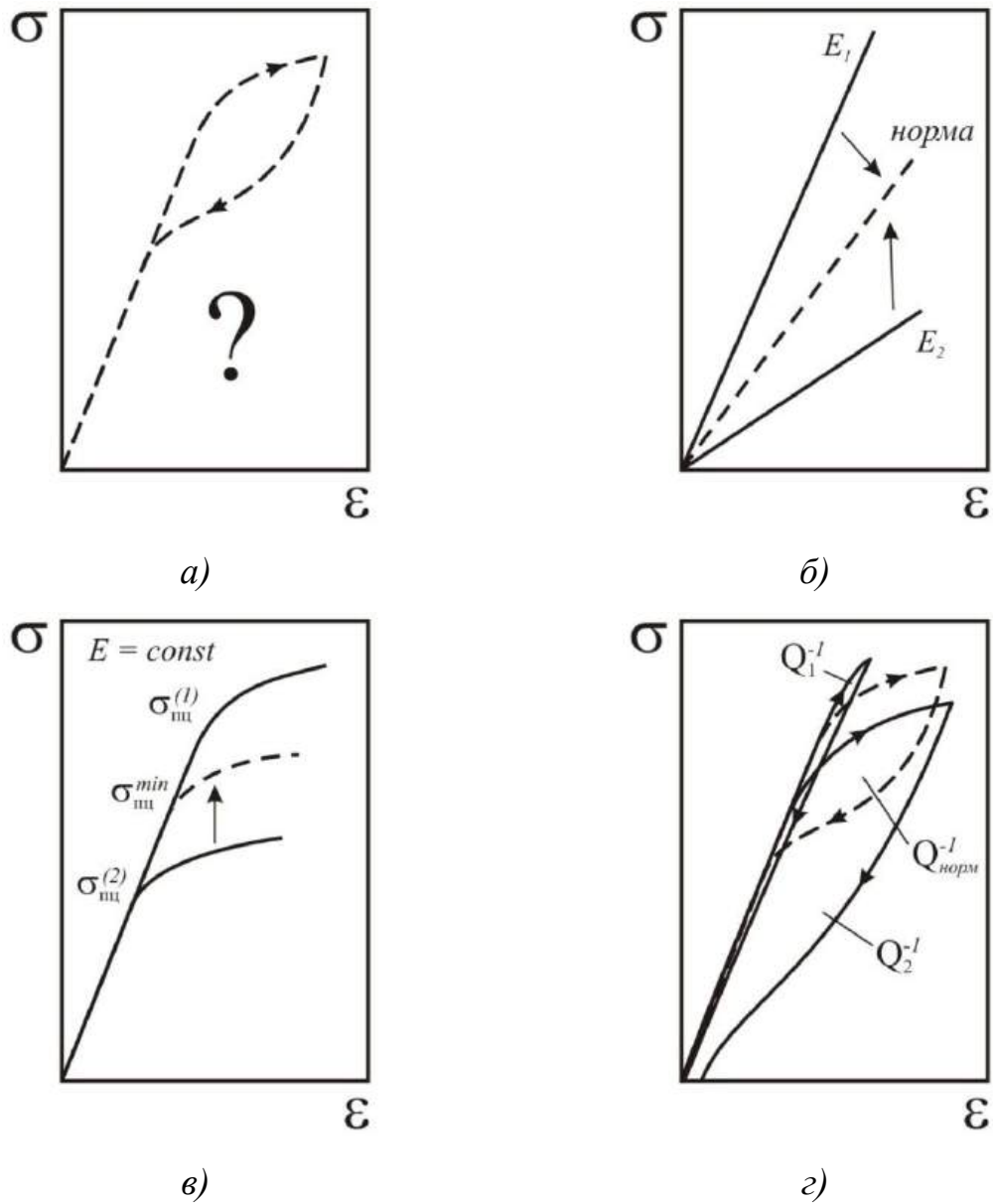


Рисунок 3.1 – Критерии, необходимые для разработки механически совместимых медицинских материалов:

а – схематичный вид диаграммы деформации биологических структур; б, в, з – выбор оптимальной величины модуля упругости (E), предела пропорциональности ($\sigma_{пл}$) и демпфирующей способности (Q^{-1}), соответственно

В настоящей работе в качестве полимерной матрицы для КМ были выбраны полиэтилен высокого давления (ПВД) и полиэтилен низкого давления (ПНД), а также углепластик, широко применяемые при изготовлении ортезов, протезных гильз и других изделий медицинского назначения. Несмотря на одинаковую химическую природу, ПВД и ПНД существенно различаются степенью кристалличности. Различия в механическом поведении этих материалов обусловлены, прежде всего, различной объемной долей кристаллической фазы и особенностями деформирования ламеллярной (кристаллической) и аморфной составляющих структуры полиэтилена. Более разветвленная структура макромолекул ПВД приводит к снижению плотности упаковки цепей и уменьшению степени кристалличности, вследствие чего материал характеризуется меньшим модулем упругости, пределом текучести и пропорциональности, с накоплением пластической деформации при изгибе. ПНД, напротив, обладает более линейным строением макромолекул, высокой степенью кристалличности и, как следствие, повышенными жесткостью и прочностью. По литературным данным модуль упругости ПВД обычно составляет 0,15–0,40 ГПа, тогда как для ПНД он достигает 0,7–1,5 ГПа; предел текучести соответственно находится в пределах 8–12 и 20–35 МПа, а плотность изменяется от 0,915–0,930 до 0,941–0,965 г/см³.

Для объективной оценки механических характеристик ПЭ матрицы, используемой в качестве основы композиционного материала, были проведены измерения твердости по Шору D. Выбор шкалы D обусловлен тем, что ПВД и ПНД относятся к полужестким и жестким пластикам, для которых эта шкала является наиболее информативной. Измерения выполнялись с помощью портативного дюрометра, оснащенного индентором в виде затупленной иглы, в строгом соответствии с требованиями ASTM D2240 и ГОСТ 24621. Контроль проводили на образцах, вырезанных из кусков и технологических отходов различных партий листового ПЭ, поставляемых для изготовления ПОИ. Для ПВД твердость составила $48,5 \pm 1,4$ HD, а для ПНД – $62,5 \pm 2,1$ HD. Такой подход позволил не только охарактеризовать текущее состояние материала, но и оценить стабильность свойств сырья от партии к партии.

Результаты измерений показали, что твердость по Шору D для ПВД в среднем при времени выдержки 1 сек составляет $53,1 \pm 1$ HD, при 15 сек составляет

$48,5 \pm 1$ HD, для ПНД этот показатель выше и в среднем при времени выдержки 1 сек составляет $66,8 \pm 2$ HD, а при 15 сек составляет $62,5 \pm 2$ HD. Полученные значения хорошо согласуются с литературными данными и отражают принципиальное различие в степени кристалличности и плотности этих материалов: ПНД обладает более упорядоченной структурой и высокой плотностью ($0,94\text{--}0,96$ г/см³), тогда как ПВД характеризуется разветвлёнными макромолекулами и меньшей плотностью ($0,91\text{--}0,93$ г/см³).

При проведении испытания на трехточечный изгиб неармированного ПВД и ПНД (рисунок 3.2) можно заметить, что при низких значениях нагрузки уже появляется необратимая деформация. С дальнейшим увеличением нагружения остаточная деформация увеличивается. Механические свойства ПВД и ПНД после испытания на трехточечный изгиб с базой 70 мм приведены в таблице 3.1. Низкие значения жесткости (EI_e), предела пропорциональности ($\sigma_{пл}$) и высокие значения демпфирующей способности (Q^{-1}) показывают, что в туюре для ходьбы использование такого материала без армирования не практично.

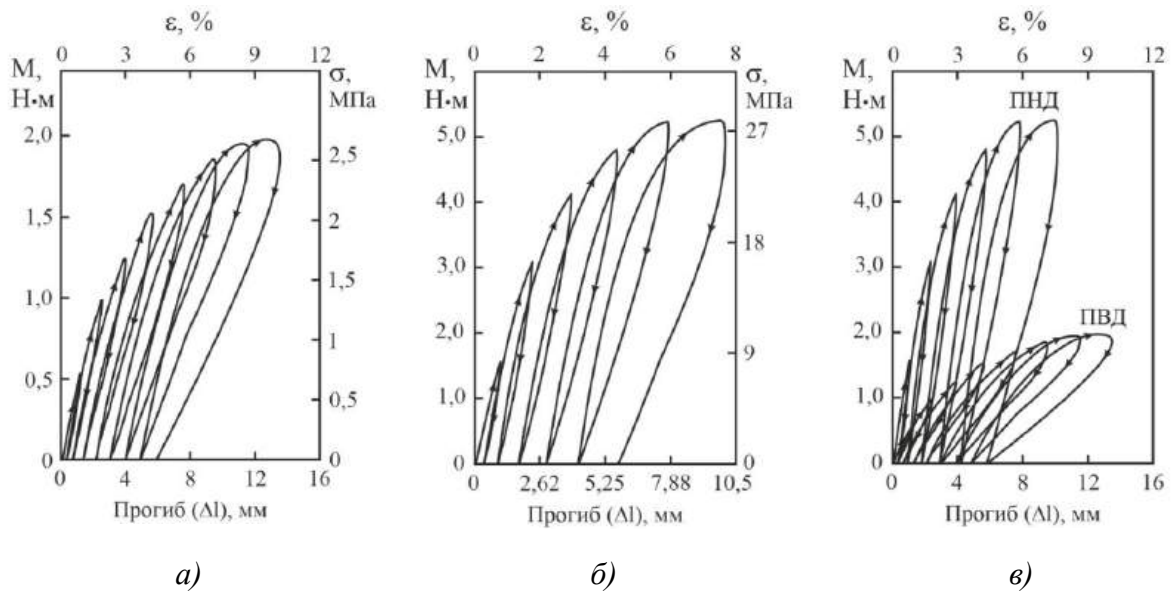


Рисунок 3.2 – Механическое поведение ПВД (а) и ПНД (б), а также сравнение их механического поведения (в) при испытаниях на трехточечный изгиб с увеличением прогиба. База испытаний 70 мм

Таблица 3.1 – Характеристики механического поведения при трехточечном изгибе неармированных образцов из ПВД и ПНД

Свойства	Материал	
	ПВД	ПНД
$E_{эф}$, ГПа	$0,257 \pm 0,032$	$0,878 \pm 0,061$
EI_e , Н·м ²	$0,527 \pm 0,088$	$2,235 \pm 0,271$
$\sigma_{пл}$, МПа	$3,2 \pm 0,7$	$12,2 \pm 0,3$
$\varepsilon_{пл}^{\square}$, %	$1,6 \pm 0,2$	$7,1 \pm 0,2$
Q^{-1} , %	$7,9 \pm 0,7$	$10 \pm 0,5$

Углепластики (УП) на основе эпоксидной матрицы в настоящее время наиболее широко применяются при изготовлении динамических ортезов и протезов, а также упругих элементов протезно-ортопедических изделий. Их механические свойства определяются не только характеристиками углеродных волокон, но и типом эпоксидного связующего, архитектурой армирования, объемной долей волокон и схемой укладки слоев. Наиболее распространенными являются однонаправленные препреги (UD) и ткани полотняного, саржевого (twill) и сатинового переплетения, различающиеся анизотропией механических свойств, драпируемостью, устойчивостью к расслоению и характером распределения напряжений при изгибе. Благодаря высоким значениям модуля упругости ($E = 30-100$ ГПа) и прочности УП обеспечивают получение легких и жестких конструкций, однако характеризуются сравнительно малой допустимой деформацией до разрушения, выраженной анизотропией, низкой демпфирующей способностью (Q^{-1}) менее 2% и высокой чувствительностью к концентраторам напряжений, что ограничивает их применение в элементах, работающих в условиях значительных циклических изгибов.

Механические свойства УП зависят как от количества слоев используемого углеволокна, так и от способа его ориентации по отношению к продольной оси образца, так и от свойств эпоксидной смолы. В этой связи при планировании испытаний учитывали, что вне зависимости от строения исследуемых образцов максимальный угол их изгиба должен определяться теми перемещениями, которые

могут быть реализованы в пружинных элементах DAFO. Этот угол не должен превышать 15-20°. Однако с увеличением слоев углеволокна при одной и той же величине прогиба максимальная деформация в образце возрастает. Следовательно, многослойные образцы могут разрушиться прежде, чем будет достигнут заданный максимальный угол изгиба. Поэтому базу испытаний (L) изменяли в зависимости от толщины образцов (h) так, чтобы обеспечить приблизительно равные деформации (ε) при одном и том же прогибе (f).

Примеры диаграмм деформации исследуемых образцов при их изгибе приведены на рисунке 3.3. Внешний вид полученных диаграмм постепенно изменяется с увеличением количества слоев углеткани: уменьшается протяженность области с нелинейным механическим поведением, а также сужается ширина петли гистерезиса, образуемой кривыми нагружения и разгружения. При этом, чем больше слоев углеткани, тем выше жесткость (EI_e), предел пропорциональности ($\sigma_{\text{пл}}$) и ниже демпфирующая способность (Q^{-1}) исследуемых образцов. Поскольку при испытаниях максимальный угол изгиба ограничивали величиной 20°, то разрушение наблюдали только у образцов, состоящих из десяти слоев однонаправленных волокон (UD).

Результаты испытаний показали (таблица 3.2), что эффективный модуль упругости при поперечном изгибе ($E_{\text{эф}}$) УП мало зависит от количества его слоев, но сильно изменяется в зависимости от ориентировки волокон. Наиболее высокие значения ($E_{\text{эф}}$) и предела пропорциональности ($\sigma_{\text{пл}}$) наблюдаются для образцов, состоящих из однонаправленных волокон, а наименьшие – из саржевой ткани с ориентировкой волокон под углом 45 °С к продольной оси. Такой результат закономерен. При изгибе образцов с однонаправленными волокнами все их волокна на внешней (нижней) поверхности подвергаются растяжению. Хорошо известно, что прочность (σ_v) углеволокна при растяжении очень высока и составляет 240 ГПа. Это и обеспечивает высокие упругие и прочностные свойства образцов данного типа. У образцов из углеткани с ориентировкой волокон под углом 90 °С к продольной оси количество волокон, которые при изгибе подвергаются растяжению, сокращается приблизительно вдвое. Поэтому и их прочностные свойства и эффективный модуль упругости также уменьшаются в два раза. В случае образцов из саржевой ткани с ориентировкой волокон под углом 45 °С к продольной оси волокна подвергаются

деформации растяжением незначительно, что и обуславливает самые низкие уровни эффективного модуля упругости и прочности.

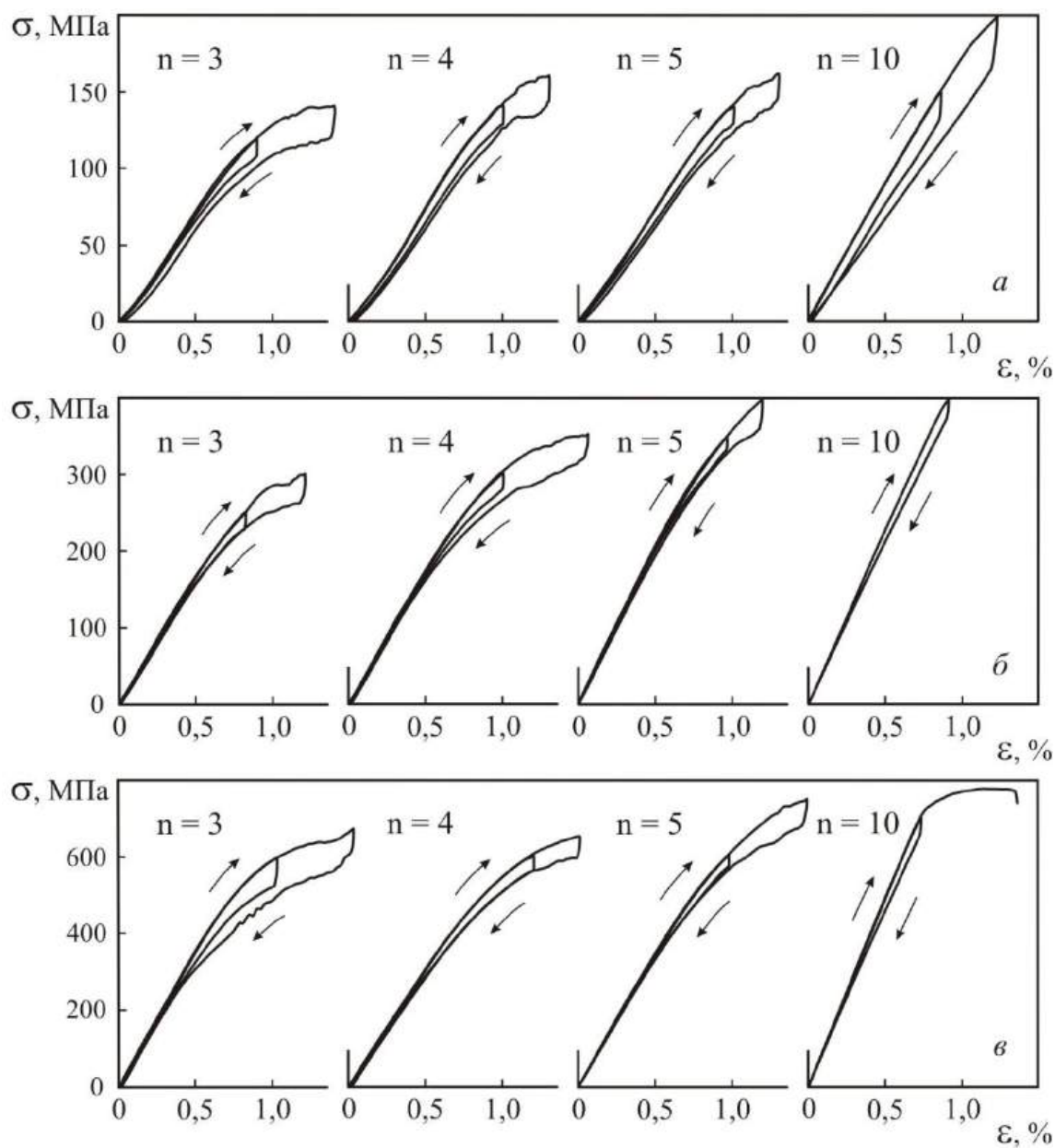


Рисунок 3.3 – Диаграммы деформации УП образцов с разным количеством слоев (n) при испытании на трехточечный изгиб:

a и $б$ – из саржевой ткани с углом ориентировки волокон 45° и 90° , соответственно; $в$ – из однонаправленных волокон

Несмотря на широкое применение УП в современном ортезировании, благодаря их высоким значениям прочности и жёсткости при малой массе, данные материалы не всегда в полной мере удовлетворяют требованиям, предъявляемым к динамическим пружинам протезно-ортопедических изделий. Основным ограничением является склонность УП к хрупкому разрушению при воздействии критических нагрузок.

В условиях циклического нагружения, характерного для ходьбы и повседневной активности пациента, в углепластиковом композите происходит накопление микротрещин, которые могут вызвать преждевременное разрушение материала. Особую опасность представляет низкая стойкость углепластиков к ударным нагрузкам: повреждения конструкций при ударах могут быть невидимы глазу, но приводить к существенному снижению прочности. Кроме того, углепластики плохо воспринимают нагрузки на сжатие и характеризуются высокой чувствительностью к концентраторам напряжений.

В таблице 3.2 показано, что механические свойства УП зависят от марки и объемной доли связующего: УП с эпоксидной смолой марки RG-M201 (при объемной доле 42%) имеют более высокие $E_{эф}$ и $\sigma_{пл}$, а также меньшую способность накапливать остаточную деформацию при изгибе, чем УП с более вязкой смолой марки CP1515, что повышает вероятность их хрупкого разрушения.

Поэтому основным требованием, предъявляемым к разрабатываемым КМ, было достижение оптимального комплекса прочностных, упругих и/или сверхупругих и демпфирующих свойств, обеспечивающего наилучшую биомеханическую совместимость.

Примечание: $E_{\text{эф}}$ – эффективный модуль упругости, рассчитанный по наклону упругого участка; EI_e – конструкционная жесткость образца.

3.2 Сверхупругие свойства гибридных конструкций «ПЭ – никелид титана»

На первом этапе оценки возможности создания сверхупругих металл-полимерных КМ, состоящих из ПЭ матрицы и армирующих элементов из никелида титана, достаточно рассмотреть механическое поведение модельных образцов, которые состоят из одной полимерной и одной никелидной пластины, работающих при изгибе совместно. Испытания таких образцов могут имитировать работу металл-полимерных КМ, которые при эксплуатации должны подвергаться действию изгибающих моментов. Это позволяет понять, как ПЭ и TiNi, соединенные в единую конструкцию, будут себя вести под действием циклической нагрузки и насколько их механическое поведение совместимо. На следующем этапе необходимо выяснить, как влияет армирование полимерной матрицы элементами из никелида титана на закономерности, установленные на первом этапе исследований. Завершающим этапом должна быть разработка методики выбора архитектуры армирования функционального композиционного материала.

Для реализации описанного выше плана исследований были изготовлены двухслойные модельные образцы «ПЭ – TiNi», предназначенные для имитации работы силовых элементов функциональных конструкций (например, DAFO). Для этого был использован лист толщиной 0,6 мм из сплава Ti – 55,8 вес. % Ni, а также листы толщиной 3 мм из ПВД и ПНД. Из листа никелида титана были вырезаны пластины размером 9,4 мм × 100 мм, а из листов ПЭ – 9,4 мм × 120 мм. Пластины из никелида титана подвергали шлифованию для удаления с поверхности окислов, а затем отжигали при температуре 700 °C (1 час) в вакуумной печи. После отжига сплав проявлял при комнатной температуре сверхупругие свойства (рисунок 3.4, а) и характеризовался высоким уровнем напряжений, вызывающих B2→B19'-мартенситное превращение. Такое механическое поведение сплава обусловлено тем, что исследуемый сплав Ti – 55,8 вес. % Ni является стареющим и во время отжига в нем происходило растворение частиц интерметаллидов, богатых никелем, и, соответственно, увеличение содержания никеля B2-фазе. Это привело к снижению температурного

интервала мартенситного превращения в область отрицательных температур. Поэтому, согласно рентгеноструктурным исследованиям, при температуре испытаний, равной 21 °С, фазовый состав сплава представлен В2-фазой и небольшим количеством интерметаллидных частиц Ti_2Ni (рисунок 3.5).

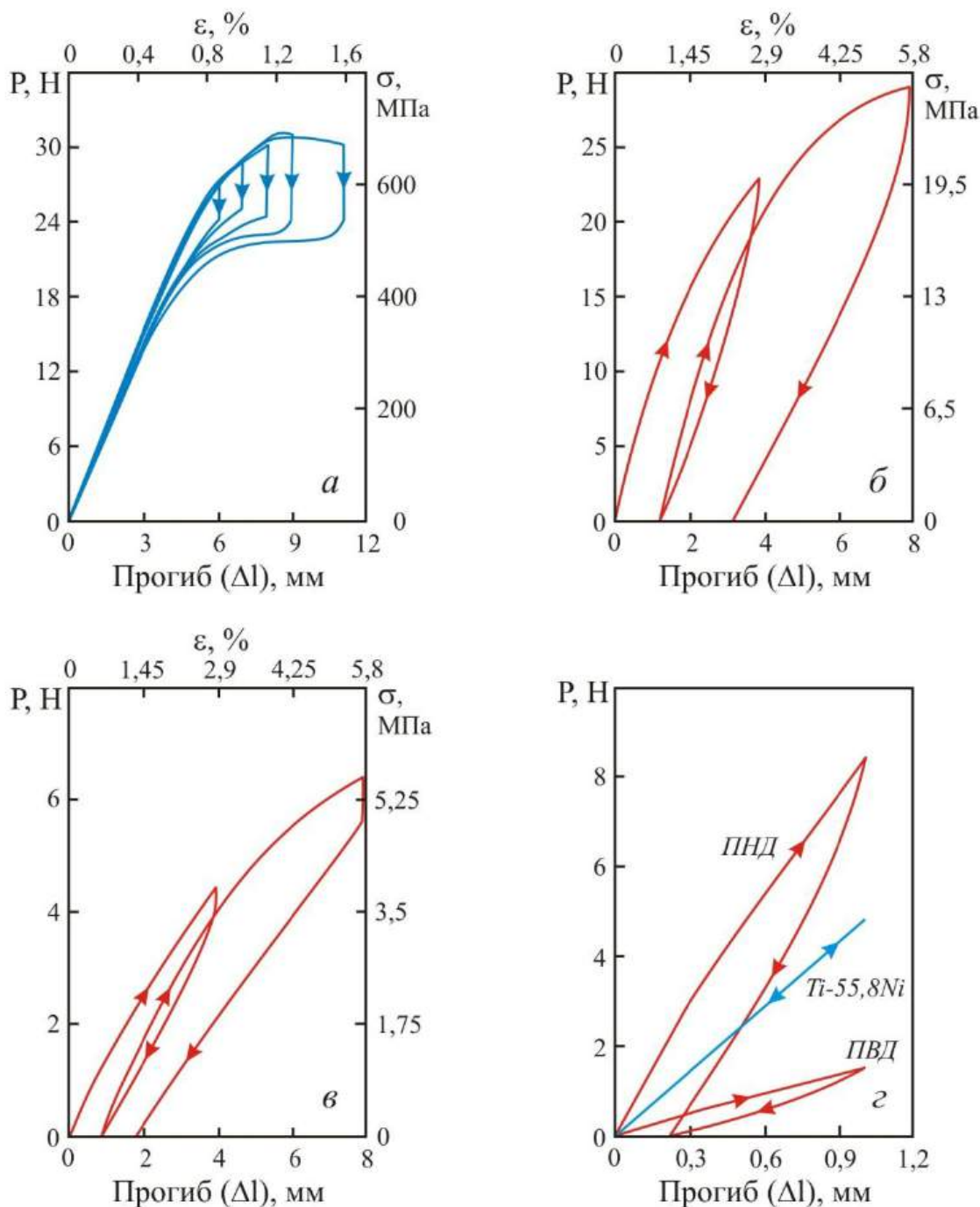


Рисунок 3.4 – Механическое поведение при испытании на трехточечный изгиб образцов из сплава $Ti-55.8$ вес. % Ni (а), ПНД (б) и ПВД (в), а также сравнение их механического поведения при малых деформациях (г). База испытаний – 50 мм

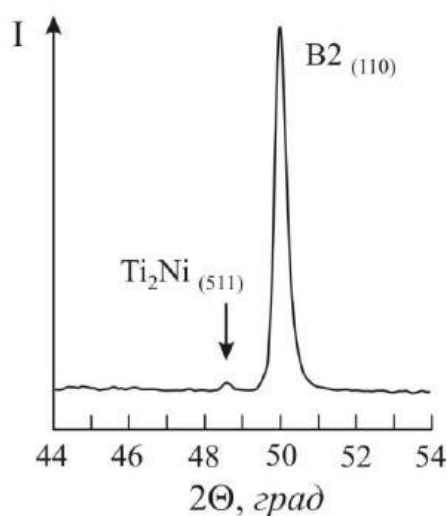


Рисунок 3.5 – Участок дифрактограммы сплава Ti – 55,8 вес. % Ni после отжига при 700 °C (1 час). Съемку дифрактограммы осуществляли в кобальтовом K_{α} излучении при температуре 21 °C

Полимерные образцы при деформации изгибом менее 1 % накапливают остаточную деформацию (рисунок 3.4, б и в). Жесткость при изгибе и напряжения, вызывающие пластическую деформацию, у образцов ПНД в несколько раз выше, чем у ПВД. При этом жесткость пластин из сплава Ti – 55,8 вес. % Ni имеет промежуточное значение по сравнению с полиэтиленовыми образцами ПНД и ПВД (рисунок 3.4, г), что позволяет провести анализ влияния соотношения жесткостей компонентов металл-полимерной пары на ее сверхупругое поведение.

Сборку металл-полимерного пружинного элемента, состоящего из одного полиэтиленового (ПНД или ПВД) и одного никелид-титанового компонентов, осуществляли с помощью винтов, вставленных в заранее подготовленные по краям пластин отверстия диаметром 3 мм (рисунок 3.6).

Для изучения механического поведения металл-полимерные образцы подвергали циклической деформации методом трехточечного изгиба при комнатной температуре. В каждом цикле нагружения максимальную величину прогиба увеличивали от 1 до 8 мм с шагом 1 мм. Расстояние между нижними опорами приспособления для испытаний на изгиб составляло 50 мм, радиус рабочей кромки нижних опор – 0,5 мм, радиус рабочей кромки нагружающего пуансона – 1 мм.

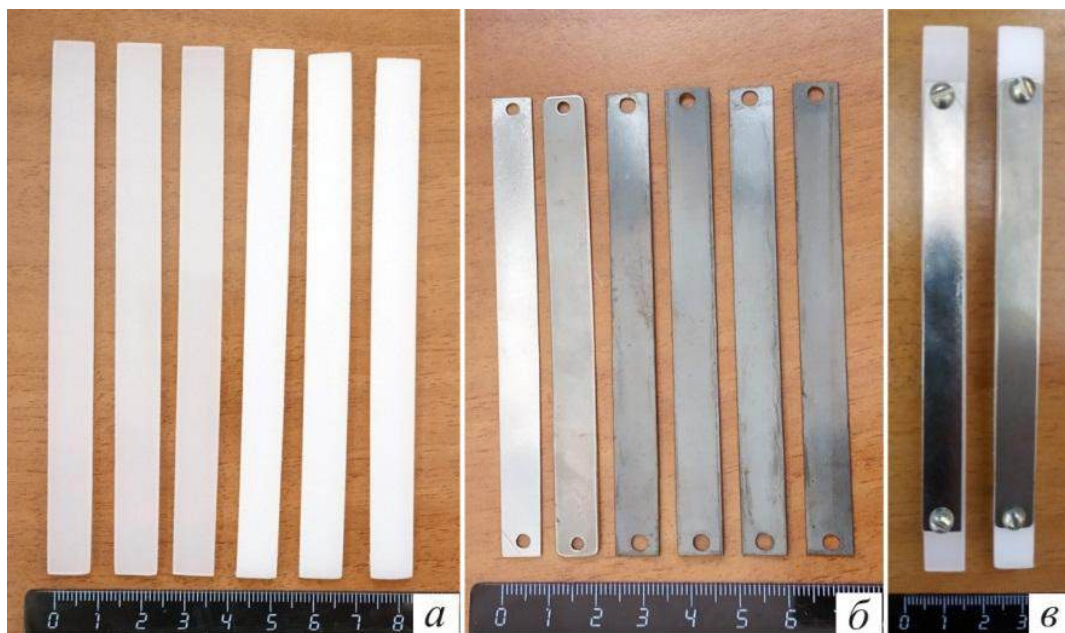


Рисунок 3.6 – Внешний вид пластин из ПВД и ПНД (а), пластин из сплава на основе никелида титана (б) и металл-полимерных модельных образцов (в)

У образцов «Ti-55,8Ni – ПНД» жёсткость полиэтиленового компонента была выше, чем у пластины из никелида титана. При испытании на изгиб металл-полимерные образцы располагали на нижних опорах металлической частью либо вверх, либо вниз. В зависимости от этого механическое поведение образцов немного изменялось. В обоих случаях максимальный прогиб образцов был ограничен 8 мм по двум причинам (рисунок 3.7).

Во-первых, при достижении такого прогиба в полимерной компоненте образцов уже накапливалась значительная по величине остаточная деформация, которую можно наблюдать невооруженным глазом.

В-вторых, угол изгиба образца уже был настолько велик, что с практической точки зрения (применительно к силовым элементам отрезков и тупоров) дальнейшая деформация уже не имела смысла.

При расположении пластины из никелида титана сверху металл-полимерные образцы уже при прогибе на 1 мм деформируются с достаточно широким механическим гистерезисом (рисунок 3.8, а), что свидетельствует о значительном рассеянии образцом механической энергии во время одного цикла нагружения. Чем

больше максимальная величина прогиба в цикле, тем шире петля гистерезиса, образуемая кривыми нагружения и разгружения. После испытаний остаточной деформации у пластин из никелида титана не наблюдали, поскольку максимальная деформация в них не превышала 1,2 % (см., рисунок 3.4, *а*). Однако полиэтиленовые пластины уже при прогибах свыше 2 мм начинали накапливать пластическую деформацию. Это приводило к тому, что после разгружения металл-полимерного образца между пластинами из никелида титана и полиэтилена возникал узкий зазор, величина которого постепенно увеличивалась с ростом прогиба в каждом последующем цикле нагружения (см. рисунок 3.7, *в*). В результате на начальных этапах нагружения жесткость образцов была низкой, т.к. из-за образования зазора в это время деформировалась только пластина из никелида титана. После того, как зазор между пластинами из никелида титана и полиэтилена полностью устранялся, механическое поведение образцов определялось уже совместной деформацией обоих его компонентов, а жесткость резко возрастала. Поэтому величину жесткости оценивали по линейному участку кривых нагружения, следующим за начальным участком. Так, измерение наклона линейного участка на кривых нагрузки исследуемых образцов (см. рисунок 3.8, *а*) показало, что их жесткость составляет 19 ± 2 Н/мм.

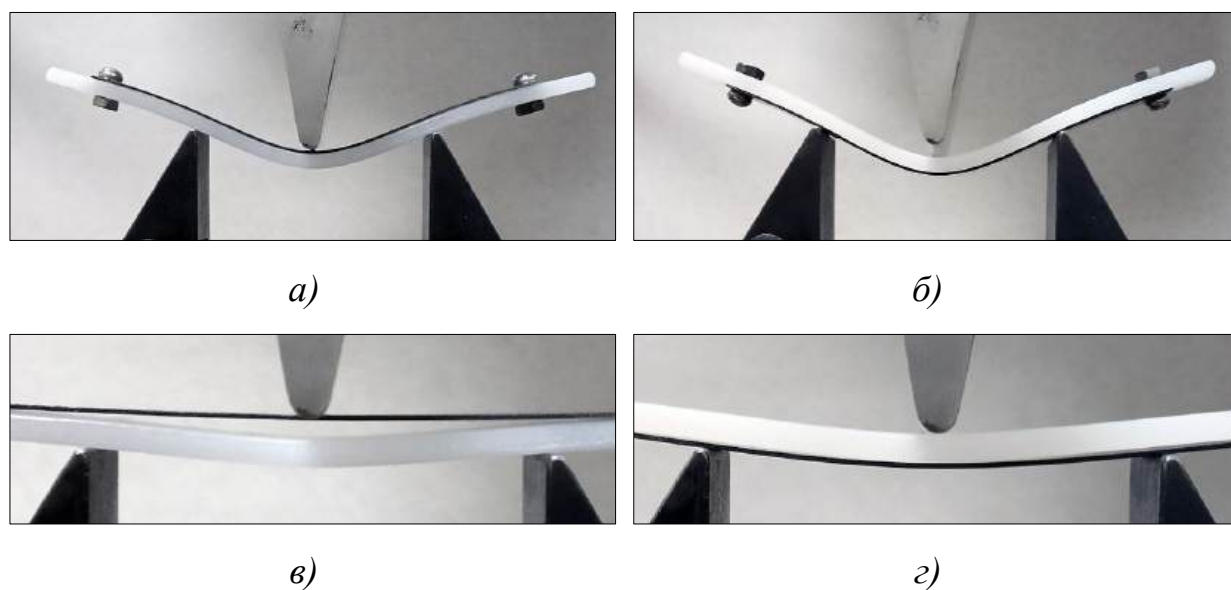


Рисунок 3.7 – Форма образцов «Ti-55,8Ni – ПНД» при прогибе на 8 мм (*а, б*) и после последующего разрушения (*в, г*). Пластина из никелида титана расположена сверху (*а, в*) и снизу (*б, г*). На рисунках (*в*) и (*г*) замета остаточная кривизна образцов

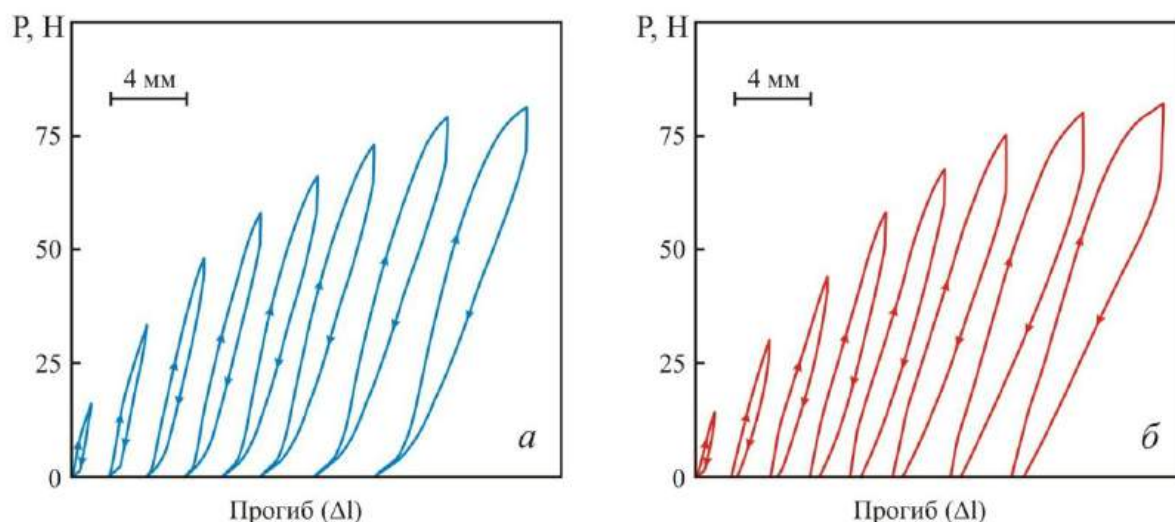


Рисунок 3.8 – Механическое поведение образцов «Ti-55,8Ni – ПНД» при деформации изгибом: *a* – пластина из никелида титана расположена сверху (см. Рисунок 3.7, *a*);
б – пластина из никелида титана расположена снизу (см. Рисунок 3.7, *б*).

База испытаний – 50 мм

При расположении пластины из никелида титана снизу металл-полимерные образцы также деформируются с механическим гистерезисом (рисунок 3.8, *б*). Ширина гистерезиса и усилия, необходимые для деформации образцов, остаются приблизительно на том же уровне, что и при расположении пластины из никелида титана сверху. Основное отличие заключается в том, что из-за накопления остаточной деформации в полиэтилене у металл-полимерных образцов петля гистерезиса становится разомкнутой, из-за накопления пластической деформации в полиэтилене. Зазор между пластинами из никелида титана и полиэтилена не образуется, но остается небольшая остаточная кривизна образца (см. рисунок 3.7, *з*). Это свидетельствует о том, что у пластины из никелида титана не хватает жесткости, чтобы полностью вернуть металл-полимерному образцу исходную прямолинейную форму. При таком расположении образцов их жесткость, рассчитанная по линейному участку кривых нагружения, оказалась несколько ниже, чем в предыдущем случае, и составила 14 ± 1 Н/мм.

Исследование механического поведения образцов «Ti-55,8Ni – ПВД» показало, что в целом механическое поведение образцов с ПВД аналогично образцам

с ПНД, но есть и различия, которые во многом обусловлены меньшей жесткостью и прочностью полиэтилена ПВД. Во-первых, снизилась величина остаточной деформации (рисунок 3.9 и 3.10). Это обусловлено тем, что в данном случае жесткость пластин из никелида титана выше жесткости пластин из ПВД. Поэтому пластина из никелида титана, стремясь полностью восстановить исходную форму, частично устраняет накопленную остаточную деформацию в пластине из ПВД. Кроме того, здесь стоит также учитывать, что ПВД сам по себе характеризуется большей величиной упругой деформации, чем ПНД (см. рисунок 3.4).

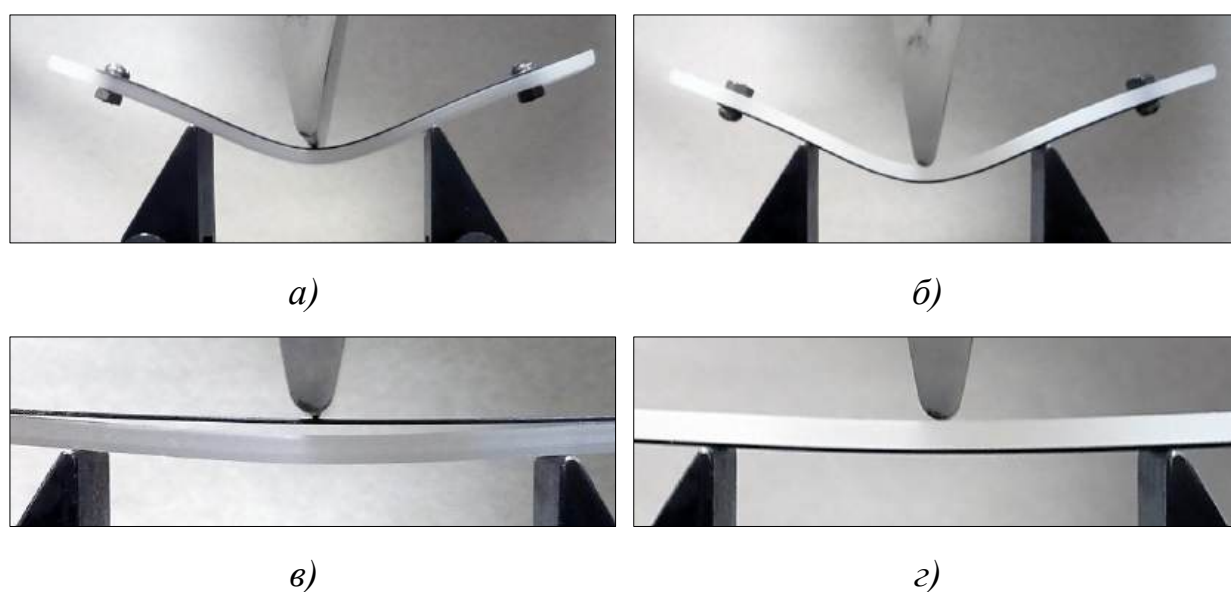


Рисунок 3.9 – Форма образцов «Ti-55,8Ni – ПВД» при прогибе на 8 мм (*а, б*) и после последующего разрушения (*в, з*). Пластина из никелида титана расположена сверху (*а, в*) и снизу (*б, з*). На рисунках (*в*) и (*з*) замета остаточная кривизна образцов

Полиэтилен имеет смешанную структуру, состоящую из аморфной и кристаллической фаз. При этом в ПНД объемная доля кристаллической фазы, представленной в виде ламелей, образующих сферолиты, выше, чем в ПВД. При изгибе образцов ламели сферолитов подвергаются пластической деформации по механизмам зарождения и скольжения дислокаций, а в аморфной фазе деформация реализовывается за счет изменения конформации гибкоцепных макромолекул под действием внешней нагрузки. Внешняя нагрузка оказывает ориентирующее действие на хаотичность молекулярных цепей в аморфной фазе и поэтому вызывает снижение конформационной энтропии, что приводит к появлению внутренних

восстанавливающих сил, стремящихся вернуть систему в исходное высокоэнтропийное состояние. Как только внешняя нагрузка устраняется, эти внутренние силы частично возвращают материал к исходной форме. Поэтому, чем больше объемная доля аморфной фазы, как в ПВД, тем больше величина обратимой (упругой) деформации.

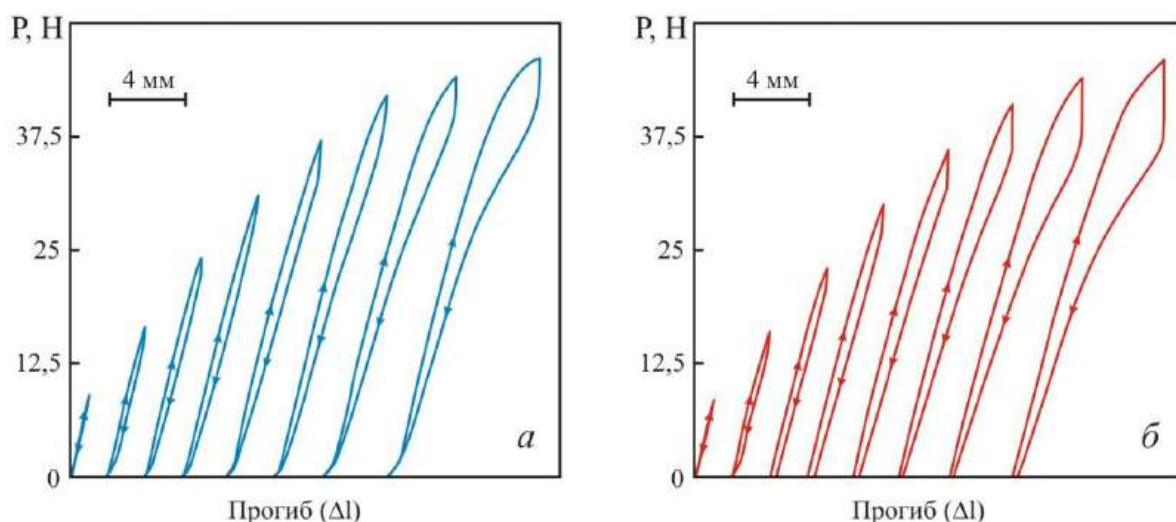


Рисунок 3.10 – Механическое поведение образцов «Ti-55,8Ni – ПВД» при деформации изгибом: *а* – пластина из никелида титана расположена сверху (см. рисунок 3.9, *а*);
б – пластина из никелида титана расположена снизу (см. рисунок 3.9, *б*).

База испытаний – 50 мм

Во-вторых, у образцов «Ti-55,8Ni – ПВД» ширина петли гистерезиса значительно уже, чем у образцов «Ti-55,8Ni – ПНД». По-видимому, это связано с тем, что ширина петли гистерезиса у металл-полимерных образцов должна быть тем больше, чем больше склонность полимерной компоненты к накоплению пластической деформации и чем больше ее модуль упругости (или жесткость), т.е. у образцов «Ti-55,8Ni – ПНД».

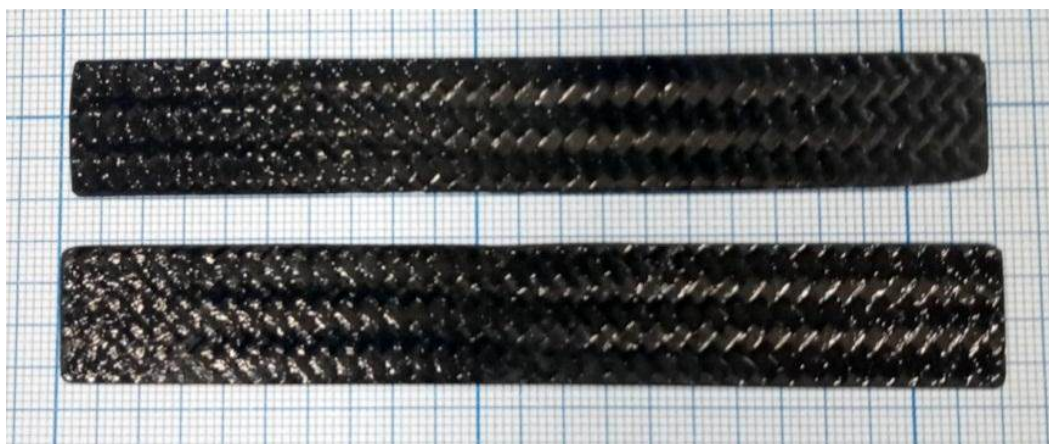
Измерение жесткости образцов «Ti-55,8Ni – ПВД» показало, что ее величина не зависит от того, как расположены образцы – металлической пластиной вверх или вниз, и составляет $8 \pm 0,5$ Н/мм.

Анализ полученных значений жесткости металл-полимерных образцов с жесткостью их отдельных компонентов показал, что на начальных этапах

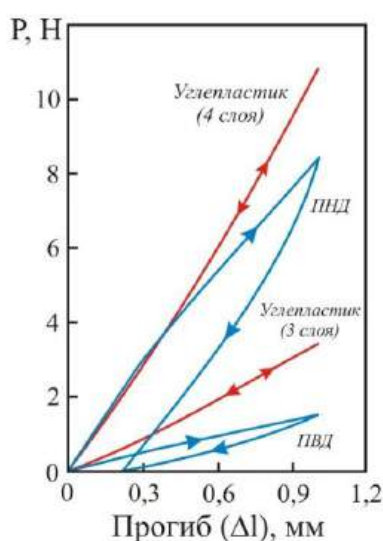
проектирования ортопедических изделий для прогноза жесткости силового элемента можно использовать правило аддитивности. Так, например, жесткость исследуемых в работе пластин из никелида титана, рассчитанная по начальному линейному участку кривых нагружения, равна $5 \pm 0,2$ Н/мм, жесткость пластин из ПНД – $9 \pm 0,5$ Н/мм, а жесткость пластин из ПВД – $1,5 \pm 0,3$ Н/мм. Исходя из правила аддитивности, суммарная жесткость образцов «Ti-55,8Ni – ПВД» должна составлять около 6,5 Н/мм. Это достаточно близко к экспериментальному значению 8 Н/мм. Жесткость образцов «Ti-55,8Ni – ПНД» должна составлять около 14 Н/мм, что также близко к экспериментальным значениям 14 и 19 Н/мм.

В настоящее время для производства протезно-ортопедических конструкций (протезов и ортезов) широко используются полимерные композиционные материалы, армированные углеволокном и/или углетканью, (углепластики), которые обладают высокими удельными прочностными характеристиками. Однако, недостатком углепластиков являются низкие значения трещиностойкости и ударной вязкости, обусловленные их высокой чувствительностью к концентраторам напряжений.

Характерной особенностью углепластиков также является и высокая анизотропия их свойств, что необходимо учитывать при проектировании изделий. В этой связи композиционные материалы и/или конструкции, сочетающие комбинацию из полиэтилена и никелида титана, могут выступить в качестве альтернативы углепластикам. Для проверки этого предположения механическое поведение модельных двухслойных образцов «ПЭ – никелид титана» было сравнено с углепластиком. С этой целью были изготовлены образцы (размером 17×110 мм), состоящие из трех или четырех слоев углеткани, которую укладывали таким образом, чтобы ориентация волокон в саржевом плетении слоев составляла угол 45° к продольной оси образца (рисунок 3.11, а). Количество слоев и размеры образцов выбирали так, чтобы их жесткость была достаточно близкой по величине к жесткости полиэтиленовых пластин (рисунок 3.11, б).



а)



б)

Рисунок 3.11 – Внешний вид образцов из углепластика (а) и сравнение их механического поведения при изгибе (максимальный прогиб равен 1 мм) с пластинами из ПЭ (б)

На рисунке 3.12 приведено сравнение кривых деформации при изгибе модельных образцов «ПЭ – TiNi» с механическим поведением углепластика. Для этого были выбраны диаграммы деформации образцов «ПЭ – TiNi» при прогибе 8 мм, и диаграммы деформации образцов углепластика при прогибе 8 и 12 мм. Как показали испытания, при малых деформациях образцы из углепластика деформируются упруго. Их кривые деформации имеют линейный характер без накопления остаточной деформации. Однако при нагружении до прогиба 6 мм и более происходит накопление остаточной деформации, сопровождающееся

появлением гистерезиса между кривыми нагружения и разгружения. Следует отметить, что для образцов, состоящих из трех слоев углепластика (толщиной 0,8 мм), величине прогиба 6 мм соответствует условная деформация 1,15 %, а для образцов с четырьмя слоями (толщиной 1,1 мм) – 1,58 %. Модельные образцы при аналогичных прогибах испытывают в полиэтиленовом компоненте значительно большую степень деформации, т.к. толщина полиэтиленовой пластины равна 3 мм. Например, при прогибе на 6 мм пластины толщиной 3 мм в ней достигается максимальная деформация 4,32 %. При этом модельные образцы по своему механическому поведению, характеризуемому величиной остаточной деформации и шириной петли гистерезиса, не уступают углепластику, а внешний вид диаграмм деформации модельных образцов позволяет утверждать о проявлении ими свойства сверхупругости, сопровождающегося значительным рассеянием механической энергии. Это рассеяние можно оценить с помощью характеристики Q^{-1} , используемой для описания и количественного измерения в материалах эффекта внутреннего трения (демпфирующей способности). Следует полагать, что оптимальная величина демпфирующей способности, обеспечиваемая за счет сверхупругих свойств материала, должна обеспечивать необходимую биомеханическую совместимость ортопедического изделия и создавать благоприятные условия для восстановительного лечения пациента и/или успешного протезирования отсутствующей конечности. Как следует из рисунка 3.12 при правильном выборе геометрических характеристик композитов «полиэтилен – никелида титана» их демпфирующая способность может не только не уступать, но и превосходить свойства углепластика. Более подробно этот вопрос будет обсужден в Главе 5.

Таким образом, сравнение работоспособности динамических упругих элементов ортопедических изделий целесообразно проводить по трем критериям:

- 1) по пределу пропорциональности упругого элемента,
- 2) по жесткости упругого элемента,
- 3) по способности упругого элемента рассеивать механическую энергию, которую можно оценивать по ширине петли гистерезиса между кривыми нагружения и разгружения.

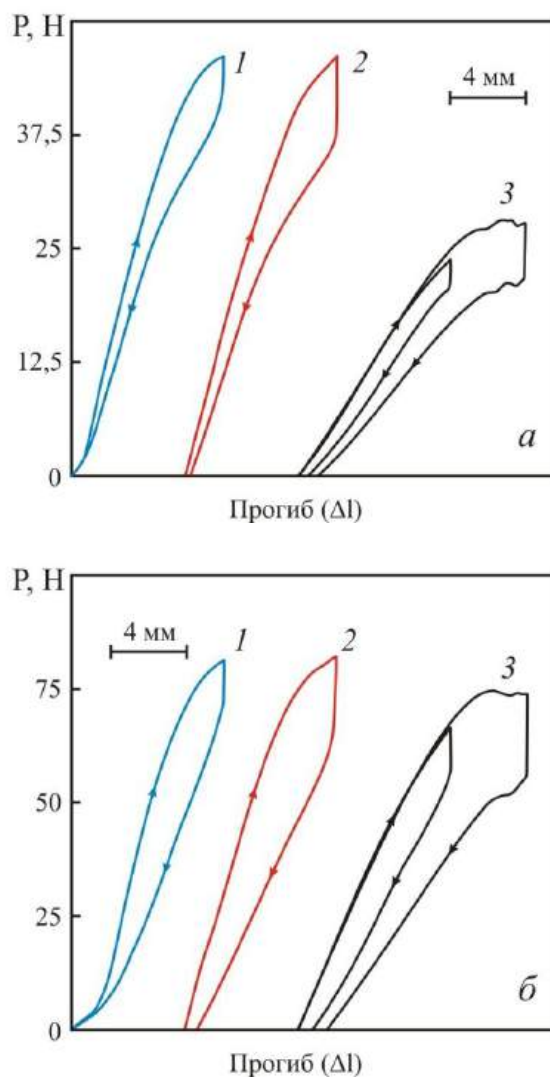


Рисунок 3.12 – Сравнение механического поведения при изгибе модельных образцов «ПЭ – TiNi» (1 и 2) и углепластика (3), состоящего из трех (а) и четырех (б) слоев:

a – образцы «Ti-55,8Ni – ПВД»; *б* – образцы «Ti-55,8Ni – ПНД»;

1 – пластина из никелида титана расположена сверху;

2 – пластина из никелида титана расположена снизу

Для обеспечения высокой работоспособности ортезов и туторов следует стремиться к высоким значениям предела пропорциональности, чтобы снизить риски накопления в материале остаточных деформаций. Как показали проведенные испытания, во всех рассмотренных ситуациях добавление к полиэтиленовой пластине второго компонента в виде пластины из никелида титана приводило к ожидаемому росту усилий, соответствующих пределу пропорциональности. Для материалов со сверхупругим поведением, в качестве критерия оценки механического

поведения, предел пропорциональности может в некоторых случаях быть заменен на предел, при котором в материале накапливается остаточная деформация, заданная с определенным допуском.

Два других критерия являются более сложными. В зависимости от медико-технических требований, предъявляемым к медицинским изделиям, и особенностей травмы и/или заболевания пациента для каждого конкретного случая, по-видимому, должны быть определены свои оптимальные характеристики жесткости и способности к рассеянию механической энергии упругого элемента, позволяющих достичь необходимой биомеханической совместимости изделия с биологическими структурами и, соответственно, требуемого эффекта лечения. Однако в любом случае, как показано на рисунке 3.7, предел пропорциональности и модуль упругости полиэтилена является слишком низкими, а накопление при изгибе пластической деформации свидетельствует о значительном поглощении механической энергии. Все эти недостатки могут быть частично или полностью устранены с помощью металл-полимерных конструкций с использованием сплава на основе никелида титана. Поскольку двухслойные силовые элементы «Ti-55,8Ni – ПВД» и «Ti-55,8Ni – ПНД» способны проявлять при изгибе сверхупругое поведение, то это обосновывает возможность их использования в качестве прототипа для разработки новых динамических элементов для протезно-ортопедической продукции.

Проведенные испытания также показали, что недостатком таких двухслойных элементов является возможность образования зазора между никелид-титановой и полиэтиленовой пластинами из-за накопления в последней пластической деформации. Устранить этот недостаток можно путем создания композиционного материала, состоящего из полиэтиленовой матрицы, армированной листами или проволокой из никелида титана. При размещении сверхупругих армирующих элементов внутри полиэтиленовой пластины, даже при появлении в ней остаточной пластической деформации, конструкция будет сохранять свое механическое и конструктивное единство, что должно оказать положительное влияние на функциональные характеристики разрабатываемого изделия.

3.3 Сверхупругие свойства гибридных конструкций «УП – TiNi»

При проектировании гибридного композиционного материала «УП – TiNi» следует стремиться, чтобы, во-первых, полимерная матрица оказывала наименьшее сопротивление деформации армирующих никелид-титановых элементов и, во-вторых, диаграммы деформации полимерной матрицы и никелида титана имели максимальное геометрическое подобие. Анализ механического поведения исследуемых материалов показывает, что наилучшей механической совместимостью со сверхупругими армирующими элементами из никелида титана должна обладать полимерная матрица из саржевой ткани с 3-4 слоями и с ориентировкой волокон под углом 45° к продольной оси, а наихудшей – из однонаправленных волокон с большим количеством слоев. Матрица с 3-4 слоями из однонаправленных волокон или из ткани с ориентировкой волокон под углом 90° также должна уступать по механической совместимости углепластику с ориентировкой волокон под углом 45° из-за слишком высоких значений эффективного модуля упругости (по сравнению с никелидом титана).

По результатам описанных выше испытаний для изготовления макетов пружинных элементов были выбраны пластины углепластика, изготовленные из трех и четырех слоев саржевой ткани с углом ориентировки волокон 45° к их продольной оси. Жёсткость пластин с тремя слоями углепластика ниже, чем у пластин из никелида титана, а у четырехслойного углепластика – выше. При испытании на изгиб металл-полимерные образцы располагали на нижних опорах металлической частью либо вверх, либо вниз (рисунок 3.13). Образцы подвергали циклической деформации, увеличивая в каждом цикле нагружения максимальную величину прогиба от 1 до 12 мм с шагом 1 мм.

При изгибе пружинные элементы «УП – TiNi» деформируются с достаточно широким механическим гистерезисом (рисунок 3.14 и 7), что свидетельствует о значительном рассеянии ими механической энергии во время одного цикла нагружения. Чем больше максимальная величина прогиба в цикле, тем шире петля гистерезиса, образуемая кривыми нагружения и разгружения. После испытаний остаточной деформации у пластин из никелида титана не наблюдали, поскольку максимальная деформация в них не превышала 1,8 % (см. рисунок 3, а). Однако пластины из углепластика уже при прогибах свыше 2 мм начинали накапливать

небольшую по величине пластическую деформацию. В тех случаях, когда образцы располагали никелид-титановой пластиной вверх, после разгрузки между ними оставался узкий зазор, величина которого постепенно увеличивалась с ростом прогиба в каждом последующем цикле нагружения (см. рисунок 3.13, *а*). В результате на начальных этапах последующих нагружений жесткость образцов была низкой, т.к. из-за образования зазора в это время деформировалась только пластина из никелида титана. После того, как зазор между пластинами из никелида титана и углепластика полностью устранялся, механическое поведение образцов определялось уже совместной деформацией обоих его компонентов, а жесткость резко возрастала. Поэтому величину жесткости оценивали по линейному участку кривых нагружения, следующим за начальным участком. У образцов «трехслойный УП – TiNi» жесткость составляла $K = 8,5 \pm 0,3$ Н/мм, а у образцов «четырёхслойный УП – TiNi» – $K = 20,0 \pm 0,5$ Н/мм.

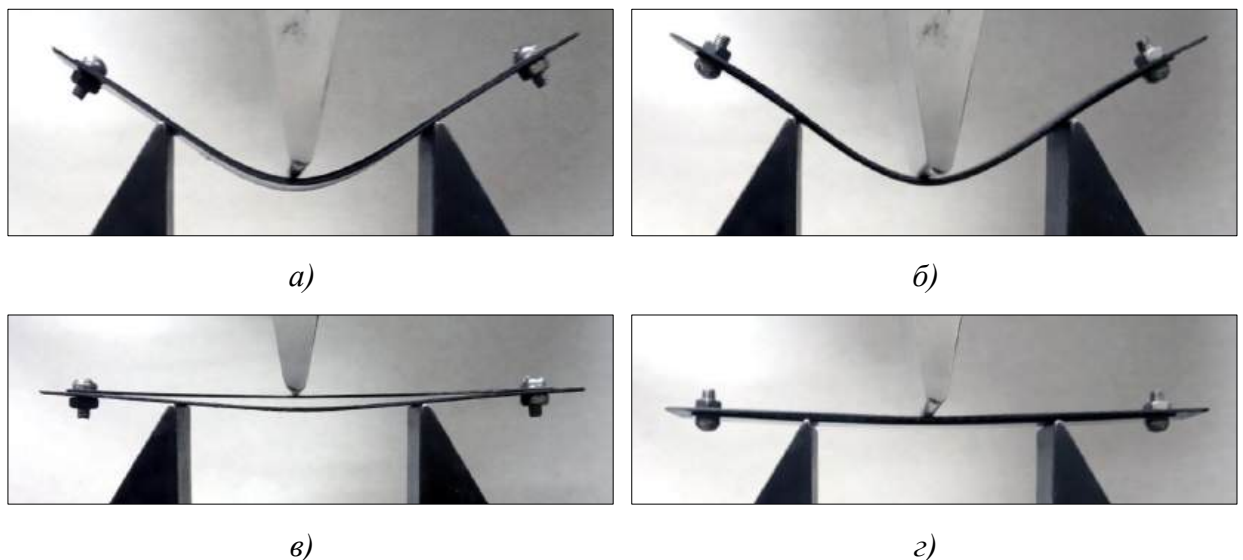


Рисунок 3.13 – Форма образцов «трехслойный УП – TiNi» при прогибе на 12 мм (*а, б*) и последующем разгрузении (*в, г*). Пластина из никелида титана расположена сверху (*а, в*) и снизу (*б, г*). База испытаний при трехточечном изгибе – 50 мм

Для сравнения механического поведения пружинных элементов целесообразно использовать конструкционную жесткость EI_e , которая, в отличие от величины K , не должна зависеть от геометрических условий испытаний на трехточечный изгиб, а зависит только от строения образца. Согласно расчетам, в

первом случае конструкционная жесткость равна $0,089 \pm 0,003 \text{ Н} \cdot \text{м}^2$, а во втором – $0,208 \pm 0,005 \text{ Н} \cdot \text{м}^2$.

При расположении пластины из никелида титана снизу образцы «УП – TiNi» также деформируются с механическим гистерезисом (см. рисунок 3.14, б и 7, б). Ширина гистерезиса и усилия, необходимые для деформации образцов, остаются приблизительно на том же уровне, что и при расположении пластины из никелида титана сверху. Основное отличие заключается в том, что из-за накопления в углепластике остаточной деформации петля гистерезиса становится разомкнутой. Зазор между пластинами из никелида титана и углепластика не образуется, но остается небольшая остаточная кривизна образца (см. рисунок 3.13, з). Это свидетельствует о том, что у пластины из никелида титана не хватает жесткости, чтобы полностью вернуть пружинному элементу исходную прямолинейную форму. При таком расположении образцов на опорах для трехточечного изгиба их жесткость, рассчитанная по линейному участку кривых нагружения, оказалась следующей: у образцов «трехслойный УП – TiNi» $K = 10,3 \pm 0,3 \text{ Н/мм}$ и $EI_e = 0,107 \pm 0,003 \text{ Н} \cdot \text{м}^2$, а у образцов «четырёхслойный УП – TiNi» – $K = 19,1 \pm 0,4 \text{ Н/мм}$ и $EI_e = 0,199 \pm 0,004 \text{ Н} \cdot \text{м}^2$.

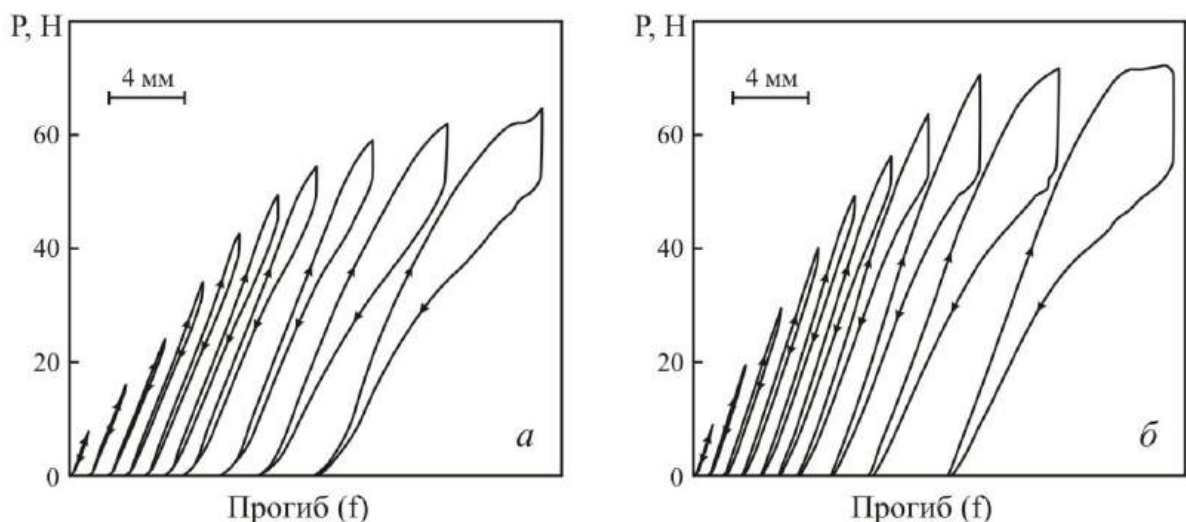


Рисунок 3.14 – Механическое поведение образцов «трехслойный УП – TiNi» при деформации изгибом: а – пластина из никелида титана расположена сверху (см. рисунок 3.14, а); б – пластина из никелида титана расположена снизу (см. рисунок 3.14, б). База испытаний – 50 мм

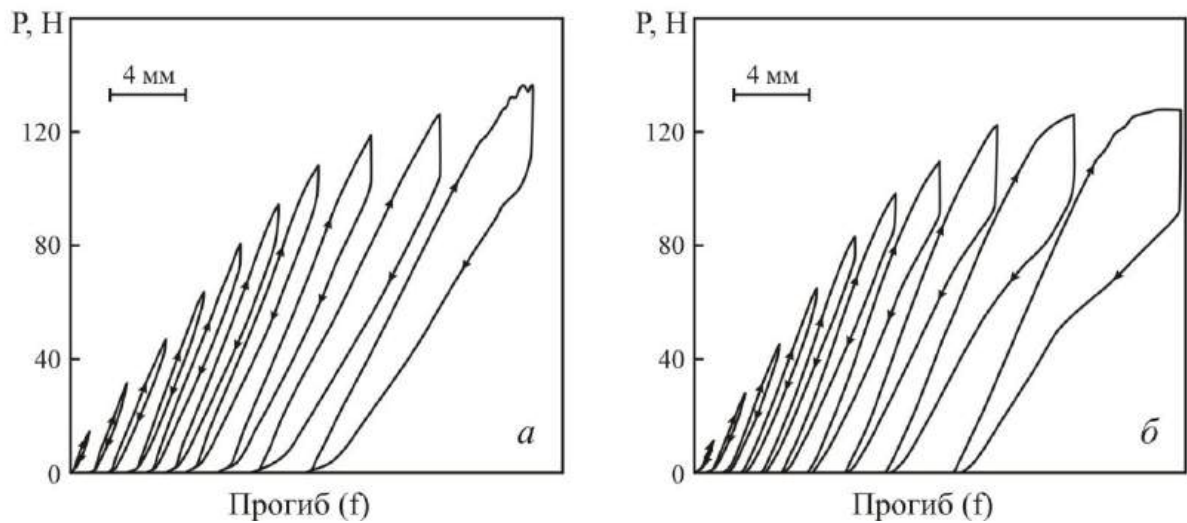


Рисунок 3.15 – Механическое поведение образцов «четырёхслойный УП – TiNi» при деформации изгибом: *а* – пластина из никелида титана расположена сверху; *б* – пластина из никелида титана расположена снизу. База испытаний – 50 мм

В таблице 3.2 приведены значения конструкционной жесткости (EI_e) исследуемых пластин из УП. Их сравнение с жесткостью пружинных элементов «УП – TiNi» показывает, что добавление сверхупругих пластин из никелида титана позволяет обеспечивать проектируемой конструкции необходимую жёсткость при меньшем количестве слоев УП и меньшей ширине пружинного элемента. При этом ширина пели гистерезиса на диаграммах деформации образцов «УП – TiNi» значительно больше, чем у образцов из УП (рисунок 3.16), что, предположительно, должно улучшать механическую совместимость DAFO с травмированными НК пациента и положительно влиять на эффективность его применения. Такое предположение основано на том, что биологические структуры ОДА характеризуются нелинейным механическим поведением с достаточно широким гистерезисом между кривыми нагружения и разгружения. В качестве примера на рисунке 3.16, *а* приведены диаграммы деформации в координатах «изгибающий момент – прогиб образца, отнесенный к базе испытаний» пластин УП шириной 30 мм с ориентировкой волокон плетения к оси образца 45° ($n = 3-5$) и 90° ($n = 3$), а на рисунке 3.16, *б* – пружинных элементов с пластинами УП шириной 17 мм

(TiNi/УП – пластина из никелида титана расположена сверху пластины УП, УП/TiNi – пластина из никелида титана расположена снизу пластины УП).

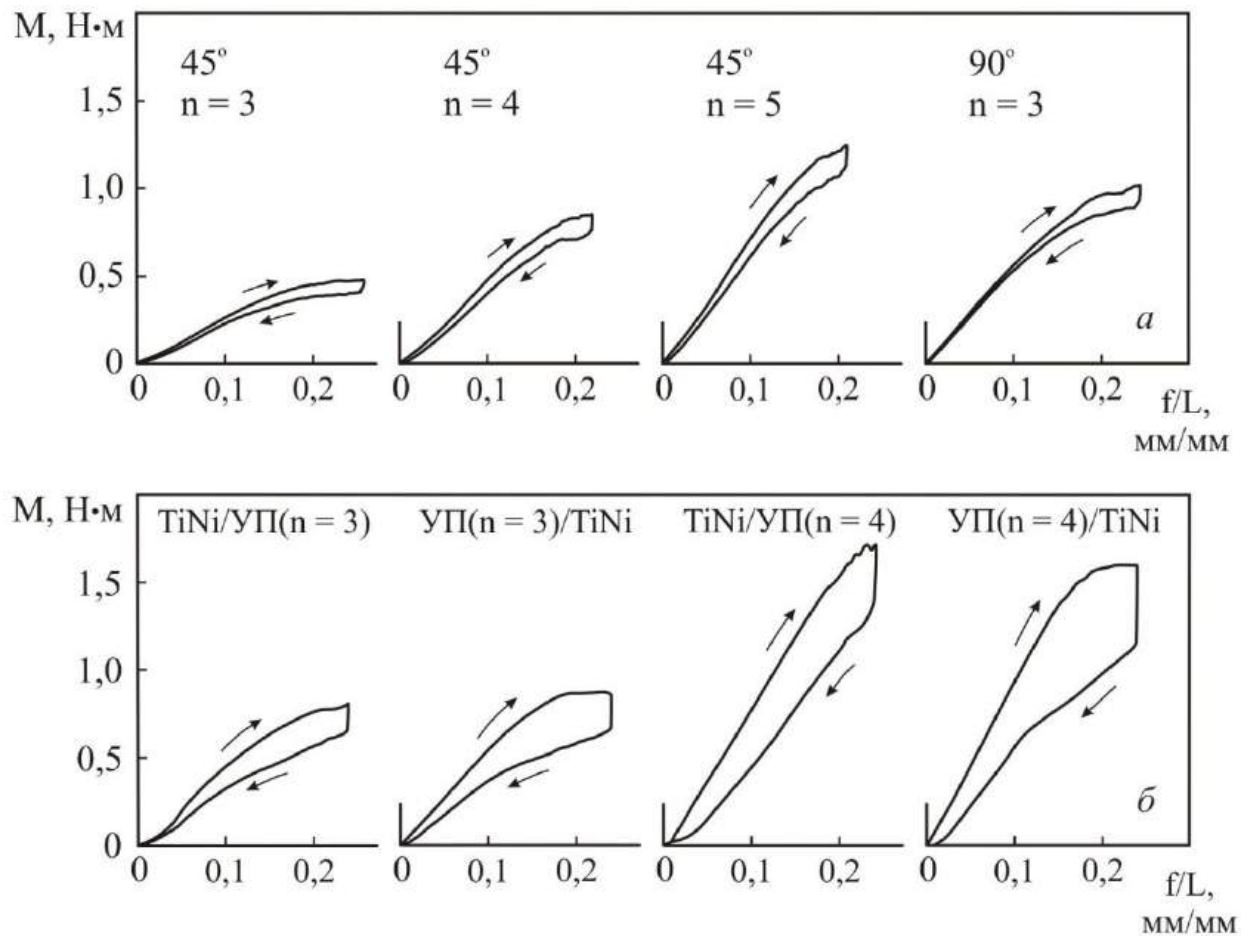


Рисунок 3.16 – Сравнение диаграмм деформации пластин из углепластика (а) и макетов пружинных элементов «УП – TiNi» (б), построенных в координатах изгибающий момент (M) – прогиб образца, отнесенный к базе испытаний (f/L)

Таким образом, проведенные исследования подтвердили целесообразность разработки гибридных композитов на основе полимерной матрицы с армирующими элементами из сплава на основе никелида титана.

3.4. Оценка возможности создания функциональных конструкций «ПЭ – TiNi» с односторонним ЭПФ

Отличительной особенностью сплавов с эффектом запоминания формы (ЭПФ), в частности, сплавов на основе никелида титана, является их способность преобразовывать тепловую энергию в механическую работу, что делает их весьма привлекательным материалом для изготовления компактных исполнительных

механизмов – актуаторов. Можно привести большое количество примеров потенциальных областей применения таких актуаторов в авиастроении, в машиностроении, в гражданском строительстве, в биомедицинской сфере, в микромеханике, в робототехнике и др.

Одним из перспективных направлений проектирования актуаторов с использованием сплавов с ЭПФ является разработка гибридных конструкций и/или композиционных материалов, составляющими компонентами которых выступают полимеры. Низкая плотность, высокая технологичность и относительно небольшая стоимость полимеров компенсируют многие недостатки сплавов с ЭПФ, что позволяет существенно улучшить технические и экономические показатели таких актуаторов.

Однако, несмотря на многочисленные исследования в этой области, массовое применение актуаторов, изготовленных из сплавов с ЭПФ или из металл-полимерных композитов с этими сплавами, в промышленности еще не реализовано. В значительной степени это связано со сложностями их проектирования, а также с трудностью управления функциональными свойствами материала. Немаловажным является и правильный выбор как химического состава и структурного состояния сплава с ЭПФ, так и материала для полимерной компоненты таких конструкций так, чтобы они наилучшим образом позволяли друг другу совместно реализовывать свои преимущества. Поэтому на данном этапе работы было проведено предварительное исследование возможности создания и оценка функциональных свойств рабочих элементов трансформирующихся конструкций (актуаторов), представляющих собой пару «ПЭ – TiNi». Как и в предыдущем разделе исследования были проведены на модельных образцах (см. рисунок 3.6), для изготовления которых были использованы следующие материалы:

- 1) пластины из сплава Ti – 55,8 вес. % Ni (см. таблицу 2.1) толщиной 0,6 мм и размерами 9,4 мм × 100 мм;
- 2) пластины толщиной 3 мм и размерами 9,4 мм × 120 мм из полиэтилена высокого (ПВД) и низкого (ПНД) давления, полученные методом экструзии.

Испытаниям подвергали, как модельные образцы, так и их отдельные компоненты.

Перед испытаниями пластины из никелида титана подвергали в печи с воздушной атмосферой (СНОЛ-1,6.2,5.1/10-ИЗМ) полигонизационному отжигу при температуре 500 °С (1 час), а затем старению при температуре 470 °С до тех пор, пока их температуры конца восстановления формы (A_{κ}^B) не достигали 50 ± 2 °С. Температуру A_{κ}^B определяли методом деформации пластин изгибом на 2% при температуре 10 ± 2 °С и их последующим нагревом в свободном состоянии с замером изменения кривизны образца. Термообработанные пластины подвергали шлифовке галтованием для удаления с поверхности окислов.

При планировании испытаний модельных образцов, точно также как и при разработке металл-полимерных конструкций с ЭПФ, следует учитывать температурные интервалы работоспособности, как полимерного, так и никелид-титанового компонента. Однако если температурным интервалом работоспособности сплавов на основе никелида титана можно управлять в достаточно широких пределах, выбирая требуемый химический состав и структуру сплава, то возможностей варьирования рабочими температурами полиэтилена имеется значительно меньше. Как уже было отмечено ранее, полиэтилен имеет частично кристаллическую структуру. Изменение параметров этой структуры, зависящих от технологии получения полимера, оказывает существенное влияние на физико-химические и механические свойства материала. При этом следует учитывать, что полиэтилен низкого давления обладает большей объемной долей кристаллической компоненты по сравнению с полиэтиленом высокого давления. Рентгеноструктурные исследования полиэтилена показывают, что на дифрактограммах образцов, как правило, выявляются два рефлекса от кристаллической компоненты структуры при углах 2Θ , равных приблизительно $21,2 \div 21,5^\circ$ и $23 \div 24^\circ$, а также размытое гало от аморфной компоненты структуры при несколько меньших углах 2Θ . На рисунке 3.17 приведены дифрактограммы исследуемых в работе листов ПЭ. Полученные результаты (см. рисунок 3.4 и 3.17) позволяют сделать вывод о сильном различии структуры и свойств рассматриваемых полуфабрикатов ПНД и ПВД. Так, интенсивность рефлексов от кристаллической компоненты у образцов ПНД в два раза больше, чем у образцов ПВД. Высокая степень кристалличности пластин ПНД обуславливает их более высокие упругие

(модуль упругости) и прочностные (предел текучести и предел прочности) свойства по сравнению с пластинами ПВД.

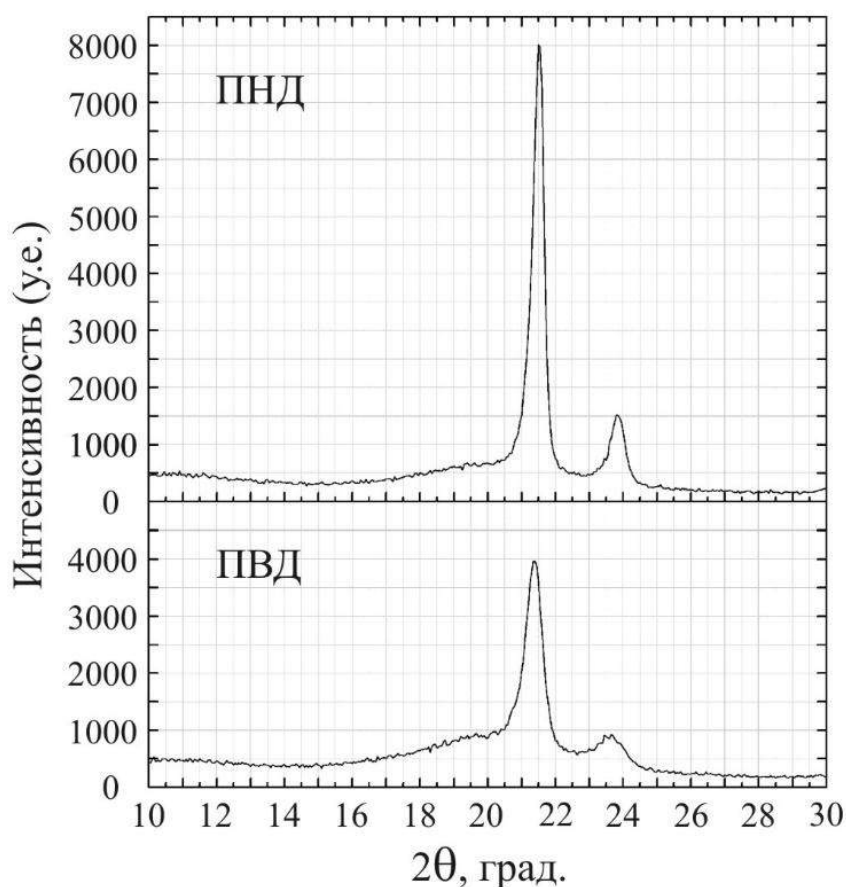


Рисунок 3.17 – Диффрактограммы образцов полиэтилена низкого (ПНД) и высокого (ПВД) давления. Температура рентгеновской съемки $23 \pm 1^\circ\text{C}$

Листы ПВД и ПНД отличаются друг от друга и температурой плавления (рисунок 3.18). Согласно проведенным измерениям у исследуемых листов ПНД температура начала плавления T_{im} , определенная согласно ГОСТ Р 56724 – 2015 «Пластмассы. Дифференциальная, сканирующая калориметрия (ДСК). Часть 3. Определение температуры и энтальпии плавления и кристаллизации», составляет 107°C , а у листов ПВД – 96°C (скорость нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$). Однако при этом следует учитывать, что температура эндотермического пика плавления полиэтилена (T_{pm}) с ростом скорости нагрева смещается в область более высоких температур (рисунок 3.19). При этом, чем выше скорость нагрева, тем шире температурный интервал начала и конца эндотермического пика. Это следует учитывать, как при

разработке технологии изготовления изделий из полиэтилена, так и при определении характеристик работоспособности трансформирующихся конструкций.

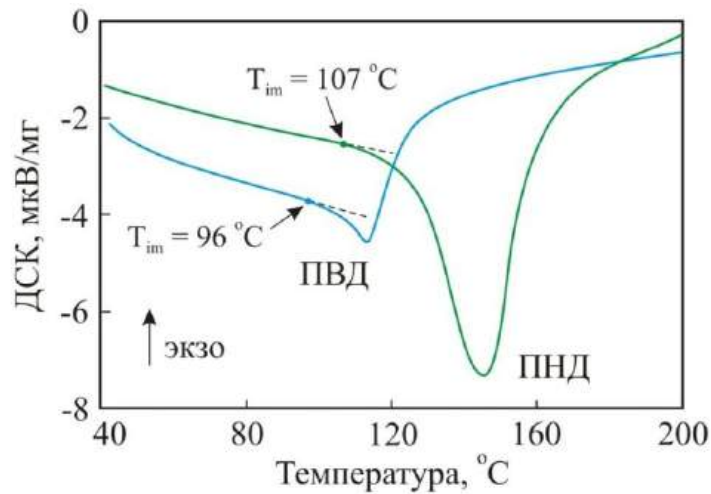


Рисунок 3.18 – ДСК-кривые, полученные при нагреве образцов полиэтилена высокого (ПВД) и низкого (ПНД) давления (со скоростью нагрева 10 °C/мин)

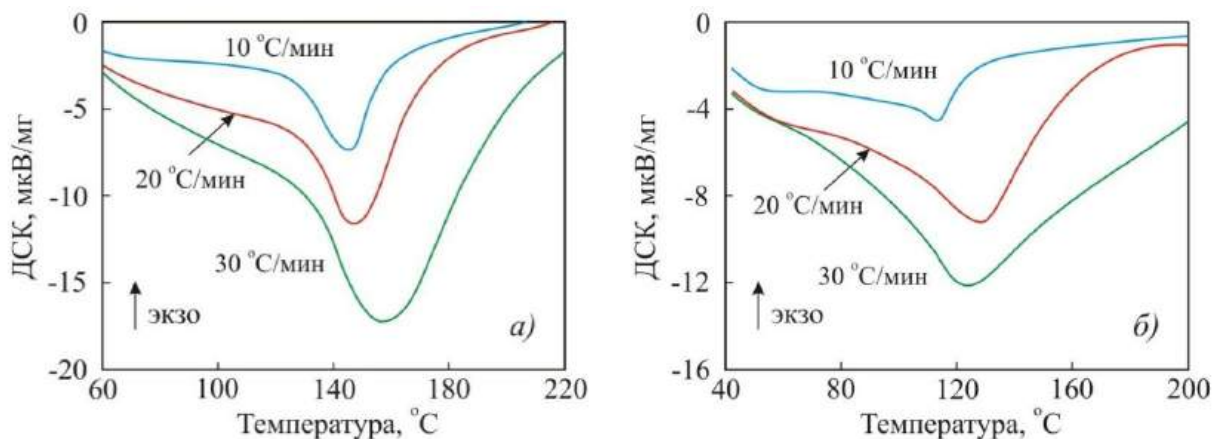


Рисунок 3.19 – ДСК-кривые, полученные при нагреве образцов полиэтилена низкого (а) и высокого (б) давления с разными скоростями нагрева

При проектировании металл-полимерных трансформирующихся конструкций с ЭПФ следует также учитывать, что при нагреве механические свойства полиэтилена резко снижаются, а максимальная температура его работоспособности определяется его температурой начала плавления T_{im} . Поэтому при выборе химического состава и структурного состояния сплава на основе никелида титана в

качестве компонента металл-полимерной конструкции следует стремиться к тому, чтобы температура A_k^B была близка, но не превышала максимально допустимую температуру работоспособности полиэтиленовой компоненты.

Температурный интервал, в котором наблюдается снижение прочностных свойств полиэтилена из-за снижения степени его кристалличности перед переходом в полностью жидкое состояние, является благоприятным для восстановления исходной формы компонентов из никеида титана. В этом интервале температур полиэтилен еще может сохранять свою несущую способность, но при этом оказывает минимальное сопротивление изменению формы металлического компонента, подстраиваясь под этот процесс и деформируясь вслед за ним. Для определения этого температурного интервала образцы из ПНД и ПВД были подвергнуты рентгеноструктурным исследованиям в условиях постепенного нагрева. Образцы нагревали в рабочей камере дифрактометра (рисунок 3.20) с помощью плоского нагревателя электросопротивления с алюминиевым корпусом. Температуру образцов контролировали термопарой, рабочий спай которой помещали в отверстие, просверленное в образце. Нагрев проводили со скоростью 1°C в минуту и поддерживали с точностью $\pm 2^\circ\text{C}$ в процессе съемки дифрактограммы. Результаты исследований обобщены на рисунках 3.21 и 3.22.

ПНД сохраняет свою кристаллическую структуру до температуры не ниже 140°C . До температуры 105°C полуширина дифракционных максимумов от кристаллической фазы с ростом температуры уменьшается незначительно (см. рисунок 3.21). При дальнейшем повышении температуры изменение профиля дифрактограмм нагреваемых образцов становится более заметным так, что при температуре 140°C полуширина дифракционных максимумов уменьшается по сравнению с комнатной температурой более чем в три раза. Дальнейший нагрев образца останавливали, поскольку незначительное увеличение температуры приводило к оплавлению образца (потере им формы).

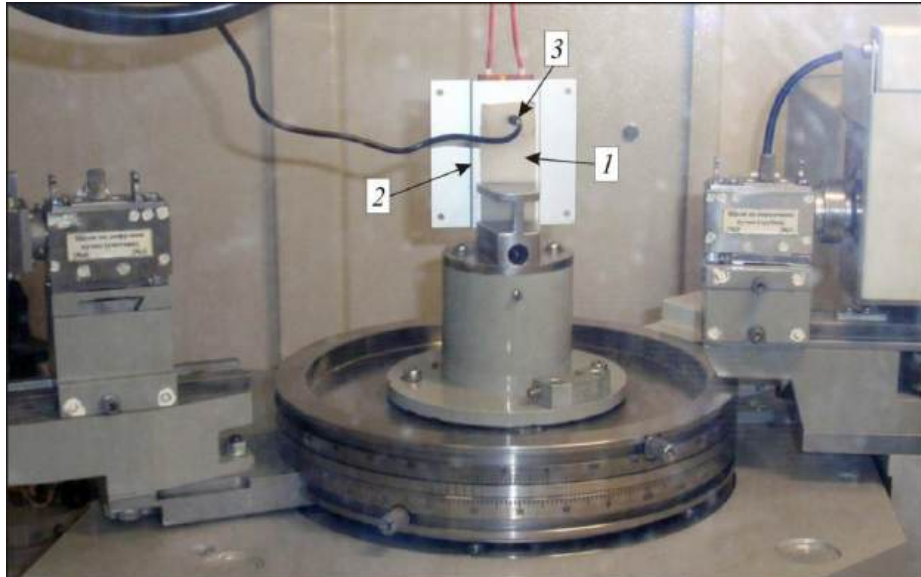


Рисунок 3.20 – Рентгеноструктурный метод исследования влияния температуры нагрева на степень кристалличности полиэтилена (использован дифрактометр ДРОН-7):

1 – образец, *2* – нагревательный элемент, *3* – термопара

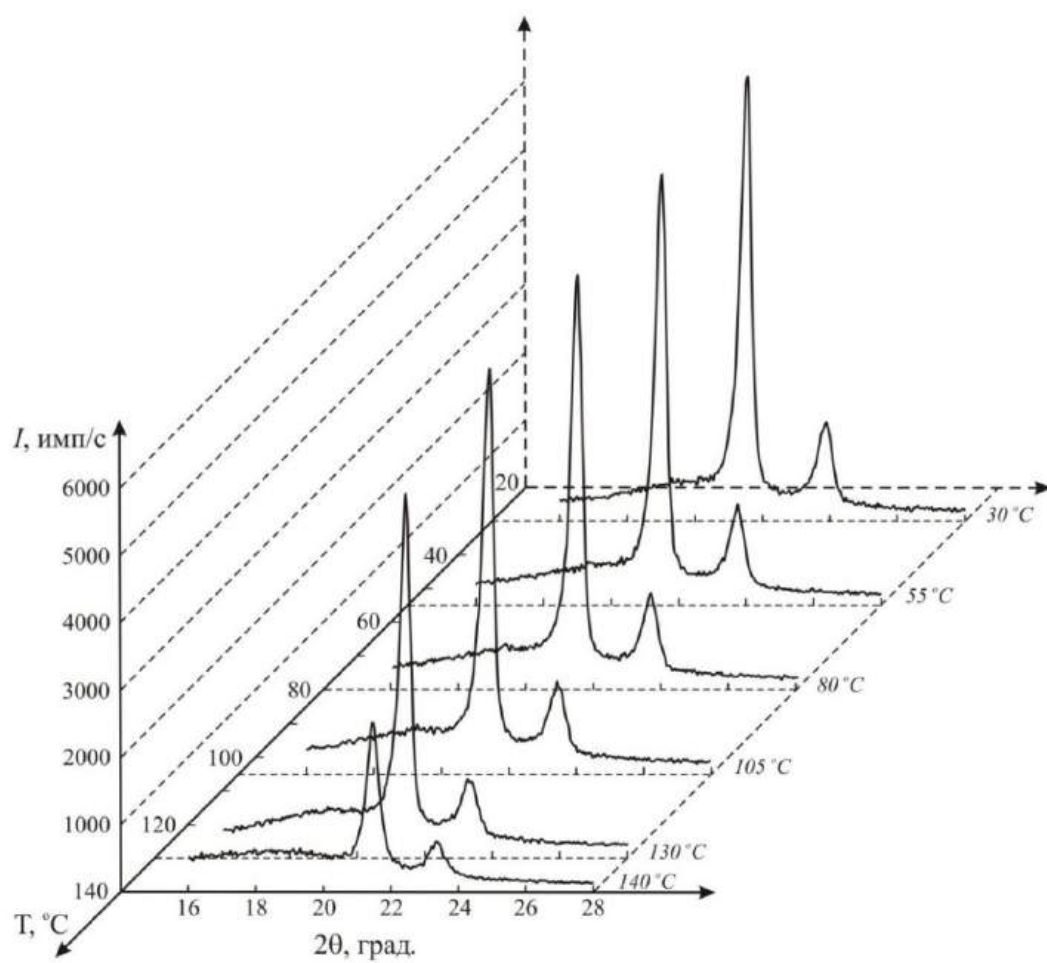


Рисунок 3.21 – Влияние температуры рентгеновской съемки на внешний вид дифрактограмм ПНД

У ПВД степень кристалличности начинает интенсивно уменьшаться уже при температурах выше 65°C , а при температуре 120°C он полностью переходит в аморфное состояние (см. рисунок 3.22).

На рисунке 3.23 приведены обобщающие зависимости изменения интегральной интенсивности наиболее сильной дифракционной линии кристаллической фазы полиэтилена от температуры нагрева образцов. Эти зависимости совместно с результатами ДСК позволяют определить температурные интервалы, благоприятные для реализации ЭПФ в композиционном материале «ПЭ – TiNi», и на этой основе сделать аргументированный выбор термомеханических характеристик сплава на основе никелида титана, для изготовления армирующих элементов.

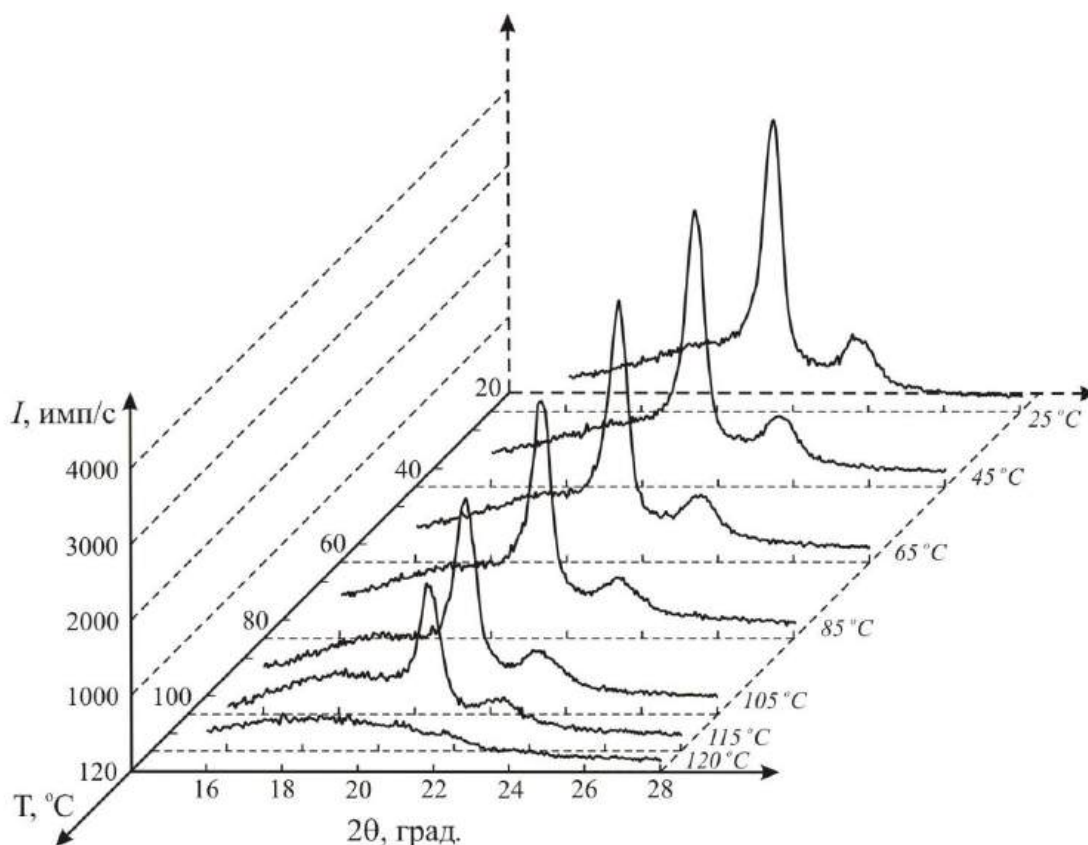


Рисунок 3.22 – Влияние температуры рентгеновской съемки на внешний вид дифрактограмм ПВД

На этой основе для дальнейших исследований были выбраны пластины из сплава Ti – 55,8 вес. % Ni (см. таблицу 2.1) толщиной 0,6 мм которые подвергали

полигонизационному отжигу при температуре 500 °С (1 час), а затем старению при температуре 470 °С для обеспечения в них температур конца восстановления формы (A_{κ}^B), равных 50 ± 2 °С.

Исследование термомеханических свойств никелид-титановых компонентов модельных образцов. Для изучения термомеханического поведения пластины из никелида титана деформировали методом трехточечного изгиба при температуре 23 ± 1 °С, а затем нагревали в условиях внешнего противодействия восстановлению формы. Во время нагрева осуществляли запись температурной зависимости усилий, развиваемых пластиной. Нагрев осуществляли до температуры 60 ± 1 °С, превышающей температуру A_{κ}^B образцов на 10 градусов. После этого образцы охлаждали, фиксируя соответствующее изменение развиваемых усилий. По полученным зависимостям рассчитывали реактивные напряжения (σ_r), используя формулу:

$$\sigma_r = \frac{3 \cdot P \cdot l}{2 \cdot b \cdot h^2}, \quad (3.1)$$

где P – развиваемое усилие, l – база испытаний (расстояние между нижними опорами приспособления для испытания на трехточечный изгиб, $l = 50$ мм), b и h – ширина и толщина образца, соответственно.

На рисунке 3.23, *а* приведены кривые деформации пластин при температурах 23 и 60 °С. При 23 °С пластины легко деформируются, накапливая остаточную деформацию по механизмам мартенситного превращения и/или двойникования, а при 60 °С пластины находятся в сверхупругом состоянии. Поскольку температура испытаний 60 °С значительно превышает температуру A_{κ}^B , то ширина петли гистерезиса между кривыми нагружения и разгружения достаточно узкая.

Для измерения развиваемых усилий и соответствующих им реактивных напряжений пластины предварительно деформировали двумя способами, которые на рисунок 3.23, *а* схематично обозначены цифрами. В первом случае формоизменение образцов проводили в последовательности *0-а*, а во втором – в последовательности *0-б-с-д*. В обоих случаях прогиб образца при его нагреве до температуры 60 °С задавался постоянным и был равным 4 мм. От выбора метода предварительной деформации изменяется внешний вид температурных зависимостей развиваемых усилий и реактивных напряжений (рисунок 3.23, *б* и *в*). Как показано на рисунке 3.23

реактивные напряжения, измеренные при температуре испытаний 60 °С, взаимосвязаны с диаграммой деформации сплава при той же температуре. Реактивные напряжения, измеренные после предварительной деформации способом 1 (в последовательности θ - a), стремятся достичь уровня напряжений на кривой нагружения в сверхупругом состоянии при температуре 60 °С, а напряжения, измеренные после предварительной деформации способом 2 (в последовательности θ - b - c - d), стремятся достичь уровня напряжений на кривой разгрузки. При охлаждении образцов наблюдается уменьшение реактивных напряжений с некоторым гистерезисом, ширина которого больше при испытании с предварительной деформацией в последовательности θ - b - c - d .

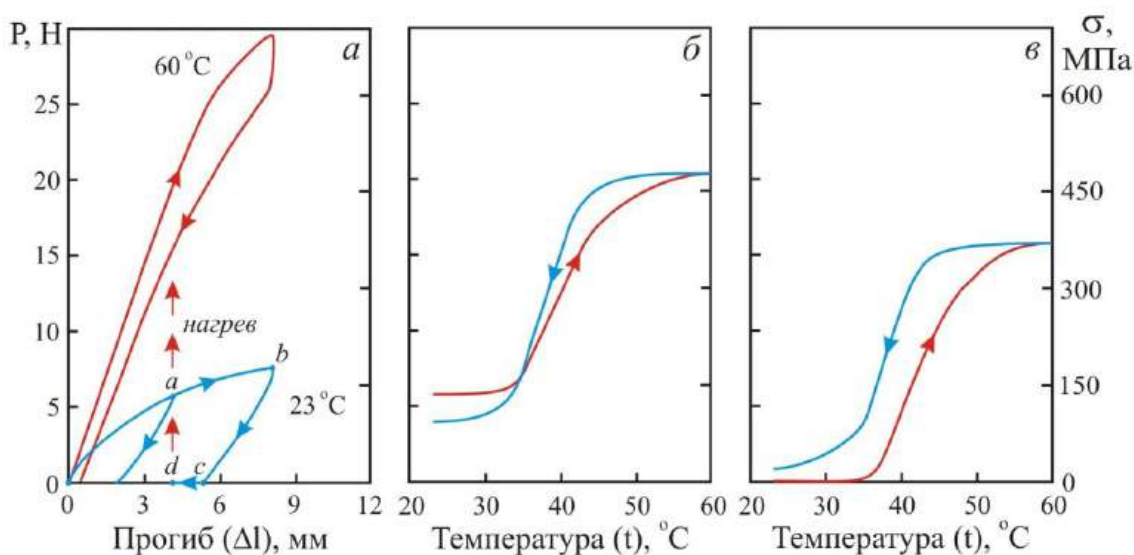


Рисунок 3.23 – Термомеханическое поведение пластин из никелида титана:

a – кривые деформации при трехточечном изгибе при 23 и 60 °С (точками a , b , c и d обозначена последовательность формоизменения образцов при измерении реактивных напряжений); $б$ и $в$ – температурные зависимости изменения развиваемых усилий (во время нагрева и охлаждения) при последовательности предварительной деформации θ - a и θ - b - c - d , соответственно

Термомеханическое поведение пластин из никелида титана хорошо сочетается со свойствами полиэтилена. С ростом температуры силовые характеристики никелид-титановых пластин возрастают, а жесткость полиэтилена при этом должна уменьшаться. Таким образом, чем выше температура, тем в меньшей степени

полиэтилен будет препятствовать восстановлению формы металл-полимерной конструкции. При охлаждении, наоборот, прочностные свойства и жесткость полиэтилена будут снова возрастать, компенсируя снижение силовых характеристик никелид-титановых пластин и обеспечивая металл-полимерной конструкции необходимую механическую устойчивость.

Особенности термомеханического поведения рабочих элементов металл-полимерной конструкции с ЭПФ «ПЭ – TiNi». Конструкция исследуемых макетов рабочих элементов металл-полимерной конструкции предполагает, что во время эксплуатации они будут подвергаться деформации изгибом. Поэтому характеристики ЭПФ изготовленных металл-полимерных образцов определяли после их предварительной деформации на трехточечный изгиб (рисунок 3.24). Поскольку при изгибе двухслойного образца слой материала, соприкасающийся с нижними опорами для трехточечного изгиба, подвергается деформации растяжением, а слой с противоположной стороны – деформации сжатием, то выбор способа приложения нагрузки к металл-полимерной конструкции и соответствующего расположения слоев по отношению к нижним опорам при трехточечном изгибе зависит от механических свойств этих материалов. Прочностные свойства никелида титана существенно превышают свойства полиэтилена. В случае расположения никелид-титановой пластины «снизу» (на опорах для трехточечного изгиба) она будет подвергаться растяжению, а деформирующие усилия для изгиба металл-полимерного образца должны быть достаточно высокими. Потому для предварительной деформации изгибом образцы располагали так, чтобы никелид-титановая пластина находилась «сверху», подвергаясь сжимающим нагрузкам (рисунок 3.24).

Диаметр валика, с помощью которого прикладывали нагрузку, сосредоточенную посередине образца, был выбран равным 20 мм. В этом случае максимальная деформация никелид-титановой пластины, задаваемая этим диаметром, составляет около 3%, а максимальная деформация полиэтиленовой пластины – около 13 %. Диаметр валиков нижних опор – 6 мм, а расстояние между опорами – 50 мм.

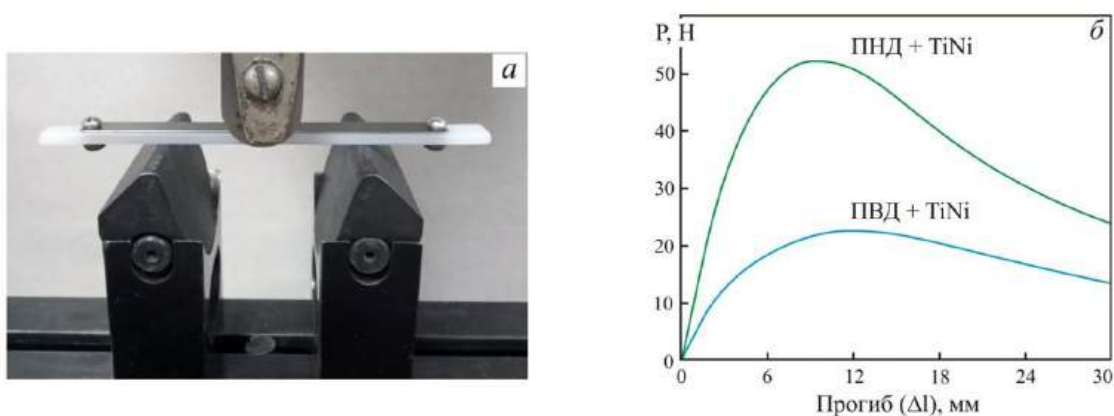


Рисунок 3.24 – Расположение образцов в приспособлении для испытаний на изгиб (а) и типичные кривые деформации при изгибе (б). База испытаний: 50 мм

Кривые деформации образцов с разными ПЭ пластинами (ПНД или ПВД) имеют подобный вид. Однако уровень максимальных деформирующих усилий в зависимости от вида полиэтилена изменяется в два раза (см. рисунок 3.24, б). При этом величина остаточной деформации, накопленной в результате изгиба, оставалась у всех испытанных образцов приблизительно одинаковой (рисунок 3.25): максимальный радиус изгиба составлял $14,5 \pm 0,5$ мм, что соответствует деформации около 2 % в никелиде титана и около 9 % в полиэтилене.

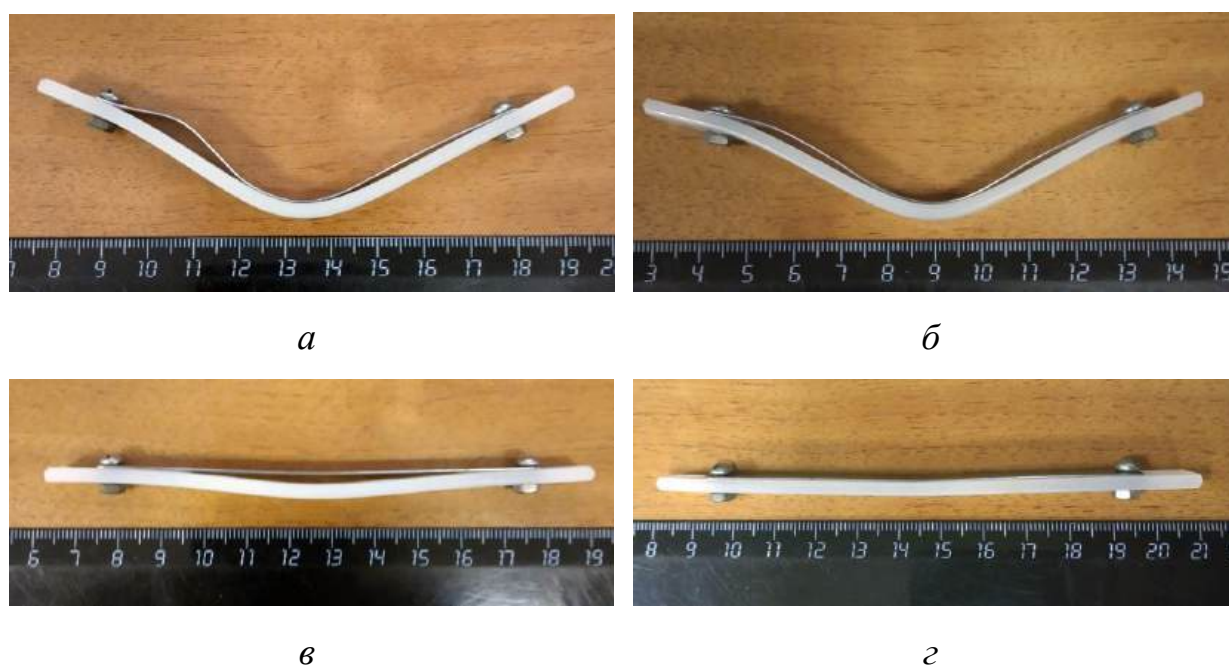


Рисунок 3.25 – Внешний вид образцов с пластинами из ПНД (а, в) и ПВД (б, г) после деформации изгибом при 23 °С (а, б) и нагрева до 70 °С (в, г)

Жесткость ПЭ пластины образцов существенно влияет на характер и равномерность изменения формы пластин из никелида титана. В случае использования пластин из более прочного и жесткого полиэтилена ПНД пластины из никелида титана подвергались интенсивной деформации сжатием, что приводило к их заметному выгибанию с одного из краев металл-полимерного образца и, как следствие, «отслаиванию» от ПЭ пластины (рисунок 3.25, *а*). При использовании более податливого полиэтилена ПВД деформации между элементами конструкции распределялись более равномерно и эффект «отслаивания» пластин из никелида титана был выражен значительно слабее (рисунок 3.25, *б*).

Для определения характеристик ЭПФ деформированные образцы нагревали в баке жидкостного термостата с записью кривых восстановления формы (рисунок 3.26). Восстановление формы у всех исследуемых образцов (вне зависимости от вида используемого полиэтилена) происходило в одном и том же температурном интервале от 40 до 60 °С. Однако форма полиэтиленовых пластин после испытаний была различной. Если ПВД-пластины под действием реактивных напряжений, создаваемых пластиной из никелида титана, распрямлялись при нагреве полностью, то у ПНД-пластин наблюдалась значительная остаточная деформация, приводящая к их «отслаиванию» от пластин из никелида титана (рисунок 3.25, *в* и *г*). При этом восстановление деформации пластинами из никелида титана в обоих случаях было полным.

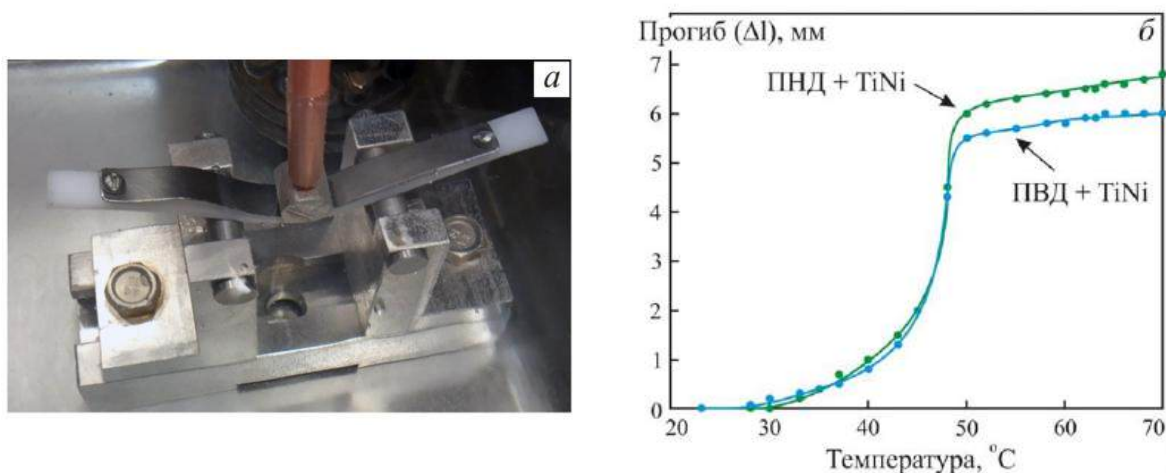


Рисунок 3.26 – Приспособление для определения температурных характеристик ЭПФ (*а*) и типичные кривые восстановления формы металл-полимерных образцов (*б*). База испытаний: 40 мм

Выводы по третьей главе

1. Обоснованы критерии механической совместимости материалов для протезно-ортопедических изделий, работающих в условиях циклического изгиба: модуль упругости (E), предел пропорциональности ($\sigma_{\text{пл}}$) и демпфирующая способность (Q^{-1}). Показано, что для биомеханической совместимости материал должен обладать не только близким к биологическим структурам модулем упругости, но и достаточным пределом пропорциональности, обеспечивающим требуемый диапазон обратимой деформации, а также способностью рассеивать механическую энергию.

2. Проведены сравнительные испытания неармированных полимеров (ПВД и ПНД) при трёхточечном изгибе. Установлено, что ПНД обладает более высокими значениями жёсткости ($EI_e = 2,235 \pm 0,271 \text{ Н} \cdot \text{м}^2$), пределом пропорциональности ($\sigma_{\text{пл}} = 12,2 \pm 0,3 \text{ МПа}$) и меньшей демпфирующей способностью ($Q^{-1} = 10 \pm 0,5\%$), тогда как ПВД характеризуется низкими значениями жёсткости ($0,527 \pm 0,088 \text{ Н} \cdot \text{м}^2$), низким пределом пропорциональности ($3,2 \pm 0,7 \text{ МПа}$) и высоким демпфированием ($7,9 \pm 0,7\%$). Показано, что неармированные полиэтилены не пригодны для силовых элементов ортезов из-за накопления пластической деформации.

3. Исследованы механические свойства углепластиков (УП) на основе эпоксидных связующих RG-M201 и CP1515 в зависимости от количества слоёв и ориентации волокон. Установлено, что эффективный модуль упругости и предел пропорциональности максимальны для однонаправленных волокон (UD) и минимальны для саржевой ткани с ориентацией под углом 45° . С увеличением числа слоёв жёсткость и прочность растут, а демпфирующая способность снижается и не превышает 2–4 %. Показано, что углепластики обладают высокой анизотропией и чувствительностью к концентраторам напряжений, что ограничивает их применение в условиях значительных циклических изгибов.

4. Разработаны и испытаны модельные двухслойные образцы «ПЭ – TiNi». Установлено, что добавление сверхупругой пластины из Ti–55,8% Ni к ПВД или ПНД приводит к росту жёсткости и предела пропорциональности, а также к появлению широкой петли гистерезиса, свидетельствующей о значительном рассеянии механической энергии. Показано, что жёсткость образцов «TiNi – ПВД» составляет

около 8 Н/мм, а «TiNi – ПНД» – 14–19 Н/мм, что близко к расчёту по правилу аддитивности. Выявлен недостаток двухслойных элементов – возможность образования зазора между слоями из-за накопления пластической деформации в полимере, что может быть устранено армированием полимерной матрицы элементами из никелида титана.

5. Проведено сравнение механического поведения гибридных образцов «ПЭ – TiNi» с углепластиком. Показано, что при правильном выборе геометрических параметров КМ «ПЭ – TiNi» не уступают углепластику по остаточной деформации и ширине петли гистерезиса, а по способности рассеивать механическую энергию могут превосходить его. Обоснована целесообразность использования таких гибридных конструкций в качестве прототипов динамических элементов протезно-ортопедических изделий.

6. Исследованы гибридные конструкции «УП – TiNi». Установлено, что для достижения наилучшей механической совместимости со сверхупругими элементами из TiNi полимерная матрица должна обладать минимальным сопротивлением деформации и максимальным геометрическим подобием диаграмм деформации. Показано, что матрица из 3–4 слоёв саржевой ткани с ориентацией волокон 45° является оптимальной, а использование большего числа слоёв или однонаправленных волокон ухудшает совместимость. Гибридные КМ «УП – TiNi» демонстрируют более широкую петлю гистерезиса по сравнению с чистым углепластиком, что повышает их биомеханическую совместимость.

7. Проведена оценка возможности создания функциональных конструкций из КМ «ПЭ – TiNi» с односторонним ЭПФ. Исследовано влияние температуры на структуру и свойства ПВД и ПНД. Установлено, что ПНД сохраняет кристаллическую структуру до 140 °С, а ПВД начинает интенсивно аморфизироваться уже выше 65 °С и полностью переходит в аморфное состояние при 120 °С. Показано, что для металл-полимерных актуаторов с ЭПФ предпочтительно использовать ПВД, так как при нагреве он оказывает минимальное сопротивление восстановлению формы никелид-титанового компонента, тогда как ПНД из-за более высокой жёсткости вызывает отслаивание и остаточную деформацию.

8. На модельных образцах «ПЭ – TiNi» с ЭПФ подтверждена возможность обратимого формоизменения при нагреве до 60 °С. Установлено, что восстановление формы происходит в интервале 40–60 °С, при этом пластины из ПВД распрямляются полностью, а из ПНД сохраняют остаточную деформацию. Показано, что рациональный выбор полимера и термомеханических характеристик сплава TiNi позволяет создавать функциональные конструкции, сочетающие несущую способность полимера и реактивные свойства сплава с ЭПФ.

Таким образом, в главе 3 экспериментально обоснована перспективность создания гибридных композиционных материалов на основе полимерной матрицы (ПВД, ПНД, УП) и армирующих элементов из никелида титана, обладающих сверхупругим поведением и повышенной демпфирующей способностью. Показано, что такие материалы могут быть использованы для изготовления динамических пружин протезно-ортопедических изделий, обеспечивая требуемую жёсткость, прочность и биомеханическую совместимость. Результаты главы 3 создают научную основу для разработки технологии и конструкций, представленных в последующих главах диссертации.

Глава 4. Влияние технологии изготовления на функциональные КМ «ПЭ – TiNi» и «УП – TiNi»

4.1 Влияние технологии изготовления на функциональные свойства КМ «ПЭ – TiNi»

4.1.1 Разработка технологии изготовления КМ «ПЭ – TiNi»

При разработке технологии изготовления КМ «ПЭ – TiNi» необходимо учитывать:

- 1) физико-механические свойства полимерной матрицы (температуры начала и конца плавления, вязкость, склонность к термоокислительной деструкции);
- 2) возможность сохранения функциональных свойств проволоки из никелида титана в процессе изготовления КМ и возможность управления объемной долей армирующего наполнителя;
- 3) требования к обеспечению качества композита, которое оценивается:
 - по повторяемости и точности соблюдения геометрических параметров изделия (толщины пластины КМ, расстояния между армирующими элементами (k), их пространственной ориентировкой по отношению к внешней поверхности изделия и т.д.),
 - по наличию несплошностей в объеме полимерной матрицы и на межфазной границе раздела;

Температура нагрева матрицы должна быть достаточной для достижения высокой текучести расплава и заполнения рабочей полости оснастки. Нагрев должен обеспечивать равномерное распределение температуры по всему объему материала, исключая локальные зоны перегрева и неполного расплавления.

В процессе изготовления КМ необходимо исключить возможность механического смещения армирующих элементов из никелида титана внутри

разогретой ПЭ матрицы (рисунок 4.1). Расположение армирующих элементов должно оставаться неизменным на протяжении всего технологического цикла, поскольку отклонение от расчетного положения приводит к изменению функциональных свойств в КМ и снижению эффективности использования сверхупругих свойств никелида титана.

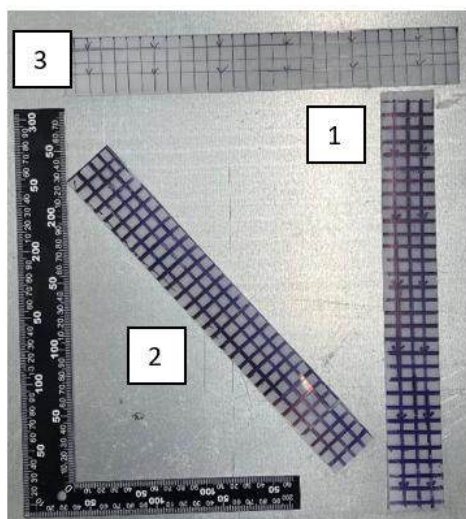
Технология должна обеспечивать получение изделия с постоянной толщиной по всей длине рабочей части, т.к. изменение геометрических параметров изделий ухудшает повторяемость их механических характеристик. По этой причине конструкция технологической оснастки должна обеспечивать возможность контроля толщины формируемого материала и исключать неравномерное распределение расплава в процессе прессования.

Следующим требованием является минимизация расхода исходного материала. Количество загружаемого полиэтилена должно обеспечивать полное заполнение формообразующей полости при минимальном объеме облоя. Избыточное количество полимера приводит к увеличению отходов производства, смещению расположения армирующих элементов, изменению кривизны геометрии изделия, а его недостаток вызывает образование непроваров, пустот, неполную заполняемость армирующих элементов матрицей, нарушение геометрии изделия. Поэтому стабильность и воспроизводимость технологического процесса независимо от количества изготовленных образцов является одним из основных критериев пригодности разработанной технологии для практического применения.

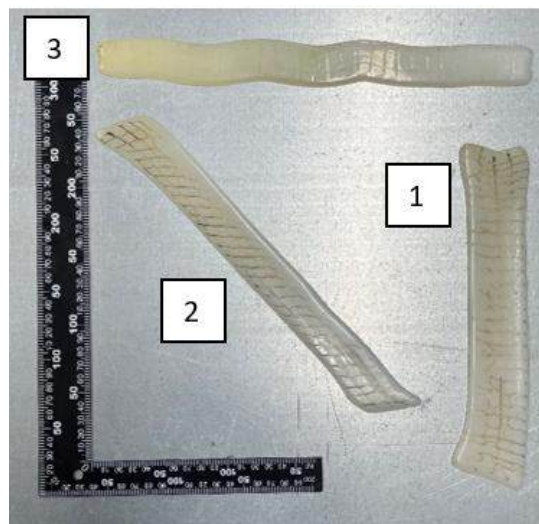
На начальном этапе разработки технологии изготовления КМ «ПЭ – TiNi» с интегрированной проволокой были проведены систематические исследования температурного поведения полиэтиленовой матрицы. Основная идея заключалась в определении допустимых температурных режимов нагрева, при которых полиэтилен (как высокого, так и низкого давления) достигает необходимой текучести для качественного формования композита, но при этом не подвергается перегреву. Ранее в главе 3, было показано, что температура начала плавления ПВД составляет 96 °С, а ПНД – 107 °С (см. рисунок 3.18). Установлено, что для ПВД существует достаточно широкий температурный диапазон в интервале от 96 °С до 160 °С, в пределах которого материал в жидком состоянии сохраняет свои физико-механические свойства. Превышение верхней границы этого диапазона приводило к необратимому

изменению цвета матрицы, появлению характерного запаха, что свидетельствовало о начале процессов перегрева. Для ПНД этот температурный интервал лежит от 107 °С до 170 °С.

Для отработки технологии изготовления образцов КМ был проведен ряд экспериментов с нагревом матрицы ПВД до различных температур с шагом в 20 °С и выдержкой 20 мин с одновременным визуальным контролем изменения формы и геометрии исследуемых образцов. Было обнаружено, что характер изменения геометрии при нагреве существенно зависит от направления вырезки полуфабриката из исходного экструдированного листа. Образцы, вырезанные под углом 0° (вдоль направления экструзии), 45° и 90° (поперек направления экструзии) (рисунок 4.1), демонстрировали различную степень и направленность деформации при одинаковых температурно-временных режимах. Это явление обусловлено анизотропией свойств экструдированных полиэтиленовых листов, возникающей в процессе их производства. В ходе экструзии макромолекулы полиэтилена ориентируются в зависимости от направления течения расплава, что приводит к формированию остаточных внутренних напряжений и анизотропии термического расширения.



а)



б)

Рисунок 4.1 – Заготовки из ПВД с разметкой в клетку 1х1 см, вырезанные из листов в различных направлениях (1 - вдоль направления экструзии; 2- под углом 45 градусов; 3 - поперек направления экструзии):

а) до разогревания; б) после разогревания до 200 °С

Наиболее выраженные изменения геометрии наблюдались у образцов, вырезанных поперек направления экструзии (рисунок 4.2). В этом случае при нагреве происходило не только сужение материала, но и его искривление, связанное с перераспределением внутренних напряжений. Образцы, вырезанные вдоль (0°) и 45° направления экструзии, демонстрировали преимущественно однонаправленное изменение линейных размеров, однако и в этих случаях форма образца после нагрева без внешнего ограничения не оставалась ровной.

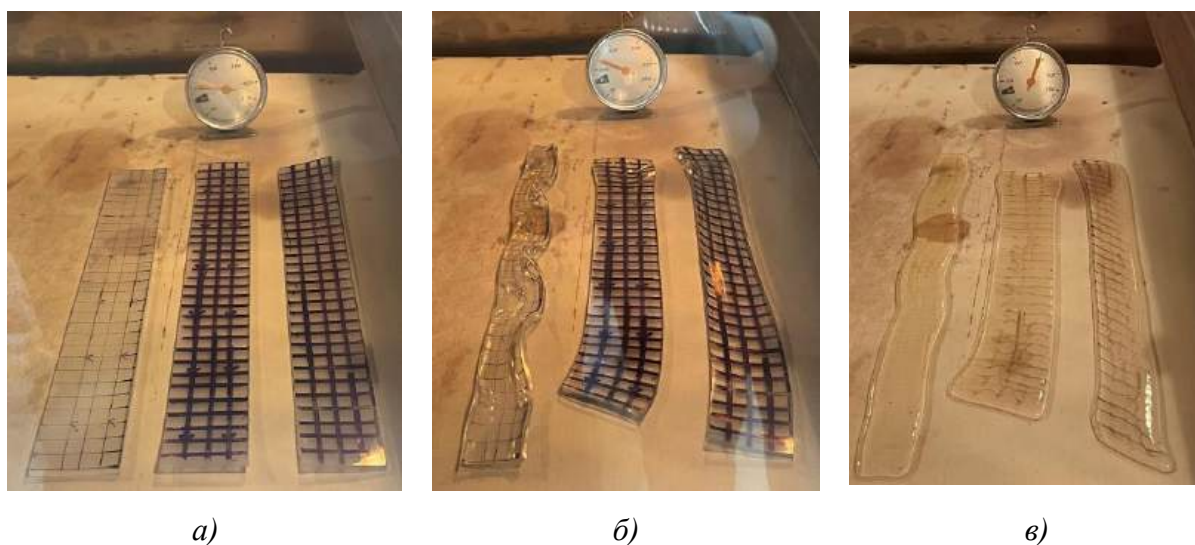


Рисунок 4.2 – Заготовки из ПВД с разметкой в клетку 1х1 см, вырезанные поперек направления экструзии, вдоль направления экструзии и под углом 45 градусов (слева направо), а затем нагретые до 105 (*a*), 115 (*б*) и 200 °C (*в*)

Важным наблюдением стало то, что при нагреве происходит заметное увеличение толщины образца в направлении, перпендикулярном плоскости листа. Этот эффект связан с релаксацией ориентационных напряжений, а также с термическим расширением полимера. При отсутствии внешнего давления утолщение могло достигать 15–20% от исходной толщины, что является недопустимым для опытных образцов, где требуется строгое соблюдение геометрических параметров. Кроме того, неравномерное утолщение по площади образца приводило к дополнительным искажениям формы.

Независимо от того, в каком направлении (0° , 45° или 90°) вырезана заготовка для изготовления КМ, в процессе нагрева необходимо прикладывать равномерное

давление по всей площади образца. Это давление, с одной стороны, предотвращает неконтролируемое утолщение ПЭ при нагреве, а с другой – обеспечивает плотный контакт между свариваемыми листами и армирующими элементами.

Изготовление образцов из КМ «ПЭ – TiNi» осуществлялось методом термического формования полуфабриката из ПВД или ПНД на специально разработанной оснастке (рисунок 4.3), обеспечивающей получение изделия заданной геометрии и воспроизводимых механических свойств. Данная оснастка позволяет изготавливать образцы из КМ «ПЭ - NiTi» с различными геометрическими габаритами, которые могут составлять: длина от ± 5 до 280 мм с регулируемым шагом ± 1 мм, ширина от ± 5 до 65 мм с регулируемым шагом ± 5 мм, толщина от ± 1 до 30 мм с регулируемым шагом ± 1 мм, радиус кривизны от 1000 до 3000 мм, масса изделия до 200 г.



а)



б)

Рисунок 4.3 – Специально разработанная оснастка для изготовления КМ «ПЭ – TiNi»:

а) вид сбоку; б) вид спереди

Формообразующая оснастка представляет собой механическое прессовое устройство, изготовленное из стали Ст3. Конструкция оснастки включает платформу-основание, опорную платформу, направляющие элементы, давящую платформу, прижимной механизм из пружины и винтовой узел регулирования усилия с воротком, расположенный на отдельной платформе.

Направляющие элементы, выполненные из стальных уголков, обеспечивают строго вертикальное перемещение давящей платформы, предотвращая её перекося относительно опорной пластины, и способствуют равномерному распределению давления по всей площади формующего композиционного материала. Конструкция предусматривает перестановку направляющих элементов с шагом 5 мм, что позволяет изменять ширину рабочей зоны в зависимости от геометрических параметров изготавливаемого изделия или образца, позволяя расширить диапазон типоразмеров формующих изделий.

Регулирование толщины изготавливаемых образцов и изделий осуществляется посредством установки стальных закладных элементов различной толщины, располагаемых по обоим концам рабочей зоны между направляющими уголками. В качестве закладных элементов использовались стальные пластины и бруски толщиной от 1 до 30 мм. Установленные ограничители задают расстояние между опорной пластиной и давящей платформой, обеспечивая получение изделий с задаваемой толщиной. Одновременно закладные элементы выполняют функцию торцевых ограничителей, препятствующих неконтролируемому растеканию разогретого полимерного материала за пределы рабочей зоны в процессе термоформования.

Создание формующего давления осуществляется посредством закручивания резьбового болта М10, который сжимает цилиндрическую витую пружину. Использование винтового механизма обусловлено возможностью плавного регулирования величины формующего давления без применения специализированного измерительного оборудования, т.к. расчет сжимающего усилия P производился по величине сжатия Δf и жесткости K (6,42 Н/мм) пружины ($P = K \cdot \Delta f$). Создаваемое усилие, которое с помощью пружины варьировали в интервале от 50 до 200 Н, передаётся на платформу, оказывающую давление на предварительно разогретый полиэтиленовый полуфабрикат. Использование

исполнительного элемента в виде цилиндрической пружины позволяет компенсировать изменение толщины материала в процессе его нагрева, релаксации и перераспределения внутренних напряжений (рисунок 4.1). Под действием температуры и приложенного механического давления материал принимает заданную форму рабочей зоны.

Для предотвращения адгезии полимерного материала к металлическим поверхностям все контактирующие элементы оснастки покрыты антиадгезионной тефлоновой плёнкой. Использование политетрафторэтилена (ПТФЭ) позволяет снизить коэффициент трения, предотвратить прилипание разогретого полимера, улучшить качество поверхности готового изделия и обеспечить возможность многократного использования технологической оснастки без дополнительной очистки.

Контроль температуры осуществляется при помощи двух термопар, расположенных в различных зонах рабочей камеры (между рабочим столом).

Технологический процесс изготовления образцов из «ПЭ – TiNi» включает несколько последовательных этапов. На первом этапе осуществляется нарезка ПЭ полуфабрикатов необходимых размеров, очистка от жиров, загрязнений, разметочных линий ацетоном или изопропиловым спиртом. Далее производится укладка полуфабриката между рабочими поверхностями предварительно разогретой оснастки, после чего осуществляется предварительное приложение усилия (около 50 Н) при помощи давящей пластины. Предварительный нагрев оснастки в течении не менее 60 минут осуществлялся до температуры 140 °С с целью уменьшения интенсивности отвода тепла от разогретого полуфабриката к металлическим поверхностям и обеспечения более равномерного разогрева полимерной матрицы и дальнейшего процесса формования.

Собранная система полуфабрикатов (рисунок 4.4) помещается в конвекционную печь, где проводится повторный нагрев до температуры технологического формования 140 °С. После достижения требуемой температуры и выдержки в течение 20 минут для полного разогрева полимерной матрицы, к заготовкам прикладывается основная сжимающая нагрузка (около 100-200 Н). В результате материале происходит перераспределение внутренних напряжений и окончательное формирование геометрии образцов из КМ с последующей выдержкой

от 30 до 60 минут в зависимости от геометрических размеров изделия. Затем оснастка извлекается из печи и охлаждается до температуры окружающей среды.

Охлаждение заготовки осуществлялось без снятия нагрузки, что обеспечивало стабилизацию сформированной геометрии, снижало вероятность деформации материала за счет остаточных напряжений, сформированных в процессе термоформования. После завершения охлаждения, снимается давление и производится извлечение готового изделия, оценка качества, удаление облоя и его последующая механическая обработка.



Рисунок 4.4. Подготовка полуфабрикатов к загрузке в оснастку

Применение данного технологического подхода позволяет получать опытные образцы КМ «ПЭ – TiNi» с заданными геометрическими параметрами, воспроизводимыми упругими характеристиками и минимизировать влияние человеческого фактора на процесс изготовления изделия.

4.1.2 Влияние структуры и технологии изготовления на прочностные свойства КМ «ПЭ – TiNi»

Оценка прочности при межслойном сдвиге образцов композиционного материала.

Поскольку исследуемый КМ изготовлен методом сварки двух листов полиэтилена, между которыми были предварительно проложены армирующие элементы из никелида титана, то его работоспособность во многом зависит от прочности полученного соединения. Предполагается, что во время эксплуатации композит будет подвергаться действию изгибающих моментов, вследствие чего возможно разрушение матрицы по первоначальной границе раздела между свариваемыми листами. При этом наличие армирующих элементов может оказать дополнительное влияние на процессы разрушения матрицы.

Однако метод испытания короткой балки показал, что все исследуемые образцы выдерживают деформацию изгибом без образования трещин. На рисунке 4.5, а приведены примеры полученных кривых деформации. По величине максимальной нагрузки, достигнутой при испытании образцов, рассчитывали кажущийся предел прочности при межслойном сдвиге ($\tau_{\max}$). Так у образцов без армирования, полученных сваркой двух листов полиэтилена, величина $\tau_{\max}$ составила $4,16 \pm 0,12$ МПа.

Образцы с армирующими элементами ($\varnothing$ 2,4 мм), расположенными в поперечном направлении, демонстрируют небольшое снижение максимальных усилий на кривых деформации. В результате кажущийся предел прочности у образцов, армированных одной проволокой, равен $3,62 \pm 0,24$ МПа, а у образцов, армированных двумя проволоками, $\tau_{\max} = 3,70 \pm 0,06$ МПа. Это снижение можно объяснить тем, что армирующие элементы были расположены в наиболее нагруженной части образца.

Из-за низкой прочности межфазной границы «полиэтилен / никелид титана» их можно рассматривать как пустоты (сквозные поры) в объеме матрицы, не дающие существенного вклада в сопротивление образца деформации.

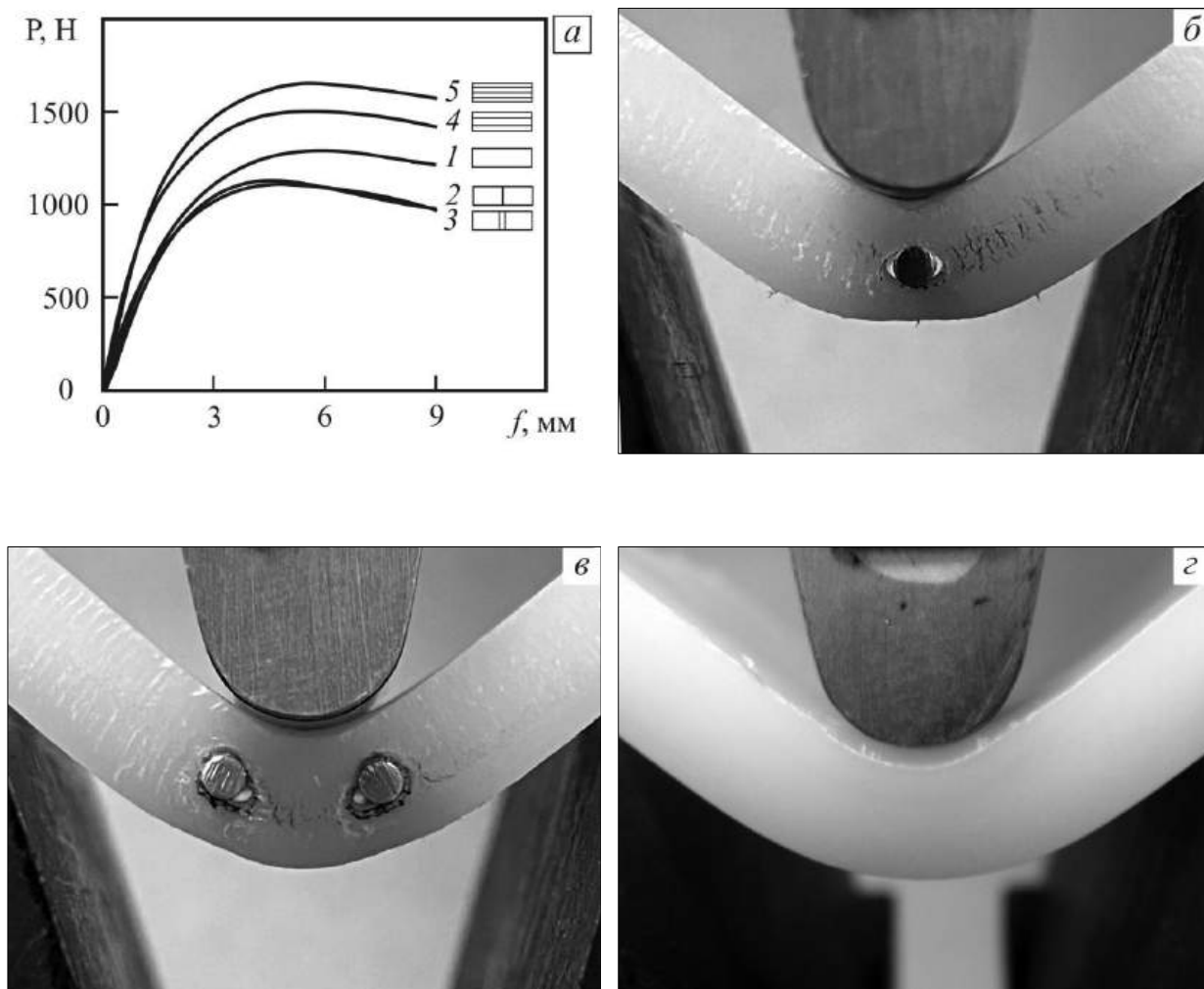


Рисунок 4.5 – Типичные кривые деформации (а) при испытании образцов композита методом изгиба короткой балки:

1 – сваренные листы полиэтилена без армирования;

2 и 3 – образцы с одним и двумя, соответственно, поперечными армирующими элементами;

4 и 5 – образцы с двумя и тремя, соответственно, продольными армирующими элементами)

внешний вид образцов (б-г) при их максимальном прогибе на 9 мм

б и в – образцы с одним и двумя, соответственно, поперечными армирующими элементами,

г – образец с тремя продольными армирующим элементами

В результате действия касательных напряжений матрица вокруг армирующих элементов деформировалась так, что каналы, в которых располагалась проволока, вытягивались в продольном направлении. При этом поперечное сечение каналов приобретало форму неправильного эллипса (рисунок 4.5, б и в). Это приводит к полной потере адгезии на границе раздела «полиэтилен / никелид титана». Поэтому после испытаний армирующие элементы легко вынимались из деформированных образцов.

Испытания образцов, содержащих два или три армирующих элемента ($\varnothing 2,4$ мм), расположенных в продольном направлении, показали вполне ожидаемый рост деформирующих усилий (см. рисунок 4.5, а), обусловленный вкладом армирующего наполнителя в суммарное сопротивление образца деформации. В этом случае величина $\tau_{\max}$ для образцов с двумя проволоками составила $5,34 \pm 0,28$ МПа, а для образцов с тремя армирующими элементами – $5,57 \pm 0,22$ МПа. Как и в предыдущих случаях, межслойных трещин в матрице образцов обнаружено не было (рисунок 4.5, г), что указывает на высокие прочностные свойства зоны сварки листов полиэтилена.

Сверхупругое поведение образцов композиционного материала.

На рисунок 4.6, а представлены результаты испытаний на трехточечный изгиб проволоки диаметром 0,9 мм, проявляющей при комнатной температуре классическое сверхупругое поведение. После линейного упругого нагружения происходит замедление роста нагрузки с увеличением прогиба образцов. При разгрузке наведенная деформация устраняется сверхупруго до значений чисто упругой деформации, которая исчезает линейно. Максимальная нагрузка наблюдается при прогибе $8 \div 9$ мм, соответствующем максимальной деформации на поверхности проволоки, равной $5 \div 6$ %. Такое механическое поведение армирующих элементов позволяет ожидать от разрабатываемого композита проявления удовлетворительных свойств сверхупругости. Однако испытания показали, что даже после первых этапов нагрузки – разгрузки при $f = 3 \div 5$ мм в композиционных образцах накапливается остаточная деформация, которая увеличивается при дальнейшем нагружении.

Примеры кривых деформации показаны на рисунке 4.6, б.

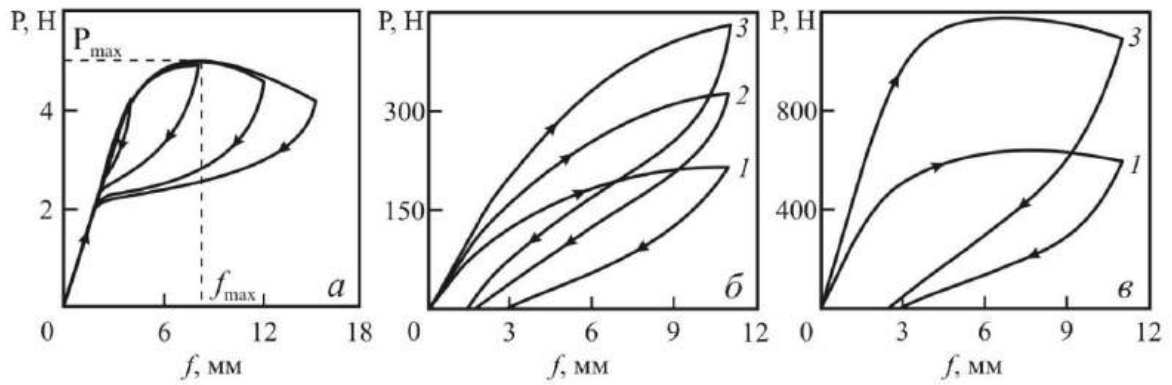


Рисунок 4.6 – Механическое поведение при трехточечном изгибе армирующей проволоки $\varnothing 0,9$ мм из сплава на основе никелида титана (а) и образцов композиционного материала «ПНД – TiNi» (б, в), армированных шестью проволоками $\varnothing 0,9$ мм (кривая 1), а также двумя (кривая 2) и четырьмя (кривая 3) проволоками $\varnothing 2,4$ мм.

База испытаний: а, в – 50 мм, б – 100 мм. $P_{\max}$ – максимальная нагрузка, достигнутая при деформации образцов; $f_{\max}$ – прогиб, отвечающий $P_{\max}$

Особенностью образцов композита «ПЭ – TiNi» является то, что их матрица обладает значительной пластичностью и ярко выраженным вязкоупругим поведением. Поэтому требуется не менее тридцатиминутной выдержки разгруженных образцов перед замером в них остаточной деформации. Эта выдержка необходима, чтобы под действием армирующих элементов, стремящихся при разгрузке восстановить свою исходную форму, в полимерной матрице постепенно происходили процессы пластической деформации, обеспечивающие возврат исходной формы в композите. Но и в этом случае полное восстановление формы образцов не наблюдали.

Максимальная остаточная деформация и минимальная СУ наблюдалась на образцах с минимальной объемной долей и малым диаметром армирующей проволоки. Например, СВФ после деформации изгибом до прогиба $f = 11$ мм у образцов с 6 армирующими элементами диаметром 0,9 мм составляла 70÷75 %, а у образцов с 4 проволоками диаметром 2,4 мм – 85÷87 %. С увеличением объемной доли армирования возрастают также максимальное усилие деформирования $P_{\max}$ и

параметр жесткости образцов K (рисунок 4.7). Объемную долю армирования (V_a) определяли как отношение объема армирующих элементов к общему объему КМ.

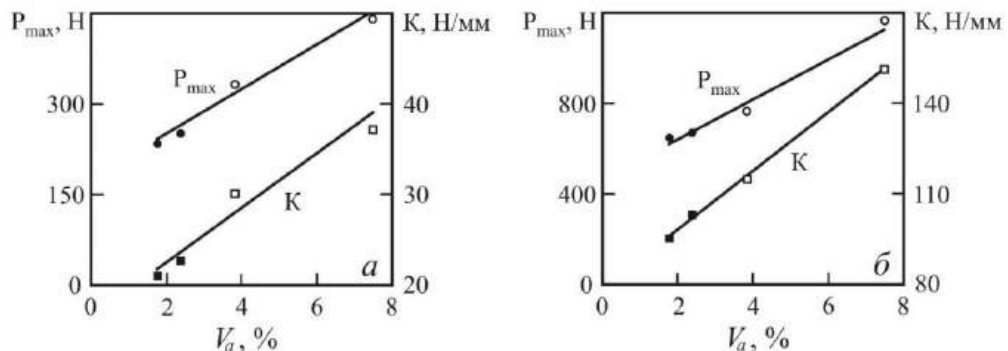


Рисунок 4.7 – Влияние объемной доли армирования (V_a) на максимальное усилие деформирования (P_{max}) и параметр жесткости (K) композиционного материала «ПНД – TiNi» при испытаниях на трехточечный изгиб с базой 100 (а) и 50 (б) мм. Темные значки – армирующая проволока $\varnothing 0,9$ мм, светлые значки – армирующая проволока $\varnothing 2,4$ мм

Следует отметить, что при базе испытаний, равной 100 мм, и прогибе образца, равном $10 \div 12$ мм, максимальная деформация в армирующих элементах диаметром 0,9 мм не превышает 2 %, что не позволяет им в полной мере реализовать свое сверхупругое поведение. Поэтому серию испытаний на трехточечный изгиб повторили, уменьшив базу испытаний до 50 мм (см. рисунок 4.6, в). Это позволило достичь больших степеней деформации, как в матрице (≤ 25 %), так и в армирующей проволоке (≤ 3 % для $\varnothing 0,9$ мм и ≤ 8 % для $\varnothing 2,4$ мм). Тем не менее, величина СВФ у композиционных образцов осталась на уровне $70 \div 80$ %. Это обусловлено тем, что объемная доля армирования в исследуемых образцах оказалась недостаточно высокой, чтобы проволока из никелида титана смогла преодолеть сопротивление полимерной матрицы и более полно проявить свои сверхупругие свойства.

Образцы композиционного материала с однократным ЭПФ. Для изготовления образцов композиционного материала «ПНД – TiNi», способных проявлять однократный ЭПФ, использовали проволоку диаметром 2,4 мм. Испытания армирующих элементов из никелида титана, подвергнутых термической обработке (см. главу 2), показали, что при температуре 20 °С уже после

незначительной упругой деформации материал накапливает остаточную деформацию (рисунок 4.8, *а*), связанную с переориентацией пластин мартенсита и/или с превращением В2-фазы в мартенсит под действием приложенной нагрузки. Образовавшаяся в результате деформации мартенситная структура термически устойчива, т.к. температура начала обратного мартенситного превращения в сплаве лежит выше температуры испытания (температура $A_n^B = 35 \pm 2$ °С).

Механическое поведение композиционных образцов с полиэтиленовой матрицей, в целом, подобно поведению армирующих элементов, но имеет существенное отличие (рисунок 4.8, *б*). Оно заключается в том, что при каждом последующем цикле нагружения предел пропорциональности достигается при нагрузках, которые существенно меньше, по сравнению с максимальной величиной нагрузки предыдущего цикла. В результате остаточная деформация в композите накапливается более быстро по сравнению с проволокой. Кроме того, было отмечено увеличение остаточной деформации образцов на $1 \div 2$ % после их получасовой выдержки в нагруженном состоянии. По-видимому, такое поведение образцов «ПЭ – TiNi» обусловлено вязкоупругими свойствами полиэтилена и во многом зависит от температурных и скоростных условий испытаний.

При увеличении объемной доли армирования в образцах композитов наблюдается закономерный рост предела пропорциональности ($P_{\text{пл}}$), максимальных усилий деформации (P_{max}) и отвечающих им прогибов (f_{max}) (рисунок 4.8, *в*).

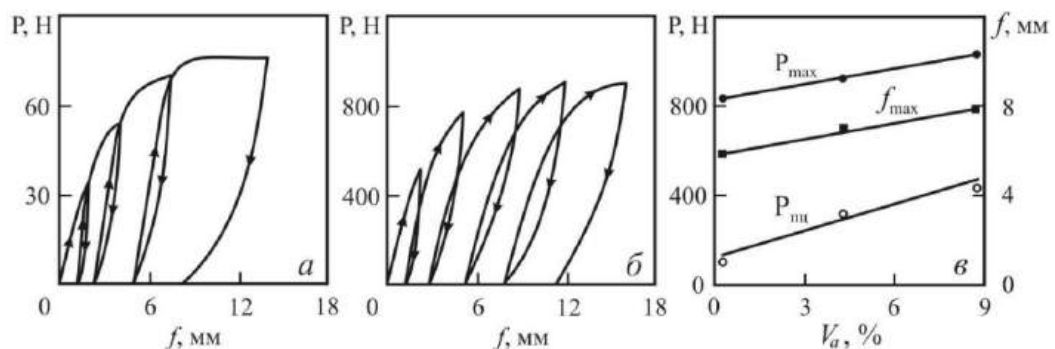


Рисунок 4.8 – Механическое поведение при трехточечном изгибе (на базе 50 мм) проволоки из сплава на основе никелида титана ($\varnothing$ 2,4 мм) после старения при 470 °С (*а*) и композиционного материала «ПНД – TiNi» (*б*) с двумя армирующими элементами из этой проволоки, а также влияние объемной доли армирования (V_a) на механические характеристики композита (*в*)

Вязкоупругое поведение полиэтилена сказывается и на восстановлении формы деформированных образцов при их последующем нагреве в баке жидкостного термостата, заполненного дистиллированной водой. Было установлено, что уменьшение остаточной деформации в образцах при их нагреве до температуры 60 °С развивается постепенно. До 50 % от величины накопленной остаточной деформации устраняется в течение выдержки 10-15 минут. Окончание восстановления формы происходит после выдержки в нагретом состоянии в течение 1 часа. При этом после часовой выдержки при 60 °С практически вся остаточная деформация образцов полностью восстанавливалась, а величина СВФ составляла не менее 95 %.

Рассматривая совместное поведение ПЭ и TiNi при реализации одностороннего ЭПФ, были использованы модельные образцы «ПНД – TiNi» и «ПВД – TiNi», в состав которых входили проволоки из сплава Ti – 53,8 вес. % Ni, подвергнутые полигонизационному отжигу при 500°С (1 час) и старению при 470°С, что позволило обеспечить им температуру конца обратного мартенситного превращения $A_k = 96 \pm 2^\circ\text{C}$. СВФ определяли по формуле (2.3) для «ПВД – TiNi» 17,3%, а для «ПНД – TiNi» составила 6,81%.

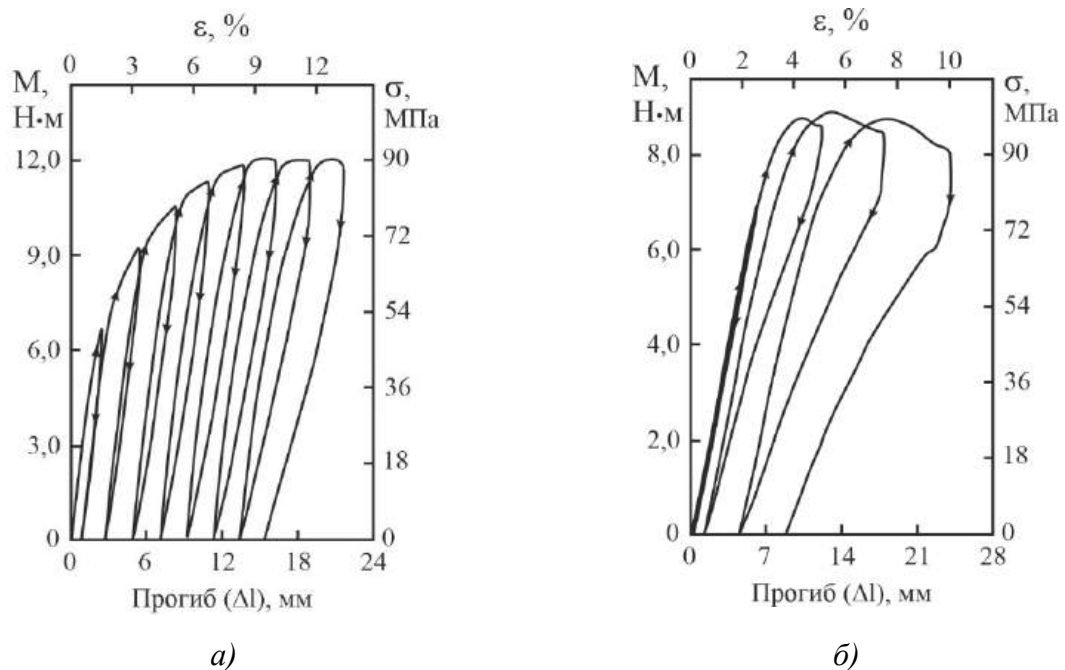


Рисунок 4.9 – Механическое поведение при трехточечном изгибе (на базе 70 мм) для:

- а) КМ «ПНД – TiNi», Ti – 53,8 вес. % Ni, объемная доля 28%;
- б) КМ «ПВД – TiNi» Ti – 55,7 вес. % Ni, объемная доля 22%

Установлено, что при температурах нагрева до 50-60°C ПВД обладает лучшей термомеханической совместимостью с TiNi. Несмотря на то, что ПНД, характеризуется большей способностью накапливать остаточную деформацию при комнатной температуре (рисунок 4.9, а), его рекомендуется использовать в тех случаях, когда требуемая температура конца восстановления формы может достигать температуры, близкой к 100°C, и/или когда необходимо обеспечить трансформирующейся конструкции высокие прочностные свойства.

Оценка способности образцов композиционного материала воспринимать большую циклическую деформацию.

Испытания образцов композиционного материала на многократный перегиб (см. рисунок 2.5) показали, что их циклическая долговечность определяется усталостными свойствами материала армирующих элементов. Разрушение образцов всегда происходило в проволоке. Полиэтиленовая матрица деформировалась пластически без видимых нарушений целостности. В момент разрушения армирующих элементов высвобождалась запасенная при их изгибе энергия упругой деформации. В результате динамического удара концы проволоки пробивали полиэтиленовую матрицу, образуя в ней небольшие отверстия (рисунок 4.10). Такой характер разрушения наблюдался у всех образцов независимо от материала их матрицы (ПНД или ПВД) и армирующих элементов (никелид титана или нержавеющая сталь).

Результаты испытаний обобщены в таблице 4.1. Наиболее высокое количество циклов до разрушения (520 ± 120 циклов) наблюдали у образцов ПНД, армированных проволокой из никелида титана, подвергнутой термической обработке и имеющей температуры восстановления формы выше комнатной, а самое низкое – у образцов ПНД, армированных стальной проволокой (9 ± 3 циклов). Образцы, армированные сверхупругой проволокой из никелида титана, занимают промежуточное положение. Высокие усталостные свойства никелида титана в состоянии, при котором температура A_n^B лежит выше температуры испытаний, являются хорошо известным фактом и обусловлены более низким уровнем напряжений мартенситного сдвига и/или двойникования в мартенсите по сравнению со сплавом, находящимся в сверхупругом состоянии.

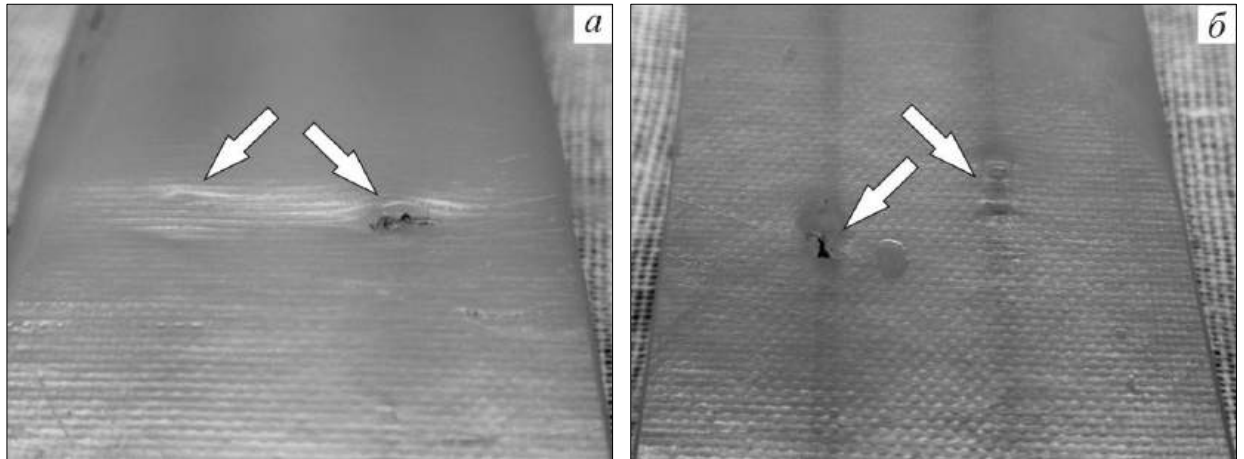


Рисунок 4.10 – Места разрушения армирующих элементов из никелида титана со следами (показаны белыми стрелками) деформации и пробоя матрицы из ПНД (а) и ПВД (б) при малоцикловых испытаниях на перегиб

Следует также обратить отдельное внимание на сильное различие усталостных свойств стальной проволоки и никелида титана. Из результатов, приведенных в таблице 4.1, следует, что при приблизительно одинаковой амплитуде деформации циклическая долговечность у никелида титана существенно выше, чем у стали.

Кроме того, было установлено, что циклическая долговечность образцов с матрицей из ПВД оказалась несколько выше, чем у образцов с матрицей из ПНД, если в обоих случаях используются одинаковые армирующие элементы. По-видимому, это связано с тем, что более пластичная матрица из ПВД, обладающая меньшей кристалличностью, создает более благоприятное напряженно-деформированное состояние на поверхности армирующих элементов, распределяя более равномерно действующую на них нагрузку, что и приводит к их более высокой долговечности.

Другой важной особенностью механического поведения композиционных образцов является отсутствие адгезии между полиэтиленом и проволокой. Это приводило к возникновению микро перемещений армирующих элементов в матрице, сопровождающихся характерным скрипом. При этом, чем выше была жесткость армирующих элементов, тем более заметны были их смещения в матрице при циклическом изгибе образцов. Трение проволоки о более жесткую и твердую

матрицу из ПНД также могло способствовать более быстрому зарождению усталостных трещин на ее поверхности.

Таблица 4.1 – Результаты испытаний композиционных образцов на многократный перегиб

№	Материал матрицы композита	Материал проволоки	Амплитуда деформации в матрице, %	Амплитуда деформации в проволоке, %	Циклическая долговечность, циклы
1	ПНД	TiNi после термообработки ($A_n^B = 35 \pm 2$ °C и $A_k^B = 45 \pm 2$ °C)	18,3±0,2	6,5±0,1	520±120
2		TiNi в исходном состоянии (сверхупругая)	17,4±0,2	6,6±0,1	20±3
3		Сталь 12X18H10T	18,0±0,2	5,7±0,1	9±3
4	ПВД	TiNi в исходном состоянии (сверхупругая)	16,7±0,2	6,7±0,1	84±15
5		Сталь 12X18H10T	16,7±0,2	5,8±0,1	14±4
Примечание: все образцы имели два армирующих элемента (Ø 2,4 мм из никелида титана или Ø 2,1 мм из нержавеющей стали).					

4.1.3 Влияние структуры и сверхупругих свойств никелида титана на выбор объемной доли армирующего наполнителя в КМ «ПЭ – TiNi»

Влияние химического состава и структуры на сверхупругое поведение армирующих элементов из сплавов на основе никелида титана. Микроструктура исследуемых сплавов, химический состав которых указан в таблице 2.2, после отжига при 700 °С представлена рекристаллизованными зернами В2-фазы (рисунок 4.11), а также частицами соединения Ti_2Ni / Ti_4Ni_2O , наличие которых в структуре аналогичных сплавов описано в работах. Высокая концентрация примеси кислорода (0,13-0,16 масс. %), содержащегося в сплавах 3 и 4, обусловила образование при кристаллизации слитков большого количества частиц фазы Ti_2Ni / Ti_4Ni_2O . Так, методами количественной металлографии было установлено, что в образцах этих сплавов ее объемная доля может достигать 14 %. В сплавах 1 и 2 содержание кислорода значительно меньше (0,008-0,010 масс. %). Поэтому в сплаве 1 объемная доля частиц Ti_2Ni / Ti_4Ni_2O не превышает 8 %, а в сплаве 2 – 5 %.

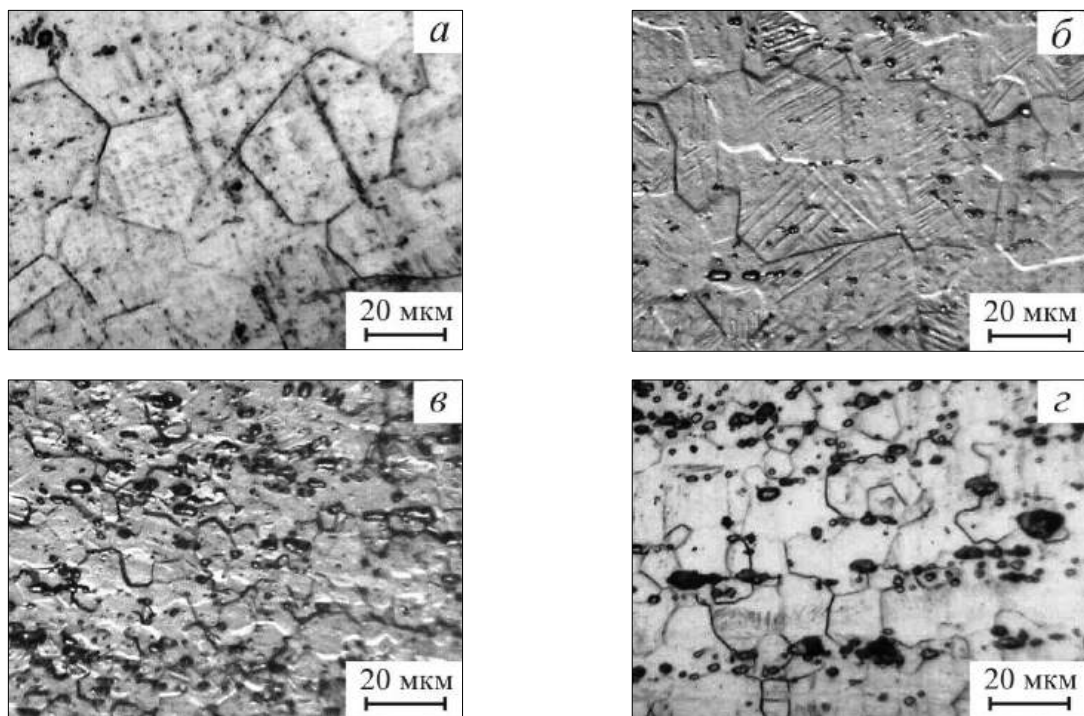


Рисунок 4.11 – Структура проволоочных образцов в отожженном состоянии

(700 °С, 1 час): *а* – сплав 1, *б* – сплав 2, *в* – сплав 3, *г* – сплав 4

При рекристаллизационном отжиге частицы Ti_2Ni / Ti_4Ni_2O препятствуют росту зерна В2-фазы. Поэтому в образцах сплавов 3 и 4 средний размер В2-зерен меньше, чем в сплавах 1 и 2. Кроме того, с ростом объемной доли фазы Ti_2Ni / Ti_4Ni_2O происходит обогащение В2-фазы никелем по отношению к номинальному составу сплава. Все выше перечисленные особенности структуры исследуемых сплавов приводят к тому, что сплавы 1 и 2 являются менее упрочненными по сравнению со сплавами 3 и 4, что облегчает протекание в них, как процессов дислокационного скольжения, так и мартенситного превращения под действием напряжений.

Химический и фазовый состав исследуемых сплавов оказывает существенное влияние на содержание никеля в В2-фазе и, соответственно, на температуры мартенситного превращения. В отожженном состоянии в сплаве 4 содержание никеля в В2-фазе наиболее высокое, а в сплавах 2 и 3 – наиболее низкое. Как показали измерения, температура конца обратного мартенситного превращения (A_k) у отожженных образцов сплавов 1 и 4 лежит ниже $0\text{ }^{\circ}C$. У образцов сплава 2 температура $A_k = 15 \pm 2\text{ }^{\circ}C$, а у сплава 3 она равна $20 \pm 2\text{ }^{\circ}C$. Таким образом, при температуре испытаний $21\text{ }^{\circ}C$ все исследуемые сплавы в отожженном состоянии проявляют сверхупругое поведение (рисунок 4.12), однако внешний вид кривых деформации у них сильно отличается из-за различий в разности между температурой испытаний и температурой A_k , а также из-за разной степени упрочнения сплавов. В первую очередь это сказывается на уровне напряжений, при которых происходит прямое и обратное мартенситное превращение.

Во всех случаях при деформации отожженных образцов на 6 % наблюдали накопление остаточной деформации. У образцов сплавов 1 и 2 средняя величина $\varepsilon_{ост}$ составляла $0,7 \div 0,8\text{ }\%$. В сплаве 4 величина $\varepsilon_{ост}$ не превышала $0,4\text{ }\%$. Сплав 3 занимает промежуточное положение между ними.

При последующем старении сплавов происходит распад В2-фазы с выделением частиц богатых никелем интерметаллидов (типа Ti_xNi_y), объемная доля и морфология которых зависит от температуры и длительности старения. В результате В2-фаза обедняется никелем, что приводит к росту температур мартенситного превращения и изменению характеристик термомеханического поведения сплава. Чем выше исходное содержание никеля в В2-фазе, тем более выражен эффект влияния старения на сверхупругие свойства. Поэтому в качестве

примера на рисунок 4.13 приведены кривые деформации образцов сплава 4, состаренных при температурах 450, 500 и 550 °С. Наиболее заметный рост температур мартенситного превращения в этом сплаве происходит при температурах 450-500 °С. Например, в результате старения в течение 1 часа при 450 °С достигаются следующие температуры: $A_H = 13 \pm 2$ °С, $A_K = 19 \pm 3$ °С, а при 500 °С – $A_H = 15 \pm 4$ °С, $A_K = 20 \pm 3$ °С.

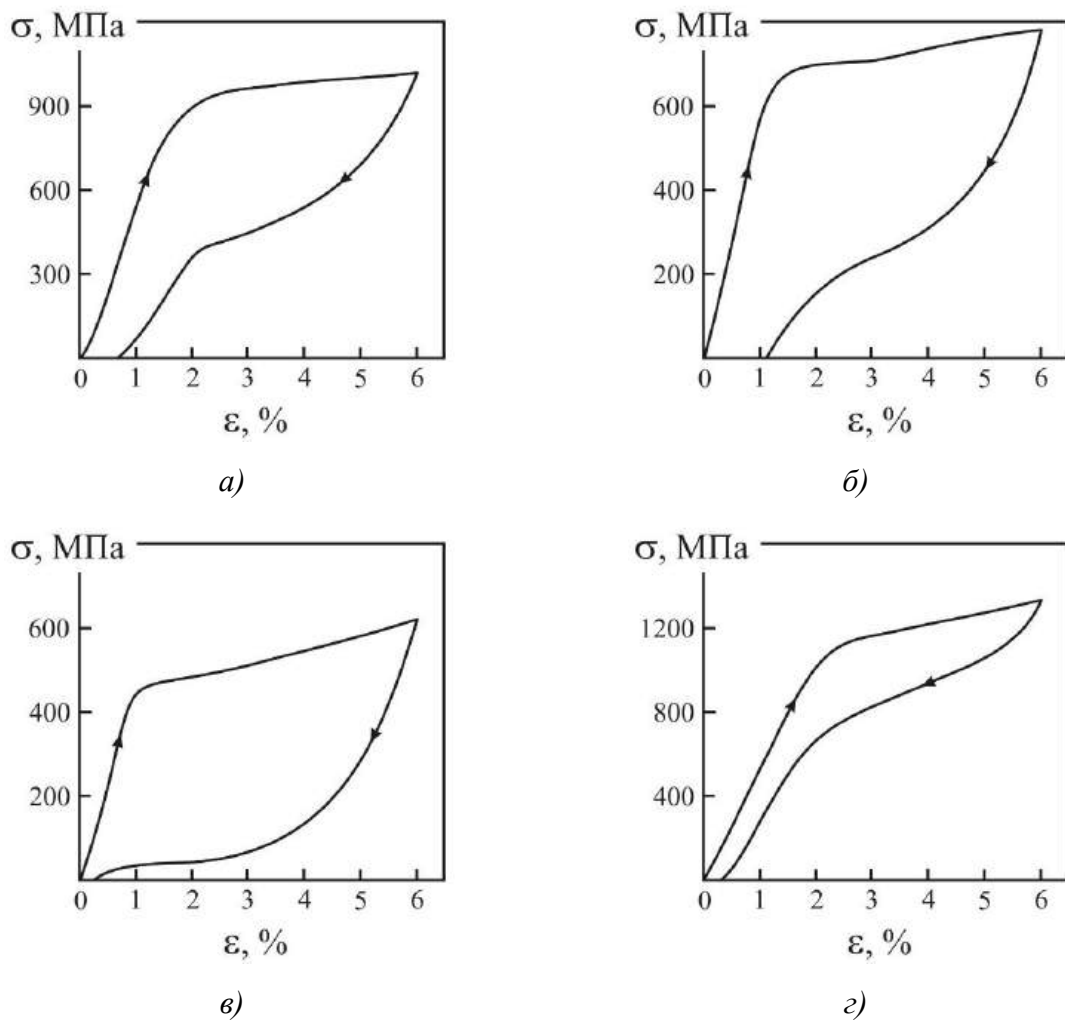


Рисунок 4.12 – Механическое поведение проволочных образцов из сплавов 1 (а), 2 (б), 3 (в) и 4 (з) в отожженном состоянии (700 °С, 1 час) при испытании на трехточечный изгиб при 21 °С

Это приводит к снижению напряжений мартенситного сдвига в сплаве по сравнению с отожженным состоянием. При этом уровень этих напряжений на

кривых деформации у состаренных образцов сплава 4 становится приблизительно таким же, как и у отожженных образцов сплавов 2 и 3. В то же время, благодаря эффекту дисперсионного упрочнения, у состаренных образцов после деформации на 6 % остаточная деформация отсутствует. Старение сплава 4 при 550 °С также повышает температуры превращения, но при этом температура A_k остается ниже 0 °С. Увеличение разности между температурой испытания и температурой A_k способствуют росту напряжений мартенситного сдвига на кривых деформации. Особенно это заметно на кривых разгрузки, благодаря чему петля гистерезиса приобретает ярко выраженный классический «флагообразный» вид при полном отсутствии остаточной деформации.

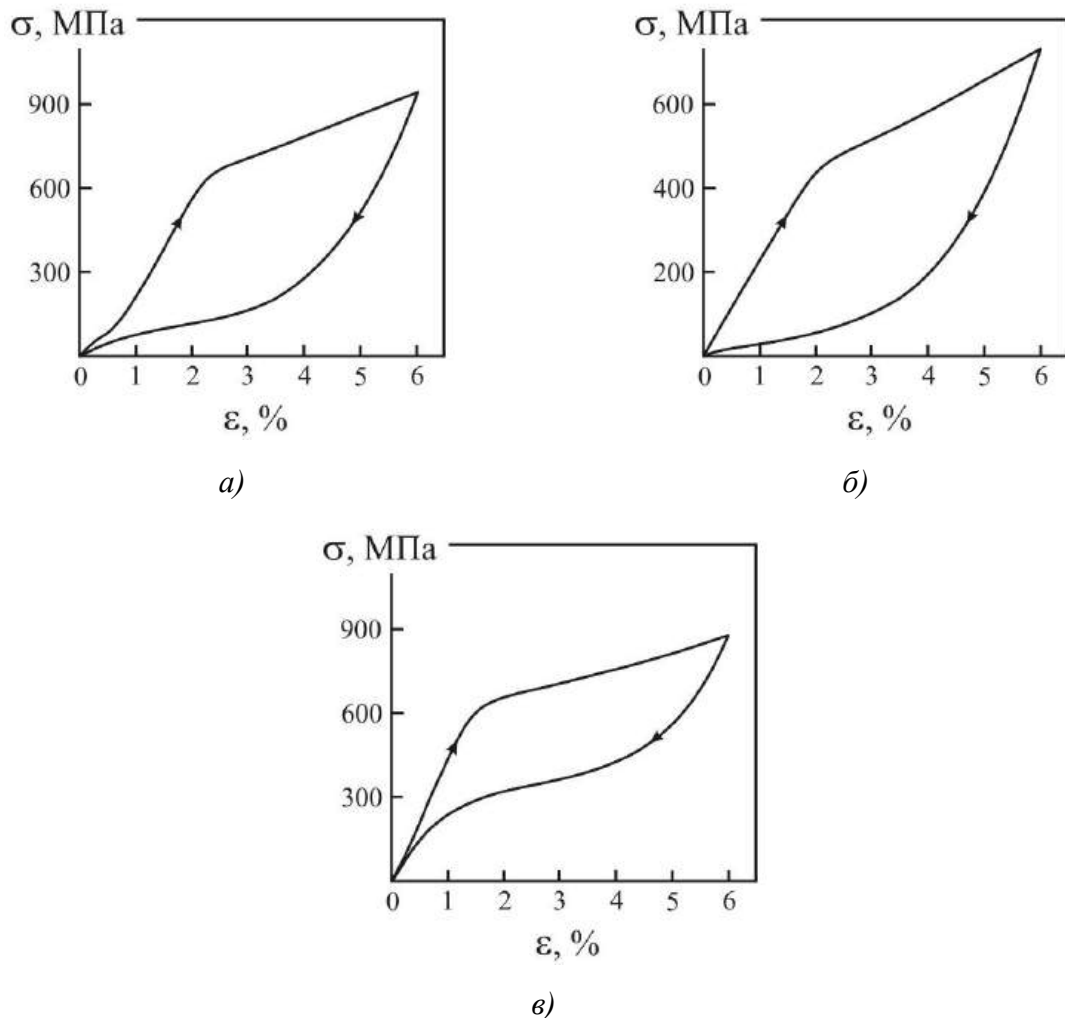


Рисунок 4.13 – Механическое поведение проволочных образцов из сплава 4, подвергнутых отжигу (700 °С, 1 час) и старению в течение 1 часа при 450 (а), 500 (б) и 550 °С (в). Испытание на трехточечный изгиб при 21 °С

Характеристики сверхупругого поведения армирующих элементов композиционного материала «ПЭ – TiNi». По результатам испытаний на изгиб проволоочных образцов были определены напряжения мартенситного сдвига на верхнем плато кривой разгрузки ($\sigma_{\text{вп}}$) и на нижнем плато кривой разгрузки ($\sigma_{\text{нп}}$) при деформации 3 и 2,5 %, соответственно (см. рисунок 4.6). В зависимости от химического состава и структурного состояния сплава уровень этих величин существенно изменяется (рисунок 4.14, таблица 4.2), что необходимо учитывать при разработке сверхупругого композиционного материала «ПЭ – TiNi».

Для оценки максимально допустимых усилий, которые могут безопасно воспринимать при эксплуатации армирующие элементы из никелида титана, удобно использовать напряжения мартенситного сдвига на верхнем плато ($\sigma_{\text{вп}}$). Напряжения мартенситного сдвига на нижнем плато ($\sigma_{\text{нп}}$) позволяют определить способность сверхупругой проволоки полностью возвращать исходную форму в условиях противодействия со стороны полимерной матрицы. Чем выше значения $\sigma_{\text{нп}}$ и $\sigma_{\text{вп}}$, тем лучшей работоспособностью должны характеризоваться армирующие элементы. При этом желательно, чтобы величина $\epsilon_{\text{ост}}$ была как можно меньше ($\epsilon_{\text{ост}} \rightarrow 0$). С этих позиций наиболее высокими характеристиками работоспособности обладают образцы сплава 4 в отожженном состоянии, а также после старения при 550 °С. Наихудшие свойства показали образцы сплавов 2 и 3.

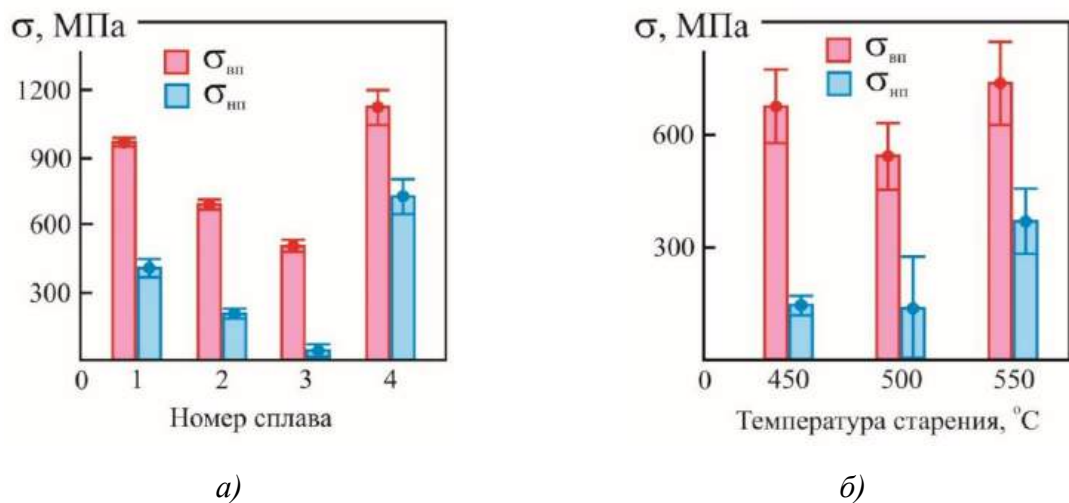


Рисунок 4.14 – Напряжения мартенситного сдвига на верхнем плато кривой разгрузки ($\sigma_{\text{вп}}$) и на нижнем плато кривой разгрузки ($\sigma_{\text{нп}}$): а – в отожженных проволоочных образцах сплавов 1-4; б – в состаренных образцах сплава 4

Таблица 4.2 – Характеристики работоспособности армирующих элементов композиционного материала «полиэтилен – TiNi»

Номер сплава	Режим термической обработки	$\sigma_{вп}$, МПа	$\sigma_{нп}$, МПа	$\varepsilon_{ост}$, %
1	700 °C, 1 час	970±20	410±40	0,7±0,3
2	700 °C, 1 час	700±20	210±20	0,8±0,6
3	700 °C, 1 час	510±30	45±30	0,6±0,5
4	700 °C, 1 час	1230±80	730±75	0,3±0,1
4	700 °C, 1 час + 450 °C, 1 час	680±100	150±25	0
4	700 °C, 1 час + 500 °C, 1 час	550±90	140±130	0
4	700 °C, 1 час + 550 °C, 1 час	750±110	380±90	0

Методика расчета объёмной доли армирующих элементов композиционного материала «полиэтилен – TiNi»

Знание характеристик сверхупругого поведения армирующей проволоки позволяет выбрать оптимальную архитектуру армирования композита на стадии его проектирования. Для этого следует исходить из предположения о том, что для полноты восстановления наведенной сверхупругой деформации средняя величина усилий, создаваемых проволокой из никелида титана при разгрузке композиционного материала, должна превышать усилия, необходимые для пластической деформации полимерной матрицы. Первые зависят от объёмной доли армирующего наполнителя и величины напряжения $\sigma_{нп}$, а вторые – от средней величины напряжений течения для выбранной марки полиэтилена.

Если рассматривать композиционный материал в виде пластины полиэтилена с прямоугольным поперечным сечением, в которой армирующие элементы расположены в средней плоскости и ориентированы в продольном направлении (рисунок 4.15), то при его изгибе должно выполняться следующее соотношение:

$$M_a \geq M_m, \quad (4.1)$$

где M_a – изгибающий момент, возникающий при разгрузке сверхупругих армирующих элементов; M_m – изгибающий момент, возникающий при деформации полимерной матрицы при той же кривизне изгиба, что и у армирующей проволоки. В первом приближении эти изгибающие моменты можно оценить по формулам:

$$M_a = n \frac{\pi d^3}{32} \sigma_{\text{нп}} \quad \text{и} \quad M_m = \frac{bh^2}{6} \cdot \frac{\sigma_{\text{т}} + \sigma_{\text{в}}}{2}, \quad (4.2, 4.3)$$

где n – количество армирующих элементов в композите; d – диаметр проволоки; b и h – ширина и толщина полиэтиленовой пластины, соответственно; $\sigma_{\text{т}}$ и $\sigma_{\text{в}}$ – пределы текучести и прочности полиэтилена.

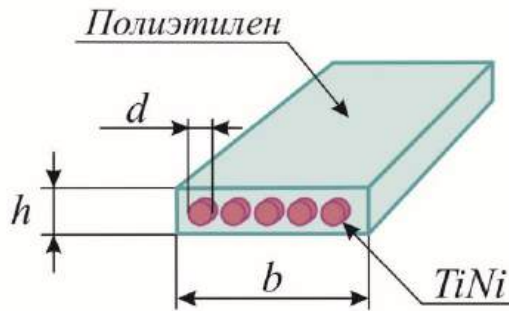


Рисунок 4.15 – Схематичное изображение композиционного материала «полиэтилен – TiNi» (d – диаметр армирующей проволоки из никелида титана, b и h – ширина и толщина пластины из полимерной матрицы, соответственно)

Используя формулы (4.1) – (4.3), нетрудно получить выражения для минимального количества армирующих элементов (n) и/или величины $\sigma_{\text{нп}}$, которые могут гарантировать сверхупругое поведение композита:

$$n \geq \frac{16}{3} \cdot \frac{bh^2}{\pi d^3} \cdot \frac{(\sigma_{\text{т}} + \sigma_{\text{в}})/2}{\sigma_{\text{нп}}}, \quad (4.4)$$

$$\sigma_{\text{нп}} \geq \frac{16}{3n} \cdot \frac{bh^2}{\pi d^3} \cdot \frac{\sigma_{\text{т}} + \sigma_{\text{в}}}{2}. \quad (4.5)$$

Габаритные размеры изделия (b и h), изготавливаемого из композиционного материала, следует рассчитывать в соответствии с требованиями, предъявляемыми к его механическим и функциональным параметрам. В этом случае ширину (b) и толщину (h) пластины композиционного материала удобно представить в виде:

$$b = k \cdot n \cdot d \quad \text{и} \quad h = k \cdot d, \quad (4.6, 4.7)$$

где k – коэффициент, зависящий от свойств армирующих элементов и матрицы композита. Величина k определяет расстояние между двумя ближайшими армирующими элементами, а также расстояние от них до внешней поверхности полиэтиленовой матрицы. Поэтому k всегда должен быть больше единицы. Максимальная величина коэффициента k ограничена значениями, при которых

полимерная матрица начинает препятствовать полному восстановлению наведенной деформации в армирующих элементах. Если уравнения (4.6) и (4.7) подставить в (4.4) или (4.5), то можно получить следующее выражение:

$$k \leq \sqrt[3]{\frac{3\pi}{16} \cdot \frac{\sigma_{\text{нп}}}{(\sigma_{\text{т}} + \sigma_{\text{в}})/2}}. \quad (4.8)$$

Тогда объемную долю армирующего наполнителя (α) можно рассчитать следующим образом:

$$\alpha = \frac{n \pi d^2}{4 b h} = \frac{\pi}{4 k^2}. \quad (4.9)$$

Рассмотрим случай, когда армирующие элементы изготовлены из проволоки ($\varnothing 1,8$ мм) сплава 3 в отожженном состоянии (700°C , 1 час). Примем, что у этой проволоки $\sigma_{\text{нв}} = 45$ МПа. Матрица композита, например, может быть выполнена из полиэтилена низкого давления (ПНД) или из полиэтилена высокого давления (ПВД). Механические свойства этих полимеров зависят от степени их кристалличности, которая в свою очередь зависит от технологии получения и обработки материала. Для ПНД максимально возможные значения предела текучести и предела прочности составляют 32 и 60 МПа, соответственно, а для ПВД – $\sigma_{\text{т}} = 12$ МПа и $\sigma_{\text{в}} = 15$ МПа [11].

Воспользовавшись формулами (4.6) – (4.9) для композита с матрицей из ПНД получим $k \leq 0,83 < 1$. Это означает, что использование таких армирующих элементов не может обеспечить полного сверхупругого восстановления формы, т.к. сильное противодействие со стороны матрицы из ПНД будет препятствовать восстановлению формы проволоки из TiNi при любой объемной доле α .

В случае использования ПВД получим, что $k \leq 1,25$, а $\alpha \geq 50\%$. Если принять $n = 5$, то $b \leq 11,25$ мм и $h \leq 2,25$ мм. Эти расчеты показывают, что теоретически создание такого сверхупругого композита возможно, но при этом перемычки в полиэтиленовой матрице между армирующими элементами будут слишком тонкими, чтобы ожидать от него хороших прочностных свойств.

Улучшить эксплуатационные свойства композита можно за счет использования армирующего наполнителя с более высокими силовыми характеристиками сверхупругого поведения. Поэтому рассмотрим теперь композит с армирующими элементами из сплава 4, подвергнутыми старению при 550°C (1 час). В этом случае $\sigma_{\text{нп}} = 380$ МПа. При использовании матрицы из ПНД получим:

$k \leq 1,69$; $\alpha \geq 27,5 \%$; $b \leq 15,2$ мм и $h \leq 3,0$ мм, а при использовании матрицы из ПВД: $k \leq 2,55$; $\alpha \geq 12 \%$; $b \leq 23$ мм и $h \leq 4,6$ мм. При такой архитектуре армирования перемычки в полиэтиленовой матрице между армирующими элементами должны быть уже достаточно толстыми, чтобы обеспечить прочность композита.

Можно рассмотреть и обратную задачу, когда заранее заданы материал и габаритные размеры матрицы, а также известно число армирующих элементов. Тогда с помощью выражения (4.5) можно рассчитать требуемые свойства армирующей проволоки. Например, если принять, что матрица из ПНД имеет поперечные размеры 30×6 мм, а $n = 10$ и $d = 1,8$ мм, то необходимо чтобы $\sigma_{\text{нп}} \geq 1450$ МПа. Это очень высокое значение для сплавов на основе никелида титана. Поэтому целесообразно увеличить диаметр проволоки, например, до $d = 2,2$ мм, тогда $\sigma_{\text{нп}} \geq 790$ МПа, что близко к свойствам сплава 4 в отожженном состоянии. При использовании матрицы из ПВД с поперечными размерами 30×6 мм при $n = 10$ и $d = 1,8$ мм получим, что $\sigma_{\text{нп}} \geq 425$ МПа.

4.1.4. Влияние архитектуры армирования на функциональные свойства КМ «ПВД – TiNi»

По технологии, предложенной в параграфе 4.1.1, были изготовлены образцы КМ «ПВД – TiNi» с разными объемными долями (α), рассчитанными по формулам (4.1) – (4.9) параграфа 4.1.3. В качестве материала для армирующих элементов была использована проволока и лист из сплавов на основе никелида титана, химический состав которых указан в таблицах 4.1, 4.2 и 4.3. Перед изготовлением образцов КМ заготовки для армирующих элементов подвергали отжигу при 700°C (1 час) с целью придания им высоких характеристик сверхупругого поведения (рисунок 4.16).

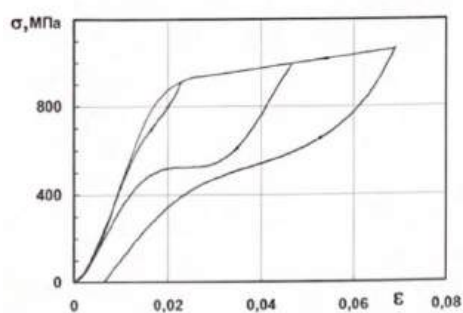
Полученные образцы КМ были испытаны на трехточечный изгиб при базе 70 мм. Примеры кривых деформации и результаты обработки экспериментальных данных приведены на рисунке 4.17 и в таблице 4.4.

Сравнивая результаты испытаний с неармированным ПВД (см. таблицу 3.1), можно заметить, что в несколько раз увеличился эффективный модуль упругости ($E_{\text{эф}}$), жесткость (EI_e), предел пропорциональности ($\sigma_{\text{нп}}$) с соответствующей деформацией ($\epsilon_{\text{нп}}$), при этом значения демпфирующей способности практически не изменились.

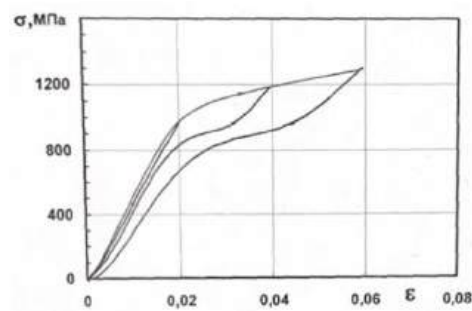
Таблица 4.3 – Химический состав сплавов на основе TiNi

Полуфабрикат	Метод получения сплава	Концентрация, % по массе				
		Ni	C	N	O	H
Проволока, Ø1,8 мм	ВИП+ВДП	55,7	0,012	0,005	0,010	0,001
Проволока, Ø1,5, 1,8 и 2,25 мм	ГРЭ+ВДП	56,0	0,023	0,009	0,16	0,0017
Лист, 2,2 мм	ГРЭ+ВДП	55,8	0,015	0,008	0,18	0,0013

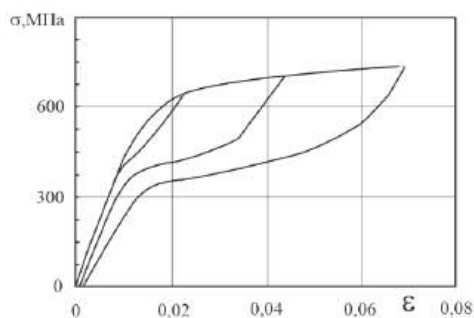
ГРЭ+ВДП – метод гарнисажной плавки с последующим вакуумным дуговым переплавом с расходуемым электродом; ВИП+ВДП – метод вакуумной индукционной плавки с последующим вакуумным дуговым переплавом с расходуемым электродом.



а)



б)



в)

Рисунок 4.16 – Механическое поведение армирующих элементов из никелида титана в отожженном состоянии (700 °С, 1 час) при испытании на трехточечный изгиб при 21 °С:

а) Ti – 55,7 %Ni

б) Ti – 56,0 %Ni

в) Ti – 55,8 %Ni

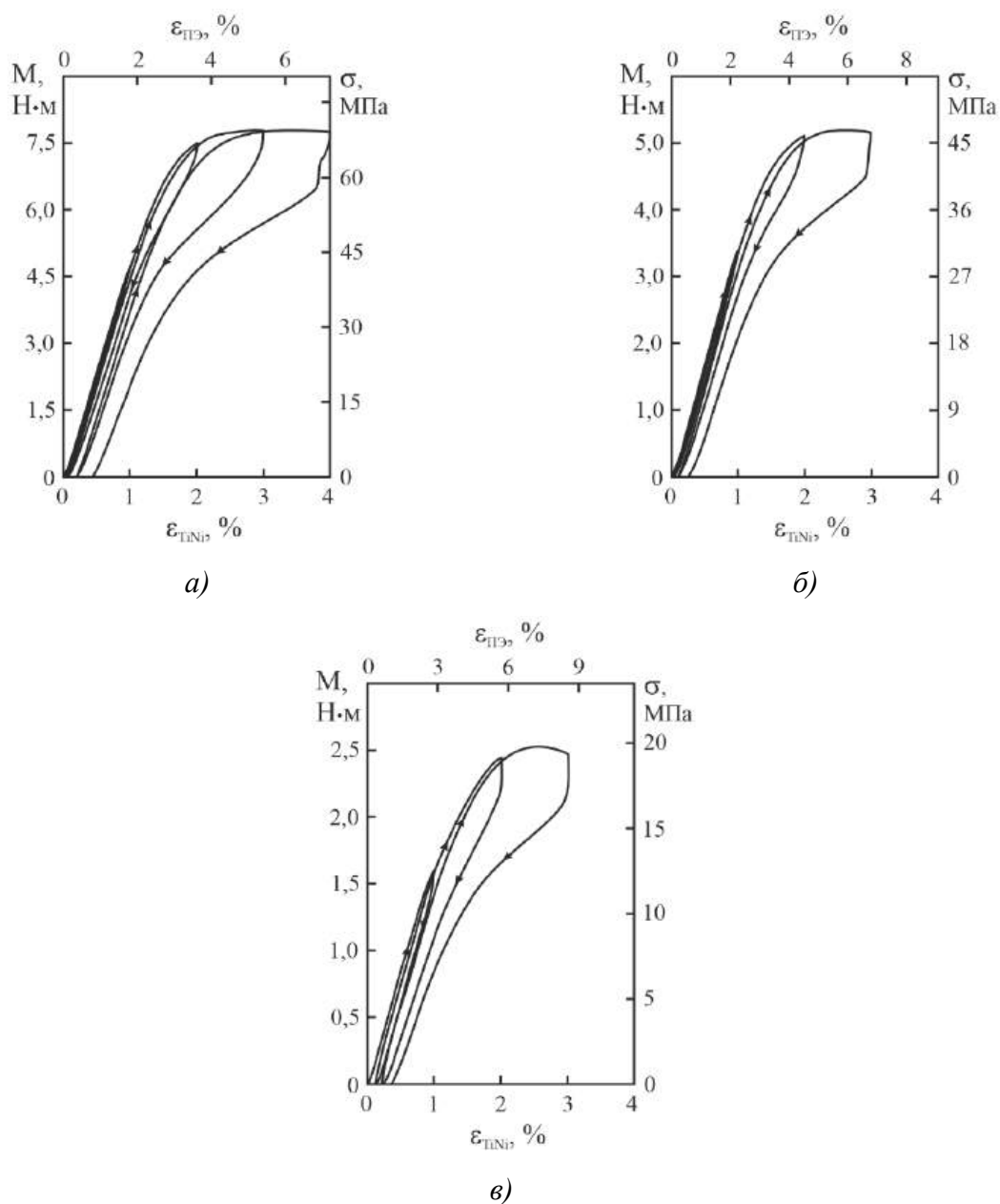


Рисунок 4.17 – Механическое поведение при изгибе образцов КМ с матрицей из ПВД со сплавом из: Ti – 56,0 %Ni с объемной долей а, б, в)

База испытаний 70 мм

Таким образом, впервые был получен сверхупругий КМ с матрицей из полиэтилена, способный воспринимать при изгибе обратимую при разгрузке деформацию от 2 до 9 %, сопровождающуюся механическим гистерезисом между кривыми нагружения и разгрузки в диапазоне от 5 до 25 МПа.

В ходе экспериментальных исследований механического поведения КМ «ПВД – TiNi» при трехточечном изгибе была выявлена важная особенность,

связанная с локализацией напряжений в зоне контакта образца с пуансоном, приводящая к появлению невосстановленной деформации. При испытаниях на трехточечный изгиб с базой 50 и 70 мм даже после первых циклов нагружения-разгружения при прогибе $f = 3$ мм в КМ накапливалась остаточная деформация, величина которой возрастала с увеличением числа максимального прогиба.

При этом важно учитывать, что в реальных условиях эксплуатации, для протезно-ортопедических изделий для нижних конечностей, в частности ДП для ортезов типа DAFO, нагружение происходит принципиально иначе.

Изделие работает при изгибе с большим радиусом кривизны, который определяется анатомическими особенностями голеностопного сустава и фазой цикла ходьбы. В отличие от трехточечной схемы с малым радиусом пуансона (2,5 мм), в реальном изделии нагрузка распределена по значительной площади, а радиус изгиба соответствует естественным движениям голени и стопы. Это означает, что концентрация напряжений, характерная для лабораторных испытаний, в эксплуатационных условиях отсутствует, и накопление остаточной деформации должно быть существенно меньше или даже полностью отсутствовать.

Для проверки этого предположения была применена методика испытаний на огибание образцов вокруг цилиндрических поверхностей с различными диаметрами. Суть метода заключалась в том, что образец КМ длиной 200 ± 50 мм помещали на цилиндрическую оправку и принудительно изгибали вокруг неё, фиксируя концы образца, после чего измеряли величину остаточной деформации и степень восстановления формы после снятия нагрузки. Испытания проводили на наборе оправок с диаметрами, подобранными таким образом, чтобы моделировать углы тыльного и подошвенного сгибания в голеностопном суставе, которые в норме составляют около 15 градусов в каждую сторону от нейтрального положения.

Поскольку при ходьбе DAFO-ортез работает в диапазоне углов от подошвенного до тыльного сгибания от -15° до $+15^\circ$, в экспериментах использовались цилиндрические поверхности с диаметрами 200, 160, 115, 80, 70 мм, что позволило охватить широкий спектр возможных радиусов кривизны и оценить поведение композита в различных условиях. При этом важно учесть, что соответствие с реальными условиям работы DAFO-ортеза при угле сгибания до

15° радиус кривизны составляет для взрослых 20,0% от роста (для женщин – 21,4%, а для мужчин – 18,5%) [72].

Таблица 4.3 – Механические свойства КМ «ПВД – TiNi» с разными объемными долями

Армирующие элементы из TiNi	Объемная доля α , %	Механические свойства				
		$E_{эф}$, ГПа	EI_e , Н·м ²	$\sigma_{пц}$, МПа	$\varepsilon_{пц}$, %	Q^{-1} , %
Прутки 4 шт 2,2×2,2 мм, вырезанные из листа сплава Ti – 55,8 %Ni	12	1,94±0,09	1,8±0,2	40,9±1,0	2,0±0,1	7,3±0,1
Прутки 8 шт 2,2×2,2 мм, вырезанные из листа сплава Ti – 55,8 %Ni	22	2,40±0,11	3,0±0,1	54,0±1,4	2,2±0,1	5,8±0,1
Проволока Ø1,8 мм, 9 шт Ti – 55,7 %Ni	15	2,36±0,12	1,8±0,2	52,0±1,1	2,2±0,1	7,3±0,1
Проволока Ø1,8 мм, 12 шт, Ti – 55,7 %Ni	22	4,71±0,12	2,4±0,2	97,0±1,0	2,1±0,1	11±0,2
Проволока Ø1,8 мм, 6 шт, Ti – 56,0 %Ni	6	0,49±0,05	0,3±0,1	12,7±0,7	2,7±0,1	3,2±0,1
Проволока Ø1,8 мм, 6 шт, Ti – 56,0 %Ni	11	3,2±0,08	1,5±0,1	60,7±0,8	1,8±0,1	7,9±0,1
Проволока Ø2,25 мм, 6 шт, Ti – 56,0 %Ni	10	1,98±0,11	1,9±0,1	55,6±1,0	2,5±0,1	6,1±0,1

Результаты испытаний показали, что при огибании образцов с Ti – 55,8 %Ni с объемной долей 12 и 22% вокруг цилиндров с диаметром 200, 160, 115, 80, 70 мм невосстановленная деформация ($\epsilon_{\text{нв}}$) оказывается незначительной и не превышает 0,1% , а степень восстановления формы достигает СВФ = 99,9 %.

При этом значение максимальной деформации в полиэтилене достигало 8%, а в армирующей проволоке не превышало 3%, что существенно ниже критических значений, при которых в никелиде титана начинается накопление необратимой деформации. Полученные данные свидетельствуют о том, что в реальных условиях эксплуатации (изгиб с большим радиусом кривизны и отсутствием локализации напряжений) КМ «ПЭ – TiNi» способен практически полностью восстанавливать свою форму после каждого цикла нагружения.

Таким образом, что в отсутствие сосредоточенной нагрузки остаточная деформация в образцах КМ «ПВД – TiNi», изготовленных с оптимальной объемной долей армирующего наполнителя, возникает при кривизне образца 30-40 мм⁻¹, что соответствует деформации в ПЭ, равной 6-8%. На основании этих результатов было сделано заключение, что композиционный материал «ПЭ – TiNi» полностью соответствует требованиям, предъявляемым к динамическим пружинам для ортезов типа DAFO. По результатам испытаний была выбрана оптимальная архитектура армирования КМ для изготовления опытных образцов протезно-ортопедических изделий.

4.2 Влияние технологии изготовления на функциональные свойства КМ «УП – TiNi»

4.2.1 Обоснование выбора углепластика в качестве матрицы для КМ «УП – TiNi»

В параграфе 3.1 были проведены исследования механических свойств различных типов УП, отличающихся как количеством слоёв углеродной ткани, так и ориентацией волокон относительно продольной оси образца. Полученные результаты показали перспективность применения углепластиковой матрицы с эпоксидным связующими RG-M201 и CP1515 для создания гибридного КМ «УП – TiNi».

Как показали испытания на трёхточечный изгиб (таблица 3.2), эффективный модуль упругости углепластика зависит от ориентации волокон и эпоксидного

связующего. Наиболее высокие значения $E_{эф}$ наблюдаются у образцов с однонаправленными волокнами (до $97,0 \pm 0,4$ ГПа), а наиболее низкие значения - с ориентацией 45° от $12,4 \pm 1,1$ до $16,6 \pm 1,8$ ГПа для RG-M201 и от $13,8 \pm 1,8$ до $17,9 \pm 1,0$ ГПа для CP1515. При этом образцы УП изготовленные с эпоксидным связующим CP1515 при трехточечном изгибе накапливают пластическую деформацию.

При выборе материала для матрицы гибридного КМ «УП-TiNi» необходимо учитывать не только модуль упругости и жёсткость, но и величину остаточной деформации и демпфирующую способность. Для образцов twill $\angle 90^\circ$ со связующим RG-M201 с увеличением количества слоёв наблюдается рост модуля упругости, жёсткости и предела пропорциональности без выраженного накопления остаточной деформации. Для twill $\angle 90^\circ$ на связующем CP1515 сохраняется аналогичная тенденция, однако данные образцы характеризуются более высокими значениями демпфирующей способности по сравнению с twill $\angle 90^\circ$ RG-M201. Несмотря на различия между связующими, оба варианта при увеличении числа слоёв формируют достаточно высокую жёсткую и обеспечивают несущую способность КМ. Однако при совместной работе с армирующими элементами из сплава на основе никелида титана такая матрица способна существенно ограничивать их деформацию и, соответственно, уменьшать амплитуду обратимого деформирования при разгрузке. Вследствие чего, для проявления сверхупругого эффекта TiNi такой матричный наполнитель не подходит.

Отдельно следует рассмотреть углепластик с однонаправленной ориентацией волокон UD на связующем RG-M201. Данный тип армирования, как правило, не используется как самостоятельный конструкционный слой при сложном многоплоскостном нагружении. Его основное преимущество заключается в обеспечении высокой жёсткости преимущественно в направлении ориентации волокон. При нагружении поперёк этого направления и особенно при скручивании возрастают сдвиговые и межслойные напряжения, что может способствовать расслаиванию пакета. Поэтому UD используют совместно с другими типами плетения, например с twill $\angle 90^\circ$ и $\angle 45^\circ$. По результатам испытаний на трехточечный изгиб однонаправленного UD было установлено, что с ростом количества слоев возрастает модуль упругости, жесткость, снижается демпфирующая способность.

Поэтому такой материал не позволит реализовать сверхупругое поведение в гибридном КМ «УП – TiNi».

Особый интерес представляет twill $\angle 45^\circ$, механическое поведение которого существенно отличается от вариантов с ориентацией $\angle 90^\circ$ и однонаправленных UD. При данной ориентации углеродные волокна расположены под углом к основному направлению изгиба, поэтому их способность непосредственно воспринимать продольную составляющую нагрузки существенно снижается.

Существенное снижение эффективного модуля упругости при ориентации волокон $\angle 45^\circ$ обусловлено изменением механизма передачи нагрузки. При продольном изгибе образца максимальная составляющая нормальных напряжений направлена вдоль его продольной оси, тогда как углеродные волокна при ориентации 45° расположены под углом к направлению действия этих напряжений. Вследствие этого вклад волокон в восприятие продольной нагрузки снижается, а возрастает роль сдвиговой деформации связующего и относительного перемещения волокон. Для тканого наполнителя дополнительно проявляется возможность взаимного смещения и разворота жгутов, вследствие чего деформация в большей степени определяется свойствами полимерной матрицы.

Следует отметить, что на свойства УП влияет не только ориентировка углеродных волокон, но и свойства связующей эпоксидной смолы. Для twill $\angle 45^\circ$ со связующим RG-M201 с увеличением количества слоев начинает расти эффективный модуль упругости, жесткость, при этом увеличивается и демпфирующая способность, при отсутствии остаточной деформации. Для twill $\angle 45^\circ$ со связующим CP1515 обратная ситуация, при увеличении количества слоев, модуль упругости снижается, при этом увеличивается жесткость конструкции из-за увеличения толщины пластины УП, а также наблюдается появление и рост пластической деформации. Это объясняется тем, что с увеличением количества слоев увеличивается и доля связующего в УП, которая хуже удаляется в «жертвенную ткань» во время отверждения по причине высокой вязкости эпоксидного связующего (17500 – 23500 мПа·с при 70 °C). Поэтому влияние эпоксидной матрицы на механические свойства УП в случае twill $\angle 45^\circ$ становится более заметным, чем в случае twill $\angle 90^\circ$ и UD. При этом при использовании эпоксидной смолы RG-M201

это влияние выражается в повышении значений $E_{эф}$ и $\sigma_{пл}$, а при использовании CP1515 – в их уменьшении с ростом количества слоев углеткани (см. таблицу 3.2).

Таким образом, вариант УП с twill $\angle 45^\circ$ должен лучше подходить для создания КМ «УП – TiNi». Благодаря способности накапливать пластическую деформацию (как и у ПВД) и низким значениям модуля упругости создаются более благоприятные условия для реализации сверхупругого поведения сплавом с никелидом титана и, следовательно, для создания сверхупругого КМ. Выбор углепластика с ориентацией 45° более предпочтителен для совместной работы со сверхупругими элементами из никелида титана. Низкие значения модуля упругости матрицы и жесткости не создают чрезмерного сопротивления деформации армирующих проволок из никелида титана при их разгрузке, что является условием для проявления сверхупругого поведения.

4.2.2 Разработка технологии изготовления КМ «углепластик – TiNi»

В основе технологии изготовления гибридных композитов «УП-TiNi» был использован метод препрегового формования. Контролируемая послойная укладка углеродного препрега, введение TiNi-прутков между слоями и вакуумное отверждение по заданному режиму позволяют получать образцы с воспроизводимой геометрией, заданным расположением армирующих элементов и стабильными механическими характеристиками.

В ходе исследования, были изготовлены гибридные композиционные образцы по технологии препрег. Данная технология была выбрана как наиболее распространённая и технологически отработанный метод получения высококачественных полимерных композиционных материалов с возможностью точной укладки слоев и задаваемой ориентировкой волокон с $\angle 45^\circ$ и 90° для саржевого плетения (twill).

В качестве полимерной матрицы использовали четыре слоя углеродной ткани саржевого переплетения (twill 2/2) на основе эпоксидного связующего, предварительно пропитанные смолой (препрег).

Армирующий элементом являлись прутки из сплава Ti – 55,8 вес. % Ni (№1) размерами 2,2 на 2,2 мм. Перед укладкой проволоку подвергали термической обработке, включающей отжиг при 700°C в течение 1 часа с последующей шлифовкой и галтованием.

Технологический процесс изготовления гибридных КМ «УП – TiNi» образцов включал следующие этапы:

1. Слои углеродной ткани нарезали по размерам рабочей зоны оснастки (длина 150–280 мм, ширина 40 мм) с учётом припусков на механическую обработку (Рисунок 4.18 а).

2. Четыре слоя препрега укладывали в строго определённой последовательности с ориентацией волокон 45° относительно продольной оси образца (Рисунок 4.18 б). Между вторым и третьим слоями размещали одну или несколько проволок из никелида титана, ориентируя их строго параллельно продольной оси образца. Ориентацию проволоке задавали вручную и прикрепляя на слои препрега. Т.к. препрег обладает клейкой поверхностью, то во время размещения армирующих элементов их смещение становится относительно продольной оси становится минимально.

3. После укладки слоев препрега, поверх заготовок укладывалась перфорированная пленка с жертвенной тканью из перлона для отвода излишек эпоксидного связующей во время нагрева (Рисунок 4.18 в).

4. Собранный пакет помещали в вакуумный мешок и подвергали вакуумированию для удаления воздуха и летучих компонентов из межслойного пространства. Давление вакуума составляло не менее 8 мбар. Вакуумирование проводили в течение 15–30 минут при комнатной температуре для обеспечения плотного прилегания слоёв и удаления пузырей воздуха.

5. Отверждение образцов осуществляли в конвекционной печи с программируемым нагревом. Процесс отверждения проводили при температуре до 130°C со скоростью нагрева $2^\circ\text{C}/\text{мин}$ и выдерживали при этой температуре в течение 120 минут до полного отверждения (рисунок 4.19).

6. После завершения выдержки при 130°C образцы охлаждали в печи до комнатной температуры со скоростью охлаждения не более $2^\circ\text{C}/\text{мин}$.

После отверждения и охлаждения полученные заготовки извлекали из вакуумного мешка (рисунок 4.18, г) и подвергали механической обработке для придания окончательных геометрических размеров (200×30 мм). Толщина готовых образцов составляла 2,97 мм в зависимости от количества проволок и типа используемого препрега.

Таким образом, разработанная технология изготовления гибридных КМ «УП – TiNi» по технологии препрег позволяет получать образцы с воспроизводимыми геометрическими параметрами, заданным расположением армирующих элементов и стабильными механическими свойствами, что обеспечивает возможность проведения испытаний и оценки функциональных характеристик материала.

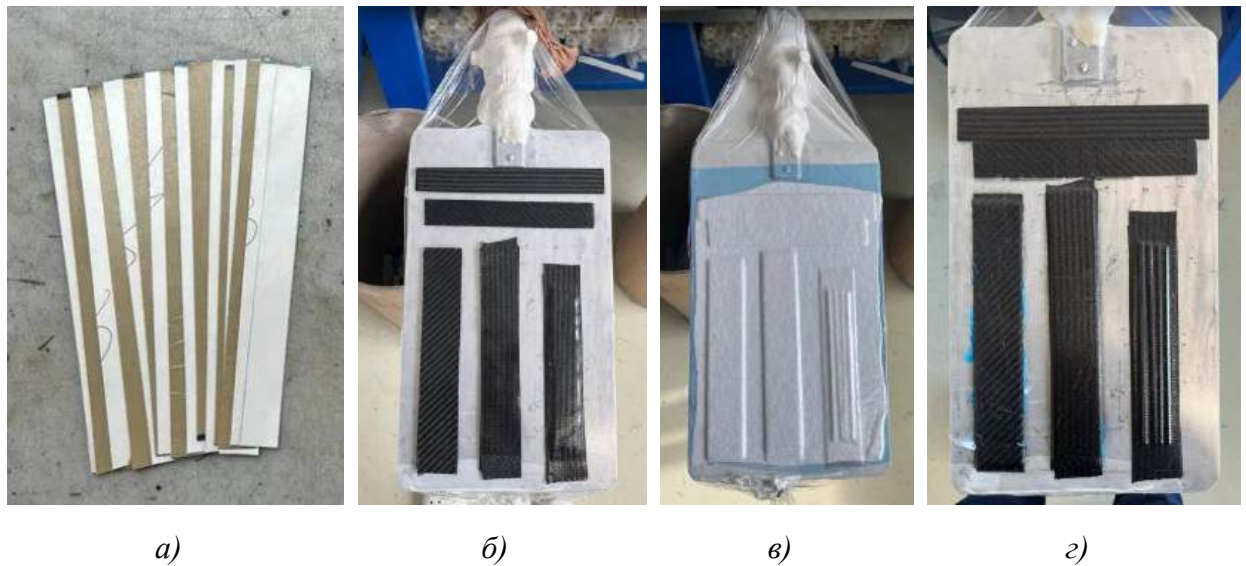


Рисунок 4.18 – Технологический процесс изготовления КМ «УП – TiNi» и УП:
 а) нарезанные слои препрега; б) укладка слоев препрега; в) вакуумирование собранного пакета; з) отвержденные полуфабрикаты из препрега

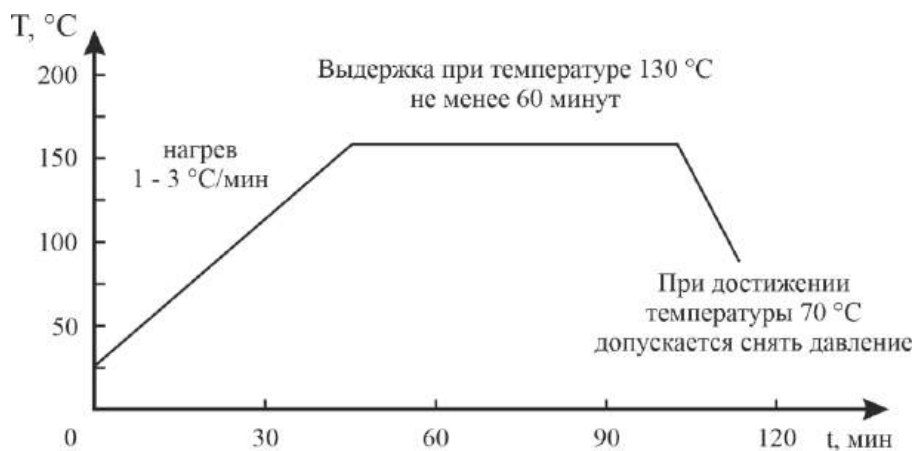


Рисунок 4.19 – Схема и режим нагрева препрега УП для марок связующего RG-M201 и CP1515

4.2.3 Влияние структуры и сверхупругих свойств никелида титана на выбор объемной доли армирующего наполнителя в гибридном КМ «УП – TiNi»

После того как была отработана технология изготовления гибридных образцов «УП – TiNi» по технологии препрег и подтверждена их работоспособность, возникла необходимость в количественном обосновании архитектуры армирования. Как и для КМ на основе ПЭ, ключевым вопросом стало определение оптимальной объемной доли (α) армирующих элементов из TiNi, при которой гибридный материал будет проявлять сверхупругие свойства, то есть способность к полному или практически полному восстановлению исходной формы после снятия нагрузки и демпфирующую способность (Q^{-1}).

При расчёте оптимальной объемной доли (α) армирования для гибридного КМ «УП – TiNi» использовался тот же подход, что и для композита «ПЭ – TiNi», но с учётом принципиальных различий в механическом поведении матрицы. В отличие от ПЭ, который деформируется пластически и имеет ярко выраженный предел текучести (σ_T), то деформация УП зависит от ориентации волокон 45° и 90° и марки эпоксидного связующего (RG-M201 и CP1515), а его механическое поведение на диаграмме нагружения характеризуется нелинейностью, обусловленной переориентацией волокон и повреждениями матрицы, и низкой демпфирующей способности (Q^{-1}) менее 2%.

При проектировании гибридного композита необходимо, чтобы напряжения, создаваемые армирующими проволоками при разгрузении, превышали внутренние напряжения в углепластиковой матрице, препятствующие восстановлению формы.

Как и в параграфе 4.1.3, условие полноты сверхупругого восстановления формы гибридного композита можно записать по формулам (4.1)-(4.9).

Методика расчета объемной доли армирующих элементов КМ «УП – TiNi».

Если рассматривать КМ в виде пластины УП с поправкой на прямоугольное поперечное сечение, в которой армирующие элементы расположены в средней плоскости и ориентированы в продольном направлении, то при его изгибе должно выполняться следующее соотношение:

$$M_a \geq M_{уп} , \quad (4.10)$$

где M_a – изгибающий момент, возникающий при разгрузении сверхупругих армирующих элементов; $M_{yП}$ – изгибающий момент, возникающий при деформации УП при той же кривизне изгиба, что и у армирующей проволоки. В первом приближении эти изгибающие моменты можно оценить по формулам:

$$M_a = n \frac{\pi d^3}{32} \sigma_{нп} \quad \text{и} \quad M_{yП} = \frac{bh^2}{6} \cdot \sigma_{пц} , \quad (4.11, 4.12)$$

где n – количество армирующих элементов в КМ; d – диаметр проволоки; b и h – ширина и толщина УП пластины, соответственно; $\sigma_{пц}$ – предел пропорциональности УП.

Используя формулы (4.10) – (4.12), нетрудно получить выражения для минимального количества армирующих элементов (n) и/или величины $\sigma_{нп}$, которые могут гарантировать сверхупругое поведение композита:

$$n \geq \frac{16}{3} \cdot \frac{bh^2}{\pi d^3} \cdot \frac{\sigma_{пц}}{\sigma_{нп}} , \quad (4.13)$$

$$\sigma_{нп} \geq \frac{16}{3n} \cdot \frac{bh^2}{\pi d^3} \cdot \frac{\sigma_{пц}}{2} . \quad (4.14)$$

Габаритные размеры изделия (b и h), изготавливаемого из КМ, следует рассчитывать в соответствии с требованиями, предъявляемыми к его механическим и функциональным параметрам. В этом случае ширину (b) и толщину (h) пластины КМ удобно представить в виде:

$$b = k \cdot n \cdot d \quad \text{и} \quad h = k \cdot d , \quad (4.15, 4.16)$$

где k – коэффициент, зависящий от свойств армирующих элементов и матрицы КМ. Величина k определяет расстояние между двумя ближайшими армирующими элементами, а также расстояние от них до внешней поверхности УП матрицы. Поэтому k всегда должен быть больше единицы. Максимальная величина коэффициента k ограничена значениями, при которых полимерная матрица начинает препятствовать полному восстановлению наведенной деформации в армирующих элементах. Если уравнения (4.15) и (4.16) подставить в (4.13) или (4.14), то можно получить следующее выражение:

$$k \leq \sqrt[3]{\frac{3\pi}{16} \cdot \frac{\sigma_{нп}}{\sigma_{пц}/2}} . \quad (4.17)$$

Тогда объемную долю армирующего наполнителя (α) можно рассчитать следующим образом для круглого сечения:

$$\alpha = \frac{n \pi d^2}{4 b h} = \frac{\pi}{4 k^2}, \quad (4.18)$$

для прямоугольного сечения:

$$\alpha = \frac{n b_{a3} h_{a3}}{b h} = \frac{1}{k^2} \quad (4.19)$$

В этом случае ширину (b) и толщину (h) пластины композиционного материала удобно представить в виде:

$$b = k \cdot n \cdot b_{a3} \quad \text{и} \quad h = k \cdot h_{a3}, \quad (4.20, 4.21)$$

где k – коэффициент, зависящий от свойств армирующих элементов и матрицы композита. Величина k определяет расстояние между двумя ближайшими армирующими элементами.

Механическое поведение гибридных композитов «УП – TiNi»

Технология изготовления образцов гибридного композита определяет особенности их геометрических характеристик. Сначала на два слоя углеткани укладывали армирующие элементы, а затем накрывали их сверху другими двумя слоями углеткани. Поэтому нижняя поверхность образцов была ровной, а верхняя поверхность – рельефная, повторяющая форму армирующих элементов (см. рисунок 4.20). Испытания на трехточечный изгиб показали, что жёсткость таких образцов практически не зависит от того, как расположены эти поверхности по отношению к валикам опорам нагружающего устройства, а ее величина (EI_e) равна $3,7 \pm 0,4 \text{ Н} \cdot \text{м}^2$ для RG-M201 и $2,9 \pm 0,4 \text{ Н} \cdot \text{м}^2$ для CP1515). В тех случаях, когда рельефная поверхность образцов была расположена со стороны нагружающего пуансона (сверху), разрушения углепластиковой матрицы композита со связующим RG-M201 не наблюдали вплоть до прогибов $f = 18\text{-}23 \text{ мм}$ (рисунок 4.21), что при базе испытаний $L = 90 \text{ мм}$ соответствовало величине относительного прогиба $f/L = 0,2\text{-}0,25 \text{ мм/мм}$. Однако при расположении рельефной поверхности «снизу» уже при относительном прогибе около $0,1 \text{ мм/мм}$ наблюдали на ровной поверхности образца образование трещин, зарождающихся вместе контакта образца с нагружающим пуансоном и распространяющихся в поперечном направлении. При этом рельефная поверхность по-прежнему оставалась всегда целой. Образование трещин приводило к некоторому снижению деформирующих усилий при сохранении несущей способности материала в целом на достаточно высоком уровне.

А для CP1515 при базе испытаний $L = 90$ мм образование трещин и разрушения не наблюдалось.

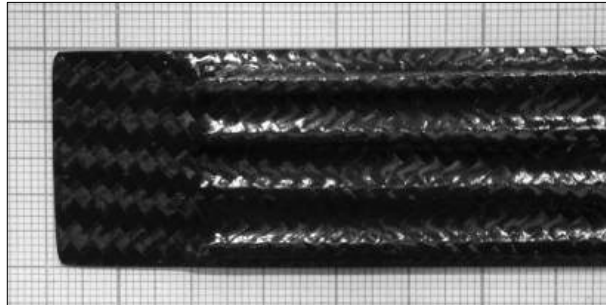


Рисунок 4.20 – Внешний вид образца гибридного КМ «УП – TiNi» (гофра сверху)

Образцы гибридных КМ, состоящих из УП матрицы и армирующих элементов из сплава Ti – 55,8 вес. % Ni (рисунок 4.20). Армирующие элементы были изготовлены в виде прутков с сечением $2,2 \times 2,2$ мм, вырезанных гидроабразивной резкой из листа толщиной 2,2 мм. Образцы композита изготавливали в виде пластин размером 220×30 мм, состоящих из четырех слоев саржевой углеткани, волокна которой были ориентированы под углом 45° к продольной оси образца. Армирующие элементы из никелида титана в количестве 4 штук располагали в продольном направлении образца композита между вторым и третьи слоями углеткани на расстоянии 7,7 мм друг от друга.

В качестве примера на рисунке 4.21, а приведены диаграммы деформации композиционных образцов, полученные при циклическом нагружении с постоянно возрастающей амплитудой прогиба. Образцы демонстрируют нелинейное механическое поведение с большой шириной петли гистерезиса между кривыми нагружения и разгружения. В качестве недостатка следует отметить постепенное накопление остаточной деформации, обусловленной пластическим деформированием углепластиковой матрицы. Кроме того, в процессе нагружения в нелинейной области диаграммы деформации были слышны слабые потрескивания, что, по-видимому, обусловлено образованием микротрещин на межфазной границе между никелидом титана и матрицей. Как уже было отмечено во вступительной части статьи, адгезионная прочность этой межфазной границы не является главной

характеристикой, определяющей работоспособность материала. Повторные кратковременные испытания на изгиб образцов подтвердили это. При потере адгезии между матрицей и армирующими элементами прочностные и деформационные характеристики композита не претерпевают существенных изменений. Остается открытым вопрос возможного влияния образовавшихся микротрещин на усталостную долговечность материала, но это является темой для дальнейших исследований.

На рисунке 4.21, б дано сравнение диаграмм деформации исследуемого RG-M201 «УП – TiNi» и пластин углепластика, которые имитировали упругие элементы DAFO и состояли из 4 слоя twill + 6 слоев UD с ориентацией волокон под углом 45 и 90° к продольной оси, а на рисунке 4.22 показано механическое поведение «УП – TiNi» со связующим CP1515. Для образца УП из 4 слоев twill $\angle 45^\circ$ + 6 слоев UD жесткость (EI_e) и прочность при изгибе (σ_b) составила $8,1 \pm 0,1 \text{ Н} \cdot \text{м}^2$ и $786 \pm 9 \text{ МПа}$, а для 4 слоев twill $\angle 90^\circ$ + 6 слоев UD составила – $10,4 \pm 0,2 \text{ Н} \cdot \text{м}^2$ и $867 \pm 12 \text{ МПа}$. Жесткость (EI_e) для RG-M201 и CP1515 «УП – TiNi» – $3,7 \pm 0,4$ и $2,9 \pm 0,4 \text{ Н} \cdot \text{м}^2$.

Анализ литературных источников показал, что при эксплуатации DAFO изгибающие моменты, действующие на изделие, в среднем лежат в интервале от 3 до 10 Н·м, а их пиковые значения могут достигать 20 Н·м.

В ходе экспериментальных исследований механического поведения гибридных КМ «УП – TiNi» при трёхточечном изгибе была выявлена важная особенность, ранее установленная и для композитов на основе полиэтилена (см. параграф 4.1.4). Как показали испытания образцов с четырьмя слоями углепластика и четырьмя армирующими прутками 2,2 на 2,2 мм, при стандартной схеме трёхточечного изгиба с базой 90 мм и радиусом пуансона 2,5 мм даже после первых циклов нагружения-разгрузки при прогибе $f = 4 \text{ мм}$ в гибридных образцах «УП – TiNi» накапливалась остаточная деформация, величина которой возрастала с увеличением максимального прогиба и числа циклов. При этом принципиального значения не имело, какой стороной образец был обращён к пуансону – «гофрой вверх» или «гофрой вниз», с каким эпоксидным связующим - RG-M201 или CP1515 – характер накопления остаточной деформации оставался качественно одинаковым, хотя количественные значения могли незначительно различаться из-за асимметрии структуры углепластикового пакета и разных свойств эпоксидных смол.

Детальный анализ показал, что основной причиной накопления остаточной деформации в гибридных образцах являлась не неполнота сверхупругого восстановления никелида титана как таковая, а локальная концентрация напряжений в зоне контакта образца с пуансоном. Под действием сосредоточенной силы в этой зоне возникали высокие контактные напряжения, которые вызывали необратимую деформацию опытных образцов.

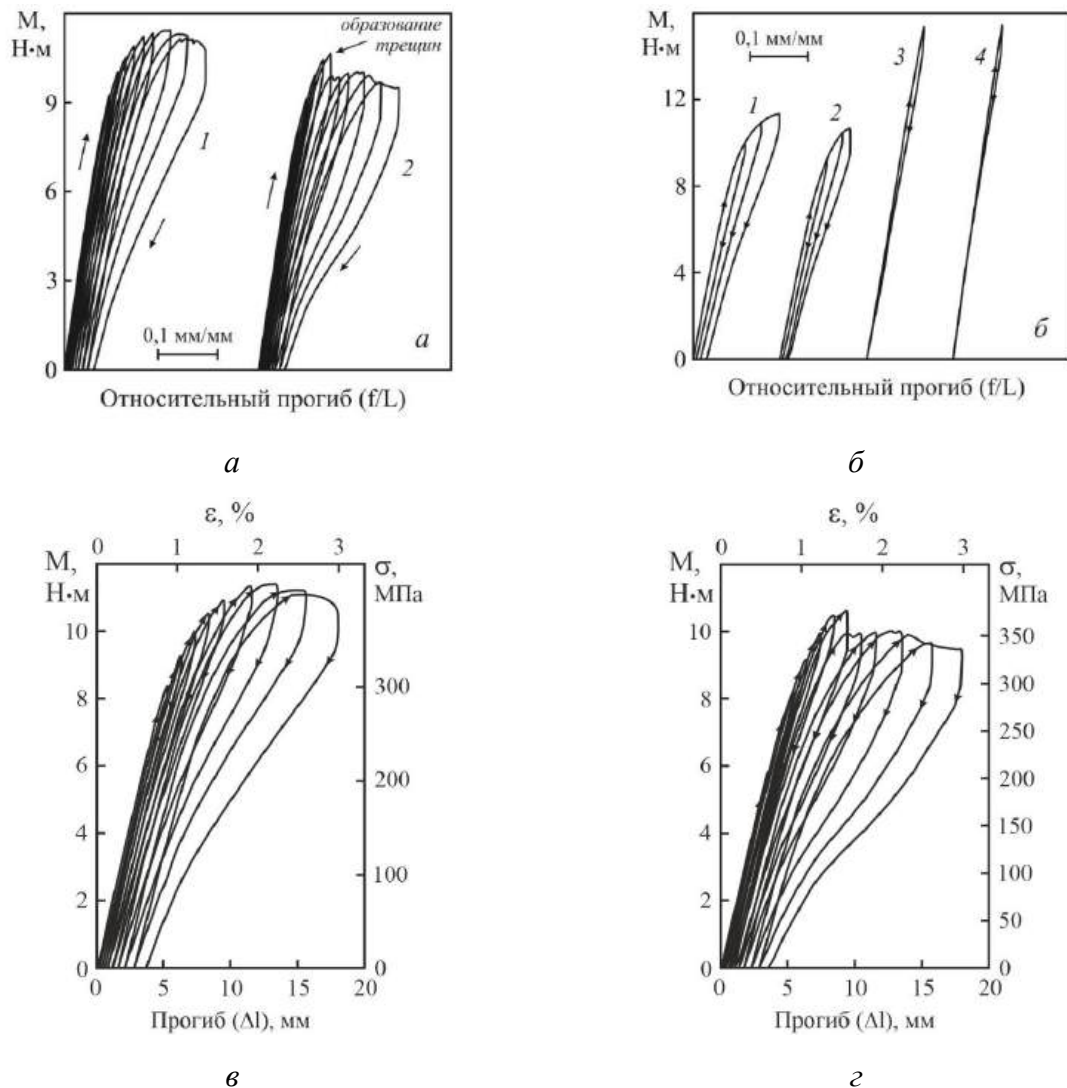


Рисунок 4.21 – Механическое поведение при изгибе образцов гибридного композита со связующим RG-M201 «УП – TiNi» (*a*) и его сравнение с углепластиком (*б*):

1 и 2 – гибридный композит, расположенный на опорах испытательной машины рельефной поверхностью «вверх» (*в*) и «вниз» (*г*), соответственно;

3 и 4 – углепластик, состоящий из шести внутренних слоев однонаправленного волокна и четырех внешних слоев углеткани с ориентацией волокон под углом 45 и 90°,

соответственно

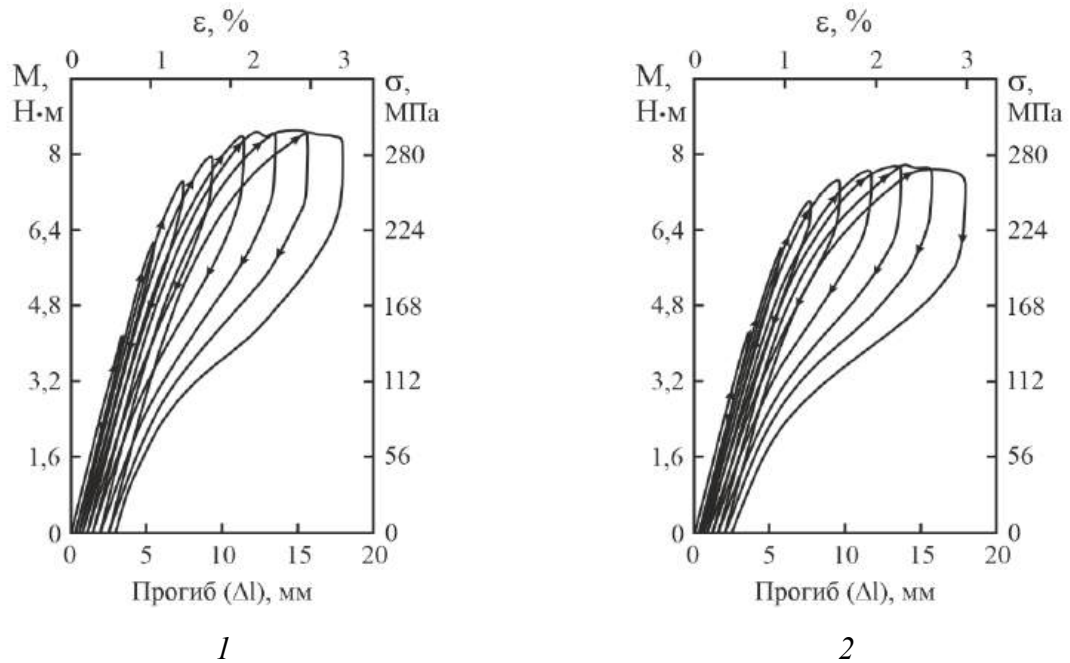


Рисунок 4.22 – Механическое поведение при изгибе образцов гибридного композита «УП – TiNi» со связующим CP1515:

1 и 2 – гибридный композит, расположенный на опорах испытательной машины рельефной поверхностью «вверх» и «вниз»

Важно отметить, что в реальных условиях эксплуатации динамических ортезов типа DAFO нагружение происходит принципиально иначе. Изделие работает при изгибе с большим радиусом кривизны, который определяется анатомическими особенностями голеностопного сустава и фазой цикла ходьбы. В отличие от трёхточечной схемы с малым радиусом пуансона, в реальном изделии нагрузка распределена по значительной площади контакта между стопой и ортезом, а радиус изгиба соответствует естественным движениям голени и стопы. Это означает, что концентрация напряжений, характерная для лабораторных испытаний, в эксплуатационных условиях отсутствует, и накопление остаточной деформации должно быть существенно ниже.

Для проверки этого предположения была применена такая же методика испытаний на огибание образцов вокруг цилиндрических поверхностей с различными диаметрами, как и для КМ «ПВД – TiNi», описанной в параграфе 4.1.4. В экспериментах использовались цилиндрические поверхности с диаметрами 200, 160, 115, 80, 70 мм вокруг которых огибались образцы 210×30×2,97 мм, четыре

слоя углепластика 45° с четырьмя прутками 2,2 на 2,2 мм для RG-M201 и CP1515. Обработанные результаты испытаний приведены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Обработанные результаты испытаний по огибанию образцов из КМ «УП – TiNi» вокруг цилиндрических поверхностей

Материал	Диаметр цилиндра, мм	ρ , 1/мм	ϵ_p , %	$\epsilon_{нв}$, %	СВФ, %	Примечание
КМ «УП – TiNi» RG-M201	200	101,5	1,5	0,10	90	Без разрушения волокон УП
	160	81,5	1,8	0,15	85	Образование микротрещин в матрице
	115	59,0	2,5	0,19	81	Образование макротрещин в матрице
	80	41,5	3,6	0,23	77	Расслоение в матрице
КМ «УП – TiNi» CP1515	200	101,5	1,5	0,03	97	Без разрушения волокон УП
	160	81,5	1,8	0,05	95	Без разрушения волокон УП
	115	59,0	2,5	0,06	94	Без разрушения волокон УП
	80	41,5	3,6	0,06	94	Образование микротрещин в матрице
	70	36,5	4,1	0,07	93	Без разрушения волокон УП

Результаты испытаний показали, что для КМ «УП – TiNi» RG-M201 при огибании образцов вокруг цилиндров с диаметром 200 мм уже остается невосстановленная деформация 0,1%, при огибании вокруг диаметров 160 и 115 мм происходило образование микро и макротрещин в материале $\epsilon_{нв} = 0,15$ и 0,19%, а при

огибании вокруг цилиндра диаметром 80 мм КМ расслоился, $\varepsilon_{\text{нв}} = 0,23\%$ (рисунок 4.23, а).

Результаты испытаний образца КМ «УП – TiNi» CP1515 показали, что при огибании образцов вокруг цилиндров с диаметром 200, 160, 115 мм невосстановленная деформация оказывается незначительной и не превышает 0,07 %. При этом значение максимальной деформации в КМ достигало 4,1%, а в армирующей проволоке не превышало 3,4 %, что ниже критических значений, при которых в никелиде титана начинается накопление необратимой деформации. При огибании образца вокруг цилиндра диаметром 70 мм, сопровождалось треском, при этом расслоение образца обнаружено не было ($\varepsilon_{\text{нв}} = 0,07\%$) (рисунок 4.23, б).

Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что огибание образцов КМ «УП – TiNi» с более хрупким связующим марки RG-M201 вокруг поверхности цилиндра приводит к разрушению материала при радиусе кривизны $\rho_{\text{max}} = 41,5$ л/мм. Для образцов КМ «УП – TiNi» с более пластичным связующим марки CP1515 способен практически полностью восстанавливать свою форму после деформации при $\rho_{\text{max}} = 36,5$ л/мм, что делает такой вариант КМ более предпочтительным для применения его в роли ДП для протезов при частичной ампутации стопы и для ортезов типа DAFO.

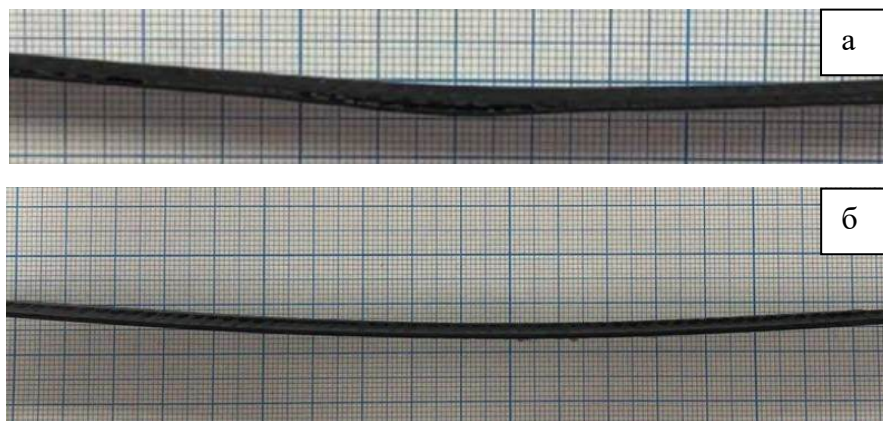


Рисунок 4.23 – Образцы КМ «УП – TiNi» после испытаний на огибание:

- а) Расслоение образца КМ «УП – TiNi» RG-M201 после огибания вокруг цилиндра диаметром 80 мм, $\varepsilon_{\text{нв}} = 0,23\%$
- б) Образец КМ «УП – TiNi» CP1515 после огибания вокруг цилиндра диаметром 70 мм, $\varepsilon_{\text{нв}} = 0,07\%$

Выводы по четвертой главе

1. Разработана технология изготовления композиционного материала «ПЭ – TiNi» методом термоформования (сварки) полиэтиленовых листов с предварительно уложенными армирующими элементами из никелида титана. Определены допустимые температурные интервалы нагрева: для ПВД – от 96 до 160 °С, для ПНД – от 107 до 170 °С. Установлено, что превышение верхней границы приводит к термоокислительной деструкции полимера. Показано, что направление вырезки заготовок из экструдированного листа (0°, 45°, 90°) существенно влияет на деформацию при нагреве из-за анизотропии и остаточных внутренних напряжений, что необходимо учитывать при раскрое полуфабрикатов.

2. Разработана специальная формообразующая оснастка, обеспечивающая получение образцов КМ «ПЭ – TiNi» с регулируемыми геометрическими параметрами (длина до 280 мм, ширина до 65 мм, толщина до 30 мм, радиус кривизны 1000–3000 мм) и воспроизводимыми механическими свойствами. Оснастка позволяет контролировать толщину, исключать смещение армирующих элементов и минимизировать расход материала. Технологический процесс включает предварительный нагрев оснастки до 140 °С, выдержку под давлением 100–200 Н в течение 30–60 минут и охлаждение под нагрузкой.

3. Исследована прочность при межслойном сдвиге КМ «ПЭ – TiNi». Установлено, что сварка двух листов полиэтилена обеспечивает прочность $\tau_{\max} = 4,16 \pm 0,12$ МПа. Введение поперечных армирующих элементов снижает прочность до 3,62–3,70 МПа из-за отсутствия адгезии на границе «полиэтилен / никелид титана» и образования дефектов. Продольное армирование, напротив, повышает прочность до 5,34–5,57 МПа. Показано, что разрушение матрицы по границе сварки не происходит, что свидетельствует о высоком качестве соединения.

4. Установлено, что КМ «ПЭ – TiNi» с проволокой из никелида титана проявляет сверхупругое поведение при изгибе, однако остаточная деформация зависит от объёмной доли и диаметра армирующих элементов. Максимальная степень восстановления формы (СВФ) достигает 85–87 % для образцов с четырьмя проволоками диаметром 2,4 мм и 70–75 % для шести проволок диаметром 0,9 мм. Показано, что для полного восстановления формы необходимо, чтобы изгибающий

момент при разгрузке армирующих элементов превышал момент сопротивления полимерной матрицы.

5. Разработана методика расчёта объёмной доли армирования (α) и количества армирующих элементов (n) для КМ «ПЭ – TiNi» на основе условия $M_a \geq M_m$. Получены формулы для минимального количества проволок и минимального напряжения мартенситного сдвига на нижнем плато ($\sigma_{нп}$). Показано, что для матрицы из ПНД требуются либо очень высокие $\sigma_{нп}$ (≥ 1450 МПа), либо увеличение диаметра проволоки до 2,2 мм и более; для матрицы из ПВД достижимы реальные значения $\sigma_{нп} \geq 425$ МПа при $n = 10$ и $d = 1,8$ мм. Экспериментально подтверждены оптимальные объёмные доли для КМ «ПВД – TiNi»: 12 и 22%, обеспечивающие сочетание жёсткости, прочности и демпфирования.

6. Показано, что при испытаниях на огибание вокруг цилиндрических поверхностей (имитация реальных условий работы динамической пружины ортеза DAFO) КМ «ПВД – TiNi» с объёмной долей 12 и 22% демонстрирует практически полное восстановление формы и остаточную деформацию не более 0,1 % даже при радиусе кривизны до 35 мм. Это подтверждает, что в условиях распределённой нагрузки, характерной для эксплуатации, материал способен работать сверхупруго без накопления необратимой деформации.

7. Для КМ «УП – TiNi» обоснован выбор углепластика с саржевой укладкой волокон под углом 45° и эпоксидным связующим CP1515 в качестве матрицы, обеспечивающей минимальное сопротивление деформации армирующих элементов из TiNi и максимальную совместимость диаграмм деформации. Разработана технология изготовления гибридного КМ «УП – TiNi» методом препрегового формования с вакуумным отверждением при 130°C в течение 120 минут. Технология обеспечивает воспроизводимую геометрию и заданное расположение армирующих элементов.

8. Разработана методика расчёта объёмной доли армирования для КМ «УП – TiNi» с учётом особенностей механического поведения углепластиковой матрицы. Показано, что для обеспечения сверхупругого восстановления формы необходимо выполнение условия $M_a \geq M_{уп}$, где $M_{уп}$ – момент сопротивления углепластиковой матрицы. Получены формулы для минимального количества армирующих элементов и минимального $\sigma_{нп}$. Экспериментально установлено, что

гибридный КМ «УП – TiNi» с CP1515 способен полностью восстанавливать форму при огибании вокруг цилиндров диаметром до 70 мм ($\rho = 36,5$ 1/мм) с остаточной деформацией не более 0,07 %, тогда как КМ с RG-M201 разрушается при $\rho = 41,5$ 1/мм. Рекомендован CP1515 для изготовления динамических пружин.

9. Исследовано механическое поведение гибридных КМ «УП – TiNi» при трёхточечном изгибе. Установлено, что они обладают широкой петлёй гистерезиса и высокой демпфирующей способностью, однако при стандартной схеме нагружения с малым радиусом пуансона наблюдается накопление остаточной деформации, обусловленное локальной концентрацией напряжений. Показано, что при переходе к условиям распределённого изгиба (огибание вокруг цилиндров) остаточная деформация практически исчезает, что подтверждает пригодность материала для реальных конструкций.

Таким образом, в главе 4 научно обоснованы и экспериментально подтверждены технологии изготовления композиционных материалов «ПЭ – TiNi» и «УП – TiNi», обеспечивающие управление их функциональными свойствами за счёт выбора полимерной матрицы, объёмной доли и архитектуры армирования, температурно-временных режимов формования. Полученные результаты создают основу для проектирования и изготовления динамических пружин протезно-ортопедических изделий с заданными механическими характеристиками.

Глава 5. Этапы проектирования и технология изготовления протезно-ортопедических изделий, содержащих в своей конструкции композиционные материалы «полимер - никелида титана»

5.1 Биомеханическое обоснование выбора материалов матрицы для КМ

Одним из важных механических свойств КМ, определяющих его механическую совместимость с тканями организма при циклическом нагружении, является способность к рассеянию механической энергии. Для ортезов НК и протезов при ампутации на уровне стопы данный параметр имеет особое значение, поскольку при ходьбе силовые элементы подвергаются циклической деформации изгибом. Поэтому при выборе матрицы КМ важно учитывать не только модуль упругости и прочностные характеристики, но и характеристику внутреннего трения (Q^{-1}). Рост величины Q^{-1} соответствует увеличению доли механической энергии, рассеиваемой при циклическом нагружении. Для ПОИ это означает потенциальное повышение способности материала снижать амплитуду динамических колебаний и перераспределять пиковые нагрузки, возникающие при контакте стопы с опорной поверхностью и при последующем переносе нагрузки через голеностоп.

При разработке КМ «полимер – никелид титана» проводили испытания на трехточечный изгиб как отдельные элементы КМ (полуфабрикаты из полиэтилена, углепластика, никелида титана), так и опытные образцы КМ с различным сочетанием объемных долей матрицы и наполнителя. По полученным кривым деформации при нагружении и разгрузении образцов, кроме деформационно-силовых свойств, определяли также и характеристику внутреннего трения (Q^{-1}). Результаты измерений обобщены на рисунке 5.1.

Представленная на рисунке 5.1 диаграмма сопоставляет эффективный модуль упругости при изгибе ($E_{эф}$) с величиной внутреннего трения (Q^{-1}) исследуемых материалов. В центральной части диаграммы нанесены области, соответствующие уровню механических характеристик костных тканей и других биологических структур, взятых из литературных источников [135]. Предполагается, что чем ближе к этой области располагаются свойства разрабатываемых КМ, тем лучше их биомеханическая совместимость. Как видно из этой диаграммы полиэтиленовая матрица (ПВД И ПНД) характеризуется значительно меньшими значениями модуля упругости и повышенным уровнем демпфирующей способности.

Углепластик, наоборот, как правило, имеет более высокие характеристики жесткости и более низких значениях Q^{-1} . Сплавы на основе никелида титана и биологические структуру имеют близкую по уровню демпфирующую способность, но модуль упругости у никелида титана выше. В случае армирования ПЭ и УП никелидом титана свойства полученных КМ смещаются в более благоприятную область. Области, соответствующие КМ на основе матрицы ПВД с объемной долей TiNi от 10 до 25% располагаются в диапазоне для эффективных модулей упругости от $1,94 \pm 0,09$ до $4,71 \pm 0,12$ ГПа и в диапазоне для Q^{-1} от $3,2 \pm 0,1$ до $11 \pm 0,2$ %. Области, соответствующие КМ на основе матрицы из углепластика со связующим из эпоксидной смолы марки CP1515 и с объемной долей TiNi от 15 до 35%, располагаются в диапазоне модулей упругости $21,3 \pm 0,6$ ГПа. При переходе к связующему марки RG-M201 эффективный модуль упругости возрастает до $25,5 \pm 0,9$ ГПа. В обоих случаях для КМ «УП – TiNi» величина Q^{-1} изменяется в пределах от $6,9 \pm 0,7$ до $7,5 \pm 0,4$ %.

По данным диаграммы, показанной на рисунке 5.1, можно заметить, что армированием ПВД позволило немного снизить демпфирующую способность матрицы с $7,9 \pm 0,7$ до $7,3 \pm 0,1$ %, при этом многократно увеличить значения жесткости конструкции.

В случае КМ «УП – TiNi» демпфирующая способность была повышена: со связующим RG-M201 и объемной долей 20-25% демпфирующая способность составила $7,5 \pm 0,4$ %, а у УП со связующим CP1515 – $6,9 \pm 0,7$ % с объемной долей 20-25%.

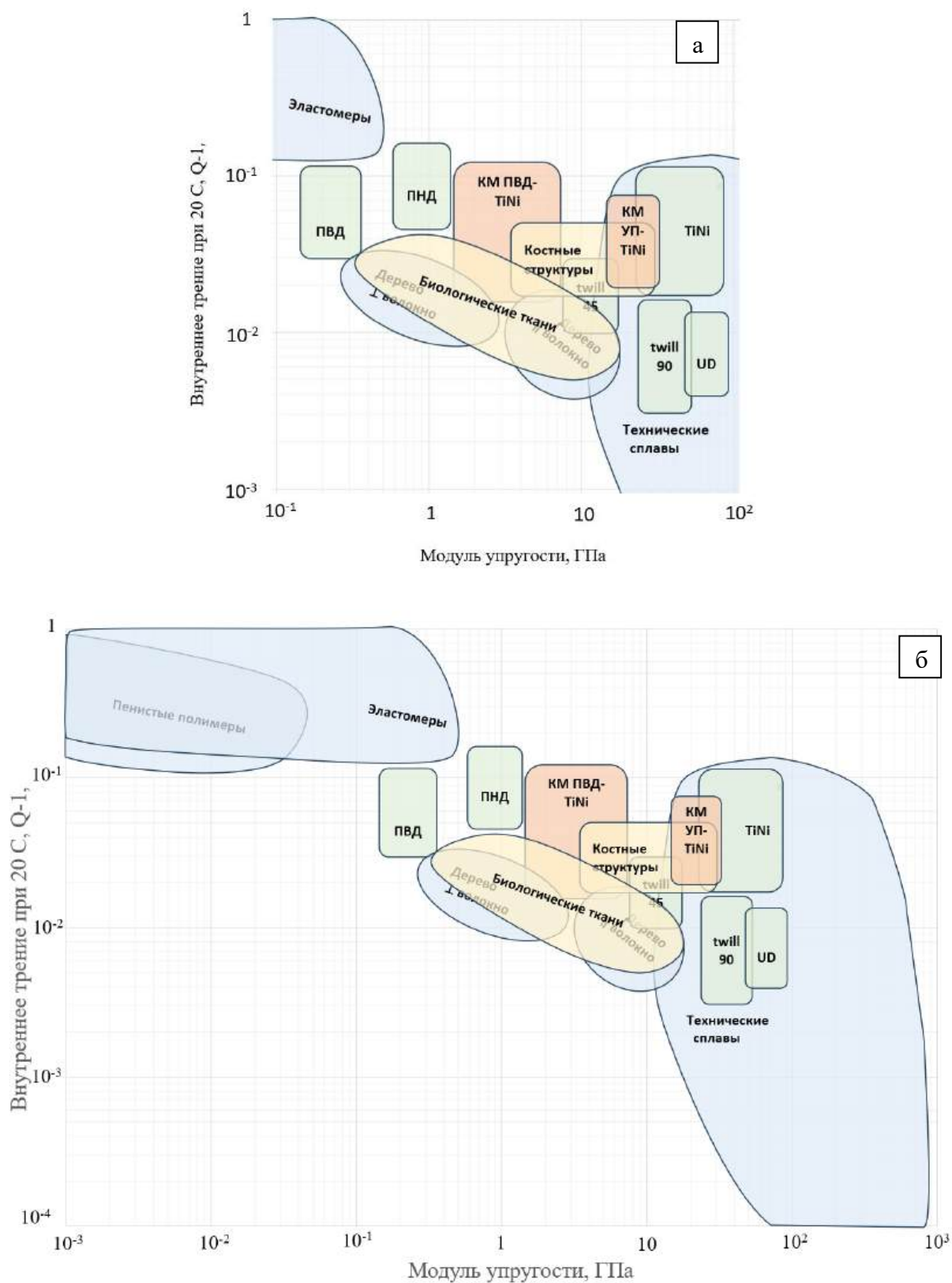


Рисунок 5.1 – Диаграмма «демпфирующая способность Q^{-1} – модуль упругости $E_{эф}$ » различных материалов (синий и желтый фон – взято из литературных источников, красный и зеленый фон – определено в ходе исследований в данной работе):

а) исследуемые образцы;

б) общая диаграмма для материалов, взятых из литературных источников [135]

При анализе результатов, показанных на рисунке 5.1, следует учитывать влияние объемной доли наполнителя (α) на эффективный модуль упругости ($E_{\text{эф}}$). В первом приближении зависимость $E_{\text{эф}}$ от α должно подчиняться закону аддитивности по формуле:

$$E_{\text{эф}} = \alpha E_{\text{TiNi}} + (1 - \alpha) E_m, \quad (5.1)$$

где α – объемная доля армирующего наполнителя в КМ, E_{TiNi} – модуль упругости никелида титана, E_m – модуль упругости матрицы.

Однако правило аддитивности строго выполняется в случае, когда материалы компонентов КМ демонстрируют высокие упругие и прочностные свойства. В тех случаях, когда матрица имеет низкую прочность и/или пластична, наблюдается отклонение от правила аддитивности. Чем больше пластичность матрицы, тем больше это отклонение и, по-видимому, больше демпфирующая способность КМ. В качестве примера на рисунке 5.2 изображена зависимость модуля упругости от объемной доли (α) наполнителя в КМ «ПВД – Ti-55,8%Ni», КМ «УП RG-M201 – Ti-55,8%Ni» и КМ «УП CP1515 – Ti-55,8%Ni».

Анализ полученных зависимостей позволил рассчитать уравнения регрессии, описывающие зависимость модуля упругости от объемной доли (α) наполнителя для рассмотренных групп КМ:

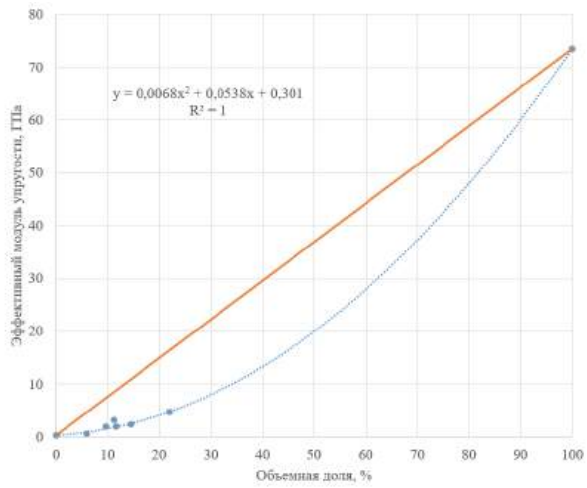
$$E_{\text{эф}} = 0,0068\alpha^2 + 0,0538\alpha + E_{\text{ПВД}} \quad (5.1)$$

$$E_{\text{эф}} = 0,5\alpha + E_{\text{УП RG-M201}} \quad (5.2)$$

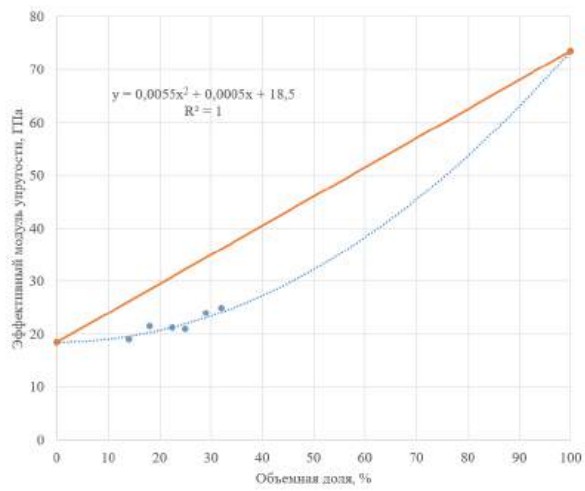
$$E_{\text{эф}} = 0,0055\alpha^2 + E_{\text{УП CP1515}} \quad (5.3)$$

Данные уравнения были применены при проектировании динамических пружин протезно-ортопедических изделий для выбора объемной доли и архитектуры армирования используемого КМ.

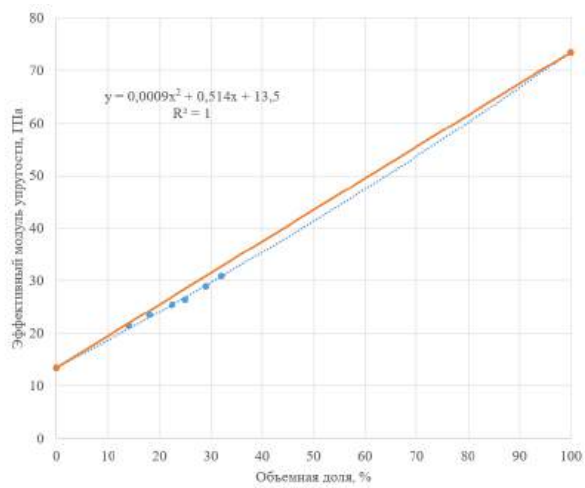
Таким образом, чем больше слоев углеткани, тем больше влияние связующего на механические свойства углепластика. Поэтому у углепластика с эпоксидной смолой RG-M201 с увеличением слоев растет $E_{\text{эф}}$ и $\sigma_{\text{пл}}$, а у углепластика с CP1515 с увеличением количества слоев $E_{\text{эф}}$ и $\sigma_{\text{пл}}$ наоборот, снижаются.



а)



б)



в)

Рисунок 5.2 – Зависимость модуля упругости КМ от объемной доли (а) наполнителя:

а) КМ «ПВД – Ti-55,8%Ni»;

б) КМ «УП – Ti-55,8%Ni» со связующим CP1515;

в) КМ «УП – Ti-55,8%Ni» со связующим RG-M201

5.2. Рекомендации выбора материала и типа конструкции изделия для ортеза типа DAFO

В большинстве случаев необходимость использования ПОИ обусловлена тем, что существует ряд заболеваний и патологических состояний, сопровождающихся нарушением двигательной функции нижних конечностей, изменением мышечного тонуса и формированием патологического стереотипа ходьбы. У детей одной из наиболее распространенных причин ортезирования является детский церебральный паралич (ДЦП), при котором наблюдаются спастичность, нарушение мышечного баланса, ограничение объема движений и деформации конечностей. У взрослых ортезирование применяется при последствиях неврологических заболеваний: полиомиелита, инсульта, рассеянного склероза, травм периферической нервной системы и других состояний, сопровождающихся парезами мышц. Применение ортезов голеностопного сустава (AFO) направлено на коррекцию положения стопы, обеспечение опоры и, в зависимости от конструкции, сохранение контролируемого объема движений в голеностопном суставе.

В настоящее время для изготовления индивидуальных ортезов НК широко применяются термопластичные материалы, в том числе ПВД и ПНД, а также УП, показанные в таблице 5.1). Выбор материала элементов ортеза определяется характером двигательного нарушения, требуемыми характеристиками жесткости, прочности, массы, податливости и демпфирующей способности конструкции ортеза, а также массой и двигательной активностью пациента. При этом следует учитывать, что эксплуатационные характеристики ортеза определяются не только свойствами используемого материала, но и конструктивными особенностями и технологией его изготовления. Следует обратить внимание, что указанные в таблице значения $\sigma_{\max}$ и $\varepsilon_{\max}$ для ПЭ и УП (конструкционные материалы) – это напряжение и деформация, соответствующая пределу пропорциональности, а для разрабатываемых КМ $\sigma_{\max}$ это $\sigma_{\text{вп}}$, а $\varepsilon_{\max}$ это максимальная деформация, при которой отсутствует значимая невосстановленная деформация $\varepsilon_{\text{нв}}$.

Таблица 5.1 – Механические свойства материалов и характеристики работоспособности силовых элементов ортезов различного назначения

Материал		Механические свойства				Пример конструкции
		$\frac{E_{эф}, \text{ ГПа}}{E_{Ie}, \text{ Н}\cdot\text{М}^2}$	$\frac{\sigma_{max}, \text{ МПа}}{M_{изг}^{max}, \text{ Н}\cdot\text{М}}$	$\frac{\varepsilon_{max}, \%}{\rho_{max}, \text{ 1/м}}$	$Q^{-1}, \%$	
Лечение ДЦП, спастичности и контрактур						
Применяется в настоящее время	ПНД	$\frac{0,88\pm0,1}{2,0\pm0,2}$	$\frac{12,2\pm1}{13,5\pm1,0}$	$\frac{1,5\pm0,1}{0,02\pm0,006}$	$12,0\pm0,8$	
	ПВД	$\frac{0,257\pm0,1}{0,571\pm0,1}$	$\frac{3,2\pm1}{4,4\pm1,2}$	$\frac{1,6\pm0,1}{0,03\pm0,012}$	$8,6\pm0,8$	
Рекомендуемый в данной работе для детей	КМ «ПВД – TiNi» $\alpha=10-20\%$	$\frac{1,94\pm0,09}{1,8\pm0,2}$	$\frac{40,9\pm1,0}{13,5\pm1,0}$	$\frac{2,0\pm0,1}{0,03\pm0,002}$	$7,3\pm0,1$	
Рекомендуемый в данной работе для взрослых	КМ «ПВД - TiNi» $\alpha=20-35\%$	$\frac{2,40\pm0,11}{3,0\pm0,1}$	$\frac{54,0\pm1,4}{23,1\pm0,2}$	$\frac{2,2\pm0,1}{0,03\pm0,002}$	$6,9\pm0,7$	
Лечение полиомиелита, инсульта, рассеянного склероза, парезов и протезирование стоп						
Применяется в настоящее время	УП: 4 слоя twill $\angle 45^\circ$ + 6 слоев UD	$\frac{52,9\pm1,2}{8,1\pm0,1}$	$\frac{591\pm4}{17,2\pm0,2}$	$\frac{1,1\pm0,1}{0,01\pm0,003}$	$1,8\pm0,1$	
	УП: 4 слоя twill $\angle 90^\circ$ + 6 слоев UD	$\frac{60\pm2,5}{10,4\pm0,2}$	$\frac{628\pm3}{27,8\pm0,6}$	$\frac{1,1\pm0,1}{0,01\pm0,004}$	$1,7\pm0,1$	
Рекомендуемый в данной работе	КМ «УП – TiNi» RG-M201	$\frac{25,5\pm0,9}{3,7\pm0,4}$	$\frac{277\pm2}{20,7\pm0,2}$	$\frac{1,2\pm0,1}{0,04\pm0,003}$	$7,5\pm0,4$	
	КМ «УП – TiNi» CP1515	$\frac{21,3\pm0,6}{2,9\pm0,4}$	$\frac{218\pm3}{15,4\pm0,2}$	$\frac{0,9\pm0,1}{0,04\pm0,003}$	$6,9\pm0,7$	

Одним из ограничений ПЭ-конструкций является изменение механических свойств при длительном постоянном и циклическом нагружении вследствие накопления пластической деформации. Это может приводить к изменению геометрии, жесткости и, как следствие, заданного характера деформирования и демпфирования ортеза. Для неармированных углепластиков характерна более высокая удельная жесткость и прочность при небольшой массе изделия, однако при превышении допустимых напряжений, наличии концентраторов или локальных повреждений возможно разрушение силовых элементов, показанных на рисунке 5.3. В экспериментальном исследовании углепластиковых АФО характерным видом разрушения являлся перелом, причем его характер зависит от схемы укладки слоев. Поэтому при проектировании динамической пружины необходимо учитывать не только статическую жесткость, но и прочность, циклическую долговечность, концентрацию напряжений и способность конструкции обеспечивать требуемую демпфирующую способность.



Рисунок 5.3 – Разрушение *неармированного* силового элемента в ортезе во время эксплуатации

Таким образом, выбор материала должен основываться на требуемом характере деформирования при ходьбе. Для пациентов с сохраненной, но ослабленной функцией мышц голени чрезмерное ограничение движений нежелательно, тогда как контролируемая податливость и демпфирование позволяют согласовать механическую характеристику ортеза с индивидуальной биомеханикой движения. Исследования AFO при неврологических нарушениях показывают, что функциональный эффект ортеза определяется соответствием его механических характеристик конкретному двигательному дефициту. С учетом этого предлагается конструкция ортеза с динамической пружиной (ДП), расположенной ниже оси голеностопного сустава и соединяющим гильзы стопы и голени. В данном случае под понятием «динамическая пружина» следует понимать силовой элемент конструкции ортеза типа DAFO, разработанный таким образом, чтобы при ходьбе упругая энергия, накапливаемая в пружине при наступлении пяткой, полностью высвобождалась при отрыве пальцев стопы. Это позволяет пациенту передвигаться естественным и экономящим энергию способом.

Орtez не имеет механического шарнира и поэтому является бесшарнирным. В нем ДП играет роль функционального элемента, механическое сопротивление которого определяет передаваемый нижней конечности изгибающий момент и, соответственно, допустимый объем ее тыльного и подошвенного сгибания. При этом в отличие от жестких фиксирующих конструкций, ПОИ с ДП позволяет реализовать принцип контролируемой податливости и обеспечить не только заданную жесткость для коррекции НК, но рассеивать ударную нагрузку во время эксплуатации.

В качестве материала для ДП предлагаются КМ «ПЭ – TiNi» и «УП – TiNi». Благодаря армирующим элементам из никелида титана, находящимся в сверхупругом состоянии и характеризующимися высокими значениями демпфирующей способности Q^{-1} (от 5 до 9%), а также способностью воспринимать значительные обратимые деформации (от 3 до 8%), которые могут возникать во время эксплуатации изделия. Армирование никелидом титана позволяет увеличить жесткость, прочность и надежность ДП. По сравнению с изделиями из ПЭ применение предложенных КМ позволяет снизить демпфирующие свойства ПЭ до более приемлемого уровня, а по сравнению с изделиями из УП – увеличить ее в 3-4 раза (таблица 5.1).

По результатам сравнения механических характеристик материалов, рассмотренных в таблице 5.1, для ортезирования детей при лечении ДЦП, спастичности и контрактур рекомендуется выбирать ДП, изготовленные из КМ «ПВД – TiNi» с объемной долей сверхупругих армирующих элементов 10-20%. Заднее расположение ДП относительно голеностопного сустава обеспечивает передачу изгибающего момента между гильзами при сохранении контролируемого движения и правильной работой мышц НК и реализацию сверхупругого поведения КМ. Для взрослых КМ «ПВД – TiNi» с объемной долей сверхупругих армирующих элементов 20-35% (рисунок 5.4).

Также, для взрослых пациентов со схожими заболеваниями предлагается ДП из КМ «УП – TiNi», в которых ориентировка углеродных волокон twill должна составлять 45° по отношению продольной оси ДП, а в качестве связующего должна быть использована более пластичная эпоксидная смола марки CP1515. Согласно результатам исследований, приведенным в главах 3 и 4, такая архитектура КМ обеспечивает ему реализацию сверхупругого поведения при требуемых высоких значениях жесткости ДП ($EI_e = 2,9 \pm 0,4 \text{ Н} \cdot \text{м}^2$) и хорошей демпфирующей способности ($Q^{-1} = 7 \div 8 \%$).

Отдельно следует рассмотреть конструкции ортезов для взрослых пациентов, используемые при протезировании после частичной ампутации стопы, в том числе вследствие минно-взрывной травмы (МВР). После ампутации изменяются геометрия опорной поверхности и соотношение моментов, создаваемых мышцами и реакцией опоры, что может способствовать нарушению мышечного баланса и формированию патологического положения стопы, включая эквинусную деформацию. В литературе описано применение ортопедических конструкций для предупреждения и коррекции эквинусной контрактуры после ампутации на уровне Шопара и близких уровней показанной на рисунке 5.5 а.



Рисунок 5.4 – Конструкция ортеза типа DAFO с ДП из КМ «ПВД – TiNi» с объемной долей сверхупругих армирующих элементов 22%
(изготовлен Бурдиным Д.В.)



Рисунок 5.5 – Конструкции протезов при частичной ампутации на уровне стопы:

а) –тутор для профилактики контрактур и развития опороспособности культи

(изготовлен Щегловым В.И.).

б)– конструкция протеза стопы с передним упором

Традиционно для таких пациентов применяются конструкции с передним упором в области голени, показанные на рисунке 5.5 *б*, обеспечивающая выраженное ограничение движения, либо конструкции с ДП, показанные на рисунке 5.6. С увеличением массы и двигательной активности пациента возрастают нагрузки на ДП, а следовательно, требования к его механическим характеристикам. Поэтому для таких пациентов с ампутацией на уровне стопы и с сохраненной подвижностью в голеностопном суставе предлагается конструкция ДП из КМ «УП – TiNi», в которых ориентировка углеродных волокон twill должна составлять $\angle 45^\circ$ по отношению продольной оси ДП, благодаря высоким значениям жесткости ДП ($EI_e = 2,9 \pm 0,4 \text{ Н} \cdot \text{м}^2$) и хорошей демпфирующей способности ($Q^{-1} = 7 \div 8 \%$). Такой вариант конструкции позволит пациенту сохранить двигательную активность с возможностью повысить тонус мышц сгибателей стопы, что в свою очередь позволит ограничить развитие деформации и контрактуры в голеностопном суставе.



Рисунок 5.6 – Конструкция протеза стопы с задним упором в виде несъемной ДП из УП
(изготовлен Бурдиным Д.В.)

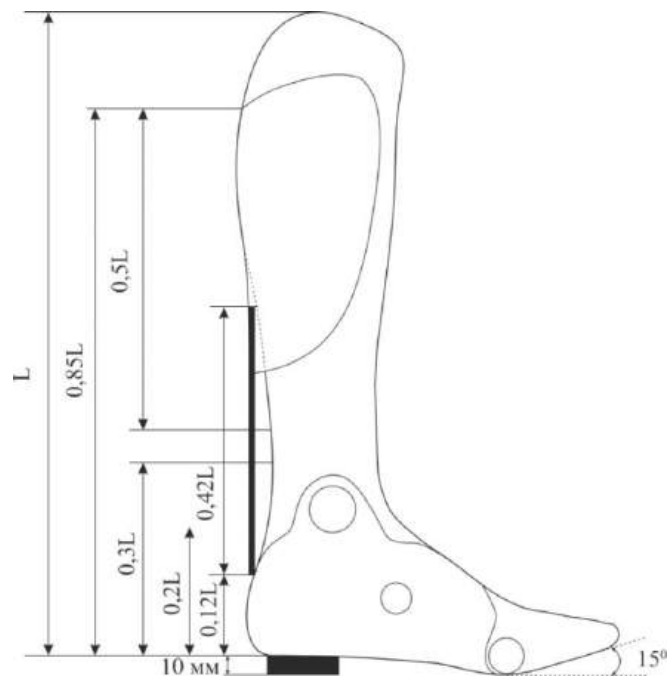
5.3 Рекомендации по проектированию, изготовлению и испытаниям протезно-ортопедических изделий

Рекомендации при проектировании ДП

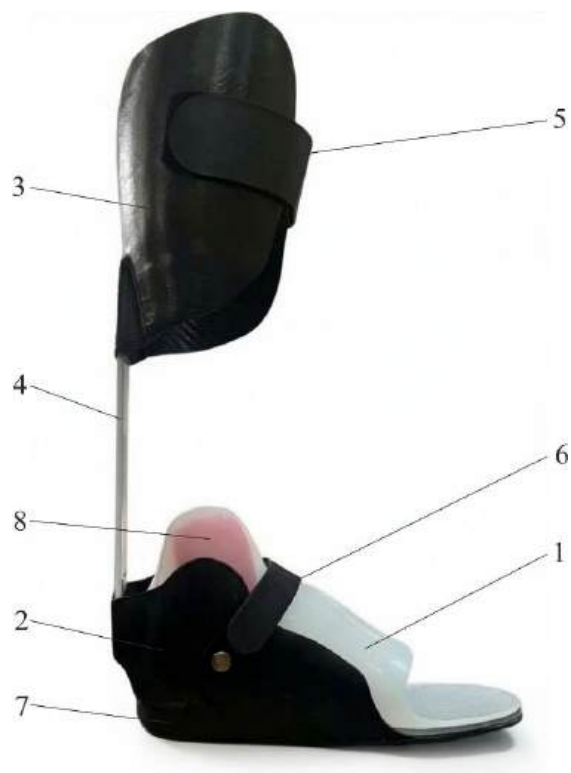
При проектировании ПОИ обязательно учитываются антропометрические параметры пациента. Существуют различные подходы к построению конструкций и технологиям изготовления, однако большинство из них носит индивидуальный характер. Это обусловлено необходимостью учитывать заболевание пациента, двигательную активность, мышечный тонус и образ жизни. В протезно-ортопедических предприятиях подготовка к изготовлению изделия, как правило, начинается с осмотра пациента мультидисциплинарной командой, в состав которой входят: врач-травматолог-ортопед, врач физической и реабилитационной медицины, реабилитолог, техник-протезист/техник-ортезист и специалист по лечебной физической культуре. На основании совместной оценки состояния пациента определяется программа реабилитации, включающая техническое задание, в соответствии с которым осуществляется подбор комплектующих, материалов под конкретные задачи реабилитации.

В соответствии с техническим заданием на начальном этапе проектирования требуется определить необходимую жесткость (EI_e) и изгибающий момент ($M_{изг}$) для ДП с учетом уровня активности пациента (средней и высокой скоростью ходьбы (4,0 – 5,4 км/ч, возможностью преодолевать большинство препятствий и т.д.), задаваемого угла тыльного и подошвенного сгибания стопы, который может варьироваться в интервале от -15° до $+15^\circ$, а так же веса пациента.

На рисунке 5.7, а изображена схема построения конструкции ортеза типа DAFO с ДП в зависимости от антропометрических параметров пациента (L – длина от суставной щели коленного сустава до края пятки). Динамический ортез на голеностопный сустав и стопу DAFO выполнен в виде многокомпонентной конструкции, включающей вкладной мягкий башмачок (1), гильзу стопы (2), гильзу голени (3), упругий элемент в виде динамической пружины (4), элементы фиксации в виде шлевок и ремней с застёжками типа «велкро» (5, 6), а также вспомогательные элементы, включающие профилактику (7) и смягчающие прокладки (8) (рисунок 5.7, б).



а)



б)

Рисунок 5.7 –Конструкции ортеза типа DAFO с ДП из КМ «ПЭ – TiNi» и КМ «УП – TiNi»:

а) схема построения ортеза в зависимости от длины конечности пациента (суставная щель коленного сустава – край пятки);

б) элементы ортеза

На следующем этапе следует сделать выбор механических свойств для матрицы и армирующих элементов КМ (см. таблицу 4.2 и таблицу 5.1). В последнем случае обращают внимание на напряжения мартенситного сдвига на верхнем плато ($\sigma_{вп}$) для оценки максимальных моментов ($M_{изг} = \sigma_{вп} n \frac{\pi d^3}{32}$), и на нижнем плато ($\sigma_{нп}$) для расчета объемной доли армирующих элементов. Для расчета объемной доли можно воспользоваться формулами (4.6) – (4.9) параграфа 4.1.3. Следует отметить, что формулы (4.6) – (4.9) можно использовать для проектирования КМ не только с матрицей из ПЭ, но и из УП.

По результатам оценки требуемых свойств полуфабрикатов, из которых планируется производство ДП, должна проводиться закупка сырья для производства. Свойства закупленного сырья (толщина листа, σ_t , σ_b и E - для полимера, а также диаметр проволоки, $\sigma_{вп}$, $\sigma_{нп}$ и E_{TiNi} – для никелида титана) проверенные при входном контроле закупленной продукции, служат входными данными для проектирования ДП. На основе этих данных можно рассчитать оптимальную объемную долю (α) и количество (n) армирующих элементов, а также эффективный модуль упругости $E_{эф}$, конструкционную жесткость EI_e , максимальные изгибающий момент $M_{изг}^{max}$ и кривизну ρ по следующим формулам:

$$\alpha = \frac{n \pi d^2}{4 b h} \quad (5.4)$$

$$E_{эф} = \alpha E_{TiNi} + (1 - \alpha) E_{пэ} \quad (5.5)$$

Для пластичной матрицы следует учитывать отклонение от закона аддитивности, например, для КМ с матрицей из ПВД эмпирическое уравнение (5.5 а), а для КМ «УП – TiNi» – со связующим RG-M201 уравнение (5.5 б), для КМ «УП – TiNi» – со связующим CP1515 уравнение (5.5 в):

$$E_{эф} = 0,0068 \cdot \alpha^2 E_{TiNi} + E_{пэ} \quad (5.5 \text{ а})$$

$$E_{эф} = 0,0009 \cdot \alpha^2 E_{TiNi} + E_{уп} \quad (5.5 \text{ б})$$

$$E_{эф} = 0,0055 \cdot \alpha^2 E_{TiNi} + E_{уп} \quad (5.5 \text{ в})$$

$$EI_e = E_{эф} \frac{bh^3}{2} \quad (5.6)$$

$$M_{изг}^{max} = \sigma_{вп} n \frac{\pi d^3}{32} + \left(\frac{\sigma_t + \sigma_b}{2} \right) \left(\frac{bh^2}{6} - n \frac{\pi d^3}{32} \right) \quad (5.7)$$

$$\rho = \frac{h}{2\varepsilon_{max}} \quad (5.8)$$

Перед проведением входного контроля и при производстве ДП проволока из никелида титана должна подвергаться выпрямлению путем нагрева пропусканием через нее электрического тока под действием внешней растягивающей нагрузки, затем резке на заготовки, очистке, поверхности галтованием и отжигу в вакуумной печи при температуре 700-800 °С в течение 1 часа.

Если полученные результаты входного контроля соответствуют техническим требованиям, начинается изготовление изделия, которое осуществляется по разработанной технологии, описанной ниже.

Технологический процесс начинается со снятия гипсового негатива (рисунок 5.8 а), для последующего изготовления гипсового позитива (рисунок 5.8 б) и его моделирования с учётом индивидуальных особенностей пациента. Полученный слепок сушится при температуре 60 °С в течение двух суток, после чего выполняется его шлифование.

На следующем этапе изготавливается вкладной башмачок из ПВД. Лист ПВД разогревается в инфракрасной печи до температуры 130 °С и формуется методом вакуумного формования 0,8 бар по гипсовой модели пациента. После формования вкладной башмачок снимается с гипсовой модели, подвергается механической обработке, при которой удаляются заусенцы и шлифуется на фрезерно-шлифовальном станке, после чего устанавливается обратно на гипсовую модель.

Далее подготавливается направляющая для размещения ДП (рисунок 5.8 в). Направляющая изготавливается из двухкомпонентной пены. После этого изготавливаются гильзы голени и стопы из ПНД. Полимер разогревается в печи до температуры 160 °С, после чего на разогретый полуфабрикат размещается термопринт и формуется по гипсовой модели методом вакуумного формования при давлении вакуума 0,8 бар и затем охлаждается при комнатной температуре. Далее гильзы голени и стопы срезаются, шлифуются, устанавливаются элементы крепления и подготавливаются к сборке (рисунок 5.8 г). Полученное изделие после сборки (рисунок 5.9) предварительно проверяется на работоспособность и надежность сборки, очищается от загрязнений и подготавливается к примерке.

Затем изготавливается ДП из КМ «ПЭ – TiNi» или КМ «УП – TiNi».



Рисунок 5.8 – Технологический процесс изготовления ортеза типа DAFO с ДП из КМ «ПВД - TiNi»:

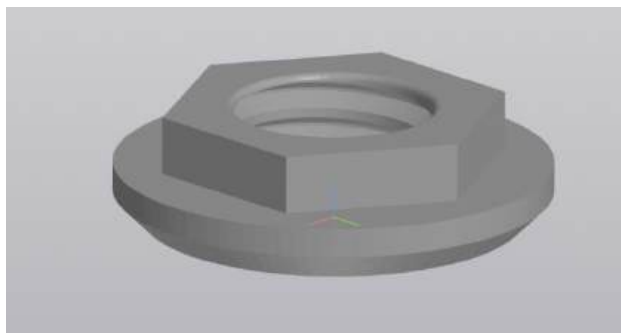
а) снятие гипсового слепка негатива; б) моделирование гипсового слепка позитива; в) установка закладных для формования полости - ложементов для ДП; г) подготовка к сборке конструкции DAFO с ДП из КМ «ПВД - TiNi» с объемной долей 18%



Рисунок 5.9 – Опытный образец изделия со съемной ДП из КМ «ПВД – TiNi»
с объемной долей 18 %
(изготовлен Бурдиным Д.В.)

Рекомендации по технологии изготовления ДП из КМ «ПЭ – TiNi»

Для изготовления ДП с требуемыми высокими сверхупругими свойствами, необходимо использовать в ее рабочей (средней) части КМ «ПВД – TiNi», как это было показано в главе 4. Однако при изготовлении ДП необходимо учитывать и метод ее соединения с гильзами ортеза. Метод крепления должен иметь низкопрофильный характер, чтобы изделие могло поместиться в обувь (в случае необходимости). Для этого была предложена модель закладного элемента гайки, которая располагается в количестве двух и более штук по краям ДП. Однако прочность ПВД для такого крепления недостаточна. Поэтому в работе предложено по краям ДП использовать не ПВД, а ПНД. ПНД выбран для обеспечения жесткости и надежности крепления закладных гаек, которые напечатаны на 3D принтере из материала PA6-CF со специально разработанной геометрией (рисунок 5.10), благодаря которым ДП будет соединяться с протезно-ортопедическим изделием. Выбор материала печати обусловлен тем, что температура начала плавления PA6-CF начинается от $220 \pm 5^\circ\text{C}$, что позволит сохранить исходную напечатанную геометрию закладной гайки во время сварки КМ «ПВД - TiNi» под давлением.



а)



б)

Рисунок 5.10 – Закладная низкопрофильная гайка М8х1,25 мм из материала PA6-CF толщиной 4 мм для крепления ДП из КМ «ПЭ – TiNi» и «УП – TiNi» к гильзам голени и стопы:

- а) 3D модель закладной гайки;
- б) напечатанная закладная гайка

Таким образом по длине ДП меняется материал полимерной матрицы и в этом случае возникает проблема обеспечения надежного соединения компонентов КМ поскольку ПНД и ПВД имеют разную температуру плавления.

Для решения поставленной задачи рекомендуется повысить температуру, при которой осуществляется спекание элементов КМ, до 160 °С.

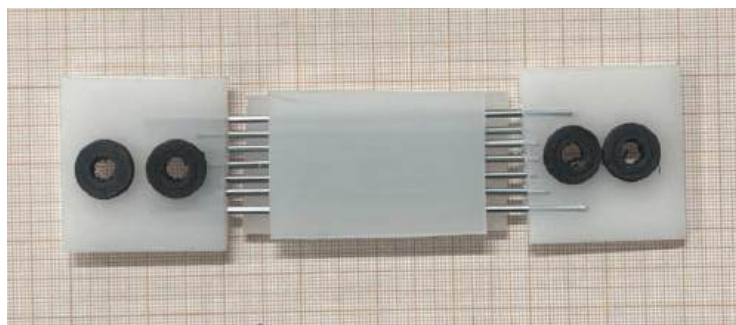
На первом этапе технологии изготовления КМ «ПЭ – TiNi» листы из ПВД и/или ПНД нарезаются на i количество заготовок размеров: ширина b_i (до 45 мм), толщина h_i (от 3 до 5 мм), длина $l_{иск}$ (подбирается путем подбора l_i по формуле (5.9) для расчета искомой длины ДП). Полуфабрикаты во время сварки должны обеспечить заполнение всей рабочей полости оснастки, геометрия которой задается при помощи регулировки рабочей зоны оснастки, которые настраиваются под конкретный размер ДП: толщины $4 \pm 0,2$ мм, и ширины 40 ± 5 мм, ограниченной её бортами.

$$l = \sum_{i=1}^k \frac{h_i l_i}{h_{иск}} + n \frac{\pi d^2}{4 b_{иск} h_{иск}} l_{аэ} \quad (5.9)$$

Для размещения проволоки строго параллельно друг другу в заготовках из ПНД просверливаются отверстия, расстояние (k) между которыми определяется по формуле (4.8) параграфа 4.1.3. Проволока из TiNi нанизывается в просверленные отверстия (рисунок 5.11, а).

Следующим этапом является очистка заготовленных полуфабрикатов от жировых и других загрязнений изопропиловым спиртом. По результатам исследований, представленных в параграфе 4.1.1, установлено, что при температуре 160 °С ПВД сохраняет свои свойства, что позволяет проводить сварку КМ при данной температуре. После этого полуфабрикаты помещаются в оснастку (рисунок 5.11, б), предварительно размещенную и разогретую в печи до температуры 160 °С (для обеспечения плавления ПНД и сварки с ПВД) под давлением $0,014 \div 0,022$ МПа в течение 1 – 2 ч.

Нагретые пластины ПЭ под действием внешней нагрузки обволакивают проволоку, закладные и создают монолитную матрицу, свариваясь друг с другом. Охлаждение заготовок КМ осуществляется на воздухе. Затем из оснастки извлекается полученная заготовка, после чего выполняется её механическая обработка для сглаживания краев и шлифовки поверхности (рисунок 5.11, в).



а)



б)



в)

Рисунок 5.11 – Процесс изготовления ДП из КМ «ПЭ - TiNi»:

- а) подготовка полуфабрикатов к сварке;
- б) размещение полуфабрикатов в оснастке;
- в) готовый продукт динамической пружины

Рекомендации по технологии изготовления ДП из КМ «УП – TiNi»

В настоящее время, ДП для ПОИ из УП по технологии pre-preg изготавливаются в виде неразъемной конструкции с гильзой стопы и гильзой голени. Технология изготовления образцов из УП была описана в параграфе 4.2.2. Поэтому все этапы повторяются. На этапе, во время расположения армирующих элементов из никелида титана, необходимо в этом же слое так же расположить закладные гайки, напечатанные на 3D принтере из материала PA6-CF, благодаря которым ДП будет соединяться с ПОИ. Внутреннюю резьбу закладных гаек необходимо заложить термоустойчивым жгутом. Как было указано выше, температура начала плавления PA6-CF 220 ± 5 °C, а температура отверждения pre-preg 130 °C, что также позволит сохранить исходную напечатанную геометрию закладной гайки во время отверждения КМ «УП- TiNi». В данной работе опытных образцов ДП из КМ «УП- TiNi» изготовлены не были, но предлагается вариант конструкции, где силовой элемент изготовлен из КМ «УП – TiNi» со связующим CP1515 (рисунок 5.12).

Рекомендации по методам испытаний ДП

Полученное изделие может быть подвергнуто приемо-сдаточным испытаниям, во время которых проводят испытания на трехточечный изгиб с целью определения жесткости K и изгибающего момента $M_{изг}^{пц}$, соответствующего пределу пропорциональности. Затем проводится проверка изделия по формулам:

$$EI_e = \frac{KL^3}{12} \quad (5.10)$$

$$M_{изг}^{max} = (1,2 \dots 1,25)M_{изг}^{пц} \quad (5.11)$$

$$M_{изг}^{пц} = \sigma_{пц} n \frac{\pi d^3}{32} + \left(\frac{\sigma_T + \sigma_B}{2} \right) \left(\frac{bh^2}{6} - n \frac{\pi d^3}{32} \right) \quad (5.12)$$

где n – количество армирующих элементов в композите; d – диаметр проволоки; b и h – ширина и толщина полиэтиленовой пластины, соответственно; σ_T и σ_B – пределы текучести и прочности полиэтилена, K – жесткость, L – база испытаний, $\sigma_{пц}$ – предел пропорциональности.

Кроме того, можно провести дополнительный контроль изделия путем его огибания вокруг вала, внешний диаметр которого соответствует максимальной кривизне ДП которая может возникнуть во время эксплуатации. После разгрузки в ДП не должно сохраняться остаточной деформации, т.е. она должна работать сверхупруго.

Разработанные рекомендации по проектированию, изготовлению, методам испытаний ДП были использованы ООО «Жизнь без преград» при изготовлении опытных образцов ортезов для ходьбы типа DAFO и протезов при частичной ампутации стопы, что подтверждено соответствующим актом (см. Приложение 1).



Рисунок 5.12 – Предлагаемый вариант конструкции протезно-ортопедического изделия с ДП из КМ «УП – TiNi» со связующим CP1515, предназначенный для лечения при ДЦП, спастичности, парезов и т.д. (вид сзади)

5.4 Оценка характеристик работоспособности и эффективности

Оценка эффективности и безопасности применения разработанных конструкций ПОИ проводилась после завершения этапов проектирования, изготовления и первичного контроля конструкции. Целью оценки являлось установление соответствия изготовленных образцов их функциональному назначению, определение работоспособности и сохранения конструктивной целостности ДП при эксплуатации. Эффективность разработанного ПОИ проводилась методом экспертной оценки изготовленного DAFO, которая включала в себя:

1. Статическую примерку (плотность прилегания, распределение нагрузки, положение анатомических костных ориентиров, состояние кожных покровов);
2. Динамическую примерку (поведение ортеза в движении, стабильность фиксации голеностопного сустава, наличие дискомфорта);
3. Пробную носку ортеза (оценка биомеханического поведения ортеза во время ходьбы по неровным поверхностям, подъем/спуск по пандусу и лестнице);
4. Тестирование на эргометре C-mill с построением графика изменения усилия, действующего на нижнюю конечность, при ходьбе. Схематичное изображение кривой, описывающей изменение силы реакции опоры F , действующей на нижнюю конечность, при ходьбе и полученное с помощью эргометра, показано на рисунок 5.13. В случае ходьбы пациента с нарушением функций опорно-двигательной системы внешний вид этой кривой существенно изменяется. При использовании ортеза следует стремиться, чтобы полученная кривая была максимально приближена к кривой здорового человека: чем больше их совпадение, тем лучше биомеханическая совместимость ортеза.

Оценке эффективности и безопасности была подвергнута конструкция ортеза, в которой предусмотрена возможность замены силовой пружины. Силовая динамическая пружина для ортеза была изготовлена в трех вариантах исполнения, отличающихся по геометрии и виду используемого материала (таблица 5.2).

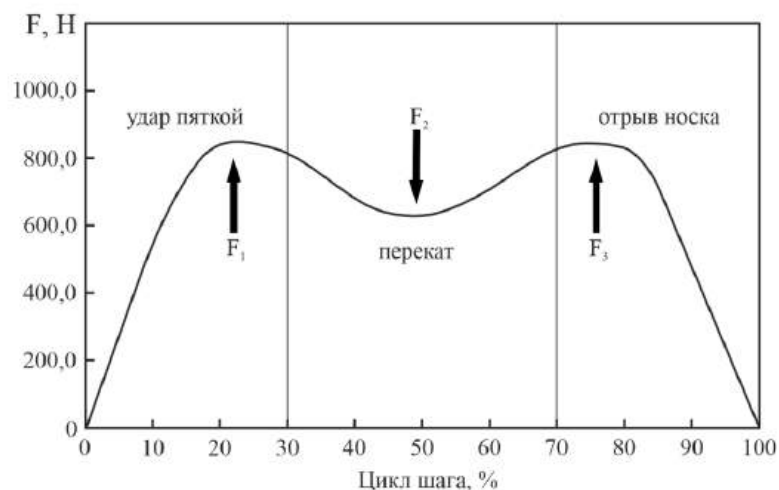


Рисунок 5.13 – График изменения силы реакции опоры F , действующей на нижнюю конечность, при ходьбе (получен с помощью эргометра C-mill)

Таблица 5.2 – Оцениваемые механические свойства ДП во время пробной носки изделия пациентом

Материал ДП	EI_e , Н·м ²	$M_{изг}^{max}$, Н·м	Q^{-1} , %	Фото изделия
КМ «ПВД – TiNi» с объемной долей 22%	$3,0 \pm 0,1$	$23,1 \pm 0,2$	$5,8 \pm 0,1$	
КМ «ПВД – TiNi» с объемной долей 12%	$1,8 \pm 0,2$	$13,5 \pm 1,0$	$7,3 \pm 0,1$	
Неармированный УП (4 слоя twill $\angle 45^\circ$ + 6 слоев UD)	$8,1 \pm 0,1$	$17,2 \pm 0,2$	$1,8 \pm 0,1$	

Различные варианты исполнения ортеза примеряли на пациенте (в возрасте 41 год), страдающем парезом мышц голени. Полученные результаты сравнивали с ходьбой здорового человека.

Оценку проводила мультидисциплинарная команда, в состав которой были включены: врач травматолог-ортопед, техник протезист 7-го разряда, начальник ортезного цеха, врач по лечебной физкультуре (ЛФК), врач физической и реабилитационной медицины (ФРМ), инструктор-методист, ведущий инженер-технолог.

На начальном этапе статической примерки, пациент надевал изделие (рисунок 5.14). Проверялось: удобство и комфорт для пациента, правильность заложенных коррекций и распределение нагрузки, статический баланс.



Рисунок 5.14 – Последовательность надевания ортеза DAFO с динамической пружиной из КМ: *а* - подготовка изделия; *б* - размещение стопы во вкладном башмачке; *в* - фиксация стопы с башмачком в гильзе стопы; *г* - фиксация гильзы стопы; *д* - фиксация гильзы голени; *е* - готовое положение ортеза

На следующем этапе проводилась динамическая примерка, в которой оценивалась ходьба на подвижной платформе эргометра C-mill в течении 10 минут для каждого вида изделий. Мультидисциплинарная команда, оценивала динамический баланс, правильность паттерна ходьбы, распределение нагрузки во время фазы переката от контакта пяткой по рисунку 5.13 (первый пик F_1 10-25%), перекат (среднее плато F_2 25-70%) и отрыв носка (второй пик F_3 70-85%), время опоры и положение стопы во время контакта травмированной конечности с поверхностью. Скорость ходьбы подстраивалась по уровню комфорта пациента и составляла без ортеза 2,7 км/ч, а с ортезом 4 км/ч. Результаты испытаний на эргометре представлены на рисунке 5.15.

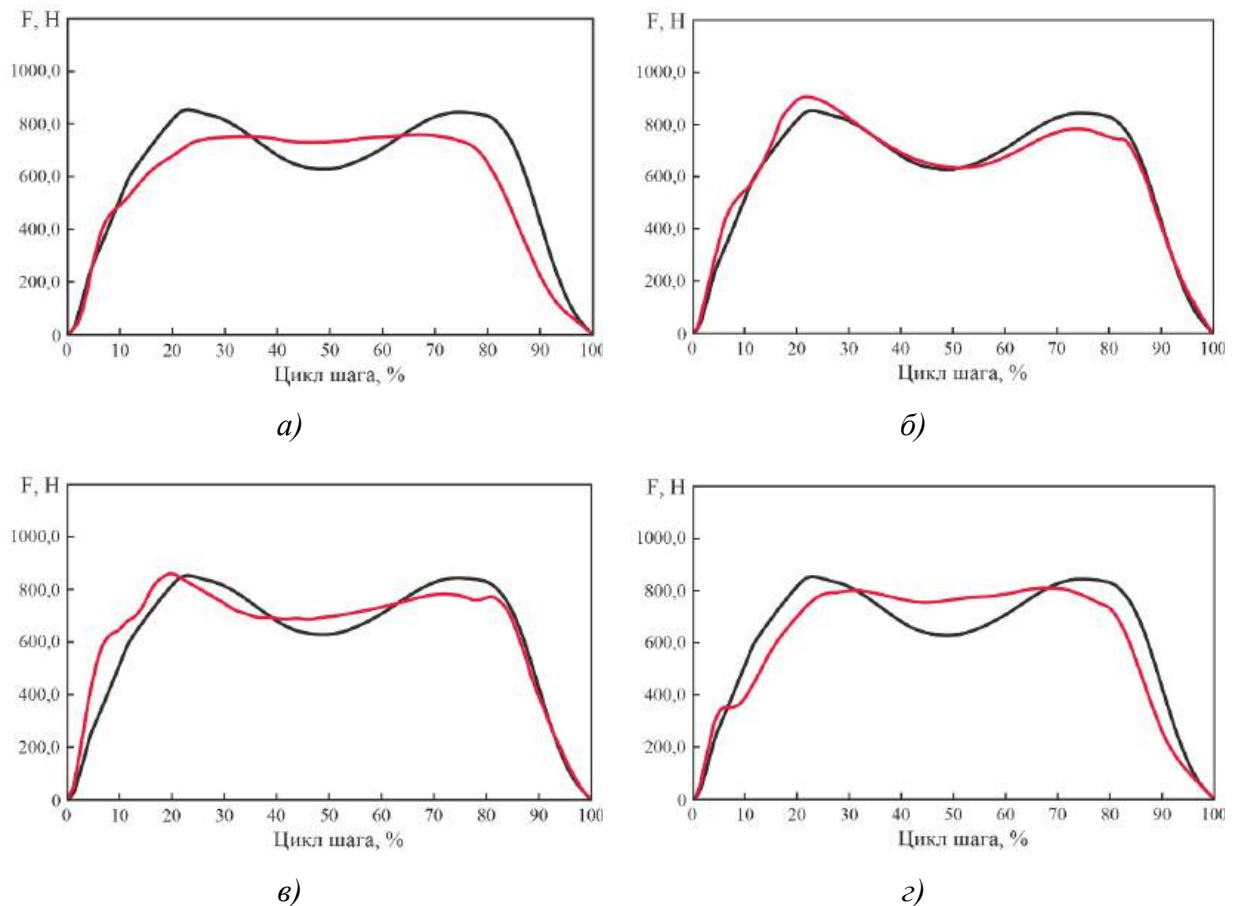


Рисунок 5.15 – Сравнение результатов пробной носки пациента с парезом мышц голени по сравнению с физиологической ходьбой (черный) в случаях (красный):

- а) без ортеза;
- б) с ортезом типа DAFO с ДП из КМ «ПВД – TiNi» с объемной долей 22%
- в) с ортезом типа DAFO с ДП из КМ «ПВД – TiNi» с объемной долей 12%
- з) с ортезом типа DAFO с ДП из УП (4 слоя twill $\angle 45^\circ$ + 6 слоев UD)

Анализ результатов ходьбы показывает, что применение разных ДП приводит к различным изменениям силового взаимодействия стопы с опорной поверхностью. Для ходьбы здорового человека максимальное значение пиковой силы составляет около 830 ± 10 Н, при этом наблюдаются два выраженных максимума в области 20-25 % (F_1) и 70-85 % (F_3) цикла шага, соответствующие основным фазам удара пяткой и отрыва носка. Во время фазы переката в области 25-70% наблюдается снижение нагрузки (F_2), связанное с распределением ударной нагрузки, за счет ОДА человека. При ходьбе пациента без ортеза (рисунок 5.15, а) величина максимальной силы составляет 740 ± 10 Н, тогда как применение ДП из КМ «ПВД – TiNi» с содержанием армирующих элементов 12 и 22 % и ДП из УП приводит к изменению максимальных значений до 850 ± 10 Н, 900 ± 10 Н и 810 ± 10 Н, соответственно.

Таким образом, механические свойства применяемых ДП при одинаковой схеме движения (скорости ходьбы и длине шага) пациента оказывают влияние на характер изменения силы F . В момент взаимодействия стопы с поверхностью поля (или плитой эргометра) возникающая функциональная нагрузка вызывает изгиб ДП. При этом часть механической энергии аккумулируется в виде упругой деформации, а часть рассеивается в материале. Таким образом, фактическая сила реакции определяется не только движением пациента, но и механическими свойствами конструкции «гильза стопы – ДП – гильза голени», которая определяется изгибающим моментом (M), упругой деформацией (ϵ), жесткостью (EI_e), демпфирующей способностью (Q^{-1}). Для ДП из КМ «ПВД – TiNi» существенное влияние на ходьбу оказывает объемная доля (α) армирующих элементов.

По графику, представленному на рисунке 5.15, б видно, что динамическая примерка с ДП из КМ «ПВД – TiNi» с объемной долей 22 % показала: первый пик, отвечающий за удар пяткой (15–25 %) с последующим перекатом и снижением нагрузки (25-70 %) практически совпадает с паттерном модели ходьбы здорового человека. А ДП из КМ «ПВД – TiNi» с объемной долей 12 % не обладает достаточной жесткостью, из-за чего наблюдалась неустойчивость и потеря баланса во время ходьбы, что объясняет начало первого пика в 5-25 % (рисунок 5.15, в). Но при этом демпфирующая способность (Q^{-1}) такого КМ позволила приблизить фазу переката (25-70 %) к эталонной модели ходьбы.

Примерки ПОИ с ДП из УП (4 слоя twill $\angle 45^\circ$ + 6 слоев UD) показала (рисунок 5.15, з), что ранний контакт пятки с опорной поверхностью с плато на 4-10% с последующим ростом нагрузки связан с избыточной жесткостью (EI_e) ДП, а следующим за ним плато по время переката (25-75 %) связан с низкими значениями демпфирующей способности (Q^{-1}), что показывает нецелесообразность эксплуатации такого варианта конструкции и требует снижение количества слоев углепластика.

Экспертная оценка

Для проведения экспертной оценки разработанного динамического ортеза использовали положения ГОСТ 23554.1-79 [136], регламентирующего организацию и проведение экспертной оценки качества продукции, а математическую обработку ранговых оценок выполняли с использованием положений ГОСТ 23554.2-81 [137], в котором предусмотрен расчет коэффициента конкордации мнений экспертов (W). Дополнительно при оценке результативности ортезирования учитывали положения действующего ГОСТ Р 71819-2024 [139], предусматривающего клинический и биомеханический подходы к оценке ортезов. Методика балльной и ранговой оценки, а также расчет коэффициента согласованности мнений экспертов были адаптированы применительно к условиям настоящего исследования на основе подхода, представленного с учетом специфики ДП из КМ «ПВД - TiNi» и «УП - TiNi».

Для дополнительной оценки функциональных и эксплуатационных характеристик разработанных изделий по результатам динамической примерки проведена экспертная оценка трех вариантов динамической пружины: из КМ «ПВД – TiNi» с объемной долей армирующих элементов 12 и 22% и из УП. В состав экспертной группы включены 7 специалистов. Оценка проводилась по пяти критериям: динамический баланс, соответствие паттерна ходьбы, характер распределения нагрузки в течение цикла шага, продолжительность фазы опоры и положение стопы в момент контакта с опорной поверхностью. Для каждого критерия использовалась пятибалльная шкала, где 1 балл соответствовал неудовлетворительному результату, а 5 баллов - полному соответствию предъявляемым требованиям. Результаты опроса приведены в таблице 5.3.

Наиболее высокая средняя экспертная оценка получена для ДП из КМ «ПВД – TiNi» с объемной долей армирующих элементов 22%, составившая 5,0 балла. По отдельным критериям данный вариант получил от 4,4 до 4,9 балла, что указывает на близкое к требуемому распределение оценок по динамическому балансу, характеру ходьбы и взаимодействию стопы с опорной поверхностью. Полученный результат согласуется с данными динамической примерки, согласно которым именно при объемной доле (α) 22% форма первого пика и последующего участка переката наиболее близка к паттерну ходьбы физиологически здорового человека.

Для ДП из КМ «ПВД – TiNi» с объемной долей (α) 12% средняя экспертная оценка составила 3,7 балла. Наименьшее значение отмечено по критерию распределения нагрузки - 3,2 балла, а также по положению стопы при контакте с поверхностью - 3,4 балла. Это соответствует выявленной в ходе динамической примерки недостаточной жесткости (EI_c) ДП, обусловившей снижение устойчивости и нарушение динамического баланса. Вместе с тем оценка паттерна ходьбы и продолжительности фазы опоры оставалась выше 3,6 баллов, что связано с демпфирующей способностью КМ «ПВД – TiNi».

ДП из УП получила наиболее низкую среднюю оценку – 3,1 балла. Наиболее выраженное снижение отмечено по критериям соответствия паттерна ходьбы и положения стопы при контакте с поверхностью - 2,8 балла. Полученные результаты согласуются с особенностями кривой реакции опоры, при которой отмечались ранний контакт пятки и участок плато в начале цикла шага. Данное поведение может быть связано с более высокими значениями жесткости (EI_c) ДП, ограничивающей требуемую деформацию конструкции, а также с низкой демпфирующей способностью (Q^{-1}).

По результатам экспертной оценки средняя оценка ДП из КМ «ПВД – TiNi» с объемной долей армирующих элементов 22% составила 4,8 балла, для ДП с объемной долей 12% - 3,7 балла, для ДП из УП - 3,1 балла. Наиболее высокие оценки варианта КМ «ПВД – TiNi» 22% отмечены по показателям динамического баланса и соответствия паттерна ходьбы, что соответствует установленному при динамической примерке сходству кривой вертикальной реакции опоры с эталонным паттерном ходьбы. Для варианта КМ «ПВД – TiNi» с 12% экспертные оценки были снижены преимущественно вследствие наблюдаемой неустойчивости и недостаточной

жесткости ДП. Вариант из УП получил низкие оценки по критериям соответствия паттерна ходьбы и положения стопы при контакте с опорной поверхностью.

Таблица 5.3 – Результаты опроса экспертной группы по каждому варианту ДП с присвоением баллов (по пятибалльной шкале) и рангов (от одного до трех) для оценки согласованности мнений экспертов

Эксперт	Балл Ранг		
	КМ «ПВД – TiNi» $\alpha = 12\%$	КМ «ПВД – TiNi» $\alpha = 22\%$	УП (4 twill $\angle 45^\circ + 6$ UD)
Врач травматолог-ортопед	$\frac{4,1}{2}$	$\frac{5,0}{1}$	$\frac{3,3}{3}$
Техник протезист 7-го разряда	$\frac{3,8}{3}$	$\frac{4,8}{1}$	$\frac{3,9}{2}$
Начальник ортезного цеха	$\frac{3,8}{1}$	$\frac{4,9}{1}$	$\frac{3,2}{3}$
Врач ФРМ	$\frac{3,8}{2}$	$\frac{4,8}{1}$	$\frac{3,1}{3}$
Врач ЛФК	$\frac{3,4}{2}$	$\frac{4,4}{1}$	$\frac{2,8}{3}$
Инструктор-методист	$\frac{3,6}{2}$	$\frac{5,0}{1}$	$\frac{2,5}{3}$
Ведущий инженер-технолог	$\frac{3,2}{2}$	$\frac{5,0}{1}$	$\frac{3,1}{3}$
<i>Средняя оценка</i> <i>Сумма рангов R_i</i>	$\frac{3,7}{14}$	$\frac{4,8}{7}$	$\frac{3,1}{20}$

Расчёт коэффициента согласованности мнений экспертов (коэффициент конкордации Кендалла)

Для количественной оценки согласованности мнений экспертов исследуемым вариантам ДП были присвоены ранги от 1 до 3 (таблица 5.3). Средняя сумма рангов при семи экспертах и трех сравниваемых вариантах составила:

$$\bar{R} = \frac{m(n+1)}{2} = 14 \quad (5.13)$$

где m – число экспертов, n – количество сравниваемых объектов.

Сумма квадратов отклонений сумм рангов от среднего значения определяется по формуле:

$$S = \sum_{i=1}^n (R_i - \bar{R})^2 \quad (5.14)$$

$$S = (14 - 14)^2 + (7 - 14)^2 + (20 - 14)^2 = 85 \quad (5.15)$$

Коэффициент конкордации Кендалла определяется по формуле:

$$W = \frac{12S}{m^2(n^3 - n) - m \sum T_j}, \quad (5.16)$$

где T_j – поправка на равные ранги. Поскольку в рассматриваемой ранговой матрице равных рангов не выявлено, то $T_j = 0$. Поэтому:

$$W = 0,87. \quad (5.17)$$

Полученный результат свидетельствует о высокой степени согласованности мнений экспертов при оценке исследуемых вариантов ДП. Полученное значение указывает на преимущественно согласованный характер экспертных оценок при сохранении индивидуальных различий во мнениях специалистов.

Таким образом, проведённая оценка показала, что изготовленные опытные образцы сохраняют конструктивную целостность и работоспособность при нагружении и во время пробной носки. ДП обеспечивают СУ поведение, обратимую деформацию и формирование контролируемого изгибающего момента, при перемещении гильзы голени относительно гильзы стопы. Для варианта КМ «ПВД – TiNi» характерна более выраженная демпфирующая способность ($7,5 \pm 0,4$ %), обусловленная СУ поведением КМ «ПВД – TiNi». Вариант КМ «УП – TiNi» RG-M201 характеризуется более высокой конструкционной жёсткостью для ($3,7 \pm 0,4$ Н·м²).

Результаты экспертной оценки подтвердили функциональную пригодность разработанной конструкции по критериям соответствия требований

ГОСТ Р 59229-2020 [138], фиксации, эргономичности, технологичности и эксплуатационного использования. Совокупность механических испытаний, визуального контроля, оценки характеристик после механического нагружения и экспертной оценки позволяет характеризовать разработанные изделия как работоспособные опытные образцы, соответствующие установленному функциональному назначению.

Полученные результаты не следует рассматривать как доказательство клинической эффективности ортеза, поскольку такая оценка требует отдельного комплекса клинических процедур. На данном этапе исследования установлена техническая и функциональная работоспособность разработанной конструкции и обоснована возможность применения различных вариантов КМ ДП в зависимости от требований к механическим характеристикам изделия.

Выводы по пятой главе

1. Проведено биомеханическое обоснование выбора матрицы для композиционных материалов «полимер - никелид титана» (КМ «ПЭ – TiNi», «УП – TiNi»), применяемых в протезно-ортопедических изделиях нижних конечностей. Показано, что наряду с эффективным модулем упругости и прочностью необходимо учитывать характеристику внутреннего трения Q^{-1} , определяющую способность материала рассеивать механическую энергию при циклическом изгибе. Установлено, что армирование полиэтилена и углепластика никелидом титана позволяет сместить свойства КМ в область, более близкую к механическим характеристикам биологических тканей.

2. На основании анализа диаграммы «демпфирующая способность Q^{-1} – модуль упругости $E_{эф}$ » установлены диапазоны свойств КМ. Для КМ «ПВД – TiNi» с объёмной долей TiNi 10–25 % эффективный модуль упругости составляет от $1,94 \pm 0,09$ до $4,71 \pm 0,12$ ГПа, а для Q^{-1} – от $3,2 \pm 0,1$ до $11 \pm 0,2$ %. Для КМ «УП – TiNi» с объёмной долей TiNi 15–35 % эффективный модуль упругости достигает $21,3 \pm 0,6$ – $25,5 \pm 0,9$ ГПа, а Q^{-1} – от $6,9 \pm 0,7$ до $7,5 \pm 0,4$ %. Показано, что для пластичных матриц закон аддитивности не выполняется, поэтому получены эмпирические уравнения регрессии, использованные при проектировании динамических пружин.

3. Разработаны рекомендации по выбору материала и конструкции ортеза типа DAFO. Для детей при лечении ДЦП, спастичности и контрактур рекомендуется применять КМ «ПВД – TiNi» с объёмной долей армирующих элементов 10–20 %; для взрослых – КМ «ПВД – TiNi» с объёмной долей 20–35 %. Для взрослых пациентов с аналогичными заболеваниями предложен КМ «УП – TiNi» с ориентацией углеродных волокон twill под углом $\angle 45^\circ$ к продольной оси динамической пружины и связующим CP1515, обеспечивающий высокую жёсткость $E_{Ie}=2,9\pm 0,4 \text{ Н}\cdot\text{м}^2$ и демпфирование $Q^{-1} = 7\div 8\%$. Для пациентов после частичной ампутации стопы, в том числе после минно-взрывной травмы, обоснована конструкция с задним упором в виде несъёмной динамической пружины из КМ «УП – TiNi».

4. Обоснована конструкция бесшарнирного ортеза типа DAFO с динамической пружиной, расположенной ниже оси голеностопного сустава и соединяющей гильзы стопы и голени. Показано, что такая конструкция реализует принцип контролируемой податливости, обеспечивает накопление упругой энергии при наступании на пятку и её высвобождение при отрыве носка, а также рассеивание ударной нагрузки. Это позволяет приблизить паттерн ходьбы пациента к физиологическому и повысить энергоэффективность передвижения.

5. Разработана методика проектирования динамической пружины, учитывающая антропометрические параметры пациента, требуемую жёсткость E_{Ie} , максимальный изгибающий момент $M_{изг}$, задаваемый угол тыльного и подошвенного сгибания в диапазоне от -15° до $+15^\circ$, массу и уровень двигательной активности. Предложены расчётные зависимости для определения объёмной доли армирующих элементов α , их количества n , эффективного модуля упругости $E_{эф}$, конструкционной жёсткости E_{Ie} , максимального изгибающего момента M_{max} и кривизны ρ , в том числе с учётом отклонения от закона аддитивности для пластичных матриц.

6. Разработана технология изготовления ортеза типа DAFO и динамической пружины из КМ «ПЭ – TiNi» и «УП – TiNi». Для КМ «ПЭ – TiNi» предложены операции подготовки полуфабрикатов из ПВД и ПНД, сверления отверстий под проволоку TiNi, очистки, сварки при 160°C под давлением 0,014–0,022 МПа в течение 1–2 ч, охлаждения и механической обработки. Для крепления динамической пружины к гильзам предложены низкопрофильные закладные гайки $M8\times 1,25$ из

РА6-CF, напечатанные на 3D-принтере. Для КМ «УП – TiNi» предложено использовать pre-preg технологию с отверждением при 130 °С и закладными гайками из РА6-CF.

7. Разработаны методы приёмо-сдаточных испытаний динамической пружины, включающие трёхточечный изгиб для определения жёсткости K и максимального изгибающего момента $M_{\max}$, расчёт EI_e и $M_{\max}$, а также дополнительный контроль сверхупругого поведения путём огибания вокруг вала с заданной кривизной. Показано, что после разгрузки в динамической пружине не должно сохраняться остаточной деформации.

8. Проведена оценка работоспособности и эффективности опытных образцов ортеза DAFO с различными вариантами динамической пружины. По результатам испытаний на эргометре C-mill установлено, что динамическая пружина из КМ «ПВД – TiNi» с объёмной долей 22 % обеспечивает кривую реакции опоры, наиболее близкую к физиологической; при объёмной доле 12 % наблюдается недостаточная жёсткость и неустойчивость, а неармированный углепластик обладает избыточной жёсткостью и низким демпфированием. Экспертная оценка из семи специалистов подтвердила преимущества варианта с 22 % «ПВД – TiNi»: средний балл 4,8 против 3,7 для 12% и 3,1 для неармированного углепластика; коэффициент конкордации Кендалла $W=0,87$ свидетельствует о высокой согласованности мнений экспертов.

Таким образом, в главе 5 обоснованы этапы проектирования и технология изготовления протезно-ортопедических изделий с композиционными материалами «полимер – никелид титана». Показано, что варьирование объёмной доли, архитектуры армирования и типа матрицы позволяет целенаправленно регулировать жёсткость, прочность и демпфирующую способность динамической пружины в зависимости от клинко-биомеханических требований. Результаты подтверждают техническую и функциональную работоспособность разработанных конструкций и создают основу для дальнейших исследований. Полученные результаты не следует рассматривать как доказательство клинической эффективности ортеза.

Заключение

1. Исследована механическая совместимость никелида титана с ПВД, ПНД и УП. Показано, что увеличение объемной доли аморфной фазы в полиэтилене приводит к росту обратимой (упругой) деформации. Это обеспечивает ПВД наилучшую механическую совместимость с никелидом титана в сверхупругом состоянии. Механическая совместимость никелида титана с УП обеспечивается при снижении количества слоев углеволокон до 3-4 и их ориентации к продольному направлению образца под углом 45° .

2. Установлено, что для получения высоких сверхупругих свойств КМ «ПЭ – TiNi» необходимо использовать матрицу из ПВД; для обеспечения высоких свойств однократного эффекта памяти формы при температурах конца восстановления формы около 60°C – матрицу из ПВД, а при 100°C – из ПНД.

3. Разработана технология изготовления КМ «ПЭ – TiNi», заключающаяся в спекании листов ПЭ, между которыми расположены армирующие элементы из TiNi, при температуре на $20\text{--}30^\circ$ выше температуры плавления ПЭ. Разработана технология изготовления КМ «УП – TiNi», заключающаяся в вакуумировании в мешке в течение 15–30 мин при 21°C и последующем формовании и отверждение при 125°C требуемого количества слоев препрега с размещенными между ними армирующими элементами из TiNi.

4. Исследовано влияние свойств составляющих компонентов и их объемной доли на механическое поведение при изгибе КМ «полимер – TiNi». Установлено, что КМ «ПВД – TiNi», «ПНД – TiNi» и «УП – TiNi» способны проявлять при изгибе сверхупругое поведение, что обосновывает возможность их использования в качестве динамических пружин для ортезов и протезов стоп.

5. Предложены критерии оценки работоспособности сверхупругих армирующих элементов из TiNi по напряжениям мартенситного сдвига на верхнем ($\sigma_{\text{вп}}$) и нижнем ($\sigma_{\text{нп}}$) плато диаграммы деформации при изгибе. В зависимости от химического состава и структурного состояния сплава величина $\sigma_{\text{вп}}$ может изменяться от 500 до 1300 МПа, а $\sigma_{\text{нп}}$ – от 15 до 800 МПа. Наиболее высокие характеристики $\sigma_{\text{вп}}$ и $\sigma_{\text{нп}}$ могут быть получены в сплавах заэквиатомного состава после отжига при 700°C в течение 1 часа, а также после старения при 550°C в течение 1 часа.

6. Разработана методика расчёта оптимальной объёмной доли армирующего элемента в КМ «ПЭ-TiNi» с учётом характеристики $\sigma_{\text{нп}}$ TiNi и средних напряжений течения ПЭ. Экспериментально подтверждена возможность получения композитов с высокими сверхупругими характеристиками. Показано, что КМ «ПВД-TiNi», изготовленные с оптимальной объёмной долей армирования, способны воспринимать при изгибе обратимую при разгрузке деформацию от 2 до 9 %, сопровождающуюся механическим гистерезисом между кривыми нагружения и разгрузки в диапазоне от 5 до 25 МПа.

7. Установлено, что циклическая долговечность КМ «ПЭ-TiNi» определяется свойствами армирующей проволоки и видом полимерной матрицы. При многократном перегибе с амплитудой деформации полимерной матрицы, равной 16-18%, разрушение образцов происходит в проволоке, тогда как в полимерной матрице видимых нарушений целостности не наблюдается. Для образцов с одинаковой сверхупругой проволокой циклическая долговечность КМ с матрицей из ПВД составляла 84 ± 15 циклов, а с матрицей из ПНД - 20 ± 3 цикла; при этом для КМ «ПНД-TiNi» с проволокой, имеющей температуру конца обратного превращения $A_k = 45 \pm 2$ °C, было достигнуто 520 ± 120 циклов.

8. Установлены закономерности формирования функциональных свойств гибридного КМ «УП – TiNi». Показано, что снижение количества слоев углепластика и ориентация углеродных волокон под углом 45° к продольной оси образца создают более благоприятные условия для совместной деформации матрицы и сверхупругого TiNi. При такой ориентации эффективный модуль упругости существенно снижается по сравнению с другим видом расположения углеволокна. Установлено, что чрезмерное повышение жесткости углепластиковой матрицы приводит к ограничению обратимой деформации TiNi, поэтому архитектура гибридного КМ должна выбираться исходя из требуемого соотношения жесткости и сверхупругой деформируемости.

9. Разработаны материалы и конструкции динамических пружин для протезно-ортопедических изделий. Армирование ПЭ и УП проволокой из TiNi позволяет приблизить их механическое поведение к биологическим структурам. Для динамических пружин протезов стопы при частичной ампутации стопы и для туторов при лечении полиомиелита, инсульта, рассеянного склероза рекомендовано

применение КМ «УП-TiNi», а для динамических тугоров типа DAFO при лечении ДЦП, спастичности и контрактур - КМ «ПВД-TiNi». Разработанные пружины обеспечивают сверхупругую деформацию при тыльном и подошвенном сгибании стопы, возврат в исходное положение после снятия нагрузки.

10. Изготовлены и испытаны опытные образцы протезно-ортопедических изделий с динамическими элементами из разработанных КМ. По результатам пробной носки на эргометре C-mill, контроля конструктивной целостности и экспертной оценки подтверждена техническая и функциональная работоспособность разработанных конструкций. Для динамической пружины из КМ «ПВД – TiNi» с объемной долей армирования 22 % получены $EI_e = 3,0 \pm 0,1 \text{ Н} \cdot \text{м}^2$, $Q^{-1} = 5,8 \pm 0,1\%$, а результаты испытаний во время ходьбы показали более близкий к требуемым параметрам характер распределения нагрузки по циклу шага по сравнению с исследованными альтернативными вариантами.

Полученные в работе результаты обосновывают возможность практического применения разработанных материалов и принципов проектирования при создании динамических силовых элементов протезно-ортопедических изделий с заданным уровнем функциональных свойств. При этом установленные в работе результаты характеризуют техническую и функциональную работоспособность опытных образцов и не заменяют специальных клинических исследований эффективности ортезирования.

Список сокращений и условных обозначений

AFO	—	Ankle-Foot Orthoses
DAFO	—	Dynamic Ankle-Foot Orthoses
TiNi	—	Никелид титана
UD	—	Однонаправленное волокно
АЭ	—	Армирующий элемент
ДП	—	Динамическая пружина
ДЦП	—	Детский церебральный паралич
КМ	—	Композиционный материал
МВР	—	Минно-взрывное ранение
НК	—	Нижняя конечность
ОДА	—	Опорно-двигательный аппарат
ПВД	—	Полиэтилен высокого давления
ПНД	—	Полиэтилен низкого давления
ПОИ	—	Протезно-ортопедическое изделие
ПЭ	—	Полиэтилен
СВФ	—	Степень восстановления формы
СУ	—	Сверхупругость
УП	—	Углепластик
ЭПФ	—	Эффект памяти формы

Список литературы

1. Aboutorabi, A. Efficacy of ankle foot orthoses types on walking in children with cerebral palsy: A systematic review / A. Aboutorabi, M. Arazpour, M. Ahmadi Bani, H. Saeedi, J. S. Head // *Annals of Physical and Rehabilitation Medicine*. – 2017. – Vol. 60, No. 6. – P. 393–402. – DOI: 10.1016/j.rehab.2017.05.004.
2. Adhesive strength between TiNi fibers embedded in CFRP composites / B.K. Jang, T. Kishi // *Materials Letters* 59 (2005) 1338– 1341 doi:10.1016/j.matlet.2005.01.006
3. Aiman, F. Exploring the dielectric properties of HTV silicone rubber based hybrid composites in a multi-stress aging environment / F. Aiman // *Materials Advances*. – 2025. – Vol. 6. – P. 3584–3595. – DOI: 10.1039/D4MA01039F.
4. Alaneme, K. K. Reconciling viability and cost-effective shape memory alloy options – a review of copper and iron based shape memory metallic systems / K. K. Alaneme, E. A. Okotete // *Engineering Science and Technology, an International Journal*. – 2016. – Vol. 19, No. 3. – P. 1582–1592.
5. Alderink, G. Biomechanics of Human Motion and Its Clinical Applications: Instrumented Gait Analysis / G. Alderink, S. Öunpuu // *Bioengineering*. – 2025. – Vol. 12. – Art. 1076. – DOI: 10.3390/bioengineering12101076.
6. Al-Jumaili, S. Kh. Mechanical, thermal, and morphological properties of low-density polyethylene nanocomposites reinforced with montmorillonite: Fabrication and characterizations / S. Kh. Al-Jumaili, W. A. Alkaron, M. Y. Atshan // *Cogent Engineering*. – 2023. – Vol. 10, No. 1. – DOI: 10.1080/23311916.2023.2204550.
7. Alqahtani, A. A. Polymer and Composite Materials in Two-Phase Passive Thermal Management Systems: A Review / A. A. Alqahtani, V. Bertola // *Materials*. – 2023. – Vol. 16, No. 3. – Art. 893. – DOI: 10.3390/ma16030893.
8. Anderson, A. Detailed Study of Shape Memory Alloys in Oil Well Applications / A. Anderson, D. Pedersen, A. Sivertsen, S. Sangesland. – Trondheim : SINTEF Petroleum Research, 1999.
9. Barbarino, S. A review on shape memory alloys with applications to morphing aircraft / S. Barbarino, E. I. Saavedra Flores, R. M. Ajaj, I. Dayyani, M. I. Friswell // *Smart Materials and Structures*. – 2014. – Vol. 23, No. 6. – Art. 063001. – DOI: 10.1088/0964-1726/23/6/063001.

10. Barrett, R. Super-active shape-memory alloy composites / R. Barrett, R. S. Gross // *Smart Materials and Structures*. – 1996. – Vol. 5. – P. 255–260.
11. Benafan, O. Shape memory alloy actuator design: CASMART collaborative best practices and case studies / O. Benafan, J. Brown, F.T. Calkins, P. Kumar, A.P. Stebner, T.L. Turner, R. Vaidyanathan, J. Webster, M.L. Young // *International Journal of Mechanics and Materials in Design*. – 2014. – V. 10. – p. 1–42.
12. Berry, D. A. Composite Materials for Orthotics and Prosthetics / D. A. Berry, C. P. (C.) // *Orthotics and Prosthetics*. – 1987. – Vol. 40, No. 4. – P. 35–43.
13. Bond behavior of superelastic shape memory alloys to carbon fiber reinforced polymer composites / M. Dawood, M.W. El-Tahan, B. Zheng // *Composites Part B* 77 (2015) 238-247 doi:10.1016/j.compositesb.2015.03.043
14. Burande, C. G. Theoretical Evaluation of Ankle Foot Orthosis Made of Carbon Fiber, Polyethylene and Structural Steel / C. G. Burande, S. N. Padhi // *Materials Today: Proceedings*. – 2023. – DOI: 10.1016/j.matpr.2023.08.303.
15. Çakmak, U. D. Embedded TiNi Wires for Improved Dynamic Thermomechanical Performance of Silicone Elastomers / U. D. Çakmak, I. Graz, R. Moser, M. Fischlschweiger, Z. Major // *Materials*. – 2020. – Vol. 13, No. 22. – Art. 5076. – DOI: 10.3390/ma13225076.
16. Calkins, F. T. Shape memory alloy based morphing aerostructures / F. T. Calkins, J. H. Mabe // *Journal of Mechanical Design*. – 2010. – Vol. 132. – Art. 111012.
17. Chatzistergos, P. E. The effect of thickness variation on the rigidity of ankle foot orthoses provided to the NHS: A case for the need for quality control / P. E. Chatzistergos, N. Eddison, I. Theodorakos, N. Chockalingam // *Medical Engineering & Physics*. – 2025. – Vol. 144. – Art. 104404. – DOI: 10.1016/j.medengphy.2025.104404.
18. Chen, C. L. User satisfaction with orthotic devices and service in Taiwan / C. L. Chen, Y. L. Teng, S. Z. Lou [и др.] // *PLoS ONE*. – 2014. – Vol. 9, No. 10. – Art. e110661. – DOI: 10.1371/journal.pone.0110661.
19. Chen, J. Study of ageing and size effects in Nickel–Titanium shape memory alloy using molecular dynamics simulations / J. Chen, H. K. Yeddu // *Phase Transitions*. – 2023. – Vol. 96, No. 8. – P. 596–606. – DOI: 10.1080/01411594.2023.2235061.

20. Chen, R. K. Additive manufacturing of custom orthoses and prostheses – a review / R. K. Chen, Y. Jin, J. Wensman, A. Shih // *Additive Manufacturing*. – 2016. – Vol. 12, Part A. – P. 77–89. – DOI: 10.1016/j.addma.2016.04.002.
21. Cho, J. E. Effects of community ambulation training with 3D-printed ankle-foot orthosis on gait and functional improvements: a case series of three stroke survivors / J. E. Cho, K. J. Seo, S. Ha, H. Kim // *Frontiers in Neurology*. – 2023. – Vol. 14. – Art. 1138807. – DOI: 10.3389/fneur.2023.1138807.
22. Choo, Y. J. Commonly Used Types and Recent Development of Ankle-Foot Orthosis: A Narrative Review / Y. J. Choo, M. C. Chang // *Healthcare*. – 2021. – Vol. 9. – Art. 1046. – DOI: 10.3390/healthcare9081046.
23. Chung, D. D. L. Review: Materials for vibration damping / D. D. L. Chung // *Journal of Materials Science*. – 2001. – Vol. 36, No. 24. – P. 5733–5737. – DOI: 10.1023/A:1012999616049.
24. Cohades A., Michaud V. Shape memory alloys in fibre-reinforced polymer composites // *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*. – 2018. – T. 1. – №. 1. – C. 66-81.
25. Cohades A., Michaud V. Shape memory alloys in fibre-reinforced polymer composites // *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*. – 2018. – T. 1. – №. 1. – C. 66-81.
26. Daghash, S.M. Characterization of superelastic shape memory alloy fiber-reinforced polymer composites under tensile cyclic loading / S.M. Daghash, O.E. Ozbulut // *Materials & Design*. – 2016. – V. 111. – P. 504-512.
27. Darweesh, M. H. Impact of statistical poly(propylene co-ethylene) on the thermo-mechanical properties of high-density polyethylene / M. H. Darweesh, B. Stoll, S. H. El-Taweel // *Scientific Reports*. – 2024. – Vol. 14. – Art. 27298. – DOI: 10.1038/s41598-024-77467-7.
28. Darwich, A. Ankle-foot orthosis design between the tradition and the computerized perspectives / A. Darwich, H. Nazha, A. Sliman, W. Abbas // *International Journal of Artificial Organs*. – 2020. – Vol. 43, No. 5. – P. 354–361. – DOI: 10.1177/0391398819890348.
29. Debonding iTiNiation in a TiNi shape memory wire–epoxy matrix composite. Influence of martensitic transformation / Yousef Payandeh, Fodil Meraghni,

Etienne Patoor, André Eberhardt // *Materials and Design* 31 (2010) 1077–1084
doi:10.1016/j.matdes.2009.09.048

30. Deleu, P. Change in gait biomechanics after total ankle replacement and ankle arthrodesis: a systematic review and meta-analysis / P. Deleu, J. Besse, A. Naaim [et al.] // *Clinical Biomechanics*. – 2020. – Vol. 73. – P. 213–225. – DOI: 10.1016/j.clinbiomech.2020.01.015.

31. Dong, J. Overview of potential and existing applications of shape memory alloys in bridges / J. Dong, C. S. Cai, A. M. Okeil // *Journal of Bridge Engineering*. – 2011. – Vol. 16. – P. 305–315.

32. Duerig, T. An overview of NiTiNOL medical applications / T. Duerig, A. Pelton, D. Stöckel // *Materials Science and Engineering: A*. – 1999. – Vol. 273–275. – P. 149–160.

33. Duerig, T. W. The Measurement and Interpretation of Transformation Temperatures in TiNiNol / T. W. Duerig, A. R. Pelton, K. Bhattacharya // *Shape Memory and Superelasticity*. – 2017. – Vol. 3. – P. 485–498. – DOI: 10.1007/s40830-017-0133-0.

34. Ehrenstein, G. W. *Polymeric Materials: Structure, Properties, Applications* / G. W. Ehrenstein. – Munich : Carl Hanser Verlag, 2004. – ISBN 978-3-446-21461-3.

35. Elahinia, M. H. Manufacturing and processing of NiTi implants: a review / M. H. Elahinia, M. Hashemi, M. Tabesh, S. B. Bhaduri // *Progress in Materials Science*. – 2012. – Vol. 57. – P. 911–946.

36. Esquenazi, A. *Physical Medicine and Rehabilitation: Principles and Practice* / A. Esquenazi // *DeLisa's Physical Medicine and Rehabilitation: Principles and Practice* / ed. by W. R. Frontera, J. A. DeLisa. – Canberra, ACT : Wolters Kluwer, 2020. – P. 3301–3355.

37. Extrand, C. W. Spin coating of very thin polymer films / C. W. Extrand // *Polymer Engineering & Science*. – 1994. – Vol. 34. – P. 390–394.

38. Foster, C. Real-time quantitative imaging of RTV silicone pyrolysis / C. Foster, S. Oruganti, F. Panerai. – 2023. – DOI: 10.48550/arXiv.2302.00114.

39. Gao, S. Microstructure and phase transformation of nickel-titanium shape memory alloy fabricated by directed energy deposition with in-situ heat treatment / S. Gao, O. P. Bodunde, M. Qin, W.-H. Liao, P. Guo // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2022. – Vol. 898. – Art. 162896. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.162896.

40. Gayretli, B. Mechanical properties of LDPE and PS polymer matrix composites reinforced with GNP and CF – A critical review / B. Gayretli, R. Shanthar, T. T. Öpöz, C. Abeykoon // *International Journal of Lightweight Materials and Manufacture*. – 2024. – Vol. 7, No. 4. – P. 572–596. – DOI: 10.1016/j.ijlmm.2024.03.005.
41. Geng, X. Prediction of Hardenability Curves for Non-Boron Steels via a Combined Machine Learning Model / X. Geng, S. Wang, A. Ullah [и др.] // *Materials*. – 2022. – Vol. 15. – Art. 3127. – DOI: 10.3390/ma15093127.
42. Grisin, B. Vacuum Chamber Infusion for Fiber-Reinforced Composites / B. Grisin, S. Carosella, P. Middendorf // *Polymers*. – 2024. – Vol. 16. – Art. 2763. – DOI: 10.3390/polym16192763.
43. Grunst, M. M. Carbon fiber ankle-foot orthoses in impaired populations: A systematic review / M. M. Grunst, R. C. Wiederien, J. M. Wilken // *Prosthetics and Orthotics International*. – 2023. – Vol. 47, No. 5. – P. 457–465. – DOI: 10.1097/PXR.0000000000000217.
44. Gu X. et al. Improvement of impact resistance of plain-woven composite by embedding superelastic shape memory alloy wires // *Frontiers of Mechanical Engineering*. – 2020. – T. 15. – №. 4. – C. 547-557.
45. Guida M. et al. Analysis of the impact dynamics of shape memory alloy hybrid composites for advanced applications // *Materials*. – 2019. – T. 12. – №. 1. – C. 153.
46. Gupta, S. Design and manufacturing process of 3D printed ankle-foot orthoses for podiatry: a state-of-the-art review / S. Gupta, D. Mittal, J. Narayan, S. Jhunjhunwala, S. K. Dwivedy // *3D Printing in Podiatric Medicine* / ed. by K. Sandhu, S. Singh, C. Prakash, K. Subburaj, S. Ramakrishna. – London : Academic Press, 2023. – P. 151–173. – DOI: 10.1016/B978-0-323-91911-1.00010-9.
47. Gusev D.E, Lukina E.A., Kollerov M.Y, Vinogradov R.E. Mechanical Behavior of a Carbon Fiber Composite Material Reinforced with Titanium Nickelide Wire // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, V.1079, C.3, №042042
48. Hartl, D. J. Aerospace applications of shape memory alloys / D. J. Hartl, D. C. Lagoudas // *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part G: Journal of Aerospace Engineering*. – 2007. – Vol. 221. – P. 535–552.

49. Hermez, L. Clinical Gait Analysis: Characterizing Normal Gait and Pathological Deviations Due to Neurological Diseases / L. Hermez, A. Halimi, N. Houmani [и др.] // *Sensors*. – 2023. – Vol. 23. – Art. 6566. – DOI: 10.3390/s23146566.
50. ISO 8549-3:2020. Prosthetics and orthotics. Vocabulary. Part 3: Terms relating to orthoses. – Geneva : International Organization for Standardization, 2020. – 8p.
51. Jani, J. M. A review of shape memory alloy research, applications and opportunities / J. M. Jani, M. Leary, A. Subic, M. A. Gibson // *Materials & Design*. – 2014. – Vol. 56. – P. 1078–1113. – DOI: 10.1016/j.matdes.2013.11.084.
52. Katsiropoulos, C.V. Improving the damping behavior of fiber-reinforced polymer composites with embedded superelastic shape memory alloys (SMA) / C.V. Katsiropoulos, P. Pappas, N. Koutroumanis, A. Kokkinos, C. Galiotis // *Smart Materials and Structures*. – 2020. – V. 29. – 025006
53. Kaynak, Y. Tool-wear analysis in cryogenic machining of NiTi shape memory alloys: A comparison of tool-wear performance with dry and MQL machining / Y. Kaynak, H.E. Karaca, R.D. Noebe, I.S. Jawahir // *Wear*. – 2013. – V. 306. – p. 51–63.
54. Kirkby, E.L. Embedded shape-memory alloy wires for improved performance of self-healing polymers / E.L. Kirkby, J.D. Rule, V.J. Michaud, N.R. Sottos, S.R. White, J.A.E. Manson. // *Advanced Functional Materials*. – 2008. – V. 18. – p. 2253–2260.
55. Kirkby, E.L., O’Keane, J., de Oliveira, R., Michaud, V.J., Manson, J.A.E.: Tailored processing of epoxy with embedded shape memory alloy wires. *Smart Mater. Struct.* 18 (2009). Art. no. 095043
56. Kitaoka, H. The Effect of Custom-Made Braces for the Ankle and Hindfoot on Ankle and Foot Kinematics and Ground Reaction Forces / H. Kitaoka, X. Crevoisier, K. Harbst [и др.] // *Archives of Physical Medicine and Rehabilitation*. – 2006. – Vol. 87, No. 1. – P. 130–135. – DOI: 10.1016/j.apmr.2005.08.120.
57. Klaewkasikum, K. The ankle kinematic reference of normal gait pattern in Thai adults / K. Klaewkasikum, T. Patathong, C. Angsanuntsukh, T. Woratanarat, J. Sanguantrakul, P. Woratanarat // *Frontiers in Surgery*. – 2022. – Vol. 9. – Art. 915090. – DOI: 10.3389/fsurg.2022.915090.
58. Kollerov, M. Impact of material structure on the fatigue behaviour of TiNi leading to a modified Coffin–Manson equation / M. Kollerov, E. Lukina, D.E. Gusev, P.

Mason, P. Wagstaff // *Materials Science and Engineering: A*. – 2013. – Vol. 585. – P. 356–362.

59. Kollerov, M.Yu. Mechanical Properties of a Carbon Fiber Reinforced Plastic–Titanium Nickelide Functional Composite Material / M.Yu. Kollerov, V.S. Spektor, A.A. Skoblin, S.I. Gurtovoi, A.V. Saakyan, D.E. Gusev // *Russian Metallurgy (Metally)*. – 2019. - No. 4. - pp. 331–335.

60. Kumar, R. Effectiveness of 3D printed carbon fiber composite strut in customized ankle foot orthosis / R. Kumar, R. Kumar, P. Kalra [и др.] // *Composite Structures*. – 2023. – Vol. 324. – Art. 117540. – DOI: 10.1016/j.compstruct.2023.117540.

61. Kumar, V. Studies on composites based on HTV and RTV silicone rubber and carbon nanotubes for sensors and actuators / V. Kumar, G. Lee, Monika [и др.] // *Polymer*. – 2020. – Vol. 190. – Art. 122221. – DOI: 10.1016/j.polymer.2020.122221.

62. Lagoudas, D. (ed.): *Shape Memory Alloys: Modeling and Engineering Applications* / ed. by D. C. Lagoudas. – New York : Springer, 2008.

63. Lam, W. K. Biomechanical and electromyographic evaluation of ankle foot orthosis and dynamic ankle foot orthosis in spastic cerebral palsy / W. K. Lam, J. C. Leong, Y. H. Li, Y. Hu, W. W. Lu // *Gait & Posture*. – 2005. – Vol. 22, No. 3. – P. 189–197. – DOI: 10.1016/j.gaitpost.2004.09.011.

64. Leite, B. Processing methodology to embedding NiTi shape memory fibers into a polymer-based composite plate / B. Leite, R. Macedo, W. Amorim Júnior, C. de Araújo // *Materials Science Forum*. – 2010. – Vol. 643. – P. 1–5. – DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.643.1.

65. Lester B. T. et al. Review and perspectives: shape memory alloy composite systems // *Acta Mechanica*. – 2015. – T. 226. – №. 12. – C. 3907-3960.

66. Li, Y. Morphology, rheological, thermal, and mechanical properties of high-density polyethylene toughened by propylene-ethylene random copolymers / Y. Li, D. Li, H. Cheng [и др.] // *Colloid and Polymer Science*. – 2023. – Vol. 301. – P. 117–126. – DOI: 10.1007/s00396-022-05049-y.

67. Ma Z., Zhang P., Zhu J. Comparative studies on the effect of fabric structure on mechanical properties of carbon fiber/epoxy composites // *Journal of Industrial Textiles*. – 2022. – Vol. 51, No. 1_suppl. – P. 1348S–1371S. – DOI: 10.1177/1528083720987517.

68. Ma, J. High temperature shape memory alloy / J. Ma, I. Karaman, R. D. Noebe // *International Materials Reviews*. – 2010. – Vol. 55, No. 5. – P. 257–315. – DOI: 10.1179/095066010X12646898728363.
69. Machado, L. Medical applications of shape memory alloys / L. Machado, M. Savi // *Brazilian Journal of Medical and Biological Research*. – 2003. – Vol. 36. – P. 683–691.
70. Masuelli, M. A. Introduction of fibre-reinforced polymers – polymers and composites: concepts, properties and processes / M. A. Masuelli // *Fiber Reinforced Polymers – The Technology Applied for Concrete Repair*. – London : IntechOpen, 2013.
71. Mertmann, M. Design and application of shape memory actuators / M. Mertmann, G. Vergani // *European Physical Journal Special Topics*. – 2008. – V. 158. – p. 221-230.
72. Mitchell, M., Kyberd, P., & Biden, E. (2013). A Study of the Rollover Shape in Unimpaired Persons. *JPO Journal of Prosthetics and Orthotics*, 25(3), 138–142. <https://doi.org/10.1097/JPO.0b013e31829c1d31>
73. Morgan, N. B. Medical shape memory alloy applications—the market and its products / N. B. Morgan // *Materials Science and Engineering: A*. – 2004. – Vol. 378. – P. 16–23.
74. Muralidhara B., Kumaresh Babu S. P., Suresha B. The effect of fiber architecture on the mechanical properties of carbon/epoxy composites // *Materials Today: Proceedings*. – 2020. – Vol. 22, Part 4. – P. 1755–1764. – DOI: 10.1016/j.matpr.2020.03.008.
75. Muralidhara B., Kumaresh Babu S. P., Suresha B. Utilizing vacuum bagging process to prepare carbon fiber/epoxy composites with improved mechanical properties // *Materials Today: Proceedings*. – 2020. – Vol. 27, Part 3. – P. 2022–2028. – DOI: 10.1016/j.matpr.2019.09.051.
76. Musiienko, D. Effect of crystal quality on twinning stress in Ni–Mn–Ga magnetic shape memory alloys / D. Musiienko, F. Nilsen, A. Armstrong [et al.] // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2021. – Vol. 14. – P. 1934–1944. – DOI: 10.1016/j.jmrt.2021.07.081.

77. Najmeddine, A. Physics-based Constitutive Modeling of Photo-oxidative Aging in Semi-Crystalline Polymers based on Chemical Characterization Techniques / A. Najmeddine, Z. Xu, G. Liu [и др.]. – 2021.
78. Naresh, C. Shape memory alloys: A state of art review / C. Naresh, P. Bose, C. S. P. Rao // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2016. – Vol. 149. – Art. 012054.
79. Nouri, A. Materials and Manufacturing for Ankle–Foot Orthoses: A Review / A. Nouri, L. Wang, Y. Li, C. Wen // Advanced Engineering Materials. – 2023. – Vol. 25. – Art. 2300238. – DOI: 10.1002/adem.202300238.
80. Nouri, A. Materials and Manufacturing for Ankle–Foot Orthoses: A Review / A. Nouri, L. Wang, Y. Li, C. Wen // Advanced Engineering Materials. – 2023. – Vol. 25. – Art. 2300238. – DOI: 10.1002/adem.202300238.
81. Nurazzi, N. M. A review on natural fiber reinforced polymer composite for bullet proof and ballistic applications / N. M. Nurazzi [et al.] // Polymers. – 2021. – Vol. 13, No. 4. – Art. 646.
82. Otsuka, K. Shape Memory Materials / K. Otsuka, C. M. Wayman. – Cambridge : Cambridge University Press, 1998. – 284 p.
83. Ozbulut, O. E. Seismic response control using shape memory alloys: a review / O. E. Ozbulut, S. Hurlebaus, R. Desroches // Journal of Intelligent Material Systems and Structures. – 2011. – Vol. 22. – P. 1531–1549.
84. Paiva J. M. F. de, Mayer S., Rezende M. C. Comparison of tensile strength of different carbon fabric reinforced epoxy composites // Materials Research. – 2006. – Vol. 9, No. 1. – P. 83–90. – DOI: 10.1590/S1516-14392006000100016.
85. Pangestu, P. A. 3D-Printed Ankle Foot Orthosis (AFO) with Optimized Material and Design for Children with Cerebral Palsy / P. A. Pangestu, C. Harito, E. Sitepu, S. G. Herawan, S. A. Abrori, C. C. L. Tobing // Designs. – 2026. – Vol. 10. – Art. 1. – DOI: 10.3390/designs10010001.
86. Poh, L. Characterization of industrial low-density polyethylene: a thermal, dynamic mechanical, and rheological investigation / L. Poh, Q. Wu, Y. Chen [и др.] // Rheologica Acta. – 2022. – Vol. 61. – P. 701–720. – DOI: 10.1007/s00397-022-01360-1.

87. Pollen, T. N. Effects of 3D-printed ankle-foot orthoses on gait: a systematic review / T. N. Pollen, A. Jor, F. Munim [и др.] // *Assistive Technology*. – 2025. – Vol. 37, No. 4. – P. 287–303. – DOI: 10.1080/10400435.2024.2411563.
88. Pradhan, D. Impact of plantar flexion resistive moment of dynamic ankle foot orthosis on measures of center of pressure and clinical gait outcomes in individuals with post-stroke hemiparesis / D. Pradhan, R. K. Mohanty // *Gait & Posture*. – 2024. – Vol. 113. – P. 58–66. – DOI: 10.1016/j.gaitpost.2024.05.024.
89. Prashanth, S. Fiber reinforced composites – a review / S. Prashanth [et al.] // *Journal of Material Sciences & Engineering*. – 2017. – Vol. 6, No. 3. – P. 2–6.
90. Raghavan, J. Damping, tensile, and impact properties of superelastic shape memory alloy (SMA) fiber-reinforced polymer composites / J. Raghavan, T. Bartkiewicz, S. Boyko, M. Kupriyanov, N. Rajapakse, B. Yu // *Composites Part B: Engineering*. – 2010. – Vol. 41, No. 3. – P. 214–222. – DOI: 10.1016/j.compositesb.2009.10.009.
91. Raj, R. Numerical and Experimental Mechanical Analysis of Additively Manufactured Ankle–Foot Orthoses / R. Raj, A. R. Dixit, K. Łukaszewski, R. Wichniarek, J. Rybarczyk, W. Kuczko, F. Górski // *Materials*. – 2022. – Vol. 15, No. 17. – Art. 6130. – DOI: 10.3390/ma15176130.
92. Rey, T. An original architected TiNi silicone rubber structure for biomedical applications / T. Rey, J. B. Le Cam, G. Chagnon, D. Favier, M. Rebouah, F. Razan, E. Robin, P. Didier, L. Heller, S. Faure, K. Janouchova // *Materials Science and Engineering: C*. – 2014. – Vol. 45. – P. 184–190. – DOI: 10.1016/j.msec.2014.08.062.
93. Rogati, G. Design principles, manufacturing and evaluation techniques of custom dynamic ankle-foot orthoses: a review study / G. Rogati, P. Caravaggi, A. Leardini // *Journal of Foot and Ankle Research*. – 2022. – Vol. 15. – Art. 38. – DOI: 10.1186/s13047-022-00547-2.
94. Rogers, C.A., Robertshaw, H.H.: Development of a novel smart material. In: *Proceedings of the 1988 Winter Annual Meeting of the American Society of Mechanical Engineers*, pp. 1–5 (1988)
95. S. A. Amin and A. Y. Hassan, “Experimental and finite elements analysis study of warming effect on deboned force for embedded TiNinol wire into linear low density polyethylene,” *Al-Khwarizmi Eng. J.* 14 (4), 1–8 (2018).

96. Saeedi, H. Design and Evaluation of Hybrid Passive Spring Damper Ankle Foot Orthosis for Gait Performance in Drop Foot Patients: A Feasibility Study / H. Saeedi, E. Pourhoseingholi // *Journal of Biomedical Physics and Engineering*. – 2023. – Vol. 13, No. 4. – P. 377–382. – DOI: 10.31661/jbpe.v0i0.2005-1121.
97. Salakhov, I. I. Low-Temperature Mechanical Properties of High-Density and Low-Density Polyethylene and Their Blends / I. I. Salakhov, N. M. Shaidullin, A. E. Chalykh [и др.] // *Polymers*. – 2021. – Vol. 13, No. 11. – Art. 1821. – DOI: 10.3390/polym13111821.
98. Samal, S. Shape Memory Behaviour of PMMA-Coated TiNi Alloy under Thermal Cycle / S. Samal, O. Kosjakova, D. Vokoun, I. Stachiv // *Polymers*. – 2022. – Vol. 14, No. 14. – Art. 2932. – DOI: 10.3390/polym14142932.
99. Samal, S. Study of Interfacial Adhesion between Nickel-Titanium Shape Memory Alloy and a Polymer Matrix by Laser Surface Pattern / S. Samal, O. Tyc, L. Heller, P. Šittner, M. Malik, P. Poddar, M. Catauro, I. Blanco // *Applied Sciences*. – 2020. – Vol. 10, No. 6. – Art. 2172. – DOI: 10.3390/app10062172.
100. Sarma, T. Material Selection and Development of Ankle Foot Orthotic Device / T. Sarma, D. Pandey, T. Sahai, R. P. Tewari // *Materials Today: Proceedings*. – 2019. – Vol. 18, Part 7. – P. 2509–2514. – DOI: 10.1016/j.matpr.2019.07.107.
101. Sathishkumar, T. P. Glass fiber-reinforced polymer composites – a review / T. P. Sathishkumar, S. Satheeshkumar, J. Naveen // *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. – 2014. – Vol. 33, No. 13. – P. 1258–1275.
102. Schenk, V. Vitrimers composites: current state and future challenges / V. Schenk, K. Labastie, M. Destarac, P. Olivier, M. Guerre // *Materials Advances*. – 2022. – Vol. 3. – DOI: 10.1039/D2MA00654E.
103. Shahar, F. S. A review on the orthotics and prosthetics and the potential of kenaf composites as alternative materials for ankle-foot orthosis / F. S. Shahar, M. T. H. Sultan, S. H. Lee, M. Jawaid, A. U. Md Shah, S. N. A. Safri, P. N. Sivasankaran // *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. – 2019. – Vol. 99. – P. 169–185. – DOI: 10.1016/j.jmbbm.2019.07.020.
104. Shape Memory Alloy Engineering for Aerospace, Structural and Biomedical Applications / ed. by A. Concilio, V. Antonucci, F. Auricchio, L. Lecce, E. Sacco. – 2nd ed. – Amsterdam : Elsevier, 2021. – 934 p.

105. Shape Memory Alloy Engineering For Aerospace, Structural and Biomedical Applications. Edited by Lecce L. and Concilio A., Elsevier Ltd. – 2015. – p. 448. <https://doi.org/10.1016/C2012-0-07151-7>.
106. Shape Memory Alloys for Biomedical Applications. Edited by Yoneyama T, Miyazaki S. Cambridge: Woodhead Publishing. – 2009. – p. 352.
107. Shebani, A. The Influence of LDPE Content on the Mechanical Properties of HDPE/LDPE Blends / A. Shebani, A. Klash, R. Elhabishi, S. Abdsalam, H. Elbreki, W. Elhrari // Research & Development in Material Science. – 2018. – Vol. 7(5). – RDMS.000670.2018. – 7 pp. DOI: 10.31031/RDMS.2018.07.000672.
108. Si, G. Cyclic–acyclic monomers metathesis polymerization for the synthesis of degradable thermosets, thermoplastics and elastomers / G. Si, C. Chen // Nature Synthesis. – 2022. – Vol. 1. – P. 956–966. – DOI: 10.1038/s44160-022-00163-9.
109. Silva, R. A Review of Additive Manufacturing Studies for Producing Customized Ankle-Foot Orthoses / R. Silva, A. Veloso, N. Alves, C. Fernandes, P. Morouço // Bioengineering. – 2022. – Vol. 9, No. 6. – Art. 249. – DOI: 10.3390/bioengineering9060249.
110. Silva, R. A Review of Additive Manufacturing Studies for Producing Customized Ankle-Foot Orthoses / R. Silva, A. Veloso, N. Alves, C. Fernandes, P. Morouço // Bioengineering. – 2022. – Vol. 9, No. 6. – Art. 249. – DOI: 10.3390/bioengineering9060249.
111. Singh, T. J. Characterization of Kevlar fiber and its composites: a review / T. J. Singh, S. Samanta // Materials Today: Proceedings. – 2015. – Vol. 2, No. 4–5. – P. 1381–1387.
112. Sittner, P. Young's modulus of austenite and martensite phases in superelastic TiNi wires / P. Sittner, L. Heller, J. Pilch, C. Curfs, T. Alonso, D. Favier // Journal of Materials Engineering and Performance. – 2014. – Vol. 23, No. 7. – P. 2303–2314. – DOI: 10.1007/s11665-014-0976-x.
113. Skigen, J. T. Customized passive-dynamic ankle–foot orthoses can improve walking economy and speed for many individuals post-stroke / J. T. Skigen, C. A. Koller, D. S. Reisman [и др.] // Journal of NeuroEngineering and Rehabilitation. – 2024. – Vol. 21. – Art. 126. – DOI: 10.1186/s12984-024-01425-7.

114. Skigen, J. T. Passive-dynamic ankle-foot orthoses change post-stroke lower extremity constituent work profile / J. T. Skigen, C. A. Koller, D. S. Reisman, Z. N. McKee, S. R. Pinhey, J. M. Wilken, E. S. Arch // *Journal of Biomechanics*. – 2024. – Vol. 177. – Art. 112414. – DOI: 10.1016/j.jbiomech.2024.112414.
115. Smith, N. A. Improved adhesion between a nickel-titanium shape memory alloy and a polymer matrix via silane coupling agents / N. A. Smith, G. G. Antoun, A. B. Ellis, W. C. Crone // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2004. – Vol. 35, No. 11. – P. 1307–1312. – DOI: 10.1016/j.compositesa.2004.05.013.
116. Spychała, M. J. Structural and Mechanical Properties of Recycled HDPE with Milled GFRP as a Filler / M. J. Spychała, P. Latko-Durałek, D. Miedzińska [и др.] // *Materials*. – 2024. – Vol. 17. – Art. 5875. – DOI: 10.3390/ma17235875.
117. Steineman, B. D. Biomechanical evaluation of total ankle arthroplasty. Part I: Joint loads during simulated level walking / B. D. Steineman, F. J. Quevedo González, D. R. Sturnick, J. T. Deland, C. A. Demetracopoulos, T. M. Wright // *Journal of Orthopaedic Research*. – 2021. – Vol. 39, No. 1. – P. 94–102. – DOI: 10.1002/jor.24902.
118. Taheri-Behrooz F., Taheri F., Hosseinzadeh R. Characterization of a shape memory alloy hybrid composite plate subject to static loading // *Materials & Design*. – 2011. – T. 32. – №. 5. – C. 2923-2933.
119. Takaku A., Shioya M., Shimizu J. et al. Effect of resin properties on the tensile strength of carbon fiber-resin composite strands // *Sen'i Gakkaishi*. – 1983. – Vol. 39, No. 8. – P. T315–T321. – DOI: 10.2115/fiber.39.8_T315.
120. Turner, T.L. Modeling, fabrication and testing of a SMA hybrid composite jet engine chevron concept / T.L. Turner, R. Buehrle, R. Cano, G. Fleming // *Journal of Intelligent Materials Systems and Structures*. – 2006. – V. 17. – p. 483–497.
121. Wang, L. Experimental and numerical investigation on mechanical properties change of HDPE in various aging conditions / L. Wang, Z. Qi, C. Yang [и др.] // *npj Materials Degradation*. – 2025. – Vol. 9. – Art. 54. – DOI: 10.1038/s41529-025-00606-6.
122. Wang, Y. Three-dimensional gait analysis of orthopaedic common foot and ankle joint diseases / Y. Wang, Y. Qi, B. Ma, H. Wu, Y. Wang, B. Wei, X. Wei, Y. Xu // *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*. – 2024. – Vol. 12. – Art. 1303035. – DOI: 10.3389/fbioe.2024.1303035.

123. Wingfield, J. R. J. Treatment of composite surfaces for adhesive bonding / J. R. J. Wingfield // *International Journal of Adhesion and Adhesives*. – 1993. – Vol. 13, No. 3. – P. 151–156.
124. Wojciechowski, E. Feasibility of designing, manufacturing and delivering 3D printed ankle-foot orthoses: a systematic review / E. Wojciechowski, A. Y. Chang, D. Balassone [и др.] // *Journal of Foot and Ankle Research*. – 2019. – Vol. 12. – Art. 11. – DOI: 10.1186/s13047-019-0321-6.
125. Yamamoto, S. Effects of plantar flexion resistive moment generated by an ankle-foot orthosis with an oil damper on the gait of stroke patients: a pilot study / S. Yamamoto, N. Tomokiyo, T. Yasui, T. Kawaguchi // *Prosthetics and Orthotics International*. – 2013. – Vol. 37, No. 3. – P. 212–221. – DOI: 10.1177/0309364612460266.
126. Yan, T. Review of assistive strategies in powered lower-limb orthoses and exoskeletons / T. Yan, M. Cempini, C. M. Oddo, N. Vitiello // *Robotics and Autonomous Systems*. – 2015. – Vol. 64. – P. 120–136. – DOI: 10.1016/j.robot.2014.09.032.
127. Yeh, C. H. Optimizing 3D printed ankle-foot orthoses for patients with stroke: Importance of effective elastic modulus and finite element simulation / C. H. Yeh, K. R. Lin, F. C. Su, H. Y. Hsu, L. C. Kuo, C. C. Lin // *Heliyon*. – 2024. – Vol. 10, No. 5. – Art. e26926. – DOI: 10.1016/j.heliyon.2024.e26926.
128. Yuan, G. Structural deformation performance of glass fiber reinforced polymer/composite beam actuated by embedded indented SMA wires / G. Yuan, Y. Bai, Z. Jia, K. Lau, P. Hung // *Composites Part B: Engineering*. – 2019. – V. 159. – p. 284–291.
129. Zhang, Z. Iron-based shape memory alloys in construction, research, applications and opportunities / Z. Zhang, J. Zhang, H. Wu, Y. Ji, D. Kumar // *Materials*. – 2022. – Vol. 15, No. 5. – Art. 1723. – DOI: 10.3390/ma15051723.
130. Zhang, Z. Iron-based shape memory alloys in construction, research, applications and opportunities / Z. Zhang, J. Zhang, H. Wu, Y. Ji, D. Kumar // *Materials*. – 2022. – Vol. 15, No. 5. – Art. 1723. – DOI: 10.3390/ma15051723.
131. Zhang, Z. Mechanical Properties of High Temperature Vulcanized Silicone Rubber Aged in the Natural Environment / Z. Zhang, J. Zhao, X. Wan, X. Jiang, J. Hu // *Polymers*. – 2022. – Vol. 14. – Art. 4439. – DOI: 10.3390/polym14204439.
132. Zhou G., Sun Q., Meng Z. et al. Experimental investigation on the effects of fabric architectures on mechanical and damage behaviors of carbon/epoxy woven

composites // Composite Structures. – 2021. – Vol. 257. – Art. 113366. – DOI: 10.1016/j.compstruct.2020.113366.

133. Zhou, C. Research and Development of Ankle–Foot Orthoses: A Review / C. Zhou, Z. Yang, K. Li, X. Ye // Sensors. – 2022. – Vol. 22. – Art. 6596. – DOI: 10.3390/s22176596.

134. Zhou, G. Design, manufacture and evaluation of bending behavior of composite beams embedded with SMA wires / G. Zhou, P. Lloyd // Composites Science and Technology. – 2009. – V. 69. - p. 2034-2041.

135. Головин, И. С. Внутреннее трение и механическая спектроскопия металлических материалов [Текст] : учебник / И. С. Головин ; М-во образования и науки РФ, Федер. гос. авт. образоват. учреждение высш. проф. образования «Нац. исслед. технологический ун-т „МИСИС“», Каф. металловедения цв. металлов. – Москва : Издательский дом МИСИС, 2012. – 246 с. : ил., табл. – ISBN 978-5-87623-638-8.

136. ГОСТ 23554.1–79. Система технической диагностики изделий. Экспертные методы оценки качества промышленной продукции. Основные положения. – М. : Издательство стандартов, 1980.

137. ГОСТ 23554.2–81. Система технической диагностики изделий. Экспертные методы оценки качества промышленной продукции. Обработка экспертных оценок. – М. : Издательство стандартов, 1982.

138. ГОСТ Р 59229–2020. Аппараты ортопедические на голеностопный сустав. Технические требования. – М. : Стандартинформ, 2020. – 12 с.

139. ГОСТ Р 71819–2024. Изделия протезно-ортопедические. Общие технические требования. – М. : Российский институт стандартизации, 2024.

140. Гусев Д.Е., Коллеров М.Ю., Попов А.А. Влияние объемной доли Ti_2Ni и старения на структуру и свойства сплавов на основе никелида титана // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2018. - №2 (752). - с. 14-21.

141. Гусев, Д.Е. Влияние структуры и условий испытаний на критические деформации и напряжения в сплавах на основе никелида титана / Д.Е. Гусев, М.Ю. Коллеров, Р.Е. Виноградов // Деформация и разрушение материалов. – 2018. – №7. – С. 17-23.

142. Коллеров М.Ю., Гусев Д.Е., Афонина М.Б., Виноградов Р.Е. Влияние структуры на критические напряжения и деформации сплавов на основе никелида титана // Металлы. - 2020. - №4. - с. 56-63.

143. Коллеров М.Ю., Гусев Д.Е., Лукина Е.А., Виноградов Р.Е. Возможности создания новых композиционных материалов из углепластиковой матрицы и проволоки из сплава на основе никелида титана, обладающих высокими упругими свойствами // Титан. – 2021. - №2. - с. 4-9

144. Коллеров М.Ю., Гусев Д.Е., Чернышова А.А., Гуртовой С.И., Виноградов Р.Е. Влияние содержания никеля и примесей на структуру и температуры эффекта памяти формы сплавов на основе никелида титана // Титан. – 2019. - №1. – с. 7-14.

145. Коллеров М.Ю., Гусев Д.Е., Шаронов А.А., Афонина М.Б. Влияние химического состава и структуры на температуру восстановления формы сплавов на основе никелида титана // Metallurg. – 2021. - №1. – с. 102-110.

146. Коллеров, М.Ю. Влияние исходной структуры полуфабриката и режимов старения на температуры восстановления формы сплавов на основе никелида титана / М.Ю. Коллеров, Е.А. Лукина, А.О. Снегирёв, О.С. Алсаева // Титан. – 2023. - №2(78). – с. 18-24.

147. Коллеров, М.Ю. Влияние механизмов деформации на усталостные свойства металлических материалов / М.Ю. Коллеров, А.А. Ильин, Д.Е. Гусев, Д.А. Ламзин // Металлы. – 2008. – №5. – С.72-79.

148. Коллеров, М.Ю. Структурный механизм управления характеристиками запоминания формы сплавов на основе никелида титана / М.Ю. Коллеров, Д.Е. Гусев, А.А. Шаронов, Е.В. Шинаева // Деформация и разрушение материалов. – 2016. – № 2. – С. 20-25.

149. Матыцин А.В. Разработка композиционного материала полимер–никелид титана с эффектом запоминания формы. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Москва. 2002

150. Олейникова, А. С. Влияние старения на механическое поведение сплава Ti-50,7 % ат. Ni / А. С. Олейникова, С. Д. Прокошкин, Л. М. Капуткина [и др.] // Технология легких сплавов. – 1990. – № 4. – С. 28–34.

Приложение А. Акт использования



ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
ЖИЗНЬ БЕЗ ПРЕГРАД
 Протезирование конечностей любой сложности



УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор

ООО «ЖИЗНЬ БЕЗ ПРЕГРАД»

Машкарин Е.И.

« 26 » 06 2026 г

АКТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Настоящим актом подтверждается, что результаты диссертационной работы Бурдина Д.В. «Разработка технологии изготовления композиционных материалов «полимер - никелид титана» с заданным уровнем функциональных свойств для производства протезно-ортопедических изделий» использованы при разработке и изготовлении опытных образцов протезно-ортопедических изделий со съемным упругим элементом, а именно:

1. Рекомендации по выбору архитектуры и технологических параметров изготовления гибридного композиционного материала «углепластик - никелид титана» были использованы для изготовления конструкций динамических пружин протезов стопы, выполняемых по индивидуальному заказу при частичной ампутации стопы в результате минно-взрывного ранения.

2. Методика расчета оптимальной объемной доли армирующих элементов и технология изготовления композиционного материала «полиэтилен - никелид титана» были использованы для разработки и изготовления динамических туторов для ходьбы типа DAFO, используемых при лечении пациентов с детским церебральным параличом и для реабилитации пареза мышц голени.

Коммерческий директор

Котельников И. М.