

## Оптимизация режимов термообработки TiNi проволоки медицинского назначения

В.В. Рубаник, \*С.Н. Милюкина, \*В.В. Рубаник (мл.)

Институт технической акустики НАН Беларуси

\*Витебский государственный технологический университет

**Резюме:** В работе приведены результаты исследования влияния температуры и времени тепловой обработки на характеристические температуры, сверхупругие свойства и задаваемую деформацию проволоки TiNi для медицинского применения. Исследования проводили на образцах проволоки сплава Ti-50,8 ат. % Ni, в котором фазовые переходы реализуются по схеме  $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ . Образцы в свободном и заневоленном состоянии подвергали тепловой обработке при различных температурах от 250 до 550°C в течение промежутков времени от 15 до 120 минут с последующей закалкой в воде. После чего измеряли заданную деформацию и исследовали сверхупругие свойства и параметры мартенситных превращений. В результате проведенных исследований получены зависимости температур фазовых переходов, сверхупругих свойств и закрепления формы от вышеуказанных режимов термообработки.

**Ключевые слова:** мартенситные превращения, никелид титана, термообработка TiNi.

В медицине роль металлов и сплавов в качестве имплантируемых материалов имеет основополагающее значение. Невозможно выделить сегодня область медицины, в которой металлические имплантаты не использовались бы в качестве важнейших функциональных элементов. Активное развитие имплантологии с использованием металлических материалов определяется постоянным стремлением металлургов не только улучшить физико-механические свойства металлов и сплавов и их коррозионную стойкость, но и приблизить характеристики имплантируемых конструкций к свойствам тканей организма.

Уникальные свойства сплавов с эффектом памяти формы (их способность запоминать форму, сверхупругость, биологическая совместимость с тканями человеческого организма) позволяют успешно применять их в медицине уже много лет в качестве материала для изготовления имплантатов и различных медицинских инструментов. Сегодня сплавы с эффектом памяти формы используются в медицине в качестве имплантатов в виде внутрикостных штифтов, элементов для фиксации костных отломков, стержней и аппаратов для исправления деформации позвоночника, челюстно-лицевых имплантатов, искусственных клапанов сердца, протезов сосудов, эндопротезов в нейрохирургии, кератопротезов в офтальмологии, ортодонтических материалов и т.д.

Оптимальный имплантат должен по поведению быть подобен живой ткани, а именно, проявлять высокие эластичные свойства, иметь заданный гистерезис на деформационной диаграмме нагрузка-разгрузка, степень и величина восстановления формы должны соответствовать необходимой величине и степени восстановления формы тканей. Анализ свойств металлических материалов и сплавов показывает, что наилучшим комплексом функциональных свойств (обратимая деформация, характеристические температуры интервала мартенситных превращений и др.) в сочетании с высокими значениями механических свойств обладают сплавы никелида титана [1-3].

Применение сплавов с памятью формы для изготовления имплантатов и медицинских инструментов предполагает задание изделию конкретной конфигурации и требует умения оптимального выбора сплава TiNi и способов направленного изменения его функциональных свойств. Одним из способов задания формы изделия и требуемых механических характеристик является термическая обработка материала. Использование различных режимов термообработки позволяет довольно широко варьировать параметры эффектов памяти формы, сверхэластичности и температуры начала и окончания фазовых превращений в сплавах TiNi.

Данная работа проводилась с целью исследования влияния температур и времени отжига на функциональные свойства TiNi проволоки для медицинского применения, а именно, задание формы, сверхупругости и характеристических температур.

### Объекты и методы исследований

В качестве объектов исследования были выбраны проволочные образцы из сплава Ti-50,8 ат. %Ni диаметром 0,54 мм. Образцы выдерживали при температурах от 250 до 550°C в течение различных промежутков времени от 15 до 120 минут с последующей закалкой в воде.

Характеристические температуры, кинетику и последовательность мартенситных превращений в TiNi изучали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Образцы массой ~ 5 мг помещали в дифференциальный сканирующий калориметр и определяли температуры и кинетику прямого и обратного мартенситных переходов по зависимостям теплового потока от температуры  $H(T)$ . При охлаждении и нагревании скорость изменения температуры составляла 10°C/мин.

Сверхупругие свойства исследовали методом трёхточечного изгиба образцов (нагрузка-разгрузка) в рабочем диапазоне температур 35÷37°C. Образцы представляли собой отрезки проволоки длиной 10 мм, которые располагались на опорах с базой 5 мм. Диаграммы деформирования получали, нагружая образцы до достижения 6 %-ной деформации с последующей разгрузкой.

Влияние времени и температуры отжига на задание формы изучали на проволочных образцах TiNi длиной 20 мм, которые фиксировали вокруг оправки, задавая 3 %-ную деформацию, и затем подвергали вышеуказанной тепловой обработке.

### Результаты и обсуждение

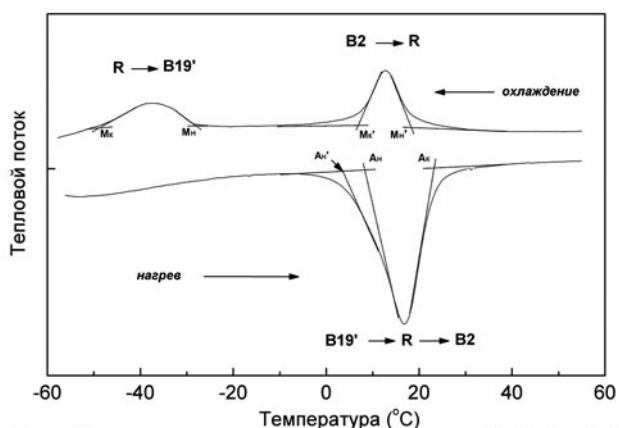


Рис. 1 Изменение теплового потока в исходном сплаве Ti -50,8 ат. % Ni при его охлаждении и нагревании через интервалы полных мартенситных превращений.

При охлаждении сначала осуществляется мартенситное превращение из кубической структуры B2 в ромбоэдрическую R, которое начинается и заканчивается при температурах  $M_n' = 21^\circ\text{C}$  и  $M_s' = 9^\circ\text{C}$  соответственно, а при дальнейшем охлаждении в диапазоне температур от  $M_n = -25^\circ\text{C}$  до  $M_s = -51^\circ\text{C}$  образуется моноклинная B19' мартенситная структура. При нагревании наблюдается один асимметричный температурный пик, т.е. при температуре  $A_n' = 9^\circ\text{C}$  начинается превращение B19' → R, а при температурах  $A_n = 12^\circ\text{C}$  и  $A_s = 22^\circ\text{C}$  начинается и заканчивается обратное превращение в B2-фазу.

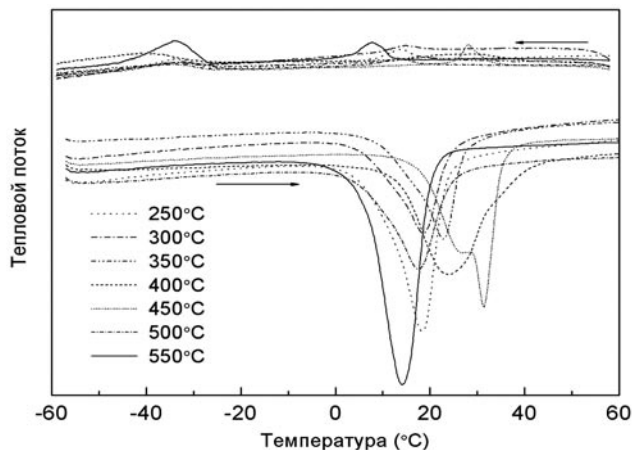


Рис. 2 Изменение теплового потока в сплаве Ti -50,8 ат. % Ni при его охлаждении и нагревании через интервалы полных мартенситных превращений. Параметры предварительной термообработки указаны на рисунке.

На рис. 1 представлены кривые ДСК исходного материала при охлаждении и нагревании через интервал мартенситных превращений. Видно, что при прямом мартенситном превращении наблюдаются два температурных пика, энтальпии которых близки к B2 → R и R → B19' переходам. Т.е. в процессе охлаждения сначала осуществляется мартенситное превращение из кубической структуры B2 в ромбоэдрическую R, которое начинается и заканчивается при температурах  $M_n' = 21^\circ\text{C}$  и  $M_s' = 9^\circ\text{C}$  соответственно, а при дальнейшем охлаждении в диапазоне температур от  $M_n = -25^\circ\text{C}$  до  $M_s = -51^\circ\text{C}$  образуется моноклинная B19' мартенситная структура. При нагревании наблюдается один асимметричный температурный пик, т.е. при температуре  $A_n' = 9^\circ\text{C}$  начинается превращение B19' → R, а при температурах  $A_n = 12^\circ\text{C}$  и  $A_s = 22^\circ\text{C}$  начинается и заканчивается обратное превращение в B2-фазу.

Калориметрические кривые образцов, повергнутых отжигу при температурах от 250 до 550°C в течение 30 минут с последующей закалкой в воде, представлены на рис. 2. Видно, что при температурах отжига 250, 300 и 350°C кинетика мартенситных превращений изменяется слабо. После термообработки при 400 и 450°C наблюдается уширение пиков B2 → R (до 25°C) и обратного (до 30°C) превращений. Кроме того, на кривой ДСК образца после отжига при 450°C отчётливо видны два температурных пика при обратном переходе. Отжиг при более высоких температурах (500 и 550°C) смещает температурные пики B2 → R и обратного превращений в направлении более низких температур, а температурный пик превращения R → B19' в направлении более

высоких температур. После отжига при 550°C при нагревании наблюдается симметричный температурный пик, что свидетельствует о реализации превращения B19' → B2.

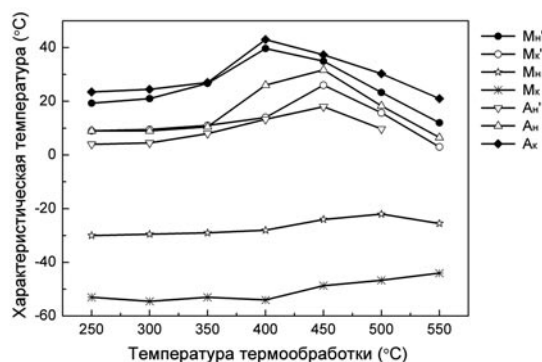


Рис. 3 Зависимость температур мартенситных превращений в сплаве Ti -50,8 ат. % Ni от температуры отжига.

термообработки при 550°C они становятся даже ниже температур исходного материала.

В то же время, на температуры превращения R → B19' отжики при температурах до 400°C влияния не оказывают, а при более высоких температурах отжига  $M_n$  и  $M_k$  повышаются на 6-9°C.

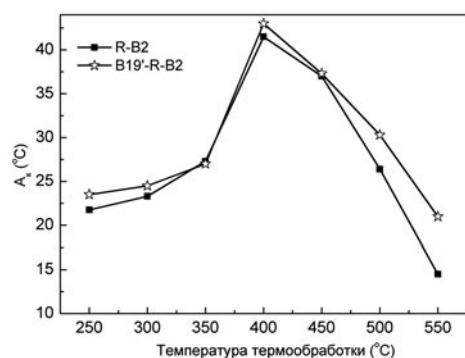


Рис. 4 Зависимость температуры  $A_k$  в сплаве Ti - 50,8 ат. % Ni от температуры отжига после реализации полного и неполного прямого мартенситного превращения.

превращений представлены на рис. 4. Видно, что наибольшее отличие этих температур наблюдается на образцах, подвергнутых термообработке при 500 и 550°C (до 7°C).

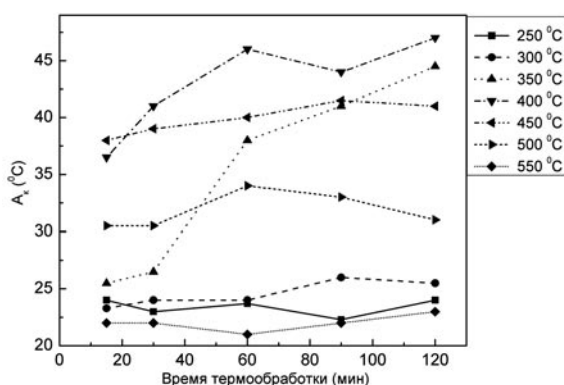


Рис. 5 Зависимость температуры  $A_k$  в сплаве Ti - 50,8 ат. % Ni от температуры и времени отжига.

Следует отметить также, что после выдержки при температурах 400 и 450°C  $A_k$  возрастает на 15-16°C уже за первые 15 минут тепловой обработки.

Зависимости температур начала и окончания переходов кристаллической структуры в фазу B19' и обратно в B2 в зависимости от отжига при разных температурах показаны на рис. 3. Видно, что характер изменения температур превращений в зависимости от термообработки носит нелинейный характер. Отжиг при температурах 250, 300°C практически не изменяет характеристические температуры (1-2°C), при 350°C наблюдается повышение температур B2 → R и обратного превращения на ~ 5°C. Наибольшее влияние на температуры мартенситных переходов оказывает отжиг при 400 и 450°C. Так, при 400°C температура  $M_n'$  повышается на 19°C, а  $A_k$  на 21°C. При дальнейшем повышении температур отжига наблюдается понижение температур B2 → R и обратного превращения, причём после

Сверхупругие свойства сплавов на основе никелида титана имеют максимальные значения, когда материал находится в аустенитном состоянии, но вблизи температур мартенситного превращения. Таким образом, одним из важнейших параметров для исследования сверхупругого поведения TiNi является температура  $A_k$ . Поэтому в дальнейшем более подробно рассматриваются именно зависимости  $A_k$  от параметров термообработки.

Следует отметить, что значения  $A_k$  зависят также от полноты реализации мартенситных превращений. При охлаждении материала до температуры выше  $M_n$  и последующем нагреве обратное превращение реализуется при более низких температурах, чем после охлаждения ниже  $M_k$ . Зависимости  $A_k$  от температуры отжига для полного и неполного мартенситных

Как известно, на параметры мартенситных превращений оказывает влияние не только температура отжига, но и время выдержки при данной температуре. На рис. 5 представлена зависимость температуры окончания обратного перехода от времени и температуры термообработки. Видно, что выдержка при 250, 300 и 450-550°C при варьировании времени термообработки от 15 до 120 минут изменяет  $A_k$  в пределах 3-4°C. Т.е. данные температуры являются стабильными по отношению ко времени обработки. Наибольшее влияние длительности отжига наблюдается при температурах 350 и 400°C. Так, после термообработки при 350°C значение  $A_k$  изменяются от 26°C (15 мин) до 45°C (120 мин), а при 400°C – от 37°C (15 мин) до 47°C (120 мин) в зависимости от времени выдержки образцов.



Таким образом, с учётом представленных данных можно управлять параметрами мартенситных превращений в исследуемом материале, варьируя температуры и длительность его термообработки. Кроме того, для медицинского применения необходимы сведения о деформационном поведении материала при температурах 35÷37°C.

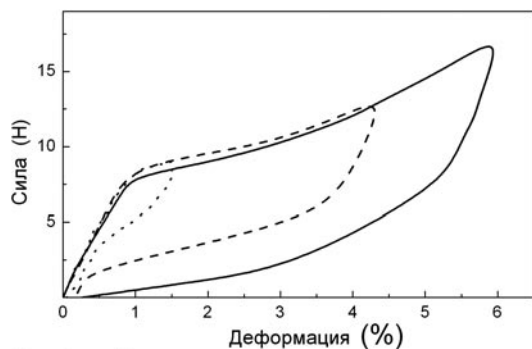


Рис. 6 Диаграммы деформирования проволоки Ti - 50,8 ат. % Ni при температуре ~ 36°C изгибом.

деформация возвращается. Характерной особенностью эффекта сверхэластичности является механический гистерезис, который обусловлен силами трения при движении межфазных границ раздела [4]. При этом закономерности движения этих границ и соответственно особенности накопления и возврата неупругой деформации зависят от температуры испытания, уровня приложенных напряжений, параметров мартенситных превращений и упругих характеристик сплава.

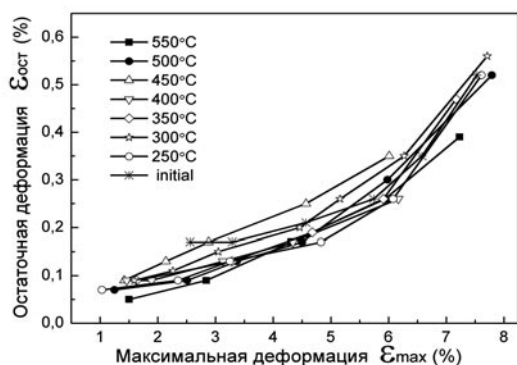


Рис. 7 – Зависимость остаточной деформации проволоки Ti - 50,8 ат. % Ni от температуры термообработки и максимальной деформации.

550°C наблюдаются минимальные значения остаточной деформации.

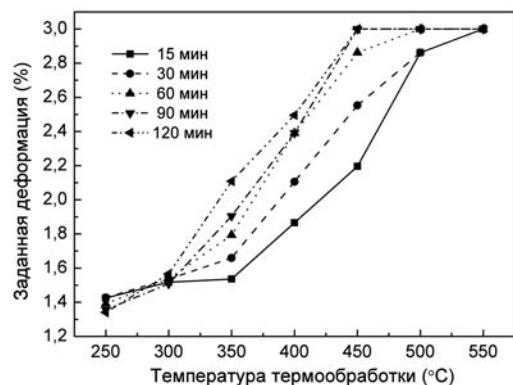


Рис. 8 Влияние времени и температуры тепловой обработки никелида титана на задаваемую деформацию.

Полное задание формы (деформация 3 %) в исследуемом временном диапазоне осуществляется при 450°C после 90 минут выдержки, при 500°C после 60 минут, а при 550°C уже через 15 минут выдержки наблюдается полное закрепление формы исследуемых образцов никелида титана.

На рис. 6 представлены диаграммы деформирования проволоки TiNi, подвергнутой тепловой обработке при 550°C в течение 30 мин. Деформационное поведение проволоки TiNi, подвергнутой тепловой обработке при 550°C в течение 30 мин для различных значений максимальной деформации показано на рис. 6.

Характерная «флагообразная» особенность кривых  $\epsilon(F)$  выше температуры  $A_k$  обусловлена развитием прямого и обратного мартенситных превращений при нагрузке и разгрузке материала соответственно. Поскольку существование мартенситной фазы при этих температурах без нагрузки термодинамически невыгодно, при снятии напряжения реализуется обратное превращение и накопленная

деформация возвращается. Характерной особенностью эффекта сверхэластичности является механический гистерезис, который обусловлен силами трения при движении межфазных границ раздела [4]. При этом закономерности движения этих границ и соответственно особенности накопления и возврата неупругой деформации зависят от температуры испытания, уровня приложенных напряжений, параметров мартенситных превращений и упругих характеристик сплава.

Из рис. 6 видно, что после разгрузки наведённая неупругая деформация возвращается не полностью, т.е. имеет место некоторый недовозврат, значение которого зависит от максимальной деформации. Зависимость остаточной деформации от  $\epsilon_{max}$  для образцов, подвергнутых термообработке при температурах от 250 до 550°C представлена на рис. 7. Видно, что с увеличением максимальной наводимой деформации возрастают и значения остаточной деформации после разгрузки. В целом, тепловая обработка оказывает слабое влияние на сверхупругие свойства материала в рабочем диапазоне температур. Однако, следует отметить некоторое увеличение недовозврата после термообработки при температуре 450°C, что, вероятно, связано с двухфазным состоянием материала при температуре испытаний ( $A_k > 37^\circ\text{C}$ ). В то же время, после термообработки при

Зависимость заданной деформации от температуры и времени термической обработки представлены на рис. 8. Видно, что тепловая обработка при 250, 300°C задаёт деформацию 1,4 % и 1,5 %, соответственно, причём время выдержки образцов заметного влияния не оказывает. Наибольшее влияние времени отжига на закрепление формы наблюдается при температурах 350, 400 и 450°C – с увеличением времени тепловой обработки значение заданной деформации увеличивается. Так, после 15 мин выдержки при 350°C заданная деформация составляет 1,5 %, после 30 мин – 1,7 %, 60 мин – 1,8 %, 90 мин – 1,9 %, 120 мин – 2,1 %.

Полное задание формы (деформация 3 %) в исследуемом временном диапазоне осуществляется при 450°C после 90 минут выдержки, при 500°C после 60 минут, а при 550°C уже через 15 минут выдержки наблюдается полное закрепление формы исследуемых образцов никелида титана.

## Заключение

Полученные в результате проведенных исследований данные хорошо согласуются с работами, опубликованными ранее [5,6], и могут быть использованы для оптимизации режимов термообработки TiNi проволоки медицинского назначения. В частности, уже в настоящее время полученные экспериментальные зависимости применяются нами для изготовления экспериментальных образцов изделий медицинского назначения, таких как внутриматочные спирали и ортодонтические дуги из нитинола.

## Литература

1. Никелид титана. Медицинский материал нового поколения / В.Э. Гюнтер, В.Н. Ходоренко, Ю.Ф. Ясенчук и др. – Томск: Изд-во МИЦ, 2006. – 296 с.
2. Журавлёв В.Н., Пушин В.Г. Сплавы с термомеханической памятью и их применение в медицине. Екатеринбург: УрО РАН, 2000. – 151 с.
3. V.Brailovski, et al. Shape Memory Alloys: Fundamentals, Modeling and Applications (2003).
4. Хачин В.Н. Никелид титана: структура и свойства / В.Н. Хачин, В.Г. Пушин, В.В. Кондратьев. – М.: Наука, 1992. – 160 с.
5. Dorodeiko V.G. Heat treatment of TiNi wire used for intrauterine contraceptives / V.G. Dorodeiko, V.V. Rubanik, V.V. Rubanik Jr., S.N. Miliukina // Materials Science and Engineering A, Vol. 481-482C. – 2008. – pp. 616-619.
6. Милюкина С.Н. Влияние режимов термообработки на функциональные свойства проволоки никелида титана для внутриматочных контрацептивов / С.Н. Милюкина, В.В. Рубаник, В.Г. Дородейко, В.В. Рубаник (мл.) // Сборник материалов конференции «XVII Петербургские чтения по проблемам прочности», 10-12 апреля С-Петербург, ч.2, стр.286-287.

