

УДК 669.295:245:615.472

МЕДИЦИНСКИЙ ИНСТРУМЕНТ И ИМПЛАНТАТЫ ИЗ НИКЕЛИДА ТИТАНА: МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ, ТЕХНОЛОГИЯ, ПРИМЕНЕНИЕ

©2002 г. А.А. Ильин, М.Ю. Коллеров, В.И. Хачин, Д.А. Гусев

«МАТИ» — Российский государственный технологический университет
им. Э.К. Циолковского, Москва

E-mail: bmc1@operamail.com; AAllyin@rambler.ru

Поступила в редакцию 22 января 2002 г.

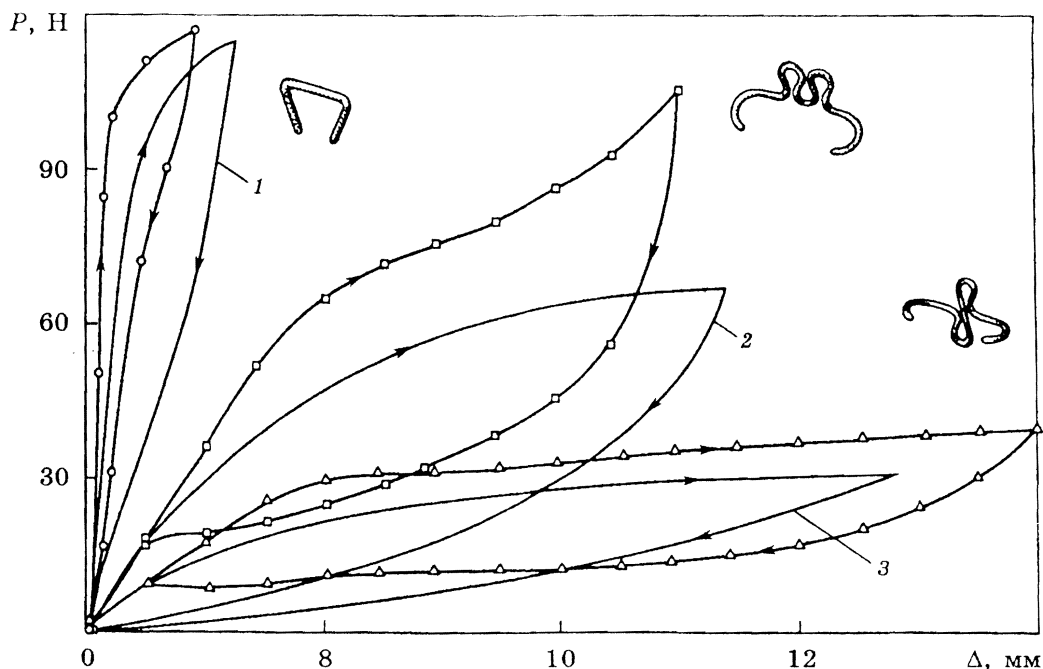
Рассмотрено влияние химического состава, термической обработки и пластической деформации на свойства эффекта запоминания формы сплавов на основе никелида титана и характеристики работоспособности медицинского инструмента и имплантатов. Определены возможности управления температурами восстановления формы технологическими методами получения полуфабрикатов и обработки изделий.

Сплавы на основе никелида титана, обладающие эффектом запоминания формы (ЭЗФ) и сверхупругостью (СУ), находят все более успешное применение в медицине для изготовления инструментов и имплантатов [1]. Помимо высокого комплекса механических свойств и характеристик ЭЗФ, сплавы на основе никелида титана обладают высокой коррозионной стойкостью и биологической совместимостью с тканями организма человека. В отличие от имплантатов из традиционных конструкционных материалов (сталей, сплавов на основе титана, кобальта и др.) имплантаты из материалов с ЭЗФ отличаются простотой установки и меньшим травмированием при операциях. Кроме того, их механическое поведение при эксплуатационных нагрузках может быть приближено путем выбора конструкции и технологии обработки к поведению различных естественных структур организма (костных, хрящевых, связочных и др.; фиг. 1).

Особенностью использования сплавов с ЭЗФ в медицине является необходимость точного соответствия температурного интервала проявления ЭЗФ с температурой человеческого тела. В связи с сильной зависимостью температур мартенситного превращения от содержания никеля в сплавах на основе никелида титана перед разработчиками конструкций, применяемых в медицине, возникает острая проблема выбора оптимального химического состава сплавов, в которых ме-

тодами термической обработки можно обеспечить требуемый интервал температур восстановления формы. Кроме того, еще не достаточно полно изучена связь характеристик ЭЗФ сплавов на основе никелида титана с их химическим составом и структурой, а также с условиями деформации, такими как температура, схема и степень деформации. Это затрудняет разработку конструкций имплантатов (фиксаторов) с требуемым уровнем характеристик работоспособности (температура срабатывания, усилия компрессии, жесткость противодействия функциональным нагрузкам и др.) и не позволяет гарантированно их обеспечивать в условиях серийного производства.

В результате этого фиксаторы, имея одинаковый внешний вид, могут обладать сильно различающимися характеристиками работоспособности, что создает трудности их использования в клинической практике, а иногда приводит к различным осложнениям. Преодоление данной ситуации возможно только на основе широких фундаментальных и прикладных исследований закономерностей влияния химического состава и структуры на свойства ЭЗФ сплавов на основе никелида титана, разработки технологических методов управления характеристиками работоспособности фиксаторов, совершенствования их конструкции, методов контроля технических параметров и надежности, определения показаний к применению и техники



Фиг. 1. Механическое поведение тканей организма (1 — кортикальная кость, 2 — межостистая связка, 3 — фиброзная ткань) и различных конструкций имплантатов из сплава ТН1

Химический состав исследованных полуфабрикатов* из сплавов на основе никелида титана

№ сплава	Содержание, мас. %				
	Ni	C	N	O	H
1	54,1	0,007	0,010	0,07	0,0030
2	54,3	0,008	0,020	0,05	0,0020
3	54,5	0,007	0,020	0,06	0,0040
4	54,8	0,006	0,020	0,07	0,0020
5	55,1	0,008	0,010	0,04	0,0030
6	56,0	0,007	0,020	0,03	0,0030
7	54,8	0,023	0,005	0,12	0,0017
8	55,7	0,012	0,009	0,16	0,0011

*Лист толщиной 1—1,5 мм — сплавы 1—6; проволока — сплавы 7, 8.

установки. Решение такой глобальной проблемы возможно только при условии объединения усилий металлургов, металлочеловеческих, конструкторов, врачей. Данная статья является отражением работ в данном направлении, в ней освещен накопленный опыт при использовании сплавов на основе никелида титана.

В качестве объектов исследования использовали листы и проволоку из сплавов на основе никелида титана, полученные по опытной технологии, последним этапом которой была прокатка или волочение при темпера-

турах 500—600 °С. Химический состав сплавов¹ приведен в таблице.

На первом этапе исследовали влияние химического состава и температуры отжига на структуру и характеристики ЭЗФ образцов из подвергнутых деформации изгибом горячекатаных листов сплавов, содержащих 54,1—56,0% Ni (в соответствии с ТУ1-809-394—84 сплав ТН1 может содержать 53,5—

¹Здесь и далее по тексту концентрации компонентов сплавов даны в мас. %.

56,5% Ni). Рентгеноструктурный анализ показал, что в состоянии поставки структура сплавов, содержащих $\geq 54,8\%$ Ni, характеризуется содержанием в матрице (B2-фаза и/или мартенсите B19') частиц интерметаллидов Ti_2Ni и Ti_3Ni_4 . Старение этих сплавов в интервале температур 400—500 °C приводит к дополнительному выделению частиц интерметаллида Ti_3Ni_4 с соответствующим обеднением матрицы сплавов никелем и повышению температуры восстановления формы. При высокотемпературном отжиге в интервале температур от 700 до 900 °C частицы интерметаллида растворяются, что приводит к обогащению матрицы сплава никелем и понижению температур восстановления формы. В сплавах с низким содержанием никеля ($< 54,8\%$) при высокотемпературном отжиге температуры восстановления формы повышаются, что, по-видимому, связано с протеканием в этих сплавах процессов полигонизации и рекристаллизации. Во всех исследованных сплавах при термической обработке не изменялись объемная доля и морфология частиц Ti_2Ni . Поэтому в дальнейшем они не рассматриваются.

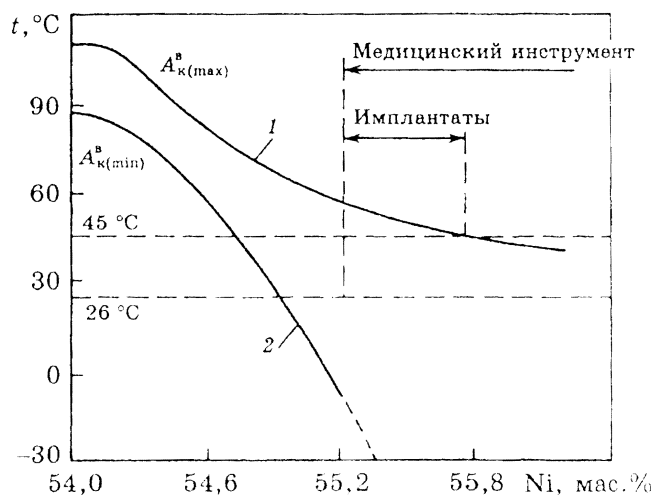
Таким образом, основным фактором, позволяющим управлять температурами мартенситного превращения в сплаве TN1, является процесс выделения или поглощения интерметаллидов, более богатых никелем, чем $TiNi$. Максимальное растворение этих фаз происходит при температурах 700—800 °C. Поэтому образцы, охлажденные с таких температур со скоростью не выше критической, имеют в структуре B2-фазу с наибольшей степенью пересыщения никелем и обладают максимальными температурами восстановления формы (фиг. 2).

Минимальная термическая стабильность пересыщенной никелем B2-фазы наблюдается при температурах 400—450 °C. Поэтому старение образцов в этих условиях приводит к выделению интерметаллидов титана Ti_3Ni_4 , Ti_2Ni_3 , снижению содержания никеля в матрице сплава и повышению температур восстановления формы. Таким образом, состояние после закалки и старения при 400—450 °C характеризуют соответственно верхнюю и нижнюю границы, в пределах которых можно изменять температуры восстановления отжига. Как предварительная пластическая деформация, так и рекристалляционный отжиг могут несколько изменять

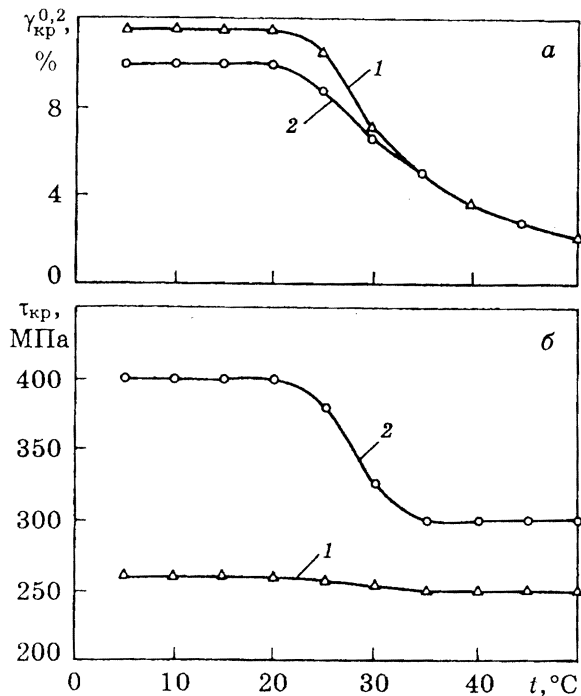
температурно-временные условия термической обработки, при которых достигаются указанные состояния.

Медицинские имплантаты должны восстанавливать исходную форму в интервале температур от +26 до +45 °C, т.е. температура начала восстановления формы должна быть не ниже +26 °C, а температура конца восстановления формы — не выше +45 °C. Проведенные исследования показали, что этим условиям удовлетворяют сплавы, попадающие в интервал концентраций 54,8—55,8% Ni, в которых методами термической обработки можно обеспечить требуемые температуры восстановления формы. При этом степень восстановления формы близка к 100%. Сплавы, содержащие 55,2% Ni, у которых температуры восстановления формы могут быть термической обработкой уменьшены ниже 20 °C, можно использовать как сверхупругий медицинский инструментарий (экстракторы, сверхупругие спицы и т.п.).

Так как в этой статье рассматриваются имплантаты, для дальнейших исследований выбраны сплавы, содержащие 54,8 и 55,7% Ni, из которых была получена проволока $\varnothing 2-3$ мм по промышленной технологии. Проволоку подвергали отжигу в интервале температур 700—900 °C с последующим старением в воздушной среде в интервале температур 300—600 °C. После отжига в сплавах формируется структура, характеризующаяся наличием в B2-фазе частиц интерметаллида Ti_3Ni_4 . В результате старения в интер-



Фиг. 2. Влияние содержания никеля в сплаве TN1 и термической обработки (1 — старение, 2 — закалка) на температуры начала ($A_{к(мин)}^n$) и конца ($A_{к(макс)}^n$) восстановления формы



Фиг. 3. Влияние температуры деформации на критическую степень деформации (а) и критические напряжения (б) для сплавов Ti-54,8% Ni (1) и Ti-55,7% Ni (2)

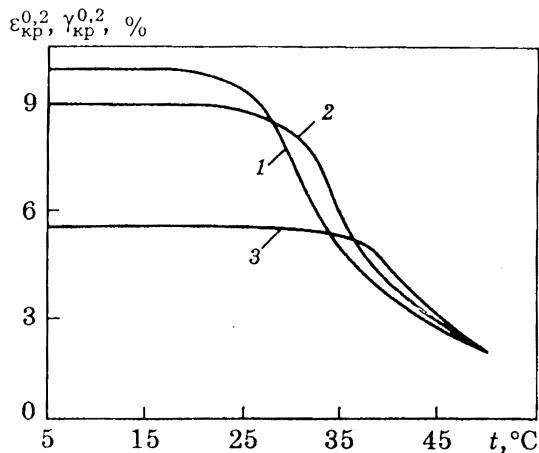
вале температур 350—550 °C B2-фаза претерпевает распад с образованием дополнительного количества частиц Ti_3Ni_4 , а при температуре 600 °C — частиц Ti_2Ni_3 . Изучение структуры сплавов методом просвечивающей электронной микроскопии показало, что морфология частиц интерметаллидов зависит от температуры старения: при температурах старения до 450 °C образуются пластинчатые мелкодисперсные когерентные с B2-фазой частицы Ti_3Ni_4 ; выше 500 °C — крупные глобулярные частицы Ti_3Ni_4 . Структура сплавов с высоким и низким содержанием никеля различается только объемной долей интерметаллидов.

Обеднение матрицы сплавов никелем в процессе выделения интерметаллидных частиц при старении приводит к повышению температур мартенситного превращения и восстановления формы. Старение сплавов при температурах 450—500 °C в течение 1 ч обеспечивает температуры восстановления формы на уровне от +25 до +45 °C. Переход к более высоким температурам старения приводит к уменьшению объемной доли выделяющегося интерметаллида и понижению температур восстановления формы. Наиболее сильно это выражено в сплаве Ti-55,7% Ni.

Благодаря переменной растворимости интерметаллида Ti_3Ni_4 в B2-фазе с помощью ступенчатого старения при температурах 450 и 500 °C можно изменять объемную долю и морфологию частиц Ti_3Ni_4 [2]. Это позволяет варьировать температуру конца восстановления формы (A_k^B) выбранных сплавов в интервале от +25 до +45 °C. Рассмотренные выше закономерности изменения температур восстановления формы были использованы для управления температурными характеристиками имплантатов методами термической обработки.

На следующем этапе работы термообработанные образцы из проволоки исследуемых сплавов были подвергнуты деформации кручением при температурах от 5 до 50 °C. Термообработка включала в себя ступенчатое старение при температурах 450 и 500 °C, обеспечивающее образцам температуру конца восстановления формы $A_k^B = 35$ °C. После деформации образцы нагревали и определяли величину восстановленной и невосстановленной деформации. Величина наведенной деформации, после которой появляется невосстановленная деформация, является важной характеристикой, которую следует использовать при анализе работоспособности конструкций [3]. При этом необходимо учитывать зависимость этой характеристики от температуры. В настоящей работе предложено в качестве предельно допустимой критической величины наведенной деформации использовать степень деформации $\gamma_{кр}^{0,2}$, которой соответствует невосстановленная деформация, равная 0,2%. Эта величина находится в пределах допусков на геометрию большинства изделий и в то же время может быть достаточно точно измерена в процессе исследований. Согласно полученным результатам (фиг. 3) с повышением температуры испытаний величина $\gamma_{кр}^{0,2}$ уменьшается.

Величина критической степени деформации определяется соотношением напряжений мартенситного превращения и напряжений, при которых в матрице сплава начинают развиваться процессы скольжения. Поэтому по кривым деформации сплавов определяли уровень критических напряжений, соответствующих величине критической деформации (фиг. 3,б). В сплаве, более богатом никелем, объемная доля упрочняющих матрицу интерметаллидов больше, поэтому



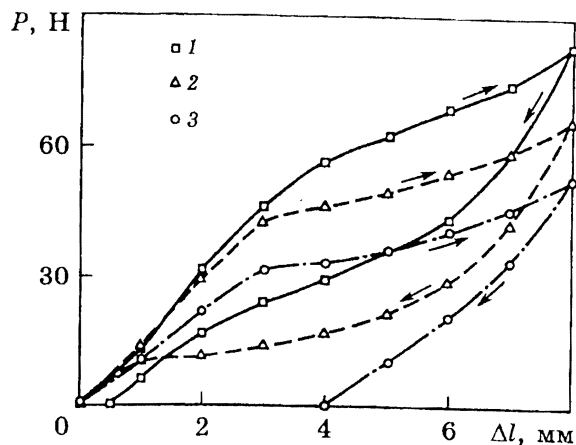
Фиг. 4. Влияние схемы деформации (1 — кручение, 2 — изгиб, 3 — растяжение) проволоочных образцов из сплава Ti-55,7%Ni на зависимость критической степени деформации от температуры

уровень критических напряжений значительно выше.

При деформации растяжением и изгибом зависимости критической степени деформации ($\epsilon_{кр}^{0,2}$) от температуры подобны зависимости при деформации кручением (фиг. 4). При растяжении максимальная величина критической деформации близка к теоретически рассчитанной максимальной кристаллографической деформации при мартенситном превращении для бестекстурного поликристалла [4]. При реализации схем деформации кручением и изгибом наблюдается значительно более высокий уровень критических деформаций, что связано с особенностями распределения напряжений и деформаций по сечению образца.

Результаты проведенных исследований показывают, что величины $\epsilon_{кр}^{0,2}$, $\gamma_{кр}^{0,2}$ являются важными параметрами, характеризующими работоспособность сплавов с ЭЗФ. При проектировании и эксплуатации изделий, обладающих ЭЗФ, в частности медицинских имплантатов, необходимо добиваться, чтобы уровень напряжений и деформаций, возникающих в материале, не превышал критических. При этом следует учитывать температурную зависимость этих характеристик. Превышение величин $\epsilon_{кр}^{0,2}$ и $\gamma_{кр}^{0,2}$ будет приводить к ухудшению характеристик работоспособности имплантата и, возможно, к потере функциональных свойств изделия в целом.

На основании полученных результатов были разработаны технологии получения,



Фиг. 5. Механическое поведение Ω -образных фиксаторов с разными температурами начала и конца восстановления формы при 36,6 °C:

Фиксатор	1	2	3
$A_n^B, ^\circ C$	23	27	35
$A_k^B, ^\circ C$	27	34	42

обработки и применения различных типов фиксаторов для остеосинтеза и протезирования связочно-хрящевых структур и освоено их серийное производство.

На фиг. 5 в качестве примера приведено механическое поведение фиксаторов для остеосинтеза грудины при температуре человеческого тела (+36,6 °C). Этим фиксаторам специальной термической обработкой изменяли температуры восстановления формы.

Видно, что фиксатор 3, у которого $A_k^B = 42$ °C, после деформации и последующей разгрузке при температуре 36,6 °C не восстановил свою форму до конца. Для полного восстановления формы фиксатору требуется дополнительный нагрев. Неполное восстановление формы после нагружения—разгружения при тех же условиях наблюдается и у фиксатора 1 с $A_k^B = 27$ °C. Но если в первом случае у фиксатора 3 причиной недовосстановления формы было неполное протекание обратного мартенситного превращения, то во втором недовосстановление обусловлено тем, что при деформации фиксатора 1 в материале развивается скольжение, приводящее к термически необратимому формоизменению. Это связано с тем, что с увеличением разности между температурами деформации и конца восстановления формы величина критической степени деформации $\epsilon_{кр}^{0,2}$ понижается.

Кроме того, эти фиксаторы имеют разные силовые характеристики (усилие компрессии,

жесткость противодействия функциональным нагрузкам), которые могут различаться в 1,5—2 раза, что во многих случаях клинической практики недопустимо. Это свидетельствует о том, что соблюдение заданных температур восстановления формы фиксаторов должно обеспечиваться с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$.

Таким образом, приведенные исследования показали, что при производстве имплантатов и медицинского инструмента из сплавов на основе никелида титана необходимо строго соблюдать технологические параметры и осуществлять постоянный контроль как на стадии металлургического цикла (химический состав сплава, равномерность распределения компонентов по объему слитка), так и на стадии обработки полуфабриката (температура и степень деформации, режимы термообработки, свойства ЭЗФ сплава) и изделия (характеристики работоспособности фиксатора), а также на этапе применения имплантатов (температура и величина деформации на стадии установки фиксаторов в организм). Некоторые аспекты этих вопросов отражены в работах [3—9] и будут предметом наших дальнейших работ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ильин, А.А. Сплавы с эффектом запоминания формы: (Обзор) // Итоги науки и техники. Металловедение и термическая обработка. М.: ВИНТИ, 1991. Т.25. С.3—59.
2. Хачин В.Н., Пушин В.Г., Кондратьева В.В. Никелид титана: Структура и свойства. М.: Наука, 1992. 160 с.
3. Ильин А.А., Коллеров М.Ю., Головин И.С., Шинаев А.А. Исследование механизмов формоизменения при деформации и нагреве титановых сплавов с эффектом запоминания формы // МиТОМ. 1998. №4. С.12—16.
4. Ильин А.А., Коллеров М.Ю., Скворцов В.И., Макаренков Д.Ю. Технологические аспекты управления характеристиками восстановления формы полуфабрикатов и изделий из сплавов на основе никелида титана // Тр. I Междунар. н.-т. конф. по титану стран СНГ «Наука, производство и применение титана в условиях конверсии». М.: ВИЛС, 1994. Т.2. С.642—653.
5. Ильин А.А., Коллеров М.Ю., Скворцова С.В., Макаренков Д.Ю. Технологические аспекты управления характеристиками восстановления формы полуфабрикатов и изделий из сплавов на основе никелида титана // Технология легких сплавов. 1995. №3. С.20—25.
6. Ilyin A.A., Kollerov M.Y., Golovin I.S., Shinaev A.A. The investigation of deformation and damping mechanisms in Ti-50.6wt.%Ni alloy // Proc. Third Intern. conf. of intelligent materials. 1996. SPIE V.2779. P.463—488.
7. Ilyin A., Kollerov M., Gusev D., Davydov E., Gazzani R. Production and application features of nitinol with the shape memory effect // Proc. Ninth World conf. Titanium'99. S.-Peterburg, 2000. V.II. P.1223—1229.
8. Коллеров М.Ю., Красилевский А.А., Гусев Д.Е., Матыцин А.В. Влияние геометрических параметров проволочных имплантатов с эффектом запоминания формы из никелида титана на их характеристики работоспособности // Науч. тр. МАТИ им. К.Э. Циолковского. М.: Латмэс, 2000. Вып. 3 (75). С.32—36.
9. Коллеров М.Ю., Гусев Д.Е., Матыцин А.В. Температурная зависимость критической степени деформации в сплавах с эффектом запоминания формы // Актуальные проблемы прочности: Сб. тр. 2001. С.114—119.