

- вы применения термоводородной обработки титановых сплавов // *Металлы (РАН)*, 2001, № 5, с. 49–56.
2. Носов В. К., Колачев Б. А. Водородное пластифицирование при горячей деформации титановых сплавов. – М.: *Металлургия*, 1986. 118 с.
 3. Носов В. К., Овчинников А. В., Елагина Л. А., Андреева Л. В. Влияние водорода на пластичность и сопротивление деформации жаропрочных титановых сплавов в интервале температур теплой деформации // *Технология легких сплавов*, 1991, № 6, с. 12–19.
 4. Ильин А. А. Механизм и кинетика фазовых и структурных превращений в титановых сплавах. – М.: *Наука*, 1994. 304 с.
 5. Ильин А. А., Мамонов А. М., Александрова А. В. Технологические и механические свойства сплава Ti–15Al–2Mo–2Zr // В кн.: *Научные труды МАТИ-РГТУ им. К.Э. Циолковского*, М.: ЛАТМЭС. 1999, вып. 2 (74), с. 27–31.
 6. Ильин А. А., Носов В. К. К вопросу о соотношении прочности α - и β -фаз в титановых сплавах // *Докл. АН СССР*, 1988, т. 301, с. 134–138.
 7. Носов В. К., Ильин А. А., Уваров В. Н., Мамонов А. М., Александрова А. В. Водородное пластифицирование и термоводородная обработка при получении полуфабрикатов из сплавов на основе Ti₃Al // *Наука, производство и применение титана в условиях конверсии. Труды I Международной научно-технической конференции по титану стран СНГ*. М.: ВИС, 1994, т. 2, с. 668–674.
 8. Verma R., Ghush A. K. Microstructural and Textural Changes During Rolling of Alpha-2 Titanium Aluminide Foils. *Titanium'92. Science and Technology* // *TMS*, 1993, v. 2, p. 995–1002.

УДК 669.295'245:615.472

ИЛЬИН А.А., КОЛЛЕРОВ М.Ю., ГУСЕВ Д.Е., ПОПОВ А.А.

ВОЗМОЖНОСТИ УПРАВЛЕНИЯ СВОЙСТВАМИ ЭФФЕКТА ЗАПОМИНАНИЯ ФОРМЫ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В МЕДИЦИНЕ



Коллеров Михаил Юрьевич – докт. техн. наук, профессор, МАТИ им. К.Э. Циолковского



Гусев Дмитрий Евгеньевич – канд. техн. наук, доцент, МАТИ им. К.Э. Циолковского



Попов Артемий Александрович – докт. техн. наук, зав. кафедрой, УПИ им. С.М. Кирова

В настоящее время в медицине для лечения различных травм и заболеваний все чаще прибегают к использованию новых технологий с применением материалов со специальными свойствами. Среди них достойное место заняли сплавы на основе никелида титана [1], обладающие эффектом запоминания фор-

мы (ЭЗФ) и сверхупругостью (СУ), характеризующиеся хорошей биологической совместимостью с тканями организма человека. На сегодняшний день разработаны различные типы конструкций имплантатов и медицинских инструментов, способных контролируемо изменять свою форму и выполнять заданную работу [2, 3]. Однако широкое внедрение сплавов на основе никелида титана в медицину пока ограничено. Это связано как с трудностями производства полуфабрикатов и изделий и обеспечения этим изделиям стабильно по-

вторяющихся эксплуатационных характеристик при серийном производстве, так и с тем, что технология применения изделий и их работоспособность изучены недостаточно.

К изделиям с ЭЗФ и СУ, применяемым в медицине, предъявляют жесткие требования. Они должны обладать высоким уровнем ха-

рактических (в том числе деформационных) и высоким уровнем надежности. Одними из наиболее важных свойств сплавов на основе никелида титана являются температуры начала A_n^B и конца A_k^B восстановления формы во время реализации ЭЗФ. Для изделий, используемых в медицине, эти температуры строго ограничены условиями эксплуатации и должны лежать в интервале 25–45 °С, а для ряда конструкций этот интервал может быть еще уже. Поскольку температуры прямого и обратного мартенситного превращения зависят от химического состава и структуры сплава, то проблема выбора состава сплава и последующей технологии обработки полуфабрикатов будет играть решающую роль в обеспечении требуемого уровня эксплуатационных характеристик готовых изделий.

В настоящей работе было изучено влияние термической обработки на структуру и характеристики ЭЗФ сплавов на основе никелида титана с целью определения их оптимального химического состава и разработки технологии для производства медицинских имплантатов. В качестве объектов исследования были выбраны листы и проволока из сплавов на основе никелида титана, полученные по промышленной технологии, последним этапом которой были прокатка или волочение при 500–600 °С. Химический состав сплавов приведен в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Химический состав исследуемых сплавов на основе никелида титана

Вид полуфабриката	Содержание Ni, % вес.	Содержание примесей, % вес.			
		С	N	O	H
Лист толщиной 1–1,5 мм	54,1	0,007	0,01	0,07	0,003
	54,3	0,008	0,02	0,05	0,002
	54,5	0,007	0,02	0,06	0,004
	54,8	0,006	0,02	0,07	0,002
	55,1	0,008	0,01	0,04	0,003
	56,0	0,007	0,02	0,03	0,003
Проволока Ø 2,25 мм	54,8	0,023	0,005	0,12	0,0017
	55,7	0,012	0,009	0,16	0,0011

Фазовый состав и структуру изучали методами рентгеноструктурного анализа световой и электронной микроскопии. Для определения характеристик ЭЗФ, отмеченных на

рис. 1, образцы подвергали деформации изгибом (листы) и кручением (проволоку).

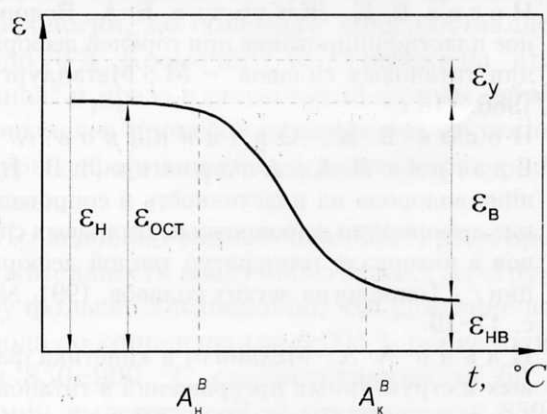


Рис. 1. Характеристики ЭЗФ:

A_n^B и A_k^B – температуры начала и конца восстановления формы; ϵ_H , $\epsilon_{ост}$, $\epsilon_{у}$, ϵ_B , $\epsilon_{НВ}$ – величины наведенной, восстановленной, невосстановленной, упругой и остаточной деформаций соответственно.

На первом этапе было исследовано влияние химического состава и температуры отжига на структуру и характеристики ЭЗФ образцов из горячекатаных листов из сплавов с содержанием никеля от 54,1 до 56,0 %. Отжиг проводили в вакуумной печи при 350–900 °С в течение часа. Для определения характеристик ЭЗФ образцы деформировали изгибом на 7,5 % в интервале температур от –196 до +25 °С. Температуру деформации образцов выбирали исходя из их способности накапливать деформацию, восстанавливаемую при последующем нагреве (т.е. $t_{деф} \leq A_n^B$).

Рентгеноструктурный анализ показал, что в состоянии поставки в структуре всех исследованных сплавов присутствуют частицы интерметаллида Ti_2Ni , объемная доля которых с увеличением концентрации никеля снижается. Кроме того, в сплавах с содержанием никеля 54,8 % и выше в матрице (B_2 -фазе и/или мартенсите B_{19}) присутствуют частицы интерметаллида Ti_3Ni_4 . Наличие переменной растворимости Ti_3Ni_4 в B_2 -фазе и возможность выделения и растворения в процессе термической обработки неравновесных частиц интерметаллида позволяют оказывать воздействие на температуры мартенситного

превращения этих сплавов [4]. Так, например, старение сплавов, богатых никелем, в интервале 400–500 °С приводит к дополнительному выделению частиц интерметаллида Ti_3Ni_4 , в результате чего матрица сплавов обедняется никелем и повышаются температуры восстановления формы. При высокотемпературном отжиге (700–900 °С) происходит растворение частиц интерметаллида, что приводит к обогащению матрицы сплава никелем и понижению температур восстановления формы. В то же время термообработка практически не оказывает влияния на объемную долю и морфологию частиц Ti_2Ni .

Результаты испытаний образцов обобщены в табл. 2. Согласно полученным данным,

с увеличением температуры отжига в сплавах с концентрацией 54,1–54,5 % Ni температуры восстановления формы возрастают, а после отжига при 700 °С наблюдается снижение температур A_n^B и A_k^B . Повышение температур восстановления формы в сплавах с низким содержанием никеля при температуре отжига вблизи 700 °С может быть связано с протеканием в этих сплавах процессов полигонизации и рекристаллизации.

С увеличением содержания никеля (54,8 %) происходит снижение температур восстановления формы при отжиге свыше 550 °С. Причем чем выше содержание никеля в сплаве, тем значительней уменьшение A_n^B и A_k^B . Для сплава, содержащего

Таблица 2

Характеристики ЭЗФ сплавов на основе никелида титана

Химический состав сплава, %	Температура отжига, °С	A_n^B , °С	A_k^B , °С	СВФ, %	$\epsilon_{y'}$, %	$\epsilon_{окт'}$, %	$\epsilon_{н'}$, %	$\epsilon_{ин'}$, %
Ti-54,1 Ni	Исходное состояние	85	90	70	2,0	5,5	3,3	2,2
	350	87	92	70	1,5	6,0	3,8	2,2
	550	93	96	59	0,2	7,3	4,2	3,1
	700	105	112	59	1,8	5,7	2,6	3,1
	900	88	93	52	0,5	7,0	3,4	3,6
Ti-54,3 Ni	Исходное состояние	78	83	63	1,1	6,4	3,6	2,8
	350	78	83	76	1,0	6,5	4,7	1,8
	550	82	85	61	0,7	6,8	3,9	2,9
	700	96	102	61	1,1	6,4	3,5	2,9
	900	77	82	63	0,8	6,7	3,9	2,8
Ti-54,5 Ni	Исходное состояние	61	66	84	2,0	5,5	4,3	1,2
	350	62	67	92	1,7	5,8	5,2	0,6
	550	66	71	100	1,3	6,2	6,2	0
	700	70	75	95	2,5	5,0	4,6	0,4
	900	49	58	89	1,3	6,2	5,4	0,8
Ti-54,8 Ni	Исходное состояние	51	57	98	2,8	4,7	4,6	0,1
	350	54	63	98	2,0	5,5	5,4	0,1
	550	58	67	97	1,5	6,0	5,8	0,2
	700	47	52	92	2,1	5,4	4,8	0,6
	900	44	49	77	3,4	4,1	2,4	1,7
Ti-55,1 Ni	Исходное состояние	37	44	97	3,2	4,3	4,1	0,2
	350	37	43	93	2,2	5,3	4,8	0,5
	550	32	35	91	2,1	5,4	4,7	0,7
	700	10	16	75	2,1	5,4	3,5	1,9
	900	4	9	49	2,1	5,4	1,6	3,8
Ti-56,0 Ni	Исходное состояние	22	28	92	4,5	3,0	2,4	0,6
	350	21	26	91	4,5	3,0	2,3	0,7
	550	12	17	92	4,3	3,2	2,6	0,6
	700	-3	3	81	2,6	4,9	3,5	1,4
	900	-45	-40	95	7,0	0,5	0,1	0,4

56,0 % Ni, снижение температур восстановления формы после отжига при 900 °С приводит к тому, что даже при температурах жидкого азота сплав проявляет практически только сверхупругие свойства. При этом наилучшие характеристики восстановления формы проявляют сплавы с концентрацией 54,5–56,0 % Ni.

Таким образом, термической обработкой сплавов системы Ti–Ni можно существенно менять температуры восстановления формы. Диапазон регулирования этих характеристик с помощью термообработки определяется химическим составом сплава. Обобщение экспериментальных данных позволило построить диаграммы изменения температур восстановления формы и степени восстановления формы (СВФ), определяемой по формуле:

$$СВФ = \frac{\varepsilon_y + \varepsilon_B}{\varepsilon_H} = 1 - \frac{\varepsilon_{HB}}{\varepsilon_H},$$

в зависимости от концентрации никеля и температуры отжига (рис. 2).

Исходя из результатов исследований и условий работы медицинских изделий можно сделать выбор химического состава сплавов, пригодных для изготовления имплантатов с ЭЗФ. Так как имплантат должен восстанавливать форму в интервале температур от 25 до 45 °С, то значения A_n^B и A_k^B для этих сплавов не должны выходить за рамки указанного диапазона. Кроме того, величина СВФ сплавов не должна быть ниже 90 %. Этим условиям удовлетворяют сплавы, попадающие в интервал Ti – (54,8 – 55,8) % вес. Ni, в которых методами термической обработки можно обеспечить требуемые температуры восстановления формы.

При выборе сплава следует учитывать, что на температуру восстановления формы оказывают влияние такие факторы, как схема и степень деформации сплава. Например, с увеличением степени деформации A_n^B и A_k^B должны увеличиваться. Однако общая тенденция изменения температур A_n^B и A_k^B сохраняется и должна быть подобной той, которая отображена на рис. 2.

В соответствии с проведенными испытаниями для более подробных исследований влияния термической обработки на характе-

ристики работоспособности сплавов с ЭЗФ, рекомендуемых для применения в медицине, достаточно рассмотреть внутри обозначенной области концентраций системы Ti–Ni два сплава – с высоким и низким содержанием никеля. Для этих целей выбрали проволоку, полученную по промышленной технологии из слитков сплава TiNi разных плавок, с содержанием 54,8 и 55,7 % вес. Ni.

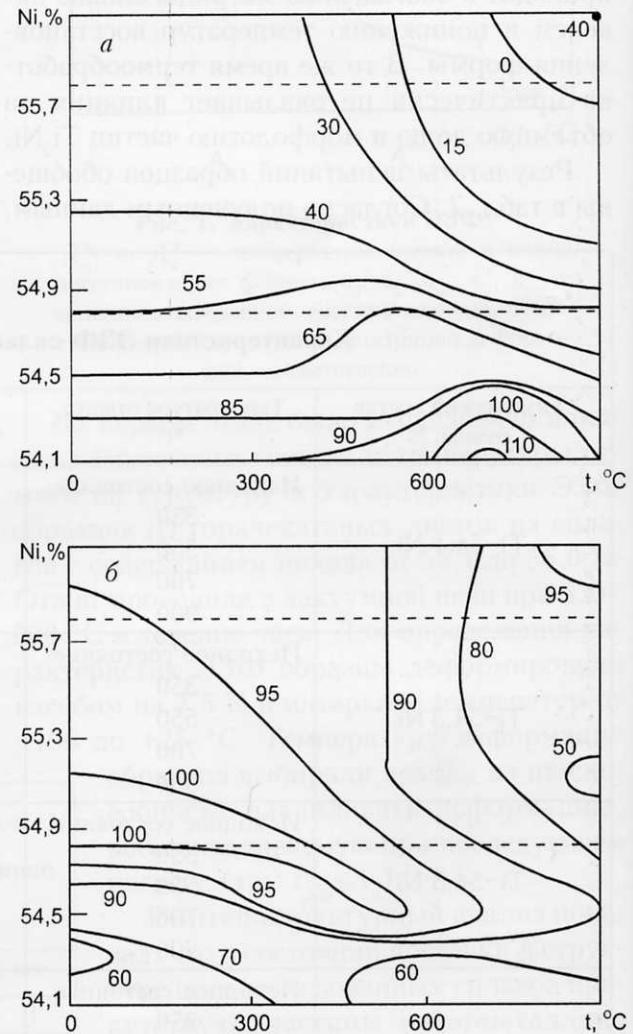


Рис. 2. Влияние химического состава сплавов и температуры отжига (выдержка 1 ч) на характеристики ЭЗФ:

- a* – температуру конца восстановления формы A_k^B ;
- б* – степень восстановления формы.

Образцы из проволоки обоих сплавов были подвергнуты термической обработке при разных температурах и временах выдержки. После чего образцы деформировали на универсальном приборе кручения ($\gamma_n=8\%$) при температурах от –65 до +2 °С и нагревали до 100 °С.

По данным рентгеноструктурного анализа, исходная структура образцов в состоянии поставки характеризуется присутствием в B_2 -фазе частиц интерметаллидов Ti_3Ni_4 и Ti_2Ni и геометрической текстурой (рис. 3, а). Частицы Ti_2Ni всегда присутствуют в структуре и не устраняются термической обработкой. При температурах отжига выше $500\text{ }^\circ\text{C}$ в сплаве протекают процессы рекристаллизации: уже после выдержки 1ч волокнистая строчечная структура сменяется структурой с равноосными рекристаллизованными зернами (рис. 3, б). С повышением температуры отжига размер зерна увеличивается.

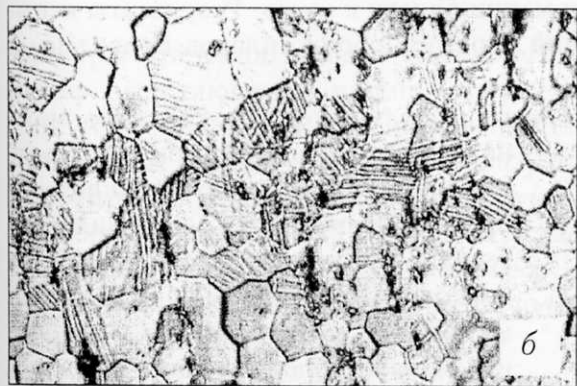
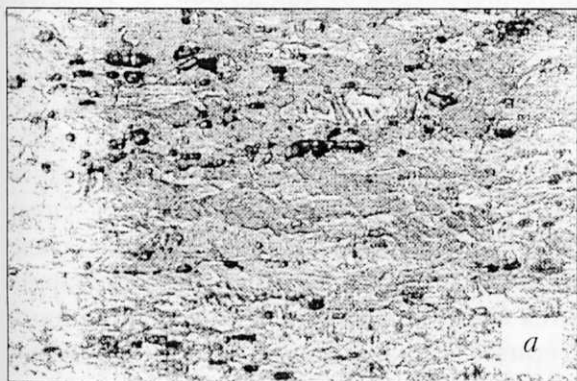


Рис. 3. Микроструктура образцов (x1000) из сплава Ti-55,7 % Ni: а - в исходном состоянии; б - после отжига при $700\text{ }^\circ\text{C}$.

Часть образцов была подвергнута рекристаллизационному вакуумному отжигу в интервале температур от 700 до $900\text{ }^\circ\text{C}$ с последующим старением в воздушной атмосфере в интервале температур от 300 до $600\text{ }^\circ\text{C}$. После охлаждения образцов (со скоростью $0,4\text{ K/s}$) от температуры отжига в сплавах формируется структура, характеризующаяся наличием в B_2 -фазе частиц интерметаллида

Ti_3Ni_4 . При этом объемная доля частиц Ti_3Ni_4 в сплаве $54,8\%$ Ni меньше, чем в сплаве $55,7\%$ Ni.

В результате старения в интервале температур от 350 до $550\text{ }^\circ\text{C}$ B_2 -фаза претерпевает распад с образованием дополнительного количества частиц Ti_3Ni_4 , а при нагреве до $600\text{ }^\circ\text{C}$ происходит смена частиц интерметаллидной фазы Ti_3Ni_4 на Ti_2Ni_3 , которая сопровождается уменьшением объемной доли интерметаллидов. Изучение структуры сплавов методом просвечивающей электронной микроскопии показало, что морфология частиц интерметаллидов меняется с температурой старения. При температурах старения до $450\text{ }^\circ\text{C}$ образуются пластинчатые мелкодисперсные когерентные с B_2 -фазой частицы Ti_3Ni_4 (рис. 4, а), при температурах выше $500\text{ }^\circ\text{C}$ - крупные глобулярные частицы Ti_3Ni_4 (рис. 4, б). Структура сплавов с высоким и низким содержанием никеля отличается только объемной долей выделяющихся частиц интерметаллида.

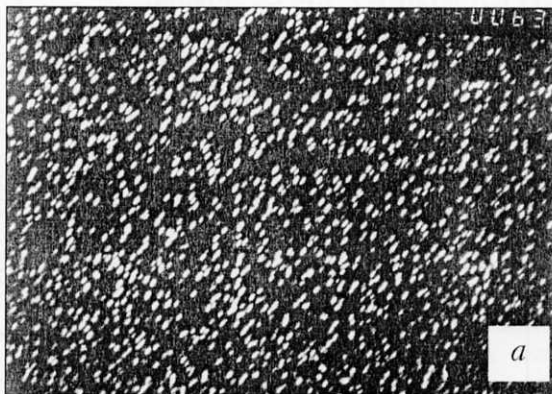


Рис. 4. Микроструктура образцов (x40000) из сплава Ti-55,7 % Ni: а - после старения при $450\text{ }^\circ\text{C}$, 1 ч; б - $500\text{ }^\circ\text{C}$, 1 ч; темное поле в рефлексе $[110] Ti_3Ni_4$.

После высокотемпературного отжига при 700 °С, 1 ч в сплаве Ti-55,7 % Ni B_2 -фаза богаче никелем и его температуры восстановления формы A_H^B и A_K^B значительно ниже, чем в сплаве Ti-54,8 % Ni (более чем на 50 °С). Обоеднение матрицы никелем в результате выделения интерметаллидных частиц приводит к закономерному повышению температур мартенситного превращения (рис. 5). Наиболее быстрый рост температур мартен-

ситного превращения наблюдается при старении сплавов в интервале температур от 400 до 500 °С. Переход к более высоким температурам старения приводит к уменьшению объемной доли выделяющегося интерметаллида и понижению температур восстановления формы.

В связи с тем, что процессы распада B_2 -фазы в более легированном сплаве протекают интенсивней, после выдержки 1 ч при температуре старения 450–500 °С разница между температурами A_H^B и A_K^B сплавов сокращается. Кроме того, полученные результаты показывают, что старение исследуемых сплавов при температурах от 450 до 500 °С и выдержке, не превышающей 1 ч, позволяет поднять температуру восстановления формы до требуемого уровня (25–45 °С).

Испытания образцов показали, что после обработки при 350, 400 и 550 °С и последующей деформации при температуре 0 °С сплав Ti-55,7 % Ni проявляет сверхупругие свойства, а после обработки при 600 °С деформируется почти как обычный конструкционный материал: сплав упруго восстанавливает только 1,8 %, а величина восстановленной деформации близка к нулю. Результаты испытаний образцов обоих сплавов приведены в табл. 3.

Согласно полученным результатам, можно сделать вывод, что при изготовлении имплантатов наибольший интерес представляют режимы старения в интервале температур от 450 до 500 °С, поскольку после такой обработки при небольших выдержках образцы обоих сплавов обладают оптимальными температурами восстановления формы и высокими характеристиками ЭЗФ. Теперь рассмотрим зависимости температур восстановления формы сплавов от времени их старения при этих температурах (см. рис. 5). Кривые таких зависимостей можно разделить на два участка: на первом – скорость изменения температур восстановления формы значительно выше, чем на втором. Выдержка, которой соответствует первый участок, составляет 0,5–1,5 ч.

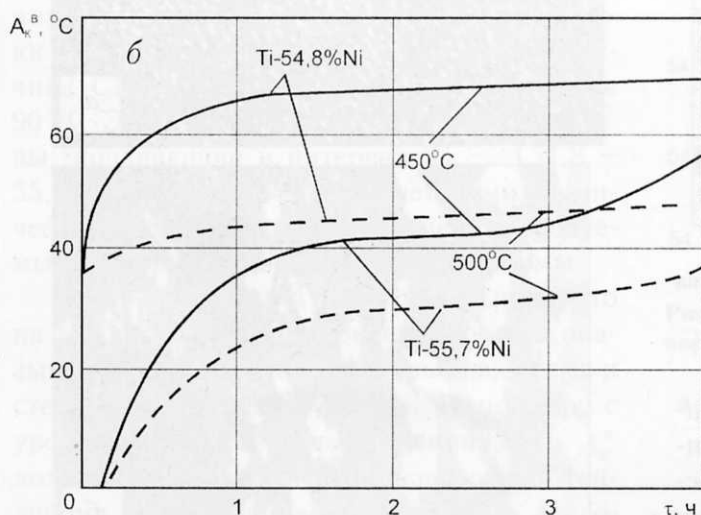
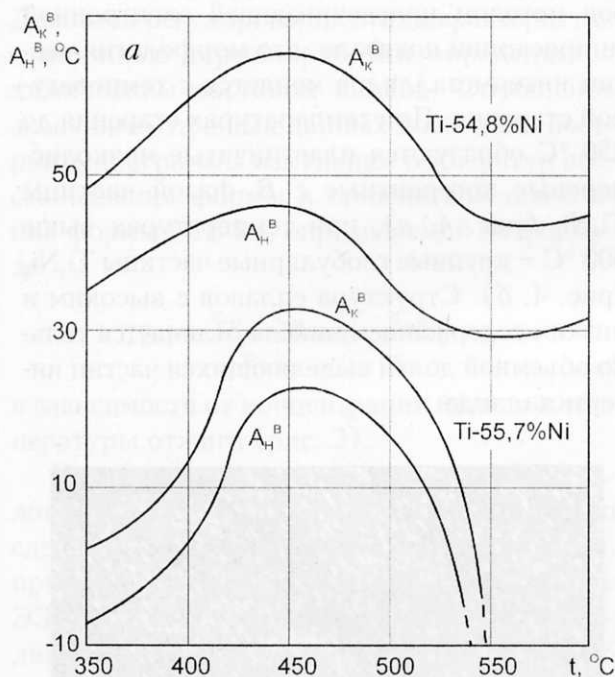


Рис. 5. Зависимость температур A_H^B и A_K^B от температуры ($\tau_a=1$ ч) старения и температуры A_K^B от длительности (при 450 и 500 °С) старения сплавов системы Ti-Ni после отжига при 700 °С, 1 ч.

Из этого следует, что наибольшее влияние на свойства стареющих сплавов оказывают ранние стадии распада. Кроме того, на характер изменения температур восстановления формы в зависимости от времени и тем-

с помощью старения при 450–500 °С можно изменять морфологию и распределение частиц Ti_3Ni_4 , что позволяет варьировать температуру $A_n^B - A_k^B$ выбранных сплавов в интервале 25–45 °С.

Описанные выше закономерности изменения характеристик ЭЗФ были использованы для управления температурами срабатывания имплантатов из сплава ТН1, производимых ЗАО КИМПФ.

Следовательно, содержание никеля в сплавах на основе никелида титана, предназначенных для изготовления медицинских имплантатов, в которых методами термической обработки можно обеспечить температуры восстановления формы в интервале 25–45 °С, не должно выходить за рамки 54,8–55,8 % вес. Оптимальным режимом термической обработки, позволяющим варьировать температуры восстановления формы в интервале 25–45 °С, является старение сплавов при 450–500 °С.

Т а б л и ц а 3

Влияние температуры старения сплавов Ti–54,8 и Ti–55,7 % Ni после отжига при 700 °С (1 ч) на характеристики ЭЗФ (температура деформации 0 °С)

Химический состав сплава, %	Режим термической обработки	СВФ, %	$\epsilon_{y'}$, %	$\epsilon_{окт'}$, %	$\epsilon_{н'}$, %	$\epsilon_{тн'}$, %
Ti–54,8 Ni	350 °С, 1 ч	98	1,2	6,8	6,6	0,2
	400 °С, 1 ч	99	0,8	7,2	7,1	0,1
	450 °С, 1 ч	98	0,9	7,1	6,9	0,2
	500 °С, 1 ч	94	0,5	7,5	7,0	0,5
	550 °С, 1 ч	95	1,8	6,2	5,8	0,4
	600 °С, 1 ч	96	1,7	6,3	6,0	0,3
Ti–55,7 Ni	350 °С, 1 ч	99	7,3	0,7	0,6	0,1
	400 °С, 1 ч	98	6,2	1,8	1,6	0,2
	450 °С, 1 ч	98	1,7	6,3	6,1	0,2
	500 °С, 1 ч	91	1,5	6,5	5,8	0,7
	550 °С, 1 ч	98	7,8	0,2	0	0,2
	600 °С, 1 ч	23	1,8	6,2	0	6,2

пературы старения влияют морфология и размер выделяющихся частиц интерметаллида. А именно, при выделении дисперсных когерентных частиц вокруг них образуются поля упругих напряжений, стимулирующие образование мартенсита [4]. Поэтому старение сплавов при 450 °С должно обеспечивать более высокие значения температур мартенситного превращения, чем при 500 °С при равных выдержках. Анализ кривых восстановления формы проволочных образцов подтверждает это предположение (см. рис. 5). При этом в менее легированном никелем сплаве интервал температур $A_n^B - A_k^B$ больше, чем в более легированном сплаве, а температуры восстановления формы сплавов после старения при 450 °С всегда выше, чем при 500 °С.

Таким образом, благодаря переменной растворимости интерметаллида Ti_3Ni_4 в B_2 -фазе,

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 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.
- Давыдов Е. А., Ильин А. А. Общая характеристика фиксаторов из никелида титана, используемых при повреждениях связочно-хрящевых и костных образований позвоночника. Сб. науч. тр. "Проблемы нейрохирургии", СПб: Изд-во кафедры нейрохирургии СПб. МАПО, 2000, с. 203–205.
- Ilyin A. A., Kollerov M. Y., Davydov E. A., Scvortsova S. V., Gazani R. Characteristic Properties of Production and Application of Titanium Nicelide Implants with Shape Memory Effect // The 9th World Conference on Titanium, St. Petersburg, 1999, Abstract booklet, p. S7–20.
- Ильин А. А. Механизм и кинетика фазовых и структурных превращений в титановых сплавах. – М.: Наука, 1994, 304 с.