

ПОВЫШЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК РАБОТОСПОСОБНОСТИ МЕДИЦИНСКИХ ИМПЛАНТАТОВ ИЗ СПЛАВОВ ТИТАНА И НИКЕЛИДА ТИТАНА МЕТОДОМ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ*

М.Ю. Коллеров, докт. техн. наук, Д.Е. Гусев, канд. техн. наук, Е.И. Орешко, А.В. Бурнаев, аспирант (МАТИ-РГТУ им. К.Э. Циолковского, 121552, г. Москва, ул. Оршанская, д. 3)

Рассмотрено механическое поведение сплавов на основе титана и никелида титана. Показано, что для материалов имплантатов, работающих совместно с биологическими тканями, оценку работоспособности необходимо проводить по критическим деформациям и напряжениям, определяющим предельные условия полного упругого или сверхупругого восстановления исходной формы при разгрузке.

Рассмотрено влияние термической обработки на структуру и критические деформации и напряжения модельных сплавов системы Ti-Nb, промышленных сплавов VT6 и VT16 и материала с памятью формы на основе никелида титана TN1. Показано, что, управляя структурой материала, можно в широких пределах варьировать его характеристики работоспособности. Такая возможность показана на примере транспедикулярного фиксатора позвоночника с продольными балками из нержавеющей стали и сплавов VT6, VT16 и TN1.

Ключевые слова: титановые сплавы, никелид титана, сверхупругость, критическая деформация, имплантат, термическая обработка.

Improvement of Performance Characteristics for Medical Titanium and Titanium Nickelide-Base Alloy Implants via Heat Treatment. M.Yu. Kollerov, D.Ye. Gusev, Ye.I. Oreshko, A.V. Burnaev.

Mechanical behaviour of titanium and titanium nickelide-based alloys is discussed. It is shown that performance evaluation for the implant materials working together with biological tissues is to be given by ultimate strains and stresses determining the limiting conditions for the full elastic or superelastic initial shape recovery at unloading.

The effect of heat treatment on the structure and ultimate strains and stresses for the model Ti-Nb system based-alloys and VT6 and VT16 industrial alloys as well as TN1 titanium nickelide-based shape memory material is discussed. It is shown that one can vary performance characteristics of a material in a wide range via controlling its structure. Such ability is illustrated by transpedicular spinal fixings with longitudinal beams made of stainless steel or VT6, VT16 and TN1 alloys.

Key words: titanium alloys, titanium nickelide, superelasticity, ultimate strain, implant, heat treatment.

* Исследования проведены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований № 110300008.

Исследования выполнены с использованием оборудования ресурсного центра коллективного пользования «Авиационно-космические материалы и технологии» МАТИ.

Введение

В настоящее время основной подход при выборе материала и технологии его обработки для конкретной конструкции заключается в пересчете нагрузки, действующей на данную конструкцию, в напряжения и сравнении их с механическими свойствами материала – пределом текучести, временной прочностью, длительной прочностью, усталостной прочностью и т. п. Работоспособность конструкции оценивают, как правило, с точки зрения потери устойчивости формы по модулям упругости (E , G) материала и напряжениям пропорциональности [1].

Однако в современных конструкциях зачастую применяют не только материалы с различными физико-механическими свойствами, но и материалы, значительно различающиеся по своему механическому поведению. Например, металлические и полимерные материалы при разных температурах и скоростях нагружения ведут себя неодинаково. Ситуация еще больше осложняется, когда конструкция работает в составе сложной системы из разнородных материалов, например имплантаты в окружении биологических структур [2]. В этих случаях необходимо оценивать совместную работоспособность различных материалов по другим критериям, применимым как к металлам и полимерам, так и к биологическим тканям.

Наиболее перспективными материалами для изготовления имплантатов являются сплавы на основе титана, обладающие как высокой коррозионной стойкостью и биологической инертностью, так и хорошим комплексом механических свойств [3]. Сплавы титана выгодно отличаются по этим характеристикам, а также по удельному весу и низкому модулю упругости от применяемых в медицине сплавов кобальта и нержавеющей стали. В последние годы для изготовления имплантатов начали использовать сплавы на основе никелида титана, обладающие эффектом памяти формы и сверхупругостью и по своему механическому поведению приближающиеся к поведению биологических тканей [2]. В этих материалах варьированием химического состава и технологии обработки можно значительно изменять комплекс физико-механических и специаль-

ных свойств [4]. Однако оценка этих материалов в имплантируемых конструкциях по существующим международным стандартам, как правило, не выявляет их преимуществ перед нержавеющей сталью и кобальтовыми сплавами. Это связано с тем, что технические требования к имплантатам формируются из привычных понятий механических свойств конструкционных материалов, оценивая область их работоспособности только упругой деформацией и пределом текучести, не рассматривая возможность сверхупругой деформации, приближающей механическое поведение материала к поведению биологических тканей. Такой подход затрудняет оптимизацию свойств материала технологическими методами и не позволяет обеспечить наиболее полное удовлетворение медико-технических требований к имплантатам.

Поэтому в данной работе предпринята попытка оценить новые критерии работоспособности функциональных материалов для имплантации, методы их определения и повышения путем оптимизации режимов термической обработки.

Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования использовали образцы горячекатаных прутков модельных сплавов системы Ti-Nb и промышленных сплавов ВТ6 и ВТ16. Выбор этих материалов обусловлен тем, что сплавы ниобия являются типичными представителями системы Ti- β -стабилизатор и позволяют термической обработкой сформировать в их структуре широкий набор метастабильных фаз [5]. Кроме того, эти сплавы являются основой для разработки «низкомодульных» материалов для медицинских изделий. Сплав ВТ6 наиболее часто используется для изготовления медицинских имплантатов, а сплав ВТ16 также разрешен для медицинского применения и перспективен как технологичный и высокопрочный материал. Сплав ТН1 на основе никелида титана используется для изготовления имплантатов, меняющих свою форму при нагреве до температуры тела человека [6] и обеспечивающих развитие distraction или компрессии между соединяемыми структу-

Таблица 1

Химический состав исследованных титановых сплавов

Сплав	Содержание легирующих элементов и примесей							
	Al	V	Mo	Si	C	N	O	H
BT6	5,3	4,5	–	0,15	0,1	0,05	0,2	0,015
BT16	2,5	4,5	5,0	0,15	0,1	0,05	0,15	0,015

Примечание. Остальное – титан.

Таблица 2

Химический состав исследованных плавок сплава ТН1

Обозначение	Содержание легирующих элементов и примесей							
	Ni	Fe	Si	Co	C	N	O	H
Партия 1	54,7	0,1	0,1	0,01	0,023	0,009	0,16	0,0017
Партия 2	55,8	0,05	0,01	0,016	0,012	0,006	0,013	0,0011

Примечание. Остальное – титан.

рами организма. Химический состав* промышленных титановых сплавов и двух плавок сплава ТН1, полученных комбинированным методом (гарнисажная плавка и вакуумно-дуговой переплав) и плавкой в установке с холодным тиглем, приведен в табл. 1 и 2.

Структуру образцов определяли металлографическим и рентгеноструктурным анализом. Механические свойства титановых

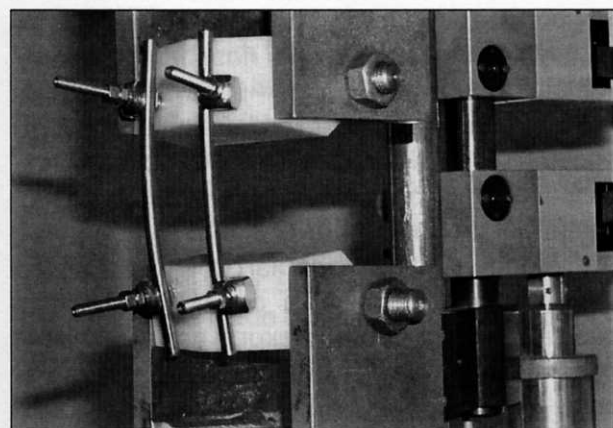


Рис. 1. Испытания транспедикулярного аппарата по стандарту ASTM F1717

* Содержание компонентов сплава и примесей приведено в массовых процентах.

сплавов определяли при сжатии (осадке) на установке TIRAtest 2300. Механическое поведение сплава на основе никелида титана исследовали при кручении в диапазоне температур 5–100 °С. Кроме того, проводили испытания по ASTM F1717 транспедикулярного аппарата для фиксации позвоночника производства ЗАО «КИМПФ» (рис. 1) с винтами из сплава BT6 и продольными балками из нержавеющей стали X16N10T и сплавов BT6, BT16 и ТН1.

Результаты эксперимента и их обсуждение

В результате исследования структуры и механического поведения закаленных

от температур β-области образцов сплавов системы Ti–Nb было установлено, что в случае формирования в материале α''-фазы (Ti–17Nb) или механически нестабильной β-фазы (Ti–30Nb, Ti–38Nb) на кривых сжатия выше предела текучести выявляется дополнительный перегиб, связанный с изменением механизма деформации. При малых деформациях (до 5–15 %) формоизменение образцов связано с развитием двойникования α''-мартенсита или с его образованием из β_М-фазы, а при больших деформациях – с интенсификацией формоизменения по механизму скольжения [7].

В интервале напряжений выше предела текучести и ниже дополнительного перегиба разгрузка образцов приводит к полному или частичному нелинейному восстановлению формы (рис. 2). Таким образом, в материале проявляется сверхупругая деформация. В результате этого максимальная упруго- или сверхупруговосстановленная деформация, названная критической ε_{кр}, и отвечающие ей критические напряжения σ_{кр} могут значительно превосходить напряжения текучести материала и связанные с ними упругие деформации [8]. Их определение возможно при последовательном циклическом нагружении

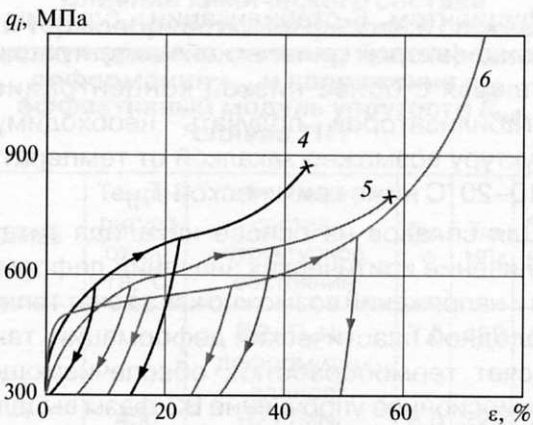
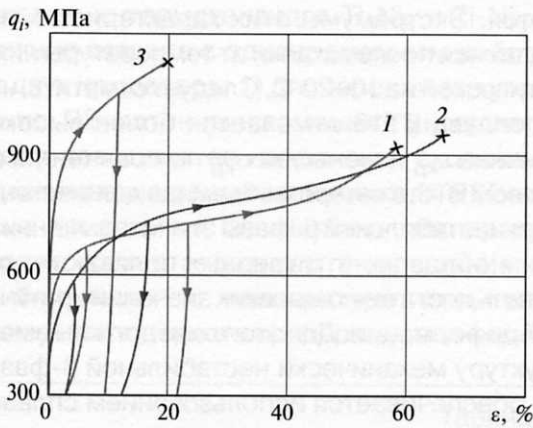


Рис. 2. Диаграммы нагрузки и разгрузки закаленных образцов сплавов системы Ti-Nb:
 1 – Ti-10Nb; 2 – Ti-17Nb; 3 – Ti-23Nb; 4 – Ti-30Nb; 5 – Ti-38Nb; 6 – Ti-45Nb

образцов с измерением остаточной деформации. При построении зависимости остаточной деформации ϵ_0 от наведенной ϵ_H можно определить величину критической деформации $\epsilon_{кр}$ по экстраполяции ϵ_0 , отвечающей статистически значимой величине 0,2%. Значение критических напряжений $\sigma_{кр}$ снимается по кривой нагрузки образца при наведенной деформации, равной критической (рис. 3).

В тех случаях, когда в структуре материала формируется α' -мартенсит, ω -фаза или механически стабильная β -фаза, при нагружении образцов развивается практически только скольжение, и значения $\epsilon_{кр}$ и $\sigma_{кр}$ не отличаются от предела текучести и максимальной величины упругой деформации (рис. 4).

Повышение значений $\epsilon_{кр}$ и $\sigma_{кр}$ возможно и в промышленных титановых сплавах путем формирования в них структур, содержащих α'' - или β_M -фазы. Поэтому на следующем эта-

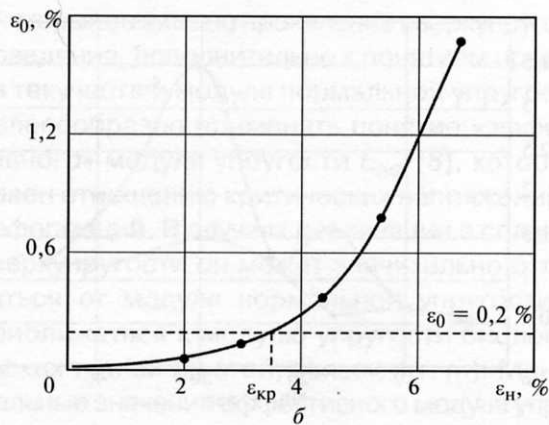
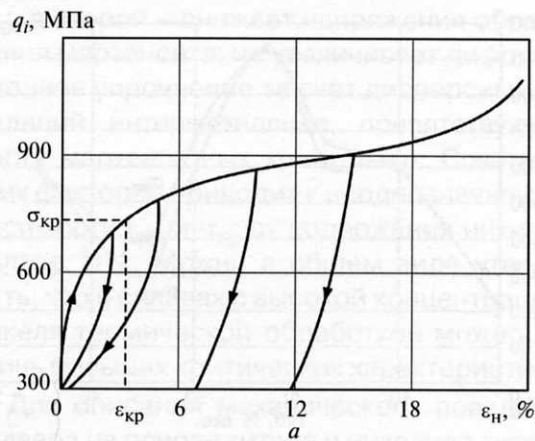


Рис. 3. Диаграммы нагрузки и разгрузки закаленных образцов сплава Ti-30Nb (а) и определения критической деформации по зависимости остаточной деформации ϵ_0 от наведенной ϵ_H (б)

пе работы было исследовано влияние температуры нагрева под закалку на значения критических деформаций и напряжений сплавов VT6 и VT16 (табл. 3).

Проведенные исследования показали, что при закалке от температур β -области в сплаве VT6 формируется α' -мартенсит, а в VT16 – α'' -фаза, причем формоизменение последней при нормальной температуре протекает по механизму двойникования, обеспечивающему проявление сверхупругости. Снижение температуры нагрева под закалку в $(\alpha + \beta)$ -области до критической приводит к появлению в структуре сплавов VT6 и VT16 механически нестабильной β -фазы, которая при нагрузке переходит в α'' -фазу, а при разгрузке частично или полностью реализуется обратное мартенситное превращение. В соответствии с этим увеличивается критическая степень деформации, а критические напряжения сни-

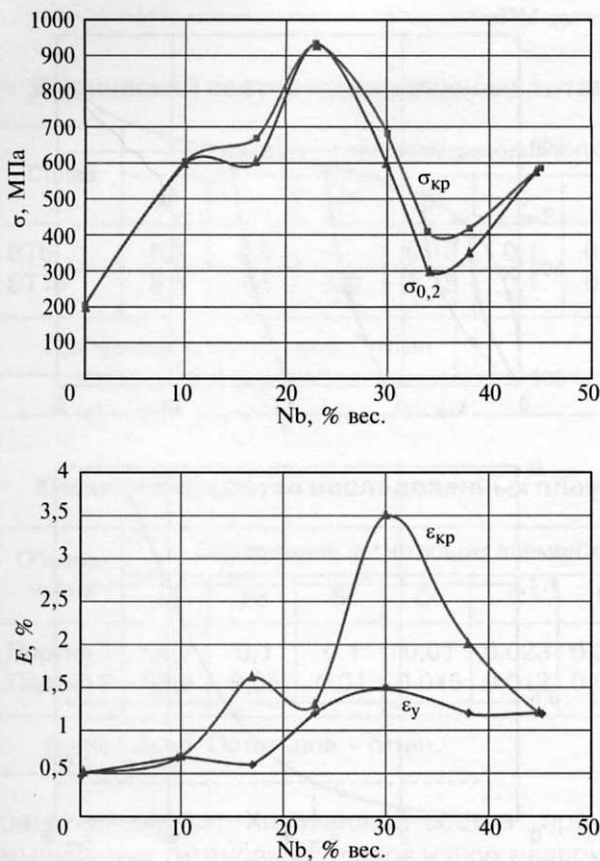


Рис. 4. Влияние содержания ниобия на предел текучести $\sigma_{0,2}$, критические напряжения $\sigma_{кр}$, максимальные упругие ϵ_y и критические $\epsilon_{кр}$ деформации сплавов системы Ti-Nb

жаются. Экстремумы этих характеристик наблюдаются после закалки от температуры ниже критической на 10–20 °С. Следует отметить, что для сплава ВТ16 отмечается более высокая величина $\epsilon_{кр}$ и меньшая $\sigma_{кр}$ по сравнению со сплавом ВТ6, в котором объемная доля механически нестабильной β -фазы значительно ниже. Таким образом, в титановых сплавах можно достичь достаточно высоких значений критической деформации. Для этого они должны иметь структуру механически нестабильной β -фазы. Это обеспечивается использованием сплавов мартенситного или переходного класса с коэффициентом β -стабилизации, близким к единице (второй критической концентрации). В сплавах с более низкой концентрацией β -стабилизаторов получить необходимую структуру возможно закалкой от температур на 10–20 °С ниже критической $T_{кр}$.

Для сплавов на основе никелида титана увеличение критических значений деформации и напряжений возможно как за счет теплой и холодной пластической деформации, так и за счет термообработки, обеспечивающей дисперсионное упрочнение β_2 -фазы выделениями интерметаллидов типа Ti_3Ni_4 и Ti_2Ni_3 [2, 4]. В обоих случаях происходит увеличение напряжений скольжения, до достижения которых формоизменение образцов из никелида титана происходит по механизмам мартенситного превращения или двойникования. Исследования влияния химического состава и термообработки на $\epsilon_{кр}$ и $\sigma_{кр}$ сплавов на основе никелида титана позволили определить диапазон технологических возможностей управления этими характеристиками (табл. 4). Следует отметить, что наиболее высокими критическими значениями напряжений скольжения при высокой концентрации дефектов кристаллического строения. Протекание процессов полигонизации при отжиге в интервале температур 450–500 °С вызывает снижение $\sigma_{кр}$ и повышение $\epsilon_{кр}$. Максимальные значения критической деформации достигаются в рекристаллизованном состоянии после отжига при 550 °С. В сплаве ТН1 с повышенным содержанием никеля на критических характеристиках сказывается выделение богатых

Таблица 3

Влияние термообработки на фазовый состав, критические деформации и напряжения титановых сплавов ВТ6 и ВТ16

Сплав	Термическая обработка, °С	Фазовый состав	$\epsilon_{кр}$, %	$\sigma_{кр}$, МПа
ВТ6	Закалка от 1060	α'	0,9	750
	Закалка от 980	$\alpha + \alpha''$	1,1	700
	Закалка от 940	$\alpha + \beta_M$	1,2	700
	Закалка от 900	$\alpha + \beta_M$	1,1	750
	Отжиг при 900	$\alpha + \beta$	1	850
ВТ16	Закалка от 860	α''	1,2	550
	Закалка от 800	$\alpha + \alpha'' + \beta_M$	1,5	520
	Закалка от 770	$\alpha + \beta_M$	1,8	520
	Закалка от 740	$\alpha + \beta_M$	1,5	650
	Отжиг при 800	$\alpha + \beta$	1,1	930

никелем интерметаллидов Ti_3Ni_4 и Ti_2Ni_3 . Их влияние связано с одновременным действием двух процессов: 1) дисперсионное упрочнение В2-матрицы частицами интерметаллидов повышает ее напряжения скольжения; 2) уменьшение содержания никеля в В2-матрице приводит к повышению температуры обратного мартенситного превращения и ее приближению к температуре испытаний. В результате первого процесса увеличивается

$\sigma_{кр}$, а второй – снижает напряжения образования мартенсита, но увеличивает деформационное упрочнение за счет дисперсных выделений интерметаллида, препятствующих росту мартенситных кристаллов. Сочетание этих факторов приводит к неоднозначной зависимости $\epsilon_{кр}$ и $\sigma_{кр}$ от содержания никеля в сплаве ТН1. Можно в общем виде утверждать, что в сплавах с высокой концентрацией никеля термической обработкой можно достичь больших критических характеристик.

Для описания механического поведения сплавов на основе титана и никелида титана, в которых возможно проявление сверхупругого поведения, дополнительно к понятиям предела текучести и модуля нормальной упругости целесообразно применять понятие «эффективного» модуля упругости $E_{эф}$ [8], который равен отношению критических напряжений и деформаций. В случаях реализации в сплавах сверхупругости он может значительно отличаться от модуля нормальной упругости и приближаться к модулю упругости биологических тканей (костей, связок и т. п.). Минимальные значения эффективного модуля упругости наблюдаются в сплаве ТН1 в рекристаллизованном состоянии (см. табл. 4).

Таким образом, как для титановых сплавов, так и для никелида титана, возможно изменение критических значений деформаций и напряжений в широком диапазоне значений, обеспечивающих выполнение медико-технических требований к имплантируемым конструкциям различного назначения.

Результаты исследования структуры и свойств сплавов на основе титана и никелида титана были использованы для оптимизации технологии изготовления транспедикулярных аппаратов (ТПА) для фиксации позвоночника (см. рис. 1) [9]. Для ТПА были проведены испытания по стандарту ASTM F1717 с использованием продольных балок из различных материалов, обработанных по различным режимам (рис. 5). Было установлено, что наибольшая жесткость имплантатов при минимальном упругом перемещении наблюдается у ТПА с балками из нержавеющей стали. Использование балок из титановых сплавов расширяет область обратимых перемещений ΔL ТПА. Необходимо отметить, что она достигает

Таблица 4

Влияние химического состава и термообработки на фазовый состав, структурное состояние, критические деформации $\epsilon_{кр}$ и напряжения $\sigma_{кр}$, эффективный модуль упругости $E_{эф}$ сплава ТН1

Сплав	Температура отжига, °С	Фазовый состав, структурное состояние	$\epsilon_{кр}$, %	$\sigma_{кр}$, МПа	$E_{эф}$, МПа
Ti-54,7Ni	–	B2+Ti ₂ Ni, деформированное	7,5	430	57
	450	B2+Ti ₂ Ni, полигонизованное	8,0	320	40
	500	B2+Ti ₂ Ni, полигонизованное	8,4	270	32
	550	B2+Ti ₂ Ni, рекристаллизованное	8,7	220	25
	700*	B2+Ti ₂ Ni, рекристаллизованное	8,3	210	25
Ti-55,8Ni	–	B2+Ti ₂ Ni, деформированное	7,9	460	58
	450	B2+Ti ₂ Ni ₃ +Ti ₂ Ni, полигонизованное	8,2	260	32
	500	B2+Ti ₂ Ni ₃ +Ti ₂ Ni, полигонизованное	8,8	250	28
	550	B2+Ti ₂ Ni, рекристаллизованное	9,0	320	36
	700*	B2+Ti ₂ Ni, рекристаллизованное	8,5	360	42

* Вакуумный отжиг.

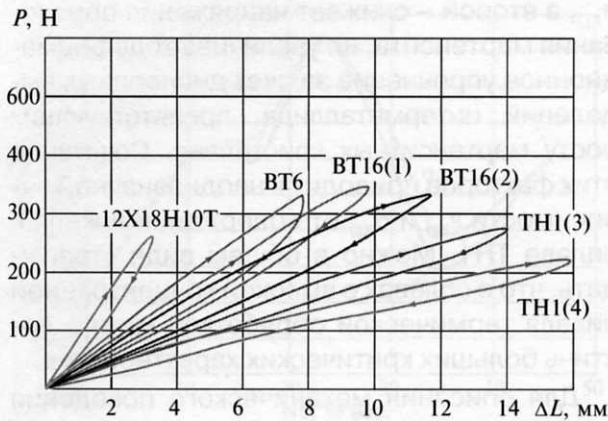


Рис. 5. Кривые нагрузки и разгрузки транспедикулярного аппарата с продольными балками из различных материалов:

сплав BT16 в отожженном состоянии (1) и в закаленном от критической температуры (2); сплав TN1 в полигонизованном (3) и рекристаллизованном (4) состояниях

12 мм для балок из сплава BT16, закаленных от температуры 770 °С ($T_{кр} - 20$ °С).

Максимальные обратимые перемещения были получены при использовании балок из никелида титана. Наиболее высокие критические усилия (до 250 МПа) и перемещения (ΔL до 14 мм) отмечаются для балок из сплава с повышенным содержанием никеля в полигонизованном состоянии после отжига при 450 °С. Балки, отожженные при более высокой температуре (470–530 °С), более полно проявляют сверхупругость ($\Delta L = 15$ мм), но характеризуются более низкими значениями раз-

виваемых усилий. Они наиболее эффективно могут использоваться для исправления деформаций позвоночника, например, в аппаратах для лечения сколиоза.

Заключение

Проведенные исследования показали, что оценку работоспособности материалов, проявляющих сверхупругость, в частности сплавов на основе титана и никелида титана, необходимо проводить по критическим деформациям и напряжениям. Пластическая деформация и термическая обработка могут существенно изменять эти характеристики. Оптимизацией обработки имплантатов из таких материалов можно достичь необходимого сочетания этих свойств, добиваясь наиболее полного удовлетворения медико-технических требований к ним. В настоящее время отсутствуют методики определения критических деформаций и напряжений материалов и критических усилий и перемещений конструкций (имплантатов) из них. Это затрудняет реализацию возможностей материалов со сверхупругим поведением и разработку инновационной продукции из них. Необходимо проведение дальнейших исследований сверхупругих материалов, в частности усталостных свойств, и внесение соответствующих изменений в действующие отечественные и зарубежные стандарты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Коллинз Дж.** Повреждения материалов в конструкциях. Анализ, предсказание, предотвращение. Пер. с англ. – М.: Мир, 1984. – 624 с.
2. **Ильин А.А., Коллеров М.Ю., Хачин В.Н., Гусев Д.Е.** Медицинский инструмент и имплантаты из никелида титана: металлосведение, технология, применение // *Металлы*. 2000. № 3. С. 105–110.
3. **Ильин А.А., Мамонов А.М., Скворцова С.В.** и др. Некоторые инновационные технологии в производстве медицинских имплантатов из титановых сплавов // *Технология легких сплавов*. 2007. № 3. С. 131–137.
4. **Коллеров М.Ю., Гусев Д.Е., Шаронов А.А.** и др. Формирование структуры сплава TN1 при деформации и термической обработки // *Титан*. 2010. № 3. С. 4–10.
5. **Попов А.А., Ильин А.А., Коллеров М.Ю.** и др. Влияние водорода на фазовый состав и структуру закаленных сплавов Ti–Nb // *Металлы*. 1994. № 5. С. 109–117.
6. **Ооцука К., Симидзу К., Судзуки Ю.** и др. Сплавы с эффектом памяти формы / Под. ред. Х. Фунакубо. Пер. с яп. – М.: Металлургия, 1990. – 224 с.
7. **Ильин А.А., Коллеров М.Ю., Головин И.С., Шинаев А.А.** Исследования механизмов формоизменения при деформации и нагреве титановых сплавов с эффектом запоминания формы // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 1998. № 4. С. 12–16.
8. **Коллеров М.Ю., Спектор В.С., Гусев Д.Е., Мамаев В.С.** Влияние состава и структуры на характеристики упругости и сверхупругости сплавов на основе титана // *Титан*. 2012. № 4. С. 13–17.
9. **Левченко С.К., Древаль О.Н., Ильин А.А.** и др. Экспериментально-анатомическое исследование функциональной транспедикулярной стабилизации позвоночника // *Вопросы нейрохирургии*. 2010. № 1. С. 10–14.