

ISSN 1561-8358 (Print)

ISSN 2524-244X (Online)

<https://doi.org/10.29235/1561-8358-2023-68-2-113-120>

УДК 621.793.14



*Оригинальная статья*

**В. В. Рубаник<sup>1\*</sup>, Д. А. Багрец<sup>1</sup>, В. В. Рубаник<sup>1</sup> мл., В. И. Урбан<sup>1</sup>, В. Г. Дородейко<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>*Институт технической акустики Национальной академии наук Беларуси,  
пр. Генерала Людникова, 13, 210009, Витебск, Республика Беларусь*

<sup>2</sup>*Медицинское предприятие «Симург»,  
пр. Генерала Людникова, 13, 210009, Витебск, Республика Беларусь*

## **МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ TiNi-СПЛАВА С TiN-ПОКРЫТИЯМИ ДЛЯ МЕДИЦИНСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ**

**Аннотация.** Выполнено моделирование деформационного поведения сплава никелида титана Ti–55,84 мас.% Ni (TiNi) с покрытиями из нитрида титана (TiN), полученными вакуумно-дуговым осаждением. С использованием методов дифференциальной сканирующей калориметрии и трехточечного изгиба исследованы параметры мартенситных превращений и деформационное поведение данного сплава. Обоснованы значения характеристических температур TiNi для его использования в качестве материала медицинского назначения. Рассмотрены упруго-силовые характеристики сплава, связанные с проявлением свойств в сверхэластичном состоянии. Установлены зависимости изменения фазового предела текучести, напряжения разгрузочного плато и остаточной деформации образцов TiNi с TiN-покрытиями от температуры окружающей среды в диапазоне от 6 до 37 °С. На основе данных зависимостей получена деформационная кривая, позволяющая прогнозировать механическое поведение изделия из никелида титана, например, стента до и во время его имплантации в организм человека. Сплавы с памятью формы на основе TiNi широко применяются в различных отраслях медицины, в связи с этим перспективны разработки технологических приемов изготовления изделий из TiNi с высокими показателями коррозионной стойкости.

**Ключевые слова:** TiNi-сплавы, TiN-покрытия, вакуумно-дуговое осаждение, сверхэластичность, мартенситные превращения, трехточечный изгиб, напряжение, деформация

**Конфликт интересов:** авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

**Информация об авторах:** *Рубаник Василий Васильевич\** – член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, доктор технических наук, профессор, заведующий лабораторией физики металлов, Институт технической акустики Национальной академии наук Беларуси. E-mail: v.v.rubanik@tut.by; *Багрец Дмитрий Александрович* – кандидат технических наук, старший научный сотрудник, Институт технической акустики Национальной академии наук Беларуси. E-mail: bagurets@gmail.com; *Рубаник Василий Васильевич (мл.)* – доктор технических наук, доцент, директор, Институт технической акустики Национальной академии наук Беларуси. E-mail: ita@vitebsk.by; *Урбан Вадим Иванович* – аспирант, Институт технической акустики Национальной академии наук Беларуси. E-mail: vadik.urban1995@mail.ru; *Дородейко Вячеслав Геннадьевич* – кандидат технических наук, докторант, Институт технической акустики Национальной академии наук Беларуси; директор ЗАО «Медицинское предприятие «Симург». E-mail: info@simurg.by

**Вклад авторов:** *Рубаник Василий Васильевич* – планирование исследований, обобщение результатов, формулировка выводов; *Багрец Дмитрий Александрович* – анализ и обобщение данных литературы, проведение калориметрических исследований и механических испытаний, сравнительный анализ экспериментальных данных, написание и оформление текста рукописи; *Рубаник Василий Васильевич (мл.)* – разработка методологии исследования, редактирование текста рукописи; *Урбан Вадим Иванович* – получение образцов TiNi-сплава с TiN-покрытиями, работа с графическим материалом; *Дородейко Вячеслав Геннадьевич* – интерпретация результатов исследования.

**Для цитирования:** Моделирование деформационного поведения TiNi-сплава с TiN-покрытиями для медицинского применения / В. В. Рубаник [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2023. – Т. 68, № 2. – С. 113–120. <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2023-68-2-113-120>

*Поступила в редакцию: 20.02.2023*

*Утверждена к печати: 25.05.2023*

\* Автор, ответственный за переписку / Corresponding author.

Original articleVasili V. Rubanik<sup>\*</sup>, Dzmitry A. Bahrets<sup>1</sup>, Vasili V. Rubanik jr.<sup>1</sup>, Vadzim I. Urban<sup>1</sup>, Viachaslau G. Dorodeiko<sup>1,2</sup><sup>1</sup>*Institute of Technical Acoustics of the National Academy of Sciences of Belarus,  
13, General Lyudnikov Ave., 210009, Vitebsk, Republic of Belarus*<sup>2</sup>*CJSC “Medical Enterprise “Simurg”,  
13, General Lyudnikov Ave., 210009, Vitebsk, Republic of Belarus***SIMULATION OF DEFORMATION BEHAVIOR OF TiNi ALLOY  
WITH TiN COATINGS FOR MEDICAL APPLICATIONS**

**Abstract.** The deformation behavior of the titanium nickelide alloy Ti–55.84 wt. % Ni (TiNi) with titanium nitride (TiN) coatings obtained by arc-PVD has been simulated. Differential scanning calorimetry and three-point bending test were used to study the parameters of martensitic transformations and the deformation behavior of this alloy. The values of the characteristic temperatures for the TiNi alloy that can be used in medical applications were substantiated. The elastic-force characteristics of the alloy related to the properties in the superelastic state were considered. The dependences of the change in the phase yield strength, the stress of the unloading plateau, and the residual deformation of the TiNi samples with TiN coatings on the ambient temperature range between 6 to 37 °C were determined. Based on these dependencies, a deformation curve was obtained that can predict the mechanical behavior of a TiNi product, for example, a stent, before and during its implantation into a human body. TiNi-based shape memory alloys are widely used in various branches of medicine; therefore, the development of technological methods for manufacturing products from TiNi with high corrosion resistance is promising.

**Keywords:** TiNi alloys, TiN coatings, arc-PVD, superelasticity, martensitic transformations, three-point bending, stress, deformation

**Conflict of interest:** the authors declare that there is no conflict of interest.

**Information about the authors:** *Vasili V. Rubanik*<sup>\*</sup> – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, Dr. Sci. (Engineering), Professor, Head of the Laboratory of Physics of Metals, Institute of Technical Acoustics of the National Academy of Sciences of Belarus. E-mail: v.v.rubanik@tut.by; *Dzmitry A. Bahrets* – Cand. Sci. (Engineering), Senior Researcher, Institute of Technical Acoustics of the National Academy of Sciences of Belarus. E-mail: bagurets@gmail.com; *Vasili V. Rubanik (jr.)* – Dr. Sci. (Engineering), Associate Professor, Director, Institute of Technical Acoustics of the National Academy of Sciences of Belarus. E-mail: ita@vitebsk.by; *Vadzim I. Urban* – Postgraduate Student, Institute of Technical Acoustics of the National Academy of Sciences of Belarus. E-mail: vadik.urban1995@mail.ru; *Viachaslau G. Dorodeiko* – Cand. Sci. (Engineering), Doctoral Student, Institute of Technical Acoustics of the National Academy of Sciences of Belarus; Director, CJSC “Medical Enterprise “Simurg”. E-mail: info@simurg.by

**Contribution of the authors:** *Vasili V. Rubanik* – research planning, generalization of the research results, formulation of conclusions; *Dzmitry A. Bahrets* – analysis and generalization of literature data, conducting calorimetric studies and mechanical tests, comparative analysis of the experimental data, writing and formatting the text of the manuscript; *Vasili V. Rubanik (jr.)* – development of research methodology, editing the text of the manuscript; *Vadzim I. Urban* – obtaining TiNi alloy samples with TiN coatings, working with graphic material; *Viachaslau G. Dorodeiko* – interpretation of research results.

**For citation:** Rubanik V. V., Bahrets D. A., Rubanik V. V., jr., Urban V. I., Dorodeiko V. G. Simulation of deformation behavior of TiNi alloy with TiN coatings for medical applications. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya fizika-technichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2023, vol. 68, no. 2, pp. 113–120 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2023-68-2-113-120>

Received: 20.02.2023

Approved for printing: 25.05.2023

**Введение.** На сегодняшний день в медицине используется широкий спектр титановых сплавов, различных по своему химическому составу и механическим свойствам. Наиболее совместимыми с тканями организма благодаря сочетанию высоких физико-механических свойств и коррозионной стойкости с эффектами термомеханической памяти являются сплавы никелида титана (TiNi) [1, 2].

Стойкость к коррозии титановых сплавов обусловлена образованием пассивной оксидной пленки на их поверхности. Находясь в контакте с естественной средой организма, этот слой может быть нарушен как химическим, так и механическим воздействием. В результате ионы металлов (в случае TiNi – ионы никеля) могут диффундировать в биологическую среду, накапливаться в тканях и оказывать канцерогенное, токсическое и аллергическое воздействие на организм человека [3–5]. Эффективным технологическим приемом улучшения эксплуатационных характеристик медицинских изделий и устройств является создание барьерных слоев и модификация поверхности с использованием методов физического осаждения покрытий в вакууме (PVD), среди которых одним из наиболее востребованных является вакуумно-дуговое осаждение (arc-PVD).

Процессы arc-PVD сопровождаются значительным температурным воздействием на материал основы, что в случае нанесения покрытия на сплавы TiNi приводит к изменению кинетики и характеристических температур мартенситных превращений [6], снижению их физико-механических

характеристик, в частности фазового предела текучести и предела прочности [7], уменьшению величины восстанавливаемой деформации за счет эффекта памяти формы [8], то есть функциональные свойства TiNi становятся отличными от предварительно заданных до нанесения покрытия.

Авторами разработаны способ (патент Республики Беларусь № 19 507) и методика [9], которые позволяют в процессе вакуумно-дугового осаждения покрытий из нитрида титана (TiN-покрытий) задавать форму и требуемые термомеханические характеристики изделиям из никелида титана медицинского назначения, например ортодонтическим проволочным дугам.

*Цель работы* – моделирование деформационного поведения TiNi-сплава с TiN-покрытиями, полученными методом arc-PVD, для медицинского применения.

**Экспериментальная часть.** Для проведения исследований использовали образцы из медицинского сплава Ti–55,84 мас.% Ni (далее – TiNi) в виде плющенко с размерами сечения  $0,2 \times 1,2$  мм.

Предварительная подготовка образцов перед нанесением TiN-покрытия детально описана в [9] и включала очистку от загрязнений и обезжиривание поверхности в ультразвуковой ванне УЗУ-0,25.

Покрытия из нитрида титана наносили с использованием установки вакуумно-дугового осаждения «Булат-6». Процесс включал нанесение подслоя титана и непосредственно осаждение TiN-покрытия (табл. 1). Подслоем титана выступал в качестве переходного температурно-защитного слоя для повышения адгезии TiN-покрытия к основе.

Таблица 1. Технологические параметры режима осаждения TiN-покрытий на поверхность образцов из сплава Ti–55,84 мас.% Ni

Table 1. Technological parameters of TiN coatings deposition on the surface of Ti–55.84 wt.% Ni samples

Режим осаждения Deposition mode	$I$ , А $I$ , A	$U$ , В $U$ , V	$P$ , Па $P$ , Pa	$t$ , мин $t$ , min
Подслой Ti Ti sublayer	100	150	$2 \cdot 10^{-2}$	0,8
TiN-покрытие TiN coating			$4 \cdot 10^{-1}$	19,2

Величину потенциала ( $U$ ), тока ( $I$ ) и время осаждения ( $t$ ) подслоя подбирали таким образом, чтобы обеспечить постоянную температуру образцов на уровне 400–420 °С. В этом температурном диапазоне наблюдается максимальное влияние энергетической обработки на функциональные свойства никелида титана [10]. После завершения процесса осаждения образцы выдерживали в вакууме для остывания до  $\sim 100$  °С.

Кинетику и температуры мартенситных превращений (МП) исследуемого сплава TiNi в состоянии поставки и после нанесения TiN-покрытий исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с помощью прибора NETZSCH DSC 214 POLYMA. Скорость охлаждения и нагрева образцов составляла 10 °С/мин.

Упруго-силовые характеристики образцов TiNi определяли на испытательной машине ИП 5158-5.

**Результаты и их обсуждение.** На ДСК-кривых, полученных для образца в состоянии поставки, пиков выделения/поглощения тепла выявлено не было, что говорит о сильно упрочненном состоянии материала. Заявленная производителем (ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ», г. Москва) температура окончания обратного МП ( $A_k$ ) равнялась 8 °С.

При охлаждении образца с TiN-покрытием от 60 до –60 °С (рис. 1) наблюдаются два экзотермических пика, соответствующих переходам B2→R и R→B19', причем температура окончания второго не попала в исследуемый температурный диапазон ( $M_k < -60$  °С). При нагреве в том же диапазоне последовательно реализуются обратные превращения, причем начало R→B2-перехода происходит при меньшей температуре, чем окончание B19'→R-перехода.

Начальные (обозначены индексом «н») и конечные (обозначены индексом «к») температуры МП определяли в соответствии со стандартом ASTM F2004-17; их значения для исследуемого сплава TiNi после осаждения TiN-покрытия приведены в табл. 2. Наиболее важной из них в случае медицинского применения сплавов TiNi является температура  $A_k$ . Для обеспечения полноты формовосстановления изделия (например, стента) она должна быть ниже 37 °С, чтобы при темпе-

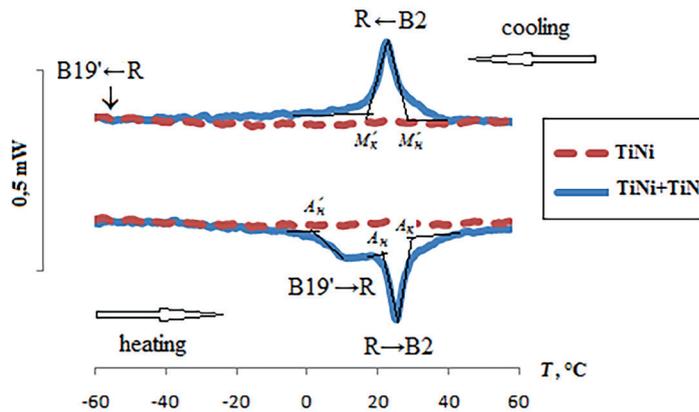


Рис. 1. Калориметрические кривые медицинского сплава Ti–55,84 мас.% Ni в состоянии поставки (TiNi) и после осаждения TiN-покрытия (TiNi + TiN)  
Fig. 1. Calorimetric curves of Ti–55.84 wt.% Ni medical alloy as received (TiNi) and after TiN deposition (TiNi + TiN)

ратуре человеческого тела материал стента находился полностью в высокотемпературной фазе. И наоборот, предварительное деформирование изделия (например, заправка стента в катетер) осуществляют в диапазоне температур  $0 \div M'_k$ , где  $M'_k$  – температура окончания B2→R-перехода. В этом случае деформация происходит за счет образования мартенсита при сравнительно невысоких внешних напряжениях. Из табл. 2 видно, что для исследуемого TiNi-сплава после осаждения TiN-покрытия значения характеристических температур ( $A_k = 31$  °C,  $M'_k = 16$  °C) удовлетворяют рассмотренным выше требованиям. Кроме того, можно отметить достаточно узкий интервал B2↔R-перехода ( $\sim 10$  °C), что важно для более точного «срабатывания» изделия.

Таблица 2. Характеристические температуры мартенситных превращений для сплава Ti–55,84 мас.% Ni после осаждения TiN-покрытия, °C  
Table 2. Characteristic temperatures of martensitic transformations for Ti–55.84 wt.%Ni alloy after TiN deposition, °C

R→B19'		B2→R		B19'→R		R→B2	
$M_H$	$M_K$	$M'_H$	$M'_K$	$A'_H$	$A'_K$	$A_H$	$A_K$
$\sim -50$	–	29	16	4	–	22	31

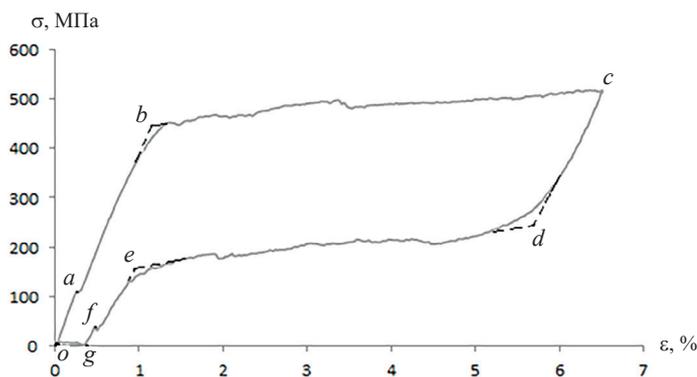
Основные функциональные характеристики медицинских изделий из сплавов TiNi связаны со свойством сверхэластичности. В сплавах, обогащенных никелем, сверхэластичность реализуется в две стадии, связанные при нагрузке с переходами B2→R+B19'→B19', а при разгрузке – B19'→R+B19'→B2 [1, 2], то есть мартенситные превращения начинаются с формирования R-фазы, которая практически сразу охватывает весь объем материала, а затем образуется моноклинная структура B19'. Такая последовательность МП наблюдается на кривой деформирования растяжением образца исследуемого сплава TiNi в состоянии поставки (рис. 2). При температуре деформирования  $T_d = 23$  °C материал находился в высокотемпературной B2-фазе ( $A_k = 8$  °C). Участок  $o-a$  соответствует ее упругой деформации вплоть до достижения в точке  $a$  напряжения реализации B2→R-перехода ( $\sigma_R$ ). Дальнейшее накопление деформации (участок  $a-b$ ) происходит за счет монодоменизации кристаллов R-фазы. Суммарная деформация, накопленная на участке  $o-b$ , составила для исследуемого сплава  $\sim 1,2$  %. За аномальную «упругость» отвечает в основном мартенсит ромбоэдрической модификации (R), который под действием нагрузки монодоменизируется [1].

В точке  $b$ , соответствующей фазовому пределу текучести ( $\sigma_M$ ) сплава TiNi, инициируется R→B19'-переход, который на кривой деформирования характеризуется пологим плато  $b-c$ .

Максимальная деформация, задаваемая при растяжении, равнялась 6,5 % (точка  $c$ ). Данная величина соответствует предельным деформациям при эксплуатации медицинских изделий из сплава TiNi: например, при заправке стентов в катетер [11] или установке ортодонтических дуг в брекет-системы (ГОСТ Р ИСО 15 841-2017).

Снятие нагрузки приводит к обратной последовательности переходов: B19'→R на участке  $d-e$  и R→B2 на участке  $e-f$ . Графическое положение точек  $b$ ,  $d$  и  $e$  определялось по методу касательных аналогично определению характеристических температур фазовых переходов методом ДСК.

Рис. 2. Деформационная кривая, характеризующая сверхэластичное поведение медицинского сплава Ti–55,84 мас.% Ni при растяжении  
 Fig. 2. Deformation curve characterizing the superelastic behavior of Ti–55.84 wt.% Ni medical alloy under tension



Разгрузочное плато  $d-e$  является важнейшей особенностью TiNi-сплавов, проявляющих сверхэластичные свойства. Механизм проявления сверхэластичного поведения связан с возникновением мартенситной фазы под действием внешнего напряжения и обратного перехода в высокотемпературную фазу при снятии внешней нагрузки. Накопление и возврат деформации, сопровождающие эти процессы, обусловлены высокой подвижностью межфазных границ раздела. «Трение», преодолеваемое границами при их образовании, перемещении и взаимодействии, обуславливает диссипацию энергии, которая характеризуется шириной петли гистерезиса на кривой деформирования [1]. Возврат накопленной за счет МП деформации возможен лишь тогда, когда напряжение мартенситного сдвига  $\sigma_M$  превышает величину механического гистерезиса  $\Delta H$ .

В точке  $e$  начинается демонодоменизация кристаллов R-фазы, в точке  $f$  – завершается  $R \rightarrow B2$ -переход. На участке  $f-g$  происходит упругий возврат деформации исходной B2-фазы. Остаточная деформация после разгрузки составила  $\sim 0,35$  %. Появление остаточной деформации в данном случае (в отсутствие пластической деформации) связано с тем, что при обратном превращении могут реализовываться новые варианты ориентировки исходной фазы [2]. Основные упруго-силовые характеристики исследуемого сплава TiNi сведены в табл. 3.

Таблица 3. Упруго-силовые характеристики сплава Ti–55,84 мас.%Ni в состоянии поставки  
 Table 3. Elastic-force characteristics of as-received Ti–55.84 wt.%Ni alloy

Параметр Parameter	Обозначение, единица измерения Designation	Значение Value
Напряжение начала B2→R-перехода	$\sigma_R$ , МПа	105
Напряжение мартенситного сдвига (фазовый предел текучести)	$\sigma_M$ , МПа	450
Напряжение, соответствующее максимальной деформации	$\sigma_{max}$ , МПа	515
Величина механического гистерезиса $R \leftrightarrow B19'$ -перехода	$\Delta H_1$ , МПа	300
Характеристическое напряжение, определяемое точкой на середине разгрузочного плато $d-e$	$\sigma_c$ , МПа	210
Величина механического гистерезиса $B2 \leftrightarrow R$ -перехода	$\Delta H_2$ , МПа	70
Модуль упругости, определяемый по углу наклона участка $o-a$	$E$ , ГПа	40
Остаточная деформация	$\epsilon_{ост}$ , %	0,35
Сверхэластичная деформация	$\epsilon_{сэ}$ , %	4,65
Коэффициент сверхэластичности, определяемый отношением тангенса угла наклона упругого участка $o-a$ к тангенсу угла наклона разгрузочного плато $d-e$	$R_{сэ}$	21

Деформационные кривые при растяжении традиционно используются для анализа механических свойств металлов и сплавов технического назначения. Американским национальным институтом стандартов совместно с Американской стоматологической ассоциацией (ANSI/ADA) утверждена спецификация, в которой рекомендован трехточечный изгиб для имитации клинического поведения ортодонтических дуг [12]. Изгибные деформации более типичны в сравнении с деформациями растяжением при изготовлении конструкций с элементами из сплавов с памятью формы иного (не только ортодонтического) назначения: стентов, дилататоров, экстракторов, контрацептивов [13] и др. Поэтому для моделирования механического поведения и анализа упруго-силовых характеристик исследуемого сплава TiNi после осаждения TiN-покрытия деформационные кривые были получены по схеме трехточечного изгиба.

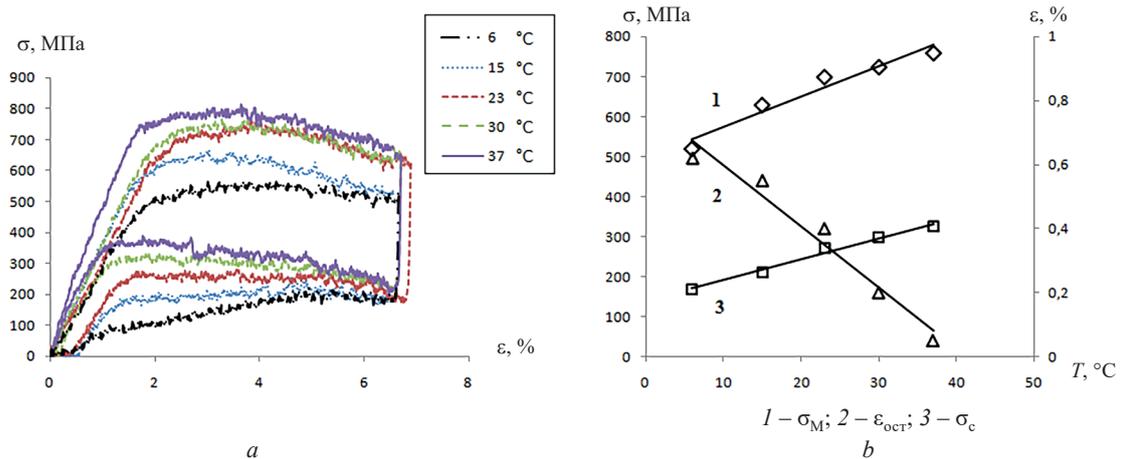


Рис. 3. Температурные зависимости деформационных кривых (а) и упруго-силовых характеристик (b) TiNi-образцов с TiN-покрытиями

Fig. 3. Temperature dependencies of deformation curves (a) and elastic-force characteristics (b) of TiN coated TiNi samples

Для этого на опоры, расстояние между которыми  $L$  (мм), помещали образец. Измеряя нагрузку  $F$  (Н) и прогиб образца  $y$  (мм), определяли значения прикладываемого напряжения ( $\sigma$ ) и соответствующей деформации образца ( $\varepsilon$ ) по следующим формулам [14]:

$$\sigma = \frac{3FL}{2bh}, \quad (1)$$

$$\varepsilon = \frac{6yh}{L^2} \cdot 100 \%, \quad (2)$$

где  $b$  и  $h$  – соответственно ширина и толщина образца, мм.

Испытания проводили:

1) при комнатной температуре  $23 \pm 2$  °С, примерно соответствующей температуре пика B2↔R-перехода ( $T_d \approx A_p$ );

2) при температурах, соответствующих предварительному деформированию изделия ( $6 \pm 2$  °С,  $0 < T_d < M_k'$ ) и его эксплуатации внутри организма ( $37 \pm 2$  °С,  $T_d > A_k$ );

3) при температурах окончания прямого ( $15 \pm 2$  °С,  $T_d \approx M_k'$ ) и обратного МП ( $30 \pm 2$  °С,  $T_d \approx A_k$ ).

Из полученных деформационных кривых (рис. 3, а) можно заключить, что для всех температур испытаний явно выраженной точки начала B2→R-перехода выявлено не было. О реализации данного перехода судили по аномально высоким значениям деформации «упругого» участка (1,6–1,8 %), включающего собственно упругую деформацию аустенитной фазы (при температурах выше  $M_k'$ ), образование R-фазы и, как отмечалось ранее, ее монодоменизацию.

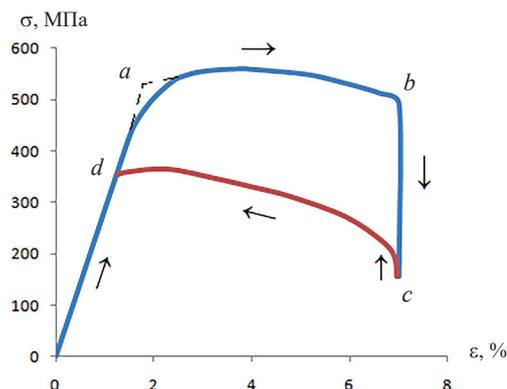
Упруго-силовые характеристики исследуемого TiNi-сплава с TiN-покрытиями, определенные на основе деформационных кривых, приведены на рис. 3, b и в табл. 4.

Проявление сверхэластичных свойств (возврат накопленной деформации за счет мартенситного превращения при  $T = \text{const}$ ) возможно только в определенном интервале температур, когда выполняется условие:  $\Delta H < \sigma_M < \sigma_d$ , где  $\sigma_d$  – дислокационный предел текучести. Установлено (см. рис. 3, b), что параметр  $\sigma_M$  линейно возрастает с увеличением температуры, а его минимальная величина при  $T_d = 6$  °С составила 520 МПа. Величина механического гистерезиса  $\Delta H$  варьировалась в пределах от 330 до 420 МПа (см. табл. 4), то есть для всего температурного диапазона была меньше фазового предела текучести, вследствие чего наблюдалось выраженное сверхэластичное поведение исследуемых образцов. Напряжение разгрузочного плато  $\sigma_c$  также увеличивалось с ростом температуры испытания: от 170 МПа при  $T_d = 6$  °С до 325 МПа при  $T_d = 37$  °С, остаточная деформация  $\varepsilon_{\text{ост}}$  при этом монотонно убывала от 0,62 до 0,05 %.

На основе установленных закономерностей изменения упруго-силовых характеристик исследуемых образцов из сплава Ti–55,84 мас.% Ni с TiN-покрытиями была получена модельная зависимость напряжения от деформации (рис. 4), характеризующая различные манипуляции при введении медицинского изделия (например, стента) в организм человека.

Рис. 4. Модельная деформационная кривая медицинского изделия (стента) из сплава Ti–55,84 мас.% Ni с TiN-покрытием (стрелками указано направление изменения нагрузки)

Fig. 4. Model deformation curve of a medical product (stent) made of TiN coated Ti–55.84 wt.% Ni alloy (arrows indicate the direction of load change)



Т а б л и ц а 4. Упруго-силовые характеристики сплава Ti–55,84 мас.%Ni с покрытиями TiN при различных температурах испытания

Table 4. Elastic-force characteristics of TiN coated Ti-55.84 wt.% Ni alloy at different test temperatures

Параметр Parameter	Температура испытания ( $T_d$ ), °C Test temperature ( $T_d$ ), °C				
	6	15	23	30	37
Фазовый состав при $T_d$	R	R	B2+R	B2	B2
$\sigma_M$ , МПа	520	630	700	725	760
$\Delta H$ , МПа	330	350	415	395	420
$\sigma_c$ , МПа	170	210	270	300	325
$E$ , ГПа	29	33	35	38	45
$\varepsilon_{ост}$ , %	0,62	0,55	0,40	0,20	0,05

На начальном этапе изделие охлаждают до 6–8 °C и, деформируя его, заправляют в проводник (катетер). Максимальное напряжение на этой стадии соответствует точке *a* и составляет  $\sigma_M = 520$  МПа при  $T_d = 6$  °C. Задаваемая максимальная деформация (точка *b*) может достигать 6–7 %. После заправки в отсутствие внешней нагрузки изделие находится в стесненном состоянии и генерирует реактивные напряжения, величина которых до введения в организм составляет ~ 160 МПа (точка *c*). Разница напряжений в точках *b* (под нагрузкой) и *c* (в отсутствие внешней нагрузки) определяет величину механического гистерезиса.

При введении в организм и нагреве до температуры тела наблюдается рост реактивных напряжений до ~ 200–220 МПа. Высвобождаясь из катетера, стент воздействует на стенки патологически суженного органа, расширяя его. По мере уменьшения деформации (расширения просвета полого органа) величина напряжений возрастает, а их среднее значение в пределах разгрузочного плато (участок *c–d*) составляет  $\sigma_c = 325$  МПа. Длина плато при  $\varepsilon_{max} = 6,5$  % равняется ~ 5 %.

**Заключение.** В результате температурного воздействия в процессе осаждения методом arc-PVD TiN-покрытия в сплаве Ti–55,84 мас.% Ni формируется комплекс функциональных свойств, оптимальных для применения данного сплава в качестве конструкционного материала при изготовлении медицинских изделий со свойством сверхэластичности (ортодонтических дуг, дилататоров, стентов, контрацептивов и др.).

На основе температурных зависимостей упруго-силовых характеристик образцов из сплава Ti–55,84 мас.%Ni с TiN-покрытиями получена деформационная кривая, позволяющая прогнозировать механическое поведение медицинского изделия до и во время имплантации в организм.

#### Список использованных источников

1. Гюнтер, В. Э. Никелид титана. Медицинский материал нового поколения. – Томск: Изд-во МИЦ, 2006. – 296 с.
2. Shape Memory Materials / eds.: K. Otsuka, C. M. Wayman. – Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1999. – 291 p.
3. Al-Waheidi, E. M. Allergic reaction to nickel orthodontic wire: a case report / E. M. Al-Waheidi // Quintessence Int. – 1995. – Vol. 26, № 6. – P. 385–387.
4. Bass, J. K. Nickel hypersensitivity in the orthodontic patient / J. K. Bass, H. Fine, G. J. Cisneros // Am. J. Orthod. Dentofacial. Orthop. – 1993. – Vol. 103, № 3. – P. 280–285. [https://doi.org/10.1016/0889-5406\(93\)70009-d](https://doi.org/10.1016/0889-5406(93)70009-d)

5. Evaluation of carcinogenicity and chronic toxicity associated with orthopedic implants in mice / K. Takamura [et al.] // *J. Biomed. Mat. Res.* – 1994. – Vol. 28, № 5. – P. 583–589. <https://doi.org/10.1002/jbm.820280508>
6. Мартенситные превращения и свойства поверхности никелида титана после ионно-плазменного напыления TiN / Д. А. Багрец [и др.] // *Материалы, технологии, инструменты.* – 2013. – Т. 18, № 2. – С. 47–51.
7. Багрец, Д. А. Волочение проволоки никелида титана с нанесенным слоем нитрида титана / Д. А. Багрец, Ю. В. Новиков, В. Ю. Новиков // *Моделирование в технике и экономик: Междунар. науч.-практ. конф.: сб. материалов, Витебск, 23–24 марта 2016 г.* – Витебск, 2016. – С. 130–132.
8. Влияние ионно- и электронно-лучевой модификации поверхности на эффекты сверхэластичности и памяти формы в никелиде титана / Л. Л. Мейснер [и др.] // *Журн. функциональных материалов.* – 2007. – Т. 1, № 2. – С. 58–65.
9. Задание функциональных свойств TiNi сплавам в процессе ионно-плазменного осаждения покрытий / В. В. Рубаник [и др.] // *Докл. Нац. акад. наук Беларуси.* – 2021. – Т. 65, № 1. – С. 119–128. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-1-119-128>
10. Милукина, С. Н. Технологические приемы обработки TiNi проволоки / С. Н. Милукина, В. В. Рубаник, В. В. Рубаник, мл. // *Современные перспективные материалы / под ред. В. В. Клубовича.* – Витебск: Изд-во УО «ВГТУ», 2011. – Гл. 18. – С. 511–536.
11. Использование эффекта сверхэластичности при разработке внутрисосудистых медицинских имплантов из сплавов на основе никелида титана / А. И. Лотков [и др.] // *Изв. Томск. политехн. ун-та. Химия и хим. технологии.* – 2014. – Т. 325, № 3. – С. 122–129.
12. *Dental Materials and Their Selection* / ed. W. J. O'Brien. – Quintessence Publ. Co. Inc., 2002. – 418 p.
13. Использование материалов с эффектом памяти формы для изготовления внутриматочных контрацептивов / В. В. Рубаник [и др.] // *Охрана материнства и детства.* – 2007. – № 2 (10). – С. 92–96.
14. Феодосьев, В. И. Соппротивление материалов: в 8 т. / В. И. Феодосьев. – 10-е изд., перераб. и доп. – М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 1999. – Т. 2. – 592 с.

## References

1. Gyunter V. E. *Titanium Nickelide. New Generation Medical Material.* Tomsk, Publ. House MITS, 2006. 296 p. (in Russian).
2. Otsuka K., Wayman C. M. (eds.). *Shape Memory Materials.* Cambridge, Cambridge University Press, 1999. 291 p.
3. Al-Waheidi E. M. Allergic reaction to nickel orthodontic wire: a case report. *Quintessence International*, 1995, vol. 26, no. 6, pp. 385–387.
4. Bass J. K., Fine H., Cisneros G. J. Nickel hypersensitivity in the orthodontic patient. *American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics*, 1993, vol. 103, no. 3, pp. 280–285. [https://doi.org/10.1016/0889-5406\(93\)70009-d](https://doi.org/10.1016/0889-5406(93)70009-d)
5. Takamura K., Hayashi K., Ishinishi N., Yamada T., Sugioka Y. Evaluation of carcinogenicity and chronic toxicity associated with orthopedic implants in mice. *Journal of Biomedical Materials Research*, 1994, vol. 28, no. 5, pp. 583–589. <https://doi.org/10.1002/jbm.820280508>
6. Bahrets D. A., Klubovich V. V., Rubanik V. V., Dorodeiko V. G., Milyukina S. N., Rubanik V. V. jr. Martensitic transformations and surface properties of titanium nickelide after ion-plasma sputtering TiN. *Materialy, tekhnologii, instrumenty = Materials, Technologies, Tools*, 2013, vol. 18, no. 2, pp. 47–51 (in Russian).
7. Bahrets D. A., Novikov Yu. V., Novikov V. Yu. Wire drawing titanium nickelide coated with a layer of titanium nitride. *Modelirovanie v tekhnike i ekonomike: Mezhdunarodnaya nauchno-prakticheskaya konferentsiya: sbornik materialov, Vitebsk, 23–24 марта 2016 g.* [International Scientific-Practical Conference “Modeling in Technology and Economics”: Collection of Materials, Vitebsk, March 23–24, 2016]. Vitebsk, 2016, pp. 130–132 (in Russian).
8. Meisner L. L., Nikonova I. V., Lotkov A. I., Razdorsky V. V., Kotenko M. V. Influence of ion- and electron-beam surface modification on the effects of superelasticity and shape memory in titanium nickelide. *Zhurnal funktsional'nykh materialov = Journal of Functional Materials*, 2007, vol. 1, no. 2, pp. 58–65 (in Russian).
9. Rubanik V. V., Bahrets D. A., Rubanik V. V. jr., Urban V. I., Uzhkina A. N., Dorodeiko V. G. Setting the functional properties of TiNi alloys during ion-plasma coating deposition process. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2021, vol. 65, no. 1, pp. 119–128 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-1-119-128>
10. Milyukina S. N., Rubanik V. V., Rubanik V. V. jr. Technological methods of processing TiNi wire. Klubovich V. V. (ed.). *Modern Perspective Materials.* Vitebsk, Publ. House VSTU, 2011, ch. 18, pp. 511–536 (in Russian).
11. Lotkov A. I., Kashin O. A., Grishkov V. N., Meisner L. L. Use of superelasticity effect when developing intravascular medical implants from nickel-titanium based alloys. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. Khimiya i khimicheskie tekhnologii = Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Chemistry and Chemical Technologies*, 2014, vol. 325, no. 3, pp. 122–129 (in Russian).
12. O'Brien W. J. (ed.). *Dental Materials and Their Selection.* Quintessence Publ. Co. Inc., 2002. 418 p.
13. Rubanik V. V., Milyukina S. N., Rubanik V. V. jr., Dorodeiko V. G., Zhuravlev A. Yu. The use of shape memory materials for the manufacture of intrauterine contraceptives. *Okhrana materinstva i detstva [Protection of Motherhood and Childhood]*, 2007, no. 2 (10), pp. 92–96 (in Russian).
14. Feodosiev V. I. *Strength of Materials. Vol. 2.* Moscow, Publ. House Bauman University, 1999. 592 p. (in Russian).