

Vliv tepelného zpracování na strukturu a vlastnosti biokompatibilní NiTi slitiny

Influence of Heat Treatment on Structure and Properties of Biocompatible NiTi Alloy

Ing. Michal Štencek¹; doc. Dr. Ing. Monika Losertová¹; prof. Ing. Jaromír Drápala, CSc.¹; Ing. Dalibor Matýsek, Ph.D.²

¹ VŠB – Technická univerzita Ostrava, Fakulta materiálově-technologická, 17. listopadu 2172/15, 708 00 Ostrava-Poruba, Česká republika

² VŠB – Technická univerzita Ostrava, Hornicko-geologická fakulta, 17. listopadu 2172/15, 708 00 Ostrava-Poruba, Česká republika

Projevy tvarové paměti či superelastické chování NiTi slitin s obsahem Ni vyšším než 50,6 at. % Ni jsou silně závislé na mikrostrukturních změnách, které je možné řídit pomocí tepelného zpracování. Difuzní proces během zvýšených teplot vede k precipitaci fází, což ovlivňuje průběh martenzitické transformace v NiTi slitině. V závislosti na teplotě a době výdrže se může ve struktuře slitiny tvořit několik typů částic, přičemž se obvykle uvažuje sekvence transformace: metastabilní Ni_4Ti_3 – metastabilní Ni_3Ti_2 – stabilní fáze Ni_3Ti . Vyloučení sekundárních fází může přispět k podstatnému navýšení pevnostních vlastností NiTi slitin. Složení slitiny, tedy poměr obsahu Ni a Ti, je rovněž velmi vlivným faktorem s účinkem na vlastnosti těchto materiálů. Experimentální vzorky biokompatibilní NiTi slitiny s obsahem 50,7 at. % Ni byly podrobeny tepelnému zpracování při 300, 350 a 400 °C po dobu 0,5 h s následným ochlazením na vzduchu. Mikrostruktura slitiny před a po tepelném zpracování byla studována pomocí optické a skenovací elektronové mikroskopie. Studium struktury bylo doplněno analýzou pomocí rentgenové difrakce a měřením mikrotvrdosti. Z výsledků vyplynulo, že volené teploty vedly ke strukturním změnám odpovídajícím změnám v mikrotvrdosti slitiny.

Klíčová slova: NiTi slitina; tepelné zpracování; mikrostruktura; RTG analýza

The shape memory effects or superelastic behavior of Ni-rich NiTi alloys (> 50.6 at. % Ni) are significantly dependent on microstructural changes during heat treatment that can be controlled by heat treatment. Furthermore, the diffusion process during thermal treatment induces precipitation of phases that can have a major impact on the martensitic transformation in NiTi alloys. Depending on temperature and holding time, several types of precipitates can be formed in microstructure of the alloy. The transition sequences are considered: metastable Ni_4Ti_3 - metastable Ni_3Ti_2 - stable Ni_3Ti . In addition, the precipitation of secondary phases can also contribute to a substantial increase in the strength of NiTi alloys. The alloy composition is another influential factor affecting the properties of these materials. The experimental samples of biocompatible NiTi alloy with 50.7 at. % Ni were subjected to heat treatment at 300, 350 and 400 °C for 0.5 h followed by air cooling. The microstructure was observed before and after the heat treatment by optical and scanning electron microscopies. The study was completed by X-ray analysis and microhardness measurement. The results show that the applied temperatures led to microstructural and hardness changes of the investigated alloy.

Key words: NiTi alloy; heat treatment; microstructure; XRD analysis

1. Úvod

Binární slitiny na bázi NiTi, běžně nazývané jako Nitinol, patří do skupiny tzv. materiálů s jevem tvarové paměti a jsou často označovány jako „chytré materiály“. Z hlediska typu krystalové mřížky a vysokého uspořádání struktury se jedná o intermetalické sloučeniny. Z binárního diagramu soustavy Ni-Ti je možné v závislosti na teplotě omezit výskyt těchto slitin pro obsahy niklu v rozmezí přibližně 49-55 at. %. Jedinečnost těchto materiálů spočívá zejména ve schopnosti vykazovat, při dodržení určitých tepelně mechanických a experimentálních podmínek, jev tvarové paměti nebo superelasticitu. Tyto výjimečné vlastnosti silně závisí zejména na chemickém

složení a tepelně mechanickém zpracování slitiny. K dalším významným vlastnostem patří také velmi dobrá korozní odolnost, biokompatibilita, výhodný poměr pevnost/hustota, nízké hodnoty modulu pružnosti (ve srovnání například s nerezovou ocelí AISI 316L) nebo vysoká tlumící schopnost. Pro tyto vlastnosti jsou NiTi slitiny dnes hojně využívány především v lékařství, například ve stomatologii jako endodontické nástroje pro čištění kořenových kanálků a rovnátka, v traumatologii jako dlahy nebo hřeby či v kardiochirurgii jako stenty nebo katetry [1].

Korozní odolnost a biokompatibilita slitiny jsou dány tvorbou tenké povrchové oxidické vrstvy TiO_2 , která se obecně na povrchu Ti slitin vytváří přirozeně velmi

rychle. Superelasticitu je pak charakteristická nelineárním vratným deformačním chováním v austenitické oblasti, tedy v intervalu teplot mezi A_f (austenit finiš) a M_d (deformační martenzit). Velikost této vratné deformace může za jistých podmínek dosáhnout až 10 %. Toto chování je způsobeno tvorbou napěťově indukovaného martenzitu, vznikajícího při mechanickém zatížení a následnou austenitickou (reverzní) transformací při odtížení [1, 2]. Na rozdíl od tvarově paměťového jevu spojeného s termoleastickým martenzitem, dochází v případě superelasticity k transformaci austenit \leftrightarrow martenzit pouze vlivem aplikovaného zatížení, nikoliv změnou teploty. K dosažení superelastického chování je však nutné zachovat určité podmínky. Předpokladem je existence matrice ve zcela austenitickém stavu. Dalšími faktory, které mohou ovlivnit následný návrat do původního stavu, jsou teplota, stav tepelného zpracování, způsob namáhání nebo mikrostruktura (zejména textura) [2].

Významný vliv na superelasticitu vykazuje také chemické složení slitiny. V binárních slitinách NiTi s obsahem více než 50,4 at. % Ni (téměř ekvatomární slitiny), je superelasticitu pozorována ve vzorcích, které byly tvářeny za studena a následně žháný při teplotách pod jejich kritickou teplotou pro rekrystalizaci. Pro dosažení optimálního superelastického chování je dle různých autorů udávána teplota žhání v rozmezí přibližně 400 – 500 °C. Takto zpracované materiály obsahují vysokou hustotu dislokací vyvolanou zejména tvářením za studena. Pro slitiny s obsahem nad 50,6 at. % Ni může být superelastického chování dosaženo také pomocí tepelného zpracování zahrnujícího rozpouštěcí žhání a stárnutí v rozmezí teplot 350 – 450 °C. Stárnutí v tomto teplotním rozmezí podporuje tvorbu koherentních precipitátů obohacených o Ni, jako jsou např. Ni_4Ti_3 nebo Ni_3Ti_2 . Společným znakem obou takto zpracovaných superelastických materiálů je zvýšená meze kluzu. V prvním případě se však jedná o zpevnění dislokační, v druhém potom o zpevnění precipitační [3, 4]. Komerčně nejpožívanější superelastická NiTi slitina obsahuje přibližně 50,8 at. % Ni [1, 2].

Tepelné či tepelně mechanické zpracování a konkrétní chemické složení slitiny jsou tedy zásadní faktory, které určují finální vlastnosti, a tím aplikace těchto slitin. Cílem této práce bylo studium mikrostruktury biokompatibilní NiTi slitiny s 50,7 at. % Ni, která je v praxi využívána k výrobě endodontických nástrojů, a to před a po různém tepelném zpracování.

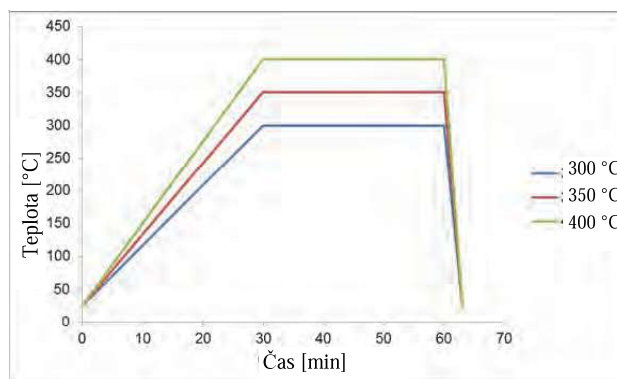
2. Experimentální metody a materiál

Experimentální materiál zahrnoval slitinu NiTi SE508 obsahující 50,7 at. % Ni, jejíž nominální chemické složení je uvedeno v tab. 1. Vzorky byly dodány firmou MEDIN, a.s. ve formě jehel, které se dále obrábějí pro endodontické nástroje.

Tab. 1 Chemické složení slitiny NiTi SE508 [1]

Tab. 1 Chemical composition of NiTi SE508 alloy [1]

Prvek	Obsah [hm.%]
Nikl	55,8
Titan	zbytek
Kyslík	≤ 0,05
Uhlík	≤ 0,02



Obr. 1 Schématické znázornění režimů tepelného zpracování

Fig. 1 Schematic illustration of thermal treatment regimes

Vzorky byly tepelně zpracovány v komorové peci LAC s odporovým ohřevem při 300, 350 a 400 °C po dobu 0,5 h s následným rychlým ochlazením na vzduchu. Doba náběhu na žhací teplotu byla pro všechny tři režimy stejná, a to 0,5 hodiny. Schéma teplotních režimů je uvedeno na obr. 1. Pro srovnání výchozí a žháné mikrostruktury byl jeden vzorek ponechán v dodaném stavu.

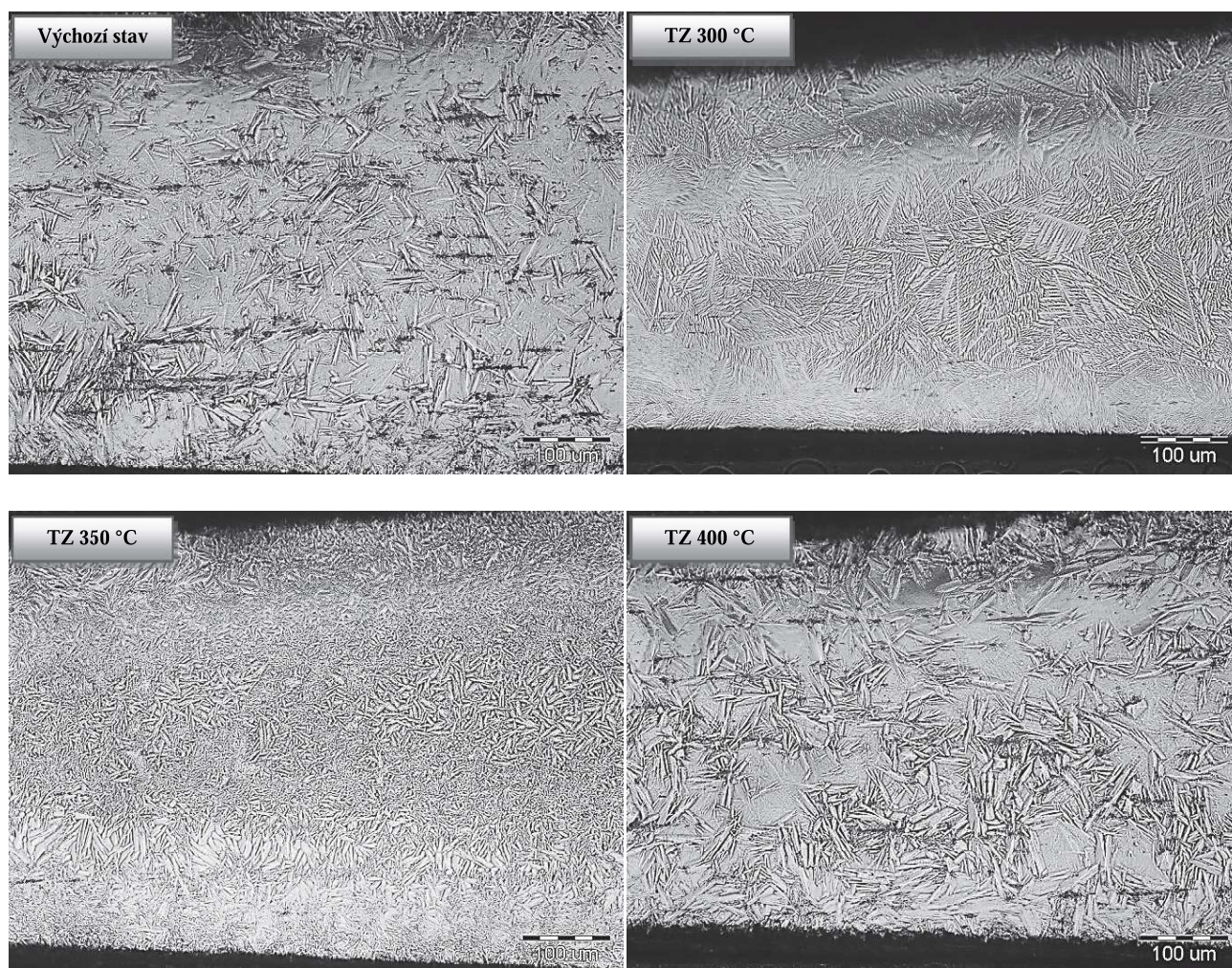
Podélné řezy všech vzorků byly zality za studena do nevodivé akrylátové pryskyřice LevoCit (Struers) a následně broušeny i leštěny na zařízení LaboPol-5 (Struers), vybaveném poloautomatickým přítlačným mechanismem LaboForce-3. Mikrostruktura vzorků byla leptána po dobu 4-5 s v roztoku tvořeném kyselinami CH_3COOH (99,8%), HF (38–40%) a HNO_3 (65%) s poměrem 3:3:5.

Mikrostrukturní vlastnosti naleptaných vzorků byly studovány pomocí optické mikroskopie (OLYMPUS GX51) a skenovací elektronové mikroskopie (SEM - JEOL JSM-6490LV). Studium materiálu bylo doplněno měřením tvrdosti dle Vickerse na automatickém mikrotvrdoměru FUTURE-TECH FM-100 s řídicí jednotkou FM-ARS900 a RTG analýzou na aparatuře Bruker D8 Advance vybavené Lynx-Eye PSD (CuK α zdroj/Ni filtr). Mikrotvrdot byla měřena ve středové části paralelně s okrajem vzorku, a to v rozsahu 5 vpichů, se zatížením 0,1 kg. Rentgenová difrakce byla pak měřena při urychlovacím napětí 40 kV, anodovém proudu 40 mA s krokovým režimem 0,0147, v rozsahu 5 až 80°; detailní měření v oblasti spektra od 38 do 47°, kde se nachází vhodné podmínky pro vyhodnocení fází.

3. Výsledky a diskuze

Mikrostrukturu vzorků ve špici NiTi nástrojů je možné pozorovat na jednotlivých snímcích obr. 2. Vybrané mikrostrukturní detaily, odpovídající uvedeným vzorkům, jsou znázorněny na obr. 3. Je patrné, že vzorky vykazují různé typy mikrostruktur v závislosti na konkrétní teplotě tepelného zpracování. Obecně lze říci, že mikrostruktura vzorků je tvořena jehlicovitým martenzitem s různou prostorovou orientací, tloušťkou či délkou jehlic/desek

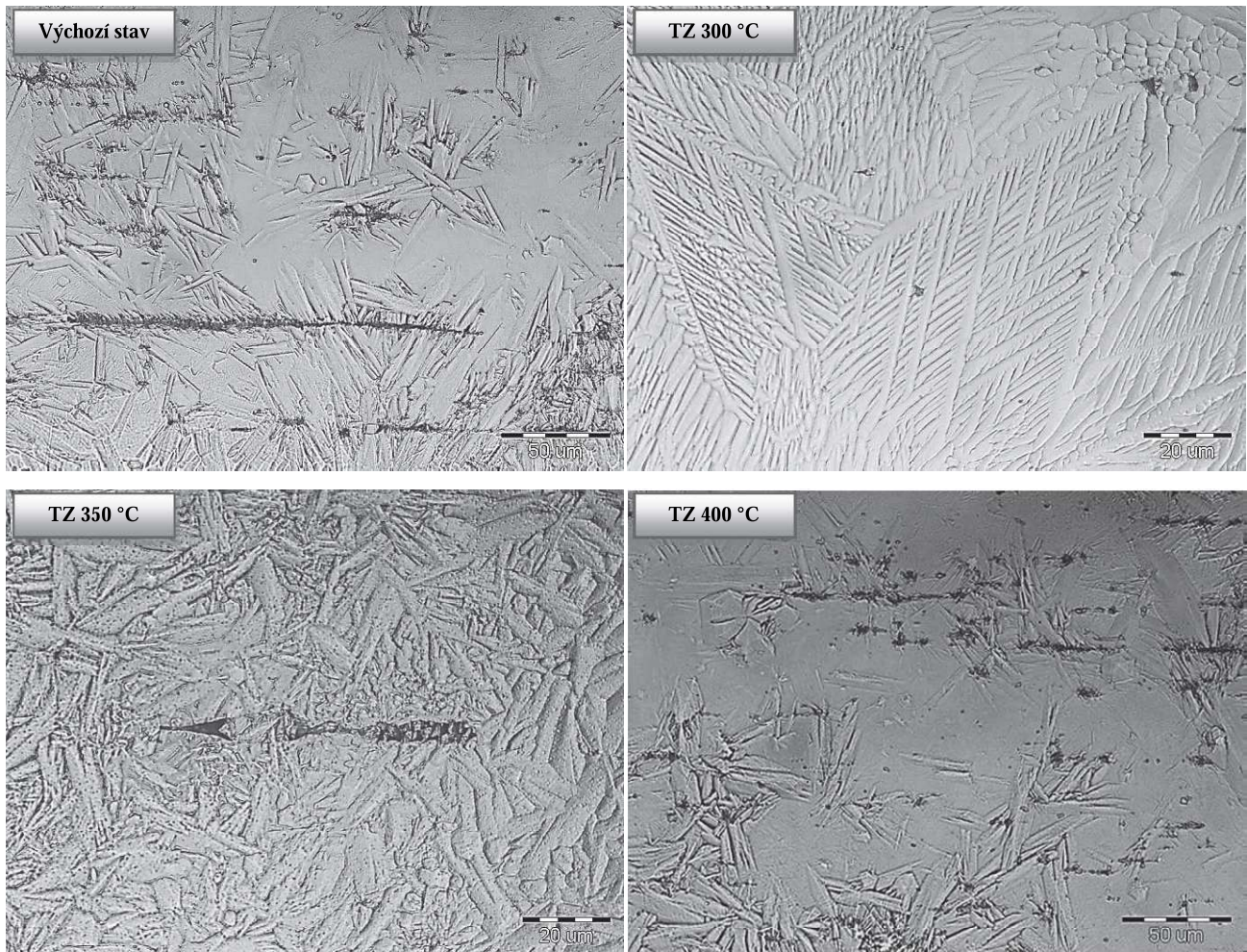
a dále zbytkovým podílem austenitické fáze NiTi. Mikrostruktura je tvořena hrubými martenzitickými deskami u vzorku ve výchozím stavu a po tepelném zpracování při 400 °C, nebo velmi jemnými martenzitickými jehlicemi, které v podstatě vyplňují celý objem vzorku po tepelném zpracování při 350 °C. Nejvíce pravidelná martenzitická struktura byla pozorována po tepelném zpracování při 300 °C, kdy jemné martenzitické jehlice tvořily pakety.



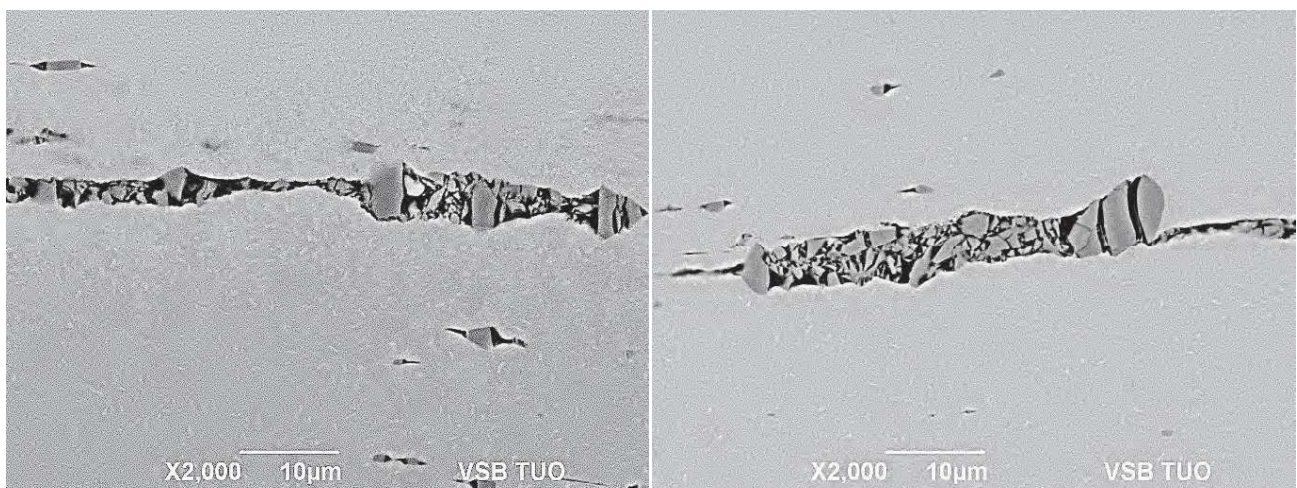
Obr. 2 Snímky mikrostruktury v blízkosti špice endodontického nástroje v různém stavu tepelného zpracování
Fig. 2 Optical micrographs in the vicinity of the tip of the endodontic tools after different thermal treatment

V mikrostruktuře všech vzorků se vyskytuje ostrohranná fáze převážně seřazená rovnoběžně s osou endodontického nástroje, jak je patrné z obr. 3. Délka útvarů dosahuje velikosti i několik desítek µm. Na základě výsledků EDX SEM analýzy a prací dalších autorů [4-7] lze tyto objekty označit za zoxidovanou fázi NiTi₂, jak

uvádí obr. 4. Přítomnost NiTi₂ fáze je tedy pozorována u všech vzorků, tzn. bez ohledu na tepelně mechanické zpracování, takže je možné předpokládat, že výskyt této fáze je svázán s technologií výroby původního materiálu ve formě drátů, který byl následně použit k výrobě endodontických nástrojů.



Obr. 3 Mikrostruktura jednotlivých stavů po tepelném zpracování: charakter fází martenzitu a austenitu
Fig. 3 Microstructure of samples in different thermal conditions: feature of martensite and austenite phases



Obr. 4 SEM snímky částic NiTi₂ fáze pozorovaných ve slitině NiTi SE508 [5, 6]
Fig. 4 SEM micrographs of NiTi₂ particles observed in NiTi SE508 alloy [5, 6]

Endodontické nástroje jsou při praktickém používání vystaveny namáhání, vyvolaném silnou rotací. Existence fáze NiTi₂ v nástrojích, ve formě ostrohranných či deformovaných částic, je z hlediska únavy obecně považována

za negativní. Při používání může při významném rotačním napětí docházet k iniciaci únavových trhlin, které ve výsledku mohou vést až k úplnému porušení nástroje.

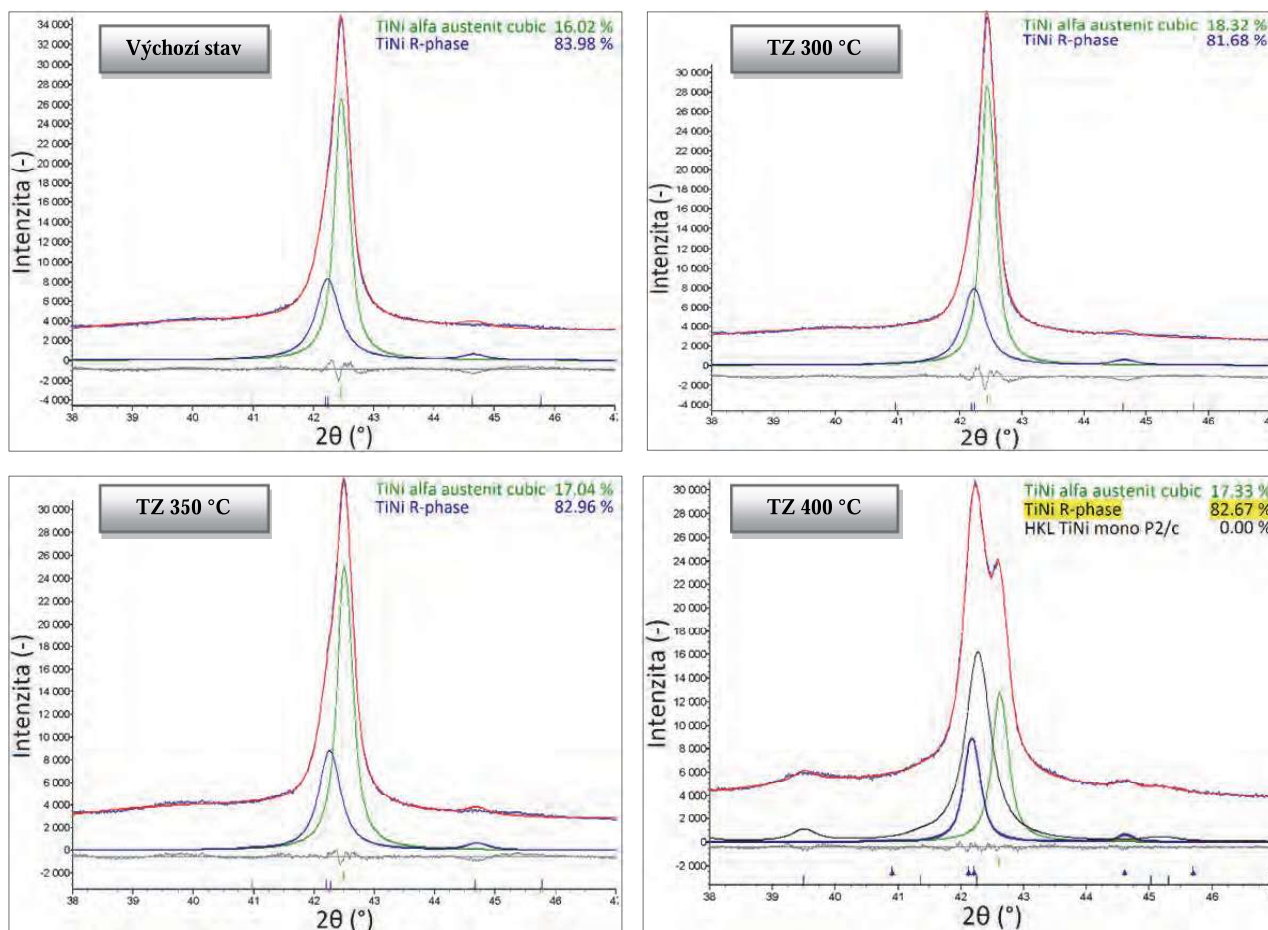
Výsledné průměrné hodnoty mikrotvrdoti vzorků se stanovenou směrodatnou odchylkou jsou shrnuty v tab. 2 a pohybují se v rozmezí přibližně od 370 do 410 HV0,1. Zvolené tepelné zpracování tedy mělo určitý vliv na mikrotvrdot, ale nikoli zásadní. Rozdíly v hodnotách mikrotvrdoti lze s největší pravděpodobností přisuzovat zejména rozdílné morfologii martenzitu či jeho distribuci. Nejvyšší průměrné hodnoty mikrotvrdoti HV0,1 dosahuje vzorek tepelně zpracovaný při 350 °C, jehož mikrostruktura je tvořena velmi jemnými, ale nikoli příliš uspořádanými martenzitickými jehlicemi (obr. 2 pro TZ 350 °C). Naopak nejnižší mikrotvrdot 373 HV0,1 vykazuje vzorek tepelně zpracovaný při 400 °C, jehož mikrostruktura vykazuje odlišný charakter, a je tvořena hrubými martenzitickými jehlicemi a latěmi. Vzorek tepelně pracovaný při 300 °C, s velmi pravidelnou martenzitickou strukturou, pak dosahuje hodnoty

390 HV0,1, což je velmi blízké hodnotě mikrotvrdoti, odpovídající vzorku ve výchozím stavu (395 HV0,1), i přesto, že tento je tvořen zcela odlišnou morfologií mikrostruktury.

Tab. 2 Hodnoty mikrotvrdoti HV0,1 NiTi vzorků v rozdílných stavech tepelného zpracování (TZ)

Tab. 2 Microhardness values HV0.1 of NiTi samples in different states of thermal treatment

STAV	HV0,1
Výchozí	395 ± 47
TZ při 300 (°C)	390 ± 14
TZ při 350 (°C)	406 ± 29
TZ při 400 (°C)	373 ± 28



Obr. 4 RTG difraktogramy NiTi vzorků v rozdílných stavech tepelného zpracování (TZ)

Fig. 4 XRD patterns of NiTi samples in different states in different states of thermal treatment

I přes podstatný rozdíl v mikrostruktuře, vykazují RTG difraktogramy, odpovídající vzorkům ve výchozím stavu a dále tepelně zpracovaných při 300 a 350 °C, velmi podobný průběh (obr. 4). V již zmíněných grafech byly detekovány pouze dva hlavní píky, jež odpovídají austenitické fázi (výchozí B2 struktura NiTi) a R-fázi NiTi

(romboedrická varianta martenzitické struktury). Průběh RTG difraktogramu pro vzorek tepelně zpracovaný při 400 °C je pak odlišný a pouze v tomto případě lze v grafu nalézt přítomnost tří spekter, která odpovídají austenitické fázi B2, R-fázi NiTi a monoklinické martenzitické fázi. Je také zajímavé, že vzorek s tímto konkrétním fázovým

složením, obsahující monoklinický martenzit (B19'), vykazuje současně také nejnižší naměřené hodnoty mikrotvrdosti, jak uvádí tab. 2. Vzhledem k nehomogenní distribuci částic fáze NiTi₂ a pravděpodobným nanometrickým velikostem metastabilních částic fází Ni₄Ti₃ či Ni₃Ti₂, nebyly v difraktogramech detekovány žádné další výrazné píky, než ty, jež odpovídají již uvedeným fázím.

4. Závěr

Mikrostrukturní změny ve slitině NiTi SE508, která se používá pro výrobu endodontických nástrojů, byly studovány po tepelném zpracování 0,5 h při 300, 350 a 400 °C s následným ochlazením na vzduchu. Studium vlivu tepelného zpracování bylo provedeno pomocí optické a skenovací elektronové mikroskopie, měření mikrotvrdosti a RTG analýzy. Na základě diskutovaných výsledků je možné uvést následující závěry:

- 1) Mikrostruktura všech vzorků, před i po tepelném zpracování, má odlišnou morfologii a je tvořena martenzitem s různou prostorovou orientací, tloušťkou či délkou jehlic/desek a dále zbytkovým podílem austenitické fáze NiTi.
- 2) Aplikované tepelné zpracování vykazuje jen velmi malý dopad na výskyt či distribuci částic NiTi₂ fáze, která zůstává seřazena rovnoběžně se středovou osou nástroje.
- 3) Hodnoty mikrotvrdosti jednotlivých vzorků leží v rozmezí od 373 do 406 HV_{0,1} a jsou tedy konkrétními tepelnými režimy ovlivněny jen velmi mírně.
- 4) RTG analýza potvrdila existenci austenitické fáze NiTi a R-fáze u všech studovaných vzorků, tedy jak pro výchozí stav, tak u vzorků po tepelném zpracování. U vzorku tepelně zpracovaného při 400 °C byl detekován navíc monoklinický martenzit.

Poděkování

Tato práce byla realizována v rámci následujících projektů: LO1203 „Regionální materiálově technologické výzkumné centrum - Program udržitelnosti“, TH01020487 „Vývoj endodontických nástrojů“, 04766/2017/RRC „Podpora talentovaných studentů doktorského studia na VŠB-TUO“ financovaný z rozpočtu Moravskoslezského kraje v rámci dotačního programu RRC/10/2017 „Podpora vědy a výzkumu v Moravskoslezském kraji 2017“, a dále SGS SP2019/128 a SP2019/43.

Autoři děkují Ing. Kateřině Konečné, PhD. za zhotovení fotodokumentace na skenovacím elektronovém mikroskopu JEOL JSM-6490LV.

Literatura

- [1] NITINOL PRODUCTS & FRAMES: Nitinol Material Properties. Confluent Medical Technologies [online]. Fremont (California): Confluent Medical Technologies, 2019 [cit. 2020-03-02]. Dostupné z: <https://confluentmedical.com/capabilities/nitinol-component-manufacturing/>.
- [2] ELAHINIA, M.H., HASHEMI, M., TABESH, M., BHADURI, S.B. Manufacturing and processing of NiTi implants: A review. *Progress in Materials Science* 57 (2012) 5, 911–946.
- [3] LIU, Y., GALVIN, S.P. Criteria for pseudoelasticity in near-equiatomic NiTi shape memory alloys. *Acta Materialia*. 45 (1997) 11, 4431–4439.
- [4] KHALIL-ALLAFI, J., DLOUHY, A., EGELER, G. Ni₄Ti₃-precipitation during aging of NiTi shape memory alloys and its influence on martensitic phase transformations. *Acta Materialia*. 50 (2002), 4255–4274.
- [5] ŠTENCEK, M. *Vliv tepelného zpracování na superelasticitu slitiny TiNi*. Ostrava, 2016. Diplomová práce. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství. Vedoucí práce: doc. Dr. Ing. Monika Losertová.
- [6] LOSERTOVÁ, M., ŠTENCEK, M., DRÁPALA, J., ŠTEFEK, O., KONEČNÁ, K., KAMENSKÝ, M. Influence of heat treatment on microstructure properties of NiTi alloy. In: *METAL 2017: Conference Proceedings: 26th International Conference on Metallurgy and Materials: (reviewed version): May 24th-26th 2017, Hotel Voroněž I, Brno, Czech Republic, EU, 1866–1873.*
- [7] BHAGYARAJ, J., RAMAIAH, K.V., SAIKRISHNA, C.N., BHAUMIK, S.K., GOUTHAMA. Behavior and effect of Ti₂Ni phase during processing of NiTi shape memory alloy wire from cast ingot. *J. Alloy. Comp.* (2013), 581, 344–351.

STUDENTI VŠB – TUO V OSTRAVĚ VYUŽÍVAJÍ KE STUDIU NOVOU BUDOVU K VÝUCE PRAKTICKÝCH PŘEDMĚTŮ

Přístup k nejmodernějším přístrojům, na nichž si mohou vyzkoušet teorii v praxi, nabízí VŠB-TUO od konce roku 2019 svým studentům v přístavbě budovy CPIT TL1.

Nová budova slouží studentům Fakulty strojní (FS) a Fakulty materiálově-technologické (FMT) ve výuce praktických předmětů. K nejmodernější technice se tak dostanou studenti dopravních oborů, strojírenské technologie chemického a environmentálního inženýrství.

„Budoucí strojaři se mohou těšit na zkušební a vývojové centrum automobilů a motocyklů, stejně jako na laboratoř vybavenou technologiemi pro konvenční i nekonvenční obrábění, aditivní výrobu a souřadnicové měření“, představuje nové zázemí fakulty její děkan prof. Hlavatý. Studenti FMT se během výuky podívají do laboratoře procesního inženýrství.

- red -