

УДК 669.245.295:612.089.67

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭФФЕКТА СВЕРХЭЛАСТИЧНОСТИ ПРИ РАЗРАБОТКЕ ВНУТРИСОСУДИСТЫХ МЕДИЦИНСКИХ ИМПЛАНТАТОВ ИЗ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА

Лотков Александр Иванович,

д-р физ.-мат. наук, профессор, заместитель директора по научной работе
ФГБУН «Институт физики прочности и материаловедения» СО РАН,
Россия, 634021, Академический пр., 2/4. E-mail: lotkov@ispms.tsc.ru

Кашин Олег Александрович,

д-р техн. наук, доцент, ведущ. науч. сотр. ФГБУН
«Институт физики прочности и материаловедения» СО РАН,
Россия, 634021, Академический пр., 2/4. E-mail: okashin@ispms.tsc.ru

Гришков Виктор Николаевич,

канд. физ.-мат. наук, доцент, ведущ. науч. сотр. ФГБУН
«Институт физики прочности и материаловедения» СО РАН,
Россия, 634021, Академический пр., 2/4. E-mail: grishv@ispms.tsc.ru

Мейснер Людмила Леонидовна,

д-р физ.-мат. наук, профессор, гл. науч. сотр. ФГБУН
«Институт физики прочности и материаловедения» СО РАН,
Россия, 634021, Академический пр., 2/4. E-mail: llm@ispms.tsc.ru

Актуальность исследования обусловлена необходимостью разработки новых типов сердечно-сосудистых имплантатов, обеспечивающих снижение травматичности операций при их установке в организм человека.

Цель работы: на основе анализа влияния структурно-фазового состояния и характеристик мартенситных превращений в сплавах на основе никелида титана медицинского назначения на реализацию эффекта сверхэластичности и на примере конкретного сплава экспериментально установить оптимальный режим его термообработки для направленного регулирования структурно-фазового состояния, обеспечивающего высокую степень формовосстановления в результате реализации эффекта сверхэластичности.

Методы исследования: метод температурной зависимости электросопротивления для определения температуры мартенситных превращений; метод кручения при нагрузке–разгрузке образцов на установке типа обратного крутильного маятника для определения величины эффекта сверхэластичности и степени формовосстановления.

Результаты: Проведён анализ условий реализации эффекта сверхэластичности в сплавах на основе никелида титана за счёт мартенситных превращений. Определены величина и температурные интервалы проявления эффекта сверхэластичности, степень формовосстановления, необходимые для использования сплавов на основе никелида титана в качестве материалов для изготовления внутрисосудистых имплантатов. Показано, что для медицинских сплавов на основе никелида титана требуемые характеристики имплантатов достигаются при термообработке для задания формы имплантата в течение 15...30 минут при температуре $(500 \pm 10)^\circ\text{C}$.

Ключевые слова:

Никелид титана, сверхэластичность, мартенситные превращения, внутрисосудистые имплантаты, формовосстановление.

Введение

Одним из наиболее эффективных подходов к лечению и профилактике сердечно-сосудистых заболеваний является имплантация металлических или полимерных конструкций в кровеносные сосуды или отдельные камеры сердца. В последние годы широко используют имплантаты из сплавов на основе никелида титана (саморасширяющиеся окклюдеры, стенты, кава-фильтры, сердечные клапаны). Установку таких имплантатов в организм человека осуществляют транскатетерным путём: в кровеносный сосуд (например, в бедренную артерию) вводят катетер (полимерную трубку) с помещённым внутри его концевой части имплантатом, который находится в свернутом состоянии. После доставки имплантата к месту установки специаль-

ным устройством выдвигают имплантат из катетера. При этом происходит раскрытие имплантата, и он принимает заранее заданную форму. При таком способе установки имплантата обеспечивается малая травматичность по сравнению с хирургической операцией. В то же время, для обеспечения эффективного использования таких имплантатов при лечении и профилактике конкретных сердечно-сосудистых заболеваний материал имплантата должен обладать рядом необходимых характеристик.

Восстановление заранее заданной формы имплантата осуществляется за счёт эффекта сверхэластичности (сверхупругости), который наблюдается в сплавах никелида титана, испытывающих термоупругие мартенситные превращения (МП) из высокотемпературной кубической В2 фазы в мартенсит-

тные фазы с ромбоэдрической R или моноклинной B19' структурами, либо последовательные МП $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ [1–5]. Обратимая неупругая деформация, которая может быть получена за счёт реализации МП $B2 \rightarrow R$, мала (~1,5 % [6]). Существенно более значимая макроскопическая неупругая деформация может быть достигнута при реализации МП $B2 \rightarrow B19'$ или $R \rightarrow B19'$ (до 11 % [6]). Формирование моноклинной мартенситной фазы B19' из B2 или R фаз при охлаждении и обратные МП при нагреве реализуются в интервалах температур от M_n до M_s (начала и конца прямого МП) при охлаждении образцов или изделий и от A_n до A_s (начала и конца обратного МП) при их нагреве. Значения температур M_n и A_s и ширина температурных интервалов $M_n \dots M_s$ и $A_n \dots A_s$ являются важными параметрами, определяющими величину эффекта сверхэластичности и степень формовосстановления.

Эффект сверхэластичности заключается в следующем: когда образец или изделие находится при температуре существования высокотемпературной фазы B2 (аустенита), то под воздействием внешнего напряжения деформация осуществляется за счёт вызванного этим напряжением образования мартенситной фазы B19'. После снятия внешнего напряжения вся накопленная за счёт МП деформация возвращается. Максимальная величина сверхупругой деформации (или теоретически возможная) для разных сплавов с термоупругим МП является различной и определяется главным образом величиной деформации кристаллической решётки при МП [1, 3, 6, 7].

Полнота формовосстановления имплантата за счёт эффекта сверхэластичности при его установке в организм человека является одним из необходимых условий эффективности применения имплантата для лечения или профилактики сердечно-сосудистой патологии. В то же время для реализации эффекта сверхэластичности необходимо выполнение ряда условий. Прежде всего, поскольку имплантат предназначен для использования в организме человека, нормальная температура которого составляет $(37 \pm 2)^\circ\text{C}$, именно при этой температуре должен проявляться эффект сверхэластичности заданной величины.

Желательным, но не обязательным условием для проявления эффекта сверхэластичности является приложение внешней нагрузки к образцу при температуре нахождения образца или изделия в аустенитной фазе ($T > A_s$). Вместе с тем, при температуре человеческого тела материал имплантата после его установки в организм должен находиться в аустенитном состоянии (B2 фаза). Таким образом, температуры M_n и A_s должны быть ниже $(37 \pm 2)^\circ\text{C}$. Это обусловило выбор концентрационного интервала двойных сплавов на основе никелида титана, используемых для изготовления изделий медицинского назначения – от 50,7 до 51,1 ат. % Ni.

Величина эффекта сверхэластичности в заданном температурном интервале (и, соответственно, степень формовосстановления) зависит от ряда

взаимосвязанных факторов, обусловленных технологическим процессом подготовки имплантата к использованию и определяющих особенности реализации в них МП.

Технологический процесс изготовления внутрисосудистых имплантатов различных конструкций из никелида титана включает ряд одинаковых операций. Одной из ключевых операций является задание формы будущего имплантата. Например, при изготовлении стентов для восстановления просвета периферических кровеносных сосудов, поражённых атеросклерозом, вырезанную лазером трубчатую или сплетённую из проволоки сетчатую конструкцию натягивают на цилиндрическую оправку заданного диаметра. Для того, чтобы при этой операции не разрушить отдельные элементы конструкции, её ведут при температурах, когда деформирование материала обеспечивается за счёт мартенситного превращения. Затем имплантат «заневоливают» на оправке с помощью внешней оправки. Заневоливание делают для того, чтобы заданная форма не могла измениться в результате самопроизвольных деформаций отдельных элементов стента при нагреве. После этого заневоленный в оправку стент помещают в печь, нагревают до заданной температуры и выдерживают определённое время. Во время нагрева происходит обратный мартенситный переход, и изделие стремится возвратиться к первоначальной форме, чему препятствует заневоливание. В результате в изделии возникают так называемые реактивные напряжения, которые релаксируют при отжиге. Поэтому при освобождении из заневоленного состояния после охлаждения от температуры отжига изделие сохраняет заданную оправкой форму.

Для того, чтобы поместить имплантат внутрь катетера, его приходится деформировать. При этом необходимо исключить пластическую деформацию изделия, которая сохранится после снятия внешнего напряжения (освобождения имплантата из катетера при установке в организм), то есть заданная форма изделия восстановится не полностью. Поэтому помещение имплантата в катетер ведут при температурах, когда возможна максимальная деформация за счёт мартенситного превращения без развития пластической деформации. В двойных сплавах на основе никелида титана медицинского назначения M_n , как правило, значительно ниже 0°C . На практике заправку имплантата в катетер осуществляют при температурах вблизи 0°C (выше M_n). В этом случае деформация осуществляется за счёт образования мартенсита под воздействием сравнительно невысоких внешних напряжений. В то же время для обеспечения полноты формовосстановления температура A_s должна быть ниже температуры человеческого тела, то есть при температуре человеческого тела материал имплантата должен находиться полностью в аустенитном состоянии – в противном случае форма восстановится не полностью из-за присутствия остаточной мартенситной фазы.

Следовательно, уменьшение температурного интервала и повышение полноты прямого мартенситного превращения материала имплантата будет благоприятным фактором для увеличения полноты формовосстановления. Таким образом, для успешного применения сплавов на основе никелида титана в качестве материала для изготовления внутрисосудистых имплантатов необходимо обеспечить требуемые температурные интервалы мартенситных превращений. Эту задачу можно решить путём использования термообработок в процессе придания формы изделий.

В настоящей работе проанализировано влияние структурно-фазового состояния на реализацию эффекта сверхэластичности в никелиде титана на примере конкретного сплава на основе никелида титана, используемого при изготовлении саморасширяющихся сосудистых стентов, экспериментально показана возможность направленного регулирования структурно-фазового состояния сплава для реализации эффекта сверхэластичности заданной величины в интервале температур от комнатной до температуры человеческого тела (37 ± 2) °C.

Материалы и методики эксперимента

Работа выполнена на образцах, вырезанных лазерной резкой из трубочек диаметром 3 мм из никелида титана состава $Ti_{48,9}Ni_{51,1}$ (ат. %), которые используются для изготовления имплантатов, в частности стентов для периферических сосудов. В России такие трубки не производятся, поэтому были использованы трубки производства фирмы Vascotube GmbH (Германия). Температуры мартенситных превращений определяли по температурной зависимости электросопротивления. Для охлаждения образцов до криогенных температур использовали жидкий азот. В работах [1–11] было установлено, что двойные сплавы на основе никелида титана в зависимости от состава и предшествующей термомеханической обработки могут испытывать следующие последовательности МП: $B2 \leftrightarrow B19'$, $B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19'$, $B2 \leftrightarrow R$. Практически все двойные сплавы указанного выше концентрационного интервала после отжига при температурах ниже температуры области существования гомогенной B2 фазы испытывают МП. Вид температурной зависимости электросопротивления, характеризующий последовательность МП $B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19'$, представлен на рис. 1.

Термообработки образцов проводили на воздухе в электропечи с контролем температуры хромель-алюмелевой термопарой. Величину эффекта сверхэластичности $\gamma_{св}$ и степень формовосстановления η_T (отношение величины возвращенной неупругой деформации к полной деформации, задаваемой при нагружении) определяли методом кручения при нагрузке–разгрузке образцов на установке типа обратного крутильного маятника. При этом нагружку осуществляли при комнатной температуре, затем нагруженные образцы нагревали до 37 °C и при этой температуре проводили изотермическую раз-

грузку. Выбор этих температур определяется следующим образом. Заправку стента в катетер ведут при температурах вблизи 0 °C, однако в дальнейшем (до использования) он хранится преимущественно при комнатной температуре, то есть находится под воздействием более высоких напряжений, чем при температуре заправки в катетер, что может оказать влияние на величину формовосстановления. При операции по установке стента в человеческий организм стент в катетере нагревается до температуры человеческого тела, и именно при этой температуре его освобождают из катетера. При заправке стента в катетер максимальная деформация элементов стента составляет 6...7 %.

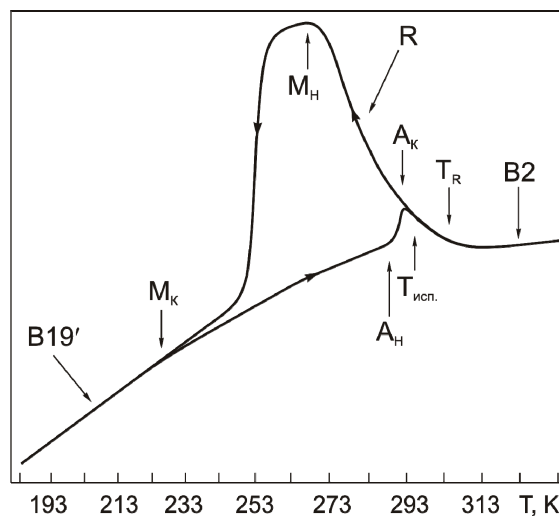


Рис. 1. Температурная зависимость электросопротивления в интервале МП $B2 \rightarrow R \rightarrow B19' \rightarrow R \rightarrow B2$ при охлаждении и нагреве образцов сплава $Ti_{49,2}Ni_{50,8}$ (ат. %), отожженных при 500 °C в течение 30 мин. и охлажденных с печью

Fig. 1. Temperature dependence of electrical resistivity in the temperature range of martensitic transformations $B2 \rightarrow R \rightarrow B19' \rightarrow R \rightarrow B2$ at cooling and heating the samples of alloy $Ti_{49,2}Ni_{50,8}$ (at. %) alloy annealed at 500 °C during 30 min. and furnace cooled

Результаты и их обсуждение

Значения температур мартенситных превращений и характеристики сверхэластичности и формовосстановления приведены в таблице. Из таблицы видно, что в состоянии поставки, несмотря на весьма низкую температуру начала мартенситного превращения M_h , величина эффекта сверхэластичности $\gamma_{св} = 7,14$ % и степень формовосстановления $\eta_T = 97,7$ % удовлетворяют требованиям к материалу стента. В этом состоянии температура M_k значительно ниже температуры кипения жидкого азота, поэтому экспериментально не удалось определить величину интервала прямого мартенситного превращения. При этом внешнее напряжение τ_{max} при максимальном значении заданной деформации (7,31 %) оказалось довольно высоким (440 МПа при температуре деформирования 22 °C).

Таблица. Температуры мартенситных превращений и характеристики накопления и возврата деформации для образцов никелида титана в состоянии поставки и после термообработок**Table.** Temperatures of martensitic transformations and characteristics of strain accumulation and recovery for titanium nickelide samples in supply conditions and after heat treatments

Состояние образцов Sample state	Температуры МП, °С Temperatures of MT, °C	M_s-M_f , °С M_s-M_f , °C	γ_s , % γ_e , %	γ_{ss} , % γ_{se} , %	η , %	τ_{max} , МПа (MPa)
Поставка Supply	$T_R=-27$; $M_H=-128$; $M_K<-184$; $A_K=-5$	$>>56$	7,31	7,14	97,7	440
Поставка +475 °С, 15 мин. Supply +475 °C, 15 min	$T_R=-12$; $M_H=-73$; $M_K<-184$; $A_K=-3$	≥ 111	6,76	5,82	86,1	320
Поставка +500 °С, 30 мин. Supply +500 °C, 30 min	$T_R=-3$; $M_H=-96$; $M_K=-174$; $A_K=-5$	78	7,36	7,16	97,3	270

Однако в результате термообработки для задания формы стента в материале происходит изменение структурно-фазового состояния, что привело к изменению температур МП и характеристик сверхэластичности. Как видно из таблицы, отжиг в течение 15 минут при 475 °С хотя и несколько повышает температуры T_R , M_H при практически неизменной температуре A_K , но температурный интервал прямого мартенситного превращения остаётся весьма широким (>111 °С), что привело к резкому снижению степени формовосстановления до 86,1 %. В результате этой термообработки структурно-фазовое состояние материала изменяется таким образом, что в ходе деформирования при комнатной температуре происходит развитие пластического течения, то есть заданная деформация обусловлена не только мартенситным превращением, но имеет и пластическую (необратимую) составляющую.

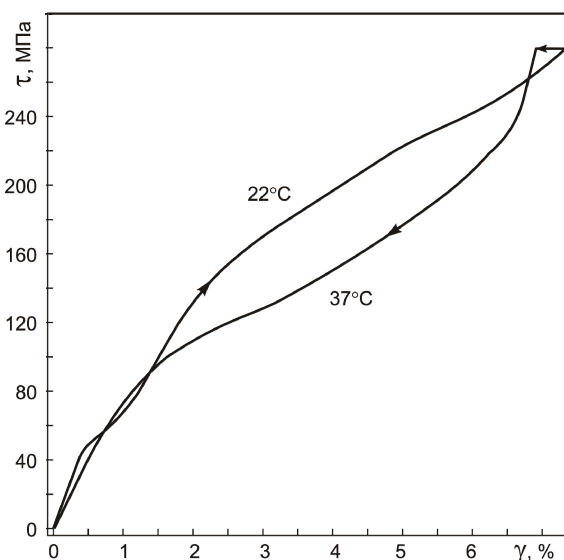
Вместе с тем отжиг при 475 °С приводит также к уменьшению до 320 МПа внешнего напряжения при максимальном значении заданной деформации.

Увеличение температуры отжига до 500 °С и его длительности до 30 минут привело к значительному уменьшению температурного интервала прямого мартенситного превращения (до 78 °С). Температура M_H после такого отжига повысилась на 32 °С по сравнению с M_H образцов в состоянии поставки, а температура A_K практически не изменилась и осталась ниже комнатной температуры. На рис. 2 приведены зависимости накопления и возврата деформации при приложении к образцам, подвергнутым указанной термообработке, нагрузки при температуре 22 °С, последующем нагреве в нагруженном состоянии до 37 °С и разгрузке при 37 °С.

Как видно из рис. 2 и таблицы, при этих условиях наблюдается практически полное восстановление заданной деформации: величина эффекта сверхэластичности в результате указанной термообработки составила 7,16 %, а степень восстановления формы – 97,3 %. После отжига при 500 °С не только сужается интервал МП M_H-M_K , но и уменьшается уровень внешних напряжений, необходимых для накопления заданной деформации на уровне 7 % (таблица).

Полученные результаты, в целом, соответствуют имеющимся представлениям о влиянии термо-

обработок на последовательность и температуры мартенситных превращений в обогащённых никелем сплавах на основе никелида титана, развитых в том числе и авторами настоящей работы [10–20].

**Рис. 2.** Накопление и возврат деформации γ в процессе нагружения при 22 °С, последующем нагреве в нагруженном состоянии до 37 °С и разгрузке при 37 °С в образцах, изготовленных из трубки сплава с 51,1 ат. % Ni и отожженных при 500 °С в течение 30 мин**Fig. 2.** Accumulation and recovery of strain γ under loading at 22 °C, further heating in loaded state to 37 °C and unloading at 37 °C in the samples made of tube of alloy with 51,1 at. % Ni and annealed at 500 °C during 30 min

Как уже указывалось во введении, характеристики мартенситных превращений в сплавах на основе никелида титана зависят от их химического состава и структурно-фазового состояния, которые во многом определяются технологическими режимами изготовления сплава и последующего передела в изделия. Технологический процесс изготовления тонкостенных трубок, использованных в настоящей работе, является коммерческой тайной фирмы-производителя, поэтому сопоставить структуру и свойства исходных трубок с технологией их производства не представляется возможным. Тем не менее, полученные в настоящей работе результаты позволяют сделать определённые за-

ключения о параметрах микроструктуры исследованного материала и её влиянии на развитие мартенситных превращений.

При стандартной технологии изготовления тонкостенных трубок используют горячую деформацию исходных заготовок с последующим быстрым охлаждением. Можно предполагать, что в состоянии поставки исследованный материал находится в нагретом состоянии. Исследования, выполненные в работах [10–13], показали, что в зависимости от содержания никеля сплавы на основе никелида титана в закалённом из области гомогенности B2 фазы состоянии имеют разные температуры МП $B2 \leftrightarrow B19'$: с увеличением концентрации никеля эти температуры быстро понижаются и при содержании никеля 51,5 ат. % становятся ниже температуры кипения жидкого азота. Низкотемпературные отжики при $T \leq 350^\circ\text{C}$ образцов сплавов с избыточным содержанием атомов Ni относительно эквивалентного состава после закалки из области гомогенности B2 фазы приводят к понижению M_H , M_K , A_H , A_K и к повышению T_R ; при этом температурные интервалы МП M_H – M_K и A_H – A_K увеличиваются [11, 14–17]. Такое изменение температур МП и температурных интервалов МП связывают с изменением структурно-фазового состояния материала в результате термообработок [5, 14, 17]. При термообработках в никелиде титана с высоким содержанием никеля идут процессы старения – формирование предвыделений и мелкодисперсных частиц вторичной фазы Ti_3Ni_4 . При последующих отжиге происходит дальнейшее развитие процессов старения. Выделение мелкодисперсных частиц фазы Ti_3Ni_4 затрудняет развитие дислокационной пластичности и приводит к повышению прочностных характеристик материала. Это обеспечивает стабилизацию высокотемпературной фазы B2, и при охлаждении мартенситное превращение $B2 \leftrightarrow B19'$ начинается при более низких температурах. В результате выделения частиц фазы Ti_3Ni_4 происходит перераспределение компонентов сплава, вследствие чего объём сплава становится микрон неоднородным по химическому составу. Это приводит, с одной стороны, к уширению температурных интервалов мартенситных превращений в материале при его охлаждении (M_H – M_K) и нагреве (A_H – A_K). С другой стороны, вблизи частиц формируются локальные микронапряжения, которые повышают температуру T_R , то есть материал при более высокой температуре переходит в нестабильное состояние, что стимулирует развитие мартенситного превращения в фазу B19' при нагружении в интервале температур T_R – M_H .

С учётом изложенного выше полученные в настоящей работе результаты можно объяснить следующим образом. В процессе охлаждения трубок от температуры изготовления они определённое время находятся в интервале температур, где для сплава с содержанием никеля 51,1 ат. % реализуются начальные стадии процесса старения. В результате этого в объёме материала происходит выделение

мелкодисперсных частиц Ti_3Ni_4 , которые обеспечивают упрочнение материала за счёт блокировки развития дислокационной пластичности, формируется неоднородное состояние материала по химическому составу и распределению внутренних напряжений. Повышенное содержание никеля в материале трубок и неоднородность структурно-фазового состояния определяет низкие температуры и широкие интервалы мартенситных превращений, что является неблагоприятным для реализации эффекта сверхэластичности и полноты формовосстановления. Однако блокировка развития дислокационной пластичности и наличие внутренних напряжений обеспечивает реализацию последовательности превращений $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ и высокую степень формовосстановления образцов в циклах предварительного деформирования при 22°C , последующего нагрева с приложенной нагрузкой до 37°C и изотермической разгрузки при 37°C даже при высоких деформирующих внешних напряжениях.

Отжики для задания формы изделия проводят при температурах $T \geq 400^\circ\text{C}$, чтобы исключить наличие остаточного мартенсита. В то же время отжиг не должен приводить к растворению частиц Ti_3Ni_4 , которые определяют последовательность мартенситных превращений $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$. Отжиг образцов в указанном температурном интервале приводит к повышению температур МП (M_H, M_K, A_H, A_K, T_R) и сужению температурных интервалов МП [18–20]. При таких температурах отжига сравнительно быстро формируются большие частицы вторичных фаз (Ti_3Ni_4 , $TiNi_3$, Ti_2Ni_3 – в зависимости от исходного состава, температуры и времени отжига [21]), что приводит к обеднению объёма сплава по никелю, уменьшению химической неоднородности в объёме сплава и релаксации внутренних напряжений. При правильно подобранных температуре и длительности отжига можно сформировать структурно-фазовое состояние, которое обеспечит реализацию эффекта сверхэластичности и полноту формовосстановления имплантатов при их установке в организм человека. Как видно из приведённых экспериментальных данных, для исследованного материала отжиг в течение 15 минут при температуре 475°C оказался недостаточно эффективным: несмотря на сохранение последовательности МП $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$, повышение температур T_R и M_H и понижение при 22°C деформирующих внешних напряжений, температурный интервал превращений в мартенсит B19' остаётся очень широким, а степень формовосстановления уменьшается (86,1 %). По-видимому, после отжигов по этому режиму в материале ещё остаётся заметная неоднородность структурно-фазового состояния материала. Эффективность упрочнения материала за счёт выделения частиц фазы Ti_3Ni_4 снижается вследствие их укрупнения, что снижает уровень внешних напряжений, при которых развивается дислокационная пластичность. Широкий температурный интервал прямого МП определил развитие пластической составляющей

щей при воздействии внешних напряжений для обеспечения заданной деформации, и, соответственно, низкую степень формовосстановления. Повышение температуры отжига до 500 °С и длительности до 30 минут позволило добиться требуемой величины эффекта сверхэластичности и степени формовосстановления. Анализ литературных данных о характере трансформации структурно-фазового состояния при термообработках показал, что полученные в настоящей работе закономерности справедливы для медицинских сплавов на основе никелида титана с содержанием никеля 50,7...51,1 ат. %.

Заключение

Для эффективного использования саморасширяющихся сердечно-сосудистых имплантатов из сплавов на основе никелида титана необходимо обеспечить реализацию в них эффекта сверхэластичности при температуре человеческого тела величиной не менее 6 %. Это позволяет добиться степени формовосстановления имплантата при его установке в организм не менее 97 %. Требуемая величина эффекта сверхэластичности может быть достигнута при последовательности мартенситных превращений B2→R→B19' за счёт сужения температурных интервалов и повышения температур

прямого и обратного мартенситных превращений. Эффективным способом для этого является проведение термообработок, в результате которых происходит выделение частиц вторичной фазы Ti_3Ni_4 , и формируется структурно-фазовое состояние, обеспечивающее оптимальное сочетание последовательности и температурных интервалов мартенситных превращений. Для медицинских сплавов на основе никелида титана с содержанием никеля 50,7...51,1 ат. % необходимые характеристики имплантата достигаются в результате отжига при температуре (500±10) °С в течение 15–30 мин. Такую термообработку целесообразно проводить одновременно с заданием формы имплантата. В этой области температур усиливается диффузионная подвижность атомов, и, соответственно, интенсифицируются процессы возврата и укрупнения частиц фазы Ti_3Ni_4 , что способствует сужению температурного интервала формирования мартенсита B19', максимальному уменьшению уровня внешних напряжений в процессе деформирования изделий вблизи комнатных температур и обеспечивает повышение степени формовосстановления до требуемого уровня (не менее 97 %).

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП (Соглашение № 14.604.21.0031 от 17.06.2014 г. о предоставлении субсидии).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эффект памяти формы в сплавах / под ред. Дж. Перкинса. – М.: Металлургия, 1977. – 467 с.
2. Корнилов И.И., Белоусов О.К., Качур Е.В. Никелид титана и другие сплавы с эффектом памяти. – М.: Наука, 1977. – 179 с.
3. Варлимонт Х., Дилей Л. Мартенситные превращения в сплавах на основе меди, серебра и золота. – М.: Наука, 1980. – 205 с.
4. Сплавы с эффектами памяти формы / К. Оцука, К. Симидзу, Ю. Симидзу и др. – М.: Металлургия, 1990. – 224 с.
5. Сплавы никелида титана с памятью формы. Ч. 1. Структура, фазовые превращения и свойства / под ред. В.Г. Пушина. – Екатеринбург: УрО РАН, 2006. – 438 с.
6. Otsuka K., Ren X. Physical metallurgy of Ti-Ni based shape memory alloy // Progress in Materials Science. – 2005. – V. 50. – P. 511–678.
7. Ильин А.А. Механизм и кинетика фазовых и структурных превращений в титановых сплавах. – М.: Наука, 1994. – 304 с.
8. Dautovich D.P., Purdy G.R. Phase Transition in TiNi // Canad. Met. Quart. – 1965. – V. 4. – P. 129–143.
9. Michal G.M., Sinclair R. The structure of TiNi martensite // Acta Cryst. – 1981. – V. B37. – P. 1803–1807.
10. Hanlon J.E., Butler S.R., Wasilewski R.J. Effect of martensitic transformation on the electrical and magnetic properties of NiTi // Trans. Met. Soc. AIME. – 1967. – V. 239. – P. 1323–1327.
11. Лотков А.И., Гришков В.Н. Никелид титана. Кристаллическая структура и фазовые превращения // Изв. вузов. Физика. – 1985. – № 5. – С. 68–87.
12. Гришков В.Н., Лотков А.И. Мартенситные превращения в области гомогенности интерметаллида TiNi // ФММ. – 1985. – Т. 60. – Вып. 2. – С. 351–355.
13. Frenzel J., George E.P., Dlouhy A., Somsen Ch., Wagner M.F.-X., Eggeler G. Influence of Ni on martensitic transformations in Ni-Ti shape memory alloys // Acta Mater. – 2010. – V. 58. – P. 3444–3458.
14. Лотков А.И., Гришков В.Н. Влияние структурного состояния аустенита на мартенситные превращения в $Ti_{49}Ni_{51}$ // ФММ. – 1990. – № 7. – С. 88–94.
15. Lotkov A.I., Grishkov V.N., Dubinin S.F., Teplovkhov S.G., Meisner L.L. The influence of aging on premartensitic phenomena and martensitic transformations in TiNi based alloys / Advanced Materials and Progress: II Sino-Russian Simp. – Xi'an, China, October 8–13, 1993. – Xi'an: Shaanxi Science and Technology Press, 1993. – P. 404–409.
16. Grishkov V.N., Lotkov A.I. The low-temperature aging and its effect on martensitic transformation in TiNi alloy // Proc. of Int. Symp. on Shape Memory Materials. SMM-94. – Beijing, China, September 25–28, 1994. – China: Int. Acad. Publ, 1994. – P. 169–175.
17. Wu S.K., Lin H.C. The effect of precipitation hardening on the Ms temperature in a $Ti_{48.2}Ni_{50.8}$ alloy // Scr. Met. – 1991. – V. 25. – № 7. – P. 1529–1532.
18. Лотков А.И., Гришков В.Н. Мартенситные превращения в сплавах Ti-Ni после длительного отжига при 773К // Изв. вузов. Физика. – 1991. – № 2. – С. 106–112.
19. Лотков А.И., Хачин В.Н., Гришков В.Н., Мейснер Л.Л., Сивоха В.П. Сплавы с памятью формы // Физическая мезомеханика и компьютерное конструирование материалов / под ред. В.П. Панина. – Новосибирск: Наука, 1995. – Т. 2. – С. 202–213.
20. Otsuka K., Kakeshita T. Science and technology of shape memory alloys: new developments // MRS Bulletin. – 2002. – V. 27. – № 2. – P. 91–98.
21. Nishida M., Wayman C.M., Honma T. Precipitation processes in near-equiatomic TiNi shape memory alloys // Met. Trans. A. – 1986. – V. 17A. – P. 1505–1515.

Поступила 09.07.2014 г.

UDC 669.245.295:612.089.67

USE OF SUPERELASTICITY EFFECT WHEN DEVELOPING INTRAVASCULAR MEDICAL IMPLANTS FROM NICKEL-TITANIUM BASED ALLOYS

Alexandr I. Lotkov,

Dr. Sc., Institute of strength physics and materials science SB RAS,
2/4, Akademicheskii pr., Tomsk, 634021, Russia. E-mail: lotkov@ispms.tsc.ru

Oleg A. Kashin,

Dr. Sc., Institute of strength physics and materials science SB RAS,
2/4, Akademicheskii pr., Tomsk, 634021, Russia. E-mail: okashin@ispms.tsc.ru

Viktor N. Grishkov,

Cand. Sc., Institute of strength physics and materials science SB RAS,
2/4, Akademicheskii pr., Tomsk, 634021, Russia. E-mail: grish@ispms.tsc.ru

Lyudmila L. Meisner,

Dr. Sc., Institute of strength physics and materials science SB RAS,
2/4, Akademicheskii pr., Tomsk, 634021, Russia. E-mail: llm@ispms.tsc.ru

The urgency of the discussed issue is caused by the need to work out new types of industrial intravascular implants from nickel-titanium based alloys.

The main aim of the study: analysing a structurally-phase state and characteristics of the martensitic transformations effect in medical nickel-titanium based alloys to implementation of superelasticity effect and by the example of a concrete alloy to determine experimentally an optimum regime of its heat treatment for the directed regulating of the structurally-phase state providing high extent of shape recovery as a result of superelasticity effect.

The methods used in the study: thermal resistivity measurements to determine martensite transformation temperatures; torsion deformation method by an inverted torsion pendulum with loading and unloading of samples for measurements of the superelasticity effect and shape recovery parameter.

The results: The authors have analyzed the conditions of superelasticity effect developing in nickel-titanium based alloys by martensitic transformations; determined the magnitude and temperature intervals of developing superelasticity effect, shape recovery extent, required for using nickel-titanium based alloys as the materials for manufacturing intravascular implants. It is shown, that for medical nickel-titanium based alloys the required characteristics of implants are attained at heat treatment for implant shape assignment during 15...30 minutes at $(500 \pm 10)^\circ\text{C}$.

Key words:

Titanium nickelide, superelasticity, martensitic transformations, intravascular implants, shape recovery.

The research was financially supported by the Federal Target Program (Grant provision agreement no. 14.604.21.0031, 17.06.2014).

REFERENCES

1. Perkins Dg. *Effekt pamyati formy v splavakh* [The shape memory effect in alloys]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1977. 477 p.
2. Kornilov I.I., Belousov O.K., Kachur E.V. *Nikelid titana i drugie splavy s efektom pamyati* [Titanium nickelid and other alloys with shape memory effect]. Moscow, Nauka Publ., 1977. 179 p.
3. Varlimont H., Diley L. *Martensitnye prevrasheniya v splavakh na osnove medi, serebra, zolota* [Martensitic transformations in alloys based on copper, silver and gold]. Moscow, Nauka publ., 1980. 205 p.
4. Otsuka K., Simidzu U. *Splavy s efektami pamyati formy* [Alloys with shape memory effect]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1990. 224 p.
5. Pushin V.G. *Splavy nikelida titana s pamyatyu formy. Chast 1. Struktura, fazovye prevrashcheniya i svoystva* [Titanium nickelide alloys with shape memory. P. 1. Structure, phase transformations and properties]. Ekaterinburg, UB RAS Publ., 2006. 438 p.
6. Otsuka K., Ren X. Physical metallurgy of Ti-Ni based shape memory alloy. *Progress in Materials Science*, 2005, vol. 50, pp. 511–678.
7. Il'in A.A. *Mekhanizm i kinetika fazovykh i strukturnykh prevrashcheniy* [Mechanism and kinetics of phase and structural transformations in titanium alloys]. Moscow, Nauka Publ., 1994. 304 p.
8. Dautovich D.P., Purdy G.R. Phase Transition in TiNi. *Canad. Met. Quart.*, 1965, vol. 4, pp. 129–143.
9. Michal G.M., Sinklair R. The structure of TiNi martensite. *Acta Cryst.*, 1981, vol. B37, pp. 1803–1807.
10. Hanlon J.E., Butler S.R., Wasilewski R.J. Effect of martensitic transformation on the electrical and magnetic properties of NiTi. *Trans. Met. Soc. AIME*, 1967, vol. 239, pp. 1323–1327.
11. Lotkov A.I., Grishkov V.N. *Nikelid titana. Kristallicheskaya struktura i fazovye prevrashcheniya* [Titanium nickelid. Crystal structure and phase transformations]. *Izvestiya vuzov. Fizika – Bulletin of the university, Physics*, 1985, no. 5, pp. 68–87.
12. Grishkov V.N., Lotkov A.I. *Martensitnye prevrashcheniya v oblasti gomogenosti intermetallida TiNi* [Martensitic transformations in the range of homogeneity of the intermetallic compound TiNi]. *FMM*, 1985, vol. 60, no. 2, pp. 351–355.
13. Frenzel J., George E.P., Dlouhy A., Somsen Ch., Wagner M.F.-X., Eggeler G. Influence of Ni on martensitic transformations in

- NiTi shape memory alloys. *Acta Mater.*, 2010, vol. 58, pp. 3444–3458.
14. Lotkov A.I., Grishkov V.N. Vliyanie strukturnogo sostoyaniya austenita na martensitnye prevrasheniya v $Ti_{49}Ni_{51}$ [Influence of austenite structural state on martensite transformation in $Ti_{49}Ni_{51}$]. *FMM*, 1990, no. 7, pp. 88–94.
15. Lotkov A.I., Grishkov V.N., Dubinin S.F., Teploukhov S.G., Meisner L.L. The influence of aging on premartensitic phenomena and martensitic transformations in TiNi based alloys. *Advanced Materials and Progress. Second Sino-Russian Simp.* Xi'an, China, October 8–13, 1993. Xi'an, Shaanxi Science and Technology Press, 1993. pp. 404–409.
16. Grishkov V.N., Lotkov A.I. The low-temperature aging and its effect on martensitic transformation in TiNi alloy. *Proc. of Int. Symp. on Shape Memory Materials. SMM-94*. Beijing, China, September 25–28, 1994. China, Int. Acad. Publ., 1994. pp. 169–175.
17. Wu S.K., Lin H.C. The effect of precipitation hardening on the M_s temperature in a $Ti_{48.2}Ni_{50.8}$ alloy. *Scr. Met.*, 1991, vol. 25, no. 7, pp. 1529–1532.
18. Lotkov A.I., Grishkov V.N. Martensitnye prevrashcheniya v splavakh Ti-Ni posle dlitelnogo otzhiga pri 773K [Martensitic transformation in Ti-Ni alloys after prolonged annealing at 773 K]. *Izvestiya vuzov. Fizika – Bulletin of the university, Physics*, 1991, no. 2, pp. 106–112.
19. Lotkov A.I., Khachin V.N., Grishkov V.N., Meysner L.L., Sivokha V.P. Splavy s pamyaty formy [Shape memory alloys]. *Fizicheskaya mezomekhanika i kompyuternoe konstruirovaniye materialov* [Physical Mesomechanics and Computational construction of materials]. Ed. V.P. Panin. Novosibirsk, Nauka publ., 1995, vol. 2, pp. 202–213.
20. Otsuka K., Kakeshita T. Science and technology of shape memory alloys: new developments. *MRS Bulletin*, 2002, vol. 27, no. 2, pp. 91–98.
21. Nishida M., Wayman C.M., Honma T. Precipitation processes in near-equiatomic TiNi shape memory alloys. *Met. Trans. A*, 1986, vol. 17A, pp. 1505–1515.

Received: 09 July 2014.