



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **87799** (13) **C2**
 (51) **МПК (2009)**
C22C 14/00
C22C 19/03
C22F 1/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) МАГНІТНИЙ СПЛАВ НА ОСНОВІ СИСТЕМИ НІКЕЛЬ-ТИТАН З ПАМ'ЯТТЮ ФОРМИ

1

2

(21) a200900511

(22) 23.01.2009

(24) 10.08.2009

(46) 10.08.2009, Бюл.№ 15, 2009 р.

(72) ПАТОН БОРИС ЄВГЕНОВИЧ, КАЛЕКО ДА-
ВИД МИХАЙЛОВИЧ, КОВАЛЬ ЮРІЙ МИКОЛАЙО-
ВИЧ, НЕГАНОВ ЛЕОНІД МИХАЙЛОВИЧ, ШПАК
АНАТОЛІЙ ПЕТРОВИЧ

(73) ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ ІМ. Г.В. КУРДЮ-
МОВА НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ

(56) UA 84465 C2, 27.10.2008

JP 58157935 A, 20.09.1983

WO 2008030517 A1, 13.03.2008

CN 1011657999 A, 09.04.2008

(57) Магнітний сплав на основі системи нікель-
титан з пам'яттю форми, що містить нікель,
ніобій, срібло, який **відрізняється** тим, що додат-
ково містить неодим і залізо, при наступному спів-
відношенні хімічних компонентів, ат. %:

нікель	42,50-49,70
ніобій	0,15-1,50
срібло	0,04-1,00
неодим	0,30-2,50
залізо	0,20-2,00
титан	решта.

Винахід відноситься до металургії, а саме, до
прецизійних магнітних сплавів медичного призначення на основі нікель-титану з ефектом пам'яті форми для виготовлення хірургічних імплантатів та інструментів для інвазійної судинної і ортопедичної техніки, наприклад, стентів для розширення судин із стабільним значенням реактивних напруг (σ_{AK}) у точці кінця зворотного (Ак) мартенситного перетворення (МП) та стабільної деформації (ϵ_{AK}) на їх стінки судин у точці кінця зворотного (Ак) мартенситного перетворення в процесі функціонування, і може бути широко використаний у медичній промисловості у якості функціональних виробів, що мають високі показники: біологічної сумісності з живими тканинами організму людини, стійкості до ерозії у крові при достатньо позитивній видимості сплаву в рентгенівських променях.

Відомо магнітний сплав на основі заліза з пам'яттю форми (Заявка Японії, Publication number: JP2004115864, Publication date: 2004-04-15, Inventor: KUBO HIROSHI; MARUYAMA TADAKATSU, Int.Cl.⁷ C22C38/00; C22C38/12; C22C38/00; C22C38/12; (IPC1-7): C22C38/00; C22C38/12 Application number: JP20020280379 20020926), що складається з композиції Fe-Mn-Si, Fe-Mn-Si-Cr або Fe-Mn-Si-Cr-Ni з пам'яттю форми, що містить послідовні осідання або обидва з VN і

NBN (суміші, що не мають ніякого стехіометричного складу і представлені співвідношенням $V<SB>4</SB>N<SB>3</SB>$ etc). Крім того, сплав має композиційний вміст ванадію, ніобію, вуглецю, азоту масою, або обидва, відповідно, з 0.02 до 1.5% V і 0.02 до 1.0% Nb, і 0.01 до 0.20% C і 0.009 до 0.600% N і може піддаватися гарячій обробці при 900-1200°C з послідуємим відпалом при 500-850°C.

Основним недоліком сплаву є його складність виготовлення та неможливість використання у медичній промисловості у якості функціональних виробів, до яких пред'являються високі вимоги: біологічної сумісності з живими тканинами організму людини, стійкості до ерозії у крові.

Відомо сплав нікель-титан-ніобій з пам'яттю форми (U.S. Patent No. 4,770,725, Int.Cl.⁴ C22F 1/00, U.S.Cl. 148/402; 148/421... filed jun.5, 1987), що містить нікель (Ni), титан (Ti) і ніобій (Nb) у наступному співвідношенні хімічних елементів (% ат.):

титан (Ti)	34-48
ніобій (Nb)	2,5-30
нікель (Ni)	решта

Вказаний сплав слабо відтворює магнітні властивості, а саме, магнітну проникливість (μ). Максимальне значення здатності сплаву до зміни своєї магнітної індукції (B) під дією зовнішнього

(19) **UA** (11) **87799** (13) **C2**

магнітного поля (H) не перевищує величини 0,3гаус/ерстед. Низькі магнітні та термомеханічні властивості пов'язані з наявністю у сплаві достатньо великої кількості ніобію. Залежність магнітного стану сплаву від температури обумовлена тим, що введені у сплав хімічні елементи викликають зниження кінетичної енергії елементарних часток та елементарних носіїв магнітного моменту і для їх намагнічування необхідні більш сильні зовнішні поля, причому дезорієнтуюча роль теплового руху елементарних часток від хімічної дії надлишка ніобію у сплаві веде до різкого спаду магнітного сприйняття і одночасному зростанню залишкової теплової деформації сплаву. Встановлено, що в зразках з підвищеним вмістом ніобію (більше 2,5%) при деформації крученням на 1,5-2,0% після 25-30 теплових змін в інтервалі температур 0-400°C магнітна проникливість знижується до 0,1гаус/ерстед, а залишкова деформація (δ_z), що досягає $\delta_z=0,8-1,0\%$, не знімається при нагріванні до 400°C. По цій причині сплав не можна використовувати у якості феромагнітних чутливих елементів, що одночасно повинні змінювати свою геометричну форму у заданому інтервалі температур зворотного (As-Af) мартенситного перетворення, наприклад, у феромагнітних стентах з одночасною дією магнітної функції управління стентом при його установці в організмі людини.

Відомо також сплав нікель-титан-залізо з пам'яттю форми (U.S.Patent No.3,753,700, Int.Cl.⁴ C22F 1/00, C22F 1/08, 1973), що містить нікель (Ni), титан (Ti), залізо (Fe) у наступному співвідношенні хімічних елементів (% ат.):

титан (Ti)	42,5-48,8
залізо (Fe)	0,1-30,0
нікель (Ni)	решта

Вказаний сплав при визначеному співвідношенні хімічних елементів також має низьке значення магнітної проникливості ($\mu=0,2-0,6$ гаус/ерстед), що зв'язано з введенням у сплав хімічних компонентів, що не підвищують значення μ , яке при їх змішуванні не перевищує величини 0,6гаус/ерстед. Причому, у зв'язку з низьким значенням магнітної проникливості (μ), залишкова деформація (δ_z), що досягає $\delta_z=0,6-0,8\%$, не знімається при нагріванні до 450°C. По цій причині сплав не можна використовувати у якості феромагнітних чутливих елементів, що одночасно повинні змінювати свою геометричну форму у заданому інтервалі температур зворотного (As-Af) мартенситного перетворення, наприклад, у феромагнітних стентах з одночасною дією магнітної складової управління одночасно із ефектом пам'яті форми сплаву.

Найбільш близьким по суті до запропонованого сплаву є сплав титан-нікель-срібло-ніобій з пам'яттю форми (деклараційний патент України №8733, МПК C22F 1/00, 2005), що містить (% ат.):

нікель (Ni)	42,500-49,700;
срібло (Ag)	0,040-1,500;
ніобій (Nb)	0,045-1,000;
титан (Ti)	50,215-55,000 (решта).

Сплав-прототип має суттєві недоліки, а саме: відносно низьке значення магнітної проникливості ($\mu=0,4-1,0$ гаус/ерстед), що зв'язано з введенням у

сплав хімічних компонентів, що суттєво не підвищують значення μ , яке після їх змішування не перевищує величини 1,0гаус/ерстед. Причому, у зв'язку з низьким значенням магнітної проникливості (μ), залишкова деформація (δ_z) також досягає величини $\delta_z=0,9-1,1\%$ і не знімається при нагріванні сплаву до 450°C. По цій причині сплав не можна використовувати у якості феромагнітних чутливих елементів, що одночасно повинні змінювати свою геометричну форму у заданому інтервалі температур зворотного (As-Af) мартенситного перетворення, наприклад, у феромагнітних стентах з одночасною дією магнітної складової управління стентом і проявленням ефекту пам'яті форми сплаву.

Технічною задачею винаходу є підвищення значення магнітної проникливості (μ) і зниження залишкової деформації сплаву (δ_z) при температурах кінця зворотного мартенситного перетворення (Ak) в умовах багатократної циклічної зміни форми (Nц) в інтервалах прямого (Mп-Mк) та зворотного (Aп-Aк) мартенситних перетворень шляхом введення у сплав визначеного складу нових хімічних елементів, що поряд із відомими хімічними елементами - нікелем, ніобієм, титаном, сріблом дозволять сформуувати специфічну магнітну структуру у сплаві, яка зможе протидіяти процесам релаксації механічних напруг та заданим магнітним властивостям, що суттєво підвищить стабільність формозміни і забезпечить надійність роботи магнітного сплаву.

Поставлена технічна задача вирішується за рахунок того, що у феромагнітний сплав на основі нікель-титан, що містить нікель (Ni), титан (Ti), ніобій (Nb), срібло (Ag), згідно з винаходом, додатково введено неодим (Nd) і залізо (Fe), при наступному співвідношенні хімічних компонентів (% ат.):

нікель (Ni)	42,50-49,70
ніобій (Nb)	0,15-1,50
срібло (Ag)	0,04-1,00
неодим (Nd)	0,30-2,50
залізо (Fe)	0,20-2,00
титан (Ti)	47,30-49,00 (решта)

Концентрація у сплаві неодиму (Nd) в межах 0,30-2,50 (% ат.) надає сплаву необхідних високих значень магнітної проникливості ($\mu_m=2600$ гаус/ерстед). Концентрація у сплаві неодиму (Nd) менше 0,30 (% ат.), а також більше за 2,50 (% ат.) суттєво знижує ($\mu_m=0,06$ гаус/ерстед) максимальну магнітну проникливість.

Концентрація у сплаві заліза (Fe) в межах 0,200-2,000 (% ат.) надає сплаву стійкого прояву формозміни при дії магнітного поля та в процесі нагрівання у інтервалі температур зворотного мартенситного перетворення. Концентрація у сплаві заліза (Fe) в межах менше 0,200 (% ат.) викликає зниження стабільної деформації та магнітних властивостей і не надає сплаву стійкого прояву формозміни при дії магнітного поля при нагріванні вище початку зворотного мартенситного перетворення.

Порівняльний аналіз запропонованого технічного рішення з відомим сплавом-прототипом показав, що запропонований склад сплаву і співвідношення хімічних елементів в ньому відрізняються

від відомого тим, що введено нові хімічні компоненти: неодим (Nd) та залізо (Fe), при нових співвідношеннях компонентів сплаву. Концентрація у сплаві неодиму (Nd) в межах 0,300-2,500 (% ат.) та заліза (Fe) в межах 0,200-2,000 (% ат.) надає сплаву стійкого прояву формозміни при дії магнітного поля та в процесі нагрівання у інтервалі температур зворотного мартенситного перетворення та надає сплаву нових суттєвих відмінностей, причому введені у сплав відомі хімічні компоненти Nb та Ti мають зовсім інші межі, що відсутні у сплаві-прототипі. Це забезпечило позитивний ефект при створенні нового сплаву, підтримуючого одночасно дві основні функції, а саме, функцію магнітного механічного приводу та функцію теплового механічного приводу, що необхідно для забезпечення надійності роботи при поєднанні цих функцій. Причому позитивний ефект сплаву полягає у значному поліпшенні способу управління властивостями сплаву при корегуванні його місця положення, а саме, у зменшенні тривалості проведення лікування за рахунок використання ефекту пам'яті форми та магнітних властивостей нового сплаву, що у 2-3 рази підвищило надійність роботи сплаву у пристрої. При цьому, одержаний позитивний результат нового сплаву успішно використано на прикладі його застосування у циліндричному стенті для радіального розширення судин, що має стабільні значення реактивних напруг (σ_{AK}) та магнітного моменту, діючого у точці кінця зворотного (Ак) мартенситного перетворення (МП) під час стабільної деформації (ϵ_{AK}) на стінки судин у точці кінця зворотного (Ак) мартенситного перетворення в процесі корегування місця положення, і може бути широко використаний в у медичній промисловості для функціональних виробів.

Аналіз відомих технічних рішень показав, що деякі хімічні елементи введені у запропонований сплав відомі, а саме: срібло (Ag), нікель (Ni), ніобій (Nb). Із патентної літератури відомо технічне рішення: "Магнитный сплав" за патентом RU 2008736, МПК⁵ H01F 1/04, C22C 38/52, 1994, наступного складу, мас. % : кобальт 35-36; нікель 13,7-14,0; алюміній 7,3-7,6; мідь 3,5-3,7; титан 5,0-5,3; ніобій 1,0-1,2; сірка 0,3-0,45; вуглець 0,05-0,06; гафній 0,3-1,3; залізо - решта. Однак приведений об'єкт не є біологічно інертним матеріалом, не забезпечує ефект пам'яті форми, а також не містить неодим (Nd), як один із основних компонентів, що відтворює його функціональні магнітні і термомеханічні властивості.

Із цього можна зробити висновок, що запропоноване технічне рішення: "Магнітний сплав на основі системи Ni-Ti з пам'яттю форми" відповідає критерію "винахідницький рівень".

Для оцінки властивостей запропонованого сплаву було підготовлено 24 суміші інгредієнтів, 17 із яких відтворили оптимальні результати (див. таблицю 1 та таблицю 2, сплави №2... 18). При виготовленні сплавів у якості присадок застосовували два лігатурні з'єднання хімічно чистих металів: Ti-Nb-Nd та Ni-Ag-Fe, що дозволило при проведенні плавок знизити вміст окисних включень і усунути ліквіацію після зливу розплаву. Кожну плавку проводили в індукційній печі в атмосфері хімі-

чно чистого аргону. Після виплавки в мікроструктурі сплавів не виявлено газової пористості, оскільки при високих температурах була підсилена дегазуюча дія модифікаторів. Із одержаних відливок вирізували дослідні зразки з розмірами: 0,5×40×40мм. Кожен із зразків сплавів, після попередньої термомеханічної обробки, піддавали резистометричним та дилатометричним дослідженням з метою визначення критичних температур мартенситних перетворень (Mp, Mк, Ap, Ak) та відповідних значень питомого електричного опору (ρ). При фазових перетвореннях, в умовах течії процесів упорядкування і розупорядкування, хід залежності електричного опору від температури суттєво відхиляється від звичайного, що дозволяє надійно установити зміну фазових процесів і температурні інтервали їх течії. Методом трьохточкового згину визначали ступінь відновлення геометричної форми після попередньої деформації зразків нижче температури початку прямого мартенситного перетворення (Mp) і наступного нагрівання вище температури початку зворотного мартенситного перетворення (Ap). Після термомеханічної обробки, перед дослідженням магнітних властивостей ці взірці приводили у розмагнічений стан методом циклічного перемагнічування, починаючи з максимального значення змінного намагнічуючого поля, амплітуду якого поступово зменшували до нуля. Для стабілізації магнітних властивостей взірці нагрівали вище ферромагнітної точки Кюрі (θ) на 250-300°C, витримували 10-15хв і повільно охолоджували у області кімнатних температур у магнітному захисті. Кожен із зразків, після попередньої термомеханічної обробки, піддавали додатково дилатометричним дослідженням з метою уточнення критичних температур мартенситних перетворень (Mp, Mк, Ap, Ak) та відповідних точок Кюрі (θ). Магнітну проникливість (μ) досліджували пермеатром методом ярма, який полягає в тому, що вказаний вище циліндричний взірець замикає кінці ярма-рами, зробленої із магнітм'якого матеріалу, при цьому утворюючи замкнутий магнітний ланцюг. Основними частинами його є ярмо, намагнічувана котушка і пристрій для визначення напруженості магнітного поля і індукції. Пермеатр утворює чотири ділянки. Перша ділянка утворена частиною взірця з перерізом S і його довжиною L. Друга ділянка магнітного ланцюга, довжина якого дорівнює L₁, знаходиться між кінцем котушки і внутрішніми стінками ярма. Третя ділянка представляє собою повітряний зазор з товщиною d та площиною перерізу S₁ між взірцем та ярмом. Кінцева ділянка складається із ярма довжиною L₂ з перерізом S₂ і магнітною проникливістю μ_2 . Величину магнітного потоку для замкнутого ланцюга розраховували по формулі:

$$\Phi = F / \Sigma R_m = 0,4 \omega_1 I / \Sigma R_m, \quad [1]$$

де ΣR_m - загальний магнітний опір ланцюгу;

ω_1 - число витків у намагнічуючої обмотки;

I - сила струму у намагнічуваному ланцюгу.

Напруженість магнітного поля знаходили по формулі:

$$H = H_0 - H_0 (L_1 / L + d S_1 \mu / L S_1 + L_2 S_1 \mu / L S_2 \mu_2), \quad [2]$$

де $H_0 = 0,4 \omega_1 t / L$

Магнітну проникливість та магнітну індукцію у візрях знаходили із співвідношень:

$$\mu = B/H \text{ та } B = \Phi/S. \quad [3]$$

Основні результати досліджень запропонованого сплаву зведені у Таблиці 1 і 2.

Таким чином, запропонований прецизійний сплав, у порівнянні із сплавом-прототипом, після введення у сплав вказаних хімічних елементів у визначеному їх співвідношенні, має в декілька сотен раз більше максимальну магнітну проникливість $\mu_{\text{вн}} = 2600 \text{ гаус/ерстед}$ та в декілька раз менше залишкову деформацію $\delta_z = 0,2\%$ (див. Таблицю 2).

Запропонований прецизійний сплав може бути також широко застосований у практичній медицині, у якості функціональних елементів для екстракції чужорідних об'єктів із організму людини та у якості медичних запобіжних засобів, наприклад,

ущільнювачів органів для збереження вагітності при відповідних патологіях, оскільки запропонований сплав біологічно інертний до організму людини.

Використання запропонованого сплаву приведе до суттєвої економії коштів за рахунок спрощення конструкцій, об'єднуючих термомеханічні та магнітні функції, а також суттєвої економії часу, що витрачається на виготовлення та встановлення цих механізмів. При цьому, як мінімум, в 2-3 рази підвищиться надійність їх роботи.

Промислове виробництво зазначеного прецизійного сплаву може бути здійснено на металургійних заводах, що спеціалізуються на випуску прецизійних кольорових сплавів. Для цього необхідно застосувати стандартне технологічне обладнання із незначними змінами в технологічному ланцюгу промислового виробництва.

Таблиця 1

№ сплавів	Хімічні складові сплавів (% ат.)						Критичні температури мартенситних перетворень (°C)			
	Ti	Ni	Nd	Fe	Nb	Ag	Mп	Mк	Ап	Ак
1	46,872	52,610	0,215	0,145	0,135	0,023	-15	-50	-10	8
2	47,300	52,000	0,300	0,200	0,150	0,050	-10	-30	2	30
3	47,406	51,502	0,437	0,312	0,234	0,109	-5	-25	3	31
4	47,514	51,000	0,575	0,425	0,318	0,168	-2	-20	4	32
5	47,620	50,500	0,712	0,537	0,403	0,228	0	-15	5	33
6	47,725	50,000	0,850	0,650	0,490	0,285	2	-12	6	34
7	47,831	49,500	0,987	0,765	0,571	0,346	5	-10	7	35
8	47,937	49,000	1,125	0,936	0,656	0,346	7	-8	8	36
9	48,043	48,500	1,324	0,987	0,740	0,406	9	-5	9	37
10	48,150	48,000	1,400	1,100	0,825	0,525	10	-3	10	38
11	48,256	47,500	1,537	1,212	0,909	0,586	11	0	11	39
12	48,362	47,000	1,675	1,325	0,993	0,645	12	2	12	40
13	48,468	46,500	1,812	1,437	1,078	0,705	13	3	13	41
14	48,575	46,000	1,950	1,550	1,162	0,763	14	4	15	42
15	48,681	45,500	2,087	1,662	1,246	0,824	15	5	16	33
16	48,787	45,000	2,225	1,775	1,331	0,882	16	6	17	44
17	48,893	44,500	2,362	1,887	1,415	0,943	17	8	19	45
18	49,000	44,000	2,500	2,000	1,500	1,000	18	9	20	46
19	49,106	43,500	2,637	2,112	1,584	1,061	29	15	38	54
Сплав-прототип (сплави: №7, 12, 15, 18, 23 - Деклараційний патент України №8733 від 15.08.2005р., Бюл.№8)										
20	51,040	48,460	-	-	0,300	0,200	134	118	142	163
21	51,860	47,220	-	-	0,560	0,360	120	102	133	154
22	52,355	47,475	-	-	0,715	0,455	114	95	130	150
23	52,850	45,730	-	-	0,870	0,550	106	88	125	146
24	53,680	44,490	-	-	1,120	0,710	94	73	118	141

Таблиця 2

№ спла- вів	Хімічні складові сплавів (% ат.)						Магнітні і механічні властивості сплавів			
	Ti	Ni	Nd	Fe	Nb	Ag	Початкова магнітна про- никливість ($\mu=V/H$), га- ус/ерстед	Максима маг- нітна проник- ливість ($\mu_m=V/H$), га- ус/ерстед	Залишкова деформація (δ_z), %	Результат
1	46,872	52,610	0,215	0,145	0,135	0,023	0,024	0,06	0,9	Незадов.
2	47,300	52,000	0,300	0,200	0,150	0,050	2,5	260	0,4	Позитив.
3	47,406	51,502	0,437	0,312	0,234	0,109	2,8	275	0,2	Позитив.
4	47,514	51,000	0,575	0,425	0,318	0,168	3,2	300	0,2	Позитив.
5	47,620	50,500	0,712	0,537	0,403	0,228	3,7	350	0,2	Позитив.
6	47,725	50,000	0,850	0,650	0,490	0,285	4,4	430	0,2	Позитив.
7	47,831	49,500	0,987	0,765	0,571	0,346	4,9	500	0,2	Позитив.
8	47,937	49,000	1,125	0,936	0,656	0,346	5,5	520	0,2	Позитив.
9	48,043	48,500	1,324	0,987	0,740	0,406	6,2	600	0,2	Позитив.
10	48,150	48,000	1,400	1,100	0,825	0,525	7,6	740	0,2	Позитив.
11	48,256	47,500	1,537	1,212	0,909	0,586	8,9	830	0,2	Позитив.
12	48,362	47,000	1,675	1,325	0,993	0,645	9,8	960	0,2	Позитив.
13	48,468	46,500	1,812	1,437	1,078	0,705	12,0	1190	0,2	Позитив.
14	48,575	46,000	1,950	1,550	1,162	0,763	14,5	1400	0,2	Позитив.
15	48,681	45,500	2,087	1,662	1,246	0,824	17,6	1700	0,2	Позитив.
16	48,787	45,000	2,225	1,775	1,331	0,882	20,5	2000	0,2	Позитив.
17	48,893	44,500	2,362	1,887	1,415	0,943	26,4	2600	0,2	Позитив.
18	49,000	44,000	2,500	2,000	1,500	1,000	25,7	2500	0,6	Позитив.
19	49,106	43,500	2,637	2,112	1,584	1,061	0,03	0,09	1,1	Незадов.
Сплав-прототип (сплави: №7, 12, 15, 18, 23 - Деклараційний патент України №8733 від 15.08.2005р., Бюл.№8)										
20	51,040	48,460	-	-	0,300	0,200	0,1	10	1,2	Незадов.
21	51,860	47,220	-	-	0,560	0,360	0,2	25	1,5	Незадов.
22	52,355	47,475	-	-	0,715	0,455	0,5	52	1,2	Незадов.
23	52,850	45,730	-	-	0,870	0,550	0,4	35	1,2	Незадов.
24	53,680	44,490	-	-	1,120	0,710	0,7	65	1,0	Незадов.