



(51) МПК
C22F 1/18 (2006.01)
C22F 1/10 (2006.01)
B21C 23/08 (2006.01)
B21C 37/00 (2006.01)
B21B 3/00 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C22F 1/10 (2022.01); *C22F 1/183* (2022.01); *B21C 23/08* (2022.01); *B21C 37/00* (2022.01); *B21B 3/003* (2022.01)

(21)(22) Заявка: 2021125666, 31.08.2021

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 31.08.2021

Дата регистрации:
 29.04.2022

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 31.08.2021

(45) Опубликовано: 29.04.2022 Бюл. № 13

Адрес для переписки:
 119334, Москва, Ленинский пр., 49,
 Федеральное государственное бюджетное
 учреждение науки Институт металлургии и
 материаловедения им. А.А. Байкова
 Российской академии наук (ИМЕТ РАН)

(72) Автор(ы):

Андреев Владимир Александрович (RU),
 Карелин Роман Дмитриевич (RU),
 Юсупов Владимир Сабитович (RU),
 Лайшева Надежда Владимировна (RU),
 Лазаренко Галина Юрьевна (RU),
 Комаров Виктор Сергеевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
 учреждение науки Институт металлургии и
 материаловедения им. А.А. Байкова
 Российской академии наук (ИМЕТ РАН)
 (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
 о поиске: US 20190194788 A1, 27.06.2019. RU
 2536614 C2, 27.12.2014. RU 2656626 C1,
 06.06.2018. RU 2717764 C1, 25.03.2020. RU
 2753210 C1, 12.08.2021. RU 2720276 C2,
 28.04.2020. CN 101381820 B, 19.05.2010. CN
 108085563 A, 29.05.2018.

(54) Способ получения длинномерных полуфабрикатов из сплавов TiNiHf с высокотемпературным эффектом памяти формы

(57) Реферат:

Изобретение относится к металлургии, а именно к получению прутков из сплавов с памятью формы (СПФ) на основе никелида титана легированных гафнием, и может быть использовано для изготовления специальных изделий с повышенной температурой эксплуатации для различных отраслей промышленности, медицины и техники. Способ получения прутков из сплава TiNiHf с высокотемпературным эффектом памяти формы включает выплавку слитков и их деформацию. Выплавляют слитки заданного химического состава с содержанием гафния 1,0-3,0 ат. %, никеля 48,5-50,0 ат. % и титан - остальное, из чистых исходных компонентов Ti, Ni и Hf или из

готового сплава никелида титана в виде прутка и гафниевой проволоки повышенной чистоты методом электроннолучевой плавки в медном водоохлаждаемом кристаллизаторе ручьевого типа, проводят гомогенизирующий отжиг слитков в вакууме не менее 10^{-4} мм рт. ст. при температуре 1050°C в течение не менее 1 ч. Последующую деформацию осуществляют путем ротационнойковки в интервале температур 750-950°C с единичными обжатиями не более 7% или прокатки в интервале температур 750-950°C с коэффициентом вытяжки за проход не более 1,15, а затем проводят последеформационный отжиг при температуре 400-550°C в течение 1-10 ч. Обеспечивается получение прутков из сплавов

TiNiHf контролируемого фазового и химического состава, обладающих высокотемпературным

эффектом памяти формы, а также высокими механическими характеристиками. 5 табл., 2 пр.

R U 2 7 7 1 3 4 2 C 1

R U 2 7 7 1 3 4 2 C 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C22F 1/18 (2006.01)
C22F 1/10 (2006.01)
B21C 23/08 (2006.01)
B21C 37/00 (2006.01)
B21B 3/00 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C22F 1/10 (2022.01); *C22F 1/183* (2022.01); *B21C 23/08* (2022.01); *B21C 37/00* (2022.01); *B21B 3/003* (2022.01)

(21)(22) Application: **2021125666**, 31.08.2021(24) Effective date for property rights:
31.08.2021Registration date:
29.04.2022

Priority:

(22) Date of filing: 31.08.2021

(45) Date of publication: 29.04.2022 Bull. № 13

Mail address:

119334, Moskva, Leninskij pr., 49, Federalnoe
gosudarstvennoe byudzhetnoe uchrezhdenie nauki
Institut metallurgii i materialovedeniya im. A.A.
Bajkova Rossijskoj akademii nauk (IMET RAN)

(72) Inventor(s):

Andreev Vladimir Aleksandrovich (RU),
Karelin Roman Dmitrievich (RU),
Yusupov Vladimir Sabitovich (RU),
Lajsheva Nadezhda Vladimirovna (RU),
Lazarenko Galina Yurevna (RU),
Komarov Viktor Sergeevich (RU)

(73) Proprietor(s):

Federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe
uchrezhdenie nauki Institut metallurgii i
materialovedeniya im. A.A. Bajkova Rossijskoj
akademii nauk (IMET RAN) (RU)

(54) **METHOD FOR PRODUCING LONG-LENGTH SEMI-FINISHED PRODUCTS FROM TiNiHf ALLOYS WITH HIGH-TEMPERATURE SHAPE MEMORY EFFECT**

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: invention relates to metallurgy, namely to the production of rods from shape memory alloys (SMA) based on titanium nickelide alloyed with hafnium, and can be used for the manufacture of special products with high operating temperatures for various industries, medicine and technology. The method for producing bars from TiNiHf alloy with a high-temperature shape memory effect includes melting ingots and their deformation. Smelted ingots of a given chemical composition with a hafnium content of 1.0-3.0 at. %, nickel 48.5-50.0 at. % and titanium - the rest, from pure initial components Ti, Ni and Hf or from a finished titanium nickelide alloy in the form of a rod and hafnium wire of high purity by electron beam melting in a copper water-cooled stream-type mold,

homogenizing annealing of ingots is carried out in a vacuum of at least 10⁻⁴ mmHg at a temperature of 1050°C for at least 1 hour. Subsequent deformation is carried out by rotational forging in the temperature range of 750-950°C with single reductions of not more than 7% or rolling in the temperature range of 750-950°C with an elongation ratio per pass of not more than 1.15, and then post-deformation annealing is carried out at a temperature of 400 -550°C for 1-10 hours.

EFFECT: production of bars from TiNiHf alloys of controlled phase and chemical composition, having a high-temperature shape memory effect, as well as high mechanical characteristics.

1 cl, 5 tbl, 2 ex

Изобретение относится к металлургическому производству, конкретно к получению прутков из сплавов с памятью формы (СПФ) на основе никелида титана легированных гафнием, и может быть использовано для изготовления специальных изделий, действующих на основе высокотемпературного эффекта памяти формы и предназначенных для различных отраслей промышленности, медицины и техники, в особенности сигнально-пусковых устройств.

Сплавы на основе TiNi, легированные гафнием, представляют особый интерес благодаря реализации высокотемпературного эффекта памяти формы. Применение данных сплавов позволяет в исполнительных элементах готовых изделий получить температуру конца обратного мартенситного превращения A_k выше 100°C .

Известен способ получения сплавов TiNiHf, заключающийся в использовании порошковой технологии, включающей гидро-кальциевый синтез с последующей консолидацией порошковой массы путем прессования и дальнейшего спекания в вакууме (Патент РФ 2630740, МПК В22F 3/16 В22F 9/18 С22С 14/00 С22С 19/03, 2017 г. и Патент РФ №2705487, МПК В22F 3/16 В22F 9/18 С22С 14/00 С22С 19/03, 2019 г.).

К недостаткам данного способа можно отнести сложность получения заданного химического состава, а также высокую вероятность получения повышенной концентрации газовых примесей, что негативно сказывается на функциональных свойствах и особенно на технологической пластичности получаемого сплава. Кроме того, к недостаткам данного способа можно отнести сложность получения заготовки без остаточной пористости, а также сложность получения длинномерных заготовок методом экструзии.

Известен способ получения сплавов TiNiHf с высокотемпературным эффектом памяти формы, при которых выплавка исходных слитков производится методом дуговой плавки чистых шихтовых компонентов (Патент США №5114504, МПК С22С 14/00; С22С 19/00, 1992).

Данный метод выплавки имеет ряд недостатков, связанных с физико-химическими свойствами исходных компонентов и особенностями процесса выплавки, что зачастую приводит к несоответствию заданного и фактического химического составов. Кроме того, повышенная ликвация компонентов и вероятное выделение неравновесных и избыточных фаз требуют многократного переплава и длительного высокотемпературного отжига, а также приводят к ухудшению свойств сплава.

Также известен способ получения сплавов TiNiHf с высокотемпературным эффектом памяти формы с использованием различных методов выплавки и деформационной обработки, включающий также предварительную термическую обработку перед финишной термообработкой старением (Патент США №20190194788, МПК С22F 1/00; С22F 1/10, С22С 19/03 2019).

Недостатки данного способа состоят в том, что содержание Ni в данной группе сплавов составляет от 50,0 ат. % до 50,3 ат %, что, во-первых, приводит к необходимости увеличения концентрации дорогостоящего Hf для получения высокотемпературного эффекта памяти формы, а во вторых к проявлению эффекта старения, что может повлиять на эксплуатационные характеристики материала в условиях длительной работы сплава при повышенных температурах. Кроме того, в описании данного способа отсутствуют четкие критерии выбора того или иного метода получения исходного слитка, а также его последующей обработки, что, в свою очередь затрудняет прогнозирование формирующейся в сплаве структуры и комплекса механических и функциональных свойств.

Технический результат, решаемый изобретением, заключается в создании способа

получении длинномерных полуфабрикатов из сплавов TiNiHf контролируемого фазового и химического состава, обладающих высокотемпературным эффектом памяти формы, а также заданными механическими характеристиками.

Технический результат достигается тем, что, выплавку исходных слитков заданного химического состава с содержанием гафния 1,0-3,0 ат. % и никеля 48,5-50,0 ат. % производят методом электронно-лучевой плавки в медном водоохлаждаемом кристаллизаторе ручьевого типа за один переплав. В качестве шихтовых материалов используют или чистые исходные компоненты Ti, Ni и Hf, или готовый сплав никелида титана в виде прутка известного химического состава и гафниевую проволоку повышенной чистоты. Полученный слиток, подвергают гомогенизирующему отжигу в вакууме не менее 10^{-4} мм рт. ст. при температуре 1050°C в течение не менее 1 ч. Из исходного слитка после гомогенизирующего отжига получают пруток требуемого диаметра методом ротационной ковки в интервале температур $750-950^{\circ}\text{C}$ с единичными обжатиями не более 7% или методом сортовой прокатки в аналогичном интервале температур с коэффициентом вытяжки за проход не более 1,15. После этого прутки подвергают последедеформационному отжигу при температуре $400-550^{\circ}\text{C}$ в течение 1-10 ч в зависимости от требований к конечному комплексу механических и функциональных свойств.

Сущность заявленного способа заключается в проведении выплавки исходных слитков методом электронно-лучевой плавки на первом этапе, гомогенизирующего отжига на втором этапе, деформационной обработки (ротационной ковки или прокатки) на третьем этапе и последедеформационного отжига на заключительном этапе. Метод электронно-лучевой плавки обладает рядом преимуществ, по сравнению с другими методами, такими как индукционная и электродуговая плавки, а именно: эффективным очищением металлов от газовых и других неметаллических примесей; исключением загрязнения металла материалом тигля, так как плавка идет в гарниссаже с последующей кристаллизацией в водоохлаждаемом медном кристаллизаторе; отсутствием дефектов усадочного происхождения в слитках за счет возможности плавного изменения мощности в электронном пучке и полного заполнения металлом усадочной раковины; возможностью использования шихтовых металлов в любом виде. Использование медного кристаллизатора ручьевого типа позволяет осуществлять последующую термомеханическую обработку слитка непосредственно после выплавки, например методом ротационной ковки или сортовой прокатки, для изготовления полуфабрикатов различного профильного сортамента.

При этом в качестве исходной шихты для выплавки могут использоваться как чистые исходные компоненты Ti, Ni и Hf, так и готовый интерметаллический сплав никелида титана в виде прутка известного химического состава и гафниевая проволока повышенной чистоты. Использование готового сплава никелида титана в качестве исходного компонента позволяет, во-первых, производить его переработку, а во-вторых, снижает вероятность дополнительного попадания примесей в расплав за счет окисления чистого титана при плавке.

Концентрацию никеля в готовом сплаве задают на уровне 48,50-50,0 ат. %, концентрацию гафния в сплаве задают на уровне 1,0-3,0 ат. %, а титан - все остальное. Пониженное содержание гафния наряду с пониженным содержанием никеля и соответствующей термомеханической обработкой позволяют получить в сплаве температуру конца обратного мартенситного превращения A_K в интервале температур $125-185^{\circ}\text{C}$, а также избежать образования большого количества избыточной

охрупчивающей фазы типа $(\text{Ti,Hf})_2\text{Ni}$, формирующейся в сплавах с повышенным содержанием Ti. Увеличение концентрации Hf выше 3,0 ат. % в сочетании с пониженным содержанием Ni приводит к значительному снижению технологической пластичности сплава. Увеличение концентрации Ni при сохранении концентрации Hf на таком же уровне не позволяет получить требуемые температуры начала и конца обратного мартенситного превращения.

На следующей этапе литую заготовку подвергают гомогенизирующему отжигу в вакууме при температуре 1050°C в течение не менее 1 ч и последующей ротационной ковке в интервале температур $750\text{-}950^\circ\text{C}$ с единичными обжатиями не более 7% или сортовой прокатке в аналогичном интервале температур с коэффициентом вытяжки за проход не более 1,15 до требуемого конечного диаметра.

Проведение ротационнойковки или сортовой прокатки при температуре деформации $750\text{-}950^\circ\text{C}$ позволяет получать длинномерную заготовку различного диаметра сплава TiNiHf, обладающую высокотемпературным эффектом памяти формы.

На последнем этапе полученную заготовку подвергают последеформационному отжигу при температуре $400\text{-}550^\circ\text{C}$ в течение 1-10 ч с целью устранения избыточного деформационного наклепа и получения требуемого сочетания механических и функциональных свойств, в том числе требуемой температуры конца обратного мартенситного превращения A_k в интервале температур $125\text{-}185^\circ\text{C}$.

Результаты апробации заявленного способа приведены в виде конкретного примера. Пример №1.

Выплавку исходного слитка проводили методом электронной-лучевой плавки в печи мощностью 60 кВт в вакууме 1×10^{-5} мм рт. ст. в медном водоохлаждаемом кристаллизаторе ручьевого типа. В качестве исходной шихты для выплавки сплава TiNiHf были выбраны следующие материалы: шлифованный прутки диаметром 12 мм никелида титана марки ТН-1; проволока гафниева нагартованная марки ГФИ-1 диаметром 2 мм. Химический состав используемых прутка и проволоки приведен в таблицах 1 и 2. Химический состав слитка приведен в таблице 3.

После выплавки слитков подвергали гомогенизирующему отжигу в вакууме 10^{-5} мм рт. ст. при температуре 1050°C в течение 3 ч. Деформацию слитков проводили методом горячей ротационнойковки при температуре 950°C с относительной степенью деформации за проход 5-10%. В результате из исходного слитка был получен прутки диаметром 3,5 мм и длиной 870 мм. После деформации прутки подвергали последеформационному отжигу при температуре 550°C , в течение 2 ч. Механические и функциональные свойства полученного прутка приведены в таблице 5.

Пример №2.

Выплавку исходного слитка проводили методом электронной-лучевой плавки в печи мощностью 60 кВт в вакууме 1×10^{-5} мм рт. ст. в медном водоохлаждаемом кристаллизаторе ручьевого типа. В качестве исходной шихты для выплавки сплава TiNiHf использовали следующие компоненты: йодидный титан марки ТИ-1 (99,99%), никель марки Н0 (99,99%) и йодидный гафний марки ГФИ-1 (99,93%). Химический состав слитка приведен в таблице 4.

После выплавки слитков подвергали гомогенизирующему отжигу в вакууме 10^{-5} мм рт. ст. при температуре 1050°C в течение 3 ч. Деформацию слитков проводили методом сортовой прокатки в системе калибров квадрат-квадрат при температуре 950°C с коэффициентом вытяжки за проход не более 1,15. В результате из исходного слитка

был получен пруток сечением 7×7 мм и длиной 500 мм. После деформации пруток подвергали последеформационному отжигу при температуре 550°C, в течение 2 ч. Механические и функциональные свойства полученного прутка приведены в таблице 5.

Исходя из представленных примеров можно заключить, что благодаря заявленному способу удалось получить длинномерные качественные прутки из сплава на основе никелида титана с содержанием гафния 4,4 вес. % (1,4 ат. %) и 9,0 вес. % (2,9 ат. %) с высокими механическими и функциональными свойствами и высокотемпературным эффектом памяти формы в заявленном интервале температур ($A_K=125-185^\circ\text{C}$). Из полученных прутков возможно изготовление изделий технического назначения, действующих на основе высокотемпературного эффекта памяти формы.

Технико-экономический эффект заявленного способа состоит в обеспечении возможности получения полуфабрикатов из сплавов на основе никелида титана, легированных гафнием, с высокотемпературным эффектом памяти формы и высокими механическими и функциональными свойствами. Использование данных полуфабрикатов позволит значительно расширить сферу применения сплавов TiNiHf за счет создания новых устройств, действующих на основе высокотемпературного эффекта памяти формы, используемых в различных областях науки и техники.

Таблица 1.

Никель, % (вес.)	Титан, % (вес.)	Примеси, % (вес.)				
		Углерод	Кислород	Азот	Водород	Остальное
55,15	баланс	0,035	0,030	0,002	0,001	<0,1

Таблица 2.

Гафний, % (вес.)	Примеси, % (вес.)						
	Углерод	Кислород	Азот	Водород	Кремний	Железо	Цирконий
Основа	0,008	0,020	<0,005	0,001	<0,005	0,030	0,58

Таблица 3.

вес. %			ат. %		
Ti	Ni	Hf	Ti	Ni	Hf
42,9	49,4	4,4	49,2	49,4	1,4

Таблица 4.

вес. %			ат. %		
Ti	Ni	Hf	Ti	Ni	Hf
40,5	50,5	9,0	48,1	49,0	2,9

Таблица 5.

Обработка	Предел текучести	Предел прочности	Относительное удлинение	Температура начала обратного мартенситного превращения	Температура конца обратного мартенситного превращения	Полностью обратимая деформация
	$\sigma_{0,2}$, МПа	$\sigma_{в}$, МПа	δ , %	$A_{н}$, °C	$A_{к}$, °C	ϵ_r , %
Ротационная ковка – пруток \varnothing 3,5 мм	800	998	24	70	125	3,5
Ротационная ковка – пруток \varnothing 3,5 мм + отжиг 550 °C, 2 ч	840	991	29	120	155	4,0
Сортовая прокатка – пруток 7×7 мм	730	950	22	89	137	3,4
Сортовая прокатка – пруток 7×7 мм + отжиг 550 °C, 2 ч	710	944	24	152	185	3,6

(57) Формула изобретения

Способ получения прутков из сплава TiNiHf с высокотемпературным эффектом памяти формы, включающий выплавку слитков и их деформацию, отличающийся тем, что выплавляют слитки заданного химического состава с содержанием гафния 1,0-3,0 ат. %, никеля 48,5-50,0 ат. % и титан - остальное, из чистых исходных компонентов Ti, Ni и Hf или из готового сплава никелида титана в виде прутка и гафниевой проволоки повышенной чистоты методом электроннолучевой плавки в медном водоохлаждаемом кристаллизаторе ручьевого типа, проводят гомогенизирующий отжиг слитков в вакууме не менее 10^{-4} мм рт. ст. при температуре 1050°C в течение не менее 1 ч, а последующую деформацию осуществляют путем ротационной ковки в интервале температур 750-950°C с единичными обжатиями не более 7% или прокатки в интервале температур 750-950°C с коэффициентом вытяжки за проход не более 1,15, а затем проводят последеформационный отжиг при температуре 400-550°C в течение 1-10 ч.