



(51) МПК
B82Y 40/00 (2011.01)
C22F 1/18 (2006.01)
C22F 3/00 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2016143084, 02.11.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 02.11.2016

Дата регистрации:
 06.06.2017

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 02.11.2016

(45) Опубликовано: 06.06.2017 Бюл. № 16

Адрес для переписки:

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

(72) Автор(ы):

Сергиенко Константин Владимирович (RU),
 Севостьянов Михаил Анатольевич (RU),
 Баикин Александр Сергеевич (RU),
 Насакина Елена Олеговна (RU),
 Колмаков Алексей Георгиевич (RU),
 Конушкин Сергей Викторович (RU),
 Каплан Михаил Александрович (RU),
 Леонова Юлия Олеговна (RU),
 Леонов Александр Владимирович (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: RU 2266973 C1, 27.12.2005. RU
 2536614 C2, 20.10.2014. RU 2162900 C1,
 10.02.2001. US 2007/0255387 A1, 01.11.2007.

(54) Способ получения наноструктурной проволоки из сплава титан-никель-тантал с эффектом памяти формы

(57) Реферат:

Изобретение относится к деформационнотермической обработке сплава TiNiTa с эффектом памяти формы и может быть использовано в медицине при изготовлении стентов. Способ получения наноструктурной проволоки из сплава титан-никель-тантал с эффектом памяти формы включает термомеханическую обработку заготовки, сочетающую интенсивную пластическую деформацию и дорекристаллизационный отжиг. Интенсивную пластическую деформацию проводят в три этапа. На первом этапе осуществляют прокатку при температуре не выше

750°C с достижением накопленной степени деформации (ε) более 400%. На втором этапе осуществляют ротационную ковку в несколько стадий со снижением температуры в диапазоне от 700 до 600°C и степенью деформации не более 90%. На третьем этапе осуществляют волочение в несколько стадий со снижением температуры в диапазоне от 600 до 200°C и степенью деформации не более 60%. Отжиг проводят после каждого этапа деформации при температуре 200-450°C. Повышается прочность при сохранении пластичности наноструктурного сплава. 1 ил., 1 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
B82Y 40/00 (2011.01)
C22F 1/18 (2006.01)
C22F 3/00 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2016143084, 02.11.2016**(24) Effective date for property rights:
02.11.2016Registration date:
06.06.2017

Priority:

(22) Date of filing: **02.11.2016**(45) Date of publication: **06.06.2017** Bull. № 16

Mail address:

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

(72) Inventor(s):

**Sergienko Konstantin Vladimirovich (RU),
Sevostyanov Mikhail Anatolevich (RU),
Baikin Aleksandr Sergeevich (RU),
Nasakina Elena Olegovna (RU),
Kolmakov Aleksej Georgievich (RU),
Konushkin Sergej Viktorovich (RU),
Kaplan Mikhail Aleksandrovich (RU),
Leonova Yuliya Olegovna (RU),
Leonov Aleksandr Vladimirovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

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

(54) **METHOD OF OBTAINING NANOSTRUCTURAL WIRE FROM TITAN-NICKEL-TANTAL ALLOY WITH MEMORY EFFECT OF FORM**

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: method of obtaining a nanostructured wire from titanium-nickel-tantalum alloy with shape memory effect includes thermomechanical processing of the workpiece, which combines intense plastic deformation and pre-crystallization annealing. Intense plastic deformation is carried out in three stages. In the first phase of implementing rolling when temperature is not above 750°C with the achievement of accumulated deformation degree (e) more than 400%. In the second phase of implementing the rotary forging

in several stages with the decrease of temperature in the range from 700 to 600°C and the degree of deformation is no more than 90%. At the third stage exercise drawing in several stages with a reduction in temperature range from 600 to 200°C and degree of deformation is not more than 60%. Annealing is carried out after each stage of deformation at a temperature of 200-450°C.

EFFECT: strength is increased while maintaining the plasticity of the nanostructured alloy.

1 dwg, 1 ex

Изобретение относится к деформационнотермической обработке сплава TiNiTa с эффектом памяти формы. Может быть использовано в металлургии, машиностроении и медицине. Особенно привлекательно его использование в медицинских устройствах типа «стент», «Кафа-фильтр» и прочих.

5 Известен способ изготовления сверхупругого сплава никель-титан (JP 6065741, МПК C22F 1/10, опубл. 24.08.94 г.), согласно которому сплав, содержащий 50-51 ат. % никеля, остальное - титан, подвергают отжигу, холодной деформации со степенью деформирования 15-60%, а затем фиксируют определенную форму сплава и нагревают его до 175-600°C.

10 Недостатком способа является использование лишь одного механизма повышения комплекса свойств сплавов - создание полигонизованной дислокационной субструктуры, что ограничивает возможность одновременного улучшения их механических (прочностных и пластических) характеристик и функциональных свойств, таких как максимальная обратимая деформация и максимальное реактивное напряжение.

15 Известен способ получения сверхупругого титан-никелевого сплава (JP 58161753, МПК C22F 1/10, опубл. 26.09.83 г.), включающий предварительную закалку крупнозернистого сплава, последующую холодную деформацию прокаткой со степенью деформации более 20% и отжиг при температуре 250-550°C.

Недостатками способа являются относительно низкие степени деформации (ϵ менее 20 100%) и ограничения по степени измельчения микроструктуры, не позволяющие достигать наиболее высоких механических и функциональных свойств.

Наиболее близким к предложенному является способ получения ультрамелкозернистых сплавов «титан-никель» с эффектом памяти формы, включающий термомеханическую обработку, сочетающую деформацию и дорекристаллизационный отжиг. Перед термомеханической обработкой осуществляют предварительную закалку сплава, а деформацию осуществляют в два этапа, причем на первом этапе проводят интенсивную пластическую деформацию с накопленной истинной степенью деформации ϵ более 400% в интервале температур 300-550°C, а на втором этапе проводят деформацию прокаткой или экструзией, или волочением со степенью деформации не менее 20% при температурах 20-500°C, а отжиг проводят при температурах 350-550°C в течение 0,5-2,0 часов (Патент РФ №2266973 МПК C22F 1/18, опубл. 27.12.2005 г.).

Недостатком известного способа является высокая степень анизотропии структуры и свойств материала из-за неоднородной морфологии зерен в продольном и поперечном сечении заготовки, большая доля малоугловых границ. Такой материал обладает повышенной прочностью, но ограниченной пластичностью, не обеспечивающей высокой стойкости к усталостному разрушению.

Задачей изобретения является повышение механических характеристик сплавов титан-никель-тантал с эффектом памяти формы с одновременным улучшением функциональных свойств за счет создания нанокристаллической структуры.

40 Техническим результатом является повышение прочности и сохранение пластичности наноструктурного сплава титан-никель-тантал с эффектом памяти формы, характеризующимся структурой, образующейся после механического воздействия на сплав, из нанокристаллических аустенитных зерен В2 фазы, в которой объемная доля зерен с размером не более 0,1 мкм и с коэффициентом формы зерен не более 2 во взаимно-перпендикулярных плоскостях составляет не менее 90%, причем более чем 50% зерен имеют большеугловые границы, разориентированные относительно соседних зерен на углы от 15° до 90°.

Способ получения проволоки из наноструктурированного сплава титан-никель-

тантал с эффектом памяти формы, включающий термомеханическую обработку заготовки из сплава титан-никель-тантал, сочетающую интенсивную пластическую деформацию и дорекристаллизационный отжиг, согласно изобретению интенсивную пластическую деформацию проводят в три этапа. На первом этапе осуществляют прокатку при температуре не выше 750°C с достижением накопленной степени деформации ϵ более 400%, на втором этапе осуществляют ротационную ковку в несколько стадий со снижением температуры в диапазоне 600-700°C и степенью деформации не более 90%, и третьим этапом волочение в несколько стадий при температурах, снижающихся в диапазоне с 600 до 200°C, и степенью деформации не более 60%. Отжиг проводят после каждого этапа деформации при температуре, равной $t=200-450^\circ\text{C}$.

Предложенное изобретение позволяет получить более высокий уровень механических и усталостных свойств в сочетании с хорошими функциональными свойствами - эффект памяти формы.

Повышение прочности материала обусловлено очень малым размером зерна (не более 0,1 мкм) в структуре, что обеспечивает увеличение напряжения течения при пластической деформации согласно известному соотношению Холло-Петча (Большие пластические деформации и разрушение металлов. Рыбин В.В. М.: Металлургия, 1986, 224 с.). Значительное повышение прочности достигается также большим количеством зерен с большеугловыми границами (не менее 50%), которые в сравнении с малоугловыми и специальными границами обеспечивают наибольший вклад в упрочнение (Р.З. Валиев, И.В. Александров. Объемные наноструктурные металлические материалы. - М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. - 398 с.). При этом формирование зерен с коэффициентом формы не более 2 (соотношение ширины и длины зерна 1:2) снижает неоднородность пластического течения металла, уровень микронапряжений, тем самым предотвращает раннюю локализацию деформации, приводящую к разрушению материала.

Ta имеет атомный радиус $R_{\text{Ta}}=0,1467$ нм, близкий к размеру атомов Ti ($R_{\text{Ti}}=0,1462$ нм), хотя и несколько больше. По размерному фактору этот элемент должен хорошо замещать Ti на его подрешетках в сплавах на основе TiNi.

Атомы Ta в никеле растворяются в незначительных количествах, тогда как в титане эти элементы хорошо растворяются, вплоть до образования при температурах выше 900°C непрерывных твердых растворов.

Влияние Ta на температуры фазовых превращений в сплавах типа $(\text{Ni}_{51}\text{Ti}_{49})_{1-x}\text{Ta}_x$ и $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50-x}\text{Ta}_x$ следующее: в сплавах $(\text{Ni}_{51}\text{Ti}_{49})_{1-x}\text{Ta}_x$ температура фазового превращения возрастает с увеличением содержания Ta, особенно когда содержание Ta еще меньше чем 4%. В сплавах типа $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50-x}\text{Ta}_x$ температура фазового превращения уменьшается с увеличением содержания тантала. Температура начала мартенситного превращения менее чувствительна к изменениям содержания Ni в тройных сплавах Ni-Ti-Ta, чем в бинарных сплавах Ni-Ti. Температура фазового превращения в тройных сплавах Ni-Ti-Ta главным образом контролируется отношением Ni/Ti в матрице Ni-Ti.

Присутствие Ta повышает химическую стойкость сплава. 1% Ta блокирует выход ионов никеля в кислых средах и снижает в щелочных. Повышение до 3% Ta делает сплав инертным к большей части кислот и щелочей.

Пример конкретной реализации изобретения:

В качестве заготовки использовали цилиндрический пруток (100×20) мм сплава $\text{Ti}_{48,4}\text{Ni}_{50,6}\text{Ta}_1$. На первом этапе обработки проводили прокатку заготовки при

температуре 750°C, количество проходов $n=8$. При этом заготовку после каждого прохода поворачивали вокруг своей продольной оси по часовой стрелке на угол 90° для обеспечения равномерности проработки структуры. Между каждым проходом осуществляли отжиг при температуре 450°C. В общей сложности накопленная степень деформации составила $\epsilon=400\%$. В результате была получена цельная заготовка длиной 210 мм и диаметром 8 мм.

После прокатки заготовку подвергали пластической деформации в несколько стадий ротационной ковкой при постепенном снижении температуры в интервале $t=600-700^\circ\text{C}$.

В результате обработки получили прутки диаметром 4,5 мм длиной 400 мм.

На следующем этапе осуществляют пластическую деформацию заготовки волочением. Обработку проводят при постепенном снижении температуры в интервале 200-600°C. Степень деформации менее 60% не приводит к существенному изменению структуры. Промежуточные отжики на различных стадиях деформации в диапазоне температур 200-450°C служат для повышения деформируемости массивной заготовки, а выбор температуры отжига зависит от предварительной накопленной степени деформации. На конечных стадиях деформации с целью формирования однородной нанокристаллической структуры по всему сечению проволоки с размером зерен 0,09-0,1 мкм используют промежуточные низкотемпературные отжики при температуре не более 200°C. Промежуточные отжики при температуре более 200°C приводят к интенсификации процессов возврата и не позволяют сформировать нанокристаллическую структуру.

Сочетание пластической деформации и промежуточных отжигов способствует дальнейшей эволюции полученной после проката структуры: формированию новых субзеренных границ, их трансформации в зеренные, тем самым увеличению доли большеугловых границ, формированию новых нанокристаллических зерен, снижению плотности решеточных дислокаций за счет одновременно протекающих процессов возврата и динамической рекристаллизации.

Из полученного прутка были изготовлены образцы для исследования микроструктуры. Образцы для исследований были вырезаны электроэрозионным методом в виде пластин в поперечном и продольном сечениях прутка. Для приготовления тонких фольг пластины подвергались механическому утонению до толщины 150 мкм и последующему электролитическому полированию на установке Tenipol-5 (Struers) при комнатной температуре в электролите, состоящем из хлорной кислоты (HClO_4) и бутанола ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$).

Исследования микроструктуры показывают, что в результате обработки по предложенному способу в сплаве титан-никель-тантал происходит существенное измельчение структуры и формируется нанокристаллическая структура, в которой до 90% составляют зерна В2 фазы со средним размером 0,09-0,1 мкм по светлomu и темному полю и с коэффициентом формы зерен не более 2 во взаимно-перпендикулярных плоскостях (рис. 1). Погрешность измерений составила не более 5%.

Исследования показали, что предложенный способ термомеханической обработки сплава титан-никель-тантал, сочетающий прокатку и последующую ротационную ковку и волочение ($\epsilon=90\%$) с отжигами в процессе обработки при заданных температурно-временных параметрах, позволил получить следующие характеристики материала: предел прочности до 1750 МПа при пластичности 19%, максимальная обратимая деформация - 8%. Достигнутые показатели по совокупности механических и функциональных свойств превосходят показатели, обеспечиваемые по прототипу.

Таким образом, предложенное изобретение позволяет сформировать в сплаве титан-

никель-тантал с эффектом памяти формы нанокристаллическую структуру В2 фазы, обеспечивающую материалу повышенную прочность, пластичность и улучшенные эксплуатационные характеристики.

5

(57) Формула изобретения

Способ получения наноструктурной проволоки из сплава титан-никель-тантал с эффектом памяти формы, включающий термомеханическую обработку заготовки из сплава титан-никель-тантал, сочетающую интенсивную пластическую деформацию и дорекристаллизационный отжиг, отличающийся тем, что интенсивную пластическую деформацию проводят в три этапа, причем на первом этапе осуществляют прокатку при температуре не выше 750°C с достижением накопленной степени деформации (ϵ) более 400%, на втором этапе осуществляют ротационную ковку в несколько стадий со снижением температуры в диапазоне от 700 до 600°C и степенью деформации не более 90%, а на третьем этапе осуществляют волочение в несколько стадий при температурах, снижающихся в диапазоне от 600 до 200°C, и степенью деформации не более 60%, при этом отжиг проводят после каждого этапа деформации при температуре $t=200-450^\circ\text{C}$.

20

25

30

35

40

45

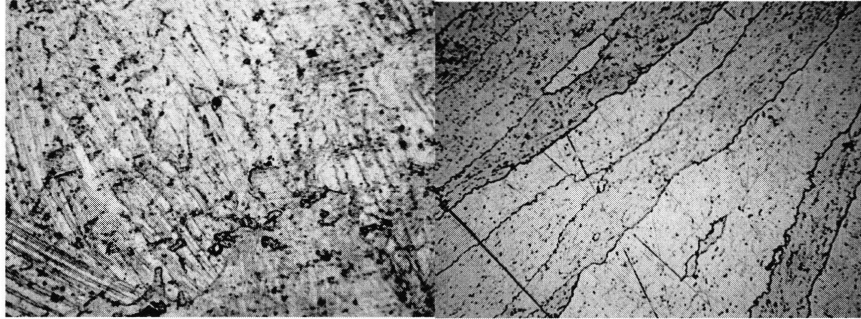


Рис.1.