



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК  
C22F 1/18 (2006.01); B82Y 40/00 (2006.01)

(21)(22) Заявка: 2017116855, 15.05.2017

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
15.05.2017

Дата регистрации:  
06.06.2018

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 15.05.2017

(45) Опубликовано: 06.06.2018 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):

Севостьянов Михаил Анатольевич (RU),  
Сергиенко Константин Владимирович (RU),  
Баикин Александр Сергеевич (RU),  
Насакина Елена Олеговна (RU),  
Колмаков Алексей Георгиевич (RU),  
Конушкин Сергей Викторович (RU),  
Морозов Михаил Михайлович (RU),  
Каплан Михаил Александрович (RU),  
Шатова Людмила Анатольевна (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 2485197 C1, 20.06.2013. RU  
2302261 C1, 10.07.2007. US 2007/0137742 A1,  
21.06.2007. US 6132526 A1, 17.10.2000. US  
20160151610 A1, 02.06.2016. ЖУКОВА Ю.С.  
Получение и исследование свойств  
сверхупругих сплавов Ti-Nb-Ta, Ti-Nb-Zr  
медицинского назначения. М., 2013.

(54) Способ получения проволоки из сплава титан-ниобий-тантал-цирконий с эффектом памяти формы

(57) Реферат:

Изобретение относится к области металлургии, а именно к деформационно-термической обработке сплавов титан-ниобий-тантал-цирконий с эффектом памяти формы и может быть использовано в металлургии, машиностроении и медицине, в частности при изготовлении медицинских устройств типа «стент», «Кафа-фильтр» и прочих. Способ получения наноструктурной проволоки из сплава титан-ниобий-тантал-цирконий с эффектом памяти формы включает гомогенизирующий

отжиг, интенсивную пластическую деформацию и рекристаллизационный отжиг. Гомогенизирующий отжиг слитка проводят в вакууме при температуре 600°C в течение 16 ч. Интенсивную пластическую деформацию осуществляют путем многостадийной прокатки при температуре 15-30°C с обеспечением достижения в полученной заготовке накопленной степени деформации в 400%. Рекристаллизационный отжиг осуществляют в вакууме при температуре 550°C, затем заготовку

нарезают на прутки электроэрозионным методом, проводят многостадийную ротационную ковку прутков при температуре 250°C и многостадийное волочение при температуре 80-100°C и степени деформации не более 80% с получением проволоки. При этом после каждой стадии

ротационнойковки и волочения осуществляют отжиг в вакууме при температуре 550°C. Повышается прочность при сохранении пластичности наноструктурной проволоки титан-ниобий-тантал-цирконий с эффектом памяти формы. 4 ил., 1 табл., 3 пр.

R U 2 6 5 6 6 2 6 C 1

R U 2 6 5 6 6 2 6 C 1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

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

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC  
*C22F 1/18* (2006.01); *B82Y 40/00* (2006.01)

(21)(22) Application: 2017116855, 15.05.2017

(24) Effective date for property rights:  
15.05.2017

Registration date:  
06.06.2018

Priority:

(22) Date of filing: 15.05.2017

(45) Date of publication: 06.06.2018 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):

Sevostyanov Mikhail Anatolevich (RU),  
Sergienko Konstantin Vladimirovich (RU),  
Baikin Aleksandr Sergeevich (RU),  
Nasakina Elena Olegovna (RU),  
Kolmakov Aleksej Georgievich (RU),  
Konushkin Sergej Viktorovich (RU),  
Morozov Mikhail Mikhajlovich (RU),  
Kaplan Mikhail Aleksandrovich (RU),  
Shatova Lyudmila Anatolevna (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 WIRE FROM TITAN-NIOBIUM-TANTAL-ZIRCONIUM ALLOYS WITH THE FORM MEMORY EFFECT**

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: invention relates to the field of metallurgy, namely, the deformation-thermal treatment of titanium-niobium-tantalum-zirconium alloys with shape memory effect and can be used in metallurgy, machine building and medicine, in particular in the manufacture of medical devices such as "stent", "Kafa-filter" and others. Method of obtaining a nanostructured wire from a titanium-niobium-tantalum-zirconium alloy with shape memory effect includes homogenizing annealing, intense plastic deformation and recrystallization annealing. Homogenizing annealing of the ingot is carried out in a vacuum at temperature of 600 °C for 16 hours. Intense plastic deformation is carried out by multistage rolling at temperature of

15–30 °C with ensuring that the accumulated degree of deformation in the resulting blank is 400 %. Recrystallization annealing is carried out in a vacuum at temperature of 550 °C, then the billet is cut into bars by an electro erosion method, a multi-stage rotary forging of rods is carried out at temperature of 250 °C and multi-stage drawing at temperature of 80–100 °C and degree of deformation of not more than 80 % to obtain a wire. In this case, after each stage of rotational forging and drawing, an annealing in vacuum is carried out at temperature of 550 °C.

EFFECT: strength is improved while maintaining the plasticity of the nanostructured titanium-niobium-tantalum-zirconium wire with shape memory effect.

1 cl, 4 dwg, 1 tbl, 3 ex

Изобретение относится к деформационно-термической обработке сплава титан-ниобий-тантал-цирконий 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 получения ультрамелкозернистых титановых сплавов с эффектом памяти формы, включающий термомеханическую обработку, сочетающую деформацию и рекристаллизационный 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  
10 степенью деформации  $\epsilon$  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 С22F 1/18, опубл. 27.12.2005 г.).

15 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 обеспечивающий высокой стойкости к усталостному разрушению.

20 Известен способ получения сверхупругого титан-никелевого сплава (JP 58161753, МПК С22F 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 ( $\epsilon$  менее  
25 100%) и ограничения по степени измельчения микроструктуры, не позволяющие достигать наиболее высоких механических и функциональных свойств.

Наиболее близким к предложенному является способ получения сплавов TiNb (Ta и/или Zr) и его их обработки (Патент РФ №2485197, МПК С22F 1/18, опубл. 20.06.2013 г.). Способ обработки сплава включает горячую обработку давлением слитка сплава  
30 на основе титана при начальной температуре 900-950°C и конечной температуре 700-750°C, термомеханическую обработку путем многопроходной холодной деформации с суммарной степенью обжатия от 31 до 99%, последеформационного отжига при температуре 500-600°C и завершающего закалочного охлаждения в воде. После механическое псевдоупругое циклирование полученной заготовки в условиях одноосного  
35 растяжения до достижения 2% деформации в течение 50-100 циклов и снятия нагрузки.

К недостаткам этого способа относится обработка на первых этапах давлением, без вакуума. При нагреве сплава более 400 градусов не в вакууме или инертной среде замечено поглощение кислорода титаном и танталом, что негативно сказывается на усталостных свойствах конечного продукта - проволоки.

40 Задачей изобретения является получение проволоки из сплавов титан-ниобий-тантал-цирконий, а именно Ti-30Nb-13Ta-5Zr, Ti-30Nb-10Ta-5Zr, Ti-20Nb-10Ta-5Zr с эффектом памяти формы с одновременным улучшением функциональных свойств за счет создания нанокристаллической структуры и минимизацией поглощения кислорода и азота в процессе производства проволоки.

45 Техническим результатом является повышение прочности и сохранение пластичности наноструктурной проволоки титан-ниобий-тантал-цирконий с эффектом памяти формы. Структура, образующаяся после механического воздействия на сплав, из нанокристаллических аустенитных зерен, в которой объемная доля зерен с размером

не более 100 нм и с коэффициентом формы зерен не более 2 во взаимно перпендикулярных плоскостях составляет не менее 85%, причем более чем 50% зерен имеют большеугловые границы, разориентированные относительно соседних зерен на углы от 10° до 90°.

5 Технический результат достигается тем, что в способе получения наноструктурной проволоки из сплава титан-ниобий-тантал-цирконий с эффектом памяти формы, включающем гомогенизирующий отжиг, интенсивную пластическую деформацию и рекристаллизационный отжиг, минимизируется образование оксидов титана и тантала, а также образованием наноразмерных зерен. Согласно изобретению гомогенизирующий  
10 отжиг слитка проводят в вакууме при температуре 600°C в течение 16 ч, интенсивную пластическую деформацию осуществляют путем многостадийной прокатки при температуре 15-30°C с обеспечением достижения в полученной заготовке накопленной степени деформации в 400%, а рекристаллизационный отжиг осуществляют в вакууме при температуре 550°C, затем заготовку нарезают на прутки электроэрозионным  
15 методом, проводят многостадийную ротационную ковку прутков при температуре 250°C и многостадийное волочение при температуре 80-100°C и степенью деформации не более 80% с получением проволоки, при этом после каждой стадии ротационнойковки и волочения осуществляют отжиг в вакууме при температуре 550°C.

Повышение прочности материала обусловлено очень малым размером зерна (не  
20 более 100 нм) 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.: Metallurgia, 1986, 224 с.). Значительное повышение прочности достигается также большим количеством зерен с большеугловыми границами (не менее 50%), которые в сравнении с  
25 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  
30 предотвращает раннюю локализацию деформации, приводящую к разрушению материала.

На сегодняшний день наибольшей популярностью пользуется сплав NiTi для изготовления медицинских изделий типа Стент. Однако входящий в состав никель токсичен. Существуют исследования сплавов с эффектом памяти формы, которые не  
35 содержат никеля. Перспективными видятся сплавы TiNbTa и TiNbZr. Сплав с Zr обладает большим модулем Юнга, чем необходимо в стентах и Кафа-фильтрах, но при добавлении Ta модуль Юнга сплава входит в нужные границы.

Сплав является довольно технологичным и позволяет проводить механическую обработку при комнатной температуре, при снятии наклепа при помощи отжига.

40 Пример конкретной реализации изобретения

#### Пример 1

В качестве заготовки использовали слиток (100\*20\*40) мм сплава Ti-30Nb-13Ta-5Zr. На первом этапе обработки проводили гомогенизирующий отжиг при температуре 600°C в вакуумной среде в течение 16 часов.

45 На втором этапе обработки проводили прокатку заготовки при температуре 20°C, количество проходов n=15. В общей сложности накопленная степень деформации составила  $\epsilon=400\%$ . В результате была получена цельная заготовка длиной 500 мм, шириной 64 мм и высотой 2,5 мм.

Далее проведен рекристаллизационный отжиг при температуре, равной 550°C в вакуумной среде.

После отжига заготовку разрезали на прутки электроэрозионной резкой.

В результате обработки получили прутки квадратного сечения 2,5 мм длиной 500 мм.

Прутки были подвергнуты многостадийной ротационной ковке при температуре 250°C. После каждого прохода был проведен рекристаллизационный отжиг при температуре 550°C. Количество проводимых стадий зависит от необходимого диаметра на выходе, а также от количества используемых бойков разного диаметра. В предложенном примере использовалось три стадии до достижения диаметра в 1,5 мм.

На последнем этапе осуществляют пластическую деформацию заготовки многостадийным волочением. Обработку проводят при температуре 20°C. Степень деформации не более 80% не приводит к существенному изменению структуры. После каждого прохода был проведен рекристаллизационный отжиг при температуре 550°C. Количество проводимых стадий зависит от необходимого диаметра на выходе и размера используемых фильер. В предложенном примере выходной размер 280 мкм.

Механические характеристики проволоки, полученной в данном примере, представлены на рис. 1.

#### Пример 2

В качестве заготовки использовали слиток (100\*20\*40) мм сплава Ti-30Nb-13Ta-5Zr. На первом этапе обработки проводили гомогенизирующий отжиг при температуре 800°C в вакуумной среде в течение 16 часов. Был отмечен при исследованиях излишний рост зерен.

На втором этапе обработки проводили прокатку заготовки при температуре 20°C, количество проходов  $n=15$ . В общей сложности накопленная степень деформации составила  $\epsilon=400\%$ . В результате была получена цельная заготовка длиной 500 мм, шириной 64 мм и высотой 2,5 мм.

Далее проведен рекристаллизационный отжиг при температуре, равной 550°C в вакуумной среде.

После отжига заготовку разрезали на прутки электроэрозионной резкой.

В результате обработки получили прутки квадратного сечения 2,5 мм длиной 500 мм.

Прутки были подвергнуты многостадийной ротационной ковке при температуре 250°C. После каждого прохода был проведен рекристаллизационный отжиг при температуре 550°C. Количество проводимых стадий зависит от необходимого диаметра на выходе, а также от количества используемых бойков разного диаметра. В предложенном примере использовалось три стадии до достижения диаметра в 1,5 мм.

На последнем этапе осуществляют пластическую деформацию заготовки многостадийным волочением. Обработку проводят при температуре 20°C. Степень деформации не более 80% не приводит к существенному изменению структуры. После каждого прохода был проведен рекристаллизационный отжиг при температуре 550°C. Количество проводимых стадий зависит от необходимого диаметра на выходе и размера используемых фильер. В предложенном примере выходной размер 280 мкм.

Механические характеристики проволоки, полученной в данном примере, представлены на рис. 2.

Отмечено снижение прочности и пластичности проволоки по отношению к образцу, выполненному по примеру 1.

#### Пример 3

В качестве заготовки использовали слиток (100\*20\*40) мм сплава Ti-30Nb-13Ta-5Zr. На первом этапе обработки проводили гомогенизирующий отжиг при температуре 600°C в вакуумной среде в течение 16 часов.

На втором этапе обработки проводили прокатку заготовки при температуре 20°C, количество проходов  $n=15$ . В общей сложности накопленная степень деформации составила  $\epsilon=400\%$ . В результате была получена цельная заготовка длиной 500 мм, шириной 64 мм и высотой 2,5 мм.

Далее проведен рекристаллизационный отжиг при температуре, равной 650°C в вакуумной среде.

После отжига заготовку разрезали на прутки электроэрозионной резкой.

В результате обработки получили прутки квадратного сечения 2,5 мм длиной 500 мм.

Прутки были подвергнуты многостадийной ротационной ковке при температуре 250°C. После каждого прохода был проведен рекристаллизационный отжиг при температуре 650°C. Количество проводимых стадий зависит от необходимого диаметра на выходе, а также от количества используемых бойков разного диаметра. В предложенном примере использовалось три стадии до достижения диаметра в 1,5 мм.

На последнем этапе осуществляют пластическую деформацию заготовки многостадийным волочением. Обработку проводят при температуре 20°C. Степень деформации не более 80% не приводит к существенному изменению структуры. После каждого прохода был проведен рекристаллизационный отжиг при температуре 650°C. Количество проводимых стадий зависит от необходимого диаметра на выходе и размера используемых фильер. В предложенном примере выходной размер 280 мкм.

Механические характеристики проволоки, полученной в данном примере, представлены на рис. 3. Отмечено существенное снижение пластичности при сходных характеристиках прочности по отношению к Примеру 1.

Снижение температур гомогенизирующего отжига и рекристаллизационного отжига недостаточно для выравнивания структуры и снятия внутренних напряжений. Изменение температурных режимов при механической обработке затрудняет проведение деформации либо вовсе приводит к утрате целостности образца.

Сочетание пластической деформации и промежуточного отжига 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 полученной проволоки были изготовлены образцы для исследования микроструктуры. Для приготовления тонких фольг было проведено механическое утонение до толщины 150 мкм и последующее электролитическое полирование на установке Tenipol-5 (Struers) при комнатной температуре в электролите, состоящем из хлорной кислоты ( $\text{HClO}_4$ ) и бутанола ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ).

Исследования микроструктуры показывают, что в результате обработки по предложенному способу в сплаве титан-ниобий-тантал-цирконий происходит существенное измельчение структуры и формируется нанокристаллическая структура, в которой до 90% составляют зерна со средним размером 80-100 нм по светлomu и темному полю и с коэффициентом формы зерен не более 2 во взаимно-перпендикулярных плоскостях (рис. 4). Погрешность измерений составила не более 5%.

Исследования показали, что предложенный способ деформационно-термической

обработки сплава титан-ниобий-тантал-цирконий, сочетающий отжиги, прокатку, и последующую ротационную ковку, и волочение позволил получить максимальную обратимую деформацию - 3% (табл. 1). Достиженные показатели по совокупности механических и функциональных свойств находятся выше уровня прототипа, так как минимизировано образование оксидов, делающих проволоку более хрупкой.

Таким образом, предложенное изобретение позволяет сформировать в сплаве титан-ниобий-тантал-цирконий с эффектом памяти формы нанокристаллическую структуру, а также минимальное количество оксидов титана и тантала, что обеспечивает материалу повышенную прочность, пластичность и улучшенные эксплуатационные характеристики.

	Относительное удлинение (%)	Предел текучести (МПа)	Предел прочности (МПа)	обратимая деформация (%)
Прототип	3.6	431	726	3
Полученная по предложенному способу	3.7	618	855	3

Табл. 1.

## (57) Формула изобретения

Способ получения наноструктурной проволоки из сплава титан-ниобий-тантал-цирконий с эффектом памяти формы, включающий гомогенизирующий отжиг, интенсивную пластическую деформацию и рекристаллизационный отжиг, отличающийся тем, что гомогенизирующий отжиг слитка проводят в вакууме при температуре 600°C в течение 16 ч, интенсивную пластическую деформацию осуществляют путем многостадийной прокатки при температуре 15-30°C с обеспечением достижения в полученной заготовке накопленной степени деформации в 400%, а рекристаллизационный отжиг осуществляют в вакууме при температуре 550°C, затем заготовку нарезают на прутки электроэрозионным методом, проводят многостадийную ротационную ковку прутков при температуре 250°C и многостадийное волочение при температуре 80-100°C и степени деформации не более 80% с получением проволоки, при этом после каждой стадии ротационнойковки и волочения осуществляют отжиг в вакууме при температуре 550°C.

1

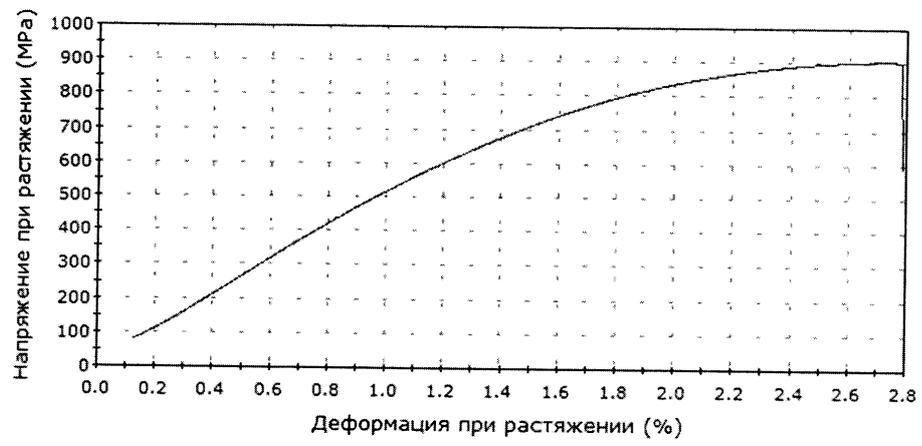


Рис.1.

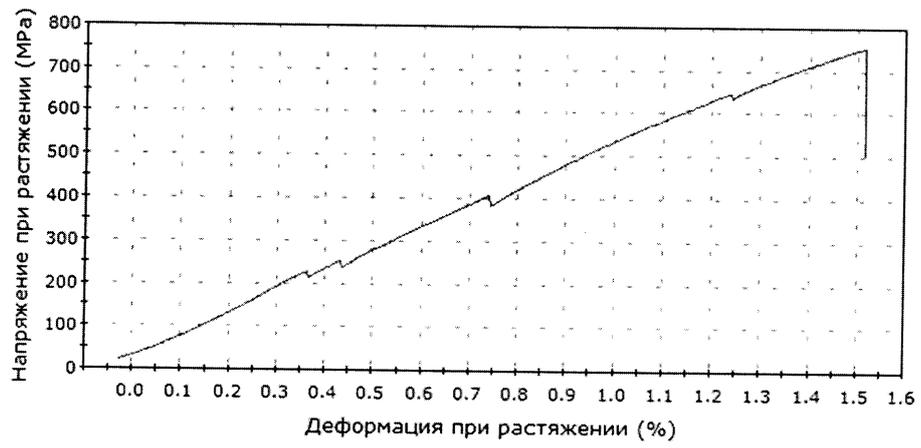


Рис.2.

2

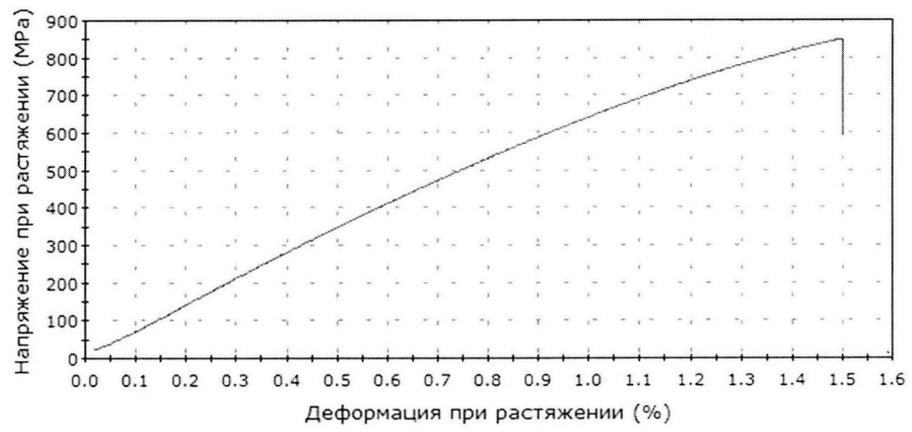


Рис.3.

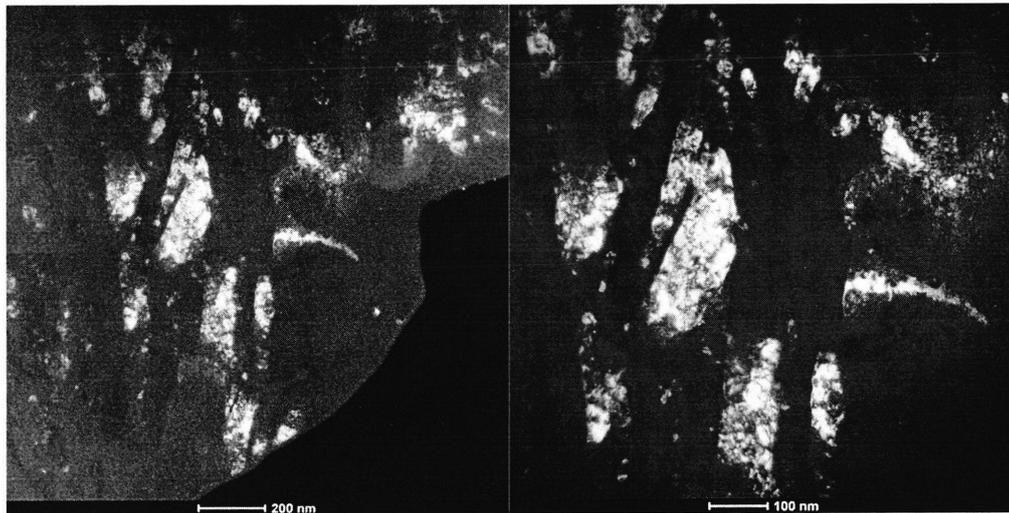


Рис.4.