



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C22F 1/18 (2020.02); C22F 1/006 (2020.02)

(21)(22) Заявка: 2019119118, 18.06.2019

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
18.06.2019

Дата регистрации:
25.06.2020

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 18.06.2019

(45) Опубликовано: 25.06.2020 Бюл. № 18

Адрес для переписки:
656049, г. Барнаул, пр. Ленина, 61, ФГБОУ ВО
"Алтайский государственный университет",
ЦРТПТТУИС

(72) Автор(ы):

Грязнов Александр Сергеевич (RU),
Плотников Владимир Александрович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Алтайский государственный
университет" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2476619 C2, 27.02.2013. RU
2266973 C1, 27.12.2005. RU 2635989 C2,
17.11.2017. RU 2564772 C2, 03.08.2017. SU 697600
A1, 15.11.1979.

(54) Способ термомеханической обработки сплавов на основе никелида титана для реализации эффекта памяти формы

(57) Реферат:

Изобретение относится к металлургии, а именно к термомеханической обработке никелида титана и может быть использовано при подготовке сплавов для получения стабильного значения обратимого деформационного ресурса в изделиях типа силового элемента, используемого в автоматике или медицинских устройствах. Способ определения обратимой деформации сплава на основе никелида титана включает термомеханическую обработку путем проведения цикла термоупругих мартенситных превращений, при котором осуществляют нагрев и охлаждение сплава в температурном интервале, содержащем интервал превращений в условиях действия механической нагрузки, и определение величины накапливаемой и обратимой деформаций, проведение серии циклов термоупругих мартенситных превращений при различных нагрузках в цикле и определение

значений обратимой и остаточной деформаций насыщения, построение зависимости значений обратимой и остаточной деформаций насыщения от величины нагрузки и определение критической нагрузки, а затем определение оптимального значения обратимой деформации при механической нагрузке, не превышающей критическую. Обеспечивается повышение стабильности обратимой деформации в сплавах на основе никелида титана, претерпевающих термоупругие мартенситные превращения, путем фиксации деформационных мод и выявления критической механической нагрузки, определяющей максимальное накопление и возврат обратимой (мартенситной) деформации, превышение которой снижает обратимый деформационный ресурс вплоть до нуля. 5 пр., 6 ил.

RU 2 724 747 C1

RU 2 724 747 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
C22F 1/18 (2020.02); C22F 1/006 (2020.02)

(21)(22) Application: **2019119118, 18.06.2019**

(24) Effective date for property rights:
18.06.2019

Registration date:
25.06.2020

Priority:

(22) Date of filing: **18.06.2019**

(45) Date of publication: **25.06.2020** Bull. № 18

Mail address:

**656049, g. Barnaul, pr. Lenina, 61, FGBOU VO
"Altajskij gosudarstvennyj universitet",
TSRTPPTUIS**

(72) Inventor(s):

**Gryaznov Aleksandr Sergeevich (RU),
Plotnikov Vladimir Aleksandrovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Altajskij gosudarstvennyj
universitet" (RU)**

(54) **METHOD OF THERMOMECHANICAL TREATMENT OF ALLOYS BASED ON TITANIUM NICKELIDE FOR REALIZATION OF SHAPE MEMORY EFFECT**

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: invention relates to metallurgy, namely to thermomechanical treatment of titanium nickelide and can be used in preparation of alloys to obtain stable value of reversible deformation resource in products of power element type used in automation or medical devices. Method for determining reversible deformation of titanium nickelide-based alloy includes thermomechanical treatment by carrying out a cycle of thermoelastic martensitic transformations, in which alloy is heated and cooled in temperature range containing conversion interval under conditions of mechanical load, and determining the value of accumulated and reversible deformations, carrying out a series of cycles of thermoelastic martensitic transformations at different loads in the cycle and

determining values of reversible and residual deformations of saturation, plotting dependence of values of reversible and residual deformations of saturation on load and determining critical load, and then determining optimum value of reversible deformation at mechanical load, not exceeding critical.

EFFECT: higher stability of reversible deformation in alloys based on titanium nickelide, undergoing thermoelastic martensitic transformations, by fixing deformation modes and detection of critical mechanical load determining maximum accumulation and return of reversible (martensite) deformation, exceeding of which reduces reversible deformation resource up to zero.

1 cl, 5 ex, 6 dwg

RU 2 724 747 C1

RU 2 724 747 C1

Изобретение относится к области термомеханической обработки никелида титана, определение его деформационных характеристик в интервале температур, содержащем интервал обратимых термоупругих мартенситных превращений, определяющих эффект памяти формы и сверхэластичность, и может быть использовано при подготовке сплавов для получения стабильного значения обратимого деформационного ресурса в изделиях типа силового элемента.

Известен способ затяжки резьбового соединения, представляющего собой тарельчатую пружину, устанавливаемую между гайкой и соединяемыми деталями, выполненную из сплава на основе никелида титана, которую предварительно охлаждают до температуры от минус 80°C до минус 120°C [1]. Затяжку гайки осуществляют до деформации охлажденной тарельчатой пружины в плоскую шайбу. При повышении температуры до температуры окружающей среды, плоская шайба стремится вернуться в свое исходное состояние и обеспечивает гарантированное усилие затяжки резьбового соединения. Однако согласно этого способа деформация никелида титана под действием усилия при затягивании гайки может оказаться в области максимума остаточной деформации и при нагреве, то есть при осуществлении обратного превращения при нагреве, эффект может быть близок к нулю.

Известен способ изготовления упругих элементов (пружины) из сплавов на основе никелида титана, обладающих эффектом памяти формы, который может быть использован для изготовления термочувствительных элементов в различных отраслях техники, например термоэлемента для сигнально-пусковых устройств противопожарных установок [2]. Изготовленная данным способом пружина, используемая в качестве термоэлемента для сигнально-пусковых устройств, обладает максимально возможными силовыми свойствами. Данное устройство имеет ограниченное число пусковых циклов, так как не учитывается эффект насыщения и величину реактивного механического напряжения, которое развивается при нагреве устройства в стесненных условиях. При превышении реактивными напряжениями критического значения релейный эффект может быть нулевым.

Известен способ обработки сплавов титан-никель с содержанием никеля 49-51 ат. % с эффектом памяти формы и обратимым эффектом памяти формы (варианты). Способ включает термомеханическую обработку, представляющую собой деформацию и последеформационный отжиг в интервале температур 350-500°C, последующее термомеханическое наведение эффекта памяти формы и обратимого эффекта памяти формы. После этих операций сплав термоциклируют в интервале температур от Ак до -196°C (Ак - температура окончания обратного мартенситного превращения) с выдержками 0,25-5 мин. В результате повышаются функциональные свойства сплава, обратимость деформации составляет до 15%. В этом способе полученный обратимый эффект является однократным. При термоциклировании сплава в условиях внешнего нагружения будет накапливаться остаточная деформация, которая при многократном циклировании мартенситных превращений будет снижать этот эффект. Причем чем выше внешняя нагрузка, тем меньше будет величина обратимой деформации из-за большой величины остаточной деформации.

Задача изобретения

Повышение стабильности обратимой деформации в сплавах на основе никелида титана (при его термомеханической обработке для реализации эффекта памяти формы), претерпевающих термоупругие мартенситные превращения, путем фиксации деформационных мод и выявления критической механической нагрузки, определяющей максимальное накопление и возврат обратимой (мартенситной) деформации,

превышение которой снижает обратимый деформационный ресурс вплоть до нуля.

Сущность изобретения

Осуществляют цикл термоупругих мартенситных превращений в сплавах на основе никелида титана путем нагрева и охлаждения образца в температурном интервале, содержащим интервал превращений в условиях действия механической нагрузки и определяют величину накапливаемой и обратимой (возврат) деформаций.

Осуществляют серии циклов термоупругих мартенситных превращений в сплавах на основе никелида титана при разных нагрузках в цикле и определяют насыщающие значения обратимой и остаточной деформаций.

Строят зависимость насыщающих значений деформационных мод от величины механической нагрузки в циклах и определяют критическое напряжение, превышение которого приводит к снижению обратимого деформационного ресурса.

Определяют оптимальное значение обратимой деформации при механическом напряжении, не превышающем критическое, при котором будет работать никелид титана в условиях циклического изменения температуры и/или напряжения. В сплаве ТН-1 критическое напряжение составляет около 145 МПа, величина обратимой сдвиговой деформации будет составлять около 2,0% при изменении температуры в цикле 30-200°C.

Изобретение поясняется рисунками.

Фиг. 1 - Эффект сверхэластичности (а, б) и значительный недовозврат деформации (в) в никелиде титана, возврат которого осуществляется при обратном мартенситном превращении.

Фиг. 2 - Блок-схема экспериментальной установки для проведения циклов термоупругих мартенситных превращений в условиях нагружения: 1 - образец, 2 - неподвижный держатель, 3 - подвижный держатель с устройством нагружения, 4 - нагреватель, 5 - датчик деформации, 6 - термopара, 7 - датчик нагружения, 8 - аналого-цифровой преобразователь, компьютер.

Фиг. 3. Накопление и возврат деформации в цикле термоупругих мартенситных превращений в никелиде титана при внешнем напряжении 145 МПа: 9 - накопление деформации при охлаждении и возврат деформации при нагреве, 10 - температура в цикле охлаждение-нагрев образца, 11 - величина обратимой деформации в цикле, 12 - величина остаточной деформации, накопленной в серии циклов, 13 - остаточная деформация в цикле.

Фиг. 4. Зависимость накопления обратимой (1) и остаточной (2) деформаций от номера цикла мартенситных превращений в сплаве ТН1-В в условиях механического нагружения: а - напряжение 56 МПа; б - напряжение 145 МПа; в - напряжение - 215 МПа.

Фиг. 5. Зависимость обратимой (14) и остаточной (15) деформаций насыщения от механического напряжения в сериях циклов мартенситных превращений.

Фиг. 6. Возврат деформации после серий циклов при механическом напряжении 200 МПа: ϵ_1 - обратимая деформация в цикле мартенситных превращений, ϵ_2 - высокотемпературная обратимая деформация, ϵ_n - необратимая деформация.

Примеры конкретного выполнения

Пример 1

Никелид титана представляет собой сплав никеля с титаном в стехиометрическом соотношении Ti-50,0 ат. % Ni. На практике это соотношение сложно выполнить, поэтому под никелидом титана понимают сплавы с концентрацией никеля от 49 до 51 ат. %. Кроме того, сплав можно эффективно легировать другими элементами (Fe, Cu, Mo, и др.) для изменения его физико-механических свойств, в том числе сверхэластичности

и эффекта памяти формы. За реализацию эффектов сверхэластичности и памяти формы ответственны обратимые термоупругие мартенситные превращения: прямые $B2 \rightarrow B19'$, $B2 \rightarrow B19$, $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ при охлаждении, и обратные $B19' \rightarrow B2$, $B19 \rightarrow B2$, $B19' \rightarrow R \rightarrow B2$ при нагреве.

5 Эффект сверхэластичности реализуется при деформировании никелида титана в температурном интервале прямого при нагружении и обратного при разгрузке мартенситного превращений. Как правило, на зависимости механического напряжения σ от деформации ϵ наблюдается сверхэластичная петля, свидетельствующая, что если при нагружении наблюдается накопление деформации, то при разгрузке происходит

10 ее возврат (фиг.1а, б).

Эффект памяти формы реализуется при деформировании никелида титана в мартенситном состоянии, то есть в состоянии, когда структурное состояние определяется фазой $B19'$. Величина обратимой деформации велика и может достигать 10% и более. В этом случае при разгрузке полного возврата этой деформации нет (фиг.1в). Но если

15 материал нагревать в интервале температур обратного превращения, то будет наблюдаться возврат деформации, то есть реализуется эффект памяти формы.

Пример 2

Провели циклы термоупругих мартенситных превращений в сплаве на основе никелида титана (сплав ТН1-В) при циклическом изменении температуры в условиях

20 внешнего сдвигового нагружения с помощью установки, приведенной на фиг. 2. Образец сплава в виде баночки сечением $3 \times 3 \text{ мм}^2$ и длиной 50 мм размещали в захваты устройства нагружения и нагружали сдвиговым механическим напряжением с помощью шкива, обеспечившего постоянный крутящийся момент.

В цикле термоупругих мартенситных превращений регистрировали накопление

25 деформации при охлаждении от 200°C и ее возврат при нагреве до 200°C , контролируя температуру и механическую нагрузку. Все эти данные поступали на аналого-цифровой преобразователь и обрабатывались с помощью компьютера. Результат такой обработки приведен на фиг. 3.

Как следует из приведенного графика в цикле термоупругих превращений в сплаве

30 на основе никелида титана в условиях механического нагружения наблюдается накопление и возврат деформации (кривая 9 на фиг. 3). Однако величина накопленной в цикле деформации при охлаждении больше, чем величина обратимой на величину остаточной (13 на фиг. 3). В этой связи в ходе циклирования мартенситных превращений в сплаве накапливается заметная остаточная деформация как сумма остаточных

35 деформаций, накапливаемых в каждом цикле (12 на фиг. 3). Таким образом, 13 на фиг. 3 - это прирост остаточной деформации за цикл. Отсюда следует, что накопление остаточной деформации приводит к недовозврату при обратном превращении, накопленной при прямой деформации. То есть остаточная деформация ограничивает обратимый деформационный ресурс сплава.

40 Пример 3

Провели серии циклов мартенситных превращений в никелиде титана в условиях механического нагружения. Как показано на фиг. 4 при механических напряжениях 56, 145 и 215 МПа в ходе многократных циклов наблюдается накопление как обратимой,

45 так и остаточной (необратимой в цикле) деформаций. Причем при напряжении 56 МПа идет накопление возрастающих от цикла к циклу деформационных мод, при напряжении 145 МПа наблюдается заметный выход обратимой деформационной моды на насыщение, а при 215 МПа обратимая деформация с первого цикла уже в насыщенном состоянии. Остаточная деформация при всех нагрузках монотонно растет в зависимости

от номера цикла. Из приведенных данных следует, что наблюдается деградация обратимой деформационной моды в зависимости от приложенного механического напряжения. При напряжении 215 МПа обратимая деформация вырождается до уровня 1% и не меняется в серии циклов мартенситных превращений. Пример 4

5 Выделив деформационные составляющие (деформационные моды) как в примере 2, проследили изменение остаточной и обратимой деформации насыщения от величины механических напряжений в ходе термоупругих мартенситных превращениях (фиг. 5), то есть в ходе термоциклирования никелида титана в интервале температур 25-200°C, содержащем интервал прямого и обратного мартенситных превращений. Всего было
10 проведено 11 серий, отличающихся друг от друга величиной приложенного механического напряжения. Величина механического напряжения в каждой серии циклов было постоянным. В первой серии циклов приложенное напряжение составляло 25 МПа, в последней - 250 МПа. То есть в каждой последующей серии механическое напряжение отличалось от предыдущего примерно на 25 МПа.

15 Как следует из данных фиг. 5 по мере роста механического напряжения в серии циклов величина остаточной деформации монотонно возрастает, в то время как обратимая деформация зависит от напряжения как функция с максимумом, приходящимся примерно на напряжение в интервале 140-170 МПа. При напряжении в циклах более 200 МПа процесс накопления обратимой деформации в цикле
20 прекращается, а остаточная деформация достигает своего максимального значения. Таким образом, при термоциклировании сплава на основе никелида титана при механических напряжениях более 140-170 МПа наблюдается существенное ограничение ресурса обратимой деформации при больших величинах нагрузки, большая часть обратимой деформации трансформировалась в остаточную.

25 Пример 5

После проведения многократных циклов термоупругих мартенситных превращений в условиях механического нагружения провели отжиг сплава на основе никелида титана путем нагрева его до 800°C (фиг. 6) после термоциклирования а в условиях действия механических напряжений 25-200 МПа.

30 Согласно приведенным на фиг 6. данным при выходе температуры при нагреве за пределы термоцикла, то есть при нагреве выше 200°C продолжается возврат деформации. Процесс возврата наблюдается даже при нагреве до 600°C, однако в ходе дальнейшего нагрева до 800°C возврат деформации отсутствует, хотя в сплаве присутствует часть деформации, которую можно трактовать как необратимая деформация. Таким образом,
35 в ходе осуществления цикла термоупругих мартенситных превращений в условиях механического нагружения никелида титана наблюдается накопление деформации при прямом В2→В19' и ее частичный возврат (ϵ_1) при обратном В19'→В2 превращениях, кроме того накапливается остаточная деформация, представляющая собой две составляющие (деформационные моды) - высокотемпературная обратимая ϵ_2 и
40 необратимая ϵ_n .

Накопление остаточной деформации (обратимой при высоких температурах) свидетельствует о блокировке мартенситных кристаллов локальными полями механических напряжений (стабилизация мартенситной фазы [4]), сформированными
45 скоплениями полных дислокаций как результат фазового наклепа в сплаве на основе никелида титана. Эти мартенситные кристаллы уже не участвуют в циклах прямого и обратного превращения. Кроме того, фазовый наклеп ответственен за накопление необратимой деформации.

Как правило, в ряде изделий автоматики или медицинских устройствах используется силовой элемент на основе никелида титана, который при низких температурах накапливает деформацию, а при высоких возвращает накопленную деформацию, совершая при этом механическую работу. Учитывая приведенные примеры можно заключить, что работоспособность такого силового элемента зависит от величины внешнего механического напряжения. При достижении критического напряжения величина обратимой деформации снижается и при сверхкритических напряжениях деформация снижается до минимума в 1%.

Таким образом, в сплавах на основе никелида титана нужно учитывать обратимый деформационный ресурс, величина которого зависит от приложенного механического напряжения как функция с максимумом. При напряжениях выше критического обратимая деформация снижается до своего минимума 1%.

1. Цхай Э.Б., Клопотов А.А. Способ затяжки резьбового соединения. Патент РФ №2537061 от 27.12.2014. Бюл. №36.

2. Воронин В.П. Способ изготовления пружины из сплава с эффектом памяти формы и пружина, изготовленная данным способом. Патент РФ №2309192 от 27.10.2007. Бюл. №30.

3. Прокошкин С.Д., Рыклина Е.П., Хмелевская И.Ю. Способ обработки сплавов титан-никель с содержанием никеля 49-51 ат. % с эффектом памяти формы и обратимым эффектом памяти формы (варианты). Патент РФ №2476619 от 27.02.2013. Бюл. №6.

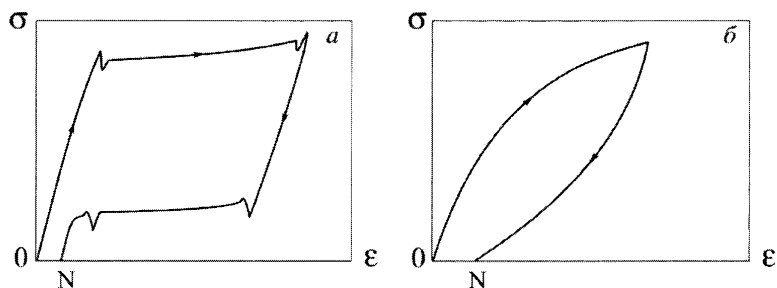
4. Клопотов А.А., Ясенчук Ю.В., Голобоков Н.Н. и др. Рентгеноструктурные исследования мартенситных превращений в никелиде титана под действием внешней нагрузки // ФММ. 2000. Т. 90. №4. С. 59-62.

(57) Формула изобретения

Способ определения обратимой деформации сплава на основе никелида титана, включающий термомеханическую обработку путем проведения цикла термоупругих мартенситных превращений, при котором осуществляют нагрев и охлаждение сплава в температурном интервале, содержащем интервал превращений в условиях действия механической нагрузки, и определение величины накапливаемой и обратимой деформаций, проведение серии циклов термоупругих мартенситных превращений при различных нагрузках в цикле и определение значений обратимой и остаточной деформаций насыщения, построение зависимости значений обратимой и остаточной деформаций насыщения от величины нагрузки и определение критической нагрузки, а затем определение оптимального значения обратимой деформации при механической нагрузке, не превышающей критическую.

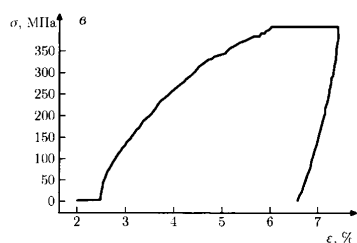
40

45



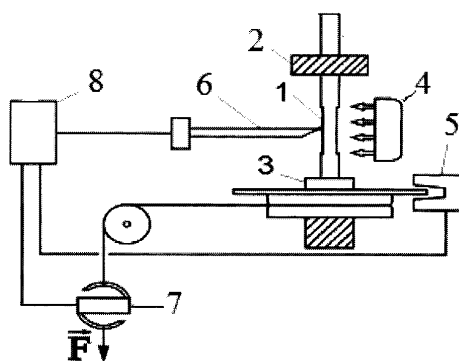
фиг. 1а

фиг. 1б

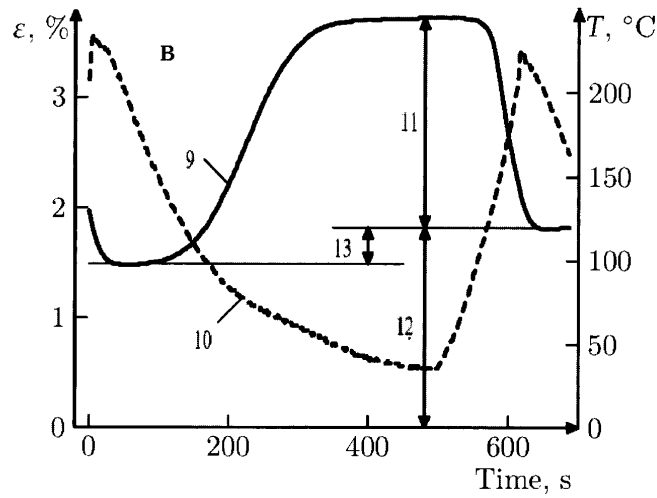


фиг. 1в

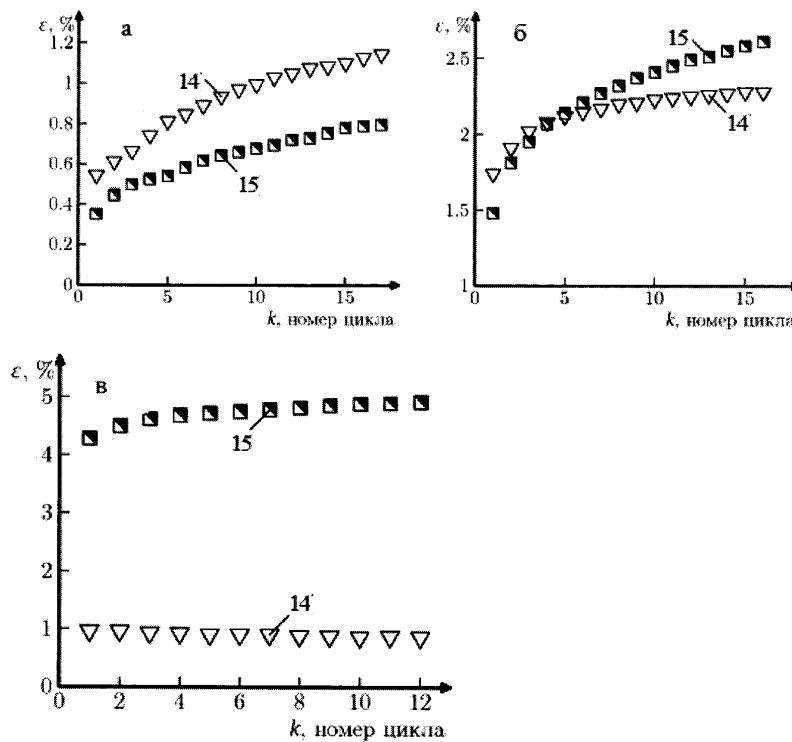
Фиг. 1 Эффект сверхэластичности (а,б) и значительный недовозврат деформации (в) в никелиде титана, возврат которого осуществляется при обратном мартенситном превращении.



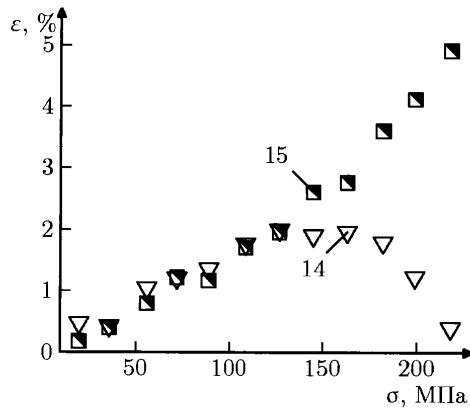
Фиг. 2 Блок-схема экспериментальной установки для проведения циклов термоупругих мартенситных превращений в условиях нагружения: 1 - образец, 2 - неподвижный держатель, 3 - подвижный держатель с устройством нагружения, 4 - нагреватель, 5 - датчик деформации, 6 - термопара, 7 - датчик нагружения, 8 - аналого-цифровой преобразователь, компьютер.



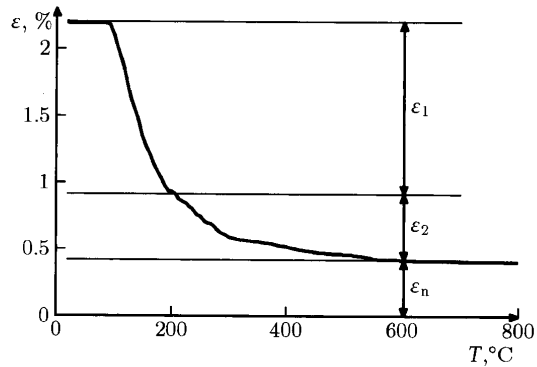
Фиг. 3 Накопление и возврат деформации в цикле термоупругих мартенситных превращений в никелиде титана при внешнем напряжении 145 МПа: 9 – накопление деформации при охлаждении и возврат деформации при нагреве, 10 – температура в цикле охлаждение-нагрев образца, 11 – величина обратимой деформации в цикле, 12 величина остаточной деформации, накопленной в серии циклов, 13- остаточная деформация в цикле.



Фиг. 4 Зависимость накопления обратимой (14) и остаточной (15) деформаций от номера цикла мартенситных превращений в сплаве ТН1-В в условиях механического нагружения: а - напряжение 56 МПа, б – напряжение 145 МПа, в – напряжение - 215 МПа.



Фиг. 5 Зависимость обратимой (14) и остаточной (15) деформаций насыщения от механического напряжения в сериях циклов мартенситных превращений.



Фиг. 6 Возврат деформации после серий циклов при механическом напряжении 200 МПа: ϵ_1 – обратимая деформация в цикле мартенситных превращений, ϵ_2 – высокотемпературная обратимая деформация, ϵ_n – необратимая деформация.