



УКРАЇНА

(19) UA (11) 94009 (13) C2
(51) МПК
C22C 19/03 (2011.01)МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

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

1

2

(21) а200910027

(22) 02.10.2009

(24) 25.03.2011

(46) 25.03.2011, Бюл.№ 6, 2011 р.

(72) ПАТОН БОРИС ЄВГЕНОВИЧ, КАЛЕКО ДА-
ВИД МИХАЙЛОВИЧ, КОВАЛЬ ЮРІЙ МИКОЛАЙО-
ВИЧ, НЕГАНОВ ЛЕОНІД МИХАЙЛОВИЧ, СЛІПЧЕ-
НКО ВІКТОРІЯ МИКОЛАЇВНА, ШПАК АНАТОЛІЙ
ПЕТРОВИЧ(73) ІНСТИТУТ ЕЛЕКТРОЗВАРЮВАННЯ ІМ. Є.О.
ПАТОНА НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇ-
НИ

(56) SU 1574676 A1, 30.06.1990

JP 60248856 A, 09.12.1985

JP 62037353 A, 18.02.1987

JP 4045237 A, 14.02.1992

JP 9104936 A, 22.04.1997

RU 96106403 A, 20.05.1998

(57) Сплав на основі нікель-титан з пам'яттю фор-
ми, що містить нікель, титан, кобальт, залізо, кре-
мній, який відрізняється тим, що він додатково
містить тантал, срібло та ітрії при наступному
співвідношенні хімічних компонентів, мас. %:

титан	44,00-45,45
кобальт	0,15-0,25
тантал	0,08-0,15
залізо	0,06-0,15
кремній	0,05-0,12
срібло	0,03-0,10
ітрії	0,01-0,02
нікель	54,00-55,38.

Винахід належить до металургії, а саме, до
прецизійних сплавів на основі нікель-титан з ефек-
том пам'яті форми, призначених для використання
при виготовленні виробів медичної техніки.

Відомий "Сплав з властивістю пам'яті форми"
[заявка Японії № Се 59-82902, від 26.04.84, Int. СІ⁴
С22С 19/03, 14/00, "Тохоку киндзоку коге"], що міс-
тить (% ат.): титан - 49,5-51,0, нікель - 49,0-49,5,
срібло - 1,0-5,0.

Основним недоліком сплаву є низьке значення
стабільності прояву реактивних напружень
($\sigma_{Ak}^{Rn} \leq 5 \text{ МПа}$) в точці кінця зворотного мартенси-
тного перетворення та відносно високій залишко-
вій деформації ($\Delta\delta = \varepsilon^1 - \varepsilon^N$), що досягає 40 %
після витримки у зневоленому стані при 240 °С
протягом 2 годин. Під стабільним проявом реакти-
вних напружень (σ_{Ak}^{Rn}) у точці кінця зворотного
(Ак) мартенситного перетворення необхідно розу-
міти максимальне стабільне значення реактивної
напруги у вказаній точці за відповідний термін дії
зустрічної напруги. Під залишковою деформацією
слід розуміти абсолютне значення різниці між пер-
винною деформацією (ε^1) і кінцевою деформаці-

єю (ε^N) при охолодженні сплаву нижче точки кінця
прямого мартенситного перетворення (Мк) та на-
ступного нагрівання його до температури кінця
зворотного мартенситного перетворення (Ак). В
результаті введення у розплав надлишку срібла в
кількості до 5 % сплав стає крихким, що обумов-
лено утворенням крихкої γ -фази. Таким чином, при
виготовленні із сплаву виробів медичного призна-
чення вони можуть швидко втратити основні фун-
кціональні властивості, що викличе їх передчасне
руйнування з негативними наслідками для живого
організму.

Відомий також сплав з пам'яттю форми на ос-
нові нікель-титан, що описаний в роботі Гонг С.В.,
Ванг Й.Н., Янг Д.З. Мартенситні зміни сплаву з
пам'яттю форми $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{45}\text{Ta}_5$ (Journal of ALLOYS
AND COMPOUNDS, 2005 ELSEVIER B.V. - факуль-
тет матеріалознавства, Далянський політехнічний
університет, Китай 116024 Далян, прийнято
26.09.05, Вид-во JALCOM-13180, с.1-8), що містить
(% ат.): нікель - 50-52, титан - 45-60, тантал - 3-5.

Сплав також має низьку стабільність реактив-
них напруг ($\sigma_{Ak} \leq 8 \text{ МПа}$) в точці кінця зворотного
мартенситного перетворення (Ак) при відносно
низькій стабільності деформації ($\varepsilon \geq 30$ %). Вище

(19) UA (11) 94009 (13) C2

вказаних меж σ_{AK} та ε сплав утворює залишкову деформацію $\Delta\delta = \varepsilon^1 - \varepsilon^N$ із-за аномальної пластичності β -фази, що не відновлюється після нагрівання вище температури Ак. Таким чином, в результаті введення у розплав надлишку танталу (Та=3-5 % ат.) сплав під дією зовнішнього навантаження змінює форму, що не відновлюється при нагріванні вище температури (Ак). Саме це не дає можливості виготовлення виробів медичного призначення, що повинні мати стабільну форму при різних умовах експлуатації.

Найбільш близьким по суті до запропонованого сплаву є сплав на основі нікель-титан (ТН-1 - СЕРТИФІКАТ хімічного складу №6733 по ТУ 1-809-394-84-" ВІЛС" -РОСІЯ, від 26.05.1998), що містить (% мас.): титан - 44,215-45,000, кобальт - 0,12-0,43, залізо - 0,04-0,23, кремній - 0,03-0,15, нікель - 54,5-55,5 (решта).

Сплав також має низьку границю генерації реактивних напружень, а саме низьке значення прояву стабільних по величині реактивних напружень ($\sigma_{AK}^{Rn} \leq 15\text{MPa}$) в точці кінця зворотного мартенситного перетворення (Ак) та відносно високу залишкову деформацію ($\Delta\delta = \varepsilon^1 - \varepsilon^N$), що досягає 15,5-18,3 % після витримки сплаву у зневоленому стані при 240 °С протягом 2 годин. Це зумовлено відсутністю у сплаві компонентів-стабілізаторів механічних властивостей, що спроможні підвищити принаймні границю генерації реактивних напружень при зворотному мартенситному перетворенні (Ап-Ак) та одночасно забезпечити тривалу механічну стійкість проти утворення залишкової деформації ($\Delta\delta$). Перелічені якості відомого сплаву обмежують його використання тими випадками, де можна без завдання шкоди живому організмові збільшити переріз виробу для досягнення необхідних зусиль стискання або розширювання кісток чи тканин.

Технічною задачею винаходу є підвищення величини стабільної реактивної напруги (σ_{AK}^{Rn}) в точці кінця зворотного мартенситного перетворення (Ак) при одночасному максимальному зниженні залишкової деформації ($\Delta\delta = \varepsilon^1 - \varepsilon^N$) в умовах знакозмінного динамічного тиску.

Поставлена технічна задача вирішується тим, що у сплав на основі нікель-титан з пам'яттю форми, що містить нікель, титан, кобальт, залізо, кремній додатково введені тантал, срібло та ітрій при наступному співвідношенні хімічних компонентів (% мас.):

титан	44,00-45,45
кобальт	0,15-0,25
тантал	0,08-0,15
залізо	0,06-0,15
кремній	0,05-0,12
срібло	0,03-0,10
ітрій	0,01-0,02

нікель

54,00-55,38.

Відмінністю сплаву з ефектом пам'яті форми на основі нікель-титан, що пропонується, є добавка у сукупності танталу, срібла та ітрію як мікролегуєчих елементів.

Позитивна якість такого сплаву полягає в тому, що концентрація у сплаві танталу в межах 0,08-0,15 % мас. забезпечує сплав підвищення величини стабільних реактивних напружень перетворення до 42-78 МПа, а також стабільність деформації в точці кінця зворотного мартенситного перетворення (Ак) при одночасному максимальному зниженні залишкової деформації до 1,0-1,7 % в умовах зовнішнього динамічного тиску на сплав за рахунок підвищення пластичності γ -фази. Концентрація у сплаві срібла в межах 0,03-0,10 % мас. у поєднанні з Та забезпечує сплав суттєве зниження залишкової деформації в умовах знакозмінного динамічного тиску, що зумовлено підвищенням міцності β -фази. Концентрація у сплаві ітрію в межах 0,01-0,02 % мас. забезпечує сплав підвищення механічної витривалості за рахунок зменшення зерна. Це в свою чергу підвищує механічну міцність сплаву та протидіє процесам утворення тріщин у напівфабрикатах при їх термообробці.

Для експериментальної оцінки властивостей запропонованого сплаву було підготовлено 15 сумішей інгредієнтів, 8 із яких відтворили оптимальні результати (див. таблиці 1 та 2). При виготовленні сплавів як присадки застосовували два лігатурні з'єднання хімічно чистих металів: Ti-Co-Ta та Ni-Ag-Y, що дозволило при проведенні плавок знизити вміст окисних включень і усунути ліквідації після зливу розплаву. Кожну плавку проводили в індукційній печі в атмосфері хімічно чистого аргону. Із одержаних відливок вирізували прямокутні та циліндричні дослідні зразки з розмірами: 0,4 x 3,0 x 40 мм та $\varnothing 8,0$ x 10,0 мм. У кожному із зразків сплавів після попередньої термомеханічної обробки визначалися критичні температури мартенситних перетворень (Mp, Mk, Ap, Ak) резистометричним та дилатометричним методами. 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) визначали методом триточкового згину.

Дослідження показали, що концентрація у сплаві Та менше ніж 0,08 % мас. приводить до зниження величини загальної деформації під дією зовнішнього навантаження. Концентрація у сплаві Та більше ніж 0,15% мас. викликає появу залишкової деформації, що не зникає при нагріванні сплаву вище температури кінця (Ак) зворотного мартенситного перетворення.

Таблиця 1

№ спл	Хімічні складові сплавів (% мас.):								Критичні температури мартенситного перетворення (°C):				Результат
	Ni	Ti	Co	Ta	Fe	Si	Ag	Y	Mn	Mк	Ап	Ак	
1	53,86	45,60	0,14	0,07	0,16	0,04	0,11	0,02	-5	-42	15	45	Незадов.
2	54,00	45,45	0,15	0,08	0,15	0,05	0,10	0,02	3	-10	22	38	Оптим.
3	54,14	45,30	0,17	0,09	0,13	0,06	0,09	0,02	5	-6	24	37	Оптим.
4	54,30	45,13	0,18	0,10	0,12	0,07	0,08	0,02	8	0	25	36	Оптим.
5	54,42	45,00	0,20	0,11	0,11	0,08	0,07	0,01	10	0	25	36	Оптим.
6	54,70	44,71	0,22	0,12	0,09	0,09	0,06	0,01	12	1	25	36	Оптим.
7	54,90	44,50	0,23	0,13	0,08	0,10	0,05	0,01	10	0	23	35	Оптим.
8	55,20	44,19	0,24	0,14	0,07	0,11	0,04	0,01	9	-2	22	35	Оптим.
9	55,38	44,00	0,25	0,15	0,06	0,12	0,03	0,01	6	-4	21	34	Оптим.
10	55,60	43,77	0,26	0,16	0,05	0,13	0,02	0,01	0	-30	10	30	Незадов.
сплав-прототип: ТН-1 (сертифікат хімічного складу №6733 по ТУ 1-809-394-84-ВІЛС від 26.05.1998)													
11	55,5	44,0	0,12	-	0,23	0,15	-	-	-2	-25	18	45	
12	55,1	44,5	0,15	-	0,13	0,12	-	-	-13	-35	16	42	
13	55,0	44,6	0,20	-	0,11	0,09	-	-	-24	-45	13	40	
14	54,8	44,8	0,25	-	0,09	0,06	-	-	-35	-55	10	38	
15	54,5	45,0	0,12	-	0,04	0,03	-	-	-	-	-	-	

Таблиця 2

№ спл.	Хімічні складові сплавів (% мас.):								Реактивні напруги в точці Ак, (МПа)	Залишкова деформація в точці Ак, (%)	Час витримки при 240 °C, (годин)	Результат
	M	Ti	Co	Ta	Fe	Si	Ag	Y	σ_{Ak}^{Rn}	$\Delta\delta = \varepsilon^1 - \varepsilon^N$	τ_{240}	
1	53,86	45,60	0,14	0,07	0,16	0,04	0,11	0,02	8,5	27,0	0,4	Незадов.
2	54,00	45,45	0,15	0,08	0,15	0,05	0,10	0,02	42	1,7	20,0	Оптим.
3	54,14	45,30	0,17	0,09	0,13	0,06	0,09	0,02	50	1,5	20,0	Оптим.
4	54,30	45,13	0,18	0,10	0,12	0,07	0,08	0,02	57	1,3	20,0	Оптим.
5	54,42	45,00	0,20	0,11	0,11	0,08	0,07	0,01	65	ІД	20,0	Оптим.
6	54,70	44,71	0,22	0,12	0,09	0,09		0,01	78	1,0	20,0	Оптим.
7	54,90	44,50	0,23	0,13	0,08	0,10	0,05	0,01	70	ІД	20,0	Оптим.
8	55,20	44,19	0,24	0,14	0,07	0,11	0,04	0,01	60	1,2	20,0	Оптим.
9	55,38	44,00	0,25	0,15	0,06	0,12	0,03	0,01	48	1,6	20,0	Оптим.
10	55,60	43,77	0,26	0,16	0,05	0,13	0,02	<0,01	9,4	29,5	0,5	Незадов.
СПЛАВ-ПРОТОТИП: ТН-1 (сертифікат хімічного складу №6733 по ТУ 1-809-394-84-ВІЛС від 26.05.1998)												
11	55,5	44,0	0,12	-	0,23	0,15	-	-	12	18,3	2,0	
12	55,1	44,5	0,15	-	0,13	0,12	-	-	14	16,7	2,0	
13	55,0	44,6	0,20	-	0,11	0,09	-	-	15	15,5	2,0	
14	54,8	44,8	0,25	-	0,09	0,06	-	-	13	17,0	2,0	
15	54,5	45,0	0,43	-	0,04	0,03	-	-	-	-	2,0	

Концентрація у сплаві Ag більше ніж 0,10 % мас. викликає появу залишкової деформації, що не зникає при нагріванні сплаву вище температури кінця (Ак) зворотного мартенситного перетворення, а менше приводить до підвищення крихкості β -фази.

Концентрація у сплаві ітрію менше ніж 0,01% мас. не підвищує механічну витривалість сплаву, а більше 0,02 % мас. викликає підвищення твердості та крихкості β -фази, в результаті чого сплав при відповідних деформаціях руйнується.

Порівняльний аналіз запропонованого технічного рішення з відомим сплавом-прототипом показав, що запропонований склад сплаву і співвідношення хімічних елементів в ньому, що відрізняється від відомого введенням нових хімічних компонентів, а саме Ta, Ag та Y, а відомі хімічні компоненти Ni, Ti, Si, Fe, Co мають межі, що відрізняються від сплаву-прототипа. Це забезпечило позитивний ефект при створенні нового сплаву, підвищуючи одночасно дві основні характеристики, а саме, стабільність по реактивному

напруженню (σ_{Ak}^{Rn}) в точці Ak силового елемента та збільшену загальну деформацією (ε_{Ak}) У точці Ak без прогресуючої залишкової деформації $\Delta\delta = \varepsilon^1 - \varepsilon^N = 1,0-1,7\%$ (у сплав-прототипі $\Delta\delta = \varepsilon^1 - \varepsilon^N = 15,5-18,3\%$). При цьому позитивний ефект сплаву полягає також у значному поліпшенні механічних та (за рахунок введення хімічних елементів, що інертні до живого організму) біологічних властивостей, а саме, збільшення в декілька разів опору радіальній деформації, при зовнішньому навантаженні, а також високої біологічної сумісності з живими тканинами організму людини,

стійкості до ерозії у крові при хорошій видимості сплаву у рентгенівських променях.

Таким чином, новий багатокомпонентний сплав (таблиця 1 та таблиця 2) на основі системи нікель-титан має наступні переваги перед існуючим: в 6-9 разів підвищена величина стабільної реактивної напруги (σ_{Ak}^{Rn}) в точці кінця зворотного мартенситного перетворення (Ak). При цьому максимальньо знижено залишкову деформацію у 15-25 разів ($\Delta\delta = \varepsilon^1 - \varepsilon^N$) в умовах знакозмінного навантаження.