



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 85984

(13) C2

(51) МПК (2009)

C22C 19/03

C22C 14/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) АМОРФНИЙ СПЛАВ НА ОСНОВІ СИСТЕМИ НІКЕЛЬ-ТИТАН З ЕФЕКТОМ ПАМ'ЯТІ ФОРМИ

1

2

(21) a200804618

(22) 10.04.2008

(24) 10.03.2009

(46) 10.03.2009, Бюл.№ 5, 2009 р.

(72) БАБАНЛИ МУСТАФА БАБА-ОГЛИ, КОВАЛЬ  
ЮРІЙ МИКОЛАЙОВИЧ, UA, КОЛОМИЦЕВ ВІКТОР  
ІЛЛІЧ, UA, НЕГАНОВ ЛЕОНІД МИХАЙЛОВИЧ, UA,  
ШПАК АНАТОЛІЙ ПЕТРОВИЧ, UA(73) ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ ІМ. Г.В. КУРДЮ-  
МОВА НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ,  
UA

(56) UA 8733 U, 15.08.2005

UA 11400 U, 15.12.2005

RU 2048744 C1, 27.11.1995

JP 5195124 A, 03.08.1993

JP 2002294371 A, 09.10.2002

Wei Cai, Chungsheng Zhang, Liancheng Zhao  
Microstructure and recovery characteristics of theNi47Ti44Nb9 Abstr. 2nd Sino-Russ. Symp. Adv.  
Mater. and Processes, Xian, 8-13 Oct., 1993. Xian .  
1993, 77.(57) Аморфний сплав на основі системи нікель-  
титан з ефектом пам'яті форми, що містить нікель,  
титан, гафній і мідь, який **відрізняється** тим, що  
він додатково містить ніобій, тантал і церій у  
наступному співвідношенні хімічних компонентів,  
ат. %:

титан	32,4-49,8
гафній	0,6-6,0
мідь	0,5-4,8
ніобій	0,4-4,5
тантал	0,3-3,0
церій	0,2-2,8
нікель	47,5-48,2.

Винахід відноситься до металургії, а саме, до градієнтних сплавів на основі системи нікель-титан з ефектом пам'яті форми з аморфною складовою для виготовлення на їх основі градієнтних термочутливих елементів, наприклад, термочутливих градієнтних муфт для з'єднання трубопроводів. Винахід може бути також широко використано в практичній медицині як матеріал для виготовлення стентів (stent) - розширювачів, які застосовуються в кардіохірургії для збереження відкритого просвіту в аортальному клапані серцево-судинної системи, що забезпечують вихід крові при стенозах аорти, а також для виготовлення імплантантів в ортопедії і травматології, до яких пред'являють вимоги високої біологічної сумісності з живими тканинами, механічній міцності і хімічній стійкості.

Відомо аморфний сплав на основі нікелю [NICKEL BASE AMORPHOUS ALLOY COMPOSITION, Publication number: JP2001303219; Publication date: 2001-10-31; Classification international: C22C45/04; C22C45/00; Application number: JP20000210744 20000712; Priority number: KR20000020587 20000419; KR20000028995 20000529], що містить нікель, цирконій+титан,

кремній в наступному співвідношенні хімічних компонентів (% ат.):

нікель	45-63
цирконій+титан	32-48
кремній (або фосфор)	1-11.

Головним недоліком сплаву є те, що він не володіє властивістю пам'яті форми і не може бути використаний як термочутливий елемент, наприклад, термочутливої муфти для з'єднання трубопроводу.

Відомий сплав нікель-титан-мідь з пам'яттю форми для виготовлення термочутливих елементів [U.S. Patent application, "Nickel/Titanium/Copper Shape Memory Alloy", by John D. Harrison et al., U.S. 4565589, МПК<sup>4</sup> C22F1/00, U.S. Cl. 148/402; 148/421 filed Sept. 29, 1983.], що містить нікель, титан, мідь при наступному співвідношенні хімічних елементів (% ат.):

титан	43,4-49,8
мідь	0,3-4,0
нікель	решта.

Основними недоліками сплаву є: низька здібність його до аморфізації  $[\Delta T]_{Tx} = T_x - T_g$ , а також низька твердість (Таф) ділянок з аморфною фа-

(13) C2

(11) 85984

(19) UA

зою, що не перевищує величини 50-80 Нв. Окрім цього, сплав має відносно малу величину фазової пластичності ( $\epsilon_{\text{фпмп}}^{\Phi}$ ) при прямому (Ms-Mf) мартенситному перетворенні, в межах 1,0-1,5%, а також низьку межу реактивних напруг ( $\sigma_{\text{Af}}^{\text{Rmax}}$ ), що розвиваються сплавом при нагріванні в інтервал температур зворотного (As-Af) мартенситного перетворення, що не перевищують величини 70-80 МПа. Температурний інтервал аморфізації представляється формулою  $[\Delta T]_{\text{Tx}} = T_{\text{x}} - T_{\text{g}}$  (де  $T_{\text{x}}$  представляє температуру ініціації кристалізації, а  $T_{\text{g}}$  представляє температуру переходу при осклянні), прутка або листу, що мають діаметр або товщину 1 мм або більше і частинку об'єму аморфної фази 90% і більше, може бути вироблений методом відливання в металеву опоку, стискаючою силою 1,900 МПа і більше, модулем Юнга - 100 GPa і більше, і твердістю (по Вікерсу) - 500 Нв і більше. Під межею реактивних напруг ( $\sigma_{\text{Af}}^{\text{Rmax}}$ ) слід розуміти граничну сумарну величину внутрішніх мікроскопічних напруг ( $\sigma_{\text{micro}}^{\sum \text{Rn}[\text{As} \div \text{Af}]}$ ) у сплаві з пам'яттю, що генеруються при нагріванні його в інтервал температур (As-Af), в умовах примусового обмеження деформації відновлення геометричної форми. Незадовільна схильність сплаву до аморфізації викликає появу неомогенності аморфної складової, що істотно ускладнює і збільшує трудомісткість термомеханічної обробки сплаву. Мала твердість (Hv) неомогенної аморфної фази при використуванні сплаву, наприклад, як якості сполучної муфти, викликає деформацію стискаючих ребер муфти при нагріванні в інтервал температур зворотного (As-Af) мартенситного перетворення, що знижує щільність і герметичність з'єднання з іншими конструкційними елементами, наприклад, при з'єднанні муфтою трубопроводу, виконаного з міцної сталі марки ХН77ТЮР (% мас: Cr=19-20; Ti=2,4-2,8; Al=0,6-1,0; C=0,02; B=0,01; W=5-7; Fe-основа), оскільки відповідні внутрішні гострі стискаючі ребра в муфті при нагріванні в інтервал температур зворотного (As-Af) мартенситного перетворення не забезпечують проникнення стискаючих ребер в матеріал трубопроводу на достатню глибину ( $\delta$ ). При цьому, глибина ( $\delta$ ) проникнення стискаючих ребер муфти не перевищує 0,1 мм, що не забезпечує достатню надійність герметизації трубопроводу і належну механічну міцність з'єднання. У свою чергу, максимальна фазова пластичність сплаву ( $\epsilon_{\text{фпмп}}^{\Phi}$ )<sub>max</sub> при прямому (Ms-Mf) мартенситному перетворенні в основному залежить від вмісту в сплаві певних хімічних компонентів і температури деформації по відношенню до температури рівноваги фаз. Із зростанням температури зворотного (As-Af) мартенситного перетворення вище As-Af в сплаві під впливом зовнішнього навантаження відбувається зростання розміру зерен, що веде до перерозподілу реактивних мікроскопічних напруг ( $\sigma_{\text{micro}}^{\sum \text{Rn}[\text{As} \div \text{Af}]}$ ). При цьому ділянки сплаву, що проявляють ефект пам'яті форми, мають відносно невелику (1,0-1,5%,) пластичну деформацію ( $\epsilon_{\text{фпмп}}^{\Phi}$ ). В процесі дорнування муфти з вказаного сплаву, в інтервалі температур прямого (Ms-Mf) мартенситного перетворення, виникає залишкова деформація ( $\Delta\delta$ ), яка не усувається при подальшому нагріванні з'єднання в інтервал температур зворотного (As-Af) мартенситного перетворення. Окрім цього, процес релаксації діючих внутрішніх мікроскопічних напруг ( $\sigma_{\text{micro}}^{\sum \text{Rn}[\text{As} \div \text{Af}]}$ ) викликає появу залишкової деформації ( $\Delta\delta$ ) в умовах постійної дії зовнішнього навантаження і веде до зниження первинної межі реактивних  $\sigma_{\text{Af}}^{\text{Rmax}} = 100-110$  МПа напруг сплаву до рівня  $\sigma_{\text{Af}}^{\text{Rmax}} = 78-80$  МПа. Це істотно знижує жорсткість з'єднання і веде до розгерметизації трубопроводу. Відомий також сплав нікель-титан-ніобій з пам'яттю форми [U.S. Patent No. 4,770,725 Int. Cl. C22F 1/00, U.S. Cl. 148/402; 148/421...filed jun. 5, 1987], що містить нікель, титан і ніобій в наступному співвідношенні хімічних елементів (% ат.):

титан	34-48
ніобій	2,5-30
нікель	36,5-50,5

Недоліками сплаву є: низька здатність його до аморфізації  $[\Delta T]_{\text{Tx}} = T_{\text{x}} - T_{\text{g}} = 10 \div 40^{\circ}\text{C}$ , а також низька твердість (Таф) ділянок із зформованою аморфною фазою, що не перевищує величини 80-120 Нв. Окрім цього, сплав має відносно малу величину фазової пластичності ( $\epsilon_{\text{фпмп}}^{\Phi}$ ) при прямому (Ms-Mf) мартенситному перетворенні, в межах 1,7-2,5%, а також низькі значення реактивних напруг ( $\sigma_{\text{Af}}^{\text{Rmax}}$ ), що не перевищують величини 120 МПа. Низька придатність сплаву до аморфізації, у свою чергу, викликає появу неомогенності властивостей аморфної складової, що істотно ускладнює і збільшує трудомісткість термомеханічної обробки сплаву, а також знижує корозійні властивості сплаву. Низька твердість (Тас) неомогенної аморфної фази викликає пластичну деформацію аморфних стискаючих ребер муфти, що знижує щільність з'єднання сплаву з іншими конструкційними елементами, наприклад, при виконанні із сплаву криогенної муфти (криофітінгу), оскільки відповідні внутрішні аморфні ребра муфти не забезпечують проникнення їх в трубопровід на достатню глибину ( $\delta$ ), наприклад, труби з міцної сталі марки ХН77ТЮР. При цьому, глибина стиснення ( $\delta$ ) труб муфтою, виконаних із сталі марки ХН77ТЮР, що мають однакову твердість, не перевищує 0,3 мм, і не забезпечує достатню надійність герметизації трубопроводу і належну механічну міцність з'єднання. При цьому ділянка сплаву, що проявляє ефект пам'яті форми, має відносно невелику (1,5-2,0%,) пластичну деформацію ( $\epsilon_{\text{фпмп}}^{\Phi}$ ), і в процесі дорнування муфти з вказаного сплаву, в інтервалі температур зворотного (As-Af) мартенситного перетворення, виникають механічні пошкодження муфти по міжі зерен, що, окрім відміченого недоліку, сильно ускладнює монтаж і установку термочувливої муфти на трубопроводі.

Найближчим за складом та технічним результатом, що досягається, до запропонованого сплаву є аморфний сплав на основі системи нікель-титан з ефектом пам'яті форми [P.Ochin et al. "Amorphous multielementary alloys: A preparation route for shape memory alloys", Journal of Alloys and Compounds, 434-435, 2007, p.p.268-271], що містить титан, гафній, мідь і нікель у наступному співвідношенні хімічних елементів (% ат.):

титан (Ti)	32 (const.)
гафній (Hf)	18 (const.)
мідь (Cu)	5-15
нікель (Ni)	35-45.

Недоліками сплаву-прототипу є: низька здібність його до амортизації  $[\Delta T]_{Tx-Tg}=15\div 50^{\circ}\text{C}$ , а також низька твердість (Таф) ділянок з формованою аморфною фазою, що не перевищує величини 180-200 Нв. Окрім цього, сплав має відносно малу величину фазової пластичності

( $\epsilon_{\text{ПМП}}^{\Phi}$ ) при прямому (Ms-Mf) мартенситному перетворенні, в межах 2,0-3,5%, а також низькі значення максимальних реактивних напруг ( $\sigma_{\text{Af}}^{\text{Rmax}}$ ), що

не перевищують величини 300 МПа. Низька здатність сплаву до аморфізації  $[\Delta T]_{Tx-Tg}=15\div 50^{\circ}\text{C}$ , у свою чергу, викликає появу неомогенності властивостей аморфної складової, що істотно ускладнює і збільшує трудоемкість термо-механічної обробки сплаву, а також знижує антикорозійні властивості сплаву. Низька твердість (Тас) неомогенної аморфної фази викликає пластичну деформацію стискаючих аморфних ребер муфти, знижує щільність з'єднання сплаву з іншими конструкційними елементами, наприклад, при виконанні із сплаву криогенної муфти, оскільки відповідні внутрішні гострі виступи ребер муфти не забезпечують проникнення аморфної складової в трубопровід на оптимальну глибину  $\delta$ , наприклад, труби з міцної сталі марки ХН77ТЮР. При цьому глибина проникнення муфти ( $\delta$ ) в труби, не перевищує  $\delta < 0,3\text{ мм}$ , що не може забезпечити достатню надійність герметизації трубопроводу і належну механічну міцність з'єднання. При цьому ділянка сплаву, що проявляє ефект пам'яті форми, має відносно невелику (2,0-3,5%,) пластичну деформацію

( $\epsilon_{\text{ПМП}}^{\Phi}$ ), і в процесі дорнування муфти з вказаного сплаву, в інтервалі температур зворотного (As-Af) мартенситного перетворення ускладнюються монтаж і установка термочутливої муфти на трубопроводі. Причому, в процесі експлуатації трубопроводу після декількох десятків теплових

місцевих напруг ( $\sigma_{\text{micro}}^{\sum Rn[As-Af]}$ ), що викликає появу залишкової деформації ( $\Delta\delta$ ) в умовах постійної дії зовнішнього навантаження і знижує величину початкових реактивних напруг сплаву до рівня

$\sigma_{\text{Af}}^{\text{Rmax}}=140-180\text{ МПа}$ . Термомеханічна нестабільність сплаву, а саме, виникнення залишкової деформації ( $\Delta\delta$ ), зумовлена нестабільністю генерації сплавом пружних напруг в процесі виникнення у сплав ряду перехідних фаз, які мають відмінні від початкової кристалічної грати.

В основу винаходу поставлено задачу вдосконалення аморфного сплаву на основі системи нікель-титан з ефектом пам'яті форми у напрямку підвищення стабільної здатності сплаву до аморфізації  $[\Delta T]_{Tx-Tg}$ , твердості (Таф) аморфної фази, фазової пластичності ( $\epsilon_{\text{ПМП}}^{\Phi}$ ) при прямому (Ms-Mf) мартенситному перетворенні, максимальних реактивних напруг ( $\sigma_{\text{Af}}^{\text{Rmax}}$ ) шляхом введення в сплав в певному співвідношенні нових хімічних компонентів разом з відомими: титаном (Ti), нікелем (Ni), гафнієм (Hf) і міддю (Cu). Нові склад і співвідношення елементів дозволять сформувати стійку градієнтну структуру в сплав, що зможе протидіяти процесам релаксації реактивних мікроскопічних напруг. Це дозволить сформувати на різних ділянках в сплав стійкий градієнт механічних властивостей, а саме, високу пластичність і, одночасно, високу твердість.

Поставлена технічна задача вирішується тим, що в аморфний сплав на основі системи нікель-титан з ефектом пам'яті форми, що містить нікель, титан, гафній і мідь, відповідно до винаходу, додатково введені ніобій, тантал і церій у наступному співвідношенні хімічних компонентів (% ат.):

титан (Ti)	32,4-49,8
гафній (Hf)	0,6-6,0
мідь (Cu)	0,5-4,8
ніобій (Nb)	0,4-4,5
тантал (Ta)	0,3-3,0
церій (Ce)	0,2-2,8
нікель (Ni)	47,5-48,2 (решта).

Концентрація в сплав титану (Ti) в межах 32,4-49,8 (% ат.) забезпечує формування стійкого ефекту пам'яті форми і аморфного стану. Концентрація в сплав титану (Ti) менше 32,4 (% ат.) не забезпечує формування стійкого аморфного стану, а більше 49,8 (% ат.) веде до зниження ефекту пам'яті форми.

Концентрація в сплав гафнію (Hf) в межах 0,6-6,0 (% ат.) забезпечує високу здібність його до аморфізації з утворенням широкого інтервалу температур  $[\Delta T]_{Tx-Tg}=100^{\circ}\text{C}$ . Концентрація в сплав гафнію (Hf) менше 0,6 (% ат.) різко звужує здатність сплаву до аморфізації з утворенням неомогенної аморфної фази в інтервалі температур  $[\Delta T]_{Tx-Tg}=10^{\circ}\text{C}$ . Концентрація в сплав гафнію (Hf) більше 6,0 (% ат.) різко збільшує крижість сплаву і викликає його руйнування на межі переходу від аморфного до кристалічного стану (і навпаки) на етапах термомеханічної обробки.

Концентрація в сплав міді (Cu) в межах 0,5-4,8 (% ат.) підвищує величину фазової пластичності

( $\epsilon_{\text{ПМП}}^{\Phi}$ ) при прямому (Ms-Mf) мартенситному перетворенні від 2,0 до 6,0%. Концентрація в сплав міді (Cu) менше 0,5 (% ат.) різко знижує величину фазової пластичності ( $\epsilon_{\text{ПМП}}^{\Phi}$ ) при прямому (Ms-Mf) мартенситному перетворенні до 1,0%, що викликає ріст руйнуючих напруг в сплав при його деформації в інтервалі температур (Ms-Mf), а більше 4,8 (% ат.) - веде до зростання залишкової деформації ( $\Delta\delta=15-20\%$ ) в умовах постійної дії зовнішнього навантаження, знижує величину початкових

реактивних напруг сплаву до рівня  $\sigma_{Af}^{Rmax}=140-180\text{MPa}$ .

Введення в сплав ніобію (Nb) в межах 0,4-4,5 (% ат.) розширює інтервал температур Mf-Af (більш  $100^\circ\text{C}$ ) і підвищує високотемпературну пластичність аустенітної фази. Введення в сплав ніобію (Nb) менше 0,4 (% ат.) не забезпечує зростання пластичності аустенітної фази і викликає руйнування сплаву при реактивних напругах  $\sigma_{Af}^{Rm}=120-140\text{MPa}$ , а більше - 4,5 (% ат.) приводить до зростання залишкової деформації ( $\Delta\delta=1-5\%$ ).

Введення в сплав танталу (Ta) в межах 0,3-3,0 (% ат.) протидіє процесам релаксації реактивних мікроскопічних напруг ( $\sigma_{micro}^{\sum Rn[As+Af]}$ ), а також формує на різних ділянках в сплаві стійкий градієнт механічних властивостей (високу пластичність при прямому (Ms-Mf) мартенситному перетворенні -  $\epsilon_{пмп}^{\phi}$  і, одночасно, забезпечує високу твердість аморфної складової -  $Tac=450\text{Hv}$ ). Введення в сплав танталу (Ta) менше 0,3 (% ат.) не протидіє процесам релаксації реактивних мікроскопічних напруг ( $\sigma_{micro}^{\sum Rn[As+Af]}$ ), а більше - 3,0 (% ат.) знижує твердість аморфної складової - до  $Tac=150\text{Hv}$ , що викликає істотне зниження механічних властивостей термочутливого елементу, виконаного із вказаного сплаву.

Введення в сплав церію Ce в межах 0,2-2,8 (% ат.) протидіє хімічній ерозії сплаву, а також підвищує реактивні напруги до величини  $\sigma_{Af}^{Rmax}=500\text{MPa}$ .

Введення в сплав церію Ce менше 0,2 (% ат.) підвищує схильність його до хімічної ерозії, а більш - 2,8 (% ат.) знижує реактивні напруги до величини  $\sigma_{Af}^{Rmax}=350\text{MPa}$ .

Порівняльний аналіз хімічних складових і їх співвідношення в запропонованому сплаві з відомим сплавом-прототипом показав, що запропонований склад сплаву і співвідношення хімічних елементів в ньому відрізняються від відомого тим, що в сплав введені нові хімічні компоненти: ніобій (Nb), тантал (Ta), церій (Ce), що поряд з відомими: титаном (Ti), нікелем (Ni), гафнієм (Hf) і міддю (Cu) дозволило сформуванню стійку градієнтну структуру, яка протидіє процесам релаксації реактивних мікроскопічних напруг ( $\sigma_{micro}^{\sum Rn[As+Af]}$ ), а також дозволило сформуванню на різних ділянках в сплаві стійкий градієнт механічних властивостей (високу пластичність і, одночасно, високу твердість). Це забезпечило високу надійність роботи сплаву, наприклад, як сполучної муфти трубопроводу при його з'єднанні на оптимальну глибину, і істотно підвищило механічну жорсткість сполучного вузла, а також тривалу надійність герметизації трубопроводу. Причому введені в сплав відомі з прототипу хімічні компоненти: нікель (Ni), титан (Ti), гафній (Hf), мідь (Cu) мають інші кількісні співвідношення, які відсутні в сплаві-прототипі. Це дозволило одержати позитивний ефект при створенні запропонованого градієнтного сплаву, що підтримує одноча-

сно три основні функції, а саме, функцію накопичувача максимальної пластичної деформації при прямому мартенситному перетворенні (полікристалічна складова), функція генератора максимальних реактивних напруг (преса) при температурах зворотного мартенситного перетворення і функція ножа з твердою ріжучою кромкою (аморфна складова), що проникає під високим тиском в контртіло (трубопровід), що дозволило стабільно перетворювати відносно значну пластичну деформацію полікристалічної складової з ефектом пам'яті форми в стабільні за величиною реактивні напруги. Позитивний технічний результат також полягає в істотному поліпшенні механічних властивостей сплаву, а саме, в збільшенні в 2-3 рази силових характеристик і відсутності залишкової деформації при довгостроковому використуванні сплаву в сполучних муфтах або медичних засобах. При цьому, одержаний позитивний результат нового сплаву підкріплено широкими можливостями його використання в техніці. З цього можна зробити висновок, що заявлене науково-технічне рішення: "Аморфний сплав на основі системи нікель-титан з ефектом пам'яті форми" відповідає критеріям "промислової придатності", "винахідницький рівень" і "новизна".

Для експериментальної оцінки властивостей запропонованого сплаву було виплавлено і виготовлено 10 термочутливих муфт для з'єднання трубопроводу із сплавів в заявлених межах запропонованого технічного рішення, 8 з яких відтворили оптимальні результати (таблиця 1, сплави: №2...9, таблиця 2, сплави: №2...9). Окрім цього, було виплавлено 4 сплави відповідно до хімічного складу сплаву-прототипу (таблиця 1, сплави: №11... 14, таблиця 2, сплави №11... 14), з яких було також виготовлені 4 термочутливі муфти. При виготовленні сплавів (таблиця 1, сплави: №2...9, таблиця 2, сплави: №2...9) як присадки застосовували два лігатурні з'єднання хімічно чистих металів: Ti-Nb-Ce і Ni-Ta, що дозволило при проведенні плавки понизити вміст окислювальних включень і усунути ліквідацію після зливу розплаву. Кожну плавку проводили в індукційній печі в атмосфері хімічно чистого аргону. Після виплавки в мікроструктурі сплавів не виявлена газова пористість, оскільки при високих температурах була посилена дегазуюча дія модифікаторів. Кожний з одержаних зразків сплавів, після попередньої термообробки, піддавали: резистометричним, рентгенівським, ділатометричним, динамометричним, калориметричним і ін. дослідженням, з метою визначення критичних температур мартенситних перетворень (Ms, Mf, As, Af), інтервалу температур аморфності  $[\Delta T]_{Tx}$ , твердості (Таф), фазової пластичності ( $\epsilon_{пмп}^{\phi}$ ), реактивних напруг ( $\sigma_{Af}^{Rmax}$ ) і ін. При фазових перетвореннях, в умовах протікання процесів впорядкування і розупорядкування, хід залежності електричного опору від температури істотно відхиляється від звичного, що дозволяє надійно встановити зміну фазових перетворень і температурні інтервали їх течії. Методом трьохточкового вигину визначали ступінь відновлення геометричної форми після попередньої деформації зразків

нижче за температуру початку прямого (Ms) мартенситного перетворення і наступного нагрівання вище за температуру початку зворотного (As) мартенситного перетворення. З одержаних відливів вирізували зразки і, після відповідної термомеханічної обробки, методом високотемпературної калориметрії визначали Tg (температуру переходу при осклянні). Потім обчислювали інтервал температури аморфізації:  $[\Delta]T_x = T_x - T_g$ . Відповідно до заздалегідь підібраних режимів термомеханічної обробки, виготовлені муфти із сплавів (таблиця 1, сплави: №2...9, 10... 14) таблиця 2, сплави: №2...9, 10... 14) піддавали обробці на двофазний градієнтний стан (полікристалічний і аморфний стани) і встановлювали на однотипному трубопроводі, виконаному із сталі марки ХН77ТЮР, і, після демонтажу муфт, вимірювали глибину ( $\delta$ ) відбитків на поверхні труб, що сполучалися.

Суть винаходу пояснюється кресленням, де на Фіг.1 ілюструється приклад з'єднання трубопроводу муфтою, виконаною із сплаву-прототипу, де показано: 1 - муфта, 2 - вільні кінці трубопроводу, виконані із сталі марки ХН77ТЮР,  $\delta_p$  - глибина проникнення муфти в матеріал трубопроводу, зазор  $h = 0$  - між поверхнями труб, що сполучаються (сплав-прототип). На Фіг.2 ілюструється приклад виготовленої муфти 3 з аморфною складовою 4. На Фіг.3 ілюструється приклад з'єднання муфти 5, виконаної із сплаву NiTiHfCuNbTaCe з аморфною складовою 6, трубопроводом 7, виконаним із сталі марки ХН77ТЮР,  $\delta$  - глибина проникнення муфти в матеріал трубопроводу, зазор  $h = 0$  між поверхнями труб, що сполучаються.

Аналіз результатів свідчить, що в запропонованому сплаві максимальний технічний результат досягається в заявлених межах, саме, при використуванні сплаву з оптимальним хімічним складом (ат.%): Ti=39,4; Hf=3,8; Cu=3,3; Nb=2,3; Ta=1,6; Ce=1,6; Nf=47,8 з точками мартенситного перетворення (°C): Ms=-39; Mf=-70; As=-12; Af=17 (Таблиця 1, сплав №6). При цьому, основні властивості сплаву: інтервал температур  $[\Delta]T_x = 100$ (°C), твердість аморфної складової Tас=450 Нv; пластичність прямого МП  $\epsilon_{\text{МП}}^{\text{ф}} = 5,8\%$ ,

реактивні напруги  $\sigma_{\text{Af}}^{\text{Rmax}} = 500$  МПа, глибина деформації трубопроводу із сталі ХН77ТЮР  $\delta = 1,3$  мм (Таблиця 2, сплав №6), а зазор  $h$  - між поверхнями труб, що сполучаються, у всіх випадках відсутній ( $h = 0$ ). Мінімальні значення основних властивостей сплаву відповідають хімічному складу (ат.%): Ti=49,8; Hf=30,6; Cu=0,5; Nb=0,4; Ta=0,3; Ce=0,2; Nf=48,2 з точками мартенситного перетворення (°C): Ms=-83; Mf=-102; As=-87; Af=-60 (Таблиця 1, сплав №2). При цьому, основні властивості сплаву мають наступні значення: інтервал температур  $[\Delta]T_x = 75$ °C; твердість аморфної складової Tас=380 Нv; пластичність прямого МП  $\epsilon_{\text{МП}}^{\text{ф}} = 4,0\%$ ,

реактивні напруги  $\sigma_{\text{Af}}^{\text{Rmax}} = 360$  МПа, глибина деформації трубопроводу із сталі ХН77ТЮР  $\delta = 0,4$  мм (Таблиця 2, сплав №2), а також (Таблиця 1, сплав №9) хімічному складу (ат.%): Ti=32,4; Hf=6,0; Cu=4,8; Nb=3,5; Ta=3,0; Ce=2,8; Nf=47,5 з точками

мартенситного перетворення (°C): Ms=-11; Mf=-38; As=-43; Af=74. При цьому, основні властивості сплаву мають наступні значення: інтервал температур  $[\Delta]T_x = 70$ °C; твердість аморфної складової Tас=400 Нv; пластичність прямого МП=4,6%, реактивні напруги  $\sigma_{\text{Af}} = 390$  МПа, глибина деформації трубопроводу із сталі ХН77ТЮР  $\delta = 0,8$  мм (Таблиця 2, сплав №9). За межами заявленого хімічного складу (Таблиця 2, сплави №1 і сплав №10) результат негативний.

В той же час, максимальні основні властивості сплаву-прототипу відповідають інтервалу температур  $[\Delta]T_x = 15$ °C; твердість аморфної складової Tас=195 Нv; пластичність прямого МП  $\epsilon_{\text{МП}}^{\text{ф}} = 3,5\%$ , реактивні напруги  $\sigma_{\text{Af}}^{\text{Rmax}} = 295$  МПа, глибина деформації трубопроводу із сталі ХН77ТЮР  $\delta = 0,3$  мм, а зазор  $h$  - між поверхнями труб, що сполучаються, складає 1,2 мм при використуванні сплаву-прототипу з хімічним складом (ат.%): Ti=36,6; Hf=18; Cu=5; Ni=45 з точками мартенситного перетворення (°C): Ms=10; Mf=10; As=60; Af=80.

Таким чином, запропонований сплав в порівнянні із сплавом-прототипом має в 2-5 разів більше інтервал температур аморфної області  $[\Delta]T_x = T_x - T_g$ , в 2-3 рази вищу твердість аморфної складової Tас і пластичність прямого МП ( $\epsilon_{\text{МП}}^{\text{ф}}$ ), а також в 2 рази вищі реактивні напруги ( $\sigma_{\text{Af}}^{\text{Rmax}}$ ), що генеруються сплавом при нагріванні.

При цьому, в 2-5 разів підвищується глибина деформації  $\delta$  сталі ХН77ТЮР при герметизації трубопроводу зазор  $h$  - між поверхнями труб, що сполучаються, у всіх випадках відсутній ( $h = 0$ ), що забезпечує високу надійність з'єднання муфтою трубопроводу.

Як видно на Фіг.1, використування сплаву-прототипу, з якого виконана термочутлива муфта 1, приводить до деформації (зминання) зубів муфти 1, не забезпечуючи достатнє протиснення ( $\delta_p$ ) стінки труб 2 трубопроводу, займаючи, при цьому, нестійке положення щодо місця з'єднання (тобто утворюючи зазор  $h$  між поверхнями труб, що сполучаються).

На Фіг.2 представлений загальний вид термочутливої муфти 3 з аморфними зубами 4.

На Фіг.3 представлений загальний вид з'єднання термочутливої муфти, виконаної із запропонованого сплаву NiTiHfCuNbTaCe - з аморфною складовою 6, з трубопроводом 7, виконаним із сталі марки ХН77ТЮР,  $\delta$  - глибина проникнення муфти в матеріал трубопроводу, зазор  $h = 0$  між поверхнями труб, що сполучаються.

Основними перевагами сплаву, що заявляється, в порівнянні із сплавом-прототипом є висока здатність його до амортизації з широким інтервалом температур  $[\Delta]T_x = T_x - T_g = 100$ °C, а також висока твердість (Таф) ділянок з утвореною аморфною фазою, що досягає величини 500 Нv. Окрім цього, сплав має достатньо високе значення фазової пластичності  $\epsilon_{\text{МП}}^{\text{ф}}$  при прямому (Ms-Mf) мартенситному перетворенні, в межах 6%, а також високі значення максимальних реактивних напруг

$\sigma_{Af}^{Rmax}$ , що досягають величини 480 МПа. Висока здатність сплаву до аморфізації  $[\Delta T]_{Tx=Tg} = 100^\circ C$ , у свою чергу, викликає утворення високої гомогенності аморфної складової після її термообробки, що істотно знижує трудомісткість термомеханічної обробки сплаву, а також підвищує корозійні властивості сплаву. Висока твердість ( $Tac = 500$  Нv) гомогенної аморфної фази не викликає деформацію стискуваних аморфних ребер муфти, підвищує щільність з'єднання сплаву з іншими конструкційними елементами, наприклад, при виконанні із сплаву криогенної муфти, оскільки відповідні внутрішні гострі кути на ребрах муфти забезпечують достатньо глибоке проникнення аморфної складової в трубопровід на оптимальну глибину ( $\delta = 1,3$  мм), наприклад, труби з міцної сталі марки ХН77ТЮР. При цьому, глибина проникнення муфти ( $\delta$ ) в труби, що сполучаються, виконаних із сталі марки ХН77ТЮР, складає  $\delta = 1,3$  мм, за відсутності зазору  $h = 0$  між поверхнями труб, що сполучаються. Це забезпечує високу надійність герметизації трубопроводу і належну механічну міцність з'єднання. При цьому ділянка сплаву, що проявляє ефект пам'яті форми, має достатньо велику пластичну деформацію ( $\epsilon_{TMP}^{\phi} = 6,0\%$ ) і, в процесі дорнування муфти з вказаного сплаву, в інтервалі температур прямого мартенситного перетворення ( $As-Af$ ), істотно підвищується ефективність монтажу і установка термочутливої муфти на трубопроводі. Причому, в процесі експлуатації трубопроводу, після декількох тисяч теплових відсутня релаксація діючих внутрішніх мікроскопічних напружень  $\sigma_{micro}^{\sum Rn[As-Af]}$ , не виникає залишкова деформація ( $\Delta\delta = 0$ ) при в умовах постійної дії зовнішнього навантаження, а також стабільно підтримується величина початкових реактивних напружень сплаву

$\sigma_{Af}^{Rmax}$ . Термомеханічна стабільність сплаву, а саме, відсутність залишкової деформації ( $\Delta\delta = 0$ ), є результатом стабільності прояву пружних напружень

$\sigma_{micro}^{\sum Rn[As-Af]}$  в процесі прояву в сплаві ряду перехідних фаз. Окрім цього, використання запропонованого аморфного сплаву на основі системи нікель-титан з ефектом пам'яті форми дозволить підвищити міцність і зносостійкість виробів з включенням високою корозійною стійкістю в багатьох агресивних середовищах (морській воді, кислотах та ін.).

Запропонований прецизійний аморфний сплав NiTiHfCuNbTaCe з пам'яттю форми може бути також широко застосований в практичній медицині для виготовлення функціональних елементів щодо екстракції чужорідних об'єктів з організму людини, а також як запобіжні медичні засоби, наприклад, ущільнювачів органів для збереження вагітності при відповідних патологіях, оскільки запропонований сплав біологічно інертний і має високі термомеханічні властивості. Широке використання запропонованого сплаву приведе до істотної економії коштів (до 1 млн. гривень) за рахунок здешевлення конструкцій, спрощення технологій виготовлення термочутливих вузлів за умови забезпечення високої надійності роботи конструкцій.

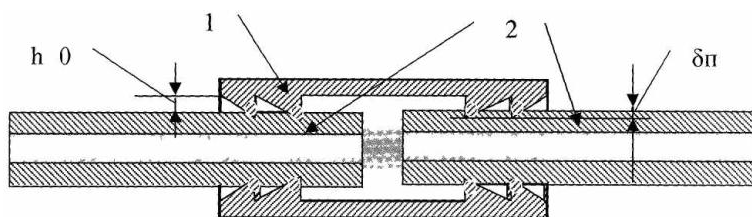
Промислове виробництво заявленого сплаву може бути здійснене на металургійних заводах, які спеціалізуються на випуску прецизійних кольорових металів. Для цього необхідно застосувати стандартне технологічне устаткування по виробництву аналогічних сплавів з незначними змінами в технологічному ланцюгу промислового виробництва стандартних виробів.

Таблиця 1

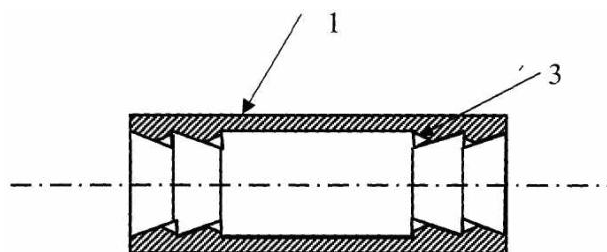
№ сплавів	Хімічні елементи (ат. %):							Критичні температури мартенситного перетворення ( $^{\circ}C$ ):			
	Ti	Hf	Cu	Nb	Ta	Ce	Ni	Ms	Mf	As	Af
1.	50,2	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	48,3	-	-	-	-
2.	49,8	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	48,2	-83	-102	-87	-60
3.	47,5	1,4	1,2	0,8	0,6	0,4	48,1	-73	-91	-63	-41
4.	43,8	2,2	2,9	1,3	1,0	0,8	48,0	-62	-83	-46	-21
5.	42,3	3,0	2,6	1,6	1,4	1,2	47,9	-52	-78	-29	-2
6.	39,4	3,8	3,3	2,3	1,8	1,6	47,8	-39	-70	-12	17
7.	36,6	4,6	4,0	2,8	2,3	2,0	47,7	-32	-66	5	36
8.	34,3	5,4	4,5	3,2	2,6	2,4	47,6	-23	-53	22	55
9.	32,4	6,0	4,8	3,5	3,0	2,8	47,5	-11	-38	43	74
10.	32,0	6,1	4,9	3,6	3,1	2,9	47,4	-	-	-	-
СПЛАВ-ПРОТОТИП (P.Ochin et al. "Amorphous multielementary alloys: A preparation route for shape memory; loys, Journal of Allous and Compounds 434-435, 2007, p.p.268-271											
11.	32	18	5	-	-	-	45	10	-10	60	80
12.	32	18	8	-	-	-	42	24	8	67	92
13.	32	18	12	-	-	-	38	32	12	81	100
14.	32	18	15	-	-	-	35	37	15	88	107

Таблиця 2

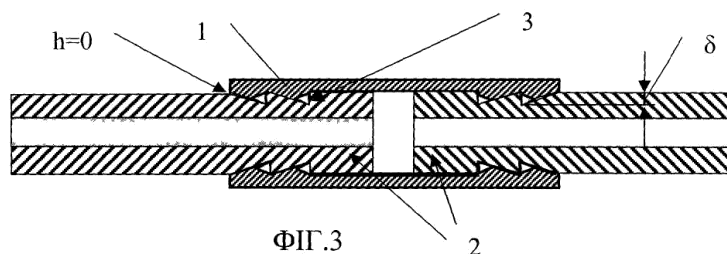
№№ сплавів	Хімічні елементи (ат. %):							Основні властивості сплавів:					
	Ti	Hf	Cu	Nb	Ta	Ce	Ni	Інтервал температур [Delta]Tx, °C	Твердість аморфної складової, Тас, Hv	Пластичність прямого мп, ( $\epsilon_{\text{пит.}}$ ), %	Реактивна і напруги, ( $\sigma_{\text{Af}}^{\text{Rmax}}$ ), МПа	Глибина деформації сталі ХН77ТЮР, $\delta$ , мм	Результат
1	50,2	0,5	0,4	0,3	0,2	од	48,3	-	-	-	-	-	Незадов.
2	49,8	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	48,2	75	380	4,0	360	0,4	Позитив.
3	47,5	1,4	1,2	0,8	0,6	0,4	48,1	80	410	4,7	380	0,7	Позитив.
4	43,8	2,2	2,9	1,3	1,0	0,8	48,0	85	415	5,0	400	0,9	Позитив.
5	42,3	3,0	2,6	1,6	1,4	1,2	47,9	90	440	5,5	450	1,2	Позитив.
6	39,4	3,8	3,3	2,3	1,8	1,6	47,8	100	450	5,8	500	1,3	Позитив.
7	36,6	4,6	4,0	2,8	2,3	2,0	47,7	85	435	6,0	430	1,2	Позитив.
8	34,3	5,4	4,5	3,2	2,6	2,4	47,6	80	410	5,0	400	1,0	Позитив.
9	32,4	6,0	4,8	3,5	3,0	2,8	47,5	70	400	4,6	390	0,8	Позитив.
10	32,0	6,1	4,9	3,6	3,1	2,9	47,4	-	-	-	-	-	Незадов.
СПЛАВ-ПРОТОТИП (P.Ochin et al. "Amorphous multielementary alloys: A preparation route for shape memory; loys, Journal of Alloys and Compounds 434-435, 2007, p.p.268-271													
11	32	18	5	-	-	-	45	15	195	3,5	295	0,3	Незадов.
12	32	18	8	-	-	-	42	25	185	3,0	285	0,2	Незадов.
13	32	18	12	-	-	-	38	35	150	2,5	250	0,1	Незадов.
14	32	18	15	-	-	-	35	50	130	2,0	230	0,1	Незадов.



ФІГ.1



ФІГ.2



ФІГ.3