



(51) МПК
C23C 14/48 (2006.01)
C23C 14/18 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
 ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: **2009142668/02**, **19.11.2009**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
19.11.2009

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: **19.11.2009**

(45) Опубликовано: **27.05.2011** Бюл. № 15

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **RU 2191842 A2**, **27.10.2002**. **RU 2259415 C1**, **27.08.2005**. **JP 7150369 A**, **13.06.1995**. **JP 3099402 A**, **24.04.1991**. **JP 11128262 A**, **18.05.1999**.

Адрес для переписки:

**115280, Москва, ул. Автозаводская, 16,
 Московский государственный
 индустриальный университет**

(72) Автор(ы):

**Усанова Ольга Юрьевна (RU),
 Столяров Владимир Владимирович (RU),
 Юрасов Александр Борисович (RU),
 Козлов Дмитрий Александрович (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**Государственное образовательное
 учреждение высшего профессионального
 образования Московский государственный
 индустриальный университет (RU)**

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ В НИКЕЛИДЕ ТИТАНА В КРУПНОЗЕРНИСТОМ И НАНОСТРУКТУРНОМ СОСТОЯНИИ

(57) Реферат:

Изобретение относится к металлургии, в частности к радиационному материаловедению. Способ получения модифицированного поверхностного слоя в никелиде титана с эффектом памяти формы включает предварительный подогрев никелида титана, ионную имплантацию, которую осуществляют ионами никеля, хрома, кобальта и меди, с получением толщины модифицированного поверхностного слоя глубиной 300-500 нм. При ионной имплантации

никелида титана с эффектом памяти формы в крупнозернистом состоянии предварительный подогрев проводят до температуры в диапазоне 200-350°C. При ионной имплантации никелида титана с эффектом памяти формы в наноструктурном состоянии предварительный подогрев проводят до температуры в диапазоне 150-200°C. Обеспечивается улучшение механических характеристик и коррозионной стойкости никелида титана при сохранении у него эффекта памяти формы. 2 з.п. ф-лы, 1 ил., 1 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.
C23C 14/48 (2006.01)
C23C 14/18 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2009142668/02, 19.11.2009**

(24) Effective date for property rights:
19.11.2009

Priority:

(22) Date of filing: **19.11.2009**

(45) Date of publication: **27.05.2011 Bull. 15**

Mail address:

**115280, Moskva, ul. Avtozavodskaja, 16,
Moskovskij gosudarstvennyj industrial'nyj
universitet**

(72) Inventor(s):

**Usanova Ol'ga Jur'evna (RU),
Stoljarov Vladimir Vladimirovich (RU),
Jurasov Aleksandr Borisovich (RU),
Kozlov Dmitrij Aleksandrovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Gosudarstvennoe obrazovatel'noe uchrezhdenie
vysshego professional'nogo obrazovanija
Moskovskij gosudarstvennyj industrial'nyj
universitet (RU)**

(54) PROCEDURE FOR PRODUCTION OF MODIFIED SURFACE LAYER IN NICKELIDE OF TITANIUM OF COARSE-GRADE AND NANO-STRUCTURE STATE

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: procedure for production of modified surface layer in nickelide of titanium with shape memory effect consists in preliminary heating titanium nickelide and in ion implantation made with ions of nickel, chromium, cobalt and copper obtaining thickness of modified surface layer of 300-500 nm depth. At ion implantation of titanium nickelide with shape memory effect in a coarse-grain state

preliminary heating is carried out to temperature within the range 200-350°C. At ion implantation of titanium nickelide with shape memory effect in a nano-structure state preliminary heating is performed to temperature within the range 150-200°C.

EFFECT: improved mechanical characteristics and corrosion resistance of titanium nickelide at maintaining shape memory effect.

3 cl, 1 dwg, 1 tbl, 1 ex

RU 2 4 1 9 6 8 1 C 1

RU 2 4 1 9 6 8 1 C 1

Изобретение относится к металлургии, в частности к радиационному материаловедению, и может быть применено для обработки поверхности деталей из титан-никелевых сплавов для повышения прочности, износостойкости и коррозионной стойкости.

5 Известен способ прочностных характеристик, износостойкости и коррозионной стойкости деталей из титановых сплавов в газовой среде (Патент RU 2365671), включающий азотирование при температуре 700-750°C в течение 10-30 мин и последующий восстановительный отжиг в аргоне при температуре, превышающей
10 температуру азотирования на 100-150°C.

Недостатком данного способа является то, что модифицированный азотированный слой имеет относительно низкую микротвердость ($H_{\mu}=2,9-3,1$ ГПа) и слабо выраженными адгезионными свойствами.

15 Более высокая микротвердость достигается другим способом, заключающимся в получении на поверхности никелида титана соединений TiN и TiNC (Kimura U., Sohmura T. Surface coating on TiNi-shape memory implant alloys // J.Osacka Univ. Dent. Sch. - 1987. 27 дес., p.211-223).

Недостатком этого способа является то, что значение адгезионных свойств нитрида
20 титана и карбонитрида титана невысокое.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату к предлагаемому изобретению является способ получения материала на основе никелида титана с эффектом памяти формы с поверхностным слоем, модифицированным путем имплантации ионами кислорода, углерода, титана и/или
25 циркония (Патент RU 2191842). Ионная обработка поверхности по данному способу проводится посредством вакуумно-дугового частотно-импульсного источника "Диана-2" в вакуумной камере, при этом ионы имплантируются при ускоряющем напряжении 70 кВ с частотой импульсов 50 Гц, а расчетные дозы облучения
30 варьируются в диапазоне от 10^{16} до $6 \cdot 10^{17}$ ион/см².

Недостатками данного способа модифицирования поверхности является малая толщина получаемого слоя, составляющая 50-300 нм и низкая коррозионная стойкость.

35 Предлагаемый способ получения модифицированного поверхностного слоя в никелиде титана в крупнозернистом и наноструктурном состоянии обеспечивает улучшение механических характеристик и коррозионной стойкости при сохранении функциональных свойств у никелида титана.

Технический результат, на достижение которого направлен заявляемый способ, обеспечивается тем, что перед ионной имплантацией проводят предварительный
40 подогрев никелида титана с эффектом памяти формы, а ионную имплантацию осуществляют ионами никеля, хрома, кобальта и меди, с получением толщины модифицированного поверхностного слоя глубиной 300-500 нм. При этом при ионной имплантации никелида титана с эффектом памяти формы в крупнозернистом
45 состоянии предварительный подогрев проводят до температуры в диапазоне 200-350°C, а в наноструктурном состоянии предварительный подогрев проводят до температуры в диапазоне 150-200°C.

50 Реализация данного способа осуществляется с помощью установки для ионной имплантации (см. чертеж), которая состоит рабочей камеры (1), поворачивающейся подставки (3), электрического нагревателя (4), питающегося от источника тока (5), через проводник (14), излучателя ионов (8), питающегося от источника (7), через проводник (13), калиброванного датчика излучения (11), связанный проводником 15 с

интегратором тока (12), посредством которого осуществляется контроль за имплантируемыми дозами. Заявляемый способ реализуется следующим образом (фиг.1).

Для крупнозернистого состояния. Материал никелида титана 2 с эффектом памяти формы в крупнозернистом состоянии устанавливается в рабочую камеру 1 установки для ионной имплантации на поворачивающуюся подставку 3. Камера 1 приводится в рабочее состояние и включается электрический нагреватель 4, питающийся от источника тока 5 через проводник 14. Тепловые потоки 6 направляются от нагревателя на поверхность материала никелида титана 2 и разогревают ее до температуры в диапазоне от 200 до 350°C, в зависимости от выбранного режима имплантации. Равномерный разогрев достигается за счет плавного вращения подставки 3 вокруг собственной оси. После достижения нужной температуры материала 2 включается источник питания 7, питающий через проводник 13 излучатель ионов 8, создающий ускоряющее напряжение 30-40 кВ с частотой импульсов 50 Гц. Это приводит к тому, что ионы никеля, хрома, кобальта и меди имплантируются в поверхностный слой материала 2. При этом имплантация осуществляется дозами 10^{15} - 10^{16} ион/см² при температуре 200-350°C. Контроль за дозами осуществляется посредством интегратора тока 12, соединенного проводником 15 с калиброванным датчиком излучения 11.

Для наноструктурного состояния. Материал никелида титана 2 с эффектом памяти формы в наноструктурном состоянии устанавливается в рабочую камеру 1 установки для ионной имплантации на поворачивающуюся подставку 3. Камера 1 приводится в рабочее состояние и включается электрический нагреватель 4, питающийся от источника тока 5 через проводник 14. Тепловые потоки 6 направляются от нагревателя на поверхность материала никелида титана 2 и разогревают ее до температуры в диапазоне от 150 до 200°C, в зависимости от выбранного режима имплантации. Равномерный разогрев достигается за счет плавного вращения подставки 3 вокруг собственной оси. После достижения нужной температуры материала 2 включается источник питания 7 питающий через проводник 13 излучатель ионов 8, создающий ускоряющее напряжение 30-40 кВ с частотой импульсов 50 Гц. Это приводит к тому, что ионы никеля, хрома, кобальта и меди имплантируются в поверхностный слой материала 2. При этом имплантация осуществляется дозами $7 \cdot 10^{17}$ - $5 \cdot 10^{18}$ ион/см² при температуре 150-200°C. Контроль за дозами осуществляется посредством интегратора тока 12, соединенного проводником 15 с калиброванным датчиком излучения 11.

Заявляемые показатели, полученные в результате применения предлагаемого способа, измерялись на специальных приборах.

Для определения глубины модифицированного слоя проводятся измерения микротвердости и анализ профиля распределения имплантируемых ионов методом вторичной ионной масс-спектрометрии.

Микротвердость модифицированного поверхностного слоя измерялась с помощью микротвердомера ПМТ-3 при нагрузке 5 г.

Анализ распределения профиля имплантируемых ионов проводился на установке. Physical Electronics» PHI-6600 SIMS System.

Измерение шероховатости поверхности образцов TiNi в крупнозернистом и наноструктурном состоянии осуществляется с помощью профилометра.

Модуль Юнга, как показатель свойства сверхупругости, определяется методом Оливера-Фарра по данным измерительного индентирования, проводимого на приборе NanoHardnessTester, (CSM Instr.) при нагрузках 2 мН, используя алмазный

индентор типа Берковича.

Коэффициент упругого восстановления R рассчитывается по формуле

$$R = \frac{h_m - h_f}{h_m} \times 100\%$$

где h_m - максимальная глубина проникновения индентора под нагрузкой, нм;
 h_f - остаточная глубина проникновения индентора после снятия нагрузки.

Для исследования триботехнических характеристик (коэффициента трения) используют экспериментальный метод (Шустер Л.Ш. Адгезионное взаимодействие твердых металлических тел // Л.Ш.Шустер; Гилем, 1999. - 199 с.), в основу которого принимается физическая модель, которая в первом приближении отражает реальные условия трения и изнашивания на локальном контакте.

Коррозионную стойкость определяют с помощью прибора P5035, измеряя величину скорости коррозии в 0,9% растворе NaCl и в 0,1 н. растворе H₂SO₄.

Указанные свойства образуются на поверхности специфических радиационных дефектов и коррозионно-стойких упрочняющих фаз и достигаются тем, что ионная имплантация для никелида титана с эффектом памяти формы, осуществляемая для никелида титана в крупнозернистом состоянии находится в пределах 200-350°C, а для никелида титана наноструктурном состоянии - в пределах 150-200°C.

Повышение механических характеристик и глубины слоя происходит в результате ионной бомбардировки радиационных дефектов и проникновением имплантируемых ионов в поверхностный слой материала с образованием упрочняющих фаз.

Уменьшение трения в модифицированном материале происходит в результате образования упрочненного слоя с высокой адгезией и улучшением шероховатости поверхности материала.

Повышение коррозионной стойкости происходит в результате образования коррозионно-стойких соединений внедренных ионов с материалом мишени.

С целью сохранения у никелида титана функциональных свойств таких, как эффект памяти формы и сверхупругости при повышении механических характеристик и глубины слоя, температурный диапазон нагрева материала в крупнозернистом состоянии находится в пределах 200-350°C, а для материала в наноструктурном состоянии - в пределах 150-200°C. При этом происходит радиационно-стимулированная и высокотемпературная диффузия.

Выбор ионов никеля, хрома, кобальта и меди для имплантации обусловлен тем, что данные элементы образуют с никелидом титана коррозионно-стойкие упрочняющие фазы.

Пример конкретного осуществления способа.

Образцы сплава Ti_{49,5}Ni_{50,5} размерами 7×10 мм и толщиной 0,5 мм, находящегося в крупнозернистом и наноструктурном состоянии подвергали ионной имплантации. При этом наноструктурное состояние получали путем прокатки при максимальной деформации и последующим отжигом в диапазоне температур 450-550°C. Образцы Ti_{49,5}Ni_{50,5} в крупнозернистом или наноструктурном состоянии устанавливали в рабочую камеру установки для ионной имплантации. Тепловые потоки, которые направлялись от нагревателя на поверхность Ti_{49,5}Ni_{50,5}, разогревали образцы до температуры в диапазоне от 200 до 350°C (для крупнозернистого состояния) и 150 до 200°C (для наноструктурного состояния). После достижения нужной температуры образцов Ti_{49,5}Ni_{50,5}, начинали имплантацию ионами никеля, хрома, кобальта и меди. При этом для крупнозернистого состояния имплантация осуществлялась дозами 10¹⁵-

10^{16} ион/см² при температуре 200-350°C, а для наносоостояния $7 \cdot 10^{17}$ - $5 \cdot 10^{18}$ ион/см² при температуре 150-200°C. Контроль за дозами осуществлялся посредством калиброванного датчика излучения. Результаты исследований представлены в таблице.

Таблица

Сравнительные характеристики материала в зависимости от режима обработки

№ п/п	Материал	Режим обработки			Глубина слоя, нм	Микротвердость, (Н)	Модуль упругости, Е,	Коэффициент восстановления, R, %	Коэффициент трения	Скорость коррозии, мм/год		
		Доза имплантируемых ионов, ион/см ²	Ускоряющее напряжение, кВ	Температура подогрева, °С								
1	Ti _{49,5} Ni _{50,5} в исходном крупнозернистом состоянии	-	-	-	-	2,2	62	0,32	0,65	0,020	39	
	Ti _{49,5} Ni _{50,5} в исходном nanoструктурном состоянии	-	-	-	-	4,8	55	0,43	0,40	0,017	36	
2	Ti _{49,5} Ni _{50,5} в крупнозернистом состоянии имплантированный Ni, Co, Cu, Cr,	10 ¹⁵	40	150	310	22,5	56	0,34	0,60	0,0023	30	
		5·10 ¹⁵	40	200	330	25	55	0,35	0,58	0,0018	24	
		7·10 ¹⁵	40	300	350	36,2	54,8	0,36	0,57	0,0015	16	
		10 ¹⁶	40	350	400	33,2	54	0,36	0,55	0,0017	22	
3	Ti _{49,5} Ni _{50,5} в nanoструктурном состоянии имплантированный Ni, Co, Cu, Cr,	7·10 ¹⁷	30	100	350	33,1	52	0,44	0,39	0,0019	28	
		10 ¹⁸	40	150	400	35	51,5	0,45	0,37	0,0014	22	
		5·10 ¹⁸	40	200	500	39,9	51	0,46	0,36	0,0012	15	
		10 ¹⁹	30	200	-	-	-	-	-	-	-	
		Наблюдается эффект блистеринга										
4	Прототип	5·10 ¹⁶	-	-	300				-	0,0017	-	

Источники информации

1. Патент RU 2365671 от 06.12.2007. Способ упрочнения титановых сплавов в газовой среде. Опубл. 27.08.2009, заявл. 06.12.2007, 2007145303/02.

2. Патент 0145166. Медицинские устройства, включающие сплавы с памятью формы. Оpubл. 13.12.89, заявл. 12.10.84, МКИ А61F 5/00, А61F 2/00, А61L 27/00, В22F 3/00; приоритет: 14.10.83, US 541852.

3. Патент RU 2191842, С22С 19/03, приоритет 18.08.2000. Материал с эффектом
5 памяти формы.

4. Kimura U., Sohmura T. Surface coating on TiNi-shape memory implant alloys // J.Osaka Univ. Dent. Sch. - 1987. 27 dec., p.211-223.

5. Шустер Л.Ш. Адгезионное взаимодействие твердых металлических тел //
10 Л.Ш.Шустер; Гилем, 1999. - 199 с.

6. Налесник О.И., Ясенчук Ю.Ф., Мазуркина Н.А., Итин В.И., Гюнтер В.Э. Влияние электрополировки и ионной имплантации азота в поверхность на электрохимическое поведение титана и никелида титана в растворе NaCl // Имплантаты с памятью
15 формы. - 1992, 4, с.53-58.

7. Эффекты памяти формы и их применение в медицине. Под ред. А.А. Монасевича. - Новосибирск: Наука. Сиб. отделение, 1992, 742 с.

8. Chemical and electrochemichal aspects of biocompatibility of titanium and its alloys. P. Kovacs, G.A. Davidson: Medical Appl. Of Titanium and its Alloys. The Material and Biological
20 Issues. ASTM STP 1272, S.A. Braun and J.E. Lemons Eds., American Society for Testing and Materials, 1996, p.167-178.

9. H.Oonishi, Proc. Sec. World Congress on Biomaterials, Washington, 1984, p.183.

Формула изобретения

25 1. Способ получения модифицированного поверхностного слоя в никелиде титана с эффектом памяти формы, включающий ионную имплантацию, отличающийся тем, что перед ионной имплантацией проводят предварительный подогрев никелида титана с эффектом памяти формы, ионную имплантацию осуществляют ионами никеля, хрома,
30 кобальта и меди, с получением толщины модифицированного поверхностного слоя глубиной 300-500 нм.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что при ионной имплантации никелида титана с эффектом памяти формы в крупнозернистом состоянии предварительный подогрев
35 проводят до температуры в диапазоне 200-350°С.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что при ионной имплантации никелида титана с эффектом памяти формы в наноструктурном состоянии предварительный подогрев
40 проводят до температуры в диапазоне 150-200°С.

40

45

50

