



УКРАЇНА

(19) UA (11) 54585 (13) C2

(51) 7 C22C9/01,9/05,C22K1:00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) ФЕРОМАГНІТНИЙ СПЛАВ НА ОСНОВІ МІДІ З ЕФЕКТОМ ПАМ'ЯТІ ФОРМИ

1

2

(21) 2000095402

(22) 21 09 2000

(24) 17 03 2003

(46) 17 03 2003, Бюл. № 3, 2003 р.

(72) Патон Борис Євгенович, Коваль Юрій Миколаєвич, Калеко Давид Михайлович, Неганов Леонід Михайлович

(73) ІНСТИТУТ ЕЛЕКТРОЗВАРЮВАННЯ ІМЕНІ Є. О. ПАТОНА НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ

(56) SU 1691416 A1, 15 11 1991 SU 1534083 A1, 07 01 1990 SU 1624039 A1, 30 01 1991 US 4398969 A, 16 08 1983

(57) Феромагнітний сплав на основі міді з ефектом пам'яті форми, що містить марганець, алюміній, який відрізняється тим, що він додатково містить залізо, молібден, хром і самарій у наступному відношенні хімічних складових, мас. %

Марганець	6,0 - 24,5
Алюміній	6,0 - 14,6
Залізо	1,8 - 13,5
Молібден	1,5 - 2,8
Хром	0,8 - 1,7
Самарій	0,1 - 1,5
Мідь	решта

Винахід відноситься до області металургії, а саме, до термочувливих сплавів для виготовлення термочувливих елементів (тче), які застосовують в електричних комутаційних приладах, і може бути широко використаний в регуляторах температури, а також пристроях для захисту устаткування від дії критичних температур.

Відомий сплав на основі міді з ефектом пам'яті форми (авт. свід. СРСР №1662119, 21 11 89р), що містить (% мас.)

АЛЮМІНІЙ	9,5 - 12,2%
МАРГАНЕЦЬ	0,01 - 2,8%
НІКЕЛЬ	0,01 - 2,8%
ЗАЛІЗО	0,2 - 0,5%
ВАНАДІЙ	0,03 - 0,5%
КРЕМНІЙ	0,01 - 0,2%
БОР	0,01 - 0,2%
МІДЬ	ОСНОВА

Основний недолік сплаву полягає в тому, що він слабо відтворює магнітні властивості. При магнітній індукції (В) 12000 гаус максимум значення коерцитивної сили (Hс) не перевищує 2,5 - 3,0 ерстед. Тому сплав не можна використовувати у якості феромагнітного елемента, наприклад, у теплових регуляторах. Крім цього, указаний сплав має відносно низьку границю циклічної міцності, що зумовлено особливістю його мікроструктури. На ранніх стадіях теплової деформації, під впливом вузла спрямованого навантаження, забезпечують чого примусове повернення сплаву в

початкове положення при охолодженні нижче температури початку прямого мартенситного перетворення (МП), в мікроструктурі сплаву з'являються тонкі, ледве вбачаємі при оптичному збільшенні, канали руйнування сплаву. Встановлено, що такі канали виникають в місцях концентрації напруг, а також в окремих неблагоприємно орієнтованих зернах при напругах вище границі витривалості. Так, в зразках з підвищеним вмістом ванадію (0,5%) при деформації крученням на 1,5 - 2,0% після 25 - 30 теплових змін в інтервалі температур 25 - 400°C у місці спрямованого навантаження з'являється мережа тонких каналів. Ці канали починають розповсюджуватися по границям зерен при термоциклюванні під навантаженням в інтервалі температур 50 - 400°C. В наслідок цього, після 240 - 260 теплових змін через інтервали прямого (Мп - Мк) і зворотного (Ап - Ак) мартенситних перетворень, в умовах постійної дії вузла спрямованого навантаження, відбувається руйнування сплаву по сформованій мережі тріщин.

Найбільш близьким по технічній суті до заявленого винаходу є сплав Гейслера на основі міді /Heusler F, Verhanl. deut. phys. Ges., 5, 219, 1903; Heusler F, Zs. angew. Chem., 17, 280, 1904/, що містить (% мас.)

МАРГАНЕЦЬ	6,0 - 18,7%
АЛЮМІНІЙ	6,0 - 15,0%
МІДЬ	ОСНОВА

Сплав - прототип при визначеному відношенні

(13) C2

(11) 54585

(19) UA

хімічних компонентів має ефект пам'яті форми, нестійкий до дії зовнішніх напружень і підвищеної температури, наприклад, при складі $\text{Cu} - 12\% \text{Al} - 10\% \text{Mn}$ (% мас.) При відносно невеликій амплітуді напруг ($2 - 3 \text{ кг/мм}^2$) викривається малоциклова втомленість, яка розвивається в процесі деформації сплаву під дією магнітного моменту, прикладеного до рухомої частини зразка. Це пов'язано з магнітопружною релаксацією, яка становить собою явище, аналогічне термопружному ефекту. Накладення магнітного поля на зразок, феромагнітного матеріалу викликає зміну його розмірів - магнітострикцію. В той же час, прикладене напруження, пов'язане з деформацією, викликає зміну стану намагнічування зразка, в наслідок чого виникає поверхневий струм, магнітне поле якого перешкоджає зміні магнітного потоку у зразку. Ці струми дифундують углиб зразка, вирівнюючи магнітний потік. Таке переміщення і являється тим релаксаційним процесом, яке у проміжній області частот викликає максимум внутрішнього тертя у відповідності з теорією релаксаційних явищ. Тому основною причиною зниження магнітних властивостей являються втрата енергії, які зв'язані з магнітними ефектами, як і затухання від теплової релаксації, що необхідна урахувати при створенні нових феромагнітних сплавів. Підвищення температури при випробуваннях на втому до 400°C викликає зниження опору сплаву під час дії знакозмінних навантажень і помітну деградацію феромагнітних властивостей. Значні структурні зміни полягають в розпаді β - фази при старінні, а також значному зниженню внутрішньої енергії при переходах через пряме і зворотне мартенситні перетворення і точки Кюрі. Так, у зазначеному сплаві деформація в області температур $300 - 400^\circ\text{C}$ відповідає максимуму границі витривалості, положення якої обумовлено частотою циклічного навантаження. Свідомством того є те, що із збільшенням частоти деформації спостерігається інтенсивне зростання пошкоджень від втомленості, які виявляються на поверхні прошарках сплаву. Це пов'язано з наявністю дефектів на поверхні, їх розмірами, формою і розподілом, а також зростанням рівня залишкових напружень, обумовлених появою розтягуючих напружень, які форсують відкриття тріщин втомленості по межі між зернами. Підбір режимів термомеханічної обробки для означеного сплаву не припиняє одночасного зниження міцності та пластичності, не підвищує опір втомленості матеріалу під час теплової деформації. Максимальне число стабільних циклів "нагрівання - охолодження" для означеного сплаву не перевищує величини $0,6 \cdot 10^3$ теплосмін. Тому використовувати цей сплав у конструкціях, що вимагають багаторазової стабільності відтворення заданих термомеханічних та магнітних властивостей, не можна із - за низької надійності і довговічності, виготовлених із цього сплаву тче.

Технічною задачею винаходу є створення феромагнітного сплаву на основі міді, відтворюючого стійкий ефект пам'яті форми, у якого за рахунок введення нових хімічних елементів збільшиться число стабільних циклів деформації з постійно високим рівнем магнітних властивостей і відповідною точкою Кюрі в області температур $- 196^\circ\text{C} +$

400°C

Поставлена технічна задача вирішується за рахунок того, що у феромагнітний сплав на основі міді з ефектом пам'яті форми, що містить марганець і алюміній введеш залізо, молібден, хром і самарій при наступному співвідношенні цих компонентів (% мас.)

МАРГАНЕЦЬ	6,0 - 24,5%
АЛЮМІНІЙ	6,0 - 14,6%
ЗАЛІЗО	1,8 - 13,5%
МОЛІБДЕН	1,5 - 2,8%
ХРОМ	0,8 - 1,7%
САМАРІЙ	0,1 - 1,5%
МІДЬ	ОСНОВА

Введення в сплав заліза в межах $1,8 - 13,5\%$ (% мас.) стабілізує ефект пам'яті форми для робочих температур $- 196^\circ\text{C} + 400^\circ\text{C}$, а також звужує гистерезис мартенситного перетворення до 15°C , причому магнітна проникливість (μ) сплаву збільшується в середньому на $10 - 15\%$ відносно сплаву - прототипу. Виконання сплаву з вмістом заліза менш ніж $1,8\%$ викликає послаблення зв'язку між сусідніми субзернами в структурі сплаву, що викликає передчасне розповсюдження мережі тріщин (в умовах спрямованої дії навантаження) при термоцикуванні через температуру інтервали прямого і зворотного мартенситних перетворень. Введення в сплав заліза більш ніж $13,5\%$ в поєднанні з іншими хімічними елементами викликає появу у матриці сплаву крихких нерозчинних карбідних сполук, суттєво знижуючих міцність сплаву.

Введення в сплав молібдену в межах $1,5 - 2,8\%$ (%мас.) підвищує відношення границі текучості до границі міцності при термоцикуванні з великим ступенем деформації зразків, знижує відпальну крихкість і підвищує опір повзучості. Магнітні властивості сплаву в зазначених межах характеризуються високою початковою магнітною проникливістю і підвищеним електричним опором. Виконання сплаву з вмістом молібдену менш ніж $1,5\%$ підвищує його крихкість в аустенітному стані і повзучість мартенситної фази, а більш ніж $2,8\%$ - знижує границю міцності при незначних значеннях деформації, що викликає передчасне руйнування сплаву, наприклад, на етапах його термомеханічної обробки.

Введення в сплав хрому в межах $0,8 - 1,7\%$ (% мас.) сприяє підвищенню стійкості β - фази, стабілізації точки Кюрі при положенні цієї точки в області температур вище кінця зворотного мартенситного перетворення (A_k), зокрема, при температурах вище 100°C . Окрім того, указаний компонент забезпечує сплаву високу корозійну стійкість і оптимальну пружність в аустенітному стані ($30 - 40 \text{ кг/мм}^2$), що дозволяє усунути залишкову деформацію при постійно прикладених зовнішніх напругах і діючої температури. Виконання сплаву з вмістом хрому менш ніж $0,8\%$ суттєво знижує теплову стійкість сплаву і виключає можливість керування точкою Кюрі при виготовленні сплаву, а більш ніж $1,7\%$ - веде до зниження магнітної проникливості і коерцетивної сили, причому намагніченість сплаву помітно знижується після введення хрому більш ніж $1,68\%$.

Введення в сплав самарія в межах $0,1 - 1,5\%$ (% мас.) суттєво підвищує магнітні властивості

сплаву в середньому на 30 - 35% відносно вже наданих йому властивостей, що зв'язано з перетворенням ромбоєдричної кристалічної ґратки в ОЦК (β - фазу) при температурах нижче кінця прямого мартенситного перетворення (Мк). Виконання сплаву з вмістом самарія більш ніж 1,5% не веде до помітного підвищення магнітних властивостей, а менш ніж 0,1% - зовсім не викликає підвищення магнітних властивостей.

Порівняльний аналіз запропонованого науково-технічного рішення з відомим сплавом показав, що пропонується склад сплаву і співвідношення хімічних елементів в ньому відрізняється від відомого тим, що введеш нові хімічні компоненти Fe, Mo, Cr, Sm, які забезпечили підвищення числа стабільних циклів теплової деформації в 6 - 7 разів (при умові 100% відновлення вихідної геометричної форми при нагріванні вище температури Ак), а також підвищення коерцитивної сили у 4 - 5 разів для виготовлених тче

Аналіз відомих науково - технічних рішень показав, що деякі хімічні елементи введені в запропонований сплав відомі, наприклад, Al, Mn, Fe (авт. свід. СРСР №1803447 С22С9/01, 23.03.93, Бюл. №11). Але введення цих елементів не забезпечує сплавам необхідний мінімум феромагнітних властивостей і стійкої теплової деформації при термоцикуванні через інтервали температур прямого і зворотного мартенситних перетворень.

Для експериментальної оцінки властивостей запропонованого сплаву було підготовлено 20 сумішей інгредієнтів, 13 із яких відтворили оптимальні результати (див. таблицю, сплави №2 - 14). При виготовленні сплавів у якості присадок застосовували три лігатурні з'єднання хімічно чистих металів, Fe - Mo - Cr, Cu - Sm, Al - Mn, що дозволило при проведенні плавки знизити вміст окисних включень і усунути ліквацию після розливу. Кожну плавку проводили в індукційній печі в атмосфері хімічно чистого аргону. Після виплавки в мікроструктурі сплавів не виявлено газової пористості, оскільки при високих температурах була підсилена дегазуюча дія модифікаторів. Із одержаних відливок вирізували зразки розмірами 0,6 x 6,0 x 40 мм. Кожен із зразків, після попередньої термомеханічної обробки, піддавали резистометричним та ділатометричним дослідженням, з метою визначення критичних температур мартенситних перетворень (Мп, Мк, Ап, Ак) та відповідних точок Кюрі (θ). При фазових перетвореннях, тобто при проходженні процесів упорядкування і розпорядкування, хід залежності електричного опору від температури суттєво відхиляється від звичайного, що дозволяє надійно установити зміну фазових процесів і температурні інтервали їх проходження. Методом крутильних ватів визначено магнітні властивості і ступінь відновлення геометричної форми після попередньої деформації зразків закручуванням нижче температури початку прямого мартенситного перетворення (Мп) і наступного нагрівання ви-

ще температури початку зворотного мартенситного перетворення (Ап). Основною частиною таких вагів являється крутильний важіль, який підвищено на тонкому дроті (нитці підвісу). Дослідний зразок кріпили на одному кінці важеля і розташовували між полюсами постійного магніту Пондеромоторна сила, діюча на зразок зі сторони неоднорідного магнітного поля, створює момент кручення нитки підвісу, до якого прикріплено горизонтальне плече. Відхилення важеля фіксувалося автоматично записуючою системою, жорстко зв'язаною з системою крутильних вагів. Основні результати досліджень приведені у таблиці.

Аналіз результатів досліджень свідчить, що запропонований сплав у заявлених межах (див. таблицю, спл. №2 - 14) після попередньої деформації закручуванням на 1,5% нижче температури початку прямого мартенситного перетворення (Мп) і наступного нагріву вище температури кінця зворотного мартенситного перетворення (Ак) повністю відновлює початкову форму на 100% (оптимальний результат) в межах (1,1 - 5,3) 10^3 циклів в інтервалі температур - 196°С + 500°С, причому стабільність відтворення максимальної величини коерцитивної сили ($H_c = 25,6 - 81,4$ ерстед) і точки Кюрі ($\theta = -97 + 420$ °С) зафіксовано при одному і тому ж значенні магнітної індукції ($B = 11200 - 11500$ гаус) у відповідних інтервалах температур - 188°С + 376°С та - 162°С + 457°С. В той же час, зразки сплаву - прототипу (див. таблицю, спл. №16 - 20) мають в 4 - 5 раз нижче коерцитивну силу ($H_c = 2,5 - 22,4$ ерстед) та в 5 - 7 раз нижче число стабільних циклів ((0,2 - 0,7) 10^3), що підтверджує необхідність введення в сплав вище означених компонентів, суттєво підвищуючих стабільність заданих термомеханічних і магнітних властивостей запропонованих сплавів.

Таким чином, тільки у заявлених межах хімічні елементи забезпечують одержання феромагнітного сплаву на основі міді з ефектом пам'яті форми, стабільно відтворюючого задані властивості, у якого за рахунок формування специфічної структури одночасно забезпечується стійка зміна геометричної форми в інтервалі температур - 196°С + 400°С і при цьому зберігаються достатньо високі магнітні властивості, а саме, магнітна проникність і коерцитивна сила.

Використання запропонованого сплаву приведе до суттєвої економії дорожкокоштуючих і дорогоцінних матеріалів, витрачаємих при виготовленні електронних регуляторів температури. При цьому, суттєво підвищиться їх надійність роботи, особливо при низьких температурах, а також знизиться трудоемність при виготовленні.

Промислове виробництво зазначеного сплаву може бути здійснено на металургійних заводах, що спеціалізуються на випуску кольорових сплавів. Для цього необхідно застосувати стандартне технологічне обладнання з деякими змінами в технологічному ланцюгу.

Таблиця

№ спл	ХІМІЧНІ ЕЛЕМЕНТИ, %мас Точка Мн								Точка θ °С	Коер сила, Hс ерстед	Число стаб цикл n 103	Примтка
	Mn	Al	Fe	Mo	Cr	Sm	Cu	°С				
1	25 0	5 8	13 7	1 4	1 8	1 6	осн	-	457	46 4	-	Механіч руйнуван- ня зразка
2	24 5	6 0	13 5	1 5	1 7	1 5	осн	386	420	81 4	1 1	
3	23 0	7 5	12 4	1 6	1 8	1 4	осн	264	315	76 3	1 6	Оптимальні ре- зультати
4	21 2	8 0	11 6	1 7	1 5	1 3	осн	243	291	71 2	2 0	
5	19 8	9 0	10 3	1 8	1 4	1 2	осн	210	272	53 6	2 6	
6	18 0	10 2	9 2	1 9	1 3	1 1	осн	165	216	63 2	2 8	
7	16 5	10 7	8 4	2 0	1 2	1 0	осн	112	173	61 9	3 1	
8	15 2	11 2	7 5	2 1	1 1	0 9	осн	46	95	59 7	3 3	
9	13 8	11 8	6 4	2 2	1 0	0 8	осн	8	65	50 1	3 5	
10	12 5	12 0	5 5	2 3	1 0	0 7	осн	- 27	46	31 4	3 8	
11	11 0	12 2	4 6	2 4	1 0	0 6	осн	- 45	27	30 2	4 2	
12	9 5	12 7	3 2	2 5	0 9	0 5	осн	- 70	- 15	25 6	4 4	
13	7 8	13 0	2 5	2 6	0 9	0 3	осн	- 145	- 82	116 3	4 9	
14	6 0	14 6	1 8	2 8	0 8	0 1	осн	- 188	- 97	95 8	5 3	
15	5 8	15 0	1 6	3 0	0 7	0 08	осн	-	- 162	56 0	-	Відсутній ЕПФ
СПЛАВ - ПРОТОТИП												
16	18 7	6 0	-	-	-	-	осн	-	280	22 4	-	Відсутній ЕПФ
17	14 5	8 0	-	-	-	-	осн	110	147	18 0	0 3	Механічне руйну- вання зразків
18	10 6	12 4	-	-	-	-	осн	80	245	11 4	0 7	
19	9 2	13 0	-	-	-	-	осн	- 140	60	18 1	0 2	Відсутній ЕПФ
20	6 0	15 0	-	-	-	-	осн	-	- 185	2 6	-	

* Значення магнітної індукції (В) у всіх приведених випадках постійна, в межах 11200 - 11500 гаус