

**В. П. Красовський\***

## **ДОСЛІДЖЕННЯ КАПІЛЯРНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТА ПЛАВКА СПЛАВУ НІКЕЛЬ—ТИТАН (NiTiNOL) З ЕФЕКТОМ ПАМ'ЯТІ ФОРМИ**

Вивчено змочування фториду кальцію розплавами нікель—титан при температурах 1000—1300 °С. Значення крайового кута змочування більші за 90 град. Незмочування дозволило плавити сплав нікеліду титану (NiTiNOL (Ni — 45% (мас.) Ti)), який володіє ефектом пам'яті форми, в тиглях з галогенідного вогнетриву.

*Ключові слова:* сплави з ефектом пам'яті форми, нікелід титану, галогенідні вогнетриви, плавка в тиглях, змочування.

### **Вступ**

Більшість металів і сплавів при навантаженні, знаходячись під дією напруг більших, ніж межа пружності ( $\sigma > \sigma_{пр}$ ), після зняття прикладених навантажень не відтворюють первісні розміри і форму. Порівняно недавно (в 1961 р.) були відкриті сплави, що володіють ефектом пам'яті форми. Ці сплави після пластичної деформації відновлюють свою первісну геометричну форму в результаті нагрівання (ефект пам'яті форми) або безпосередньо після зняття навантаження (надпружність).

Механізмом, що визначає властивості пам'яті форми, є оборотне кристалографічне термопружне мартенситне перетворення — ефект Курдюмова. Це перетворення супроводжується зміною об'єму, що носить зворотний характер, забезпечуючи пам'ять форми.

У сплавах з ефектом пам'яті форми при охолодженні відбувається ріст термопружних кристалів мартенситу, а при нагріванні — їхнє зменшення або зникнення. Ефект пам'яті форми найбільше добре виявляється при низьких температурах і у вузькому інтервалі температур, іноді порядку декількох градусів.

В даний час відома велика кількість сплавів зі зворотним мартенситним перетворенням, що володіють у різному ступені властивостями пам'яті форми: Ni—Ti, Ti—Nb, Pt—Ti та ін.

В залежності від температури мартенситного перетворення та механічних властивостей сплави з ефектом пам'яті форми мають широкий діапазон застосування [1—4]. Вони використовуються в ядерній енергетиці [5], медицині [6—8], в якості робочих тіл приводів та двигунів циклічної та монотонної дії робототехнічних систем [9], як демпфіруючі елементи різних приладів [10], в космічному матеріалознавстві [11].

Найбільше широко використовують сплави на основі мононікеліду титану NiTi, що одержали назву NiTiNOL. Ефект пам'яті форми у цьому з'єднанні може повторюватися протягом багатьох циклів. Він вигідно

---

\* В. П. Красовський — кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник, Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України.

відрізняється від інших сплавів з пам'яттю форми високими фізико-механічними і технологічними характеристиками. Ефект пам'яті форми в сплавах на основі NiTi виявляється в строго визначеному для кожного сплаву інтервалі температур від декількох до десятків градусів. Змінюючи масове співвідношення в сплаві, додаючи в нього інші елементи, вдається змінювати температуру, при якій проявляється ефект пам'яті форми в широких межах.

Сплав NiTiNOL виготовляється за допомогою безпосереднього плавлення титану та нікелю в вакуумно—гарнісажній або в електродуговій печі з електродом, який витрачається, в захисній атмосфері аргону або гелію при тиску більше за 50 МПа. Шихтою в обох випадках є йодидний титан чи титанова губка, які пресуються в брикети, і нікель марок Н-0 та Н-1. Для отримання рівномірного хімічного складу по всьому об'єму зливка плавлення проводять два або три рази. Для повної гомогенізації хімічного складу здійснюють відпал при температурах 950—1000 °С в інертній атмосфері в вогнетривких тиглях [12]. Для виготовлення різних видів виробів зі сплаву, наприклад стрічок, проволоки та інших, виконують плавлення його в вогнетривких тиглях. Так, тонкомірний матеріал (стрічку) на основі нітінолу, наприклад зі сплаву  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ , який отримують швидким загартуванням розплаву на мідному барабані, плавлять при температурі 1150 °С в кварцовому тиглі.

Матеріали з ефектом пам'яті форми з великим вмістом титану відносяться до хімічно агресивних розплавів (наприклад, NiTiNOL містить 45% (мас.) Ti). Сплави, що містять титан, показують високий ступінь змочування та повне розтікання цих розплавів по поверхні стандартних вогнетривів (оксидів, карбідів, нітридів, графіту й інших). Спостерігаються проникнення розплаву по границях зерен вогнетривкого матеріалу, по тріщинах та порах його, роз'їдання та руйнування матеріалу, висока адгезія (прилипання) рідкого металу до стінок тиглів з одного боку та насичення і забруднення сплаву продуктами взаємодії — елементами матеріалу тигля, зокрема киснем, вуглецем, азотом з утворенням оксидів, нітридів, карбідів титану. Таке явище пояснюється великою хімічною спорідненістю цього металу до кисню, азоту, вуглецю.

Недоліками одержання сплаву NiTiNOL є обов'язкове використання багатоступінчатого технологічного процесу та гомогенізація його в тиглях. Крім того, для одержання різних видів виробів зі сплаву, наприклад стрічок, проволоки та інших, необхідним є плавлення його в вогнетривких тиглях. Домішки, що потрапляють у сплави в результаті їх взаємодії з тиглем, мають великий вплив на якість багатьох сплавів спеціального призначення, які виплавляються в таких тиглях. Крім того, температури мартенситного перетворення є функцією хімічного складу сплаву. Невелике змінення складу (цілеспрямоване або внаслідок забруднення киснем, азотом, вуглецем) веде до зміни цих температур. Такі забруднені сплави не тільки переминюють температуру мартенситного перетворення, але й можуть зовсім втратити можливість до нього [13].

Проблема отримання вогнетривких матеріалів, які не будуть змочуватися та забруднювати хімічно агресивні розплави з ефектом пам'яті форми, що містять хімічно активні компоненти — титан, цирконій або інші, існує, тому що ці матеріали важливі для практики.

Наші попередні дослідження [14—19] показали можливість успішного використання фторидів лужноземельних металів в якості вогнетривів для лиття, плавлення та гомогенізації високо хімічно активних сплавів. Такі розплави не змочують поверхню фторидів — краплі легко відокремлюються від неї. Сплав практично не має домішок. Вміст домішок лужноземельних металів у сплавах Cu—50% (мас.) Ti та Ni—70% (мас.) Zr після 1 год в контакт з фторидним вогнетривом при температурах 1200—1250 °C складає менше 0,01%. Обмеження має бути накладено лише на температури плавлення, що не повинні перевищувати температуру плавлення самого фториду 1350—1450 °C.

Мета даних досліджень — вивчення змочування і контактної взаємодії сплавів нікель—титан з фторидом кальцію і можливості плавлення та гомогенізації сплаву NiTiNOL з пам'яттю форми в галогенідних вогнетривах.

### *Методи дослідження та матеріали*

Дослідження змочування виконували методом лежачої краплі в вакуумі  $2 \cdot 10^{-3}$  Па в інтервалі температур 1000—1300 °C. В якості твердої фази використовували підкладки монокристалічного фториду кальцію, який шліфували та полірували до шорсткості поверхні 0,01 мкм. Перед дослідженнями фторид очищували за допомогою ацетону та спирту. В якості рідкої фази брали електролітичний нікель, мідь та йодидний титан. Сплав NiTiNOL виплавляли в галогенідних тиглях та трубках, які було виготовлено методами порошкової металургії.

### *Результати дослідження та їх обговорення*

Результати вивчення змочування наведені у таблиці. Всі вивчені нікель—титанові сплави не змочують фторид кальцію. При температурі плавлення (1240—1310 °C) сплаву нікелід титану (Ni—45% (мас.) Ti) крайовий кут змочування дорівнює 129 град. З даних таблиці випливає, що змочування має місце лише при температурі 1000 °C для системи (Ni—71,5% (мас.) Ti)/CaF<sub>2</sub>, крайовий кут змочування дорівнює 90 град. При підвищенні температури для всіх систем кути стають на багато більше, ніж за 90 град. В таких системах при високих температурах утворюються рідкі та летючі продукти взаємодії титану з фтором. Між твердою фазою і сплавом існує газовий прошарок, що призводить до незмочування [20].

На рис. 1 показані краплі сплавів після досліджень, в тому числі, наведено краплю сплаву NiTiNOL після змочування підкладки кераміки з оксиду алюмінію. Оксид алюмінію змочується розплавом нікеліну титану, крайовий кут дорівнює 10 град. Крапля розплаву розтікається до рівноважного кута дуже швидко (за 3—5 хв). Особливу зацікавленість викликало вивчення змочування розплавами з великим вмістом титану підкладок із кварцового скла. Це зумовлено тим, що ряд авторів використовують кварцові тиглі для плавлення сплавів з ефектом пам'яті форми, наприклад Ni<sub>25</sub>Ti<sub>50</sub>Cu<sub>25</sub> [21], Ni<sub>44,77</sub>Ti<sub>50,13</sub>Cu<sub>5,1</sub> [22], Ni<sub>47,74</sub>Ti<sub>45,03</sub>Cu<sub>7,23</sub> та Ni<sub>47,38</sub>Ti<sub>45,66</sub>Cu<sub>6,97</sub> [23], або сплавів, які здатні до аморфотизації [24], для подальшого отримання виробів з них у вигляді тонкої стрічки.

**Змочування фториду кальцію розплавами нікель—титан та  
нікель—титан—мідь**

**Wetting of calcium fluoride by nickel—titanium and nickel—titanium—  
copper alloys**

Склад, % (мас.)	Температура, °С	Крайовий кут змочування, (град) за час, (хв.)					
		1	3	5	10	20	30
Ni—45 Ti	1300	129	129	129	129		
	1000	124	115	107	100	95	90
Ni—71,5 Ti	1050	123	123	123	123	123	123
	1100	125	125	125	125		
	1200	126	126	126	126		
Ni—35 Ti	1120	128	128	128	128		
	1150	129	129	129	129		
	1200	129	129	129	129		
Ni— 43,94Ti— 29,14 Cu	1050	110	110	110	110		
	1100	110	110	110	110		
	1150	121	121	121	121		
Ni— 44,77 Ti— 6,04 Cu	1000	96	96	96	96		
	1050	107	110	111	111		
	1100	123	123	123	123		
	1200	127	127	127	127		
Ni— 40,41 Ti— 19 Cu	1250	128	128	128	128		
Ni— 39,8 Ti— 8,48 Cu	1250	129	129	129	129		

На рис. 2 та 3 наведено результати змочування кварцового скла розплавом Ni—70% (мас.) Ti при  $T = 1250$  °С. Крапля тече дуже швидко (1—3 хв), крайовий кут змочування складає близько 5—10 град. При кристалізації крапля відокремилась від підкладки ще при температурі близько 400—450 °С. На рис. 3 видно, що є висока адгезія сплаву, що закристалізувався до підкладки, яка після змочування має дуже пошкоджену поверхню, є часткове розшарування кварцового скла. Руйнування підкладки пояснюється великою різницею в КТР кварцового скла та сплаву нікель—титан.

Було виконано плавлення сплаву NiTiNOL (Ti—55% (мас.) Ni) з вихідних компонентів у галогенідному тиглі, який був вставлений в графі-

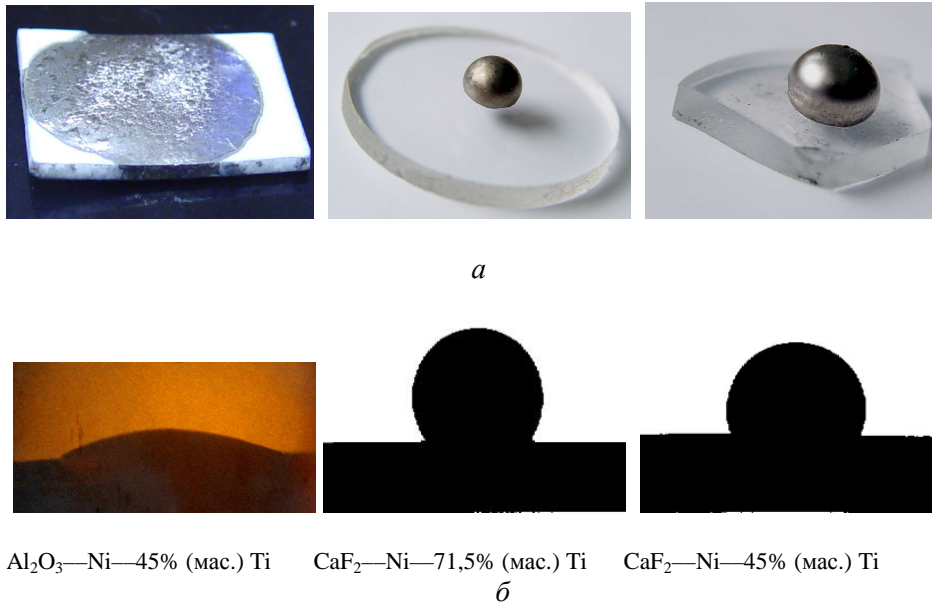


Рис. 1. Реальні краплі (*a*) та їх профілі (*b*)

Fig. 1. Real drops (*a*) and their profiles (*b*)

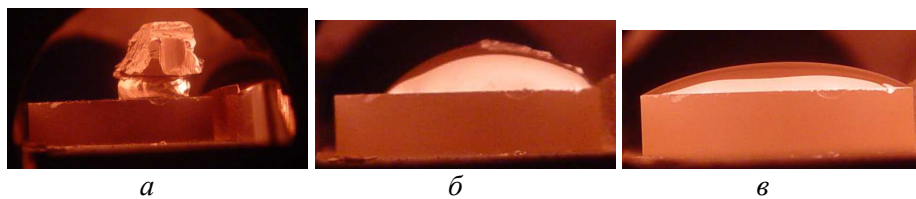


Рис. 2. Змочування в системі кварцове скло—розплав Ni + 70% (мас.) Ti: *a* —  $T = 1000\text{ °C}$ , початок контактного плавлення; *б* —  $T = 1150\text{ °C}$ , час — 5 хв, неповне розчинення компонентів; *в* — температура досліду  $1250\text{ °C}$

Fig. 2. Wetting in quartz—Ni + 70% (mas.) Ti melt system: *a* —  $T = 1000\text{ °C}$ , beginning of contact melting; *б* —  $T = 1150\text{ °C}$ , time — 5 min, not full dissolution of components; *в* — temperature of experiment  $1250\text{ °C}$



Рис. 3. Розплав, що за кристалізувався в системі кварцове скло—розплав Ni + 70% (мас.) Ti: *a* — погляд згори; *б* — погляд збоку; *в* — підкладка та відокремлений сплав

Fig. 3. Melting, which is crystallized, of quartz—Ni + 70 % (mass) Ti alloy system: *a* — the top view; *б* — the kind with a side; *в* — the substrate and the separated alloy

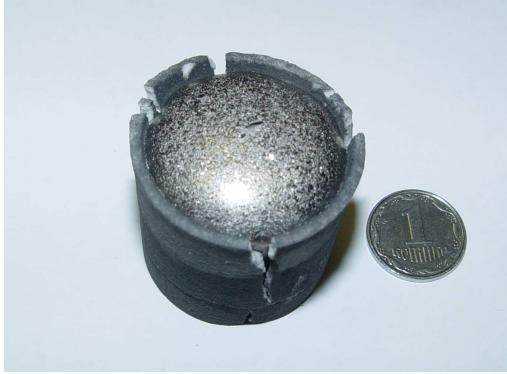


Рис. 4. Результат плавлення сплаву NiTiNOL в тиглях з галогенідного вогнетриву в інтервалі температур 1250—1310 °С

Fig. 4. Melting of the NiTiNOL alloy in crucible from halogenide refractory at temperature interval 1250—1310 °С

товий стакан в вакуумі. При температурі 1250 °С почалося активне контактне плавлення сплаву, що призвело до екзотермічної реакції з великим виділенням тепла. Весь сплав розплавився майже миттєво і відбувся спалах. На рис. 4 показано результати плавлення нікеліда титану в галогенідному тиглі в інтервалі температур 1250—1310 °С та гомогенізації впродовж 30 хв. Зливкок вийшов чистим, який не змочує вогнетрив та легко відокремлюється від тигля. Верхній край фторидної чашки виявився оплавленим, але вона зберегла свої форми і розміри по зовнішньому діаметру і висоті. Чашка в декількох місцях тріснула тому, що галогенідний матеріал тигля та сплав мають різні ТКР.

З метою зменшення теплового ефекту, що має місце при плавленні сплаву NiTiNOL безпосередньо з титану та нікелю, було проведено досліді по виготовленню сплаву, який плавився у дві стадії:

- спочатку готували евтектичні сплави Ni—71,5% (мас.) Ti та Ni—35% (мас.)Ti, які мають температури плавлення менші ніж сплав Ni—45% (мас.) Ti;
- далі плавили NiTiNOL з двох попередніх сплавів.

Таким чином, вдалося уникнути сильного підвищення температури процесу. Плавили сплав при температурі 1250 °С та витримці впродовж 60 хв. Галогенідна чашка була розділена на дві частини вздовж осі з метою покращення виймання зливку. Розплав із тріщини не витік. Сплав не змочує чашку.

### **Висновки**

Таким чином, галогенідні вогнетриви можуть бути використані для виплавлення та гомогенізації сплавів з ефектом пам'яті форми з великим вмістом титану.

Автор висловлює подяку академіку НАН України Найдічу Ю. В. за обговорення результатів, що отримані в роботі.

**РЕЗЮМЕ.** Изучена смачиваемость фторида кальция расплавами никель—титан при температурах 1000—1300 °С. Значения краевого угла смачивания составляли больше 90 град. Это позволило выплавить сплав никелида титана (Ni—45% (мас.)Ti), который обладает эффектом памяти формы, в тиглях из галогенидного огнеупора.

**Ключевые слова:** сплавы с эффектом памяти формы, NiTiNOL, галогенидные огнеупоры, плавка в тиглях, смачивание.

1. *Лихачев В. А., Кузьмин С. Л., Каменцева З. П.* Эффект памяти формы. — Л.: Изд-во ЛГУ, 1987. — 216 с.
2. *Зеленов Б. А., Крылов Б. С., Лихачев В. А.* Сплавы с управляемыми функциональными свойствами — прототип интеллектуальных материалов // Сб. трудов в 3 х ч. “Материалы с эффектом памяти формы”, I Российско-американского семинара и XXXI семинара “Новые физические и математические принципы в компьютерном конструировании материалов с эффектом памяти формы. Свойства материалов и их применение”, 13—17 ноября 1995, Санкт-Петербург. — Ч. III. — 1995. — С. 55—58.
3. *Ооцука К., Симидзу К., Судзуку Ю. и др.* Сплавы с эффектом памяти формы. — М.: Металлургия, 1990. — 227 с.
4. *Duerig T. W., Melton K. N., Stockel D., Wayman C. M.* Engineering Aspects of Shape Memory Alloys. — Butterworth-Heinemann Ltd, 1990. — 449 p.
5. *Ионайтис Р. Р., Котов В. В., Туктэров М. А.* Использование сплавов с памятью формы в ядерной энергетике // Там же. — Ч. II. — 1995. — С. 133—134.
6. *Рыклина Е. П., Морозова Т. В., Прокошкин С. Д.* Биомедицинская инженерия в создании и применении нитиноловых эндопротезов с эффектом памяти формы // Там же. — Ч. II. — 1995. — С. 51—54.
7. *Прокошкин С. Д., Рыклина Е. П., Хмелевская И. Ю. и др.* Устройство для экстравазальной коррекции функции клапанов магистральных вен из никелида титана с эффектом памяти формы // Там же. — Ч. II. — 1995. — С. 55—59.
8. *Карев В. А., Рыжков В. К., Пульнев С. А., Щукин С. В.* Применение нитинолового стента с эффектом сверхупругости в интервенционной радиологии // Там же. — Ч. II. — 1995. — С. 82.
9. *Лихачев В. А., Лопота В. А., Степанов Ю. Н., Юдин В. И.* Перспективы применения сплавов с эффектом памяти формы в робототехнике // Там же. — Ч. III. — 1995. — С. 59—61.
10. *Воронков А. В., Лихачев В. А.* Исследование никелида титана в качестве рабочего тела управляемых демпферов // Там же. — Ч. I. — 1995. — С. 83.
11. *Kravchenko Yu. D., Lichachev V. A., Razov A. I. et al.* The use of shape memory alloys in space building // Там же. — Ч. I. — 1995. — С. 58—61.
12. *Biggs T. et al.* // Mater. Science and Engineering. — 1999. — A273—275. — P. 204—207.
13. *Anokhin S. V., Lotkov A. I., Grishkov V. N.* The substitution impurity influence on the succession and temperatures of martensitic transformations in TiNi // Сб. трудов в 3 х ч. “Материалы с эффектом памяти формы”, I Российско-американского семинара и XXXI семинара “Новые физические и математические принципы в компьютерном конструировании материалов с эффектом памяти формы. Свойства материалов и их применение”, 13—17 ноября 1995, Санкт-Петербург. — Ч. I. — 1995. — С. 29—33.
14. *Naidich Y. V., Krasovsky V. P.* The nonwettability behaviour of solid substrates in contact with chemical active rich Ti-, Zr-, Hf- liquid alloys // J. Mater. Sci. Letter. — 1998. — 17. — P. 683—685.

15. *Naidich Y., Krasovsky V.* The wetting and contact interaction of Ti, Zr and Hf containing alloys with alkaline-earth metal fluorides // Proceeding Internat. Conf. HTC-97, Cracow, Poland. — Cracow: Foundary Research Institute, 1998. — P. 87—93.
16. *Найдич Ю. В.* Смачиваемость галоидных соединений расплавленными металлами. Физико-химический и практический аспекты // Порошковая металлургия. — 2000. — № 7/8. — С. 38—47.
17. *Красовский В. П., Чувашов Ю. Н., Феночка Б. В.* Контактное взаимодействие титансодержащих расплавов с дифторидами щелочно-земельных металлов // Адгезия расплавов и пайка материалов. — 1992. — № 28. — С. 26—30.
18. *Красовский В. П., Найдич Ю. В.* Смачиваемость фторида кальция V-, Nb, Cr-содержащими расплавами // Порошковая металлургия. — 2002. — № 1/2. — С. 81—85.
19. *Найдич Ю. В., Красовский В. П., Чувашов Ю. Н.* Смачивание фторидов магния, бария и кальция металлическими расплавами // Адгезия расплавов и пайка материалов. — 1990. — № 24. — С. 33—36.
20. *Найдич Ю. В., Красовский В. П.* Взаимодействие металлических расплавов с тугоплавкими фторидами и разработка новых огнеупоров для выплавки активных металлов // Актуальные проблемы современного материаловедения — К.: ИД “Академперіодика”, 2008. — С. 431—452.
21. *Ситников Н. Н., Менушенков А. П., Шеляков А. В.* Наноструктурированные сплавы системы TiNi—TiCu с эффектом памяти формы // Материалы Первой Всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи “Функциональные наноматериалы для космической техники”, 24—26 ноября 2009, Москва. — С. 142—148.
22. *Манджavidze А. Г., Барнов В. А., Соболевская С. В., Маргвелашвили О. В.* Использование материалов с эффектом памяти формы в качестве рабочего тела в мартенситных двигателях // Журн. техн. физики. — 2006. — 76, № 5. — С. 131—133.
23. *Пат. № 4337090 США.* — Оpubл. 29.06.82.
24. *Верховлюк А. М., Беспалый А. А., Шумихин В. С.* Влияние магния и иттрия на процесс смачивания кварцевого стекла расплавом на основе циркония // Адгезия расплавов и пайка материалов. — 2005. — № 38. — С. 59—68.

Надійшла 11.12.09

**Krasovsky V. P.**

**Research of capillary properties and melting of nickel—titanium (NiTiNOL) shape memory alloy**

Wettability of calcium fluoride by the nickel—titanium alloys at temperatures 1000—1300 °C is investigated. Contact angle values are more than 90 deg. It has allowed melting a Ni—45% (mas.) Ti shape memory alloy in galogenide crucibles.

**Keywords:** *shape memory alloys, NiTiNOL, galogenide refractory, melting in crucible, wetting.*