

СПЛАВИ З ЕФЕКТОМ ПАМ'ЯТІ ФОРМИ – ПОТУЖНИЙ КЛАС ФУНКЦІОНАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

Ю. М. Коваль

Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ

Надійшла до редакції 05.04.05

Резюме: В даній роботі розглянуто один із класів функціональних матеріалів – металічні сплави, які зазнають мартенситних перетворень, що спричиняють незвичайні фізико-механічні властивості (ефект пам'яті форми, надпружність, висока демпфуюча здатність та ін.). Цей клас матеріалів одержав загальну назву – сплави з ефектом пам'яті форми (ЕПФ). Розглянуто фізичні основи прояву матеріалами таких властивостей, застосування сплавів з пам'яттю форми в світовій практиці та перспективи їх використання в Україні. Запропоновано технології виготовлення сплавів з ЕПФ та переробка їх для одержання напівфабрикатів. Приводяться приклади конкретних пристроїв, в яких використовуються сплави з ЕПФ, розроблені в ІМФ НАН України. Розглядаються перспективи створення нових функціональних матеріалів, зокрема, високотемпературних сплавів з ефектом пам'яті форми (ЕПФ проявляється при температурах $>150^{\circ}\text{C}$), композитних матеріалів з використанням сплавів з ефектом пам'яті форми тощо.

Ключові слова: функціональні матеріали, мартенситні перетворення, сплави з ефектом пам'яті форми, промислове застосування.

Ю. М. Коваль. СПЛАВЫ С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ – МОЩНЫЙ КЛАСС ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ.

Резюме: В данной работе рассмотрен один из классов функциональных материалов – металлические сплавы, которые испытывают мартенситные превращения, которые вызывают необычные физико-механические свойства (эффект памяти формы, сверхупругость, высокая демпфирующая способность и др.). Этот класс материалов получил общее название – сплавы с эффектом памяти формы (ЕПФ). Рассмотрены физические основы проявления материалами таких свойств, применение сплавов с памятью формы в мировой практике и перспективы их использования в Украине. Предложены технологии изготовления сплавов с ЕПФ та переработка их для получения полуфабрикатов. Приводятся примеры конкретных устройств, в которых используются сплавы с ЕПФ, разработанные в ИМФ НАН Украины. Рассматриваются перспективы создания новых функциональных материалов, в частности, високотемпературных сплавов с эффектом памяти формы (ЕПФ проявляется при температурах $>150^{\circ}\text{C}$), композитных материалов с использованием сплавов с эффектом памяти формы и тому подобное.

Ключевые слова: функциональные материалы, мартенситные превращения, сплавы с эффектом памяти формы, промышленное применение.

Yu. M. Koval. SHAPE MEMORY ALLOYS – POWERFUL CLASS OF FUNCTIONAL MATERIALS.

Abstract: The present paper considers one of the classes of functional materials – metallic alloys undergoing martensitic transformations which cause unusual physical-mechanical properties (shape memory effect, superelasticity, high damping capacity etc.). This class of materials got the general name – Shape Memory Alloys (SMA). Physical background for shape memory behavior is described. SMA industrial application and its prospects in Ukraine are discussed. The technologies for SMA production, processing, treatment and semi-finished product preparation are proposed. Working examples of the particular devices incorporated with SMA and developed in the Institute for Metal Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine are given. The prospects for the development of new functional materials, in particular, high temperature shape memory alloys (shape memory takes place at temperatures $>150^{\circ}\text{C}$), SMA composite materials etc.

Keywords: functional materials, martensitic transformations, shape memory alloys, industrial application.

ВСТУП

Сучасне фізичне матеріалознавство порівняно недавно одержало нову класифікацію за об'єктами своїх інтересів і відповідних напрямлень наукових досліджень. Якщо провести порівняльний аналіз розвитку науки про матеріали в часі ми одержимо картину представлену на рис. 1.

Конструкційні матеріали характеризуються головним чином своїми механічними властивостями і, як правило, використовуються в конструкціях, що витримують навантаження (табл. 1).

Функціональні матеріали – це матеріали, які використовуються в різних областях науки і техніки для вирішення різноманітних конкретних задач шляхом використання їх функціональних характеристик, а не конструкційних властивостей (табл. 2).

Мультифункціональні матеріали характеризуються декількома функціональними властивостями, які використовують в практичних цілях (табл. 3).

Табл. 1. Конструкційні матеріали

Матеріали
Сталь
Дерево
Залізо
Бетон

Smart чи intelligent матеріали здатні реагувати на внутрішній чи зовнішній вплив (зміну навкілля) і приводити у дію свої функції у відповідність до цих змін.

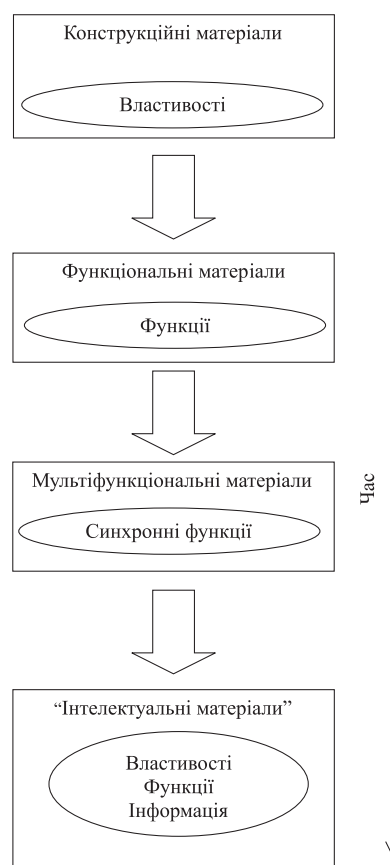


Рис. 1. Розвиток матеріалознавства

Табл. 2. Функціональні матеріали

Матеріали	Властивості
Нікель-титан Сульфід кадмію Залізо-тербій Титан барія Германій	Пам'ять форми П'єзоелектричність Магнітострикція Фероелектричність Фотопровідність

Табл. 3. Мультифункціональні матеріали

Матеріали	Властивості
Цирконат-титанові сплави Ніобат свинцю-магнію Тербій-залізо-диспрозій	П'єзоелектричність Термострикція Термомагнітострикція

З моменту своєї появи матеріалознавство потерпіло значну еволюцію – від використання "інертних" конструкційних матеріалів до матеріалів, які виконують конкретні функції, до активних чи адаптивних матеріалів і, в кінці, до smart – матеріалів з великими можливостями розпізнавання і реагування.

В даній роботі буде розглянуто тільки один клас функціональних матеріалів – металічні сплави, які зазнають мартенситних перетворень, а також незвичайні фізико-механічні властивості обумовлені цими перетвореннями.

ФІЗИЧНІ ОСНОВИ ПРОЯВЛЕННЯ СПЛАВАМИ НЕЗВИЧАЙНИХ ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

У 60-х роках ХХ століття в практичних розробках матеріалознавців і конструкторів почали використовуватися нові функціональні матеріали з незвичайними фізико-механічними властивостями (ефектом пам'яті форми, надпружністю, високою демпфуючою здатністю та ін.) під загальною назвою – сплави з ефектом пам'яті форми (ЕПФ).

Фізична основа прояву матеріалами таких властивостей пов'язана з відкриттям видатними українськими вченими в 50-х роках минулого сторіччя (академіком Г. В. Курдю-

мовим і професором Л. Г. Хандросом) нового ефекту – ефекту Курдюмова, зв'язаного з явищем термоупружної рівноваги фаз при перетвореннях мартенситного типу [1].

Явище термоупружної рівноваги фаз – ефект Курдюмова – це явище поступового росту (зникнення) кристалів мартенситу при зміні температури і/або напруженого стану. Термопружна рівновага фаз пояснюється наявністю рівноваги між рушійною силою перетворення хімічного походження і протидіючою пружною енергією, яка пропорційна розміру кристалу мартенситу. Збільшення різниці вільних енергій мартенситної і матричної фаз ΔF при зниженні температури приводить до росту кристалів мартенситу, який зупиняється, коли пружна енергія ΔE зрівняється з ΔF . При нагріванні внаслідок зменшення ΔF рівновага досягається при менших розмірах кристалів мартенситу. Аналогічний вплив на переміщення міжфазних границь чинять зовнішні напруження (при збільшенні напружень кристали мартенситу ростуть, а при зменшенні – стають меншими і зникають). Необхідною умовою термопружної рівноваги фаз є збереження когерентності ґраток мартенситу і матриці на границі розділу фаз, яке виконується при малій рушійній силі перетворення, малій зсувній компоненті деформації форми, незначних об'ємних ефектах перетворення і високих міцнісних характеристиках матриці і мартенситу. Явище термопружної рівноваги фаз має місце в сплавах, в яких мартенситне перетворення задовольняє переліченим вище умовам (наприклад, у Au-Cd, Cu-Al-Ni, Cu-Al-Mn, Ni-Ti, Cu-Zn-Al і т. ін.).

Термін ефект пам'яті форми (от англ. shape memory effect) і перше промислове впровадження (кріофітинги для з'єднання трубопроводів військових літаків) належать фахівцям США.

Ефект пам'яті форми [2] – властивість металів і сплавів відновлювати вихідну фор-

му при нагріванні після значного непружного деформування (в мартенситному стані чи в інтервалі температур мартенситного перетворення). В залежності від механізму деформації мартенситу чи високотемпературної фази ступінь відновлення форми може бути повною чи частковою. Повне відновлення форми спостерігається коли непружна деформація проходить шляхом утворення переважно орієнтованих кристалів мартенситу і/або переорієнтації вже присутніх кристалів мартенситу шляхом деформаційного двійникування кристалів. При нагріванні в процесі оберненого мартенситного перетворення за рахунок зворотного переміщення міжфазних, міжмартенситних і внутрішньомартенситних границь високотемпературна фаза відновлює вихідну орієнтацію, що, в свою чергу, приводить до знищення непружної деформації. Величина заданої непружної деформації досягає насичення при деякій її критичній величині ($\epsilon_{кр.}$). Для різних сплавів $\epsilon_{кр.}$ визначається кристалогеометричними характеристиками і здатністю змінювати форму при деформації тільки по мартенситному механізму, а не шляхом звичайних механізмів пластичної деформації. Для сплавів з термopружним мартенситним перетворенням, яке характеризується високою рухливістю границь, обернена деформація може досягати 5–10 %. Спільна дія пластичної деформації і деформації по мартенситному механізму приводить до ефекту оберненої пам'яті форми – властивості металів і сплавів довільно змінювати форму в інтервалі прямого і оберненого мартенситного перетворення, а також до появи ефекту реверсивної пам'яті форми – двократному довільному змінненню форми при охолодженні або нагріванні.

Властивість під назвою надпружність [3] (псевдопружність, аномальна пружність) – властивість сплавів під дією прикладеної напруги зазнавати значну (до 25 %) деформацію і без видимих залишкових явищ поверта-

тись в вихідне становище після зняття напруги. Надпружність може бути обумовлена різними причинами: виникненням під дією прикладених напружень переважно орієнтованих кристалів мартенситу в області температур, де при відсутності напружень мартенситна фаза не з'являється, та їх зникненням при знятті напружень, в результаті чого відбувається зворотне мартенситне перетворення; протіканням в полі зовнішніх напружень міжмартенситних переходів, що виявляється в послідовному виникненні ряду щільноупакованих фаз, які відрізняються кристалічною структурою (при зменшенні напружень мартенситні фази зникають в зворотній послідовності); рухом під дією напружень двійникових границь в мартенситі, тобто ростом одних двійників за рахунок інших та їх зворотним переміщенням при знятті напружень (кристалічна структура мартенситу не змінює своєї симетрії).

В залежності від хімічного складу сплаву, температури дослідження, кристалографічної орієнтації вихідної фази можуть діяти один чи декілька механізмів надпружності.

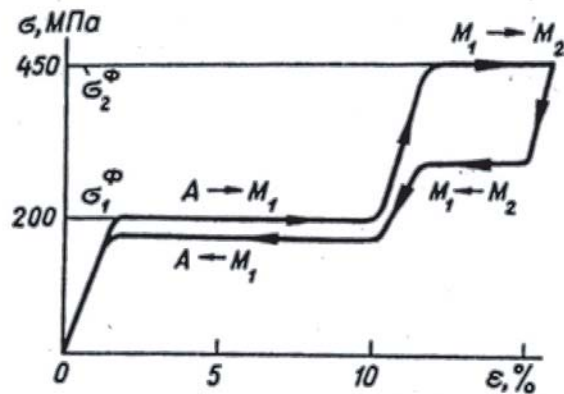


Рис. 2. Залежність σ – ϵ для монокристалу сплаву, в якому надпружність обумовлена мартенситними і міжмартенситними переходами

Криві залежності $\sigma - \varepsilon$ для монокристалів, в яких надпружність обумовлена мартенситними і міжмартенситними переходами, характеризуються декількома площадками, які відповідають $\sigma_i^0 = \text{const}$, при цьому на першій площадці з високотемпературної фази (А) утворюється мартенсит (M_1), на другій площадці із цієї мартенситної фази (M_1) утворюється друга (M_2) (рис. 2). Ефект надпружності тісно пов'язаний з ефектом пам'яті форми, оскільки в їх основі лежить протікання прямого і зворотнього мартенситного перетворення. В деяких випадках залишкова деформація при дослідженнях на надпружність знімається додатковим нагріванням.

Треба мати на увазі, що в таких незвичайних фізико-механічних властивостях як ефект пам'яті форми, надпружність, аномально висока демпфуюча здатність мартенситне перетворення виступає в якості нового механізму пластичного деформування, що по суті і проявляється у вигляді нових функціональних властивостей матеріалів з термопружним мартенситним перетворенням. Слід підкреслити, що мартенситне перетворення може протікати при різних зовнішніх впливах: зміні температури, силового навантаження, і, як виявлено в останній час, при прикладенні магнітного поля (так зване магнітопружне мартенситне перетворення).

ЗАСТОСУВАННЯ СПЛАВІВ З ПАМ'ЯТТЮ ФОРМИ В СВІТОВІЙ ПРАКТИЦІ ТА ПЕРСПЕКТИВИ ЇХ ВИКОРИСТАННЯ В УКРАЇНІ

За минулі десятиліття нові матеріали знайшли широке застосування в різних областях науки і техніки; аерокосмічної, машинобудівної, гірської промисловості; електротехніці і світлотехніці; побутовому і науковому приладобудуванні; розробці нових типів озброєння та ін. [4].

Хоча фундаментальні роботи українських учених по фізиці фазових перетворень у твердих тілах, до яких відносяться і бездифузійні (мартенситні) перетворення, високо оцінюються світовою науковою громадськістю, а конкретні розробки знаходять свого споживача, серйозне практичне використання нових перспективних матеріалів безпосередньо в Україні стримується відсутністю їхнього промислового виробництва і переділу в напівфабрикати, а також недостатньою затребуваністю принципово нових технічних рішень конкретними виробниками товарів різного призначення в Україні в силу недостатнього інформування і знову ж через відсутність на ринку нових матеріалів з ефектом пам'яті форми.

У промислово розвинутих країнах (США, Японія, Бельгія, ФРН, Франція та ін.) у рік виробляється до 5 тонн напівфабрикатів і виробів з металевих матеріалів з ефектом пам'яті форми (в основному, зі сплавів типу Ni-Ti), що є цілком досяжним і для України, але поставлену задачу необхідно вирішувати з урахуванням наявності (чи розробки) нових технологічних процесів одержання і, особливо, переділу сплавів з ефектом пам'яті форми.

В останні роки вченими розроблений принципово новий клас матеріалів, що поєднує в собі функції датчика впливу і виконавчого механізму (реакція на вплив), так званих "smart-and-intelligence materials". Однак, необхідно врахувати, що без виробництва функціональних металів старого типу (сплави з ефектом пам'яті форми), неможливо вирішувати проблеми виробництва і використання в техніці і медицині нових функціональних систем.

Нижче буде приведений перелік тих задач, рішення яких у досить короткий проміжок часу може принести істотний економічний ефект від їхньої реалізації. Як приклад можна відзначити наступне. У сучасних

військових і цивільних літаках (США, Росія) як елементи для з'єднання різних трубопроводів використовуються муфти зі сплавів типу Ni-Ti у кількості декількох тисяч штук на кожному об'єкті при ціні одного кріофітинга не менш 50 дол. США. В Україну муфти поставляє Росія. При технічному використанні муфт виникають проблеми, пов'язані з неомогенністю матеріалу (через технологію виробництва злитків), труднощами виготовлення муфт, низькими температурами спрацьовування ($\sim -80 \div -100^\circ\text{C}$). Усі ці проблеми можуть бути успішно вирішені при використанні нових технологічних рішень, запропонованих у ІМФ НАН України.

Ще один приклад – замість універсальних запалюючих пристроїв (складний і дорогий радіотехнічний виріб) для запуску газорозрядних ламп пропонується використовувати наші пристрої на основі невеликого зразка сплаву з ЕПФ і спеціального механічного оснащення.

Проблема безпечної роботи вугільних шахт може бути вирішена при використанні різних пристроїв, запропонованих ІМФ НАН України.

Деякі ділові зв'язки по практичному використанню сплавів з ЕПФ є (АНТК ім. О. К. Антонова, Полтавський завод газорозрядних ламп, Васильківський завод електропобутової техніки, Тернопільський завод "Ватра" та ін.), але вони носять випадковий, необов'язковий характер. Без зацікавлених і постійних зусиль всіх учасників процесу впровадження у виробництво вкрай важко.

Одна з основних задач виробництва нових функціональних матеріалів пов'язана зі створенням нового технологічного обладнання – індукційних плавильних печей, що забезпечують надійне перемішування розплаву, наявність у них пристроїв для додаткового легування по ходу плавки, а також пристосування для добору проб металу по ходу плавки з метою корекції складу одержаного

сплаву. Справа в тім, що сплави з ЕПФ відносяться до прецизійних матеріалів, у яких зміна складу всього лише на 0,1 % ваги (деяких компонентів сплаву) драматичним чином змінює їхні робочі характеристики. Така проблема має місце у всіх країнах. Через відсутність надійного технічного рішення до 50 % напівфабрикатів ідуть у брак, що природно позначається на ціні готового продукту.

Розробка нових технологій виробництва сплавів з ЕПФ і особливо технологічних прийомів одержання з них напівфабрикатів, наприклад, дроту безпосередньо з розплаву або з'єднувальних муфт ливарними методами зроблять продукцію затребуваною не тільки в Україні, але й у всьому світі.

Сплави на основі Ni-Ti є найбільш розповсюдженими комерційними сплавами завдяки своїм унікальним характеристикам, а саме ефекту пам'яті форми, суперпластичності, високим тріщиностійкості, корозійній стійкості та біосумісності. Фітінги, медичний інструментарій, імплантанти, вироби для побутової техніки, телефонні антени, термочутливі датчики – ось далеко не повний перелік застосувань таких сплавів. Розробка і дослідження цих сплавів не один рік становили один із пріоритетних напрямків наукового пошуку вчених НАН України, зокрема Інституту металофізики. Накопичено багатий досвід експериментальних досліджень, лабораторного приготування сплавів, термічної обробки, формовки, тренінга, застосування виробів із нітінолу в окремих галузях народного господарства. Багато в чому цей досвід є унікальним і досі не використовувався в світовій практиці. Використання нітінолу в масштабах більших, ніж лабораторне виробництво, є справжнім викликом з огляду на надзвичайну чутливість властивостей сплаву до хімічного складу, термомеханічної обробки та інших технологічних етапів, необхідних для виробництва кінцевого продукту. Власне, основні етапи дослідно-промислового вироб-

ництва є стандартними. Для виробництва основних форм, таких як дрiт, прутки, трубка, стрiчка, прокат, нiтiнол має бути виплавлено, оброблено нагiрjачо, нагiрjовано i термооброблено для отримання бажаних властивостей. Подальшi етапи, що включають розрiзання, полiровку, формовку, лазерну обробку, сварку, обробку поверхнi, виготовлення тонких стрiчок, порошокiв, фольг, покриттiв суттєво залежать вiд вимог до кiнцевого продукту i будуть розглянутi лише побiжно, хоча i в цих аспектах працiвники Інституту мають значних досвiд.

ТЕХНОЛОГІЇ ВИГОТОВЛЕННЯ СПЛАВІВ З ЕПФ ТА ПЕРЕРОБКА ЇХ ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ НАПІВФАБРИКАТІВ, ЩО РОЗРОБЛЕНО ТА ЗАСТОСОВУЄТЬСЯ В ІМФ НАН УКРАЇНИ

Науково-технічний заділ розробки

Сплави з пам'яттю форми демонструють ряд унікальних властивостей завдяки протіканню в них зворотних мартенситних перетворень. Найважливішою умовою проявлення ефектiв пам'ятi форми, надпружностi, надпластичностi в металiчних системах є вiдома вимога щодо термопружної рiвноваги мiж спiвiснуючими вихiдною i мартенситною фазами (ефект Курдюмова) та формування самоакомодованих груп мартенситних кристалiв з високою мобiльностю границь роздiлу.

Накопичено базу даних по дiаграмм стабiльних та метастабiльних фазових станiв в багатокомпонентних системах сплавiв (бiльше трьох складових) типу АВ, АВС, А₂(ВС), якi є вiдповiдальними за певний рiвень функцiональних властивостей;

Накопичена база даних по впливу третього-четвертого-пятого компоненту на:

- ливарнi властивостi металiчного розплаву та мiкроструктуру i фазовий склад сплавiв в вихiдному станi пiсля кристалiзацiї;
- фiзико-механiчнi властивостi вихiдної фази пiсля кристалiзацiї та її здатностi до термомеханiчної обробки /передiлу/;
- параметри мартенситних перетворень (температурнi iнтервали i гiстерезис) та обумовленi ними функцiональнi властивостi.

Наприклад, встановлено, що малi домiшки третього i четвертого компонентiв впливають на параметри мартенситного перетворення адитивно. Таким шляхом можливо пiдiгнати функцiональнi властивостi сплавiв до специфiчних потреб потенцiйного споживача. Наприклад, при розробцi сплавiв з ефектом пам'ятi форми на основi TiNi були взятi до уваги наступнi мiркування:

- для того, щоб одержати матерiал з надпластичними властивостями при кiмнатнiй температурi треба додати невелику кiлькiсть Со щоб роздiлити $B2 \leftrightarrow R$ i $R \leftrightarrow B19'$ [5] перетворення, роздiлення обумовлено рiзним впливом Со на цi перетворення;
- щоб одержати матерiал з температурним iнтервалом перетворення поблизу 200°C, треба додати бiльш нiж 10 % Hf [6], який пiдвищує температуру початку мартенситного перетворення; однак, потрiбна спецiальна технологiя механiчної обробки, оскiльки в масивному станi цi сплави стають дуже крихкими;
- для одержання матерiалiв з деякою фiксованою температурою перетворення в широкому iнтервалi варiацiй хiмiчного складу, найбiльш прийнятними легуючими кандидатами є Cu i Si; причому Cu має бiльшу перевагу оскiльки сплав бiльш пластичний i працездатний.

Вибір об'єктів

Цей етап передбачає вибір конкретного складу сплаву із огляду необхідних властивостей литва, подальшої термомеханічної обробки заготовки на використання кінцевого продукту. Наприклад, для використання надпружних властивостей більше підходить нітінол легований міддю, а для виготовлення кріофітінгів легований ніобієм.

Виплавка

Комерційні нітіноли на поточний момент виплавляють із використанням вакуумної індукційної плавки або із використанням інертної атмосфери (BIA). В ІМФ НАН України розроблено унікальний технологічний прийом виплавки сплавів системи Ni-Ti в повітрі під спеціальним флюсом в індукційних печах. Вага злитків до 1 кг. Істотною перевагою цього методу є висока однорідність сплаву.

Гаряча обробка

Нітінол одразу після виплавки не демонструє необхідних властивостей, ефекту пам'яті форми в бажаній мірі, надпружності і до того ж мало пластичний і доволі крихкий, тому в технологічну цепочку необхідно включати гарячу обробку. Залежно від бажаної форми заготовки передбачається використання гарячої ковки, гарячого прокату у струменевих та плоских вальцях при типових температурах прокату 600–800°C.

Нагартівка і термообробка

Щоб досягти відповідного балансу між механічними та фізичними властивостями сплавів із нітінолу, необхідних для більшості прикладних задач, заготовка після гарячої обробки потребує нагартування при низьких тем-

пературах. Етап нагартування і формоутворення обов'язково супроводжується відповідною термообробкою при температурі 450–550°C. Кінцевий продукт отримує потрібні властивості ретельним підбором ступеню нагартування, часу, температури та кількості термообробок.

Покриття

В Інституті металлофізики НАН України при розв'язанні експериментальних задач отримані схеми гальванізації та покриття нітінолу нікелем, міддю та сріблом. Для значної кількості задач це цілком прийнятний результат.

Тонкі плівки і стрічки

Використання тонких плівок і стрічок із нітінолу знайшло широке застосування у роботехніці і актюаторах. В Інституті накопичено значний досвід по отриманню експериментальних зразків плівок і стрічок на основі нітінолу.

Напівфабрикати зі сплавів з пам'яттю форми в вигляді відливок різної форми, дротів, стрічок, тонких фольг та виробів з них у вигляді пружин, кріофітінгів, діафрагм, таблеток.

Традиційні технології виробництва (індукційна плавка, дугова плавка) і переробки (багатократні цикли деформації та відпалу) сплавів з ЕПФ на основі TiNi та CuAl є добре налагодженими. На лабораторному рівні (злитки вагою 50–200 г), відпрацьовано технологічні схеми від вибору хімічного складу, способу плавки та кристалізації, способу деформації (прокатка, волочіння, гідроекструзія) для одержання напівфабрикатів (пластини, дріт, фольга) до кінцевого виробу зі сплавів з пам'яттю форми в якості термочутливих датчиків чи актюаторів в заданному температурному інтервалі.

Запропоновано і втілено в практику декілька способів обробки злитків чи кінцевого виробу з метою підвищення службових характеристик сплавів. Наприклад, виділення частинок другої фази, які підвищують твердість сплаву і можуть бути використані для збільшення механічної міцності матеріалу, але одночасно підвищують його пластичність в двофазному (вихідна фаза + мартенсит) стані.

При переході на більш масивні злитки (до 5 кг), встановлено характерні зміщення хімічного складу злитків внаслідок особливостей технологічних режимів плавки (в вакуумі, під флюсом) і розроблено способи корекції хімічного складу кінцевих злитків (зміщення відносного складу компонентів сплаву, використання лігатур, введення елементів в процесі плавки).

Розроблено розвинуті науково-обґрунтовані схеми одержання сплавів з ЕПФ за традиційними та "нетрадиційними технологіями" в формі, близькій до інженерних потреб замовника ("гартування з рідкого стану", іонно-плазмове напилення, порошкова металургія).

Розвиток нетрадиційних технологій виробництва сплавів з ЕПФ та їх термообробки є бажаними напрямками робіт для того, щоб мати можливість виробляти їх в формі, близькій до потреб замовника (наприклад, невеликі і/або складної форми частини для специфічного застосування) і мати високий рівень функціональних властивостей. У всьому світі розвитку нестандартних технологій одержання та термообробки сплавів з ЕПФ приділяється велика увага (порошкова металургія, магнетронне розпилення, йонне осадження, спінінгування розплаву, вилив між двома барабанами).

Одержання матеріалів методом спінінгування, методом порошкової металургії та обробкою ультразвуком проводилось в рамках

проекту INCO-Copernicus ERBIC15-CT96-0704. В рамках проекту STCU-453 розроблено технологію фізичного осадження для виробництва тонких плівок і масивних відливків із сплавів з ЕПФ і одержано необхідний досвід по визначенню їх структури і властивостей.

Розроблено спеціальні системи багатокомпонентних сплавів з функціональними властивостями "ефект пам'яті форми" та "надпружність" з хімічним складом, який максимально відповідає вимогам технологічних параметрів конкретної нетрадиційної технології одержання матеріалів з первісно аморфною та/або нанокристалічною структурою та методи їх наступної переробки з метою досягнення заданого рівня фізико-механічних та функціональних властивостей.

Ефективність від застосування

Собівартість виробів із сплавів з ЕПФ, вироблених в Україні, при тій же якості в 2–5 раз нижче за світову. Вироби із сплавів з ЕПФ забезпечують підвищену надійність експлуатації (наприклад, термочутливі елементи для світлотехніки та побутової техніки), компактність за рахунок принципово нових технічних рішень, збільшення терміну використання.

РОЗРОБКИ, ЯКІ МОЖУТЬ БУТИ ЗАПРОПОНОВАНІ

Серед чисельних розробок Інституту металознавства ім. Г. В. Курдюмова НАН України із сплавів з пам'яттю форми найбільш затребуваними промисловістю України, з нашої точки зору, є наступні.

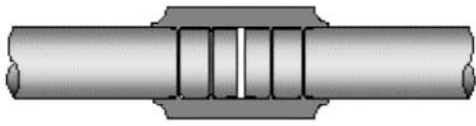


Рис. 3. Фітінг для з'єднання трубопроводів в авіаційній техніці

ФІТИНГИ (МУФТИ)

для з'єднання трубопроводів авіаційної техніки (рис. 3)

Мета розробки – забезпечення швидкого і надійного з'єднання трубопроводів в літаках

Принцип дії: Муфту, виготовлену методом лиття із сплаву з пам'яттю форми (система Ti-Ni), при температурі -70°C (для закордонних аналогів -196°C) деформують (розширюють) в радіальному напрямку і при цій температурі розміщують на кінцях труб, які з'єднуються. При нагріванні вище температури $+30^{\circ}\text{C}$ (для закордонних аналогів -140°C) муфта стискується в радіальному напрямку і нероз'ємно з'єднує трубопровід із зусиллям на ребрах жорсткості 400–420 МПа. Забезпечується інтенсифікація процесу виготовлення.

Технічні характеристики муфти наведено в табл. 4.

Табл.4. Технічні характеристики муфти (фітінга)

№п/п	Найменування характеристик	Кількісне значення
1	Задана температура процесу з'єднання, $^{\circ}\text{C}$	32 ... 40
2	Температура зберігання, $^{\circ}\text{C}$	-40 ... +32
3	Діаметр зовнішній, мм	5,0 ... 80
4	Діаметри внутрішній, мм	3,0 ... 70
5	Робочий тиск, атм	1,0 ... 140
6	Межа міцності матеріалу, МПа	1250 ... 1300
7	Строк служби у режимі очікування, років	3,5

Переваги:

- надійність з'єднання;
- висока герметичність при значних тисках в трубопроводі;
- тривалість експлуатації;
- зниження вартості виробу;

Економічний ефект на одному виробі складає ~ 20–30 дол. США порівняно з закордонними аналогами за рахунок застосування нової технології виготовлення.

ПРИСТРІЙ ДЛЯ ДИСТАНЦІЙНОГО АВТОМАТИЧНОГО ІМПУЛЬСНОГО РОЗКРИТТЯ ВОГНЕГАСНИКА (рис. 4)

Мета розробки – забезпечити швидке доставляння вогнегасного матеріалу до місця

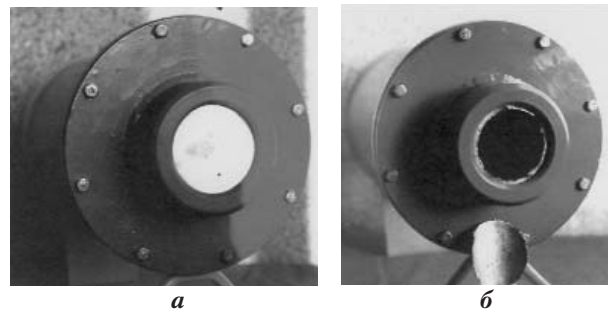


Рис. 4. Пристрій для дистанційного автоматичного імпульсного розкриття вогнегасника: в режимі очікування (а) і після спрацювання (б)

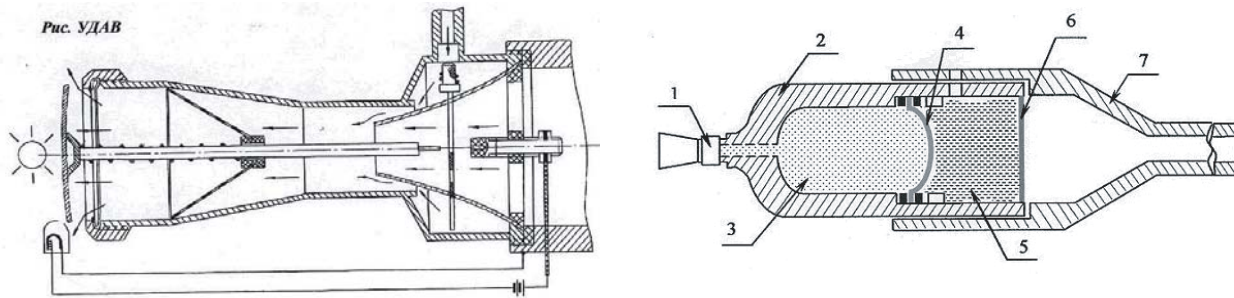


Рис. 5. Схема пристрою для дистанційного автоматичного імпульсного розкриття вогнегасника: 1 – вентиль, 2 – корпус, 3 – робочий газ, 4 – термочутлива діафрагма із сплаву з пам'яттю (Cu-Al-Nb), 6 – самозруйнівний прошарок, 7 – камера формування вогнегасної речовини

виникнення пожежі за рахунок створення високоміцного сплаву з ефектом пам'яті форми на основі міді, який здатен руйнуватися за короткий проміжок часу.

Принцип дії: При досягненні критичної температури (приблизно 70°C) термочутлива діафрагма сферичної форми руйнується по периметру біля місця жорсткого затиснення за рахунок перерозподілу внутрішніх напружень, які перевищують межу міцності у місці руйнування.

Схема пристрою показана на рис. 5.

Технічні характеристики пристрою наведено в табл. 5.

Переваги:

- відсутні аналоги;
- суттєво зростає швидкість доставки вогнегасного матеріалу;
- дистанційне керування пристроєм.

Економічна ефективність досягається за рахунок швидкого гасіння джерела вогню.

ГАЗОРОЗРЯДНЕ ДЖЕРЕЛО СВІТЛА

Головна ідея розробки: заміна малонадійних і дорогавартісних імпульсних запалюючих пристроїв, типу ІЗУ, які використовуються зараз в газорозрядних джерелах світла, більш працездатним і компактним пристроєм.

Табл. 5. Технічні характеристики пристрою для дистанційного автоматичного імпульсного розкриття вогнегасника

№п/п	Найменування характеристик	Кількісні значення
1	Задана температура спрацювання, $^{\circ}\text{C}$	72
2	Швидкодія, сек	0,02....1,0
3	Товщина діафрагми, мм	0,1....50
4	Діаметри діафрагми, мм	2-700
5	Максимальний тиск вогнегасної речовини, атм	0....920
6	Межа міцності матеріалу, МПа	1150
7	Строк служби у режимі очікування, років	6

Табл. 6. Технічні характеристики пристрою для запалювання газорозрядних ламп

№ п/п	Сплав	Час запалювання, сек	Час перезапалювання, хв.	Тривалість роботи, год.	Температура експлуатації, °С
1	Cu-Al-Ti	1,2 ÷ 2,8	6 ÷ 8	8000	-19 ÷ +150
2	Ni-Ti	0,6 ÷ 0,8	2 ÷ 6	12000	-100 ÷ +150
3	Co-Ni-Zr	0,9 ÷ 2,0	5 ÷ 7	14000	-70 ÷ +100
4	Ti-Zr	1,5 ÷ 4,2	7 ÷ 10	6000	-100 ÷ +120

Технічні характеристики пристрою для запалювання газорозрядних ламп наведено в табл. 6.

Переваги:

- запалювання джерела світла здійснюється 1 ÷ 2 імпульсами високої напруги на відміну від ІЗУ, який формує пакети імпульсів в кожному напівперіод напруги живлення, що зменшує навантаження на електричну мережу і усуває завади в мережі;
- вузол, який вміщується в лампу, має у 100 ÷ 150 раз менші розміри на відміну від ІЗУ і вагу ~ 6 ÷ 8 г.;
- собівартість у 15 ÷ 20 разів нижче, ніж у аналогів, які зараз використовуються;
- строк використання відповідає Держстандарту, пристрій працює при від'ємних температурах.

Економічний ефект на одному виробі складає 100 ÷ 120 грн.

ПЕРСПЕКТИВИ СТВОРЕННЯ НОВИХ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

Очевидно, один з найбільш перспективних напрямків досліджень нових сплавів з ЕПФ, є як роботи по створенню високотемпературних сплавів з ЕПФ (ВТЕПФ), які проявляють незвичайні фізико-механічні властивості в області високих температур, починаючи від

200°С і до 700–800°С, так і конструювання композитних систем, в яких одним із елементів є сплав з ЕПФ. Хоча зараз немає прикладів впровадження таких сплавів, можна з впевненістю стверджувати, що такі галузі як робототехніка, автомобілебудування та авіабудування проявляють вже зараз зацікавленість до цих матеріалів. В ІМФ НАН України вже зараз досягнуто важливих успіхів у пошуках нових високотемпературних сплавів з ЕПФ.

Температура $T \sim 150\text{--}200^\circ\text{C}$ є деякою температурною межею сплавів з ЕПФ, яка ділить їх на низькотемпературні і високотемпературні матеріали. Причина такого ділення полягає в тому, що при таких температурах матеріали, які створюються на основі Cu (найбільш поширені в практиці з-за їх низької ціни, легкості отримання і відтворення таких матеріалів з ЕПФ) демонструють процеси старіння, внаслідок чого ЕПФ швидко деградує. Тому розвиток нових сплавів, які мають мартенситне перетворення при високих температурах (більш ніж 400°С) залишається питанням сьогодення.

Шляхи вирішення цієї проблеми можуть бути такими:

- розробка нових матеріалів з використанням металів, які мають аллотропічне перетворення при високих температурах;
- легування добре відомих сплавів (Ni-Ti, Cu-Al, і т. д.) металами, які підвищують температури МП;

- застосування динамічного старіння, як методу одержання матеріалів, які демонструють одноразовий ЕПФ при високих температурах внаслідок відмінних від мартенситного фазових перетворень.

Кобальт і сплави на його основі

Характеристичні температури перетворення гранецентрованої кубічної щільноупакованої ґратки кобальту в гексагональну щільноупаковану залежать від чистоти матеріалу і можуть змінюватись в значному діапазоні. Для порівняння в чистому Со $M_H = 400^\circ\text{C}$, $A_H = 460^\circ\text{C}$, $A_H = 535^\circ\text{C}$, гистерезис при цьому відносно малий ($\sim 100^\circ\text{C}$). Але ступінь відновлення форми (вимірювання проводилось по методу чотирьохточкового згину) для першого циклу складає 10–20 %. З ростом кількості циклів ступінь відновлення форми ($K_{\text{епф}}$), де $K_{\text{епф}} = (\delta_r/\delta_f)100\%$ (δ_r – зворотня пластична деформація; δ_f – повна пластична деформація) зростає і, наприклад, на 7-му циклі досягає $\sim 60\%$. Вимірювання мікротвердості показують, що область згину значно зміцнена порівняно зі суміжними областями зразка ($H_H \sim 2100$ МПа і $H_H \sim 1700$ МПа).

Чистий Со демонструє відновлення форми не тільки після деформації в інтервалі температур прямого перетворення, але також після деформації при температурах 20°C або -196°C . В цих випадках процент відновлення

форми також залежить від кількості циклів і досягає $\sim 90\%$ (після 6-ти циклів).

Зростання проценту відновлення форми в залежності від числа циклів супроводжується зміцнюючим ефектом. Така поведінка матеріалу припускає можливість іншого методу зміцнення матеріалу за допомогою легування. В таблиці 7 наведено результати вимірювань мікротвердості для чистого Со і для сплавів на його основі після відпалу при 1050°C .

Результати вимірювань критичних температур $\gamma \leftrightarrow \epsilon$ перетворення показують, що легування Zr, Mo суттєво збільшує гистерезис перетворення (більш ніж на 500°C). Температура M_H зменшується в той час як A_H зміщується в бік більш високих температур. Процент відновлення форми стає меншим ніж в чистому Со.

Вплив Al і Ge зовсім інший [7]. Al знижує критичні температури порівняно з чистим Со ($M_H = 280^\circ\text{C}$, $A_H = 380^\circ\text{C}$, $A_K = 380^\circ\text{C}$), гистерезис перетворення значно менше ніж в чистому Со ($\sim 120^\circ\text{C}$). Процент відновлення форми в 1-му циклі складає 15 %, при подальшому рості кількості циклів він досягає 70 %. Легування Ge максимально впливає на властивості ЕПФ. Вже в першому циклі $K_{\text{епф}}$ складає 80 % (рис. 6). Слід також відзначити,

Табл. 7. Величини мікротвердості для чистого Со і для сплавів на його основі після відпалу при 1050°C

№	Матеріал. масс. %	H_H (МПа)
1	Со	1700
2	Со після деформації ($\epsilon=10\%$) при $T_{\text{кімн.}}$	2450
3	Со-5Al	1900
4	Со-2Ge	2200
5	Со-5Mo	2900
6	Со-10Zr	3800

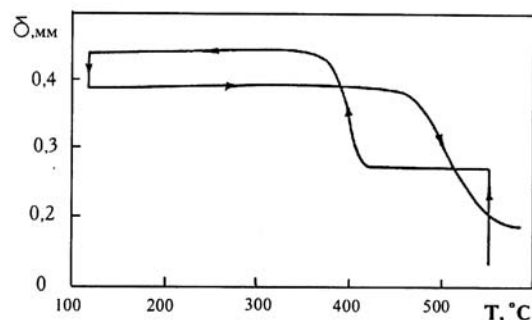


Рис. 6. Залежність прогину (δ) від температури (T) для сплаву Со-2Ge

що легування 2 мас. % Ge звужує гистерезис МП ($\Delta T \sim 90^\circ\text{C}$) і в той же час критичні температури МП зсуваються в область високих температур ($M_n = 440^\circ\text{C}$, $A_{an} = 500^\circ\text{C}$, $A_k = 550^\circ\text{C}$).

Механізм впливу Al і Ge на властивості перетворення в сплавах на основі Co не повністю з'ясовано.

Мартенситне перетворення і ефект пам'яті форми в інтерметалічних з'єднаннях на основі Zr

Добре відомо [8], що еквіатомні інтерметалічні з'єднання типу B2 на основі Zr зазнають мартенситне перетворення в широкому інтервалі температур. Встановлено, що високотемпературні B2-фази ZrPd і ZrRh зазнають МП при охолодженні, яке дуже схоже на МП в NiTi. В роботах [9–11] було досліджено кристалічну структуру ZrCo, ZrFe, ZrNi, ZrCo_(1-x)Ni_x, ZrCu сплавів, їх механічні властивості [10, 11], температури мартенситних перетворень і провели вимірювання магніт-

ної сприйнятливості [11]. В [12] встановили, що сплави ZrRh демонструють повне відновлення форми. Структура ZrRh, ZrIr була визначена, як B19' [12, 13]. Авторами роботи [14] було встановлено, що відновлення форми в сплавах ZrCu дуже близько до повного. Легування і термічне циклування приводить до зміни термічних і гистерезисних властивостей, а також до зростання ступеня відновлення форми ~ до 100% в сплавах на основі ZrCu [15]. Кристалічна структура мартенситу сплаву ZrCu визначена як B19'.

Величини ЕПФ Zr₂CuNi і Zr₂CuCo з'єднань приведені на рис. 6 і рис. 7 відповідно. Процент відновлення форми ($K_{\text{епф}}$) для сплаву Zr₂CuNi близький до повного (біля 90 %) подібно ZrCu [14]. Зменшення розміру гистерезису та повнота ЕПФ для з'єднань Zr₂CuCo відображена на (рис. 7).

Висока оберненість МП в інтерметалідах на основі Zr була підтверджена стабілізацією петлі гистерезису при термоциклуванні і високою стабільністю ЕПФ.

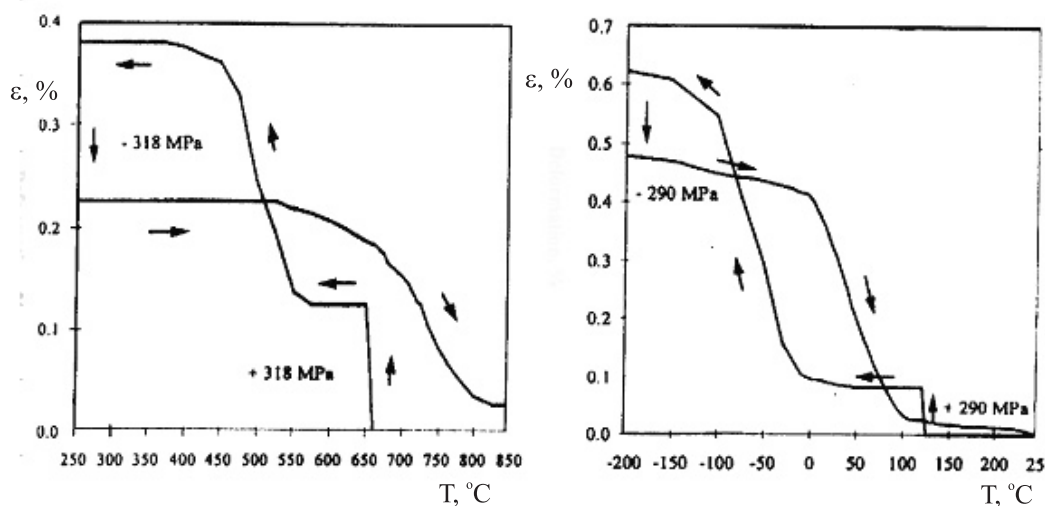


Рис. 7. ЕПФ в сплаві Zr₂CuNi і в сплаві Zr₂CuCo

Композитні матеріали з використанням сплавів з ефектом пам'яті форми

Поділення матеріалів на чисто конструкційні і чисто функціональні є достатньо умовним. Їх об'єднання в композитних конструкціях часто призводить до посилення, наприклад, механічних характеристик або надання їм нових фізичних властивостей.

Інколи такі композитні матеріали відносять до smart – матеріалів, але в певних випадках, зокрема в тих, що будуть описані нижче, це, мабуть, неправомірно.

В [16] описано випадок збільшення межі плинності при іспитах в області температур $100 \div 240^\circ\text{C}$ композитного матеріалу одержаного із Ti і сплаву з ЕПФ ($\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{25}\text{Ni}_{24}\text{W}_1$ at. %) таким чином: злиток сплаву з ЕПФ був прокатаний нагарячо до товщини 1 мм, потім із прокату вирізались пластинки $3 \times 50 \times 1$ мм; сендвіч із трьох пластинок (2 – із Ti і одна пластинка із сплаву з ЕПФ між ними) загортали в сталю оболонку, яку вакуумували, запаювали і нагарячо прокатували від загальної товщини 6 мм до 4 мм. Після такої обробки одержували композит, в якому була забезпечена гарна адгезія між шарами. Одержаний матеріал після попередньої деформації при кімнатній температурі піддавали гарячим іспитам і одержали ефект збільшення 0,5 в області температур протікання МП в пластинці із сплаву з ЕПФ.

Нами в ІМФ НАН України розроблено композит, який складається із металічної матриці і розташований в ній попередньо продеформованого стержня із сплаву з ЕПФ на мідній основі. Адгезія забезпечується спеціальними заходами. Такий композит характеризується новими фізичними властивостями, а саме при суттєво низькому коефіцієнті термічного розширення ($\sim 1 \cdot 10^{-6}$ см/град) він має високі електропровідні властивості ($\rho = 4,1 \div 4,9 \cdot 10^{-6}$ Ом·см; для порівняння

$\rho_{\text{Cu}} = 1,68 \cdot 10^{-6}$ Ом·см, тобто всього лише $\sim$ в 3 рази гірше такої характеристики для чистої міді).

Таким чином, створення композитних матеріалів з використанням сплавів з ЕПФ відкриває достатньо широкі можливості одержання металевих (і не тільки) матеріалів з принципово новими фізичними і механічними характеристиками.

Як ми могли переконатись, існує декілька можливостей для розвитку матеріалів з високотемпературним ЕПФ.

Якщо необхідно одержати сплав з високими механічними і пластичними властивостями, то можна розглядати, як найбільш перспективні, сплави на основі Co, які зазнають γ – ϵ перетворення. Якщо механічні характеристики не дуже важливі, то матеріали Zr-Cu-Me (Me-Co, Fe, Ni і ін.) здаються найбільш підходящими.

Багато можливостей залишилось по керуванню температурами перетворень в традиційних сплавах на основі NiTi і CuAl.

Наприклад, легування CuAl ніобієм дозволяє одержати стабільну величину $A_c \sim 200 \div 250^\circ\text{C}$, не кажучи вже про додаткове легування сплавів NiTi цирконієм і гафнієм.

Не слід забувати, що рішення кожної практичної проблеми пов'язаної з застосуванням ЕПФ потребує адекватного вибору і навіть інколи розвитку нових матеріалів.

ВИСНОВОК

Наведена вище інформація про функціональні матеріали з МП, а також деякі конкретні технічні рішення, які виконані за допомогою сплавів з ЕПФ, тільки в незначній мірі відображають різноманітний спектр цього класу матеріалів. Вже зараз існують тисячі різноманітних прикладів застосування сплавів з ЕПФ в багатьох галузях техніки і медицини.

Ще чекають свого використання нові функціональні матеріали з високотемпературним ефектом пам'яті форми. В даній роботі нічого не було сказано про те, що такі матеріали, наприклад, на основі кобальту, демонструють дуже гарні демпфуючі властивості в області високих температур. Можливо кому-небудь це буде потрібно?

Дуже привабливим і корисним для практичного використання функціональних матеріалів з мартенситним перетворенням є те, що МП в них може протікати при трьох впливах: зміни температури, зовнішньому навантаженні і прикладанні магнітного поля.

ЛІТЕРАТУРА

1. Курдюмов Г. В., Хандрос Л. Г. Открытие 239. Явление термоупругого равновесия фаз при фазовых превращениях мартенситного типа (эффект Курдюмова).
2. Коваль Ю. Н. Эффект памяти формы // Физика твердого тела. Энциклопедический словарь. – К.: "Наукова думка", 1998, с. 11–12.
3. Коваль Ю. Н. Сверхупругость // Физика твердого тела. Энциклопедический словарь. – К.: "Наукова думка", 1998, с. 249–250.
4. Материалы с эффектом памяти формы. Справочное издание в 4-х томах под ред. Лихачева В. А. – С. – П.: Изд. НИИХ СПб ГУ, 1997, 479 с.
5. Kolomytsev V. I. The effect of alloying by 3d, 4d, 5d transition metal elements on martensite transformation temperatures in compound TiNi // Scr. Met. – 1994. – v. 31. – N 10. – pp. 1415–1420.
6. Firstov F. S., Van Humbeeck J., Koval Yu. N. High-temperature shape memory alloys. Some recent developments // Mat. Sci. & Eng. – 2004. – A 378, pp. 2–10.
7. Ермаков В. М., Коваль Ю. Н., Лещинская О. И. Сплав с эффектом памяти формы на основе Co // Авт. свид. № 1048821.
8. Koval Yu. N., Firstov G. S., Van Humbeeck J., Delaey L., Jang W. Y. B2 intermetallic compounds of Zr. New Class of Shape Memory Alloys // J. de Physique III. – 1995. – v. 5. – pp. C8–1103–C8–1108.
9. Harris I. R., Hossian D., Barraclough K. J. The constitution of the binary equiatomic alloys of Zn with Fe, Co and Ni // Scr. Met. – 1970. – v. 4. – pp. 305–310.
10. Hossian D., Harris I. R., Barraclough K. J. A study of ZnCo and related ternary phases represented by the general formula $Zn_{50}Co_{50-x}Ni_x$ // J. Less Common Met. – 1974. – v. 37. – pp. 35–41.
11. Carvalho E. M., Harris I. R. Martensitic transformations in ZrNi, $ZrCo_{(1-x)}Ni_x$, ZrCu alloys // J. Less Common Met. – 1985. – v. 106. – pp. 1224–1229.
12. Semenova E. I., Kudryavtsev Yu. V. Magnetic susceptibility studies of phase transitions in the system $Zr_{50}Co_{50-x}Ni_x$ // J. Alloys and Compounds. – 1994. – v. 203. – pp. 165–168.
13. Немошкaленко В. В., Жалко-Титаренко А. В., Коваль Ю. Н., Кудрявцев Ю. В. Электронная структура и мартенситные превращения в сплаве ZrRh // Металлофизика. – 1993. – т. 15. – № 1. – сс. 12–18.
14. Koval Yu. N., Firstov G. S., Kotko A. V. Martensitic transformation and shape memory effect in ZrCu intermetallic compound // Scr. Met. – 1992. – v. 27. – N 12. – pp. 1611–1616.
15. Koval Yu. N., Firstov G. S., Delaey L., Van Humbeeck J. The influence of Ni and Ti on the martensitic transformation and shape memory effect of the intermetallic compound ZrCu // Scr. Met. – 1994. – v. 31. – N 7. – pp. 799–802.
16. Mizuuchi K., Inoue K., Hamada K., Yamauchi K., Enami K., Sugioka M., Itami M., Okanda Y. Thermomechanical behavior of Ti-25Pd-24Ni-1W shape memory alloy reinforced Ti matrix smart composites // Mat. Sci. & Eng. – 2002. – A 329–331. – pp. 557–562.