

Современные функциональные сплавы с памятью

А.И.Абидов, Р.К.Ташматов, С.Б.Абдукаримова
(Ташкентский государственный технический университет, г. Ташкент,
Узбекистан)

В данной статье рассмотрены современные функциональные сплавы с памятью, их механические свойства, а также структурное строение и применение, основным из широко применяемых сплавов с памятью является никелид титан (нитинол). В статье освещены физические свойства нитинола то есть восстановление исходной формы при нагреве данного материала. Было определено что никелид титана обладает очень высокой коррозионной стойкостью, высокой прочностью.

Ключевые слова: металлическая проволока, эффект памяти формы, нитинол, высокой коррозионной стойкостью, формозапоминания, вакуумирование, никель, титан, мартенсит, гелий, аргон, втулка, биокерамика, челюстно-лицевой хирургия, рентгенэндоваскуляр.

Эффект памяти формы — явление возврата к первоначальной форме при нагреве, которое наблюдается у некоторых материалов после предварительной деформации.

Существует ряд материалов, металлических сплавов, которые при нагреве, после предварительной деформации, демонстрируют явление возврата к первоначальной форме.(рис.1).

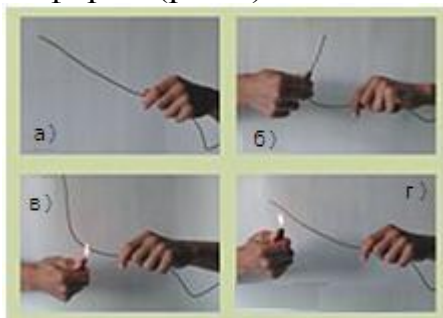


Рисунок 1. а) Металлическая проволока. б) Эту проволоку изгибают. в) Начинаем нагревать проволоку. г) При нагреве проволока распрямляется, восстанавливая свою исходную форму[1]

Эффект памяти формы характеризуется материалом со строго выдержанным химическим составом и мартенситных превращений.

В процессе проявления эффекта памяти формы участвуют мартенситные превращения двухвидов—прямое и обратное.

Строгой выдержки химического состава сплава для однозначного функционального проявления эффекта памяти формы, что переводит металлургическое производство в сферу высоких технологий.

Эффект памяти формы проявляется несколько миллионов циклов и его можно усиливать предварительными термообработками. Возможны реверсивные эффекты памяти формы, когда материал при одной температуре «вспоминает» одну форму, а при другой температуре — другую. (рис.2)

Чем больше температуры обратного мартенситного превращения, тем в ниже степени выражен эффект памяти формы. Например, слабый эффект памяти формы наблюдается в сплавах системы Fe—Ni (5—20 % Ni), у которых температуры обратного мартенситного превращения 200—400 °С.



Рисунок 2. Структура сплавы с памяти формы [1].

Если охлаждаемое под напряжением тело разгрузить в области температур реализации пластичности прямого мартенситного превращения и не прекратить понижение температуры, далеко не всегда продолжающееся охлаждение не будет вызывать макроскопического деформирования. Если чаще всего деформация продолжает накапливаться, как если бы материал почти не разгружали. В других случаях имеет место интенсивный возврат при охлаждении. Такие свойства, первое из которых принято называть деформацией ориентированного превращения, аномальным возвратом деформации, связывают с подрастанием возникших под нагрузкой кристаллов мартенсита в случае деформации ориентированного превращения кристаллов высокой ориентации, а в случае аномального возврата -низкой ориентации[2].

Сплавы с памятью формы изготавливается путем сплавления индивидуальных компонентов. Расплав быстро охлаждают и проводят высоко температурную обработку. Для изготовления таких образцов используют порошки никелида титана и фарфоровой массы, которые после смешивания и просушивания спекают в вакууме. Сплавы с памятью формы могут упруго деформироваться, это называется механическим эффектом памяти формы или сверхупругостью. Эта деформация может быть в 20 раз больше, чем упругая деформация стали. Сверхупругость вызвана фазовым переходом из высокотемпературной фазы аустенита в мартенситной фазы низких температур. Деформаций, связанные с этими фазовыми превращениями являются полностью обратимыми после снятия напряжения.

Сплавы с памятью формы способны помнить ранее запомненную форму. Они должны быть деформировано в его низкой температуре мартенситной фазы, а затем нагревается до высокой температуры фазового аустенита, например, в горячей воде или с помощью электрического тока. Сплав создает большое усилие на этапе трансформации. Таким образом, он

может быть использован в качестве привода во множестве различных приложений. Изменение формы не ограничивается только чистым изгибом. Наиболее подходящим режимом срабатывания оказалось линейное сокращение прямого привода проволоки. В противоречие с механическим эффектом памяти формы, тепловой эффект памяти формы связаны с нагревом способен передавать большое количество работы на выходе в объеме материала[3].

Среди материалов с памятью формы по применению и по изученности является лидером никелид титана (нитинол) — процентное содержание титана—45%, никеля — 55 %, что соответствует формуле $TiNi$, то есть количества атомов равны. Температура плавления—1240—1310 °С, плотность— 6,45 г/см³. Исходная структура никелида титана стабильная объемно-центрированная кубическая решетка типа CsCl при деформации претерпевает термоупругое мартенситное превращение с образованием фазы низкойсимметрии.[4]

Нитинол (англ. *nitinol*, от англ. *nickel* — никель, англ. *titanium* — титан, англ. *Naval ordnance laboratory*, сокр. *NOL* —Лаборатория морской артиллерии США (англ.), где был разработан материал) — сплав титана и никеля, обладающий высокой коррозионной и эрозионной стойкостью. Необычно то, что данный сплав обладает свойством памяти формы.

Термин **Нитинол** составлен из первых букв элементов, входящих в сплав, и места открытия: (**N**ickel **T**itanium **N**aval **O**rdnance **L**aboratory)[5].

Металлурги Г. В. Курдюмов и Л. Г. Хандорсон в 1948 г. предложили сплав, наделённый способностью после значительных пластических деформаций восстанавливать первоначальную форму при нагреве до определённой температуры. В 1980 г. это изобретение было признано открытием и стало известно как эффект Курдюмова (эффект восстановления заданной конфигурации или эффект памяти формы).

Если материал сложной формы подвергнуть нагреву до красного каления, то она запомнит эту форму. После остывания до комнатной температуры то этот материал можно деформировать, но при нагреве выше 40 °С она восстановит первоначальную форму. Такое поведение связано с тем, что, фактически, этот материал является не типичным сплавом, а интерметаллидом, и при закалке взаимное расположение атомов упорядочивается, что приводит к запоминанию формы. Элемент из никелида титана может исполнять функции как датчика, так и исполнительного механизма[6]

У никелида титана очень высокой коррозионной стойкость, высокой прочность, хорошие характеристики форма запоминания, высокий коэффициент восстановления формы и высокая восстанавливающая сила деформация до 8 % может полностью восстанавливаться, напряжение восстановления при этом может достигать 800 МПа, хорошей биологической совместимостью, высокой демпфирующей способностью.

К недостаткам нитинола относятся плохую технологичность и высокую цену из-за наличия титана сплав легко присоединяет азот и кислород, для

предотвращения окисления при производстве необходимо использовать вакуумирование, оборотной стороной высокой прочности является затрудненность обработки при изготовлении деталей, особенно резанием. При современном уровне промышленного производства изделия из никелида титана (наряду со сплавами системы Cu-Zn-Al) нашли широкое практическое применение и рыночный сбыт.[7]

Это свойство называют обратимой то есть двусторонней памятью формы, которое имеет способность не исчезать практически после любого числа теплосмен. Этот эффект может быть получен только за счет деформационного воздействия на металл. Эффект обратимой памяти формы резко расширяет возможности применения сплавов с ЭПФ в приборах и конструкциях многократного циклического действия.

На конец XX века эффект памяти формы был обнаружен более чем у 20 сплавов. Кроме никелида титана эффект памяти формы обнаружен в следующих системах: Au—Cd — разработан в 1951 году в Иллинойском университете (США) один из пионеров материалов с памятью формы.

Cu—Zn—Al — наряду с никелидом титана имеет практическое применение; температуры мартенситных превращений в интервале от -170 до 100 °C; по сравнению с никелидом титана не подвержен быстрому окислению на воздухе, легко обрабатывается и в пять раз дешевле, но хуже по механическим (вследствие укрупнения зерна при термообработке), противокоррозионным и технологическим свойствам (проблемы стабилизации зерна в порошковой металлургии), характеристикам форма запоминания Cu—Al—Ni — разработан в Осацком университете (Япония), температуры мартенситных превращения в интервале от 100 до 200 °C, Fe—Mn—Si — сплавы этой системы наиболее дешевые, Fe—Ni; Cu—Al; Cu—Mn; Co—Ni; Ni—Al[8].

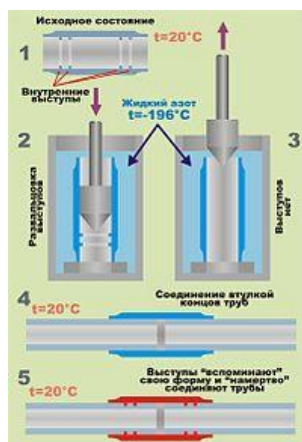
Некоторые исследователи полагают, что эффект памяти формы принципиально возможен у любых материалов, претерпевающих мартенситные превращения, в том числе и у таких чистых металлов как титан, цирконий и кобальт.

Плавку производят в вакуумно-гарнисажной или электродуговой печи с расходуемым электродом в защитной атмосфере (гелий или аргон). Шихтой в обоих случаях служит йодидный титан или титановая губка, спрессованная и никель марки Н-0 или Н-1.

Для получения равномерного химического состава по сечению и высоте слитка рекомендуется двойной или тройной переплав. При выплавке в дуговой печи рекомендуется сила тока в $1,2$ кА, напряжение — 40 В, давление гелия — 53 МПа. Оптимальный режим остывания слитков с целью предотвращения растрескивания — охлаждение с печью (не больше 10 °C/с). Удаление поверхностных дефектов — обдирка наждачным кругом. Для более полного выравнивая химического состава по объёму слитка проводят гомогенизацию при температуре 950 — 1000 °C в инертной атмосфере.

Втулка впервые разработана и внедрена фирмой «Рейхем Корпорейшен»(США) для соединения труб гидравлической системы

военных самолетов F-14 в 1971 году, это был Ni-Ti-Fe. В истребителе более 300 000 таких соединений, но ни разу не поступило сообщений об их поломках. Её функциональными элементами являются внутренние выступы (рис.3)[9]



- Рисунок 3.1)** Втулка в исходном состоянии при температуре 20 °С.
 2) Втулка помещается в криостат, где при температуре –196 °С плунжером развальцовываются внутренние выступы. Холодная втулка становится изнутри гладкой.
 3) Специальными клещами втулку вынимают из криостата и надевают на концы соединяемых труб. 4) Комнатная температура является температурой нагрева для данного состава сплава, при нагревании до которой все происходит автоматически
 5) Внутренние выступы восстанавливают свою исходную форму, выпрямляются и врезаются во внешнюю поверхность соединяемых труб[9].

Получается прочное вакуум плотное соединение, выдерживающее давление до 800 атм. По сути дела этот тип соединения заменяет сварку. И предотвращает такие недостатки сварного шва, как неизбежное разупрочнение металла и накопление дефектов в переходной зоне между металлом и сварным швом.

В медицине используется новый класс композиционных материалов ”биокерамика–никелид титана”. В таких композитах одна составляющая (никелид титана) обладает сверх эластичностью и памятью формы, а другая - сохраняет свойства биокерамики. Также материалы с эффектом памяти формы применяется в отделениях челюстно-лицевой хирургии (рис.4) [9]

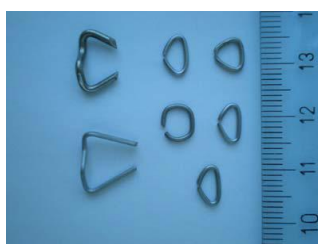


Рисунок 4. Конструкции из никелида титана с эффектом памяти формы применяемые в челюстно-лицевой хирургии[9]

В том числе, в медицине используется производство стенов, широко используемых в рентген эндо васкулярной хирургии, перчатки, применяемые в процессе реабилитации и предназначенные для реактивации групп активных мышц с функциональной недостаточностью, зажимы для заземления слабых вен, искусственные мышцы, которые приводятся в действие электрическим током и т.д.

Один из итальянских дизайнеров разработал ткань «рубашки для ленивых», у которой рукава за считанные секунды поднимаются до локтя, если человеку жарко. При понижении температуры среды или температуры тела рукава вновь удлиняются. В ткани использована так называемая «память формы», которая в данном случае обеспечивается введением в нейлоновую ткань нитинола (NiTi). Рубашку не нужно гладить, даже если ее скомкать и надолго засунуть в ящик, она восстановит форму через 30 секунд. Очень высокая цена определяет существование в настоящее время всего нескольких сотен «рубашек для ленивых» [10].

«FranceTelecom» и «Philips» поместили на экспериментальные модели одежды гибкие беспроводные дисплеи, отражающие эмоции хозяина, зафиксированные сенсорами.

Забавным выглядит «умное» одеяло канадца Н. Стедмана, которое отслеживает движения хозяина с помощью 40 тактильных датчиков, само его находит и укутывает.

Ряд аналитиков считают бум вокруг повседневной «умной» одежды искусственным, рекламным. Однако, по оценке корейских государственных экспертов, уже к 2014 г. мировой рынок «умной» одежды может составить 7 млрд. долларов. Поэтому Южная Корея поставила своей задачей контролировать 20% этого рынка, и ее правительство объявило о государственной поддержке производителей «умной» одежды. Начиная с 2004 г. при участии правительства, которое не хочет отпускать эту проблему «на волю рынка», в Южной Корее ведутся активные разработки в этой области объединенными усилиями научно-исследовательских организаций, университетов и коммерческих объединений [10].

Литература

1. Бучельников В. Д., Васильев А. Н., Коледов В. В., Таскаев С. В., Ховайло В. В., Шавров В. Г. Магнитные сплавы с памятью формы: фазовые переходы и функциональные свойства // *Успехи физических наук*, 2013, т. 176, № 8, с. 900—906.
2. Воронов В. К., Подоплелов А. В. Физика на переломе тысячелетий: конденсированное состояние, 2-е изд., М.: ЛКИ, 2012, 336 стр., ISBN 978-5-382-01365-7
3. Лохов, В.А. Создание заданных усилий в фиксаторах, изготовленных из сплавов с памятью формы / В.А. Лохов, А.Г. Кучумов // *Российский журнал биомеханики*. – 2012. – Том 10, № 3. –С. 41–52.
4. Мовчан, А.А. Микромеханический подход к описанию деформации мартенситных превращений в сплавах с памятью формы / А.А. Мовчан // *Известия академии наук России. Механика твердого тела*. – 2013. – № 1. – С. 197–205.
5. Мовчан, А.А. Микромеханические определяющие уравнения для сплавов с памятью формы/ А.А. Мовчан // *Проблемы машиностроения и надежности машин*. – 2013. – № 6. – С. 47–53.
6. Li, B. Microstructure and properties of porous NiTi shape memory alloys produced by self-propagating high-temperature synthesis / B. Li // PhD Dissertation. Institute of Metal Research. Chinese Academy of Sciences, 2012.
7. Migliavacca, F. Stainless and shape memory alloy coronary stents: a computational study on interaction with the vascular wall / F. Migliavacca, L. Petrini, P. Massarotti, S. Schievano, F. Auricchio, G. Dubini // *Biomechan. Model Mechanobiol*. 2012 Vol. 2. P. 205217
8. Bedoya, J. Effects of stent design parameters on normal artery wall mechanics/J. Bedoya, C. Meyer, L. Timmins, M. Moreno, J. Moore // *Journal of Biomechanical Engineering*. 2013. Vol. 128. P. 757765
9. Гюнтер, В.Э. Сплавы с памятью формы в медицине / В.Э. Гюнтер, В.В. Котенко, М.З. Миргазизов, В.К. Поленичкин, И.А. Витюгов, В.И. Итин, Р.В. Зиганьшин, Ф.Т. Тамерханов. Томск: Издательство Томского университета, 2012
10. Коллеров М. Характеристики работоспособности проволочных имплантатов с эффектом запоминания формы из никелида титана / М. Коллеров. Д. Гусев, А. Шаронов. - <http://www.implants.ru/txn-inf/3-st.shtml>. 2013