

MĚŘENÍ A SLEDOVÁNÍ TRANSFORMAČNÍCH TEPLIT U SLITIN Ni-Ti METODOU KONTINUÁLNÍ ZMĚNY REZISTIVITY JAKO FUNKCE TEPLoty

Szurman I., Kursá M., Rohál J., Sklenaříková I.

Vysoká škola báňská – Technická Univerzita Ostrava, ČR

MEASUREMENT AND MONITORING OF TRANSFORMATION TEMPERATURES IN Ni-Ti ALLOYS WITH USE OF METHOD OF CONTINUOUS CHANGE OF RESISTIVITY AS FUNCTION OF TEMPERATURE

Szurman I., Kursá M., Rohál J., Sklenaříková I.

VŠB – Technical University of Ostrava, CZ

Abstract

Shape memory phenomena were observed for the first time at the beginning of the sixties in Ni-Ti based alloys. Ever since this problem was paid great attention. System Ni-Ti is based on equiatomic compound of nickel and titanium. Ni-Ti based alloys are highly stable and resistant to corrosion. Production of these alloys is very difficult due to high reactivity of titanium. For successful use in practice it is very important to know transformation characteristics of these alloys. Fabrication of alloys on the base of Ni-Ti is realized mostly by vacuum melting processes (electron beam melting, arc melting, induction melting) and plasma melting. During melting of Ni-Ti based alloys, oxygen and carbon have adverse effect. Carbide and oxide from Ti formation lead to changes in concentration of elements and to changes of transformation temperatures. Another problem is formation of the low-melting phase Ti_2Ni , which leads to formation of hot cracks. Alloys on the base of Ni-Ti melt usually at the temperature of approx. 1500 K. It is possible to measure transformation temperatures by deformation methods, by DSC method (differential scanning calorimetry) or DTA method (differential thermal analysis), by resistometric methods. Resistometric method enables simple, precise and rapid evaluation of transformation temperatures. In dependence on constitution of alloys, or additional alloying or heat treatment or mechanical treatment it is possible to get different types of dependence of electric resistivity on temperature. This article deals with method of continuous change of resistivity as function of temperature of Ni-Ti alloys, and with influence of deformation and subsequent heat treatment at these temperatures.

Key words: shape memory alloys, resistometric method, thermoelastic martensite

Abstrakt

Systém Ni-Ti je založen na ekvatomární sloučenině niklu a titanu. Slitiny na bázi Ni-Ti jsou velmi stabilní a korozně odolné. Výroba těchto slitin je velmi obtížná z důvodu vysoké reaktivity titanu a je realizována většinou tavením ve vakuu, přičemž se používají různé způsoby tavení (tavení elektronovým svazkem, obloukové tavení, vysokofrekvenční tavení ve vakuu v grafitovém kelímku, plazmové tavení). Při tavení Ni-Ti slitin působí nepříznivě především uhlík a kyslík. Další potíží při tavení slitin Ni-Ti je tvorba nízkotavitelné fáze Ti_2Ni , která způsobuje výraznou náchylnost k tvorbě trhlin za tepla. Pro úspěšné použití v praxi je velmi důležité znát transformační charakteristiky těchto slitin. Transformační teploty je možno měřit

metodami deformačními, metodou DSC, DTA nebo rezistometrickými metodami. Rezistometrická metoda umožňuje jednoduché, přesné, rychlé a dobře reprodukovatelné hodnocení transformačních teplot. Tento článek se zabývá metodou kontinuální změny rezistivity jako funkce teploty Ni-Ti slitin a vlivu deformace a následného tepelného zpracování na tyto teploty.

1. Úvod

Tvarově paměťové jevy byly poprvé pozorovány počátkem 60. let ve slitinách na bázi Ni-Ti. Od té doby je věnována této problematice značná pozornost. Přibližně od poloviny 70. let bylo studium orientováno na vysvětlení mechanismů tvarově vratné deformace v kovových materiálech [1]. Největší pozornost (a to platí až do současné doby) je soustředěna na systémy Cu-Zn-Me a Ti-Ni-Me, kde Me představuje další legující komponentu. Tyto slitiny jsou charakteristické svým strukturálním uspořádáním na dlouhou vzdálenost, termoelastickým martenzitem a krystalograficky vratnou fázovou transformací [2].

V soustavě Ni-Ti je věnována zejména pozornost intermetalické sloučenině NiTi, která vykazuje jev tvarové paměti. Tento jev je však velmi citlivý na stechiometrii intermetalické fáze TiNi, což je spojeno se specifickými požadavky na metalurgii těchto intermetalických sloučenin.

2. Možnosti přípravy materiálů na bázi Ni-Ti

Vlastní výroba slitin Ni-Ti se realizuje většinou tavením ve vakuu, přičemž se používají různé způsoby tavení (tavení elektronovým svazkem, obloukové tavení, vysokofrekvenční tavení ve vakuu v grafitovém kelímku, plazmové tavení). Při tavení Ni-Ti slitin působí nepříznivě především uhlík a kyslík. Další potíží při tavení slitin Ni-Ti je tvorba nízkotavitelné fáze Ti_2Ni , která způsobuje výraznou náchylnost k tvorbě trhlin za tepla.

Dvě nejčastěji používané metody jsou obloukové tavení ve vakuu a vakuové indukční tavení. Při obloukovém vakuovém tavení je tavenina v měděné vodou chlazené pánvi a ztuhlý materiál na stěnách pánve brání znečištění taveniny materiálem pánve. Mezi nevýhody této metody patří malý objem získané taveniny a špatná konvekce v tavenině, která způsobuje nehomogenitu ingotů. Pro získání lepší homogenity je třeba tento postup několikrát opakovat.

Při vakuovém indukčním tavení může být chemické homogenity dosaženo volbou vhodné velikosti střídavého proudu. Při této metodě má zásadní vliv na kvalitu ingotu materiál kelímku. Kelímky z Al_2O_3 a MgO jsou nepoužitelné z důvodu obsahu kyslíku. Kyslík obsažený v grafitovém kelímku může být zanedbaný, ale musí být brána v úvahu absorpce uhlíku. Bylo zjištěno, že absorpce uhlíku je silně závislá na teplotě. Obvykle jsou slitiny na bázi Ni-Ti taveny při teplotě kolem 1500 K. Pod touto teplotou může být absorbováno kolem 800 ppm uhlíku. Pro tavení je také možno použít kelímek z CaO. Výzkumy ukázaly, že použitím kelímku z CaO se dosahuje obsahu kyslíku a uhlíku pod 500 ppm [3, 4, 5].

3. Transformace ve slitinách Ni-Ti (Ni-Ti-Me)

Je dokázána silná závislost transformačních teplot na obsahu niklu v matici, dalším iniciátorem modifikace teplot fázových přeměn je rovněž chemické složení materiálu a dále pak i tepelné a mechanické zpracování [6]. V závislosti na způsobu zpracování je velmi citelně

ovlivňován i rozsah tvarově paměťových jevů a velikost síly, generované v průběhu zotavení tvaru. Ve slitinách na bázi Ni-Ti a Ni-Ti-Me(Cu) probíhají tyto transformace:

- $B2 \rightarrow B2 + B19' \rightarrow B19''$, pro $T_R < M_f$
- $B2 \rightarrow B2 + B19' \rightarrow R + B19' \rightarrow B19'$, pro $M_f < T_R < M_s$
- $B2 \rightarrow R \rightarrow R + B19'$, pro $M_s < T_R$
- $B2 \rightarrow B19 \rightarrow B19'$ nebo $B2 \rightarrow B19$, pro slitiny Ni-Ti-Me(Cu).

Kde:

B2 kubický vysokoteplotní austenit
B19 ortorombický martenzit
B19' monoklinický martenzit
B19'' triklinický martenzit
R romboedrická fáze

Zvýšení procentuálního obsahu niklu v binárních slitinách, či legování dalšími kovy (Co, Cu, Al, Fe, Cr) v ternárních slitinách, posouvá teploty počátku tvorby martenzitické fáze k nižším teplotám, ale zároveň je patrný rozptyl jednotlivých charakteristických teplot. Z tohoto je zřejmé, že nezáleží jen na stechiometrii složek, ale také na způsobu výroby a eventuálního dodatečného zpracování slitin [7].

Teploty fázových přeměn rovněž závisí na velikosti počáteční deformace. Bylo ukázáno, že čím větší počáteční deformace (vyšší hustota dislokací), tím větší je teplotní interval začátku a konce martenzitické přeměny. Rozhodující vliv sehrává interakce napěťového pole dislokací s pohyblivým fázovým rozhraním. K ovlivňování transformačních teplot dochází i v důsledku kumulace nečistot ve slitinách NiTi. Tyto nečistoty se do materiálu vnášejí jednak při výrobě a dalším zdrojem nečistot je i tepelné zpracování. Jedná se především o dusík, kyslík, vodík či uhlík. Ve strukturním složení jsou zaznamenány tvorby vměstků např. TiN nebo Ti₄C. V důsledku tvorby těchto vměstků dochází k ochuzování matečného materiálu o titan [8].

4. Rezistometrická metoda

Rezistometrická metoda umožňuje jednoduché, přesné a rychlé hodnocení transformačních teplot. V závislosti na chemickém složení slitin, resp. vlivem dodatečného legování či tepelného a tepelně mechanického zpracování získáváme různý typ závislosti elektrického odporu na teplotě. Při ochlazování, kdy $M_s > T_R$ je martenzitická transformace definována poklesem elektrického odporu a místo změny sklonu linie závislosti elektrického odporu na teplotě určuje teplotu M_s . Pokud se bude realizovat přeměna na R – fázi, dochází k nárůstu elektrického odporu v důsledku strukturních změn a změna určuje teplotu počátku vzniku R – fáze. Při následném poklesu elektrického odporu se realizuje přeměna na martenzit B19' transformacemi $B2 \rightarrow B19'$ a $R \rightarrow B19'$. Šířka oblasti vzrůstu elektrického odporu a modifikace tvaru linie na záznamu je definována rozdílem T_R a M_s .

Při ohřevu se realizuje zpětná transformace na B2 fázi. Podle schématu transformace $B19' \rightarrow B2$ dochází jen ke změně sklonu linie závislosti elektrického odporu. Pokud zpětná transformace probíhá v souvislosti se vznikem R- fáze $B19' \rightarrow R \rightarrow B2$ je průběh závislosti charakterizován nejprve vzrůstem odporu. V případě některých ternárních slitin např. Ti-Ni-Cu dochází pouze ke vzniku ortorombického martenzitu ($B2 \rightarrow B19$). V závislosti na míře legování (až 30%) může docházet také k realizaci pouze této martenzitické přeměny. Na záznamu závislosti elektrického odporu na teplotě je při této transformaci pozorován dodatečný pík v souvislosti se vzrůstem vnitřního odporu [7].

5. Charakteristiky měřicího zařízení rezistometrické metody na VŠB v Ostravě

K měření transformačních charakteristik u vzorků ze slitin Ti – Ni bylo použito zařízení (obr. 1) složené ze: zdroje elektrického proudu Power supply 2, zdroje Tesla BK 125, reostatu o maximálním odporu 6,4 Ω , osobního počítače s měřicí kartou Axiom, termočlánu NiCr – NiAl, stojanu pro postupné zasouvání a vytahování vzorků, topného hnízda a chladicí komory. Naměřené hodnoty byly zpracovávány pomocí počítačového softwaru a do výsledné podoby upravovány pomocí programu MS Excel.

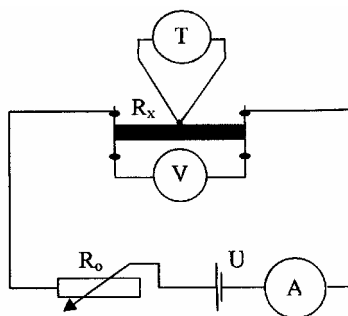


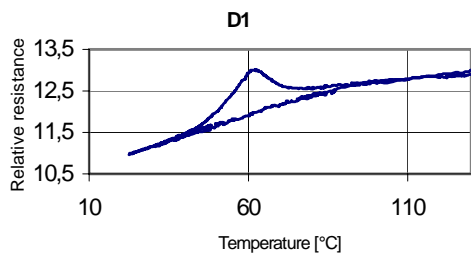
Fig.1 Scheme of the process equipment for measurement of transformation temperatures

6. Materiál a příprava vzorků pro měření transformačních charakteristik

K měření transformačních charakteristik u slitiny Ni48,4- Ti51,6 bylo použito vzorků ve formě taženého drátu o průměru 2,3 mm a délce 60 mm. Vzorky byly z obou kontaktních ploch zabroušeny na brusném papíře o drsnosti 180, leptány v kyselině fluorovodíkové k dosažení lepšího kontaktu bodovému navaření kontaktů z NiCr drátů. Kontaktní plocha pro přivaření termočlánu byla upravena obroušením smirkovým papírem. Kontaktní dráty byly pocínovány pro zlepšení kvality pájení k měřicímu zařízení. Pro měření teploty vzorků bylo použito termočlánu ze slitin NiCr – NiAl o délce 1,5 m. Na konce termočlánu byla pro zlepšení kvality navařování termočlánu na vzorky v ochranné atmosféře Ar navařena kontaktní plocha. Byla provedena kalibrace termočlánu NiCr - NiAl a hodnoty odchylek při kalibraci cca. 0,5 $^{\circ}\text{C}$ při vyšších teplotách jsou pro potřeby měření transformačních charakteristik zanedbatelné.

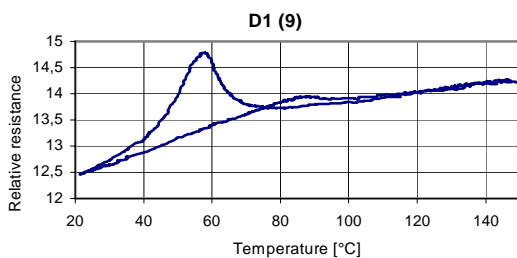
7. Experiment

Princip měření je založen na skutečnosti, že během fázové transformace dochází ke změně krystalografické struktury jednotlivých fází. Každá fáze je charakterizována jinou rezistivitou. Během ohřevu (ochlazování) dochází k fázové přeměně a s tím související změně rezistivity. Měření bylo prováděno na původním drátu a následně na drátu podrobeném různým stupňům deformace, a to 9, 17 a 30%. Následně pak byl zkoumán vliv tepelného zpracování po deformaci na transformační teploty. Žihání bylo provedeno v keramickém kelímku v peci Clasic I. v ochranné atmosféře argonu. Byly voleny teploty 400 a 850 $^{\circ}\text{C}$ s výdrží 1 h. Ochlazování probíhalo neřízeně v pecní atmosféře. D1 je označení vzorku, číslo v závorce uvádí stupeň deformace a další číslo uvádí případné tepelné zpracování. Na obr. 2-5 jsou uvedeny naměřené transformační charakteristiky. Fotografie mikrostruktur materiálů jsou na obr. 6-9. Použité symboly znamenají: T_R - teplota vzniku R-fáze, M_s - teplota martensit start, M_f - teplota martenzit konec, A_s - teplota austenit start, A_f - teplota austenit konec, H - teplotní hystereze.



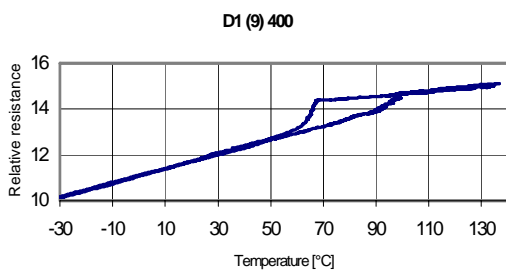
T_R [°C]	78
M_s [°C]	61
M_f [°C]	30
A_s [°C]	82
A_f [°C]	95
H [°C]	21

Fig.2 Measured transformation temperatures of the sample D1



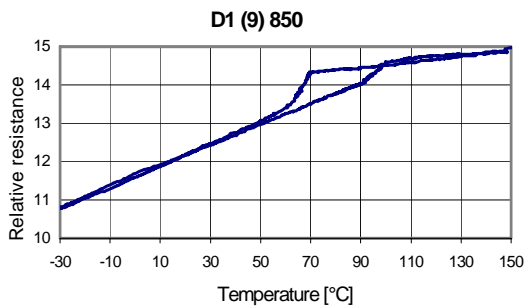
T_R [°C]	82
M_s [°C]	58
M_f [°C]	24
A_s [°C]	82
A_f [°C]	114
H [°C]	24

Fig.3 Measured transformation temperatures of the sample D1 (9)



T_R [°C]	76
M_s [°C]	68
M_f [°C]	53
A_s [°C]	86,6
A_f [°C]	100,5
H [°C]	28,8

Fig.4 Measured transformation temperatures of the sample D1 (9) 400



T_R [°C]	-
M_s [°C]	70
M_f [°C]	50
A_s [°C]	92
A_f [°C]	100
H [°C]	20

Fig.5 Measured transformation temperatures of the sample D1 (9) 850

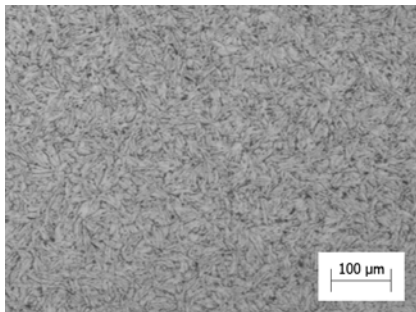


Fig.6 Microstructure of the sample D1

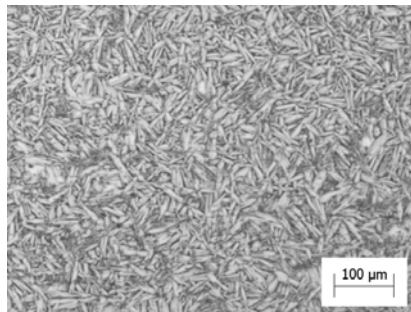


Fig.7 Microstructure of the sample D1 (9)

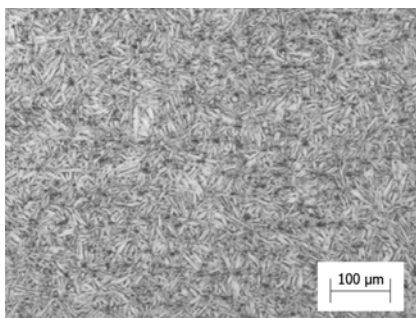


Fig.8 Microstructure of the sample D1 (9) 400

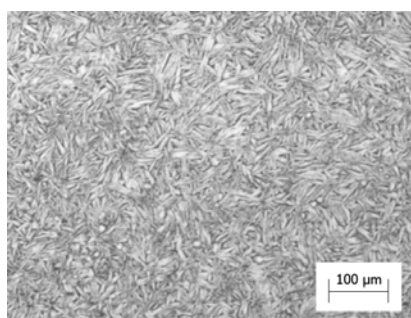


Fig.9 Microstructure of the sample D1 (9) 850

8. Závěr

Uvedená metoda měření transformačních teplot tvarově paměťových slitin na bázi Ni-Ti byla shledána vhodnou, zejména pro svou dobrou reprodukovatelnost. Naměřené výsledky jsou přehledně uvedeny v tabulkách vedle obrázků s příslušnými grafickými závislostmi.

Charakter křivky ochlazování u vzorku D1(9) je velmi podobný charakteru křivky nedeformovaného drátu D1. Je zde opět vidět dvoufázová přeměna $B2 \rightarrow R$ a $B2 \rightarrow B19'$ s charakteristickým nárůstem relativního odporu při teplotě T_R . Opětné dosažení píku s teplotou M_s a pozvolný pokles relativního odporu až na teplotu M_f , znamená linearizaci křivky závislosti relativního odporu na teplotě, což znamená ukončení martenzitické transformace. Při deformaci TiNi drátů, tedy u vzorku D1(9), došlo vlivem tváření ke zvětšování velikosti martenzitických desek.

Charakter křivky ochlazování u vzorku D1(9)400 nasvědčuje tomu, že žiháním byl potlačen mohutný nárůst R-fáze, kdy nevzniká typický pík vzrůstu relativního odporu, ale na křivce je pouze vidět nepatrná změna zakřivení. Při této teplotě (T_R) začíná transformace $B2 \rightarrow R$, ale současně již probíhá i transformace $B2 \rightarrow B19'$, která vyrovnává směrnici křivky ochlazování. Na teplotě M_s již dochází pouze k přeměně $R \rightarrow B19'$ což způsobuje prudký pokles relativního odporu. Po dosažení teploty M_f je již tato fázová transformace dokončena a dochází k opětné linearizaci průběhu relativního odporu martenzitu. Vyšší teplota žihání nemá výrazný vliv na transformační teploty.

Předložené výsledky byly získány při řešení grantového projektu GAČR č. 106/03/0231 „Vliv procesu přípravy paměťových materiálů Ni-Ti-Me na jejich strukturu a možnosti řízení jejich transformačních charakteristik“.

Literature

- [1] Filip P.: Fyzikálně metalurgické parametry tvarově paměťových jevů ve slitinách typu Ti-Ni a možnosti jejich využití, Kand. dis. práce, VŠB Ostrava, 1989, 163 s.
- [2] Szurman I.: Metalurgie paměťových materiálů Ni-Ti-Me, Diplomová práce, VŠB Ostrava, 2003, 63s.
- [3] Kurša M., Pacholek P.: Metalurgické charakteristiky tvarově paměťových materiálů na bázi Ni-Ti-Me, Metal 2002, Hradec nad Moravicí, květen 2002
- [4] Wang L.M., et al.: Melting and Fabrication of NiTi Shape-Memory Alloy Wires, Materials Science Forum, vol. 394-395 (2002), p. 297-300
- [5] Wu M.H.: Fabrication of Nitinol Materials and Components, Materials Science Forum, vol. 394-395 (2002), p. 285-292
- [6] Lorethova H. Strukturně fázová analýza slitin TiNi s tvarově paměťovými vlastnostmi pro lékařské aplikace. Dis. práce, VŠB Ostrava, 1997
- [7] Pacholek P., Sklenaříková I., Kurša M.: Hodnocení transformačních charakteristik tvarově paměťových slitin na bázi NiTi a NiTi(Me). Metal 2003
- [8] Maršálek V.: Vliv obsahu sekundárních fází v TiNi slitinách s tvarovou pamětí na transformační teploty.. Dipl. práce, VŠB Ostrava, 1995