

## LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

### Ni-Ti SLITINY PŘIPRAVENÉ REAKTIVNÍM SLINOVÁNÍM A METODOU SLINOVÁNÍ V PLAZMATU

PAVEL SALVETR, ANDREA ŠKOLÁKOVÁ  
a PAVEL NOVÁK

*Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6  
salvetrp@vscht.cz*

Došlo 25.10.16, přepracováno 29.3.17, přijato 20.4.17.

Klíčová slova: slitiny s tvarovou pamětí, prášková metalurgie, Ni-Ti slitiny

#### Úvod

První zmínky o fázových transformacích v kovových materiálech s možností makroskopických změn tvaru pochází z roku 1932, kdy byly pozorovány Anre Ölanderem na slitině Au-Cd (cit.<sup>1</sup>). V přibližně ekvimolární slitině niklu a titanu byl jev tvarové paměti pozorován o třicet let později<sup>2</sup>. Slitina byla pojmenována Nitinol. Název je odvozen z chemického složení a místa objevu – Nickel Titanium Naval Ordnance Laboratory. Slitiny Ni-Ti nachází využití v celé řadě aplikací, nejznámější je uplatnění v medicíně v podobě stentů<sup>3</sup>. Spojuje dobrou biokompatibilitu založenou na výborné korozní odolnosti a superelastické chování. Superelastická je vlastnost austenitické fáze, která umožňuje velkou vratnou deformaci. Působením vnějšího zatížení je vyvolána transformace z vysokoteplotní fáze (označované jako austenitická s mřížkou kubickou prostorově centrovanou) na fázi nízkoteplotní (nazývaná martenzitická s monoklinickou mřížkou). Celý proces probíhá při teplotě vyšší než je teplota konce vzniku austenitické fáze. Při těchto teplotách není martenzit stabilní a po odstranění vnějšího zatížení dojde ke zpětné transformaci na austenit a materiál získá původní tvar. Poprvé byla slitina Ni-Ti komerčně použita jako spojka potrubí v hydraulickém systému stíhacího letadla F14 již kolem roku 1969. Později se Ni-Ti slitiny rozšířily jako součásti teplotních čidel a senzorů, aktuátory a součástky motorů<sup>4</sup>.

Vzhledem k vysoké reaktivitě titanu a Ni-Ti taveniny je výroba slitiny Ni-Ti náročná. Průmyslově používanými výrobními postupy jsou vakuové indukční tavení a obloukové tavení ve vakuu. Při indukčním tavení ve vakuu se nejčastěji používají grafitové kelímky. Jejich

výhodou je nízká cena, avšak tavenina může být kontaminována uhlíkem<sup>5,6</sup>. Čistší taveninu produkuje metoda obloukového tavení ve vakuu, kde se používá měděný, vodou chlazený kelímek. Tímto způsobem lze ale vyrobit pouze malý objem taveniny a pro získání homogenního chemického složení se musí přetavení ingotu několikrát opakovat<sup>6</sup>.

Jako alternativní možnosti přípravy intermetalik včetně tvarově-paměťových slitin Ni-Ti jsou zkoušeny postupy práškové metalurgie – reaktivní slinování<sup>7,8</sup>, spékání v plazmatu<sup>9</sup>, izostatické lisování za tepla<sup>6,10</sup> a mechanické legování<sup>11,12</sup>. Reaktivní slinování, konkrétně metoda Self-propagating High-temperature Synthesis – SHS („samoudržovací vysokoteplotní syntéza“), je založena na ohřátí slisované směsi elementárních kovových prášků na iniciační teplotu. Z důvodu vysoké afinity titanového a niklového prášku ke kyslíku a možné stabilizace nežádoucí fáze Ti<sub>2</sub>Ni v produktu kyslíkem se ohřev provádí ve vakuu nebo inertní atmosféře. Při dosažení iniciační teploty se aktivuje exotermická reakce mezi niklem a titanem. Teplo uvolněné touto reakcí zajistí průběh reakce v celé reakční směsi bez nutnosti dalšího ohřevu<sup>13</sup>. Iniciační teplota závisí na rychlosti ohřevu směsi. S rostoucí rychlostí ohřevu se iniciační teplota směsi snižuje<sup>11</sup>. Další možností je slinování v plazmatu (Spark Plasma Sintering – SPS). Jedná se o univerzální techniku pro kompaktizaci prášků na bázi kovů nebo keramiky. Slinování se většinou provádí v grafitových formách, ve kterých je materiál v práškové podobě lisován za současného působení procházejícího elektrického proudu<sup>14</sup>.

Vlastnosti slitin Ni-Ti, jako jsou fázová složení, teploty fázových přeměn, mechanické vlastnosti, se dají částečně ovlivnit poměrem niklu a titanu ve slitině<sup>15</sup>. Výraznější změny vlastností se dosahuje přidáním legujícího prvku u slitin vyráběných tavnou metalurgií. Legující prvky chrom, železo, kobalt, hliník a mangan snižují teploty fázových přeměn. Opačně působí přidání jiných prvků do slitiny, např. palladia, zirkonia, platiny a hafnia<sup>15</sup>. Cílem je zjistit, jak legující prvky působí na slitiny Ni-Ti, jejich strukturu a vlastnosti.

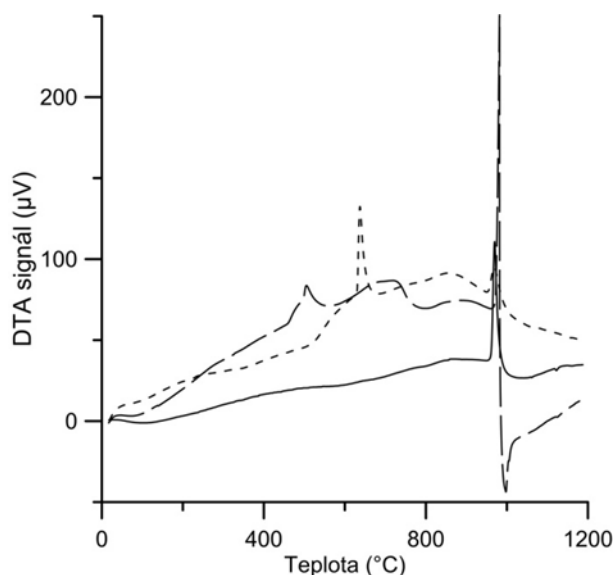
#### Experimentální část

Výchozím materiálem pro přípravu vzorků byly kovové prášky o čistotě a velikosti částic: Ti (99,5 hm.%, <44 μm), Ni (99,99 hm.%, <150 μm), Al (99,7 hm.%, <44 μm), Mg (99,8 hm.%, <44 μm), Fe (99 hm.%, <212 μm) a Co (99,8 hm.%, ~1 μm), ze kterých byly slisovány tablety s chemickým složením Ni-Ti46 hm.% v případě binární slitiny a Ni51,3Ti43,7X5 hm.% u ternárních slitin (označovaných Ni-Ti-X5, kde X představuje příslušný legující prvek). Reaktivní slinování bylo prováděno v evakuovaných ampulích z křemenného skla, které

byly vkládány do elektrické odporové pece vyhřáté na 1100 °C. Vložení vzorku do vyhřáté pece je zajištěna vysoká rychlost ohřevu (přibližně 300 °C min<sup>-1</sup>). Diferenční termická analýza (DTA) byla provedena za účelem zjištění ovlivnění reakčního mechanismu legujícími prvky. DTA křivky ohřevu byly měřeny od 20 °C do 1200 °C v argonové atmosféře. Prášky pro SPS kompaktizaci byly připraveny mletím produktů reaktivního slinování. Kompaktizace metodou SPS byla provedena při tlaku 50 MPa a teplotách 900, 1000 a 1100 °C. Mikrostruktura byla pozorována elektronovým mikroskopem. V rozmezí teplot –10 °C až 200 °C byly měřeny křivky ohřevu a chlazení diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) s cílem stanovit teploty počátku vzniku austenitické fáze – A<sub>S</sub>, konce vzniku austenitické fáze – A<sub>F</sub>, počátku vzniku martenzitické fáze – M<sub>S</sub> a konce vzniku martenzitické fáze M<sub>F</sub>. Plošný obsah fáze Ti<sub>2</sub>Ni byl vyhodnocen programem pro analýzu obrazu ImageJ. Tvrdost byla naměřena podle Vickerse se zatížením 10 kg.

## Výsledky a diskuse

V slitinách Ni-Ti46 a Ni-Ti-Fe5 hm.% byla naměřena iniciační teplota 970 °C. Mírně vyšší iniciační teplota (985 °C) byla naměřena u slitiny s přidavkem 5 hm.% kobaltu. Větší odchylky od slitiny Ni-Ti byly objeveny u směsí prášků s chemickým složením Ni-Ti-Mg5 a Ni-Ti-Al5 (cit.<sup>16</sup>). V první směsi na křivce ohřevu na obr. 1 byly pozorovány tři exotermické efekty s maximy při teplotách 505 °C, 720 °C a 981 °C. První tepelný efekt představuje vznik fázi Ti<sub>2</sub>Ni a MgNi<sub>2</sub>, druhý méně výrazný zaoblený pík byl vytvořen pravděpodobně reakcí difuzní povahy,



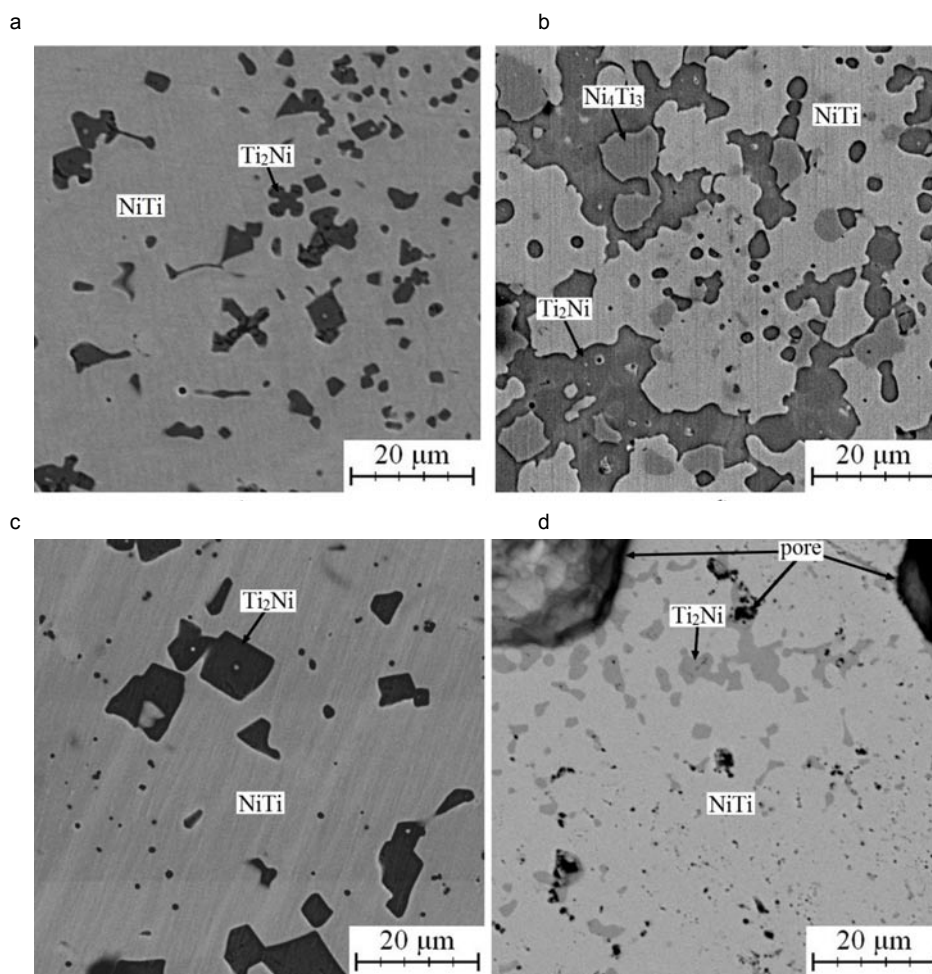
Obr. 1. Křivky ohřevu směsí prášků niklu, titanu a legujícího prvku; — Ni-Ti46, - - - Ni-Ti-Al5, - · - · - Ni-Ti, Mg5

během které je tvořena intermetalická fáze NiTi na rozhraní mezi niklem a fází Ti<sub>2</sub>Ni. Hlavní exotermická reakce vzniku fáze NiTi probíhá při 981 °C a je následována endotermickým rozpadem fáze MgNi<sub>2</sub> a odpařováním hořčíku. Významné ovlivnění teploty začátku SHS reakce umožňuje legování hliníkem. Přídavek 5 hm.% hliníku do reakční směsi snižuje teplotu SHS reakce na 637 °C. Křivky ohřevu vybraných reakčních směsí jsou zobrazeny na obr. 1. Experimentálně bylo zjištěno, že aplikací vysoké rychlosti ohřevu (cca 300 °C min<sup>-1</sup>) na směs Ni-Ti prášků vzniká NiTi fáze během SHS reakce již při teplotách okolo 900 °C (cit.<sup>11</sup>).

Ve slitinách Ni-Ti a Ni-Ti-X je bedlivě sledováno fázové složení. Zejména obsah fáze Ti<sub>2</sub>Ni je požadován co nejnižší. Základní slitina Ni-Ti46 hm.% obsahuje plošný podíl fáze Ti<sub>2</sub>Ni 12,4 % a podobné množství se nachází ve slitinách legovaných železem, kobaltem. Výrazné zvýšení plošného podílu fáze Ti<sub>2</sub>Ni způsobuje legující prvek hliník<sup>17</sup>. Hořčík je jediný legující prvek silně potlačující fázi Ti<sub>2</sub>Ni, 5 hm.% hořčíku snížilo podíl fáze Ti<sub>2</sub>Ni na 3 pl.%. V tabulce I jsou uvedeny plošné podíly fáze Ti<sub>2</sub>Ni v mikrostruktuře slitin Ni-Ti-X připravených SHS reakcí. V mikrostruktuře slitiny Ni-Ti (viz obr. 2) byly rastrovacím elektronovým mikroskopem pozorovány pouze fáze NiTi a Ti<sub>2</sub>Ni. Chemické složení obou fází se shoduje s fázovým diagramem, NiTi = 55 hm.% Ni, Ti<sub>2</sub>Ni = 38 hm.% Ni. Z hlediska fázového složení byla struktura tvořena fází Ti<sub>2</sub>Ni a oběma strukturami fáze NiTi – martenzitická i austenitická struktura byla zjištěna rentgenovou difrakční analýzou. Shodná mikrostruktura vznikla i ve slitinách NiTiFe5 a NiTiCo5, fáze NiTi a Ti<sub>2</sub>Ni obsahovaly cca. 4–5 hm.% kobaltu a železa<sup>17,18</sup>. Přidání hliníku způsobilo jednak vznik rozsáhlých útvarů fáze Ti<sub>2</sub>Ni, ale také vyloučení fáze Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>, ve které se rozpustilo 12 hm.% hliníku. Fáze Ti<sub>3</sub>Al nebyla pozorována v mikrostruktuře,

Tabulka I  
Závislost plošného podílu fáze Ti<sub>2</sub>Ni a tvrdosti na chemickém složení a metodě přípravě

Slitina	Plošný podíl fáze Ti <sub>2</sub> Ni [pl.%]	Tvrdost [HV 10]
Ni-Ti46	13	276
Ni-Ti-Al5	32	636
Ni-Ti-Mg5	3	–
Ni-Ti-Fe5	12	550
Ni-Ti-Co5	12	558
Ni-Ti46_SPS_900°C	18	545
Ni-Ti46_SPS_1000°C	33	634
Ni-Ti46_SPS_1100°C	54	691
Ni-Ti-Mg5_SPS_900°C	7	185
Ni-Ti-Al5_SPS_900°C	50	737
Ni-Ti-Fe5_SPS_900°C	35	710



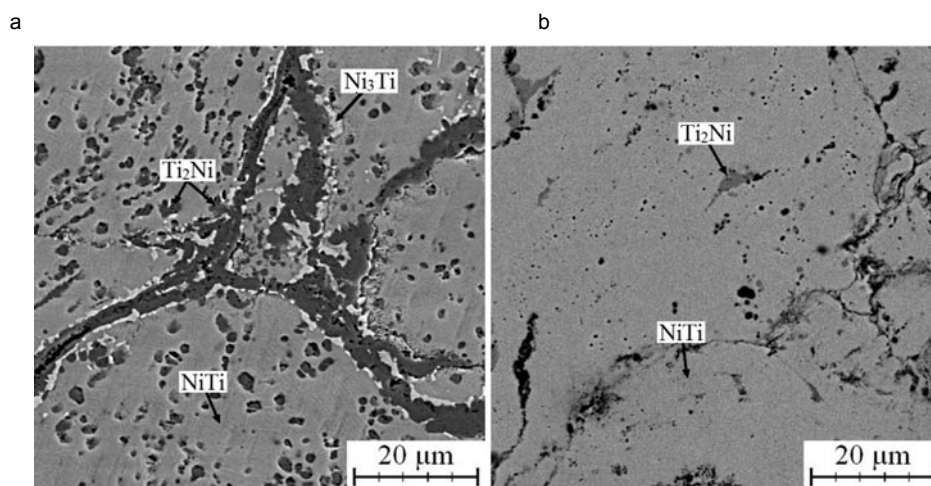
Obr. 2. Mikrostruktura slitin připravených reaktivním slinováním při teplotě 1100 °C; a) Ni-Ti46, b) NiTiAl5, c) NiTiCo5, d) NiTiMg5

ale jen zaznamenána XRD analýzou. Stejný obsah hliníku (5 hm.%) byl změřen ve fázích  $Ti_2Ni$  a  $NiTi$ . Homogennější, avšak velmi pórovitá struktura, byla vytvořena reaktivním slinováním směsi prášků Ni-Ti-Mg5. XRD analýzou byla zjištěna přítomnost fází  $Ti_2Ni$ ,  $MgNi_2$  a obou struktur fáze  $NiTi$  ve slinutém produktu.

Legující prvky lze rozdělit na dvě skupiny. Prvky, které substitučně zpevňují Ni-Ti slitinu a zvyšují její tvrdost – hliník, železo a kobalt. Kromě výrazného substitučního zpevnění fáze  $NiTi$  způsobilo legování hliníkem i velké navýšení obsahu tvrdé fáze  $Ti_2Ni$  ve struktuře, kombinace těchto dvou vlivů zajistila slitině Ni-Ti-Al5 nejvyšší tvrdost ze všech testovaných slitin. Do druhé skupiny legujících prvků patří hořčík, který tvrdost slitiny Ni-Ti snižuje. U slitiny NiTiMg5 nebylo možné změřit tvrdost HV 10 díky velmi porézní struktuře. Bylo tedy provedeno měření mikrotvrdosti (Ni-Ti = 433 HV 0,01; Ni-Ti-Mg5 = 329 HV 0,01). V tabulce I je uveden přehled tvrdostí jednotlivých slitin.

Oproti Ni-Ti slitině připravené reaktivním slinováním se v mikrostruktuře slitiny Ni-Ti kompakťované metodou SPS zvýšilo množství fáze  $Ti_2Ni$ . Tato fáze se vyloučila po hranicích kompakťovaného prášku. To způsobilo lokální zvýšení koncentrace niklu v matici vedoucí ke vzniku fáze  $Ni_3Ti$  podél fáze  $Ti_2Ni$ , jak je zobrazeno na obr. 3. Vyšší teploty kompakťování (1000 °C a 1100 °C) zvýraznily strukturální změny probíhající již během SPS při teplotě 900 °C (cit.<sup>19</sup>). Hranice slinutých prášků jsou lemovány tlustou vrstvou fáze  $Ti_2Ni$ . Nadbytek niklu v matici je kompenzován vzniklou sítí z fází  $Ni_3Ti$  či  $Ni_4Ti_3$  napříč celou strukturou. Konkrétní hodnoty plošných podílů  $Ti_2Ni$  fáze v kompakťovaných vzorcích jsou uvedeny v tabulce I. Deformační zpevnění z mletí a vyšší obsahy  $Ti_2Ni$  fáze způsobily výrazný nárůst tvrdosti vzorků. Velmi názorný je trend rostoucí tvrdosti se zvyšujícím se podílem nežádoucí fáze v mikrostruktuře.

Přítomnost legujících prvků ve slitině také výrazně působí na fázové složení po SPS slinování. Většina legují-



Obr. 3. Mikrostruktura slitin kompakťovaných metodou SPS při teplotě 900 °C; a) Ni-Ti46, b) NiTiMg5

cích prvků plošný podíl  $Ti_2Ni$  fáze zvyšuje až k hodnotě 50 % u slitiny Ni-Ti-Al5, výjimkou je slitina legovaná hořčíkem s obsahem 7 %  $Ti_2Ni$ . Mikrotvrdość slitiny Ni-Ti-Mg5 po mletí a spékání v plazmatu vzrostla na 386 HV 0,01.

Jak již bylo napsáno v úvodu, slitiny Ni-Ti jsou velmi významným materiálem ze skupiny označované SMA (Shape Memory Materials), neboli materiálem vyznačujícím se jevem tvarové paměti a superelasticitou. Tyto vlastnosti jsou zajištěny vzájemnou strukturální přeměnou v intermetalické fázi NiTi mezi vysokoteplotní (austenitickou) a nízkoteplotní (martenzitickou) strukturou. Na základě měření teplot pro počátek a konec vzniku těchto struktur ( $M_S$  = martenzit start,  $M_F$  = martenzit konec,  $A_S$  = austenit start,  $A_F$  = austenit konec) byl zjišťován vliv legujících prvků a postupu přípravy na tvarově-paměťové charakteristiky. Ve slitinách legovaných 5 hm.% byly naměřeny fázové transformace pouze v binární Ni-Ti slitině připravené SHS reakcí a ve slitinách Ni-Ti-Mg5 po SHS reakci i po spékání v plazmatu. Ostatní legující prvky buď fázové transformace potlačí, nebo jejich teploty sníží pod dolní mez proměřovaného intervalu (–10 °C). Naměřené teploty fázových přeměn jsou uvedeny v tab. II (teplota  $M_F$  u slitiny Ni-Ti se nachází pod intervalem měření).

Kombinace mletí a slinování v plazmatu s velkou pravděpodobností obecně fázové transformace ve slitinách

Tabulka II  
Teploty fázových přeměn ve slinách Ni-Ti a Ni-Ti-X

Slitina	$A_S$ [°C]	[°C]	$M_S$ [°C]	$M_F$ [°C]
Ni-Ti46	56	86	21	–
Ni-Ti-Mg5	65	116	60	22
SPS_Ni-Ti-Mg5	52	78	65	17

Ni-Ti-X potlačuje. Důvodem může být deformační zpevnění z mletí nebo příliš vysoký obsah fáze  $Ti_2Ni$ . Pouze ve slitině NiTiMg5 se je podařilo naměřit.

## Závěr

Tato práce shrnuje zjištěné poznatky o vlivu legujících prvků na vlastnosti slitin Ni-Ti připravených postupy práškové metalurgie – reaktivním slinováním a slinováním v plazmatu. Hlavním cílem bylo popsání vlivu legujících prvků na průběh reaktivního slinování, mikrostrukturu, fázové složení, mechanické vlastnosti a teploty fázových přeměn intermetalické fáze NiTi v produktu. Přidání 5 hm.% hliníku do Ni-Ti práškové směsi snížilo počáteční teplotu reaktivního slinování a vzniku fáze NiTi na 640 °C, ale způsobilo zvýšení obsahu nežádoucí  $Ti_2Ni$  fáze ve struktuře. Naopak použití hořčíku jako legujícího prvku vznik této nechtěné fáze potlačuje. Velmi důležitý je vliv legujících prvků na transformační teploty slitin Ni-Ti. Zvýšení teplot je možné docílit přimícháním hořčíku, zirkonia, niobu nebo křemíku do směsi. Legováním hliníkem nebo vanadem jsou snižovány.

Technologie kompakťování Ni-Ti prášků v plazmatu negativně ovlivňuje mikrostrukturu vzorků. Dochází k velkému navýšení podílu fáze  $Ti_2Ni$  ve struktuře a vymizení transformačních teplot. Ztráta transformačního chování může být způsobena deformačním zpevněním z mletí nebo právě vysokým obsahem nežádoucí fáze  $Ti_2Ni$  ve struktuře.

*Financováno z účelové podpory na specifický vysokoškolský výzkum (MŠMT č. 20-SVV/2016) a grantového projektu GA ČR č. 14-03044S.*

## LITERATURA

1. Ölander A.: *J. Am. Chem. Soc.* 54, 3819 (1932).
2. Buehler W.J., Gilfrich J.V., Wiley J.C.: *J. Appl. Phys.* 34, 1475 (1963).
3. Duerig T., Pelton A., Stöckel D.: *Mater. Sci. Eng., A* 273-275, 149 (1999).
4. Mohd Jani J., Leary M., Subic A., Gibson M. A.: *Mater. Des.* 56, 1078 (2014).
5. Nayan N., Govind, Saikrishna C. N., Ramaiah K. V., Bhaumik S. K., Nair K. S., Mittal M. C.: *Mater. Sci. Eng., A* 465, 44 (2007).
6. Elahinia M. H., Hashemi M., Tabesh M., Bhaduri S. B.: *Prog. Mater. Sci.* 57, 911 (2012).
7. Novák P., Mejzlíková L., Michalčová A., Čapek J., Beran P., Vojtěch D.: *Intermetallics* 42, 85 (2013).
8. Novák P.: *Chem. Listy* 106, 884 (2012).
9. Zhang L., Zhang Y. Q., Jiang Y. H., Zhou R.: *J. Alloys Compd.* 644, 513 (2015).
10. Bram M., Ahmad-Khanlou A., Heckmann A., Fuchs B., Buchkremer H. P., Stöver D.: *Mater. Sci. Eng., A* 337, 254 (2002).
11. Novák P., Moravec H., Salvetr P., Průša F., Draho-koupil J., Kopeček J., Karlík M., Kubatík T. F.: *Mater. Sci. Technol.* 31, 1886 (2015).
12. Průša F., Vojtěch D., Bernatíková A., Kučera V.: *Chem. Listy* 111, 314 (2017).
13. Novák P., Vojtěch D., Šerák J., Kubásek J., Průša F., Knotek V., Michalčová A., Novák M.: *Chem. Listy* 103, 1022 (2009).
14. Zhang Z.-H., Liu Z.-F., Lu J.-F., Shen X.-B., Wang F.-C., Wang Y.-D.: *Scr. Mater.* 81, 56 (2014).
15. Duerig T., Pelton A., Trepanier C.: *Nitinol – PART I Mechanisms and Behavior*, SMST e-Elastic Newsletter, ASM International (2011).
16. Sina H., Surreddi K. B., Iyengar S.: *J. Alloys Compd.* 661, 294 (2016).
17. Salvetr P., Moravec H., Novák P.: *Manuf. Technol.* 15, 689 (2015).
18. Salvetr P., Školáková A., Novák P.: *Manuf. Technol.* 16, 1359 (2016).
19. Salvetr P., Kubatík F. T., Novák P.: *Manuf. Technol.* 16, 804 (2016).

**P. Salvetr, A. Školáková, and P. Novák**  
*(Department of Metals and Corrosion Engineering, University of Chemical Technology, Prague): Ni-Ti Alloys Prepared by Reactive Sintering and Spark Plasma Sintering Method*

Powder metallurgy processes such as reactive sintering and spark plasma sintering are simple methods for synthesis of Ni-Ti shape memory alloys. These methods enable one to prepare alloys with exact chemical composition, while there is no danger of alloy contamination by the material of crucible which occurs with vacuum induction melting. The main reaction of the formation of NiTi phase starts approx. at 970 °C, while this temperature depends on the chemical composition of powder mixture and the heating rate used. The transformation temperatures are influenced by addition of alloying elements. The spark plasma sintering method produces a highly dense material but the combination of milling and spark plasma sintering suppresses shape memory effects and undesirable phases are formed.