

Mikrostrukturní charakteristika slitin NiTiZr a NiTiHf

Micro-structural Characteristic of NiTiZr and NiTiHf Alloys

Ing. Václav Strung; doc. Ing. Ivo Szurman, Ph.D.; Ing. Jan Juřica; Ing. Martin Pohludka, Ph.D.

VŠB – Technická univerzita Ostrava, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, Regionální materiálově technologické výzkumné centrum, 17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava-Poruba, Česká republika

Tato práce se zabývá studiem mikrostruktury slitin NiTiZr a NiTiHf. Tyto vysokoteplotní slitiny s jevem tvarové paměti ve složení 49,8Ni-42,2Ti-8,0Zr a 49,8Ni-42,2Ti-8,0Hf (at. %) byly připraveny za pomoci plasmové metalurgie a následně taveny v indukční peci s grafitovým kelímkem. Mikrostruktura obou připravených slitin byla zdokumentována s užitím optického mikroskopu a rádkovacího elektronového mikroskopu. Chemické složení slitin bylo ověřeno za pomoci EDS analýzy, které bylo využito plošně i bodově. Mikrostruktura slitin byla polykrystalická. Jednotlivá zrna sestávala z dendritů tvořených fází NiTi. Ve směru od středu primární větve dendritu k mezidendritickému prostoru rostla koncentrace legujícího prvku zirkonia, případně hafnia. Na hranicích dendritů docházelo k precipitaci fází bohatých na tyto vysokotavitelné prvky. Bližší charakteristika těchto fází je prozatím předmětem budoucího studia. Druhá část experimentu se zabývala čistotou připravených slitin. Hlavním předmětem zájmu bylo sledování koncentrace kyslíku. V průmyslově vyráběných paměťových slitinách na bázi NiTi by hodnoty kyslíku neměly překročit $O_2 < 0,02$ hm. %. Protože námi dosažené výsledky byly nižší, můžeme konstatovat, že vybraná metodika přípravy – plasmová metalurgie a následně vakuové indukční tavení – zabránila naoxidování obou slitin.

Klíčová slova: NiTiZr; NiTiHf; EDS analýza; mikrostruktura

The aim of this paper is a study of the NiTiZr and NiTiHf microstructures. These high-temperature alloys with shape memory phenomena were prepared by a plasma metallurgy method followed by a vacuum induction melting process in a furnace with a graphite crucible. The nominal compositions of the alloys were 49.8Ni-42.2Ti-8.0Zr and 49.8Ni-42.2Ti-8.0Hf (at. %). Microstructures of the both alloys were documented using an optical and scanning electron microscopes. Chemical compositions of the alloys were determined using spot and area EDS analyses. Optical microscope observing confirmed that the microstructures of the both alloys were polycrystalline. Individual grains consisted of dendrites formed by NiTi phase. In a direction from the primary arm dendrite central line to interdendritic space, the concentration of the alloying elements (zirconium or hafnium) increased. On the dendrite boundaries, specific phases with high concentration of alloying elements occurred. Closer identification of these specific phases is still one of our future goal. The second part of the experiment was focused on purity of prepared alloys, mainly an oxygen concentration. Industrially prepared shape memory NiTi alloys must have an oxygen concentration less than 0.02 wt.%. Because the reached results were lower, therefore we can claim that chosen alloy preparation methods (i.e. plasma metallurgy and vacuum induction melting) prevented the oxidation of the both alloys.

Key words: NiTiZr; NiTiHf; EDS analysis; microstructure

NiTi slitiny jsou známy jako nejdůležitější paměťové slitiny s dobrým paměťovým efektem a pseudoelasticitou. Tyto vysokotavitelné slitiny s tvarovou pamětí jsou uváděny jako materiál s fázovou transformací nad teplotou 100 °C. Těší se většímu zájmu převážně na polích robotiky, automobilového průmyslu, leteckého průmyslu a také v medicíně, a to především kvůli jejich skvělé biokompatibilitě a korozní odolnosti. Vysokou transformační teplotu u slitin NiTi můžeme získat přidáním třetího prvku do slitiny, jako je například Pt, Pd, Au, Zr nebo Hf. Z těchto prvků se Hf a Zr jeví za nejvhodnější vzhledem k jejich nižší ceně ve srovnání se zbylými prvky. Avšak z několika důvodů nebyly dosud vyvinuty praktické přístroje. Jeden z nejzávažnějších problémů slitin NiTiZr a NiTiHf je jejich nízká zpracovatelnost. Jejich tvrdost se zvyšuje na úkor

zpracovatelnosti a tažnosti za studena, které jsou výrazně sníženy přidáním Zr a Hf. Zlepšení zpracovatelnosti slitin NiTiZr a NiTiHf za studena je životně důležité pro jejich výrobu do vhodných velikostí a tvarů a pro řízení mikrostruktur. Proto byly slitiny NiTiZr a NiTiHf značně studovány v uplynulých letech [1 – 5].

Jedním z nejdůležitějších předpokladů praktické aplikace těchto slitin je zvládnutí problematiky výroby. Ta klade zvýšené nároky na čistotu výchozích surovin i na výrobní proces samotný. Z důvodu zamezení přístupu nežádoucích příměsí se výroba slitin NiTiZr a NiTiHf realizuje většinou tavením ve vakuu. V dnešní době je již známa řada různých způsobů tavení (tavení ve vysokofrekvenční indukční vakuové peci, tavení v obloukové peci, tavení v plazmové peci, tavení elektronovým paprskem). Další možností je příprava za pomoci práškové metalurgie. Při tavení

samotném působí nepříznivě především kyslík a uhlík. Dalším problémem je dodržení vhodných podmínek krystalizace a s tím související minimalizace mikro a makrosegregace. Taktéž je nutné zabránit znečištění materiálu nekovovými vměstky (např. z tavných elektrod či tavicích kelímků). Tvorba karbidů a oxidu titanu ze slitiny Ti – Ni způsobuje posuny koncentrací jednotlivých prvků s následnými změnami teplot přeměn. Vznikem nízkotavitelné fáze Ti_2Ni dochází k náchylnosti k tvorbě trhlin za tepla. Pro výrobu slitin NiTiZr a NiTiHf jsou nejvíce využívány metody obloukového a indukčního tavení ve vakuové peci [6 – 10].

Při vakuovém indukčním tavení se může dosáhnout chemické homogenity volbou vhodné velikosti střídavého proudu, který ovlivňuje indukci a tím také promíchávání taveniny. Zásadní vliv na kvalitu ingotu má především materiál kelímku. Důležitým faktorem vhodnosti použití kelímku je jeho obsah kyslíku. Jako nepoužitelné kelímky lze označit kelímky z Al_2O_3 a MgO . U grafitových kelímků se zanedbatelným obsahem kyslíku musí být brána v potaz silně teplotně závislá absorpce uhlíku. Uhlík je dobře rozpustný v tekutém niklu a má dobrou afinitu k titanu. Nápadité je vyložení povrchu kelímku plíšky z Ti. Následně vzniklá vrstva TiC, která pak působí jako difuzní bariéra. Obsah uhlíku ve výsledném kovu je díky tomu nižší než při klasickém uspořádání vsázky. Běžně jsou slitiny na bázi Ti – Ni taveny při teplotě přibližně okolo $1500\text{ }^\circ\text{C}$. Pod touto teplotou může být absorbováno přibližně 800 ppm uhlíku. Ještě nižšího obsahu uhlíku, pod 500 ppm lze dosáhnout použitím kelímku z CaO [7].

Při obloukovém vakuovém tavení není tavenina v kontaktu s grafitovým kelímkem. Tudíž je možné touto metodou vyrobit slitinu s vyšší čistotou. Obsah uhlíku zpravidla nepřekročí hodnotu 200 ppm. Proti znečištění zde působí ztuhlý materiál na stěnách měděné pánve, jež je chlazená vodou. Proces má i několik nevýhod, mezi které patří malý objem získané taveniny a špatná konvekce v tavenině, která způsobuje nehomogenitu ingotů. Zlepšení homogenity lze dosáhnout několika opakovanými cykly tavby [7].

Další metodou přípravy slitin je plazmové zonální tavení. Materiál se u této metody umístí do měděného, vodou chlazeného krystalizátoru, který je unášen šroubem pod plazmový hořák. Jako plazmotvorný plyn se používá argon. Pro vlastní tavení je zapotřebí použít argonu co nejčistšího, a to z důvodu vysoké reaktivity titanu ke kyslíku. Teplota plazmatu při tomto tavení dosahuje až 6500 K [7].

1. Experiment

Slitiny NiTiZr a NiTiHf ve složení 49,8Ni-42,2Ti-8,0Zr a 49,8Ni-42,2Ti-8,0Hf (at. %) byly připraveny za pomoci plasmové metalurgie a následně taveny v indukční peci s grafitovým kelímkem. Tavení probíhalo za následných parametrů. Nejprve byla pec evakuována na zbytkový tlak $p = 50\text{ Pa}$ a pak napuštěna Ar (6N) na tlak $p = 20\text{ kPa}$.

Tento proces byl zopakován 3×. Následně byla pec evakuována na $p = 2,5\text{ Pa}$. Tavení probíhalo po dobu 12 minut při výkonu $P = 10 - 19\text{ kW}$, proudu $I = 100 - 125\text{ A}$, napětí $U = 150 - 190\text{ V}$ a frekvenci $f = 3,6 - 3,7\text{ kHz}$. Po roztavení byla tavenina ještě cca 10 sekund promíchávána indukčními proudy. Následovalo napuštění pece Ar (6N) na tlak několik kPa a odlití materiálu. Odlity byly do grafitové kokily ve tvaru krátkých válců s průměrem 10 mm. Tyto válce byly poté nařezány příčným řezem na kotoučové pile MIKRON 110. Nařezané vzorky byly zalisovány do technické pryskyřice. Tento úkon byl proveden na stroji MTH Standart 30. Následovalo broušení a leštění. Vzorky byly broušeny na stroji MTH Kompakt 1031 za pomoci brusného papíru ze SiC (zrnitost 180, 220, 400, 600, 800, 1000, 1200, 1500). Posléze na stejném stroji proběhlo i leštění vzorků za pomoci kulečnickového plátna a suspenze hliníku (Al_2O_3) s průměrnou velikostí zrna $1\text{ }\mu\text{m}$ a $0,3\text{ }\mu\text{m}$. Mikrostruktura byla poté leptána Krollovým činidlem ($8\text{HF} : 15\text{HNO}_3 : 77\text{H}_2\text{O}$).

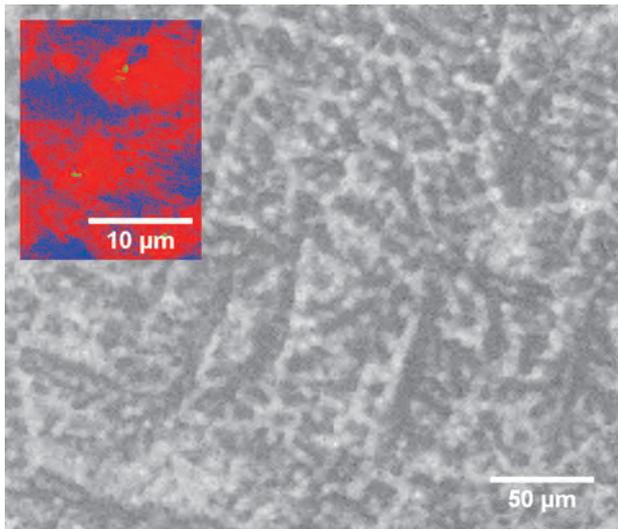
Poté byla mikrostruktura vzorků pozorována na inverzním metalografickém mikroskopu Olympus GX51 vybaveném digitální kamerou DP12 a softwarem Analysis FIVE. Zařízení provedlo fotodokumentaci mikrostruktury. Pro zjištění chemického složení bylo využito řádkovacího elektronového mikroskopu QUANTA FEG 450 vybaveného sondou APOLLO X. Na tomto zařízení byla provedena EDS analýza a opětovně zde byla pořízena fotodokumentace vzorku slitin NiTiZr a NiTiHf.

2. Výsledky a diskuse

2.1 EDS analýza a mikrostruktura

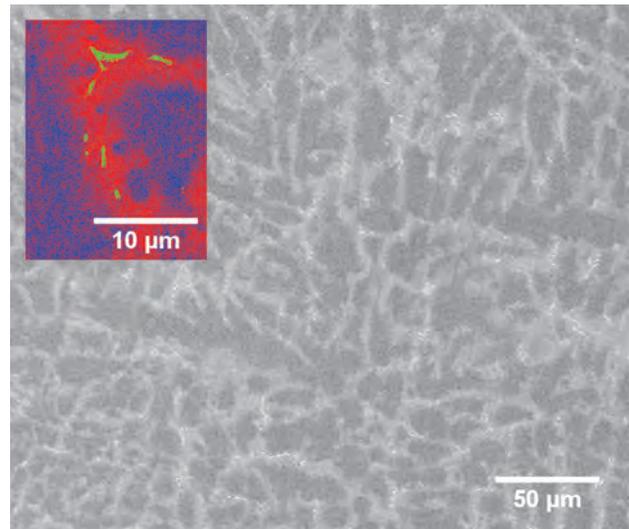
Jak již bylo zmíněno, na vzorcích slitin NiTiZr a NiTiHf byla provedena EDS analýza, a to jak plošná, tak i bodová. Jelikož intenzita zpětného rozptylu elektronu je úměrná atomovému číslu jednotlivých prvků v osvětleném prostoru, světlejší oblasti na obr. 1 a 2 ukazují oblasti s vyšším obsahem Zr a Hf. Naopak tmavší oblasti mají vyšší obsah Ti. Je zřejmé, že existují tři různé kontrastní oblasti, včetně tmavě šedé matrice, světle šedém mezidendritickém prostoru a bílým částicím bohatým na Zr či Hf. Bylo provedeno několik měření pro zjištění složení jednotlivých fázových oblastí.

Z plošné analýzy (tab. 1 a 2) je možné jednoznačně určit, že majoritními prvky jsou v obou slitinách Ni a Ti. Ve srovnání s ternárním fázovým diagramem Ni-Ti-Zr [11] a prací Hsieh a kol. [12] bodová analýza slitiny NiTiZr (obr. 1) ukázala, že složení (tab. 1) tmavě šedé matrice (modrá barva na miniatuře) odpovídá fázi (Ti, Zr)Ni. Složení světle šedého mezidendritického prostoru (červená barva na miniatuře) je mírně odlišné a to především mírným zvýšením obsahu Zr. Dle [12] by se však opět mělo jednat o fázi (Ti, Zr)Ni. V světlé kulovité částici (zelená barva na miniatuře), jež je označena zelenou barvou na miniatuře, je možno spatřit nárůst obsahu Zr na úkor Ni. Jedná se o monofázi ZrTiNi (dle [11] Lavesová fáze typu $MgZn_2$).



Obr. 1 Slitina NiTiZr, litý stav; zvětšení 1000×, barevná miniatura s detailem fází bohatých na Zr (modrá a červená barva – fáze (Ti, Zr)Ni; zelená barva – fáze ZrTiNi), zvětšení 5000×

Fig. 1 NiTiZr alloy, cast state; magnification 1000×, colourful miniature with detail of phase rich at Zr (blue and red colour – (Ti, Zr)Ni phases; green colour – ZrTiNi phase), magnification 5000×



Obr. 2 Slitina NiTiHf, litý stav; zvětšení 1000×, barevná miniatura s detailem fází bohatých na Hf (modrá a červená barva – fáze (Ti, Hf)Ni; zelená barva – fáze HfTiNi), zvětšení 5000×

Fig. 2 NiTiHf alloy, cast state; magnification 1000×, colourful miniature with detail of phase rich at Hf (blue and red colour – (Ti, Hf)Ni phases; green colour – HfTiNi phase) magnification 5000×

Tab. 1 EDS plošná a bodová analýza slitiny NiTiZr

Tab. 1 EDS area and spot analysis of the NiTiZr alloy

| NiTiZr - EDS plošná a bodová analýza (at. %) | | | |
|--|--------------|--------------|--------------|
| | Ti | Ni | Zr |
| plocha | 41,25 ± 0,07 | 51,61 ± 0,05 | 7,15 ± 0,02 |
| červená | 39,19 ± 0,09 | 51,80 ± 0,14 | 9,01 ± 0,05 |
| modrá | 42,97 ± 0,13 | 52,00 ± 0,12 | 5,03 ± 0,02 |
| zelená | 37,33 ± 1,27 | 34,35 ± 0,78 | 28,32 ± 2,05 |

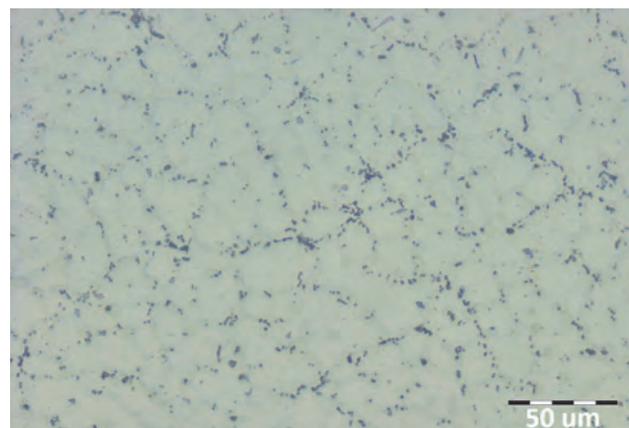
Tab. 2 EDS plošná a bodová analýza slitiny NiTiHf

Tab. 2 EDS area and spot analysis of the of the NiTiHf alloy

| NiTiHf - EDS plošná a bodová analýza (at. %) | | | |
|--|--------------|--------------|--------------|
| | Ti | Ni | Hf |
| plocha | 40,05 ± 0,10 | 51,30 ± 0,13 | 8,65 ± 0,08 |
| červená | 39,00 ± 0,04 | 51,95 ± 0,02 | 9,05 ± 0,02 |
| modrá | 40,46 ± 0,36 | 51,19 ± 0,04 | 8,36 ± 0,32 |
| zelená | 33,74 ± 1,52 | 39,23 ± 2,11 | 27,03 ± 3,63 |

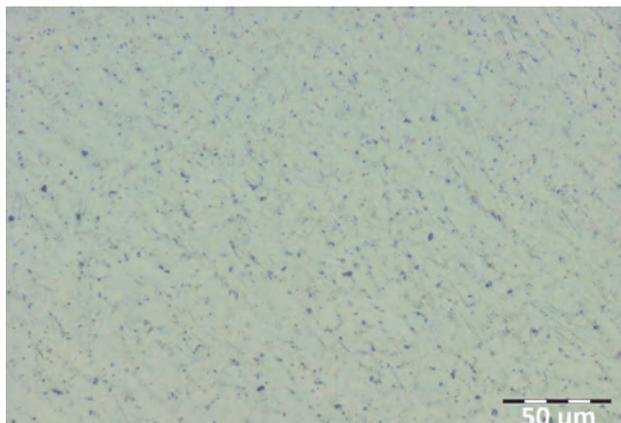
Slitina NiTiHf (obr. 2) se z chemického hlediska výrazně podobá slitině NiTiZr. Z chemického složení tmavě šedé matrice (modrá barva na miniatuře) (tab. 2), je patrné, že se opět skoro neliší od plošného složení. Dle práce Koniga a kol. [13] odpovídá složení matrice fázi (Ti, Hf)Ni. Složení mezidendritického prostoru jenž reprezentuje světle šedou barvu na obr. 2 (červená barva na miniatuře) je podobné matrici. S rozdílem pouze nárůstu Hf. Dle [13] se jedná opět o fázi (Ti, Hf)Ni. Bílá fáze vyskytující se uvnitř mezidendritického prostoru (zelená barva na miniatuře) je složením skoro totožná se slitinou NiTiZr. Opět je zde vidět nárůst obsahu Hf na úkor Ti a Ni. Složení odpovídá monofázi HfTiNi (Lavesova fáze typu MgZn₂).

Vzorky slitin byly podrobeny metalografickému studiu struktury. Struktura vzorků ukázala, že vlivem složení a výroby se jedná polykrystalické materiály s nahodile uspořádanými dendrity jak je patrné z obr. 3 a 4.



Obr. 3 Slitina NiTiZr, litý stav; zvětšení 500×

Fig. 3 NiTiZr alloy, cast state; magnification 500×



Obr. 4 Slitina NiTiHf, litý stav; zvětšení 500×
Fig. 4 NiTiHf alloy, cast state; magnification 500×

Jelikož je titan významným getrem, byl ve vzorcích ingotů obou slitin sledován obsah kyslíku. Slitina 49,8Ni-42,2Ti-8,0Zr obsahovala 0,003 hm. % O₂ a pro slitinu 49,8Ni-42,2Ti-8,0Hf činila hodnota O₂ 0,0005 hm. %. V porovnání s průmyslově vyráběnými paměťovými slitinami na bázi NiTi, by hodnota kyslíku neměla překročit O₂ < 0,02 hm. % (viz [14]).

Závěr

V této práci bylo provedeno studium mikrostruktury ve slitinách NiTiZr a NiTiHf (o složení 49,8Ni-42,2Ti-8,0Zr a 49,8Ni-42,2Ti-8,0Hf at. %). Bylo zjištěno, že vzorky mají jemnozrnnou strukturu, obsahující nahodile uspořádané dendrity. Slitiny byly polykrystalické. Za pomoci EDS analýzy byly následně určeny jednotlivé fáze v obou slitinách. Slitina NiTiZr, jež měla složení matrice (Ti, Zr)Ni, obsahovala monofázi Lavésového typu ZrTiNi. Slitina NiTiHf měla složení podobné. Složení matrice bylo (Ti,Hf)Ni. Taktéž jako v předchozím případě, se zde vyskytovala monofáze HfTiNi. Jak již bylo zmíněno, titan je významným getrem, a proto byl v obou slitinách měřen obsah kyslíku. Slitina 49,8Ni-42,2Ti-8,0Zr obsahovala 0,003 hm. % O₂ a pro slitinu 49,8Ni-42,2Ti-8,0Hf činila hodnota O₂ 0,0005 hm. %. Jelikož by hodnota kyslíku v průmyslově vyráběných slitinách neměla překročit 0,05 hm. %, můžeme tedy konstatovat, že zvolená metodika přípravy zabránila naoxidování slitin.

Vzhledem k tomu, že výzkum těchto dvou typů slitin bude pokračovat a z důvodu, že EDS analýza je k přesnému určení fázi nedostatečná, budou na vzorcích těchto slitin v průběhu roku probíhat další typy měření, jako jsou například TEM mikroskopie, rentgenová difrakce, či EBSD analýza.

Poděkování

Tato práce vznikla při řešení projektu č. LO1203 „Regionální materiálově technologické výzkumné centrum – program udržitelnosti“ financovaného z Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy.

Literatura

- [1] KIM, S., PARK, CH., HONG, J. Fracture Toughness of TiNiHf Alloys: A Hybrid Study Using In-situ Transmission Electron microscopy Experiments and Finite Element Analyses. [online]. 655 (2016) 10 [cit. 2017-10-01].
- [2] HSIEH, S. F., HSUE, W. S., CHEN, S. L. Surface Characteristics and Shape Recovery Ability of Ti_{35.5}Ni_{48.5}Zr₁₆ and Ni₆₀Al_{24.5}Fe_{15.5} Ternary Shape Memory Alloys. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 571 (2013) 6 [cit. 2017-10-01].
- [3] KIM, J.I., INAMURA, T., KIM, H.Y., HOSODA, H., MIYAZAKI, S. Shape memory characteristics of Ti–22Nb–(2–8)Zr(at.%) biomedical alloys. *Materials Science and Engineering* [online]. 2005, 13.05.2005, (405), 6 [cit. 2018-05-01].
- [4] KIM, H.Y., MIZUTANI, M., MIYAZUKI, S. Crystallization process and shape memory properties of Ti–NiZr thin films. *Acta Materialia* [online]. 2009, 21.02.2009, (57), 11 [cit. 2018-05-01].
- [5] KIM, H.Y., JINGUU, T., NAM, T., MIYAZAKI, S. Cold workability and shape memory properties of novel Ti–Ni–Hf–Nb high-temperature shape memory alloys. *Acta Materialia* [online]. 2011, 30.07.2011, (65), 4 [cit. 2017-10-01].
- [6] FILIP, P., ČÍŽEK, L., KURSA, M., KUCHAR, L., MAZANEC, K. Základní technologické údaje o přípravě ekvatomární slitiny TiNi. In *Sborník vědeckých prací Vysoké školy báňské v Ostravě*. 1988, č. 1, s. 125–139.
- [7] KURSA, M., SZURMAN, I., DRÁPALA, J., LOSERTOVOÁ, M., GREGER, M. *Paměťové materiály Ni–Ti–Me a možnosti řízení jejich transformačních charakteristik*, 1. vyd. Ostrava: Vysoká škola báňská – Technická univerzita, 2005. 155 s. ISBN 80-248-0894-3.
- [8] BENAFAN, O., BIGELOW, G.S. *Additive Manufacturing of NiTiHf High Temperature Shape Memory Alloy* [online]. Ohio, 2017, 16 [cit. 2017-10-01].
- [9] SCHEPKY, L., WU, M.H. *Issues in the Further Development of Nitinol Properties and Processing for Medical Device Applications*. Bethel: Memry Corporation, Connecticut, USA, 2004.
- [10] PORTER, D. A., Easterling, K. E. *Phase Transformations in Metals and Alloys*, 2. vyd. Boca Roca, United States: Taylor & Francis Inc, 1992.
- [11] GUPTA, K.P. The Ni–Ti–Zr System (Nickel–Titanium–Zirconium). *Journal of Phase Equilibria* [online]. 1999, (20), 8 [cit. 2017-10-01].
- [12] HSIEH, S.F., WU, S.K. Room-temperature phases observed in Ti_{53-x}Ni_{47-x}Zr_x high-temperature shape memory alloys. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 1998, 29.06.1997, (266), 7 [cit. 2017-10-01].
- [13] KONIG, D., ZARNETTA, R., SAVAN, A., BRUNKEN, H., LUDWIG, A. Phase transformation, structural and functional fatigue properties of Ti–Ni–Hf shape memory alloys. *Acta Materialia* [online]. 2011, 04.03.2011, 9 [cit. 2017-10-01].
- [14] MORGAN, WICK, DICELLO, GRAHAM. Carbon and Oxygen Levels in Nitinol Alloys and the Implications for Medical Device Manufacture and Durability. *Proceedings of the International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies*. 2006. 9 [cit. 2018-05-01].