

Tomasz Goryczka^{1*}, Barbara Szaraniec², Józef Lelątko³

^{1,3} Uniwersytet Śląski, Wydział Informatyki i Nauki o Materiałach, Instytut Nauki o Materiałach, ul. Bankowa 12, 40-007 Katowice, Poland

² Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Katedra Biomateriałów, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Poland

* Corresponding author. E-mail: tomasz.goryczka@us.edu.pl

Otrzymano (Received) 05.01.2010

STRUKTURA I PRZEMIANA MARTENZYTYCZNA KOMPOZYTU NiTi-TiC

Kompozyt NiTi-TiC wytworzono metodą metalurgii proszków. Uzyskane kompozyty zawierały 3 oraz 5% mas. TiC. Wykonana analiza składu chemicznego wykazała niewielkie rozbieżności pierwiastków niklu i tytanu znajdujących się w osnowie kompozytu. Analiza składu fazowego przeprowadzona w mikroobszarach metodą dyfrakcji elektronów wstecznie rozproszonych ujawniła istnienie wokół cząstek TiC obszarów fazy równowagowej Ti₂Ni. Pozostałą część osnowy stanowił martenzyt o sieci jednoskośnej B19'. Przemiana martenzytyczna miała charakter odwracalny i zachodziła jednostopniowo. Dodatek TiC w objętości do 5% mas. nie spowodował istotnych zmian temperatur charakterystycznych przemiany martenzytycznej wytworzonych kompozytów w stosunku do spiekane go stopu NiTi. Stabilizacja przemiany martenzytycznej następowała po 20 cyklach cieplnych.

Słowa kluczowe: kompozyt NiTi-TiC, spiekanie, przemiana martenzytyczna, stop NiTi

STRUCTURE AND MARTENSITIC TRANSFORMATION OF NiTi-TiC COMPOSITE

Composite NiTi-TiC was produced by use of powder metallurgy, with addition of titanium carbide: 0, 3 and 5 wt. % Analysis of chemical composition revealed homogeneity of nickel and titanium element distribution in composite matrix - negligible differences in element contents was stated. Phase identification, which was carried out with use of electron back scatter diffraction, showed that TiC particles were surrounded by equilibrium Ti₂Ni phase. This phase does not take part in the martensitic transformation. The rest of the composite matrix consisted of the B19' martensite. The composite matrix transformed to the parent phase in one step. Moreover, the martensitic transformation occurred as a reversible one. Addition of titanium carbide in amount up to 5% did not influenced course of the martensitic transformation as well as its transformation temperatures. Thermal cycling of the composites led to decrease of the transformation temperatures and enthalpy. It might be due to the presence of local stress caused by TiC particles and/or reaction between dislocations and martensitic plates. The TiC particles can occur as an obstacle for martensitic plates. In results of that lowering temperature is required to complete transformation. The transformation stabilizes after 20 thermal cycles.

Keywords: composite NiTi-TiC, sintering, martensitic transformation, NiTi alloy

WPROWADZENIE

Efekt pamięci kształtu, który jest ściśle związany z wystąpieniem odwracalnej przemiany martenzytycznej, czyni stop NiTi atrakcyjnym materiałem do zastosowań w technice, a w ostatnich latach również w medycynie. Z literatury znanych jest szereg metod i sposobów powodujących zmianę właściwości stopów NiTi [1]. Najczęściej stosowane z nich to deformacja oraz wygrzewanie w odpowiednich temperaturach. Obróbka cieplno-mechaniczna daje możliwości kontrolowania temperatur charakterystycznych przemiany martenzytycznej [2, 3]. Wygrzewanie stopów w zakresie temperatur od 300°C do 450°C prowadzi do procesu wydzieleniowego, powodując ich umocnienie [4]. Inną możliwość bezpośredniego sterowania przemianą martenzytyczną daje zasto-

sowanie odpowiedniej technologii wytwarzania. Oprócz tradycyjnych metod, takich jak odlewanie, do produkcji stopów NiTi zastosowano np.: mechaniczne stopowanie, spiekanie, szybkie schładzanie z fazy ciekłej itd. [5-7]. Ze względu na wysoką cenę tytanu spiekanie zyskało spore zainteresowanie jako jedna z metod wytwarzania dwuskładnikowych stopów NiTi. Zaletą spiekania jest możliwość uniknięcia występowania niejednorodności składu chemicznego, co często występuje przy tradycyjnym odlewaniu stopów. Zastosowanie odpowiedniej technologii otrzymywania stopów NiTi wpływa jednak na zakres temperaturowy odwracalnej przemiany martenzytycznej [6]. Stopy otrzymane na drodze metalurgii proszków wykazywały niższe temperatury charaktery-

styczne przemiany niż stopy odlewane tradycyjnie. Przyczyną obniżenia tych temperatur jest pojawienie się w spiekach wydzielenia fazy Ni_3Ti_4 .

Technologia oparta na metalurgii proszków nadaje się również do wytwarzania materiałów kompozytowych. Johansen i inni [8] zastosowali tę metodę do wytworzenia kompozytu NiTi-TiC. W tym przypadku autorzy użyli gotowych proszków stopu NiTi oraz TiC. Dodatek TiC wyniósł odpowiednio 10 oraz 20% mas. Wykazano, że dodatek TiC wpływa w istotny sposób zarówno na właściwości mechaniczne, jak również na temperatury charakterystyczne odwracalnej przemiany martenzytycznej otrzymanego materiału. W przypadku 10% dodatku TiC temperatury charakterystyczne obniżyły się prawie o $12^\circ C$, a w przypadku 20% dodatku obniżenie to wyniosło nawet $35^\circ C$ w stosunku do dwuskładnikowego stopu NiTi.

Celem niniejszej pracy było uzyskanie kompozytu NiTi-TiC z niewielkimi dodatkami węgla tytanu, zbadanie struktury takiego kompozytu oraz wpływu dodatku TiC na przebieg przemiany martenzytycznej.

MATERIAŁ BADAŃ

Do produkcji kompozytów zastosowano proszki niklu, tytanu oraz węgla tytanu o czystości 99,7%. Średnia wielkość cząstek proszku wynosiła odpowiednio: Ni - 13 μm , Ti - 63 μm oraz TiC - 42 μm . Udziały wagowe proszków niklu i tytanu dobrano tak, aby otrzymać osnowę w postaci stopu NiTi o składzie zbliżonym do równoatomowego. Do mieszaniny Ni-Ti dodano proszku TiC w ilości stanowiącej udział 3 oraz 5% masowych. Proszki mieszano w mieszalniku bębnowym przez 48 godzin, a następnie prasowano w prasie ręcznej pod ciśnieniem 8 MPa. Wypraski w kształcie walca (średnica 7 mm i wysokość 5-6 mm) spiekano w temperaturze $1000^\circ C$ przez 20 godzin, w atmosferze ochronnej argonu o czystości 5 N. Nagrzewanie wyprasek prowadzono dwustopniowo: najpierw próbki grzane do temperatury $600^\circ C$ z prędkością $10^\circ C/min$, a następnie do temperatury spiekania z prędkością $2^\circ C/min$. Spieczone kompozyty chłodzono razem z piecem.

METODYKA BADAŃ

Przebieg przemiany martenzytycznej badano za pomocą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC). Próbki o masie około 50 mg nagrzewano i chłodzono z szybkością $10^\circ C/min$ w zakresie temperatur - od temperatury pokojowej do $200^\circ C$. Temperatury charakterystyczne przemiany martenzytycznej wyznaczono metodą stycznej, oznaczając je jako: M_s - temperatura początku przemiany martenzytycznej, M_f - temperatura końca przemiany martenzytycznej, A_s - temperatura początku odwrotnej przemiany martenzytycznej, A_f - temperatura końca odwrotnej przemiany martenzytycznej. Entalpie przemian: $\Delta H_{B2-B19'}$ oraz $\Delta H_{B19'-2}$ wyliczono z pomiaru pola pod pikami na termogramach.

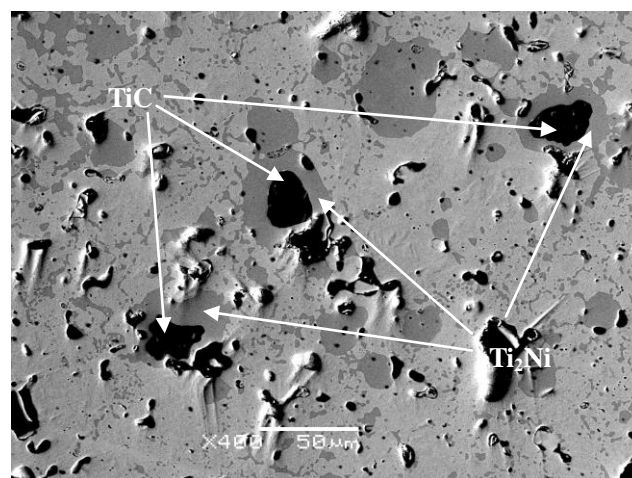
Mikrostrukturę wyprasek oraz spieków obserwowano z użyciem elektronowego mikroskopu skaningowego JEOL JSM-6480 wyposażonego w detektor dyfrakcji elektronów wstecznie rozproszonych (EBSD) oraz detektor EDS (Energy Dispersive Spektrometry). Za pomocą detektora EBSD zidentyfikowano fazy w mikroobszarach oraz wyznaczono ich orientację krystalograficzną, natomiast za pomocą detektora EDS wyznaczono średni skład chemiczny osnowy kompozytu. Stopień porowatości spieków wyznaczono z pomiarów gęstości według procedury opisanej w [9].

WYNIKI I ICH DYSKUSJA

Morfologia, skład chemiczny i fazowy spieków

Mikrostrukturę otrzymanych kompozytów obserwowano na zglądach wykonanych na przekrojach poprzecznych próbek w kształcie walców. Na obserwowanych powierzchniach kompozytów nie stwierdzono śladów pęknięć. Stopień porowatości wynosił $15\div 20\%$. Wyznaczona średnia wielkość porów wynosiła $\sim 36 \mu m$ i była porównywalna we wszystkich spiekach. Przykładową mikrostrukturę kompozytu zawierającego 5% mas. TiC przedstawiono na rysunku 1. Obszary ciemne reprezentują cząstki TiC, nieco jaśniejsze - równowagową fazę Ti_2Ni , natomiast pozostała część stanowiła osnowa w postaci martenzytu o strukturze typu B19' i komórce jednoskośnej.

Przebieg przemiany martenzytycznej w stopach Ni-Ti głównie zależy od ich składu chemicznego. Przemiana ta polega na skoordynowanym przesunięciu atomów na odległości będące ułamkami parametru sieci fazy macierzystej pod wpływem zmiany temperatury lub naprężeń. A zatem, zmieniając otoczenie atomu na przykład poprzez zmianę składu chemicznego, można bezpośrednio kontrolować przebieg przemiany martenzytycznej, mieć wpływ na jej wielostopniowość oraz zakres temperatur, w których przemiana ta zachodzi.



Rys. 1. Mikrostruktura kompozytu z dodatkiem 5% TiC

Fig. 1. Microstructure of composite with addition of 5% TiC

Odwracalna przemiana martenzytyczna w stopach NiTi, o składzie chemicznym zbliżonym do równoatomowego, zachodzi jednostopniowo pomiędzy fazą macierzystą o strukturze B2 a martenzytem o strukturze typu B19' należącej do układu jednoskośnego. Zwiększenie zawartości tytanu w stopie NiTi powoduje podwyższenie temperatur charakterystycznych przemiany martenzytycznej. W otrzymanych kompozytach NiTi-TiC oprócz martenzytu B19' identyfikowano niewielką ilość fazy równowagowej Ti_2Ni wytworzonej podczas procesu spiekania. Faza ta nie bierze udziału w przemianie martenzytycznej i z tego punktu widzenia jej obecność jest niekorzystna, ponieważ w konsekwencji obniża wielkość efektu pamięci kształtu.

Skład chemiczny osnowy kompozytu wyznaczono metodą punktową z użyciem detektora EDS. Otrzymane wyniki zestawiono w tabeli 1. Każdy z podanych w tabeli wyników stanowi średnią wartość 100 pomiarów.

TABELA 1. Skład chemiczny osnowy kompozytu
TABLE 1. Chemical composition for composite matrix

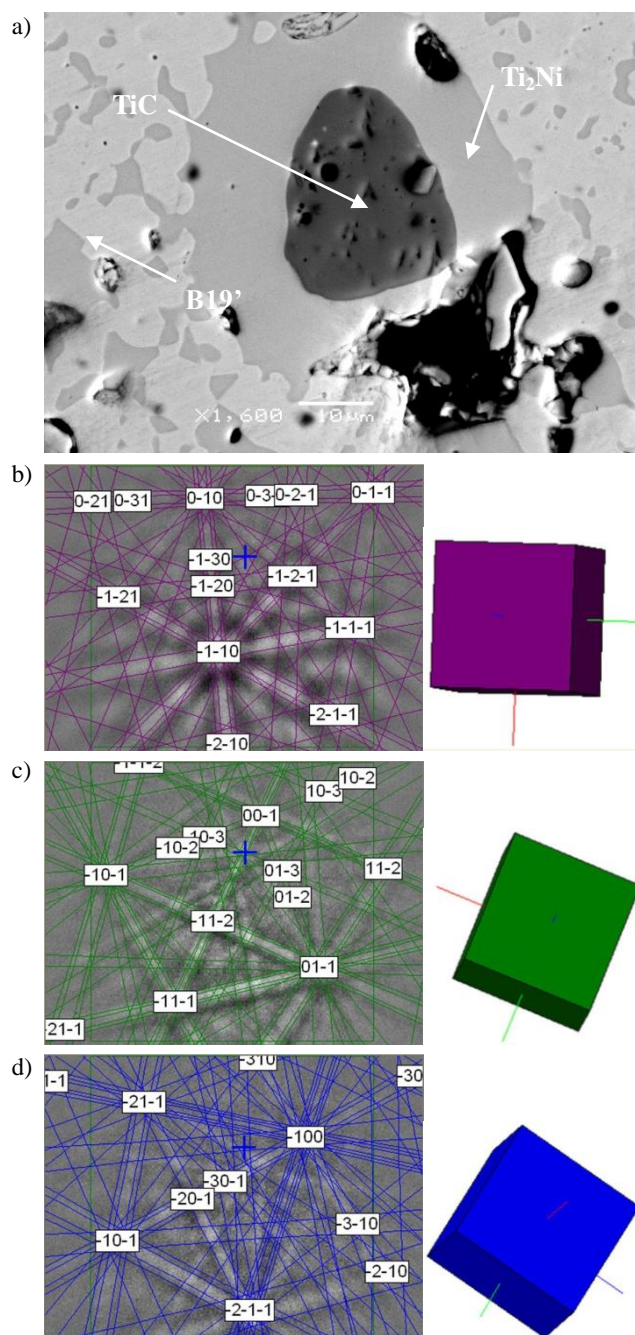
Zawartość TiC, % mas.	Ni, % at.	Ti, % at.
0	48,4±0,4	51,6±0,4
3	48,6±0,3	51,4±0,3
5	48,2±0,2	51,8±0,2

Niewielkie wartości odchylenia standardowego wskazują na chemiczną jednorodność uzyskanego stopu NiTi oraz obu kompozytów. Ponadto z pomiarów wynika, że osnowa zawiera więcej tytanu niż niklu - co wskazuje na możliwość przesunięcia temperatur charakterystycznych znacznie powyżej temperatury pokojowej.

Szczegółową analizę fazową w mikroobszarach przeprowadzono za pomocą metody EBSD. Metoda ta, oprócz składu fazowego, z otrzymanych obrazów dyfrakcyjnych, pozwoliła również wyznaczyć orientację krystalograficzną faz, a co za tym idzie - określić relację pomiędzy płaszczyznami krystalograficznymi poszczególnych cząstek oraz osnowy. Na rysunku 2 przedstawiono przykładowy obraz cząstki TiC o średnicy około 20 μm otoczonej obszarem fazy Ti_2Ni o szerokości około 15 μm . Podobne obrazy mikrostruktury obserwowano w obu kompozytach bez względu na objętościowy udział cząstek fazy TiC w kompozycie. Zamieszczone obrazy dyfrakcyjne uzyskano w punktach wskazanych na rysunku 2a.

Obok elektronogramów umieszczono, odpowiednio zorientowane, komórki elementarne zidentyfikowanych faz. Punkty pomiarowe umieszczono w obszarach, które różniły się pod względem kontrastu wynikającego z różnic składu chemicznego. Przeprowadzona identyfikacja fazowa potwierdziła fakt, że każda z cząstek TiC była otoczona przez fazę równowagową Ti_2Ni , a pozostała część osnowy stanowił martenzyt o strukturze B19'. Wynika z tego, że proszek tytanu, który był rozmieszczony w okolicach cząstek TiC, nie miał wystarczającej ilości niklu do przereagowania, a cząstka, podobnie jak pory, stanowiła barierę dla procesu dyfuzji. Z analizy orien-

tacji wielu cząstek TiC wynika, że nie są one w jakikolwiek sposób powiązane krystalograficznie z fazą Ti_2Ni czy też martenzytem B19'. Również nie stwierdzono korelacji krystalograficznych pomiędzy fazą Ti_2Ni a martenzytem B19'. Cząstki TiC nie wykazują jakiegokolwiek uprzywilejowanej orientacji względem kierunku prasowania wyprasek czy też kształtami zewnętrznymi otrzymanych walców.



Rys. 2. Cząstka TiC w kompozycie zawierającym 5% wag. TiC (a) wraz ze zidentyfikowanymi obrazami dyfrakcyjnymi faz i odpowiadającymi im orientacjami komórek elementarnych: TiC (b), Ti_2Ni (c) oraz B19' (d)

Fig. 2. Particle of TiC in composite with addition of 5 wt. % TiC (a) and identified diffraction pattern with corresponding lattice orientations: TiC (b), Ti_2Ni (c) and B19' (d)

Przemiana martenzytyczna

W tabeli 2 zamieszczono wartości temperatur charakterystycznych dla pierwszego cyklu odwracalnej przemiany martenzytycznej. Skład chemiczny martenzytu znalazł swoje odzwierciedlenie w temperaturach charakterystycznych przemiany martenzytycznej. Szacuje się, że zmiana o 1% at. zawartości tytanu powoduje wzrost temperatur charakterystycznych przemiany o 10°C [10]. Kompozyt z dodatkiem 3% wag. TiC wykazał niższą zawartość tytanu w martenzytcie w porównaniu do obu pozostałych spieków, dlatego wyznaczone temperatury charakterystyczne przemiany obniżyły się o około 4°C w stosunku do dwuskładnikowego stopu NiTi. Z kolei składy chemiczne martenzytu w stopie NiTi oraz kompozycie z dodatkiem 5% wag. TiC były porównywalne. Fakt ten przełożył się na podobieństwo temperatur charakterystycznych przemiany martenzytycznej. Entalpia przemiany zachodzącej w spiekonym stopie NiTi charakteryzuje się wartościami uzyskiwanymi dla materiału litego - około 35 J/g [1]. Dodatek TiC spowodował zmniejszenie wartości entalpii. Fakt ten można wytłumaczyć zmniejszaniem się ilości fazy NiTi, ulegającej przemianie martenzytycznej, kosztem wprowadzonego węgla tytanu. Wynika stąd również, że ilość fazy równoważowej Ti_2Ni jest porównywalna w obu kompozytach.

TABELA 2. Temperatury charakterystyczne przemiany martenzytycznej dla stopu NiTi oraz kompozytów NiTi-TiC

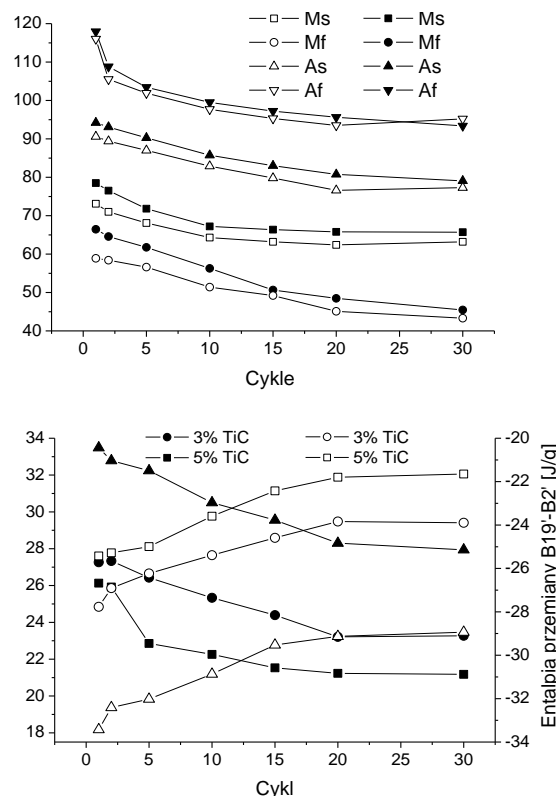
TABLE 2. Transformation temperature for sintered NiTi alloy and NiTi-TiC composites

Zawartość TiC % wag.	M_s °C	M_f °C	$\Delta H_{B2-B19'}$ J/g	A_s °C	A_f °C	$\Delta H_{B19'-B2}$ J/g
0	76,6	63,1	33,5	92,9	115,8	-33,4
3	73,1	58,9	26,1	90,6	116,0	-25,3
5	76,2	61,8	27,3	92,5	117,9	-27,7

W przypadku praktycznego zastosowania kompozytów ważnym aspektem jest stabilność przemiany martenzytycznej w trakcie cyklicznych zmian temperatury. Dla próbek wykonanych z otrzymanych spieków przeprowadzono po 30 cyklach termicznych, polegających na grzaniu i chłodzeniu w zakresie temperatury pomiędzy M_f i A_f . Na rysunku 3 zestawiono, dla wybranych cykli, wyznaczone temperatury charakterystyczne przemiany oraz jej entalpię. Z porównania przebiegu zmian poszczególnych temperatur wynika, że obecność cząstek TiC w kompozycie NiTi-TiC nawet w ilości 5% wag. spowodowała stabilizację przemiany - powtarzalność przemiany - już po 20 cyklach. Wyższa zawartość TiC, jak wykazali Johansen i inni [8], powoduje stabilizację przemiany dopiero po 200 cyklach.

Cykliczne powtarzanie przemiany martenzytycznej prowadzi do porządkowania struktury defektów w osnowie martenzytycznej. Powstające i zanikające płytki martenzytu powodują ruch przede wszystkim dyslokacji,

które spiętrzone na granicach ziaren prowadzą do lokalnego podwyższenia pól naprężeń stanowiących przeszkodę dla tworzących się płytek martenzytu. Stan ten wymaga dostarczenia dodatkowej energii, co skutkuje przesunięciem temperatur charakterystycznych przemiany martenzytycznej w stronę niższych temperatur.



Rys. 3. Stabilizacja przemiany martenzytycznej w kompozycie z dodatkiem TiC: 3% wag. oraz 5% wag.

Fig. 3. Stabilization of martensitic transformation in composite with TiC addition: 3 wt. % and 5 wt. %

Duże skupiska dyslokacji mogą utworzyć sieci w pobliżach granic ziaren, doprowadzając do lokalnego zablokowania przemiany [4]. Również obecność cząstek TiC przyczynia się do generowania lokalnych pól naprężeń, stanowiąc skuteczną barierę dla rozprzestrzeniających się płytek martenzytu [8]. W konsekwencji obserwowany jest spadek zarówno temperatur, jak i entalpii przemiany aż do momentu stabilizacji przemiany.

WNIOSKI

- Na drodze metalurgii proszków otrzymano kompozyt NiTi-TiC charakteryzujący się małą porowatością i dużą jednorodnością składu chemicznego osnowy. Osnowę wytworzonych kompozytów stanowił martenzyt o strukturze typu B19' z dużą ilością fazy równoważowej Ti_2Ni .
- Obecność fazy Ti_2Ni oraz jej rozkład w strukturze kompozytu świadczy o wpływie granicy międzyfazowej na intensywność procesu dyfuzyjnego podczas

spiekania, w wyniku czego tworzy się otoczka tej fazy wokół cząstek TiC.

- Wytworzone kompozyty wykazują obecność odwracalnej przemiany martenzytycznej, a wprowadzona ilość cząstek fazy TiC nie wpływa na zmianę temperatur charakterystycznych oraz entalpii przemiany.
- Stabilizacja przemiany martenzytycznej następuje po 30 cyklach cieplnych.

LITERATURA

- [1] Otsuka K., Wayman C.M., Shape Memory Materials, Cambridge 1998.
- [2] Nishida M., Honma T., Scr. Metall. 1984, 18, 1293.
- [3] Miyazaki S., Ohmi Y., Otsuka K., Suzuki Y., J. de Phys. 1982, 43, 4-255.
- [4] Morawiec H., Stróż D., Goryczka T., Chrobak D., Scr. Metall. Mater. 1996, 35, 485.
- [5] Igharo I., Wood J.V., Mater. Sci. Eng. 1988, 98, 443.
- [6] Schüller E., Bram M., Buchkremer H.P., Stöver D., Materials Science and Engineering A 2004, 378, 165-169.
- [7] Snatamarta R., Cesari E., Pons J., Goryczka T., Metallurgical and Materials Transactions A 2004, 35A, 761-770.
- [8] Johansen K., Voggenreiter H., Eggeler G., Materials Science and Engineering A 1999, 273, 410-414.
- [9] Goryczka T., Van Humbeeck J., Journal of Alloys and Compounds 2008, 456, 194-200.
- [10] Nama T., Lee J., Cho G., Kim Y., Materials Science and Engineering A 2006, 438-440, 687-690.