Microstructural Investigation of Hard Phases in As-Cast Ni-Ti Memory Alloy

Gefügeuntersuchung von harten Phasen in einer Ni-Ti-Gedächtnislegierung im Gusszustand

*Sadegh Badakhshan Raz, S. K. Sadrnezhaad**

Correspondence address/Korrespondenzanschrift:
Department of Materials Science and Engineering and Center of Excellence for Advanced Processes of Production and Shaping of Materials, Sharif University of Technology, P.O. Box 11635-9466, Azadi Avenue, Teheran, Iran.
E-Mail: sbadakhshan@yahoo.com, sadrnezh@sharif.edu, sadrnezh@yahoo.com

** Corresponding Author*

Received: July 15, 2004
Accepted: January 4, 2005

Eingegangen: 15. Juli 2004
Angenommen: 4. Januar 2005
Übersetzung: G. Poech

Abstract

Ti_4Ni_2O, Ti_4Ni_2N, TiC and Ti_2Ni are brittle compounds usually formed during production and processing of the Ti-Ni SMA alloys. These compounds adversely affect on workability and shape memory properties of the alloy. This paper presents most recent findings related to the morphologies of various inclusions and Ti-Ni phases formed during and after vacuum induction melting and casting of Ti-45wt.% Ni material. Cast samples were mechanically and/or electrolytically polished and etched. Extensive optical and scanning electron microscopic studies were carried out to characterize the composition and microstructure of the as cast Ti-Ni alloys. Results indicated that mechanical polishing followed by etching was not proficient to reveal sufficient data on physical specifications and morphological changes of the born brittle oxide and nitride and carbide phases. An innovative set of electropolishing/etching conditions was, therefore, prescribed to yield detailed information on morphologies of the brittle phases. Experimental conditions were devised for characterization of the Ti_2Ni precipitates, as well.

Kurzfassung

Ti_4Ni_2O, Ti_4Ni_2N, TiC und Ti_2Ni sind spröde Bestandteile, die üblicherweise während Produktion und Bearbeitung von Ti-Ni-Formgedächtnislegierungen gebildet werden. Diese Bestandteile beeinflussen nachhaltig Bearbeitbarkeit und Eigenschaften des Formgedächtnisses der Legierung. Die vorliegende Arbeit stellt die neuesten Ergebnisse hinsichtlich der Morphologien der verschiedenen Einschlüsse und der Ti-Ni-Phasen vor, die während und nach dem Vakuuminduktionsschmelzen und Gießen des Ti-45 Gew.-%-Ni Materials gebildet werden. Gussproben wurden mechanisch und/oder elektrolytisch poliert und geätzt. Umfangreiche optische und rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen wurden zur Charakterisierung von Zusammensetzung und Gefüge der Ti-Ni-Gusslegierungen durchgeführt. Die Ergebnisse ließen den Schluss zu, dass mechanisches Polieren mit nachfolgendem Ätzen nicht geeignet war, ausreichend Daten der physikalischen Spezifikationen und der morphologischen Veränderungen der entstandenen spröden Oxid-, Nitrid- und Karbidphasen zu erhalten. Eine innovative Zusammenstellung der Bedingungen des Elektropolierens/Ätzens wurde daher beschrieben, um detaillierte Informationen zur Morphologie der spröden Phasen zu erhalten. Ebenso wurden experimentelle Bedingungen zur Charakterisierung der Ti_2Ni-Ausscheidungen entwickelt.

 © Carl Hanser Verlag, München

Introduction

Ti-Ni SMA materials are very sensitive to the exact chemical composition, structural homogeneity, and presence of impurities [1]. Oxide and nitride impurities cause undesirable increase in hardness and considerable reduction in workability and softness of the alloy [2,3]. Oxygen appears in form of Ti_4Ni_2O compound in TiNi alloy harming its mechanical properties, significantly [4,5]. Dissolution of oxygen in the TiNi structure causes matrix depletion of titanium and enhancement of both hardness and brittleness [4,5]. Addition of oxygen reduces the martensite start transformation temperature (Ms), delays grain growth and increase the stiffness of the material. Oxide inclusions destruct deformation processing and thermomechanical cycling capabilities. They cause, for example, crack initiation during rolling and drawing processes of the alloy [4,5].

Because of the detrimental effects of inclusions, oxygen contents greater than 500 ppm are not practically considered permissible in the Ti-Ni alloys. Oxygen contents greater than 150 ppm cause, for example, formation of Ti_4Ni_2O [4]. This phenomenon results in deterioration of the mechanical properties of the TiNi alloy. Under 150 ppm, oxygen is generally considered allowable because of its solubility in the TiNi structure without drastic harming of the alloy properties. Presence of nitrogen has also detrimental effects on the mechanical properties of the alloy due to the formation of Ti_4Ni_2O, which is a brittle inclusion causing enhancement of the matrix hardness and increasing of the chance for growing of cracks during deformation of the cast Ti-Ni ingots [6]. Examples of the microstructures presented by previous authors showing oxygen and nitrogen-containing compounds are illustrated in Figs. 1 and 2 [7].

There are no details, however, given on possible effects of the various etching methods and different etching solutions on photomicrographs of the precipitates. The appropriate methods necessary for morphological investigation of the ox-

Einleitung

Ti-Ni-Formgedächtnismaterialien sind sehr sensitiv hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung, der Gefügehomogenität und dem Vorhandensein von Verunreinigungen [1]. Oxid- und Nitrid-Verunreinigungen verursachen einen unerwünschten Anstieg der Härte und eine beträchtliche Abnahme der Bearbeitbarkeit und Weichheit der Legierung [2,3]. Sauerstoff tritt bei TiNi-Legierungen in Form eines Ti_4Ni_2O-Verbundes auf und beeinträchtigt erheblich deren mechanische Eigenschaften [4,5]. Die Auflösung von Sauerstoff im TiNi-Gefüge verursacht Matrixverarmung an Titan und eine Zunahme an Härte bzw. Sprödheit [4,5]. Ein Zusatz von Sauerstoff reduziert die Temperatur des Beginns der Martensitumwandlung (Ms), verzögert das Kornwachstum und erhöht die Steifheit des Materials. Oxideinschlüsse zerstören die Verformungsbearbeitung und die thermomechanische Zykelfähigkeit. Sie verursachen beispielsweise Risseinleitung während des Walzens und Zugumformung der Legierung [4,5].

Aufgrund der schädlichen Auswirkungen von Einschlüssen wird ein Sauerstoffgehalt von über 500 ppm in TiNi-Legierungen als praktisch nicht erlaubt angesehen. Sauerstoffgehalte von über 150 ppm verursachen zum Beispiel die Bildung von Ti_4Ni_2O [4]. Dieses Phänomen resultiert in Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften der TiNi-Legierung. Als erlaubt gilt ein Sauerstoffgehalt von unter 150 ppm aufgrund dessen Löslichkeit im TiNi-Gefüge ohne drastische Schädigung der Legierungseigenschaften. Das Vorhandensein von Stickstoff hat ebenfalls schädliche Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften der Legierung aufgrund der Bildung von Ti_4Ni_2O, einem spröden Einschluss, der eine Erhöhung der Matrixhärte und eine Zunahme der Möglichkeit für Risswachstum während der Verformung der Ti-Gussbarren verursacht [6]. Die Bilder 1 und 2 zeigen Beispiele des Gefüges von anderen Autoren von Verbunden mit Sauerstoff- und Stickstoffgehalt [7].

Details von möglichen Auswirkungen der unterschiedlichen Ätzmethoden und verschiedenen Ätzlösungen auf Fotos der Ausscheidungen sind jedoch nicht angegeben. Geeignete Methoden, die notwendig sind für morphologische Untersu-

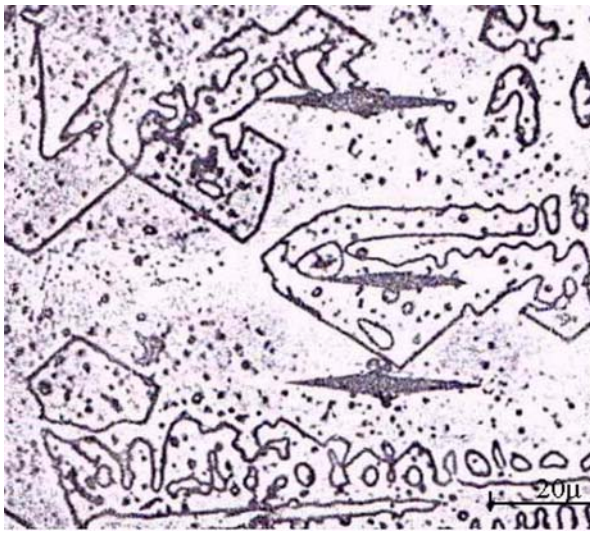

Fig. 1. Morphology of Ti_4Ni_2O appearing usually in the as-cast Ti-Ni samples [7]

Bild 1. Morphologie von Ti_4Ni_2O in Ti-Ni-Gussproben [7]

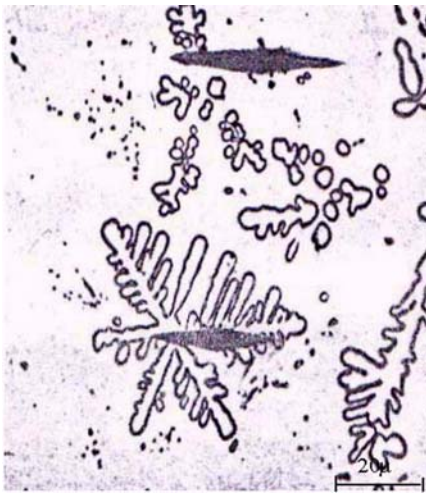

Fig. 2. Morphology of Ti_4Ni_2N phase appearing usually in the as-cast Ti-Ni samples [7]

Bild 2. Morphologie von Ti_4Ni_2N in Ti-Ni-Gussproben [7]

ides, nitrides, carbides and Ti_2Ni intermetallic compounds usually observed within the Ni-Ti memory alloy substrates are presented in this paper. Optimum etching solutions with best metallographic effects are introduced for investigation of the martensitic structure and the Ti_2Ni intermetallic phases appearing in the TiNi shape memory alloy after solidification and thermomechanical treatments.

chungen der Oxide, Nitride, Karbide und in Ni-Ti-Gedächtnislegierungen beobachteten intermetallischen Ti_2Ni-Verbindungen, werden in der vorliegenden Arbeit präsentiert. Vorgestellt werden optimale Ätzlösungen mit den besten metallographischen Wirkungen zur Untersuchung der Martensitstruktur und der in TiNi-Formgedächtnislegierungen auftretenden intermetallischen Phasen nach Erstarrung und thermomechanischen Behandlungen.

Experimental Procedure

Sponge titanium particles with purity of 99.95 wt.% and electrolytic nickel samples with purity of 99.9 wt.% were used as raw materials for production of TiNi memory alloy. Metallic materials were carefully weighed with a balance showing three decimal digits and then charged into a graphite crucible placed inside a medium frequency vacuum induction-melting unit made of Leybold AG Company of Germany. Mechanical and diffusion pumps evacuated the empty space around the raw materials charged into the furnace. Heating was commenced after the chamber was downed to a pressure as low as $8x10^{-5}$ mbar.

Experimentelles Vorgehen

Als Rohstoffe kamen Schwamm-Titan-Teilchen mit einer Reinheit von 99,95% und elektrolytische Nickelproben mit einer Reinheit von 99,9% zur Produktion einer TiNi-Formgedächtnislegierung zum Einsatz. Die metallischen Materialien wurden sorgfältig mit einer Waage auf drei Dezimalstellen ausgewogen und daraufhin in einen Graphittiegel, der im Innenraum eines Leybold-Mittelfrequenz-Vakuum-Induktionsschmelzofens (Leybold AG, Deutschland) platziert war, eingefüllt. Der freie Raum um die in den Ofen eingebrachten Rohstoffe wurde durch mechanische Pumpen und Diffusionspumpen evakuiert. Mit dem Aufheizen wurde nach der Absenkung des Kammerdrucks auf $8x10^{-5}$ mbar begonnen.

Solution No. Lösung Nr.	HF	CH_3COOH	HNO_3	H_2O_2	H_2O	HCl	C_2H_5OH	$C_2H_4(OH)_2$
1	14%	-	4%		82%	-	-	-
2	45.45%	45.45%	9.1%		-	-	-	-
3	10%	-	40%	10%	50%	-	-	-
4	5%	-	-		85%	-	-	-
Electropolishing Solution Lösung zum Elektropolieren	-	-	-	-	12%	8%	70%	10%

Tab. 1. Solutions for etching and electropolishing of the Ti-Ni alloys [8-11]

Tab. 1. Lösungen zum Ätzen und Elektropolieren von Ti-Ni-Legierungen [8-11]

Sample No. Probe Nr.	Electropolishing Time (s) Elektropolierzeit (s)	Current (A) Strom (A)	Etching Solution Ätzlösung	Etching Time (s) Ätzzeit (s)
1	35	1.7	2	10
2	15	1.3	4	10
3	20	1	1	10
4	20	1.8	3	10

Tab. 2. Test conditions for electropolishing and etching of the samples

Tab. 2. Testbedingungen zum Elektropolieren und Ätzen der Proben

The molten alloy was cast at 1450 °C into a rectangular Ti-Ni ingot weighing 200 grams. The ingot was cut, ground and mechanically polished with emery paper sized from No. 100 to No. 1000. Finer polishing was performed with two alumina powders of 0.50 and 0.03 micron size. Polishing cloths were used to hold the powders. Each sample was divided into three pieces. First piece was electropolished, the second was mechanically polished and then etched, and the third was electropolished and then etched. In order to investigate the influence of etching after electropolishing of the cast TiNi samples, the specimens were etched with solutions specified in Tab. 1.

Tab. 2 summarizes the experimental conditions used for electropolishing and etching of the sam-

Die Legierungsschmelze wurde bei 1450°C in einen rechtwinkligen Ti-Ni-Gussblock mit 200 g Gewicht gegossen. Der Gussblock wurde geschnitten, geschliffen und mit Schmirgelpapier der Körnung 100 bis 1000 mechanisch poliert. Eine Feinpolitur erfolgte mit Aluminiumoxidpulver zwischen 0,50 und 0,03 µm Korngröße. Poliertücher wurden zum Auftragen der Polierpulver verwendet. Jede Probe wurde in drei Stücke geteilt. Das erste Stück wurde elektropoliert, das zweite mechanisch poliert und danach geätzt und das dritte elektropoliert und danach geätzt. Zur Untersuchung des Einflusses des Ätzens nach dem Elektropolieren der TiNi-Gussproben wurden die Proben mit den in Tab. 1 angegebenen Ätzlösungen behandelt.

Tab. 2 fasst die experimentellen Bedingungen des Elektropolierens und Ätzens der Proben zu-

ples. After mechanical polishing, the samples were etched for 10 seconds with a solution containing 40 Vol. % of nitric acid, 10 Vol. % of fluoridric acid and 50 Vol. % of distilled water. Metallographic pictures were taken with an Olympus optical microscope. The intermetallic compounds were analyzed with a 45 KV EDX system of 45 KV model JXA-840 scanning electron microscope made by JEOL Company of Japan. Chemical analysis was done by Particle Induced X-Ray Emission (PIXE) method in which the specimens were bombarded with fast proton particles having 2 MeV of energy. The incident diameter was around 2 mm.

sammen. Nach dem mechanischen Polieren wurden die Proben 10 Sekunden mit einer Lösung aus 40 Vol.-% Salpetersäure (HNO_3), 10 Vol.-% Flusssäure (HF) und 50 Vol.-% destilliertem Wasser geätzt. Metallographische Aufnahmen erfolgten mit einem Olympus-Lichtmikroskop. Die intermetallischen Verbunde wurden mit einem 45 kV-EDX-System eines JEOL (JAPAN) 45 KV JXA-840 Rasterelektronenmikroskops analysiert. Die chemische Analyse erfolgte durch teilchen-induzierte Röntgenstrahlemission (PIXE), bei der die Proben mit schnellen Protonenteilchen mit einer Energie von 2 MeV bombardiert wurden. Der Einfalldurchmesser betrug etwa 2 mm.

Results and Discussion

The etching solution introduced in the literature consisted generally of HF and HNO_3 to be used for titanium alloys [8]. This was the case for Nitinol, too. Middleton, et al. [9] considered, for example, an aqueous solution containing both HF and HNO_3 acids suitable for this purpose. Observations showed, however, that each acid had a specific role in metallographic etching of the samples. Surface attack by hydrofluoric acid resulted, for instance, different corrosion rates of various compounds. Nitric acid, when applied after hydrofluoric acid, removed other compounds to leave a shining surface [9]. Based on these effects, we selected HNO_3-HF based etching solutions specified in Tab. 1 for our empirical investigations.

Experiments were conducted to find out about the metallographic methods suitable for characterization of the Ti-Ni cast alloy microstructures. Mounted samples were polished and then categorized into three sets. Sample No.1 was mechanically polished and then etched with Solution No.1 specified in Tab. 1. The solution consisted of 14 volume percent HF, 4 volume percent HNO_3 and the remaining distilled water. A lot of surface holes were observed when studying this sample with an optical microscope (Fig. 3).

The surface of the sample was polished several times and then etched in Solutions No. 2 and No. 3 in order to portray the holes. SEM micrography

Ergebnisse und Diskussion

Die für Titanlegierungen in der Literatur vorgeschlagene Ätzlösung besteht im Allgemeinen aus HF und HNO_3 [8]. Dies war auch bei Nitinol der Fall. Middleton et al. [9] betrachtete zum Beispiel eine wässrige Lösung mit HF bzw. HNO_3 als für diesen Zweck geeignet. Beobachtungen zeigten jedoch, dass jede Säure eine spezifische Rolle beim metallographischen Ätzen einer Probe spielte. Ein Oberflächenangriff durch Flusssäure rief beispielsweise unterschiedliche Korrosionsraten der verschiedenen Verbindungen hervor. Salpetersäure nach Anwendung von Flusssäure entfernte andere Verbindungen und hinterließ eine glänzende Oberfläche [9]. Aufgrund dieser Effekte wählten wir auf HNO_3-HF basierende Ätzlösungen, die in Tab. 1 spezifiziert sind, für unsere empirischen Untersuchungen.

Die Experimente wurden durchgeführt, um geeignete metallographische Methoden zur Charakterisierung von Ti-Ni-Gussgefügen zu finden. Eingebettete Proben wurden poliert und dann in drei Klassen kategorisiert. Probe Nr. 1 wurde mechanisch poliert und danach mit Lösung Nr. 1 (siehe Tab. 1) geätzt. Die Lösung bestand aus 14 Vol.-% HF, 4 Vol.-% HNO_3 und destilliertem Wasser. Mit dem Lichtmikroskop wurde bei der Untersuchung dieser Probe eine große Anzahl von Löchern in der Oberfläche beobachtet (Bild 3).

Die Oberfläche der Probe wurde mehrere Male poliert und danach in Lösung Nr. 2 und Nr. 3 zur Darstellung der Löcher geätzt. Ebenso wurde

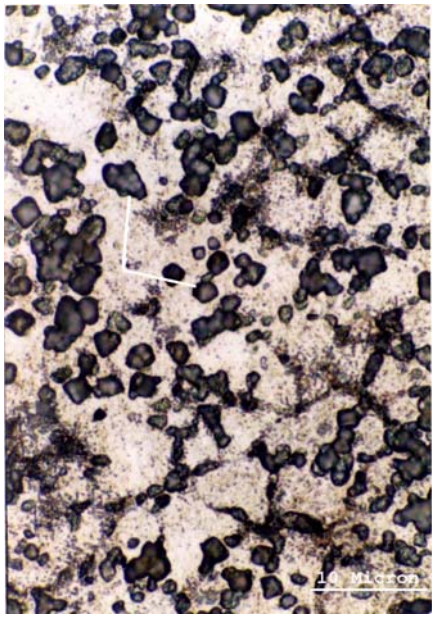

Fig. 3. Microstructure of Sample No. 1 etched with Solution No. 1. Surface holes are highlighted by lines. Polarized light is used for metallographic studies

Bild 3. Gefüge der Probe Nr. 1 geätzt mit Lösung Nr. 1. Oberflächenlöcher sind durch Linien gekennzeichnet. Zur metallographischen Untersuchung wurde polarisiertes Licht eingesetzt

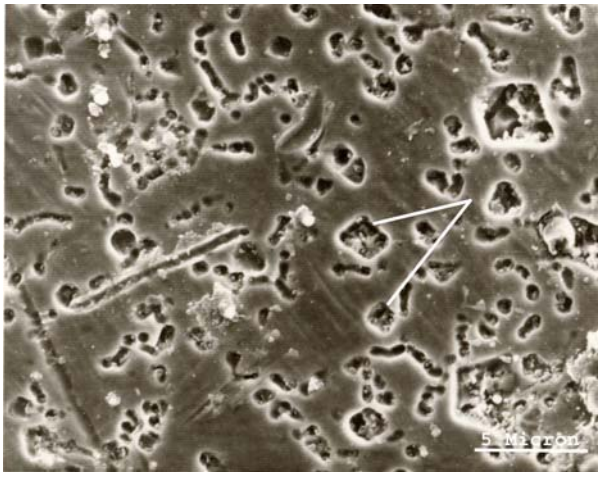

Fig. 4. Scanning electron micrograph of Sample No. 2 after mechanical polishing and etching in Solution No. 3. Surface holes are highlighted by lines. Magnification is 2000

Bild 4. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Probe Nr. 2 nach mechanischem Polieren und Ätzen in Lösung Nr. 3. Oberflächenlöcher sind durch Linien gekennzeichnet. Vergrößerung 2000x

was also used as a means of clarification of the pictures. Optical and SEM micrographs both showed the existence of the holes. Fig. 4 shows the SEM micrograph of the second sample etched with Solution No. 3 at magnification of 2000. We have highlighted two microscopic pores with lines pointing towards them in the figure. For clearer characterization, the samples were mechanically polished, electropolished and optically examined with polarized light, again. Irregular quadrilateral phases appeared in the microstructures, as shown in Fig. 5. Dendritic phases were also observed in the microstructure of the samples as shown in Fig. 6.

From Tab. 3, it can be seen that the atomic structure of the oxide phase (Ti_4Ni_2O) is quite different from that of both martensite and austenite phases. The lattice parameter of the former is in fact much bigger than that of the latter. This caus-

eine REM-Abbildung zur Verdeutlichung der Bilder eingesetzt. Lichtmikroskopische bzw. REM-Aufnahmen zeigten die Existenz der Löcher. Bild 4 zeigt eine REM-Aufnahme der zweiten mit Lösung Nr. 3 geätzen Probe bei 2000-facher Vergrößerung. Zwei mikroskopische Poren wurden mit Pfeilen im Bild markiert. Für eine deutlichere Charakterisierung wurden die Proben mechanisch poliert, elektropoliert und wieder mit polarisiertem Licht optisch untersucht. Unregelmäßige vierseitige Phasen erschienen im Gefüge, siehe Bild 5. Auch wurden, wie in Bild 6 zu sehen ist, dendritische Phasen im Gefüge der Probe beobachtet.

Tab. 3 zeigt, dass die Atomstruktur der Oxidphase (Ti_4Ni_2O) sich sehr sowohl vom Austenit wie auch vom Martensit unterscheidet. Der Gitterparameter der ersteren ist in der Tat sehr viel größer als der der letzteren. Dies verursacht die Entste-

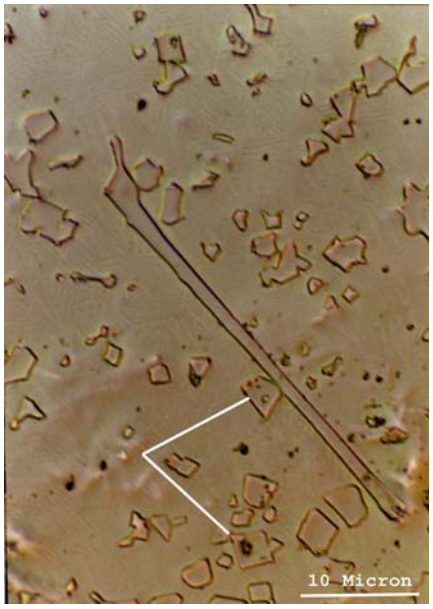

Fig. 5. Metallographic picture of electropolished Sample No. 1 showing Ti_4Ni_2O phase. Precipitates are highlighted with lines. Polarized light is used for metallographic studies

Bild 5. Metallographische Aufnahme der elektropolierten Probe Nr. 1 mit Ti_4Ni_2O-Phase. Ausscheidungen sind mit einer Linie markiert. Zur metallographischen Untersuchung wurde polarisiertes Licht eingesetzt

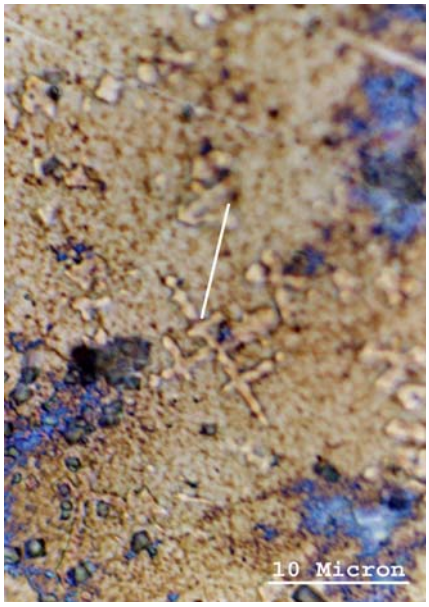

Fig. 6. Metallographic picture of electropolished Sample No. 1 showing Ti_4Ni_2N phase. A precipitate is highlighted with a line. Polarized light is used for metallographic studies

Bild 6. Metallographische Aufnahme der elektropolierten Probe Nr. 1 mit Ti_4Ni_2N-Phase. Eine Ausscheidung ist mit einer Linie markiert. Zur metallographischen Untersuchung wurde polarisiertes Licht eingesetzt

es creation of a small incoherency between the oxide phase and the TiNi substrate. The specific morphology of the oxide inclusions causes stress concentration at the sharp corners of the quadrilateral oxide phase. The hardness number of the oxide phase being equal to 766 Vickers is much greater than that of the substrate. This difference causes the formation of a weak incoherent interface between the oxide inclusions and the substrate. Applying an even small stress can simply break the weak bonds forming between the two phases. This can cause the formation of cracks between the oxide phase and the substrate. These types of cracks are similar to those shown in Fig. 7. Fig. 7 is the scanning electron micrograph of the electropolished cast Ti-Ni alloy showing the nucleation of crack between the substarte and the Ti_4Ni_2O phase.

hung einer geringen Inkohärenz zwischen Oxidphase und TiNi-Substrat. Die spezifische Morphologie der Oxideinschlüsse verursacht eine Spannungskonzentration an den scharfen Kanten der vierseitigen Oxidphase. Der Härtegrad der Oxidphase betrug 766 Vickers und ist viel größer als der des Substrats. Dieser Unterschied verursacht die Bildung einer schwachen inkohärenten Grenzfläche zwischen den Oxideinschlüssen und dem Substrat. Das Aufbringen von nur einer geringen Spannung kann die schwache Bindung zwischen den beiden Phasen einfach aufbrechen. Dies kann die Bildung von Rissen zwischen Oxid und Substrat hervorrufen. Diese Rissarten sind ähnlich denen in Bild 7. Bild 7 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der elektropolierten Ti-Ni-Gusslegierung mit der Risskeimbildung zwischen Substrat und der Ti_4Ni_2O-Phase.

Phase Phase	Lattice Kristallgitter	Lattice Parameter Gitterparameter
Oxide Phase Lattice Gitter der Oxidphase	FCC	a = 11.3
Austenite Phase Lattice (B2) Gitter der Austenitphase (B2)	CsCl	a = 3.015
Martensite Phase Lattice (B19') Gitter der Martensitphase (B19')	Complex Monoclinic Monoklin	a = 3.015

Tab. 3. Specifications of oxide phase Ti_4Ni_2O in comparison with austenite and martensite

Tab. 3. Beschreibung der Ti_4Ni_2O -Oxidphase im Vergleich mit Austenit- und Martensitphasen

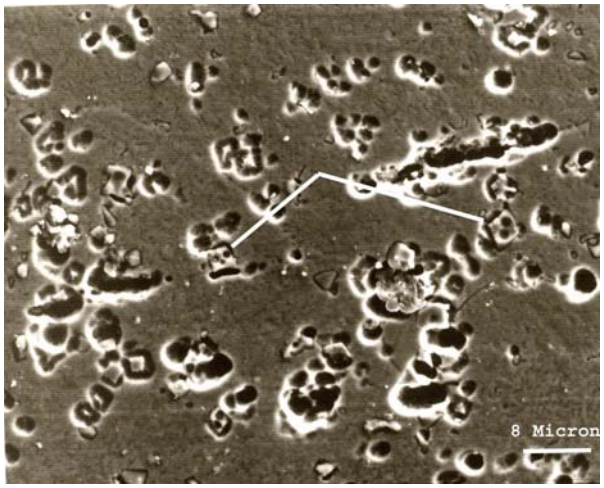

Fig. 7. Scanning electron micrograph of the as cast sample after applying 0.65 hot rolling strain. The lines point to the oxide precipitates. Cracks initiated between the oxide phases and the substrate are observable in the figure. Magnification is X1200. The sample has been electropolished and then etched with a solution containing nitric/fluoric/acetic acids with molar ratio of 5/5/1

Bild 7. REM-Aufnahme der Gussprobe nach Aufbringen von 0,65 Warmwalzverformung. Die Linien weisen auf Oxidausscheidungen hin. Risseinleitung zwischen Oxidphasen und Substrat sind im Bild zu erklennen. Vergrößerung 1200x. Die Probe wurde elektropoliert und geätzt mit einer Lösung aus Fluss-/Salpeter-/Essig-Säure mit einem molaren Verhältnis von 5/5/1

This incoherency simply causes the spalling of the inclusions due to mechanical forces exerted during polishing of the samples leaving open holes at their places on the substrate during mechanical polishing. The etching of the surface of the samples resulted in enlargement of the holes due to the corroding effects of the etching solutions and formation of a morphology like that shown in Fig. 3. It is, therefore, inferred that mechanical polishing pursued with etching is not an appropriate method for microstructural investigation of brittle phases like Ti_4Ni_2O present in the Ti-Ni alloy. It seems better to employ a nonmechanical method such as electropolishing for metallographic studies of the Ti-Ni specimens. According to our metallographic results, electropolishing with the electropolish solution specified in Tab. 2 is a suitable method for observation of the oxide (Fig. 5) and the nitride (Fig. 6)

Diese Inkohärenz verursacht einfach das Abplatzen der Einschlüsse aufgrund mechanischer Kräfte, die während des Polierens der Probe aufgebracht wurden und hinterlässt offene Löcher an ihren Plätzen auf dem Substrat während des mechanischen Polierens. Das Ätzen der Probenoberfläche resultiert in einer Vergrößerung der Löcher aufgrund der Korrosionseffekte der Ätzlösungen und der Bildung einer Morphologie ähnlich der in Bild 3. Es ist daraus abzuleiten, dass mechanisches Polieren mit darauffolgendem Ätzen keine geeignete Methode für eine Gefügeuntersuchung von spröden Phasen wie die in Ti-Ni-Legierungen vorhandene Phase Ti_4Ni_2O darstellt. Die Anwendung einer nichtmechanischen Methode wie Elektropolieren erscheint für metallographische Untersuchungen der Ti-Ni-Proben geeigneter zu sein. Entsprechend unserer metallographischen Ergebnisse ist Elektro-

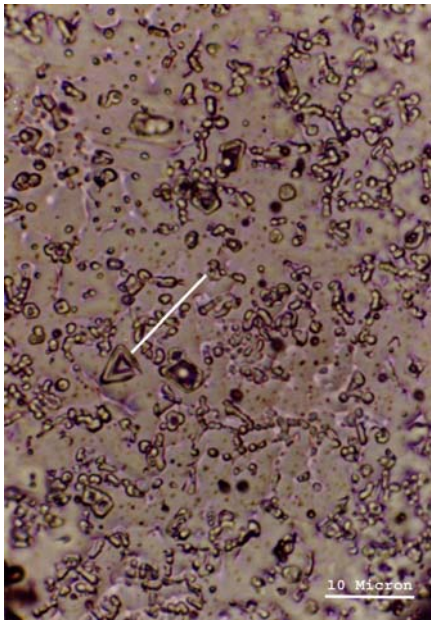

Fig. 8. Microstructure of Sample No. 4 electropolished and etched with Solution No. 3

Bild 8. Gefüge der elektropolierten und mit Lösung Nr. 3 geätzten Probe Nr. 4

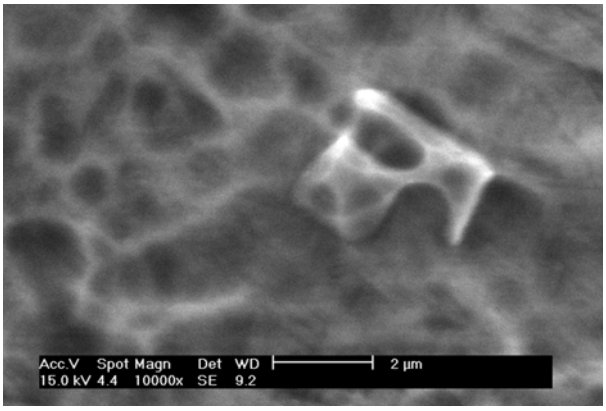

Fig. 9. Electron microscope photograph of sample Number 4. The precipitated phase is Ti_4Ni_2O, which is internally corroded with the etching solution

Bild 9. Elektronenmikroskopische Aufnahme der Probe Nr. 4. Ausscheidungsphase Ti_4Ni_2O ist intern korrodiert durch die Ätzlösung

phases of Ti-Ni alloys. Fig. 5 shows that the oxide phase appears as irregular quadrilateral precipitates similar to that shown in Fig. 1. It can also be seen from Fig. 6 that the Ti_4Ni_2N phase has a dendritic chainlike branching tree appearance similar to that depicted in Fig. 2.

polieren mit der in Tab. 2 spezifizierten Elektropolier-Lösung eine geeignete Methode zur Beobachtung der Oxid- (Bild 5) und Nitrid-Phasen (Bild 6) der Ti-Ni-Legierungen. Bild 5 zeigt, dass die Oxidphase als unregelmäßig viereckige Ausscheidungen ähnlich denen in Bild 1 auftritt. Auch ist in Bild 6 zu erkennen, dass die Ti_4Ni_2N-Phase ein Erscheinungsbild einer dendritischen kettenartigen Verästelung ähnlich dem in Bild 2 aufweist.

To investigate the influence of etching after electropolishing of the cast TiNi samples, the specimens were etched with solutions specified in Tab. 1. Micrograph of a specimen etched with Solution No. 3 is shown in Fig. 8. It is observable that the oxide phases present in Fig. 8 are internally corroded with HF and change to particles with different morphology and smaller size. An oxide phase is highlighted with an arrow. SEM photomicrograph of an oxide precipitate is shown in Fig. 9. EDX analysis was used to determine the chemical composition of the precipitates. The resulted graph is shown in Fig. 10.

Zur Untersuchung des Einflusses des Ätzens nach dem Elektropolieren der TiNi-Gussproben wurden die Proben mit den in Tab. 1 beschriebenen Lösungen geätzt. Bild 8 zeigt eine Probe, die mit Lösung Nr. 3 geätzt wurde. Es ist erkennbar, dass die in Bild 8 vorhandenen Oxidphasen mit HF intern korrodierten und sich zu Teilchen mit unterschiedlicher Morphologie und geringerer Größe veränderten. Eine Oxidphase ist mit einem Pfeil gekennzeichnet. Die REM-Aufnahme einer Oxidausscheidung ist in Bild 9 dargestellt. Durch EDX-Analyse wurde die chemische Zusammensetzung der Ausscheidungen bestimmt. Das sich daraus ergebende Diagramm ist in Bild 10 dargestellt.

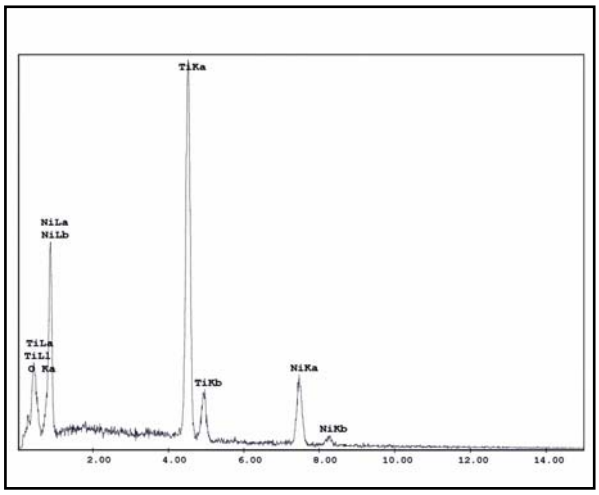

Fig. 10. EDX analysis of the particle shown in Fig. 9

Bild 10. EDX-Analyse der Teilchen aus Bild 9

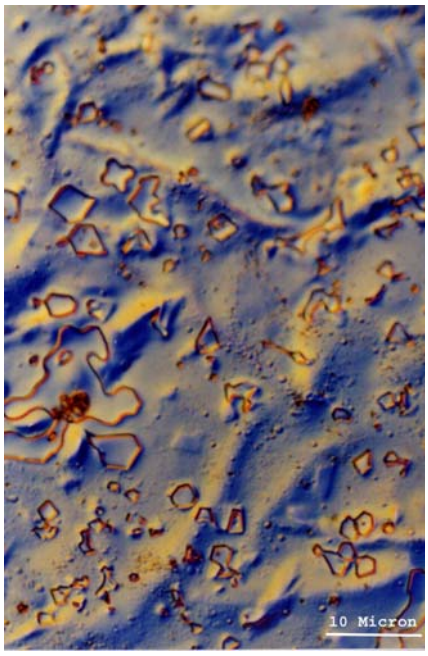

Fig. 11. Microstructure of as-cast samples after electropolishing and etching with Solution No. 1. Polarized light is used for metallographic studies

Bild 11. Gefüge der Gussproben nach Elektropolieren und Ätzen mit Lösung Nr. 1. Zur metallographischen Untersuchung wurde polarisiertes Licht eingesetzt

Results of chemical analysis of the precipitate indicates 52.65 at. % Ti, 30.66 at. % Ni and 14.29 at. % O. Chemical analysis of the Ti_4Ni_2O shows 57.14 at. % Ti, 28.67 at. % Ni and 14.29 at. % O, which with consideration of the EDX errors, it can be concluded that the phase shown in Fig. 10 is Ti_4Ni_2O. Corrosion of this phase with etching solution is clearly observable in Fig. 9.

This Phenomenon causes an error in recognition of the phases. It is, therefore, concluded that using the etching Solution No. 3 after electropolishing is not suitable for a successful metallographic investigation. Fig. 11 illustrates that etching with Solution No. 1 does not provide greater details about the surface of the sample. Similar result is obtained for Solution No. 4. It is, therefore, inferred that these solutions are not appropriate for use after electropolishing of the TiNi alloys. It is observable from Fig. 12 that etch-

Die Ergebnisse der chemischen Analyse der Ausscheidungen ergab 52,65 At.-% Ti, 30,66 At.-% Ni und 14,29 At.-% O. Die chemische Analyse von Ti_4Ni_2O ergab 57,14 At.-% Ti, 28,67 At.-% Ni und 14,29 At.-% O, was unter Berücksichtigung der EDX-Fehler darauf schließen lässt, dass die Phase in Bild 10 Ti_4Ni_2O ist. Phasenkorrosion durch die Ätzlösung ist in Bild 9 deutlich zu erkennen.

Dieses Phänomen verursacht einen Fehler in der Erkennbarkeit der Phasen. Es kann daher geschlossen werden, dass der Einsatz der Ätzlösung Nr. 3 nach dem Elektropolieren für eine erfolgreiche metallographische Untersuchung nicht geeignet ist. Bild 11 zeigt, dass Ätzen mit Lösung Nr. 1 keine weiteren Details über die Probenoberfläche liefert. Ein ähnliches Ergebnis liegt für Lösung Nr. 4 vor. Es liegt daher der Schluss nahe, dass diese Lösungen für das Ätzen nach dem Elektropolieren der TiNi-Legierungen nicht

Fig. 12. Microstructure of as-cast samples after electropolishing and etching with Solution No. 2. Polarized light is used for metallographic studies

Bild 12. Gefüge der Gussproben nach Elektropolieren und Ätzen mit Lösung Nr. 2. Zur metallographischen Untersuchung wurde polarisiertes Licht eingesetzt

Fig. 13. Scanning electron micrograph of electropolished and etched sample with Solution No. 2. Magnification is 2000

Bild 13. REM-Aufnahme der elektropolierten und geätzten Probe mit Lösung Nr. 2. Vergrößerung 2000x

ing after electropolishing of the specimens with Solution No. 2 reveals martensitic clusters and blades embedded inside the substrate.

Fig. 13 shows the scanning electron micrograph of the electropolished sample etched with Solution Number 2. In addition to the oxide phases, martensitic blades embedded inside martensite boxes are observed. This procedure clearly seems an appropriate way for observational studying of the martensitic phase present in the TiNi alloys. Aqueous solutions based on hydrofluoric and nitric acids with compositions specified in Tab. 1 and conditions summarized in Tab. 2 are appropriate for etching of the specimens made of the cast Ti-Ni memory alloys for microstructural investigations of different phases.

geeignet sind. Aus Bild 12 ist zu entnehmen, dass Ätzen nach dem Elektropolieren der Proben mit Lösung Nr. 2 in das Substrat eingebettete martensitische Cluster und Blätter sichtbar macht.

Bild 13 ist eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der elektropolierten Probenoberfläche geätzt mit Lösung Nr. 2. Zusätzlich zu den Oxidphasen sind in die Martensitzellen eingebettete Martensitblättchen zu beobachten. Dieses Verfahren scheint ein geeigneter Weg für beobachtende Untersuchungen der in den TiNi-Legierungen vorhandenen Martensitphase zu sein. Wässrige Lösungen auf Flusssäure- und Salpetersäure-Basis mit den in Tab. 1 aufgeführten Zusammensetzungen und den in Tab. 2 zusammengefassten Bedingungen sind geeignet zum Ätzen der Proben aus gegossenen Ti-Ni-Formgedächtnislegierungen für Gefügeuntersuchungen der verschiedenen Phasen.

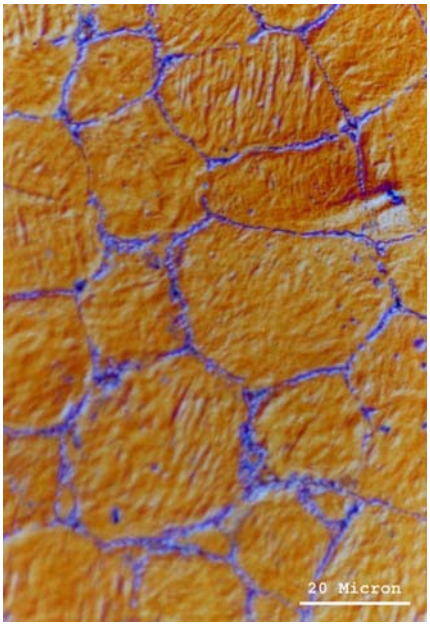

Fig. 14. Microstructure of Sample No. 4 etched with Solution No. 1. Polarized light is used for metallographic studies

Bild 14. Gefüge der Probe Nr. 4, geätzt mit Lösung Nr. 1. Zur metallographischen Untersuchung wurde polarisiertes Licht eingesetzt

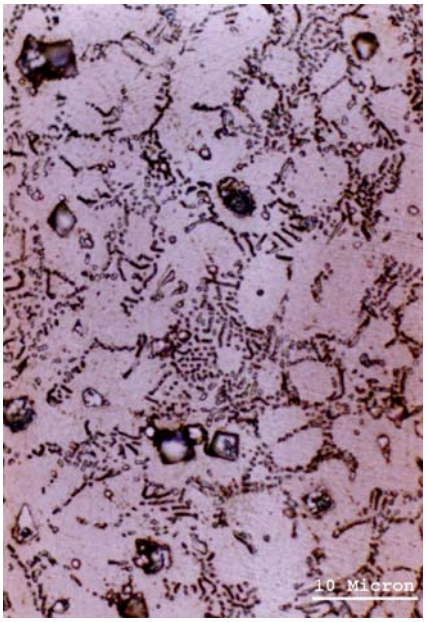

Fig. 15. Microstructure of Sample No. 4 etched with Solution No. 4. Polarized light is used for metallographic studies

Bild 15. Gefüge der Probe Nr. 4, geätzt mit Lösung Nr. 4. Zur metallographischen Untersuchung wurde polarisiertes Licht eingesetzt

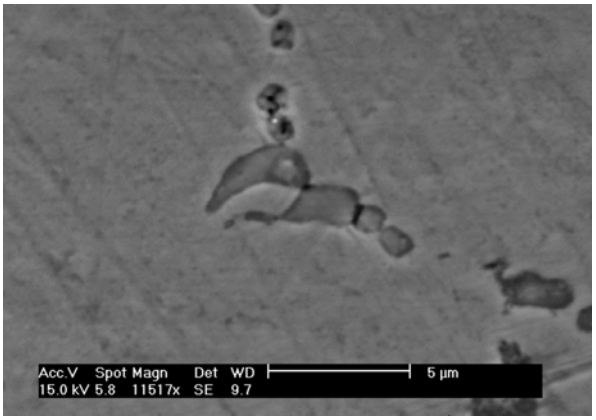

Fig. 16. SEM photomicrograph of Sample No. 4. Precipitated particles are Ti_2Ni

Bild 16. REM-Aufnahme von Probe Nr. 4. Ausscheidungsteilchen sind Ti_2Ni

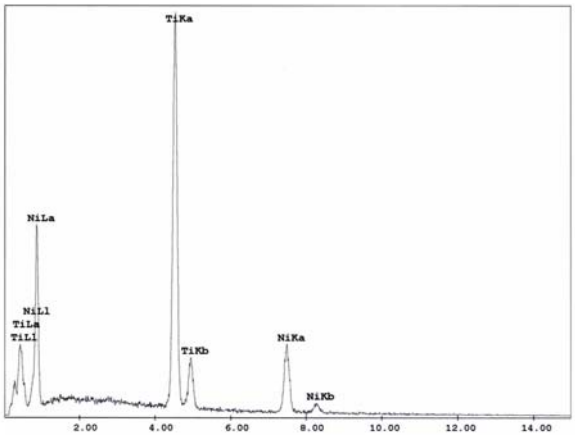

Fig. 17. EDX analysis of the particle shown in Fig. 16

Bild 17. EDX-Analyse des Teilchens aus Bild 16

Microstructures of the specimens that were etched without electropolishing shown in Figs. 14 and 15 indicate that Solutions No. 1 and No. 4 are appropriate to characterize Ti_2Ni intermetallic phase. Looking at the narrow stability region of TiNi phase in the Ti-Ni equilibrium diagram at low

Die ohne Elektropolieren geätzten Probengefüge in den Bildern 14 und 15 deuten darauf hin, dass die Lösungen Nr. 1 und Nr. 4 zur Charakterisierung der intermetallischen Phase Ti_2Ni geeignet sind. Betrachtet man die schmale Stabilitätsregion der TiNi-Phase im Ti-Ni-Gleichge-

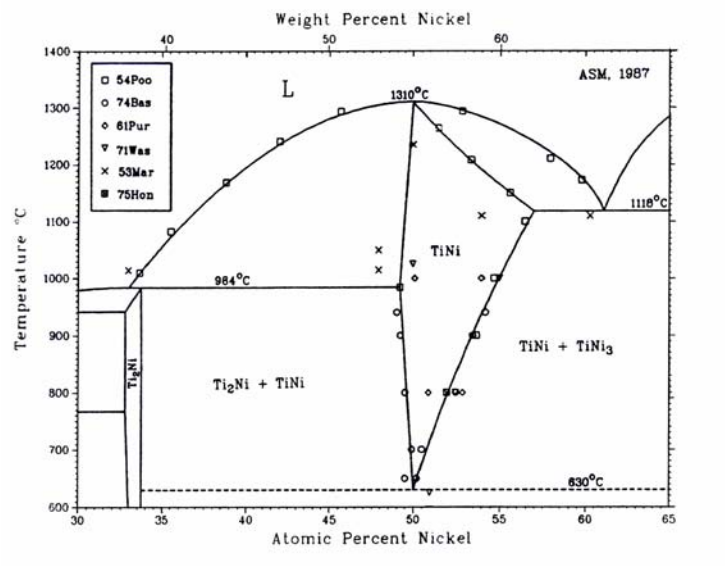

Fig. 18. Phase diagram of binary Ti-Ni system [11]

Bild 18. Phasendiagramm des binären Ti-Ni-Systems [11]

Fig. 19. Microstructure of Sample No. 2 etched with Solution No. 2 showing martensitic surface relieves. Polarized light is used for metallographic studies

Bild 19. Gefüge der Probe Nr. 2, geätzt mit Lösung Nr. 2 zeigt martensitische Oberflächenreliefs. Zur metallographischen Untersuchung wurde polarisiertes Licht eingesetzt

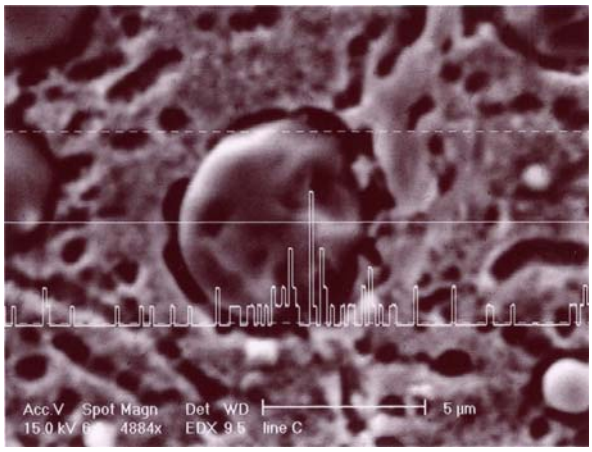

Fig. 20. SEM photomicrograph of a carbon-containing particle present in sample No. 5 at magnification of 4884 together with a carbon line scan

Bild 20. REM-Aufnahme eines kohlenstoffhaltigen Teilchens aus Probe Nr. 5 bei einer Vergrößerung von 4884 zusammen mit einem Kohlenstoff-Linescan

temperatures, one can clearly observe that with the smallest change in the chemical composition, the intermetallic Ti_2Ni phase can precipitate from the TiNi phase (Fig. 18). These phases were studied with a scanning electron microscope. SEM

wichtsdiagramm bei niedrigen Temperaturen, so ist deutlich zu erkennen, dass mit der geringsten Änderung in der chemischen Zusammensetzung sich die intermetallische Phase Ti_2Ni aus der TiNi-Phase ausscheiden kann (Bild 18). Diese Phasen

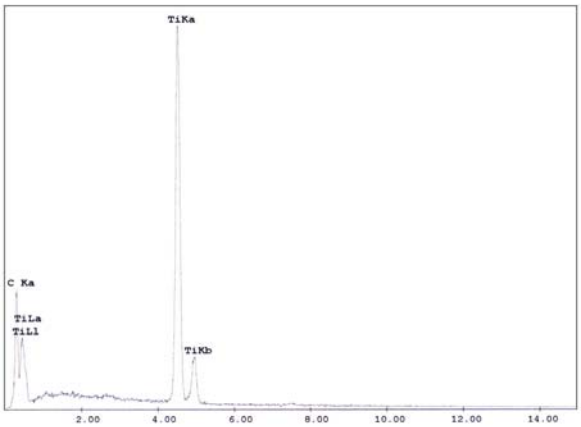

Fig. 21. EDX analysis of the carbon-containing particle observed in sample No. 5

Bild 21. EDX-Analyse des kohlenstoffhaltigen Teilchens in Probe Nr. 5

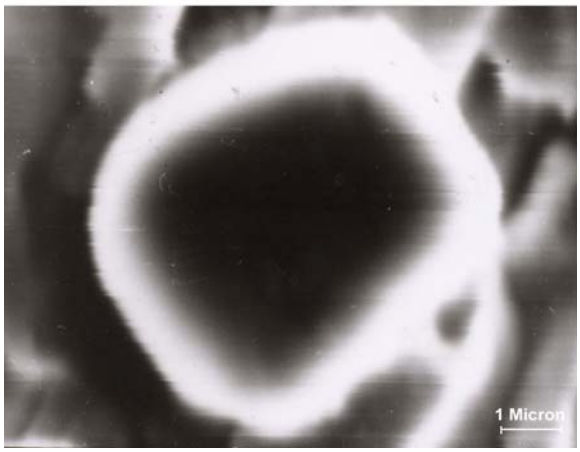

Fig. 22. SEM photomicrograph of the carbon-containing particle present in sample No. 5 at magnification of 8000

Bild 22. REM-Aufnahme des kohlenstoffhaltigen Teilchens in Probe Nr. 5 bei einer Vergrößerung von 8000x

photomicrograph of the phases precipitated in sample No. 4 is shown in Fig. 16. EDX analysis of theses precipitates is shown in Fig. 17. The data indicate that 66.26 at. % titanium and 33.74 at. % nickel is contained in the precipitate. This composition is close to that of the intermetallic Ti_2Ni phase (i.e. 66.7 at. % Ti and 33.3 at. % Ni).

Our observations indicate that because of the heterogeneity of the chemical analysis and the tendency of the composition towards the Ti rich region of the diagram [10], the Ti_2Ni phase precipitates at different regions of the ingot. Binary Ti-Ni equilibrium diagram representing intermetallic Ti_2Ni and TiNi phases is shown in Fig. 18. This process forms a precipitate network at grain boundaries of the specimen shown in Figs. 14 and 15. Micrographs shown in Figs. 14 and 15 indicate that complementary utilization of the etching Solutions 1 and 4 is a suitable way for characterization of the Ti_2Ni phase formed in cast alloy samples. The micrograph shown in Fig. 19 indicates the martensitic blades of the cast Sample No. 2. Etching of this sample is done with

wurden mit dem Rasterelektronenmikroskop untersucht. Eine REM-Aufnahme der in Probe Nr. 4 ausgeschiedenen Phasen ist in Bild 16 dargestellt. Die EDX-Analyse dieser Ausscheidungen ist in Bild 17 zu sehen. Die Daten geben einen Titangehalt von 66,26 At.-% und einen Nickelgehalt von 33,74 At.-% in der Ausscheidung an. Diese Zusammensetzung befindet sich nahe der intermetallischen Ti_2Ni-Phase (d.h. 66,7 At.-% Ti und 33,3 At.% Ni).

Unsere Beobachtungen wiesen darauf hin, dass aufgrund der Heterogenität der chemischen Analyse und der Tendenz der Zusammensetzung zur Ti-reichen Region des Diagramms [10] die TiNi-Phase sich an unterschiedlichen Bereichen des Gussbarrens ausscheidet. Bild 18 zeigt das Diagramm des binären Ti-Ni-Gleichgewichts mit den intermetallischen Ti_2Ni- und TiNi-Phasen. Dieser Prozess bildet ein Ausscheidungsnetzwerk an den Korngrenzen der Probe wie in den Bildern 14 und 15 gezeigt wird. Die Aufnahmen der Bilder 14 und 15 weisen darauf hin, dass die komplementäre Anwendung der Ätzlösungen Nr. 1 und Nr. 4 einen geeigneten Weg zur Charakterisierung der in Gusslegierungsproben gebildeten Ti_2Ni-Phase angibt. Bild 19 zeigt die Martensit-

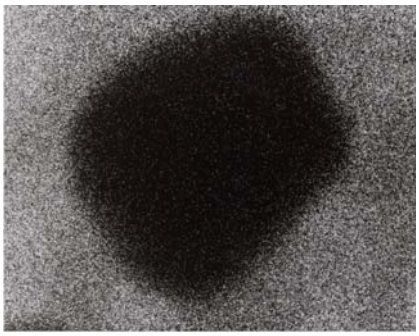

Fig. 23. X-ray dot map of nickel in the phase shown in Fig. 22

Bild 23. Elementverteilungsbild von Nickel in der Phase in Bild 22

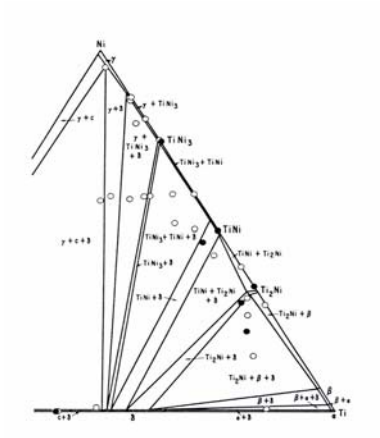

Fig. 24. Isothermal section of the Ti-Ni-C ternary phase diagram [13]

Bild 24. Isothermer Schnitt des ternären Ti-Ni-C-Phasendiagramms [13]

Solution No. 2. This indicates that Solution No. 2 is an appropriate etching solution for investigation of the microstructure of the martensite blades in Ti-Ni memory alloys.

Because of utilization of graphite crucibles for melting of the samples, the absorption of carbon and formation of carbon containing phase are studied. SEM photomicrograph of titanium carbide accompanied with the carbon line scan is demonstrated in Fig. 20. In order to determine the chemical composition of the carbon-containing particle shown in Fig. 20, it is analyzed with EDX method. The result is as shown in Fig. 21. Chemical analyses of the particle represent 52.2 at. % carbon and 47.8 at. % titanium, which corresponds with the TiC phase. It indicates that no nickel exists in this phase. In order to assess this finding, X-Ray dot map of nickel was taken from a similar particle. Electron microscope graphs together with the X-Ray dot map of nickel in the particle are shown in Figs. 22 and 23.

The X-Ray dot map of nickel shown in Fig. 23 illustrates that no nickel exists in the particle. This indicates that the particle is composed solely of the titanium carbide. This result is consistent with

blättchen der Gussprobe Nr. 2. Das Ätzen dieser Probe erfolgte mit Lösung 2 und zeigt, dass diese Lösung Nr. 2 eine geeignete Ätzlösung zur Untersuchung des Gefüges der Martensitblättchen in Ti-Ni-Formgedächtnislegierungen darstellt.

Aufgrund der Verwendung von Graphit-Gusstiegeln zum Schmelzen der Proben konnte die Aufnahme von Kohlenstoff und die Bildung einer kohlenstoffhaltigen Phase untersucht werden. REM-Aufnahmen von Titankarbid zusammen mit dem Kohlenstoff-Linescan sind in Bild 20 gezeigt. Zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der kohlenstoffhaltigen Teilchen aus Bild 20 wird das EDX-Verfahren zur Analyse herangezogen. Das Ergebnis ist in Bild 21 zu sehen. Die chemischen Analysen der Teilchen ergeben 52,2 At.-% Kohlenstoff und 47,8 At.-% Titan, was der TiC-Phase entspricht. Es zeigt, dass kein Nickel in dieser Phase vorkommt. Zur Bestätigung wurde ein Elementverteilungsbild von einem ähnlichen Teilchen aufgenommen. Elektronenmikroskopische Bilder zusammen mit dem Elementverteilungsbild von Nickel in diesem Teilchen sind in den Bildern 22 und 23 dargestellt.

Das Elementverteilungsbild von Nickel in Bild 23 zeigt, dass kein Nickel in diesem Teilchen vorhanden ist. Es weist darauf hin, dass das Teilchen einzig aus Titankarbid besteht. Dieses Ergebnis

the Ti-Ni-C ternary phase diagram shown in Fig. 24 indicating TiC as the only carbon-containing particle phase present at Ti-50 at. % Ni alloy.

stimmt mit dem Phasendiagramm des ternären Ti-Ni-C in Bild 24 überein und zeigt nur TiC als kohlenstoffhaltige Phase in einer Ti-50 At.-%-Ni-Legierung.

Conclusions

1. Due to the formation of incoherent interface with the substrate, Ti_4Ni_2O oxide phase creates very weak bonds with the substrate. This weak bond causes the spalling of the oxide phase during mechanical polishing of the TiNi specimen.
2. In metallographic studies done with the purpose of observation of the brittle phases like oxide precipitates, mechanical polishing is not a suitable method. It is more fruitful to use the electropolishing way.
3. Aqueous etching liquids with hydrofluoric and nitric acid basis and compositions specified in tables given in this paper are appropriate solutions for investigation of the microstructure of the cast Ti-Ni memory alloys.

Schlussfolgerungen

1. Aufgrund der Bildung einer inkohärenten Grenzfläche mit dem Substrat erzeugt die Ti_4Ni_2O-Oxidphase sehr schwache Bindungen mit dem Substrat. Diese schwache Bindung verursacht das Abplatzen der Oxidphase während des mechanischen Polierens der TiN-Probe.
2. In metallographischen Untersuchungen zur Beobachtung der spröden Phasen wie Oxidausscheidungen ist Polieren keine geeignete Methode. Als wesentlich günstigere Methode erwies sich das Elektropolieren.
3. Wässrige Ätzlösungen auf Fluss- und Salpetersäurebasis und den in Tab. 1 angegebenen Zusammensetzungen sind geeignete Lösungen zur Untersuchung des Gefüges von gegossenen Ti-Ni-Formgedächtnislegierungen.

Literatur/References

[1] Metals Handbook, Properties and Selection: Non ferrous alloys and special purpose materials, Tenth edition, Volume 2, ASM International, USA, 1994

[2] Lebedof, M.P.: Titanium Alloys, Mir publication, 1985

[3] Muller, M.H.: Trans. AIME, Vol. 227, 1963, P 647

[4] Jafee, R.I.: Alloy of Titanium with Carbon, Oxygen, Nitrogen, Trans. AIME, Vol. 188, 1950, P 1261

[5] Kufman, L.: Shape Memory Effect in Alloy, Plenium Press, 1975

[6] Duerig, T.W.; Pelton, R.A.: Ni-Ti Shape Memory Alloy, Material Properties Handbook: Titanium Handbook, ASM International, USA, 1994

[7] Rozner, A.G.; Heintzelman, E.F. et al.: Effect of Addition of Oxygen, Nitrogen and Hydrogen on Microstructure and Hardness of Cast TiNi Intermetallic Compound, Transaction of the ASM, Vol. 58. 1965, P 415

[8] Their, M. et al.: Microstructure of as Cast NiTi Alloy, Mat. Characterization, Vol. 27, P 133

[9] Finlay, W.L.: Optical Metalography of Titanium, Ind. Eng. Che., Vol. 42, 1950, P 218

[10] Middleton, L.A. et al., Metalographic Method for Nitinol, Metallography, No. 17, 1985, P 51

[11] Raz, S.B.: Parameters Influencing Production of Ni-Ti Memory Alloys via Melting and Casting Method, MSc Thesis, Sharif University of Technology, Tehran, Iran, 1380 [in Persian]

[12] Kufman, L.: Shape Memory Effect in Alloy, Plenum Press, (1975), USA

[13] Stover, E.R.; Wulf, J.: The Nickel – Titanium – Carbon System, Trans. AIME, Vol. 215, 1959, P127