

УДК 539.124

ЭФФЕКТЫ СЕГРЕГАЦИИ В СПЛАВАХ NiTi С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ И Fe – Mo

© Ф.З. Гильмутдинов, О.М. Канунникова

Россия, Ижевск, Физико-технический институт УрО РАН

Gilmutdinov F.Z. Kanunnikova O.M. Segregation and oxidation effects of TiNi alloys with the shape memory effect and Fe-Mo alloys. Regularities of surface composition changes of NiTi and Fe – 11 % Mo alloys at heat treatment in air and in high vacuum are investigated. It is shown that at external influence, segregation and oxidation processes proceed simultaneously affecting essentially the technological properties of materials on the whole.

Влияние, которое оказывает состав и структура поверхности межзеренных границ на физико-химические и прочностные свойства материалов в целом, обуславливает интерес к исследованиям поверхностных сегрегаций и окисления. Обычно эти два процесса рассматривают независимо, в то время как при внешних воздействиях на многокомпонентный материал они взаимно влияют и дополняют друг друга. Термообработка сплавов приводит к сегрегации отдельных компонентов и примесей на свободные поверхности и внутренние границы раздела, а взаимодействие с окружающей средой вносит дополнительные изменения в состав и химическое состояние элементов на поверхности.

В настоящей работе исследовали состав поверхности образцов TiNi, отожженных на воздухе в течение 3 часов при 500° С, образцов, закаленных в воде от 800° С после выдержки в течение 0,5 ч и 1 ч, а также изменение составов поверхностей исходных сплавов TiNi и сплава Fe – 11 % Mo при термообработке в условиях высокого вакуума непосредственно в камере спектрометра.

Химический состав поверхности анализировали методом рентгеноэлектронной спектроскопии на спектрометре ЭС-2401. Спектры внутренних уровней электронов возбуждались MgK_α-излучением с энергией 1253,6 эВ. Для последнего анализа и очистки поверхности в вакууме использовали метод бомбардировки ионами аргона с энергией 1 кэВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Сплав TiNi. Для всех режимов термообработки на воздухе характерным оказалось образование на поверхности толстой окислы, основным компонентом которой является оксид титана TiO₂, который с глубиной переходит в низшие оксиды (Ti₂O₃, TiO, субоксиды). В незначительных количествах наблюдаются NiO, Ni(OH)₂ и NiO·2TiO₂. Окалина обеднена никелем до уровня 1–2 ат. %. Толщина окисленного поверхностного слоя термообработанных на воздухе образцов достигает нескольких мкм.

Естественно было бы полагать, что обогащение поверхности титаном обусловлено лишь особенностями взаимодействия атомов Ti и Ni сплава с кислородом воздуха, а именно селективным окислением титана.

Для того чтобы устранить влияние внешней среды, в специальном эксперименте изучали температурную кинетику изменения состава поверхности в вакуумной камере спектрометра при давлении 10⁻⁵ Па. Предварительно поверхность очищали от оксидной пленки ионной бомбардировкой. После очистки в вакууме соотношение концентраций Ti и Ni на поверхности составило около 50 : 50, то есть оказалось таким же, как и в объеме образца. Затем производили ступенчатый нагрев образца в вакууме с выдержкой при каждой температуре в течение 10 мин. Обнаружено, что начиная от 130° С происходит интенсивное обогащение поверхности титаном. В интервале 130÷250° С содержание титана возрастает до 90 ат. % от суммарного содержания Ti и Ni. При дальнейшем нагреве рост C_{Ti} несколько замедляется и к 390° С составляет 98 ат. %. При этом толщина измененного по составу слоя не превышает 7 нм, а наиболее обогащен поверхностный слой, составляющий около 1 нм. Таким образом, исследования показали склонность никелида титана к сегрегации титана на свободной поверхности при термических воздействиях в вакууме.

В кислородосодержащей среде селективное окисление титана усиливает обогащение поверхности титаном наряду с эффектом сегрегации. При термообработке на воздухе сплав окисляется с образованием окислы, содержащей в основном оксид TiO₂. Можно полагать, что поскольку Ti химически весьма активен, то в бескислородной среде атомы титана будут образовывать соединения с любым не инертным газом, например, в атмосфере азота – нитриды. Кроме того, исходя из известной корреляции сегрегаций на свободной поверхности и внутренних границах раздела, следует ожидать обогащения границ зерен титаном. При высокотемпературной обработке в воздухе области с высоким содержанием титана непременно будут сорбировать в себя кислород, что способствует хрупкому межзеренному разрушению. Возможны проявления водородной хрупкости.

Сегрегация титана на поверхность сплава TiNi согласуется с методикой прогнозирования изменения состава поверхностных слоев многокомпонентных сплавов, предложенной в [1]. Методика основана на известной корреляции свободной энергии поверхности и поверхностного натяжения вещества с температурой

его плавления. Сегрегация должна происходить в направлении изменения концентрации компонентов в поверхностном слое сплава, соответствующей составу с минимальной температурой плавления на диаграмме состояний рассматриваемой системы. В случае сплава TiNi этому правилу соответствует именно возрастание на поверхности концентрации титана.

Сплав TiNi эквиатного состава, обладающий уникальными механическими свойствами (эффект памяти формы, пластичность превращения), находит широкое применение в различных устройствах, в том числе в виде тонкомерных лент, проволок и трубок с микронными размерами в сечении. При этом большое значение приобретает состояние свободной поверхности и внутренних границ раздела сплава. Сегрегационные эффекты и окисление при большой величине отношения площади поверхностей раздела к объему могут существенно влиять на свойства материала. Особую важность указанное обстоятельство приобретает вследствие необходимости предварительной термической и термомеханической обработки изделий при высоких температурах. Обогащение поверхности титаном означает обеднение матрицы, в то время как известно, что даже небольшие отклонения состава TiNi от стехиометрического вызывают изменение температурной кинетики и последовательности мартенситных превращений [2]. При нарушении стехиометрии на несколько процентов в сторону одного из элементов превращение вообще не реализуется. Следовательно, результатом сегрегации является значительное увеличение дисперсии свойств материала по отношению к мартенситным переходам, что необходимо учитывать на практике.

2. Сплав Fe – 11 % Mo. В [3] было показано, что причиной катастрофического окисления стали ЭИ981А, легированной молибденом до 6 %, является образование легкоплавких оксидов молибдена. Было обнаружено, что окалина стали, термообработанной при 900° С и выше, является, как минимум, двухфазной. Основными фазами являются железохромоникелевая шпинель и оксиды молибдена, причем содержание оксидов молибдена в окалине может достигать до 50 % при концентрации молибдена в сплаве 5,94 %.

Обогащение поверхности стали, содержащей хром и ванадий, молибденом при окислении противоречит правилу избирательного окисления, когда поверхность должна, в первую очередь, обогащаться элементами, имеющими наибольшее сродство к кислороду. Поэтому следует рассмотреть другие причины выхода мо-

либдена на поверхность. Очевидно, что здесь также проявляются эффекты сегрегации.

В данной работе было исследовано изменение состава поверхности сплава Fe – 11 ат. % Mo в процессе нагрева в условиях высокого (10^{-5} Па) вакуума, исключающего интенсивный приток кислорода к поверхности. Соотношение компонентов сплава соответствует соотношению концентраций Fe и Mo в стали ЭИ981А. Согласно методике [1], поверхность должна изменяться по направлению к составу с минимальной температурой плавления. Соотношение концентраций железа и молибдена в исследуемом сплаве и в стали таково, что их поверхности должны обогащаться молибденом, т. е. концентрация молибдена находится слева от эвтектического состава в системе Fe – Mo. Кроме того, содержание молибдена в стали и в сплаве превышает предел растворимости молибдена в железе, и внешние воздействия должны стимулировать вытеснение «лишнего» молибдена.

Рентгеноэлектронные исследования показали, что в интервале температур 260–530° С наблюдается обогащение тонкого поверхностного слоя сплава Fe – 11 % Mo молибденом. Толщина обогащенного слоя не превышает 1–1,5 нм. Кратность обогащения составляет 2,5. Таким образом, в сплавах Fe – Mo молибден при малых, но превышающих значение предельной растворимости, концентрациях склонен сегрегировать на границы раздела.

При термообработке на воздухе само обогащение поверхности сплава Fe – Mo оксидами молибдена соответствует его обогащению легкоплавким соединением, поэтому взаимодействие с кислородом усиливает эффект сегрегации.

ВЫВОДЫ

Изменение состава поверхности металлических сплавов при высокотемпературной термообработке в кислородсодержащей среде является результатом действия двух факторов: взаимодействия с кислородом воздуха и сегрегации в чистом виде.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Гильмутдинов Ф.З., Канунникова О.М.* Прогнозирование изменения состава поверхности многокомпонентных сплавов при термических воздействиях // *Физика металлов и металловед.* 1997. Т. 84. Вып. 2. С. 78-88.
2. *Хачин В.Н., Пушин В.Г., Кондратьев В.В.* Никелид титана. Структура и свойства. М.: Наука, 1992. 160 с.
3. *Воробьев Ю.П., Гильмутдинов Ф.З., Фетисов В.Б.* Состав и структура окислы стали ЭИ 981 А // *Металлы.* 1998. № 2. С. 126-131.