



We are Nitinol.™

**Cast Microstructure of a Ni-Ti-Nb Shape Memory Alloy
Gussgefüge einer Ni-Ti-Nb Formgedächtnislegierung**

Simpson, Stoeckel, Koch

Pract. Met. 23

1986

Cast Microstructure of a Ni-Ti-Nb Shape-Memory Alloy

Gußgefüge einer Ni-Ti-Nb-Formgedächtnislegierung

JOHN SIMPSON, DIETER STÖCKEL
(Raychem Corporation, Menlo Park, California, USA)

ROSEMARIE KOCH
(Center for Materials Research, Stanford, California, USA)

Dedicated to Prof. Dr. Günter Petzow at his 60th birthday

Prof. Dr. rer. nat. Dr. h.c. Dr.-Ing. E.h. Günter Petzow zum 60. Geburtstag gewidmet

Introduction

The intermetallic compound NiTi has long been known to exhibit the shape-memory effect, and has steadily gained in commercial application. Many NiTi-based alloys containing ternary and higher-order additions have also been evaluated. Significant portions of the overall ternary Ni-Ti-Nb system have been studied¹⁾ and certain alloys within this system which exhibit shape-memory are the subject of recent development²⁾. This paper describes the microstructural features of a particular alloy within this system containing relatively large amounts of two phases, one of which is known to exhibit the shape-memory effect.

Materials

A charge of composition 40.0 at% Ni, 38.0 at% Ti, and 22.0 at% Nb was electron beam melted and cast under vacuum into a water cooled copper crucible. Because the charge consisted of elemental additions (each of commercial purity), several remelts were performed to ensure complete melting and homogeneity. The ends of the resulting ingot were retained for the analysis to follow, while the remainder was further processed for other purposes.

Sample Preparation

Although not particularly hard (250 to 280 HV), the alloy presented some difficulty due to its tendency to produce deformed layers and because it tends to pit. SiC papers were used for grinding, with kerosene as a lubricant, and wax was applied to the last two grit sizes (400 and

Einleitung

Die intermetallische Verbindung NiTi zeigt bekanntlich einen ausgeprägten Formgedächtnis-(shape memory)-Effekt. Sie gewinnt aus diesem Grund immer mehr an wirtschaftlicher Bedeutung. Neben der binären Legierung sind NiTi-Legierungen mit dritten und weiteren Legierungsbestandteilen von Interesse. Besonders intensiv wurde das ternäre System Ni-Ti-Nb untersucht¹⁾, in dem Legierungen mit speziellen shape-memory-Eigenschaften gefunden wurden²⁾. In der vorliegenden Arbeit wird der Gefügebau einer zweiphasigen Legierung aus dem System Ni-Ti-Nb beschrieben, bei der eine Phase den shape-memory-Effekt aufweist.

Materialherstellung

Eine Legierung mit der Zusammensetzung 40 At.-% Ni, 38 At.-% Ti und 22 At.-% Nb wurde unter Vakuum im Elektronenstrahlöfen erschmolzen und in eine wassergekühlte Kupferkokille abgegossen. Um eine einwandfreie Durchmischung der in Elementform zugesetzten Bestandteile zu erzielen, wurde die Legierung mehrere Male umgeschmolzen. Die Enden des Gußblockes wurden zu Analyse Zwecken abgetrennt, der Block selbst zur Untersuchung anderer Eigenschaften weiterverarbeitet.

Metallographische Probenherstellung

Die Präparation metallographischer Proben der Ni-Ti-Nb-Legierung bereitet trotz der relativ niedrigen Härte (250 bis 280 HV) einige Schwierigkeiten. Das Material bildet Verformungsschichten an der Oberfläche und neigt zur Bildung von Ätzgrübchen. Das Naßschleifen erfolgte auf SiC-



Fig. 1a



Fig. 1b



Fig. 2a

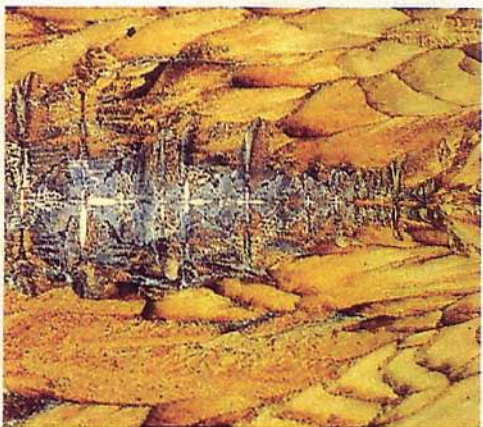


Fig. 2b

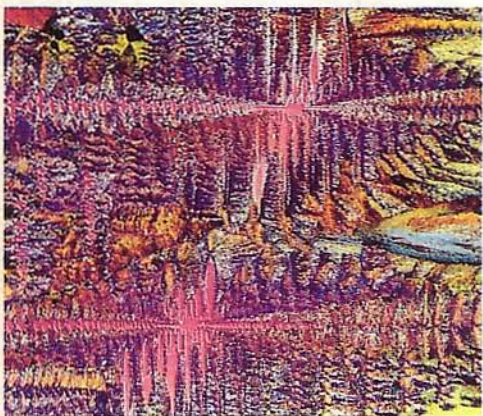


Fig. 3

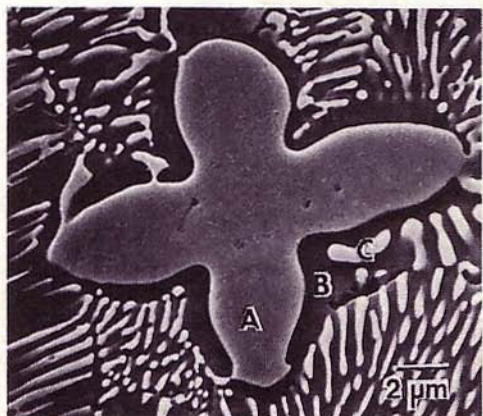


Fig. 4

Fig. 1a. Bottom of ingot
Fig. 1b. Top of ingot

Figs. 1a and b. As-cast microstructure of Ni-Ti-Nb alloy; etched. 76 ×

Figs. 2a and b. Primary dendrites and surrounding structure revealing blue coloration only in the eutectic immediately nearby; etched. 38 ×

Fig. 3. Primary plus eutectic structure with color variation enhanced by interference contrast; etched. 76 ×

Fig. 4. SEM micrograph showing primary dendrite and adjacent eutectic; etched. Letters correspond to SEM-EDS results in Table 1.

600). A prep polishing step, consisting of 6 μm diamond on tracing paper³⁾ with very little lubricant, was employed. Due to the nature of the tracing paper, kerosene was used in favor of conventional diamond lubricants. During grinding, kerosene seemed to result in more even cutting than water; however, during prep polishing, too much kerosene was found to induce pitting.

Polishing was performed on a tightly woven cotton cloth without nap using a diamond lubricant and 6 μm diamond, followed by 3 μm diamond. The cloth was kept fairly dry, again to avoid pitting. Final polishing consisted of 0.05 μm alumina on a synthetic velvet cloth in an automatic skid polisher.

Immersion in a solution of 85 ml H₂O, 14 ml HNO₃, 1 ml HF for 30 to 60 s was found to be a suitable technique for etching.

Optical Microscopy

At the bottom end of the ingot, the overall structure is considerably finer than at the top (Fig. 1). This is due to the vast difference in solidification time for the rapidly chilled "startup" compared to the slowly cooled "hot top". The top end more readily accommodates microscopic examination by optical means and thus is featured in all of the remaining figures.

Fig. 1a. Blockanfang

Fig. 1b. Blockende

Fig. 1a und b. Gußgefüge der untersuchten Ni-Ti-Nb-Legierung; geätzt. 76 ×

Fig. 2a und b. Primärdendriten und Eutektikum. Blaufärbung des Eutektikums nur in unmittelbarer Nähe der Primärdendriten; geätzt. 38 ×

Fig. 3. Primärgefüge und Eutektikum, Farbvariationen durch Interferenzkontrast verstärkt; geätzt. 38 ×

Fig. 4. REM-Aufnahme mit Primärdendriten und umgebendem Eutektikum; geätzt. Die Buchstaben bezeichnen die für die SEM-EDS-Angaben in Tabelle 1 ausgewählten Gefügebestandteile.

Papier mit Petroleum; für die beiden letzten Stufen (Körnung 400 und 600) wurde Wachs zugesetzt. Vorpoliert wurde auf Pauspapier mit 6 μm Diamantpaste und wenig Schmiermittel³⁾. Anstelle konventioneller Diamantschmiermittel wurde Petroleum verwendet, womit auf Pauspapier bessere Ergebnisse erzielt werden. Durch Verwendung von Petroleum anstelle von Wasser kann beim Schleifen ein gleichmäßigerer Abtrag erzielt werden. Wird beim Vorpolierten allerdings zu viel Petroleum verwendet, kann es zur Grübchenbildung kommen.

Das Polieren erfolgte auf Baumwolltuch ohne Flor mit 6 μm und 3 μm Diamantpaste. Um Grübchenbildung zu vermeiden, wurde auch hier relativ trocken gearbeitet. Fertigpoliert wurde mit 0,05 μm Tonerde auf Samt in einem Polierautomaten.

Als Ätzmittel wurde eine Lösung aus 85 ml H₂O, 14 ml HNO₃ und 1 ml HF verwendet. Die besten Ergebnisse wurden bei Ätzeiten von 30 bis 60 s erzielt.

Lichtmikroskopische Untersuchungen

Im zuerst erstarrten Blockanfang ist das Gefüge erwartungsgemäß erheblich feinkörniger als im zuletzt erstarrten Blockende (Fig. 1 a und b). Dies ist zweifellos auf die wesentlich höhere Erstarrungsgeschwindigkeit am Boden der Kokille zurückzuführen. Im weiteren Verlauf des Abgießprozesses kühlt das Material langsamer ab. Das Gefüge des langsam abgekühlten Bereiches ist der metallographischen Untersuchung leichter zugänglich und wird daher im folgenden beschrieben.

The as-cast microstructure of this alloy consists of primary dendrites surrounded by a lamellar eutectic. The fine eutectic structure responds readily to etching and is found to produce rather interesting variations in color, as shown in Fig. 2. It was observed that the eutectic structure immediately adjacent to the primary dendrites consistently etches blue, perhaps due to slight differences in composition. The diversity of colors is further enhanced by the use of interference contrast (Fig. 3).

It is apparent from the preceding figures that growth of the eutectic in many cases follows the established geometry of the primary phase, leading to large dendrites of the eutectic structure which are built upon primary "cores". Comparing Fig. 1 a and b, this would appear to be favored by conditions of slower cooling.

Electron Microscopy

Scanning electron microscopy with energy-dispersive spectroscopy was employed to better resolve the phases present and to provide a means of qualitative identification. Figure 4 clearly shows the primary phase as well as the individual lamellae within the surrounding eutectic. Table 1 gives the results of SEM-EDS analysis of the three locations indicated in Fig. 4. This semi-quantitative data is the result of computerized ZAF corrections performed on the energy dispersive spectra.

Table 1. SEM-EDS Results for Locations Given in Fig. 4

Tabelle 1. REM-EDS-Ergebnisse für die in Fig. 4 bezeichneten Gefügebestandteile

	At% Ti	At% Ni	At% Nb	Remarks Bemerkungen
A	8.6	3.0	88.4	Primary Dendrite Primärdendrit
B	44.1	45.0	10.9	Dark Eutectic Phase dunkle eutektische Phase
C	18.3	11.5	70.1	Light Eutectic Phase helle eutektische Phase

Das Gußgefüge der Legierung besteht aus Primärdendriten, die von einem lamellaren Eutektikum umgeben sind. Das feinkörnige eutektische Gefüge reagiert schnell auf den Ätzangriff und zeigt interessante Farbvariationen. Wie Fig. 2 zeigt, ergibt sich durch den Ätzangriff eine intensive Blaufärbung des eutektischen Gefüges im wesentlichen im unmittelbaren Bereich der Primärdendriten. Dies ist gegebenenfalls auf geringfügige Konzentrationsunterschiede zurückzuführen. Durch Anwendung des Interferenzkontrastes wird die Farbenvielfalt weiter verstärkt (Fig. 3).

Aus der Gefügebetrachtung in Fig. 2 und 3 geht hervor, daß das eutektische Kristallgemisch hinsichtlich der Wachstumsform der Geometrie der Primärphase folgt und somit große Dendriten um die primären Kerne bildet. Wie zu erwarten, ist dies bei langsamer Abkühlung ausgeprägter der Fall (vgl. Fig. 1a und b).

Elektronenmikroskopische Untersuchung

Für eine qualitative Phasenidentifikation wurde eine Probe im Rasterelektronenmikroskop mittels energiedispersiver Röntgenanalyse untersucht. Figur 4 zeigt das REM-Bild des Gefüges mit Primärphase und den Lamellen des eutektischen Kristallgemisches. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der qualitativen Phasenanalyse (SEM-EDS) der in Fig. 4 gekennzeichneten Phasenbereiche zusammengestellt. Die angegebenen Konzentrationen wurden mit einem ZAF-Korrekturprogramm aus den Spektren errechnet.

Discussion

Clearly, the primary dendrites and the light phase within the eutectic are niobium-rich. Considering the pertinent binary phase diagrams⁴⁾ as well as the referenced prior study of the ternary system¹⁾, it is likely that both are solid solutions of niobium with appropriate saturation levels of nickel and titanium. The surrounding dark phase within the eutectic contains approximately equal quantities of nickel and titanium plus an appreciable amount of niobium. Because the bulk alloy has been shown to exhibit the shape-memory effect²⁾, it can be reasonably concluded that this continuous phase is the NiTi intermetallic compound with some dissolved Nb. More definitive phase identification will of course require further study using more advanced techniques.

Summary

Upon solidification, this alloy of ternary composition has been observed to form (at least) two phases: one appearing as primary dendrites and as a eutectic constituent, the other comprising the second of the two-phase eutectic structure. The latter appears to be the NiTi compound containing some dissolved Nb and accounts for the observed shape-memory behavior of this alloy. Optical microscopy reveals unusual color variations within the lamellar eutectic structure.

Acknowledgements

The financial support of the National Science Foundation through the Center for Materials Research is gratefully acknowledged. Further, acknowledgement is given Messrs. *Francis Tarzian* and *Charles Thomas* of Raychem Corporation for their assistance in producing the material.

References/Literatur

1) L. I. PRYAKHINA, K. P. MYASNIKOVA, V. V. BURNASHOVA, E. E. CHERKASHIN, V. YA. MARKIV, *Soviet Powder Met Metal Ceram*, No. 8 (1966) 643/650 (in English)

Accepted: March 20, 1986

Authors' addresses/Anschriften der Verfasser:

Raychem Corporation, Metals Division, 300 Constitution Drive, Menlo Park, California 94025, USA

Center for Materials Research, Stanford University, Stanford, California 94305, USA

Diskussion

Obwohl das Phasendiagramm des quasibinären Systems NiTi-Nb bisher nicht ermittelt wurde, ist anzunehmen, daß es sich bei den primären Dendriten und der hellen Phase des eutektischen Kristallgemisches um die Niob-reichen Mischkristalle mit den Gleichgewichtsgehalten an Nickel und Titan handelt⁴⁾. Die dunkle „Matrixphase“ enthält ungefähr gleiche Anteile an Nickel und Titan sowie einen nennenswerten Anteil an Niob. Der Formgedächtnis-Effekt der Legierung ist auf diese Matrixphase zurückzuführen, die offensichtlich die intermetallische Verbindung NiTi mit dem erwähnten Anteil an Niob ist. Eine quantitative Phasenidentifikation erfordert eine genauere Untersuchung mit empfindlicheren Analysemethoden.

Zusammenfassung

Bei der Erstarrung bildet die untersuchte ternäre Legierung Ni-Ti-Nb (mindestens) zwei Phasen: der Niob-reiche Mischkristall erscheint dendritisch als Primärkristall und als Bestandteil des eutektischen Kristallgemisches. Die zweite Phase ist die intermetallische Verbindung NiTi mit einem Gleichgewichtsgehalt an Niob. Diese Phase bewirkt den Formgedächtnis(shape memory)-Effekt der Legierung. Bei der lichtmikroskopischen Untersuchung werden interessante Farbvariationen vor allem im Bereich des Eutektikums beobachtet.

Dank

Die Autoren danken dem Center for Materials Research und der National Science Foundation für die finanzielle Unterstützung, sowie den Herren *Francis Tarzian* und *Charles Thomas* (Raychem) für die Hilfe bei der Materialherstellung.

2) J. A. SIMPSON, K. N. MELTON, T. W. DUERIG, pending US patent, filed Nov. 1984 by Raychem Corporation

3) R. M. KOCH, *Prakt. Metallographie* 6 (1969) 569/571

4) M. HANSEN, K. ANDERKO, *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill Book Company, Inc. (1958)

Angenommen: 20. März 1986

Autorenübersetzung