

05.3;11;12

## Исследование процессов окисления и сегрегации на поверхности никелида титана

© С.П. Беляев, Ф.З. Гильмутдинов, О.М. Канунникова

Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск  
Научно-исследовательский институт математики и механики  
им. акад. В.И. Смирнова С.-Петербургского государственного  
университета

Поступило в Редакцию 28 марта 1999 г.

Выполнено исследование химического состава поверхности эквивалентного сплава TiNi с использованием метода рентгеноэлектронной спектроскопии. Показано, что никелид титана склонен к сегрегации титана на свободной поверхности. После термических воздействий в вакууме и в воздушной среде доля атомов титана в поверхностном слое достигает 98% от суммарного содержания никеля и титана. При термообработках на воздухе на поверхности образуется оксидированный слой, основным компонентом которого является соединение TiO<sub>2</sub>.

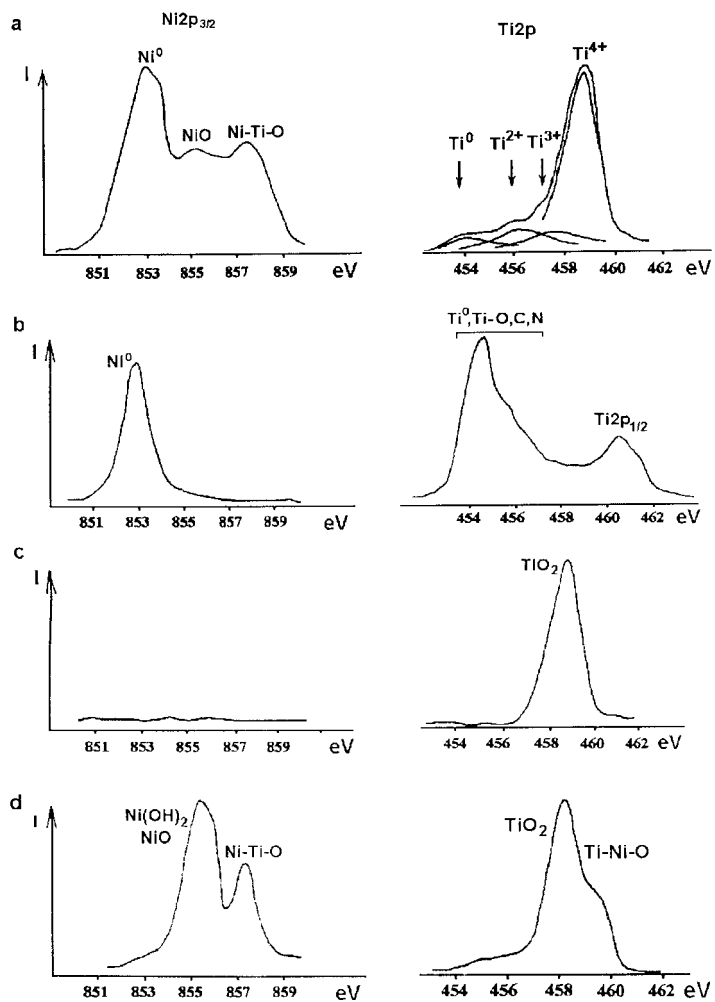
Мартенситное превращение в сплавах на основе TiNi является атермическим процессом, скорость которого целиком определяется скоростью изменения температуры вблизи термодинамического равновесия фаз. Поэтому все специфические механические эффекты в TiNi, сопровождающие мартенситное превращение, такие как память формы, пластичность превращения, могут быть реализованы за очень малые времена при соответствующих режимах нагрева или охлаждения. В быстродействующих устройствах для ускорения обмена теплом с теплоагентом (жидким или газообразным) используют тонкомерную ленту, проволоку и трубы с микронными линейными размерами в сечении. В этом случае большое значение приобретает состояние свободной поверхности сплава. Поскольку даже небольшие вариации состава приводят к изменению температурной кинетики и полноты превращения, то сегрегация элементов и окисление поверхности существенно изменяют и специальные свойства материала. Особую важность указанное обстоятельство приобретает вследствие необходимости предварительной

термической или термомеханической обработки материала. В связи со сказанным целью настоящей работы состояла в изучении изменения состава поверхности сплава TiNi в результате термических воздействий.

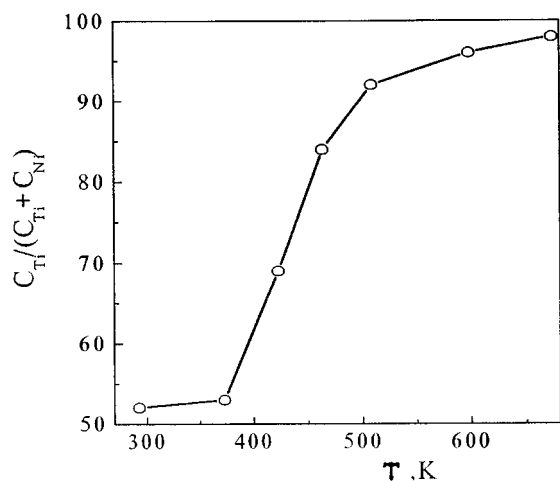
Химический состав поверхности анализировали методом рентгеноэлектронной спектроскопии на спектрометре ЭС-2401. Спектры внутренних уровней электронов возбуждались  $MgK_{\alpha}$ -излучением с энергией 1253.6 eV. Для послойного анализа и очистки поверхности в вакууме использовали метод бомбардировки ионами аргона с энергией 1 keV. В качестве объектов использовали образцы с размерами  $9 \times 9 \times 1$  mm, вырезанные из пластин сплава Ti — 50.2 at.%Ni. Пластины после прокатки отжигали на воздухе при 825 K, после чего поверхностный слой удаляли травлением с последующей тщательной промывкой. При комнатной температуре материал находился в мартенситном состоянии.

Анализ рентгеноэлектронных спектров показал, что состав поверхности пластин в исходном состоянии отличается от состава сплава в объеме. Даже при комнатной температуре наблюдается сильное обогащение поверхности титаном. В слое толщиной  $\approx 5$  nm отношение концентрации титана к концентрации никеля  $C_{Ti} : C_{Ni}$  составляет 92:8. В результате взаимодействия с кислородом воздуха поверхность окислена на глубину до 7 nm, причем никель окислен на меньшую глубину (до 1–2 nm) по сравнению с титаном, что согласуется с его меньшим сродством к кислороду. Титан окислен до состояния  $Ti^{4+}$ , а никель до  $Ni^{2+}$  (рис. 1, а). Основную долю оксидной пленки составляет оксид  $TiO_2$ . От поверхности в глубь матрицы наблюдается последовательный переход от высших оксидов титана к низшим до субоксидов. Окисленный никель (NiO) взаимодействует с частью оксида титана с образованием соединения  $NiO \cdot 2TiO_2$ . Кроме того, измерения показали, что слой до 3–5 nm содержит незначительное количество азота (2–4%), который не участвует в образовании новых соединений.

Естественно было бы полагать, что обнаруженный на поверхности избыток титана обусловлен лишь особенностями взаимодействия атомов Ti и Ni с кислородом воздуха. Для того чтобы устранить влияние внешней среды, изучали температурную кинетику изменения состава поверхности в вакуумной камере спектрометра при давлении  $10^{-5}$  Pa. Предварительно поверхность очищали от оксидной пленки ионной бомбардировкой. После очистки в вакууме соотношение концентраций Ti и Ni на поверхности составило  $\approx 50:50$ , т. е. оказалось таким же, как и в объеме образца. Затем производили ступенчатый нагрев образца с выдержкой при каждой температуре в течение 10 min. Зависимость состава



**Рис. 1.** Рентгеноэлектронные спектры  $Ni2p_{3/2}$  и  $Ti2p$  поверхности сплава  $TiNi$ , окисленного при комнатной температуре на воздухе в исходном состоянии (*a*), после нагрева в вакууме при  $T = 660$  К (*b*), после отжига при  $T = 770$  К (*c*), после термообработки при  $1070$  К–1 h (*d*).



**Рис. 2.** Изменение концентрации титана на поверхности сплава TiNi при нагревании в вакууме.

поверхности от температуры представлена на рис. 2. Можно видеть, что начиная от 370 К происходит интенсивное обогащение поверхности титаном. В интервале 370–510 К содержание титана возрастает до 90% от суммарного содержания Ti и Ni. При дальнейшем нагреве рост  $C_{Ti}$  несколько замедляется и к 660 К составляет 98%. Толщина измененного по составу слоя не превышает 7 нм, причем наиболее обогащен поверхностный слой толщиной  $\approx 1$  нм. Таким образом, можно считать установленным, что сегрегация титана на свободной поверхности в сплаве TiNi не связана с наличием или отсутствием среды, контактирующей с металлом.

Наблюдаемое обогащение поверхности титаном согласуется с методикой прогнозирования изменения состава поверхностных слоев многокомпонентных сплавов, предложенной в работе [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, соответствующей минимуму кривой ликвидус на диаграмме состояний рассматриваемой системы. Для сплава TiNi этому правилу соответствует именно возрастание на поверхности концентрации титана.

Заметим, что из анализа спектров элементов Ti и Ni (рис. 1, *b*), C, O и N после окончания нагрева видно присутствие в слое ангстремной толщины карбидов, нитридов и субоксидов титана, что является результатом взаимодействия сегрегировавшего металла с молекулами и атомами остаточных газов в камере спектрометра. Никель при этом не окислен. Селективное окисление титана усиливает обогащение поверхности титаном наряду с эффектом сегрегации. Очевидно, что для получения атомарно чистой поверхности сплава TiNi необходимы условия сверхвысокого вакуума при безмасляной откачке вакуумной камеры.

Рассмотрим результаты, полученные на образцах, подвергнутых предварительной термообработке. Для сплавов на основе TiNi часто используют гомогенизирующую закалку от 1070 К в воде и стабилизирующий отжиг при 770 К. В настоящей работе исследовали состояние поверхности образцов, отожженных в воздушной среде в течение 3 h при 770 К и охлажденных с печью, а также образцов, закаленных в воде от 1070 К, после выдержки в течение 0.5 и 1 h.

Для всех режимов характерным оказалось образование толстой окалины, с основным компонентом в виде оксида титана TiO<sub>2</sub> (рис. 1, *c, d*), который с глубиной переходит в низшие оксиды (Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO, субоксиды). Так же как и поверхность образцов, нагретых в вакууме, окалина обеднена никелем до 1–2 at.%. Исключение составляет лишь очень тонкий слой толщиной 1–5 nm. Здесь в отожженных образцах никель вообще не обнаруживается, а в закаленных с выдержкой 0.5 и 1 h, наоборот, наблюдается его повышенное содержание: соответственно 3.5 и 10–20% от суммарного содержания Ti и Ni. В отожженных образцах Ni в основном не окислен, а в закаленных — окислен до состояния Ni<sup>2+</sup> и образует гидроксид Ni(OH)<sub>2</sub> и соединение NiO·2TiO<sub>2</sub>. Азот содержится в окалине в основном в атомарном состоянии. Толщина окисленного поверхностного слоя термообработанных образцов, по видимому, достигает нескольких микрон. Во всяком случае, его не удалось удалить ионным травлением в течение 2.5 h при скорости удаления вещества 5 nm/min.

Таким образом, исследования показали склонность никелида титана к сегрегации титана на свободной поверхности при термических воздействиях. В атмосфере, содержащей кислород, сплав окисляется с образованием оксидированного слоя, содержащего в основном оксид TiO<sub>2</sub>. Можно полагать, что поскольку титан химически весьма активен,

то в бескислородной среде атомы титана будут образовывать соединения с любым 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 на воздухе области с высоким содержанием титана непременно будут сорбировать в себя кислород, что способствует хрупкому межзеренному разрушению (катастрофическое охрупчивание тонких проволок из сплава TiNi наблюдалось нами в опытах). Избежать образования оксидов по границам зерен и на поверхности можно лишь при термообработках образцов в вакууме либо в инертной среде.

Обнаруженное явление сегрегации титана имеет большое значение с точки зрения анализа особенностей мартенситного превращения в никелиде титана. Обогащения поверхности титаном означает обеднение матрицы. Но, как хорошо известно, даже небольшие отклонения состава TiNi от стехиометрического вызывают изменение кинетики и последовательности мартенситных превращений [2]. При нарушении стехиометрии и на несколько процентов в сторону одного из элементов превращение может вообще не реализоваться. Следовательно, результатом сегрегации является значительное увеличение дисперсии свойств материала по отношению к мартенситным переходам, что прежде всего необходимо учитывать при интерпретации данных структурного анализа. Заметим также, что нельзя исключить обратного влияния бездиффузионного превращения на процессы сегрегации. Косвенно на это указывают данные дифференциального термического анализа, согласно которым в исследуемых образцах мартенситная перестройка решетки при нагреве происходит в интервале 340–365 К и, как видно из рис. 2, вслед за завершением превращения сразу наблюдается быстрый рост концентрации титана на поверхности.

Работа выполнена при содействии программы "Государственная поддержка ведущих научных школ РФ" 96–15–96–66.

## Список литературы

- [1] Гильмутдинов Ф.З., Канунникова О.М. // Физика металлов и металловед. 1997. Т. 84. В. 2. С. 78–88.
- [2] Хачин В.Н., Пушин В.Г., Кондратьев В.В. Никелид титана. Структура и свойства. М.: Наука, 1992. 160 с.