

Ni 含量对 NiTi 形状记忆合金相变及力学性能的影响

李艳锋, 高宝东, 尹向前

(北京有色金属研究总院 有色金属材料制备加工国家重点实验室, 北京 100088)

摘 要: 采用真空感应熔炼的方法制备 3 种不同 Ni 摩尔分数的 NiTi 合金, 研究 Ni 摩尔分数对 NiTi 合金相变及力学性能的影响, 并观察合金的金相组织及拉伸断口形貌。研究表明: 随着 Ni 含量增加, 合金的相变温度迅速降低, 冷却过程发生两阶段相变 $A \rightarrow R \rightarrow M$ 。随着 Ni 含量增加, 合金的抗拉强度增加, 伸长率下降。

关键词: 形状记忆合金; NiTi 合金; 相变; 力学性能; 微观组织

中图分类号: TG139.6

文献标志码: A

Effect of Ni content on phase transformation and mechanical properties of NiTi shape memory alloys

LI Yan-feng, GAO Bao-dong, YIN Xiang-qian

(State Key Lab of Nonferrous Metals & Processes,

General Research Institute for Non-Ferrous Metals, Beijing 100088, China)

Abstract: The effect of Ni content on phase transformation and mechanical properties of NiTi alloys was investigated by means of tension test, DSC, OM, and SEM. From the results it can be determined that as the Ni content increased, the phase transformation temperatures rapidly decreased, and two-stage transformation occurred during cooling: $A \rightarrow R \rightarrow M$. As the Ni content increased, the tensile strength of NiTi alloys rapidly increased, while the fracture elongation decreased.

Key words: shape memory alloy; NiTi alloy; phase transformation; mechanical properties; microstructure

NiTi 形状记忆合金具有优异的记忆特性和超弹性, 此外还具有良好的力学性能、生物相容性、耐蚀性等, 在航天航空、机械、电子、医学等领域得到广泛的应用^[1-5], 是目前应用最为广泛的形状记忆材料。近等摩尔比的 NiTi 合金(富 Ti)通常具有相对较高的相变温度, 将其变形后加热, 形状将回复到变形前的形状而表现出良好的记忆特性, 因此, 将其应用于各种驱动器件中。富 Ni 的 TiNi 合金(Ni 摩尔分数大于 50.5%)的相变温度相对较低, 室温下表现出良好的超弹性, 室温下加载应变 4%~8%后卸载, 残余应变通常小于 2%, 因此, 被广泛用于制作眼镜架及各种医用支架等产品。

NiTi 合金是目前研究和应用较为广泛的形状记忆合金之一, 研究者对其记忆特性、相变、微观组织及耐蚀性等开展广泛研究^[6-10]。在 NiTi 合金中增加 Ni

的含量将大大降低合金的相变温度, 然而目前对 Ni 含量的添加对合金力学性能的影响及微观组织分析研究尚少。

本文作者将采用真空感应熔炼方法制备 Ni50Ti50、Ni50.2Ti49.8、Ni50.4Ti49.6 3 种不同 Ni 摩尔分数的 NiTi 合金, 研究 Ni 摩尔分数变化对合金相变及力学性能的影响。

1 实验

采用真空感应熔炼制备名义成分为 Ni50Ti50、Ni50.2Ti49.8、Ni50.4Ti49.6 3 种不同 Ni 摩尔分数的 NiTi 合金, 合金经热锻、热轧和热拉拔后充分退火, 最后多道次冷拉拔至 $d2.0\text{ mm}$, 冷加工变形量为 40%。

热处理制度选用中温退火工艺, 试样采用石英管真空封装后退火, 试样长度为 100 mm。热处理制度为 550 °C 下退火 1 h, 冷却方式均为空冷。

采用 NETZSCH DSC200PC 测试 NiTi 合金丝材的相变温度, 冷却和加热速率为 10 °C/min, 采用切线法标定合金的相变温度。

不同 Ni 摩尔分数的 NiTi 合金丝材的力学性能测试在电子万能材料试验机上进行, 非标试样标距为 100 mm, 拉伸速率为 2 mm/min, 实验温度为 24 °C。

NiTi 合金的金相组织观察在 Axiovert 200MAT 光学显微镜下进行, 金相试样所用的腐蚀液配比为 $V(\text{HF}):V(\text{HNO}_3):V(\text{H}_2\text{O})=1:2:10$ 。合金的拉伸断口形貌观察在 CAMBRIDGE S360 型扫描电镜上进行。

2 结果与讨论

不同 Ni 摩尔分数的 NiTi 合金退火后的 DSC 曲线如图 1 所示。Ni50Ti50 合金在加热和冷却的相变过程中发生 $M \rightarrow A$ 和 $A \rightarrow M$ 相变, 而 Ni50.2Ti49.8 和 Ni50.4Ti49.6 合金在冷却过程中发生两阶段相变, $A \rightarrow R \rightarrow M$, 但加热过程中仍为 $M \rightarrow A$ 相变, 原因可能是随着 Ni 摩尔分数增加, 加工变形后会增加合金的位错和空位等缺陷组织, 这些缺陷将有助于 R 相变的发生^[10]。

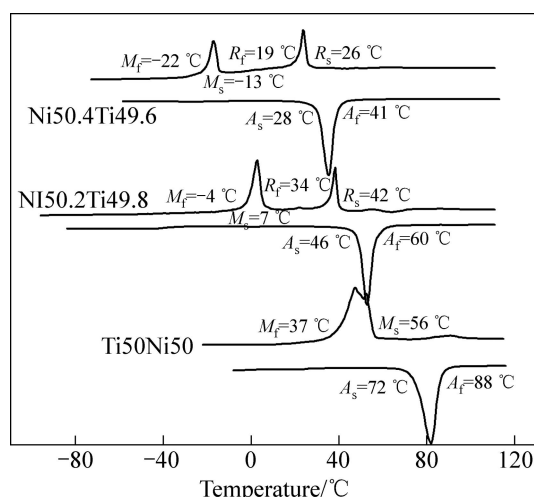


图 1 不同 Ni 摩尔分数 NiTi 合金的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of NiTi alloys with different Ni mole fractions

随着 Ni 摩尔分数的增加, NiTi 合金相变温度降低, 例如 Ni50Ti50、Ni50.2Ti49.8 和 Ni50.4Ti49.6 3 种不同 Ni 摩尔分数的 NiTi 合金的 M_s 温度分别为 56 °C、

7 °C 和 -13 °C, 这与通常认为 Ni 摩尔分数增加 0.1% 将引起合金相变温度升高 10~15 °C 的观点基本一致, Ni 摩尔分数增加引起相变温度降低为 NiTi 合金的物理属性, Ni 摩尔分数增加将导致合金中电子能密度发生变化, 引起合金 c_{44} 变小, 使得合金相变过程中的切变更容易发生, 从而导致合金的相变温度下降。

不同 Ni 摩尔分数的 NiTi 合金退火后的金相组织如图 2 所示。由图 2 可见: 不同 Ni 摩尔分数的 NiTi 合金组织均为细小的等轴组织, 晶粒大小基本相当, 为 20~30 μm , 在晶界附近均有不同程度的 Ti_2Ni 相富集。

不同 Ni 摩尔分数的 NiTi 合金退火后的室温拉伸应力-应变曲线如图 3 所示, Ni50Ti50 合金在室温拉

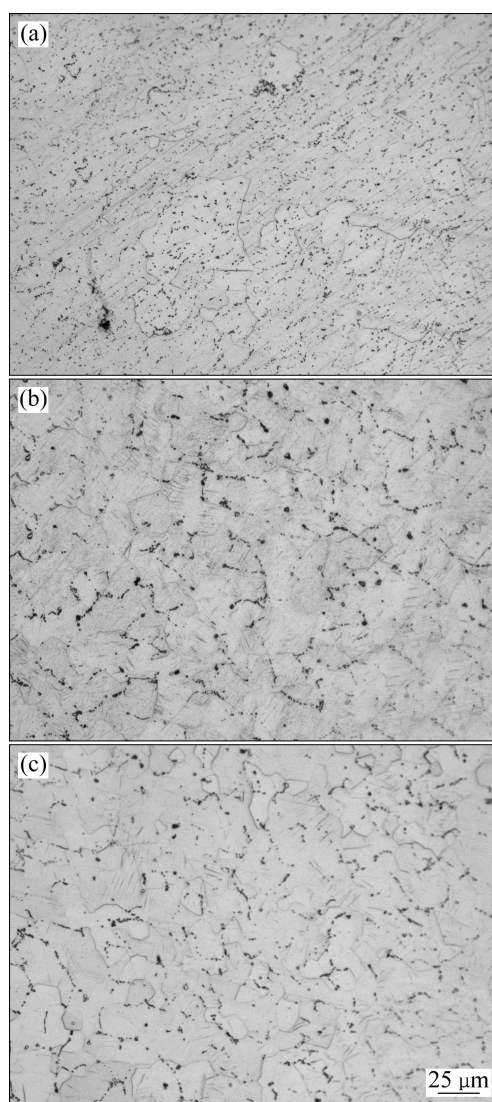


图 2 不同 Ni 摩尔分数 NiTi 合金的金相组织.

Fig. 2 Optical microstructures of NiTi alloys with different mole fraction of Ni: (a) Ni50Ti50 alloy; (b) Ni50.2Ti49.8 alloy; (c) Ni50.4Ti49.6 alloy

伸过程中发生马氏体再取向,而后发生进一步的马氏体再取向及马氏体弹性变形,最后发生塑性变形,这因为合金的相变温度高($M_s=37\text{ }^{\circ}\text{C}$),室温下为完全马氏体状态;而 Ni50.2Ti49.8 和 Ni50.4Ti49.6 合金在拉伸过程中均发生应力诱发马氏体,而后发生进一步的马氏体再取向及马氏体弹性变形,最后发生塑性变形,这是因为合金的相变温度相对较高,室温下为奥氏体。Ni50Ti50 合金发生马氏体再取向的应变平台较短,应变约为 6.2%,而 Ni50.2Ti49.8 和 Ni50.4Ti49.6 合金发生应力诱发马氏体的应变平台为 7.5%~8.0%。应力平台对应的应力值也不一样,这与合金的相变温度关系密切,3 种不同 NiTi 合金的相变温度相对于 $24\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的试验温度有不同的差值,应变平台值与相变温度满足 Clausius-Clapeyron 方程,因此三者的应力平台值不一样。

随着 Ni 摩尔分数的增加, NiTi 合金的抗拉强度升高,伸长率下降, Ni50Ti50、Ni50.2Ti49.8 和 Ni50.4Ti49.6 3 种合金的抗拉强度分别为 1 170、1 020 和 935 MPa,伸长率分别为 38.0%、45.0%和 51.0%。

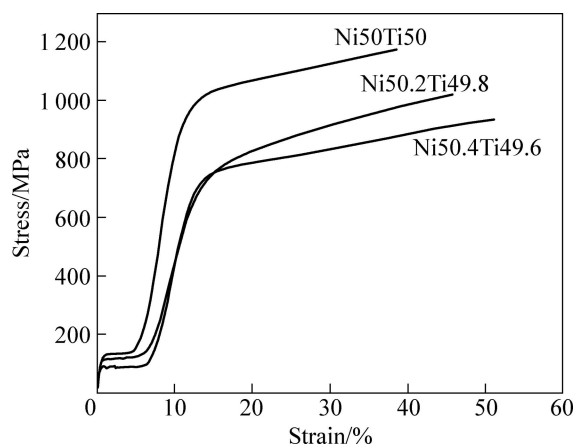


图 3 不同 Ni 摩尔分数 NiTi 合金的应力-应变曲线

Fig. 3 Stress-strain curves of NiTi alloys with different Ni mole fractions

不同 Ni 摩尔分数 NiTi 合金丝材的拉伸断口形貌如图 4 所示。由图 4 可见:不同 Ni 摩尔分数的 NiTi 合金断口均呈现典型韧性断裂的韧窝组织,但不同 Ni 摩尔分数的 NiTi 合金韧窝大小存在较大差异,随着 Ni 摩尔分数的增加,韧窝尺寸变大,韧窝由几微米增加到 $10\sim 20\text{ }\mu\text{m}$,这也正好与合金拉伸的伸长率相一致。随着 Ni 摩尔分数增加,伸长率下降,韧窝变大,降低了合金的塑形。

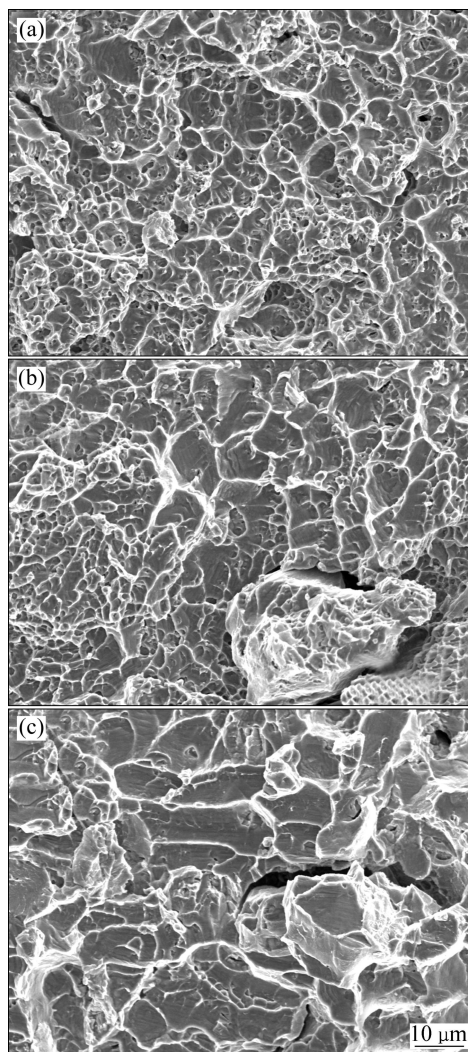


图 4 不同 Ni 摩尔分数 NiTi 合金的断口形貌

Fig. 4 Fracture morphologies of TiNi alloys with different Ni mole fractions: (a) Ni50Ti50 alloy; (b) Ni50.2Ti49.8 alloy; (c) Ni50.4Ti49.6 alloy

3 结论

1) Ni 摩尔分数增加引起 NiTi 合金相变温度下降,当 Ni 摩尔分数不低于 50.2 时,在冷却过程中将发生两阶段相变 $A \rightarrow R \rightarrow M$ 。

2) Ni 摩尔分数增加导致 NiTi 合金的抗拉强度提高,伸长率下降。拉伸断口的韧窝尺寸随 Ni 含量的增加而变大。

REFERENCES

- [1] OTSUKA K, REN X B. Recent developments in the research of

- shape memory alloys[J]. Intermetallics, 1999, 7: 511–528.
- [2] WU S K, LIN H C. Recent development of TiNi-based shape memory alloys in Taiwan[J]. Materials Chemistry and Physics, 2000, 64: 81–92.
- [3] 赵连存, 郑玉峰. 形状记忆合金与超弹性镍钛合金的发展和应用[J]. 中国有色金属学报, 2004, 41(S1): 323–326.
- ZHAO Lian-cheng, ZHENG Yu-feng. Development and applications of nickel-titanium alloys with shape memory effect and superelasticity[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 41(S1): 323–326.
- [4] SCHETKY L M. Shape memory alloy applications in space systems[J]. Material Design, 1991, 12(1): 29–32.
- [5] HUMBEECK J V. Non-medical applications of shape memory alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 1999, 273/275: 134–148.
- [6] KHALIL-ALLAFI J, EGGER G, DLOUHY A. On the influence of heterogeneous precipitation on martensitic transformation in a Ni-rich NiTi shape memory alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2004, 378: 148–151.
- [7] WADA K, LIU Y. On the mechanisms of two-way memory effect and stress-assisted two-way memory effect in NiTi shape memory alloy[J]. Journal of alloys and compounds, 2008, 449(1/2): 125–128.
- [8] SIA N N, GUO W G. Superelastic and cyclic response of NiTi SMA at various strain rates and temperatures[J]. Mechanics of Materials, 2006, 38: 463–474.
- [9] 饶光斌, 王俭秋, 韩恩厚, 柯伟. 循环应力作用下 TiNi 形状记忆合金应力诱发相变行为演变原位研究[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(1): 12–18.
- RAO Guang-bin, WANG Jian-qiu, HAN En-hou, KE Wei. In site study of evolution of stress-induced martensitic transformation in TiNi shape memory alloy during cyclic deformation[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(1): 12–18.
- [10] CHROBAK D, STROZ D. Two-stage *R* phase transformation in a cold-rolled and annealed Ti-50.6 at%Ni alloy[J]. Scripta Materialia, 2005, 52: 757–760.

(编辑 邓履翔)