文章编号: 1004-0609(2014)12-3082-06

NiTi 合金形状记忆表面的临界应变

覃恩伟^{1,2}, 吴树辉¹

(1. 苏州热工研究院有限公司 表面工程研究所,苏州 215004;
 2. INM-Leibniz Institute for New Materials, Saarbrucken 66123, Germany)

摘 要:利用维氏四棱锥压痕方法,通过温度控制在 NiTi 合金中获得凸起-平整的双程形状记忆效应表面。通过 研磨剥层法,发现随着消除深度的增加所获得的凸起高度和直径减小,在消除 160 μm 深度后,表面凸起现象消 失,并从理论上定量分析该深度所对应的临界应变大小。实验表明:双程形状记忆效应是通过对形状记忆合金进 行温度-应变循环变形而获得。因此,可能存在一定的临界应变,在低于该应变时,材料不能表现双程形状记忆 效应。

关键词: NiTi 合金; 双程形状记忆效应; 临界应变; 应变分布; 压痕
 中图分类号: TG139.6
 文献标志码: A

Critical strain on shape surface of NiTi shape memory alloy

QIN En-wei^{1, 2}, WU Shu-hui¹

Division for Surface Engineering, Suzhou Nuclear Power Research Institute Co., Ltd., Suzhou 215004, China;
 INM-Leibniz Institute for New Materials, Saarbrucken 66123, Germany)

Abstract: Two-way shape memory effect (TWSME) surface in NiTi was obtained using Vickers four-sided pyramidal indentation method, namely, the switchable surface between protrusions and flat state controlled by temperature. By gradual grinding off the deformed layer after indenting, the diameter and height of the protrusions decrease as increasing the removal layer. It is found that no protrusions are observed after 160 µm thick layer was removed. The critical microstrain at this depth is further theoretically calculated. It shows that TWSME can be obtained by means of thermomechanical training in shape memory alloys. Thus, there probably exists a critical microstrain, below which no TWSME will occur.

Key words: NiTi alloy; two-way shape memory effect; critical strain; strain distribution; indentation

形状记忆合金具备独特的双程形状记忆效应,即 合金在温度的控制下能在两种形态间循环变化,这在 微/纳电机系统部件(如微传感器、微夹持器、微阀门、 微驱动器等)有广泛的应用前景^[1-3]。然而,该效应不 是形状记忆合金固有的本征性能。传统方法是采用热 机械循环法制备材料,即在一定温度下对其进行反复 加载--卸载变形,或在一定应力水平下进行反复的升 温-降温引起奥氏体--马氏体相变^[4-5]。大量的实验研 究表明^[4-7]:在热机械过程中,采用的应力水平和循环 次数决定了产生的位错结构和内应力,从而决定了马 氏体变体的择优取向,反应出所获得的双程形状记忆 效应的应变大小。此外,材料本身的晶体各向异 性^[8-10]、晶粒尺寸^[11-12]和塑性变形临界应力^[13-15]也显 著影响所获得双程形状记忆效应的大小。

近年来,对由形状记忆效应产生的双程形状记忆 表面进行了广泛的研究^[16-19]。采用球形或锥形压头的

收稿日期: 2014-04-29; 修订日期: 2014-08-28

通信作者: 覃恩伟, 工程师, 博士; 电话/传真: 0512-68602318; E-mail: qinenwei@cgnpc.com.cn

压痕方法,在形状记忆合金表面进行塑性变形。由于 双向形状记忆效应而产生的形状记忆表面,在低温马 氏体组织压痕位置呈现平面平整,在高温奥氏体态原 压痕位置处呈现一定高度的圆锥状凸起,该凸起源于 奥氏体-马氏体相变或压痕产生的应力诱发的马氏 体。研究表明,形状记忆表面效应的大小与压痕所采 用的压头形态和载荷等因素相关。NI 等^[16]和 SHAW 等^[17]通过球形压头和锥形压头,分析了压头尖端形态 对形状记忆效应的影响。在球形压头作用下,卸载低 于 5 N 的载荷后,样品表面由于发生超弹性完全回复, 因而没有形状记忆效应。而锥形压头由于尖端锐利, 虽然压头生产工艺因素会导致尖端产生一定程度的钝 化,但是利用锥形压头总能获得单程形状记忆效应。 至今,还没有实验研究表明能否在任意应变下均获得 双程形状记忆效应。

本文作者通过锥形压头在 NiTi 合金中获得双程 形状记忆表面。通过研磨剥层法,分析压痕变形层对 形状记忆效应的影响。探讨是否存在一定的临界应变, 在低于该应变下不能获得双程形状记忆效应。双程形 状记忆效应临界应变的分析对其在微纳尺度器械中的 潜在应用具有重要的理论意义。

1 实验

实验材料选用 NiTi 合金,其中 Ni 的摩尔分数为 50.9%。NiTi 合金初始为冷轧态,经过 550 ℃退火 1.5 h,淬入水中。

采用 Leco V-100 系统在液氮中进行压痕实验。选 用维氏四面锥型压头,其面角度为 138°,载荷为 200 N,载荷持续时间为 10 s。压痕实验开始前,将样品 浸泡在液氮中约 5 min,使之充分冷却至液氮温度, NiTi 合金处于完全马氏体态;然后,迅速将样品放置 于压头下开始实验。压痕实验后,将样品加热至 85 ℃ 保温 5 min,然后淬入液氮中充分冷却。该加热-冷却 循环可以消除单向形状记忆效应的影响。依次采用 600 号、1200 号、2400 号砂纸将样品研磨至压痕底部, 并通过电解抛光以去除压痕,抛光后表面粗糙度 *R*_a 约为 0.1 μm。此后,以压痕底部为深度零点基准,采 用此研磨方法研磨去除样品不同的厚度,并通过加热 -冷却过程分别观察样品表面形态。

采用奧林巴斯 PMG3 型光学显微镜观察压痕形貌,采用 Zygo Newview 5000 白光干涉仪观测样品在升温或降温后的表面形貌,测量凸起形貌的底部直径

和高度。实验误差通过测量 3 个值取标准偏差。采用 Brucker AXS D8 X 射线仪分析样品室温下的相组织, 扫描步幅为 0.02 (°)/s;利用 Mettler Toledo DSC1 Star 型差示扫描量热仪(DSC)分析马氏体相变温度,升温 和降温速度为 20 ℃/s。DSC 实验所用样品质量为 15~20 mg,实验前采用电解抛光消除研磨所产生的应 变影响。

2 实验结果

图 1(a)所示为热处理后 NiTi 样品的 XRD 谱。由 图 1 可知,主要是奥氏体相体心立方结构衍射峰,但 在 38°~48°间出现数条析出相 Ni₄Ti₃ 的微弱衍射峰。正 是由于这些析出相的存在,使得在奥氏体-马氏体相 变过程中出现中间相 *R*,如图 1(b)所示。在升温过程 中,约0℃即发生马氏体向中间相 *R*的转变,随后转 变为奥氏体,至 42℃结束;在降温过程中发生逆反应, 24 ℃开始由奥氏体转变为 *R* 相,但温度需降低至 -18℃才能完全转变为马氏体。



图 1 热处理后 NiTi 合金的 XRD 谱和 DSC 曲线 Fig. 1 XRD patterns(a) and DSC curves(b) of NiTi alloy

图 2(a)所示为压痕典型的表面形貌,在液氮温度 下,200 N 载荷所产生的压痕对角线长度 D 为(421±5) µm。在压痕四周可观察到一个塑性变形区,其衬度较 为明显,该区域直径略大于压痕对角线长度,如图 2(a) 中虚线所示。经过首次升温和降温处理消除单向形状 记忆效应,再研磨表面至压痕底部,加热样品至奥氏 体温度并自然冷却至室温后,在原压痕位置出现一个 圆锥状凸起,如图 2(b)所示。分析其截面轮廓曲线(见 图 2(c)可得凸起高度为(2.92±0.17)µm,凸起的底部直 径为(510±46)µm。如果利用液氮冷却使该样品发生马 氏体相变,在室温下观察发现,该凸起几乎消失,残





Fig. 2 Optical image of NiTi alloy with an indentation(a) and projection plane view of white-light interferometry image(b) and corresponding cross-sectional profile(c) after heating

余高度为(0.83±0.10) µm。

将该冷却样品继续研磨分别磨去厚度 3 μm、11 μm 后,将样品加热后自然冷却至室温,测量得到的 凸起高度分别减小至(2.56±0.17) μm 和(1.86±0.15) μm,底部直径分别为(510±46)μm和(495±38)μm。通 过液氮冷却后,残余凸起完全消失,在原凸起位置观 察不到任何起伏迹象。此后,继续研磨-加热-液氮冷 却循环,凸起高度和底部直径均随着研磨厚度的增加 而减小,如图 3(a)和(b)所示。同时,液氮冷却后在原 压痕位置出现凹坑,由图 3(a)可知,其深度表现为负 值,大小约为数百纳米,直径约为 450 μm。图 4(a)所 示为研磨深度为 24 μm 时凹坑的白光干涉形貌的平面 投影图,其轮廓为四方形,近似维氏压头横截面的形 态。从图 4(b)所示截面曲线可知,其深度约 250 μm, 直径约 400 μm。当研磨至约 160 μm 深度后,在加热 或液氮冷却后均观察不到明显的凸起形貌。



图 3 在加热和冷却后凸起的高度以及加热后凸起圆锥底 部直径随着研磨消除深度的变化趋势

Fig. 3 Protrusion height after heating and cooling(a) and relationship between protrusion diameter after heating and layer thickness(b)



图 4 研磨去除深度为 24 μm 时样品冷却后凹坑的白光干涉 图像以及切线所对应位置的截面轮廓曲线

Fig. 4 Depression surface morphology of sample after cooling by removing 24 µm thick layer(a) and corresponding cross-sectional profile along black line (b)

3 分析与讨论

形状记忆效应源自马氏体变体在应力环境作用下 的择优生长。本实验中选用的 NiTi 合金虽然在室温下 主要为奥氏体态,但是压痕实验在液氮温度下进行。 在压痕过程中,四棱锥压头底部产生的应力首先导致 马氏体变体发生择优取向变形,随着应力的增大进一 步产生一定的位错结构;在应力撤销后,部分马氏体 被位错缠结而在室温下稳定存在。因此,在此后的加 热-冷却过程中发生马氏体相变,从而在表面产生凸 起-平面的双重形貌,具体的机制在文献[19]中有详细 论述。

在球形压头实验中^[16-17],存在一定的临界载荷, 当低于该载荷时,NiTi合金发生完全超弹性变形。当 载荷释放后,压痕形状会完全回复,从而不会产生形 状记忆效应。而锥形压头顶端尖锐,理论上在无穷小 载荷作用下都将发生塑性变形,从而产生形状记忆效 应。虽然压头工艺可能导致尖端钝化,但是在实验中发现在较低低载荷也易获得形状记忆效应^[17]。

本文作者发现,随着消除压痕影响层深度的增加, 残余应变降低,双程形状记忆效应减小,在约160 µm 时消失。大量的理论和实验分析表明:产生对角线长 度 D 的压痕,其变形影响区域呈椭圆状,沿深度方向 长度可达 D 值的 2~3 倍^[20-22]。即可致使双程形状记忆 效应的变形深度远低于压痕影响层深度,这意味着还 有大量受变形影响的 NiTi 合金并未产生双程形状记 忆表面。图 5 所示为 NiTi 合金的压痕底部结构的截面 示意图,接近压痕底部为由于位错缠结而稳定的马氏 体,随着深度的增加,依次为塑性变形奥氏体、弹性 变形奥氏体以及未受压痕影响的奥氏体基体。



图 5 NiTi 合金压痕底部微观结构示意图

Fig. 5 Schematic diagram of deformed structure underneath an indent in NiTi: (a) Retained martensite; (b) Plastically deformed austenite; (c) Elastically deformed austenite

在压痕过程中,忽略可能产生的材料突起堆积, 维氏四棱锥压头产生对角线长度为 *D*,则其压痕体积 (*V*)如下式计算:

$V = 0.0238D^3$

在简单模型下,可以认为该体积材料沿径向呈半 球形均匀流变,在距离为r处其位移如下式计算^[23]:

$$u(r) = V / (2\pi r^2)$$

该点所对应的应变为

$$\varepsilon(r) = \partial u(r) / \partial r = -V / (\pi r^3)$$

其中负号表示为压应变。

因此,当r为160 µm时,根据D为421 µm,其 应变大小为0.13。而实际上,随着深度的增加,应变 呈指数递减,在此深度下,应变应小于该模型所计算 得到的0.13。因此,当微观应变低于0.13 时,材料将 不会呈现双程形状记忆效应。此外,CHAUDHRI等^[24] 和 SRIKANT等^[21]分析了压痕底部应变分布,对比发 现当 r/D 约 0.4 时,其相应的应变大小为 0.10~0.15, 与本模型计算所得 0.13 符合较好。

4 结论

1) 通过维氏四棱锥压头在 NiTi 合金中制备了双 程形状记忆合金表面。

当样品受热相变后,在原压痕位置呈现直径为
 510 μm、高度为 2.93 μm 的圆锥状凸起;在样品冷却
 后,该凸起消失,表面几乎为平整态。

3) 通过研磨消除一定变形影响层深度,加热后凸起的直径和高度均随着消除深度的增加而减小,直至约160 μm 深度处,加热表面不再呈现凸起,该深度处应变约为0.13。因此在马氏体中,应变低于0.13 时不会呈现双程形状记忆效应。

REFERENCES

- BELLOUARD Y. Shape memory alloys for microsystems: A review from a material research perspective[J]. Mater Sci Engi A, 2008, 481: 582–589.
- [2] MANJAIAH M, NARENDRANATH S, BASAVARAJAPPA S. Review on non-conventional machining of shape memory alloys[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(1): 12–21.
- [3] NESPOLI A, DALLOLIO V, STORTIERO F, BESSEGHINI S, PASSARETTI F, VILLA E. Design and thermo-mechanical analysis of a new NiTi shape memory alloy fixing clip[J]. Mater Sci Engi C, 2014, 37: 171–176.
- [4] WADA K, LIU Y. Thermomechanical training and the shape recovery characteristics of NiTi alloys[J]. Mater Sci Engi A, 2008, 481: 166–169.
- [5] 贺志荣,刘曼倩,王 芳,张永宏,王永善.时效工艺对 Ti-Ni-V 形状记忆合金显微组织和超弹性的影响[J].中国有 色金属学报,2013,23(5):1301-1306.
 HE Zhi-rong, LIU Man-qian, WANG Fang, ZHANG Yong-hong, WANG Yong-shan. Effect of aging process on microstructure and superelasticity of Ti-Ni-V shape memory alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(5): 1301-1306.
- [6] WADA K, LIU Y. On the two-way shape memory behavior in NiTi alloy: An experimental analysis[J]. Acta Mater, 2008, 56(13): 3266–3277.
- [7] 冯昭伟,米绪军,王江波,袁志山,缪卫东,周 瑾. 冷轧变 形量及退火温度对 Ni47Ti44Nb9 板材织构和性能的影响[J].

中国有色金属学报, 2013, 23(3): 756-764.

FENG Zhao-wei, MI Xu-jun, WANG Jiang-bo, YUAN Zhi-shan, LAO Wei-dong, ZHOU Jin. Influence of cold rolling reduction and annealing temperature on texture and properties of Ni47Ti44Nb9 plate[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(3): 756–764.

- [8] LIU Y, XIE Z L, van HUMBEECK J, DELAEY L. Effect of texture orientation on the martensite deformation of NiTi shape memory alloy sheet[J]. Acta Mater, 1999, 47(2): 645–660.
- [9] 张宇鹏,赵四勇,马 骁,张新平.高线性超弹性多孔NiTi合金的压缩力学行为[J].中国有色金属学报,2009,19(12):2167-2172.

ZHANG Yu-peng, ZHAO Si-yong, MA Xiao, ZHANG Xin-ping. Compression mechanical behavior of porous NiTi alloys exhibiting high linear superelasticity[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2009, 19(12): 2167–2172.

- [10] WEIGHARDT S C, MAIER H J, CHUMLYAKOV Y I. Dependence of functional degradation on crystallographic orientation in NiTi shape memory alloys aged under stress[J]. J Alloys Compounds, 2013, 577: S219–S221.
- [11] KOCKAR B, KARAMAN I, KIM J I, CHUMLYAKOV Y I, SHARP J, YU C J. Thermomechanical cyclic response of an ultrafine-grained NiTi shape memory alloy[J]. Acta Mater, 2008, 56(14): 3630–3646.
- [12] JIANG S Y, ZHAO Y N, ZHANG Y Q, HU L, LIANG Y I. Effect of solution treatment and aging on microstructural evolution and mechanical behavior of NiTi shape memory alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(12): 3658–3667.
- [13] LIU Y, LIU Y, van HUMBEECK J. Two-way shape memory effect developed by martensite deformation in NiTi[J]. Acta Mater, 1998, 47(1): 199–209.
- [14] 杜泓飞,曾 攀,赵加清,雷丽萍,方 刚,瞿体明. NiTi 合金中马氏体相变失稳与局部化的原位多场研究[J]. 金属学报, 2013, 49(1): 17-25.
 DU Hong-fei, ZENG Pan, ZHAO Jia-qing, LEI Li-ping, FANG Gang, QU Ti-ming. In-situ multi-fields investigation on

instability and transformation localization of martensitic phase transformation[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2013, 49(1): 17–25

- [15] KE C B, CAO S S, MA X, ZHANG X P. Modeling of Ni₄Ti₃ precipitation during stress-free and stress-assisted aging of bi-crystalline NiTi shape memory alloys[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(10): 2578–2585.
- [16] NI W, CHENG Y T, GRUMMON D S. Recovery of microindents in a nickel-titanium shape-memory alloy: A "self-healing" effect[J]. Appl Phys Lett, 2002, 80(18): 3310-3312.
- [17] SHAW G, STONE D, JOHNSON A, ELLIS A, CRONE W.

Shape memory effect in nanoindentation of nickel-titanium thin films[J]. Appl Phys Lett, 2003, 83(2): 257–259.

- [18] FEI X, ZHANG Y, GRUMMON D S, CHENG Y T. Indentation-induced two-way shape memory surfaces[J]. J Mater Res, 2009, 24(3): 823–830.
- [19] QIN E, PETER N J, FRENSEMEIER M, FRICK C P, ARZT E, SCHNEIDER A S. Vickers indentation induced one-way and two-way shape memory effect in austenitic NiTi[J]. Adv Engi Mater, 2014, 16(1): 72–79.
- [20] BUCAILLE J L, STAUSS S, FELDER E, MICHLER J. Determination of plastic properties of metals by instrumented indentation using different sharp indenters[J]. Acta Mater, 2003, 51(6): 1663–1678.
- [21] SRIKANT G, CHOLLACOOP N, RAMAMURTY U. Plastic strain distribution underneath a Vickers Indenter: Role of yield

strength and work hardening exponent[J]. Acta Mater, 2006, 54(19): 5171-5178.

- [22] 孟宪陆,陈怀宁,林泉洪,陈 静. 压痕应变法中压痕周围的应力-应变分布规律[J]. 焊接学报, 2008, 29(3): 109-112.
 MENG Xian-lu, CHEN Huai-ning, LIN Quan-hong, LIN Jing. Stress-strain around an indentation in measuring residual stress by indentation strain method[J]. Trans China Welding Instit, 2008, 29(3): 109-112.
- [23] MULHEARN T. The deformation of metals by Vickers-type pyramidal indenters[J]. J Mech Phys Solids, 1959, 7(2): 85–88.
- [24] CHAUDHRI M. Subsurface strain distribution around Vickers hardness indentations in annealed polycrystalline copper[J]. Acta Mater, 1998, 46(9): 3047–3056.

(编辑 王 超)