



# NiTi40 合金微观组织结构的电子显微学分析

杜志伟<sup>1, 2, 3</sup>, 彭永刚<sup>1, 2, 3</sup>, 韩小磊<sup>1, 2, 3</sup>, 张 婧<sup>1, 2, 3</sup>, 李 聪<sup>1, 2, 3</sup>, 刘淑凤<sup>1, 2, 3</sup>, 徐云培<sup>1, 2, 3</sup>

- (1. 国标(北京)检验认证有限公司, 北京 100088;
2. 国合通用测试评价认证股份公司, 北京 100088;
3. 有研科技集团有限公司 国家有色金属及电子材料分析测试中心, 北京 100088)

**摘 要:** 采用扫描电子显微分析(SEM)、电子背散射衍射分析(EBSD)、透射电子显微分析(TEM)、高分辨电子显微分析(HRTEM)、高角度环形暗场-扫描透射(HAADF-STEM)等技术手段, 对 NiTi40(60%Ni+40%Ti, 质量分数)合金淬火态样品的微观组织结构进行分析。结果表明: NiTi40 合金在 950 °C、150 min 固溶水冷和 1050 °C、150 min 固溶水冷的硬度值相近, 为 60~61 HRC, 但微观组织结构有显著的区别。经 950 °C 固溶水冷后, 合金中的粗大第二相主要为 NiTi<sub>2</sub> 和 Ni<sub>3</sub>Ti 相, 还有少量和 NiTi<sub>2</sub> 相互伴生的 TiC 相; 经 1050 °C 固溶水冷后, 合金中的 Ni<sub>3</sub>Ti 相接近完全回溶的, 粗大第二相主要为相互伴生的 NiTi<sub>2</sub> 及 TiC 相。随着固溶温度的升高, 合金的晶粒尺寸明显增大, 合金晶界处的小晶粒在 1050 °C 固溶时基本消失。经 950 °C 固溶处理, 晶内析出相主要为 10~20 nm 的 Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> 相; 经 1050 °C 固溶处理, 晶内析出相主要为几十至几百纳米的 Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> 相。

**关键词:** NiTi40 合金; 固溶处理; 电子显微学分析; Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> 相

文章编号: 1004-0609(2020)-03-0587-08

中图分类号: TG146.2

文献标志码: A

NiTi 合金具有优异的形状记忆效应、超弹性和生物相容性, 广泛应用于航空航天、航海、生物医用材料等领域<sup>[1-4]</sup>。早在 20 世纪 60 年代, BUEHLER 等<sup>[1]</sup>详细描述了 55NiTi(55%Ni(质量分数)或 50%Ni(摩尔分数))和 60NiTi(NiTi40, 60%Ni(质量分数)或 55%Ni(摩尔分数))的特性和工程应用。摩尔比接近 1:1 的 55NiTi 合金具有形状记忆效应和超弹性, 是典型的形状记忆合金, 受到了研究者广泛的关注<sup>[5-6]</sup>。NiTi40 合金具有较高的强度和硬度, 优异的耐腐蚀性, 稳定的无磁性、低弹性模量、低密度等优点, 在摩擦学应用(如轴承材料)、生物医学等领域具有广泛的应用前景<sup>[7-9]</sup>。

NiTi40 合金由 B2 结构的 NiTi 基体和第二相组成, 其中第二相有平衡相 NiTi<sub>2</sub> 和 Ni<sub>3</sub>Ti, 亚稳相 Ni<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub> 和 Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> 相<sup>[10-11]</sup>, 各相的空间群和晶格参数如表 1 所示<sup>[12-13]</sup>。NiTi 和 Ni<sub>3</sub>Ti 是富 Ni 的 NiTi 合金的室温平衡相, Ni<sub>3</sub>Ti 在 NiTi 基体中的固溶温度为 975 °C。平衡相 NiTi<sub>2</sub> 在 984 °C 凝固过程中形成的<sup>[2]</sup>, NiTi<sub>2</sub> 易与 O 元素结合, 形成热力学稳定的 Ti<sub>2</sub>NiO<sub>x</sub> 或 Ti<sub>2</sub>NiO, NiTi<sub>2</sub> 在固溶处理时难以回溶。NiTi40 合金具有较高的强度

和硬度, 其主要原由于该合金析出了大密度细小的 Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> 相<sup>[14]</sup>。Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> 相的析出强化了 NiTi 基体, 提高了合金的形状记忆效应。Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> 相与马氏体相变存在强烈的耦合作用, 可通过控制改变 Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> 相的尺寸、密度来改变马氏体相变路径和温度<sup>[2, 15]</sup>。此外, Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> 相能影响应力场和降低基体中 Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> 相周围纳米级区域 Ni 元素的含量<sup>[16]</sup>。

由 Ni-Ti 二元相图<sup>[2]</sup>可知, NiTi 固溶体中, Ni 元素的固溶度随着温度的升高而增加。NiTi40 合金由于 Ni 元素的含量高, 在温度降低时, 更易于析出第二相, 并且第二相的种类、数量和分布会随不同的热处理工艺而发生改变<sup>[10]</sup>, 且影响了合金的性能<sup>[11, 14, 17]</sup>。本文对 NiTi40 合金固溶态样品的微观组织结构进行了电子显微学分析。采用扫描电子显微分析(SEM)、电子背散射衍射(EBSD)分析、透射电子显微分析(TEM)、高分辨电子显微分析(HRTEM)、高角度环形暗场-扫描透射(HAADF-STEM)等技术手段系统研究了 NiTi40 挤压棒材经 950 °C、1050 °C 固溶水冷处理 150 min 后样品的微观组织结构, 为 NiTi40 合金作为更有竞争力的轴承材料提供参考。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51271038, 51871195)

收稿日期: 2019-03-28; 修订日期: 2019-09-02

通信作者: 杜志伟, 教授级高工, 博士; 电话: 010-82241375-206; E-mail: duzhiwei@gbtgroup.com

## 1 实验

试验所采用合金材料 NiTi40 名义成分为 60%Ni+40%Ti(质量分数)。采用真空感应熔炼制备 NiTi40 合金铸锭;采用热挤压成形 NiTi40 合金棒材(挤压比为 7)。NiTi40 合金棒材的硬化热处理参数为到温放料(950 °C 与 1050 °C),保温 150 min 后水冷。试验用 NiTi40 合金样品由北京航空材料研究院提供。

采用 JSM-7001F 扫描电子显微镜观察合金中的粗大第二相分布情况,利用 SEM 配备的能谱仪分析相的成分,并利用 SEM 配备的电子背散射衍射仪对合金的晶粒尺寸分布情况进行了分析。利用 JEM-2010 高分辨型透射电子显微镜和 Tecnai G2

F20-TWIN 型热场发射透射电子显微镜观察合金的微观组织,高分辨电子显微像,并利用 Tecnai G2 F20-TWIN 热场发射透射电子显微镜自带的能谱仪分析相的成分。TEM 制样,首先将样品制成直径为  $d$  3 mm 厚度约为 50  $\mu\text{m}$  的小圆片,在 MTP-1A 双喷仪上进行双喷,双喷液为 5%(体积分数)高氯酸甲醇溶液,电压 50 V,电流约为 50 mA,温度约为 -40°C。

## 2 结果与分析

图 1 所示为 NiTi40 合金挤压棒材经不同热处理后的背散射电子(BSE)像。NiTi40 合金经 950 °C 固溶水冷的 BSE 像见图 1(a)和(b),合金中存在大量尺寸在 1~10  $\mu\text{m}$  的第二相。根据衬度的不同,合金中除 B2

表 1 NiTi40 合金中各个相的空间群和晶格参数<sup>[12-13]</sup>

Table 1 Space group and lattice parameters of each phase in NiTi40 alloy<sup>[12-13]</sup>

Phase	Space group	Lattice parameter
NiTi <sup>[12]</sup>	Pm $\bar{3}$ m(221)	$a=0.300478(14)$ nm
NiTi <sub>2</sub> <sup>[12]</sup>	Fd $\bar{3}$ m(227)	$a=1.13232(18)$ nm
Ni <sub>3</sub> Ti <sup>[12]</sup>	P63/mmc(194)	$a=0.51010$ nm, $c=0.83067$ nm
Ni <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> -L <sup>[13]</sup>	Cmcm(63)	$a=0.4398(49)$ nm, $b=0.4370(480)$ nm, $c=1.3544(150)$ nm
Ni <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> -H <sup>[13]</sup>	I4/mmm(193)	$a=0.3095(38)$ nm, $c=1.3585(165)$ nm
Ni <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> <sup>[12]</sup>	R $\bar{3}$ (148)	$a=b=1.12704(20)$ nm, $c=0.50981(15)$ nm, $\alpha=\beta=90^\circ$ , $\gamma=120^\circ$

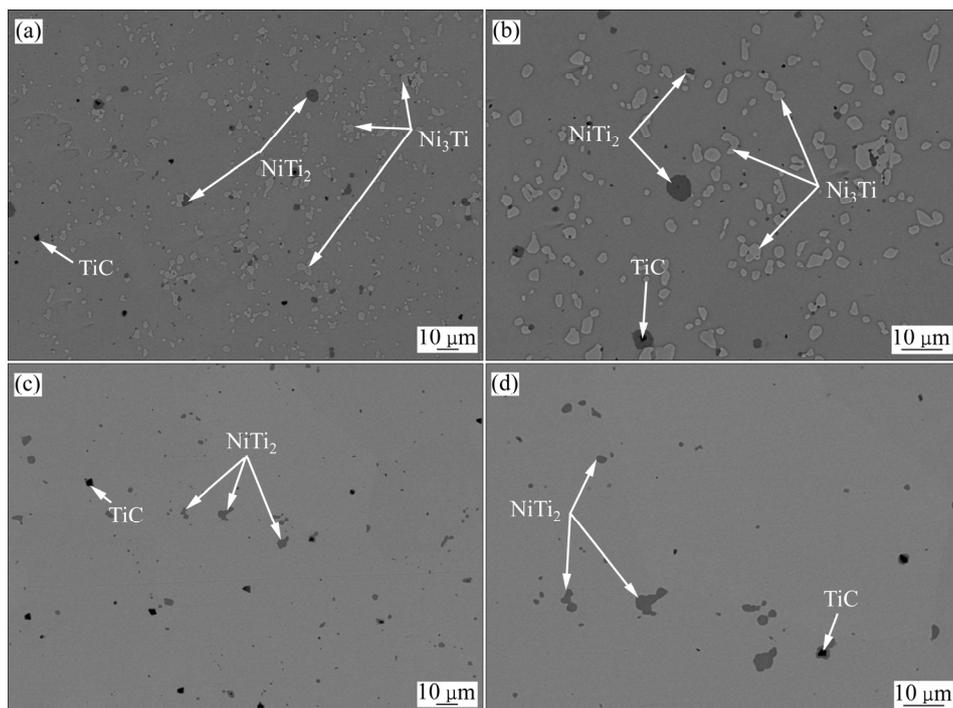


图 1 NiTi40 合金经 950 °C 与 1050 °C 固溶水冷后样品中微米尺度第二相分布

Fig. 1 BSE images of NiTi40 alloys after solid solution followed by water quenching: (a), (b) 950 °C; (c), (d) 1050 °C

结构的 NiTi 基体外还存在 3 种相, 结合 EDS 分析结果(见表 2), 衬度相对基体较亮的相为 Ni<sub>3</sub>Ti 相, 衬度相对基体较暗的相为 NiTi<sub>2</sub> 相, 部分 NiTi<sub>2</sub> 相中还存在衬度接近于黑色的相为 Ti 的碳化物 TiC。合金基体 NiTi 相中的 Ni、Ti 原子比接近于 1, Ni 原子略多, 存在一定数量在扫描电镜不易观察到的纳米级的析出相 Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub><sup>[10-18]</sup>, 析出相的 Ni、Ti 原子比大于 1。通过 HAADF-STEM 像观察(见图 2)和相应的 EDS 分析(见表 3), 可以发现经 950 °C 固溶水冷的 NiTi40 合金晶粒内部以及晶界处分布大量微米尺度 Ni<sub>3</sub>Ti、NiTi<sub>2</sub> 以及

TiC, 其中 TiC 与 NiTi<sub>2</sub> 以两相共生形式出现, 如图 2(b) 所示。

NiTi40 合金经 1050 °C 固溶水冷的形貌见图 1(c)、(d)。相比 950 °C 固溶水冷处理, 经 1050 °C 固溶水冷的合金中 Ni<sub>3</sub>Ti 相接近完全回溶, 但仍存在大量尺寸在 1~10 μm 成分接近于 NiTi<sub>2</sub> 的相和 TiC 相。此外, 合金经 1050 °C 固溶水冷后, 基体中的 Ni 含量进一步提高, 接近于 NiTi40 合金中 Ni 的理论含量。图 2(c)、(d) 表明粗大第二相主要为 NiTi<sub>2</sub>、TiC 相, 未见 Ni<sub>3</sub>Ti 相。

采用电子背散射衍射(EBSD)技术对两种固溶处

表 2 图 1 中相应点的 EDS 分析结果

Table 2 EDS results of corresponding points in Fig. 1

Phase	950 °C			1050 °C		
	$\varphi(\text{Ni})/\%$	$\varphi(\text{Ti})/\%$	$\varphi(\text{C})/\%$	$\varphi(\text{Ni})/\%$	$\varphi(\text{Ti})/\%$	$\varphi(\text{C})/\%$
NiTi	53.74	46.26		55.31	44.69	
Ni <sub>3</sub> Ti	73.78	26.22				
NiTi <sub>2</sub>	33.91	66.09		34.10	65.90	
TiC	0.91	71.77	26.32	0.97	71.68	26.35

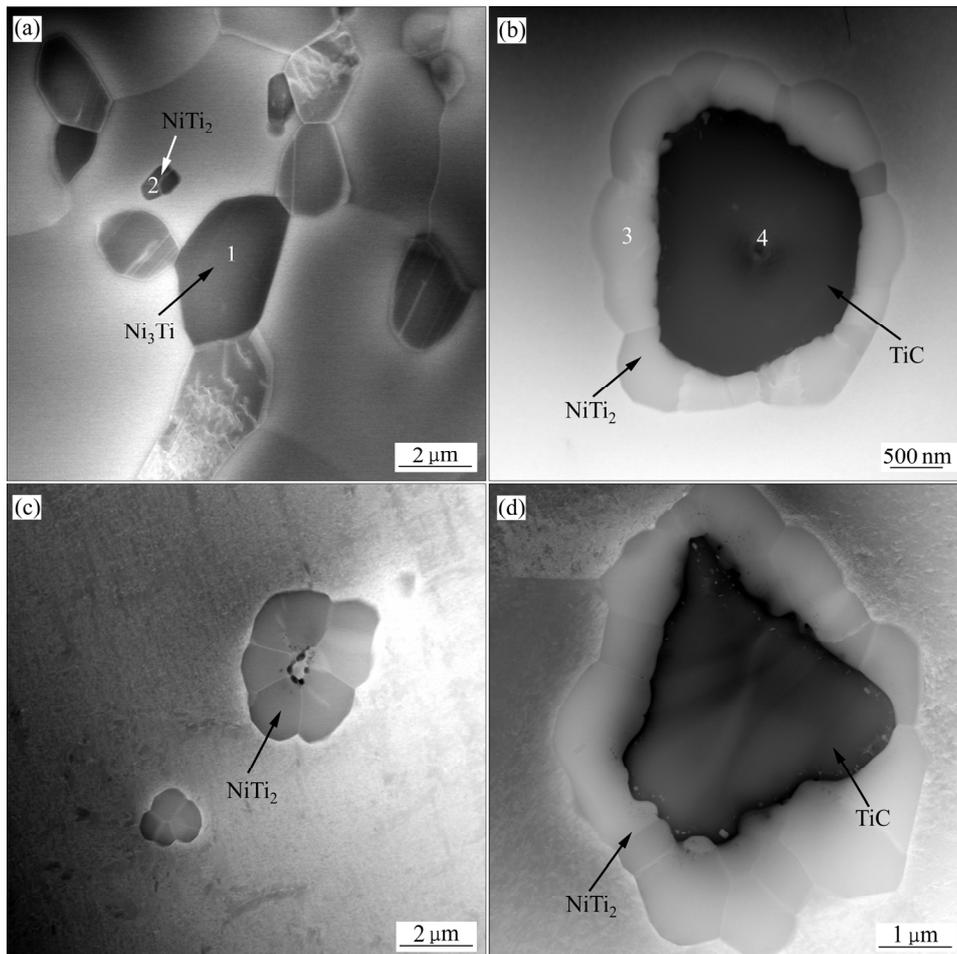


图 2 NiTi40 合金中粗大第二相的 HAADF-STEM 像

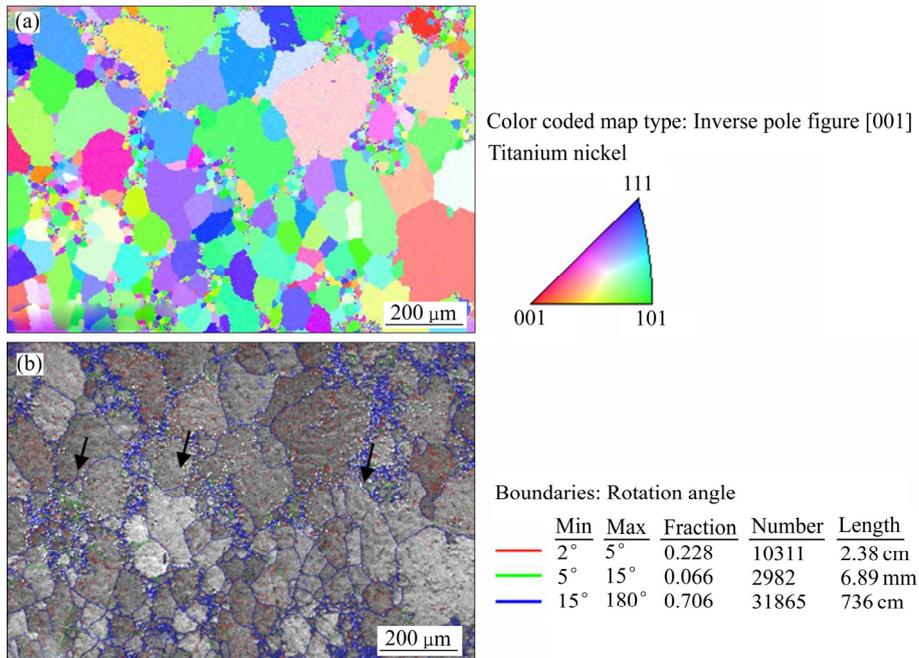
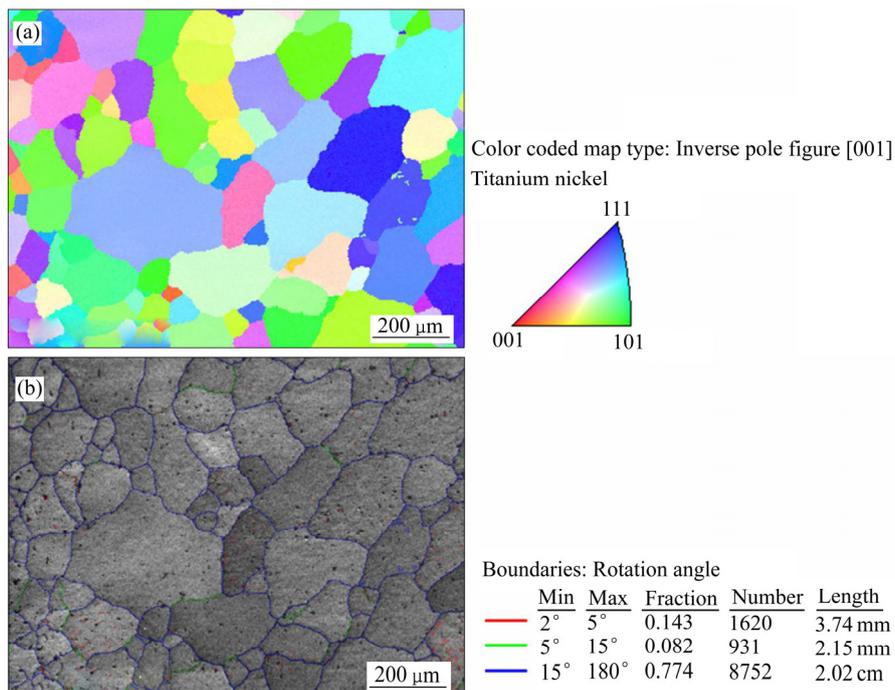
Fig. 2 HAADF-STEM images of coarse second phases in NiTi40 alloy: (a), (b) 950 °C; (c), (d) 1050 °C

表3 图2中相应点的EDS分析结果

Table 3 EDS results of corresponding points in Fig. 2

Element	Mole fraction/%		
	Ni	Ti	C
1	74.21	25.79	
2	33.87	66.13	
3	34.49	65.51	
4	0.49	49.93	49.58

理制度的合金进行了分析。分析区域为  $1200\ \mu\text{m} \times 900\ \mu\text{m}$ ，步长为  $4\ \mu\text{m}$ 。经  $950\ ^\circ\text{C}$  和  $1050\ ^\circ\text{C}$  固溶水冷后合金的取向分布图、菊池花样质量图叠加晶界类型图分别列于图3和4。图3(b)中菊池花样质量图中白色较亮的点(用黑色箭头标出)对应于  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  相, 由于其尺寸较小, 较大面积范围的EBSD分析由于受步长限制未对其进行标定。由图3(b)可以看出,  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  相主要分布

图3 NiTi40合金经  $950\ ^\circ\text{C}$  固溶水冷的取向图和菊池花样质量图叠加晶界图Fig. 3 EBSD IPF maps(a) and IQ maps(b) of NiTi40 alloy after solid solution at  $950\ ^\circ\text{C}$  followed by water quenching图4 NiTi40合金经  $1050\ ^\circ\text{C}$  固溶水冷的取向图和菊池花样质量图叠加晶界图Fig. 4 EBSD IPF maps(a) and IQ maps(b) of NiTi40 alloy after solid solution at  $1050\ ^\circ\text{C}$  followed by water quenching

在晶界附近, 在  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  聚集的位置, 有一些小的晶粒存在。图 4(b)中未观察到有较亮的点存在, 说明经  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  固溶处理  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  相已基本回溶, 与 SEM 观察结果相一致。经  $950\text{ }^\circ\text{C}$  和  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  固溶水冷合金的晶粒尺寸分别为  $113\text{ }\mu\text{m}$  和  $171\text{ }\mu\text{m}$ 。固溶温度升高, 合金的晶粒尺寸明显增大, 大角度晶界分数增加, 合金晶界处的小晶粒在  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  固溶时基本消失。

图 5(a)~(c)所示为 NiTi40 合金经  $950\text{ }^\circ\text{C}$  固溶水冷样品的 TEM 明场像、暗场像和相应的选区电子衍射 (SAED) 谱。从明场像和暗场像中可以看出, 该合金中存在大量的纳米级的晶内析出相, 其尺寸范围为  $10\sim 20\text{ nm}$ , 图 5(b)用箭头标出。析出相在明场像中具有较大的应力衬度。图 5(c)所示为沿  $[111]_{\text{NiTi}}$  方向的 SAED 谱, 该 SAED 谱由基体相和两套析出相的衍射斑点叠加而成, 标定结果如图 5(c), 与 KARLÍK 等<sup>[12]</sup>的结果相一致。进一步确定基体为  $B2$  结构的 NiTi 相, 晶内析出相为  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$ , 析出相的 Ni、Ti 比应大于 1, 这和以上 EDS 分析结果相一致。从 SAED 谱可以看到, 存在两种取向的  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$  变体, 这两个变体关于  $B2$  结构 NiTi 基体的  $(110)_{B2}$  镜面对称。沿着  $[12\bar{3}]_{\text{NiTi}}$  方向观察到 6 个额外的衍射斑点,  $1/7[12\bar{3}]_{\text{NiTi}}$  为  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$ <sup>[19-20]</sup>。此外, NiTi 基体的  $(10\bar{1})$  面对应的衍射斑点和  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$  析出相的  $(41\bar{5}0)$  面对应的衍射斑点重合。SAED 谱表明 NiTi 与  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$  的取向关系为  $[111]_{\text{NiTi}}//[0001]_{\text{Ni}_4\text{Ti}_3}$ ,

$(11\bar{2}0)_{\text{Ni}_4\text{Ti}_3} // (12\bar{3})_{\text{NiTi}}$ 。

图 5(d)~(f)所示为 NiTi40 合金经  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  固溶水冷样品的 TEM 明场像、暗场像和相应的选区电子衍射 SAED 谱。从明场像和暗场像中可以看出, 该合金中存在比  $950\text{ }^\circ\text{C}$  固溶水冷的样品明显粗大的  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$  相, 且大小分布不均匀, 其尺寸为几十到几百纳米, 图 5(b)用圆圈标出。SAED 谱表明  $B2(\text{NiTi})$  和  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$  共存, 且  $B2(\text{NiTi})$  和  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$  的取向关系为  $[111]_{\text{NiTi}}//[0001]_{\text{Ni}_4\text{Ti}_3}$ 、 $(11\bar{2}0)_{\text{Ni}_4\text{Ti}_3} // (12\bar{3})_{\text{NiTi}}$ 。

图 6(a)所示为 NiTi40 合金经  $950\text{ }^\circ\text{C}$  固溶水冷的样品沿基体 NiTi 相  $[111]$  晶带轴 ( $//[0001]_{\text{Ni}_4\text{Ti}_3}$ ) 方向观察的高分辨电子显微像。图 6(b)是区域 A 的快速傅里叶变换 (FFT) 图, 为  $B2$  有序结构的 NiTi 基体。图 6(c)是区域 B 的快速傅里叶变换 (FFT) 图, 为  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$  析出相。在图 6(a)中, 从高分辨晶格像难以确定析出相与基体间界面, 未见界面处明显的应力衬度。

图 7 所示为 NiTi40 合金经  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  固溶水冷的样品沿基体 NiTi 相  $[111]$  晶带轴 ( $//[0001]_{\text{Ni}_4\text{Ti}_3}$ ) 方向观察的高分辨电子显微像。由图 7 可知,  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  固溶水冷的  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$  析出相尺寸为几十到几百纳米, 在该尺寸范围, 能观察到清晰的晶格像, 如图 7(a)所示; 图 7(b)所示为相应的  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$  析出相的快速傅里叶变换 (FFT) 图, 也进一步证明图 7 中 SAED 谱由两种取向的  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$  相变体和 NiTi 基体的衍射谱组成。图 7(c)所示为  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$

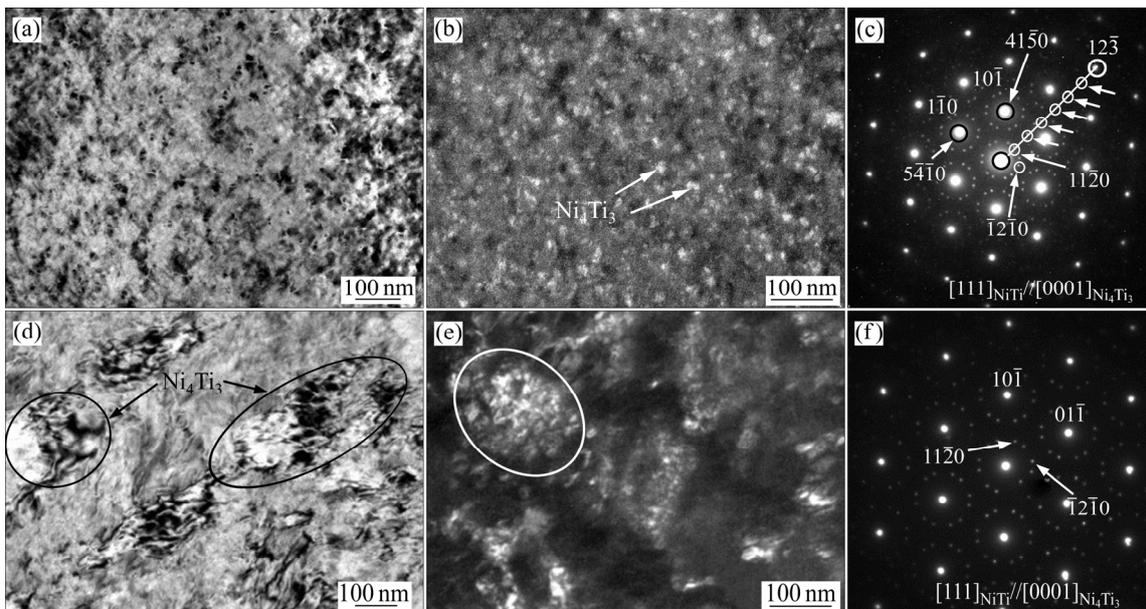


图 5 NiTi40 合金 TEM 像和相应的选区电子衍射谱

Fig. 5 TEM images of NiTi40 alloy and corresponding selected area electron diffraction (SAED) patterns: (a)  $950\text{ }^\circ\text{C}$ , bright field image; (b)  $950\text{ }^\circ\text{C}$ , dark field image; (c)  $950\text{ }^\circ\text{C}$ , SAED pattern; (d)  $1050\text{ }^\circ\text{C}$ , bright field image; (e)  $1050\text{ }^\circ\text{C}$ , dark field image; (f)  $1050\text{ }^\circ\text{C}$ , SAED pattern

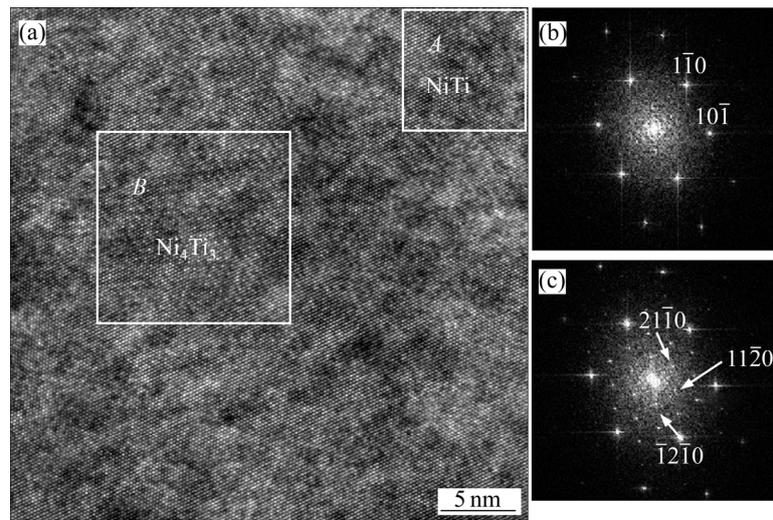


图6 沿基体 NiTi 相 $[111]_{\text{NiTi}}$ 晶带轴( $//[0001]_{\text{Ni}_4\text{Ti}_3}$ )方向观察的高分辨电子显微像

Fig. 6 HRTEM image viewed along  $[111]_{\text{NiTi}}$ ( $//[0001]_{\text{Ni}_4\text{Ti}_3}$ )(a) and corresponding Fast Fourier Transform (FFT) patterns of Fig. 6(a) ((b), (c))

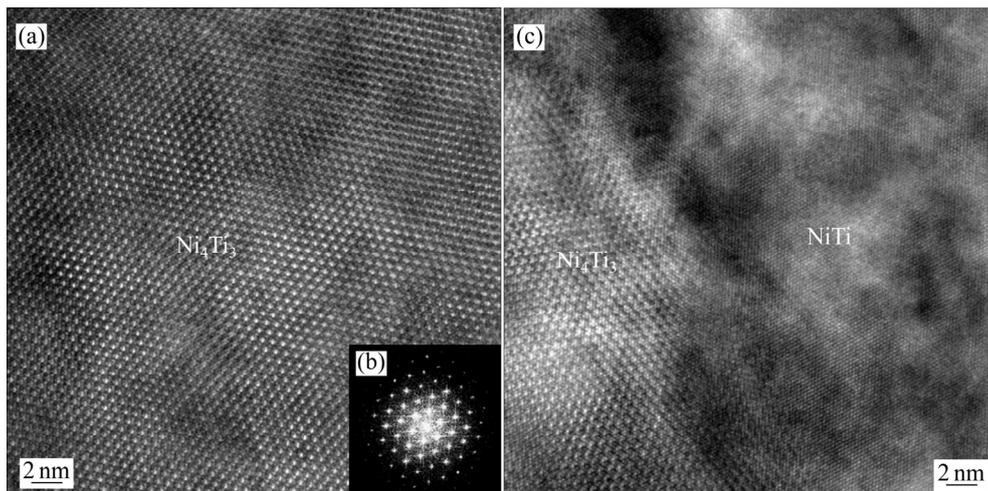


图7 沿基体 NiTi 相 $[111]_{\text{NiTi}}$ 晶带轴( $//[0001]_{\text{Ni}_4\text{Ti}_3}$ )方向观察的高分辨电子显微像

Fig. 7 HRTEM images viewed along  $[111]_{\text{NiTi}}$ ( $//[0001]_{\text{Ni}_4\text{Ti}_3}$ )(a), (c) and corresponding Fast Fourier Transform (FFT) pattern of Fig. 7(a), (b)

析出相和基体 NiTi 相界面处高分辨晶格像,能够观察到明显的相界面,界面附近存在较大的应力场。

经 950 °C、1050 °C 固溶水冷的 NiTi40 合金的硬度值分别为(60.5±0.6) HRC 和(60.9±0.1) HRC。固溶水冷处理是 NiTi40 合金获得高硬度的关键<sup>[10-11]</sup>, Ni<sub>3</sub>Ti 相回溶, 纳米级的 Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> 相在淬火过程中迅速形核。Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> 相的析出和生长的驱动力来自于过饱和 NiTi 基体相与含有 Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> 相的 NiTi 基体之间自由能差<sup>[10, 18]</sup>。纳米级的 Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> 相作为强化颗粒, 均匀的分布在 NiTi 基体中, 起到弥散强化的作用。Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> 相尺寸, 形貌以及与 NiTi 基体的界面关系对合金硬度的影响还需

进一步研究。

950 °C、1050 °C 固溶水冷的 NiTi40 合金的硬度值相近, 但微观组织有很大的差别。合金的硬度取决于晶粒尺寸, 第二相的种类、数量、尺寸和形貌等。由 EBSD 得出的 950 °C 和 1050 °C 固溶水冷合金的晶粒尺寸分别为 113 μm 和 171 μm。根据细晶强化, Hall-Petch 公式可知, 晶粒越大, 强度越低, 晶粒尺寸大小给经 950 °C 固溶水冷的 NiTi40 合金提供的硬度值应高于 1050 °C 固溶水冷的 NiTi40 合金。NiTi40 合金经 950 °C 固溶水冷后还存在大量未溶的 NiTi<sub>2</sub> 和 Ni<sub>3</sub>Ti 相; 而经 1050 °C 固溶水冷后, Ni<sub>3</sub>Ti 相接近完全回溶, 第二相

的回溶效果明显优于 950 °C 固溶处理。未溶的 Ni<sub>3</sub>Ti 相导致了 950 °C 固溶水冷的 NiTi40 合金中 Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> 相含量的减少<sup>[18]</sup>; 同时, Ni<sub>3</sub>Ti 相使得合金应力诱发马氏体转变发生容易, 降低基体的硬度<sup>[11]</sup>。

### 3 结论

1) 经 950 °C 固溶处理后, 合金中存在大量 1~10 μm 的第二相, 主要为相互伴生的 NiTi<sub>2</sub>、TiC 以及 Ni<sub>3</sub>Ti 相。

2) 经 1050 °C 固溶处理后, 相比 950 °C 固溶, 合金中的 Ni<sub>3</sub>Ti 相接近完全回溶, 仍存在大量尺寸在 1~10 μm 相互伴生的 NiTi<sub>2</sub> 及 TiC 相。

3) 经 950 °C 与 1050 °C 固溶的晶粒尺寸分别为 113 μm 和 171 μm。950 °C 固溶样品晶界附近 Ni<sub>3</sub>Ti 相周围存在尺度相对较小的晶粒。固溶温度升高, 合金的晶粒尺寸明显增大, 合金晶界处的小晶粒在 1050 °C 固溶时基本消失。

4) 经 950 °C 固溶处理, 晶内析出相主要为 10~20 nm 的 Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> 相。经 1050 °C 固溶处理, 晶内析出相主要为几十至几百纳米的 Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> 相。从 SAED 谱可以看到存在两种取向的 Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> 相变体。析出相 Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> 和基体 NiTi 的取向关系为  $[0001]_{\text{Ni}_4\text{Ti}_3} // [111]_{\text{NiTi}}$ 、 $(11\bar{2}0)_{\text{Ni}_4\text{Ti}_3} // (12\bar{3})_{\text{NiTi}}$ 。

#### 致谢:

感谢北京科技大学姜雁斌博士在样品加工制备过程提供的支持, 感谢北京航空材料研究院官磊博士在合金熔炼与热处理方面提供的技术支持。

#### REFERENCES

- [1] BUEHLER W J, WANG F E. A summary of recent research on the nitinol alloys and their potential application in ocean engineering[J]. *Ocean Engineering*, 1968, 1(1): 105–108.
- [2] OTSUKA K, REN X. Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys[J]. *Progress in Materials Science*, 2005, 50(5): 511–678.
- [3] VELMURUGAN C, SENTHILKUMAR V, DINESH S, ARULKIRUBAKARAN D. Review on phase transformation behavior of NiTi shape memory alloys[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2018, 5(6): 14597–14606.
- [4] 崔跃, 张宝祥, 马连彩, 李君涛, 缪卫东, 袁志山, 张亨金. 镍钛合金在医疗器械领域应用和表面改性研究进

展[J]. *材料导报*, 2017, 31(A02): 197–200.

CUI Yue, ZHANG Bao-xiang, MA Lian-cai, LI Jun-tao, MIAO Wei-dong, YUAN Zhi-shan, ZHANG Heng-jin. Research of application and surface modification of NiTi alloy in medical instruments[J]. *Materials Review*, 2017, 31(A02): 197–200.

- [5] ŠITTNER P, SEDLÁK P, SEINER H, SEDMÁK P, PILCH J, DELVILLE R, KADEŘÁVEK L. On the coupling between martensitic transformation and plasticity in NiTi: Experiments and continuum based modeling[J]. *Progress in Materials Science*, 2018, 98: 249–298.
- [6] EZAZ T, WANG J, SEHITOGLU H, MAIER H J. Plastic deformation of NiTi shape memory alloys[J]. *Acta Materialia*, 2013, 61(1): 67–78.
- [7] INGOLE S. 60NiTi alloy for tribological and biomedical surface engineering applications[J]. *JOM: The Journal of the Minerals, Metals & Materials Society*, 2013, 65(6): 792–798.
- [8] CHRISTOPHER D C. Novel super-elastic materials for advanced bearing applications[J]. *Advances in Science and Technology*, 2014, 89: 1–9.
- [9] CORTE C D, STANFORD M K, JETT T R. Rolling contact fatigue of superelastic intermetallic materials (SIM) for use as resilient corrosion resistant bearings[J]. *Tribology Letters*, 2015, 57: 26–10.
- [10] XU G X, ZHENG L J, ZHANG F X, ZHANG H. Influence of solution heat treatment on the microstructural evolution and mechanical behavior of 60NiTi[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 775: 698–706.
- [11] 张瑞谦, 覃秋慧, 文玉华. 热处理对铸态 60NiTi 合金第二相析出与硬度的影响[J]. *材料热处理学报*, 2017, 38(3): 76–82.  
ZHANG Rui-qian, QIN Qiu-hui, WEN Yu-hua. Effects of heat treatment on precipitation of second phases and hardness of as-cast 60NiTi alloy[J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2017, 38(3): 76–82.
- [12] KARLÍK M, HAUŠILD P, KLEMENTOVÁ M, NOVÁK P, BERAN P, PERRIÈRE L, KOPEČEK J. TEM phase analysis of NiTi shape memory alloy prepared by self-propagating high-temperature synthesis[J]. *Advances in Materials & Processing Technologies*, 2016, 3(1): 58–69.
- [13] TORU H, TAKUYA O, KAZUHIRO O, MINORU N. Phase transformations and crystal structures of Ti<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub> precipitates in Ti-Ni alloys[J]. *Mater Transactions*, 1997, 38(4): 277–284.
- [14] BENAFAN O, GARG A, NOEBE R D, SKORPENSKE H D, AN K, SCHELL N. Deformation characteristics of the intermetallic alloy 60NiTi[J]. *Intermetallics*, 2017, 82: 40–52.

- [15] ZHOU N, SHEN C, WAGNER M F X, EGGELER G, MILLS M J, WANG Y. Effect of  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$  precipitation on martensitic transformation in Ti-Ni[J]. *Acta Materialia*, 2010, 58(20): 6685–6694.
- [16] YANG Zhi-qing, TIRRY W, SCHRYVERS D. Analytical TEM investigations on concentration gradients surrounding  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$  precipitates in Ni-Ti shape memory material[J]. *Scripta Materialia*, 2005, 52(11): 1129–1134.
- [17] QIN Qiu-hui, WEN Yu-hua, WANG Gai-xia, ZHANG Lan-hui. Effects of solution and aging treatments on corrosion resistance of as-cast 60NiTi alloy[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2016, 25(12): 5167–5172.
- [18] HORNBUCKLE B C, YU X X, NOEBE R D, MARTENS R, WEAVER M L. Hardening behavior and phase decomposition in very Ni-rich Nitinol alloys[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2015, 639: 336–344.
- [19] SABURI T, NENNO S, FUKUDA T. Crystal structure and morphology of the metastable X-phase in a shape memory Ti-Ni alloys[J]. *Journal of the Less-Common Metals*, 1986, 125: 157–166.
- [20] NISHIDA M, WAYMAN C M, HONMA T. Precipitation processes in near-equiatomic TiNi shape memory alloys[J]. *Metallurgical Transactions A (Physical Metallurgy and Materials, Science)*, 1986, 17(9): 1505–1515.

## Electron microscopic analysis of microstructure of NiTi40 alloy

DU Zhi-wei<sup>1,2,3</sup>, PENG Yong-gang<sup>1,2,3</sup>, HAN Xiao-lei<sup>1,2,3</sup>, ZHANG Jing<sup>1,2,3</sup>,  
LI Cong<sup>1,2,3</sup>, LIU Shu-feng<sup>1,2,3</sup>, XU Yun-pei<sup>1,2,3</sup>

(1. Guobiao (Beijing) Testing and Certification Co., Ltd, Beijing 100088, China;

2. China United Test and Certification Co., Ltd., Beijing 100088, China;

3. National Center of Analysis and Testing for Nonferrous Metals and Electronic Materials,  
General Research Institute for Nonferrous Metals Group Co., Ltd, Beijing 100088, China)

**Abstract:** The microstructure of the quenched samples NiTi40(60%Ni+40%Ti, mass fraction) alloys was analyzed by means of scanning electron microscopy(SEM), electron backscatter diffraction(EBSD), transmission electron microscopy(TEM), high-resolution transmission electron microscopy(HRTEM) and high angle annular dark field-scanning transmission electron microscopy (HAADF-STEM). The results show that the hardness values of NiTi40 alloys after solution treatment at 950 °C and 1050 °C for 150 min are equivalent, about 60–61 HRC, but the microstructure is significantly different. After solution treatment at 950 °C, the alloy is mainly comprised of NiTi matrix,  $\text{NiTi}_2$  and  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  precipitates,  $\text{NiTi}_2$  and TiC mutually co-existed. After solution treatment at 1050 °C,  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  phase is completely dissolved into the matrix, and the second phase is mainly  $\text{NiTi}_2$  and TiC phase associated with each other. When the solution temperature increases, the grain size of the alloy increases significantly, and the small grains at the grain boundary of the alloy disappear substantially after solution treatment at 1050 °C. After solution treatment at 950 °C, the precipitation in the crystal is mainly 10–20 nm  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$  phase, while intracrystalline precipitates are mainly dozens to hundreds of nanometer  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$  phase after solution treatment at 1050 °C.

**Key words:** NiTi40 alloy; solution treatment; electron microscopic analysis;  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$

**Foundation item:** Projects(51271038, 51871195) supported by the National Natural Science Foundation of China

**Received date:** 2019-03-28; **Accepted date:** 2019-09-02

**Corresponding author:** DU Zhi-wei; Tel: +86-10-82241375-206; E-mail: duzhiwei@gbtgroup.com

(编辑 李艳红)