

文章编号: 1004-0609(2006)12-2005-05

热/强磁场耦合时效对富镍 Ti-Ni 形状记忆合金相变行为的影响^①

刘晓鹏, 王轶农, 齐 民, 杨大智
(大连理工大学 材料科学与工程学院, 大连 116024)

摘 要: 采用示差扫描量热仪(DSC)和透射电子显微镜(TEM), 研究热/强磁场耦合时效对 Ti-50.6%Ni(摩尔分数)形状记忆合金中 Ti₃Ni₄ 相析出及相变行为的影响。结果表明: 经过 500 ℃、2.5 h 热/强磁场耦合时效处理后, Ti-50.6%Ni 合金呈现典型的三阶段相变, 即晶界附近的 B2-R 转变、晶内的 B2-B19' 转变和晶界附近的 R-B19' 转变; 随着磁感应强度的增加, B2-R 相变峰和 B2-B19' 相变峰均向低温区漂移, 而 R-B19' 相变峰位基本保持不变。TEM 观察显示, 热/强磁场耦合时效后, 晶界附近的 Ti₃Ni₄ 析出相数量明显减少, 表明热/强磁场耦合时效可能阻碍了晶粒内部的 Ni 向晶界周围迁移, 抑制了 Ti₃Ni₄ 相的形核。

关键词: Ti-Ni 形状记忆合金; 强磁场; 时效; 相变行为

中图分类号: TG 156; TG 115

文献标识码: A

Effects of thermo-high magnetic field coupled aging on phase transformation behavior of Ni-rich Ti-Ni shape memory alloy

LIU Xiao-peng, WANG Yi-nong, QI Min, YANG Da-zhi
(School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology,
Dalian 116024, China)

Abstract: The effects of thermo-high magnetic field coupled aging treatment on the precipitation of Ti₃Ni₄ and phase transformation behavior of Ti-50.6%Ni(mole fraction) shape memory alloy were investigated by differential scanning calorimetry (DSC) and transmission electron microscopy (TEM). The results show that a typical three-step martensitic transformation occurs during the cooling and heating cycles after thermo-high magnetic field aging treatment under all three magnetic intensities. Clear shifts to lower temperatures after aging are observed in the peak position of the B2-R phase and the peak position of the B2-B19' phase with increasing magnetic intensity varied from 0 to 10 T. However, the number of Ti₃Ni₄ precipitations reduces with increasing magnetic intensity. It is suggested that the thermo-high magnetic field coupled aging treatments may suppress the movement of Ni atoms from interior region of the grain to grain boundary as well as the nucleation of Ti₃Ni₄ precipitations around the grain boundary.

Key words: Ti-Ni shape memory alloy; high magnetic field; aging treatment; phase transformation behavior

Ti-Ni 形状记忆合金以其优异的形状记忆效应和超弹性等特性备受瞩目, 目前已在机械、电子、汽车、医疗器械和航空航天等众多领域得到广泛应用^[1-2]。Ti-Ni 形状记忆合金的形状记忆效应和超弹

性可以通过各种热机械处理得到提高, 如冷加工后退火($x(\text{Ni}) < 50.5\%$, 摩尔分数, 下同)^[3-4]、热和应力循环^[5-6]及时效处理($x(\text{Ni}) > 50.5\%$)^[7-9]等。大量的研究表明^[10-11], 富镍 Ti-Ni 合金经过时效处

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50531020; 50471066)

收稿日期: 2006-04-17; 修订日期: 2006-09-26

通讯作者: 王轶农, 副教授, 博士; 电话: 0411-84708441; E-mail: wynmm@dlut.edu.cn

理后会有富镍沉淀相析出,从而发生复杂的相变行为。关于富镍沉淀相(Ti_3Ni_4 相)的研究工作较早,Miyazaki 等^[12]认为时效处理后由于富镍相的析出抑制马氏体相变发生,使得 M_s 点下降。 Ti_3Ni_4 相通过在其周围形成反相变应力抑制马氏体相变的进行,这种反相变应力主要取决于相变应变的大小。马氏体相变应变约为 R 相的 10 倍,因此 Ti_3Ni_4 相对马氏体相变的阻抑作用远大于对 R 相变的阻抑,通常发生 $B2-R$ 和 $R-B19'$ 两阶段相变。而对于富镍的 Ti-Ni 合金, Ti_3Ni_4 相通常会在晶界周围优先析出,这就使得材料的相变行为变得更为多样化^[13]。

鉴于时效处理对 Ti-Ni 合金的形状记忆效应和超弹性具有重要影响,Michutta 等^[14]研究了热场与应力场耦合作用时效对 Ti-Ni 合金相变行为的影响。研究表明,应力时效对 Ti_3Ni_4 相的析出和相变温度都产生一定影响。与温度、应力场一样,磁场也是一个重要的热力学参数^[15]。近年来,随着超导材料的不断发展,利用强磁场来改变相变过程和材料微观结构的研究逐渐成为热点。强磁场对形状记忆合金影响的研究主要集中在磁性记忆合金的研究,其中包括 Ni-Mn-Ga 磁性记忆材料^[16-18]和 Fe 基形状记忆合金^[19-20]等。关于强磁场对非铁磁性 Ti-Ni 形状记忆合金的影响鲜有报道。本文作者以 $\text{Ti-50.6\%Ni}$ 合金为研究对象,研究了热场/强磁场耦合作用时效对材料相变行为的影响。

1 实验

1.1 材料

本研究中采用厚度为 3 mm 的 $\text{Ti-50.6\%Ni}$ 合金热轧板作为实验用料,经线切割制备尺寸为 15 mm × 10 mm 的片状样品,样品顶端加工小孔以便于热处理时悬挂。

1.2 热/磁耦合时效处理

样品首先在 850 °C 下固溶 1 h,水淬。将固溶后的样品悬挂在管状电阻加热炉中,加热炉置于 JMTD-10T100 型磁场发生器中心。图 1 所示为热/磁场耦合时效装置示意。样品悬挂在磁场力最大的位置,约距磁体中心 115 mm 处。

分别在无磁场($B=0\text{ T}$)和强磁场($B=5\text{ T}$ 、 10 T)条件下,对样品进行 500 °C、2.5 h 时效。时效后,先将磁场恢复至 0 T,再取出样品,空冷。

1.3 分析检测

将热处理后的样品在金相试样预磨机上打磨,

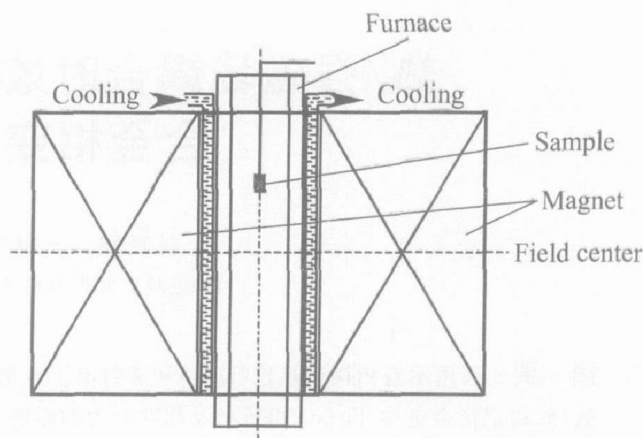


图 1 强磁场时效装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of aging treatment device in high magnetic field

去除热处理过程中产生的表面氧化层。固溶处理和时效处理后样品的相变行为测量在 Mettler Toledo DSC822e 型示差扫描量热仪(DSC)上进行,升温至 100 °C 保温 3 min 建立热平衡后开始测试。先以 10 °C/min 的速率降温至 -60 °C,保温 3 min 后,再以 10 °C/min 速率升温至 100 °C,测试结束。利用 Philips-TECNAI G220 型透射电子显微镜观察时效样品的显微组织,工作电压为 200 kV。透射电镜样品采用双喷电解抛光减薄至穿孔,双喷液使用体积比为 1:3 的 HNO_3 和 CH_3OH 混合溶液,双喷温度控制在 -30 °C 左右。

2 结果与讨论

图 2 所示为样品经过 850 °C、1 h 固溶处理的 DSC 曲线。 Ti-Ni 合金固溶处理后,基体主要为 $B2$ 母相,无析出相产生,只有少量的 $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}$ 颗粒分布其中^[21]。由图 2 可见, $\text{Ti-50.6\%Ni}$ 合金固溶处理后,冷却和升温过程均发生 $B2-B19'$ 单阶段相变。马氏体正相变开始温度、峰值温度和结束温度分别为 $M_s = -21\text{ °C}$, $M_p = -26\text{ °C}$, $M_f = -36\text{ °C}$, 逆相变开始温度、峰值温度和结束温度分别为 $A_s = -12\text{ °C}$, $A_p = -3\text{ °C}$, $A_f = 0\text{ °C}$ 。

图 3 所示为样品经过 500 °C、不同磁感应强度下 2.5 h 时效的 DSC 曲线,由上至下分别为 0、5 和 10 T 3 种不同磁感应强度下处理的结果。由图 3 可见,3 种磁感应强度下时效均发生三阶段相变。通过局部冷热循环标定^[22]发现:峰 1 和峰 5 相对应,为 $B2-R$ 相变与其逆相变峰(下面简称 R 相

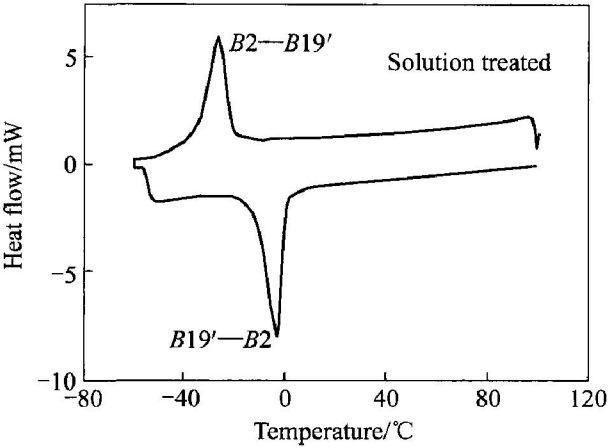


图 2 850 °C, 1 h 固溶处理后 Ti-50.6%Ni 的 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curve of Ti-50.6%Ni solution treated at 850 °C for 1 h

变); 峰 2 和峰 6 相对应, 为 $B2-B19'$ 相变与其逆相变(下面简称 M_1 相变); 峰 3 和峰 4 相对应, 为 $R-B19'$ 相变与其逆相变(下面简称 M_2 相变)。这与文献[13]中所标定的结果一致, 本文不再做详细描述。三阶段相变包括晶界周围发生的 $B2-R-B19'$ 二阶相变和晶粒内部发生的 $B2-B19'$ 单阶相变。

图 4 所示为 $B2-R$ 、 $B2-B19'$ 和 $R-B19'$ 相变峰值温度 R_p 、 M_{1p} 和 M_{2p} 随磁感应强度的变化趋势。从图 4 中可以看出, 随着磁感应强度的增加, R_p 和 M_{1p} 线性降低, M_{2p} 几乎不变, 始终保持在 $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右。与图 3 对应表现为随磁感应强度增加, 1 峰和 2 峰向低温区漂移, 而 3 峰基本不变。

本研究中采用的样品为 Ni 含量 50.6% 的 TiNi 形状记忆合金, 根据富镍 TiNi 合金多阶段相变模型^[20], 经过短时间时效, Ti_3Ni_4 相优先在晶界处析出, Ti_3Ni_4 相的析出造成晶界周围存在很大的应变场, 而且成分分布不均, 这就使得发生马氏体相变的能垒提高, 在晶界周围发生 $B2-R-B19'$ 二阶段相变(R 相变和 M_2 相变)。而在晶粒内部, Ti_3Ni_4 相少量析出或没有析出, 基本不存在应变场, 成分与固溶处理后的成分基本一样, 所以在晶粒内部发生 $B2-B19'$ 单阶段相变(M_1 相变)。从图 3 给出的 DSC 曲线可以看出, 在磁感应强度为 5 T 和 10 T 条件下时效时, 均发生与 0 T 条件下时效相同的 R 、 M_1 和 M_2 三阶段相变。这说明在热/强磁场(力)的耦合作用下, Ti_3Ni_4 相仍然优先沿晶界析出, 晶界周围发生两阶段相变, 晶粒内部发生单阶段相变。

下面从晶粒内部和晶界 2 个方面讨论强磁场

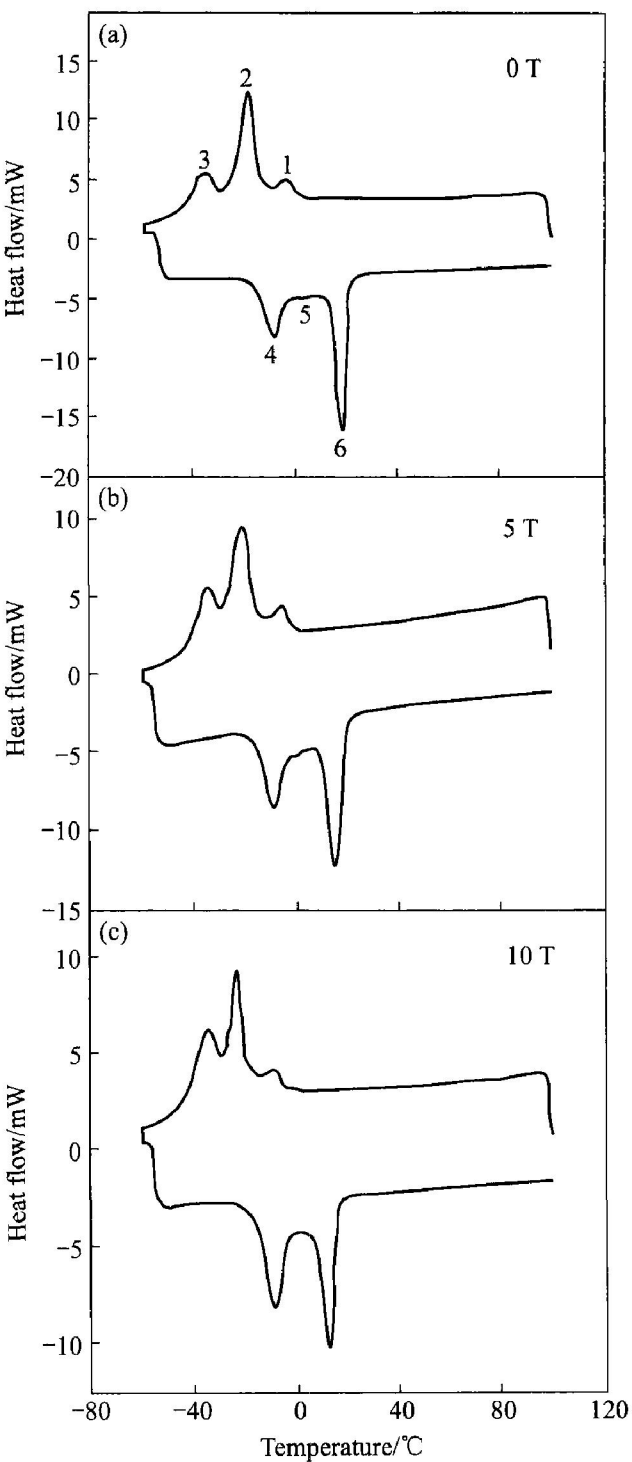


图 3 热/强磁耦合时效处理后的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curves of Ti-50.6%Ni after aging treatment at 500 °C for 2.5 h in high magnetic field (a) 0 T; (b) 5 T; (c) 10 T

(力) 对样品相变行为的影响。

1) 晶粒内部

经固溶处理后的 TiNi 合金为 $B2$ 单相, 仅有少量 $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}$ 颗粒分布其中, 晶粒内部和晶界周围都没有 Ti_3Ni_4 相析出。随着时效处理的进行, 晶粒内部的 Ni 有足够的时间向晶界迁移, 以满足

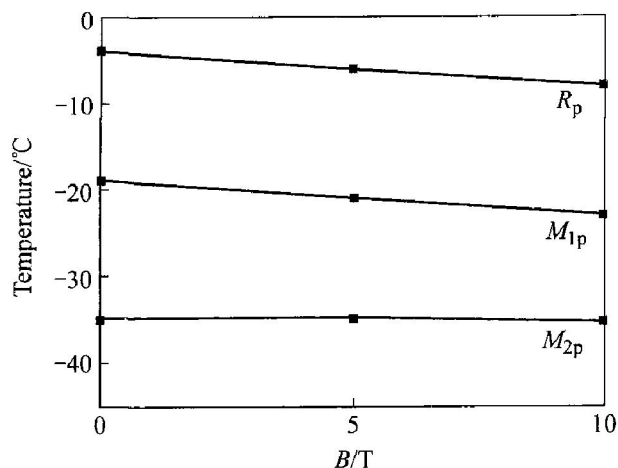


图4 磁场强度对 R 、 M_1 和 M_2 相变峰值的影响

Fig. 4 Effects of B on peak positions of $B2-R$, $B2-B19'$ and $R-B19'$ phase transformation

Ti_3Ni_4 相在晶界周围析出。所以,时效后晶粒内部的成分与固溶处理后相同,仍以 $B2$ 单相为主,发生 $B2-B19'$ 一阶段转变,只是晶粒内部的 Ni 含量降低。而 $Ti-Ni$ 形状记忆合金的相变温度受 Ni 含量影响极大,马氏体相变温度随着 Ni 含量的减少显著升高^[23]。由上述 DSC 结果可知,经 500 °C, 2.5 h 时效后(0 T),晶粒内部 $B2-B19'$ 相变峰值温度为 -19 °C,固溶处理后 $B2-B19'$ 的相变温度为 -26 °C。时效后的逆相变温度与固溶处理后的温度相比也有大幅度提高,这表明时效处理的确造成晶粒内部的 Ni 向晶界迁移,从而造成晶粒内部贫 Ni,相变温度升高。当时效在强磁场(力)作用下进行时, $B2-B19'$ 相变温度随着磁感应强度的增加线性降低(见图 4 中 M_{1p} 的变化)。这说明,强磁场(力)的作用抑制了晶粒内部的 Ni 向晶界周围迁移,晶粒内部的 Ni 含量高于不加磁场时效后的 Ni 含量。

2) 晶界周围

时效过程中,晶粒内部的 Ni 向晶界迁移, Ti_3Ni_4 相在晶界周围与 $B2$ 基体呈一定的共格关系析出^[24]。由于强磁场(力)的作用抑制了 Ti_3Ni_4 相在晶界周围的析出,也就抑制了晶粒内部的 Ni 向晶界周围迁移。利用透射电子显微镜可以观察到,10 T 强磁场时效后晶界周围析出 Ti_3Ni_4 相的数目明显少于 0 T 时效后析出相的数目,如图 5 所示,这也进一步证实了上述讨论。

与 $Ti-Ni$ 合金单一的热场时效相比,强磁场的施加对材料的相变温度和 Ti_3Ni_4 相的形核数量都产生一定的影响。由于强磁场对固态相变作用的机理十

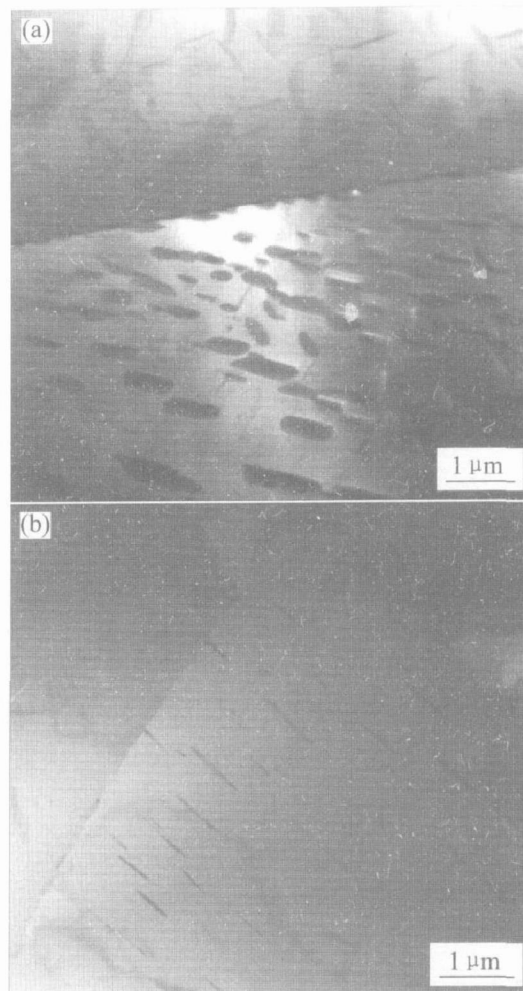


图5 磁场时效后晶界周围的显微组织

Fig. 5 TEM micrographs of precipitates near grain boundaries of $Ti-50.6\% Ni$ aged at 500 °C for 2.5 h
(a) 0 T; (b) -10 T

分复杂、对非铁磁性材料的影响机制探讨较少,所以热/强磁场耦合作用对 $Ti-Ni$ 合金的相变行为和析出机制等相关问题还需进一步深入研究探讨。

3 结论

1) Ni 含量为 50.6% 的 $Ti-Ni$ 形状记忆合金,在 500 °C 时效处理 2.5 h, Ti_3Ni_4 相主要沿晶界析出,与磁场强度无关。晶粒内部发生 $B2-B19'$ 单阶段相变,晶界周围发生 $B2-R-B19'$ 二阶段相变。

2) 在晶粒内部,强磁场的施加抑制了时效过程中 Ni 向晶界周围迁移,从而造成时效处理后 $B2-B19'$ 的相变温度随磁感应强度的增加而降低。

3) 在晶界周围,强磁场的施加对 Ti_3Ni_4 相的析出起到了抑制作用。

REFERENCES

- [1] Zhang J, Cai W, Ren X, et al. The nature of reversible change in M_s temperatures of Ti-Ni alloys with alternating aging [J]. Materials Transactions, JIM, 1999, 40(12): 1367 - 1375.
- [2] 杨大智, 吴明雄. NiTi 形状记忆合金在生物医学领域的应用[M]. 北京: 冶金工业出版社. YANG Da-zhi, WU Ming-xiong. Biomedical Applications of NiTi Shape Memory Alloys[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2003.
- [3] Miller D A, Lagoudas D C. Influence of cold work and heat treatment on the shape memory effect and plastic strain development of NiTi [J]. Mater Sci Eng A, 2001, A308: 161 - 175.
- [4] 黄兵民, 王永前, 程建霞, 等. 近等原子比 NiTi 形状记忆合金的超弹性[J]. 中国有色金属学报, 1996, 6(4): 136 - 139. HUANG Bing-min, WANG Yong-qian, CHENG Jian-xia, et al. Pseudoelasticity of near-equiatomic NiTi shape memory alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1996, 6(4): 136 - 139.
- [5] Matsumoto H. Transformation behaviour with thermal cycling in NiTi alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2003, 350: 213 - 217.
- [6] Li D Y, Wu X F, Ko T. The effect of stress on soft modes for the phase transformation in a Ti-Ni alloy II: Effects of ageing and thermal cycling on the phase transformation[J]. Philosophical Magazine A, 1991, 63(3): 603 - 616.
- [7] Xie C Y, Zhao L C, Lei T C. Effect of Ti₃Ni₄ precipitates on the phase transitions in an aged Ti-51.8% Ni shape memory alloy[J]. Scripta Metallurgica et Materialia, 1990, 24: 1753 - 1758.
- [8] Kim J I, Liu Y N, Miyazaki S. Ageing-induced two-stage R-phase transformation in Ti-50.9% Ni [J]. Acta Materialia, 2004, 52: 487 - 499.
- [9] 黄学文, 董光能, 周仲荣, 等. 应变速率对 TiNi 形状记忆合金压缩力学行为的影响[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(7): 1168 - 1170. HUANG Xue-wen, DONG Guang-neng, ZHOU Zhong-rong, et al. Influence of strain rate on mechanical behavior of TiNi shape memory alloy under compression[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(7): 1168 - 1170.
- [10] Tadaki T, Nakata Y, Shimizu K, et al. Crystal structure, composition and morphology of a precipitate in an aged Ti-51% Ni shape memory alloy[J]. Transactions of the Japan Institute of Metals, 1986, 27(10): 731 - 740.
- [11] Nishida M, Wayman C M, Honma T. Precipitation processes in near-equiatomic Ti-Ni shape memory alloys[J]. Metall Trans A, 1986, 17: 1505 - 1515.
- [12] Miyazaki S, Wayman C M. The R-phase transition and associated shape memory mechanism in Ti-Ni single crystals[J]. Acta Materialia, 1988, 36(1): 181 - 192.
- [13] FAN Gen-lian, CHEN Wei, YANG Sen, et al. Origin of abnormal multi-stage martensitic transformation behavior in aged Ni-rich Ti-Ni shape memory alloys[J]. Acta Materialia, 2004, 52: 4351 - 4362.
- [14] Michutta J, Carroll M C, Yawny A, et al. Martensitic phase transformation in Ni-rich NiTi single crystals with one family of Ni₄Ti₃ precipitates[J]. Mater Sci Eng A, 2004, A378: 152 - 156.
- [15] Kohno Y, Konishi H, Shibata K, et al. Effect of reheating after solution treatment and magnetic fields on δ martensite formation in SUS324L steel during isothermal holding at cryogenic temperature[J]. Mater Sci Eng A, 1999, A273/275: 333 - 336.
- [16] Suorsa I, Pagounis E, Ullakko K. Magnetization dependence on strain in the Ni-Mn-Ga magnetic shape memory material[J]. Applied Physics Letters, 2004, 84(23): 4658 - 4660.
- [17] Kokorin V V, Wuttig M. Magnetostriction in ferromagnetic shape memory alloys[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2001, 234: 25 - 30.
- [18] Karaca H E, Karaman I, Basaran B, et al. Magnetic field and stress induced martensite reorientation in NiMnGa ferromagnetic shape memory alloy single crystals[J]. Acta Materialia, 2006, 54: 233 - 245.
- [19] Morito H, Oikawa K, Fujita A, et al. Enhancement of magnetic-field-induced strain in Ni-Fe-Ga-Co Heusler alloy[J]. Scripta Materialia, 2005, 53: 1237 - 1240.
- [20] Ohtsuka H, Nagai K, Kajiwarra S, et al. Effects of high magnetic field and tensile stress on martensitic transformation behavior and microstructure at 4.2 K in Fe-Ni-C alloys[J]. Materials Transactions, JIM, 1996, 37(5): 1044 - 1049.
- [21] Khalil-Allafi J, Dlouby A, Eggeler G. Ni₄Ti₃-precipitation during aging of NiTi shape memory alloys and its influence on martensitic phase transformations[J]. Acta Materialia, 2002, 50: 4255 - 4274.
- [22] Favier D, Liu Y N, McCormick P G. Three stage transformation behaviour in aged NiTi [J]. Scripta Metallurgica et Materialia, 1993, 28: 669 - 672.
- [23] Eckelmeyer K H. The effect of alloying on the shape memory phenomenon in NiTiNi [J]. Scripta Metallurgica, 1976, 10: 667 - 672.
- [24] 谢超英. 时效 Ti-Ni 形状记忆合金的相变与力学行为[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 1990. XIE Chao-ying. Phase Transformation and Mechanical Behavior of Aged Ti-Ni Shape Memory Alloys [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 1990.

(编辑 李向群)