

文章编号: 1004-0609(2004)07-1123-06

热爆反应合成多孔 NiTi 形状记忆合金的性能^①

袁 斌¹, 钟志源², 朱 敏¹

(1. 华南理工大学 机械工程学院, 广州 510640; 2. 香港城市大学 物理及材料科学系, 香港九龙)

摘 要: 利用热爆方法来制备了多孔 NiTi 形状记忆合金。研究了在不同热爆温度下制备出的样品与其机械性能之间的关系。结果表明: 在 1 223 K 下热爆反应制备的 NiTi 合金, 具有大的孔隙度, 高开孔率和基本各向同性, 同时表现出较好的超弹性。对断口分析发现, 断裂为脆性断裂和韧性断裂的复合。这表明改善孔洞分布和形态, 可以极大地提高多孔 NiTi 形状记忆合金的机械性能和超弹性。

关键词: 多孔 NiTi 形状记忆合金; 热爆; 超弹性

中图分类号: TG 113; TG 139

文献标识码: A

Properties of porous NiTi shape memory alloys prepared by thermal explosion reaction synthesis

YUAN Bin¹, ZHONG Zhiyuan², ZHU Min¹

(1. School of Mechanical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;

2. Department of Physics and Materials Science, City University of Hong Kong, Hong Kong, China)

Abstract: The porous NiTi shape memory alloys was prepared by thermal explosion methods. And the relationship between the specimens prepared at different thermal explosion temperature and its mechanical properties were investigated. The results show that the NiTi alloy prepared by thermal explosion methods at 1 223 K, has high porosity, high open pore ratio and isotropic pore distribution on the whole, and good superelasticity. The mechanism of rupture is the unite of brittle and ductile through observing the surface of rupture. It is proved that the reform of the pore distribution and morphology can improve the mechanical properties and superelasticity of the porous NiTi shape memory alloy.

Key words: porous NiTi shape memory alloys; thermal explosion; superelasticity

自从 1963 年发明了 NiTi 合金具有了形状记忆效应以来, 作为一种功能材料 NiTi 形状记忆合金具有良好的形状记忆效应和超弹性性能, 同时还具有良好的生物兼容性, 这使得用 NiTi 形状记忆合金制成的产品广泛应用在社会的各个领域, 特别是作为医疗器械用材料。1994 年乌克兰科学家 Gjunter 等首先制备出多孔的 NiTi 形状记忆合金用

作骨头的替代物^[1]。多孔 NiTi 形状记忆合金引起各国科学家的浓厚兴趣, 这是因为多孔 NiTi 形状记忆合金不但具有致密 NiTi 合金的全部优异性能, 还具有质量轻的优点。材料孔洞有利于细胞生长, 从而增强了合金的生物兼容性, 并且孔洞有利于体液和营养的传输。另外孔洞能够利用马氏体相变吸收冲击波能量, 从而也能够应用在航天领域。越来

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59925102)

收稿日期: 2003-10-27; 修订日期: 2004-02-25

作者简介: 袁 斌(1977-), 男, 博士研究生。

通讯作者: 袁 斌, 博士研究生; 电话: 020-85294583; 传真: 020-87112762; E-mail: apsheng@263.net

越多的科学家开始对多孔 NiTi 形状记忆合金进行深入的研究,特别是俄罗斯 Gjunter 等和我国李依依等在这方面做了大量的工作^[2-5]。

目前多孔 NiTi 形状记忆合金的制备还主要是用粉末冶金的方法,包括普通的烧结法^[6, 7],燃烧合成法(又叫自蔓延法)^[8-10],热等静压法^[11, 12]。其中研究最多的是燃烧合成法,按合成的方式可以分为 2 种:燃烧模式和热爆模式。热爆模式就是将胚料迅速加热到很高的温度使其自发“点燃”;而燃烧模式则是在胚料的一端,借助外部能量点燃,使得反应由胚料的一端自发蔓延传播到另外一端。燃烧合成法的优点是效率高,孔隙度高,开孔率高,孔径大(400~500 μm)^[13-15]。但是它的缺点是难于控制反应过程和产品性能,孔隙具有方向性,使得它的脆性很大,多孔 NiTi 合金超弹性变差,影响了它在实际中的应用。本文作者利用燃烧合成法的热爆模式,在不减小或者尽量少减小孔隙度和孔径大小的前提下,减少孔隙的各向异性,改善孔隙的形状和分布,以提高材料的韧性和超弹性性能。

1 实验

实验原料采用纯金属钛粉(质量分数 $\geq 99\%$, 50~75 μm , 中国医药集团上海化学试剂公司),镍粉(4~7 μm , 纯度 99.8%, Goodfellow 公司)。

将 Ni 粉和 Ti 粉按摩尔比 50.8:49.2(以使得制备的样品在时效后,能获得好的伪弹性和形状记忆效应)配比装在球磨罐中,以 200 r/min 的转速在 MASUDA 滚筒式球磨机中混料 4 h,球料质量比为 4:1。

在室温下,将混合好的 Ni 粉和 Ti 粉料松装在内径为 16 mm,长为 120 mm 的石英管中,压实粉末,石英管两端并没有封闭。然后把石英管分别水平放入已经将炉温加热到 1 123, 1 223 和 1 323 K 的管式炉中进行热爆反应,管式炉中充入 99.995% 高纯流动氩气。

将得到的产物切割清洗后,测样品的孔隙度、开孔度和开孔率。对样品抛光后,用 OLYMPUS SZX-12 光学显微镜对孔洞形态进行观察。用 Leica 公司的图像分析系统分析样品的孔洞大小。用 Philips X'pert-MRD X 射线衍射仪对样品进行相分析。将样品加工成 d 6 mm $\times$ 12 mm 的圆柱体在 Instron4206 压缩测试机上作压缩实验。用 JEOL SEM JSM-820 扫描电镜观察样品断面和断口形态。

2 结果与分析

2.1 孔洞形貌

当装有 Ni 与 Ti 混合粉末的石英管放入加热炉中,在 1 223 和 1 323 K 的炉中保温 2~3 min 后,在胚料的两端开始发生剧烈反应,管式炉的出气口冒出大量白烟,热爆反应在几秒钟内完成。而 1 123 K 要经过 5 min 才开始反应,反应也没有前面两者剧烈。将生成的产物放入冰水中淬火。热爆反应合成的多孔 NiTi 合金样品仍然保持石英管的圆柱,只是直径发生微小的减少。两端有明显的反应熔化痕迹。图 1 所示为 3 种热爆温度下燃烧反应合成 NiTi 样品的宏观照片。从图中可以看出,在 1 323 K 时,反应完全,可以观察到明显的燃烧波纹,而在 1 123 K 则没有明显的燃烧波纹,在样品的一端出现缩颈。在 1 223 K 则处在上面两种情况之间,只有部分缩颈,两端发生剧烈合成反应。图 2 所示为 3 种温度反应合成 NiTi 样品的显微组织。由图 2(a) 可以看出,发生剧烈反应后,空洞的连通性较好,孔的大小分布不均匀,尖角较多,有方向性(燃烧波处)。而在图 2(b) 中,这种情况得到改善,空洞的分布较均匀,没有明显的方向性。图 2(c) 中与前两者完全不同,基本上还是粉末胚体孔洞形态。孔隙较小,热爆反应没有增加空洞的形成。从以上分析得出,1 223 K 是 3 种温度中最适合的温度,既能获得较大的孔洞,又能改善孔隙形貌。减少了燃烧合成产生孔洞的各向异性。

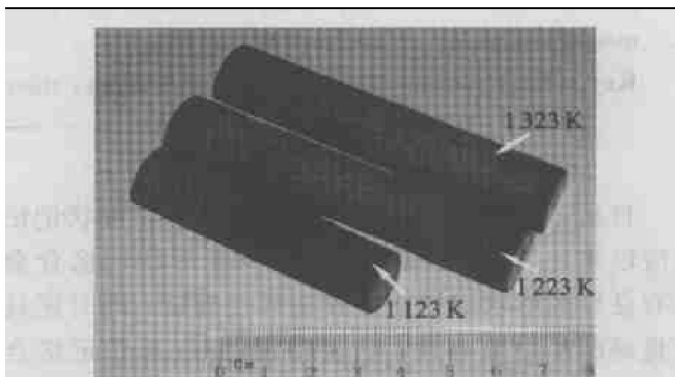


图 1 不同热爆温度下反应合成 NiTi 样品的宏观照片

Fig. 1 Macroscopical graphs of NiTi samples prepared at different temperature

2.2 孔隙特性

多孔材料的孔隙特性影响材料的性能。材料的孔隙特性主要包括以下几个方面^[16]:孔隙度、开孔

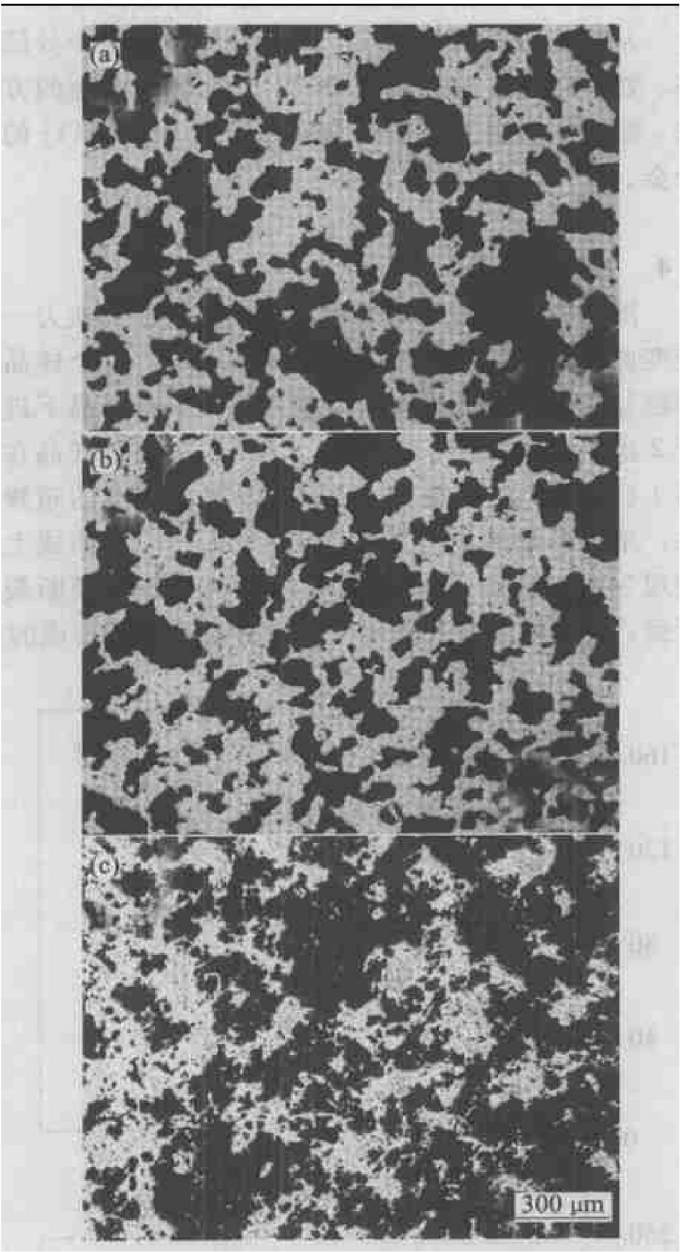


图 2 不同热爆温度下反应合成 NiTi 样品的显微组织

Fig. 2 Microstructures of NiTi samples prepared at different temperature
(a) -1 323 K; (b) -1 223 K;
(c) -1 123 K

度、开孔率和孔径大小。表征多孔材料的主要参数之一的孔隙度可以通过以下公式计算得到:

$$\xi = \left(1 - \frac{\rho}{\rho_0}\right) \times 100 \tag{1}$$

式中 ρ_0 为 NiTi 合金的理论密度, Ni 与 Ti 的摩尔比为 50.8:49.2 的 NiTi 合金的理论密度为 6.45 g/cm³; ρ 为样品的名义密度, 由样品质量和体积所决定, 这里可以把样品看作规则的圆柱体, 由其体积可以计算出来。

多孔材料中的孔可以分为两类: 一类是封闭在材料内部的孔, 为闭孔; 另一类是与表面相通的孔, 为开孔。开孔的体积占多孔材料体积的分数,

即为开孔度, 这可以通过阿基米德法测得。开孔率为开孔度与孔隙度的比值。不同热爆温度下样品的孔隙特性见表 1。

表征多孔材料另外一个参数——孔径大小, 可以通过图像分析软件, 分别对相同样品的 5 个不同区域的光学照片进行分析, 然后取平均值。具体数值见表 1。

表 1 孔隙特性与热爆温度的关系

Table 1 Relationship between pore characteristic and thermal explosion temperature

Temperature/ K	Porosity/ %	Open porosity/ %	Open pore ratio/ %	Pore diameter/ μm
1 123	48.01	34.89	72.67	50~ 100
1 223	53.23	23.67	44.45	100~ 200
1 323	53.27	27.53	51.21	200~ 300

从表 1 中可以看出, 随着热爆温度的升高, 孔隙度是增加的, 但是从 1 223 K 增加到 1 323 K 时, 孔隙度已经增加不多了。在 1 323 K 的开孔率约为 51%, 但是 1 223 K 的开孔率降低到 44.45%, 这是因为热爆温度减低了反应的剧烈程度, 减少了生成燃烧波, 使得孔隙的连通性降低了, 因而开孔率减少了。而在 1 123 K 的开孔率又增大了, 这是因为热爆反应没有改变原来粉末的孔隙形貌, 所以开孔率高。孔径是随着热爆温度的升高明显变大。

对于孔隙度在 30%~90% 的生物医用多孔材料而言, 最适合骨组织长入的孔隙大小为 100~500 μm^[1], 有利于组织粘附生长, 提高生物兼容性。而且要求材料具有好的连通性, 这样有利于体液和营养的传输。基于这种考虑, 综合以上分析, 要获得大的孔径, 高孔隙度和高开孔率, 基本上可以排除 1 123 K 时的热爆反应合成温度。

2.3 微观结构

图 3 所示为 3 种温度下反应合成样品的 X 射线衍射谱。可以看出, 即使在 1 123 K 热爆反应不是很剧烈的情况下, 仍然获得了主要相 NiTi (包括 B2 母相和 B19' 马氏体相), 这说明只要是发生了热爆反应, 就能在瞬间合成 NiTi 合金。即使在 1 123 K 的低温下, 孔隙形貌仍然以合成反应前粉末胚料的形貌为主, 也能得到想要的 NiTi 合金。除了 NiTi 相之外, 还有一些 Ti₂Ni 相, 以及极少量对人体不利的富 Ni 相, 即 Ni₃Ti 和 Ni₄Ti₃ 相。随着热爆温度的升高, 第二相 Ni₃Ti 和 Ni₄Ti₃ 基本消失, 还

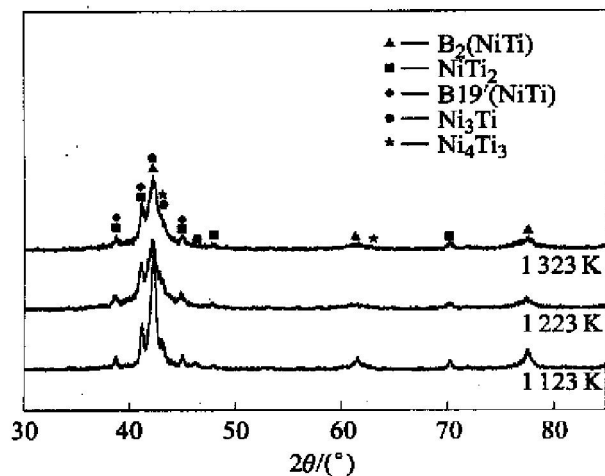


图 3 不同热爆温度下合成样品的 X 射线衍射谱

Fig. 3 XRD patterns of NiTi alloy prepared at different temperature

剩下少量 Ti_2Ni 相, 这说明反应进行得比较完全。

从以上分析可以得出, 热爆反应是一种十分经济、效率高且快速的合成 NiTi 形状记忆合金的方法, 即使在低温下也能反应合成主要相为 NiTi 的合金。

2.4 力学性能

图 4 所示为 3 种热爆温度下制备样品的应力—应变曲线。样品的压缩断口形貌见图 5。每个样品都经过 723 K 时效处理, 冰水淬火后, 在室温下进行 2 次压缩测试。可以看出, 1 323 K 制备的样品在第 1 次测试, 应变量为 4% 时, 表现出部分的超弹性, 并有少量的应力波动(即在应力—应变曲线上表现为锯齿状), 这主要是基体材料局部已经断裂所致, 这种局部断裂是由于孔隙分布不均匀造成的

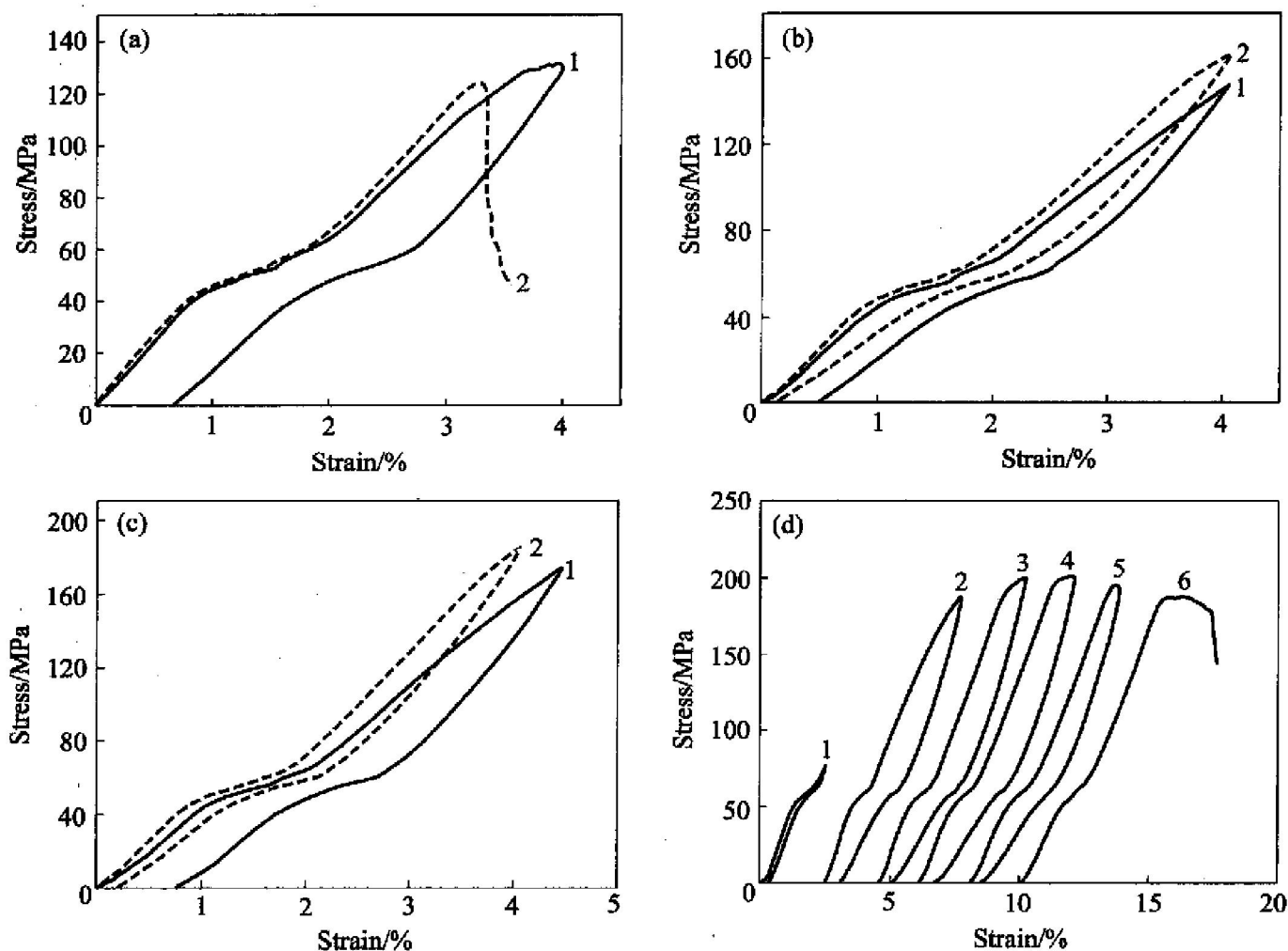


图 4 不同热爆温度下制备样品的应力—应变曲线

Fig. 4 Stress—strain curves of NiTi alloy prepared by thermal explosion at different temperature

(a) —1 123 K; (b) —1 223 K; (c) —1 323 K;

(d) —Stress—strain curves of sample prepared at 1 223 K under different strains
(digital in curve present number of stress cycling)

应力集中所致。并且没有致密 NiTi 合金一样的平直屈服平台。去除应力后, 有约 0.7% 残余应变。在 4% 的应变时, 应力达到 130 MPa。接着进行第 2 次测试, 当应变为 3% 时, 发生了断裂(图 4(a))。在样品断口扫描电镜照片中(图 5(a)), 可以观察到典型的脆性断裂断口(白色箭头所指)。说明在 1 323 K 下制备的样品脆性很大。

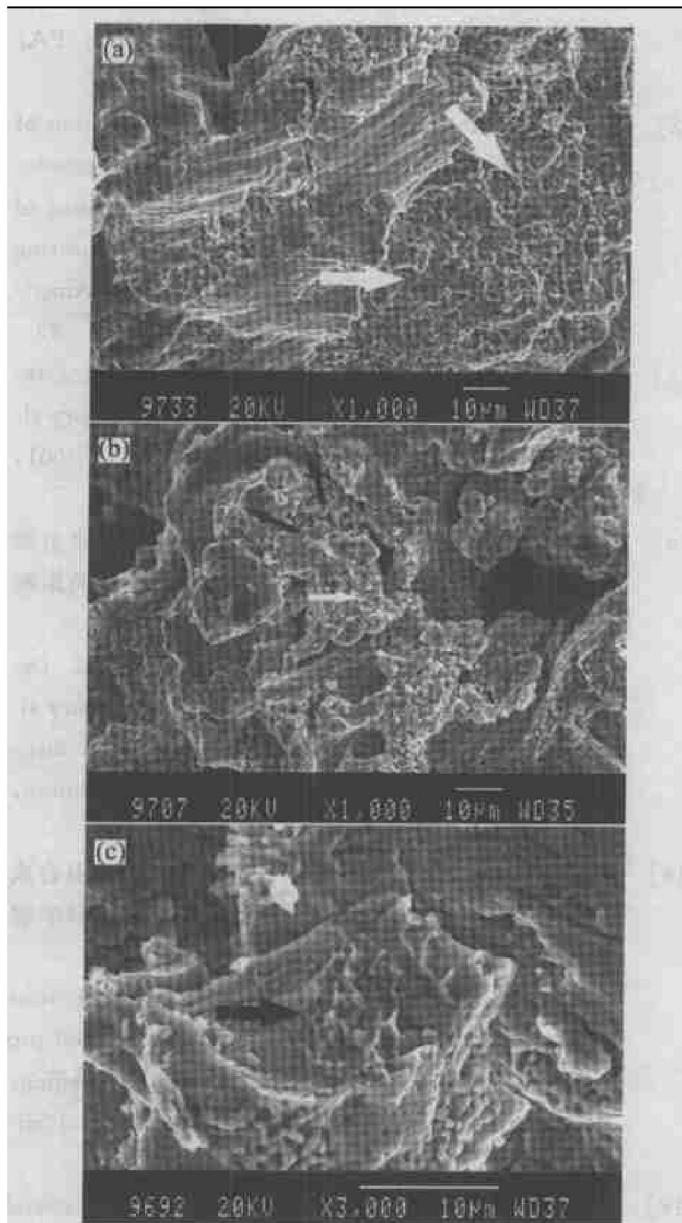


图 5 不同热爆温度下
样品压缩断口的 SEM 形貌

Fig. 5 SEM morphology of samples prepared
at different temperature

(a) —1 323 K; (b) —1 223 K; (c) —1 123 K
(white arrow in figure presents brittle fracture,
black arrow present ductile fracture)

图 4(b) 为 1 223 K 下制备的样品应力—应变曲线。经第 1 次压缩测试后, 仍然表现出部分超弹性, 但残余应变只有 0.5%, 而且在 4% 的应变时, 应

力为 140 MPa。第 2 次测试时, 依然可以达到 4% 的应变, 而没有发生断裂。且撤去应力后, 残余应变变为 0.1%。这说明超弹性性能经过 2 次测试后得到提高。在 4% 的应变下的应力增大到 160 MPa(图 4(b))。从其断裂断口的扫描电镜照片中(图 5(b)), 即观察到脆性的断口(白色箭头所示), 也能看到韧性韧窝(黑色箭头所指)。这说明 1 223 K 下制备的样品发生断裂时, 已经不是 1 323 K 样品断裂时的纯粹脆性断裂, 而是复合韧性断裂机制, 所以它在不减少孔隙度的情况下, 获得较好的超弹性, 而其脆性得到改善。这是因为它的孔洞分布比 1 323 K 更均匀, 产生的燃烧波没有 1 323 K 这么明显, 所以它的孔洞的各向异性也减弱。孔洞相联性变低, 封闭孔增多, 使得孔的尖角变少。从而孔能更好承受应力, 因为提高了它的韧性性能。

图 4(c) 所示为 1 123 K 下制备的样品, 经过第 1 次应力循环后(应变为 4.5%), 残余应力为 0.7%, 也表现出部分的超弹性。第 2 次应力循环后, 残余应变为 0.1% 左右, 且它的屈服应力明显变大。应变为 4% 时, 能承受的应力为 180 MPa, 这比前 2 种温度都要高。而且这个应力随着温度的减少呈线性增加(图 4(c))。观察断口的照片(图 5(c)), 发现全部是明显的韧性断裂韧窝, 而没有发现脆性断口。这说明 1 123 K 下主要以韧性断裂为主。

1 223 K 下制备的样品经过不同应变的多次应力循环后, 从图 4(d) 可以看出, 在应变小于 2.5% 时, 合金表现出几乎完全的超弹性。随着应变增大, 残余应变随之变大, 表现出部分超弹性。最大应变达到 6% 时, 仍然表现出很好的超弹性。

综合上述分析, 3 种温度下材料具有不同断裂机制, 从高温到低温时, 试样从脆性断裂变成脆性复合韧性断裂, 最后完全变成韧性断裂。其中以 1 123 K 的机械性能最好, 1 223 K 其次, 1 323 K 最差。但是从空洞的大小要求来考虑材料时, 热爆合成温度 1 223 K 是本实验最合适温度。

3 结论

1) 利用本设计工艺, 采用热爆法能在短时间内制备出主要相为 NiTi 的多孔 NiTi 形状记忆合金。且在 1 223 K 热爆反应合成, 合金具有大的孔隙度(53%), 高开孔率(45%), 孔隙的大小分布均匀, 孔径为 100~ 200 μm 。孔的各向异性不明显。

2) 热爆温度越高, 合成反应越剧烈, 所得 NiTi 相越多, 第二相就越少。但是随着温度的提高, 多

孔 NiTi 合金的脆性增加, 超弹性能降低。

3) 1 223 K 是本文工艺条件下最合适的热爆温度。既能获得适合应用的孔洞, 又能获得好的机械性能。即使在高达 6% 的应变下, 也有好的超弹性。其断裂机制是脆性断裂与韧性断裂的复合。

4) 合理改善孔洞的形态和分布, 减少孔的各向异性, 能很好提高多孔 NiTi 形状记忆合金的机械性能和超弹性。

REFERENCES

- [1] Itin V I, Gjunter V E, Shabalovskaya S A, et al. Mechanical properties and shape memory of porous nitinol [J]. Mater Charact, 1994, 32: 179 - 187.
- [2] Li B Y, Rong L J, Li Y Y. Stress-strain behavior of NiTi intermetallics synthesized from powder sintering [J]. Intermetallics, 2000, 8(5 - 6): 643 - 646.
- [3] Li B Y, Rong L J, Li Y Y, et al. A recent development in producing porous NiTi shape memory alloys [J]. Intermetallics, 2000, 8(8): 881 - 884.
- [4] Li B Y, Rong L J, Li Y Y, et al. An investigation of the synthesis of Ti-50% Ni alloys through combustion synthesis and conventional powder sintering [J]. Metall Trans A, 2000, 31(7): 1867 - 1871.
- [5] Li B Y, Rong L J, Li Y Y, et al. Synthesis of porous NiTi SMA by SHS: reaction mechanism and anisotropy in pore structure [J]. Acta Materialia, 2000, 48(15): 3895 - 3904.
- [6] Green S M, Grant D M, Kelly N R. Powder metallurgical processing of NiTi shape memory alloy [J]. Powder Metall, 1997, 40(1): 43 - 47.
- [7] Li B Y, Rong L J, Li Y Y. Porous NiTi alloy prepared from elemental powder sintering [J]. J Mater Res, 1998, 13(10): 2847 - 2851.
- [8] Otaguchi M, Kaieda Y, Oguro N, et al. Possibility of manufacturing of NiTi intermetallic compound by combustion synthesis [J]. J Japan Inst Metals, 1990, 54(2): 214 - 223.
- [9] Li B Y, Rong L J, Li Y Y, et al. Fabrication of cellular NiTi intermetallic compounds [J]. J Mater Res, 2000, 15(1): 10 - 13.
- [10] 张小明, 殷为宏, 郭继红. 燃烧合成 TiNi 形状记忆合金及其性能 [J]. 粉末冶金技术, 1995, 13(2): 121 - 125.
Zhang X M, Ying W H, Guo J H. Properties of TiNi shape memory alloys produced by combustion synthesis [J]. Powder Metallurgy Technology, 1995, 13(2): 121 - 125.
- [11] Vandyriff E C, Lagovelas D C, Thangaraj K, et al. Porous shape memory alloys(part I): Fabrication and characterization [A]. Proceedings of ASC 15th Annual Technical Conference [C]. Lancaster, PA: Technomic Publishing Co Inc, 2000. 239 - 247.
- [12] Thangaraj K, Chen Y C, Salama K. Fabrication of porous NiTi shape memory alloy by elemental powder sintering [A]. In: Redmont J, Mam J. Proceeding of 2000 ASME International Mechanical Engineering Congress & Exposition [C]. New York: The American Society of Mechanical Engineers, 2000. 59 - 63.
- [13] Li B Y, Rong L J, Li Y Y, et al. Novel electric resistance phenomena in porous NiTi shape memory alloys produced by SHS [J]. Scripta Materialia, 2001, 44(5): 823 - 827.
- [14] 李丙运, 戎利建, 李依依, 等. 多孔形状记忆合金的变形特性及热-机械循环对形状记忆合金性能的影响 [J]. 金属学报, 1999, 35(4): 362 - 364.
LI Bing-yun, RONG Li-jian J, LI Yi-yi, et al. Deformation behavior of porous NiTi shape memory alloy and effect of thermal-mechanical cycling on shape memory properties [J]. Acta Metallurgica Sinica, 1999, 35(4): 362 - 364.
- [15] 李丙运. 多孔 NiTi 形状记忆合金的自蔓延高温合成及显微结构与相关性能研究 [D]. 北京: 中国科学院金属研究所, 2000.
Li Bing-yun. Microstructure and Properties of Porous NiTi Shape Memory Alloys Produced by Self-propagating High-temperature Synthesis [D]. Beijing: Institute of Metal Research, Chinese Academy of Science. 2000.
- [16] Simwonis D, Naoumidis A, Dias F J, et al. Material characterization in support of the development of an anode substrate for solid oxide fuel cells [J]. J Mater Res, 1997, 12(6): 1508 - 1518.

(编辑 陈爱华)