



纳米晶NiTi形状记忆合金/Nb纳米线复合材料的超弹稳定性

王涛涛¹, 郭方敏², 王永善¹, 邹祥宇¹, 王博¹, 廖仲尼¹, 艾桃桃¹, 贺志荣¹

(1. 陕西理工大学 材料科学与工程学院, 汉中 723001;

2. 中国石油大学(北京) 新能源与材料学院, 北京 102249)

摘要: 传统NiTi形状记忆合金因其低的强度显著降低了马氏体相变的超弹稳定性, 本文通过熔炼、锻造、拔丝及退火获得了平均晶粒尺寸为14 nm的NiTi和Nb纳米线复合材料, 并通过循环拉伸测试研究了该复合材料马氏体相变的超弹稳定性。结果表明: 用6%的应变变量循环拉伸10次后, 纳米晶NiTi合金/Nb纳米线复合材料呈现低的残余应变(0.52%)、高的超弹应力(748 MPa)及低的超弹应力的降低率(16%), 此综合性能优于以往研究的NiTi合金。这主要源于纳米晶NiTi合金/Nb纳米线复合材料中纳米晶粒产生的细晶强化和Nb纳米线产生的第二相强度, 由此显著提高复合材料的强度并抑制马氏体相变过程中塑性变形的产生, 因而提高了该复合材料马氏体相变的超弹稳定性。

关键词: 纳米晶; NiTi形状记忆合金; Nb纳米线; 复合材料; 超弹性

文章编号: 1004-0609(2022)-11-3325-06

中图分类号: TG113.25

文献标志码: A

引文格式: 王涛涛, 郭方敏, 王永善, 等. 纳米晶NiTi形状记忆合金/Nb纳米线复合材料的超弹稳定性[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(11): 3325–3330. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2022-43021

WANG Tao-tao, GUO Fang-min, WANG Yong-shan, et al. Superelastic stability of nanocrystalline NiTi shape memory alloy/Nb nanowire composite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(11): 3325–3330. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2022-43021

NiTi形状记忆合金因独特的超弹性引起人们广泛的关注, 这主要源于其应力诱发可逆的马氏体相变^[1–3]。然而, NiTi合金在循环变形过程中常出现残余应变增大和相变应力减小的现象, 显著制约了其应用^[4–6], 由于马氏体相变过程中母相和马氏体相的应变不匹配而在两者界面产生位错, 这些位错一方面产生塑性变形, 增大马氏体相变后的残余应变; 另一方面, 这些位错作为后续循环变形过程中马氏体相变的形核点促进相变, 因而降低相变应力。因此提高NiTi合金的屈服强度以抑制马氏体相变过程中位错的产生成为提高NiTi合金马氏体相变

超弹稳定性的主要途径。大量研究表明^[7–9]: 通过在NiTi合金中析出Ti₃Ni₄粒子增强母相, 可以显著降低NiTi合金在马氏体相变循环过程中的残余应变, 提高合金的超弹稳定性。相比于析出强化, 通过减小NiTi合金的晶粒尺寸产生细晶强化, 也可以提高马氏体相变超弹稳定性^[10–14], 尤其是当NiTi合金的晶粒尺寸减小至纳米尺寸, 其马氏体相变的超弹稳定性显著高于超细晶和粗晶NiTi合金。

近年来, 有研究报道^[15–17]: Nb纳米线作为增强相加入NiTi合金基体, 使得该复合材料呈现强度高、模量低及弹性应变大等优异的力学性能, 同时

基金项目: 陕西理工大学人才启动科研基金资助项目(SLGRCQD2107)

收稿日期: 2022-03-14; **修订日期:** 2022-04-04

通信作者: 王涛涛, 讲师, 博士; 电话: 13391919035; E-mail: wangtaolr@126.com

研究也发现由于Nb纳米线和NiTi合金的耦合作用,使复合材料呈现诸多特殊的性能。然而,有关纳米晶NiTi和Nb纳米线复合材料马氏体相变的超弹稳定性仍少有报道。本文通过熔炼、锻造、拔丝及退火获得平均晶粒尺寸为14 nm的纳米晶NiTi和Nb纳米线复合材料,通过循环拉伸试验研究了该复合材料马氏体相变的超弹稳定性,并讨论了相关机制。

1 实验

本文通过真空感应熔炼获得 $\text{Ti}_{48}\text{Ni}_{47}\text{Nb}_5$ 合金铸锭,然后通过锻造和拔丝获得直径为0.62 mm的丝材。然后将丝材在700 °C退火5 min,在室温下将丝材冷拔至0.3 mm,丝材的截面积收缩率为76%。丝材冷拔过程不经过中间退火。随后将冷拔后的丝材经过340 °C退火10 min获得纳米晶NiTi合金和Nb纳米线复合材料丝材样品。通过FEI Tecnai F20透射电子显微镜研究退火后样品的微观组织,其中透射电镜样品通过机械研磨、抛光及Gatan 691离子减薄仪小角度离子减薄获得。采用高能XRD研究样品的相组成。通过Q20型DSC研究样品的相变行为,冷却/加热的温度范围为-80~100 °C,冷却/加热速度为5 °C/min。通过WDT II-20型拉伸试验机研究样品在循环变形过程中的超弹稳定性,其中拉伸应变为6%,拉伸的应变速率为0.001 s⁻¹,拉伸变形的循环次数为10次,拉伸丝材样品的长度为80 mm,标距为50 mm。

2 结果与讨论

图1(a)所示为复合材料丝材样品纵截面的明场像TEM像,由图1(a)可以看出,样品由等轴晶粒的NiTi和Nb纳米线(见图1(a)中黄色虚线表示)组成。用高能XRD表征了样品的相结构,结果如图1(b)所示。由图1(b)可以看出,样品中呈现NiTi-B2相的衍射环和Nb的衍射环。结合图1(a)可以确定样品由纳米晶NiTi和Nb纳米线组成。图1(c)所示为纳米晶NiTi的晶粒尺寸分布图,表明纳米晶NiTi的平均晶粒尺寸为14 nm。

已有研究报道纳米晶NiTi合金在降温过程中常发生热致 $B2 \rightarrow R$ 相相变^[18],且 R 相和 $B2$ 相都可以发生力致 $B19'$ 相变^[19]。由于本文主要关注样品力致 $B2 \rightarrow B19'$ 相变的超弹稳定性,所以需要确保样品在加载前由单一 $B2$ 相组成。图2所示为样品的DSC曲线,图2中 R_s 、 R_p 和 R_f 分别代表 R 相开始转变时的温度、 R 相最大转变量时的温度和 R 相转变结束时的温度, A_s 、 A_p 和 A_f 分别代表 $B2$ 相开始转变时的温度、 $B2$ 相最大转变量时的温度和 $B2$ 相转变结束时的温度。从DSC曲线中可得: R_s 、 R_p 和 R_f 分别为26 °C、21 °C和16 °C, A_s 、 A_p 和 A_f 分别为22 °C、27 °C和32 °C,由此可得样品相变的温度滞后($A_p - R_p$)为6 °C,此结果和以往文献中NiTi合金热致 $B2 \rightarrow R$ 相相变的温度滞后一致^[18-19]。由此,本文下面的拉伸测试温度高于26 °C,以研究NiTi/Nb复合材料力致 $B2 \rightarrow B19'$ 相变的超弹稳定性。

为了研究纳米晶NiTi/Nb复合材料力致 $B2 \rightarrow$

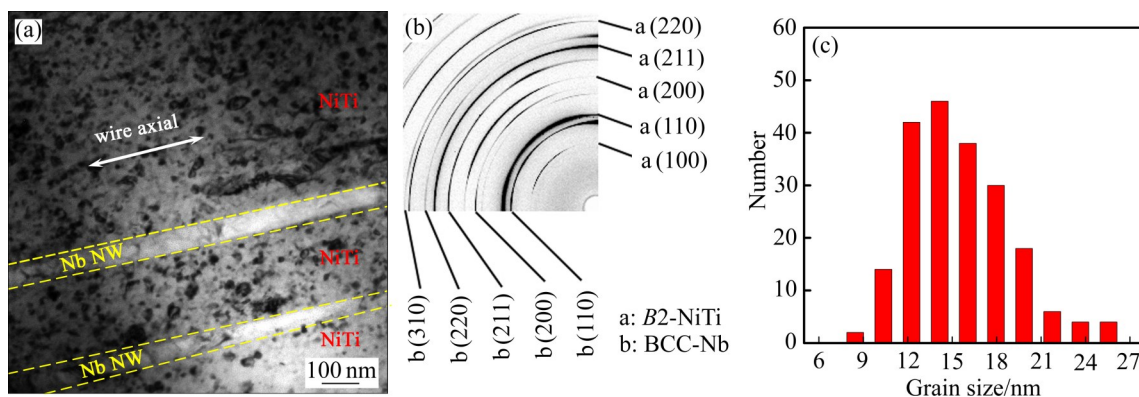


图1 退火后的NiTi/Nb样品的明场像TEM像、高能XRD衍射谱和纳米晶NiTi的晶粒尺寸分布图

Fig. 1 Bright-field TEM image of NiTi/Nb specimen after annealing(a), high-energy XRD pattern(b) and grain size statistics of nanocrystalline NiTi(c)

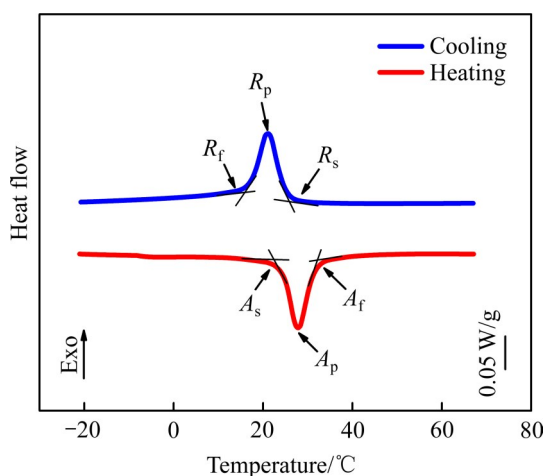


图2 NiTi/Nb 样品在降温 and 升温过程中的 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curves of NiTi/Nb specimen during cooling and heating

B19' 相变的超弹稳定性, 本文对样品在 50 °C 下进行了循环拉伸测试, 并统计了相变超弹应力和相变后的残余应变与拉伸循环次数的关系, 其中拉伸应变为 6%, 拉伸循环次数为 10 次, 结果如图 3 所示。由图 3(a) 可以看出, 样品在循环加载和卸载过程中均呈现明显的应力平台, 且呈现约 6% 的可回复应变, 这和以往研究中 NiTi 合金典型的力致可逆马氏体相变一致^[7-10]。通过样品循环拉伸的应力-应变曲线, 本文获得了样品在不同循环拉伸次数下马氏体相变的超弹应力(平台应力)和残余应变与循环拉伸次数的关系, 如图 3(b) 所示。从图 3(b) 可以看出, 样品马氏体相变的超弹应力随着循环拉伸次数的增加而逐渐降低, 而残余应变随着循环拉伸次数的增加而逐渐增大, 此结果表明纳米晶 NiTi/Nb 复合材料的超弹稳定性随着循环拉伸次数的增加而降低。其中, 样品的超弹应力由 884 MPa 减小至 748 MPa, 超弹应力减小值为 136 MPa; 同时, 样品力致马氏体相变后的残余应变由 0.38% 增加至 0.52%, 残余应变增大值为 0.14%。

由以往研究可得^[4-6]: NiTi 合金在马氏体相变过程中, 因母相和马氏体相的应变不匹配而在两者界面产生位错, 这些位错不仅因产生塑性变形而增大了马氏体相变后的残余应变, 而且促进后续循环变形过程中马氏体相形核而降低其超弹应力。因此, 随着循环拉伸次数的增多, 样品中产生的位错逐渐增大, 导致样品马氏体相变后的残余应变和超弹应力随循环拉伸次数的增加分别增大和降低。同

时, 近年来有研究表明^[17]: NiTi/Nb 纳米线复合材料在加载过程中, 因 Nb 纳米线的弹性应变小于马氏体相变应变而发生塑性变形, 此塑性变形增大了复合材料马氏体相变后的残余应变; 同时, 因 NiTi 基体和 Nb 纳米线在复合材料卸载过程中耦合, 致使发生塑性变形的 Nb 纳米线阻碍 NiTi 基体马氏体逆相变而受到压应力, 同时 NiTi 基体受拉应力, 此 NiTi 基体中的拉应力会促进其后续的马氏体相变, 因而降低复合材料的超弹应力。通过上述讨论可得: 本研究中纳米晶 NiTi/Nb 复合材料马氏体相变后的残余应变和超弹应力随循环拉伸次数的增加分别增大和降低的现象, 不仅与循环变形过程中 NiTi 基体产生的位错有关, 而且与复合材料中 NiTi 基体和 Nb 纳米线的耦合作用导致 NiTi 基体产生的拉应力有关。

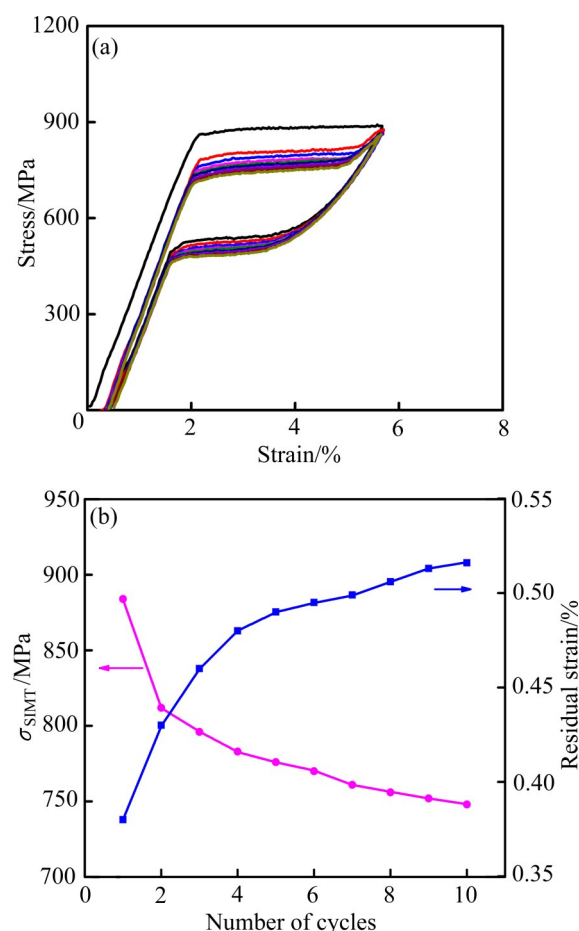


图3 样品在 50 °C 下循环拉伸的应力-应变曲线与在循环拉伸过程中超弹应力和残余应变与拉伸次数的关系

Fig. 3 Stress-strain curves of superelastic cycling to 10 loading (up to 6%) -unloading at 50 °C (a), superelastic stress and residual strain as a function of number of tensile (b)

图4所示为纳米晶 NiTi/Nb 复合材料在经过 10 次循环拉伸变形之后的超弹应力、残余应变及超弹应力降低率之间的关系,并和以往文献中的 NiTi 记忆合金(包括粗晶、超细晶、纳米晶及 Ti_3Ni_4 强化的 NiTi 合金)进行了对比^[7-14, 20-24]。其中, NiTi 合金超弹应力的降低率采用 10 次循环拉伸变形之后超弹应力的减小值($\Delta\sigma$)除以第一次拉伸变形过程的超弹应力(σ)再乘以 100 表示。由图4可以看出,在循环拉伸相同次数(10 次)之后,纳米晶 NiTi/Nb 复合材料呈现高的超弹应力、小的残余应变及低的超弹应力降低率,此综合性能优于以往研究报道的 NiTi 形状记忆合金^[7-14, 20-24]。这主要源于纳米金 NiTi/Nb 复

合材料中高密度晶界产生的细晶强化和纳米线产生的第二相强化,提高了 NiTi 基体的屈服强度,抑制了 NiTi 基体马氏体相变过程中位错的产生,因而提高了该复合材料马氏体相变的超弹稳定性。

3 结论

1) 随着循环拉伸次数的增加,样品马氏体相变的超弹应力由 884 MPa 减小至 748 MPa,超弹应力降低率为 16%。

2) 随着循环拉伸次数的增加,样品马氏体相变后的残余应变由 0.38% 增加至 0.52%,残余应变增大值为 0.14%。

3) 通过对比以往报道的 NiTi 形状记忆合金,本文获得的纳米晶 NiTi/Nb 纳米线复合材料在经过相同次数的循环拉伸变形后呈现高的超弹应力、小的残余应变及低的超弹应力的降低率。

REFERENCES

- [1] OTSUKA K, REN X. Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys[J]. Progress in Materials Science, 2005, 50: 511-678.
- [2] MIYAZAKI S. My experience with Ti-Ni-based and Ti-based shape memory alloys[J]. Shape Memory and Superelasticity, 2017, 3: 279-314.
- [3] 贺志荣, 王芳, 叶俊杰, 等. Ti-50.8Ni-0.5V 形状记忆合金的相变、组织与性能[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(2): 322-332.
HE Zhi-rong, WANG Fang, YE Jun-jie, et al. Phase transformation, microstructure and properties of Ti-50.8Ni-0.5V shape memory alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(2): 322-332.
- [4] NORFLEET D M, SAROSI P M, MANCHIRAJU S, et al. Transformation-induced plasticity during pseudoelastic deformation in Ni-Ti microcrystals[J]. Acta Materialia, 2009, 57(12): 3549-3561.
- [5] HSU W N, POLATIDIS E, ŠMÍD M, et al. Deformation and degradation of superelastic NiTi under multiaxial loading[J]. Acta Materialia, 2019, 167: 149-158.
- [6] 叶俊杰, 贺志荣, 张坤刚, 等. 时效时间和应力-应变循环对 Ti-Ni-Zr 形状记忆合金超弹性的影响[J]. 中国有色金属学报, 2021, 267(6): 1536-1544.
YE Jun-jie, HE Zhi-rong, ZHANG Kun-gang, et al. Effects

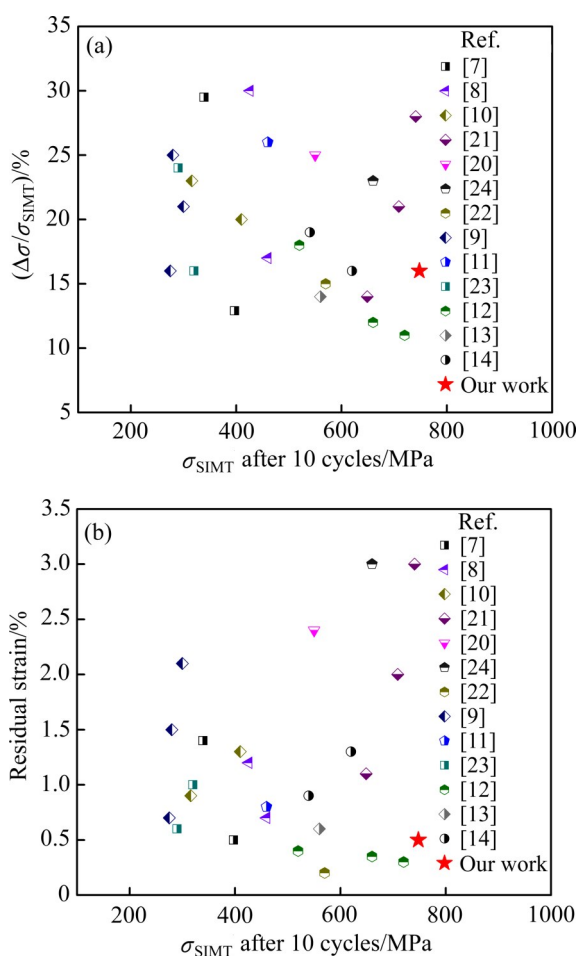


图4 纳米晶 NiTi/Nb 样品和已报道的 NiTi 合金在 10 次循环变形后的超弹应力和超弹应力的降低率的对比和残余应变和超弹应力的对比^[7-14, 20-24]

Fig. 4 Comparisons of superelastic stress and reduction rate of superelastic stress after ten tensile cycles between nanocrystalline NiTi/Nb specimen and other NiTi SMAs reported in literature^[7-14, 20-24] (a), comparisons of residual strain and superelastic stress(b)

- of aging time and stress-strain cycle on superelasticity of Ti-Ni-Zr shape memory alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 267(6): 1536–1544.
- [7] WANG X, PU Z, YANG Q, et al. Improved functional stability of a coarse-grained Ti-50.8 at.% Ni shape memory alloy achieved by precipitation on dislocation networks[J]. Scripta Materialia, 2019, 163: 57–61.
- [8] WANG X, KUSTOV S, LI K, et al. Effect of nanoprecipitates on the transformation behavior and functional properties of a Ti-50.8 at.% Ni alloy with micron-sized grains[J]. Acta Materialia, 2015, 82: 224–233.
- [9] LIU S, LIN Y, WANG G, et al. Effect of varisized Ni_4Ti_3 precipitate on the phase transformation behavior and functional stability of Ti-50.8 at.% Ni alloys[J]. Materials Characterization, 2021, 172: 110832.
- [10] TONG Y.X, CHEN F, GUO B, et al. Superelasticity and its stability of an ultrafine-grained $\text{Ti}_{49.2}\text{Ni}_{50.8}$ shape memory alloy processed by equal channel angular pressing[J]. Materials Science and Engineering A, 2013, 587: 61–64.
- [11] MAO S, WU M H, ZHANG Z, et al. Effect of cyclic loading on apparent Young's modulus and critical stress – in nano-subgrained superelastic NiTi shape memory alloys[J]. Materials Transactions, 2006, 47: 735–741.
- [12] BRAILOVSKI V, PROKOSHIN S, INAEKYAN K, et al. Functional properties of nanocrystalline, submicrocrystalline and polygonized Ti-Ni alloys processed by cold rolling and post-deformation annealing[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509: 2066–2075.
- [13] YAWNY M S A, EGGER G. Pseudoelastic cycling of ultra-fine-grained NiTi shape-memory wires[J]. Zeitschrift für Metallkunde, 2005, 96: 608–618.
- [14] OLBRICHT J, YAWNY A, CONDÓ A M, et al. The influence of temperature on the evolution of functional properties during pseudoelastic cycling of ultra fine grained NiTi[J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 481: 142–145.
- [15] HAO S, CUI L, JIANG D, et al. A transforming metal nanocomposite with large elastic strain, low modulus, and high strength[J]. Science, 2013, 339: 1191–1194.
- [16] ZHANG J, LIU Y, CUI L, et al. “Lattice strain matching”-enabled nanocomposite design to harness the exceptional mechanical properties of nanomaterials in bulk forms[J]. Advanced Materials, 2020, 32: 1904387.
- [17] WANG S, CUI L, HAO S, et al. Locality and rapidity of the ultra-large elastic deformation of Nb nanowires in a NiTi phase-transforming matrix[J]. Scientific Reports, 2014, 4: 6753.
- [18] WAITZ T, KAZYKHANOV V, KARNTHALER H P, et al. Martensitic phase transformations in nanocrystalline NiTi studied by TEM[J]. Acta Materialia, 2004, 52: 137–147.
- [19] LIANG X, XIAO F, JIN M, et al. Elastocaloric effect induced by the rubber-like behavior of nanocrystalline wires of a Ti-50.8Ni (at.%) alloy[J]. Scripta Materialia, 2017, 134: 42–46.
- [20] ŠITTNER P, SEDLÁK P, SEINER H, et al. On the coupling between martensitic transformation and plasticity in NiTi: experiments and continuum based modeling[J]. Progress in Materials Science, 2018, 98: 249–298.
- [21] CHEN Y, TYC O, MOLNÁROVÁ O, et al. Tensile deformation of superelastic NiTi wires in wide temperature and microstructure ranges[J]. Shape Memory and Superelasticity, 2018, 5: 42–62.
- [22] DELVILLE R, MALARD B, PILCH J, et al. Microstructure changes during non-conventional heat treatment of thin Ni-Ti wires by pulsed electric current studied by transmission electron microscopy[J]. Acta Materialia, 2010, 58: 4503–4515.
- [23] ZOTOV N, PFUND M, POLATIDIS E, et al. Change of transformation mechanism during pseudoelastic cycling of NiTi shape memory alloys[J]. Materials Science and Engineering: A, 2017, 682: 178–191.
- [24] TYC O, HELLER L, VRONKA, et al. Effect of temperature on fatigue of superelastic NiTi wires[J]. International Journal of Fatigue, 2020, 134: 105470.

Superelastic stability of nanocrystalline NiTi shape memory alloy/Nb nanowire composite

WANG Tao-tao¹, GUO Fang-min², WANG Yong-shan¹, ZOU Xiang-yu¹, WANG Bo¹,
LIAO Zhong-ni¹, AI Tao-tao¹, HE Zhi-rong¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723001, China;

2. Department of Materials Science and Engineering, China University of Petroleum Beijing,
Beijing 102249, China)

Abstract: The conventional coarsed NiTi shape memory alloy often exhibits poor superelastic stability during martensitic transformation owing to their low strength. In this study, the nanocrystalline NiTi with an average grain size of 14 nm and Nb nanowires composites were obtained by melting, forging, wire drawing and annealing, the superelastic stability of composites was investigated by cyclic tensile tests. The results show that the nanocrystalline NiTi/Nb nanowire composite exhibits lower residual strain (0.52%), higher superelastic stress (748 MPa) and lower reduction rate of superelastic stress (16%) after ten cycles of loading (up to 6%)-unloading, which overall performance is improved compared to previous NiTi-based shape memory alloy. It is suggested that the improved superelastic stability of nanocrystalline NiTi/Nb nanowire composite mainly stems from enhancing the strength of the NiTi matrix by nano-grains and Nb nanowire, which resisting plastic deformation during the repetitive martensitic transformation and improving the superelastic stability.

Key words: nanocrystalline; NiTi shape memory alloy; Nb nanowires; composite; superelasticity

Foundation item: Project(SLGRCQD2107) supported by the Scientific Research Startup Program of Shaanxi University of Technology, China

Received date: 2022-03-14; **Accepted date:** 2022-04-04

Corresponding author: WANG Tao-tao; Tel: +86-13391919035; E-mail: wangtaolr@126.com

(编辑 刘锦伟)