

近等原子比 NiTi 形状记忆合金的超弹性^①

黄兵民 王永前 程建霞 赵连城

(哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

摘 要 研究了冷拔量、热处理工艺参数对 Ti-49.8% Ni 合金丝材的超弹性的影响。结果表明不同冷拔量、不同退火工艺处理的丝材获得完全超弹性的温度区间、超弹性特性都不相同, 获得最大超弹性应变量的处理工艺为冷拔量 39%、退火温度 723 K、保温时间 30 min。

关键词 形状记忆合金 相变超弹性 NiTi 形状记忆合金

形状记忆合金具有形状记忆、相变超弹性以及高阻尼等多种特性。这些特性有的已得以实际应用, 有的尚待进一步开发。在目前大家熟知的各种记忆合金中、TiNi 合金由于其优越的形状记忆性能、机械性能及生物相容性一直受到了广泛重视。与其形状记忆特性的应用相比, NiTi 合金超弹性的工程应用尚不多见^[1]。这主要是由于缺少必要的设计参数。研究表明, TiNi 合金的合金成分及机械或热处理工艺参数对相变超弹性影响很大。对于近等原子比的 TiNi 合金经完全退火处理后, 由于母相屈服强度较低, 因而只能获得部分超弹性。热-机械处理是提高母相强度获得完全超弹性的有效手段^[2, 3]。然而, 对于这方面工作尚缺乏系统研究。本文旨在针对冷拔量及退火工艺对 Ti-49.8% Ni 合金丝超弹性的影响进行系统研究, 以便为 NiTi 合金超弹性的应用提供基本的设计依据。

1 试验方法

试验用材料是 Ti-49.8% Ni 合金丝材。原始直径为 3.2 mm 的丝材在室温下经冷拔加中间退火工艺拔至直径为 1.0 mm。中间退火温度为 923 K, 保温 15 min, 两次退火间的最大冷

拔量约为 40%。直径 1.0 mm 的丝材在室温下进行冷拔, 获得冷拔量分别为 6.9%、22%、31% 及 39% 的试样。不同冷拔量试样在真空状态下, 于 573 K 到 773 K 温度区间退火处理, 保温时间为 30 min。拉伸试验在 Shimadzu Autography DSS-10T-S 电子拉伸机上进行, 试样标距长度为 100 mm, 应变速率为 1.6×10^{-4} 。拉伸时试样浸入水浴中以实现不同温度下的拉伸试验。

2 试验结果

图 1 所示为不同冷拔量的 Ti-49.8% Ni 合金丝材经 623 K 退火处理后的应力—应变曲线。从图中可知, 当冷拔量为 6.9% 时在 293 ~ 318 K 温度区间不能获得完全的相变超弹性, 这是由于在拉伸过程中母相发生了塑性变形导致不可恢复的应变, 从而不能获得完全的相变超弹性。但当冷拔量超过 20% 时, 在一定的温度区间出现完全的相变超弹性。如图 1 (c)、(d) 所示, 随着冷拔量增加出现完全超弹性的温度区间增宽。当冷拔量为 20% 时仅在 5 K 范围内出现完全的相变超弹性, 冷拔量为 39% 时温度区间增至 15 K。上述结果表明, 增大冷拔量有利于提高 NiTi 合金丝材获得完全

① 收稿日期: 1995-06-05; 修回日期: 1995-11-01 黄兵民, 25 岁, 男, 博士研究生

相变超弹的温度区间^[2, 4, 5]。这与 Ti50.2% Ni 合金丝材的试验结果相同^[6]。

图2示出了冷拔量为39%的丝材试样经不同温度退火处理后所得到的应力-应变曲线。从图中可以看到, 退火温度对冷拔试样的相变超弹性特性有明显影响。随着退火温度的提高相变滞后略有增大, 相变超弹性屈服平台愈来愈明显。当退火温度为673 K和723 K时, 在293~328 K温度区间能获得完全相变超弹性, 比经773 K退火试样获得完全超弹性温度区间宽, 但较573 K退火后试样所获的完全超弹性温度区间窄。图3所示为试样可获得的完全可恢复相变超弹性应变量与热-机械处理工艺之间的关系。从图中可知冷拔量为39%的试样经723 K退火后, 能获得的完全可恢复相变超弹性应变量达7.8%。

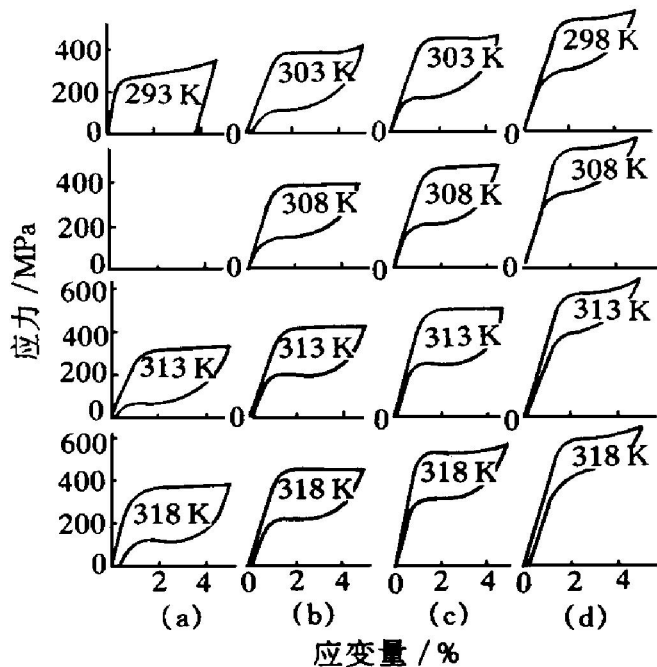


图1 不同冷拔量丝材经623 K退火后,

在不同温度下拉伸的应力-应变曲线

(a) —6.9%; (b) —22%; (c) —31%; (d) —39%

图4示出了应力诱发马氏体临界应力与试验温度之间的关系。从图中可知不同工艺处理试样的应力诱发马氏体临界应力与温度之间均满足 Clausius-Clapeyron 关系。当冷拔量较小及经低温退火处理后曲线斜率 $d\sigma/dT$ 大约为 3.7 MPa/K, 当退火温度高于 673 K 时, $d\sigma/dT$

约为 5.8 MPa。这表明 $d\sigma/dT$ 的大小并不完全由合金成分决定^[7]。从图4中还可看到, 冷拔量增加, 相同温度下应力诱发马氏体临界应力明显升高。

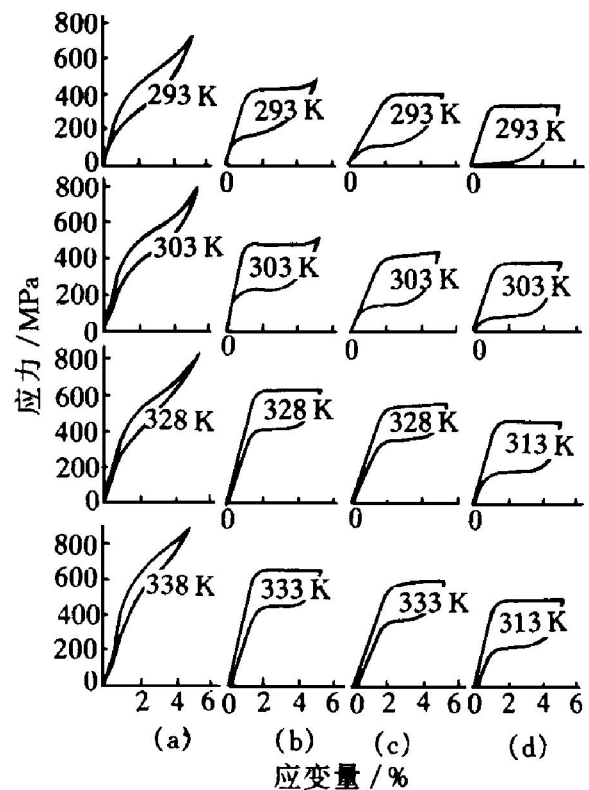


图2 不同退火温度对冷拔量39%的丝材的应力-应变曲线的影响

(a)—573 K; (b)—673 K; (c)—723 K; (d)—773 K

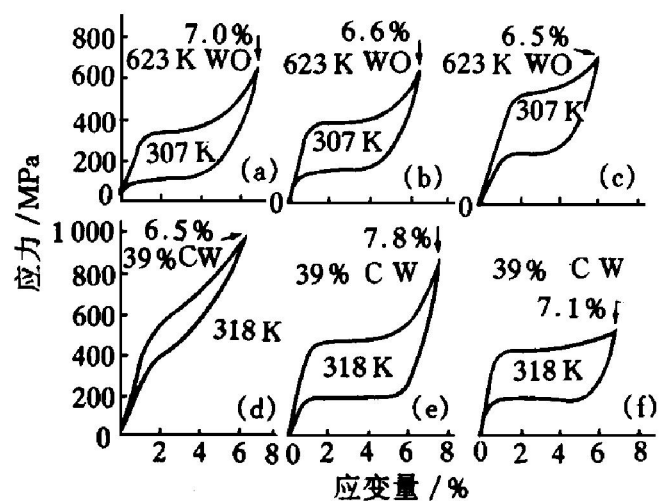


图3 冷拔量、退火温度对 Ti-49.8% Ni 丝材超弹性应变量的影响

冷拔量: (a) —22%; (b) —31%; (c) —39%

退火温度: (d) —573 K; (e) —723 K; (f) —773 K

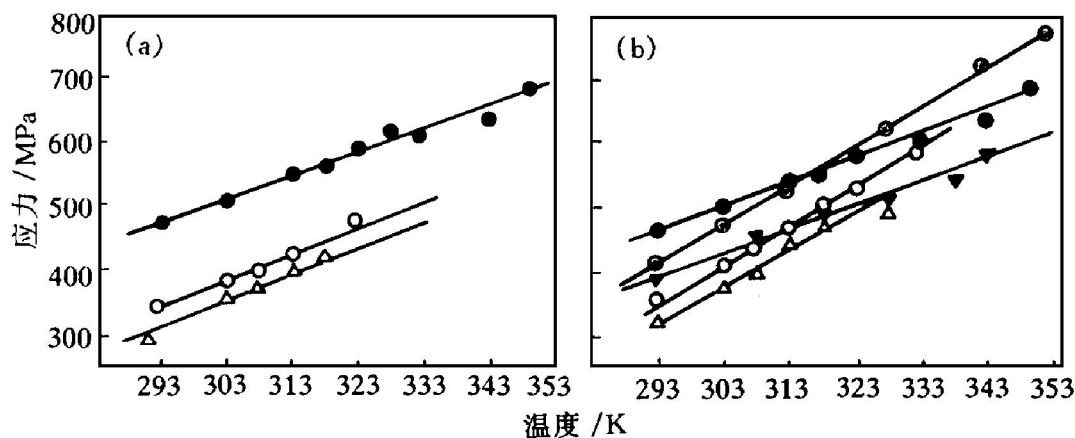


图4 经不同工艺处理后, Ti-49.8% Ni 丝材应力诱发马氏体临界应力随温度变化曲线

(a) —冷拔量为 22%~39%, 退火温度为 623 K;

(b) —冷拔量为 39% 丝材, 经 573~773 K 温度区间不同温度退火处理;

(a) 中: ●—39%; ○—31%; △—22%; (b) 中: ▼—573 K; ●—623 K; ○—673 K; ○—723 K; △—773 K

3 讨论

上述试验结果分析可见, 热-机械处理工艺对近等原子比 NiTi 合金的相变超弹性有很大影响。试验中, 冷拔丝材的退火温度低于再结晶温度, 因此冷拔变形引入的位错等晶体缺陷得以在母相中保留, 使得母相明显强化。

图 5 为母相强度对相变超弹性影响的示意图。AB、CD 分别表示固溶处理和冷拔退火处理丝材的母相屈服强度随温度变化曲线, EF、GH 表示固溶处理和冷拔退火丝材的应力诱发马氏体临界应力随温度变化曲线。可见, 在同一温度下, 冷拔退火态丝材的母相屈服强度明显比固溶处理试样的高。同时, 由于母相中位错等晶体缺陷的引入, 也使得应力诱发马氏体临界应力较固溶态高, 但其提高幅度相对较小。这是由于应力诱发马氏体临界应力主要取决于相变热力学参数, 而母相发生屈服则是位错滑移的结果。因此, 位错对母相的强化作用明显高于对应力诱发马氏体临界应力的影响。在应力诱发马氏体相变过程中易造成局部应力集中, 从而产生真实变形。但由于冷拔退火态丝材的母相得到强化, 这一现象将被有效地抑制, 所以经冷拔退火处理的丝材易获得完全的相变超弹性, 并且随着冷拔量增加, 母相强化

效果更为显著, 获得的完全超弹性应变量趋于理论值^[2]。

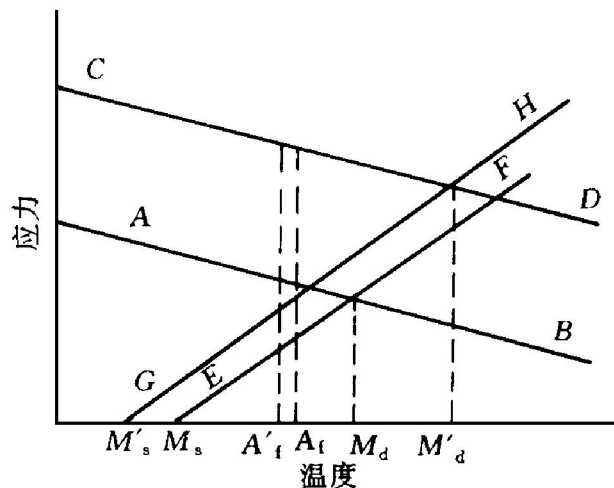


图5 母相强度对 NiTi 合金相变超弹性的影响示意图

NiTi 合金出现超弹性的温度区间为 A_f — M_d , A_f 为马氏体逆转变终了温度, M_d 为应力诱发马氏体上限温度。丝材经冷拔退火处理后母相强度提高, 导致丝材的 A_f 温度降低至 A'_f , M_d 温度上升至 M'_d 。所以经冷拔退火处理后, 出现超弹性的温度区间增宽, 随着冷拔量增加, 出现超弹性的温度区间变得更宽。

此外, 可获得的可逆应变量在一定程度上依赖于应力诱发形成的马氏体的取向。Saburi 研究表明^[4], NiTi 合金热轧以后呈现明显的

各相异性,沿热轧方向切出的试样表现出比沿垂直于轧制方向切出的试样更好的相变超弹性。因而丝材经冷拔变形产生的织构可能会有利于提高相变超弹性应变量。除了以上两种因素以外,由于冷拔变形引入的微观和宏观残余应变场对相变超弹性亦有影响。这部分工作尚未进行深入研究。从 NiTi 合金相变超弹性的工程应用角度看,应着重考虑超弹性应变量,应力滞后大小,出现完全相变超弹性温度区间以及应力诱发马氏体临界应力等设计参数。本文工作表明,这些参数随着冷拔量、退火工艺的改变发生很大变化。因此,可以采用适当的热-机械处理工艺,使 NiTi 合金呈现不同的相变超弹性,从而,满足不同的工程应用需要。

4 结论

(1) 冷拔变形及随后进行的退火处理对 Ti-49.8%Ni 合金丝材的相变超弹性有很大影响。

(2) 经一定的冷拔及退火处理能在 45 K

温度范围内获得完全的相变超弹性。

(3) 最大完全可恢复的超弹性应变量为 7.8%, 处理工艺为: 冷拔量 39%, 退火温度 723 K, 保温 30 min。

参考文献

- 1 Miura F *et al.* Orthodontics and Dento Orthopedics, 1986, (1): 90.
- 2 Miyazaki S, Ohmi Y, Otsuka K, Suzuki Y. J de Physique, 1982, 43: C4- 255.
- 3 Saburi T *et al.* J Iron and Steel Inst, Japan, 1986, 72: 571.
- 4 Saburi T. In: Proc MRS Int Meeting on Adv Mater MRS, Vol. 9. Pittsburgh, 1989: 77.
- 5 Saburi T, Tatsumi T, Nenno S. J de Physique, 1982, 43: C4- 261.
- 6 Miyazaki S, Imai T, Igo Y, Otsuka K. Metall Trans 1986, 17A: 115.
- 7 Saburi T *et al.* In: Proc Int Conf on Solid-Solid Phase Transformation. Pittsburgh, 1981: 1544.
- 8 张春生. 博士论文. 哈尔滨工业大学, 1992.

PSEUDOELASTICITY OF NEAR-EQUIATOMIC NiTi SHAPE MEMORY ALLOY

Huang Binmin, Wang Yongqian, Cheng Jianxia, Zhao Liancheng

School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001

ABSTRACT Influence of cold drawing and annealing treatments upon pseudoelasticity of NiTi wire with 49.8% Ni has been examined. It was shown that complete pseudoelasticity and different pseudoelastic characteristics were observed over a temperature range up to 45 K under varying cold drawing and annealing conditions. Excellent pseudoelasticity can be obtained in Ti-49.8%Ni wire annealed at 723 K for 30 min after 39% cold drawing reduction.

Key words shape memory alloy pseudoelasticity NiTi shape memory alloy

(编辑 朱忠国)