

Ni-Ti-Nb 宽滞后记忆合金的显微组织和力学性能^①

张春生 蔡 伟 王永前 赵连城
(哈尔滨工业大学 433 信箱, 哈尔滨 150001)

摘 要

用金相显微镜、电子探针及低温拉伸试验研究了采用不同熔炼方法获得的 Ni-Ti-Nb 宽滞后记忆合金的显微组织和力学性能。结果表明, 熔炼方法不同会影响合金铸锭中的 C、O 含量; 随合金中 C、O 等间隙原子含量的增高, (Ti, Nb)₂Ni 相增多, 并趋于呈偏聚态分布, 明显降低合金的塑性。(Ti, Nb)₂Ni 相的含量和分布形态是影响合金力学性能的主要因素。

关键词: Ni-Ti-Nb 合金 形状记忆 显微组织 力学性能

Ni-Ti-Nb 系形状记忆合金具有相变滞后宽、加工性能优良等特点, 用其制成的紧固件和连接件可在常温下贮存, 不需要保存在液氮中, 工程应用极为方便。关于合金的显微组织和相组成已有过报导^[1, 2], 但合金的显微组织和组成相的数量、分布形态对力学性能的影响尚缺乏研究。本文采用多种熔炼方法制备 Ni-Ti-Nb 合金, 分析其显微组织和力学性能, 目的在于查明组织和性能之间的内在关系, 探讨熔炼合金的合适方法。

1 实验材料和方法

1.1 材料制备

采用五种不同熔炼方法制备 Ni-Ti-Nb 合金。(1) 水冷铜坩埚感应熔炼(由美国 Raychem 公司提供); (2) 水冷铜坩埚非自耗电弧炉一次熔炼, 再经水冷铜坩埚自耗电弧炉二次熔炼; (3) 水冷铜坩埚凝壳电弧炉一次熔炼, 并采用离心浇注; (4) 水冷铜坩埚非自耗电弧炉一次熔炼, 再经高纯石墨坩埚感应炉重熔;

(5) 高纯石墨坩埚感应炉一次熔炼。合金的化学成分列于表 1。

表 1 合金的化学成分(at.-%)和马氏体相变温度(℃)

样品 编号	Ni	Ti	Nb	C	O	<i>M_s</i>
1	47	44	9			-90
2	47.42	43.30	8.95	0.036	0.25	-40
3	47.51	43.72	8.74			-95
4	47.85	43.55	7.89	0.20	0.52	-90
5	46.59	43.60	8.87	0.53	0.40	-89

1.2 样品制备

合金铸锭经显微组织分析后在 850℃ 扩散退火 10h, 然后在 850℃ 热锻和热轧 0.5mm~1.2mm 厚的板材。拉伸试样采用线切割加工, 封入真空度为 0.1MPa 的石英玻璃管内, 加热至 850℃, 保温 0.5h 后随炉冷却。由电阻率-温度曲线测得合金退火试样的马氏体相变温度(*M_s*)列于表 1。

1.3 显微组织分析和力学性能测试

金相显微组织分析在 NEOPHOT-1 型卧式金相显微镜上进行, 腐蚀剂采用体积比为 1:2:10 的氢氟酸、硝酸和水的混合液, 室温下腐

① 国家自然科学基金资助项目 收稿日期: 1993 年 5 月 17 日; 修回日期: 1993 年 7 月 13 日

蚀时间为 10~20 s。合金相组成及各相成分分析在日本电子公司的 JXA-733 电子探针 X 射线显微分析仪上进行,加速电压为 20 kV,束流大小为 2×10^{-8} mA。为避免表面凹凸不平造成分析误差,试样经抛光和清洗,不腐蚀。合金组成相的相对含量在 VICOM-VDP 图象分析仪上测定。拉伸试验在 INSTRON-1186 型电子万能试验机上进行,应变速率为 4.1×10^{-4} s⁻¹,低温冷却介质采用体积比为 1:3 的甲基环己烷和石油醚的混合液,用液氮致冷^[3]。

2 试验结果与分析

2.1 显微组织

金相显微组织分析结果表明,由上述各种熔炼方法获得的 Ni-Ti-Nb 合金其组织均比较均匀,没发现有明显的偏析,晶粒呈枝晶形态,如图 1 所示。图 2 为合金的高倍金相显微组织,由图可见,显微组织明显为初晶相加共晶体组织。经电子探针成分分析和 X 射线结构分析确定初晶相为 β -TiNi,共晶体为 β -TiNi 和 β -Nb 两相组成^[2]。

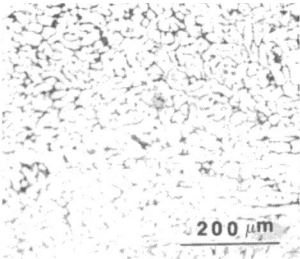


图 1 合金铸态低倍金相显微组织

电子探针背散射电子象分析结果表明,Ni-Ti-Nb 合金显微组织中除上述 β -TiNi 和 β -Nb 相外,还出现块状的 (Ti, Nb)₂Ni 相^[2],其含量、形态和分布随熔炼方法不同而有所变化。表 2 列出了各合金试样中 (Ti, Nb)₂Ni 相的

体积百分含量和尺寸的图象分析结果,由表中可见合金 5 中 (Ti, Nb)₂Ni 相的含量是其它合金中的 2~3 倍。同时还发现合金 1、2、3、4 中

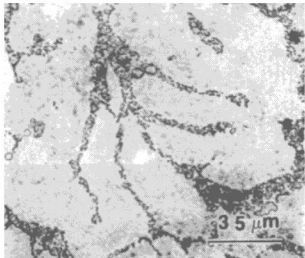


图 2 合金铸态高倍金相显微组织

表 2 合金试样中 (Ti, Nb)₂Ni 相的体积百分含量和尺寸

	1	2	3	4	5
vol.-%	2.1	1.9	2.0	2.8	4.5
颗粒尺寸/ μm	2.7	0.8	1.4	2.6	2.2

(Ti,Nb)₂Ni 相呈无偏聚的不均匀分布,但合金 5 中的 (Ti,Nb)₂Ni 相明显呈偏聚态分布。表 3 列出了各合金中 (Ti,Nb)₂Ni 相的电子探针成分分析结果,由表中可见,合金 5 中 (Ti,Nb)₂Ni 相的三个元素总含量为 83~84%,表明其中可能含有其它元素。经波谱分析发现 C_K 的特征谱线在合金 5 中的 (Ti,Nb)₂Ni 相区域出现较高的峰值,如图 3 所示,表明其中含有一定量的碳,在其它合金中未观察到这一现象。这一结果是由于合金 5 在熔炼过程中与石墨坩埚接触产生碳的污染所致。合金 4 经一次熔炼形成合金后,在重熔时也与石墨坩埚接触,但其碳污染程度较轻。

表 3 合金试样中 (Ti, Nb)₂Ni 相的成分

合金 试样	Ni	Ti	Nb	合计
1	32.894	59.334	7.762	100.000
2	32.777	59.538	7.685	100.000
3	32.834	59.456	7.710	100.000
4	32.543	59.925	7.482	100.000
5	5.206	60.310	17.589	83.105

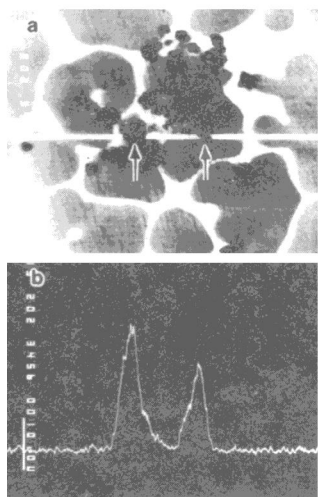


图3 合金5的背散射电子象(a)和C, K线扫描象(b)

2.2 力学性能

合金试样在室温下拉伸变形的应力—应变曲线如图4所示。由图可见,应力—应变曲线上均出现明显的屈服平台,这是形变诱发马氏体相变产生相变诱发塑性的结果。试验表明各合金试样的屈服强度在室温下相近,但延伸率差别很大。合金1、2、3的延伸率较高,均在20%以上,明显高于合金4、5;合金1在室温下的延伸率可达40%以上;而合金5在室温下的延伸率不超过12%。

图5为合金试样在-60℃下拉伸变形的应力—应变曲线。由图可见,应力—应变曲线上也出现屈服平台,但较短,屈服平台终止后产生明显的加工硬化。各合金试样的屈服强度有明显差别,其中合金2的屈服强度较低。由表1可知合金2的马氏体相变点 $M_s = -40^\circ\text{C}$,明显高于其它合金。在-60℃下合金2试样处于马氏体相状态,外力下马氏体孪晶界面和马氏体变体界面易于运动,从而产生屈服,因

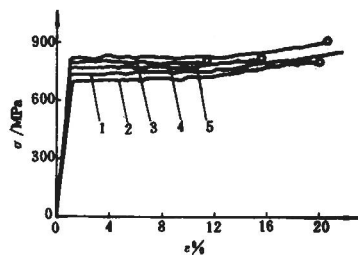


图4 合金试样在室温(20℃)下拉伸时的应力—应变曲线

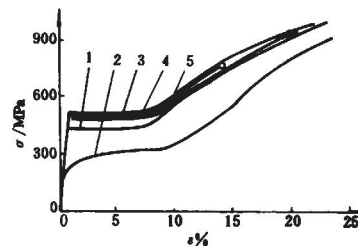


图5 合金试样在-60℃下拉伸变形时的应力—应变曲线

此合金2的屈服强度较低。与在室温下的相比较,合金试样在-60℃下的延伸率均有所提高。其中,合金1、2、3的延伸率超过25%,而合金5的延伸率虽然有所增加,但仍较低,不超过15%。

3 讨论

Ni-Ti-Nb合金的 $(\text{Ti}, \text{Nb})_2\text{Ni}$ 相为一硬相,其晶体结构被确定为面心立方结构^[2],与TiNi二元合金中的 Ti_2Ni 相相同,其点阵常数也比较接近。

在TiNi二元合金中, Ti_2Ni 相通常在富Ti合金(Ti含量>50.0at.-%)中形成,其成分和点阵常数比较稳定,不随合金成分的变化而变化^[4]。然而在间隙原子如C、N和O的作用下, Ti_2Ni 相在富Ni的TiNi二元合金中也可形成;

当 Ti_2Ni 相中含有 C、N 和 O 等间隙原子时, 其点阵常数亦略有增大^[5, 6]。与此相似, 在 C、O 含量增高的情况下, Ni-Ti-Nb 合金中的 $(\text{Ti}, \text{Nb})_2\text{Ni}$ 相的含量也增多。由上述图象分析结果可见, 用石墨坩埚熔炼的合金 5, 由于其中 C 和 O 含量较高, 合金显微组织中 $(\text{Ti}, \text{Nb})_2\text{Ni}$ 相的含量明显增多, 其体积百分含量约为水冷铜坩埚熔炼的合金 1、2、3 的 2~3 倍。电子探针线扫描成分分析结果证实, 5 号合金中的 $(\text{Ti}, \text{Nb})_2\text{Ni}$ 相中含有一定量的 C, 其含量明显高于基体。

统计分析表明, 含 C 的 $(\text{Ti}, \text{Nb})_2\text{Ni}$ 相多呈偏聚态分布。显然, 塑性变形能力较差的 $(\text{Ti}, \text{Nb})_2\text{Ni}$ 相的增多及其呈偏聚态分布, 会降低合金的延伸率, 影响合金的塑性。因此选择合适的熔炼方法, 降低合金中 C 和 O 等间隙原子的含量, 以减少 $(\text{Ti}, \text{Nb})_2\text{Ni}$ 相, 改善其分布形态, 从而提高合金的塑性, 是获取 Ni-Ti-Nb 宽滞后记忆合金所必须考虑的问题。

4 结 论

(1) 熔炼 Ni-Ti-Nb 宽滞后记忆合金不宜采

用石墨坩埚感应炉。

(2) $(\text{Ti}, \text{Nb})_2\text{Ni}$ 相的含量随合金中 C、O 等间隙原子含量的增多而增多, 并趋于呈偏聚态分布, 明显降低合金的塑性。

(3) Ni-Ti-Nb 合金中 $(\text{Ti}, \text{Nb})_2\text{Ni}$ 相的数量、形态和分布是影响合金塑性的主要因素。

参考文献

- 1 Melton K N, Proft J L, Duerig T W. In: Proc of the MRS Int'l. Meeting on Advanced Materials. Materials Research Society, 1989, 9: 165.
- 2 Zhang C S, Zhao L C. In: Shi C X *et al* (eds), Proc of the 1st Int'l. Conf on Advanced Materials and Processing (PRICM-1). The Minerals, Metals & Materials Society, 1992, 1: 913.
- 3 Zhang C S, Zhao L C, Duerig T W, Wayman C M. Scripta Met, 1990, 24(9): 1807.
- 4 Jackson C M, Wagner H J, Wasilewski R J. NASA-SP5110, 1972, 57.
- 5 Nishida M, Wayman C M. Met Trans, 1986, 17: 1525.
- 6 Wasilewski K J, Butler S K, Hanlon J E. Metal Science J, 1967, 1: 104.