

Co 掺杂对 NiTiNb 形状记忆合金 组织和性能的影响

隋解和¹, 刘爱莲², 黎云飞¹, 蔡伟¹

(1. 哈尔滨工业大学, 黑龙江 哈尔滨 150001)

(2. 黑龙江科技学院, 黑龙江 哈尔滨 150027)

摘要: 研究了 Co 掺杂对宽滞后 NiTiNb 合金的组织结构、相变行为、形状记忆效应和力学性能的影响。结果表明: Co 的添加不仅有效抑制了 NiTiNb 合金中的(Ti,Nb)₂Ni 相的形成, 同时还降低了合金的马氏体相变开始温度(M_s); 掺 Co 在维持相变滞后(111 °C)较高水平的情况下, 使 NiTiNb 合金的屈服强度、延伸率、恢复力和最大恢复率分别从 320 MPa、20%、434 MPa 和 5.3%增加到 460 MPa、24.5%、486 MPa 和 7.8%。因而合金化是提高 NiTiNb 合金强度和恢复力的一种有效方式。

关键词: NiTiNb 合金; 相变行为; 形状记忆效应; 力学性能

中图分类号: TG174.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)10-1752-04

NiTiNb 宽滞后形状记忆合金是在 1986 年以后发展起来的一种新型实用工程记忆合金, 该合金经适当的变形后相变滞后明显变宽, 可达 150 °C^[1]。用这种合金制作的连接紧固件可在室温下存储, 工程应用极为方便, 因此受到工程界的极大关注^[2-6]。作为管路连接件的形状记忆材料必须具有低的 M_s 和高的强度(屈服强度和抗拉强度), 尤其是屈服强度更为重要, 因为如果外加应力超过材料的屈服强度, 材料就会发生大量的塑性变形, 管接头也会因此而松动。同时恢复力亦是管路连接件重要的性能指标。因此, 在保证足够的相变滞后的前提下, 通过各种手段提高 NiTiNb 合金的强度和恢复力对实际工程应用具有十分重要的意义。

NiTiNb 合金的宽滞后现象和应变恢复特性与 β -Nb 相密切相关, β -Nb 粒子本身的形变特点对合金的相变与力学行为均将产生一定的影响^[2,3]。当合金化元素使 β -Nb 相得到强化后, 合金形变特点也将随之发生变化。本研究拟采用合金化手段来达到提高 NiTiNb 合金强度和恢复力的目的。目前有关 Co 对 TiNiNb 宽滞后记忆合金显微组织、相变和力学行为的影响的系统研究还鲜见报道。而已有的研究表明^[7,8], Co 在二元 TiNi 合金中的微量掺入能有效提高合金的强度, 改善合金力学性能。本研究在 NiTiNb 中掺入微量 Co 元

素替代 Ni, 考察 Co 对 NiTiNbCo 合金的组织结构、马氏体形变和力学行为的影响。

1 实验

试验用 Ni_{46.5}Ti_{44.5}Nb₉ 和 Ni_{45.5}Ti_{44.5}Nb₉Co₁ 试样以纯度为 99.7% (质量分数, 下同) 的海绵钛、99.97% 的镍屑以及 99.95% 的 Nb 块和 99.97% 的电解钴为原料, 采用高真空电弧熔炼及块体金属非晶制备设备熔炼。为了保证铸锭化学成分的均匀性, 每个试样在充分磁搅拌下反复翻转熔炼 4 次。铸锭经 850 °C, 1 h 退火后, 采用机械方法去除氧化皮, 然后在单辊热轧机上于 850 °C 热轧成厚约 1.2 mm 的轧制态板材。轧制单次平均减薄量约 1 mm, 总轧制变形量约为 90%。

采用 S-4700 型扫描电子显微镜的背散射电子像观察组织, 并利用其配备的能谱(EDS)测量合金组成相的化学成分。利用 RigaKu-D/max-rB 型 X 射线衍射仪对合金试样进行结构分析。采用 Pekin-Elmer Diamond 型差示扫描量热仪(DSC)测试合金的相变温度, 测试温度区间为-150~100 °C, 升降温速率为 20 °C/min。拉伸试验在 MTS-810 型电子万能拉伸试验机上进行, 应变速率采用 $4.1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, 采点速度 10 点/s。恢复力测试在 INSTRON-5500R 变温拉伸试验机上进行。采

收稿日期: 2008-09-15

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(50801018); 哈尔滨工业大学优秀青年教师培养计划(HITQJNS.2007.015); 哈尔滨工业大学创新基金(HIT.NSRIF.2008.34)

作者简介: 隋解和, 男, 1979 年生, 博士, 讲师, 哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001, 电话: 0451-86412505, E-mail: suijiehe@hit.edu.cn

用弯曲法测量合金的形状记忆效应。

2 结果与讨论

2.1 合金的组织与相结构

图 1 所示为铸态 NiTiNb 和 NiTiNbCo 合金的背散射电子像。从图中可以看出, 掺 Co 合金的共晶组织形貌与 NiTiNb 合金基本相似, 均由细小的白色片层状或颗粒状的 β -Nb 相和黑色基体相构成。所不同的是, 在 NiTiNb 合金中观察到少量黑色块状颗粒, 如图 1a 中箭头所示, 其直径约 1 μm , 甚至更小。为了进一步确定黑色相, 铸态 NiTiNb 合金背散射电子像及元素线扫描分布曲线如图 2 所示。图 2 中 3 条曲线分别代表横线部位 Ni、Ti、Nb 元素的分布。由图中 Ni、Ti、Nb 元素的线分布曲线可知, 当电子束扫到黑

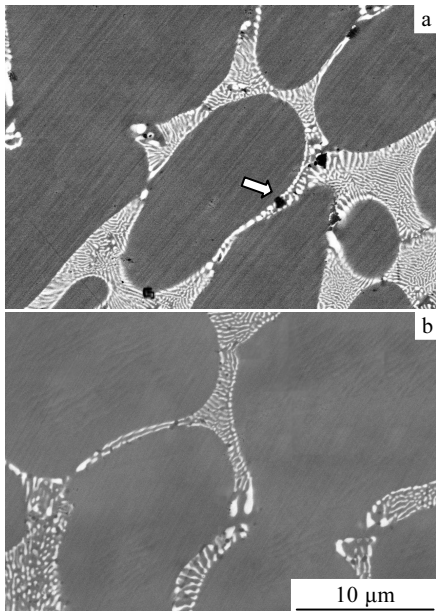


图 1 铸态 NiTiNb(Co)合金扫描背散射电子像

Fig.1 SEM back-scattered photographs of the as-cast NiTiNb(a) and NiTiNbCo(b) alloys

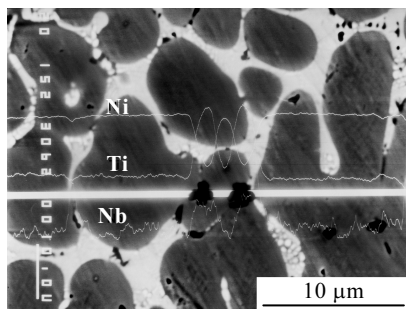


图 2 铸态 NiTiNb 合金背散射电子像及元素线扫描分布曲线

Fig.2 Back-scattered electron image, and line distribution of Ni, Ti, Nb elements in the as-cast NiTiNb alloys

色区域时, Ti 的计数升高呈现峰值, Ni 的计数降低呈现低谷。这表明该黑色相是一种富 Ti 贫 Ni 相。同时结合文献[4], 可初步判定黑色区域为 $(\text{Ti,Nb})_2\text{Ni}$ 相, 该相硬而脆, 对合金的塑性产生负面影响。因此, Co 的加入抑制 $(\text{Ti,Nb})_2\text{Ni}$ 相形成, 对改善合金的力学性能是有利的。

图 3 为轧制退火态 NiTiNb(Co)合金室温下的 X 射线衍射谱。比较发现, 两合金除了 TiNi 基固溶体和 β -Nb 相衍射峰对应外, NiTiNb 合金中还有较强的 $(\text{Ti,Nb})_4\text{Ni}_2\text{O}$ 相衍射峰, 这就证实了上述的黑色区为 $(\text{Ti,Nb})_2\text{Ni}$ 脆性相。分别采用两相的多个高角度衍射线计算其点阵常数, 得到 TiNi 相和 β -Nb 相的平均点阵常数列于表 1 中。分析结果表明, 所有成分合金的主要衍射峰与 TiNi 和纯 Nb 的衍射资料均能较好的符合, 与 NiTiNb 合金相比, 随掺 Co 量的增加, TiNi 相和 β -Nb 相点阵常数大致呈降低趋势, 这可能是由于两相中固溶了原子半径较小的 Co 的原因。

2.2 合金的相变行为

图 4 为轧制退火态 NiTiNb 和 NiTiNbCo 合金的 DSC 曲线。可以看出, 掺 Co 没有改变 NiTiNb 合金的相变顺序, 即合金只发生一步马氏体相变及其逆转变。但是相变温度发生了显著变化, 即 Co (替代 Ni) 的添加降低了 NiTiNb 基合金的相变温度, 而在 TiNi 合金中添加 Co 也有这种现象发生。

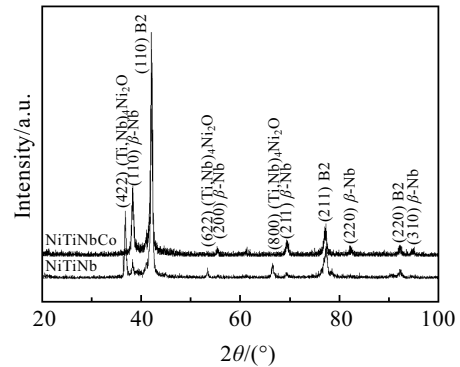


图 3 NiTiNb 和 NiTiNbCo 合金的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of NiTiNb and NiTiNbCo alloys

表 1 NiTiNb 和 NiTiNbCo 合金中物相点阵常数
Table 1 Crystal constants of phases in NiTiNb and NiTiNbCo alloys

Composition	TiNi phase/nm	β -Nb phase/nm	$(\text{Ti,Nb})_4\text{Ni}_2\text{O}$ phase/nm
NiTiNb	0.3022	0.3315	1.1338
NiTiNbCo	0.3020	0.3308	-

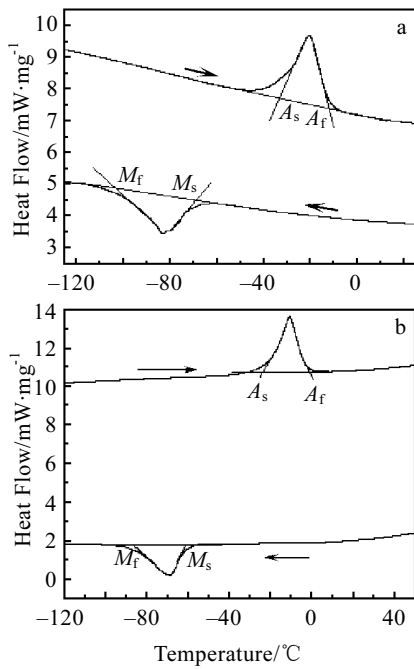


图 4 NiTiNb 和 NiTiNbCo 合金的 DSC 曲线

Fig.4 DSC curves of NiTiNb(a) and NiTiNbCo(b) alloys

2.3 合金的力学性能

研究发现^[3,6], Ni₄₇Ti₄₄Nb₉ 合金存在一个特征温度 ($M_s+30\text{ }^\circ\text{C}$)和特征变形量(14%~20%)范围,在这个特征范围内变形时,可显著提高合金的相变滞后,同时应变恢复率仍维持在较高水平。为此,本研究选择在 $M_s+30\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下比较合金的力学性能。

图 5 为 NiTiNb 和 NiTiNbCo 合金轧制退火态试样在 $M_s+30\text{ }^\circ\text{C}$ 下拉伸变形时获得的应力-应变曲线。在 $M_s+30\text{ }^\circ\text{C}$ 温度点,试样处于母相状态。由图可见,两合金的应力应变曲线均经过 4 个阶段:(1)母相的弹性变形;(2)母相弹性变形后,出现平直的屈服平台,屈服终了点清晰,此即应力诱发马氏体相变产生的较

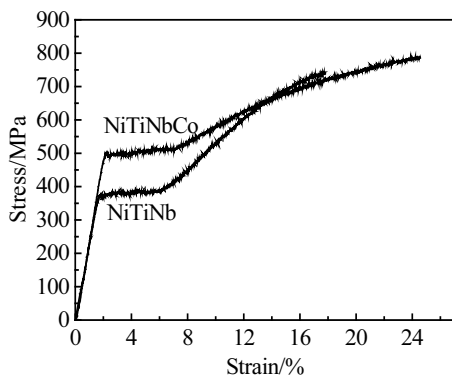


图 5 合金在 $M_s+30\text{ }^\circ\text{C}$ 下拉伸应力-应变曲线

Fig.5 Tensile stress-strain curves of NiTiNb and NiTiNbCo alloys deformed at $M_s+30\text{ }^\circ\text{C}$

大宏观变形;(3)随后应力随应变近似成线性增加,出现马氏体的弹性应变段;(4)随着应变的继续增大,再次出现屈服现象,这时的屈服与应力诱发马氏体的真实塑性变形有关。掺 Co 后 NiTiNb 合金的屈服强度和延伸率分别从 320 MPa, 20%增加到 460 MPa, 24.5%。屈服强度的提高可能与 β -Nb 相和基体相被 Co 强化有关,而延伸率的增加可能是因为 Co 的掺杂抑制 NiTiNb 合金中 $(\text{Ti,Nb})_2\text{Ni}$ 相的产生。

形状记忆合金预应变后加热,由于马氏体逆相变,变形可以通过加热而完全恢复或部分恢复。恢复力越大,抱紧力也会越大,从而实现紧固连接。图 6 为 $M_s+30\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下预变形 18%后恢复力与加热温度的关系曲线。在恢复力开始增加温度(记为 A_s')和终了温度(记为 A_f')范围内,发生马氏体逆相变,恢复力随着加热温度的升高迅速增大,至 A_f' 温度达极大值。当加热温度超过 A_f' 温度时,恢复力维持恒定,此时马氏体的逆相变进行完全。对比图中两曲线,可以发现掺 Co 后 NiTiNb 合金中的最大恢复力从 434 MPa 增加到 486 MPa,但相变滞后 ($A_s'-M_s$) 略有减小,即从 $119.3\text{ }^\circ\text{C}$ 减小到 $111\text{ }^\circ\text{C}$,但仍维持在较高的水平。这可能是由于 Co 在 β -Nb 相中固溶量的提高,改善了 β -Nb 粒子的塑性变形能力,从而使其未能有效的松弛马氏体中储存的弹性应变能,致使马氏体逆相变驱动力仍然较高。

2.4 合金的形状记忆效应

用弯曲试验法对 NiTiNb(Co)合金的形状记忆效应进行测量,试验结果如表 2 所示。可以看出,Co 元素的掺杂改善 NiTiNb 合金的形状恢复率,即最大可恢复应变从 5.2%提升至 7.8%。而且在 16%的较大变形量下, NiTiNb 合金回复率约为 69%,而 NiTiNbCo

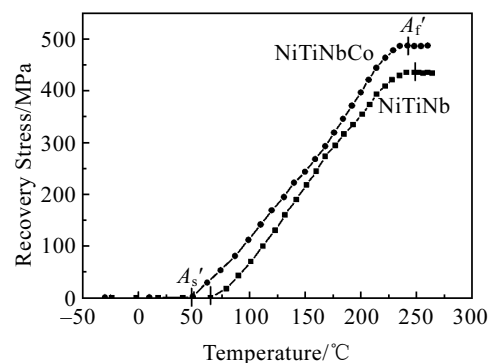


图 6 NiTiNb 和 NiTiNbCo 合金在 $M_s+30\text{ }^\circ\text{C}$ 下预变形 18%后恢复力随加热温度的变化曲线

Fig.6 Recovery stress-temperature curves of NiTiNb and NiTiNbCo alloy after pre-deformation of 18% at $M_s+30\text{ }^\circ\text{C}$

表 2 NiTiNb 和 NiTiNbCo 合金的形状记忆性能

Table 2 Shape memory properties of NiTiNb and NiTiNbCo alloys

Samples	NiTiNb				NiTiNbCo			
Pre-strain/%	4.2	5.2	8.1	16.2	4.2	5.3	7.8	16.3
Recovery ratio/%	100	99	90	69	100	100	100	79

合金恢复率约为 80%。掺 Co 提高合金形状恢复率的原因可能与 Co 元素对基体相和 β -Nb 相的强化作用有关。

3 结 论

1) Co 的添加能有效抑制 NiTiNb 合金中 $(\text{Ti,Nb})_2\text{Ni}$ 相的产生。

2) 掺 Co 没有改变 NiTiNb 合金的相变顺序,但降低了 NiTiNb 合金的相变温度。

3) Co 的添加致使 NiTiNb 合金的相变滞后变窄,但仍维持在较高的水平。

4) Co 的添加使得 NiTiNbCo 合金的屈服强度和延伸率均得到提高,且合金的最大可恢复应变提高

到 7.8%。

参考文献 References

- [1] Melton K N, Simposon J, Duerig T W. *Jpn Inst Metals*[J], 1986: 1054
- [2] Piao M, Miyazaki S, Otsuka K. *Mater Trans JIM*[J], 1992, 33: 346
- [3] Zhang C S, Zhao L C, Duerig T W *et al. Scripta Metal Mater* [J], 1990, 24: 1807
- [4] Zhang C S, Wang Y Q, Cai W *et al. Materials Chemistry and Physics*[J], 1991, 28: 43
- [5] He X M, Rong L J, Yan D S. *Scripta Materialia*[J], 2005, 53: 1411
- [6] Zhao L C, Zhang C S. *Proceedings of the Conference on Martensitic Transformations*[C]. Monterey: Monterey Institute for Advanced Studies, 1992: 593
- [7] Kishi Y, Yajiba Z, Shimizu K. *Materials Transactions*[J], 2002, 43: 834
- [8] Hosoda H. *Intermetallics*[J], 1998, 6: 291

Effects of Co Addition on Microstructure and Mechanical Properties of NiTiNb Shape Memory Alloys

Sui Jiehe¹, Liu Ailian², Li Yunfei¹, Cai Wei¹

(1. Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

(2. Heilongjiang Institute of Science and Technology, Harbin 150027, China)

Abstract: Effects of Co addition on the microstructure, phase transformation behavior, shape memory effect and mechanical properties of the wide hysteresis NiTiNb alloy were investigated. The results show that the addition of Co not only restrains the appearance of brittle $(\text{Ti,Nb})_2\text{Ni}$ phase effectively, but also decreases markedly the martensite transformation temperature (M_s) in NiTiNb alloys. The value of wide hysteresis becomes narrower from 119.3 to 111 °C with the addition of Co element, but still remains enough high level. Compared with the NiTiNb alloys, the yield stress, the elongation, the recovery stress and the maximum recovery strain of NiTiNbCo alloys are increased from 320 MPa, 20%, 434 MPa and 5.3% to 460 MPa, 24.5%, 486 MPa and 7.8%, respectively. Therefore, alloying is an effective method to improve the yield stress and recovery stress.

Key words: NiTiNb alloys; phase transformation behavior; shape memory effect; mechanical properties

Biography: Sui Jiehe, Ph. D., Lecturer, School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China, Tel: 0086-451-86412505, E-mail: suijiehe@hit.edu.cn