

稀土 Y 对 Ti-Ni-Cu 记忆合金组织与超弹性的影响

赵光伟^{1,2}, 李 达¹, 徐国雄¹, 方 东^{1,2}, 黄才华^{1,2}, 叶永盛^{1,2}, 石增敏¹

(1. 三峡大学 石墨增材制造技术与装备湖北省工程研究中心, 湖北宜昌 443002;

2. 三峡大学 机械与动力学院, 湖北宜昌 443002)

摘要: 采用真空电弧熔炼制备了Ti-Ni-Cu-Y铸态记忆合金, 通过SEM、循环压缩等测试研究了稀土Y的含量对Ti-44Ni-6Cu记忆合金组织与性能的影响。结果表明, 随着Y元素的增加, 合金组织中的Y-Cu与富Y化合物相逐渐增多且晶粒尺寸变大。在一定成分范围内, Y元素的添加增强了Ti-44Ni-6Cu合金的力学性能, 其中0.6Y合金的压缩强度达到3 223 MPa, 1.0Y合金的断裂应变达到46.5%, 2.0Y合金的屈服强度提高34%。稀土Y的添加改善了Ti-44Ni-6Cu合金的可回复与超弹性应变, 其中2.0Y合金可回复与超弹性应变分别达到4.95%、2.75%, 与0Y合金相比分别提高了1.87倍和4.59倍。在经过20次预应变为7%的循环压缩后, 2.0Y合金几乎完全回复, 超弹性及其记忆性能趋向于稳定。

关键词: 形状记忆合金; 超弹性; Ti-Ni-Cu-Y; 循环压缩

作者简介:

赵光伟 (1981-), 男, 副教授, 博士, 主要研究方向为多元多相合金凝固、多元 Ti 基记忆合金等。电话: 13997695078, E-mail: zgwhit@163.com

中图分类号: TG146.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2022)

08-0956-06

基金项目:

湖北省教育厅科学技术研究计划项目 (B2020024); 石墨增材制造技术与装备湖北省工程研究中心 (三峡大学) 开放基金项目 (HRCGAM202104)。

收稿日期:

2021-11-22。

Ti-Ni-Cu形状记忆合金具有热滞后小、稳定性好、可回复应变大和阻尼性高等优点, 在生物医疗、汽车制造等领域得到广泛的研究与应用^[1-2]。但是, 当Cu含量较高时, 合金的力学性能变差^[3-4], 因此人们将各种第四组元添加到Ti-Ni-Cu记忆合金中改善其性能。目前, 文献已报导的添加元素有Zr^[5]、Hf^[6]、Mo^[7]、Pd^[8]、Pt^[9]、Nb^[10]等, 在一定成分范围内这些元素对于改善Ti-Ni-Cu记忆合金的力学性能、记忆性能、稳定性等具有良好的效果。

稀土Y可以改善Ti基记忆合金的抗氧化性、阻尼性能、耐腐蚀性等^[11-13], 并且对于相变温度与热稳定性的影响不大, 因此Y可能成为较理想的改善Ti-Ni-Cu合金力学与记忆性能的添加元素。目前已报导的研究集中于稀土Y对Ti-Ni-Cu合金的微观组织、转变行为及阻尼性能的影响方面, 并且大部分合金经过较长时间均匀化热处理与淬火处理等^[14-16]。而稀土Y对铸态Ti-Ni-Cu记忆合金的组织、力学性能、尤其是超弹性方面的研究尚欠缺。本文采用真空电弧熔炼制备了Ti-Ni-Cu-Y记忆合金, 重点研究了循环压缩过程中稀土Y的含量对Ti-44Ni-6Cu合金组织、力学性能与超弹性的影响。

1 试样制备与方法

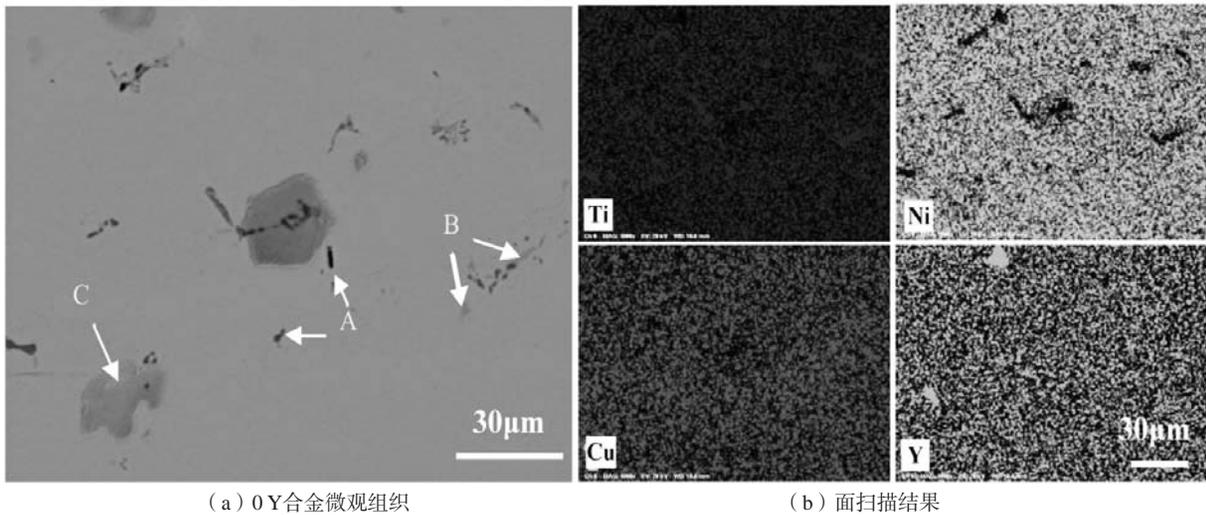
铸态Ti-Ni-Cu-Y记忆合金的原材料采用纯钛、纯镍、纯铜、纯钇 (纯度在99.99%以上), 合金名义成分为Ti-44Ni-6Cu-xY (其中x= 0、0.2、0.6、1.0、1.5、2.0、2.5, at. %, 简称为0Y、0.2Y …… 2.5Y等)。合金熔炼采用真空非自耗电弧炉 (DHL-300型), 通入氩气防止氧化, 每个样品熔炼五遍, 并且每遍在熔融状态下保持两分钟以上, 使铸锭成分均匀。组织观察与能谱分析等采用场发射扫描电子显微镜 (JSM-7500F型)。力学性能与超弹性测试在万能试验机 (WDW-100A) 上进行, 压缩速率为 10^{-3} s^{-1} , 合金样品采用线切割加工为 $\Phi 3 \text{ m} \times 6 \text{ m}$ 圆柱。

2 试验结果与分析

2.1 显微组织分析

图1是Ti-44Ni-6Cu合金的微观组织与面扫描结果,在灰色的基体上分布着黑色相(A相)、深灰色相(B相)、大块灰色相(C相)。结合能谱与文献结果^[5,7,9,16]可知,黑色颗粒相为该合金系中经常出现的 Ti_2Ni 相,深灰色相为TiCu相,大块灰色相与基体组织成分接近(基体:Ti54.78-Ni39.89-Cu5.33,大块灰色相:Ti55.39-Ni39.54-Cu5.06)。图2a-f为Ti-44Ni-6Cu-xY合金的微观

组织,灰色基体中分布着白色和黑色的第二相,主要呈球形和短棒状,且白色相大多出现在黑色相附近。随着Y含量的增加,白色第二相的数量和尺寸增加,而黑色第二相的数量和尺寸变化不大。图3为0.6Y和2.0Y合金的面扫结果,白色相为Y-Cu化合物(D相)。2.0Y合金中Y-Cu化合物的含量与尺寸明显高于0.6Y合金,说明Y元素的添加促进了Y-Cu化合物的生成。此外,随着Y含量的增加,在Y-Cu化合物中间区域出现了少量球状的富Y相(E相)。

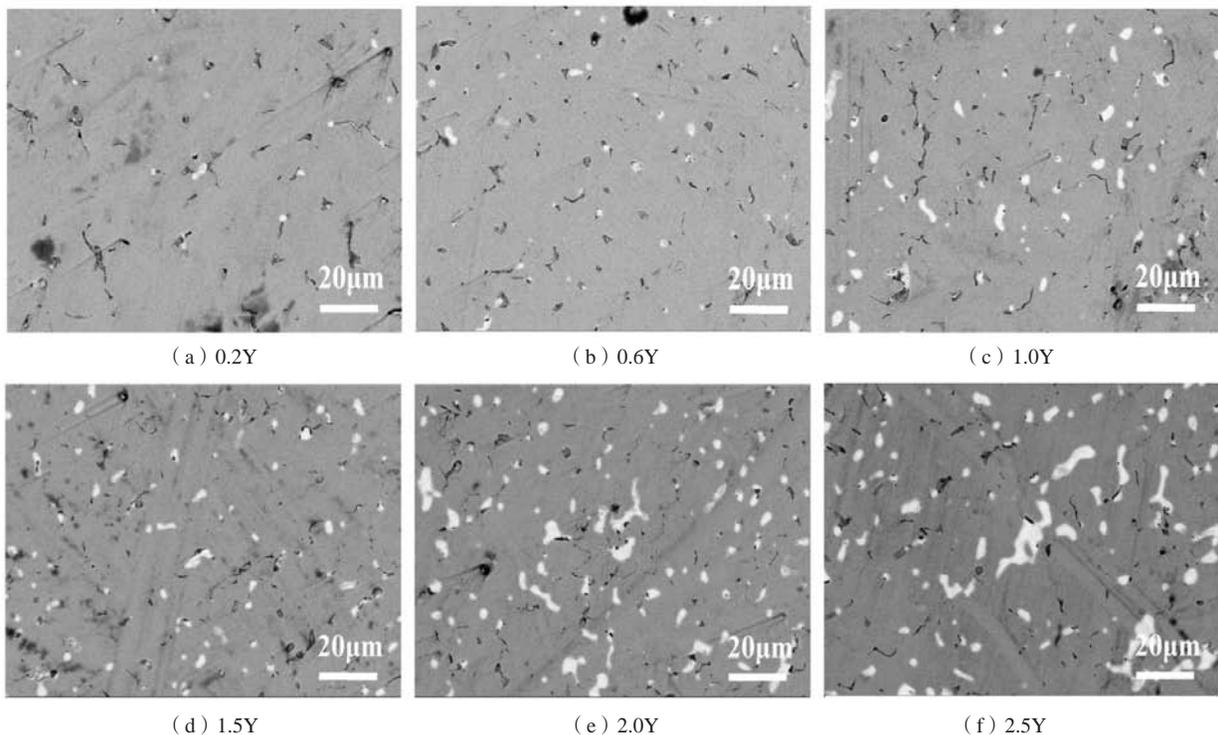


(a) 0Y合金微观组织

(b) 面扫描结果

图1 扫描电镜下Ti-44Ni-6Cu的微观组织与面扫描结果

Fig. 1 SEM microstructure and elemental mapping results of the Ti-44Ni-6Cu



(a) 0.2Y

(b) 0.6Y

(c) 1.0Y

(d) 1.5Y

(e) 2.0Y

(f) 2.5Y

图2 Ti-44Ni-6Cu-xY合金的微观组织

Fig. 2 Microstructures of the Ti-44Ni-6Cu-xY alloys

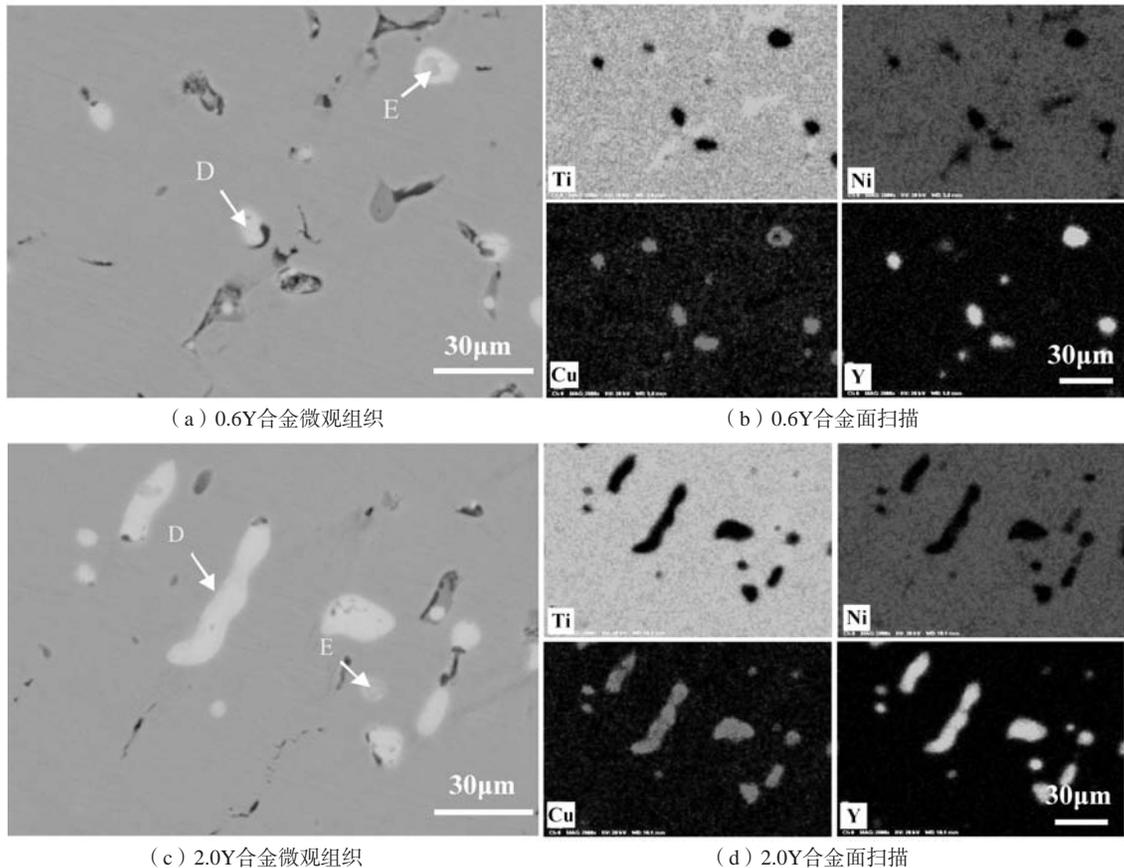


图3 Ti-44Ni-6Cu-0.6Y与Ti-44Ni-6Cu-2.0Y的微观组织与面扫描结果
Fig. 3 Microstructures and elemental mapping results of the Ti-44Ni-6Cu-0.6Y and Ti-44Ni-6Cu-2.0Y

2.2 力学性能与记忆性能分析

图4a为室温下测试的Ti-Ni-Cu-Y合金的压缩曲线,都呈现出超弹性合金典型的双屈服现象。所有铸态合金呈现出较高的压缩强度,均在2 900 MPa以上。稀土Y的添加对Ti-Ni-Cu合金力学性能有一定的影响。其中0.6Y合金的压缩强度最大,达到3 223 MPa,超出0Y合金约123 MPa,其次是1.0Y合金达到3 113 MPa。塑性方面,各合金的断裂应变均超过40%,其中最高的为1.0Y合金,达到46.5%。这是由于Y元素在Ti-Ni-Cu合金中的固溶度较小,少量的Y元素的添加可以起到固溶强化与晶粒细化的作用,使力学性能增强。但是随着Y的进一步增加,析出的富Y化合物倾向于分布在晶界上,使得力学性能有所降低^[14, 17]。另外,与Ti-Ni-Cu合金相比,稀土Y对应力诱发马氏体的临界应力(第一屈服)与屈服强度(第二屈服)都有明显的提升作用。其中对于第二屈服强度具有较大的影响,最高的三个为2.0Y、2.5Y和1.5Y,分别达到812 MPa、797 MPa和765 MPa,而Ti-Ni-Cu合金约为606 MPa。由以上结果可知,稀土Y可以在一定成分范围内,使Ti-Ni-Cu合金的力学性能得到改善。图4b为本文通过循环压缩曲线测试并计算合金的记忆性能的方法^[7, 10, 18],其中 ϵ_r 、 ϵ_E 、 ϵ_{SE} 、 ϵ_i 分别表示:可回复应变、弹性应变、超弹

性应变、残余应变。图4c-i分别为7种合金的循环压缩曲线,每次施加的循环预应变依次为2%、4%、6%、8%、10%、11%、12%、13%、14%、15%。各合金均呈现出明显的超弹性,并且Y元素的含量对于合金的记忆性能有明显的影响。

图5a-d为根据图4b计算的循环加载过程中 ϵ_r 、 ϵ_E 、 ϵ_{SE} 、 ϵ_i 等参数的变化曲线。随着预应变增加,参与变形的组织逐渐增多,弹性回复稳定增加(图5d),应力诱发马氏体逐渐增多,超弹性应变回复增加(图5c),可回复应变也随之升高(图5a)。由于合金中新的塑性变形不断发生,因此残余应变逐渐增加(图5b)。需要注意的是,超弹性应变的变化趋势为先快速增加,然后稍下降并趋于稳定。本文分析可能有两方面的原因:一是部分马氏体发生了塑性变形,不能完成逆相变;二是由于位错积累导致马氏体逆相变受阻,发生了部分马氏体的稳定化^[7, 16, 22]。本文发现,所有添加Y合金的可回复应变与超弹性应变均比Ti-44Ni-6Cu有明显提高(图5a)。其中,2.0Y合金具有最大的可回复应变与超弹性应变分别达到4.95%、2.75%,与Ti-44Ni-6Cu合金相比分别提高了1.87倍和4.59倍。第一, Y的固溶强化和细晶强化作用提高了母相奥氏体和应力诱发马氏体的强度(2.0Y合金第二屈服强度

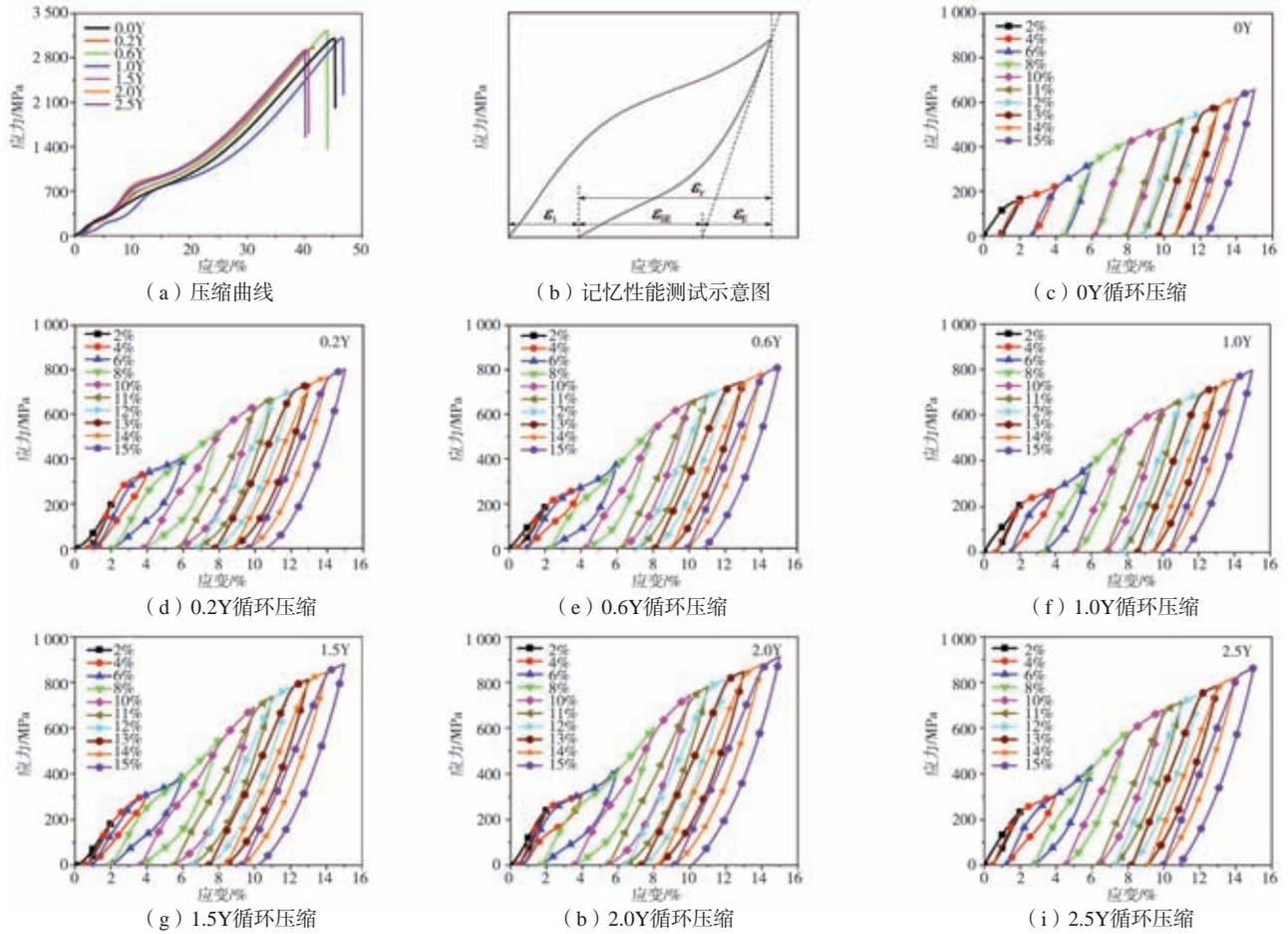


图4 Ti-44Ni-6Cu-xY合金的压缩曲线、记忆性能测试示意图与各成分的循环压缩曲线

Fig. 4 Compression curves, memory property test diagram and cyclic compression curves of the Ti-44Ni-6Cu-xY alloys

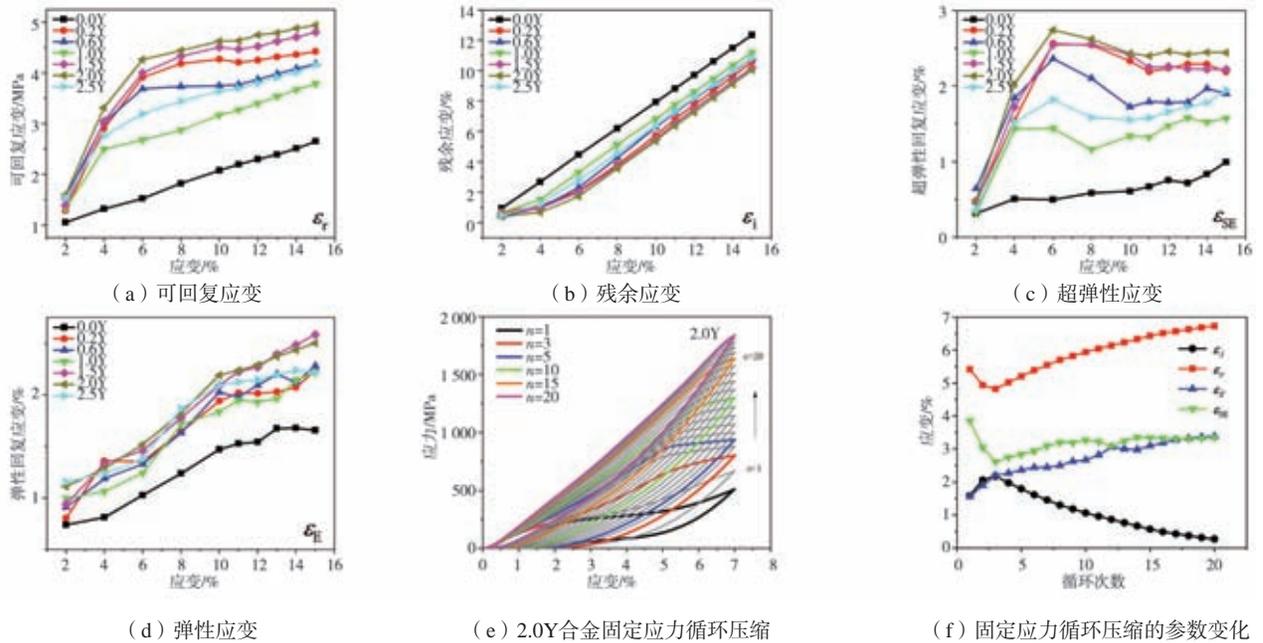


图5 Ti-44Ni-6Cu-xY合金在预应力递增的循环压缩过程中参数的变化情况以及2.0Y合金的记忆训练与参数变化情况

Fig. 5 Changes of parameters of the Ti-44Ni-6Cu-xY alloys during cyclic compression with increasing prestress and memory training and parameter changes of the Ti-44Ni-6Cu-2.0Y alloy

最高), 在加载和卸载过程中两者发生的塑性变形较小, 因此应力诱发马氏体数量增多, 合金的超弹性提高; 第二, 随着Y含量的增加, Y-Cu化合物的数量和尺寸明显增加, 这将导致合金中位错运动受阻。这样, 奥氏体和应力诱发马氏体的界面及附近区域的位错积累程度减轻, 从而应力诱发马氏体的逆相变更加充分^[19-20], 因此超弹性较好。

由于2.0Y合金具有最优的记忆性能与良好的力学性能, 因此选取该合金进行了20次预应变为7%的循环压缩训练。循环压缩曲线以及循环过程中 ε_r 、 ε_E 、 ε_{SE} 、 ε_i 等参数如图5e与图5f所示。可以看到, 循环压缩训练可以进一步提高合金的可回复应变。随着循环次数的增加, 残余应变逐渐减小, 可回复应变逐渐增加, 回复率也不断增加。在经过第20次循环之后几乎可以完全回复。在循环过程中, 合金的弹性逐渐增加, 超弹性先降低后增加, 逐渐趋于稳定。前几次循环超弹性逐渐下降的原因可能是由于马氏体的逆相变受到积累的位错与塑性变形的阻碍作用。而随着循环次数的增加, 应力诱发马氏体相变趋向于沿着惯习面进行^[21-22],

具有良好取向的马氏体变体的体积分数逐渐增加^[23], 在奥氏体和应力诱发马氏体的界面及附近区域产生的新位错逐渐减少。因此, 应力诱发马氏体的数量趋于稳定, 超弹性也逐渐趋于稳定。

3 结论

(1) Y元素的添加使Ti-44Ni-6Cu合金微观组织生成新的Y-Cu化合物和富Y相。随着Y含量的增加, 合金组织中的Y-Cu与富Y化合物相逐渐增多且晶粒尺寸变大。

(2) Y元素的添加可以在一定成分范围内增强Ti-44Ni-6Cu合金的力学性能, 其中0.6Y合金的压缩强度达到3 223 MPa, 1.0Y合金的断裂应变达到46.5%, 2.0Y合金第二屈服强度提高34%, 达到812 MPa。

(3) Y的添加改善了Ti-44Ni-6Cu合金的可回复应变与超弹性, 其中2.0Y合金可回复应变与超弹性应变分别达到4.95%、2.75%, 与0Y合金相比分别提高了1.87倍和4.59倍。在经过20次预应变为7%的循环压缩后, 2.0Y合金几乎完全回复, 残余应变逐渐减小, 超弹性及其记忆性能趋向于稳定。

参考文献:

- [1] HAO Y S, JI Y C, ZHANG Z, et al. Strain glass in Ti50-xNi35+xCu15 shape memory alloys [J]. Scripta Materialia, 2019, 168: 1-75.
- [2] YANG X L, MA L, SHANG J X. Martensitic transformation of Ti50 (Ni50-xCux) and Ni50 (Ti50-xZrx) shape-memory alloys [J]. Scientific Reports, 2019 (9): 221.
- [3] YAMAMOTO M, KURODA T, YONEYAMA T, et al. Bending property and phase transformation of Ti-Ni-Cu alloy dental castings for orthodontic application [J]. Journal of Materials Science, 2002 (13): 855-859.
- [4] TERAYAMA A, KYOGOKU H. Shape memory characteristics of the P/M-processed Ti-Ni-Cu alloys [J]. Materials Science and Engineering: A, 2010, 527: 5484-5491.
- [5] LI J, YI X Y, SUN K S, et al. The effect of Zr on the transformation behaviors, microstructure and the mechanical properties of Ti-Ni-Cu shape memory alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 747: 348-353.
- [6] SUN K S, YI X Y, SUN B, et al. The effect of Hf on the microstructure, transformation behaviors and the mechanical properties of Ti-Ni-Cu shape memory alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 72: 603-611.
- [7] ZHAO G W, CHEN J, FANG D, et al. Effect of Mo on the microstructure and superelasticity of Ti-Ni-Cu shape memory alloys [J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2021, 30:617-626.
- [8] MENG X L, LI H, CAI W. Effect of training on the temperature memory effect in Ti49.5Ni34.5Cu11.5Pd4.5 shape memory alloy with narrow hysteresis [J]. Scripta Mater, 2016 (8): 29-32.
- [9] YI X Y, WANG H Z, GAO W H, et al. Control of microstructural characteristics and martensitic transformation behavior of Ti-Ni-Cu alloys by Pt doping [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 802: 181-189.
- [10] TONG Y X, GU H L, JAMES R D, et al. Novel TiNiCuNb shape memory alloys with excellent thermal cycling Stability [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 782: 343-347.
- [11] XU J W, LIU A L, WANG S H, et al. Effect of Y addition on isothermal oxidation behavior of Ti50Ni50 shape memory alloy at 700 °C [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2016, 45: 2246-2252.
- [12] LIU A L, SUI J H, LEI Y C, et al. Effect of Y addition on microstructure and martensitic transformation of a Ni-rich Ti-Ni shape memory alloy [J]. Journal of Materials Science, 2007, 42: 5791-5794.
- [13] KIM J H, KIM K M, YEOM J T, et al. Effect of Yttrium on martensite-austenite phase transformation temperatures and high temperature oxidation kinetics of Ti-Ni-Hf high-temperature shape memory alloys [J]. Metals and Materials International, 2016, 22: 204-208.
- [14] NESPOLI A, VILLA E, PASSARETTI F. Effect of Yttrium on microstructure, thermal properties and damping capacity of Ni41Ti50Cu9 alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 653: 234-242.

- [15] NESPOLI A, VILLA E, PASSARETTI F, Effect of annealing on the microstructure of Yttrium-doped NiTiCu, shape memory alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 779: 30–40.
- [16] ZHAO G W, CHEN J, DING C, et al. Effect of Yttrium on the microstructure, phase transformation and superelasticity of a Ti-Ni-Cu shape memory alloy [J]. Vacuum, 2020, 177: 109381
- [17] YI X Y, GAO W H, MENG X, et al. Martensitic transformation behaviors and mechanical properties of (Ti₃₆Ni₄₉Hf₁₅)_{100-x}Y_x high temperature shape memory alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 705: 98–104.
- [18] SUN G A, WANG X L, WANG Y D, et al. In-situ high-energy synchrotron X-ray diffraction study of micromechanical behavior of multiple phases in Ni₄₇Ti₄₄Nb₉ shape memory alloy [J]. Materials Science and Engineering: A, 2013, 560: 458–465.
- [19] ARMAKI H G, LEFF A C, TAHERI M L, et al. Cyclic compression response of micropillars extracted from textured nanocrystalline NiTi thin-walled tubes [J]. Acta Materialia, 2017, 136: 134–147.
- [20] HUA P, CHU K J, REN F Z, et al. Cyclic phase transformation behavior of nanocrystalline NiTi at microscale [J]. Acta Materialia, 2020, 185: 507–517.
- [21] CHEN X R, ZHANG F, CHI M Y, et al. Microstructure, superelasticity and shape memory effect by stress-induced martensite stabilization in Cu-Al-Mn-Ti shape memory alloys [J]. Materials Science and Engineering: A, 2018 (10): 236–237.
- [22] YANG S Y, CHI M Y, ZHANG J X, et al. Shape memory effect promoted through martensite stabilization induced by the precipitates in Cu-Al-Mn-Fe alloys [J]. Materials Science and Engineering: A, 2019, 739: 455.
- [23] ABUZAID W, SEHITOGLU H, Superelasticity and functional fatigue of single crystalline FeNiCoAlTi iron-based shape memory alloy [J]. Materials & Design, 2018, 160: 642.

Effect of Rare Earth Y on Microstructure and Superelasticity of Ti-Ni-Cu Memory Alloy

ZHAO Guang-wei^{1,2}, LI Da¹, XU Guo-xiong¹, FANG Dong^{1,2}, HUANG Cai-hua^{1,2}, YE Yong-sheng^{1,2}, SHI Zeng-min¹

(1. Hubei Engineering Research Center for Graphite Additive Manufacturing Technology and Equipment, China Three Gorges University, Yichang 443002, Hubei, China; 2. College of Mechanical and Power Engineering, China Three Gorges University, Yichang 443002, Hubei, China)

Abstract:

Ti-Ni-Cu-Y as cast memory alloys were prepared by vacuum arc melting. The effects of rare earth Y on the microstructure and properties of the Ti-44Ni-6Cu memory alloy were investigated by SEM and cyclic compression. The results showed that Y-Cu and Y-rich compounds gradually increased and the grain size became larger with the increase of the Y element. In a certain composition range, the addition of the Y element enhanced the mechanical properties of the Ti-44Ni-6Cu alloy. The compression strength of the 0.6Y alloy reached 3 223 MPa, the fracture strain of the 1.0Y alloy reached 46.5%, and the martensitic yield strength of the 2.0Y alloy increased by 34%. The addition of the Y element also improved the recoverable strain and superelasticity of the Ti-44Ni-6Cu alloy. The recoverable strain and superelasticity strain of the 2.0Y alloy reached 4.95% and 2.75%, respectively, which were 1.87 and 4.59 times higher than those of the 0Y alloy. After 20 times cyclic compression with 7% pre-strain, the 2.0Y alloy almost completely recovered, the superelasticity and shape memory properties tended to be stable.

Key words:

shape memory alloy; superelasticity; Ti-Ni-Cu-Y; cyclic compression