

## 多孔形状记忆合金的变形特性 及热-机械循环对形状记忆性能的影响\*

李丙运 戎利建 李依依  
(中国科学院金属研究所, 沈阳 110015)

V. E. Gjunter  
(H. 17 Gvardeyskay Divisia St. 19, Tomsk 634034, Russia)

**摘要** 研究了传统粉末烧结制备工艺及热-机械循环压缩变形对多孔 NiTi 形状记忆合金变形和记忆特性的影响. 结果表明, 随烧结温度升高, 合金的轴向应变恢复率和弹性应变均显著提高. 可见, 提高烧结温度有利于合金的形状记忆和弹性性能. 同时发现, 少量(二次)热-机械循环压缩变形可显著提高合金的应变恢复率和可逆应变, 从而进一步改善了多孔形状记忆合金的形状记忆性能.

**关键词** 粉末烧结, 应变恢复率, 弹性应变, 可逆应变, 多孔形状记忆合金

**中图分类号** TG113, TG139 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(1999)04-0362-64

## DEFORMATION BEHAVIOR OF POROUS NiTi SHAPE MEMORY ALLOY AND EFFECT OF THERMAL-MECHANICAL CYCLING ON SHAPE MEMORY PROPERTY

LI Bingyun, RONG Lijian, LI Yiyi

Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015

V. E. Gjunter

H. 17 Gvardeyskay Divisia St. 19, Tomsk 634034, Russia

Correspondent: LI Bingyun, Tel: (024)23843531-55445, Fax: (024)23891320

Manuscript received 1998-10-22, in revised form 1998-12-16

**ABSTRACT** The effect of conventional powder sintering and thermal-mechanical compression cycling on shape memory properties of porous NiTi alloy has been studied. The experimental results show that it is favorable to the shape memory and elastic properties of shape memory alloy by increasing sintering temperature as the axial strain recovery and elastic strain improve with increasing sintering temperature. Meanwhile, a few thermal-mechanical compression cyclings can further improve the shape memory effect of porous NiTi alloy as the strain recovery and reversible strain are enhanced greatly in the second compression cycling.

**KEY WORDS** powder sintering, strain recovery, elastic strain, reversible strain, porous shape memory alloy

作为新型功能材料的 NiTi 形状记忆合金在工业和医学上已获得广泛应用, 传统上制备这种合金的方法是熔铸法. 但由于熔铸法使用的是块状原料, 熔炼时成分难以精确控制, 易产生偏析, 从而影响材料的加工性能及其记忆性能, 因此往往需要通过多次熔炼和高温均匀化处理来改善铸锭的性能<sup>[1]</sup>. 同时, 熔铸法所得产品加工困难、价格昂贵. 粉末冶金方法克服了传统熔铸法易产生偏析的问题, 使合金成分更趋均匀; 同时对于形状复杂、难于加工的元件, 可以减少加工工序, 用该法直接获得

近终形产品. 因此, 粉末冶金方法越来越引起人们的重视. 目前, 已有一些研究人员采用粉末冶金方法制备出 NiTi 形状记忆合金<sup>[2-5]</sup>, 但他们所制备的大部分是致密的 NiTi 合金. 有关多孔合金的形状记忆性能的研究目前报道还比较少. 同时, 采用氢化钛替代钛粉可以节省成本, 减轻纯钛粉的氧化问题. 但是, 加入氢化钛对合金形状记忆性能的影响尚未有人研究过.

此外, 多孔形状记忆合金作为生物医用材料具有许多优点, 如多孔结构有利于人体体液营养成分的传输;

\* 中国科学院重点支持项目(资助号 971524)

收到初稿日期: 1998-10-22, 收到修改稿日期: 1998-12-16

作者简介: 李丙运, 男, 1972 年生, 汉族, 博士生

有利于骨的矿化组织和纤维组织长入而使其与周围组织结合更牢固。同时,多孔 NiTi 合金独特的体积记忆效应<sup>[6]</sup>也使植入物的植入过程简单化。因此,多孔 NiTi 形状记忆合金在生物医学领域的应用,尤其在骨、牙齿和关节等硬组织的修复和替换外科方面,引起国际生物医用材料界的关注。本文的目的在于研究多孔 NiTi 合金的变形和记忆性能,研究氢化钛替代钛粉对合金记忆性能的影响,探讨改善多孔形状记忆合金性能的有效途径。

## 1 实验方法

为了提高合金孔隙分布均匀性和开孔率、降低生产成本,本文在常规 Ti, Ni 金属粉末制备多孔 NiTi 合金的基础上,根据  $TiH_2$  在烧结过程中分解可以活化烧结,同时分解产生的气体在逸出过程中有可能提高合金的开孔率和生成新的孔隙<sup>[7]</sup>,本文采用添加不同  $TiH_2$  粉含量,将 Ti、Ni 粉和  $TiH_2$  粉按 Ni/Ti 等原子比配制、混合均匀(混合粉末的名义成分见表 1)。采用 70 MPa 的压力单向压制,成坯生坯为圆柱体,直径为  $\Phi 11.5$  mm,高度在 10.3~10.5 mm 之间,高径比约为 0.9。然后,在不同烧结温度下烧结 1 h。

利用压缩实验测试了合金的应变特性和形状记忆性能。压缩试样直接采用规则的圆柱形烧结体,压缩方向为生坯成形的压制方向(轴向)。压缩实验在 DCS-10 t 拉伸机上进行。热-机械循环压缩实验采用反复形变加退火的方式。退火温度为 200℃,退火时间为 30 min。由于大量实验表明<sup>[8]</sup>,No.4 混合粉末 950℃ 烧结为制备多孔 NiTi 合金的最佳工艺,而本工作又发现二次循环压缩变形即可使在 900 及 950℃ 烧结的 No.4 合金的应变恢复率分别达到 100% 和 98.7%,因此本文着重研究了二次循环压缩对不同合金形状记忆性能的改善。

## 2 实验结果

### 2.1 多孔 NiTi 合金的应变特性

多孔 NiTi 合金的形状记忆性能与烧结制备条件有关。表 2 是不同烧结温度下多孔 NiTi 合金一次和二次循环压缩(预应变  $\epsilon_t$  为 8%)的轴向应变恢复率。从表可见,较低温

恢复率也增加。另外,与块体形状记忆合金一样,大预应变( $\epsilon_t$  为 20%)下多孔合金的轴向应变恢复率也有较大程度的降低,如 950℃ 烧结的 No.1 合金的轴向应变恢复率从预应变 8% 时的 65.3% 下降到预应变 20% 时的 41.4%,在 850℃ 烧结的 No.4 合金也相应地从 51.8% 下降到 30.3%。

表 2 多孔 NiTi 形状记忆合金预应变 8% 时一次及二次循环压缩的轴向应变恢复率

Table 2 The axial strain recovery( $\epsilon_t=8\%$ ) under 1st and 2nd compression cycling of porous NiTi alloy %

Sample No.		Sintering Temperature, °C				
		750	800	850	900	950
1	1st cycling	14.6	38.9	40.0	40.4	65.3
	2nd cycling	20.5	57.7	80.0	91.8	90.8
2	1st cycling	17.5	30.7	47.5	59.1	53.3
	2nd cycling	25.5	42.7	66.4	88.4	91.4
3	1st cycling	22.1	38.2	59.7	49.7	65.6
	2nd cycling	33.9	49.1	66.3	91.7	90.9
4	1st cycling	32.2	31.9	51.8	52.0	75.8
	2nd cycling	37.5	62.7	72.3	100	98.7

图 1a 给出了在不同温度烧结 No.1 合金(预应变  $\epsilon_t$  为 8%)的弹性应变  $\epsilon_e$ 、可逆应变  $\epsilon_r$  和残余应变  $\epsilon_R$ 。可见,多孔 NiTi 合金具有很高的弹性应变。同时,随烧结温度的升高,在  $\epsilon_e$  显著增加的同时,  $\epsilon_R$  明显减少,而  $\epsilon_r$  在 800℃ 烧结时亦稍有提高。因此,提高烧结温度明显改善了多孔合金的弹性性能。

### 2.2 循环压缩变形对多孔合金形状记忆性能的影响

多孔 NiTi 合金二次循环压缩(预应变 8%)的应变特性亦见表 2。由表可见,与一次压缩相比,所有合金的轴向应变恢复率均大幅度提高,900 及 950℃ 烧结的 No.4 合金的轴向应变恢复率分别达到 100% 和 98.7%。另外,比较图 1a 和图 1b 可以发现, No.1 合金二次循环压缩的可逆应变  $\epsilon_r$  和残余应变  $\epsilon_R$  发生了较大的变化。其中,二次循环压缩使合金的  $\epsilon_r$  大大提高,  $\epsilon_R$  减少很多,弹性应变  $\epsilon_e$  则略有增加(图 1b)。因此,循环压缩变形明显改善了多孔合金的形状记忆性能。

## 3 讨论

### 3.1 烧结制备工艺及形变量对合金形状记忆性能的影响

粉末烧结合金的形状记忆性能受合金的烧结工艺影响较大。随烧结温度的升高和  $TiH_2$  含量的增加,合金的烧结程度大大提高,合金强度相应地提高,合金抵抗塑性变形的能力增加。同时,合金中形成的 NiTi 相增多<sup>[8]</sup>,而 NiTi 相是形状记忆合金中唯一具有形状记忆特性的物相。因此,随着随烧结温度的升高和  $TiH_2$  含量的增加,不论是一次压缩还是二次循环压缩,多孔合金的轴向应变恢复率和弹性应变均增大,而残余应变则相应减小。大预应变下多孔合金的轴向应变恢复率降低主要是由于随着变形量的增大,合金发生的塑性变形增大,从而导致合金的应变恢复率降低。

粉末烧结合金的弹性很高,这主要是由于孔隙的存

表 1 实验混合粉末的化学成分

Table 1 The chemical composition of experimental blended powders (mass fraction, %)

Sample No.	$TiH_2$	Ti	Ni
1	0.0	44.9	bal.
2	9.3	35.8	bal.
3	27.8	17.8	bal.
4	45.9	0.0	bal.

度下烧结合金的一次压缩轴向应变恢复率较低,如 750℃ 烧结 No.1 合金的轴向应变恢复率仅为 14.6%;但随烧结温度的升高,4 种合金的轴向应变恢复率均显著提高,故提高烧结温度改善了多孔合金的形状记忆性能。同时,随着  $TiH_2$  含量的增加,相同条件下烧结合金的轴向应变

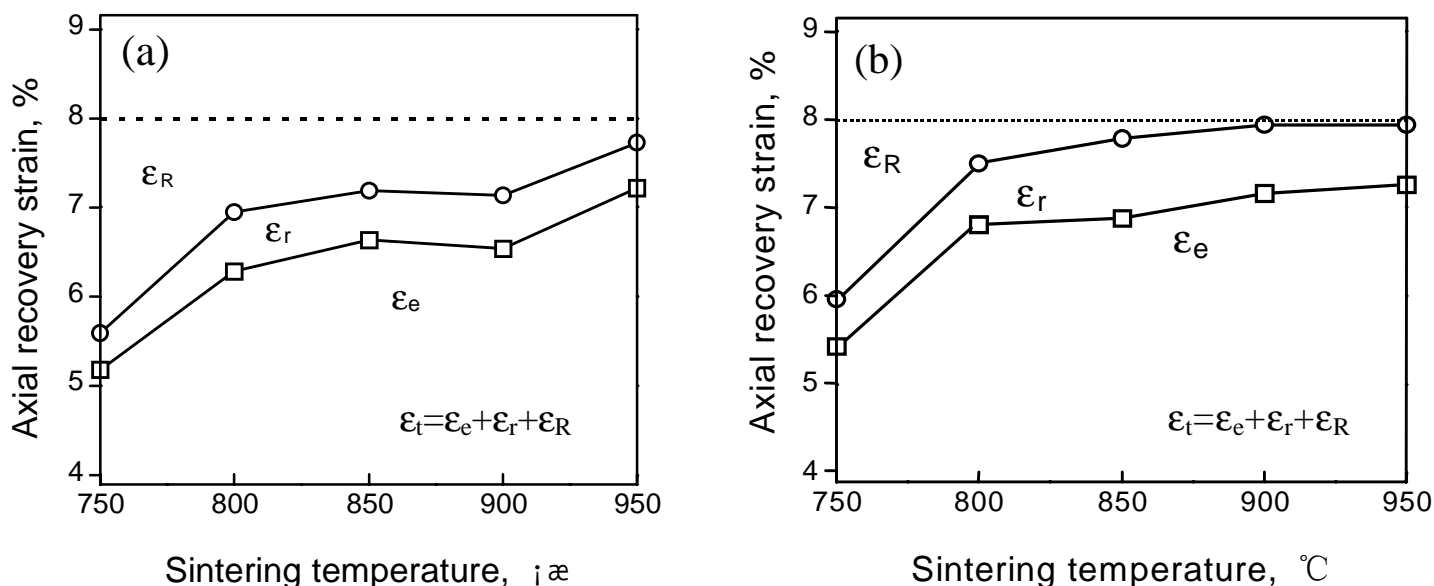


图1 No.1混合粉末不同温度烧结合金压缩预应变为8%时的弹性应变、可逆应变和残余应变  
 Fig. 1 The elastic strain  $\epsilon_e$ , reversible strain  $\epsilon_r$  and residual strain  $\epsilon_R$  in the compression cycling of sample No.1 sintered at different temperatures ( $\epsilon_t=8\%$ )

(a) 1st cycling (b) 2nd cycling

在, 预应变 8% 时, 基体金属的实际变形比 8% 小很多. 因此, 多孔合金可表现出比块体合金更好的弹性性能.

### 3.2 循环压缩变形的影响

循环压缩变形导致合金轴向应变恢复率大大提高这一现象与文献<sup>[6]</sup>的报道相一致. 但在文献<sup>[6]</sup>中, 循环变形导致可逆应变减少, 而本文中二次循环压缩后合金的可逆应变增加. 二次循环压缩实际上是一次压缩应力诱发马氏体及其逆转变过程的重复. 一次压缩导致母相基体内缺陷(如位错、位错缠结、层错等)浓度增大<sup>[9]</sup>. 这种由于热-机械循环所形成的母相内的缺陷具有两方面的作用: 一方面, 提高了母相强度, 抑制了不可逆的塑性变形; 另一方面, 有可能提供了马氏体相变形核的位置, 使马氏体相变形核的障碍减小, 因而相变更容易进行. 此外, 一次压缩后合金的孔隙度减小、密度以及颗粒间接触面增大, 合金的强度提高, 合金抵抗塑性变形的能力也增加. 因此, 在二次循环压缩预应变过程中, 母相实际塑性变形受到抑制, 应力诱发马氏体得到充分发展, 预应变过程中的马氏体数量增加, 合金的可逆应变增大, 从而记忆效应大幅度提高.

## 4 结论

(1) 多孔NiTi形状记忆合金的形状记忆性能与粉末烧结合制备条件有关. 随烧结温度升高, 伴随合金中NiTi相的增多以及合金强度的增加, 合金的应变恢复率显著提高. 因此, 提高烧结温度有利于改善多孔合金的形状记忆性能. 另外, 大预应变下多孔合金的

轴向应变恢复率有一定程度的降低.

- (2) 多孔NiTi合金具有很好的弹性性能. 预应变 8% 时, 随烧结温度升高, 合金的弹性应变明显提高, 而残余应变则明显减少. 因此, 提高烧结温度有利于改善多孔合金的弹性性能.
- (3) 热-机械循环压缩变形提高了合金的轴向应变恢复率和可逆应变, 减少了合金的残余应变, 合金的弹性应变略有提高. 此外, 少量(二次)热-机械循环压缩即可大幅度地提高多孔形状记忆合金的形状记忆性能.

## 参考文献

- [1] Zhang X M, Yin W H, Guo J H. Powder Metall Technol, 1995; 13: 121  
(张小明, 殷为宏, 郭继红. 粉末冶金技术, 1995; 13: 121)
- [2] Itin V I, Gjunter V E, Shabalovskaya S A, Sachdeva R L. Mater Charact, 1994; 32: 179
- [3] Kato H, Koyari T, Miura S, Isonishi K, Tokizane M. Scr Metall Mater, 1990; 24: 2335
- [4] Li T C, Qui Y B, Liu J T, Wang F T, Zhu M, Yang D Z. J Mater Sci Lett, 1992; 11: 845
- [5] Morris D G, Morris M A. Mater Sci Eng, 1989; A110: 139
- [6] Martynova I, Skorohod V, Solonin S, Goncharuk S. J Phys Colloq C4, 1991; 1: 421
- [7] Shapovalov V. MRS Bull, 1994; 4: 24
- [8] Li B Y, Rong L J, Li Y Y. J Mater Res, 1998; 13: 2847
- [9] Rong L J. PhD Thesis, Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, 1995  
(戎利建. 中国科学院金属研究所博士学位论文, 1995)