

选区激光熔化钛镍形状记忆合金的超弹性研究*

侯熙硕¹, 赵蒙², 王永信¹, 梁晋¹, 张旭东², 樊晓晨³

- (1. 西安交通大学机械工程学院机械制造系统工程国家重点实验室, 西安 710049;
2. 西安交通大学材料科学与工程学院金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049;
3. 西安市红会医院, 西安 710000)

[摘要] 超弹性钛镍合金用于制造航空航天功能性器件, 采用选区激光熔化成形方法可显著提高功能性器件设计和制造的自由度与复杂度。通过对选区激光熔化成形后的试样进行微观组织特征和超弹性行为分析, 研究了材料在不同加载工况下的超弹性性能。研究表明: 在 20 次循环试验中, 超弹性行为表现优异且具有 >6% 应变范围的相变平台, 马氏体相变开始与结束应力出现约 4MPa 的小幅衰减, 相变应力稳定, 累积残余应变仅为 1.8%; 随着应变幅值的增加, 合金变形过程中消耗的能量值从 23N·mm 增至 156N·mm, 耗能值与应变幅值成线性增长关系; 在不同应变速率下, 合金的超弹性行为未发生明显变化。不同加载工况下, 选区激光熔化成形的钛镍合金与传统方式制造的钛镍合金相比, 超弹性行为表现得更加稳定, 利于制造性能稳定的功能性器件。

关键词: 选区激光熔化; 增材制造; 钛镍形状记忆合金; 微观组织; 超弹性

Research on Superelasticity of TiNi Shape Memory Alloy Manufactured by Selective Laser Melting

HOU Xishuo¹, ZHAO Meng², WANG Yongxin¹, LIANG Jin¹, ZHANG Xudong², FAN Xiaochen³

- (1. State Key Laboratory for Manufacturing Systems Engineering, School of Mechanical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;
2. State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, School of Material Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;
3. Xi'an Honghui Hospital, Xi'an 710000, China)

[ABSTRACT] The superelastic TiNi alloy can be used in the manufacture of aerospace functional devices, and the method of selective laser melting can obviously improve the freedom and complexity of the design of functional devices. The superelasticity of TiNi is studied through analyzing microstructure of TiNi alloy and conducting the superelasticity cycling tests. The results show that in 20 times cycling tests, superelasticity behaves well and has a phase transition platform of more than 6% strain, martensitic transformation start and end stress have a small attenuation about 4MPa, phase transformation stress is stable, and the cumulative residual strain is only 1.8%; Under different strain amplitude, the energy consumption in the alloy deformation increases from 23N·mm to 156N·mm, and the energy consumption linearly increases with strain amplitude; The superelastic property of the alloy does not significantly change at different strain rates. Under different loading conditions, the TiNi alloy manufactured by selective laser melting has a more stable superelastic behavior compared with the TiNi alloy manufactured by traditional way, and is more conducive to manufacture the stable functional devices.

Keywords: Selective laser melting; Additive manufacturing; TiNi shape memory alloy; Microstructure; Superelasticity

DOI:10.16080/j.issn1671-833x.2019.06.079

钛镍形状记忆合金是优秀的功能材料, 具有形状记忆效应、超弹性、强阻尼性、强耐磨性和良好的生物相容

* 基金项目: 国家自然科学基金(51675404, 51421004)。

性等性能^[1], 形状记忆效应和超弹性是钛镍合金最突出的两种性能^[2], 钛镍合金可用于制造恒载螺栓、防松件以及作动器等航空航天器件。传统钛镍合金的制备方

法主要有熔炼法、固相扩散法、粉末冶金法等,制备工艺繁琐且其冷热加工性能较差^[3],仅能制造结构简单的零件,严重制约钛镍合金在工程中的应用。

增材制造是一种利用计算机辅助的方法进行快速成形的先进制造技术^[4-5],制造过程无需传统的工具和模具,基于离散/堆积的思想,将材料熔化堆积成零件,可实现任意复杂结构的制造,选区激光熔化(Selective Laser Melting, SLM)是金属增材制造的一种重要方法^[6],为实现复杂结构钛镍合金零件的制造开辟了新的路径。

钛镍形状记忆合金的超弹性行为是指处于母相(奥氏体)状态的合金在外力作用下产生远大于其弹性极限应变的应变,卸载后应变可自动恢复的现象^[7]。已有研究结果^[8-11]表明,钛镍材料中 Ti_3Ni_4 等析出相能够阻止材料内部的位错运动,增大临界滑移应力,提高材料超弹性极限;材料中大量位错会降低材料的超弹性,但对材料进行退火处理后,位错重新排列,提高了合金的临界滑移应力,可使超弹性性能增强。选区激光熔化钛镍合金的成形过程中,材料经历快速复杂的多重热循环,导致快速凝固后的组织受到多重退火和回火作用,形成与传统制备工艺完全不同的微观组织特征,产生大量 Ti_3Ni_4 、 Ti_2Ni 等析出相,同时由于热循环导致多次往复的马氏体-奥氏体相变,原生相变位错密度大量增加,析出相颗粒和位错显著提高奥氏体相的临界滑移应力和超弹性行为稳定性。

本文通过深入研究选区激光熔化钛镍合金的微观组织特征和超弹性力学行为,分析了不同加载工况下超弹性行为的变化及微观组织对超弹性的影响,对推进金属3D打印钛镍合金的工程化应用具有重要意义。

1 试验及方法

1.1 试验材料与设备

试验采用 $Ti_{50.5}Ni_{49.5}$ (原子分数)钛镍粉末,设备为西安交通大学自主研制的SLM-150系列金属打印机,具体成形工艺参数如表1所示,用于试验的拉伸件尺寸如图1所示,拉伸件原始标距 $L_0=20mm$ 。

1.2 试验方法

首先,通过扫描电镜(SEM)观察分析SLM钛镍合金的微观组织,利用X射线衍射仪(XRD)分析材料的相成分。然后,通过差示扫描量热法(DSC)测得钛镍拉伸件奥氏体相变结束温度 A_f 为 $85^\circ C$ 。将钛镍拉伸件在环境箱中加热至 $120^\circ C (>A_f)$,使其完全处于母相(奥氏体相)状态,然后在Instron5982试验机上进行拉伸-卸载循环试验,具体方法与流程如表2所示。

2 结果与讨论

2.1 钛镍合金微观组织及XRD分析

图2为SLM钛镍合金的微观组织结构,由图2(a)可以看到,在成形过程中粉末熔化充分,各条熔道之间搭接良好,材料内部基本没有气孔等缺陷,SLM钛镍合金成形过程中熔池的形貌如图2(b)所示,熔池宽度约为 $130\mu m$,深度约为 $100\mu m$,在成形过程中金属粉末快速熔化凝固,熔池内产生沿温度梯度方向生长的枝晶,枝晶间距为 $(2.5 \pm 0.5)\mu m$,由于成形过程中熔池内伴有剧烈的Marangoni效应^[12],导致枝晶弯曲生长。

图3为钛镍合金的XRD图谱,可以看出,SLM成形后钛镍合金的相成分主要为B2、B19'、 Ti_2Ni 和 Ti_3Ni_4 ,其中B19'相为合金中的马氏体相,B2相为奥氏体相, Ti_2Ni 和 Ti_3Ni_4 为钛镍合金成形过程中的析出相,且其衍射强度较大。

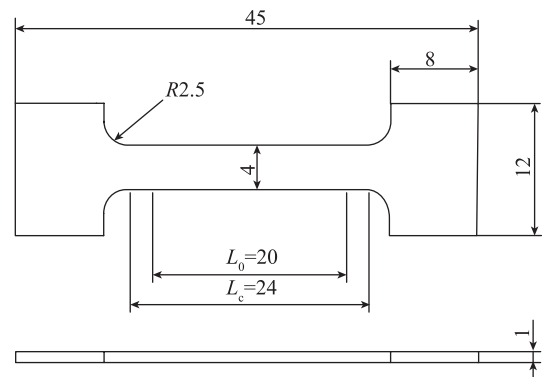


图1 试验用拉伸件
Fig.1 Molded part

表1 打印参数

Table 1 Parameters of printing

激光功率 P/W	扫描速度 $v/(mm \cdot s^{-1})$	扫描间距 h/mm	铺粉厚度 d/mm	体能量 $E/(J \cdot mm^{-3})$
340	3000	0.07	0.03	54.00

表2 试验过程及参数

Table 2 Process and parameters of experiment

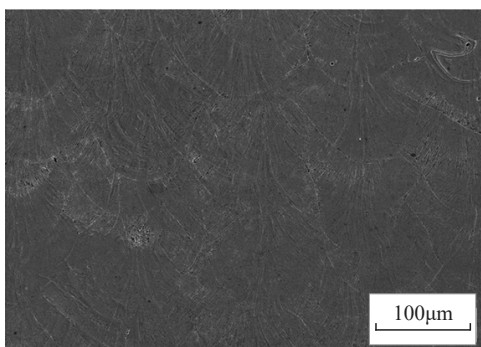
步骤	试验方法	应变幅值/%	应变速率/ $(10^{-3} \cdot s^{-1})$
1	循环20次	8	0.83
2	不同应变幅值循环	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8	0.83
3	不同应变速率循环	8	0.42, 0.83, 1.7, 2.5, 3.3, 4.2, 5

2.2 钛镍合金超弹性试验结果分析

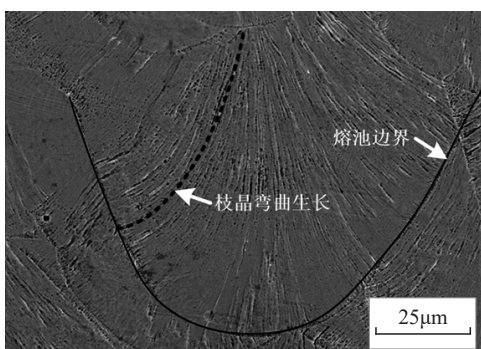
通过试验,获取了典型加载工况下钛镍合金超弹性行为的相关数据,研究了拉伸-卸载循环次数、应变幅值和应变速率对材料超弹性行为的影响。

2.2.1 循环次数的影响

SLM成形的钛镍合金内部存在位错等缺陷,通过拉伸-卸载循环试验可以改善材料内部的缺陷,稳定材料的力学性能。



(a) SLM 钛镍合金微观组织



(b) 熔池形貌

图2 SLM钛镍合金微观组织SEM图
Fig.2 SEM image for SLM TiNi alloy

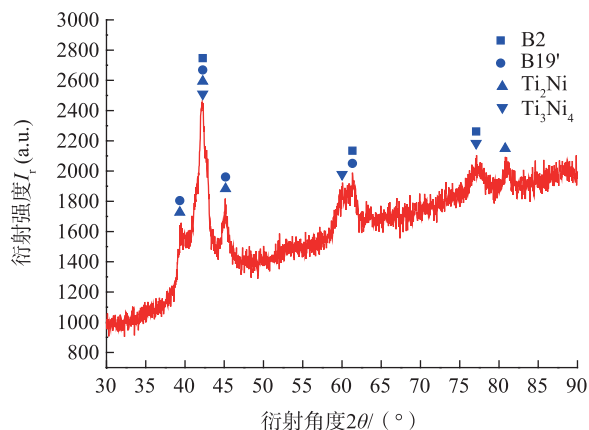


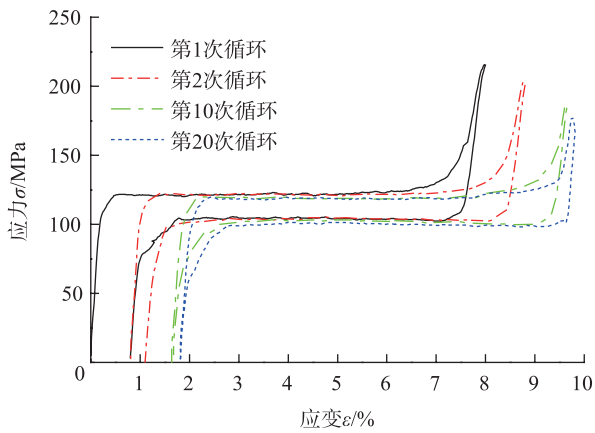
图3 SLM钛镍合金XRD图谱
Fig.3 XRD for SLM TiNi alloy

如图4(a)所示,随着加载的进行,材料首先发生母相(奥氏体)的弹性变形,当应力达到马氏体相变应力时,产生奥氏体向马氏体的相变,相变完成后(即平台区结束后),合金处于完全马氏体状态,再继续拉伸,产生马氏体的弹塑性变形;卸载时,首先是马氏体的弹性回弹,当应力水平降至马氏体逆相变应力时,发生马氏体向奥氏体的相变,逆相变完成后,合金处于完全奥氏体状态,继续卸载,产生奥氏体的弹性回弹,直至卸载完成。由曲线可以看出,SLM成形的钛镍合金在进行加载与卸载的过程中,均出现了明显的相变平台。随着循环次数的增加,应力-应变曲线略向下移但幅度很小,在循环10次后,曲线趋于稳定,基本保持平行;在20次循环过程中,相变平台均稳定存在,且平台区范围>6%的应变。如图4(b)所示,循环试验中马氏体相变开始应力从120MPa衰减到116MPa,马氏体相变结束应力从123MPa衰减到118MPa,两者都呈减小趋势但减幅很小,而马氏体逆相变开始应力和结束应力在4个循环后基本相等,且稳定在102MPa左右。如图4(c)所示,随着循环次数的增加,材料的残余应变逐渐累积,加载初期残余应变增幅较大,在循环15次以后,累积残余应变基本不再增加,基本达到饱和值1.8%。图4(d)为20次循环试验中材料的耗能曲线,随着循环次数的增加,材料的能耗先降低后趋于稳定:在前3个循环中,能耗值由198N·mm骤降至157N·mm,降低幅度较大;在第6~10个循环中,材料能耗偏低,能耗值小于150N·mm;在第11次以后,材料的能耗趋于稳定,保持在160N·mm左右。

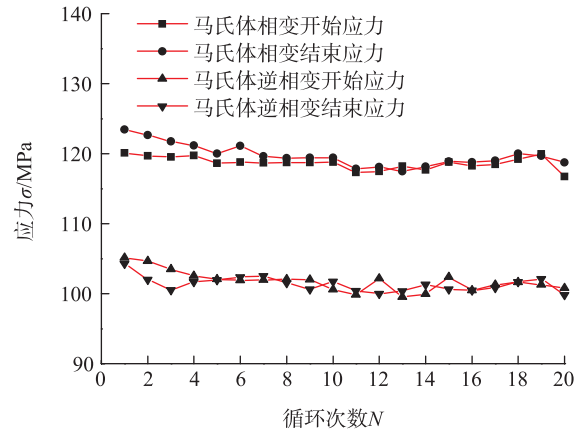
SLM制备的钛镍合金与传统方法^[13]制备的钛镍合金相比,超弹性更加稳定,具有范围更大、更稳定的相变平台以及更稳定的相变应力。SLM加工过程中的熔池经历急速冷却,冷却速度达 $10^6 \sim 10^8 \text{K/s}$ ^[14],材料内部晶粒细化程度较高^[15],且成形过程中产生的 Ti_3Ni_4 等析出相进行了奥氏体母相强化,增加了位错开动临界阻力和屈服应力,提高了超弹性的拉伸应变极限,而且在SLM成形过程中材料经历了多重热循环过程,在经历复杂的回火和退火过程后,马氏体-奥氏体相变路径趋于固定, Ti_3Ni_4 和 Ti_2Ni 等析出相稳定存在,从而导致其超弹性相变行为具有较高的稳定性,在应力-应变曲线上表现为稳定的相变应力和相变平台。

2.2.2 应变幅值的影响

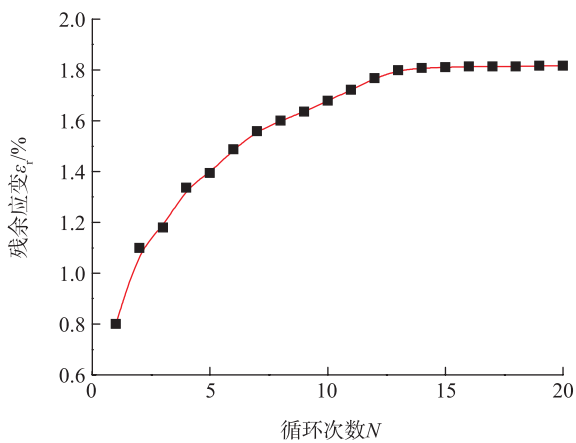
在完成20次循环拉伸试验后,再进行不同应变幅值下的试验。如图5(a)所示,当应变幅值从1%逐渐增加时,相变平台逐渐向后延伸,直至应变幅值由7%增加至8%时,相变平台结束;不同应变幅值下,马氏体相变平台区基本重合,而在逆相变过程中,拉伸应变幅



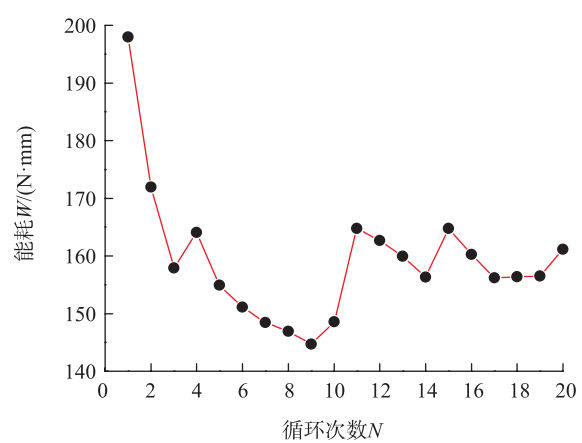
(a) 20次循环应力—应变曲线



(b) 20次循环相变应力

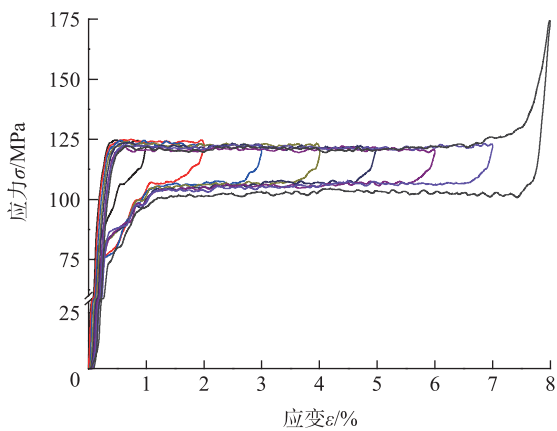


(c) 20次循环累积残余应变

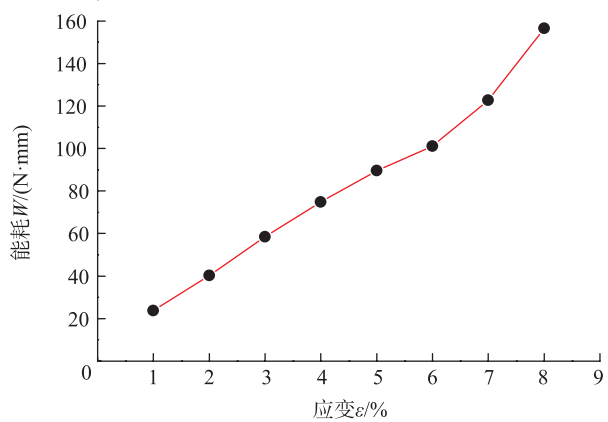


(d) 20次循环能耗

图4 循环次数对合金超弹性的影响
Fig.4 Effect of cycle number on superelasticity



(a) 不同应变幅值下应力—应变曲线



(b) 不同应变幅值下的能耗值

图5 应变幅值对合金超弹性的影响
Fig.5 Effect of peak strain on superelasticity

值为1%~7%时,相变平台基本重合,幅值为8%时,相变平台略有下移;此外,从图5中还可以看出,相变应力

基本不受拉伸应变幅值的影响。如图5(b)所示,应变幅值对材料的能耗产生了较大影响,当拉伸应变幅值由

1%增加到8%时,能耗由 $23\text{N}\cdot\text{mm}$ 增加至 $156\text{N}\cdot\text{mm}$,增加了6倍,材料的能耗与应变幅值基本成线性关系。

SLM成形时急速的冷却过程使材料内部晶粒细化程度提高、组织均匀、相成分和晶间作用力稳定,所以在不同应变幅值下,材料的应力-应变曲线中除应变幅值不同外,相变应力等性能参数基本相同,所以在不同应变幅值下,曲线平台区基本重合,材料的能耗只与应变幅值大小相关,二者基本成线性增长的关系。

2.2.3 应变速率的影响

在完成应变幅值试验后,保持应变幅值8%不变,改变应变速率进行试验。如图6(a)所示,随着加载速率的增加,材料的相变平台稳定存在,且平台区大小基本保持不变;由图中的曲线还可以观察到在应变速率为 $5\times 10^{-3}/\text{s}$ 时,曲线在马氏体相变临界点和逆相变临界点处出现了小的波动,说明当应变速率增大时,会对相变和逆相变临界点产生影响,但是在进入

相变期和逆相变期后,相变平台区整体比较稳定。如图6(b)所示,应变速率由 $0.4210^{-3}/\text{s}$ 增加到 $2.510^{-3}/\text{s}$ 时,材料的能耗由 $141\text{N}\cdot\text{mm}$ 增加到 $166\text{N}\cdot\text{mm}$,增幅为18%,应变速率再增加到 $510^{-3}/\text{s}$ 的过程中,材料的能耗基本不再变化,稳定在 $166\text{N}\cdot\text{mm}$ 左右。如图6(c)所示,随着应变速率的增加,马氏体相变开始和结束应力有增加的趋势,但增幅仅为3MPa,马氏体逆相变开始和结束应力基本不发生变化,保持在 102MPa 左右。

传统方法制造的钛镍合金在应变速率超过 $1.710^{-3}/\text{s}$ 时,相变应力会出现明显的增加,这是由于当应变速率较大时,马氏体与母相(奥氏体)之间的界面没有足够的时间释放界面运动所产生的应力,导致加载时应力诱发马氏体相变的平台应力升高^[11]。但SLM成形的钛镍合金的超弹性对应变速率的变化并不敏感,这是由于加工时材料经历多次急速冷却的过程,晶粒在被细化

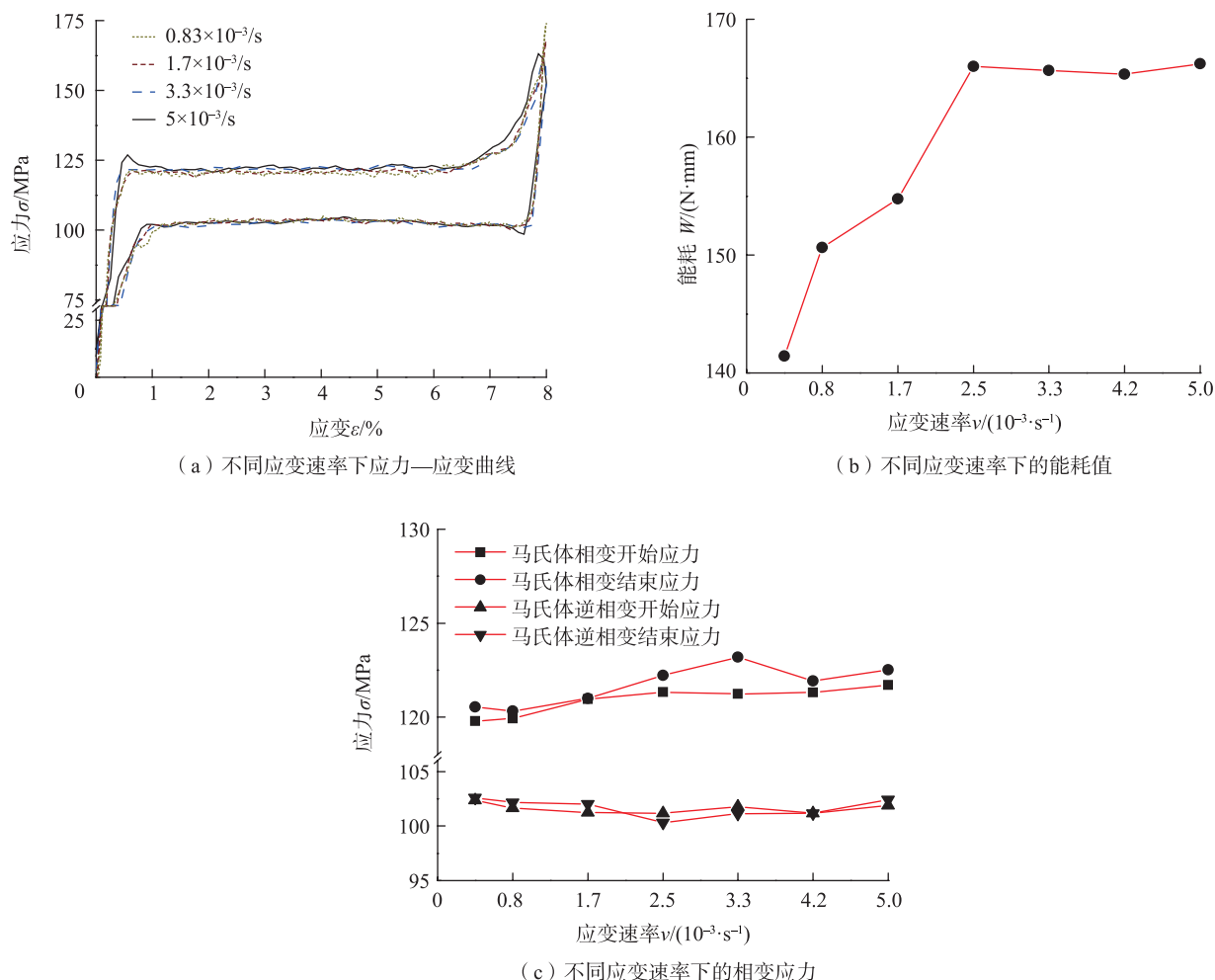


图6 应变速率对合金超弹性的影响

Fig.6 Effect of strain rate on superelasticity

的同时,材料内部位错数量增加,位错数量的增加有利于相变过程中马氏体的形核,促进马氏体与母相(奥氏体)之间界面的运动,所以 SLM 成形的钛镍合金在不同应变速率下时,相变应力等超弹性参数没有发生明显的变化。

3 结论

本文主要对选区激光熔化成形的钛镍形状记忆合金的微观组织和超弹性进行了研究,主要结论如下:

(1) SLM 钛镍材料微观组织无明显缺陷且成形过程中在温度梯度与 Marangoni 效应的共同作用下熔池内产生弯曲生长的枝晶,枝晶间距为 $(2.5 \pm 0.5) \mu\text{m}$; 成形材料的相成分中含大量 Ti_3Ni_4 、 Ti_2Ni 等析出相。

(2) 在循环试验中,合金的累积残余应变饱和值仅为 1.8%, 马氏体相变与逆相变应力小幅衰减后趋于稳定,衰减幅度 $< 5\text{MPa}$, 能耗量维持在 $160\text{N} \cdot \text{mm}$ 左右, SLM 成形的钛镍合金与传统方式制造的钛镍合金相比,经历了多重热循环过程,马氏体-奥氏体相变路径趋于固定, Ti_2Ni 和 Ti_3Ni_4 等析出相稳定存在,超弹性相变行为更稳定。

(3) 应变速率增大,马氏体相变开始应力仅增大约 3MPa , 能耗值先增大后稳定在 $166\text{N} \cdot \text{mm}$ 左右, SLM 钛镍合金的超弹性对应变速率的变化不敏感,在实际应用中,可保证合金构件在不同应变速率下工作时仍然具有高的可靠性。

(4) 应变幅值对相变应力基本无影响,能耗值与其成线性增长的关系,对制造量化可控的减震、耗能机构等具有重大意义。

参考文献

[1] ANDANI M T, SAEDI S, TURABI A S, et al. Mechanical and shape memory properties of porous Ni50.1Ti49.9 alloys manufactured by selective laser melting[J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2017, 68: 224-231.

[2] SAEDI S, TURABI A S, ANDANI M T, et al. Texture, aging, and superelasticity of selective laser melting fabricated Ni-rich NiTi alloys[J]. Materials Science and Engineering: A, 2017, 686: 1-10.

[3] 孙伟, 李晓杰, 闫鸿浩, 等. 水下爆炸焊接制备 NiTi 合金与铜箔复合板[J]. 焊接学报, 2012, 33(10): 63-66, 116.

SUN Wei, LI Xiaojie, YAN Honghao, et al. Underwater explosive welding of NiTi alloy/copper foil[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2012, 33(10): 63-66, 116.

[4] 杨强, 鲁中良, 黄福享, 等. 激光增材制造技术的研究现状及发展趋势[J]. 航空制造技术, 2016, 59(12): 26-31.

YANG Qiang, LU Zhongliang, HUANG Fuxiang, et al. Research on status and development trend of laser additive manufacturing[J].

Aeronautical Manufacturing Technology, 2016, 59(12): 26-31.

[5] HERZOG D, SEYDA V, WYCISK E, et al. Additive manufacturing of metals[J]. Acta Materialia, 2016, 117: 371-392.

[6] 闫岸如, 杨恬恬, 王燕灵, 等. 选区激光熔化不同层厚镍的热特性与机械性能[J]. 中国激光, 2016, 43(2): 74-82.

YAN An'ru, YANG Tiantian, WANG Yanling, et al. Thermal properties and mechanical properties of selective laser melting different layer thicknesses of Ni powder[J]. Chinese Journal of Lasers, 2016, 43(2): 74-82.

[7] 赵兴科. 钛镍记忆合金增材制造技术研究进展及其在航空领域的应用前景[J]. 航空制造技术, 2016, 59(12): 34-41, 48.

ZHAO Xingke. Additive manufacturing NiTi shape memory alloy and its application in aeronautical manufacturing[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2016, 59(12): 34-41, 48.

[8] HAMILTON R F, BIMBER B A, ANDANI M T, et al. Multiscale shape memory effect recovery in Ni-Ti alloys additive manufactured by selective laser melting and laser directed energy deposition[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2017, 250: 55-64.

[9] SAFDEL A, ZAREI-HANZAKI A, SHAMSOLHODAEI A, et al. Room temperature superelastic responses of NiTi alloy treated by two distinct thermomechanical processing schemes[J]. Materials Science & Engineering A, 2017, 684: 303-311.

[10] MITWALLY ME, FARAG M. Effect of cold work and annealing on the structure and characteristics of NiTi alloy[J]. Materials Science and Engineering, A, 2009, 519(1-2): 155-166.

[11] 郑玉峰, LIU Yinong. 工程用钛镍合金[M]. 北京: 科学出版社, 2014.

ZHENG Yufeng, LIU Yinong. Titanium-nickel alloy for engineering[M]. Beijing: Science Press, 2014.

[12] ACHARYA R, SHARON J A, STAROSELSKY A. Prediction of microstructure in laser powder bed fusion process[J]. Acta Materialia, 2017, 124: 360-371.

[13] SHERIF M M, OZBULUT O E. Tensile and superelastic fatigue characterization of NiTi shape memory cables[J]. Smart Materials and Structures, 2017, 27(1): 015007.

[14] SAEDI S, MOGHADDAM N S, AMERINATANZI A, et al. On the effects of selective laser melting process parameters on microstructure and thermomechanical response of Ni-rich NiTi[J]. Acta Materialia, 2018, 144: 552-560.

[15] 陈旭斌, 葛翔, 祝毅, 等. 选择性激光熔化零件微观结构及摩擦学性能研究[J]. 机械工程学报, 2018, 54(3): 63-72.

CHEN Xubin, GE Xiang, ZHU Yi, et al. A study on microstructure and tribology performance of samples processed by selective laser melting(SLM)[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2018, 54(3): 63-72.

通讯作者: 梁晋, 博士、教授, 研究方向为三维光学测量及 3D 打印, E-mail: liangjin@mail.xjtu.edu.cn。

(责编 古京)