

氢等离子精炼 NiTi 合金相变行为和力学性能

郑朝亮^{1,2} 刘亮^{1,2} 余建波^{1,2,3} 张小新^{1,2} 王江^{1,2} 任忠鸣^{1,2}

(1. 省部共建高品质特殊钢冶金与制备国家重点实验室, 上海 200444; 2. 上海大学材料科学与工程学院, 上海 200444; 3. 上海市集成电路与新型显示材料工程研究中心, 上海 200444)

摘要 采用氢等离子精炼(HPAM)NiTi合金,研究精炼时间、H₂比例及等离子气流量等因素对合金中O、N含量的脱除效果及反应动力学的影响,分析了HPAM精炼后合金的微观组织、马氏体相变温度、力学性能及形状记忆性能的变化。结果表明,延长精炼时间,O、N含量下降,在8 min时达到最大去除率;当等离子气中H₂含量为20%,流量为8 L/min时,O、N含量降至最低,去除率分别达到了65.1%、60.2%。HPAM脱O、脱N动力学遵循一级反应速率方程。当O含量从0.022%降至0.012 5%,夹杂物数量减少了约73%。DSC结果表明,HPAM合金的化学成分均匀,相变温度波动小于1℃。马氏体相变潜热随O含量降低由32.1 J/g提高至38.8 J/g。随着O含量降低,形状记忆性能从4.509%提高至5.051%,伸长率由13.9%提高到27.7%,合金断口形貌以均匀且大而深的韧窝为主。

关键词 氢等离子; NiTi合金; O和N含量; 相变; 力学性能

中图分类号 TF114; TG146.1⁺⁵

文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.T20240222

Phase Transition Behavior and Mechanical Properties of NiTi Alloy by Hydrogen Plasma Melting

ZHENG Chaoliang^{1,2}, LIU Liang^{1,2}, YU Jianbo^{1,2,3}, ZHANG Xiaoxin^{1,2}, WANG Jiang^{1,2}, REN Zhongming^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Advanced Special Steel, Shanghai 200444; 2. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444; 3. Integrated Circuits and New Display Materials Engineering Research Center, Shanghai 200444)

Abstract: Effects of refining time, H₂ ratio and plasma gas flow on the removal effect of O and N content and reaction kinetics of NiTi alloys by hydrogen plasma arc melting (HPAM) were investigated. The variation law of microstructure, martensitic transformation temperature, mechanical properties and shape memory properties of HPAM alloy were analyzed. The results indicate that with the refining time increasing, O and N contents are reduced, which reach the maximum degassing rate at 8 min. With gas flow of 8 L/min and H₂ content of 20%, O and N contents are reduced to the minimum value, of which the removal rates reaching 65.1% and 60.2%, respectively. HPAM deoxidization and denitrification kinetics follow the first-order reaction rate equation. With O content decreasing from 0.022% to 0.012 5%, the amounts of inclusions are reduced by nearly 73%. DSC results reveal that the chemical composition of HPAM alloy is uniform with the fluctuation of phase transition temperature within 1 °C. The latent heat of martensitic phase transition is increased from 32.1 J/g to 38.8 J/g with the reduction of O and N contents. As O content descending, the shape memory properties are increased from 4.509% to 5.051%, and elongation is increased from 13.9% to 27.7%, where the fracture morphology is dominated by uniform, large and deep dimples.

Key Words: Hydrogen Plasma, NiTi Alloy, O and N Contents, Phase Transition, Mechanical Properties

NiTi形状记忆合金(Shape memory alloys)在医疗器械、航空航天等领域被广泛应用^[1-3]。合金中O的存在使局部Ni、Ti摩尔比增大,影响马氏体相变温度,高温下O与Ti反应生成的Ti₄Ni₂O_x不仅对相变界面的迁

移有阻碍作用,而且显著降低合金力学性能,并明显缩短合金的疲劳寿命^[4-5]。RAHIM M等^[6]发现降低合金中的O含量,夹杂物数量从2 410个减至246个,疲劳失效周期从2 296周提高到5 285周,疲劳寿命提高了

收稿日期:2024-05-21;修订日期:2024-06-18

基金项目:国家科技重大专项资助项目(J2019-VI-0023-0140);上海市工业强基专题资助项目(GYQJ-2022-2-02);上海市扬帆计划资助项目(21YF1413000);省部共建高品质特殊钢冶金与制备国家重点实验室、上海市钢铁冶金新技术开发应用重点实验室自主课题资助项目(SKLASS-2023-03)

第一作者简介:郑朝亮,男,1998年出生,硕士研究生,E-mail:zhengchaoliang@shu.edu.cn

通信作者:余建波,男,1982年出生,教授,E-mail:jbyu@shu.edu.cn

引用格式:郑朝亮,刘亮,余建波,等.氢等离子精炼NiTi合金相变行为和力学性能[J].特种铸造及有色合金,2025,45(7):1 024-1 031.

ZHENG C L, LIU L, YU J B, et al. Phase transition behavior and mechanical properties of NiTi alloy by hydrogen plasma melting[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2025, 45(7): 1 024-1 031.

130%。TORO A 等^[7]采用真空电弧熔炼制得(质量分数,下同)O 含量为 0.026%~0.031% 的 NiTi 合金,发现高 O 含量合金中的 $Ti_4Ni_2O_x$ 氧化物尺寸更大,且在拉拔过程中形成更高密度的破碎夹杂物。LIANG C H 等^[8]研究不同 O 含量 NiTi 合金的抗腐蚀能力,指出 $Ti_4Ni_2O_x$ 氧化物是造成点蚀的诱因。此外,间隙元素 C、N 也会与 Ti 形成 TiC、TiN 夹杂物分布在晶界处,使得局部内应力升高,显著削弱形状记忆效应及加工性能^[1,9]。FRENZEL J 等^[9]发现凝固时固液界面前富集的 C 会捕获 Ti 形成 TiC,导致更大的相变滞后,得出 M_s (马氏体相变特征温度)的变化与 C 含量关系为 7.3 K/0.1C。REHMAN I U 等^[10]发现,N 会促进 Ti_2Ni 相析出,N 含量超过 0.5% 造成超弹性应变由 81% 降至 33%。C、N、O 等间隙元素会严重影响 NiTi 合金的性能,必须严格控制其含量。ASTM F2063-05 对间隙元素含量进行了相当严格的控制, $w(O)+w(N)\leq 0.050\%$, $w(C)\leq 0.050\%$ ^[11]。此外,NiTi 合金对化学成分也十分敏感,Ni 含量每增加 0.1%(摩尔分数),马氏体相变特征温度下降 10 °C 以上^[12]。

由于高温钛合金熔体具有很高的化学活性,主要熔炼技术有真空电弧熔炼(VAR)、真空感应熔炼(VIM)及电子束熔炼(EBM)^[13]。VAR 对低沸点金属杂质有良好的去除效果,但其造成合金组织均匀性差、偏析严重^[14]。VIM 有强烈的电磁搅拌作用,但石墨坩埚与熔体发生界面反应造成熔体 C 含量升高^[15]。高鹏越^[16]研究了 ZrO_2 系等坩埚材料,但坩埚分解导致 O 含量超标。等离子技术具有高导热、高热容量和高还原活性的特点^[17],其配备的水冷铜坩埚可有效避免坩埚污染,因此在高纯金属的精炼提纯中有广泛的应用^[18]。 H_2 在高温下解离、电离出的活性氢(H 、 H^+ 、 H_2^+ 和 H_2^*)具有更大的热力学优势,氢等离子体与熔体中溶解 $[O]$ 、 $[N]$ 反应,生成 $H_2O(g)$ 和 $NH_3(g)$,净化金属。MIMURA K 等^[19]利用 HPAM 对 Fe、Co 进行精炼,发现在添加 20%(体积分数) H_2 后 Fe、Co 中 O、N 含量迅速从 0.015 7%、0.002 3% 降至 0.000 2%、0.000 1% 以下。LIG L 等^[20]对稀土金属进行提纯,发现 30 min 内稀土元素 Gd、Tb 的 O 含量分别从 0.018 70%、0.036 70% 降到 0.000 78%、0.000 80%。郭西良^[21]发现在熔炼 Fe 过程中,当 H_2 含量从 10% 增加至 40%(体积分数)时,O 含量从 0.000 86% 进一步降至 0.000 10% 以下。相关研究表明,等离子精炼对过渡族元素和高活性稀土元素中的间隙元素 C、N、O 的脱除有良好效果^[22-23]。

NiTi 合金中 O 含量降至 0.03%,晶界处仍形成少量的 $Ti_4Ni_2O_x$ 相。因此,进一步降低夹杂物含量、改善合金的微观组织、精确控制相变温度和提升力学性能

一直是 NiTi 合金的研究热点^[6,24]。本研究以海绵钛和电解镍片为原料,采用氢等离子精炼制备等原子比 NiTi 合金,探究不同精炼时间、 H_2 比例及等离子气流量等因素对合金中 O、N 的脱除效果,并分析 HPAM 精炼脱 O、脱 N 反应动力学,铸锭进行均匀化退火后迅速淬火得到退火态合金,探究 HPAM 精炼后合金的微观组织、马氏体相变温度、力学性能及形状记忆性能的规律,旨在为相关研究提供参考。

1 试验材料与方法

试验原料为电解镍片与海绵钛,经 GDMS Plus 辉光放电质谱仪、LECO ONH-836 氧氮氢分析仪和 LECO CS-844 碳硫分析仪检测,其化学成分见表 1。

表 1 试验原料的化学成分

材料	w_b							
	Ti	Ni	N	O	Fe	C	Si	Al
海绵钛	99.789	0.001 6	0.007 5	0.081 7	0.116 5	0.018	0.022 4	0.016 5
电解镍片	—	99.977	0.001 0	0.002 1	—	0.006	—	—

采用自制氢等离子精炼炉,水冷铜坩埚直径为 $\phi 40$ mm,深度为 6 mm,总计 7 个坩埚均匀分布在水冷铜盘上^[21]。试验时将原料放置于水冷铜坩埚中,由于熔池靠近水冷铜坩埚处存在急冷区,单次精炼往往得不到组织、成分均匀的铸锭,故在单次精炼后翻面重熔。在氢等离子弧精炼结束后,关闭氢气阀门,采用氩等离子精炼(APAM)2 min 脱除残余氢,具体参数见表 2,其中不同气体流量和氢气体积分数表示为 a L/min- xH_2 ,如 5 L/min-20% H_2 表示气体流量为 5 L/min, H_2 体积分数为 20%。

表 2 试验参数

编号	气体流量/(L·min ⁻¹)	氢气体积分数/%	精炼时间/min	等离子弧电流/A
1	5	20	1,3,5,8,20	240
2	8	0	1,3,5,8,20	240
3	8	10	1,3,5,8,15,20	240
4	8	20	1,3,5,8,20,40	240

精炼完成后,在合金的顶部、芯部和底部取样,采用氧氮氢分析仪检测 O、N、H 含量;采用差示扫描量热仪(PerkinElmer, DSC-4000)测定合金相变温度,在氩气保护下测试,升降温速率为 10 °C/min,温度范围为 -50~150 °C。铸锭经打磨、超声清洗后与纯钛一起封入石英管中,管中通入高纯氩气保护,在 1 000 °C 下进行 24 h 的均匀化退火,退火完成后淬火。采用 Shimadzu XRF-1800 型 X 射线荧光光谱仪测定合金中

Ni含量,确保与目标成分一致。采用岛津 AGS-X 10 kN 电子万能试验机对均匀化退火态合金进行力学性能测试,应变速率为 10^{-4} s^{-1} 。采用配备高低温环境箱(25~150 °C)的 LE5105 100kN 万能试验机进行形状记忆性能测试,应变速率为 10^{-4} s^{-1} 。在 M_f 温度以下 20~30 °C 测试,设定目标应变为 8%,达到 8% 应变后卸载应力至 5 MPa,保持当前载荷,环境箱升温至 A_f 温度以上 20~30 °C,记录全程应力-应变曲线。

2 试验结果与讨论

2.1 HPAM 对 NiTi 合金的脱 O、脱 N 效果

不同 H_2 比例和不同等离子气流量,合金 O、N 含量随 HPAM 精炼时间的变化见图 1。经测量合金的初始 O、N 含量分别为 0.041%、0.004%。由图 1a 和图 1c 可

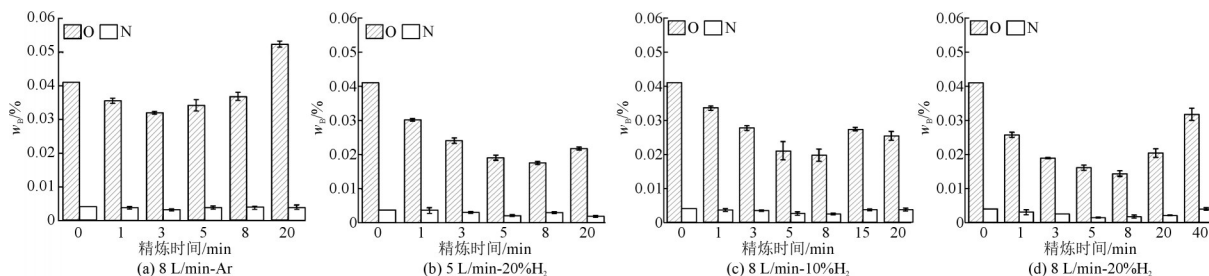


图 1 不同 H_2 比例和不同等离子气体流量下合金 O、N 含量与 HPAM 精炼时间的关系

Fig.1 Relationship of O and N contents and refining time under different H_2 ratios and plasma gas flows

APAM 对合金熔体中杂质元素的脱除主要是基于气泡动力学,氩等离子弧作用在熔体顶部,将氩气分子和活性氩粒子吹入熔体中,熔体中的溶解 $[\text{O}]$ 、 $[\text{N}]$ 等在氩气泡表面反应生成气体分子,扩散进入氩气泡内部一并上浮去除,吹氩气脱除间隙杂质在生产高洁净度钢水中是十分关键的环节^[26]。

将 O、N 含量取对数与精炼时间作图,对数据进行线性拟合,见图 2。可以看出,整体拟合效果较好,在精炼前 8 min 内,O、N 含量对数值与时间成线性关

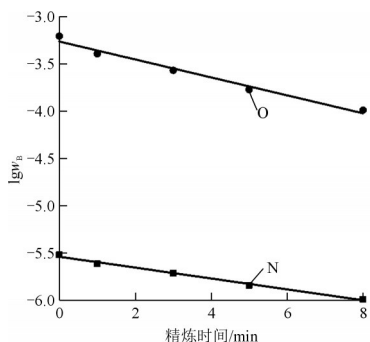


图 2 8 L/min-10% H_2 条件下,合金 O、N 质量分数与精炼时间的关系

Fig.2 Relationship of O and N contents with refining time at 8 L/min-10% H_2

知,当采用等离子气为 8 L/min-Ar 时,O、N 含量变化不明显,最大仅降低至 0.032%、0.003 1%;添加 10% H_2 后,在前 8 min 内 O 含量迅速下降至 0.020%,继续延长精炼时间至 40 min,O 含量又有所升高,这与 FRENZEL J 等^[25]观察到的炉内氧压升高导致熔体吸氧的现象一致。 H_2 比例进一步提高至 20% 后,可实现对 O 的深度脱除(见图 1d)。与 APAM 相比,添加 10%~20% H_2 的 HPAM 对 O、N 的脱除有明显的促进作用。等离子体中活性氢(H 、 H^+ 、 H_2^+ 和 H_2^*)占比越高,脱 O、脱 N 能力越强^[21]。在相同氢气比例(20% H_2)时,将气体流量由 5 L/min 增大至 8 L/min 时,O、N 含量分别由 0.017 6%、0.002 3% 进一步降至 0.014 3%、0.001 6%(见图 1b 和图 1d)。因此,提高等离子气流量对合金中 O、N 的脱除有利。

系。由此判断 HPAM 脱 O、脱 N 符合一级反应速率方程:

$$r = -\frac{dc_{[\text{O}]}}{dt} = k_{\text{O}}c_{[\text{O}]} \quad (1)$$

对式(1)定积分,可得:

$$\ln c_{[\text{O}]} - \ln c_{[\text{O}]_0} = -k_{\text{O}}c_{[\text{O}]} + C \quad (2)$$

式中, k_{O} 为脱 O 速率常数, min^{-1} ; $c_{[\text{O}]_0}$ 为合金的初始 O 含量,%; $c_{[\text{O}]}$ 为精炼 t 时间后合金的 O 含量,%; C 为常数。在 8 L/min-10% H_2 条件下精炼,合金脱 O、脱 N 速率常数分别为 $k_{\text{O}}=0.095 \text{ min}^{-1}$ 、 $k_{\text{N}}=0.058 \text{ min}^{-1}$ 。从热力学上来说,钛合金对 O 的亲合力大于对 N 的亲合力,但考虑到原料中含有较多的杂质 C,其碳氧反应加快了脱 O 速率。

钛合金在高温下易吸氢,致使材料氢脆^[27]。因此在氢等离子精炼结束后,进行了 2 min 的氩等离子精炼来控制氢含量,然后检测精炼后试样的残余氢的含量,结果见图 3。采用氢等离子+氩等离子精炼两步法,合金中残余 H 含量变化不大,含量小于 0.002 5%。

为了更直观得出 O、N 含量的去除效果,定义杂质元素去除率 R :

$$R = \frac{c_i - c_t}{c_i} \times 100\% \quad (3)$$

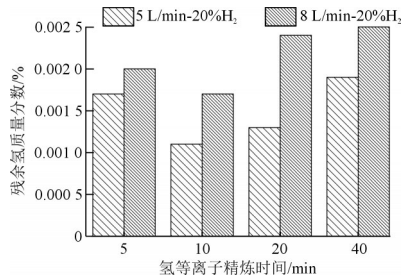


图3 氢等离子精炼后采用氩等离子精炼2 min脱除残余氢效果
Fig.3 Removal effect on residual H after APAM for 2 min after HPAM

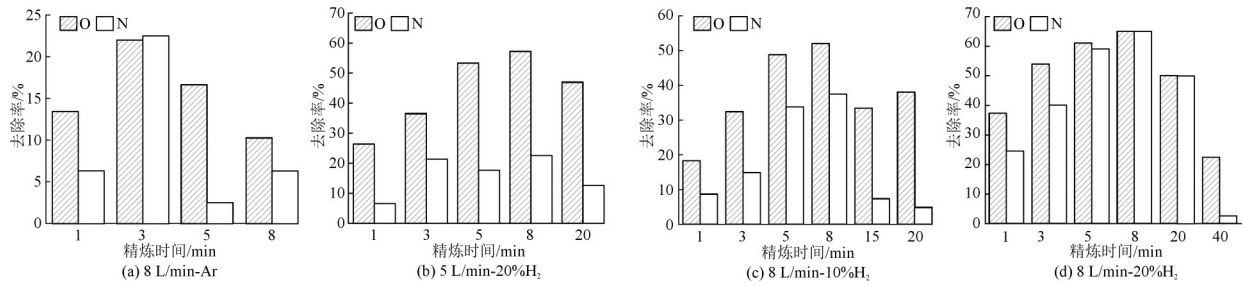


图4 不同H₂含量和不同等离子气体流量下合金O、N去除率与HPAM精炼时间的关系

Fig.4 Relationship of O and N removal rates with refining time under different H₂ contents and plasma gas flows

2.2 HPAM对显微组织的影响

图5为不同O含量时Ni-50Ti铸锭的凝固组织。

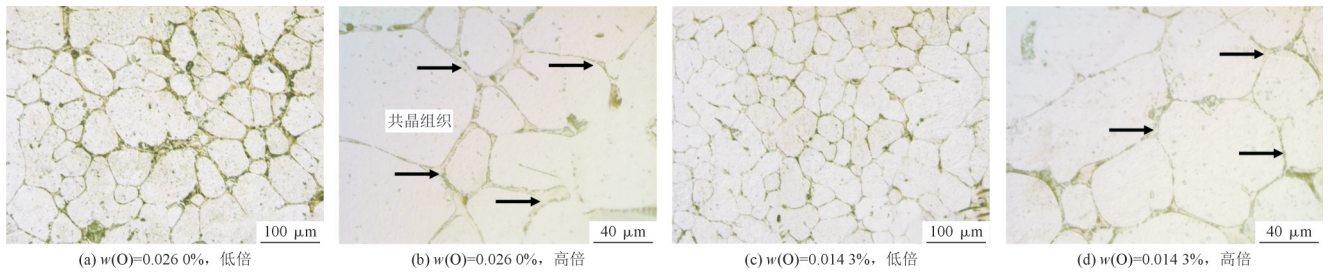


图5 不同O含量Ni-50Ti铸锭的金相组织

Fig.5 OM images of Ni-50Ti ingot with different oxygen contents

铸锭在1 000 °C下均匀化退火24 h,退火完成后迅速淬火至室温,其显微组织见图6。可以看出,非连续晶界表明退火后合金耐腐蚀性有所提高。图7为1 000 °C退火过程中共晶组织、Ti₄Ni₂O_x和Ti₂Ni相的体积变化。由图7a看出,退火后共晶相的体积分数明显下降,从11.5%左右降至4.3%左右。由于晶界处的Ti₂Ni相在1 000 °C的

式中, c_i 为杂质初始含量,%; c_f 为精炼后杂质含量,%。

不同H₂含量、不同气体流量下,合金O、N去除率变化见图4。可以看出,整体去除率的变化趋势大致相同,表现为先增大后减小。由图4d可知,在8 L/min-20% H₂和 $t=8$ min时,O、N含量的去除率达到了65.1%、60.2%。与OH J M等^[28]的试验结果相近,但OH J M等^[28]所用原材料中O含量高达0.231 8%,最终并未实现对氧的深度脱除。

可以看出,Ni-50Ti合金的显微结构为典型的离异共晶,由白色的基体和沿晶界分布的共晶组织组成。

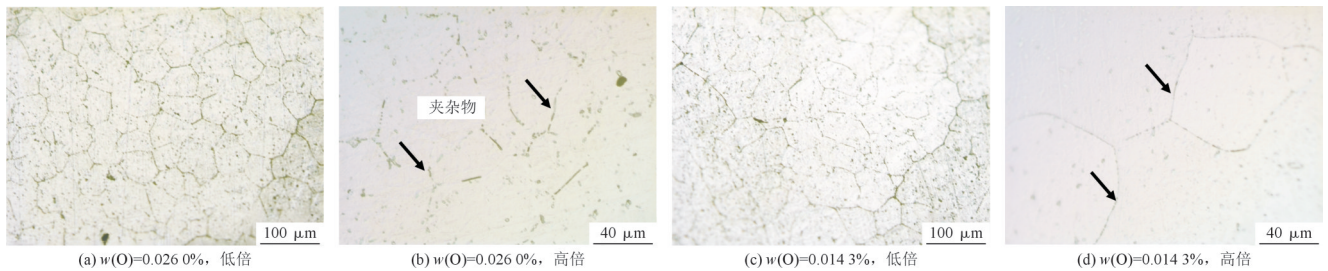


图6 不同O含量退火态合金的OM图

Fig.6 OM images of as-annealed alloys with different O contents

ASTM标准^[11]对NiTi合金中夹杂物的尺寸作了严格限制,要求不大于39 μm。TYC O等发现^[30]NiTi合金中非金属夹杂物是造成材料高周疲劳寿命急剧降

高温下发生固相扩散,由晶界溶解回基体中,而Ni₂Ti₄O_x氧化物在该温度下稳定存在^[29]。因此,均匀化退火后晶界处的剩余相为Ti₄Ni₂O_x相,这与高鹏越^[16]的结果相吻合。图7b看出,退火态合金中Ti₄Ni₂O_x氧化物在共晶组织中的体积分数随着O含量下降有所下降,从35.4%左右降至28.2%左右。

低的主要原因。NiTi合金中夹杂物的形貌见图8。由EDS线扫描可知,该夹杂物是富氧型夹杂物,尺寸为1~3 μm,呈不规则形状。通过EDS点扫描发现夹杂

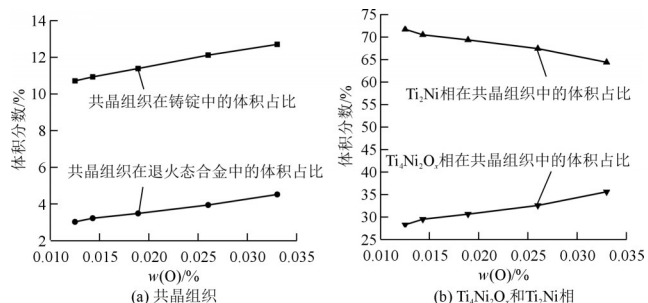


图7 不同O含量合金在退火过程中共晶组织、Ti₄Ni₂O_x和Ti₂Ni相的体积变化

Fig.7 Volume fraction variation of eutectic structure, Ti₄Ni₂O_x and Ti₂Ni phase in alloys with different oxygen contents during annealing process

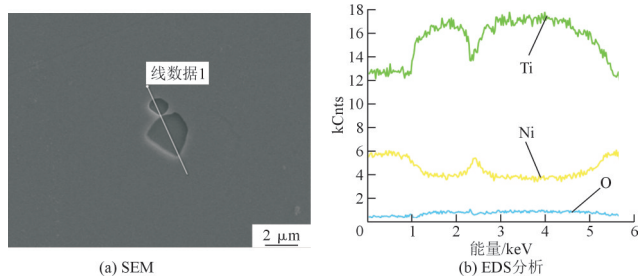


图8 NiTi合金中夹杂物的形貌及EDS分析

Fig.8 Morphology and EDS results of inclusions in NiTi alloys. Ti、Ni摩尔比接近2:1。TORO A等^[7]也观察到类似的夹杂物,并将其称为Ti₄Ni₂O_x夹杂物。不同O含量退火态合金的夹杂物SEM图见图9。可以看出,采

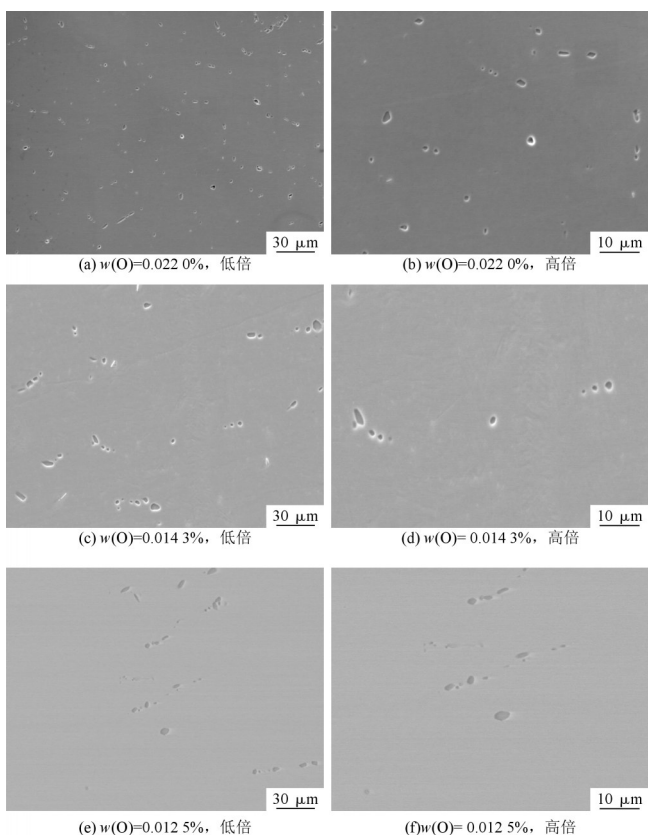


图9 不同O含量均匀化退火合金的SEM图

Fig.9 SEM images of as-annealed alloys with different O contents

用HPAM所制备的NiTi合金夹杂物尺寸均满足ASTM标准。结合多张SEM照片,在试样统计区域内统计不同O含量合金内夹杂物的数量,见表3。可见随着O含量降低,夹杂物数量和平均面积均下降,O含量从0.022 0%降至0.012 5%,合金所含夹杂物数量减少了约73%。

表3 不同O含量合金中夹杂物统计表

w(O) / %	统计区域面积 / μm ²	夹杂物数量 / 个	夹杂物密度 / (个·mm ⁻²)	夹杂物平均面积 / μm ²
0.022 0	28 630	149	5 205	0.81
0.014 3	28 630	60	2 096	0.77
0.012 5	28 630	39	1 363	0.75

2.3 HPAM对NiTi合金的马氏体相变的影响

不同H₂含量下精炼3 min后,铸锭不同位置的DSC见图10,由切线法确定合金的相变温度,见表4。可以看出,当等离子气为8 L/min-Ar,合金不同位置最大相变温差为±4 °C;合金在等离子气为8 L/min-10% H₂,不同位置最大相变温差减少到±1 °C。在相同的精炼时间下,添加10% H₂后相变温差更小,合金底部与水冷坩埚接触界面的化学成分和芯部之间的波动更小。郭西良^[21]通过COMSOL模拟得出,等离子弧精炼过程中熔池流场呈现出中心向下流动,四周向上形成的环流,当添加40% H₂的HPAM相较于APAM,中心熔体流速从0.04 m/s提高至0.07 m/s,同时熔体温度提高了近5倍,这使得熔体对流加强,与水冷坩埚接触界面的熔体得到更好的熔化。合金相变所对应的A_s、A_f、M_s和M_f在芯部与底部之间分布较均匀,温度波动控制在1 °C内。因此,经一次翻面重熔后,可有效抑制熔池

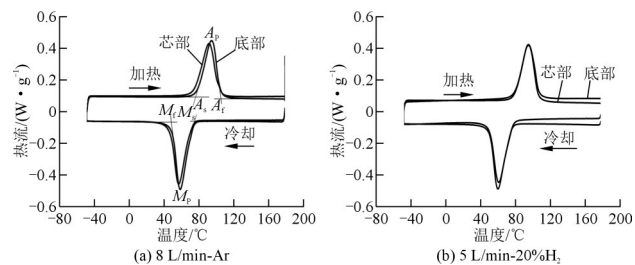


图10 不同H₂含量下精炼3 min铸锭DSC曲线

Fig.10 DSC curves of ingots refined with different H₂ contents for 3 min

表4 不同H₂含量下精炼3 min后铸锭芯部和底部的相变温度

合金位置	8 L/min-Ar		8 L/min-10% H ₂	
	芯部	底部	芯部	底部
A _s	77.5	73.5	79	78
A _f	105	103.5	108	107.5

底部急冷区带来的微观偏析现象,合金的成分均匀性较好。

为了探究合金中 O、N 含量对合金相变温度的影响,对不同 O 含量的均匀化退火态合金的芯部进行 DSC 测试,结果见图 11。可以看出,随着 O 含量降低, M_s 呈升高趋势,相变特征温度往高温区移动。FRENZEL J 等^[9]发现,在固液界面前沿富集在晶界处的间隙原子束缚 Ti 使得基体中 Ni 浓度失衡,致使基体马氏体相变温度更低。目前认为局部 $w(\text{Ni})/w(\text{Ti})$ 比升高是导致相变温度降低的根本原因^[5]。

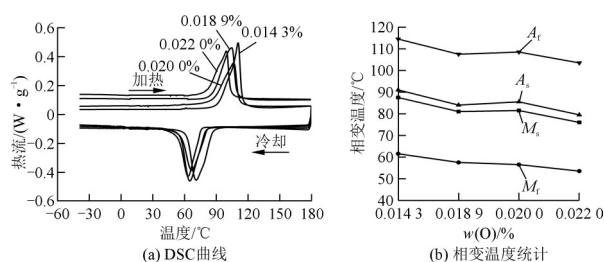


图 11 不同 O 含量合金相变行为

Fig. 11 Phase transition behavior of alloys with different O contents

统计了不同 O、N 含量合金的相变潜热,对相变峰进行积分得到相变潜热绝对值 $|\Delta H|$,结果见图 12。可以看出,当 O 含量从 0.0220% 降至 0.0143%,马氏体相变 ($B2 \rightarrow B19'$) 潜热从 32.1 J/g 提高至 38.8 J/g,逆马氏体相变 ($B19' \rightarrow B2$) 潜热从 31.3 J/g 提高至 36.3 J/g。这是由于奥氏体和马氏体相之间存在比热差和马氏体内部存储的弹性能释放。结果表明,合金深度脱 O、脱 N 后可以提高相变潜热,这是因为 O、N 含量升高会导致分布于晶界处的夹杂物数量增多,基体间的结合力减弱,造成局部内应力集中,相变焓值下降^[10]。同时,合金相变过程中相界面的迁移会消耗能量,而 $\text{Ni}_2\text{Ti}_4\text{O}_x$ 、TiC 等是硬脆夹杂物,会阻碍相界面迁移^[31]。

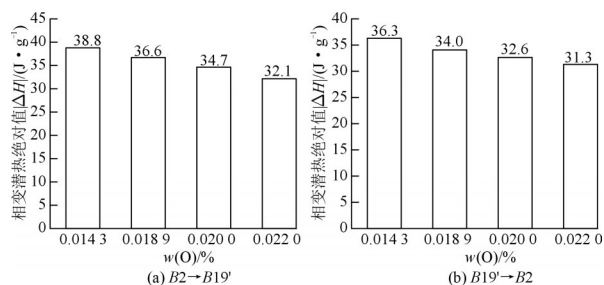


图 12 不同 O 含量时 NiTi 合金的相变潜热

Fig. 12 Latent heats of phase transition of NiTi alloys with different O contents

2.4 HPAM 对合金力学性能和形状记忆能力的影响

不同 O 含量时退火合金的工程应力-应变曲线见

图 13。可以看出,该曲线仅表现出弹性变形阶段和塑性变形阶段,未出现应力诱导马氏体相变平台。合金在室温拉伸下的变形行为由热弹性马氏体的弹性变形和塑性变形主导,弹性变形阶段的应变区间为 0~1.75%。深脱 O 后合金整体表现出伸长率升高而抗拉强度下降,这是因为合金纯度提高后晶界与基体的结合度增加。当 O 含量为 0.0220% 时,抗拉强度和伸长率分别为 805 MPa、13.9%;而随着 O 含量降至 0.0125% 时,抗拉强度和伸长率分别为 786 MPa 和 27.7%。合金的断口形貌见图 14。可以看出,断口处出现大量韧窝,判断材料为韧性断裂。深脱 O 后合金断口韧窝的数量增多且尺寸变大变深。对于合金材料,韧窝均匀且大而深,韧性表现越好^[32]。

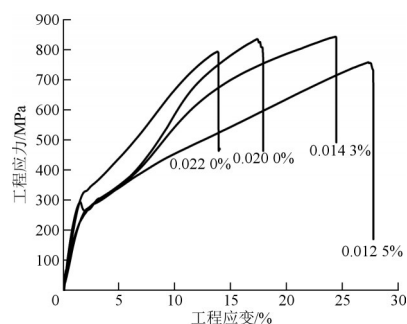


图 13 不同 O 含量合金的工程应力-应变曲线

Fig. 13 Stress-strain curves of alloys with different O contents

不同 O 含量退火态合金的形状记忆曲线见图 15,形状记忆能力统计见表 5。由图 15 可以看出,处于完全马氏体态的合金在变形过程中,首先发生孪晶马氏体变体的自协作取向与去孪晶化,而后退孪晶马氏体发生弹塑性变形^[33]。

随着合金中 O 含量降低,合金形状记忆性能提高,当 O 含量为 0.0200% 时,形状记忆回复应变为 4.509%;当 O 含量为 0.0125% 时,形状记忆回复应变为 5.051%。在拉伸过程中,随着退孪晶马氏体塑性变形的进行,位错不断累积,在卸载后加热过程中发生的可回复应变由重取向马氏体转变为奥氏体主导,因此合金加热到处于完全奥氏体态时的残余应变即是重取向马氏体塑性变形应变量。ZHANG J X 等^[34]指出 Ti_2Ni 相与基体具有半相干关系,错配度较高,在高分辨 TEM 下观察到 Ti_2Ni 相会抑制孪晶马氏体变体的生长。KAI W Y 等^[35]发现在退火温度为 1000 °C 时,延长退火时间导致 Ti_2Ni 相吸收并固定更多的 O。研究发现,在 1000 °C 下均匀化退火过程后,凝固组织中仅存在因吸 O 而在高温下稳定存在的 $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}_x$ 相,且随着 O 含量的降低, $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}_x$ 相体积分数减少,使得孪晶马氏体变体增殖的阻力减小。同时,由于马氏体相变为一级相变,在温度

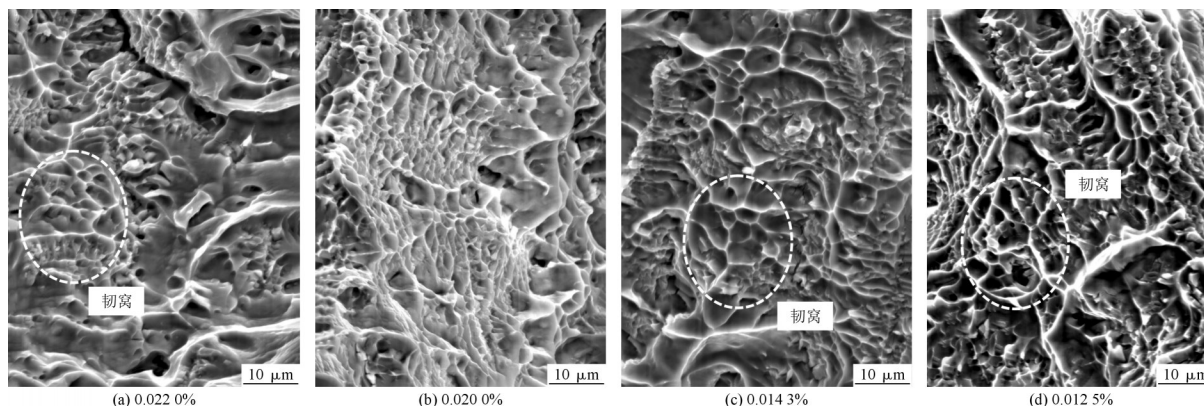


图14 不同O含量时NiTi合金拉伸的断口形貌SEM图

Fig.14 SEM fractures of NiTi alloys with different O contents

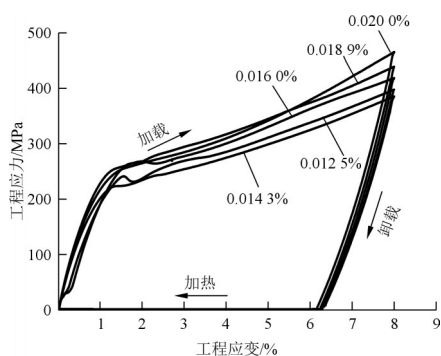


图15 不同O含量合金的形状记忆曲线

Fig.15 Shape memory curves of alloys with different O contents

表5 不同O含量合金的形状记忆能力

Tab.5 Shape memory properties of alloys with different O contents

$w(O)/\%$	$\epsilon_{res}/\%$	$\epsilon_c/\%$	$\epsilon/\%$
0.020 0	1.663	1.828	4.509
0.018 9	1.605	1.748	4.647
0.016 0	1.521	1.716	4.763
0.014 3	1.387	1.679	4.934
0.012 5	1.313	1.636	5.051

注： ϵ_{res} 为加热到完全奥氏体后合金的残余应变； ϵ_c 为完全卸载后合金的弹性应变变量； ϵ 为加热到完全奥氏体后合金的回复应变变量，即形状记忆性能。

诱发相变过程中需要克服相界面阻力及摩擦力，当合金中O、N含量降低后，参与相变的马氏体数量增多，并且分布于晶界处的硬脆夹杂物数量减少，加热后合金奥氏体化更加完全。

3 结 论

(1)采用氢等离子弧精炼实现了NiTi合金深度脱O、脱N，延长精炼时间和提高等离子气流量均促进合金中O、N的深度脱除，得出的最优精炼参数为：气体流量为8 L/min， H_2 体积分数为20%，精炼8 min，O、N含量分别由初始的0.041%、0.004%降低至0.0143%、0.0016%，去除率高达65.1%、60.2%。

(2)氢等离子弧精炼对NiTi合金脱O、脱N满足一级反应速率方程，脱O、脱N速率常数分别为0.095、0.058 min^{-1} 。

(3)氢等离子弧精炼所制备的NiTi合金夹杂物平均面积小于1 μm^2 ，当O含量为从0.0220%降至0.0125%，合金夹杂物数量减少了约73%。

(4)相较于氩等离子精炼(APAM)，引入 H_2 可提高合金的化学成分均匀性，合金的整体相变温度波动范围为 $\pm 1^\circ\text{C}$ ，相变温度和相变潜热绝对值 $|\Delta H|$ 与O、N含量呈负相关趋势，随O含量降低到0.0143%，马氏体相变潜热达到了38.8 J/g。

(5)深度脱O后合金的伸长率由13.9%提高到27.7%，断口形貌由大量韧窝主导，且随着O、N含量降低，韧窝尺寸又大又深，材料表现为韧性断裂；当O含量从0.0200%降至0.0125%时，形状记忆性能从4.509%提高至5.051%。

参 考 文 献

- [1] HSU W N, POLATIDIS E, ŠMID M, et al. Deformation and degradation of superelastic NiTi under multiaxial loading[J]. Acta Materialia, 2019, 167: 149-158.
- [2] LU H Z, LIU L H, YANG C, et al. Simultaneous enhancement of mechanical and shape memory properties by heat-treatment homogenization of Ti_2Ni precipitates in TiNi shape memory alloy fabricated by selective laser melting [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 101: 205-216.
- [3] XU B, YU C, WANG C, et al. Effect of pore on the deformation behaviors of NiTi shape memory alloys: A crystal-plasticity-based phase field modeling [J]. International Journal of Plasticity, 2024, 175: 103 931.
- [4] KORDIZADEH F, MOHAJERANI S, SAFAEI K, et al. Investigating the elastocaloric effect of the NiTi fabricated by laser powder bed fusion: Effect of the building orientation [J]. Materialia, 2023, 30: 101 817.
- [5] OTUBO J, RIGO O D, COELHO A A, et al. The influence of carbon and oxygen content on the martensitic transformation tem-

- peratures and enthalpies of NiTi shape memory alloy[J]. *Materials Science and Engineering*, 2008, A481: 639-642.
- [6] RAHIM M, FRENZEL J, FROTSCHER M, et al. Impurity levels and fatigue lives of pseudoelastic NiTi shape memory alloys[J]. *Acta Materialia*, 2013, 61(10): 3 667-3 686.
- [7] TORO A, ZHOU F, WU M H, et al. Characterization of non-metallic inclusions in superelastic NiTi tubes[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2009, 18(5-6): 448-458.
- [8] LIANG C H, HUANG N B. Electrochemical characteristic of TiNi shape memory alloy in artificial body fluids[J]. *Journal of Biomedical Materials Research*, 2009, 89: 266-269.
- [9] FRENZEL J, ZHANG Z, SOMSEN C, et al. Influence of carbon on martensitic phase transformations in NiTi shape memory alloys[J]. *Acta Materialia*, 2007, 55(4): 1 331-1 341.
- [10] REHMAN I U, NAM T H. Effect of nitrogen addition on TiNi shape memory alloys[J]. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2020, 12: 1 403-1 408.
- [11] US-ASTM. Standard specification for wrought nickel-titanium shape memory alloys for medical devices and surgical implants, Designation F 2063-05[S]. 2005.
- [12] WEN S F, LIU Y, ZHOU Y, et al. Effect of Ni content on the transformation behavior and mechanical property of NiTi shape memory alloys fabricated by laser powder bed fusion [J]. *Optics & Laser Technology*, 2021, 134: 106 653.
- [13] 徐祖耀, 江伯鸿, 杨大智, 等. 形状记忆材料[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2000.
- [14] 刘丽, 康丹丹, 王高见. 熔炼工艺参数对 Ti6Al4V-0.15B 钛合金主成分均匀性的影响研究[J]. *世界有色金属*, 2021(22): 147-149.
- [15] 黄雄荣, 邵若男, 朱淋淋. NiTi 合金与增材制造-下一代航空航天轴承用材料[J]. *热处理*, 2022, 37(6): 1-4.
- [16] 高鹏越. BaZrO₃ 坩埚真空感应熔炼 TiNi 形状记忆合金制备工艺及其组织性能的研究[D]. 上海: 上海大学, 2021.
- [17] 杨智文, 余建波, 张一帆, 等. 铁矿氧化球团氢等离子熔融还原动力学分析[J]. *中国冶金*, 2023, 33(12): 33-43.
- [18] YANG B, HAO Y F, XING Y T, et al. Residual hydrogen reduction and refining effect during two-step hydrogen-argon plasma arc melting of cerium[J]. *Vacuum*, 2023, 217: 112 482.
- [19] MIMURA K, SAITO K, ISSHIKI M. Removal of oxygen and nitrogen from iron and cobalt by hydrogen-argon plasma arc melting[J]. *Journal of the Japan Institute of Metals*, 1999, 63(9): 1 181-1 190.
- [20] LI G L, LI L, YANG C, et al. Removal of gaseous impurities from terbium by hydrogen plasma arc melting[J]. *International Journal Hydrogen Energy*, 2015, 40(25): 7 943-7 948.
- [21] 郭西良. 氢等离子弧熔炼去除铁、镍和钨中杂质的机理研究[D]. 上海: 上海大学, 2019.
- [22] GUO X L, YU J B, ZHANG Y J, et al. Deep deoxidation from liquid iron by hydrogen plasma arc melting [J]. *International Journal Hydrogen Energy*, 2018, 43: 12 153-12 157.
- [23] SU Y Q, LIU X W, LUO L S, et al. Deoxidation of Ti-Al intermetallics via hydrogen treatment[J]. *International Journal Hydrogen Energy*, 2010, 35(17): 9 214-9 217.
- [24] NISHIDA A M, WAYMAN C M, HONMA T. Precipitation processes in near-equiatomic TiNi shape memory alloys [J]. *Metallurgical and Materials Transaction*, 1986, A17(9): 1 505-1 515.
- [25] FRENZEL J, GEORGE E P, DLOUHY A, et al. Influence of Ni on martensitic phase transformations in NiTi shape memory alloys [J]. *Acta Materialia*, 2010, 58(9): 3 444-3 458.
- [26] 李京社, 王存, 陈永峰, 等. 中间包等离子体加热技术研究进展及应用[J]. *特殊钢*, 2024, 45(1): 1-11.
- [27] CHANG Y H, BREEN A J, TARZIMOGHADAM Z, et al. Characterizing solute hydrogen and hydrides in pure and alloyed titanium at the atomic scale[J]. *Acta Materialia*, 2018, 150: 273.
- [28] OH J M, ROH K M, LIM J W. Brief review of removal effect of hydrogen-plasma arc melting on refining of pure titanium and titanium alloys[J]. *International Journal Hydrogen Energy*, 2016, 41(48): 23 033-23 041.
- [29] TADAYYON G, MAZINANI M, GUO Y, et al. Study of the microstructure evolution of heat treated Ti-rich NiTi shape memory alloy[J]. *Materials Characterization*, 2016, 112: 11-19.
- [30] TYC O, MOLNAROVA O, SITNER P, et al. Effect of microstructure on fatigue of superelastic NiTi wires [J]. *International Journal of Fatigue*, 2021, 152: 106 400.
- [31] ROTINI A, BISCARINI A, CAMPANELLA R, et al. Martensitic transition in a Ni₄₀Ti₅₀Cu₁₀ alloy containing hydrogen: Calorimetric (DSC) and mechanical spectroscopy experiments [J]. *Scripta Materialia*, 2001, 44(5): 719-724.
- [32] ZHAO X, YU S, ZHENG J M, et al. First-principles calculation of low Young's modulus Ti-Mo-Sn alloys for biomedical applications [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2021, 50(1): 35-42.
- [33] BENAFAN O, PADULA S A, NOEBE R D, et al. Role of B19' martensite deformation in stabilizing two-way shape memory behavior in NiTi[J]. *Journal of Applied Physics*, 2012, 112: 093 510.
- [34] ZHANG J X, SATO M, ISHIDA A. On the Ti₂Ni precipitates and Guinier-Preston zones in Ti-rich Ti-Ni thin films[J]. *Acta Materialia*, 2003, 51(11): 3 121-3 130.
- [35] KAI W Y, KAI C C, WU H N, et al. Formation mechanism of Ni₂Ti₄O_x in NiTi shape memory alloy [J]. *Materialia*, 2019, 5: 100 194.

(编辑:刘晨辉)

欢迎登陆期刊官网

投稿、查稿、审稿

2024年起,《特种铸造及有色合金》杂志新版网站正式上线,期刊论文彩色版本均可在网站免费在线阅读或下载pdf文件,并可体验AI导读功能,网址:www.special-cast.com,欢迎访问!