

升温速率对 Micro-FAST 制备 NiTi 合金的影响

赵 旦, 杨 屹, 杨 刚, 尹德强

(四川大学, 四川 成都 610065)

摘 要: 采用多物理场活化烧结微成形技术 (Micro-FAST), 低温 (850 °C)、短时间内 (约 8 min) 成功制备了 $\Phi 4$ mm $\times 4$ mm 的 NiTi 微型圆柱, 并研究了升温速率对制备 NiTi 合金致密度的影响。结果表明, 试样在快速升温阶段发生最大的收缩量, 直接影响了试样的烧结质量。在升温速率为 25~125 °C/s 的范围内, 随着升温速率的提高, NiTi 合金的相对密度降低。升温速率越大 (电流越大), 大电流促进原子扩散, 形成富 Ni 区, 利于 NiTi₂ 和 Ni₃Ti 相的形成, 并加剧 Kirkendall 效应, 生成更多孔隙; 试样在电流作用下产生局部高温, 促使局部液相生成, 融化周围粉末生成孔隙。

关键词: Micro-FAST; NiTi 合金; 烧结; 升温速率

中图分类号: TF124

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)07-1816-05

NiTi 形状记忆合金是 20 世纪 70 年代发展起来的一种新型功能材料^[1]。NiTi 形状记忆合金具有优异的形状记忆效应、超弹性以及良好的生物相容性, 在生物领域有着不可替代的应用地位, 是应用最多、最有成效的一种形状记忆合金^[2-4]。目前, 关于 NiTi 形状记忆合金的性能及其形状记忆效应机理的研究已相对较为成熟^[5-7], 其制备方法也成为当前研究热点。

NiTi 形状记忆合金的制备方法主要有: 燃烧合成法^[8,9]、元素粉末混合烧结法^[10,11]、预合金粉末烧结法^[12]、自蔓延高温合成法^[13,14]、热等静压法^[15,16]等。然而, 当 NiTi 合金作为骨组织替代品、血管扩张支架等医学设备^[17,18]植入人体时, 其生物性能和零件尺寸均面临极大的挑战, 而传统的制备方法难以直接得到微小尺寸的 NiTi 合金。

课题组提出一种新型零件制备技术——多物理场活化烧结微成形技术, 即 Micro-forming Fields Activated Sintering Technology (简称 Micro-FAST)。Micro-FAST 是一种场活化烧结技术, 采用大电流、低电压 (上万安培电流、10 V 左右电压) 的交流电通过粉末/模具体系, 利用焦耳热效应均匀快速升温, 使粉末体系在多物理场 (电场、热场、力场) 耦合作用下, 实现快速成型^[19,20]。

本研究采用 Micro-FAST 成功制备了 NiTi 合金微小圆柱, 并着重研究了升温速率对多物理场活化烧结技术烧结 NiTi 合金的影响。

1 实 验

实验采用原子比为 1:1 的 NiTi 混合粉, 制备了直径为 4 mm, 高度为 4 mm 的 NiTi 圆柱试样。Ni 粉的平均粒度为 50 μm , Ni 粉纯度 $\geq 99.5\%$, 化学成分见表 1。Ti 粉的平均粒度为 50 μm , Ti 粉纯度 $\geq 98\%$, 化学成分见表 2。

实验设备为 Gleeble-1500D 热模拟机, 该设备由加热系统、加力系统和计算机控制系统三部分组成, 其最大升温速度可达 10 000 °C/s, 最大采样频率为 50 000 Hz, 采集试样的温度可精确到 0.01 °C。

实验时, 将称量后的 NiTi 混合粉装入模具中, 然后将模具置于 Gleeble-1500D 热模拟机的不锈钢反应室内, 由夹具沿模具轴向夹持。当真空度升至 10^{-3} Pa 时, 将模具在 75 MPa 的压力下以 20 °C/s 的预设升温速率从室温升温至 200 °C, 并保温 2 min; 然后保持电场和力场的作用, 以不同的升温速度加热至烧结温度 850 °C, 并保温 5 min。烧结完成后断电空冷, 当试样冷至室温时, 取出烧结体。实验的工艺参数如表 3 所示。

表 1 Ni 粉主要化学成分

Table 1 Main compositions of nickel powders ($\omega/\%$)							
Impurity element	Co	Cu	Fe	Ca	Mn	C	O
Content	0.10	0.03	0.03	0.03	0.03	0.05	0.20

表 2 Ti 粉主要化学成分

Table 2 Main compositions of titanium powders ($\omega/\%$)							
Impurity element	Fe	Si	Cl	C	N	O	H

收稿日期: 2015-07-18

基金项目: 国家自然科学基金 (51275322)

作者简介: 赵 旦, 女, 1991 年生, 硕士生, 四川大学制造科学与工程学院, 四川 成都 610065, 电话: 028-85402279, E-mail: scu_zhaodan@foxmail.com

Content	0.18	0.08	0.15	0.10	0.10	0.60	0.04
---------	------	------	------	------	------	------	------

实验过程中, 利用热电偶丝采集温度, 试样温度和轴向位移变化的采集频率均为 5 Hz。用阿基米德排水法测定烧结试样的密度, 并计算其相对密度, NiTi 合金的理论密度为 6.45 g/cm³ [21]; 采用 X 射线衍射仪 (XPert Pro MRD) 对试样的相组成进行分析; 沿试样轴线方向施力形成断口, 采用 S-4800 型扫描电镜 (简称 S-4800) 观察其断口显微形貌。

2 结果与讨论

2.1 Micro-FAST 制备 NiTi 微型圆柱的收缩致密化特征

图 1 为升温速率为 25 °C/s 下烧结时, 试样的温度-时间曲线和轴向减小量-时间曲线。从图 1 可以看到, 随时间变化, 试样的轴向收缩可以分为 4 个阶段。

第 1 阶段, 预热阶段。试样从室温加热至预热温度 200 °C 时, 试样发生明显的轴向收缩, 这是由于电场和力场的增加, 特别是力场的作用, 松散的粉末之间形成的“拱桥”被打破, 颗粒彼此填充空隙, 大量的气体随着粉末的压实逐渐排除 [22], 使得颗粒接触更加紧密, 粉末从松散状态过渡到紧密状态。

第 2 阶段, 低温保温阶段。试样在 200 °C 保温 2 min, 此时试样的轴向收缩基本保持不变。该阶段温度

of cylinders
较低、电流极小, 外界提供的能量较低, 体系未发生实质性的致密过程。

第 3 阶段, 快速升温阶段。试样以不同的升温速率 (25, 50, 75, 100, 125 °C/s) 加热至烧结温度 850 °C。该阶段电流达到最大值, 体系发生明显的收缩, 大电流促进了烧结体的致密化。大电流作用下, 颗粒之间产生大量的焦耳热, 伴随着力场、电场和热场的共同作用, 颗粒之间相互扩散, 发生塑性变形和相对滑移, 互相填充孔隙 [23]; 同时, 颗粒之间产生局部高温, 形成烧结颈 [24], 促进试样的致密化过程; 在温度场及电场的共同作用下, 体系发生化学反应, 造成体积收缩, 加快试样的致密化过程。此外, 高温下材料塑性提高, 强度降低, Ni、Ti 及 NiTi 反应生成物在外加压力作用下, 更易产生塑性变形, 从而导致试样体积收缩, 促进试样致密化过程。

第 4 阶段, 烧结保温阶段。试样的轴向收缩基本保持不变。该阶段保温时间较长 (5 min), 在电场、热场和力场的共同作用下, 颗粒间相互扩散, 形成局部液相, 并向颗粒间残余的空隙中填充 [25], 在一定程度上促进了烧结体的致密化。但从试样的轴向收缩曲线可以看到, 该阶段对试样的致密化贡献很小。

2.2 升温速率对 Micro-FAST 制备 NiTi 微型圆柱的影响

表 4 为不同升温速度下试样的相对密度。从表中可以看出, 烧结温度为 850 °C 时, 升温速率为 25 °C/s 的 1# 试样相对密度最高, 为 93.41%。随着升温速度的升高, 试样的相对密度逐渐降低, 当升至 125 °C/s 时, 5# 试样的相对密度降至 73.36%。

对不同升温速率下烧结得到的 NiTi 微型圆柱进行 XRD 分析, 得到如图 2 所示的 XRD 图谱。从 XRD 分析结果可以看到, 试样在 850 °C, 不同升温速率下均生成了 B19' (NiTi)、NiTi₂ 和 Ni₃Ti 相, 其中但其含量在不同升温速率下均略有差异。随着升温速率的增大, B19' (NiTi) 相所占比例有所降低。在较高升温速率下, Ni₃Ti 相和 NiTi₂ 相为主相。由于此次烧结得到

表 3 实验的工艺参数

Table 3 Processing parameters of the experiment

Sample No.	Heating rate/°C s ⁻¹	Sintering temperature/°C	Pressure/MPa	Pre-soaking time at 200 °C/min	Soaking time/min
1#	25	850	75	2	5
2#	50	850	75	2	5
3#	75	850	75	2	5
4#	100	850	75	2	5
5#	125	850	75	2	5

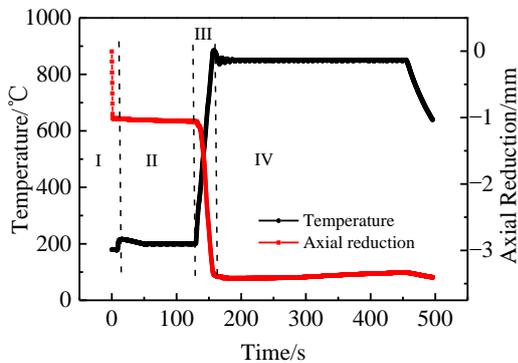


图 1 圆柱的温度-时间曲线及轴向减小量-时间曲线

Fig.1 Curves of temperature-time and axial reduction-time

表 4 不同升温速率下 NiTi 合金的相对密度
Table 4 Relative densities of NiTi alloy at different heating rates

Sample number	Relative density/%
1#	93.41
2#	89.43
3#	87.32
4#	79.03

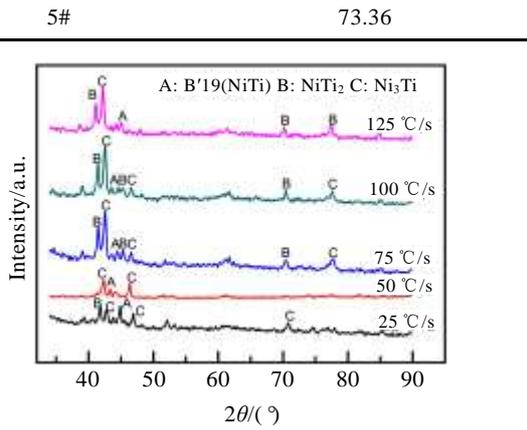


图 2 不同升温速率下 NiTi 合金的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of NiTi alloy at different heating rates

的试样尺寸较小 ($\Phi 4 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$), XRD 得到的衍射峰值均较低。

图 3 为不同升温速率下 NiTi 合金的断口形貌。其中图 3a, 3c, 3e, 3g, 3i 分别为试样的低倍组织图, 反映了试样的孔隙分布情况。由图可知, 升温速率为 25 °C/s 时, 试样的组织较为致密, 未出现大孔隙; 升温速率为 50 °C/s 时, 试样横截面外围出现孔隙, 呈环状分布; 升温速率为 75, 100 和 125 °C/s 时, 孔隙增多, 依旧呈环状分布, 并随着升温速率的增加, 孔

隙环逐步向试样中心迁移。

图 3b, 3d, 3f, 3h, 3j 分别为试样的高倍组织图。反映了试样烧结的具体情况。由图可知: 升温速率为 25 °C/s 时, 颗粒较小, 界面清晰, 未出现颗粒融合, 在颗粒间及内部出现了小孔隙; 升温速率为 50 °C/s 时, 颗粒之间发生融合, 颗粒界面不清晰; 升温速率为 75 和 100 °C/s 时, 颗粒之间相互融合, 形成界面清晰的大颗粒, 如图 3f 和图 3h 所示。升温速率为 125 °C/s 时, 除出现大颗粒外, 试样内部还出现了长条状大颗粒, 颗粒融合形成局部完整块体。

2.3 讨论

实验过程中, 升温速率与电流大小之间具有一定的比例关系, 可用以下关系式表示^[26]:

$$\frac{I}{A} = \sqrt{\frac{\rho C}{\sigma} \cdot \frac{dT}{dt}} \quad (1)$$

其中, I 为通过试样的电流大小; A 为试样横截面积; ρ 为试样的密度; C 为试样的比热容; σ 为试样的电阻系数; dT/dt 为试样的预设升温速度。

由上式可知, 综合考虑 ρ 、 C 和 σ 对电流的影响, 对所研究的 NiTi 粉末体系而言, 可将它们共同的作用视为常量, 可得 $I^2 \propto dT/dt$, 即升温速率与电流大小成正比。因此, 升温速率越大, 电流越大。

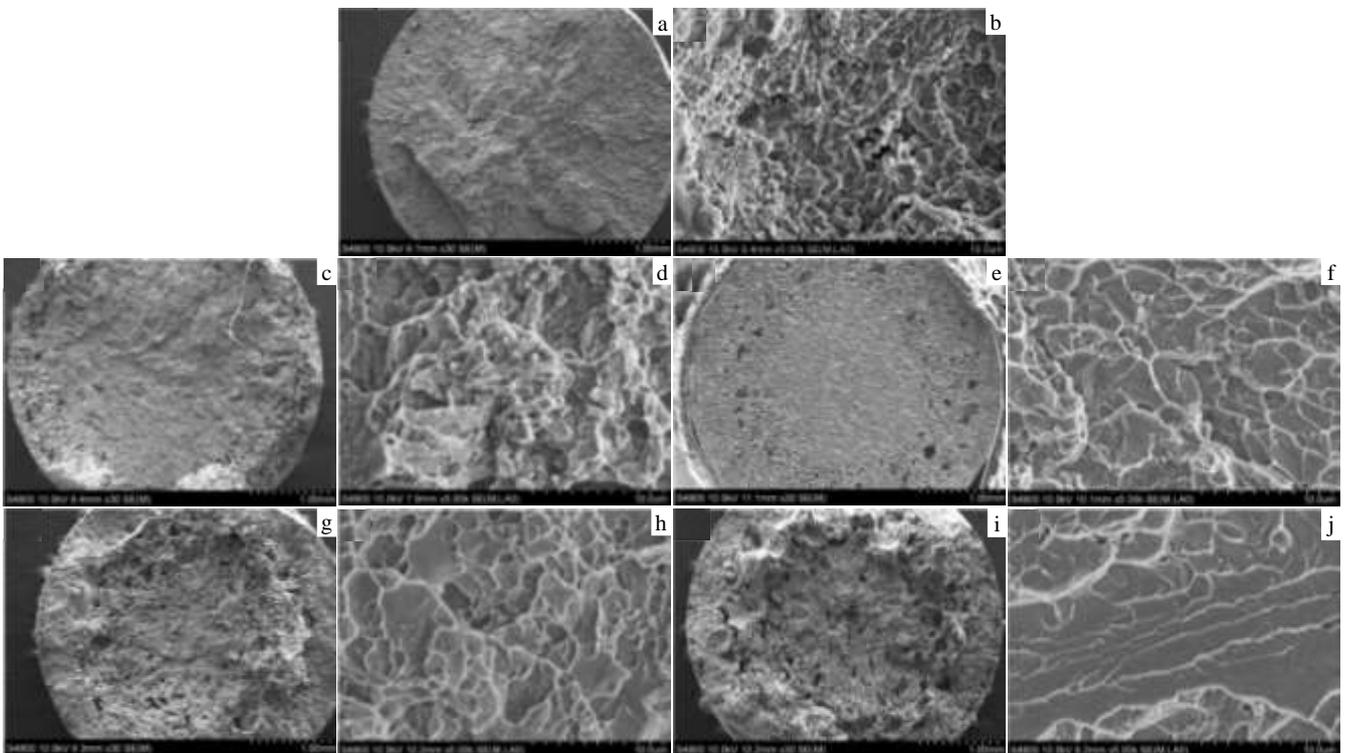
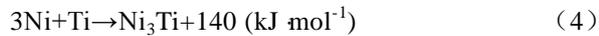
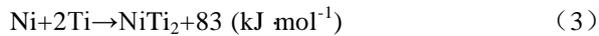
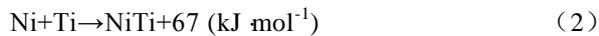


图 3 不同升温速率下 NiTi 合金的显微组织

Fig.3 Microstructures of NiTi alloy at different heating rates: (a, b) 25 °C/s, (c, d) 50 °C/s, (e, f) 75 °C/s, (g, h) 100 °C/s,

and (i, j) 125 °C/s

从 XRD 结果可知, Ni 粉和 Ti 粉的多物理场活化烧结最终产物主要为 NiTi、Ni₃Ti 和 NiTi₂ 3 种金属间化合物, 因此可推断在烧结过程中发生了如下反应^[27]:



上述反应中, 式(4)的反应驱动力最大, 最易发生, 即 Ni 和 Ti 更易形成 Ni₃Ti 相。Ni 原子扩散系数低于 Ti 原子扩散系数^[28], 在烧结过程中, Ti 原子能够很快扩散到 Ni 粉颗粒中发生反应而形成富 Ni 相 Ni₃Ti。并且随着升温速率的增加, 电流增大, 进一步加速了 Ni 原子、Ti 原子的扩散, 使得富 Ni 相更易形成。因而, 在高升温速率下, 生成 Ni₃Ti 的比例远远大于 NiTi 相。

采用粉末冶金法制备 NiTi 合金时, 孔隙率的产生主要有 4 个原因^[29]: 原始粉末所形成的孔隙; 由于 Ni 原子与 Ti 原子扩散速度不一, 在扩散速度较快一方留下空洞, 即 Kirkendall 效应; 烧结过程中发生化学反应生成合金相, 导致孔隙率有所提升; 烧结中局部高温形成液相, 融化周围粉末产生较大孔隙, 导致烧结试样致密度降低。

采用 Micro-FAST 制备试样过程中, 升温速率对 NiTi 合金的制备具有明显的影响。升温速率越大, 电流密度越大, 高速运动的电子显著促进了原子扩散, 加剧 Kirkendall 效应, 从而导致更多的孔隙生成。同时, 大电流对试样的冲击效果更甚, 可以直接作用到试样内部, 因而随着升温速率的增大, 孔隙的分布逐渐向试样中心迁移。此外, 原子扩散会导致 Ni、Ti 分布不均, 易形成 Ni₃Ti 和 NiTi₂ 相, 不利于等原子比 NiTi 相的生成。

大电流作用下, 颗粒之间接触部位产生局部高温, 形成局部液相融合周围小颗粒, 从而形成大颗粒, 如图 3f, 3h 所示。当升温速率进一步提高时, 局部液相明显增多, 颗粒之间融合更甚, 形成更大的颗粒, 如图 3j 所示。此外, 局部液相融合周围粉末, 形成大孔隙, 导致烧结试样致密度降低。

3 结 论

1) 采用多物理场活化烧结微成形技术, 在 850 °C 成功制备了 NiTi 微型圆柱试样。在升温速率 25~125 °C/s 内, 试样的致密度随着升温速率的增加而逐渐降低, 从 93.41% 降至 73.36%。

2) 在烧结的 4 个阶段中, 试样在快速升温阶段的轴向收缩量最大, 该阶段对试样的烧结致密化具有显著影响。

3) 烧结过程中, 升温速率与电流大小成正比。升温速率越大, 电流越大。大电流作用促进了原子扩散和局部液相的产生, 从而加剧 Kirkendall 效应, 促进颗粒融合, 利于 NiTi₂、Ni₃Ti 相的形成, 导致试样致密度降低。

4) 采用多物理场活化烧结技术制备 NiTi 合金时, 升温速率直接影响了试样的致密度, 应根据不同的孔隙率需求选择相应的升温速率。

参考文献 References

- [1] Wang Lixue(王丽雪), Jiang Yan(姜 艳), Mo Shuhua(莫淑华). *Journal of Harbin Institute of Technology* (哈尔滨工业大学学报)[J], 2011, 43(S1): 136
- [2] Zhou Shouli(周守理), Huo Jie(霍 洁). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1993, 22(6): 71
- [3] Wang Yunxian(王蕴贤), Zhang Xiaonong(张小农), Sun Kang(孙 康). *Chinese Journal of Rare Materials*(稀有金属)[J], 2006, 30(3): 385
- [4] Yan Fei(鄢 飞), Bao Tongzhu(鲍同柱). *Neural Injury and Functional Reconstruction*(神经损伤与功能重建)[J], 2007, 2(6): 371
- [5] Pelletier H, Muller D, Mille P *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2002, 158-159: 309
- [6] Wang S, Tsuchiya K, Wang L *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2010, 26(10): 936
- [7] Zheng Y F, Zhao L C, Ye H Q. *Materials Science and Engineering A*[J], 2001, 297(1-2): 185
- [8] Chen Yixiang(陈义祥), Lin Zhiming(林志明), Yang Yun(杨筠) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(7): 1267
- [9] Novak Pavel, Mejzlikova Lucie, Michalcova Alena. *Intermetallics*[J], 2013, 42: 85
- [10] Zhao Xingke, Sun Hongbo, Lan Lan. *Materials Letters*[J], 2009, 63(28): 2402
- [11] Chen Gang, Liss Klaus-Dieter, Cao Peng. *Acta Materialia*[J], 2014, 67: 32
- [12] Ma Xuliang(马旭梁), Li Li(李 莉), Zhu Chengwu(朱成武) *et al.* *Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2011(3): 6
- [13] Cai Congzhong(蔡从中), Wen Yufeng(温玉峰), Pei Junfang(裴军芳) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(10): 1719
- [14] Jie Wanqi(介万奇), Kandalova E G, Zhang Ruijie(张瑞杰) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与

- 工程)[J], 2000, 29(3): 145
- [15] Yuan B, Chuang C Y, Huang P *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2006, 438(S1): 657
- [16] Bitzer M, Bram M, Buchkremer H P *et al. Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2012, 21(12): 2535
- [17] Bansiddhi A, Sargeant T D, Stupp S I *et al. Acta Biomater*[J], 2008, 4(4): 773
- [18] Kong Xiangyan(孔祥炎), Gao Anjuan(高安娟). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1982, 11(1): 71
- [19] Lu D, Yang Y, Qin Y *et al. Journal of Materials Research*[J], 2012, 27(20): 2579
- [20] Du Ankang, Yang Yi, Qin Yi *et al. Materials and Manufacturing Processes*[J], 2013, 28(1): 66
- [21] Liao Zheng(廖政), Lin Jianguo(林建国), Ma Mo(马募). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(4): 642
- [22] Xiao Zhiyu, Li Yuanyuan, Leo Tungwai. *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*[J], 2006, 11(2): 85
- [23] Fischmeister H F, Arzt E. *Powder Metallurgy*[J], 1983, 26(2): 82
- [24] Huang Kunlan, Yang Yi, Qin Yi *et al. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*[J], 2013, 69(9-12): 2651
- [25] Li Jing(李婧), Yang Hailin(杨海林), Jie Yunfeng(节云峰) *et al. Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2013(6): 897
- [26] Chen Wayne. *Gleeble System and Application*[M]. Newyork, USA: Gleeble System School, 1998
- [27] Wu Qian(吴倩), Tao Yiyi(陶亦亦), Ge Xiaolan(戈晓岚). *Modern Manufacturing Engineering*(现代制造工程)[J], 2007(11): 65
- [28] Lai Dachun(赖大春), Xu Jilin(徐吉林), Luo Junming(罗军明) *et al. Materials Review*(材料导报)[J], 2012, 26(19): 258
- [29] Zhang N, Babayang K P, Lindenhovius J H *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 1992, 150(2): 263

Effect of Heating Rate on the Preparation of NiTi Alloy during Micro-FAST

Zhao Dan, Yang Yi, Yang Gang, Yin Deqiang
(Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: A novel method Micro-forming Fields Activated Sintering Technology (Micro-FAST) was applied to prepare NiTi alloy. Cylindrical specimens with a diameter of 4 mm and a height of 4 mm were prepared at 850 °C in a short time (about 8 min). The effect of heating rate on the density of NiTi alloy was investigated. The results show that the axial reduction in rapid heating stage is the biggest among the four sintering stages of Micro-FAST, which directly influences the quality of sintered samples. In the experimental range from 25 °C/s to 125 °C/s, the relative density of the NiTi alloy sintered by Micro-FAST is decreased with the increasing heating rates. The higher the heating rate, the bigger the electric current, which accelerates atomic diffusion. As a result, Ni enrichment appears, so NiTi₂ and Ni₃Ti are easier to be formed, and the effect of Kirkendall is heightened. Meanwhile, local liquid-phase is produced by local high temperature under electric current, which promotes the fusions of particles and the formation of pores.

Key words: micro-FSAT; NiTi alloy; sintering; heating rate

Corresponding author: Yang Yi, Ph. D. Professor, School of Manufacturing Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, P. R. China, Tel: 0086-28-85402279, E-mail: yangyi@scu.edu.cn