



时效温度对 Ti-50.8Ni-0.1Nb 合金 相变和形状记忆行为的影响

刘康凯, 贺志荣, 冯 辉, 杜雨青, 冀荣耀

(陕西理工大学 材料科学与工程学院, 汉中 723001)

摘 要: 采用 X 射线衍射仪、示差扫描量热仪、激光扫描共聚焦显微镜、TEM 和拉伸实验研究了时效温度(t_{ag})对(300, 400, 500, 600 °C; 1 h)时效态 Ti-50.8Ni-0.1Nb 形状记忆合金相变、组织和形状记忆行为的影响。结果表明: 300~600 °C 时效态 Ti-50.8Ni-0.1Nb 合金的相组成为 B2 和 B19'。随 t_{ag} 升高, 合金冷却/加热相变类型发生由 $A \rightarrow R \rightarrow M/M \rightarrow R \rightarrow A$ 型向 $A \rightarrow M/M \rightarrow A$ 型转变(A —母相 B2, CsCl 结构; R — R 相, 菱方结构; M —马氏体相 B19', 单斜结构), R 相变温度先升高后降低, M 相变温度先降低后升高再降低; R 和 M 相变热滞分别在 3.8~12.0 °C 和 8.7~131.7 °C 之间变化。随 t_{ag} 升高, 合金中 Ti_3Ni_4 析出相的形态发生由点状→针状→透镜状→片状转变。400、500 °C 时效态合金的抗拉强度高于 300、600 °C 时效态合金的, 其伸长率则低于后者。300、400、600 °C 时效态合金呈超弹性, 500 °C 时效态合金呈形状记忆效应。随应力-应变循环次数增加, 合金的应力-应变曲线平台应力下降并趋稳, 300、400 °C 时效态合金的超弹性稳定性良好。

关键词: Ti-50.8Ni-0.1Nb 合金; 形状记忆合金; 时效温度; 相变; 形状记忆行为

文章编号: 1004-0609(2020)-08-1802-09

中图分类号: TG113.25

文献标志码: A

形状记忆合金(Shape memory alloys, 简称 SMA)是感知和驱动功能于一体的新型智能材料, Ti-Ni 基 SMA 是 SMA 中性能最优者^[1-3]。Ti-Ni 基 SMA 不仅具有独特的形状记忆效应(Shape memory effect, 简称 SME)、超弹性(Superelasticity, 简称 SE), 还表现出优异的高阻尼性、生物相容性、耐腐蚀性以及耐磨性^[4-6], 已广泛的应用于生物医学、微机电系统、耐磨涂层、机械制造、航空航天以及建筑工程等领域^[7-11]。SME 指将处于马氏体相(M)状态的合金进行适度变形, 然后加热到母相(A)状态后, 变形合金可恢复到变形前形状的现象; SE 指将处于 A 状态的合金加载适度变形, 卸载后变形合金可恢复到变形前形状的现象^[12-14]。与 Ti-Ni 二元 SMA 相比, Ti-Ni-Nb 三元 SMA 具有较好的加工塑性和较宽的相变温度滞后, 能在低温环境下变形处理, 马氏体相的稳定性良好^[15-16]。Ti-47Ni-9Nb、Ti-36Ni-10Nb 等合金已用于制造管接头、紧固件、管道的连接件等, 为室温下运输、储存及其他工程的应用带来了便利^[17-19]。目前, 对 Ti-Ni-Nb 系 SMA 的研究主要集中在 Nb 添加量较多(5%~10%,

摩尔分数)的合金上, 对 Nb 添加量较少的 Ti-Ni-Nb 合金研究较少。事实上, Nb 含量较低的 Ti-Ni-Nb 合金能克服 Nb 含量较高合金恢复力不足的缺点, 同时也能保持 Nb 含量高的相变滞后宽的优点^[20-21]。为了进一步改善 Ti-Ni-Nb 系 SMA 的性能, 拓展用途, 增加品种, 本研究通过在形状记忆性能良好的 Ti-50.8Ni 二元 SMA 中添加 0.1%Nb, 得到了 Ti-50.8Ni-0.1Nb(摩尔分数)三元合金。贺志荣等^[22]系统研究了退火温度对 Ti-50.8Ni-0.1Nb 合金组织、相变和形状记忆行为的影响, 给出了该合金获得良好 SME 和 SE 的退火热处理工艺。Ti-50.8Ni-0.1Nb 合金属于富镍 Ti-Ni 基合金, 富镍 Ti-Ni 合金具有显著的时效处理效应^[23], 通过固溶时效处理, 获得含有 Ti_3Ni_4 型析出物的显微组织, 进而改善合金的形状记忆性能^[24-27]。本论文旨在研究时效温度对 Ti-50.8Ni-0.1Nb 合金相变行为、显微组织、形状记忆效应和超弹性影响规律, 为开发性能优异的 Ti-Ni-Nb 系 SMA 及其热处理工艺提供理论依据和实验支撑。

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2016YFE0111400)

收稿日期: 2018-12-23; 修订日期: 2020-06-22

通信作者: 贺志荣, 教授, 博士; 电话: 13892611307; E-mail: hezhirong01@163.com

1 实验

实验材料是直径 1 mm 的冷拉 Ti-50.8Ni-0.1Nb(摩尔分数)合金丝材。合金原料是纯度分别为 99.7%、99.9%和 99.9%的海绵 Ti, 电解 Ni 和 Nb 粉。经熔炼、旋锻、拉丝等工序制成合金丝, 每道次变形量为 20%。用 SK-GO6J23K 型真空管式电阻炉对合金进行(800 °C, 30 min)固溶处理+(300, 400, 500, 600 °C; 1 h)时效处理。用 Rigaku Ultima IV 型 X 射线衍射仪(XRD)分析合金的相组成。用 TA-Q2000 型差扫描热分析仪(DSC)分析合金的相变行为, 冷却/加热温度范围为-150~100 °C, 冷却/加热速率为 10 °C/min。用 LSM800 型激光扫描共聚焦显微镜(CLSM)分析合金的显微组织形貌, 腐蚀剂为 $V(\text{HF}):V(\text{HNO}_3):V(\text{H}_2\text{O})=1:4:5$ 的溶液。用 JEM-200CX 型透射电子显微镜(TEM)分析合金的显微组织, 操作电压 160 kV, 相机长度 60 cm, 双喷减薄液成分(体积分数)为 6%高氯酸+94%甲醇。用 CMT5105 型微机控制电子万能试验机测定合金在室温下的形变行为、形状记忆效应、超弹性和应力-应变循环特性, 标距为 50 mm, 加载/卸载速率为 2 mm/min, 应力-应变循环试验应变取 6%。

2 结果及讨论

2.1 相组成

图 1 所示为(300, 400, 500, 600 °C; 1 h)时效态 Ti-50.8Ni-0.1Nb 合金的 XRD 谱。由图 1 可以看出,

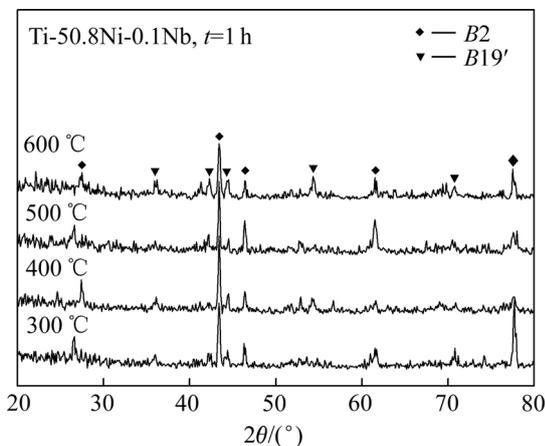


图 1 时效温度对 Ti-50.8Ni-0.1Nb 合金相组成的影响

Fig. 1 Effect of aging temperature on phase composition of Ti-50.8Ni-0.1Nb alloy

室温下, 时效态 Ti-50.8Ni-0.1Nb 合金由母相 B2 和马氏体 B19'组成。衍射强度表明, 合金组织中 B2 相较多, B19'相较少。由于 B2 相与 SE 对应, B19'相与 SME 对应^[28], 故该合金室温下呈 SE+SME 特性, 以 SE 为主。

2.2 显微组织

图 2 所示为(300, 400, 500, 600 °C; 1 h)时效态 Ti-50.8Ni-0.1Nb 合金的激光扫描共聚焦显微组织。从图 2 中可以看出, 随时效温度(t_{ag})升高, 合金的显微组织呈等轴状, 晶粒尺寸在 20~30 μm 之间, 表明 t_{ag} 对合金晶粒尺寸影响不大。图 3 所示为同状态合金的 TEM 显微组织。从图 3 中可以看出, 时效态 Ti-50.8Ni-0.1Nb 合金存在 Ti_3Ni_4 相析出, (300, 400, 500, 600 °C; 1 h)时效态 Ti-50.8Ni-0.1Nb 合金 Ti_3Ni_4 析出相分别呈弥散分布点状、弥散分布针状、透镜状和粗片状, 亦即随 t_{ag} 升高, 该合金中 Ti_3Ni_4 析出相的形态发生由点状→针状→透镜状→片状转变, 且尺寸增加。

2.3 相变行为

图 4(a)所示为(300, 400, 500, 600 °C; 1 h)时效态 Ti-50.8Ni-0.1Nb 合金的 DSC 曲线, 给出了 t_{ag} 对该合金相变行为的影响规律。图中 M 、 M_r 分别代表正、逆马氏体相变峰, R 和 R_r 分别代表正、逆 R 相变峰。从图 4(a)中可看出, 当 $300\text{ °C} \leq t_{\text{ag}} \leq 500\text{ °C}$ 时, 合金在冷却/加热的过程中发生 $A \rightarrow R \rightarrow M/M \rightarrow R \rightarrow A$ (A —母相, CsCl 型结构; M —马氏体, 单斜结构; R —R 相, 菱方结构)型可逆相变, 即合金冷却发生 $A \rightarrow R$ 和 $R \rightarrow M$ 两阶段正相变, 加热时发生 $M \rightarrow R$ 和 $R \rightarrow A$ 两阶段逆相变; 当 $t_{\text{ag}}=600\text{ °C}$ 时, R 相变峰消失, 合金冷却/加热时发生 $A \rightarrow M/M \rightarrow A$ 型一阶段可逆相变。此外, 与退火态 Ti-50.8Ni-0.1Nb 合金相变峰相比^[22], 时效态 Ti-50.8Ni-0.1Nb 合金相变峰强度比较微弱, 原因是时效态合金中存在弥散分布的 Ti_3Ni_4 析出相, 该析出相对基体的相变具有阻抑作用, 使相变峰弱化甚至多阶段化^[29]。

图 4(b)和(c)所示分别为时效温度对 Ti-50.8Ni-0.1Nb 合金相变温度和热滞的影响。由图 4(b)可以看出, 随 t_{ag} 升高, R 相变温度 t_R (R 峰温度)先升高后降低, 最低温度 10 °C 在 300 °C 时效后取得, 最高温度 35.2 °C 在 400 °C 时效后取得; R 逆相变温度 t_{R_r} (R_r 峰温度)升高, 最低温度 17.5 °C 在 300 °C 时效后取得, 最高温度 38.3 °C 在 500 °C 时效后取得; M 相变温度

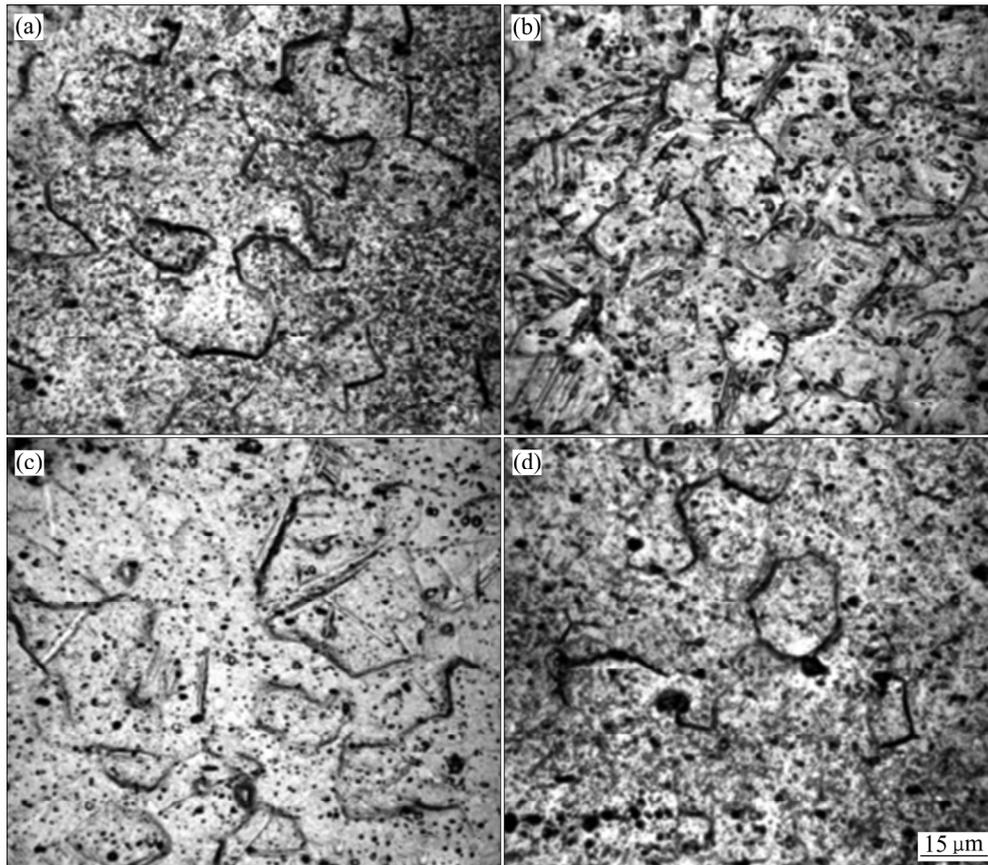


图2 时效温度对 Ti-50.8Ni-0.1Nb 合金激光扫描共聚焦显微组织的影响

Fig. 2 Effects of aging temperature on LSCM (Laser scanning confocal microscope) microstructure of Ti-50.8Ni-0.1Nb alloy aged at 300 °C (a), 400 °C (b), 500 °C (c) and 600 °C (d), respectively

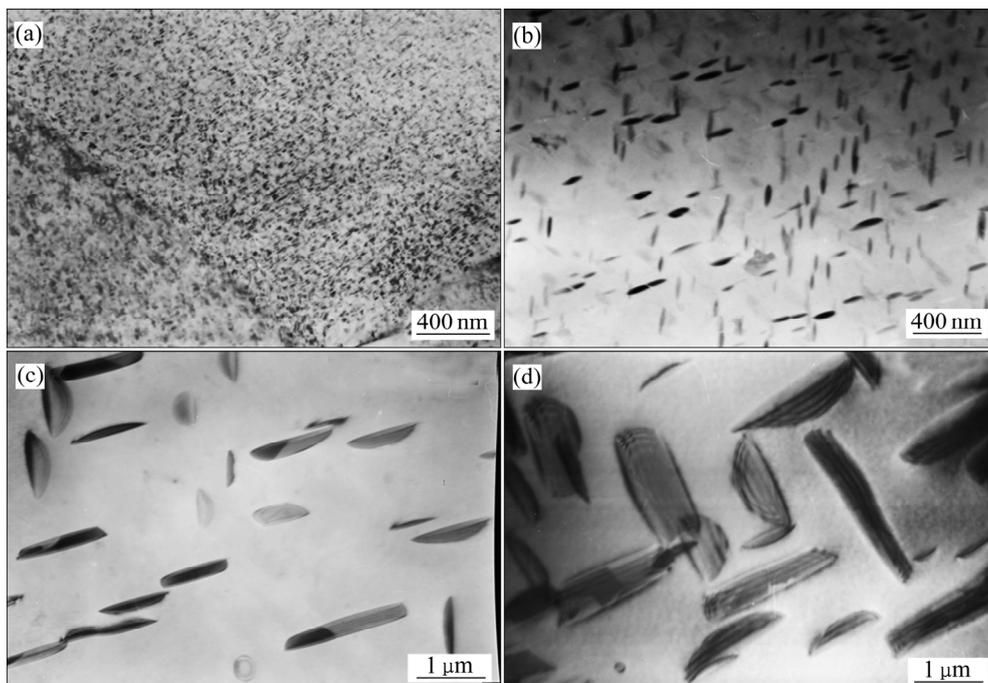


图3 时效温度对 Ti-50.8Ni-0.1Nb 合金 TEM 显微组织的影响

Fig. 3 Effects of aging temperature on TEM microstructures of Ti-50.8Ni-0.1Nb alloy aged at 300 °C (a), 400 °C (b), 500 °C (c) and 600 °C (d), respectively

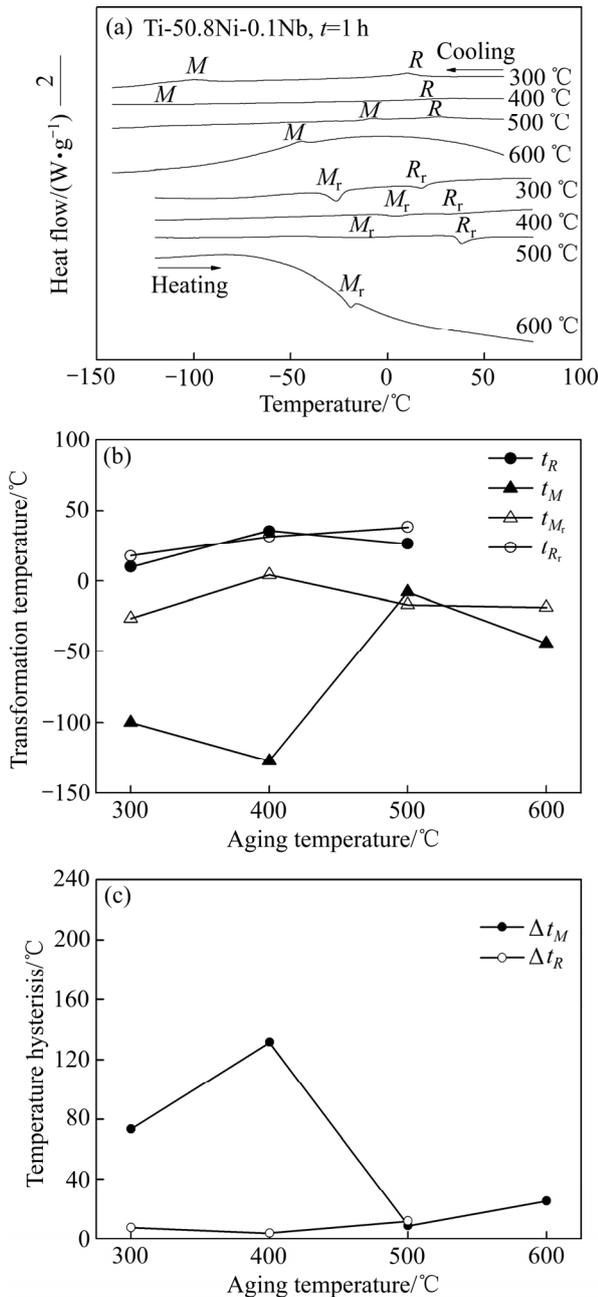


图4 时效温度对 Ti-50.8Ni-0.1Nb 合金相变类型、相变温度和相变热滞的影响

Fig. 4 Effect of aging temperature on transformation type (a), transformation temperature (b) and temperature hysteresis (c) of Ti-50.8Ni-0.1Nb alloy

t_M (M 峰温度)先降低后升高再降低,最低温度 -127.5°C 在 400°C 时效后取得,最高温度 -8°C 在 500°C 时效后取得; M 逆相变温度 t_{M_r} (M_r 峰温度)先升高后降低,最低温度 -26.5°C 在 300°C 时效后取得,最高温度 4.2°C 在 400°C 时效后取得。

由图4(c)可知,随 t_{ag} 升高, R 相变热滞 Δt_R (即 $t_{R_r}-t_R$

之值)较小,当 t_{ag} 从 300°C 升至 500°C 时, Δt_R 先降低后升高,当 $t_{\text{ag}}=400^{\circ}\text{C}$ 时, Δt_R 达到最小值 3.8°C ,当 $t_{\text{ag}}=500^{\circ}\text{C}$ 时 Δt_R 达到最大值 12°C 。随 t_{ag} 的升高, M 相变热滞 Δt_M (即 $t_{M_r}-t_M$ 之值)先升高后降低再升高,当 $t_{\text{ag}}=400^{\circ}\text{C}$ 时 Δt_M 达到最大值 131.7°C ,当 $t_{\text{ag}}=500^{\circ}\text{C}$ 时 Δt_M 达到最小值 8.7°C 。因此,若想得到较小的 Δt_M , t_{ag} 应取 500°C 。相变温度决定了形状记忆合金元件的开关温度,高、低相变温度合金可分别用于制作在高、低温场合使用的控温形状记忆元件或超弹性减震、阻尼元件。相变热滞反映了 SMA 元件动作温度范围的宽窄, Δt 越小,动作温度范围越窄,亦即元件对温度的反应越灵敏^[20]。小热滞 SMA 可用于制作传感器,大热滞 SMA 可用于制作连接元件。

2.4 形变行为

图5所示为 t_{ag} 对 Ti-50.8Ni-0.1Nb 合金室温拉伸曲线、抗拉强度 σ_b 和伸长率 δ 的影响。由图5可以看出,合金在拉伸过程中经历了母相弹性变形,应力诱

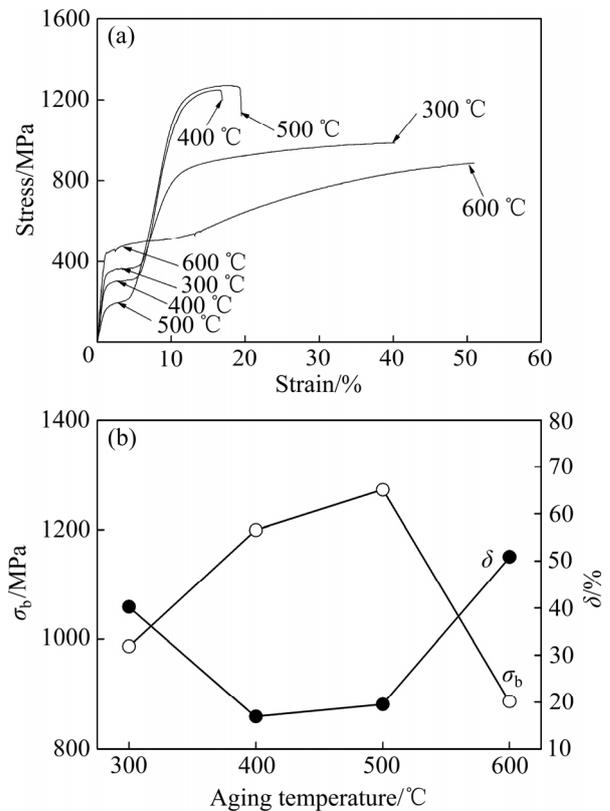


图5 时效温度对 Ti-50.8Ni-0.1Nb 合金拉伸曲线、抗拉强度 σ_b 和伸长率 δ 的影响

Fig. 5 Effect of aging temperature on tensile curves (a), tensile strength σ_b and elongation δ (b) of Ti-50.8Ni-0.1Nb alloy

发 M 相变和应力诱发 M 弹性变形、塑性变形、断裂等阶段^[21]。随 t_{ag} 升高, 合金的强度 σ_b 先升高后降低, 400 °C 和 500 °C 时效态合金 σ_b 最大, 达 1272 MPa, 300 °C 时效态合金的 σ_b 较小, 600 °C 时效态合金的 σ_b 最小, 为 886 MPa。要想获得高强度 Ti-50.8Ni-0.1Nb 合金, 合金的时效温度应选取 400~500 °C。随 t_{ag} 升高, 合金的塑性 δ 先降低后升高, 300 °C 时效态合金的塑性较好, 400 °C 和 500 °C 时效态合金 δ 最差 (16.8%~19.4%), 600 °C 时效态合金的塑性最好, δ 高达 50.9%。要想对 Ti-50.8Ni-0.1Nb 合金进行大应变塑性加工, 合金可在 300 °C 或 600 °C 时效处理。原因是 400~500 °C 时效态合金中针状和透镜状 Ti_3Ni_4 析出相与基体呈共格关系, 使基体强度提高, 塑性受损; 600 °C 时效态合金的 Ti_3Ni_4 析出相粗化, 对基体强化效果减弱, 使基体塑性得以发挥。

2.5 形状记忆行为

图 6 所示为 t_{ag} 对 Ti-50.8Ni-0.1Nb 合金形状记忆行为、加载/卸载应力-应变曲线平台应力和残余应变的影响。由图 6(a) 可知, 300 °C 和 400 °C 时效态 Ti-50.8Ni-0.1Nb 合金呈 SE, 500 °C 时效态合金呈 SME, 600 °C 时效态合金呈 SE。与 SE 对应的应力平台的物理意义是应力诱发马氏体相变, 与 SME 对应的应力平台的物理意义为马氏体再取向。500 °C 时效态合金呈 SME 的原因是该合金相变温度较高, 室温下处于马氏体状态, 加载时处于马氏体状态的合金发生马氏体再取向, 加热时单取向马氏体逆转变为母相, 因而合金呈现 SME。600 °C 时效态合金呈 SE 的原因是该合金相变温度较低, 室温下处于母相状态, 加载时发生应力诱发马氏体相变, 卸载时马氏体逆转变为母相, 故合金呈现 SE。此外, 图 6(a) 中锯齿状应力-应变曲线与 SMA 合金孪生变形方式有关。因为孪生变形产生孪晶是形核、长大过程, 孪晶形核所需应力远高于长大所需应力, 故当孪晶出现时伴随载荷突然下降现象, 在变形过程中孪晶不断形成, 从而形成了锯齿状应力-应变曲线^[30]。

由图 6(b) 可以看出, 随 t_{ag} 升高, 合金加载/卸载应力-应变曲线平台应力先下降后上升, 分别在 500 °C 和 600 °C 时效态取得最小值 (195.6 MPa) 和最大值 (510.9 MPa); 残余应变先降低后升高再降低, 300 °C 和 400 °C 时效态合金的残余应变最小, 仅为 0.09%~0.3%, SE 优异。500 °C 时效态合金的残余应变最大,

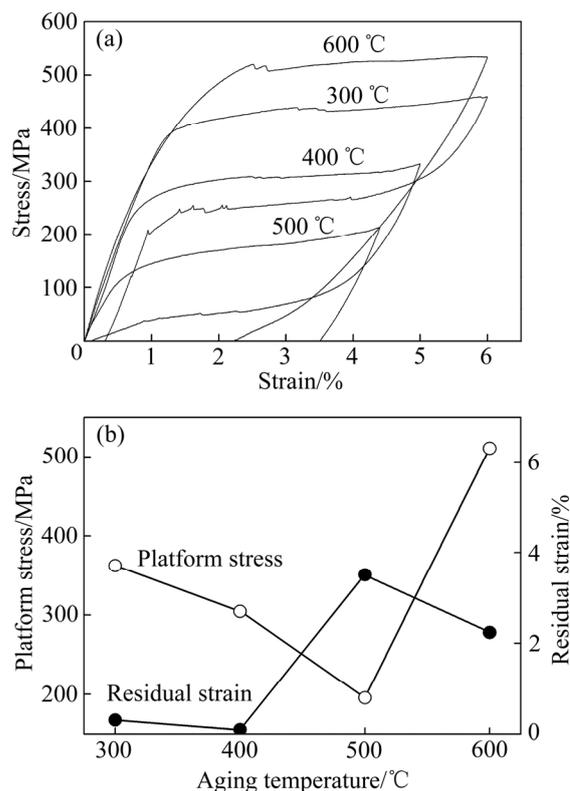


图 6 时效温度对 Ti-50.8Ni-0.1Nb 合金形状记忆行为和应力-应变曲线平台应力、残余应变的影响

Fig. 6 Effect of aging temperature on shape memory behavior (a) and platform stress, residual strain (b) in stress-strain curves of Ti-50.8Ni-0.1Nb alloy

为 3.5%, 加热后该残余应变降为 0, 合金形状恢复, 呈现 SME。可见, 要使 Ti-50.8Ni-0.1Nb 合金具有优异的 SME, t_{ag} 应取 500 °C; 要使合金具有优异的 SE, t_{ag} 应取 300~400 °C。

2.6 循环变形行为

图 7 所示为应力-应变循环对 300、400、500、600 °C 时效态 Ti-50.8Ni-0.1Nb 合金形状记忆行为的影响, 其中 300、400、500 °C 时效态合金循环了 50 次, 600 °C 时效态合金循环了 2 次。由图 7 可以看出, 随应力-应变循环次数增加, 合金的应力-应变曲线平台应力下降并趋稳, 300 °C 和 400 °C 时效态合金保持超弹性行为, 且由部分超弹性(残余应变不为 0)转变为完全超弹性(残余应变为 0)^[31-32]; 500 °C 时效态合金在 1~6 次循环后呈现形状记忆行为, 第 7 次循环往后呈现超弹性行为, 600 °C 时效态合金在循环次数超过 2 次后试样断裂。可见, 300 °C 和 400 °C 时效态 Ti-50.8Ni-0.1Nb 合金超弹性的稳定性良好。

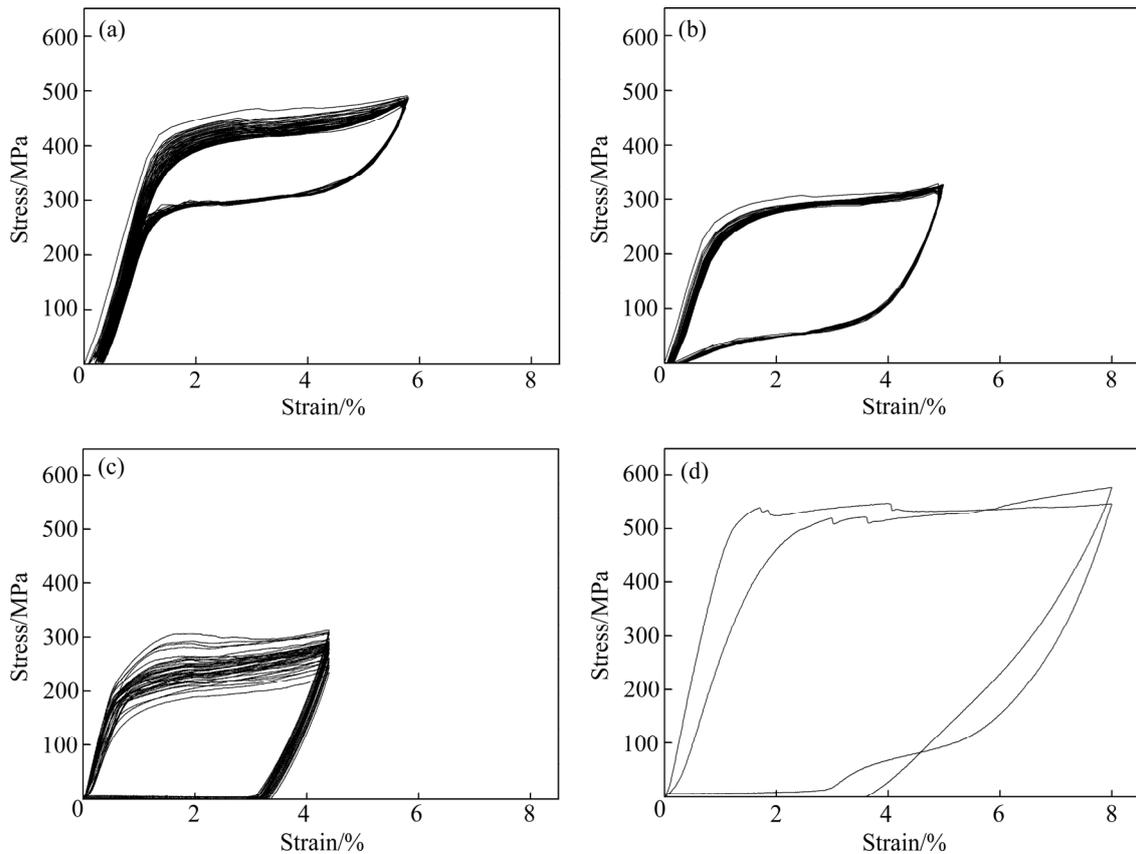


图7 应力-应变循环对不同温度时效态 Ti-50.8Ni-0.1Nb 合金形状记忆行为的影响

Fig. 7 Effect of stress-strain cycle on shape memory behavior of Ti-50.8 Ni-0.1Nb alloy aged at different temperatures: (a) 300 °C; (b) 400 °C; (c) 500 °C; (d) 600 °C

3 结论

1) 300~600 °C时效态 Ti-50.8Ni-0.1Nb 合金的组成为 $B2$ 和 $B19'$ 。随 t_{ag} 升高, 该合金冷却/加热时的相变类型由 $A \rightarrow R \rightarrow M/M \rightarrow R \rightarrow A$ 型向 $A \rightarrow M/M \rightarrow A$ 型转变; R 相变温度先升高后降低, M 相变温度先降低后升高再降低; R 相变热滞在 3.8~12 °C 之间变化, M 相变热滞在 8.7~131.7 °C 之间变化。

2) 300~600 °C时效态 Ti-50.8Ni-0.1Nb 合金的组织形态呈等轴状, 存在 Ti_3Ni_4 析出相, 随 t_{ag} 升高, Ti_3Ni_4 析出相的形态发生由点状→针状→透镜状→片状转变, 尺寸增加。

3) 400、500 °C时效态 Ti-50.8Ni-0.1Nb 合金的抗拉强度高于 300、600 °C时效态合金, 伸长率则低于后者; 300、400、600 °C时效态合金呈 SE, 500 °C时效态合金呈 SME。随应力-应变循环次数增加, 时效态

Ti-50.8Ni-0.1Nb 合金的应力-应变曲线平台应力下降并趋稳, 300、400 °C时效态合金的 SE 稳定性良好。

REFERENCES

- [1] HAYRETTIN C, KARAKOC O, KARAMAN I, MABE J H, SANTAMARTA R, PONS J. Two way shape memory effect in NiTiHf high temperature shape memory alloy tubes[J]. Acta Materialia, 2019, 163: 1-13.
- [2] YI Xiao-yang, WANG Hai-zhen, SUN Bin, SUN Kui-shan, GAO Wei-hong, LIU Jing-jing, MENG Xiang-long, CAI Wei, ZHAO Lian-cheng. The crystallization process, microstructure, martensitic transformation and mechanical properties of Ti-Ni-Zr alloy ribbons[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 778: 542-553.
- [3] SAGHAIAN S M, KARACA H E, TOBE H, TURABI A S, SAEDI S, SAGHAIAN S E, CHUMLYAKOV Y I, NOEBE R D. High strength NiTiHf shape memory alloys with

- tailable properties[J]. *Acta Materialia*, 2017, 134: 211–220.
- [4] BABACAN N, BILAL M, HAYRETTIN C, LIU J, BENAFAN O, KARAMAN I. Effects of cold and warm rolling on the shape memory response of Ni₅₀Ti₃₀Hf₂₀ high-temperature shape memory alloy[J]. *Acta Materialia*, 2018, 157: 228–244.
- [5] 贺志荣, 吴佩泽, 刘康凯, 冯辉, 杜雨青, 冀荣耀. 激冷 Ti-47Ni 合金薄带的组织、相变和形状记忆行为[J]. *金属学报*, 2018, 54(8): 1157–1164.
- HE Zhi-rong, WU Pei-ze, LIU Kang-kai, FENG Hui, DU Yu-qing, JI Rong-yao. Microstructure, phase transformation and shape memory behavior of chilled Ti-47Ni alloy ribbons[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2018, 54(8): 1157–1164.
- [6] 金威威, 许仁波, 王云学. TiNi 形状记忆合金表面改性技术研究进展[J]. *热加工工艺*, 2018, 47(18): 30–33, 37.
- JIN Wei-wei, XU Ren-bo, WANG Yun-xue. Research progress of surface modification technology for TiNi shape memory alloy[J]. *Hot Working Technology*, 2018, 47(18): 30–33, 37.
- [7] JANI J M, LEARY M, SUBIC A, GIBSON M A. Review of shape memory alloy research, applications and opportunities[J]. *Materials and Design*, 2014, 56: 1078–1113.
- [8] CHOUDHARY N, KAUR D. Shape memory alloy thin films and heterostructures for MEMS applications: A review[J]. *Sensors & Actuators A Physical*, 2016, 242: 162–181.
- [9] 许仁波, 崔立山. TiNi 合金冲蚀磨损行为及应用研究进展[J]. *材料导报*, 2008, 22(5): 55–57.
- XU Ren-bo, CUI Li-shan. Recent progress in research on erosion wear behaviors and application of TiNi alloy[J]. *Materials Review*, 2008, 22(5): 55–57.
- [10] MIYAZAKI S, FU Y Q, HUANG W M. Thin film shape memory alloys: Fundamentals and device application[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2009: 409–423.
- [11] QIU X M, LI M G, SUN D Q. Study on brazing of TiNi shape memory alloy with stainless steels[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2006, 176: 8–12.
- [12] 冯辉, 贺志荣, 王芳. 退火温度对 Ti-51.1Ni 形状记忆合金超弹性的影响[J]. *金属热处理*, 2019, 44(3): 120–123.
- FENG Hui, HE Zhi-rong, Wang Fang. Effects of annealing temperatures on superelasticity of Ti-51.1Ni shape memory alloy[J]. *Heat Treatment of Metals*, 2019, 44(3): 120–123.
- [13] LIANG X, XIAO F, CHEN H, LI Z X, ZHU Li, JIN X J, FUKUDA T. Internal friction of the R-phase in single crystalline Ti-50.8 Ni (at.%) alloy containing controlled precipitate of Ti₃Ni₄[J]. *Scripta Materialia*, 2019, 166: 44–47.
- [14] DAGHASH S M, OZBULUT O E. Characterization of superelastic shape memory alloy fiber-reinforced polymer composites under tensile cyclic loading[J]. *Materials and Design*, 2016, 111: 504–512.
- [15] 刘洪涛, 周吉学, 刘清, 刘运腾, 庄海华. Ni₄₇Ti₄₄Nb₉ 形状记忆合金冲击过程形变行为分析[J]. *有色金属工程*, 2016, 6(6): 9–13.
- LIU Hong-tao, ZHOU Ji-xue, LIU Qing, LIU Yun-teng, ZHUANG Hai-hua. Deformation behavior of Ni₄₇Ti₄₄Nb₉ shape memory alloy under shock loading[J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2016, 6(6): 9–13.
- [16] 李贵发, 孙益阳, 洪起虎. 热处理温度对 NiTiNb₅ 相变温度和组织的影响[J]. *特种铸造及有色合金*, 2012, 32(3): 15–18.
- LI Gui-fa, SUN Yi-yang, HONG Qi-hu. Influence of heat treatment temperature on phase transformation temperature and microstructure of NiTiNb₅ alloy[J]. *Special Casting and Nonferrous Alloys*, 2012, 32(3): 15–18.
- [17] WANG L, RONG L J, YAN D S. DSC study of the reverse martensitic transformation behavior in a shape memory alloy pipe-joint[J]. *Intermetallics*, 2005, 13(3): 403–407.
- [18] 何向明, 戎利建, 闫德胜, 姜志民, 李依依. 形变对 Ni₄₇Ti₄₄Nb₉ 宽滞后形状记忆合金应力诱发马氏体相变行为的影响[J]. *金属学报*, 2004, 40(7): 721–725.
- HE Xiang-ming, RONG Li-jian, YAN De-sheng, JIANG Zhi-min, LI Yi-yi. Effect of deformation on the stress-induced martensitic transformation behavior of Ni₄₇Ti₄₄Nb₉ wide hysteresis shape memory alloy[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2004, 40(7): 721–725.
- [19] 颜莹, 金伟, 曹名洲. Ni₄₇Ti₄₄Nb₉ 形状记忆合金冷轧管材的组织、织构和相变[J]. *金属学报*, 2008, 44(2): 139–144.
- YAN Ying, JIN Wei, CAO Ming-zhou. Microstructure, texture and phase transformation of Ni₄₇Ti₄₄Nb₉ shape memory alloy cold-rolled tube[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2008, 44(2): 139–144.
- [20] XIAO Fu, MA Guo-jun, ZHAO Xin-qing. Effects of Nb content on yield strength of NiTiNb alloys in martensite state[J]. *Chinese Journal of Aeronautics*, 2009, 22(6): 658–662.

- [21] ZHAO Xin-qing. Mechanical properties and transformation behavior of NiTiNb shape memory alloys[J]. Chinese Journal of Aeronautics, 2009, 22(5): 540–543.
- [22] 贺志荣, 刘康凯, 王芳, 冯辉, 杜雨青. 形变退火态 Ti-50.8Ni-0.1Nb 合金的相变和形状记忆行为[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(4): 742–748.
HE Zhi-rong, LIU Kang-kai, WANG Fang, Feng Hui, DU Yu-qing. Transformation and shape memory behaviors of deformed and annealed Ti-50.8Ni-0.1Nb alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(4): 742–748.
- [23] WANG Qi, HE Zhi-rong, LIU Man-qian, YANG Jun, LIU Yan. Effects of Ni content and solution-aging treatment on multi-stage transformations of TiNi shape memory alloys[J]. Rare Metal Materials and Engineering. 2011, 40(3): 395–398.
- [24] YI Xiao-yang, SUN Kui-shan, GAO Wei-hong, WANG Hai-zhen, SUN Bin, YAO Wen, MENG Xiang-long, GAO Zhi-yong, CAI Wei. The precipitation behaviors, martensite transformation and superelasticity in the aged Ni-rich Ti-Ni alloy with the assist of super-high stress[J]. Intermetallics, 2019, 104: 8–15.
- [25] CHEN H, XIAO F, LIANG X, LI Z X, LI Z, JIN X J, MIN N, FUKUDA T. Improvement of the stability of superelasticity and elastocaloric effect of a Ni-rich Ti-Ni alloy by precipitation and grain refinement[J]. Scripta Materialia, 2019, 162: 230–234.
- [26] KAYA I, TOBE H, KARACA H E, BASARAN B, NAGASAKO M, KAINUMA R, CHUMLYAKOV Y. Effects of aging on the shape memory and superelasticity behavior of ultrahigh strength Ni₅₄Ti₄₆ alloys under compression[J]. Mater Sci Eng A, 2016, 678: 93–100.
- [27] 贺志荣, 刘曼倩, 王芳, 张永宏, 王永善. 时效工艺对 Ti-Ni-V 形状记忆合金组织和超弹性的影响[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(5): 1301–1306.
HE Zhi-rong, LIU Man-qian, WANG Fang, ZHANG Yong-hong, WANG Yong-shan. Effect of aging process on microstructure and superelasticity of Ti-Ni-V shape memory alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(5): 1301–1306.
- [28] SHARIAT B S, MENG Q L, MAHMUD A S, WU Z G, BAKHTIARI R, ZHANG J S, MOTAZEDIAN F, YANG H, RIO G, NAM T H, LIU Y N. Functionally graded shape memory alloys: Design, fabrication and experimental evaluation[J]. Materials and Design, 2017, 124: 225–237.
- [29] 贺志荣. Ti-Ni 形状记忆合金多阶段可逆相变的类型及其演化过程[J]. 金属学报, 2007, 43(4): 353–357.
HE Zhi-rong. Multi-stage reversible transformation types and their evolving processes of Ti-Ni shape memory alloys[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2007, 43(4): 353–357.
- [30] ATLI K C. The effect of tensile deformation on the damping capacity of NiTi shape memory alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 679: 260–267.
- [31] 商泽进, 王忠民, 尹冠生, 郑碧玉. 循环加载条件下 TiNi 形状记忆合金棒材的超弹性行为[J]. 实验力学, 2008, 23(4): 305–310.
SHANG Ze-jin, WANG Zhong-min, YIN Guan-sheng, ZHENG Bi-yu. Superelastic behavior under cyclic loading for TiNi shape memory alloy bars[J]. Journal of Experimental Mechanics, 2008, 23(4): 305–310.
- [32] 贺志荣, 王芳. Ti-Ni-V 形状记忆合金的循环形变特性[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(7): 1866–1872.
HE Zhi-rong, WANG Fang. Cyclic deformation characteristics of Ti-Ni-V shape memory alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(7): 1866–1872.

Effect of aging temperature on phase transformation and shape memory behaviors of Ti-50.8Ni-0.1Nb alloy

LIU Kang-kai, HE Zhi-rong, FENG Hui, DU Yu-qing, JI Rong-yao

(School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723001, China)

Abstract: The effect of aging temperature (t_{ag}) on the phase transformation, microstructure, and shape memory behaviors of Ti-50.8Ni-0.1Nb shape memory alloy aged at 300, 400, 500 and 600 °C for 1 h, respectively, were investigated by means of X-ray diffractometry, differential scanning calorimetry, laser scanning confocal microscope, TEM and tensile test. The results show that the phase compositions of Ti-50.8Ni-0.1Nb alloy aged at 300–600 °C are $B2$ and $B19'$. With increasing t_{ag} , the transformation types of the alloy change from $A \rightarrow R \rightarrow M/M \rightarrow R \rightarrow A$ to $A \rightarrow M/M \rightarrow A$ (A —parent phase $B2$, CsCl; R — R phase, rhombohedral; M —martensite $B19'$, monoclinic) upon cooling/heating; the R phase transition temperature increases first and then decreases, and the M transition temperature decreases first, then increases and then decreases; the R and M temperature hysteresis change in the range of 3.8–12.0 °C and 8.7–131.7 °C, respectively. With increasing t_{ag} , the morphology of Ti_3Ni_4 precipitates in the alloy changes from granular \rightarrow acicular \rightarrow lenticular \rightarrow flaky. The tensile strength of the alloy aged at 400 °C and 500 °C is higher than that of the alloy aged at 300 °C and 600 °C, while the percentage elongation of the former is lower than that of the latter. The alloys aged at 300, 400, 600 °C show superelasticity, and the alloy annealed at 500 °C shows shape memory effect. With increasing stress–strain cycling number, the platform stress in the stress–strain curve of the alloy decreases. The stability of the superelasticity in the alloy aged at 300 °C and 400 °C is excellent.

Key words: Ti-50.8Ni-0.1Nb alloy; shape memory alloy; aging temperature; phase transformation; shape memory behavior

Foundation item: Project(2016YFE0111400) supported by the National Program on Key Basic Research

Received date: 2018-12-23; **Accepted date:** 2020-06-22

Corresponding author: HE Zhi-rong; Tel: +86-13892611307; E-mail: hezhirong01@163.com

(编辑 何学锋)