第 31 卷第 2 期 Volume 31 Number 2 2021 年 2 月 February 2021

DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36554

# Ti-50.8Ni-0.5V 形状记忆合金的 相变、组织与性能



贺志荣<sup>1</sup>, 王 芳<sup>2</sup>, 叶俊杰<sup>1</sup>, 张坤刚<sup>1</sup>, 杜雨青<sup>1</sup>
(1. 陕西理工大学 材料科学与工程学院, 汉中 723001;
2. 陕西理工大学 图书馆, 汉中 723003)

**摘 要**:利用 XRD、示差扫描热分析仪(DSC)、光学显微镜和拉伸试验研究退火态 Ti-50.8Ni-0.5V(摩尔分数,%)形状记忆合金的相变行为、组织特征和力学性能。结果表明:400~700 ℃退火态 Ti-50.8Ni-0.5V 合金 室温组成相为母相 B2 和马氏体 B19'。随退火温度升高,该合金冷却/加热时的相变类型由 B2→ $R/R \rightarrow B2$  型 向  $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'/B19' \rightarrow R \rightarrow B2$  型向  $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'/B19' \rightarrow B2$  型向  $B2 \rightarrow B19'/B19' \rightarrow B2$  型转变; R 相、马氏体相 变温度先升高后降低,极大值 28.1 ℃、-58.5 ℃分别在 400 ℃、500 ℃退火态合金中取得;显微组织由纤维 状变为等轴状,再结晶温度在 550~600 ℃之间;抗拉强度降低,塑性提高;应力诱发马氏体临界应力  $\sigma_M$ 先 降低后升高,极小值 325 MPa 在 450 ℃退火态合金中取得;残余应变先升高后降低再升高,极大值 2.55% 在 450 ℃退火态合金中取得,极小值 0.65%在 500~650 ℃退火态合金中取得。随形变温度升高,合金由形 状记忆效应(SME)向超弹性(SE)转变,SME→SE 转变温度可用 DSC 曲线上马氏体逆相变峰温度  $t_{M_t}$ +16 ℃估 算。随循环次数增加,400 ℃退火态合金的  $\sigma_M$ 稳定,500 和 600 ℃退火态合金的  $\sigma_M$ 先降低后趋于稳定。 关键词: Ti-Ni-V 合金;形状记忆合金;相变;形状记忆效应;超弹性

文章编号: 1004-0609(2021)-02-0322-11

中图分类号: TG113.25

文献标志码:A

**引文格式:** 贺志荣, 王 芳, 叶俊杰, 等. Ti-50.8Ni-0.5V 形状记忆合金的相变、组织与性能[J]. 中国有色金 属学报, 2021, 31(2): 322-332. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36554 HE Zhi-rong, WANG Fang, YE Jun-jie, et al. Phase transformation, microstructure and properties of Ti-50.8Ni-0.5V shape memory alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(2): 322-332. DOI:

10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36554

Ti-Ni 形状记忆合金(SMA)具有良好的形状记 忆效应(SME)和超弹性(SE)<sup>[1-3]</sup>,是集传感和驱动于 一体的功能材料,已广泛应用于机械、电子、能源、 交通、航空航天及医疗等领域<sup>[4-6]</sup>。Ti-Ni SMA 的 SME 和 SE 特性来源于热弹性马氏体(*M*)相变及其 逆相变,并受合金成分、热处理工艺、预变形量、 形变温度以及应力-应变循环等因素的影响<sup>[7-13]</sup>。在 Ti-Ni 合金中加入第三组元,也可显著改变合金的 相变温度、力学性能和恢复特性<sup>[14-15]</sup>;通过热处理 可以改变合金的室温相组成、组织形貌及亚结构 等,进而改变合金的相变温度和力学特性<sup>[16-17]</sup>;当 形变温度( $t_d$ )低于合金的马氏体相变结束温度 $t_{M_f}$ 时, 合金呈现 SME;当 $t_d$ 高于合金的马氏体逆相变结束 温度 $t_{A_f}$ 时,合金呈现 SE;当 $t_{M_f} < t_d < t_{A_f}$ 时,合金呈 现 SME+SE 特性<sup>[18-19]</sup>。因此,可以通过添加合金 元素、改变热处理工艺和形变温度来改变 Ti-Ni 合 金的 SME 和 SE 特性,从而扩展其应用范围,满足 不同应用需求。作者早期研究结果表明,在 Ti-Ni 二元 SMA 中加入 V 可降低相变温度,据此研制了 Ti-50.8Ni-0.5V(摩尔分数,%)SMA<sup>[20]</sup>,并系统研究

基金项目:国家重点研发计划资助项目(2016YFE0111400) 收稿日期:2020-03-02;修订日期:2020-07-12 通信作者:贺志荣,教授,博士;电话:13892611307; E-mail: hezhirong01@163.com

时效工艺对 Ti-50.8Ni-0.5V 合金相变和形状记忆行 为的影响<sup>[21]</sup>。本文旨在研究退火态 Ti-50.8Ni-0.5V 形状记忆合金的相变行为、组织特征和力学性能, 探讨退火温度、形变温度、应力-应变循环对 Ti-50.8Ni-0.5V 合金形状记忆行为的影响规律,为 开发高性能形状记忆合金及其加工技术提供依据。

## 1 实验

实验材料是直径为 0.8 mm 的 Ti-50.8Ni-0.5V (摩尔分数,%)合金丝材,其加工过程是,以纯度 分别为 99.7%, 99.9%和 99.9%的海绵 Ti, 电解 Ni 和 V 粉为原料,采用真空感应炉熔炼,合金铸块经 压锻、旋锻、拉拔等多道工序制成丝材,每道次变 形量为 20%。退火处理工艺为: 350~800 ℃保温 30 min 空冷。用 Rigaku Ultima IV 型 X 射线衍射仪 (XRD)分析不同热处理态合金的室温相组成,扫描 速率为0.1 (°)/s, 靶材为Cu K<sub>a</sub>。用 Shimadzu DSC-50 型示差扫描量热仪(DSC)分析合金的相变行为,冷 却/加热温度范围为-150~100℃,冷却/加热速率为 10 ℃/min。用 XJL-300 型金相显微镜分析不同热 处理态 Ti-50.8Ni-0.5V 合金的显微组织,腐蚀剂为 V(HF):V(HNO3):V(H2O)=1:4:5。用带有高低温测试 系统的 CMT5105 型微机控制电子万能试验机测定 合金在室温下的应力-应变循环特性,标距为 50 mm,加载/卸载速率为2mm/min。

# 2 实验结果

## 2.1 相组成

图 1 所示为 400~700 ℃退火态 Ti-50.8Ni-0.5V 合金室温 XRD 谱。由图 1 可知,该合金室温下主 要由母相 *B*2 和马氏体 *B*19′相组成,以母相为主。 由于 SME 与 *B*19′相对应, SE 与 *B*2 相对应<sup>[19]</sup>,故 Ti-50.8Ni-0.5V 合金室温下将主要呈现 SE 特性。

#### 2.2 相变行为

#### 2.2.1 相变类型

350~800 ℃退火态 Ti-50.8Ni-0.5V 合金的相变 类型如图 2(a)所示。图 2(a)中,冷却曲线上的 *R* 和 *M* 分别代表 *R* 相和马氏体 *M* 的正相变峰,加热曲



图 1 退火态 Ti-50.8Ni-0.5V 合金的相组成 Fig. 1 Phase composition of annealed Ti-50.8Ni-0.5V alloy

线上的  $R_r$ 和  $M_r$ 分别代表 R和 M相变的逆相变峰。 可以看出,冷却/加热时,350~400 ℃退火态合金的 相变类型为  $B2 \rightarrow R/R \rightarrow B2(B2$ —母相,CsCl型结构; R - R相,菱方结构)一阶段可逆相变,M相变峰在 测试温度范围内未检测出;450~500 ℃退火态合金 的相变类型为  $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'/B19' \rightarrow R \rightarrow B2(B19' - 3)$ 氏体,单斜结构)两阶段可逆相变;550 ℃退火态合 金发生  $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'/B19' \rightarrow B2$ 型相变;600 ℃以上 温度退火态合金发生  $B2 \rightarrow B19'/B19' \rightarrow B2$ 型相变;600 ℃以上 温度退火态合金发生  $B2 \rightarrow B19'/B19' \rightarrow B2$ 型相变<sup>[13]</sup>, R相变峰未出现。随退火温度( $t_{an}$ )升高,R、M相变 峰均先移向高温后移向低温。当 $t_{an}$ 超过 600℃后, 合金的 R、M相变峰重合。

## 2.2.2 相变温度

为准确、直观确定合金的相变温度,本研究用 DSC 冷却曲线上的 R 相变峰温度  $t_R$ 和 M 相变峰温 度  $t_M$ 分别表示 R、M 正相变温度,用 DSC 加热曲 线上的 R 逆相变峰温度  $t_{R_r}$ 和 M 逆相变峰温度  $t_{M_r}$ 分 别表示 R、M 逆相变温度  $t_{R_r}$ 和 M 逆相变峰温度  $t_{M_r}$ 分 别表示 R、M 逆相变温度  $t_{R_r}$ 和 M 逆相变峰温度  $t_{M_r}$ 分 别表示 R、M 逆相变温度  $t_{R_r}$ 、 $t_{M_r}$ 温度的影响如图 2(b)所示。由图 2(b)可以看出,随  $t_{an}$ 升高,合金的 R 相变温度  $t_R$ 、 $t_{R_r}$ 先升高后降低,400 °C退火态合 金的  $t_R$ 和  $t_{R_r}$ 达到极大值 28.1 °C和 31.7 °C;合金的 M 相变温度  $t_M$ 和  $t_{M_r}$ 先升高后降低,极大值-58.5 °C 和 8.7 °C在 500 °C退火态合金中取得。350 °C和 600 °C以上温度退火态合金的  $t_{M_r}$ 温度普遍较低,表 明经这些温度退火的 Ti-50.8Ni-0.5V 合金将具有良 好的低温超弹性。



图 2 退火温度对 Ti-50.8Ni-0.5V 合金相变类型和相变温度的影响

Fig. 2 Effect of annealing temperature on transformation type(a) and transformation temperature(b) of Ti-50.8Ni-0.5V alloy

#### 2.3 显微组织特征

图 3 所示为 450~700 ℃退火态 Ti-50.8Ni-0.5V 合金的显微组织。由图3可以看出,退火温度低于 550 ℃时, 合金的显微组织形态呈纤维状, 随 tan升 高,纤维密度降低,连续性变差,逐渐向等轴晶粒 过度;当 t<sub>an</sub>升至 600 ℃时,合金组织由纤维晶粒转 变为细小等轴晶粒,可见该合金形变后加热退火时 的再结晶温度在 550~600 ℃之间。形变合金加热时 纤维状组织演变成等轴状的热力学驱动力是形变 储存能的释放。形变纤维状组织中点缺陷和位错密 度高,晶格畸变度大,形变储存能高;当退火温度 达到再结晶温度时,首先在晶格畸变度大的区域产 生新的无畸变晶粒核心, 使该区域的形变储存能得 到释放,然后逐渐消耗周围的变形基体而长大,直 到形变纤维组织完全改组为新的、无畸变的细等轴 晶为止。随着 tan 继续升高, 大晶粒通过吞并小晶粒 而长大,显微组织由细晶粒变为粗晶粒。细晶粒变 为粗晶粒的热力学驱动力是晶粒长大前后界面能 之差。细晶粒单位体积界面积大、界面能高,细晶 粗化后,单位体积界面积减少,界面能降低,因此, 细晶粗化是能量降低过程。

#### 2.4 力学性能

350~700 ℃退火态 Ti-50.8Ni-0.5V 合金室温拉

伸曲线如图 4(a)所示,由图 4(a)可见,该合金拉伸时经历了母相的弹性变形、应力诱发 *M* 相变、应力诱发 *M* 的弹性变形、塑性变形和断裂 5 个典型阶段。350~550 ℃ 退火态合金的抗拉强度高于600~700 ℃退火态合金的,塑性则低于后者。 $t_{an}$  对Ti-50.8Ni-0.5V 合金抗拉强度  $\sigma_b$ 和断裂伸长率 δ 的影响如图 4(b)所示。由图 4(b)知,随  $t_{an}$ 升高, $\sigma_b$ 降低, $\delta$ 升高。350~450 ℃退火态合金的 $\sigma_b$ 较大,约为1350 MPa,700 ℃退火态合金的 $\sigma_b$ 降至940 MPa。350~550 ℃退火态合金的 $\delta$ 较小,为11%~15%;当 $t_{an}$ 高于550 ℃后,随 $t_{an}$ 升高, $\delta$ 迅速升高,在700 ℃时, $\delta$ 高达 63%。

此外,由图 4(a)还可以看出,350~550 ℃退火 态合金的应力诱发 *M* 相变应力点低于 600~700 ℃ 退火态合金,原因在于 350~550 ℃退火态合金的 *M* 逆相变温度哀高于 600~700 ℃退火态合金(见图 2)。*M* 逆相变温度较高时,合金室温组织(母相+马氏体 *M*)中,*M* 份额较多,拉伸试验时,除发生应力诱发 母相→*M* 相变外,还发生 *M* 再取向,由于前者所需 应力较高,后者所需应力较低,平均后使应力-应 变曲线上的应力诱发 *M* 相变应力点变低。反之,*M* 逆相变温度较低时,合金室温组织中,*M* 份额较少 甚至全为母相,拉伸试验时应力诱发 *M* 相变应力点 变高。



图 3 不同退火温度时 Ti-50.8Ni-0.5V 合金的显微组织

**Fig. 3** Microstructures of Ti-50.8Ni-0.5V alloy at different annealing temperatures: (a) 450 °C; (b) 500 °C; (c) 550 °C; (d) 600 °C; (e) 650 °C; (f) 700 °C



图 4 不同退火温度时 Ti-50.8Ni-0.5V 合金拉伸曲线和抗拉强度  $\sigma_b$ 、伸长率  $\delta$ 

Fig. 4 Tensile curve (a) and tensile strength  $\sigma_b$ , elongation  $\delta$  (b) of Ti-50.8Ni-0.5V alloy at different annealing temperatures

## 2.5 形状记忆行为

## 2.5.1 退火温度对形状记忆行为的影响

SMA 的超弹性常用加载/卸载应力-应变曲线 的平台应力即应力诱发马氏体临界应力( $\sigma_M$ )和残余 应变量( $\varepsilon_R$ )评价, $\sigma_M$ 越高表明 SMA 的恒弹性应力越 大, $\varepsilon_R$ 越小说明 SMA 的超弹性恢复越好。 $t_{an}$  对 Ti-50.8Ni-0.5V 合金室温加载/卸载应力-应变曲线 和 $\sigma_M$ 、 $\varepsilon_R$ 的影响如图 5 所示。由图 5 知,室温下, 不同温度退火态合金加载/卸载时呈现不同程度非 线性超弹性。图 6 所示为退火温度对应力诱发马氏 体临界应力和残余应力的影响。由图 6 可以看出, 随  $t_{an}$  升高,合金的  $\sigma_M$  先降低后升高,极小值



图 5 不同退火温度时 Ti-50.8Ni-0.5V 合金加载/卸载应 力−应变曲线



**Fig. 5** Loading/unloading stress-strain curves of Ti-50.8Ni-0.5V alloy at different annealing temperatures

图 6 不同退火温度时应力诱发 Ti-50.8Ni-0.5V 合金马氏 体临界应力  $\sigma_M$  和残余应变  $\varepsilon_R$ 

**Fig. 6** Critical stress of stress inducing martensite  $\sigma_M$  and residual strain  $\varepsilon_R$  of Ti-50.8Ni-0.5V alloy at different annealing temperatures (test at 20 °C)

325 MPa 和极大值 582 MPa 分别在 450 ℃和 700 ℃ 退火态合金中取得;  $\varepsilon_R$ 先升高后降低再升高,极大 值 2.55%和 1.84%分别在 450 ℃和 700 ℃退火态合 金中取得,极小值 0.65%在 500~650 ℃退火态合金 中取得。此外,实验表明,试样加载–卸载后加热 时,650 ℃以下温度退火态合金的  $\varepsilon_R$  完全恢复, 650 ℃以上温度退火态合金的  $\varepsilon_R$ 未完全恢复。因此, 要使 Ti-50.8Ni-0.5V 合金在室温下获得优异 SE(即 高  $\sigma_M$ 低  $\varepsilon_R$ ),  $t_{an}$ 应取 500~600 ℃。

2.5.2 形变温度对形状记忆行为的影响

形变温度(td)对 350~700 ℃退火态 Ti-50.8Ni-0.5V 合金加载/卸载应力-应变曲线的影响如图 7 所 示。由图 7 可以看出,随 ta升高,不同温度退火态 合金均发生由 SME 向 SE 转变,而 SME→SE 转变 温度受退火温度的影响,如图8所示。由图8可看 出,随 t<sub>an</sub>升高,SME→SE 转变温度先升高后降低。 具体来说, 350、400、450、500、550、600、650 和 700 ℃退火态 Ti-50.8Ni-0.5V 合金分别在 0、20、 30、20、10、-10、-20和-25℃及其以上温度下呈 现 SE。最高 SME→SE 转变温度 30 ℃在 450 ℃退 火态合金中取得,最低 SME→SE 转变温度-25 ℃ 在 700 ℃退火态合金中取得。650 ℃和 700 ℃退火 态合金分别在 60 ℃和 40 ℃以上温度变形时 SE 消 失。由图 8 还可看出, SME→SE 转变温度和退火 温度的关系与 DSC 加热曲线上马氏体逆相变峰温 度 t<sub>M</sub>和退火温度的关系类似,二者变化趋势基本平 行,平均相差约 16 ℃,亦即 SME→SE 转变温度为 *t<sub>M</sub>*+16℃。因此, Ti-50.8Ni-0.5V 形状记忆合金的 SME→SE 转变温度可用  $t_{M}$ +16 ℃近似估算。

 $t_d$ 对 350~700 ℃退火态 Ti-50.8Ni-0.5V 合金 $\sigma_M$ 、  $\varepsilon_R$ 的影响如图 9 所示。由图 9 可以看出,随  $t_d$ 升高, 不同退火态合金的 $\sigma_M$ 线性增加(见图 9(a)),原因是 随  $t_d$ 增加,强度较高的母相的体积分数比强度较低 的 M 的体积分数增加的快,使合金的 $\sigma_M$ 线性增加。 350~600 ℃退火态合金的 $\varepsilon_R$ 先减小后趋于稳定,而 650 ℃和 700 ℃退火态合金的 $\varepsilon_R$ 先减小后增大(见 图 9(b))。

2.5.3 应力-应变循环对形状记忆行为的影响

应力-应变循环对 400、500 和 600 ℃退火态 Ti-50.8Ni-0.5V 合金超弹性曲线和  $\sigma_M$ 、  $\varepsilon_R$  的影响如 图 10 所示。由图 10(a)可以看出, 400~600 ℃退火 态 Ti-50.8Ni-0.5V 合金室温下呈 SE,  $t_{an}$ 和应力-应 变循环次数(*N*)对合金的 SE 有显著影响。1) 400 ℃ 退火态合金的循环稳定性较好,经过一次循环即可 呈现完全非线性 SE,随 *N* 增加,应力–应变回滞曲 线形态比较稳定, $σ_M$ 略有降低, $ε_R$ 较小(约 0.82%),

SE 稳定性良好。2) 500  $\mathbb{C}$ 退火态合金的循环稳定性 较差,随 N 增加,应力-应变回滞曲线形态变化较 大,由部分非线性 SE 转变为近似平行四边形 SE;  $\sigma_M$ 先减小后趋于稳定, $\varepsilon_R$ 较大(约 3.1%);应力诱发





**Fig.** 7 Loading/unloading stress-strain curves of Ti-50.8Ni-0.5V alloy at different deforming temperatures: (a)  $t_{an}$ =350°C; (b)  $t_{an}$ =400°C; (c)  $t_{an}$ =450°C; (d)  $t_{an}$ =500°C; (e)  $t_{an}$ =550°C; (f)  $t_{an}$ =600°C; (g)  $t_{an}$ =650°C; (h)  $t_{an}$ =700°C

*M*相变平台长度减小。3) 600 ℃退火态合金的 σ<sub>M</sub> 高于 400 和 500 ℃退火态合金。随 *N* 增加,合金的 循环稳定性亦较差,应力-应变曲线形状变化显著,





Fig. 8 Comparison of SME $\rightarrow$ SE transformation temperature and reverse martensitic transformation temperature  $t_{M_r}$  in DSC curve of Ti-50.8Ni-0.5V alloy



**图9** 形变温度对 350~700 ℃退火态 Ti-50.8Ni-0.5V 合金 σ<sub>M</sub>和 ε<sub>R</sub> 的影响

**Fig. 9** Effect of deforming temperature on  $\sigma_M(a)$  and  $\varepsilon_R(b)$  of Ti-50.8Ni-0.5V alloy annealed at 350–700 °C

由非线性 SE 转变为近似线性 SE。

应力-应变循环对该合金  $\sigma_M$  和  $\varepsilon_R$  的影响如图 10(b)和(c)所示。由图 10(b)知,随 N 增加,400、500 和 600 ℃退火态合金的  $\sigma_M$  均呈下降趋势,且  $\sigma_M^{600} > \sigma_M^{400} > \sigma_M^{500}$ 。其中,600 ℃退火态合金的  $\sigma_M$ 下降最快,由第 1 次循环时的 551 MPa 下降到第 40 次时的 380 MPa,下降幅度为 171 MPa;500 ℃退 火态合金的  $\sigma_M$ 下降幅度低于 600 ℃退火态合金的, 其数值由第 1 次循环时的 387 MPa 下降到第 40 次 时的 275 MPa,下降幅度为 112 MPa; 而 400 ℃退 火态合金的  $\sigma_M$ 则变化不大,由第 1 次循环时的 391 MPa 下降到第 40 次时的 342 MPa,下降幅度仅



**图 10** 应力-应变循环对 400、500 和 600 ℃退火态 Ti-50.8Ni-0.5V 合金超弹性曲线、*σ*<sub>M</sub>和 ε<sub>R</sub>的影响

**Fig. 10** Effect of stress-strain cycle on superelasticity curves (a),  $\sigma_M$  (b) and  $\varepsilon_R$  (c) of Ti-50.8Ni-0.5V alloy annealed at 400, 500 and 600 °C

为 49 MPa, 说明 400 ℃退火态合金的应力-应变循 环稳定性好。由图 10(c)可以看出,随 N 增加,400、 500 和 600 ℃退火态合金的  $\varepsilon_R$ 均先快速减小后趋于 稳定,表明 SMA 使用前进行一定次数预循环可稳 定形状记忆性能。此外,由图 10(c)还可以看出, 400 ℃退火态合金  $\varepsilon_R$ 趋于稳定的速率最快,600 ℃ 退火态合金的最慢。

# 3 分析与讨论

## 3.1 退火温度对相变行为的影响

退火温度 tan 显著影响冷拉态 Ti-50.8Ni-0.5V 合 金的相变类型。随 tan 升高,合金的马氏体相变温度  $t_M$ 升高, R 相变温度  $t_R$  降低。该现象与合金冷却转 变产物引起的应力场与合金中残留的冷变形结构 缺陷的相互作用有关<sup>[22]</sup>。 $B2 \rightarrow R$ 属母相 $\rightarrow M$ 型相变, 为对称性较高的 CsCl 型有序结构向对称性较低的 菱方结构的转变过程; R→B19′属 M→M 型相变, 为对称性较低的菱方结构向对称性更低的单斜结 构的转变过程, 故 M 相变引起的应力场高于 R 相 变,前者约为后者的10倍<sup>[23]</sup>。当退火温度较低时, 冷拉合金丝中残留的位错密度较高,残余应力较 大,残留织构较多,这些结构缺陷与 M 相变应力场 相互作用后会阻碍马氏体相变进行, 使 M 相变推 迟,故tM较低;而冷变形缺陷对R相变的阻碍作用 较小,故t<sub>R</sub>较高。随t<sub>an</sub>升高,合金丝中冷变形组织 逐渐回复,形变内应力释放,位错密度降低,对M 相变阻抑作用减弱,故 $t_M$ 升高; R相变温度降低与 R 相形核阻力增大有关,随 tan 升高,合金中残留位 错密度降低,组织均匀,R相有效形核位置减少, 故 t<sub>R</sub>降低。当温度达到 600 ℃时, R 和 M 相变峰部 分重合,形成了一个温度范围宽、形状不规则的大 相变峰。随 tan 进一步升高,冷变形缺陷消除,组织 均匀性提高,合金的相变温度和相变峰的形状稳 定。

## 3.2 退火温度对拉伸性能和形状记忆行为的影响

*t*<sub>an</sub>对 Ti-50.8Ni-0.5V 合金的拉伸性能和形状记 忆行为影响较大。当 *t*<sub>an</sub>低于合金的再结晶温度时, 合金在冷拉拔过程中引入的位错、形变织构及各种 应力场得以保留,这些结构缺陷可以对合金基体起 到强化作用,从而使低温退火态 Ti-50.8Ni-0.5V 合 金具有较高的抗拉强度和较低的伸长率。随 t<sub>an</sub> 升高,合金中的冷形变组织结构及内应力逐渐消除, 位错密度降低,对合金的强化作用减小,因而高温 退火态合金的抗拉强度降低,塑性提高。

应力诱发 M 临界应力 o<sub>M</sub> 取决于合金的 M 相变 开始温度  $M_{\rm s}$ 和晶粒取向,随  $M_{\rm s}$ 升高  $\sigma_M$ 降低,母 相晶粒取向越有利, $\sigma_M$ 越低<sup>[24]</sup>。当 $t_{an}$ 低于合金的 再结晶温度时,合金的显微组织保持纤维状,晶粒 取向对  $\sigma_M$ 的影响较小,此时  $\sigma_M$ 降低主要由合金的  $M_{\rm s}$ 随  $t_{\rm an}$ 升高而升高引起。随  $t_{\rm an}$ 升高,合金中的纤 维状组织逐渐被等轴晶粒取代,有利于应力诱发 M 取向的晶粒减少, $\sigma_M$ 升高,故随  $t_{an}$ 升高, $\sigma_M$ 先降 低后升高, 600~700 ℃退火态合金的 o<sub>M</sub> 高于 350~500 ℃退火态合金的。*ε*R取决于母相的屈服强 度,如果母相的屈服强度低,则在应力诱发 M 相变 前母相会发生塑性变形,卸载后,形变不能完全恢 复,会产生较大的 ε<sub>R</sub>。合金在 650 ℃以上温度退火 后,晶粒迅速长大,屈服强度降低,应力诱发 M 相 变前合金中产生了不可恢复的塑性变形和永久残 留应变,故ε<sub>R</sub>增加。

#### 3.3 形变温度对形状记忆行为的影响

形变温度  $t_d$  对 Ti-50.8Ni-0.5V 合金的形变特性 有显著影响。当 $t_d$ 低于合金的 M逆相变开始温度  $t_{A_s}$ 时,合金表现为以马氏体为其存在条件的 SME 行 为;当 $t_d$ 高于  $t_{A_s}$ 时,合金表现为以母相为其存在条 件的 SE 行为<sup>[25]</sup>。随  $t_d$ 升高,不同温度退火态合金 的应力-应变曲线均呈现出由 SME 到 SE 的转变。 由图 2 和图 7~9 知,由于  $t_{an}$ 显著影响合金的相变 温度,故不同温度退火态合金由 SME 到 SE 的转 变温度不同,可用马氏体逆相变峰温度  $t_{M_t}$ +16 ℃ 近似估算。随  $t_d$ 升高,合金的  $\sigma_M$ 呈线性增加,这 是由于随  $t_d$ 升高,合金发生了由 M 到母相的转变, 对 Ti-Ni 基 SMA 来说母相的强度高于 M 相,随  $t_d$ 升高,合金中母相份额逐渐增加,故随  $t_d$ 升高, Ti-50.8Ni-0.5V SMA 的 $\sigma_M$ 线性增加。

#### 3.4 应力-应变循环对形状记忆行为的影响

400 ℃退火态 Ti-50.8Ni-0.5V 合金经过一次循 环后即可呈现良好的 SE,且在多次循环后合金的应 力-应变曲线形态变化不大,这是由于在该温度退 火时,退火温度较低,合金的显微组织呈纤维状, 组织中仍残留有大量因冷拉拔而引入的形变织构 和内应力,这些结构缺陷钉扎位错,使之不易滑 移<sup>[19]</sup>,故只需一次加载/卸载循环即可获得形态稳定 的应力-应变回滞曲线和超弹性。随循环次数增加, 500 ℃退火态合金的 σ<sub>M</sub>降低。这是由于此时合金的 退火温度较高,显微组织中纤维连续性变差,纤维 密度降低,形变织构减少,形变应力消除,组织结 构缺陷对位错的钉扎作用减弱,故 σ<sub>M</sub> 降低。随循 环次数增加,600 ℃退火态合金的滞后面积较快衰 减,应力-应变平台斜率增大。这是由于 600 ℃退 火后,合金处于再结晶状态,位错密度显著降低, 在开始几次循环过程中,母相界面的可动性较高; 随应力-应变循环次数增加,母相界面的可动性变 差,通过母相界面运动产生的耗能逐渐消失<sup>[15]</sup>,超 弹性滞回面积减小并渐趋于稳定。

# 4 结论

1) 400~700 ℃退火态 Ti-50.8Ni-0.5V 合金室温 组成相为母相 B2 和马氏体 B19'。350~400 ℃退火 态 Ti-50.8Ni-0.5V 合金冷却/加热时发生 B2→R/R→ B2 一阶段可逆相变; 450~500 ℃退火态合金发生  $B2\rightarrow R\rightarrow B19'/B19'\rightarrow R\rightarrow B2$  二阶段可逆相变; 550 ℃ 退火态合金发生 B2 $\rightarrow R\rightarrow B19'/B19'\rightarrow B_2$ 型相变; 600 ℃以上温度退火态合金发生 B2 $\rightarrow B19'/B19'\rightarrow$ B2 一阶段可逆相变。350~800 ℃退火后,随  $t_{an}$  升 高, 合金的  $t_R$ 、 $t_{R_r}$ 先升高后降低, 400 ℃退火态合 金的  $t_R$ 、 $t_{R_r}$ 分别达到极大值 28.1 ℃、31.7 ℃;  $t_M$ 、  $t_{M_r}$ 亦先升高后降低, 极大值为–58.5 ℃、8.7 ℃在 500 ℃退火态合金中取得。

 当 t<sub>an</sub> 低于 550 ℃时,冷变形态 Ti-50.8Ni-0.5V 合金的显微组织呈纤维状;当 t<sub>an</sub> 高于 600 ℃ 时,显微组织呈等轴晶粒;合金的再结晶温度在 550~600 ℃之间。

3) 350~550 ℃退火态 Ti-50.8Ni-0.5V 合金的抗 拉强度高于 600~700 ℃退火态合金的,塑性则低于 后者。室温下, Ti-50.8Ni-0.5V 合金呈超弹性。随 着 t<sub>an</sub>升高,合金的 σ<sub>M</sub>先降低后升高,极小值(325 MPa)和极大值(582 MPa)分别在 450 ℃和 700 ℃退 火态合金中取得; ε<sub>R</sub>先升高后降低再升高,450 ℃ 和 700 ℃退火态合金中取得极大值(2.55%和 1.84%),500~650 ℃退火态合金中取得极小值 (0.65%).

4) 随形变温度升高,不同温度退火态 Ti-50.8Ni-0.5V 合金均发生由 SME 向 SE 转变, SME→SE 转变温度可用 DSC 加热曲线上马氏体逆 相变峰温度  $t_{M}$ +16 ℃近似估算。

5) 400 ℃退火态 Ti-50.8Ni-0.5V 合金的应力–应 变循环特性和  $\sigma_M$  稳定,超弹性特性良好,经一次 循环后合金即可呈现完全非线性超弹性; 500 和 600 ℃退火态合金的循环稳定性较差,随循环次数 的增加,合金的  $\sigma_M$ 先降低后趋于稳定。

#### REFERENCES

- SHARIAT B S, MENG Qing-lin, MAHMUD A S, et al. Functionally graded shape memory alloys: Design, fabrication and experimental evaluation[J]. Materials and Design, 2017, 124: 225–237.
- [2] YI Xiao-yang, SUN Kui-shan, GAO Wei-hong, et al. 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.
- [3] MANCHURAJU S, KROEGER A, SOMSEN C, et al. Pseudoelastic deformation and size effects during in situ transmission electron microscopy tensile testing of NiTi[J]. Acta Mater, 2012, 60: 2770–2777.
- [4] JANI J M, LEARY M, SUBIC A, et al. A review of shape memory alloy research, applications and opportunities[J]. Materials & Design, 2014, 56: 1078–1113.
- [5] HORNBOGEN E, MERTINGER V, WURZEL D. Microstructure and tensile properties of two binary NiTi alloys[J]. Scripta Mater, 2001, 44: 171–178.
- [6] DONG Y S, XIONG J L, LI A Q, et al. A passive damping device with TiNi shape memory alloy rings and its properties[J]. Mater Sci Eng A, 2006, 416: 92–97.
- [7] ZHANG S, LIANG S X, YIN Y X, et al. Martensitic transition and shape memory effect of Ti-Zr-Mo series alloys[J]. Intermetallics, 2017, 88: 55–60.
- [8] 贺志荣,王 启,邵大伟.时效对 Ti-50.8Ni-0.3Cr 形状记 忆合金组织和超弹性的影响[J].金属学报,2012,48: 56-62.

HE Zhi-rong, WANG Qi, SHAO Da-wei. Effect of aging on microstructure and superelasticity in Ti-50.8Ni-0.3Cr shape memory alloy[J]. Acta Metall Sin, 2012, 48: 56–62.

[9] 贺志荣, 蔡继峰, 杨 军, 等. Co对Ti-Ni形状记忆合金相 变和形变特性的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2010, 39
(4): 633-637.
HE Zhi-rong, CAI Ji-feng, YANG Jun, et al. Effect of Co on

transition and deformation characteristics of Ti-Ni shape memory alloy[J]. Rare Met Mater Eng, 2010, 39(4): 633.

- [10] 黄兵民, 蔡 伟, 赵 蔚, 等. 热处理和冷变形对 Ti-Ni 合金非线性超弹性的影响[J]. 宇航材料工艺, 1997(5): 24-28.
  HUANG Bing-min, CAI Wei, ZHAO Wei, et al. The effect of heat-treatment and cold deformation on non-linear superelasticity of Ti-Ni alloy[J]. Aerospace Materials & Technology, 1997(5): 24-28.
- [11] 司乃潮,赵培根,司松海,等.预变形对 TiNiCr 形状记忆 合金超弹性及显微组织的影响[J].中国有色金属学报, 2009, 19(4): 695-700.

SI Nai-chao, ZHAO Pei-gen, SI Song-hai, et al. Effect of pre-deformation on superelasticity and microstructure of TiNiCr shape memory alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(4): 695–700.

 [12] 王 启, 贺志荣, 王永善, 等. 退火温度和应力-应变循环 对 TI-Ni-Cr 形状记忆合金超弹性的影响[J]. 金属学报, 2010, 46(7): 800-804.
 WANG Qi, HE Zhi-rong, WANG Yong-shan, et al. Effect of

annealing temperature and stress-strain cycle on superelasticity of Ti-Ni-Cr shape memory alloy[J]. Acta Metall Sin, 2010, 46(7): 800–804.

- [13] COLUZZI B, BISCARINI A, CAMPANELLA R, et al. Effect of thermal cycling through the martensitic transition on the internal friction and Young's modulus of a Ni<sub>50.8</sub>Ti<sub>49.2</sub>alloy[J]. J Alloys Compd, 2000, 310: 300–305.
- [14] HOSODA H, WAKASHIMA K, MIYAZAKI S, et al. Factors for controlling martensitic transformation temperature of TiNi shape memory alloy by addition of ternary elements[J]. Mater Res Soc Symp Proc, 2005, 842: 353–358.
- [15] SOGA Y, DOI H, YONEYAMA T. Tensile properties and transformation temperatures of Pd added Ti-Ni alloy dental castings[J]. Mater in Medicine, 2000, 11(11): 695–700.
- [16] KAYA I, TOBE H, KARACA H E, et al. Effects of aging on the shape memory and superelasticity behavior of ultrahigh strength Ni<sub>54</sub>Ti<sub>46</sub> alloys under compression[J]. Mater Sci Eng

A, 2016, 678: 93-100.

- [17] CHROBAK D, STRÓŻ D. Two-stage *R* phase transformation in a cold-rolled and annealed Ti-50.6at%Ni alloy[J]. Scripta Mater, 2005, 52(8): 575–760.
- [18] SABURI T, TATSUMI T, NENNO S. Effect of heat treatment on mechanical behavior of TiNi alloy[J]. J Phys Colloques, 1982, 43: 04-261–04-266.
- [19] ADHARAPURAPU R R, VECCHIO K S. Superelasticity in a new Bioimplant material: Ni-rich 55NiTi alloy[J]. Experimental Mechanics, 2007, 47(3): 365–371.
- [20] 贺志荣,王 芳,王永善,等.V和Cr对Ti-Ni超弹性合金 相变和形变特性的影响[J]. 金属学报,2007,43(12): 1293-1296.

HE Zhi-rong, WANG Fang, WANG Yong-shan, et al. Effects of V and Cr on transformation and deformation characteristics of Ti-Ni superelastic alloy[J]. Acta Metall Sin, 2007, 43(12): 1293–1296.

[21] 贺志荣, 刘曼倩, 王 芳, 等. 时效工艺对 Ti-Ni-V 形状记 忆合金显微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, et al. Effect of aging process on microstructure and superelasticity of TiNiV shape memory alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(5): 1301–1306.

- [22] VAIDYNATHAN R, BOURKE M A M, et al. Texture, strain, and phase-fraction measurements during mechanical cycling in superelastic NiTi[J]. Metall Mater Trans A, 2001, 32A: 777–786.
- [23] MIYAZAKI S, OTSUKA K. Deformation and transition behavior associated with the *R*-phase in Ti-Ni alloys[J]. Metall Trans, 1986, 17A: 53–59.
- [24] CHANG B C, SHAW J A, IADICOLA M A. Thermodynamics of shape memory alloy wire: Modeling, experiments, and application[J]. Continuum Mech Thermodyn, 2006; 18(1/2): 83–118.
- [25] 贺志荣, 张永宏, 王永善, 等. Ti<sub>49.4</sub>Ni<sub>50.6</sub> 超弹性弹簧的相 变和形变特性[J]. 金属学报, 2004, 40(1): 46-50.
  HE Zhi-rong, ZHANG Yong-hong, WANG Yong-shan, et al. Transformation and deformation characteristics of Ti<sub>49.4</sub>Ni<sub>50.6</sub> superelastic spring[J]. Acta Metall Sin, 2004, 40(1): 46-50.

# Phase transformation, microstructure and properties of Ti-50.8Ni-0.5V shape memory alloy

HE Zhi-rong<sup>1</sup>, WANG Fang<sup>2</sup>, YE Jun-jie<sup>1</sup>, ZHANG Kun-gang<sup>1</sup>, DU Yu-qing<sup>1</sup>

School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723001, China;
 Library, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723003, China)

Abstract: The phase transformation behaviors, microstructure characteristics and mechanical properties of Ti-50.8Ni-0.5V (mole fraction, %) shape memory alloy were studied by XRD, differential scanning calorimetry (DSC), optical microscope and tensile test. The results show that the constituent phases at room temperature of Ti-50.8Ni-0.5V alloys annealed at 400−700 °C are parent phase B2 and martensite B19'. With the increase of the annealing temperature, the phase transformation type of the alloy changes from  $B2 \rightarrow R/R \rightarrow B2$  to  $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'/B19' \rightarrow R \rightarrow B2$  to  $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'/B19' \rightarrow B2$  to  $B2 \rightarrow B19'/B19' \rightarrow B2$  upon cooling/heating. The R, martensitic transformation temperatures of the alloy increase first and then decrease, and the maximum 28.1 °C, -58.5 °C are obtained in the alloys annealed at 400 °C and 500 °C, respectively. The microstructure of the alloy changes from fibrous to equiaxed, and the recrystallization temperature of the is among 550-600 °C. The strength of extension decreases and the plasticity increases in the alloy. The critical stress for inducing martensitic transformation ( $\sigma_M$ ) of the alloy decreases first and then increases, and the minimum 325 MPa of  $\sigma_M$  is obtained in the alloy annealed at 450 °C. The residual strain increases first and then decreases and then increases, the maximum 2.55% and 1.84% are obtained in the alloys annealed at 450 °C and 700 °C, respectively, and the minimum 0.65% is acquired in the alloys annealed at 500-650 °C. With the increase of the deforming temperature, a transformation of shape memory effect (SME) $\rightarrow$  superelasticity (SE) occurs in annealed Ti-50.8Ni-0.5V alloy, and the SME $\rightarrow$ SE transformation temperature can be approximately estimated by  $t_{M_r}$ +16 °C ( $t_{M_r}$  is the peak temperature of the martensitic reverse transformation in DSC curve). With the increase of the cyclic number, the  $\sigma_M$  of the alloy annealed at 400 °C is stable, and the  $\sigma_M$  of the alloys annealed at 500 and 600 °C decreases first and then tend to be stable.

Key words: Ti-Ni-V alloy; shape memory alloy; phase transformation; shape memory effect; superelasticity

Foundation item: Project(2016YFE0111400) supported by the National Key Research and Development Program of China

Received date: 2020-03-02; Accepted date: 2020-07-12

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

(编辑 李艳红)