



时效时间和应力-应变循环对 Ti-Ni-Zr 形状记忆合金超弹性的影响

叶俊杰, 贺志荣, 张坤刚, 杜雨青

(陕西理工大学 材料科学与工程学院, 汉中 723001)

摘要: 用拉伸实验研究经 600 °C 时效 1~50 h 后, 时效时间 t_{ag} 和应力-应变循环对 Ti-50.8Ni-0.1Zr 形状记忆合金超弹性(SE)的影响。结果表明: 600 °C 时效处理后 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金具有较高的强度和良好的塑性。随 t_{ag} 延长, 600 °C 时效态合金的抗拉强度 R_m 、断后伸长率 A 、应力诱发马氏体相变临界应力 σ_M 和能耗 ΔW 降低, 残余应变 ε_R 先上升后下降。随着应力-应变循环次数增加, 600 °C 时效 1~50 h 的合金由部分非线性超弹性逐渐转变为完全线性超弹性, ΔW 和 ε_R 均逐渐降低并趋于稳定。要使 600 °C 时效态 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金获得良好的 SE 特性, t_{ag} 应小于 20 h; 要使该时效态合金获得稳定的 SE 特性, 应对其进行不少于 10 次的预应力-应变循环。

关键词: Ti-Ni-Zr 合金; 时效时间; 超弹性; 应力-应变循环

文章编号: 1004-0609(2021)-06-1536-09

中图分类号: TG113.25

文献标志码: A

引文格式: 叶俊杰, 贺志荣, 张坤刚, 等. 时效时间和应力-应变循环对 Ti-Ni-Zr 形状记忆合金超弹性的影
响[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(6): 1536–1544. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-37830

YE Jun-jie, HE Zhi-rong, ZHANG Kun-gang, et al. Effects of aging time and stress-strain cycle on superelasticity
of Ti-Ni-Zr shape memory alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(6): 1536–1544. DOI:
10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-37830

Ti-Ni 形状记忆合金(SMA)具有良好的形状记忆效应(SME)、超弹性(SE)以及强度高、无磁性、耐腐蚀、耐磨损、生物相容性好等特性, 这些特性使其适用于各种执行器件。通过近年来的发展, Ti-Ni SMA 已成为工程和医学领域广大学者研究的热点和商业应用最成功的 SMA^[1–4]。Ti-Ni SMA 作为功能材料, 在应用中主要依靠其 SME 和 SE 特性。其中, 具有 SME 特性的合金在使用时通过加热/降温促使相变来完成主动控制功能; 而具有 SE 特性的合金, 其强度高、弹性大, 在一定应变量下, 通过加载-卸载时应力诱发马氏体(M)相变和马氏体逆相变形成滞后回环吸收能量且不产生永久变形, 以此用于混凝土结构的加固、阻尼器和减震装置等

器件^[5–6]。为提高 Ti-Ni SMA 的 SE 特性, 科研工作者从合金成分、热处理工艺和实验条件等方面研究, 发现向 Ti-Ni 合金中添加 Cr、V、Fe 元素后其相变温度降低, 即保证在使用温度下合金处于强度较高的母相状态, 同时配合热处理工艺, 控制合金内部微结构, 改善组织, 调节相变温度, 提高加工性和母相屈服强度, 改善合金 SE 特性^[7–9]。研究发现, Zr 是一种比较理想的添加元素, 其价格低廉, 特定成分合金的冷热加工性能较好, 在富 Ni 的 Ti-Ni 合金中添加少量 Zr 后, 合金相变温度先降后升, 相稳定性增强, 屈服强度、伸长率、超弹性等性能改善, 但当 Zr 添加量超过 2% 后合金变脆; Ti-Ni-Zr 合金的去孪生应力较大, 而其马氏体和母

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2016YFE0111400)

收稿日期: 2020-08-07; 修订日期: 2020-12-04

通信作者: 贺志荣, 教授, 博士; 电话: 0916-2291193; E-mail: hezhirong01@163.com

相屈服强度相对较低, 有可能造成在应力作用下还未发生应力诱发马氏体相变就已产生不可逆塑性变形, 使合金 SE 变差^[10-13]。对于此, 可采用一定的热处理等方法来改善合金组织, 增强基体屈服强度, 提高合金临界滑移应力, 防止引入永久残余应变, 使合金 SE 改善。本研究针对以上问题通过向 Ti-Ni 基 SMA 中掺杂微量(0.1%)Zr 元素, 得到富 Ni 的 Ti-50.8Ni-0.1Zr(摩尔分数)合金。作者在前期工作^[14]中, 系统研究了退火工艺对 Ti-50.8Ni-0.1Zr 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 SE 和 SME 的退火热处理工艺。本文旨在对 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金进行固溶+时效处理, 进而研究时效时间和应力-应变循环对 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金 SE 的影响, 为发展用于工程应用的高性能 Ti-Ni-Zr 系 SMA 提供理论依据。

1 实验

实验材料系直径为 1 mm 和 3 mm 的冷拉态 Ti-50.8Ni-0.1Zr(摩尔分数)形状记忆合金丝材。以纯度分别为 99.7%、99.9% 和 99.9% 的海绵 Ti, 电解 Ni 和高纯 Zr 作为合金原料, 经熔炼、旋锻、多道次拉拔和道次间退火等工序制成合金丝, 每道次变形量在 15%~20%, 拉拔速率小于 3~9 m/min, 2 次退火间总变形量在 40%~45%, 每道间需进行 650~800 °C 退火。采用 SK-GO6J23K 型真空管式电阻炉对合金丝进行固溶+时效处理。固溶温度 800 °C, 保温 0.5 h, 水冷; 时效温度 600 °C, 时效时间 1、5、10、20、50 h, 空冷。采用 600 °C 时效的原因是时效温度过低时, 原子扩散慢, 达不到时效效果; 时效温度过高时, 析出物粗化, 损害力学性能^[15]。用 EPIPHOT 300U 型倒置金相显微镜和 JEM-200CX 透射电子显微镜(TEM)分析合金显微组织, TEM 操作电压 160 kV, 相机长度 60 cm, 双喷减薄液成分为 6% 高氯酸+94% 甲醇(体积分数)。用 CMT5105 型微机控制电子万能试验机研究时效时间和应力-应变循环对 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金丝超弹性的影响, 试样长度为 150 mm, 标距 50 mm, 应变量取 3.5%~4%, 实验温度 26 °C, 使用楔形拉伸夹具装卡, 加载/卸载速率为 2 mm/min, 应力-应变循环 50 次。

2 实验结果

2.1 时效时间对合金超弹性的影响

图 1 所示为时效时间(t_{ag})对 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金拉伸性能的影响。由图 1(a)知, 经时效处理后 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金具有较高的强度和良好的延展性。600 °C 时效 1、5、10、20、50 h 的合金应力-应变曲线均相似, 在应力作用下均经历母相弹性变形, 应力诱发马氏体相变, 应力诱发马氏体弹性变形、塑性变形和断裂过程。随 t_{ag} 延长, 合金的应力诱发马氏体相变应力不断降低, 亦即合金抵抗临界滑移能力减弱, 不利于合金 SE。图 1(b)给出了 t_{ag} 对 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金抗拉强度 R_m 和断后伸长率 A 的影响规律。可以看出, 随 t_{ag} 延长, 合金的抗拉强度 R_m 和断后伸长率 A 降低, 分别由时效 1 h 的 978 MPa 和 56.68% 降至时效 50 h 时的 854 MPa 和 37.92%。可见, 对于 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金, 在 600 °C 时效时, 时效时间不宜过长, 否则会损坏合金的强度和塑性。

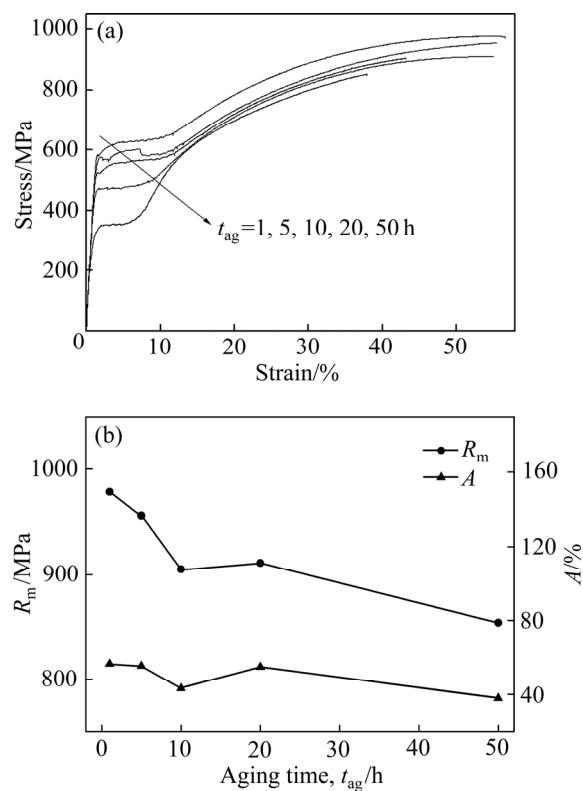


图 1 时效时间对 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金拉伸曲线、抗拉强度 R_m 和断后伸长率 A 的影响

Fig. 1 Effect of aging time on tensile curves (a), tensile strength R_m and percentage elongation A (b) of Ti-50.8Ni-0.1Zr alloy

图2所示为600 °C时效时间 t_{ag} 对Ti-50.8Ni-0.1Zr合金超弹性的影响规律。由图2(a)可知,经600 °C时效处理后,Ti-50.8Ni-0.1Zr合金均呈现部分非线性超弹性,形似旗帜,其残余应变 ε_R 较大($1.20\% < \varepsilon_R < 1.52\%$)。在加载过程中,应力-应变曲线上均出现了明显的应力诱发母相(A)转变为孪晶马氏体(M)相变平台,即在加载时,合金发生应力诱发 $A \rightarrow M$ 相变,且由于孪生变形而出现了锯齿状应力起伏。在卸载过程中,时效1~20 h的Ti-50.8Ni-0.1Zr合金均出现了马氏体逆相变平台,表明在卸载过程中,该时效态合金发生了 $M \rightarrow A$ 相变,而时效50 h的合金几乎没有马氏体逆相变平台,卸载时,是依靠其母相弹性变形,使应变恢复。

图2(b)所示为时效时间对Ti-50.8Ni-0.1Zr合金应力诱发马氏体相变临界应力 σ_M 、能耗 ΔW 和残余应变 ε_R 的影响。可以看出,随 t_{ag} 的延长, σ_M 和 ΔW 均不断降低,而 ε_R 先波动式小幅上升后下降。其中, σ_M 和 ΔW 的最大值558 MPa和1302 N/mm²及最小值349 MPa和881 N/mm²均分别在1 h和50 h取得,而 ε_R 在20 h和50 h取得最大值1.52%和最小值1.21%。综合比较可知,Ti-50.8Ni-0.1Zr合金600 °C时效时,短时间($t_{\text{ag}} < 20$ h)时效后可获得非线性超弹性和较高的应力诱发马氏体相变平台应力,长时间(50 h)时效后,应力诱发马氏体相变平台应力急剧降低。因此,要使该合金获得良好的SE,600 °C时效时间应小于20 h。

2.2 应力-应变循环对时效态合金超弹性的影响

图3所示为600 °C时效1、5、10、20、50 h的

5种时效态Ti-50.8Ni-0.1Zr合金经50次应力-应变循环后的应力-应变曲线演变过程。由图可知:1) 随应力-应变循环次数(N)增加,5种时效态Ti-50.8Ni-0.1Zr合金的应力-应变曲线均发生明显变化。主要表现在,当 $N < 5$ 时,各时效态合金的应力诱发马氏体(M)相变平台明显,随 N 增加,平台长度变短、斜度增加,当 $N > 20$ 后,该平台消失。2) 初次循环时,5种时效态合金皆存在较大残余应变(1.16%~1.55%),随 N 增加,残余应变逐渐减少。3) 随 N 增加,5种时效态合金的加载/卸载曲线近似于线性关系,与普通材料的弹性变形相似,但应变量较普通材料的大得多。4) 随 N 增加,5种时效态合金的SE都被改善,均由部分非线性超弹性转变为完全线性超弹性。5) 当 $N > 10$ 后应力-应变曲线趋于稳定。产生上述规律的原因是由于在应力-应变循环过程中引入了大量位错和空位等晶体缺陷,同时在对富Ni的Ti-Ni基记忆合金时效处理后可析出与基体共格的 Ti_3Ni_4 相,在析出相 Ti_3Ni_4 周围也将引入新的位错,产生应力场,使母相基体得到强化,强化效果和应力诱发马氏体相变相互作用,增强了合金的超弹性回复率,而产生了该应力-应变曲线特征^[16~19]。

图4(a)所示为应力-应变循环次数 N 对5种不同时间时效态Ti-50.8Ni-0.1Zr合金能耗 ΔW 的影响规律。能耗指合金在加载-卸载过程中所吸收的能量,其大小正比于应力-应变滞后回环的面积;在金属材料的力学性能中称为循环韧性,表示材料吸收不可逆变形功的能力;对于形状记忆材料,能耗主要对应其高阻尼特性(High-damping,简称HD),

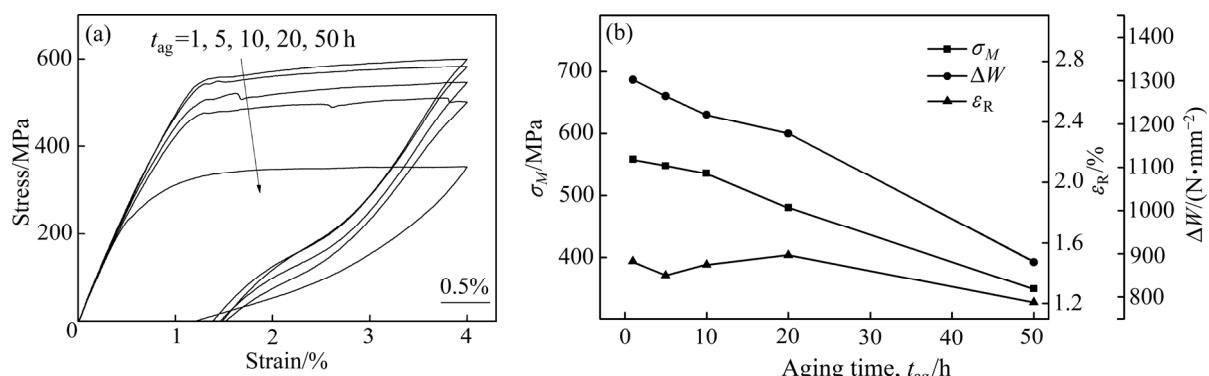


图2 时效时间对Ti-50.8Ni-0.1Zr合金超弹性,应力诱发马氏体临界应力 σ_M 、能耗 ΔW 和残余应变 ε_R 的影响

Fig. 2 Effect of aging time on superelasticity (a), critical stress σ_M for stress-induced martensite, energy dissipation ΔW and residual strain ε_R (b) of Ti-50.8Ni-0.1Zr alloy

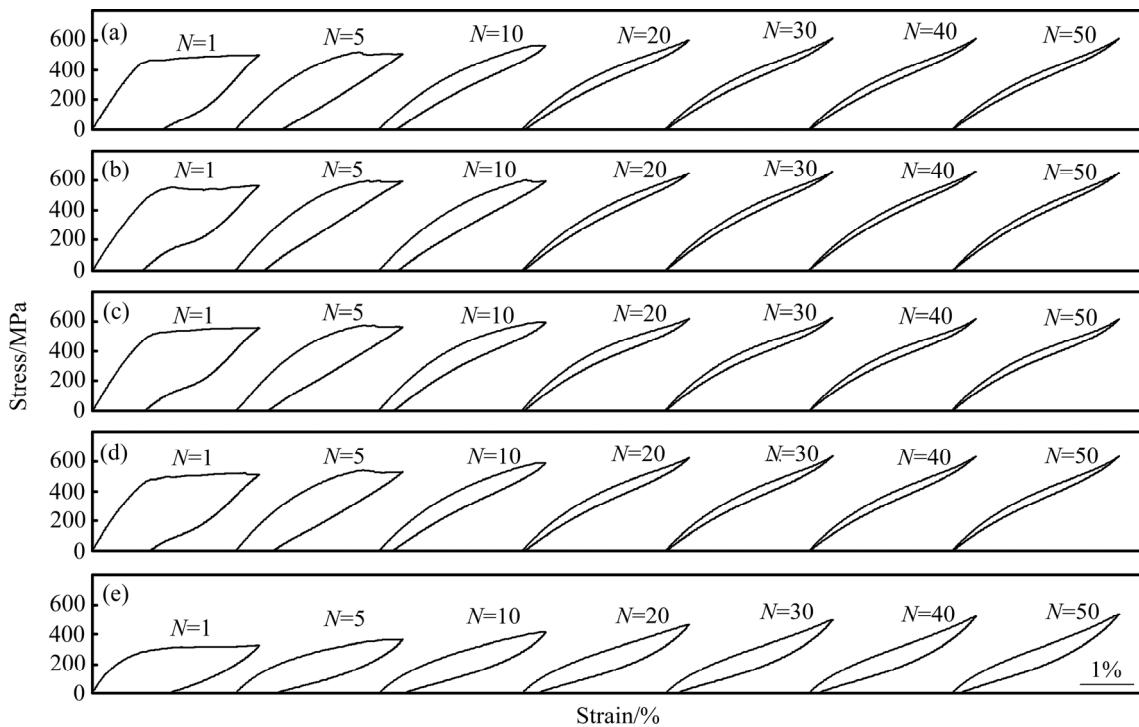


图3 应力-应变循环对 600 °C时效态 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金超弹性的影响

Fig. 3 Effect of stress-strain cycle on superelasticity of Ti-50.8Ni-0.1Zr alloy aged at 600 °C for 1 h (a), 5 h (b), 10 h (c), 20 h (d), 50 h (e)

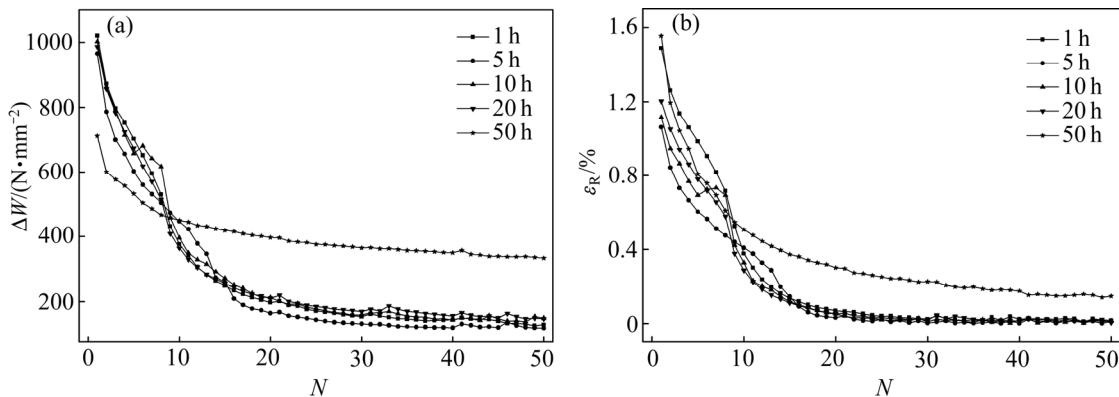


图4 应力-应变循环次数对 600 °C时效态 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金能耗 ΔW 和残余应变 ε_R 的影响

Fig. 4 Effect of stress-strain cycles number N on energy dissipation ΔW (a) and residual strain ε_R (b) of Ti-50.8Ni-0.1Zr alloy aged at 600 °C

滞后回环面积越大, 其能耗越大, 阻尼减震性能越好。从图中可看出, 在循环初期, 时效态 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金的能耗 $\Delta W_{1\text{h}} > \Delta W_{10\text{h}} > \Delta W_{20\text{h}} > \Delta W_{5\text{h}} > \Delta W_{50\text{h}}$, 当 N 超过 20 次后, 则 $\Delta W_{50\text{h}} > \Delta W_{20\text{h}} > \Delta W_{10\text{h}} > \Delta W_{1\text{h}} > \Delta W_{5\text{h}}$ 。随 N 增加, 5 种时效态合金的能耗作用均先快速后缓慢减小, 当 $N > 10$ 后趋于稳定。其中, 600 °C 时效 1 h 合金的能耗 ΔW 下降

幅度(892 N/mm²)最大, 由第 1 次循环时的 1021 N/mm²下降到第 50 次循环时的 129 N/mm²; 600 °C 时效 50 h 的合金能耗 ΔW 下降幅度(378 N/mm²)最小, 由第 1 次循环时的 712 N/mm²下降到第 50 次循环时的 334 N/mm²; 600 °C 时效 5、10 和 20 h 的合金, 由第 1 次循环到第 50 次循环, 能耗 ΔW 下降幅度相接近, 分别为 847、852 和 840 N/mm²。综

合比较知, 600 °C时效 50 h 的 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金应力-应变循环能耗稳定性最好, 可用于制作长期多频次工作的零部件; 600 °C时效 1、5、10 和 20 h 的 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金具有较大的循环能耗落差, 可制作非经常震动条件下的零部件, 如隔震支座等。

图 4(b)所示为循环次数 N 对 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金残余应变 ε_R 的影响。可以看出, 在循环初期, $\varepsilon_{R,1\text{ h}} > \varepsilon_{R,50\text{ h}} > \varepsilon_{R,20\text{ h}} > \varepsilon_{R,10\text{ h}} > \varepsilon_{R,5\text{ h}}$, 随 N 增加, 5 种时效态 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金的残余应变 ε_R 均减小, 当 $N > 10$ 后, ε_R 逐渐趋于 0, 合金超弹性形状完全恢复。600 °C时效 1、5、10 和 20 h 的 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金循环 25 次后, 残余应变基本趋于稳定。当循环次数 $N > 10$ 后, 600 °C时效 50 h 的 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金残余应变 ε_R 总是相对的高于其他 4 种时效态合金, 且该种合金趋于稳定的循环次数(约 40 次)要远大于其他 4 种合金。综上可得出, 应力-应变循环可改善 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金的 SE 特性, 使该时效态合金获得完全线性超弹性。

3 分析与讨论

3.1 时效时间对合金应力诱发马氏体相变临界应力和残余应变的影响

应力诱发马氏体相变临界应力 σ_M 和残余应变 ε_R 是表征形状记忆材料 SE 特性的两个重要指标。其中, σ_M 受马氏体相变温度、母相晶粒取向和实验温度的影响, 而残余应变 ε_R 受母相强度影响^[20]。Ti-Ni SMA 的母相硬度高, 弹性大, 不易变形; 马氏体相则硬度低, 易变形。当母相晶粒取向和实验温度一定时, 马氏体相变温度越高, 室温下合金基体中母相含量越低, 对应的 σ_M 越小。马氏体相变时, 新相与母相存在一定的位向关系, 新相往往在母相惯习面上形成, 即在应力作用下, 母相晶粒取向越有利, σ_M 就越低。 ε_R 大小取决于母相屈服强度, 母相屈服强度越低, 在应力作用下越易引入不可逆塑性变形, 使 ε_R 越大, 反之, 则 ε_R 越小。

Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金经 600 °C时效 1、5、10、20 和 50 h 后的光学显微组织形态如图 5(a)~(e)所示。可以看出, 5 种时效态 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金的基体组织形态均呈等轴晶粒, 组织均匀性好, 强度

和塑性改善, 使合金的临界滑移应力提高, 故 SE 改善。图 5(f)所示为(600 °C, 10 h)时效态 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金的透射电镜组织, 该显微组织中透镜状析出物为菱方结构的 Ti_3Ni_4 相^[21], 该析出相的存在会增加位错运动阻力, 使合金强度提高^[22]。随 t_{ag} 延长, Ti_3Ni_4 析出相粗化, 弥散度降低, 与基体的共格性破坏^[23~25], 对位错运动阻力减小, 故该合金的抗拉强度 R_m 随 t_{ag} 延长而降低。对于富 Ni 的 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金来说, 时效处理后析出的 Ti_3Ni_4 沉淀相随 t_{ag} 延长不断生长和增多, 消耗了基体中 Ni 的含量, 导致基体中 Ni 原子过饱和度降低, 晶格变形和相变阻力降低^[26~29], 使得马氏体相变温度升高, 致使 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金的 σ_M 随 t_{ag} 延长而降低。此外, 随 t_{ag} 延长, 基体 Ni 含量降低, 使基体中强度较高的母相所占份额减少, 导致基体强度降低, 故残余应变 ε_R 升高。(600 °C, 50 h)时效态 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金在拉伸过程中由于拉伸应变量较小, 卸载时依靠母相弹性恢复, 使残余应变 ε_R 较小。

3.2 应力-应变循环对时效态合金能耗和残余应变的影响

应力-应变循环对 600 °C时效态 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金的能耗 ΔW 和残余应变 ε_R 影响显著。超弹性合金的能耗作用主要来自两方面^[30]: 1) 相变能耗, 应力诱发马氏体相变时, 新相与母相之间通常具有一定的位向关系, 新相总是在母相惯习面上形成, 受应力作用诱发相变时, 惯习面将与母相界面产生摩擦运动, 从而消耗能量。2) 母相界面运动能耗, 在应力-应变循环过程中, 受应力变化作用, 母相界面的滞弹性迁移需要吸收大量能量, 亦产生能耗。在应力-应变循环初期, (600 °C, 1~50 h)时效态 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金母相界面可动性较高, 能耗作用由相变能耗和母相界面运动能耗构成。因此, 在刚开始循环过程中, 5 种时效态合金均具有较大的能耗作用, 随着循环次数 N 增加, 母相界面可动性增强, 使得母相界面间产生的能耗作用逐渐丧失, 最终能耗作用仅由相变能耗提供, 故随 N 增加, 600 °C时效态 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金的能耗逐渐降低, 当 $N > 10$ 后趋于稳定。

(600 °C, 1~50 h)时效态 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金的

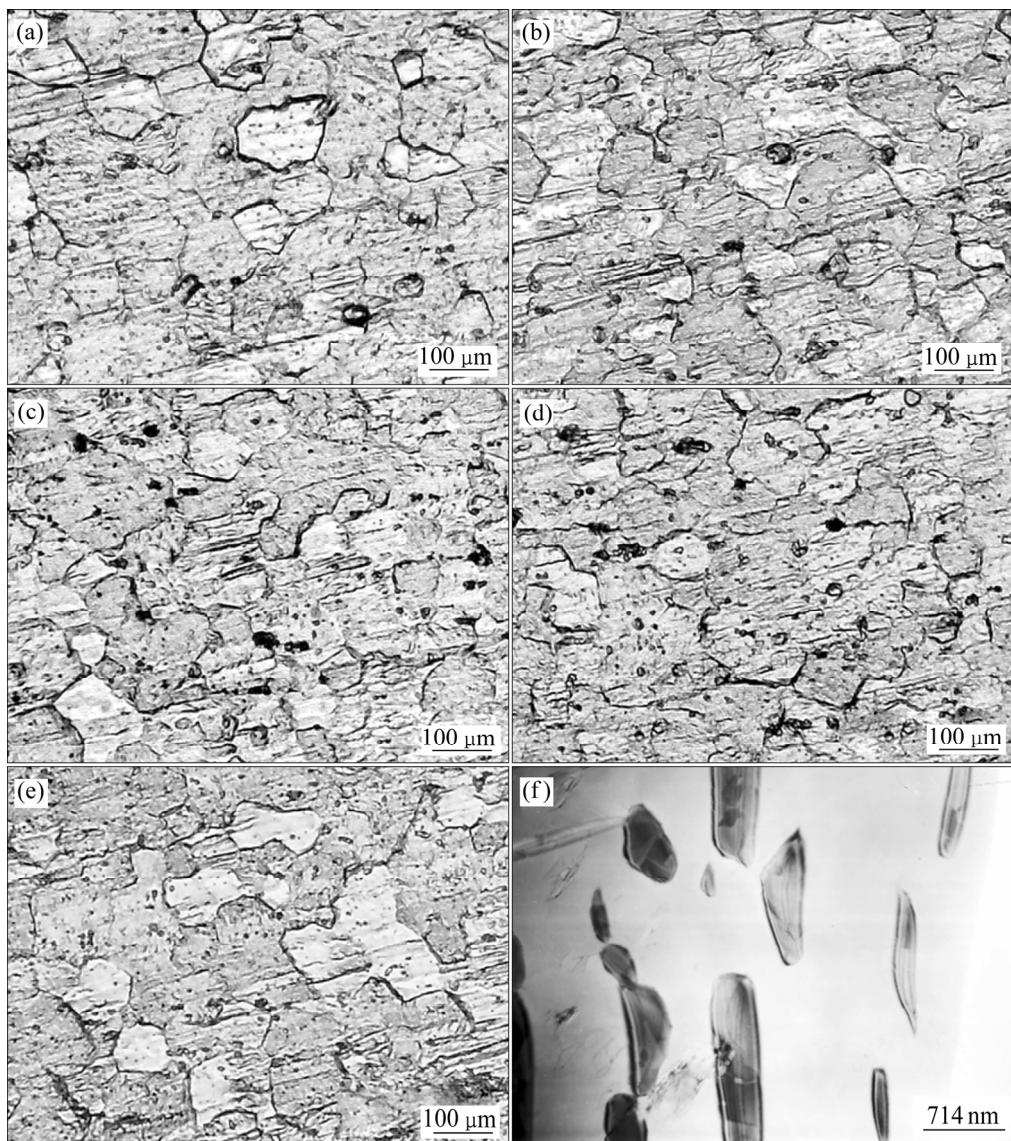


图 5 时效态 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金的显微组织

Fig. 5 Optical microstructures of Ti-50.8Ni-0.1Zr alloy aged at 600 °C for 1 h (a), 5 h (b), 10 h (c), 20 h (d), 50 h (e) and TEM microstructure of the alloy aged at 600 °C for 10 h (f)

组织形态呈等轴晶，合金基体中的位错和空位等晶体缺陷和成分不均匀性被固溶时效处理改善，基体组织均匀性得到提高，但由于富 Ni 的 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金时效处理后，析出了与母相基体共格的 Ti_3Ni_4 沉淀相，该沉淀相会在其周围引入局部共格应力场，同时沉淀物还可作为阻碍位错运动的钉扎点，形成位错运动能垒，合金强度提高，在应力作用下位错难以发生滑移，故 SE 改善，因而初始循环 ε_R 较小。随 N 增加，不断引入新的位错产生形变强化作用，并与每次循环过程中应力诱发马氏体相变相互作用，使合金由非线性超弹性逐渐转变为线

性超弹性，增强了合金 SE 回复率，故 ε_R 不断降低；当 $N > 10$ 后，600 °C 时效态 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金基体中的位错密度达到稳定饱和状态，使合金呈现完全线性超弹性。

4 结论

- 1) 时效处理使 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金具有较高强度和良好延展性，但随 t_{ag} 延长，合金的抗拉强度 R_m 、断后伸长率 A 和屈服强度均降低。
- 2) 随 t_{ag} 延长，Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金的应力诱发

马氏体相变临界应力 σ_M 和能耗 ΔW 均不断降低, 残余应变 ε_R 则先上升后下降。要使该合金获得良好的 SE, 600 °C 时效时间应小于 20 h。

3) 随循环次数 N 增加, (600 °C, 1~50 h) 时效态 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金均由部分非线性超弹性转变为完全线性超弹性, 合金能耗 ΔW 和残余应变 ε_R 均逐渐降低并趋于稳定。在实际应用中, 为改善 600 °C 时效态 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金的 SE 并增加 SE 的稳定性, 可对其进行不少于 10 次的预应 力-应变循环。

REFERENCES

- [1] SUN L, HUANG W M, DING Z, et al. Stimulus-responsive shape memory materials: A review[J]. Materials and Design, 2012, 33: 577–640.
- [2] JANI J M, LEARY M, SUBIT A, et al. A review of shape memory alloy research, applications and opportunities[J]. Materials and Design, 2014, 56: 1078–1113.
- [3] KHMELEVSKAYA I, RYKLINA E P, KOROTITSKIY A V. Application of thermomechanically treated Ti-Ni SMA[J]. Material Science Foundations, 2015, 81/82: 603–637.
- [4] SHARIAT B S, MENG Q L, MAHMUD A S, et al. Functionally graded shape memory alloys: Design, fabrication and experimental evaluation[J]. Materials and Design, 2017, 124: 225–237.
- [5] SOOTHER D K, DAUDPOTO J, CHOWDHRY B S. Challenges for practical applications of shape memory alloy actuators[J]. Materials Research Expresss, 2020, 7: 073001–073005.
- [6] AZADPOUR F, MAGHSOUDI A A. Experimental and analytical investigation of continuous RC beams strengthened by SMA strands under cyclic loading[J]. Construction and Building Materials, 2020, 239: 117730–117735.
- [7] 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 Metallurgica Sinica, 2007, 43(12): 1293–1296.
- [8] BOZZOLO G, NOEBE R D, MOSCA H O. Site preference of ternary alloying addition to Ni Ti: Fe, Pt, Pd, Au, Al, Cu, Zr and Hf[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2005, 389(1): 80–94.
- [9] 袁志山, 奎德智, 崔跃, 等. NiTi 基高温记忆合金相变行为与组织性能研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2018, 47 (7): 2269–2274.
YUAN Zhi-shan, LIN De-zhi, CUI Yue, et al. Research progress on the phase transformation behavior, microstructure and property of NiTi based high temperature shape memory alloys[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2018, 47(7): 2269–2274.
- [10] INOUE S, SAWADA N, NAMAZY T. Effect of Zr content on mechanical properties of Ti-Ni-Zr shape memory alloy films prepared by dc magnetron sputtering[J]. Vacuum, 2009, 83(3): 664–667.
- [11] 李启泉, 马悦辉, 李岩. Ni-Ti-Zr 合金组织、相变与形状记忆性能[J]. 铸造, 2019, 68(11): 1204–1209.
LI Qi-quan, MA Yue-hui, LI Yan. Microstructure, phase transformation and shape memory properties of Ni-Ti-Zr alloys[J]. Foundry, 2019, 68(11): 1204–1209.
- [12] 冯昭伟, 崔跃, 尚再艳, 等. 镍钛锆高温形状记忆合金的研究进展[J]. 材料导报, 2016, 30(S2): 616–620.
FENG Zhao-wei, CUI Yue, SHANG Zai-yan, et al. Development of NiTiZr high temperature shape memory alloys[J]. Materials Reports, 2016, 30(S2): 616–620.
- [13] YI X Y, WANG H Z, SUN B, et al. 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.
- [14] 叶俊杰, 贺志荣, 张坤刚, 等. 退火态 Ti-Ni-Zr 合金丝的组织、相变和形状记忆行为[J]. 材料热处理学报. 2020, 41(11): 61–70.
YE Jun-jie, HE Zhi-rong, ZHANG Kun-gang, et al. Microstructue, phase transformation and shape memory behavior of annealed Ti-Ni-Zr alloy wire[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2020, 41(11): 61–70.
- [15] 贺志荣, 周敬恩, 宫崎修一. 固溶时效态 Ti-Ni 合金相变行为与 Ni 含量的关系[J]. 金属学报, 2003, 39(6): 617–622.
HE Zhi-rong, ZHOU Jing-en, MIYAZAKI Shuichi. Relationship between transformation behaviors and Ni content in solution aged Ti-Ni alloys[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2003, 39(6): 617–622.
- [16] ZHENG Y F, HUANG B M, ZHANG J X, et al. The

- microstructure and linear superelasticity of cold-drawn TiNi alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2000, 279(1/2): 25–35.
- [17] TSUCHIYA K, INUZUKA M, TOMUS D, et al. Martensitic transformation in nanostructured TiNi shape memory alloy formed via severe plastic deformation[J]. Materials Science and Engineering A, 2006, 438/440: 643–648.
- [18] 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. Effects of annealing temperature and stress-strain cycle on superelasticity of Ti-Ni-Cr shape memory alloy[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2010, 46(7): 800–804.
- [19] 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.
- [20] CHUMLYAKOV Y I, KIREEVA I V, KARAMAN I, et al. Orientational dependence of shape memory effects and superelasticity in CoNiGa, NiMnGa, CoNiAl, FeNiCoTi, and TiNi single crystals[J]. Russian Physics Journal, 2004, 47(9): 893–911.
- [21] 王海振. 质子辐照 NiTi 合金的微观组织结构与应变恢复特性[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019.
WANG Hai-zhen. Microstructure and strain recovery characteristic of proton irradiated NiTi alloys[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2019.
- [22] HOLEC D, BOJDA O, DLOUHY A. Ni₄Ti₃ precipitate structures in Ni-rich NiTi shape memory alloys[J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 481/482: 462–465.
- [23] ZHOU N, SHEN C, WAGNER M F X, et al. Effect of Ni₄Ti₃ precipitation on martensitic transformation in Ti-Ni[J]. Acta Materialia, 2010, 58(20): 6685–6694.
- [24] 杜志伟, 彭永刚, 韩小磊, 等. NiTi40 合金微观组织结构的电子显微学分析[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(3): 587–594.
DU Zhi-wei, PENG Yong-gang, HAN Xiao-lei, et al. Electron microscopic analysis of microstructure of NiTi40 alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(3): 587–594.
- [25] TONG Y X, LIU J T, CHEN F, et al. Effect of aging on martensitic transformation and superelasticity of TiNiCr shape memory alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(8): 2598–2605.
- [26] CHANG S H, WU S K. Internal friction of $B2 \rightarrow B19'$ martensitic transformation of Ti50Ni50 shape memory alloy under isothermal conditions[J]. Materials Science and Engineering A, 2007, 454/455: 379–383.
- [27] 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): 3444–3458.
- [28] 王启, 贺志荣, 邵大伟. 固溶-时效处理对 Ti-Ni-Cr 形状记忆合金拉伸性能和显微组织的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2012, 41(7): 1191–1195.
WANG Qi, HE Zhi-rong, SHAO Da-wei. Effects of solution annealing and aging on tensile property and microstructure of Ti-Ni-Cr shape memory alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2012, 41(7): 1191–1195.
- [29] PEREZSIERRA A M, PONS J, SANTAMARTA R, et al. Stability of a Ni-rich Ni-Ti-Zr high temperature shape memory alloy upon low temperature aging and thermal cycling[J]. Scripta Materialia, 2016, 124: 47–50.
- [30] 贺志荣, 王芳, 周敬恩. TiNi 合金的超弹性及其工程应用研究进展[J]. 钛工业进展, 2005(2): 10–16.
HE Zhi-rong, WANG Fang, ZHOU Jing-en. Progress in studies on superelasticity of TiNi alloys and its engineering applications[J]. Titanium Industry Progress, 2005(2): 10–16.

Effects of aging time and stress-strain cycle on superelasticity of Ti-Ni-Zr shape memory alloy

YE Jun-jie, HE Zhi-rong, ZHANG Kun-gang, DU Yu-qing

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

Abstract: The effects of aging time (t_{ag}) and stress-strain cycle on the superelasticity (SE) of Ti-50.8Ni-0.1Zr shape memory alloy aged at 600 °C for 1–50 h were investigated by the tensile test. The results show that the Ti-50.8Ni-0.1Zr alloy is of high strength and good ductility after aging treatment. The tensile strength R_m , percentage elongation A , critical stress σ_M for stress-induced martensite and energy dissipation ΔW of Ti-50.8Ni-0.1Zr alloy decrease gradually, while residual strain ε_R increases firstly and then decreases with increasing t_{ag} . With increasing stress-strain cycle number, the Ti-50.8Ni-0.1Zr alloy aged at 600 °C for 1–50 h transforms from incompletely nonlinear superelasticity to linear-like superelasticity, and the ΔW and ε_R of the alloy decrease gradually and tend to stability. In order to make 600 °C aged Ti-50.8Ni-0.1Zr alloy get excellent SE, the t_{ag} should be less than 20 h, and to make the alloy get stable SE, it should be subjected to a prestress-strain cycle of not less than 10 times.

Key words: Ti-Ni-Zr alloy; aging time; superelasticity; stress-strain cycling

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

Received date: 2020-08-07; **Accepted date:** 2020-12-04

Corresponding author: HE Zhi-rong; Tel: +86-916-2291193; E-mail: hezhirong01@163.com

(编辑 王 超)