



时效工艺对 Ti-50.8Ni-0.1Zr 形状记忆合金 显微组织和相变行为的影响

叶俊杰, 贺志荣, 张坤刚

(陕西理工大学 材料科学与工程学院, 汉中 723001)

摘要: 对 Ti-50.8Ni-0.1Zr(摩尔分数, %)形状记忆合金进行了 800 °C 固溶淬火+(300~600 °C, 1~50 h)时效处理, 采用光学显微镜、透射电镜和差示扫描量热仪研究了时效温度和时效时间对该合金显微组织和相变行为的影响。结果表明: 随时效温度升高, 合金中 Ti_3Ni_4 析出相由细小颗粒状生长为透镜状再变为粗片状。300 °C 时效态合金的相变类型为 $A \rightarrow R \rightarrow M/M \rightarrow R \rightarrow A$ (A 为母相 $B2$, $CsCl$ 型结构; M 为马氏体 $B19'$, 单斜结构; R 为 R 相, 菱方结构), 400 °C 时效态合金的相变类型由 $A \rightarrow R \rightarrow M/M \rightarrow R \rightarrow A$ 向 $A \rightarrow R \rightarrow M/M \rightarrow A$ 型转变, 500 °C 和 600 °C 时效态合金的相变类型分别为 $A \rightarrow R \rightarrow M/M \rightarrow A$ 和 $A \rightarrow M/M \rightarrow A$ 。随时效温度升高, 该合金的 R 、 M 相变温度先升高后降低, 400 °C、50 h 时效合金的 R 相变温度最大(为 43.7 °C), 500 °C、50 h 时效合金的 M 相变温度最大(为 4.0 °C); M 相变热滞在 26.1~122.6 °C 之间变化; R 相变热滞比较稳定, 在 4.8~7.5 °C 之间变化。随时效时间延长, 该合金的 R 、 M 相变温度先升高后趋于稳定, M 相变热滞先降低后趋于稳定, R 相变热滞变化不大。时效温度对 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金析出相形貌和相变行为的影响比时效时间更显著。

关键词: Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金; 形状记忆合金; 时效工艺; 显微组织; 相变行为

文章编号: 1004-0609(2022)-05-1320-11

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. 时效工艺对 Ti-50.8Ni-0.1Zr 形状记忆合金显微组织和相变行为的影响[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(5): 1320~1330. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2022-40138

YE Jun-jie, HE Zhi-rong, ZHANG Kun-gang. Effect of aging processes on microstructure and phase transformation behaviors of Ti-50.8Ni-0.1Zr shape memory alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(5): 1320~1330. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2022-40138

热弹性马氏体冷却/加热时易发生逆转变, 使马氏体呈现弹性似的长大和收缩, 一部分具有热弹性马氏体相变的合金具有形状记忆效应, 如 Ti-Ni 基、Cu 基和 Fe 基形状记忆合金(SMA)。SMA 最主要的两个特征是形状记忆效应(SME)和超弹性(SE), 这两个特性之间的联系是马氏体相变, 但两者马氏体相变产生的机理不同, 前者为温度诱发, 后者为应力诱发。依据诱发马氏体相变机理的不同, 合金

的 SME 和 SE 适用于不同的场合, 如具有 SME 的合金, 依靠高温记忆性能通过降温/升温时诱发相变所产生的应变量恢复来完成主动控制功能, 可用于管接头、医用支架和与温度控制有关的驱动元件等器件^[1~3]; 而具有 SE 的合金, 在加载/卸载时通过应力诱发相变过程中的内耗作用而显示出恒应力、大应变和高弹性模量等特点, 利用这些特点可制作储能器、阻尼减震装置和耐磨零件等器件^[4~6]。SMA

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFE0111400)

收稿日期: 2021-04-08; 修订日期: 2021-07-20

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

的相变温度和形变温度决定了其呈现出的特性, 一般而言, 当形变温度低于合金的马氏体相变结束温度(T_{Mf})时合金呈现SME, 形变温度高于马氏体逆相变结束温度(T_{Af})时合金呈现SE, 形变温度介于 T_{Mf} 与 T_{Af} 之间时合金将呈现SME+SE^[7]。可见, 相变温度的高低直接影响合金的用途, 由此可以预见, 通过某种手段调控一种性能优异的SMA的相变温度, 从而扩展其使用场合具有十分重要的意义。在SMA中, Ti-Ni基SMA凭借优良的SME和SE以及强度高、耐腐蚀磨损、生物相容性好等特性, 在机械、建筑、化工、航空和医疗等领域得到了广泛应用, 已成为商业应用中最成功的SMA^[8-10]。Ti-Ni基SMA的相变特性受合金成分、热处理工艺和基体中Ni含量等因素的影响。例如, 随Ni含量增加, Ti-Ni合金的相变温度急剧下降, 但当Ni含量过高时, 合金组织中将析出富Ni化合物降低基体中Ni含量, 使相变温度又升高^[11]; 在Ti-Ni合金中, 添加Au、Pt、Pd后相变温度升高, 添加Cr、V、Fe后相变温度降低^[12-14]; 随着退火温度的升高, Ti-Ni-V合金的相变温度先升高后降低, 相变类型由一阶段可逆相变转变为两阶段可逆相变再转变为一阶段可逆相变^[15]。为调控Ti-Ni基SMA的相变特性, 可通过合金成分设计, 再配合热处理工艺来实现。研究发现^[16-19], Zr是一种比较理想的添加元素, 价格低, 特定成分合金的冷热加工性较好, 在富Ni的Ti-Ni合金中添加少量Zr后, 合金的母相稳定性增强, 记忆性能等特性改善, 当Zr添加量超过2%(摩尔分数, 下同)后合金变脆。对于贫Ni的Ti-NiSMA而言, 热处理后组织中不存在含Ni型析出物, 而在富Ni的Ti-NiSMA中会析出富Ni型析出相 Ti_3Ni_4 等^[11, 20]。因此, 若想通过合金成分设计并配合热处理工艺来调控合金中Ni含量, 进而控制合金的相变行为, 选择富Ni的Ti-NiSMA较为适宜。据此, 本研究通过向富Ni的Ti-50.8Ni合金中掺杂0.1Zr, 得到Ti-50.8Ni-0.1Zr合金, 再通过热处理工艺来改善该合金的相变特性和力学性能, 进而开发性能优异的Ti-Ni基SMA。目前, 有关退火和时效工艺对Ti-50.8Ni-0.1Zr合金SME、SE、力学性能和应力应变循环特性等的影响规律^[21-22], 以及退火态Ti-50.8Ni-0.1Zr合金的组织和相变行为已有系统研究^[23], 而时效工艺对Ti-50.8Ni-0.1Zr合金显微

组织和相变行为的影响规律尚缺乏系统研究。本文作者旨在利用光学显微镜、透射电镜和差示扫描量热仪系统研究时效温度和时效时间对Ti-50.8Ni-0.1ZrSMA显微组织和相变行为的影响, 为进一步扩展该合金的应用提供依据, 为发展高性能Ti-Ni基SMA提供实验支撑。

1 实验

实验材料为直径1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%的海绵Ti、99.9%的电解Ni和99.9%的高纯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%之间, 拉拔速率小于3~9 m/min, 2次退火间总变形量在40%~45%之间, 每道次间进行650~800 °C退火。用SK-GO6J23K型真空管式电阻炉对合金丝进行时效处理, Ar做保护气体, 时效处理时先进行800 °C、0.5 h固溶水淬处理, 随后在300、400、500和600 °C分别时效1、5、10、20和50 h, 空冷。用EPIPHOT 300U型倒置金相显微镜分析不同处理后Ti-50.8Ni-0.1Zr合金的显微组织, 腐蚀剂(体积比)为 $V(HF):V(HNO_3):V(H_2O)=1:4:5$ 。用JEM-200CX透射电子显微镜(TEM)分析不同时效态合金的显微组织, 操作电压160 kV, 相机长度60 cm; 用双喷电解减薄仪制备TEM样品, 双喷减薄液成分为6%高氯酸+94%甲醇(体积分数)。用NETZSCH DSC214差示扫描量热仪(DSC)测量合金相变行为, 加热/冷却速率为10 °C/min, 测温范围-150~100 °C。在DSC曲线中, 用“切线法”测量合金的相变温度, 如图1所示; 用 M 、 A 、 R 和 R' 分别代表马氏体 $B19'$ 相(单斜结构)、母相 $B2$ (CsCl型结构)、 R 相(菱方结构)和 R 相的逆相变; 用 T_{Ms} 和 T_{Mf} 分别表示马氏体相变开始和结束温度, T_{As} 和 T_{Af} 分别表示马氏体逆相变开始和结束温度, T_{Rs} 和 T_{Rf} 分别表示 R 相变开始和结束温度, $T_{R's}$ 和 $T_{R'f}$ 分别表示 R 逆相变开始和结束温度, T_{Mp} 、 T_{Ap} 、 T_{Rp} 和 $T_{R'p}$ 分别表示马氏体相变、马氏体逆相变、 R 相变和 R 逆相变峰值温度; 用 T_{Mp} 和 T_{Ap} 之差的绝对值 ΔT_M 代表 M 相变热滞, 用 T_{Rp} 和 $T_{R'p}$ 之差的绝对值 ΔT_R 代表 R 相变热滞。

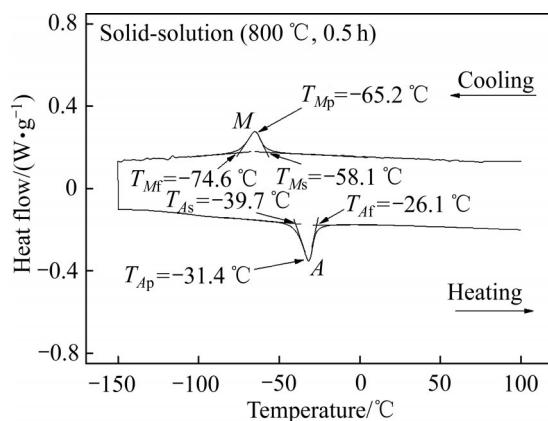


图1 800 °C固溶处理态 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of Ti-50.8 Ni-0.1Zr alloy after solid solution treatment at 800 °C

2 实验结果

2.1 时效对 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金显微组织的影响

2.1.1 光学显微组织

图2 所示为拉拔态、800 °C固溶态和300~600 °C、1~50 h时效态 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金的典型

光学显微组织。从图2可以看出，拉拔态 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金组织呈纤维状(见图2(a))，这是由于拉拔过程中晶粒沿拉拔方向被拉长所致；800 °C 固溶处理后合金组织呈等轴状晶粒(见图2(b))，这是由于在 800 °C 固溶处理过程中合金经历回复、再结晶和晶粒长大过程，纤维状组织不断弱化，在变形基体中形成了无畸变的等轴状新晶粒；800 °C 固溶处理态合金经 300~600 °C、1~50 h 时效处理后，合金依然呈现等轴状组织，这是由于时效温度低于固溶温度，时效处理不会改变合金的等轴状组织形态。

2.1.2 TEM 组织

图3 所示为 300~600 °C 分别时效 1~50 h 后 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金的典型 TEM 像。从图3可以看出，经过先固溶后时效处理，Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金母相内过饱和溶质原子获得了足够能量，扩散能力增强，从过饱和固溶体中析出了与基体共格弥散分布的 Ti_3Ni_4 相^[24]。随时效温度升高和时效时间(t_{ag})延长，基体中析出的 Ti_3Ni_4 相的数量、尺寸和形貌均发生变化。具体来说：300 °C 时效态合金中析出的 Ti_3Ni_4 相呈弥散细小的颗粒状；400 °C 时效态合金

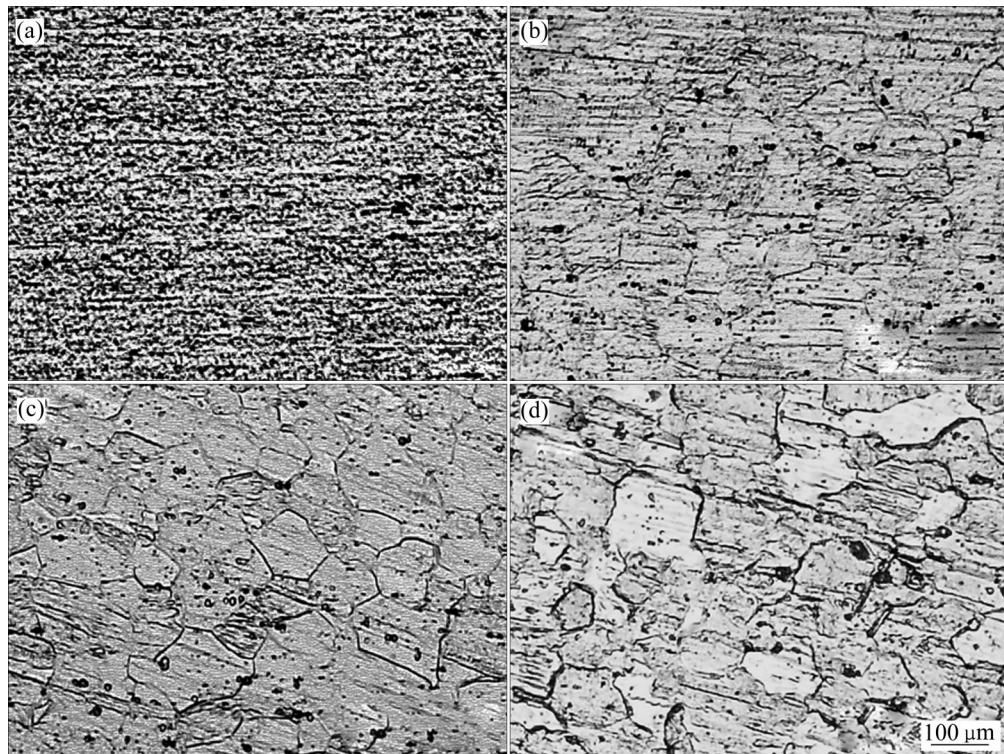


图2 拉拔态、800 °C固溶态、(300 °C, 1 h)时效态和(600 °C, 50 h)时效态 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金的光学显微组织

Fig. 2 Optical microstructures of Ti-50.8Ni-0.1Zr alloy in cold-worked (a), solid-solution at 800 °C (b), aged at 300 °C for 1 h (c) and aged at 600 °C for 50 h (d)

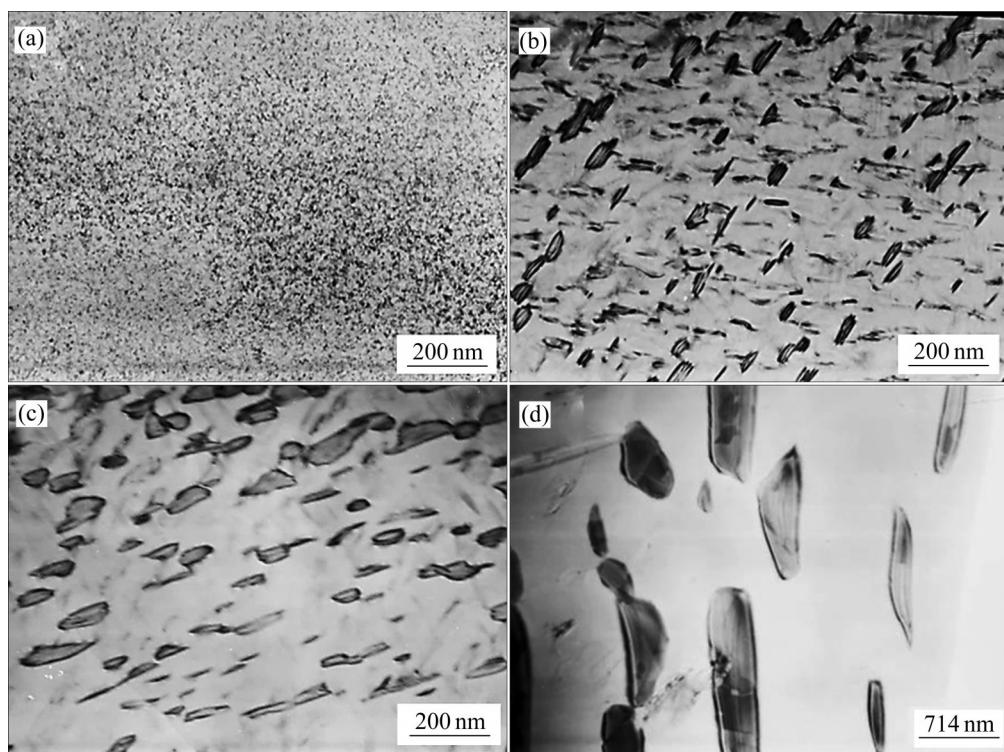


图3 不同时效态 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金的 TEM 像

Fig. 3 TEM images of Ti-50.8Ni-0.1Zr alloy at different aging states: (a) 300 °C for 10 h; (b) 400 °C for 10 h; (c) 400 °C for 50 h; (d) 600 °C for 10 h

中 Ti_3Ni_4 相呈透镜状, 且随 t_{ag} 延长尺寸增大, 数量减少, 形貌变化不大; 600 °C 时效态合金中 Ti_3Ni_4 相呈粗片状。随着时效温度的升高, Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金基体中 Ti_3Ni_4 析出相由细小颗粒状生长为透镜状再变为粗片状, 析出相的数量减少、尺寸增大、含量增多。此外, 还发现时效温度对 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金基体中 Ti_3Ni_4 析出相聚集长大速度的影响比 t_{ag} 的影响更显著。

2.2 时效对 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金相变类型的影响

800 °C 固溶淬火态 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金在 300、400、500 和 600 °C 分别时效 1、5、10、20、50 h 后测得的 DSC 曲线及其相变类型如图 1 和 4 所示。其中, 800 °C 固溶淬火态 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金冷却/加热时的相变类型为 $A \rightarrow M/M \rightarrow A$ (A 为母相 B2, CsCl 型结构; M 为马氏体 B19', 单斜结构), 马氏体相变及其逆相变峰温度分别为 -65.2 °C 和 -31.4 °C, 相变热滞为 33.8 °C (见图 1), 经时效处理后该合金的 DSC 曲线及其相变类型发生了显著变化 (见图 4)。

从图 4(a) 可以看出, 300 °C、1~50 h 时效态 Ti-

50.8Ni-0.1Zr 合金冷却/加热时的相变类型为 $A \rightarrow R \rightarrow M/M \rightarrow R \rightarrow A$ (R — R 相, 菱方结构), 即冷却时合金发生 $A \rightarrow R \rightarrow M$ 两阶段相变, 加热时发生 $M \rightarrow R \rightarrow A$ 两阶段相变, 其中 M 相变峰平缓、相变温度范围较宽。随着 t_{ag} 的增大, R 和 R' 相变峰缓慢移向高温, M 和 A 相变峰快速移向高温, 相变峰形态由宽扁型逐渐变为尖锐型。由图 4(b) 可知, 400 °C 时效后, 当 $t_{ag} \leq 20$ h 时, 该合金冷却/加热时发生 $A \rightarrow R \rightarrow M/M \rightarrow R \rightarrow A$ 型可逆相变, 当 $t_{ag} > 20$ h 时, 发生 $A \rightarrow R \rightarrow M/M \rightarrow A$ 型可逆相变, R' 相变峰未单独出现; R 、 R' 相变峰较小, M 、 A 相变峰较大 ($t_{ag} \leq 1$ h 时 M 相变峰平坦, 之后不断锐化)。随着 t_{ag} 的增大, 400 °C 时效态合金的 R 、 M 、 A 、 R' 相变峰移动方向和形态变化趋势与 300 °C 时效态合金的类似, 不同的是, 400 °C 时效态合金的 M 相变峰形态变化较大, $t_{ag}=20$ h 时, 合金的 A 和 R' 相变峰开始合并, $t_{ag}=50$ h 时, A 相变峰和 R' 相变峰完全合并, R' 相变峰不再单独出现。从图 4(c) 可知, 500 °C、1~50 h 时效态合金冷却/加热时, 保持 $A \rightarrow R \rightarrow M/M \rightarrow A$ 型可逆相变, R' 相变峰不再出现; 随着 t_{ag} 的增大, M

和A相变峰缓慢移向高温, R相变峰比较稳定。从图4(d)可知, 600 °C、1~50 h时效态合金冷却/加热时发生A→M/M→A型一阶段可逆相变, 与800 °C固溶淬火态合金相同; 随着 t_{ag} 的增大, M和A相变峰的位置比较稳定, 相变峰的形状逐渐扁平化并呈消失趋势。

此外, 通过对比图4(a)、(b)、(c)、(d)可知, 随着 t_{ag} 的增大, 300、400和500 °C时效态Ti-50.8Ni-0.1Zr合金的R、M、A和R'相变峰逐渐移向高温, 且M和A的移动速度大于R和R', 从而造成M和R、A和R'相变峰相互不断靠拢并合并; 随着时效温度的升高, M、A和R'相变峰移向高温, R相变峰先移向高温后移向低温, 且M和A的移动速度也大于R和R'的, 同样将造成M和R、A和R'相变峰相互靠拢并合并。R和R'是温度分别处于 T_{Rs} 和 T_{Ms} 、 T_{Af} 和 $T_{\text{R}'\text{f}}$ 之间时的稳定相, 他们与M、A类似, 系独立相变过程, 但因其相变温度随时效温度升高和 t_{ag} 的增加变化较小, 从而导致R和R'相变峰

分别与M、A相变峰合并。

DSC曲线上冷却/加热相变峰越平缓, 则表明合金内部发生的相变越微弱, 相变持续的温度范围越宽。300 °C时效态合金的R相变峰高于M相变峰, 400和500 °C时效态合金的M相变峰高于R相变峰, 表明低温时效对M相变的抑制作用比对R相变的抑制作用强烈; 随时效温度升高和 t_{ag} 的增大, M相变峰逐渐增强, 即对M相变的抑制作用在不断降低。对于600 °C时效态合金而言, t_{ag} 不影响相变类型, 但随 t_{ag} 的增大, 相变峰逐渐降低、扁平, 趋于消失。

综上分析可知, Ti-50.8Ni-0.1Zr合金经低温短时效处理后M相变受到强烈抑制, 而R和R'相变受影响较小, 随时效温度升高和 t_{ag} 延长, M相变不断增强, 而R和R'相变逐渐消失, 高温时效后, M相变强度又降低, 即随时效温度升高和 t_{ag} 延长, 合金的相变类型不断发生改变。从相变峰的面积、高度等特征来看, Ti-50.8Ni-0.1Zr合金在400~500 °C

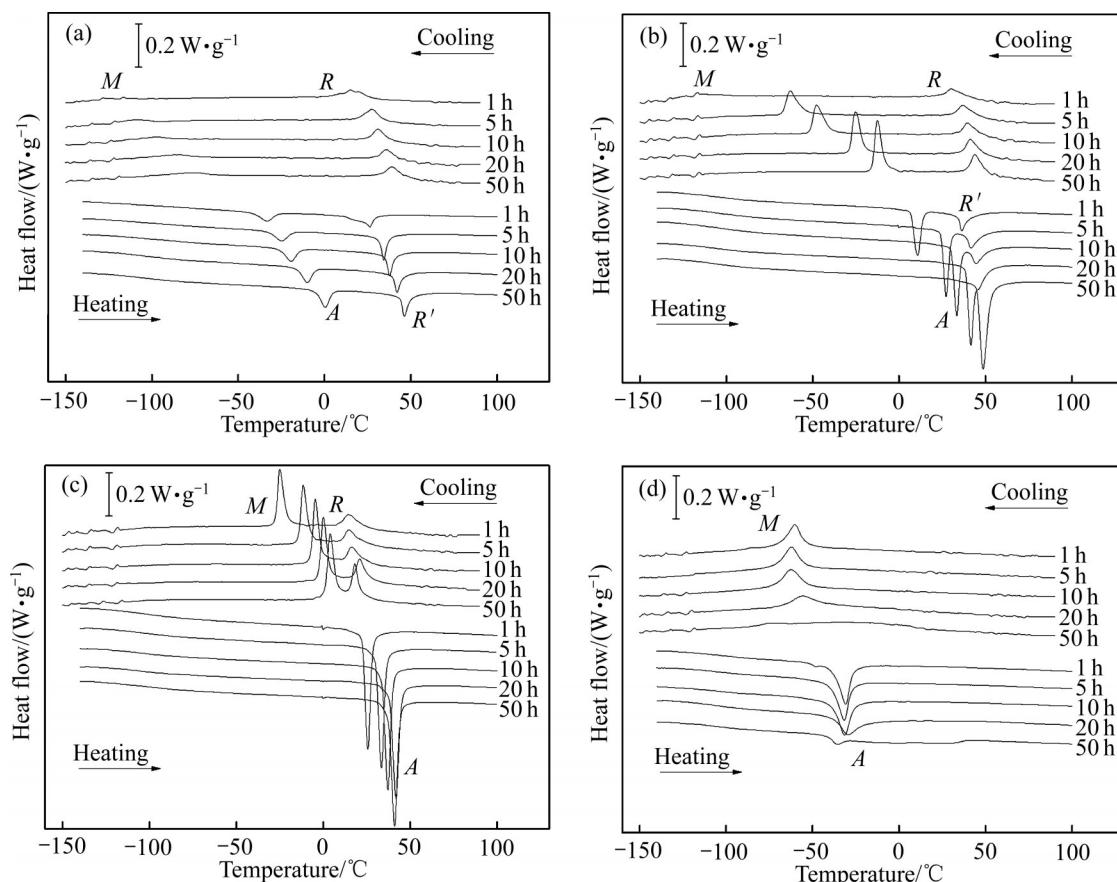


图4 时效温度和时效时间对Ti-50.8Ni-0.1Zr合金DSC曲线和相变行为的影响

Fig. 4 Effects of aging temperature and aging time on DSC curves and phase transformation behaviors of Ti-50.8Ni-0.1Zr alloy: (a) 300 °C for 1~50 h; (b) 400 °C for 1~50 h; (c) 500 °C for 1~50 h; (d) 600 °C for 1~50 h

温度范围内时效处理效果较好, 其时效温度为 500 °C 时, 合金的相变峰形态稳定性最好。时效温度对合金相变类型的影响远大于时效时间, 且时效温度越低, 合金的相变类型越复杂。

2.3 时效对 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金相变温度和热滞的影响

2.3.1 相变温度

时效温度和 t_{ag} 对 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金相变温度的影响如图 5 所示。由图 5(a) 可知, 300 °C 时效后, $t_{\text{ag}} \leq 20$ h 时, Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金的相变温度升高较快, 之后 M 和 A 相变温度升高速度降低, R 和 R' 相变温度逐渐趋于稳定。随着 t_{ag} 的增大, T_{Ms} 、 T_{Mp} 和 T_{Mf} 分别由 1 h 的 -104.3、-118.4 和 -131.2 °C 上升为 50 h 的 -61.7、-74.9 和 -102.5 °C, 增幅分别为 42.6、43.5 和 28.7 °C; T_{As} 、 T_{Ap} 和 T_{Af} 分别由 -42.2、-32.9 和 -26.9 °C 上升为 -5.4、0.4 和 5.2 °C, 增幅分别为 36.8、33.3 和 32.1 °C; T_{Rs} 、 T_{Rp} 和 T_{Rf} 分别由 28.1、14.9 和 8.9 °C 上升为 47.2、38.7 和 31.9 °C, 增幅分别为 19.1、23.8 和 23.0 °C; $T_{R's}$ 、 $T_{R'p}$ 和 $T_{R'f}$ 分别由 20.7、26.2 和 30.2 °C 上升为 43.7、46.2 和 50.4 °C, 增幅分别为 23.0、20.0 和 20.2 °C。

由图 5(b) 可知, 400 °C 时效后, $t_{\text{ag}} \leq 10$ h 时, 该合金的 R 和 R' 相变温度逐渐升高, 之后 R 相变温度趋于稳定; M 和 A 相变温度变化趋势与 300 °C 时效态合金的相同。随 t_{ag} 延长, T_{Ms} 、 T_{Mp} 和 T_{Mf} 分别由 1 h 的 -91.6、-111.8 和 -129.9 °C 上升为 50 h 的 -7.9、-12.6 和 -15.6 °C, 分别升高了 83.7、99.2 和 114.3 °C; T_{As} 、 T_{Ap} 和 T_{Af} 分别由 6.6、10.8 和 14.2 °C 上升为 45.1、48.6 和 53.3 °C, 分别升高了 38.5、37.8 和 39.1 °C; T_{Rs} 、 T_{Rp} 和 T_{Rf} 分别由 42.8、30.1 和 24.2 °C 上升为 52.7、43.7 和 38.9 °C, 分别升高了 9.9、13.6 和 14.7 °C。当 t_{ag} 由 1 h 延长至 10 h 时, $T_{R's}$ 、 $T_{R'p}$ 和 $T_{R'f}$ 分别由 33.7、36.3 和 42.1 °C 上升为 41.1、44.5 和 53.2 °C, 分别升高了 7.4、8.2 和 11.1 °C。

由图 5(c) 可知, 随 t_{ag} 延长, 500 °C 时效态 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金 M 和 A 相变温度逐渐升高, 但其

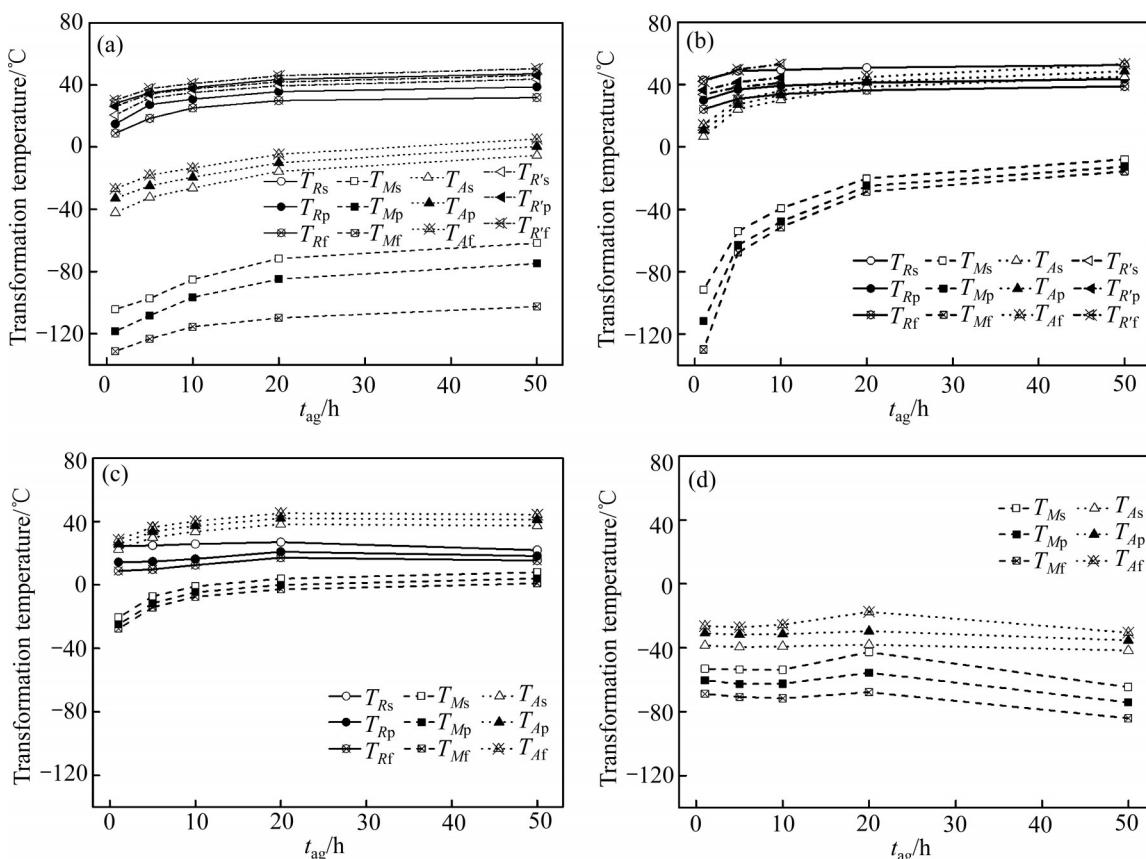


图 5 时效温度和时效时间对 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金相变温度的影响

Fig. 5 Effects of aging temperature and aging time (t_{ag}) on transformation temperatures of Ti-50.8 Ni-0.1Zr alloy (a) 300 °C for 1–50 h; (b) 400 °C for 1–50 h; (c) 500 °C for 1–50 h; (d) 600 °C for 1–50 h

升高速度降低; t_{ag} 由1 h延长至50 h时, T_{Ms} 、 T_{Mp} 和 T_{Mf} 分别由-20.6、-24.9和-27.6 °C增至8.1、4.0和0.9 °C, 增幅分别为28.7、28.9和28.5 °C, T_{As} 、 T_{Ap} 和 T_{Af} 分别由22.5、25.7和28.5 °C增至37.4、41.1和44.3 °C, 增幅分别为14.9、15.4和15.8 °C。随着 t_{ag} 的增大, R 相变温度先升高后降低, 但升高或降低幅度较小; 当 t_{ag} 为20 h时, T_{Rs} 、 T_{Rp} 和 T_{Rf} 最高, 分别为26.9、20.9和17.2 °C。

由图5(d)可知, 600 °C时效态Ti-50.8Ni-0.1Zr合金的相变温度较稳定。 t_{ag} 为1~10 h时, 合金的 M 和 A 相变温度变化不大, T_{Ms} 、 T_{Mp} 、 T_{Mf} 、 T_{As} 、 T_{Ap} 和 T_{Af} 分别在-53.7~53.1 °C、-62.6~60.3 °C、-71.6~-68.8 °C、-39.1~38.6 °C、-31.4~-30.8 °C和-27.1~-25.6 °C之间变化; t_{ag} 为10~50 h时, 各相变温度先小幅升高后小幅降低; $t_{\text{ag}}=20$ h时, T_{Ms} 、 T_{Mp} 、 T_{Mf} 、 T_{As} 、 T_{Ap} 和 T_{Af} 的最大值分别为-42.7、-55.6、-67.8、-38.1、-29.5和-17.5 °C。

对比图5(a)、(b)、(c)、(d)可知, 随时效温度升高, Ti-50.8Ni-0.1Zr合金的 R' 相相变温度升高, R 、 M 和 A 相相变温度先升高后降低; 其中, 300 °C、50 h时效态合金的 $T_{R'p}$ 值最大(为46.2 °C), 300 °C、1 h时效态合金的 $T_{R'p}$ 值最小(为26.2 °C); 400 °C、50 h时效态合金的 T_{Rp} 值最大(为43.7 °C), 500 °C、1 h时效态合金的 T_{Rp} 值最小(为14.4 °C); 500 °C、50 h时效态合金的 T_{Mp} 值最大(为4.0 °C), 300 °C、1 h时效态合金的 T_{Mp} 值最小(为-118.4 °C); 400 °C、50 h时效态合金的 T_{Ap} 值最大(为48.6 °C), 600 °C、50 h时效态合金的 T_{Ap} 值最小(为-35.4 °C)。随着 t_{ag} 的增大, 该合金的 M 、 A 、 R 和 R' 相变温度先升高后趋于稳定。随时效温度升高和 t_{ag} 的增大, M 的相变温度变化最大, A 的次之, R 和 R' 的最小。低温时效时合金的相变温度变化较大, 高温时效后合金的相变温度变化较小。

2.3.2 相变热滞

时效温度和 t_{ag} 对Ti-50.8Ni-0.1Zr合金相变热滞的影响如图6所示。由图6可以看出, 时效处理后该合金的相变热滞特点是 ΔT_M 较大、 ΔT_R 较小, 该合金属于宽热滞型Ti-Ni基形状记忆合金。 t_{ag} 为1~10 h时, $\Delta T_M^{400\text{ °C}} > \Delta T_M^{300\text{ °C}} > \Delta T_M^{500\text{ °C}} > \Delta T_M^{600\text{ °C}}$ 、 $\Delta T_R^{300\text{ °C}} > \Delta T_R^{400\text{ °C}}$; t_{ag} 为20 h时, $\Delta T_M^{300\text{ °C}} > \Delta T_M^{400\text{ °C}} > \Delta T_M^{500\text{ °C}} > \Delta T_M^{600\text{ °C}}$; t_{ag} 为50 h时, $\Delta T_M^{300\text{ °C}} > \Delta T_M^{400\text{ °C}} > \Delta T_M^{600\text{ °C}} > \Delta T_M^{500\text{ °C}}$ 。随着 t_{ag} 的

增大, $\Delta T_M^{300\text{ °C}}$ 先快速降低后趋于稳定, 当 t_{ag} 由1 h延长至50 h时, $\Delta T_M^{300\text{ °C}}$ 由85.5 °C下降为74.5 °C, 降幅为11.0 °C; $\Delta T_M^{400\text{ °C}}$ 持续降低, 由1 h的122.6 °C降至50 h的61.2 °C, 降幅为61.4 °C; $\Delta T_M^{500\text{ °C}}$ 逐渐降低, 当 t_{ag} 由1 h增加到50 h时, $\Delta T_M^{500\text{ °C}}$ 由50.6 °C下降为37.1 °C, 降幅为13.5 °C; $\Delta T_M^{600\text{ °C}}$ 在 t_{ag} 为1~10 h时变化不大, 而当 t_{ag} 为10~50 h时, $\Delta T_M^{600\text{ °C}}$ 先降后升, 最小和最大热滞分别为20 h时效态的26.1 °C和50 h时效态的38.8 °C。随着 t_{ag} 的增大, $\Delta T_R^{300\text{ °C}}$ 先由1 h的11.3 °C快速降至5 h的7.0 °C, 之后趋于稳定(为6.2~7.5 °C); $\Delta T_R^{400\text{ °C}}$ 在4.8~6.2 °C之间变化。可见, 时效工艺对Ti-50.8Ni-0.1Zr合金 ΔT_M 的影响较大, 对 ΔT_R 的影响较小, 短时效态合金的相变热滞变化较大, 延长 t_{ag} 后合金的相变热滞基本趋于稳定, 时效温度对合金相变热滞的影响比时效时间更显著。

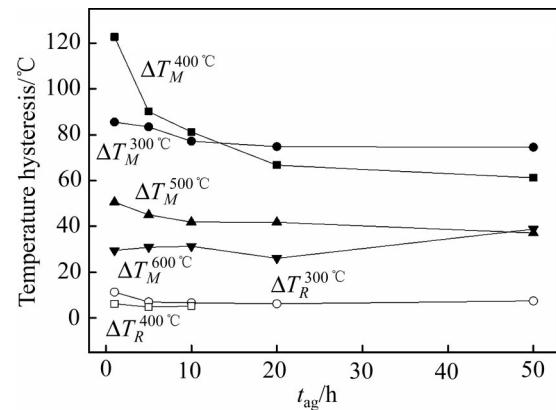


图6 时效温度和时效时间对Ti-50.8Ni-0.1Zr合金相变热滞的影响

Fig. 6 Effects of aging temperature and aging time (t_{ag}) on temperature hysteresis of Ti-50.8 Ni-0.1Zr alloy aged at 300~600 °C for 1~50 h

综合分析可知, 时效处理对Ti-50.8Ni-0.1Zr合金相变类型、相变温度和相变热滞具有显著影响, 且时效温度对其影响作用比时效时间更大。一方面, 在一定的形变温度下, SMA的相变温度不同将呈现出不同的形状记忆特性(SE或SME)和力学性能^[7]。另一方面, 对于SMA制作的驱动器件, 相变热滞可以反映其灵敏度, 相变热滞越窄, 器件的动作温度范围越小, 器件对温度反应越灵敏, 即热滞窄的SMA可制作传感器, 热滞宽的SMA可制作连接元件^[25]。因此, 对于Ti-50.8Ni-0.1Zr合金而

言, 在工程应用中可根据实际需求, 选择合适的时效工艺以获得满足使用要求的合金。

3 分析与讨论

在拉拔过程中, 原始态 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金的晶粒沿拉拔方向被拉长, 组织呈纤维状(见图 2(a)), 在变形时吸收了部分变形功, 组织内部空位、位错等晶体缺陷增多, 储存能较高, 处于亚稳状态, 在室温下由于原子扩散能力弱, 这种状态可一直保持下去。Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金的再结晶温度约为 600 °C^[23], 在 800 °C 固溶处理时合金将经历再结晶和晶粒长大过程, 即在变形基体中形成无畸变的等轴状新晶粒(见图 2(b)), 取代了之前晶体缺陷密度较大的纤维状组织, 使合金缺陷密度大幅度降低, 马氏体形核位置减少, 不利于马氏体形核, 导致马氏体相变所需过冷度增大, 推迟马氏体相变, 即 800 °C 固溶处理后合金的相变温度较低。

固溶处理是将合金基体中过剩相充分溶解到固溶体中, 以得到均匀的过饱和固溶体, 为后续的时效做准备。Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金固溶+时效处理后, 其光学显微组织呈等轴状晶粒(见图 2(c)和(d)), 即时效处理不改变固溶处理态合金的等轴状组织形貌, 但会影响基体中析出的 Ti_3Ni_4 相的含量和形貌(见图 3)。对于富 Ni 的 Ti-Ni 基 SMA 而言, Ti_3Ni_4 相的出现是影响时效态合金相变行为的主要因素^[24, 26]。一方面, 由于固态相变阻力大, 直接转变困难, 因而出现协调性中间产物 R , R 转变属于马氏体转变, 常出现于时效态 Ti-Ni 形状记忆合金中^[27], R 的出现有利于减少固态相变的阻力, 当合金中析出与基体共格的 Ti_3Ni_4 相时会抑制 M 相变, 而对 R 转变有利^[28-29], 同时在析出物附近引入应力场, 导致合金基体成分出现不均匀^[30], 两者共同作用, 就会诱发 R 发生相变, 当 Ti_3Ni_4 相与基体逐渐失去共格关系时, 这种抑制作用才减弱。另一方面, 当 Ti_3Ni_4 相吸收基体中 Ni 元素不断生长时, 将导致基体中 Ni 原子过饱和度降低, 晶格变形和相变阻力降低, 从而使合金的相变温度升高^[31]。Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金经低温短时效后, 组织中出现数量众多与基体共格的 Ti_3Ni_4 相, Ti_3Ni_4 对 M 的相变阻碍较大、对 R 的相变阻碍较小, 所以 M 的相变微弱, R 的相变出现; 随时效温度升高和 t_{ag} 的增

大, Ti_3Ni_4 从基体中吸收 Ti 和 Ni 元素而长大, 长大过程中与周围析出相相遇时将连接成一体, 从而使合金基体中 Ti_3Ni_4 相数量减少、尺寸增大、含量增多, 与基体共格性逐渐丧失, 降低了对 M 相变的阻碍作用, 使得 M 的相变逐渐充分进行, M 相的相变峰逐渐增强; 高温时效后, 合金基体中 Ti_3Ni_4 相的数量大幅降低, 尺寸和含量进一步增加, 共格性完全破坏, 因此, M 的相变峰形态趋于稳定。随时效温度升高, Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金基体中析出的 Ti_3Ni_4 相由颗粒状→透镜状→粗片状, 析出量大幅增加, 使基体中 Ni 含量降低, 导致其相变温度升高, 但在高温时效(600 °C)后, Ti_3Ni_4 相粗化, 与基体的共格关系丧失, 同时将在析出相周围堆积大量位错^[26, 30], 降低 M 的可移动性, M 的相变阻力增加, 使 M 相形成困难, 需更大过冷度驱动, 对应的 M 相变温度又下降, 即合金的相变温度先升高后降低。随着 t_{ag} 的增大, Ti_3Ni_4 析出相的含量不断增加, 基体中 Ni 含量不断减少, Ni 原子过饱和度降低, 晶格变形和相变阻力降低, 从而导致合金 M 、 A 、 R 和 R' 相变温度逐渐升高。由于析出物对应变量较小的 R 相的相变影响较小, 对 M 的相变影响较大, 故随时效温度升高和 t_{ag} 的增大, M 相变峰移动速度快于 R 的相变峰, 两峰逐渐靠近并最终合并, 导致合金的相变类型发生变化, 相变热滞逐渐变窄, 且 M 相变温度和热滞变化最大, A 的次之, R 和 R' 的最小。时效温度对 Ti_3Ni_4 析出相形态和含量的影响比时效时间更大(见图 3), 因而时效温度比时效时间对 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金相变行为的影响更显著。

4 结论

1) 时效态 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金的组织形态呈等轴状, 合金基体中析出了 Ti_3Ni_4 相。随时效温度升高, Ti_3Ni_4 析出相由颗粒状→透镜状→粗片状; 随时效温度升高和时效时间延长, Ti_3Ni_4 析出相数量减少、尺寸增大、含量增多。

2) 800 °C 固溶淬火态 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金冷却/加热时的相变类型为 $A \rightarrow M/M \rightarrow A$; 300 °C 时效态合金的相变类型为 $A \rightarrow R \rightarrow M/M \rightarrow R \rightarrow A$; 400 °C 时效态合金的相变类型由 $A \rightarrow R \rightarrow M/M \rightarrow R \rightarrow A$ 向 $A \rightarrow R \rightarrow M/M \rightarrow A$ 型转变; 500 °C 时效态合金的相变类型为 $A \rightarrow R \rightarrow M/M \rightarrow A$; 600 °C 时效态合金的相变类型为 $A \rightarrow R \rightarrow M/M \rightarrow A$ 。

$A \rightarrow M/M \rightarrow A$ 。

3) 固溶淬火态 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金马氏体相变温度为 -65.2°C ，相变热滞为 33.8°C 。随时效温度的升高，合金的 R 和 M 相变温度先升高后降低。 400°C 、 50 h 时效态合金的 T_{R_p} 值最大(为 43.7°C)， 500°C 、 1 h 时效态合金的 T_{R_p} 值最小(为 14.4°C)； 500°C 、 50 h 时效态合金的 T_{M_p} 值最大(为 4.0°C)， 300°C 、 1 h 时效态合金的 T_{M_p} 值最小(为 -118.4°C)。 M 相变热滞变化较大，在 $26.1\sim122.6^{\circ}\text{C}$ 之间变化。 R 相变热滞比较稳定，在 $4.8\sim7.5^{\circ}\text{C}$ 之间变化。随着 t_{ag} 的增大，合金的 R 、 M 相变温度先升高后趋于稳定， M 的相变热滞先降低后趋于稳定， R 的相变热滞变化不大。

4) 时效温度对 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金显微组织和相变行为的影响比时效时间更显著；时效温度越低合金的相变类型越复杂，相变温度和热滞变化也越大。

REFERENCES

- [1] SIMIRIOTIS N, FRAGIADAKIS M, ROUCHON J F, et al. Shape control and design of aeronautical configurations using shape memory alloy actuators[J]. *Computers and Structures*, 2021, 244: 106434.
- [2] 于振涛, 余森, 程军, 等. 新型医用钛合金材料的研发和应用现状[J]. *金属学报*, 2017, 53(10): 1238-1264.
YU Zhen-tao, YU Sen, CHENG Jun, et al. Development and application of novel biomedical titanium alloy materials[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2017, 53(10): 1238-1264.
- [3] BASHIR S 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.
- [4] 肖飞, 陈宏, 金学军. 形状记忆合金弹热制冷效应的研究现状[J]. *金属学报*, 2021, 57(1): 29-41.
XIAO Fei, CHEN Hong, JIN Xue-jun. Research progress in elastocaloric cooling effect basing on shape memory alloy[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2021, 57(1): 29-41.
- [5] XIANG N L, CHEN X, ALAM M S. Probabilistic seismic fragility and loss analysis of concrete bridge piers with superelastic shape memory alloy-steel coupled reinforcing bars[J]. *Engineering Structures*, 2020, 207: 110229.
- [6] STROUD H, HARTL D. Shape memory alloy torsional actuators: A review of applications, experimental investigations, modeling, and design[J]. *Smart Materials and Structures*, 2020, 29(11): 113001.
- [7] 赵连城, 蔡伟, 郑玉峰. 合金的形状记忆效应与超弹性[M]. 北京: 国防工业出版社, 2002: 56.
ZHAO Lian-cheng, CAI Wei, ZHENG Yu-feng. *Shape memory effect and superelasticity in alloys*[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2002: 56.
- [8] JANI J M, LEARY M, SUBIC A, et al. A review of shape memory alloy research, applications and opportunities[J]. *Materials and Design*, 2014, 56: 1078-1113.
- [9] SUN L, HUANG W M, DING Z, et al. Stimulus-responsive shape memory materials: A review[J]. *Materials and Design*, 2012, 33: 577-640.
- [10] 任德春, 张慧博, 赵晓东, 等. 打印参数对电子束增材制造 Ti-Ni 合金性能的影响[J]. *金属学报*, 2020, 56(8): 1103-1112.
REN De-chun, ZHANG Hui-bo, ZHAO Xiao-dong, et al. Influence of manufacturing parameters on the properties of electron beam melted Ti-Ni alloy[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2020, 56(8): 1103-1112.
- [11] 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 S. Relationship between transformation behaviors and Ni content in solution aged Ti-Ni alloys[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2003, 39(6): 617-622.
- [12] BOZZOLO G, NOEBE R D, MOSCA H O. Site preference of ternary alloying additions to NiTi: Fe, Pt, Pd, Au, Al, Cu, Zr and Hf[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, 389: 80-94.
- [13] 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.
- [14] 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.
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.
- [15] ZHANG Y Q, JIANG S Y, ZHU X M, et al. Influence of Fe addition on phase transformation behavior of NiTi shape memory alloy[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2017, 27(7): 1580-1587.

- [16] 冯昭伟, 千东范, 高宝东, 等. TiNiZr 形状记忆合金的性能研究[J]. 稀有金属, 2001, 25(1): 47–50.
FENG Zhao-wei, QAN Dong-fan, GAO Bao-dong, et al. Research on properties of TiNiZr shape memory alloys[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2001, 25(1): 47–50.
- [17] 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 Review, 2016, 30(S2): 616–620.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] 贺志荣, 王芳, 周敬恩. Ni 含量和热处理对 Ti-Ni 形状记忆合金相变和形变行为的影响[J]. 金属热处理, 2006, 31(9): 17–21.
HE Zhi-rong, WANG Fan, ZHOU Jing-en. Effect of Ni content and heat treatment on phase transformation and deformation behavior of Ti-Ni shape memory alloys[J]. Heat Treatment of Metals, 2006, 31(9): 17–21.
- [21] 叶俊杰, 贺志荣, 张坤刚, 等. 时效对 Ti-50.8Ni-0.1Zr 形状记忆合金显微组织、拉伸性能和记忆行为的影响[J]. 金属学报, 2021, 57(6): 717–724.
YE Jun-jie, HE Zhi-rong, ZHANG Kun-gang, et al. Effect of ageing on microstructure, tensile properties, and shape memory behaviors of Ti-50.8Ni-0.1Zr shape memory alloy [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2021, 57(6): 717–724.
- [22] 叶俊杰, 贺志荣, 张坤刚, 等. 退火温度对 Ti-50.8Ni-0.1Zr 形状记忆合金丝记忆行为和力学性能的影响[J]. 材料导报, 2021, 35(4): 4118–4123.
YE Jun-jie, HE Zhi-rong, ZHANG Kun-gang, et al. Effect of annealing temperature on memory behaviors and mechanical properties of Ti-50.8Ni-0.1Zr shape memory alloy wire[J]. Materials Reports, 2021, 35(4): 4118–4123.
- [23] 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. Microstructure, 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.
- [24] 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.
- [25] 黄浩宇, 张文韶. 不同种类形状记忆合金在结构振动控制中的研究现状[J]. 振动与冲击, 2019, 38(18): 154–164.
HUANG Hao-yu, ZHANG Wen-shao. Research overview of different families of shape memory alloys used in structure vibration control[J]. Journal of Vibration and Shock, 2019, 38(18): 154–164.
- [26] JIANG S Y, ZHANG Y Q, ZHAO Y N, et al. Influence of Ni₄Ti₃ precipitates on phase transformation of NiTi shape memory alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(12): 4063–4071.
- [27] 朱祖昌. 马氏体转变(十一)[J]. 热处理技术与装备, 2013, 34(3): 56–59.
ZHU Zu-chang. Martensitic transformation(11) [J]. Heat Treatment Technology and Equipment, 2013, 34(3): 56–59.
- [28] KIM J I, LIU Y N, MIYAZAKI S. Ageing-induced two-stage R-phase transformation in Ti-50.9at.%Ni[J]. Acta Materialia, 2004, 52(2): 487–499.
- [29] KIM J I, MIYAZAKI S. Effect of nano-scaled precipitates on shape memory behavior of Ti-50.9at% Ni alloy[J]. Acta Materialia, 2005, 53(17): 4545–4554.
- [30] 司乃潮, 翟玉敬, 司松海, 等. 时效处理对 TiNiCr 形状记忆合金相变的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40(12): 2147–2151.
SI Nai-chao, ZHAI Yu-jing, SI Song-hai, et al. Effect of aging treatment on transformation behavior of TiNiCr shape memory alloys[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2011, 40(12): 2147–2151.
- [31] 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.

Effect of aging processes on microstructure and phase transformation behaviors of Ti-50.8Ni-0.1Zr shape memory alloy

YE Jun-jie, HE Zhi-rong, ZHANG Kun-gang

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

Abstract: The heat treatments of solution-quenched at 800 °C + aged at 300–600 °C for 1–50 h were carried out in Ti-50.8Ni-0.1Zr (mole fraction) shape memory alloy, the effects of aging temperature and aging time on the microstructure and phase transformation behaviors of the alloy were investigated by optical microscopy, TEM, and differential scanning calorimetry. With the increase of aging temperature, the morphologies of Ti_3Ni_4 precipitates in the alloy change from the fine particle to the lenticular, and then to the thick plate. The phase transformation type of the alloy aged at 300 °C is $A \rightarrow R \rightarrow M/M \rightarrow R \rightarrow A$ (A —Parent phase $B2$, $CsCl$; M —Martensite $B19'$, monoclinic; R — R phase, rhombohedral), the transformation type of the alloy aged at 400 °C changes from $A \rightarrow R \rightarrow M/M \rightarrow R \rightarrow A$ to $A \rightarrow R \rightarrow M/M \rightarrow A$; the transformation types of the alloy aged at 500 °C and 600 °C are $A \rightarrow R \rightarrow M/M \rightarrow A$ and $A \rightarrow M/M \rightarrow A$, respectively. With the increase of aging temperature, the R and M phase transformation temperatures of the alloy increase first and then decrease, and the maximum values 43.7 °C and 4.0 °C are obtained in the alloys aged at (400 °C, 50 h) and (500 °C, 50 h), respectively. The temperature hysteresis of M phase transformation changes in the range of 26.1–122.6 °C. The temperature hysteresis of the R phase transformation is stable and changes in the range of 4.8–7.5 °C. With the increase of aging time, the R and M phase transformation temperatures of the alloy increase first and then tend to be stable, the temperature hysteresis of the M phase transformation decreases first and then tends to be stable, and the change of the temperature hysteresis of the R phase transformation is small. The effects of aging temperature on the precipitate morphology and phase transformation behaviors of Ti-50.8Ni-0.1Zr alloy are greater than that of the aging time.

Key words: Ti-50.8Ni-0.1Zr alloy; shape memory alloy; aging process; microstructure; phase transformation behavior

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

Received date: 2021-04-08; **Accepted date:** 2021-07-20

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

(编辑 李艳红)