

文章编号: 1004 - 0609(2005) 11 - 1750 - 05

Ti-Ni-Cu 形状记忆合金的温度记忆效应^①

何向明¹, 张荣发¹, 向军淮¹, 多树旺¹, 李明升¹, 戎利建²

(1. 江西科技师范学院 江西省材料表面工程重点实验室, 南昌 330013;

2. 中国科学院 金属研究所, 沈阳 110016)

摘要: 采用差示扫描量热仪研究了 $Ti_{50}Ni_{35}Cu_{15}$ 以及 $Ti_{50}Ni_{45}Cu_5$ (摩尔分数, %) 形状记忆合金的温度记忆效应。结果表明: 温度记忆效应仅在 $Ti-Ni-Cu$ 合金的逆转变加热过程出现, 在单斜结构马氏体与母相逆相变 ($B19' \rightarrow B2$) 及正交结构马氏体与母相逆相变 ($B19 \rightarrow B2$) 过程中均能发生温度记忆效应; 在随后的完全循环过程中, 温度记忆效应不再出现, DSC 相变曲线又“恢复”到其原始形态; 而在马氏体相变冷却过程中未发现温度记忆效应。分析表明, 不完全相变过程中的弹性应变能再分布是可能的温度记忆效应机制。

关键词: 温度记忆效应; $Ti-Ni-Cu$ 合金; 形状记忆合金; 不完全相变

中图分类号: TG 111.8

文献标识码: A

Temperature memory effect of Ti-Ni-Cu shape memory alloy

HE Xiang-ming¹, ZHANG Rong-fa¹, XIANG Jun-huai¹,

DUO Shu-wang¹, LI Ming-sheng¹, RONG Li-jian²

(1. Jiangxi Key Laboratory of Material Surface Engineering,

Jiangxi Science and Technology Normal University, Nanchang 330013, China;

2. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: The temperature memory effect (TME) of $Ti_{50}Ni_{35}Cu_{15}$ and $Ti_{50}Ni_{45}Cu_5$ (mole fraction, %) shape memory alloys was investigated by differential scanning calorimeter. The results indicate that TME of $Ti-Ni-Cu$ alloy only exists in the heating process, and TME occurs both in $B19' \rightarrow B2$ and $B19 \rightarrow B2$ transformation during heating process. But, there is no evidence of TME during cooling in the experimented alloy. The analysis suggests that this could be due to the re-distribution of the elastic strain energy during the incomplete transformation.

Key words: temperature memory effect; $Ti-Ni-Cu$ alloy; shape memory alloy; incomplete transformation

Ni-Ti 基形状记忆合金马氏体相变行为受合金成分的影响最大^[1], 同时热循环^[2-5]、时效处理^[6]等也会在一定程度上影响相变温度。例如, M_f 与 A_f 温度之间的完全热循环对于 Ni-Ti 形状记忆合金马氏体相变具有较大的影响, 会引起 M_s 、 A_s 相变温度的漂移, 有可能还会诱发 R 相变^[2-5], 而不完全相变热循环同样也会对相变温度产生一定的影响^[4, 5]。所谓不完全相变循环, 是指 Ni-Ti 记忆合金在马氏体相变(或逆马氏体相变)进行过程中停止

冷却(或加热)并重新加热(或冷却)的过程。图 1 所示为不完全相变循环过程示意图。对加热过程中的不完全循环, 如图 1(a) 所示, 合金从 M_f 温度加热到 t_i ($A_s < t_i < A_f$) 温度时突然停止(Step 1)并立即冷却到 M_f 温度以下(Step 2), 再加热使温度升至 A_f 温度以上使之完全发生马氏体逆转变(Step 3)。其中 Step 1 和 Step 2 称为逆相变过程中的一次不完全相变循环, Step 3 称为逆相变过程中的第二次完全相变加热。在 Step 3 加热过程中逆相变在 t_i 温

① 收稿日期: 2005 - 07 - 15; 修订日期: 2005 - 08 - 20

作者简介: 何向明(1978 -), 男, 副教授, 博士

通讯作者: 何向明, 博士; 电话: 0791-3801423; E-mail: hxm@jxstnu.cn

度将会出现相变速率极小值的现象, 即温度记忆效应(temperature memory effect, TME)^[7], 文献[8]称之为 TAME(thermal arrest memory effect) 现象或 SMART (step-wise martensite to austenite reversible transformation) 现象^[9, 10]。与此相对应, 图 1(b) 所示为冷却过程中的不完全循环示意图。但是, 以往的研究报道主要集中在单斜结构马氏体与母相相变($B19' \rightarrow B2$) 过程中的温度记忆效应, 目前对于正交结构马氏体与母相相变($B19 \rightarrow B2$) 过程中的温度记忆效应还少见报道。研究发现, 以 Cu 替代近等摩尔比 Ti-Ni 合金中的 Ni, Ti-Ni-Cu 合金能发生两阶马氏体相变, 冷却过程中首先由母相转变为正交结构马氏体, 随温度的进一步降低又从正交结构马氏体转变为单斜结构马氏体^[11-13]。此外, Ti-Ni-Cu 三元记忆合金的温度记忆效应的研究报道也很少涉及。本文作者采用差示扫描量热仪(DSC) 系统地研究了 $Ti_{50}Ni_{35}Cu_{15}$ 合金中 $B19 \rightleftharpoons B2$ 相变过程中以及 $Ti_{50}Ni_{45}Cu_5$ 合金中 $B19' \rightleftharpoons B2$ 相变过程中的温度记忆效应。

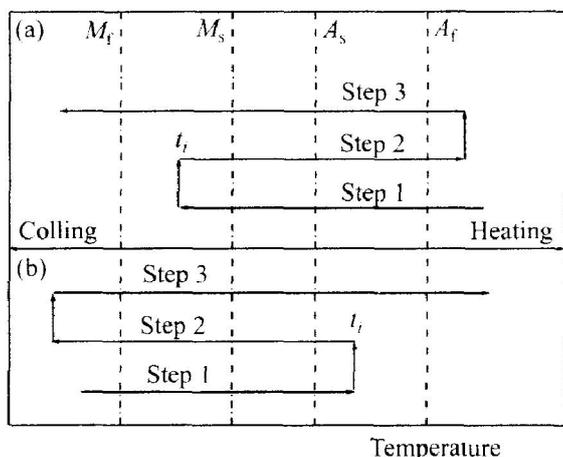


图 1 不完全相变循环过程示意图

Fig. 1 Schematic illustration of incomplete transformation cycling

(a) —In heating process; (b) —In cooling process

1 实验

实验合金的名义成分为 $Ti_{50}Ni_{35}Cu_{15}$ 和 $Ti_{50}Ni_{45}Cu_5$ (摩尔分数, %), 以纯度为 99.7% 的海绵钛, 99.96% 的电解镍板和 99.7% 的纯铌板为原料, 采用氧化钙坩埚, 真空感应熔炼制备, 铸锭质量为 10 kg。 $Ti_{50}Ni_{45}Cu_5$ 合金铸锭经 850 °C 均匀化退火 24 h 后, 最终热锻, 热轧成厚度为 1.5 mm 的板材。文献[12]报道, 当铜含量超过 15%, 由于 Ti-Ni-Cu

合金不再适合热加工, 因此本实验中 $Ti_{50}Ni_{35}Cu_{15}$ 合金铸锭仅经 850 °C 均匀化处理 24 h 后使用。实验样品从以上合金上线切割取得, 随后对样品真空封装后在 850 °C, 0.5 h 退火处理后水淬。在 X 射线衍射以及差热测试前样品经过混合溶液 HF、 HNO_3 和 H_2O (体积比 1: 4: 5) 酸洗处理去除表面氧化皮。X 射线衍射分析在日本理学 (Rigaku) D/max-2500pc 型 X 射线衍射仪上进行。合金的温度记忆效应用 PerkinElmer Pyris Diamond 型差示扫描量热仪测试。

2 结果与讨论

$Ti_{50}Ni_{45}Cu_5$ 和 $Ti_{50}Ni_{35}Cu_{15}$ 记忆合金在室温时的 X 射线衍射谱如图 2 所示。由图可见, 当 Cu 含量为 5% 时, Ti-Ni-Cu 三元合金相变行为与 Ti-Ni 二元合金类似, 冷却时发生 $B2 \rightarrow B19'$ 相变, 图 2 中所示的衍射谱上仅出现单斜 $B19'$ 结构马氏体相以及 $B2$ 相的峰。当 Cu 含量为 15% 时, 衍射谱上主要为正交 $B19$ 结构马氏体相以及 $B2$ 相的峰, 而单斜 $B19'$ 结构马氏体相的衍射峰没有出现, 可见该合金在冷却时将首先发生 $B2 \rightarrow B19$ 相变。该结果与文献[12]研究报道的一致。

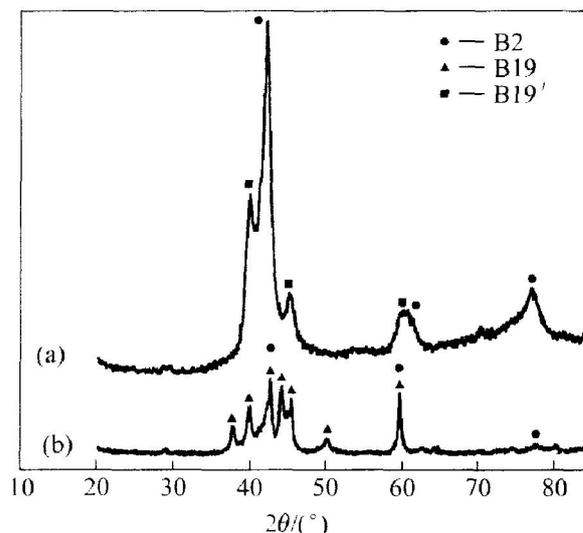


图 2 室温时 $Ti_{50}Ni_{45}Cu_5$ (a) 和 $Ti_{50}Ni_{35}Cu_{15}$ (b) 形状记忆合金固溶处理后的 X 射线衍射谱

Fig. 2 XRD patterns of $Ti_{50}Ni_{45}Cu_5$ (a) and $Ti_{50}Ni_{35}Cu_{15}$ (b) shape memory alloy after solution-treated at room temperature

图 3 所示为 $Ti_{50}Ni_{45}Cu_5$ 和 $Ti_{50}Ni_{35}Cu_{15}$ 记忆合金的完全相变行为。由图可见, $Ti_{50}Ni_{45}Cu_5$ 合金在冷却和加热过程中发生 $B2 \rightleftharpoons B19'$ 相变, 而在

Ti₅₀Ni₃₅Cu₁₅ 合金中进行的是 B2 ⇌ B19 相变。在吸热和放热曲线上用切线法确定马氏体相变的开始、终了温度 (M_s , M_f), 逆相变的开始、终了温度 (A_s , A_f)。 M_s , M_f , A_s 以及 A_f 相变温度测量结果分别为 56、36、52 和 75 °C 以及 76、53、61 和 81 °C。

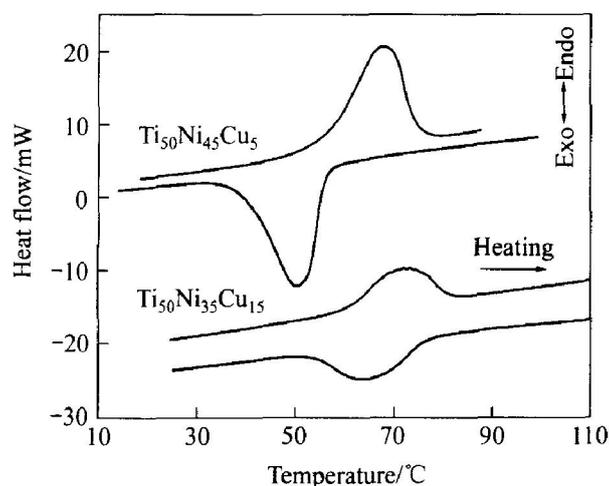


图 3 Ti₅₀Ni₄₅Cu₅ 和 Ti₅₀Ni₃₅Cu₁₅ 形状记忆合金固溶处理后的完全相变行为 (850 °C, 0.5 h, 水冷)

Fig. 3 DSC curves of complete transformation for Ti₅₀Ni₄₅Cu₅ and Ti₅₀Ni₃₅Cu₁₅ shape memory alloys solution-treated at 850 °C for 0.5 h followed by water quenching

Ti₅₀Ni₃₅Cu₁₅ 记忆合金在冷却过程中经过一次不完全相变循环后的温度记忆效应如图 4 所示。结果表明, 经过一次不完全相变循环后, 在随后的冷却过程中 (Step 3) 的 DSC 放热曲线与完全循环中未经过不完全相变循环处理后的放热曲线是一致的, 并没有在 t_i 温度附近出现相变速率极小值的现象。可见, 温度记忆效应现象在冷却中的 $P \rightarrow M$ 相变过程不能发生。同 Ti₅₀Ni₃₅Cu₁₅ 合金一样, 在 Ti₅₀Ni₄₅-Cu₅ 合金冷却过程中也未发现温度记忆效应。但是, 在加热过程中这两种合金经过一次不完全相变循环后, 在随后的 Step 3 中在 t_i 温度附近出现相变速率极小值的现象, 在加热曲线上的滞留温度 t_i 附近被分成两个明显的吸热峰, 如图 5 所示。图 6 所示为 Ti₅₀Ni₃₅Cu₁₅ 记忆合金经过 3 次不完全相变循环 (停止加热温度 t_i 按照依次降低的次序) 后加热过程中的逆相变曲线。从图上可以看出, DSC 曲线总共被分割成了 4 个近相等间隔的吸热峰。显然, 温度记忆效应只在加热过程的 $M \rightarrow P$ 过程中才出现, 并且在 B19' → B2 或 B19 → B2 逆相变过程中均会出现, 可见, 温度记忆效应的发生与马氏体状态无关。一次不完全相变循环在 t_i 温度停止加热

后, TiNiCu 合金中的 NiTi 相由两部分组成, 部分马氏体发生逆转变而转变成的母相和未发生逆转变的马氏体相, 转变而来的母相在 Step 2 冷却过程中又重新转变成新的马氏体相。显然, 曲线中高温处的吸热峰对应着未发生逆转变的那部分旧马氏体相, 本文中称不完全相变循环中未曾发生相变的马氏体为 M_{old} ; 低温处的吸热峰则对应着新形成的马氏体相, 称发生过相变而转变的马氏体为 M_{new} 。在接下来的一个完全相变循环后, 相变行为与合金固溶处理后的完全相变循环后的相变行为曲线类似, 温度记忆效应不再出现, 因此在 TiNiCu 合金中的温度记忆效应是一次性效应。此外, 还值得注意的是, 从图 5 和 6 中可以发现经过不完全相变后, 对应每次 t_i 温度发生的逆相变开始温度 t'_i 都比 t_i 高, 对应于停留温度 t_i 的 t'_i 温度约高了 1 °C, 这说明完成这部分马氏体的相变需要更高的温度; 而且这部分马氏体与其后的马氏体的吸热峰均比正常马氏体的吸热峰陡一些, 相变速率更快, 其相变温度间隔要相对小得多。此外, 马氏体相变 (对应最后新形成的那部分马氏体) 逆转变开始温度提前, 其相变过程中逆转变开始温度比一次正常完全的低。这种现象同该合金经过多次完全相变热循环后的相变行为很相似^[14], 随着循环次数的增加, 马氏体相变逆转变开始温度 A_s 下降, 但下降幅度很小。

与完全相变循环不同的是, 不完全相变循环停止加热 (Step 1) 后合金中母相与马氏体相共存, 母

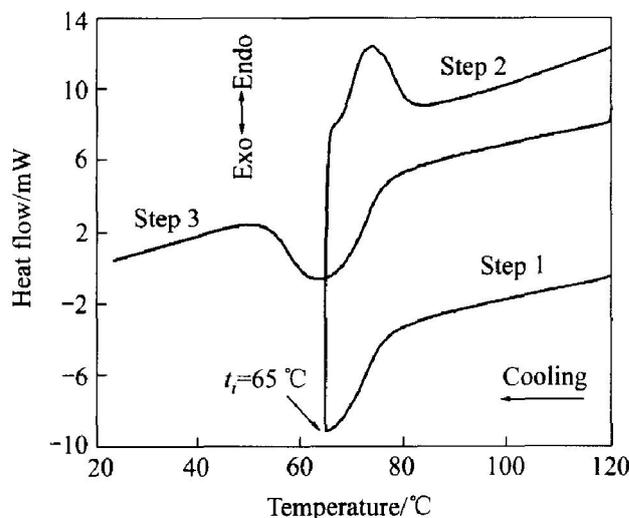


图 4 Ti₅₀Ni₃₅Cu₁₅ 记忆合金在冷却过程中经过一次不完全相变循环后的温度记忆效应

Fig. 4 DSC results of TME for Ti₅₀Ni₃₅Cu₁₅ alloy after conducting one incomplete transformation during cooling process

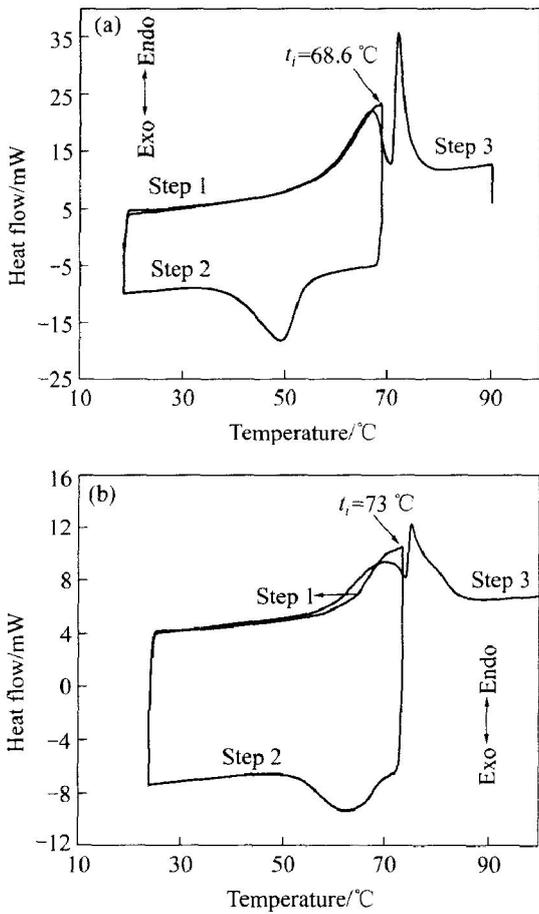


图 5 Ti₅₀Ni₄₅Cu₅ (a) 和 Ti₅₀Ni₃₅Cu₁₅ (b) 记忆合金在加热过程中经过一次不完全相变循环后的温度记忆效应

Fig. 5 Temperature memory behavior of Ti₅₀Ni₄₅Cu₅ (a) and Ti₅₀Ni₃₅Cu₁₅ (b) alloy after one incomplete transformation during heating process

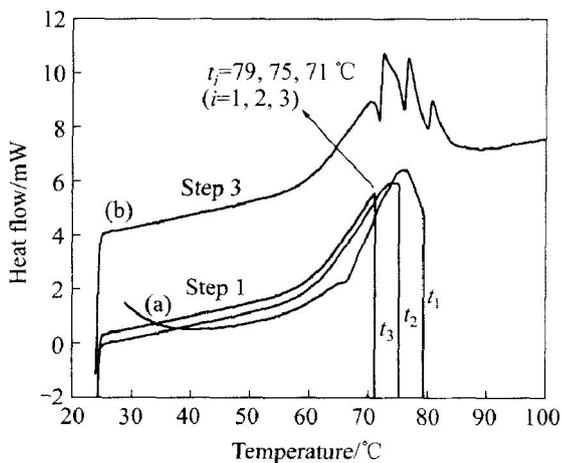


图 6 经过 3 次不完全相变后 Ti₅₀Ni₃₅Cu₁₅ 记忆合金的循环行为(a)及温度记忆效应(b)

Fig. 6 Cycling behavior(a) and temperature memory behavior(b) of Ti₅₀Ni₃₅Cu₁₅ alloy after 3 incomplete transformation

相与马氏体相有着明确的界面。在随后的冷却过程 (Step 2) 中, M_{new} 马氏体在母相内重新形核长大, M_{old} 马氏体在冷却过程中一直存在, 因此原来母相与马氏体相之间的界面被保留下来变成了新旧马氏体相之间的界面。通常热诱发所形成的马氏体, 其取向比较混乱, 在一个晶粒内可以出现不同取向的马氏体(可以是一次、二次或三次马氏体), 而不同取向的马氏体片, 其相变温度点不同, 在冷却或加热过程中, 马氏体的转变并不是同时发生的, 而是有先后顺序。一般来说, 马氏体逆相变中马氏体片消失的次序与马氏体相变中马氏体生成的次序正好相反^[15, 16]。这个先后次序实际上是由马氏体所储存的弹性能决定, 因为越是后形成的马氏体片, 其在相变过程中所储存的弹性能就越多, 在逆转变时消失越快。因此最先生成的马氏体片最后完成逆相变, 而最后生成的马氏体片则最先完成相变。而在不完全相变循环过程中, M_{new} 马氏体是在 M_{old} 马氏体相后形成的, 因此 M_{new} 马氏体所储存的弹性能是在已有马氏体储存的弹性能的基础上累加的^[15], 随着不完全相变循环次数的增加, 最后形成的那部分新马氏体能储存最多量的弹性能。由于马氏体间界面的限制, 新形成的马氏体孪晶只能在界面所局限的小范围生成, 无法形成贯穿晶粒的大马氏体孪晶^[16]。更多界面的存在将增加马氏体片所储存的弹性能^[17], 由此, 最后形成的那部分马氏体相对储存了较多的弹性能, 因此在 Step 3 中转变的速率就相对快得多, 因此 M_{new} 马氏体的相变置前。

3 结论

1) 温度记忆效应只在 Ti-Ni-Cu 合金 $M \rightarrow P$ 逆相变过程中才出现, 而在 $P \rightarrow M$ 相变过程中未出现。在随后的完全循环过程中, 温度记忆效应不再出现, DSC 相变曲线又将会“恢复”到其原始形态。

2) Ti-Ni-Cu 合金中马氏体结构对温度记忆效应影响甚微, 温度记忆效应在 Ti-Ni-Cu 合金中经过不完全相变循环后在随后的加热过程中的单斜结构马氏体与母相逆相变 ($B19' \rightarrow B2$) 以及正交结构马氏体与母相逆相变 ($B19 \rightarrow B2$) 中均能发生。

REFERENCES

[1] Ecklemeyer K H. The effect of alloying on the shape memory phenomenon in nitinol[J]. Scripta Metall, 1976, 10: 667 - 672.

- [2] Paula A S, Canejo J P H G, Martins R M S, et al. Effect of thermal cycling on the transformation temperature ranges of a NiTi shape memory alloy[J]. Mater Sci Eng A, 2004, A378: 92 - 96.
- [3] Matsumoto H. Transformation behaviour with thermal cycling in NiTi alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2003, 350: 213 - 217.
- [4] Wayman C M, Cornelius I, Shimizu K. Transformation behavior and the shape memory in thermally cycled TiNi[J]. Scripta Metall, 1972, 6: 115 - 122.
- [5] Miyazaki S, Igo Y, Otsuka K. Effect of thermal cycling on the transformation temperatures of TiNi alloys[J]. Acta Metall, 1986, 34: 2045 - 2051.
- [6] Liu Y N, Yang H, Voigt A. Thermal analysis of the effect of aging on the transformation behaviour of Ti-50.9at.%Ni[J]. Mater Sci Eng A, 2003, A360: 350 - 355.
- [7] Zheng Y J, Cui L S, Schrooten J. Temperature memory effect of a nickel-titanium shape memory alloy[J]. Applied Physics Letters, 2004, 84: 31 - 33.
- [8] Madangopal K, Banerjee S, Lele S. Thermal arrest memory effect[J]. Acta Metall Mater, 1994, 42: 1875 - 1882.
- [9] Airoidi G, Corsi A, Riva G.. Step-wise martensite to austenite reversible transformation stimulated by temperature or stress: a comparison in NiTi alloys[J]. Mater Sci Eng A, 1998, A241: 233 - 240.
- [10] Airoidi G, Riva G. Step-wise stimulated martensitic transformations[J]. Key Eng Mater, 1990, 48: 5 - 16.
- [11] Nam T H, Saburi T, Kawamura Y, et al. Shape memory characteristics associated with the transformations in a Ti-40Ni-10Cu (at.%) alloy[J]. Mater Trans JIM, 1990, 31: 262 - 269.
- [12] Nam T H, Saburi T, Nakata Y, et al. Shape memory characteristics and lattice deformation in TiNiCu alloys[J]. Mater Trans JIM, 1990, 31: 1050 - 1056.
- [13] Nam T H, Saburi T, Shimizu K. Cu content dependence of shape memory characteristics in TiNiCu alloys[J]. Mater Trans JIM, 1990, 31: 959 - 967.
- [14] Luo S H, Li Y D. Effects of heat treatment processes and thermal cycling times on transformation characteristics of TiNiCu shape memory alloy[J]. Nonferrous Metal, 2003, 55(3): 5 - 9.
- [15] 郑雁军, 崔立山. TiNi合金不完全相变的温度记忆效应[J]. 金属学报, 2004, 40(9): 915 - 919.
- ZHENG Yan-jun, CUI Li-shan. Temperature memory effect of partial transformation in TiNi alloys[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2004, 40(9): 915 - 919.
- [16] Tong H C, Wayman C M. Characteristic temperature and other properties of thermoelastic martensites[J]. Acta Metall, 1974, 22: 887 - 896.
- [17] Liu Y N, Favier D. Stabilization of martensite due to shear deformation via variant reorientation in polycrystalline NiTi[J]. Acta Mater, 2000, 48: 3489 - 3499.

(编辑 龙怀中)