

Ti_{43.5}Ni_{47.0}Nb_{9.0}Zr_{0.5} 合金的相变和记忆功能

王 健, 张慧博, 金 伟, 刘羽寅

(中国科学院 金属研究所, 沈阳 110016)

摘 要: 通过示差扫描量热仪、扫描电镜和电子试验机研究 Ti_{43.5}Ni_{47.0}Nb_{9.0}Zr_{0.5} 丝的相变、显微组织和记忆功能。结果表明: 热拉态 Ti_{43.5}Ni_{47.0}Nb_{9.0}Zr_{0.5} 丝在室温至 170 °C 的温度范围内观察不到相变发生, 在 750 °C 退火时, M_s 点和 A_s 点分别为 -107 °C 和 -12 °C; 随着变形量的增加, 逆马氏体相变温度大幅度升高, 相变热滞变宽; 当变形量为 13% 时, 恢复应力达到最大值, 为 682 MPa, 此时恢复应变为 6.3%; 恢复应力松弛曲线显示 Ti_{43.5}Ni_{47.0}Nb_{9.0}Zr_{0.5} 丝达到最大恢复应力后随温度的降低, 恢复应力下降, 在 -20 ~ -30 °C 范围内, 恢复应力降至 300 MPa 以下。

关键词: Ti_{43.5}Ni_{47.0}Nb_{9.0}Zr_{0.5} 合金; 热拉; 相变; 记忆功能

中图分类号: TF 804.3

文献标志码: A

Phase transformation and memory function of Ti_{43.5}Ni_{47.0}Nb_{9.0}Zr_{0.5} alloy

WANG Jian, ZHANG Hui-bo, JIN Wei, LIU Yu-yin

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

Abstract: The phase transformation, microstructure and memory function of Ti_{43.5}Ni_{47.0}Nb_{9.0}Zr_{0.5} wire were studied by differential scanning calorimetry, scanning electronic microscopy and electronic tensile machine. The results show that phase transformation of hot-drawn Ti_{43.5}Ni_{47.0}Nb_{9.0}Zr_{0.5} does not appear between room temperature and -170 °C. After annealing at 750 °C, M_s is -107 °C, and A_s is -12 °C. The reverse transformation temperature increases quickly and transformation hysteresis becomes wide with increasing deformation. The recovery stress reaches the maximum value of about 682 MPa with deformation of 13%, and the recovery strain is 6.3%. The curve of recovery stress relaxation indicates that the recovery stress begins to drop with decreasing temperature after the maximum recovery stress appear, the recovery stress is lower than 300 MPa between -20 °C and -30 °C.

Key words: Ti_{43.5}Ni_{47.0}Nb_{9.0}Zr_{0.5} alloy; hot-drawing; phase transformation; memory function

TiNiNb 合金是在 TiNi 合金基础上发展起来的宽热滞形状记忆合金^[1-4]。与 TiNi 合金相比, TiNiNb 合金的相变温度滞后明显加宽^[5-8], 其中以 Ti₄₄Ni₄₇Nb₉ 合金的热滞变宽最为显著。Ti₄₄Ni₄₇Nb₉ 合金因其良好的形状记忆效应和力学性能成为良好的管接头材料而备受关注。在 TiNiNb 合金中添加微量的 Zr 有助于改善合金的强度, 这是因为 Zr 与 Ti 在化学周期表中处于同一族, 在合金中可以占据 Ti 位。为了进一步提高 Ti₄₄Ni₄₇Nb₉ 合金的性能, 本文作者

研究在 Ti₄₄Ni₄₇Nb₉ 合金中添加微量 Zr 后合金的相变和记忆功能的变化。

1 实验

以 Ti₄₄Ni₄₇Nb₉ 合金为母合金, 以 0.5% (摩尔分数) Zr 代 Ti, 采用真空感应熔炼, 锭型为 10 kg, 铸锭经锻造、热轧、热拉成 $d1.7$ mm 的丝材, 用线切割切

取试样进行差热、显微组织、拉伸和记忆功能测试, 试样的热处理制度为 750 ℃, 25 min, AC。将差热试样样品磨去氧化层。通过 PekinElmer Pyris Dymond 示差扫描量热仪测定热拉态和热处理后样品的相变过程。升、降温速率为 20 ℃/min, 用切线法在 DSC 曲线上确定相变温度。显微组织试样经镶嵌、研磨、抛光和腐蚀, 在 SHIMADZU SSX-550 型扫描电镜下观察其显微组织。在电子试验机上测定试样在不同温度下的拉伸性能, 记忆功能的测量方法是将试样降温至 -50 ℃, 分别施以 7%、10%、13% 和 17% 的预变形, 卸载后升温测定恢复应变和恢复力。

2 结果与讨论

2.1 退火温度对 DSC 曲线的影响

图 1 所示为热拉态和经 700 ℃、750 ℃ 处理后 $\text{Ti}_{43.5}\text{Ni}_{47.0}\text{Nb}_{9.0}\text{Zr}_{0.5}$ 丝的 DSC 曲线。

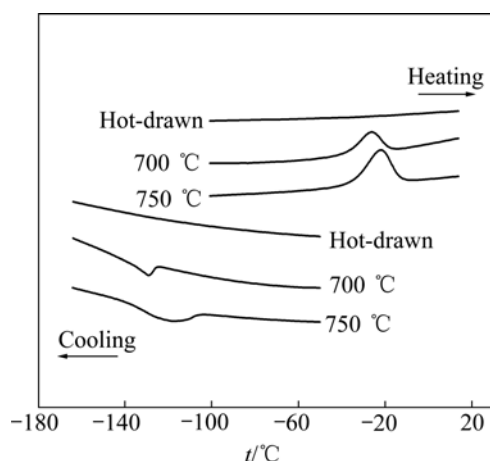


图 1 退火温度对 $\text{Ti}_{43.5}\text{Ni}_{47.0}\text{Nb}_{9.0}\text{Zr}_{0.5}$ 热拉丝 DSC 曲线的影响

Fig.1 Effects of annealing temperature on DSC curves of $\text{Ti}_{43.5}\text{Ni}_{47.0}\text{Nb}_{9.0}\text{Zr}_{0.5}$ wire

由图 1 可知, 热拉态的 $\text{Ti}_{43.5}\text{Ni}_{47.0}\text{Nb}_{9.0}\text{Zr}_{0.5}$ 丝在冷却和加热过程中没有发生相变, 经 700 ℃ 处理后, 形变缺陷密度降低, 应力场对相变的抑制作用逐渐减小, 相变出现。冷却时, M_s 点出现在 -125 ℃, 马氏体相变峰很小; 加热时, 逆马氏体相变开始温度为 -17 ℃; 热处理温度升至 750 ℃, 冷却和加热时相变峰变得很明显, 并向高温方向移动, M_s 点升高了近 20 ℃, 为 -107 ℃。

2.2 热拉对显微组织的影响

图 2 所示为 $\text{Ti}_{43.5}\text{Ni}_{47.0}\text{Nb}_{9.0}\text{Zr}_{0.5}$ 合金丝沿轴线方向的显微组织。由图 2 可知, 热拉态和经 750 ℃ 处理

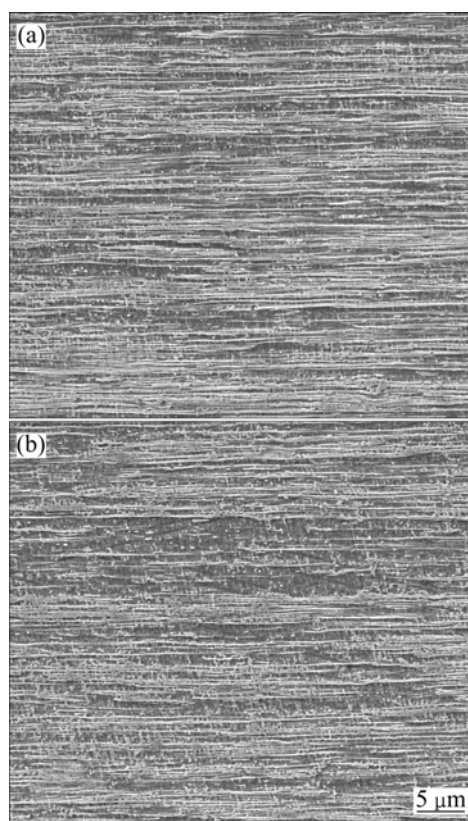


图 2 $\text{Ti}_{43.5}\text{Ni}_{47.0}\text{Nb}_{9.0}\text{Zr}_{0.5}$ 热拉丝平行轴向的显微组织

Fig.2 Microstructures of $\text{Ti}_{43.5}\text{Ni}_{47.0}\text{Nb}_{9.0}\text{Zr}_{0.5}$ wire parallel to axis: (a) Hot-drawing; (b) 750 ℃, 25 min, AC

后的合金丝沿轴向方向均可以观察到明显的加工流线, 只是后者的加工流线密度较小, 750 ℃ 处理可以在一定程度上消除热加工对合金内部组织形态的影响, 降低形变缺陷。

2.3 变形温度对拉伸性能的影响

图 3 所示为 $\text{Ti}_{43.5}\text{Ni}_{47.0}\text{Nb}_{9.0}\text{Zr}_{0.5}$ 丝经 750 ℃ 处理后在不同温度下的拉伸曲线。由图 3 可以看出, $\text{Ti}_{43.5}\text{Ni}_{47.0}\text{Nb}_{9.0}\text{Zr}_{0.5}$ 丝的拉伸性能随拉伸温度的变化呈明显区别。室温拉伸时, 屈服强度 $\sigma_{0.2}$ 为 603 MPa, 伸长率 δ 为 32.8%; 而变形温度在 100~200 ℃ 之间时, 合金丝的塑性迅速恶化, 强度明显提高; 100 ℃ 时, 伸长率降至 13%, 同时屈服强度 $\sigma_{0.2}$ 超过 800 MPa, 继续升高变形温度至 150 和 200 ℃ 后, 屈服强度变化不大, 伸长率略有下降。

$\text{Ti}_{43.5}\text{Ni}_{47.0}\text{Nb}_{9.0}\text{Zr}_{0.5}$ 丝室温下拉伸, 屈服时产生应力诱发马氏体相变, 同时伴有富 Nb 相的塑性变形, 此时的强度较低。变形温度超过 100 ℃ 后, 合金在母相弹性变形结束后直接产生塑性变形然后断裂。由于母相的屈服强度远高于应力诱发马氏体相变的临

界应力^[9-11], 所以屈服点明显高于室温的。同时, 由于缺少应力诱发马氏体相变产生的延伸塑性, 导致伸长率大幅下降, 低于 15%。

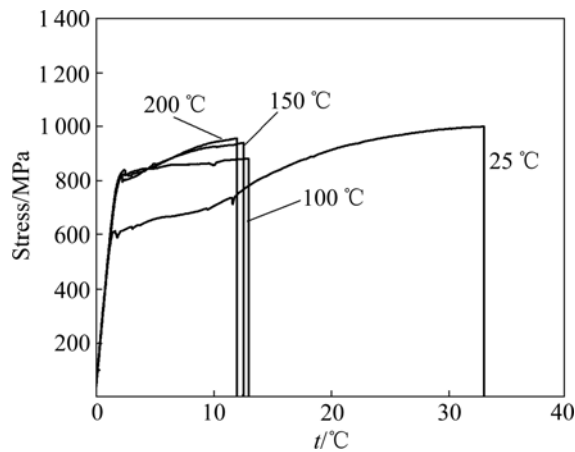


图 3 $\text{Ti}_{43.5}\text{Ni}_{47.0}\text{Nb}_{9.0}\text{Zr}_{0.5}$ 丝不同温度下的拉伸性能

Fig.3 Tensile properties of $\text{Ti}_{43.5}\text{Ni}_{47.0}\text{Nb}_{9.0}\text{Zr}_{0.5}$ wire at different temperatures

图 4 所示为升温测得的变形量与恢复应变和形状恢复率的关系。由图 4 可看出, 变形量在 7%至 17% 之间变化时, 随着变形量的增加可恢复应变量不断提高, 但变化过程分为两个阶段, 变形量不超过 10%时, 增加变形量使可恢复应变量迅速上升, 当变形量为 7% 时, ε_r 为 3.9%; 当变形量增至 10%时, ε_r 为 6.2%。由此可看出, 变形量变化 3%, 可恢复应变量提高了 2%, 在这个区间内变形, 合金丝处于马氏体再取向和弹性变形初始阶段, 此时的变形量的增加主要由母相的弹性变形和马氏体相马氏体再取向和弹性变形提供,

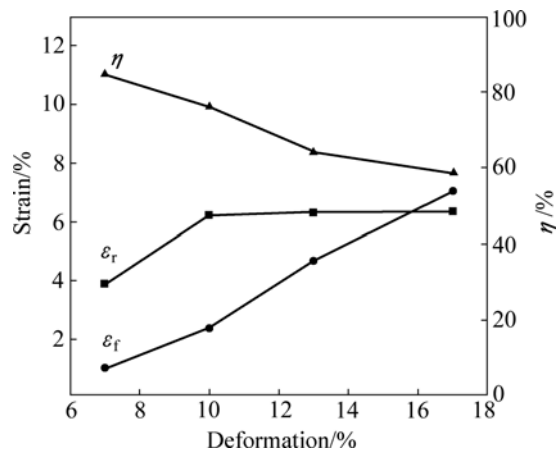


图 4 变形量对 $\text{Ti}_{43.5}\text{Ni}_{47.0}\text{Nb}_{9.0}\text{Zr}_{0.5}$ 丝 ε_r , ε_f 和 η 影响

Fig.4 Effects of deformation on ε_r , ε_f and η of $\text{Ti}_{43.5}\text{Ni}_{47.0}\text{Nb}_{9.0}\text{Zr}_{0.5}$ wire

卸载后, 升温已经转变的马氏体相很容易重新转变为母相, 因而可恢复应变量迅速提高。形状回复率也保持在很高的水平上, 超过了 75%。变形量由 10%升至 7%的过程中, 可恢复应变量的增加变得非常缓慢, 变形量增加了 7%, 可恢复应变只提高了不到 0.2%。而残余变形却以近似线性的方式大幅度增加, 在 17% 的变形处, 残余变形为 7.1%, 已经明显高于可恢复应变(6.4%), 导致形状恢复率迅速降低。这主要是因为随着变形超过 13%, 再取向马氏体相弹性变形结束, 从而进入塑性变形阶段, 因塑性变形引入的位错和滑移等缺陷会使升温时逆马氏体相变过程受到阻碍, 可恢复应变的增加量迅速降低, 形状恢复率也随之降低。

表 1 所列为变形量不断增大后逆相变温度 A'_s 和 A'_f 以及热滞(A'_f-M_s)的变化。

表 1 不同变形量下 $\text{Ti}_{43.5}\text{Ni}_{47.0}\text{Nb}_{9.0}\text{Zr}_{0.5}$ 丝的逆相变温度

Table 1 Reverse transformation temperature of $\text{Ti}_{43.5}\text{Ni}_{47.0}\text{Nb}_{9.0}\text{Zr}_{0.5}$ wire after different deformations

Deformation/%	$A'_s/$	$A'_f/$	$A'_f-M_s/$
7	1.7	25.5	108.7
10	30.0	57.7	137.0
13	48.0	82.7	153.0
17	66.1	107	173.1

随着变形量上升, A'_s 和 A'_f 点向高温区间移动的同时相变热滞得到大幅度提高; 变形量为 7%时, A'_s 为 1.7, 继续加大变形量至 10%后, A'_s 提高到 30; 变形量为 17%时, A'_s 点达到 66, 相变热滞超过 170。由此判断, 要想使 $\text{Ti}_{43.5}\text{Ni}_{47.0}\text{Nb}_{9.0}\text{Zr}_{0.5}$ 热拉丝变形后避免在室温发生形状恢复, 其变形量应当超过 10%。 $\text{Ti}_{43.5}\text{Ni}_{47.0}\text{Nb}_{9.0}\text{Zr}_{0.5}$ 合金丝变形量的增加导致逆相变温度升高的原因可以用 $\text{Ti}_{44}\text{Ni}_{47}\text{Nb}_9$ 合金的宽热滞效应理论来解释^[8-9], $\text{Ti}_{43.5}\text{Ni}_{47.0}\text{Nb}_{9.0}\text{Zr}_{0.5}$ 合金内存在富 Nb 相和基体相, 富 Nb 相属于软相, 在应力诱发马氏体相变过程中, 当变形量达到一定程度时, 富 Nb 相产生塑性变形会弛豫马氏体相变的弹性应变能^[12-15], 使马氏体稳定化, 从而提高了逆马氏体相变温度。

2.4 变形量对恢复应力的影响

图 5 所示为不同变形量下 $\text{Ti}_{43.5}\text{Ni}_{47.0}\text{Nb}_{9.0}\text{Zr}_{0.5}$ 热拉丝恢复应力—温度曲线。由图 5 可知, 增大变形量恢复应力随之上升, 变形量增至 13%时, 恢复应力达到

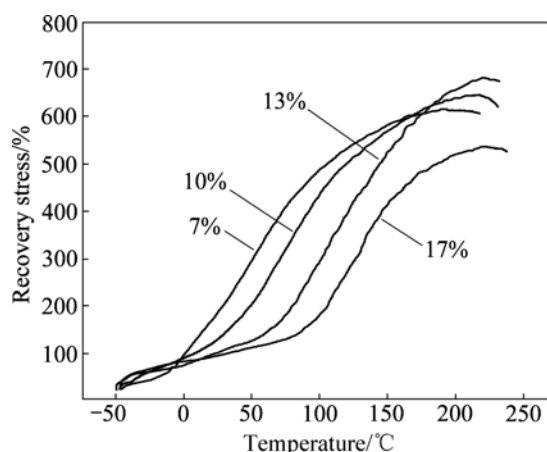


图 5 不同变形量下 $\text{Ti}_{43.5}\text{Ni}_{47.0}\text{Nb}_{9.0}\text{Zr}_{0.5}$ 丝恢复应力—温度曲线

Fig.5 Recovery stress—Temperature curves of $\text{Ti}_{43.5}\text{Ni}_{47.0}\text{Nb}_{9.0}\text{Zr}_{0.5}$ wire at different deformations

最大值, 为 682 MPa; 继续增大变形量, 恢复应力迅速下降, 当变形量达到 17% 后, 恢复应力降至 535 MPa, 降低近 150 MPa。当变形量低于 13% 时, 合金丝发生马氏体相再取向和再取向马氏体的弹性变形, 增大的变形量主要由基体相转变的马氏体再取向和弹性变形提供, 升温时, 逆转变的马氏体量增加, 恢复应力不断升高; 当变形量超过 13% 后, 已经转变的马氏体相开始出现塑性变形, 回复能力减弱, 同时由于富 Nb 相塑性变形的弛豫, 导致升温时逆转变的马氏体量减小, 恢复应力降低。

2.5 恢复应力的松弛行为

利用形状记忆合金在形状恢复时, 位移受到约束条件产生恢复应力的特性可以制作紧固或连接件, 而紧固或连接的可靠性取决于其产生的最大恢复应力。温度变化时, 将导致恢复应力发生变化, 出现应力松弛, 严重时被紧固或连接件因应力松弛而拉脱失效。目前, 有关高温应力松弛行为报道的较多, 低温条件下的应力松弛行为报道很少。因此, 有必要了解合金产生最大恢复应力后, 温度降低时恢复应力的变化过程。

图 6 所示为在约束条件下升温、冷却过程中不同变形量时 $\text{Ti}_{43.5}\text{Ni}_{47.0}\text{Nb}_{9.0}\text{Zr}_{0.5}$ 丝的恢复应力随温度的变化曲线。由图 6 可看出, 达到最大恢复应力后, 恢复应力在降温时的变化过程分为两个阶段。第一阶段, 恢复应力随温度的下降逐渐降低, 温度降至室温附近时, 曲线出现拐点, 拐点以下温度继续降低直至 M_s

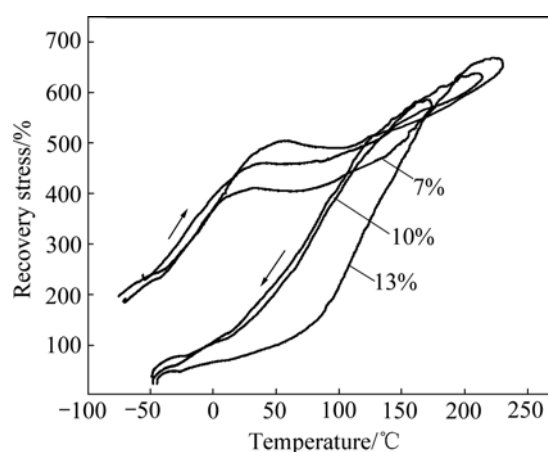


图 6 不同变形量下 $\text{Ti}_{43.5}\text{Ni}_{47.0}\text{Nb}_{9.0}\text{Zr}_{0.5}$ 丝低温恢复应力松弛曲线

Fig.6 Recovery stress relaxation curves at low temperature of $\text{Ti}_{43.5}\text{Ni}_{47.0}\text{Nb}_{9.0}\text{Zr}_{0.5}$ wire at different deformations

点附近时, 恢复应力迅速下降, 在 $-20\sim-30$ 范围内, 恢复应力降至 300 MPa 以下失去紧固连接的可靠性。

3 结论

1) 热拉态 $\text{Ti}_{43.5}\text{Ni}_{47.0}\text{Nb}_{9.0}\text{Zr}_{0.5}$ 丝在室温至 170 的温度范围内观察不到相变发生, 经 750 退火时, M_s 点为 -107 。

2) 恢复应力随着变形量的增大而上升, 变形量为 13% 时, 恢复应力达到最大值, 为 682 MPa; 此时恢复应变为 6.3%, 继续增大变形量, 恢复应力迅速下降。

3) $\text{Ti}_{43.5}\text{Ni}_{47.0}\text{Nb}_{9.0}\text{Zr}_{0.5}$ 热拉丝达到最大恢复应力后, 随温度降低恢复应力下降, 在 $-20\sim-30$ 范围内, 恢复应力降至 300 MPa 以下。

REFERENCES

- [1] GRENIGER A B, MOORADIAN V G. Phase transformation in alloy system[J]. Trans AIME, 1983, 128: 337-341.
- [2] CHANG L C, READ T A. Plastic deformation and diffusionless phase changes in metals-the gold-cadmium beta phase[J]. Trans AIME, 1951, 189: 47-52.
- [3] BUEHLER M J, GILFRICH J V, WELLERY K G. Effect of low-temperature phase change on the mechanical properties of alloys near composition TiNi[J]. J Appl Phys, 1963, 34: 1475-1477.
- [4] MELTON K N, SIMPSON J, DUERIG T W. ICOMT 1986, Jap

- Inst Metals, 1986, 1053:
- [5] MYAZAKI S, OTSUKA K. Stress-induced martensite in a NiTiNb shape memory alloy[J]. INIJ International, 1989, 29: 353–356.
- [6] ZHAO L C. Study of Ti-Ni-Nb shape memory alloys with a wide hysteresis[J]. Materials Science Forum, 2000, 327/328: 23–30.
- [7] 舟久保, 熙 康. 形状记忆合金[M]. 北京: 机械工业出版社, 1992.
- ZHOU Jiu-bao, XI Kang. Shape memory alloy[M]. Beijing: China Machine Press, 1992.
- [8] DUERIG T W, MELTON K, PROFT J L. Wide hysteresis shape memory alloys[M]. London: Tterworth-Heinemann Press, 1990: 130–136.
- [9] 赵连成, 蔡 伟, 郑玉峰. 合金的超弹性和形状记忆效应[M]. 北京: 国防工业出版社, 2002.
- ZHAO Lian-cheng, CAI Wei, ZHENG Yu-feng. Shape memory alloy and superelasticity[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2002.
- [10] ZHANG L C, ZHAO L C, DUERIG T W, WAYMAN C M. Effect of deformation on the transformation hysteresis and shape memory effect in a $\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{44}\text{Nb}_9$ alloy[J]. Scr Metall Mater, 1990, 24: 1807–1812.
- [11] 蔡 伟, 张春生, 赵连城. 热变形对 Ni-Ti-Nb 宽滞后记忆合金显微组织和力学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 1994, 14(4): 69–72.
- CAI Wei, ZHANG Chun-sheng, ZHAO Lian-cheng. Effects of hot deformation on microstructure and mechanic properties of wide hysteresis Ni-Ti-Nb alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1994, 14(4): 69–72.
- [12] PIAO M, MIYAZAKI S, OTSUKA K. Characteristics of deformation and transformation in $\text{Ti}_{44}\text{Ni}_{47}\text{Nb}_9$ shape memory alloys[J]. Materials Transactions JIM, 1992, 33(4): 346–357.
- [13] MYAZAKI S, OTSUKA K. Development of shape memory alloy[J]. ISIJ International, 1989, 29: 353–377.
- [14] ZHANG C S, ZHAO L C, DUERIG T W, WAYMAN C M. Effect of deformation on the transformation hysteresis and shape memory effect in a $\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{44}\text{Nb}_9$ alloy[J]. Scr Metall Mater, 1990, 24(4): 1807–1812.
- [15] ZHAO L C, DUERIG T W, JUSTI S, MELON K K, et al. The study of niobium-rich precipitates in a Ni-Ti-Nb shape memory alloy[J]. Scr Metall Mater, 1990, 24: 221–225.

(编辑 龙怀中)