

两种不同变形方式对 NiTi 合金回复特性的影响

李艳锋, 米绪军, 高宝东, 尹向前

(北京有色金属研究总院 有色金属材料制备加工国家重点实验室, 北京 100088)

摘要: 研究了马氏体再取向 (MR) 和应力诱发马氏体转变 (SIM) 两种不同变形方式对 Ni50.2Ti49.8 合金拉伸性能及预应变后加热回复特性的影响。结果表明: 拉伸变形中, MR 变形方式的应力平台结束时的应变值较 SIM 变形方式大。在拉伸预应变处于应力平台阶段时, 两种变形方式在相同预应变后加热回复有相同的记忆能力; 在拉伸预应变大于应力平台时, 两种变形方式在相同预应变后加热回复, SIM 变形方式的逆相变温度和回复应变略高于 MR 变形方式。

关键词: NiTi 形状记忆合金; 马氏体再取向; 应力诱发马氏体转变; 回复特性

中图分类号: TG139+.6

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)12-2155-04

NiTi 形状记忆合金由于其独特的记忆特性, 在航空航天、机械、医学、建筑等领域得到了广泛应用^[1-3]。热弹性马氏体相变是 NiTi 合金具有形状记忆效应的基础。在马氏体状态和奥氏体状态下施加应力变形时其变形机制不相同。马氏体状态加载时发生马氏体再取向 (martensite reorientation, 以下简称 MR), 而奥氏体状态下加载时发生应力诱发马氏体转变 (stress-induced martensitic transformation, 以下简称 SIM)。MR 和 SIM 的变形机制已得到广大学者的广泛研究。Y. Liu 等人^[4]研究了 NiTi 合金在马氏体状态拉伸变形过程中的组织演变, 随着拉伸应变量的增加, 不同取向马氏体沿应力方向发生再取向, 马氏体孪晶逐步消失, 位错发生重排并不断增多。Yinong Liu 等人^[5]研究了近等原子比 NiTi 合金拉伸变形时 MR 和 SIM 的变形方式对母相和马氏体相的弹性模量的影响, 认为变形温度、变形速率、应变量都是影响弹性模量的因素。MR 和 SIM 两种变形方式对 NiTi 合金的拉伸性能及回复特性的研究鲜有报道。

本实验选择 Ni50.2Ti49.8 合金为研究对象, 其相变温度 A_s 高于室温, M_s 低于室温。将试样放入液氮后取出合金在室温下为马氏体。将试样放入高温电阻炉取出合金在室温下为奥氏体。对两种不同处理的合金在室温拉伸将发生 MR 和 SIM 两种不同的变形方式。研究两种变形方式对合金室温拉伸性能和拉伸预应变后加热回复特性的影响, 并对其影响机制进行深入分析。

1 实验

真空感应熔炼制备名义成分为 Ni50.2Ti49.8(at%) 合金, 经热锻、热轧、热拉后充分退火, 最后经多次冷拉拔至终了尺寸 $\Phi 0.3$ mm 丝材, 冷加工变形量为 48%。将 $\Phi 0.3$ mm 丝材真空封装进行 500 °C, 10 min 退火后空冷。采用 Netzsch DSC200PC 差示量热分析仪测试合金的相变温度, $M_f=-8$ °C, $M_s=4$ °C, $R_s=43$ °C, $R_f=38$ °C, $A_s=37$ °C, $A_f=53$ °C。实验室温度为 24 °C, 因此室温高于 M_s 而低于 A_s 。

将部分退火后的 Ni50.2Ti49.8 合金丝材浸入液氮中 1 min 后取出称为“过冷处理”。将剩余部分退火后的 Ni50.2Ti49.8 合金丝材在 150 °C 电炉中保温 1 min 后取出称为“过热处理”。采用 Philips APD-10 X 射线衍射仪测试过冷处理和过热处理的 Ni50.2Ti49.8 合金在室温下的相组成。在电子万能材料试验机上测试室温下过冷处理和过热处理的 Ni50.2Ti49.8 合金的拉伸性能。

将过冷处理和过热处理的 Ni50.2Ti49.8 合金丝分别在室温拉伸预应变至 4%, 8%, 12% 后卸载, 3 种不同预应变合金的记忆回复性能测试在自制的测试装置上进行。测试装置示意图如图 1 所示。预应变试样放置在温控箱中, 温控箱的升温速率为 4 °C/min, 丝材下端加载 10 MPa 的恒载荷使试样处于拉直预紧状态, 加热过程中试样发生马氏体逆相变时回复, 通过 LVTD 位移传感器测试回复位移量, 热电偶测量加

收到初稿日期: 2008-11-30; 收到修改稿日期: 2009-09-10

作者简介: 李艳锋, 男, 1981 年生, 博士生, 北京有色金属研究总院有色金属材料制备加工国家重点实验室, 北京 100088, 电话: 010-82241172, E-mail: luck_lyf@sina.com

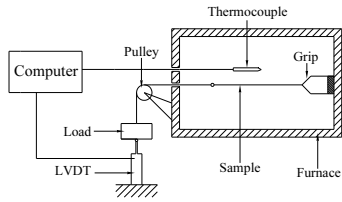


图 1 回复性能测试装置示意图

Fig.1 Schematic of the recovery property test set-up

热温度，经计算机数据处理得到应变-温度曲线来研究合金的回复特性。

2 结果与讨论

2.1 不同处理合金室温下的相组成

对于室温高于 M_s 而低于 A_s 的合金在室温下的相组成，文献[6]认为，通过不同处理室温下可获得完全马氏体相，也可获得完全奥氏体相。文献[7]提到，室温下为马氏体和奥氏体的两相混合态，显然这两种说法不相一致。本实验经“过热处理”后室温下为奥氏体（图 2 中 a），经“过冷处理”后室温下为马氏体和少量 R 相（图 2 中 b）。NiTi 合金相变属热弹性马氏体相变，马氏体的量是温度的函数，因此“过热处理”后室温高于 M_s ，不会发生马氏体转变，合金的相组成为奥氏体。同理“过冷处理”后，室温低于 A_s ，合金不会发生马氏体逆相变，合金的相组成为马氏体和少量 R 相。

2.2 马氏体再取向（MR）和应力诱发马氏体转变（SIM）对拉伸性能的影响

“过热处理”合金在室温下处于奥氏体状态，室温拉伸将发生 SIM 变形，“过冷处理”合金在室温下处于马氏体状态，室温拉伸将发生 MR 变形。两种不同状态的室温拉伸性能测试如图 3 所示。从图 3 可以

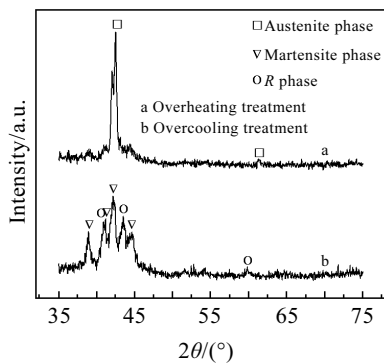


图 2 Ni50.2Ti49.8 合金“过热处理”和“过冷处理”后室温下的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of Ni50.2Ti49.8 alloy tested at room temperature

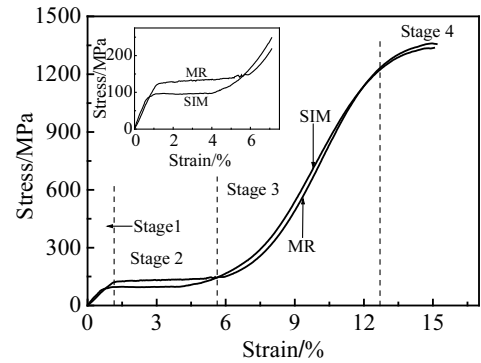


图 3 Ni50.2Ti49.8 合金室温下 MR 和 SIM 变形的应力-应变曲线

Fig.3 Stress-strain curves of Ni50.2Ti49.8 alloy deformed at room-temperature via MR and SIM

看到，合金拉伸变形过程分为 4 个阶段：第 1 阶段为合金的弹性变形区；第 2 阶段进入应力平台区为马氏体再取向(MR)或应力诱发马氏体转变(SIM)；第 3 阶段为进一步的马氏体再取向(MR)或应力诱发马氏体转变(SIM)和马氏体的弹性变形；第 4 阶段为塑性变形区。在第 2 阶段 MR 和 SIM 变形有一定的差别，MR 的应力平台值为 132 MPa，平台结束时应变为 5.8%；而 SIM 的应力平台值为 96 MPa，平台结束时应变为 4.3%。合金处于马氏体状态拉伸变形时(MR)，当应力达到克服随机排布不同取向的马氏体变体界面之间的摩擦力及晶界变形的阻力时，不同取向的马氏体将沿着应力方向发生再取向。随着再取向马氏体量的增加，需要更大的应力促进剩余杂乱取向的马氏体发生再取向。宏观上表现出随应变的增加而应力略有增加，即所谓第 2 阶段的应力平台。在平台结束时马氏体再取向大多数已完成，其应变较大，为 5.8%。合金处于奥氏体状态拉伸变形时(SIM)，应力改变了马氏体相变时的热力学条件，应力对系统做功促进马氏体的形核。当应力值达到应力诱发马氏体临界应力值时奥氏体向马氏体转变。但由于应力的方向性使得应力诱发马氏体对母相晶体学位向有选择性，具有最大 Schmid 系数的变体优先形核形成马氏体。在第 2 阶段的应力平台结束时奥氏体相并没有完全诱发转变成马氏体，较低 Schmid 系数的变体需要更大的应力诱发为马氏体。在第 3 阶段进一步发生应力诱发马氏体转变，故在第 2 阶段应力平台结束时应变较 MR 小，为 4.3%。

MR 变形的应力平台值为 132 MPa，高于 SIM 的应力平台值 96 MPa。文献[8]对 NiTiNb 合金的研究中也发现 MR 的应力平台值高于 SIM 的应力平台值，并结合热弹性马氏体相变动力学特征进行了分析。本文

作者认为，相同处理状态合金的 MR 和 SIM 变形的应力平台值主要取决于拉伸变形温度。变形温度改变将影响 MR 和 SIM 的应力平台值，其影响程度满足 Clausius-Clapeyron 方程： $dT/d\sigma = - (T_0 \varepsilon_0 / \Delta H)$ ，其中 T_0 为马氏体和奥氏体的热力学平衡温度， $T_0 = (M_s + A_f) / 2$ ， ΔH 为合金的相变热焓， ε_0 为相变应变。因此改变拉伸变形温度，MR 和 SIM 的临界应力值也会发生变化。

2.3 马氏体再取向 (MR) 和应力诱发马氏体转变 (SIM) 对回复特性的影响

在马氏体状态和奥氏体状态下分别对合金拉伸至 4%，8%，12% 后卸载，其加载和卸载曲线如图 4 所示。马氏体状态合金拉伸 4%，8%，12% 卸载后预应变分别为 3.52%，6.86%，8.92%。奥氏体状态合金拉伸 4%，8%，12% 卸载后预应变分别为 3.56%，6.82%，8.88%。

对不同预应变的合金加热回复，其应变-温度曲线如图 5 所示。利用切线法标定马氏体逆相变温度 A_s' 和 A_f' ，其回复应变如图中所标示。将不同变形方式和不同预应变后加热回复的逆相变温度和回复应变列于表 1。

不管是 MR 还是 SIM，随着预应变的增加，逆相变温度升高。对于预应变增加使逆相变温度升高的原

表 1 MR 和 SIM 不同预应变后逆相变温度与回复应变
Table 1 Reverse transformation temperatures and recoverable strain under different pre-strains via MR and SIM

	Pre-strain 4%		Pre-strain 8%		Pre-strain 12%	
	MR	SIM	MR	SIM	MR	SIM
$A_s' / ^\circ\text{C}$	57	59	66	73	83	90
$A_f' / ^\circ\text{C}$	64	65	75	80	93	99
$\varepsilon_R / \%$	3.01	3.02	5.34	5.61	6.68	6.87

因已有较多的研究^[9,10]。通常认为 NiTi 合金拉伸变形形成取向马氏体过程中，沿应力方向取向的马氏体通过界面运动吞并取向不利的马氏体长大，马氏体孪晶消失，马氏体界面数量减少，有效释放了储存在自适应马氏体变体中的弹性能。弹性能是逆相变的驱动力，驱动力的减少导致逆相变在更高的温度发生，预应变越大，弹性能释放越多，逆相变温度越高，也就是通常说的预应变导致马氏体稳定化。

拉伸变形为 4% 时，MR 逆相变温度 A_s' 和 A_f' 为 57 °C 和 64 °C 与 SIM 逆相变温度 59 °C 和 65 °C 相近，此时 MR 和 SIM 处于变形第 2 阶段尚未进入第 3 阶段，再取向马氏体的量和应力诱发马氏体的量相当，因此对于释放的弹性能也相当，其两种不同变形方式对逆相变温度影响相同。拉伸变形为 8% 时，MR 逆相变温度 A_s' 和 A_f' 为 66，75 °C，而 SIM 逆相变温度为 73，80 °C；拉伸变形为 12% 时，MR 逆相变温度 A_s' 和 A_f' 为 83，93 °C，而 SIM 逆相变温度为 90，99 °C。由此可见，当变形进入第 3 阶段时，SIM 的逆相变温度比 MR 高 5~7 °C。Geraldine Tan 等人^[11]研究表明，SIM 在拉伸变形的第 3 阶段为进一步应力诱发马氏体和弹性变形的混合区，有很大程度的应力诱发马氏体在第 3 阶段完成。而 MR 过程的马氏体再取向在第 2 阶段结束时大部分已完成。因此当拉伸变形为 8% 和 12% 时，对于 SIM 而言，部分应力诱发马氏体在远高于应力诱发马氏体临界值的应力作用下完成，在高的应力下诱发马氏体势必导致马氏体的界面推移更剧烈和细小马氏体板条体的吞并更充分，释放储存在马氏体界面间的弹性能更多，故逆相变温度高于相同拉伸变形量的 MR 变形。

分析两种变形方式对回复应变的影响，MR 拉伸变形后预应变为 3.52%，6.86%，8.92%，加热回复应变分别为 3.01%，5.34%，6.68%，SIM 拉伸变形预应变为 3.56%，6.82%，8.88%，加热回复应变分别为 3.02%，5.61%，6.87%。当拉伸变形为 4% 时，由前述分析可知，MR 变形形成的再取向马氏体的量与 SIM 诱发的马氏体量的取向和数量相当，所以在加热回复过程中，再取向马氏体能充分地逆转变为母相，对于

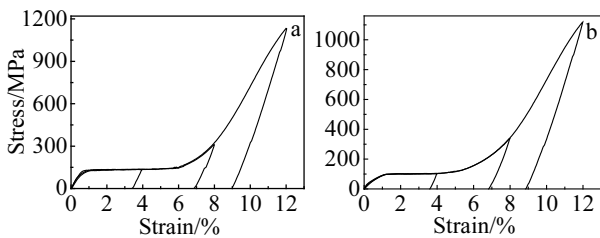


图 4 Ni50.2Ti49.8 合金室温下拉伸变形至 4%，8%，12% 后卸载曲线

Fig.4 Deformation of Ni50.2Ti49.8 alloy under tension to several strains (4%,8%,12%) and subsequent unloading: (a) MR and (b) SIM

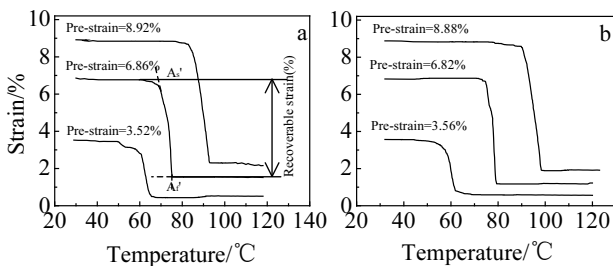


图 5 Ni50.2Ti49.8 合金不同预应变后加热回复的应变-温度曲线

Fig.5 Strain-temperature curves of Ni50.2Ti49.8 alloy via different pre-strain: (a) MR and (b) SIM

应变回复有相当的贡献, 体现出相同的回复应变变量。当拉伸变形为 8% 和 12% 时, SIM 变形比 MR 变形后加热回复有更大的回复应变, 不可回复的应变称为残余应变, 残余应变包括部分塑性变形和部分残留马氏体在加热过程中不能完全转化为母相的应变。对于 SIM 而言, 将应变平台结束前 (变形第 2 阶段) 诱发的马氏体称为 M1, 第 3 阶段应力诱发的马氏体称为 M2, 由前面分析可知, M2 在远高于应力诱发马氏体临界值的应力作用下完成。研究表明^[12], 在逆相变中马氏体的消失次序与相变中马氏体出现的次序正好相反, 即最先出现的马氏体最后完成逆相变。文献^[13]认为, M2 是在 M1 后形成的, M2 存储的弹性能是在 M1 已经存储的弹性能水平上累加的, 因此 M2 比 M1 存储更多的弹性能, 在逆相变时 M2 先于 M1 发生逆相变。因此当 SIM 拉伸变形为 8%, 12% 时, M2 优先逆相变, 其转变率高于 M1, M2 促进了马氏体的逆转变, 对于提高回复应变有很大的贡献, 因此相同预应变下 SIM 变形方式回复应变高于相同预应变的 MR 变形。

3 结 论

1) 马氏体再取向 (MR) 和应力诱发马氏体转变 (SIM) 两种不同变形方式的变形机制不同, MR 变形方式的应力平台结束时的应变值高于 SIM 变形方式。

2) 在拉伸应力平台阶段, 相同预应变后加热回复有相同的回复应变和逆相变温度。

3) 在拉伸变形第 3 阶段, SIM 变形方式会进一步应力诱发马氏体转变, 这一部分诱发的马氏体更大程度释放储存的弹性能导致逆相变温度升高, 在逆相变过程中转变为母相有利于提高回复性能。即相同预应变条件下, 加热回复时, SIM 形变方式的逆相变温度和回复应变略高于 MR 形变方式。

参考文献 References

- [1] Song G *et al.* *Engineering Structures*[J], 2006, 28: 1266
- [2] Yang Guanjun(杨冠军) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1998, 27(6): 322
- [3] Wu S K *et al.* *Mater Chem Phys*[J], 2000, 64: 81
- [4] Liu Y *et al.* *Scripta Mater*[J], 1999, 47: 1273
- [5] Liu Y N *et al.* *J Alloys Compd*[J], 1998, 270: 154
- [6] Ng K L *et al.* *Mech Mater*[J], 2006, 38: 41
- [7] Tsuchiya K *et al.* *Mater Sci Eng*[J], 2006, A438-440: 643
- [8] Yang Yazhuo(杨亚卓) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2005, 41(6): 627
- [9] Piao M *et al.* *Mater Trans JIM*[J], 1993, 34: 919
- [10] Xu H B *et al.* *Mater Sci Eng*[J], 2000, A281: 234
- [11] Tan G *et al.* *Scripta Metar*[J], 2004, 50: 193
- [12] Tong H C *et al.* *Acta Metall*[J], 1974, 22: 887
- [13] Zheng Yanjun(郑雁军) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2004, 40(9): 915

Effects of Two Different Deformation Manners on Recovery Properties of NiTi Alloy

Li Yanfeng, Mi Xujun, Gao Baodong, Yin Xiangqian

(State Key Laboratory for Fabrication & Processing of Nonferrous Metals, General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China)

Abstract: Effects of two different deformation manners, martensite reorientation (MR) and stress-induced martensitic transformation (SIM) on the tensile properties and recovery properties after pre-strain of Ni_{50.2}Ti_{49.8} alloy were investigated. Results show that the strain deformed via MR is higher than that via SIM at the end of the stress plateau in the tensile deformation process. When tensile pre-strain is in the stress plateau, the two manners after the same pre-strain followed by heating have the same recovery properties; however, when the tensile pre-strain is higher than stress plateau, SIM has higher reversed transformation temperatures and recovery strain than MR after the same pre-strain followed by heating.

Key words: TiNi shape memory alloy; martensite reorientation(MR); stress-induced martensitic transformation(SIM); recovery properties

Biography: Li Yanfeng, Candidate for Ph. D., State Key Laboratory for Fabrication & Processing of Nonferrous Metals, General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, P. R. China, Tel: 0086-10-82241172, E-mail: luck_lyf@sina.com