

热处理和循环应变对 TiNiZr 合金形状记忆效应和超弹性的影响

贺志荣, 叶俊杰, 张坤刚, 杜雨青

(陕西理工大学 材料科学与工程学院, 陕西 汉中 723001)

摘要: 利用拉伸实验、光学显微镜和透射电镜研究了退火工艺、时效工艺和循环应变对 Ti-50.8Ni-0.1Zr 形状记忆合金的形状记忆效应 (SME) 和超弹性 (SE) 的影响。350~400 °C 和 600~700 °C 退火态合金呈 SE, 450~550 °C 退火态合金呈 SME; 300 °C × (1~50 h) 和 400 °C × 1 h 时效态合金呈 SE, 400 °C × (5~50 h) 和 500 °C × (1~50 h) 时效态合金呈 SME。随退火温度升高, 合金应力应变曲线平台应力 σ_M 先降低后升高, 最小值 200 MPa 在 500 °C 退火后获得; 残余应变 ε_R 先升高后降低, 最大值 2.64% 在 500 °C 退火后获得。随时效时间延长, 300 °C 时效态合金的 σ_M 降低, ε_R 始终较小; 400 和 500 °C 时效态合金的 σ_M 降低, ε_R 先升高后趋于稳定。随循环次数增加, 呈 SE 的合金由部分非线性 SE 转变为完全非线性 SE, 且 σ_M 和能耗 ΔW 先降低后趋于稳定; 呈 SME 的合金的 σ_M 和 ΔW 先降低后趋于稳定。

关键词: Ti-Ni-Zr 合金; 形状记忆合金; 热处理; 循环应变; 超弹性

中图分类号: TG146.23; TG113.25

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)08-2941-09

TiNi 基形状记忆合金 (SMA) 因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而广受人们的关注和研究^[1-4]。TiNi 基 SMA 呈现的优良特性与其相变温度和力学性能相关。当使用温度低于马氏体相变结束温度 M_f 时合金呈现 SME, 使用温度高于马氏体逆相变结束温度 A_f 时合金呈现 SE; 合金的屈服强度越高, SME 和 SE 越优异^[5]。通过热处理可调控 SMA 的组织形貌和微观结构, 进而改变合金的相变温度和力学性能; 通过掺杂第三组元也可改变合金的相变温度和力学性能^[6,7]。因此, 可通过添加合金元素并配合适当热处理来改善合金的 SE 和 SME 特性, 进而扩大 TiNi 基 SMA 的使用范围。研究发现^[8-10], 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 TiNi 合金中添加少量 Zr 后, 合金相变温度先降后升, 母相 B2 稳定性增强, 屈服强度、延伸率、形状记忆性能改善。SMA 制作的驱动器件和结构部件等零部件在应用中不可避免的承受周期性、不规律的应力或应变作用, 使合金器件内部产生缺陷并不断积累, 导致器件运动距离精度降低, 特别是用于人体和关键结构中由于疲劳导致合金运动距离精度降低会造成重大人员和财产损失^[11,12]。因此, 其疲劳性能更是人们十分关注的问

题, 需对 SMA 的循环变形行为进行研究, 以合理准确地评估此类合金的可靠性。TiNi 基 SMA 在循环变形中会出现性能退化现象, 且在一定次数循环后性能将趋于稳定。目前, 有关循环变形对 SMA 性能的影响研究主要集中在二元 Ti-Ni SMA 上, 对多元 TiNi 基 SMA 性能影响的研究尚不充分^[13-16]。据此本实验通过向 Ti-Ni SMA 中掺杂 0.1%Zr 元素, 得到富 Ni 的 Ti-50.8Ni-0.1Zr (原子分数) 合金, 进而研究热处理工艺和循环应变对 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金 SME 和 SE 特性的影响, 为发展适合工程应用的高性能 Ti-Ni-Zr 系 SMA 提供理论依据。

1 实验

实验所用材料为直径 1 和 3 mm 的冷拉态 Ti-50.8Ni-0.1Zr (原子分数) 形状记忆合金丝。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% 之间, 拉拔速率 3~9 m/min, 2 次退火间总变形量在 40%~45% 之间, 每道间需进行 650~800 °C 退火。对冷拔态 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金丝使用 SK-GO6J23K 型真空管式电阻炉进行退火和时效处理, 氩气作保护气体。退火工艺为 350、400、450、

收稿日期: 2020-09-06

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFE0111400)

作者简介: 贺志荣, 男, 1960 年生, 博士, 教授, 陕西理工大学材料科学与工程学院, 陕西 汉中 723001, E-mail: hezhirong01@163.com

500、550、600、650 和 700 °C 加热，保温 20 min，随炉冷却；时效工艺为先对合金丝进行 800 °C × 0.5 h 固溶水淬处理，后分别在 300、400 和 500 °C 时效 1、5、10、20 和 50 h，空冷。拉伸试验在 CMT5105 型微机控制电子万能试验机上进行，上述 23 组试样在相同加载/卸载速率、应变幅值和实验温度下进行等位移控制拉伸试验，试验温度 26 °C，试样长 100 mm，标距 50 mm，采用楔形夹具装卡，加载/卸载速率为 2 mm/min，应变幅值为 3.5%，循环加载/卸载各 50 次。使用 EPIPHOT 300U 型倒置金相显微镜分析不同热处理后合金的显微组织，腐蚀剂为 HF:HNO₃:H₂O=1:4:5（体积比）。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，制备样品的双喷减薄液成分为 6% 高氯酸+94% 甲醇（体积分数）。

2 结果与分析

2.1 典型形变曲线分析

形状记忆合金 SME 和 SE 产生条件如图 1 所示，图中 M_s 、 M_f 、 A_s 和 A_f 分别代表马氏体相变开始温度、马氏体相变结束温度、马氏体逆相变开始温度和马氏体逆相变结束温度。由图可知，当实验温度小于 M_f 时，合金呈现 SME，即加载/卸载曲线形似“台阶”状，卸载后残余应变存留，加热后残余应变消失，合金试样原始形状恢复；当实验温度大于 A_f 时，合金呈现 SE，即加载/卸载曲线呈“旗帜”状，卸载后残余应变自动消失，合金试样原始形状恢复；当实验温度在 M_f 和 A_f 之间时，合金呈现 SME+SE。

图 2 给出了 SE 态（图 2a）和 SME 态（图 2b）Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金加载/卸载前后试样形状的对比如图 2 所示。

(1) 350、400、600、650、700 °C 退火态合金和 300 °C × (1~50 h)、400 °C × 1 h 时效态合金加载/卸载后试样形状无明显变化（图 2a），残余应变很小，应力-应变曲线呈“旗帜”状，这类热处理态合金呈 SE。(2) 450、500、550 °C 退火态合金和 400 °C × (5~50 h)、500 °C × (1~50 h) 时效态合金加载/卸载后试样形状明显弯曲（图 2b），残余应变较大，将变形试样加热到高温母相状态后则残余应变消失，试样恢复初始形貌，应力-应变曲线呈“台阶”状，这类热处理态合金呈 SME。SME 态合金试样在进行加载/卸载循环试验时，每次均需加热/降温，使试样每次循环的初始状态保持一致。

2.2 热处理工艺对合金 SME 和 SE 的影响

2.2.1 退火温度的影响

图 3a 给出了退火温度 (T_a) 对 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合

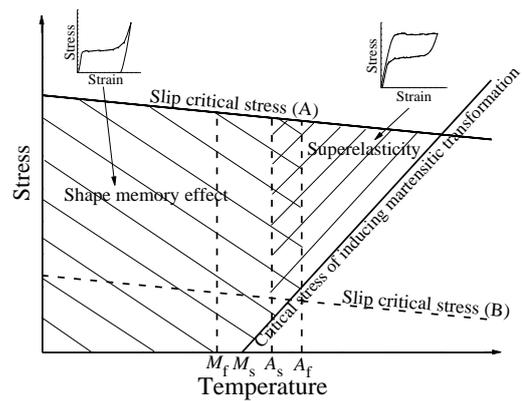


图 1 形状记忆合金 SME 和 SE 产生条件示意图

Fig.1 Schematic diagram of production conditions of SME and SE in shape memory alloys

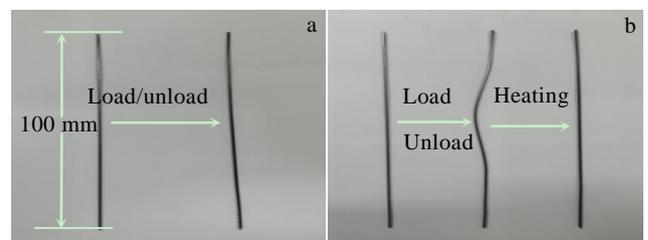


图 2 SE 态和 SME 态 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金加载/卸载前后试样形状的对比如图 2 所示

Fig.2 Comparison of specimen shape before and after loading/unloading of Ti-50.8Ni-0.1Zr alloy in SE (a) and SME (b) state

金 SME 和 SE 的影响。由图可知，随 T_a 升高，合金曲线形态由“旗帜”状变为“台阶”状再转变为“旗帜”状，即合金的特性由 SE → SME → SE。350~400 °C 和 600~700 °C 退火态合金呈部分非线性 SE，但后者的残余应变比前者小； $T_a=350\sim400$ °C 时，随 T_a 升高，合金的 SE 曲线变低，而 $T_a=600\sim700$ °C 时，随 T_a 升高，SE 曲线变高；在加载过程中 350~400 °C 和 600~700 °C 退火态合金出现了明显的应力诱发马氏体相变平台，表明在该退火温度范围内合金在加载时发生应力诱发 B2 → B19' 相变（合金产生 SE 的基础）；在卸载过程中，350~400 °C 和 600~700 °C 退火态合金出现明显的马氏体逆相变平台，即合金发生 B19' → B2 逆相变。

450~550 °C 退火态合金加载/卸载后，应力回零，应变残余较大，但将其加热后残余应变回零，合金形状恢复原貌，呈现良好的 SME；随 T_a 升高，合金的

SME 曲线形态先变低后变高；在加载过程中，450~550 °C 退火态合金出现了明显的马氏体再取向（合金产生 SME 的基础）平台，且马氏体再取向应力平台较低。此外，平台上存在锯齿状应力起伏，表明该合金应变平台的形变机制为孪生^[17]。

图 3b 所示为 T_a 对 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金应力-应变曲线平台应力 (σ_M) 和残余应变 (ϵ_R) 的影响。可以看出，随 T_a 升高，Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金的 σ_M 先降低后升高，最小值 200 MPa 在 500 °C 退火后取得； ϵ_R 先升高后降低，最大值 2.64% 在 500 °C 退火后取得。600~700 °C 退火态合金的 SE 优于 350~400 °C 退火态，表现在 σ_M 较大， ϵ_R 较小。呈 SE 的退火态合金的最高 σ_M (506 MPa) 和最小 ϵ_R (0.11%) 均在 700 °C 退火后取得。呈 SME 的退火态合金的最高平台应力 280 MPa 和最大残余应变 2.64% 分别在 550 和 500 °C 退火后取得。

2.2.2 时效温度和时间的的影响

图 4 给出了时效温度 (T_{ag}) 和时效时间 (t_{ag}) 对 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金 SME 和 SE 的影响。由图可知，(1) 随 T_{ag} 升高，合金的特性由 SE→SME。(2) T_{ag} 对合金 SME 和 SE 的影响比 t_{ag} 的影响大。具体来说，

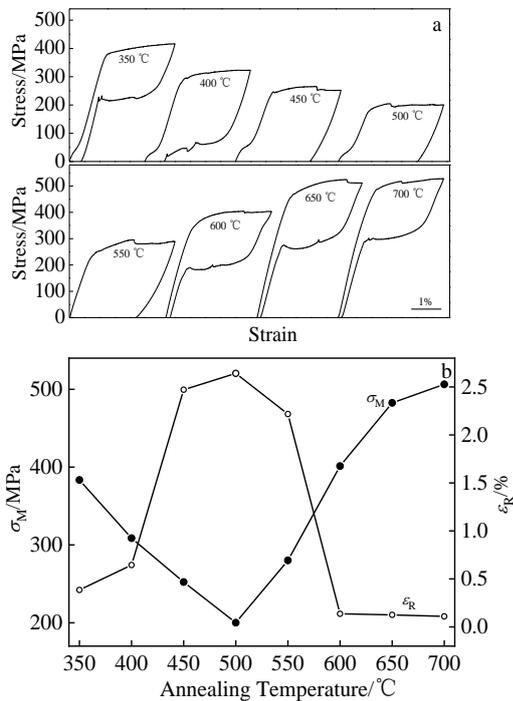


图 3 退火温度对 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金形状记忆行为和曲线平台应力 σ_M 、残余应变 ϵ_R 的影响

Fig.3 Effect of annealing temperature on shape memory behavior (a) and platform stress σ_M , residual strain ϵ_R (b) of Ti-50.8Ni-0.1Zr alloy

300 °C 时效后，随 t_{ag} 延长，合金保持非线性 SE，应力应变曲线变低，SE 应力降低，滞回面积增加，阻尼性提高；400 °C 时效后，随 t_{ag} 延长，合金的特性由 SE→SE+SME→SME，应力应变曲线变低，SME 应力降低；500 °C 时效后，随 t_{ag} 延长，合金的特性由 SE+SME→SME，应力-应变曲线变低，SME 应力降低。

图 5 所示为 T_{ag} 和 t_{ag} 对 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金 σ_M 和 ϵ_R 的影响。由图 5a 知，呈 SE 的 300 °C 时效态合金的应力诱发马氏体相变平台应力 σ_M 高于 400 °C × 1 h 时效态合金的；随 t_{ag} 延长，300 °C 时效态合金的 σ_M 降低，由 1 h 的 472 MPa 降至 50 h 的 348 MPa。随 t_{ag} 延长，呈 SME 的 400 °C × (5~50 h) 和 500 °C × (1~50 h) 时效态合金的马氏体再取向平台应力 σ_M 均不断降低，分别由 400 °C × 5 h 和 500 °C × 1 h 的 274 MPa 和 304 MPa 降至 50 h 的 187 MPa 和 123 MPa。由图 5b 知，呈 SE 的 300 °C × (1~50 h) 和 400 °C × 1 h 时效态合金的 ϵ_R 几乎不受 T_{ag} 和 t_{ag} 影响， ϵ_R 始终很小 (0.1052%~0.2166%)。随 t_{ag} 延长，呈 SME 的 400 °C × (5~50 h) 和 500 °C × (1~50 h) 时效态合金的 ϵ_R 先升高后趋于稳定。综合比较可知，Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金经低温短时效后 SME 和 SE 较优，如 300 °C 低温时效和 400 °C 短时效后 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金的 SE 优异，不仅 σ_M 大而且 ϵ_R 小。

2.3 循环应变对合金 SME 和 SE 的影响

2.3.1 对退火态合金 SME 和 SE 的影响

图 6 给出了 350~650 °C 退火态 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金随循环次数增加 SME 和 SE 的变化规律。由图 6 可知，随循环次数 (N) 增加，不同退火态合金的应力-

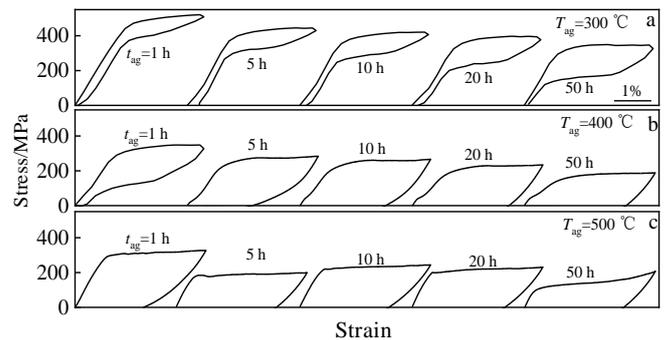


图 4 时效温度和时效时间对 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金形状记忆行为的影响

Fig.4 Effects of aging temperature and aging time on shape memory behaviors of Ti-50.8Ni-0.1Zr alloy aged at 300 °C × (1~50 h) (a), 400 °C × (1~50 h) (b) and 500 °C × (1~50 h) (c)

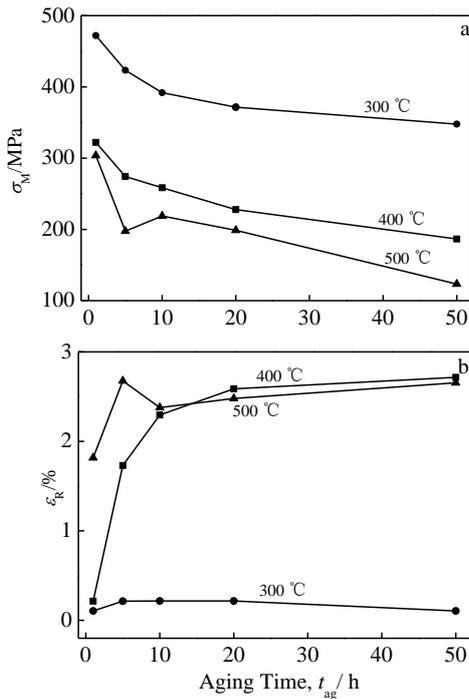


图 5 时效温度和时效时间对 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金平台应力 σ_M 和残余应变 ϵ_R 的影响

Fig.5 Effects of aging temperature and aging time on platform stress σ_M (a) and residual strain ϵ_R (b) of Ti-50.8Ni-0.1Zr alloy

应变曲线形态变化不尽相同。350 和 650 °C 退火态合金初次循环后存在较大残余应变，随 N 增加，残余应变消失，合金由部分非线性 SE 转变为完全非线性 SE，SE 改善；随 N 增加，350 °C 退火态合金的 SE 曲线形态变化不大，呈“旗帜”状，而 650 °C 退火态合金的 SE 曲线斜度增加，变细长。对于 450 °C 退火态合金，当 $N < 30$ 时，在应变约 0.4% 处存在一个小应变低应力 R 相再取向应力平台^[18]，随 N 增加，该退火态合金的 SME 曲线变低后趋于稳定。随 N 增加，550 °C 退火态合金的 SME 曲线变低变斜后趋于稳定。

图 7 所示为 N 对退火态 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金 σ_M 、 ϵ_R 和能耗 ΔW 的影响。能耗 ΔW 在数值上等于加载卸载后应力-应变曲线包围的面积。对于应力应变曲线呈“旗帜”型闭合回线的 SE 合金来说， ΔW 代表阻尼减震性能， ΔW 越大合金阻尼减震性能越好；对于应力-应变曲线呈“台阶”型非闭合回线的 SME 合金来说， ΔW 代表加载卸载后外力所作的功， ΔW 越大外力做功越多。由图 7a 知，随 N 增加，350、450、550 和 650 °C 退火态合金的 σ_M 先降低后趋于稳定，其中 550 和 650 °C 退火态合金 σ_M 的降低速率比 350 和 450 °C

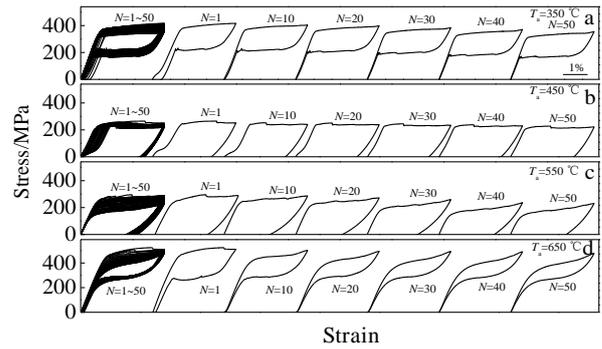


图 6 循环次数 N 对退火态 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金 SME 和 SE 的影响

Fig.6 Effects of cycle number N on SME and SE of annealed Ti-50.8Ni-0.1Zr alloy: (a) $T=350$ °C, $N=1\sim 50$; (b) $T=450$ °C, $N=1\sim 50$; (c) $T=550$ °C, $N=1\sim 50$; (d) $T=650$ °C, $N=1\sim 50$

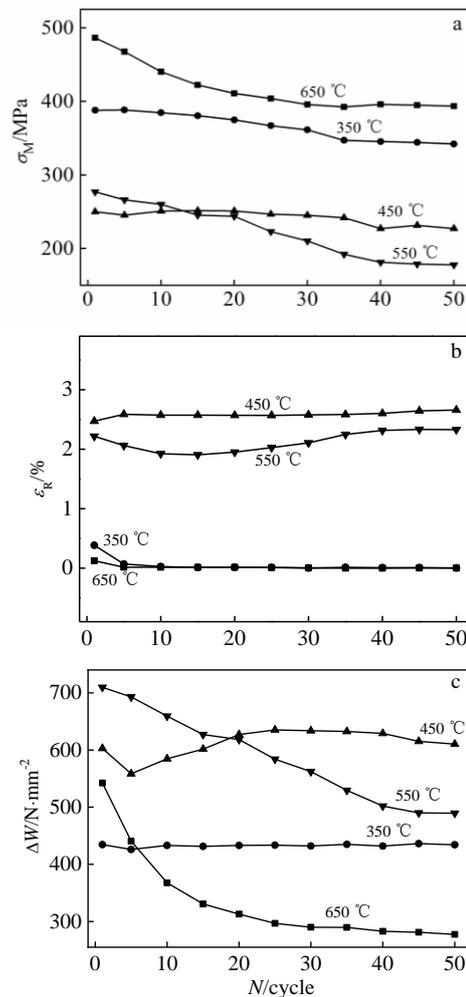


图 7 应力-应变循环对退火态 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金平台应力 σ_M 、残余应变 ϵ_R 和能耗 ΔW 的影响

Fig.7 Effects of stress-strain cycle number N on platform stress σ_M (a), residual strain ϵ_R (b) and energy dissipation ΔW (d) of annealed Ti-50.8Ni-0.1Zr alloy

的大。由图 7b 知，随 N 增加，350 和 650 °C 退火态合金的 ϵ_R 先降低后趋于稳定，在循环 5 次后 ϵ_R 就稳定了；450 和 550 °C 退火态合金的 ϵ_R 较大，其中 450 °C 退火态合金的 ϵ_R 稳定性最好。由图 7c 知，随 N 增加，350 °C 退火态合金的 ΔW 非常稳定；450 °C 退火态合金的 ΔW 由于小应变低应力 R 相再取向平台的存在而呈先降低后升高再趋稳定的态势；550 和 650 °C 退火态合金的 ΔW 则先降低后趋稳定。

2.3.2 循环数对时效态合金 SME 和 SE 的影响

图 8 给出了 300~500 °C × (1~50 h) 时效态

Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金随 N 增加 SME 和 SE 的变化。由图 8a~8d 知，300 °C × (1、10、50 h) 和 400 °C × 1 h 时效态 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金初次循环后存在较大残余应变，随 N 增加，残余应变消失，合金由部分非线性 SE 转变为完全非线性 SE，SE 曲线形貌变化不大，SE 稳定性好。由图 8e~8i 知，400 °C × (10、50 h) 和 500 °C × (1、10、50 h) 时效态合金 SME 曲线形态变化较大，其中 400 °C × 10 h 和 500 °C × (1、10 h) 时效态合金随 N 增大，曲线不断变低，而 400 °C × 50 h 和 500 °C × 50 h 时效态合金在约 10 次循环后曲线就趋于稳定。

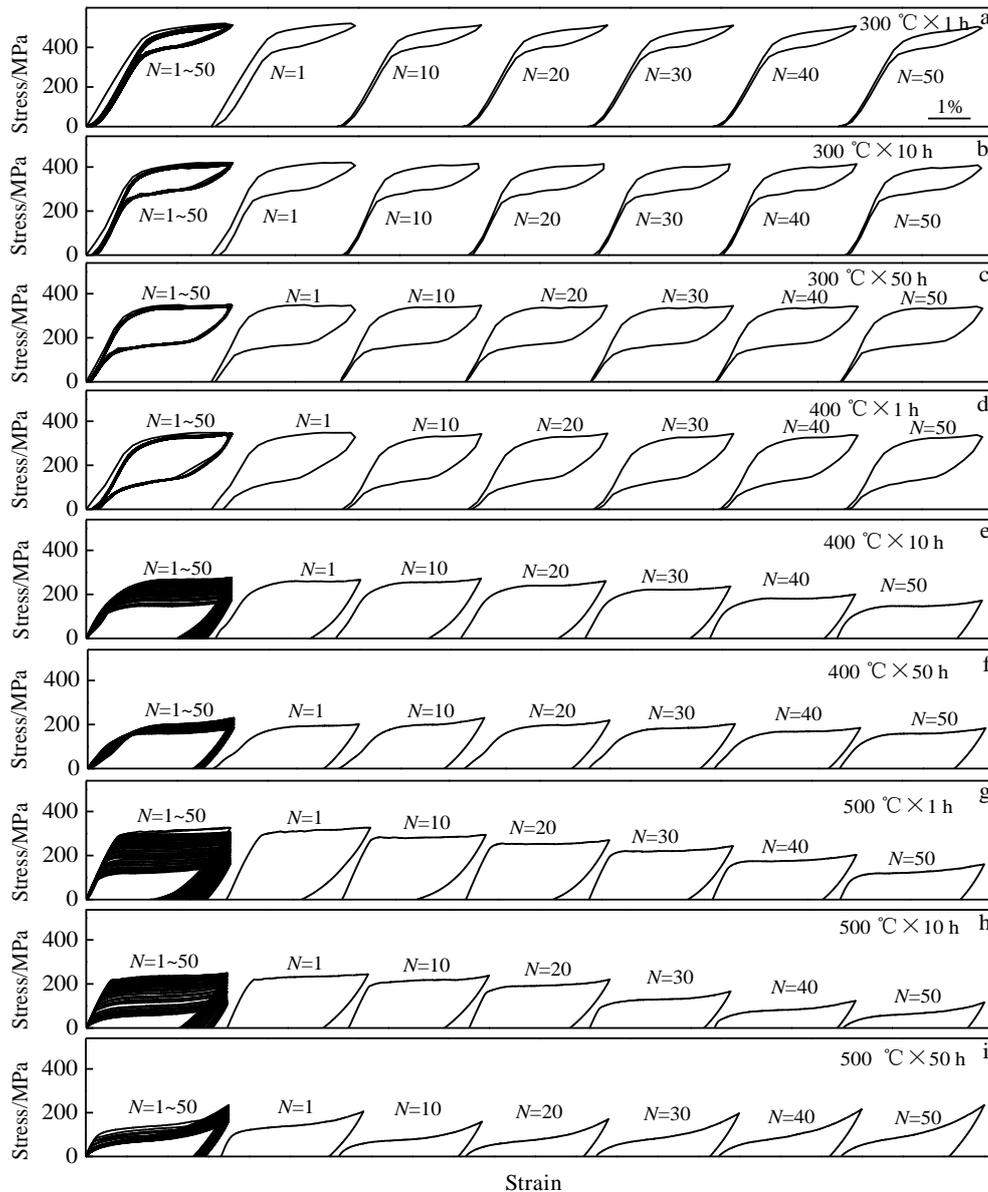


图 8 循环次数 N 对时效态 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金 SME 和 SE 的影响

Fig.8 Effects of cycle number N on SME and SE of aged Ti-50.8Ni-0.1Zr alloy after different aging treatment: (a) 300 °C × 1 h, (b) 300 °C × 10 h, (c) 300 °C × 50 h, (d) 400 °C × 1 h, (e) 400 °C × 10 h, (f) 400 °C × 50 h, (g) 500 °C × 1 h, (h) 500 °C × 10 h, (i) 500 °C × 50 h

图 9 给出了 N 对时效态 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金 σ_M 、 ϵ_R 和 ΔW 的影响。由图 9 知，随 N 增大，呈 SE 的 300 °C × (1、10、50 h) 和 400 °C × 1 h 时效态合金的 σ_M 、 ϵ_R 和 ΔW 均先快速降低后趋于稳定，可见循环训练能增强合金 SE 的稳定性。随 N 增大，呈 SME 的时效态合金中，400 °C × 10 h 和 500 °C × 1 h 合金的 σ_M 和 ΔW 降低， ϵ_R 增加；400 °C × 50 h 合金的 σ_M 、 ϵ_R 、 ΔW 变化不大；500 °C × 10 h 合金的 σ_M 、 ΔW 先降低循环 45 次后趋于稳定， ϵ_R 小幅增大后趋于稳定；500 °C × 50 h 合金的 σ_M 、 ΔW 先降低循环 30 次后趋于稳定， ϵ_R 变化较小。

综上，TiNiZr 系 SMA 实际应用时，可对其先进行一定次数的预应力-应变循环，以改善合金稳定性，保障使用精度，延长使用寿命。

3 讨论

3.1 热处理工艺对合金 SME、SE、 σ_M 、 ϵ_R 的影响

Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金丝在冷拔过程中吸收变形功，晶粒沿拉拔方向拉长，结构缺陷增多，储能能升高，处于亚稳状态。室温下因原子扩散能力弱，该状态保持。在此状态下，Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金内部结构缺陷与马氏体相变产生的应力场相互作用，阻碍马氏体变体形成^[19]，为使相变进行需较大过冷度驱动，故合金因相变温度较低而呈 SE。由图 10 所示 T_a 对合金显微组织影响规律知， $T_a < 500$ °C 时合金组织呈纤维状， $T_a > 600$ °C 后则呈等轴状。可见，随 T_a 升高，合金经历了回复、再结晶和晶粒长大过程。在回复阶段，组织呈纤维状，随 T_a 升高，纤维状弱化，晶粒内部形成多边化亚结构，异号位错相消，缺陷密度降低，马氏体相变阻力和所需过冷度减小，相变温度升高，使合金特性由 SE 转变为 SME。再结晶后，冷变形 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金恢复软化状态，在变形基体中形成了无畸变的等轴状新晶粒，缺陷密度减低，马氏体形核位置减少，马氏体相变被阻抑，相变所需过冷度增大，相变温度降低，使合金呈 SE。对于 TiNi 基 SMA，马氏体相强度低，易变形，而母相硬度、强度高，不易变形。随 T_a 升高，由于合金显微结构变化引起 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金马氏体相变温度先升高后降低^[20]，使基体中马氏体相和母相所占比例呈现此消彼长，从而使退火态 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金的 σ_M 和 ϵ_R 随 T_a 的变化而变化。

与退火态合金不同，固溶处理后 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金基体组织均匀性改善，形态呈等轴状（图 11a）。对于富 Ni 的 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金来说，基体 Ni 含量变化是其形变行为改变的主要因素^[21-26]。时效处理后

合金中会析出 Ti_3Ni_4 沉淀相（图 11b），随时效温度升高和时效时间延长，富 Ni 的 Ti_3Ni_4 通过吸收基体中的 Ni 不断生长和增多，导致基体中 Ni 原子过饱和度和降低，晶格变形和相变阻力降低，马氏体相变温度升高，使合金特性由 SE 转变为 SME，同时因基体中强度较低的马氏体相所占份额增多而使 σ_M 降低， ϵ_R 增加。

3.2 循环应变对合金 SME、SE、 σ_M 、 ϵ_R 、 ΔW 的影响

随 N 增加，呈 SE 的 350、650 °C 退火态和 300 °C × (1、10、50 h)、400 °C × 1 h 时效态 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金的 σ_M 、 ϵ_R 、 ΔW 先降低后趋于稳定，对其机理分述如下。该类合金处于强度较高的母相状态，在每次加载/卸载时，合金依次经历母相弹性变形、应力诱发

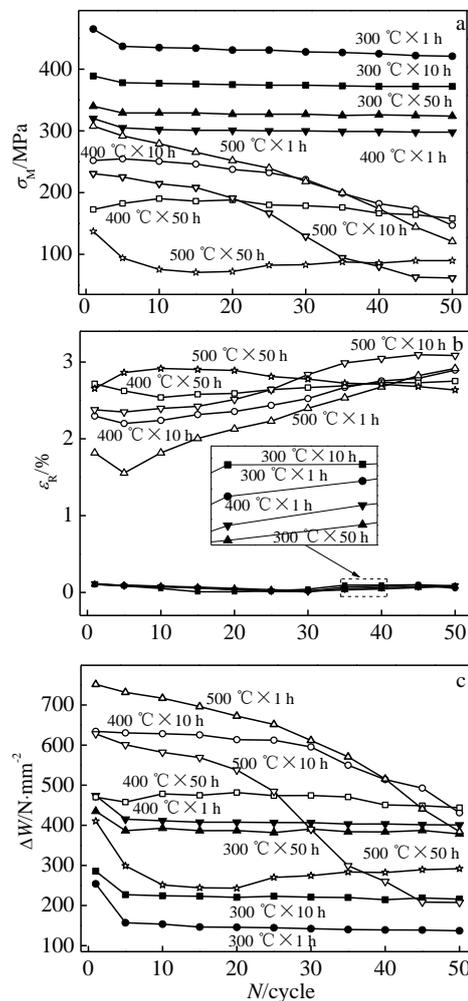


图 9 应力-应变循环对时效态 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金平台应力 σ_M 、残余应变 ϵ_R 和能耗 ΔW 的影响

Fig.9 Effects of stress-strain cycle number N on platform stress σ_M (a), residual strain ϵ_R (b) and energy dissipation ΔW (c) of aged Ti-50.8Ni-0.1Zr alloy

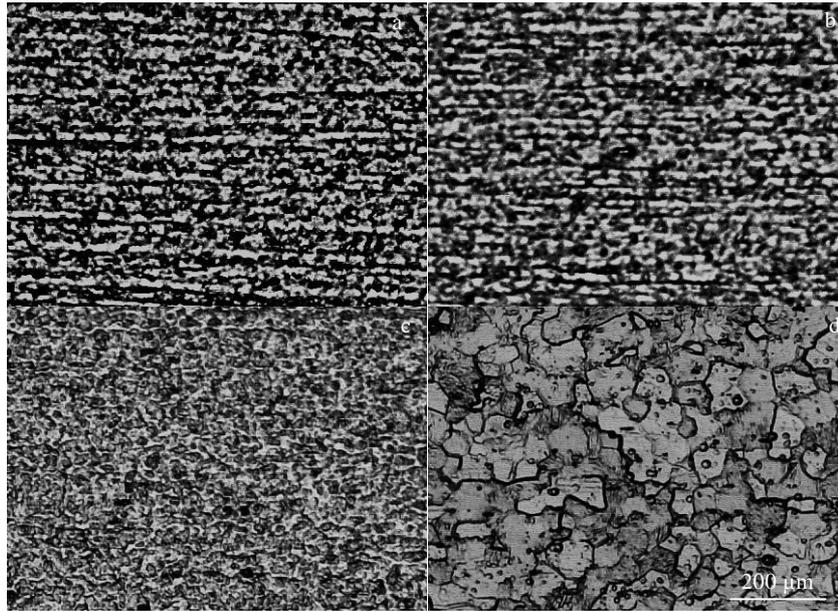


图 10 400、500、600 和 700 °C 退火态 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金的显微组织

Fig.10 Microstructures of Ti-50.8Ni-0.1Zr alloy annealed at 400 °C (a), 500 °C (b), 600 °C (c) and 700 °C (d)

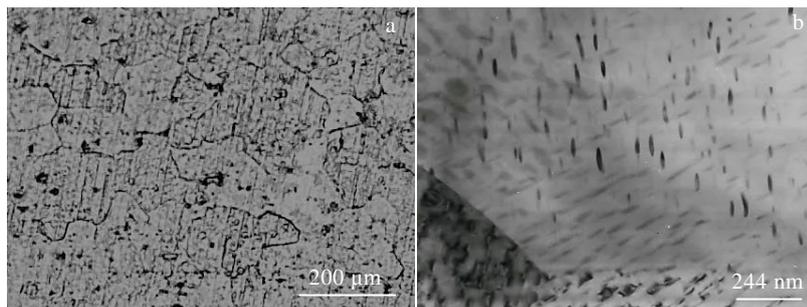


图 11 400 °C × 1 h 时效态 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金的光学显微组织和透射电镜显微组织

Fig.11 Optical (a) and TEM (b) microstructure of Ti-50.8Ni-0.1Zr alloy aged at 400 °C for 1 h

马氏体相变、应力诱发马氏体逆相变和母相弹性恢复。随 N 增加, 每次应力-应变循环会引入大量新的位错和空位等晶体缺陷^[13], 使合金缺陷密度增大和内应力增大, 产生形变强化作用, 该作用再与每次应力诱发马氏体相变及其逆相变相互作用, 使合金由部分非线性 SE 转变为完全非线性 SE, 并使应力诱发马氏体相变在较低应力下发生, 同时在最大应变处由于马氏体长大困难, 由弹性变形来承担应力增加, 宏观上合金曲线变陡峭。循环一定次数后, 合金基体中位错密度达到饱和状态, SE 曲线和 σ_M 、 ε_R 性能趋于稳定。能耗作用来自于每次受外力循环作用合金内部各类界面的弹滞性迁移运动(界面运动能耗)和应力诱发马氏体相变及其逆相变形成时界面摩擦运动(相变能耗)所消耗的能量^[14]。在循环初期, 合金内部各种界面可动

性较高, 同时与应力诱发马氏体相变及其逆相变相互作用, 使合金的能耗作用较强。随循环次数增加, 合金基体中位错密度逐渐达到稳定饱和状态, 形变织构减少, 对位错运动阻碍作用减弱, 各类界面的可动性增强, 使界面运动产生的能耗作用减弱并趋于稳定, 故合金的 ΔW 逐渐降低最终趋于稳定。

呈 SME 的 450、550 °C 退火态和 400 °C × (10、50 h)、500 °C × (1、10、50 h) 时效态 Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金与呈 SE 的合金循环应变对其影响所不同的是: 合金基体中马氏体相占优, 合金强度较低, 易变形, 应力-应变曲线较低。合金在加载时, 依次经历马氏体弹性变形、应力诱发马氏体再取向。在应力诱发马氏体再取向时, 自适应马氏体经弹性变形后马氏体中的孪晶、层错等缺陷受应力作用将产生移动, 发生孪生

变形, 变形对应着 24 个马氏体变体之间的变换, 在变换过程中, 由于马氏体变体共格界面多, 沿应力取向有利的变体可通过共格界面的迁移吞并不利取向的马氏体变体而长大, 即最初是在单个惯习面变体内“吞食”, 接着在形成 4 个片群的惯习面变体间“吞食”, 最终在整个晶体中形成最有利位向的某一变体的马氏体单晶, 同时伴随着宏观形变^[15]。卸载后应力诱发马氏体再取向产生的宏观变形量残余, 在下次循环前需升温/降温, 通过温度诱发马氏体相变, 使合金依照严格的位向关系协同长大, 形成自适应马氏体, 使可逆残余应变回零形貌恢复原状, 且可逆残余应变取决于最后的单一变体中的点阵应变大小。在应力-应变循环时, 最大应变量为 3.5%, 应力诱发马氏体再取向时未充分达到形成单一马氏体变体, 同时由于不同热处理态合金基体中马氏体量也存在差异, 即不同热处理态合金中变体之间存在差异, 并且在循环过程中界面不断运动, 位错不断增殖, 使马氏体自协作程度下降, 马氏体有序度下降^[16]。正是这种现象使 450、550 °C 退火态和 400 °C × (10、50 h)、500 °C × (1、10、50 h) 时效态合金中有的合金经 50 次循环应变后呈现出稳定性。

4 结 论

1) 随 T_a 升高, Ti-50.8Ni-0.1Zr 合金特性由 SE → SME → SE, σ_M 先降低后升高, 最小值 200 MPa 在 500 °C 退火后取得; ε_R 先升高后降低, 最大值 2.64% 在 500 °C 退火后取得。350~400 °C 和 600~700 °C 退火态合金呈 SE, 450~550 °C 退火态合金呈 SME。

2) 随 T_{ag} 升高和 t_{ag} 延长, 合金特性由 SE → SME。300 °C × (1~50 h) 和 400 °C × 1 h 时效态合金呈 SE, 随 t_{ag} 延长, σ_M 降低, 而 ε_R 始终较小。400 °C × (5~50 h) 和 500 °C × (1~50 h) 时效态合金呈 SME, 随 t_{ag} 延长, σ_M 降低, ε_R 先升高后趋于稳定。

3) 随 N 增加, 350、650 °C 退火态和 300 °C × (1、10、50 h)、400 °C × 1 h 时效态合金由部分非线性 SE 转变为完全非线性 SE, σ_M 、 ε_R 、 ΔW 逐渐降低并趋于稳定。

4) 随 N 增大, 450 和 550 °C 退火态合金的 σ_M 和 ΔW 先降低后趋于稳定, ε_R 较大。400 °C × 10 h 和 500 °C × 1 h 时效态合金的 σ_M 和 ΔW 降低, ε_R 增加; 400 °C × 50 h 时效态合金的 σ_M 、 ε_R 和 ΔW 变化不大; 500 °C × 10 h 和 500 °C × 50 h 时效态合金的 σ_M 、 ΔW 先降低后趋于稳定, 前者的 ε_R 先增加后趋于稳定, 后者的 ε_R 变化较小。

参考文献 References

- [1] Jani J M, Leary M, Sunic A *et al.* *Materials and Design*[J], 2014, 56: 1078
- [2] Khmelevskaya I, Ryklina E, Korotitskiy A. *Foundations of Materials Science and Engineering*[J], 2015, 81-82: 603
- [3] Bashir S, Shariat, Meng Q, Abdus S *et al.* *Materials and Design*[J], 2017, 124: 225
- [4] Hartl D J, Lagoudas D C. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part G: Journal of Aerospace Engineering*[J], 2014, 221(4): 535
- [5] He Zhirong(贺志荣). *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(7): 1639
- [6] He Zhirong(贺志荣), Wang Fang(王芳), Wang Yongshan(王永善) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2007, 43(12): 1293
- [7] Bozzolo G, Noebe R D, Mosca H O. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2005, 389(1): 80
- [8] Feng Zhaowei(冯昭伟), Qan Dongfan(千东范), Gao Baodong(高宝东) *et al.* *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2001, 25(1): 47
- [9] Feng Zhaowei(冯昭伟), Cui Yue(崔跃), Shang Zaiyan(尚再艳) *et al.* *Materials Reports*(材料导报)[J], 2016, 30(S2): 616
- [10] Yi X, Wang H, Sun B *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 778: 542
- [11] Rao Guangbin(饶光斌), Wang Jianqiu(王俭秋), Han Enhou(韩恩厚) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2005, 15(1): 12
- [12] Kang Guozheng(康国政). *Journal of Southwest Jiaotong University*(西南交通大学学报)[J], 2011, 46(3): 355
- [13] Ammar O, Haddar N, Dieng L. *Intermetallics*[J], 2017, 81: 52
- [14] Song D, Kang G Z, Kan Q H *et al.* *Smart Materials and Structures*[J], 2014, 23(1): 5008
- [15] Xiao Y, Zeng P, Lei L P *et al.* *Materials and Design*[J], 2017, 134: 111
- [16] Hua P, Chu K J, Ren F Z *et al.* *Acta Materialia*[J], 2020, 185: 507
- [17] Liu Kangkai(刘康凯), HE Zhirong(贺志荣), Feng Hui(冯辉) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2020, 30(8): 21
- [18] Feng Hui(冯辉), He Zhirong(贺志荣), Du Yuqing(杜雨青) *et al.* *Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2020, 51(7): 07 056
- [19] He Zhirong(贺志荣), Liu Kangkai(刘康凯), Wang Fang(王芳) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有

- 色金属学报[J], 2019, 29(4): 742
- [20] Ye Junjie(叶俊杰), He Zhirong(贺志荣), Zhang Kungang(张坤刚) *et al. Transactions of Materials and Heat Treatment(材料热处理学报)*[J], 2020, 41(11): 61
- [21] Sandu A M, Tsuchiya K, Tabuchi M *et al. Materials Transactions*[J], 2007, 48(3): 432
- [22] Sandu A M, Tsuchiya K, Yamamoto S *et al. Materials Science Forum*[J], 2007, 539-543: 3163
- [23] Pérez-Sierra A M, Pons J, Santamarta R *et al. Scripta Materialia*[J], 2016, 124: 47
- [24] Holec D, Bojda O, Dlouhy A. *Materials Science and Engineering A*[J], 2006, 481: 462
- [25] Frenzel J, George E P, Dlouhy A *et al. Acta Materialia*[J], 2010, 58(9): 3444
- [26] Chang S H, Wu S K. *Materials Science and Engineering A*[J], 2007, 454-455: 379

Effect of Heat Treatment and Cyclic Strain on Shape Memory Effect and Superelasticity of TiNiZr Alloy

He Zhirong, Ye Junjie, Zhang Kungang, Du Yuqing

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

Abstract: The effects of annealing processes, aging processes and cyclic strain on shape memory effect (SME) and superelasticity (SE) of Ti-50.8Ni-0.1Zr shape memory alloy were investigated by tensile test, optical microscopy and TEM. The alloys annealed at 350~400 °C and 600~700 °C present SE, the alloys annealed at 450~550 °C present SME, the alloys aged at 300 °C for 1~50 h and at 400 °C for 1 h present SE, and the alloys aged at 400 °C for 5~50 h and 500 °C for 1~50 h present SME. With increasing annealing temperature, the platform stress (σ_M) of the stress-strain curve in the alloy decreases firstly and then increases, and the minimum 200 MPa is obtained in the alloy annealed at 500 °C; the residual strain (ϵ_R) increases firstly and then decreases, and the maximum 2.64% is obtained in the alloy annealed at 500 °C. With increasing aging time, the σ_M decreases, and the ϵ_R is small in the alloy aged at 300 °C; the σ_M decreases, and the ϵ_R increases firstly and then tends to be stable in the alloy aged at 400 and 500 °C. With increasing stress-strain cycle number, the alloy presenting SE transforms from partial nonlinear SE to fully nonlinear SE, and the σ_M and energy dissipation (ΔW) decrease firstly and then tend to be stable; the σ_M and ΔW decrease firstly and then tend to be stable in the alloy presenting SME.

Key words: Ti-Ni-Zr alloy; shape memory alloy; heat treatment; cyclic strain; superelasticity

Corresponding author: He Zhirong, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723001, P. R. China, E-mail: hezhirong01@163.com