

冷变形和中温处理对 TiNiCr 形状记忆合金相变的影响

Effect of Cold deformation and Mid-temperature Treatment on Phase Transformation of TiNiCr Shape Memory Alloys

司乃潮¹, 郑利波¹, 司松海², 李 镭¹, 翟玉敬¹

(1 江苏大学 材料科学与工程学院, 江苏 镇江 212013;

2 镇江忆诺唯记忆合金有限公司, 江苏 镇江 212009)

SI Na+chao¹, ZHENG Li+bo¹, SI Song-hai², LI Lei¹, ZHAI Yu-jing¹

(1 School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, Jiangsu, China; 2 Zhenjiang Innov Alloy

Co., Ltd., Zhenjiang 212009, Jiangsu, China)

摘要: 以 TiNiCr 形状记忆合金为研究对象, 着重研究了不同的预变形、中温处理对该形状记忆合金相变的影响, 通过示差扫描量热实验和金相组织照片的观察, 研究了不同的预变形、中温处理对 TiNiCr 形状记忆合金的 DSC 曲线以及相变点的影响。实验表明: 马氏体相转变温度 M_s 随着冷变形量的增加先升高, 当预变形超过 15% 后, 相变点 M_s 随预变形量的增加而降低; A_s, A_f 在预变形量为 15% 时达到最大, 热处理能显著提高马氏体相变温度, 使得相变更容易进行, 460℃ 中温处理使 TiNiCr 合金 M_s 增幅较大, 而随着热处理温度的继续增加, M_s 差距变小; 在 400℃ 中温处理下, 保温时间越长, M_s, M_f 温度降低越明显。而热滞 $A_s - M_s$ 几乎不受中温处理时间的影响。

关键词: TiNiCr; 形状记忆合金(SMA); 相变; 冷变形; 中温处理

中图分类号: TG156.91 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2011)07-0020-06

Abstract: The effect of cold-deformation and mid-temperature treatment on the phase transformation behaviors of TiNiCr SMA(shape memory alloys) have been comparatively investigated. The effect of different cold-deformation and mid-temperature treatment on the DSC curve and phase transformation point of TiNiCr shape memory alloys have been researched by differential scanning calorimeter (DSC) and observation of metallographic microstructure photographs. The results show that martensitic transition temperature M_s would rise as the cold-deformation increased until that the cold-deformation increased more than 15%, then the M_s is reducing with the the cold-deformation increasing. A_s and A_f reached the peak point when the cold-deformation is up to 15%. The martensitic transition temperature can be significantly improved by heat treatment which made phase transformation easily. The M_s increasing rate is remarkably increased after heating at 460℃ and decreased with mid-temperature treatment increasing. Under the heat treatment temperature of 400℃, the M_s and M_f will decrease more remarkably as the more time is keeping. The thermal hysteresis $A_s - M_s$ is not affected by the time of mid-temperature treatment.

Key words: TiNiCr; shape memory alloy(SMA); phase transformation; cold deformation; mid-temperature treatment

TiNi 基形状记忆合金具有优异的记忆特性和超弹性, 此外还具有良好的力学性能、生物相容性、耐蚀性等, 在航天航空、机械、电子、医学等领域得到了广泛的应用^[1-3]。

相变的研究是 TiNi 合金作为功能材料性能研究的基础, 记忆性能的基础就是热弹性马氏体相变, 因此相变的研究对于 TiNi 合金的性能研究显得尤为重要^[4,5]。影响形状记忆合金相变温度的主要因素有

以下三个主要方面:一是合金成分的影响,二是形状记忆热处理,三是变形量的影响^[6-8]。TiNi 合金经过冷加工变形,采用中温退火处理后,获得细小的纳米晶组织,综合性能得到明显改善,目前成为众多学者研究的热点^[3,9-11]。目前,冷变形量、中温处理温度和处理时间对该合金相变行为影响的系统研究尚不多。本工作旨在利用示差扫描量热仪(DSC)系统研究冷变形量和中温处理工艺对 TiNiCr SMA 相变特性的影响,为进一步扩展该合金的用途提供依据。

1 实验

实验所采用的材料为 TiNiCr($M_f = -37\text{ }^\circ\text{C}$; $M_s = -20\text{ }^\circ\text{C}$; $A_s = -15\text{ }^\circ\text{C}$; $A_f = -8\text{ }^\circ\text{C}$),成分为 Ti:42.5%; Ni:57.2%; Cr:0.3% (质量分数),实验丝的直径是 1.19mm,长度为 110mm。在室温下(12 $^\circ\text{C}$)将 TiNiCr 丝在 YJ2450 液压成型机上冷压变形,使用的压力分别为 8, 9, 10, 11, 12, 13MPa(丝在 14MPa 的压力下就有可能承受不住压力而破裂)。

试样的相变点是在 NETZSCH-DSC-204 型的示差扫描量热仪上进行的,冷却介质为液氮,坩埚是铂金。从经过不同处理的合金丝上剪下约 10mg 试样,

采用超声波清洗去除氧化皮进行 DSC 测试,加热/冷却速率为 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$,温度范围-50 $^\circ\text{C}$ ~50 $^\circ\text{C}$ 。

截取经过冷轧变形的丝材,长度为 110~116cm,在 XQ22 型试样镶嵌机上镶嵌,得到的镶嵌样在经过打磨、抛光之后,利用 HF 和 HNO₃ 的体积比为 1:2.5 的腐蚀剂腐蚀,腐蚀之后的试样在金相显微镜下观察。

2 冷变形对 TiNiCr 形状记忆合金相变的影响

2.1 冷变形对 DSC 曲线的影响

试样的预变形分别为 5%, 10%, 15%, 25%, 40%,再经过 430 $^\circ\text{C}$ 中温处理 20min。从图 1 中可以看到加热和冷却的过程中均出现一个峰值,也就是说加热过程中只发生了 B19'相(M) \rightarrow B2相(P)转变,冷却过程中发生了 B2相(P) \rightarrow B19'相(M)转变,没有观察到 R 相的产生。这可能与第三元素 Cr 的加入以及合金的含量有关,使得加热过程中 M \rightarrow R 和 R \rightarrow P 的两阶段相变过程变为 M \rightarrow P 的一阶段。图 1(a)为加热部分,随着预应变的增加,曲线向右移动,当预变量达到 15% 以上时,曲线开始向左移动。图 1(b)为冷却部分,当预变量达到 15% 时,马氏体相变温度达到最大。

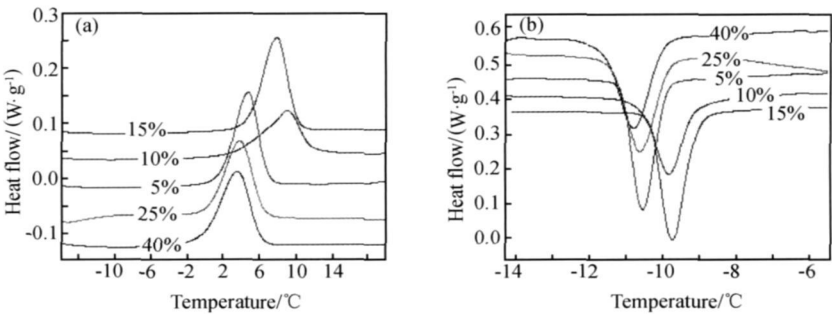


图 1 不同冷变形处理的试样的 DSC 曲线 (a) 加热部分; (b) 冷却部分

Fig. 1 The specimen DSC curve of different cold deformation (a) heating section; (b) cooling section

2.2 冷变形对 TiNiCr 形状记忆合金相变温度的影响

如表 1 可以看出,一定预变形使马氏体相变更容易发生,而在预变形超过 15% 后,相变点 M_s 随预变形量的增加而降低。这是由于预变形时诱发马氏体,由于变形量大,马氏体为粗大变体,出现 I 型孪晶。卸载后回复为母相,有大量位错和残余变形出现,在 430 $^\circ\text{C}$ 时效时,在位错处 Ti₃Ni₄ 形核、长大,产生应力场。富 Ni 相析出使基体 Ni 含量降低,提高了马氏体的相变点,使得 M_s 升高,同时,大的预变形量引入大量的位错造成了晶格畸变,形成的应力场对 M 相变又起着阻碍作用。两种因素使 M_s 先升高后降低。

表 1 经过不同预变形的试样的相变点

Table 1 The sample phase transition point of the different pre-deformation

Cold deformation/ %	$A_s/^\circ\text{C}$	$A_f/^\circ\text{C}$	$M_s/^\circ\text{C}$	$M_f/^\circ\text{C}$	$A_s - M_s/^\circ\text{C}$
5	1.8	7.0	-9.8	-11.2	11.6
10	3.5	6.8	-9.0	-10.3	12.5
15	4.0	9.0	-8.8	-10.3	12.8
25	0.0	5.5	-9.5	-11.0	9.5
40	-1.8	4.5	-10.5	-11.8	8.7

如图 2 所示, A_s , A_f 在预变形量为 15% 时达到最大。研究表明, 经过预应变的 TiNi 形状记忆合金样品

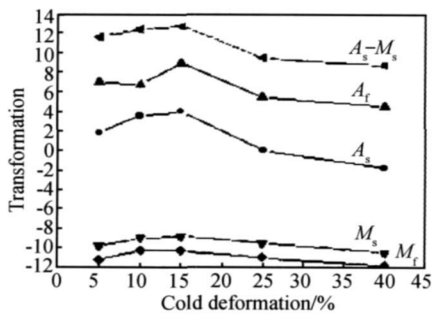


图 2 冷变形量对相变点的影响

Fig. 2 Impact of cold deformation on the phase transition point

的逆相变开始温度 A_s 高于未预应变样品, 并且随着预应变的增大而升高。陈飞明^[12] 等认为由于预应变过程中马氏体发生再取向而释放了存储于马氏体变体间的弹性能, 而弹性能是逆相变过程中的驱动力, 因此弹性能的释放将使逆相变驱动力减小, 逆相变需要在更高的温度下才能进行, 即 A_s 点升高。预变形的加大也促使逆相变结束温度 A_f 升高。

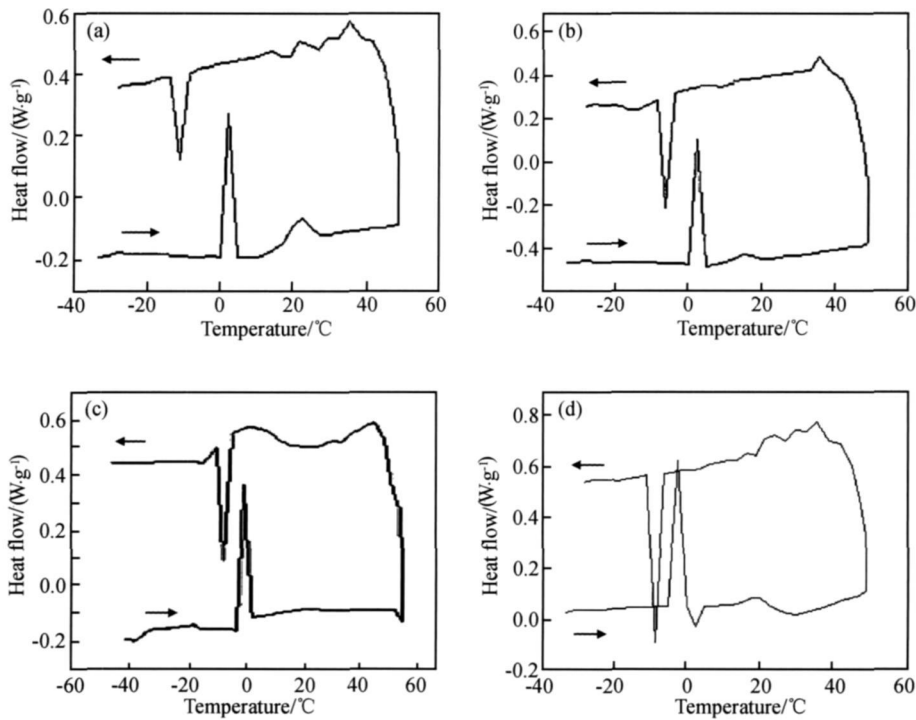


图 3 不同中温处理试样的 DSC 曲线 (a) 430℃; (b) 460℃; (c) 490℃; (d) 520℃

Fig. 3 DSC curve of different temperature in mid-temperature treatment (a) 430℃; (b) 460℃; (c) 490℃; (d) 520℃

表 2 所示, TiNiCr 合金丝在 430℃ 时效马氏体相变温度 M_s 很低, 但是比原始试样马氏体相变点 ($M_s = -20^\circ\text{C}$) 要高, 说明热处理能显著提高马氏体相变温度, 使得相变更容易进行。460℃ 中温处理使 TiNiCr

由于 M_s, A_s 均受变形量影响, 热滞值 $A_s - M_s$ 也发生改变, 先增大后减小。热滞的大小影响着形状记忆合金的动作敏感程度, 从而影响了形状记忆合金的应用类型, 热滞小者做传感元件, 热滞大者做连接元件。TiNiCr 形状记忆合金相对其他 TiNi 合金热滞较小。

3 中温处理对 TiNiCr 形状记忆合金相变的影响

3.1 中温处理温度对 TiNiCr 形状记忆合金相变的影响

图 3(a) ~ (d) 为试样分别经过 430, 460, 490, 520℃ 的中温处理 15min 的 DSC 曲线。从图中可以看到马氏体相变发生在 -10°C 到 -20°C 左右, 逆相变发生在 -5°C 到 5°C 左右。这一点可以为研究 TiNiCr 形状记忆合金在室温下发生超弹性提供实验依据。随着热处理温度的升高, 两个峰之间的距离先变大再减小。

合金 M_s 突然提高了 2.9°C , 而 490℃ 中温处理后 M_s 达到 -6.0°C 。490℃ 和 520℃ 中温处理两者 M_s 差距小, 这是因为热处理温度较高, 使相变热焓增加, 不利于形成稳定相, 反而使晶体长大速度变慢。

表 2 分别经过不同中温处理的试样的相变点

Table 2 Phase transition points in the different mid-temperature treatment

Mid-temperature treatment/℃	$A_s/℃$	$A_f/℃$	$M_s/℃$	$M_f/℃$	$A_s-M_s/℃$
a	-0.9	4.5	-9.1	-10.0	8.2
b	1.8	5.0	-6.2	-8.8	6.0
c	-2.7	1.8	-6.0	-9.5	4.3
d	-3.3	2.5	-5.8	-10.8	2.5

如图 4 所示给出了马氏体相变及其逆相变的变化趋势, 热处理温度增加, 逆马氏体相变点 A_s, A_f 先升后降(整体趋势)。400℃时效对 TiNiCr 合金相变影响较小, 位错的消除和第二相的生成都不充分。460℃时效的相变点 A_s, A_f 最高, 490, 520℃的相变点降低。这是由于中温处理温度升高后位错消失, 第二相粒子析出并和基体保持共格关系, 合金变得有序, 体系自由能降低。研究说明, 当热处理温度升高到某一特定值以后, 合金的相变点普遍降低。热滞在 430℃时最大, 随温度的升高而降低, 这与冷变

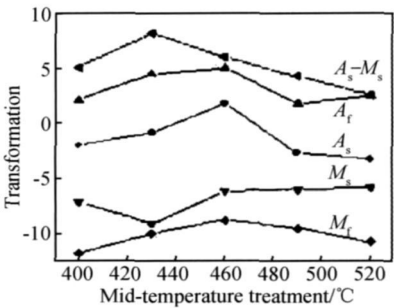


图 4 中温处理温度和相变点的关系
Fig. 4 Relationship between transformation temperature and mid-temperature treatment

形的影响相似。
3.2 中温处理时间对 TiNiCr 形状记忆合金相变的影响

图 5(a)~(d) 分别为进行 400℃中温处理 10, 15, 20, 25min 的 DSC 曲线。从图中可以看出, 保温时间对曲线的形状以及相变类型影响不大。

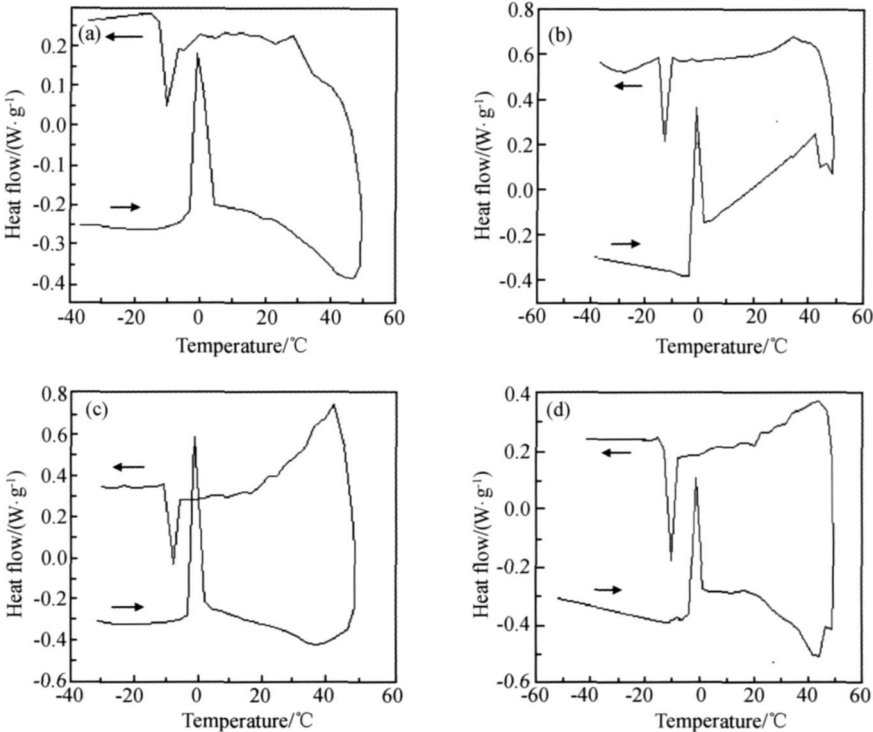


图 5 不同中温处理时间的 DSC 曲线 (a) 10min; (b) 15min; (c) 20min; (d) 25min
Fig. 5 DSC curves of different mid-temperature treatment time (a) 10min; (b) 15min; (c) 20min; (d) 25min

表 3 列出了 400℃中温处理经过 10, 15, 20, 25min 时效时间的试样的相变点变化情况。加热过程中发生了 B19' 相(M) \rightarrow B2 相(P) 转变, 相变点 A_s 随着保温时间的增加逐渐减小, 而 A_f 先减小后增大, 达到一定值几乎不变。冷却过程中发生了 B2 相(P) \rightarrow B19' 相

(M) 转变, 在 400℃时效处理下, 保温时间越长, M_s, M_f 温度降低越明显。无论保温时间长短, 热滞 A_s-M_s 几乎不受影响。由此可见, TiNiCr 合金丝的相变受保温时间的影响没有受热处理温度影响那么明显。

表 3 400℃中温处理经过 10~ 25min 时的试样的相变点

Table 3 Phase transition point of samples in 400℃ of middle heat-treatment, 5-25min

Sample	$A_s/^\circ\text{C}$	$A_f/^\circ\text{C}$	$M_s/^\circ\text{C}$	$M_f/^\circ\text{C}$	$A_s-M_s/^\circ\text{C}$
a	- 0.9	0.8	- 7.4	- 10.8	6.5
b	- 2.0	2.1	- 7.1	- 11.8	5.1
c	- 2.5	2.5	- 10.0	- 13.5	6.5
d	- 4.3	2.3	- 10.1	- 15.5	6.8

表 1~ 3 所列出了不同冷变形、不同热处理温度、不同保温时间下的 TiNiCr 形状记忆合金各个相变点。根据相变点的不同可以确定 TiNiCr 合金丝的使用温度,例如,对合金丝材进行了 400℃热处理 20min,通过相应表格可以知道处理过的合金丝的 M_s 约为 - 10.0℃, A_s 约为 - 2.5℃,这样合金丝的工作温度就确定下来了。如果已知合金丝的使用温度,也可以通过表格来制定相关的热处理条件。当然具体选择那种处理工艺还要结合多方面的因素,仅就从相变点这方面可以大致确定 TiNiCr 合金丝材的使用工作温度的。

4 通过不同变形量下 TiNiCr 的显微组织来解释冷变形对相变的影响

图 6(a) ~ (d) 为 TiNiCr 形状记忆合金在不同预变形下的显微组织图片。通过图 6 可以看到针状的马氏体,由于 TiNiCr 的 A_f 点低于室温,通常情况为母相,因此试样受冷变形过程产生应力诱发马氏体在受力结束之后自动恢复到母相状态。

原始试样中存在的马氏体变体比较稀疏,这种马氏体的产生是因为 TiNiCr 丝在生产的过程中发生塑性变形形成的。从照片中可以看出,当试样的变形量为 5% 时,马氏体变体与原始试样相比变的密集,几乎没有方向性(图 6(a))。当变形量继续增加到 15% 时,可以清楚地看到马氏体变体更加密集,没有任何方向(图 6(b))。当试样的变形量达到 25% 时,从图中可以看到,马氏体更加密集而且杂乱无章,交织程度也越来越大(图 6(c))。当试样的变形量达到 40% 时,马氏体变体的体积有更加明显的增大,马氏体变体的方向也随着变形量的增加而变得更加错乱(图 6(d))。

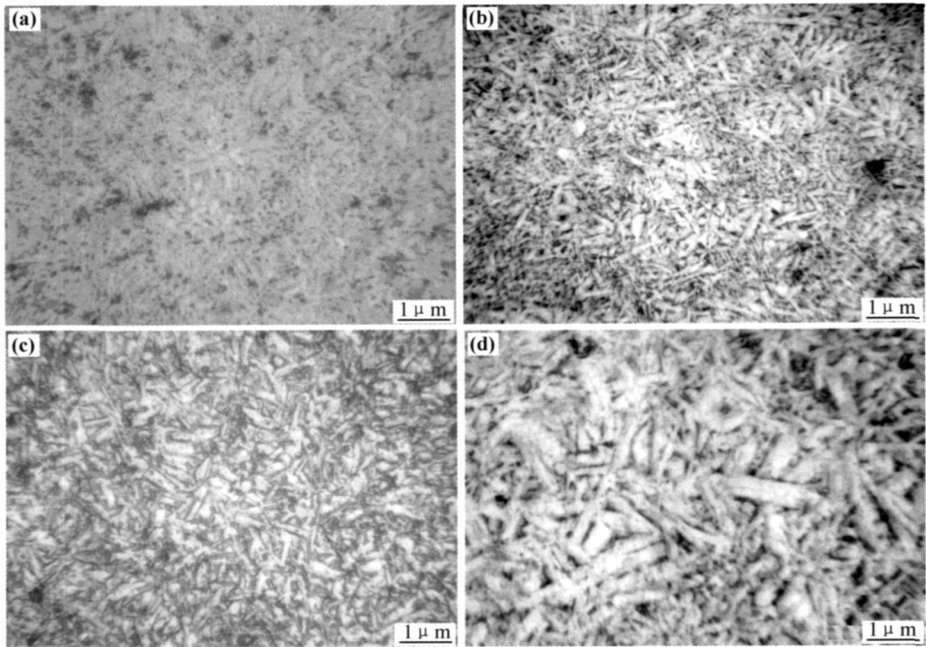


图 6 不同冷变形量的试样的显微组织 (a) 5%; (b) 15%; (c) 25%; (d) 40%

Fig. 6 Microstructure of different cold deformation (a) 5%; (b) 15%; (c) 25%; (d) 40%

从组织的角度看,小变形量诱发马氏体产生,由于变形量逐渐增大,马氏体为粗大变体,出现孪晶。卸载后回复为母相,有大量位错和残余变形出现,再经过中温处理后,于位错处形核、长大,产生应力场。富 Ni 相析出使基体 Ni 含量降低,从而提高了马氏体的相变

点,使得 M_s 升高。可是随着变形量的增加,马氏体变体交织的错乱程度也随着增大。在预变形超过 15% 后,变形量引入大量的位错造成了晶格畸变,形成的应力场对 M 相变又起着阻碍作用,因此相变点 M_s 随预变形量的增加而降低。总之,相变点 M_s 先随着冷变

形的增加而升高,当变形量达到 15% 后, M_s 随变形量的增加而降低。

增加的变形量能极大的引入位错,由于位错的增加而极大地提高了母相的强度,母相的强化可以显著提高合金的弹性,预应变过程中释放了存储于马氏体变体间的大量弹性能,而弹性能是逆相变过程中的驱动力,因此弹性能的释放将使逆相变驱动力减小,逆相变需要在更高的温度下才能进行,即 A_s 点升高^[13,14]。预变形的加大也促使了逆相变结束温度 A_f 升高。

5 结论

(1) 冷变形对 TiNiCr 形状记忆合金的相变有显著的影响, M_s 随着冷变形量的增加先升高,当预变形超过 15% 后, M_s 随预变形量的增加而降低。 A_s , A_f 在预变形量为 15% 时达到最大。 $A_s - M_s$ 也发生改变,先增大后减小。

(2) 热处理能显著提高马氏体相变温度, 460℃ 中温处理使 TiNiCr 合金 M_s 增幅较大,相变点 A_s , A_f 最高,而随着热处理温度的继续增加, M_s 差距变小,逆马氏体相变点 A_s , A_f 先升后降。

(3) 在 400℃ 中温处理下,保温时间越长, M_s , M_f 温度降低越明显。而 $A_s - M_s$ 几乎不受中温处理时间的影响。

(4) 从 DSC 曲线中可以看出加热、冷却过程中只发生了 B19' 相(M) \rightarrow B2 相(P) 转变,没有观察到 R 相的产生。

参考文献

- [1] 舟久保, 熙康. 形状记忆合金[M]. 北京: 机械工业出版社, 1992. 120– 185.
- [2] 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. 170– 200.
- [3] MIYAZAKI S, OHMI Y, OTSUKA K, et al. Characteristics of deformation and transformation pseudoelastic in Ti-Ni alloys[J]. J de Physique, 1982, C4: 255– 259.
- [4] SIA N N, CHOI J Y. Strain rate dependence of deformation

mechanisms in a Ni-Ti-Cr shape-memory alloy[J]. Acta Materialia, 2005, 53(2): 449– 454.

- [5] JEE K K, SHIN M C, KIM Y G. Preferred orientation and reversible shape memory effect in Ti-Ni alloy[J]. Scripta Metall Mater, 1990, 24: 921– 926.
- [6] ZHANG C S, WANG Y Q, CHENG J X, et al. Pseudoelasticity of near-equiatomic Ni-Ti shape memory alloys[A]. Proc 1st Int Conf on Shape Memory and Superelastic Technologies[C]. USA: Asilomar, 1994. 383– 388.
- [7] DUERIC T W, ZADNO C R. Engineering Aspects of Shape Memory Alloys[M]. Boston: Butterworth-Heinemann, 1988.
- [8] CHOI J Y, SIA N N. Effect of annealing and initial temperature on mechanical response of a Ni-Ti-Cr shape-memory alloy[J]. Materials Science and Engineering, 2006, A432: 100– 107.
- [9] NISHIDA M, HARA T, OHBA T, et al. Experimental consideration of multistage Martensitic transformation and precipitation behavior in aged Ni-rich Ti-Ni shape memory alloys[J]. Mater Trans, 2003, 44(12): 2631– 2636.
- [10] HSIEH S F, CHEN S L, LIN H C. et al. The machining characteristics and shape recovery ability of Ti-Ni-X (X1/4Zr, Cr) ternary shape memory alloys using the wire electrode-discharge machining[J]. International Journal of Machine Tools & Manufacture, 2009, 49: 509– 514.
- [11] HSIEH S F, WU S K. Damping characteristics of a Ti40.5Ni49.5Zr10 shape memory alloy[J]. J Alloys Compd, 2005, 403: 154– 160.
- [12] 陈飞明, 黄金亮, 王军. 外应力对热弹性马氏体相变的影响[J]. 洛阳工学院学报, 2000, 21(3): 5– 8.
- [13] LIN H C, WU S K, CHOU T S, et al. The effects of cold rolling on the martensitic transformation of an equiatomic Ti-Ni alloy[J]. Acta Metall Mater, 1991, 39: 2069– 2080.
- [14] PIAO M, OTSUKA K, MIYAZAKI S, et al. Mechanism of the as temperature increase by pre-deformation in thermoelastic alloys[J]. Martensitic Transaction JIM, 1993, 34: 919– 929.

基金项目: 科技部科技型中小企业技术创新基金(09C26213201044), 江苏省科技型中小企业技术创新资金(BC2007144)

收稿日期: 2010-04-09; 修订日期: 2010-12-25

作者简介: 司乃潮(1955—), 男, 教授, 从事材料加工与制备的研究. 联系地址: 江苏大学材料科学与工程学院(212013), E-mail: sncc@ujs.edu.cn