

# 激冷 Ti-46Ni 合金薄带的组织、相变和形状记忆效应

贺志荣, 刘琳, 周超, 吴佩泽, 邹启明

(陕西理工大学, 陕西 汉中 723001)

**摘要:** 用激冷甩带法制备了 Ti-46Ni 合金薄带, 用扫描电子显微镜、X 射线衍射仪、示差扫描热分析仪和弯曲试验研究了合金薄带的组织特征、相变行为和形状记忆效应。结果表明, 铸态及 400~600 °C 退火态 Ti-46Ni 合金薄带的显微组织形态呈树枝状, 晶粒细小, 由 B19' 马氏体和 B2 母相组成; 在冷却、加热过程中, 该合金薄带发生一阶段马氏体相变; 铸态和退火态 Ti-46Ni 合金薄带均具有良好的形状记忆效应。

**关键词:** Ti-46Ni 合金; 形状记忆合金薄带; 组织; 相变; 形状记忆效应

**中图分类号:** TG113.25

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2017)09-2445-04

为了研制机电系统的微执行器, 开发微执行器用形状记忆合金 (SMA) 薄带十分必要<sup>[1]</sup>。Ti-Ni SMA 具有良好的形状记忆效应和超弹性<sup>[2-4]</sup>, 已广泛应用于航空航天、机械、电子、能源、建筑、医学及日常生活等领域<sup>[5]</sup>。Ti-Ni 合金显微组织中的母相、R 相和马氏体相及其体积分数是决定其形状记忆效应的重要因素, 这些因素又受合金化学成分、热处理工艺和加工状态的影响<sup>[6-9]</sup>。在 Ti-Ni SMA 中, Ti-46Ni 合金具有较高的相变温度<sup>[10]</sup>, 适合制作在较高温度下工作的执行器, 但用传统熔炼、加工成形方法制备的富钛 Ti-Ni 合金的形状记忆效应较差<sup>[11]</sup>。若改变传统制备方法, 用激冷甩带法将富钛 Ti-Ni 合金制成薄带后, 由于合金厚度变薄、组织细化, 有可能会改善其形状记忆性能, 使之成为在较高温度下工作的微执行器的理想材料, 目前对此研究较少。本实验旨在用真空熔炼甩带机制备 Ti-46Ni 合金薄带, 进而研究其显微组织特征和相变、形状记忆行为, 为研制微执行器用 SMA 薄带提供依据。

## 1 实验

合金薄带名义成分为 Ti-46Ni (原子分数)。以纯度为 99.8% 的海绵钛和 99.9% 的电解镍为原材料, 以海绵钛为杂质气体吸收剂, 用 GDJ500C 型高真空熔炼甩带机制备合金薄带。在真空感应炉中充入氩气, 防止在熔炼的过程中熔融态的合金飞溅, 熔炼出纽扣状合金, 为均匀成分, 铸块被反复熔炼 6 次。将熔炼好的母合金置入下端带孔的石英管, 采用圆形喷口, 直

径为  $\Phi 1$  mm, 再将该石英管置于甩带机室内的感应加热铜制线圈中, 调整喷嘴与冷却铜棍的距离为 3~5 mm。腔室内抽真空至  $9.0 \times 10^{-4}$  Pa 后充氩气至 0.5 MPa, 在氩气的保护下, 再次熔炼母合金, 待母合金全部融化, 将一定的氩气喷入玻璃管中, 促使熔融态的合金液喷射在一定转速的冷却铜棍表面, 得到 Ti-46Ni 合金薄带。试样厚度约为 50  $\mu\text{m}$ , 宽度为 3~4 mm。将制备好的合金薄带放入 SX4-10A 型箱式电阻炉进行退火处理, 退火温度: 400~600 °C, 退火时间: 10 min, 冷却方式: 空冷。用扫描电镜 (SEM) 观察合金薄带的显微组织; 用 X 射线衍射仪 (XRD) 分析合金薄带的组成相, 衍射角度为 20~80°; 用示差扫描热分析仪 (DSC) 分析合金薄带的相变行为, 冷却、加热温度范围为 -100~150 °C, 升温速率为 10 °C/min; 用弯曲试验法测试合金薄带的形状记忆效应。

## 2 结果与讨论

### 2.1 显微组织

铸态和退火态 Ti-46Ni 合金薄带的显微组织如图 1 所示。由图 1a 知, 铸态 Ti-46Ni 合金薄带的显微组织呈树枝状, 晶粒细小, 组织致密。比较图 1a 与图 1b、1c 和 1d 知, 铸态 Ti-46Ni 合金薄带经 400, 450, 500 °C 退火后, 显微组织仍呈细小、致密的树枝状, 可见中温退火对合金薄带显微组织影响不大。

### 2.2 相组成

铸态和 400, 450, 500, 550, 600 °C 退火态 Ti-46Ni 合金薄带的室温 XRD 图谱如图 2 所示, 由图知, 室

收稿日期: 2016-09-18

基金项目: 陕西省大学生创新创业训练项目 (20151950); 陕西理工学院研究生创新基金项目 (SLGYCX1534)

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, 电话: 0916-2291193, E-mail: hezhirong01@163.com

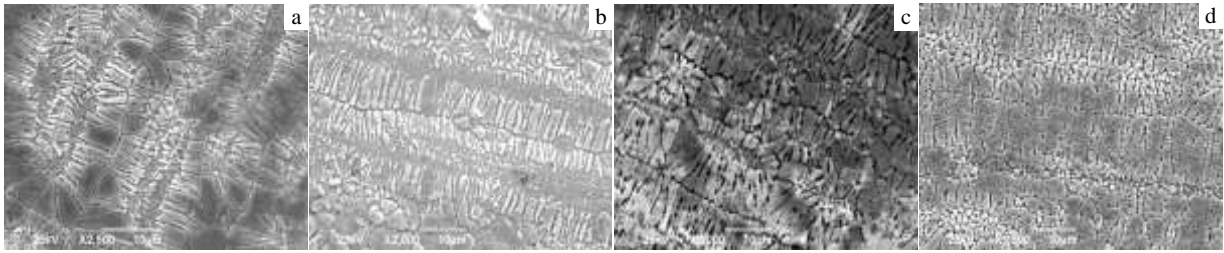


图 1 铸态及 400, 450 和 500 °C 退火态 Ti-46Ni 合金薄带的显微组织

Fig.1 Microstructure of as-cast (a), 400 °C (b), 450 °C (c) and 500 °C (d) annealed Ti-46Ni alloy ribbons

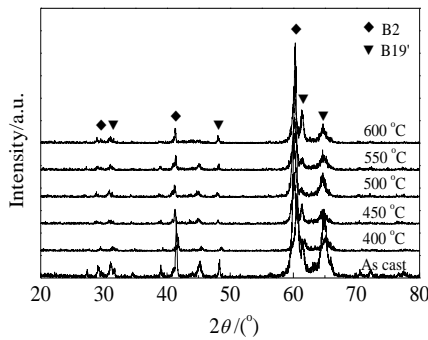


图 2 铸态及不同温度退火态 Ti-46Ni 合金薄带的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of as-cast and 400~600 °C annealed Ti-46Ni alloy ribbons

及富 Ni 的 Ti-Ni 合金在中温退火过程中所发生组织变

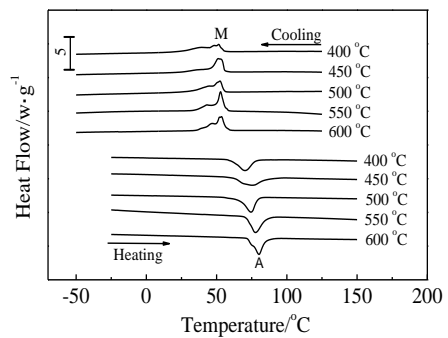


图 3 退火温度对 Ti-46Ni 合金薄带相变行为的影响

Fig.3 Effect of annealing temperature on the transformation behavior of Ti-46Ni alloy ribbons

温下, 铸态及 400~600 °C 退火态 Ti-46Ni 合金薄带的基本组成相为单斜结构的 B19' (马氏体) 和 CsCl 结构的 B2 (母相), 为该合金薄带产生形状记忆效应奠定了基础。

### 2.3 相变行为

#### 2.3.1 退火温度对相变行为的影响

在 400~600 °C 温度范围进行退火处理后, 退火温度对 Ti-46Ni 合金薄带相变行为的影响如图 3 给出的 DSC 曲线所示。图中 M、A 分别代表马氏体 B19' (单斜结构) 和母相 B2 (CsCl 型结构) 的相变峰<sup>[12,13]</sup>。由图可知, 400~600 °C 退火态合金薄带在冷却/加热过程中发生 A→M/M→A 型可逆相变, 即冷却和加热过程中发生 A→M 和 M→A 一阶相变。此外, 在该温度范围内, 随退火温度的升高, M、A 相变峰对应的转变温度缓慢向高温方向移动, 但变化幅度不大, 说明退火温度对 M 相变温度的影响不明显。原因是, 400~600 °C 退火处理温度较低, 仅消除了用甩带法所得铸态 Ti-46Ni 合金薄带的内应力, 促进了成分均匀化, 并未改变其组织结构。此点与冷变形态 Ti-Ni 形状记忆合金中温退火

化不同。冷变形态 Ti-Ni 形状记忆合金中温退火时会发生回复、再结晶过程, 富 Ni 的 Ti-Ni 合金在中温退火过程中会发生 Ti<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub> 化合物析出过程, 二者皆会影响合金的相变行为和组织性能<sup>[14-16]</sup>。

#### 2.3.2 退火温度对相变温度和热滞的影响

若用相变峰温度表示相变温度, 则退火温度对 400~600 °C 退火态 Ti-46Ni 合金薄带马氏体相变温度和相变热滞的影响如图 4 所示。由图 4a 知, 随退火温度升高, 马氏体相变温度 T<sub>M</sub> 基本保持平稳, 这表明退火温度对马氏体相变温度影响很小; 马氏体逆相变温度 T<sub>M'</sub> 缓慢升高, 最低相变温度 (70 °C) 对应 400 °C 退火, 最高相变温度 (80 °C) 对应 600 °C 退火。由图 4b 知, 随退火温度的升高, 马氏体相变热滞 ΔT<sub>M</sub> (加热、冷却相变温度之差) 缓慢增加, 最小值 (19 °C) 对应 400 °C, 最大值 (27 °C) 对应 600 °C 退火。

### 2.4 形状记忆效应

用弯曲试验法测得的铸态及退火态 Ti-46Ni 合金薄带的形状记忆效应如图 5 所示, 其中, 图 5a、5a<sub>1</sub>

和 5a<sub>2</sub> 分别为铸态、400、550 °C 退火态 Ti-46Ni 合金薄带的原始形状;图 5b、5b<sub>1</sub> 和 5b<sub>2</sub> 分别为其在室温(约

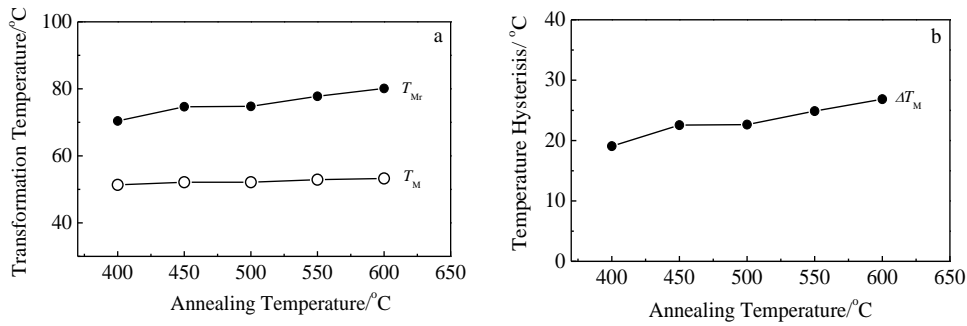


图 4 退火温度对 Ti-46Ni 合金薄带相变温度和热滞的影响

Fig.4 Effect of annealing temperatures on transformation temperatures (a) and temperature hysteresis (b) of Ti-46Ni alloy ribbons

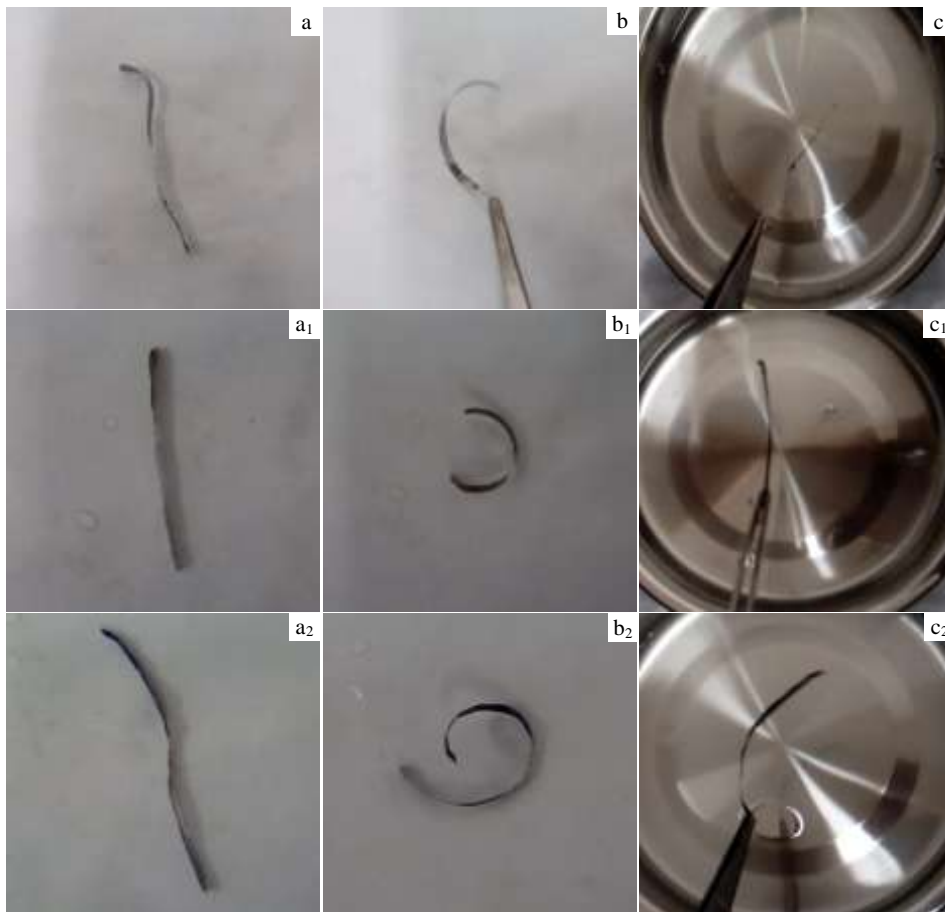


图 5 铸态及 400、550 °C 退火态 Ti-46Ni 合金薄带的形状记忆效应测试结果

Fig.5 Test results of shape memory effect of as-cast (a~c) and 400 °C (a<sub>1</sub>~c<sub>1</sub>), 550 °C (a<sub>2</sub>~c<sub>2</sub>) annealed Ti-46Ni alloy ribbons

20 °C) 变形后的形状;图 5c、5c<sub>1</sub> 和 5c<sub>2</sub> 分别为其在热水(约 80 °C)中的恢复形状。实验结果表明,不仅退火态 Ti-46Ni 合金薄带的形状记忆效应良好,铸态合金薄带的形状记忆效应也优异,这表明,铸态 Ti-46Ni 合金薄带无需热处理即具备形状记忆效应,此

结果具有实用价值。实际中,若采用此工艺,甩出的形状记忆合金薄带可直接使用,无需热处理,既简化生产工序,又节能节时。

### 3 结 论

1) 激冷 Ti-46Ni 合金薄带的显微组织呈树枝状, 由马氏体相 B19'和母相 B2 组成。

2) 400~600 °C 退火态 Ti-46Ni 合金薄带在冷却/加热过程中的相变类型为一阶段马氏体相变  $A \rightarrow M/M \rightarrow A$ 。随退火温度升高, 马氏体逆相变温度  $T_A$  和相变热滞  $\Delta T_M$  升高; 相变温度  $T_M$  对退火温度不敏感。

3) 铸态和退火态 Ti-46Ni 合金薄带均具有良好的形状记忆效应。

#### 参考文献 References

- [1] Xing H, Kim H Y, Miyazaki S. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2006, 16(S1): 92
- [2] Ezaz T, Wang J, Sehitoglu H *et al.* *Acta Mater*[J], 2013, 61: 67
- [3] Manchuraju S, Kroeger A, Somsen C *et al.* *Acta Mater*[J], 2012, 60: 2770
- [4] He Zhirong(贺志荣), Wang Qi(王 启), Shao Dawei(邵大伟). *Acta Metall Sin*(金属学报)[J], 2012, 48(1): 56
- [5] Jania J M, Learya M, Subic A *et al.* *Materials & Design*[J], 2014, 56: 1078
- [6] Rainer H, Shorash M. *Functional Materials Letters*[J], 2012, 5(1): 15
- [7] Wang Q, He Z R, Liu M Q *et al.* *Rare Met Mater Eng*[J], 2011, 40(3): 395
- [8] Gao Jing(高 静), Yang Guanjun(杨冠军), Yang Hongjin(杨宏进). *Rare Met Mater Eng*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(2): 299
- [9] Jiang S Y, Zhang Y Q, Zhao Y Q. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2013, 23(1): 140
- [10] He Zhirong(贺志荣), Zhou Jing'en(周敬恩), Miyazaki S(宫崎修一). *Acta Metall Sin*(金属学报)[J], 2003, 39(6): 617
- [11] He Zhirong(贺志荣), Wang Fang(王 芳), Zhou Jing'en(周敬恩). *Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 2006, 31(9): 17
- [12] Khalil-Allafi J, Ren X, Eggeler G. *Acta Mater*[J], 2002, 50: 793
- [13] Kim J I, Liu Y, Miyazaki S. *Acta Mater*[J], 2004, 52: 487
- [14] He Z, Liu M. *Mater Sci Eng A*[J], 2011, 528: 6993
- [15] He Z, Liu M. *Mater Sci Eng B*[J], 2012, 177: 986
- [16] He Zhirong(贺志荣). *Rare Met Mater Eng*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(7): 1639

## Microstructure, Transformation and Shape Memory Effect of Chilled Ti-46Ni Alloy Ribbon

He Zhirong, Liu Lin, Zhou Chao, Wu Peize, Zou Qiming  
(Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723001, China)

**Abstract:** Ti-46Ni alloy ribbons were fabricated by melt-spinning. The microstructure characteristics, the transformation behaviors and shape memory effect of the Ti-46Ni alloy ribbons were investigated by SEM, XRD, differential scanning calorimetry and bending test. The results show that the microstructure morphologies of as-cast and 400~600 °C annealed Ti-46Ni alloy ribbons are dendritic, the grain is small, and the composition phases are martensite (B19') and parent phase (B2). The one stage martensite transformation appears upon cooling and heating. The as-cast and annealed Ti-46Ni alloy ribbons are both of excellent shape memory effect.

**Key words:** Ti-46Ni alloy; shape memory alloy ribbon; microstructure; transformation; shape memory effect

Corresponding author: He Zhirong, Ph. D., Professor, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723001, P. R. China, Tel: 0086-916-2291193, E-mail: hezhirong01@163.com