文章编号:1673-5005(2012)03-0151-04

# 超细片层 NbTi/TiNi 记忆合金复合材料的 制备与功能特性

姜 江,崔立山,姜大强,蒋小华,焦淑静

(中国石油大学 机械与储运工程学院,北京 102249)

摘要: 基于 NbTi-TiNi 共晶型相变, 经成分分析,通过电弧熔炼制备几种具有 NbTi 和 TiNi 记忆合金铸态双相组织的 NbTiNi 合金。这种合金是一种原位自生的 NbTi/TiNi 记忆合金复合材料,具有复合比可控(通过调整 Ni 或 Nb 含 量)、可逆马氏体相变温度可调(通过调整 Ti/Ni 比例)的特点。通过对其辅以常规的锻造、拔丝等大变形工艺加工, 使 NbTi 和 TiNi 组元细化至微米级别,进一步得到复合组元比表面大、分布均匀、界面强度高的超细片层 NbTi/TiNi 记忆合金复合丝材料。通过热膨胀仪和万能拉伸试验机对其进行热膨胀和力学性能测试。结果表明,该复合材料 不但具有很高的屈服强度(超过 1.6 GPa),还具有负膨胀点记忆效应、应变软模效应等新功能特性。 关键词:记忆合金复合材料;制备;马氏体相变;负膨胀;应变软模;共晶转变;特性 中图分类号;TB 34 文献标志码;A doi:10.3969/j. issn. 1673-5005.2012.03.026

## Preparation and functional properties of ultrafine lamellar NbTi/TiNi shape memory alloy composites

JIANG Jiang, CUI Li-shan, JIANG Da-qiang, JIANG Xiao-hua, JIAO Shu-jing

(Faculty of Mechanical and Oil-Gas Storage and Transportation Engineering in China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

Abstract Based on the eutectic transformation of NbTi-TiNi, a series of hypereutectic NbTiNi alloys with NbTi and TiNi shape memory alloy dual phase structure were designed and obtained by arc melting method. Such alloy is a kind of in-situ NbTi/TiNi shape memory alloy composite with NbTi matrix and TiNi functional component. The reversible martensitic transformation temperature and the volume fraction of the embedded TiNi can be controlled by adjusting the Ti/Ni atomic ratio and Ni (Nb) content of the alloy. After forging and wire drawing the NbTiNi alloy ingots, NbTi and NiTi phases became micron scale lamellas. Then an ultrafine lamellar NbTi/TiNi shape memory alloy composite wire with high yield strength was obtained. As the specific surface area of ultrafine TiNi lamellar is large, and the interface bonding of the NbTi/TiNi phase is much strong, the coupling effect between the NiTi lamellar and NbTi matrix can be represented effectively. The thermal expansion and mechanical properties were tested using dilatometer and universal tensile test machine. The results show that some new functional properties were observed, such as high yield strength (more than 1.6 GPa), negative thermal expansion point memory effect and strain induced modulus softening effect.

Key words: shape memory alloy composites; preparation; martensitic transformation; negative thermal expansion; strain induced modulus softening; eutectic transformation; property

近年来,TiNi 记忆合金复合材料引起了国内外 学者的极大关注,将TiNi 丝复合于铝合金<sup>[1-2]</sup>、镁合 金<sup>[3]</sup>、高分子<sup>[4]</sup>等材料中,可使复合材料具有升温 自增强<sup>[1,3]</sup>、抑制裂纹扩展<sup>[5]</sup>、减振降噪<sup>[67]</sup>等智能 属性。但是,以往报道的毫米级 TiNi 丝复合材料的 各复合组元间界面比表面积小,且结合强度相对较 低,导致在外应力作用下界面应力大,容易开 脱<sup>[8-12]</sup>。界面的失效破坏了功能组元与基体间的耦

收稿日期:2011-11-10

基金项目:国家自然科学基金项目(50971133)

作者简介:姜江(1981-),男(汉族),辽宁盘锦人,博士研究生,研究方向为金属功能材料及其应用。

合作用,使记忆合金复合材料的各种特性难以全面 而真实地反映出来。笔者基于 NbTi-TiNi 液固共晶 相变,根据 TiNi-Nb 伪二元共晶相图<sup>[13]</sup>进行设计, 制备具有 NbTi 和 TiNi 记忆合金铸态双相组织的记 忆合金复合材料。通过辅以常规的锻造、拔丝等大 变形加工,获得复合比可控、可逆马氏体相变温度可 调、屈服强度高、原位自生的超细片层 NbTi/TiNi 记 忆合金复合材料。由于 TiNi 微片分布均匀、比表面 大、与 NbTi 基体结合强度高,使 TiNi 微片与 NbTi 基 体之间的耦合作用得以充分体现。研究 TiNi 记忆合 金微片与基体材料耦合产生的新功能特性,并为超细 TiNi 记忆合金组元复合材料的制备提供新思路。

#### 1 试验方法

采用备有水冷铜坩埚的真空电弧熔炼炉(电弧 熔炼炉来自中国科学院沈阳科学仪器研制中心有限 公司,真空度为10<sup>-3</sup>Pa),将Ti(质量分数99.8%), Ni(99.96%)和Nb(99.9%)按设计的成分比例进 行熔炼,得到成分(原子百分比)为 Nb<sub>58</sub> Ti<sub>27</sub> Ni<sub>15</sub>、 Nb<sub>60</sub> Ti<sub>25</sub> Ni<sub>15</sub> Nb<sub>62</sub> Ti<sub>23</sub> Ni<sub>15</sub> Nb<sub>50</sub> Ti<sub>30</sub> Ni<sub>20</sub> Nb<sub>52</sub> Ti<sub>28</sub> Ni<sub>20</sub> Nb<sub>4</sub>Ti<sub>26</sub>Ni<sub>20</sub>的合金锭。对所有合金锭进行 950 ℃、 10 h 的均匀化退火处理,并通过线切割分别切出小 块样品进行微观组织观察和 DSC 测试。选取退火 后的 Nb54 Ti26 Ni20 合金铸锭进行热锻(热锻温度为 850 ℃)、拔丝加工(拔丝工艺为:先将锻造棒热拔到 1 mm, 再冷拔到 0.5 mm, 最后校直。热拔温度为 500 ℃:冷拔过程中每加工 30% 变形量就要对丝进 行 750 ℃过炉退火;校直温度为 400 ℃),最终得到 直径 0.5 mm 的丝材。对该丝材进行 500 ℃、20 min 的退火处理,再截成长度不同的样品。其中小块样 品直接用于微观组织观察;将长度为10 cm 的样品 在室温下(马氏体状态)预变形并获得4.6%的预应 变量(本文中的预应变量指的是样品拉伸卸载后的 残余应变),再截取 25 mm 该样品用于热膨胀测试; 另取两根长度约10 cm 的丝材,一根不进行预应变, 另一根预应变 2.1%,分别用于 120 ℃恒温拉伸测 试。采用 FEI Quanta 200 型扫描电镜观察微观组 织,并利用配备的 X 射线能谱仪进行成分分析:采 用德国产 NETZSCH 204 F1 型示差扫描量热分析仪 进行相变行为测试,升、降温速率均为10℃/min,保 护气氛为氩气;采用 WRP-1 热膨胀仪对预应变样品 进行热膨胀行为测试,升温速率为5℃/min;采用带 有变温装置的 WDT II-20 型万能拉伸试验机进行力 学性能测试,加、卸载速率均为0.3 m/min。

## 2 结果及其讨论

#### 2.1 NbTi/TiNi 复合材料的微观组织特征

铸态 Nb<sub>60</sub>Ti<sub>25</sub>Ni<sub>15</sub>合金的背散射电镜照片如图 1 (a)所示。从图中可以看出,该合金由接近球形的 微米级 NbTi 相与分布在其周围的共晶组织(NbTi+ TiNi)组成。经能谱分析,NbTi 相(照片中的白色部 分)的原子含量为 83.4% Nb、15.3% Ti、1.3% Ni,而 共晶组织中的 TiNi(黑色部分)是近等原子比的记 忆合金,因此这种 NbTiNi 合金可以视为一种原位自 生的 TiNi 记忆合金复合材料。研究发现其他几种 合金的微观组织形貌与 Nb<sub>60</sub>Ti<sub>25</sub>Ni<sub>15</sub>相似,并且原子 含量为 20% Ni 样品(Nb<sub>50</sub>Ti<sub>30</sub>Ni<sub>20</sub>、Nb<sub>52</sub>Ti<sub>28</sub>Ni<sub>20</sub>、Nb<sub>54</sub> Ti<sub>26</sub>Ni<sub>20</sub>)中 TiNi 的含量高于 15% 的样品(Nb<sub>58</sub>Ti<sub>27</sub> Ni<sub>15</sub>、Nb<sub>60</sub>Ti<sub>25</sub>Ni<sub>15</sub>、Nb<sub>62</sub>Ti<sub>23</sub>Ni<sub>15</sub>),因此调整 Ni(Nb) 的原子百分比可以控制复合材料中 TiNi 记忆合金 的含量。



(a)铸锭 (b)横截面 (c)纵截面

- 图 1 Nb<sub>60</sub> Ti<sub>25</sub> Ni<sub>15</sub> 铸锭及直径为 0.5 mm 的 Nb<sub>54</sub> Ti<sub>26</sub> Ni<sub>20</sub> 丝材样品的横、纵截面背散射电子图像
- Fig. 1 Back scattered electron micrograph of Nb<sub>60</sub> Ti<sub>25</sub>Ni<sub>15</sub> alloy ingot, cross-section and longitudinal section

of Nb54 Ti26 Ni20 wire with 0.5 mm in diameter respectively

直径为 0.5 mm 的 Nb<sub>54</sub> Ti<sub>26</sub> Ni<sub>20</sub> 丝材的横、纵截 面背散射电子照片如图 1(b)、(c)所示。由图 1(b) 可以看出,黑色的 TiNi 微片均匀地分布于白色的 NbTi 相基体中;而由图 1(c)可以看出,TiNi 微片和 NbTi 基体相间分布,并沿着拔丝方向一直伸长,类 似纤维增强复合材料结构。相对于铸态合金而言, 拔丝后样品中各组织的尺寸更小,分布更均匀,是一 种超细片层 NbTi/TiNi 记忆合金复合丝材。

#### 2.2 NbTi/TiNi 复合材料的相变特征

图 2 为根据 DSC 测试结果总结的各样品可逆 马氏体相变峰值温度与 Ti/Ni 原子比的关系曲线。 *M<sub>p</sub>*和*A<sub>p</sub>*分别代表马氏体正、逆相变峰值温度。由 图 2 可以看出,对于 Ni 原子含量相同的 NbTiNi 合 金,相变峰值温度随 Ti/Ni 原子比的增加而升高,这 符合一般 NiTi 合金的相变温度变化规律<sup>[14-15]</sup>。因 此,可以通过调整合金中的 Ti/Ni 原子比来控制复 合材料的相变温度。



#### 2.3 NbTi/TiNi 复合材料的功能特性

2.3.1 负膨胀点记忆效应

直径 0.5 mm 的 Nb<sub>54</sub>Ti<sub>26</sub>Ni<sub>20</sub>丝材的热膨胀测试 结果如图 3 所示。每个不完全相变循环中,样品都 被加热到一个中停温度点(如A、C、E 点所对应的温 度),再降温至室温。可以看出,预应变后的样品在 加热时收缩而在冷却时膨胀。加热时 TiNi 记忆合 金由于发生了马氏体逆相变而收缩(即产生形状记 忆效应),而 TiNi 收缩的同时会压缩 NbTi 基体,使 样品表现出收缩。冷却时由于 TiNi 记忆合金发生 了马氏体正相变而产生了应力松弛,原本受压的 NbTi 基体因压应力的松弛而恢复弹性,使样品表现 出膨胀。这样的加热收缩冷却膨胀现象(反常膨胀 现象)与一般材料的热胀冷缩现象相反。



Fig. 3 Thermal dilatation results of 4.6% prestrained Nb<sub>54</sub>Ti<sub>26</sub>Ni<sub>20</sub> wire

热膨胀测试结果显示,样品的加热、冷却曲线虽

不重合,却在各个中停温度点处相交,而且当加热曲 线通过中停温度点后,其斜率会发生改变。这样可以 通过任意一条热膨胀曲线推断出前一个热循环的中 停温度点的大致位置(如点A,C),就好像样品能同时 记住中停温度点的温度和应变,称这种现象为负膨胀 点记忆效应。该现象和两方面因素有关:①记忆合金 的不完全相变路径有回归点记忆(return-point memory)特征<sup>[16-17]</sup>,即由记忆合金相变热力学轨迹(温度---转变量曲线或应力—应变曲线)上的任意一点开始的 不完全相变亚循环在结束时会回归该点。因此,根据 记忆合金温度-转变量曲线的回归点记忆现象,样品 最初两次加热到同一中停温度时,TiNi 马氏体相变的 转变量相同。由于转变量控制回复力的大小,导致两 次加热到中停温度时样品内部的回复力相同,进而使 NbTi 基体输出了相同的弹性应变(实现了对中停应 变的记忆)。②记忆合金不完全相变过程中,由于不 同马氏体间相变动力学特征的差异会产生温度记忆 效应[18],表现为中停温度前后相变路径的连续性发 生改变,实现了对中停温度的记忆。以上两点的共同 作用便产生了负膨胀点记忆效应。

#### 2.3.2 应变软模效应

图4(a)为直径 0.5 mm 的 Nb<sub>54</sub> Ti<sub>26</sub> Ni<sub>20</sub>样品在 120 ℃恒温下进行7次加载卸载循环的应力-应变曲 线(各循环的加载循环分别停止于点 A-G 所对应的应 变).(b)为(a)中前4次循环的应力-应变曲线。从 图4中可以看出,未预应变样品的屈服强度超过1.6 GPa。这样高的屈服强度源于拔丝等大变形工艺所导 致的晶粒细化和高密度位错。由图 4(b) 可以清楚看 出,两个样品的前4次拉伸循环几乎没有产生残余应 变,即样品只发生了弹性变形。但是,受 TiNi 记忆合 金应力诱发马氏体相变的影响,弹性变形过程的加 载、卸载曲线并不重合,存在小滞后环。此外,两个样 品的弹性模量并不相同,通过计算,未预应变样品在 120 ℃下的弹性模量为 E1=64.5 GPa(图 4(b)曲线 1), 而预应变 2.1% 样品在 120 ℃下的弹性模量为 E<sub>2</sub> =55.2 GPa(图4(b)曲线2),弹性模量降低率为Δ=  $(E_1 - E_2)/E_1 = 14.4\%$ 

普通材料的弹性模量只与其自身性质有关,而 本试验中发现 TiNi/NbTi 复合材料的弹性模量会因 进行过一次预变形而减小,称这个现象为应变软模 效应。模量的降低和 TiNi 发生马氏体相变有关,因 为马氏体相变过程中,母相/马氏体相界面的黏滞性 运动会引起记忆合金表观模量的降低,即出现热弹 性马氏体相变的相变软模效应(soft mode effect),但 是只有当 TiNi 合金所受应力达到相变临界应力时 才会发生马氏体正相变,而在拉伸测试初期外加应 力尚不足以诱发马氏体形核。由此推测,在较低的 应力下,相变的发生和 TiNi 相与 NbTi 基体之间的 相互作用有关。一方面由于预应变的样品由室温加 热到 120 ℃后,TiNi 在 NbTi 基体约束下发生马氏体 逆相变并产生回复力(此时 NbTi 受 NiTi 的压应力, 而 NiTi 受 NbTi 的拉应力)。回复力为马氏体相变 提供了额外的驱动力,因此降低了样品的临界相变 应力。另一方面,根据 Madangopal<sup>[19]</sup>的猜测,当回 复力产生后,TiNi 组元中残留有尚未完全转变的马

氏体(arrest martensite plates),这些未完全转变的马 氏体的生长或收缩不需要再经历形核过程(免去了 形核过程中克服势垒引起的能量耗散),处于热弹 性平衡状态,使样品随外加驱动力的微小变化而快 速响应出相变。因此,拉伸预应变后的复合材料样 品时,TiNi可以立即发生正相变,并导致整个复合材 料的弹性模量降低。对于没有预应变的样品,由于 TiNi与NbTi间不产生回复力,TiNi不会随加载立即 发生马氏体相变,因而模量不会降低。TiNi/NbTi复 合材料的这一应变软模特性使其成为了一种模量可 控材料,有着潜在的应用价值。



图 4 ND<sub>54</sub> II<sub>26</sub> NI<sub>20</sub> 件 品 应 力 – 应 受 大 条 曲 线



### 3 结 论

(1)铸态合金微观组织是由接近球形的微米级 NbTi 初相与分布在其周围的共晶组织(NbTi+TiNi) 组成。该合金是一种原位自生的 NbTi/TiNi 记忆合 金复合材料。

(2)通过调整合金中 Ni(Nb)原子比例可以控 制复合材料中 TiNi 和 NbTi 组元的复合比。同时微 调 Ti/Ni 原子比可以在一定程度上控制复合材料中 TiNi 组元的相变温度。

(3 对该合金辅以常规的锻造、拔丝等大变形加 工,材料的组织进一步细化,成为超细片层 NbTi/Ti-Ni 记忆合金复合丝材。其中 NbTi 相(组元)以纤维 状复合于 TiNi 基体中,并沿丝轴向一致排布。

(4)丝状的超细片层 NbTi/TiNi 记忆合金复合丝 材不但强度高,超过1.6 GPa,而且具有负膨胀点记忆 效应、应变软模效应等新功能特性。这些新特性都和 TiNi 与 NbTi 基体间良好的耦合作用密切相关。

#### 参考文献:

 FURUYA Y, SASAKI A, TAYA M. Enhanced mechanical properties of TiNi shape memory fiber/Al matrix composite [J]. Materials Transactions JIM, 1993, 34: 224-227.

- [2] PARK Y C, LEE G C, FURUYA Y. A study on the fabrication of TiNi/Al6061 shape memory composite material by hot-press method and its mechanical property[J]. Materials Transactions, 2004,45(2):264-271.
- [3] MIZUUCHI K, INOUE K, HAMADA K. Processing of TiNiSMA fiber reinforced AZ31 Mg alloy matrix composite by pulsed current hot pressing[J]. Materials Science and Engineering A; Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2004, 367(1/2);343-349.
- [4] JANG B K, KISHI T. Adhesive strength between TiNi fibers embedded in CFRP composites [J]. Materials Letters, 2005,59(11):1338-1341.
- [5] SHIMAMOTO A, FURUYAMA Y, ABE H. Effect of fatigue crack propagation in the shape memory alloy fiber reinforced smart composite [J]. Advances in Composite Materials and Structures, 2007, 334/335 (1/2): 1093-1096.
- [6] AOKI T, SHIMAMOTO A. Active vibration control using cantilever beam of smart matrix composite with embedded shape memory alloy [J]. Advances in Nondestructive Evaluation, 2004,270/273(1/3);2187-2192.

(下转第164页)

points in large oil tank structures [J]. Petroleum Refinery Engineering, 1995, 25(5); 38-40, 43.

- [10] 吴天云.油罐应力分析的新方法及其计算验证[J]. 石油化工设备,1997,26(5):15-19.
  WU Tian-yun. A new stress analysis method for petroleum storage tanks and its calculation verification [J]. Petro-Chemical Equipment, 1997,26(5):15-19.
- [11] WU Tian-yun. More accurate method devised for tankbuttom annular plate design [J]. Oil and Gas Journal,

(上接第154页)

- BAZ A, POH S, GILHEANY J. A control of the natural frequencies of Nitinol-reinforced composite beam [J]. Journal of Sound and Vibration, 1995,185;171-185.
- [8] LI Y, CUI L S, ZHENG Y J, et al. DSC study of the reverse martensitic transformation in prestrained TiNi shape memory alloy in different composites [J]. Materials Letters, 2001,51(1):73-77.
- [9] TSOI K A, STALMANS R, SCHROOTEN J. Transformational behavior of constrained shape memory alloys [J]. Acta Materialia, 2002,50(14):3535-3544.
- [10] ZHENG Y J, SCHROOTEN J, TSOI K A, et al. Qualitative and quantitative evaluation of the interface in activated shape memory alloy composites [J]. Experimental Mechanics, 2003,43(2);194-200.
- [11] ZHENG Y J, SCHROOTEN J, TSOI K A, et al. Thermal response of glass fibre/epoxy composites with embedded TiNiCu alloy wires [J]. Materials Science and Engineering, 2002, A335(1/2):157-163.
- [12] ZHENG Y J, CUI L S, SCHROOTEN J. Basic design guidelines for SMA-epoxy smart composites[J]. Materials Science and Engineering, 2005, A390 (1/2):139-143.
- [13] PIAO M, MIYAZAKI S, OTSUKA K, et al. Effects of

(上接第158页)

- [9] GAMBOA J, OLIVET A, ESPIN S. New approach for modeling progressing cavity pumps performance [R]. SPE 84137, 2003.
- [10] GAMBOA J, OLIVET A, GONZÁLEZ P, et al. Understanding the performance of progressive cavity pump with a metallic stator: proceedings of the 20th International Pump Users Symposium [C]. 2002.
- [11] 马贤圣. 地面驱动螺杆泵抽油井生产系统优化设计

1996,94(21);81-83.

[12] 陈志平.大型非锚固油罐应力分析与抗震研究[D]. 杭州:浙江大学材料与化工学院,2006.
CHEN Zhi-ping. Stress analysis and anti-seismic research of the large unanchored oil storage tank [D].
Hangzhou: College of Materials and Chemical Engineering, Zhejiang University, 2006.

(编辑 沈玉英)

Nb addition on the microstructure of Ti-Ni alloys [J]. Materials Transactions JIM, 1992,33(4):337-345.

- [14] OTSUKA K, REN X. Physical metallurgy of Ti-Nibased shape memory alloys [J]. Progress in Materials Science, 2005,50(5):511-678.
- [15] TANG W J. Thermodynamic study of the low-temperature phase B19' and the martensitic transformation in near-equiatomic Ti-Ni shape memory alloys [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1997, 28 (3): 537-544.
- [16] ORTÍN J, DELAEY L. Hysteresis in shape memory alloys[J]. International Journal of Non-linear Mechanics, 2002,37:1275-1281.
- [17] ORTÍN J. Preisach modeling of hysteresis for a pseudoelastic Cu-Zn-Al single crystal [J]. Journal of Applied Physics, 1992, 71:1454-1461.
- [18] ZHENG Y J, CUI L S, SCHROOTEN J. Temperature memory effect of a nickel—titanium shape memory alloy
   [J]. Applied Physics Letters, 2004,84(1):31-33.
- [19] MADANGOPAL K, GANESH R K, BANERJEE S. Reversion stresses in NiTi shape memory alloys[J]. Scripta Metallurgica, 1988,22(10);1593-1598.

(沈玉英)

方法研究与应用[D].北京:中国石油大学石油工程 学院,2008.

MA Xian-sheng. The study and application of progressive cavity pump with surface-driving oil well's production system optimum design[D]. Beijing: Faculty of Petroleum Engineering in China University of Petroleum, 2008.

[12] 万邦烈. 单螺杆式水力机械[M]. 东营:石油大学出版社, 1993.

(编辑 沈玉英)