

引用格式: 李广宇, 李吉, 代波, 等. 恒应力约束时效 Ni-48.85Ti-0.3Cr 形状记忆合金的马氏体相变与功能特性的影响[J]. 航空材料学报, 2026, 46(9): 34-44.

LI Guangyu, LI Ji, DAI Bo, et al. Influence of constrained aging treatment on martensitic transformation and functional properties of Ni-48.85Ti-0.3Cr shape memory alloy[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2026, 46(9): 34-44.

恒应力约束时效 Ni-48.85Ti-0.3Cr 形状记忆合金的 马氏体相变与功能特性的影响

李广宇¹, 李吉¹, 代波¹, 王崇强¹, 冯美君¹,
李昕航^{2*}, 高智勇^{2*}, 孟祥龙²

(1. 哈尔滨东安高精管轴制造有限公司, 哈尔滨 150060; 2. 哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

摘要: 利用 DSC、TEM 和 DMA 等设备系统探究约束时效工艺对 Ni-48.85Ti-0.3Cr 系形状记忆合金微观组织、马氏体相变及功能性能的影响。实验表明, 约束时效后合金基体内会弥散析出定向分布的 Ni_4Ti_3 相。400 °C/100 MPa 条件下, 延长约束时效时长可以显著增加 Ni_4Ti_3 相的长度; 在 1 h/100 MPa 工艺条件下, 升温会同步增大析出相的长宽尺寸, 使其由细小颗粒状转变为较大透镜状, 长宽比也会随之增大。400 °C/100 MPa 时, 约束时效时间从 0.5 h 延长至 2 h, R 相变与 B19' 相变温度均升高, 这归因于 Ni_4Ti_3 相析出降低了基体 Ni 元素含量。在 1 h/100 MPa 条件下, 400 °C 时效会导致析出相尺寸增大、基体强化作用减弱, 从而使相变温度升高; 当温度达到 500 °C 时, 相变将从两步变为三步, 析出相近端发生 $\text{A} \rightarrow \text{R} \rightarrow \text{M}_1$ 相变, 远端发生 $\text{A} \rightarrow \text{M}_2$ 相变。等温熵变测试表明, 400 °C/1 h 时, 等温熵变随着约束应力升高而减小; 400 °C/100 MPa 时, 等温熵变随着时效时间的延长先增后减; 1 h/100 MPa 时, 等温熵变随着时效温度的升高呈先升后降的变化趋势。

关键词: NiTiCr; 形状记忆合金; 马氏体相变; 微观组织

doi: 10.11868/j.issn.1005-5053.2026.000087

CSTR: 32420.14.j.issn.1005-5053.2026.000087

中图分类号: V252; TG139

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2026)09-0034-11

Influence of constrained aging treatment on martensitic transformation and functional properties of Ni-48.85Ti-0.3Cr shape memory alloy

LI Guangyu¹, LI Ji¹, DAI Bo¹, WANG Chongqiang¹, FENG Meijun¹,
LI Xinhang^{2*}, GAO Zhiyong^{2*}, MENG Xianglong²

(1. Harbin Dongan High Precision Tube and Shaft Manufacturing Co., Ltd., Harbin 150060, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: This study systematically investigates the effects of the constrained aging process on the microstructure, martensitic transformation, and functional properties of Ni-48.85Ti-0.3Cr shape memory alloys using DSC, TEM and DMA. The experimental findings reveal that following constrained aging, directionally distributed Ni_4Ti_3 phase is discretely precipitated within the alloy matrix. Under the condition of 400 °C/100 MPa, extending the constrained aging time leads to a significant increase in the length of Ni_4Ti_3 phase. When subjected to the process of 1 h/100 MPa, raising the temperature not only increases the length and width of the precipitated phases simultaneously but also transforms their morphology from fine granular to larger lenticular, resulting in a corresponding improvement in the aspect ratio. At 400 °C/100 MPa, when the constrained aging time is prolonged from 0.5 h to 2 h, both the R transformation and B19' martensitic transformation temperatures rise. This can be attributed to the precipitation of Ni_4Ti_3 phase, which reduces the Ni element content in the matrix. Under the condition of 1 h/100 MPa, aging at 400 °C enlarges the size of

the precipitated phases and weakens their strengthening effect on the matrix, thereby facilitating the increase in the transformation temperature. At 500 °C, the transformation process shifts from a two-step to a three-step, with $A \rightarrow R \rightarrow M_1$ transformation occurring in the regions near the precipitated phases and $A \rightarrow M_2$ transformation in the regions far from them. Isothermal entropy change tests indicate that at 400 °C/1 h, the isothermal entropy change decreases as the constrained stress increases. At 400 °C/100 MPa, the isothermal entropy change initially increases and then decreases with the extension of the aging time. Similarly, at 1 h/100 MPa, the isothermal entropy change also exhibits a trend of first increasing and then decreasing as the aging temperature rises.

Key words: NiTiCr; shape memory alloy; martensitic transformation; microstructure

NiTi 基形状记忆合金因其优异的形状记忆效应、超弹性、轻量化等特性,在航空航天自适应结构、航天器可展开机构、航空发动机热控组件、低冲击解锁装置等关键场景已获得重要应用^[1-3]。同时,由于具有良好的超弹性和弹热效应,NiTi 合金在生物医学等领域也具有较高的应用潜力和实用价值^[4-8]。合金化是调控 NiTi 合金相变及功能特性的关键手段,例如 Cr 的加入可显著降低相变温度^[9],同时提高应力诱发马氏体相变的临界应力^[10-11]。NiTiCr 合金因较高的相变平台应力,可承受更高应力诱发马氏体相变,适配航空航天低温、变温服役需求,低温应用前景广阔^[12-15]。

NiTi 基形状记忆合金具有丰富的时效行为,通过合理调控时效工艺中的温度和保温时间,可使 NiTi 合金中析出 Ti_2Ni 、 Ni_3Ti 、 Ni_3Ti_2 、 Ni_4Ti_3 等多种时效析出相,其中 Ni_4Ti_3 和 Ni_3Ti_2 均属于亚稳析出相。在保温过程中,亚稳相 Ni_4Ti_3 会逐步转化为 Ni_3Ti_2 相,最终进一步转变为热力学稳定的 Ni_3Ti 相^[16]。时效处理能够通过改变基体中的 Ni 元素浓度和引入内应力场对 NiTi 合金的相变特性及功能性能产生显著影响。尽管 Ni_4Ti_3 析出相属于亚稳相,但其在 600 °C 下可保持结构稳定。该析出相的存在不仅能够有效强化 NiTi 合金基体,还对基体中 Ni 原子的分布浓度进行调控,进而影响合金的马氏体相变过程及相关功能特性^[17-19]。研究表明,Cr 的加入可显著降低 TiNi 合金的马氏体相变温度,并提高应力诱发马氏体相变的临界应力,因此 NiTiCr 合金在低温环境下具有广阔的应用前景。梁楚鎡^[20]的研究结果表明,对于 NiTiCr 合金而言,在不同变形循环条件下,残余应变的演化规律随时效工艺参数变化出现显著差异:当时效温度升高时,残余应变先减小后增大;而时效保温时间延长时,残余应变则呈持续下降趋势。在 450~500 °C 温度区间进行时效处理时,残余应变达到最小值,且无论采用何种时效保温时间,时效处理后的 NiTiCr 合金均展现出优良的超弹性性能。

Tong 等^[21]系统研究了时效处理对 $Ti_{48.4}Ni_{51.1}Cr_{0.5}$ 合金的影响。研究发现,该合金在 400 °C 时效保温 30 min,显微组织中会出现 Ni_4Ti_3 析出相;时效温度为 400~500 °C 时,DSC 曲线呈现两步相变。经时效处理后的 $Ti_{48.4}Ni_{51.1}Cr_{0.5}$ 合金在室温环境下具有超弹性,在一定温度范围内,时效温度的升高可以推动应变恢复率持续提升。然而,当温度超过临界值时,应变恢复率会出现明显回落。

Khalil-Allafi 等^[19]对比了固溶态 Ti-50.7%Ni (原子分数)合金在 500 °C 不同保温时间的无应力时效行为与不同应力下的应力时效行为。研究发现,无应力时效处理后,合金的马氏体相变类型呈现规律性变化:固溶态为单步相变,时效 1 h 转变为两步相变,时效 10 h 转变为三步相变,而时效 100 h 则再次回到两步相变。在施加应力的时效处理过程中,合金经 500 °C 保温 1 h 后均呈现三步马氏体相变行为;此时晶界附近和晶粒内部均出现均匀分布的析出相,两类析出相虽在数量密度与尺寸分布上相近,但对应不同的 Ni_4Ti_3 变体。

分析可知,在 NiTi 合金中引入 Cr 元素并实施针对性应力处理,可赋予合金稳定且优异的超弹性性能。现有研究多聚焦于常规时效对合金相变行为及功能特性的调控规律。与常规时效处理不同,约束时效处理可通过调控相关参数,实现 Ni_4Ti_3 析出相的定向排布。结合航空航天领域对长寿命、高稳定性及大应力服役工程的需求,当前关于约束时效对 NiTiCr 合金微观结构、马氏体相变及功能特性的研究仍相对匮乏,因此,本工作重点采用 Ni-48.85Ti-0.3Cr(原子分数/%,下同)合金探究约束时效温度和时间等参数对合金性能的调控机制。

1 实验材料与方法

选用名义成分为 Ni-48.85Ti-0.3Cr 的形状记忆合金棒材($\phi 7\text{ mm} \times 300\text{ mm}$)开展研究。利用电火花线切割制成拉伸样品,然后进行打磨抛光,以去除表

面划痕和氧化层。将打磨后的 Ni-48.85Ti-0.3Cr 合金拉伸样品进行超声清洗处理,然后封入真空度为 10^{-4} Pa 的石英管中。接着,进行 900 °C/2 h 固溶处理后淬入室水中。在拉伸试验机上对样品施加 100 MPa 的单轴恒定拉应力后进行约束时效处理,其工艺参数如表 1 所示。

表 1 Ni-48.85Ti-0.3Cr 合金约束时效处理工艺

Table 1 Constrained aging processing of Ni-48.85Ti-0.3Cr alloy

Group	Temperature/°C	Time/h	Stress/MPa
1	400	0.5, 1, 2	100
2	300, 400, 500	1	100

采用示差扫描量热仪(DSC)测定马氏体与逆马氏体相变温度,设定扫描速率为 5 °C/min;借助原位多功能透射电子显微镜(TEM)分析合金微观组织结构;通过动态机械分析仪(DMA)测试其功能特性,DMA 拉伸样品的初始尺寸为 0.5 mm×0.5 mm×15 mm,砂纸逐步减薄至厚度为 0.05 mm、宽度约为 0.4 mm。恒温超弹性循环测试采用恒应力模式,设定应变量为 8%,采用加载应变调控、卸载应力调控的方式进行测试。在循环后的变温超弹性测试中,设置温度梯度为 35、45、55、65 °C,各温度点保温 1 min 后启动测试,应变率设定为 4%,加载

和卸载的调控方式与前述一致。绝热温变测试同样采用 DMA 恒力控制模式,应变速率控制为 $2 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$,卸载速率与加载速率保持一致,以实现近似绝热过程。测试过程中,采用 FLIR A325 红外热像仪采集温度数据,为减少表面反光干扰,样品表面预先涂抹石墨,所有弹热测试均在室温环境下完成。

2 结果与分析

图 1 为 Ni-48.85Ti-0.3Cr 合金在 100 MPa 应力约束条件下,经不同温度时效 1 h 后测得的 DSC 曲线。其中,300 °C 时效处理,合金在升温 and 降温过程中均发生两步相变;400 °C 时效条件下,升降温过程中同样呈现两步相变特征;而 500 °C 时效处理,合金在降温阶段出现三步相变,升温阶段则表现为两步相变。对该条件下处理的样品开展分段 DSC 测试,测试区间为 -15~60 °C 的 DSC 曲线滞后性较小,判定峰 1 对应 A→R 相变,逆相变为 R→A 相变。测试区间为 -50~60 °C,峰 1 与峰 2 均对应逆相变,且峰 2 的峰值明显增强,判定峰 2 为 R→M₁ 相变,峰 2' 为 M₁→A 相变。测试区间为 -80~-15 °C,该相变滞后较大,判定峰 3 为 A→M₂ 相变,峰 1' 为 M₂→A 相变。

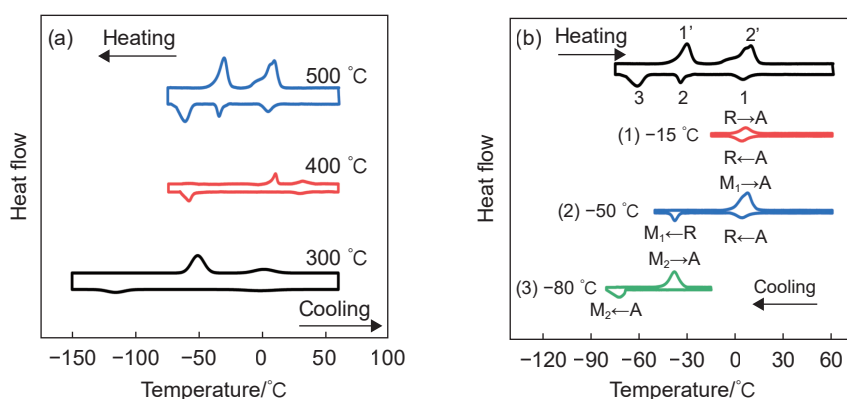


图 1 Ni-48.85Ti-0.3Cr 合金在 100 MPa 约束应力下,经不同温度时效 1 h 后的 DSC 曲线 (a)不同时效温度; (b)500 °C 时效样品的分段 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of Ni-48.85Ti-0.3Cr alloy aged at different temperatures for 1 h under a constraint stress of 100 MPa (a) different aging temperatures; (b) segmented DSC curve of the specimen aged at 500 °C

图 2 为 Ni-48.85Ti-0.3Cr 合金在 100 MPa 拉伸恒应力作用下,经不同温度约束时效 1 h 后的室温 TEM 明场像。在图 2 中可以观察到 300 °C 时效处理后基体中分布着大量的析出相。400 °C 时效处理后,基体中的析出相尺寸明显增大,析出相的数量密度随之下降,但仍保持定向分布的特征,如

图 2(b)所示。而在 500 °C 约束时效处理后,可在析出相周边观察到细条状马氏体,这一现象表明,合金经 100 MPa 应力、500 °C 温度、1 h 保温约束时效处理后,其组织状态转变为马氏体与母相共存。表 2 给出经不同约束时效温度处理后, Ni-48.85Ti-0.3Cr 合金析出相的平均长度、宽度和长宽

比定量数据。约束时效温度的升高会使析出相在长度与宽度两个方向上的平均尺寸均有所增加,其中长度方向的增长幅度更为显著。随着约束时效温度升至 400 ℃,析出相形态发生明显演化,从细

小的颗粒状过渡为透镜状;当约束时效温度进一步升至 500 ℃ 时,析出相尺寸达到 (369.3 ± 4.2) nm,此时 Ni_4Ti_3 析出相与 TiNi 基体之间已发生脱共格现象。

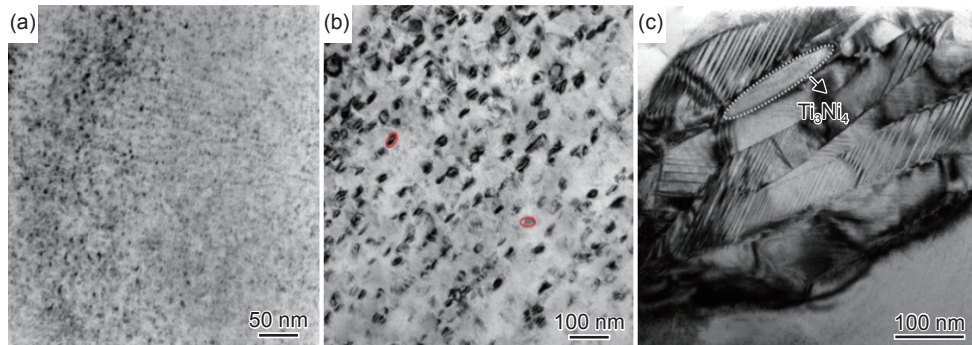


图2 Ni-48.85Ti-0.3Cr 合金在 100 MPa 拉伸恒应力作用下,经不同温度约束时效 1 h 后室温 TEM 明场像
(a)300 ℃; (b)400 ℃; (c)500 ℃

Fig. 2 Room-temperature TEM bright-field images of Ni-48.85Ti-0.3Cr alloy after constraint aging at different temperatures for 1 h under a constraint stress of 100 MPa (a) 300 ℃; (b) 400 ℃; (c) 500 ℃

表2 不同约束时效温度下析出相尺寸统计结果

Table 2 Statistical results of the size of precipitated phases at different constraint temperatures

Aging temperature/℃	Length/nm	Width/nm	Length-width ratio
300	3.7 ± 0.9	3.7 ± 0.9	1.0
400	32.2 ± 7.4	15.4 ± 3.7	2.0
500	369.3 ± 54.2	33.1 ± 6.1	11.2

在 300 ℃ 约束下,基体中会产生大量细小弥散的析出相,这种高密度且小尺寸的析出相会对基体产生较大的强化作用。析出相对基体的强化作用会使得马氏体相变所需的切变阻力增大,马氏体相变所需的势垒增加,需要更大的过冷度才能产生马氏体相变,因此相变温度较低。当约束时效温度升

至 500 ℃ 时,合金在降温阶段出现三个相变峰,这是由于当温度升高时,析出相尺寸较大且间距较远,在析出相附近区域会发生 $A \rightarrow R \rightarrow M_1$ 相变,由于析出相生长消耗了周边的 Ni 元素,使得该区域的相变温度相对较高;而在析出相之间及远离析出相的区域,仅发生 $A \rightarrow M_2$ 单步相变。该区域的 Ni 元素含量维持在较高水平,且未因析出相的生长而产生明显波动;由于较高的 Ni 含量会促使相变在更低温度下发生,因此该区域的单步相变仅出现在较低温度区间内。

图3(a)为 Ni-48.85Ti-0.3Cr 合金不同约束时效时长下的 DSC 曲线。由图3可见,0.5、1、2 h 约束时效下,在 $-70 \sim 80$ ℃ 区间内,1、2 h 样品降温段均出现两个相变峰,0.5 h 样品未出现第二个相变峰。对 0.5 h 的样品进行低温测试,结果如图3(b)所示。

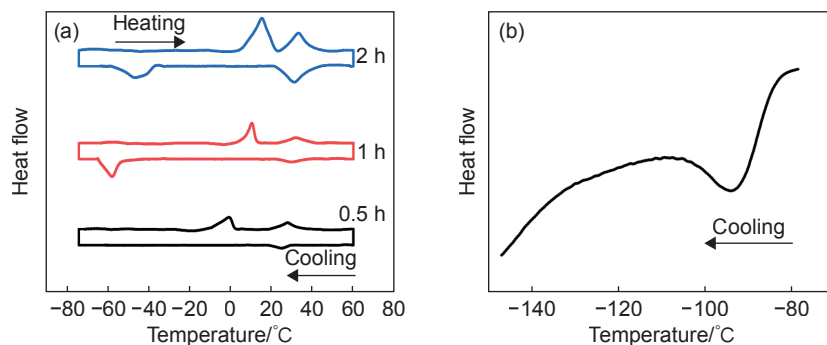


图3 100 MPa 恒应力, 400 ℃ 约束温度, 不同约束时效时间的 Ni-48.85Ti-0.3Cr 合金的 DSC 曲线 (a)不同时效时间; (b) 0.5 h 的低温 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curves of Ni-48.85Ti-0.3Cr alloy aged at 400 ℃ for different constrained aging times under a constraint stress of 100 MPa (a) various aging times; (b) low-temperature DSC curve of the specimen aged for 0.5 h

示,表明在 $-95\text{ }^{\circ}\text{C}$ 出现相变峰。

图4为不同约束时效时间处理的 Ni-48.85Ti-0.3Cr 合金的透射电子显微镜图像。图4(a)为 $400\text{ }^{\circ}\text{C}/0.5\text{ h}/100\text{ MPa}$ 样品的明场像,从图中可以观察到在基体中弥散分布着大量颗粒状的析出相。图4(b)为 $400\text{ }^{\circ}\text{C}/2\text{ h}/100\text{ MPa}$ 样品的明场像,析出相尺寸

相较于约束 0.5 h 的样品明显增大,且呈透镜状。结合图4(c)中的衍射斑点可以发现,约束时效 2 h 时,B2母相中还存在一定数量的R相。对比图2(b)中约束时效 1 h 的样品可知,当约束时效时间为 1 h 和 2 h 时,合金在室温下均存在B2母相、R相以及 Ni_4Ti_3 相的共存现象。

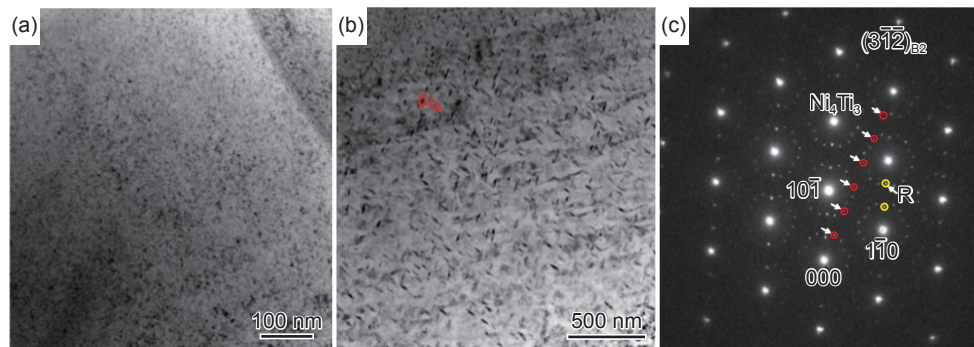


图4 100 MPa 恒应力, $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 约束时效不同时间的 Ni-48.85Ti-0.3Cr 合金的室温微观组织 (a) 0.5 h 时效明场像; (b) 2 h 时效明场像; (c) 图(b)标记处的衍射斑点

Fig. 4 Room-temperature microstructures of Ni-48.85Ti-0.3Cr alloy after constrained aging at $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ for different constrained aging times under a constraint stress of 100 MPa (a) bright-field TEM image of the specimen aged for 0.5 h ; (b) bright-field TEM image of the specimen aged for 2 h ; (c) selected-area electron diffraction pattern taken from the marked region in Fig.(b)

表3为不同约束时效时间处理后 Ni-48.85Ti-0.3Cr 合金析出相的平均长度、宽度和长宽比。结果显示,约束时效 0.5 h 时,析出相尺寸极细小,无法测量其长宽比;时效时间延长至 1 h ,出现透镜状 Ni_4Ti_3 析出相,其平均长度为 $(32.2\pm 7.4)\text{ nm}$,平均宽度为 $(15.4\pm 3.7)\text{ nm}$,长宽比约为2。当时效时间延长至 2 h 时,析出相平均长度增长约71%,宽度无明显变化,因此长宽比升至3.5左右。

表3 不同约束温度下析出相尺寸统计结果
Table 3 Statistical results of the size of precipitated phases at different constraint temperatures

Aging time/h	Length/nm	Width/nm	Length-width ratio
1	32.2 ± 7.4	15.4 ± 3.7	2.0
2	55.2 ± 13.2	15.7 ± 4.2	3.5

Ni_4Ti_3 相析出具有各向异性:无外加应力时效时,NiTi合金基体能产生四组 Ni_4Ti_3 析出相变体;在NiTi单晶 $[111]_{\text{B}2}$ 方向施加单轴压应力时效时,基体仅出现一种 Ni_4Ti_3 析出相变体,惯习面垂直于压应力轴;施加单轴拉应力时,析出相惯习面与拉应力轴呈 20° 夹角。Guo等^[22]通过多相场模拟发现, $[111]_{\text{B}2}$ 方向施加外压力时,随着压应力的增大,析出相宽径比增大;Radi等^[23]指出,时效应力会抑制析出相沿长度方向生长,使其呈咖啡豆形

状。在本研究中,外应力场的作用导致析出相沿最优取向生长排布,并沿约束方向定向析出 Ni_4Ti_3 第二相。这种从颗粒状向透镜状的形态转变进一步引发了析出相在长、宽两个维度上的共格性差异,形成了各向异性的微观结构。从表3中可以看出,析出相的平均长度显著增长,而宽度则基本维持稳定。这一各向异性生长行为的本质是析出相在不同方向上与母相的共格约束差异。

为了探究约束时效温度对 Ni-48.85Ti-0.3Cr 合金应变恢复特性的影响,在 $-150\sim 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内进行热循环实验,恒定载荷从 100 MPa 开始,以 50 MPa 为间隔逐步递增,直至残余应变大于 0.3% 时停止热循环。实验结果如图5所示。表4为不同约束时效温度处理的可恢复应变、可恢复应变(ε_r)、残余应变(ε_{irr})和应变恢复率 $[\varepsilon_r/(\varepsilon_r+\varepsilon_{\text{irr}})]$ 的数据。 $300\text{ }^{\circ}\text{C}/1\text{ h}/100\text{ MPa}$ 约束时效处理后,样品在 100 、 150 MPa 和 200 MPa 的恒应力作用下可实现完全恢复, 200 MPa 下 $\varepsilon_r=7.9\%$;恒定载荷增至 400 MPa 时,残余应变为 0.3% ,停止热循环,此时样品的 $\varepsilon_r=10\%$,应变恢复率为 97% 。上述结果表明, $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 约束时效处理可以使 Ni-48.85Ti-0.3Cr 合金在高应力条件下获得较大的可恢复应变。较大的可恢复应变可能是与约束时效形成的定向 Ni_4Ti_3 析出相有关,弥散析出相产生共格应力场并诱导马

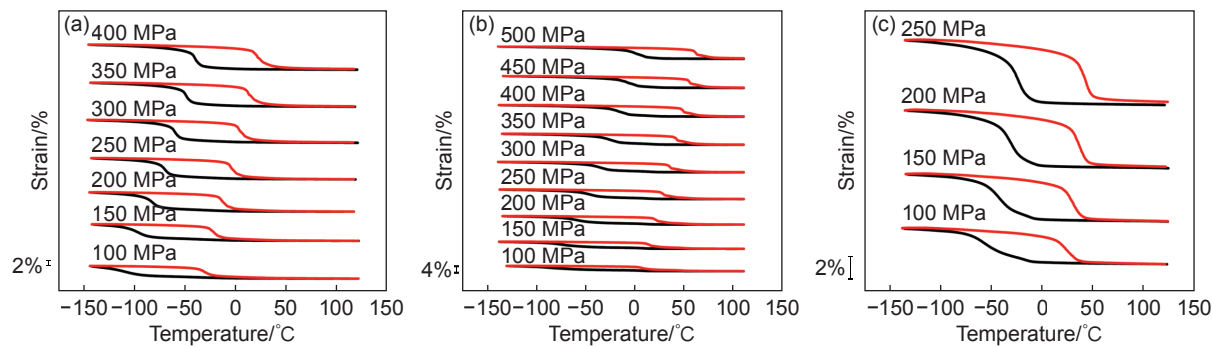


图 5 100 MPa 恒压力, 不同温度约束时效 1 h 的 Ni-48.85Ti-0.3Cr 合金的应变-温度曲线 (a)300 °C/1 h/100 MPa; (b)400 °C/1 h/100 MPa; (c)500 °C/1 h/100 MPa

Fig. 5 Strain-temperature curves of Ni-48.85Ti-0.3Cr alloys aging at different temperatures for 1 h under a constraint stress of 100 MPa (a) 300 °C/1 h/100 MPa; (b) 400 °C/1 h/100 MPa; (c) 500 °C/1 h/100 MPa

表 4 不同约束温度 Ni-48.85Ti-0.3Cr 合金的相变温度、可恢复应变(ε_r)、残余应变(ε_{irr})和应变恢复率 [$\varepsilon_r/(\varepsilon_r+\varepsilon_{irr})$]

Table 4 Statistical results of phase transition temperatures, recoverable strain (ε_r), irreversible residual strain (ε_{irr}), and strain recovery ratio [$\varepsilon_r/(\varepsilon_r+\varepsilon_{irr})$] of Ni-48.85Ti-0.3Cr alloys under different constraint temperatures

Sample	Constant stress/MPa	$M_s/^{\circ}\text{C}$	$M_f/^{\circ}\text{C}$	$A_s/^{\circ}\text{C}$	$A_f/^{\circ}\text{C}$	$\varepsilon_r/\%$	$\varepsilon_{irr}/\%$	Recovery ratio/%
300 °C/1 h/100 MPa	100	-85.0	—	-38.0	-17.0	5.1	0.0	100
	150	-82.0	-108.0	-28.0	-13.0	6.7	0.0	100
	200	-70.0	-94.0	-19.0	-1.0	7.9	0.0	100
	250	-60.0	-79.0	-12.0	5.4	8.6	0.1	99
	300	-50.0	-68.0	-1.0	14.0	9.2	0.2	98
	350	-42.0	-57.0	7.0	23.0	9.7	0.2	98
	400	-31.0	-47.0	13.0	30.0	10.0	0.3	97
400 °C/1 h/100 MPa	100	-57.9	-97.1	2.5	15.4	3.7	0.0	100
	150	-51.0	-90.6	11.0	25.8	5.0	0.0	100
	200	-43.5	-73.7	16.4	27.8	6.0	0.0	100
	250	-33.1	-61.9	24.4	38.7	6.8	0.1	99
	300	-23.6	-49.0	28.3	47.2	7.3	0.1	99
	350	-13.8	-39.1	35.2	54.6	7.7	0.1	99
	400	0.7	-34.7	41.3	60.2	8.1	0.2	98
	450	8.1	-19.3	50.4	68.2	8.3	0.2	98
500 °C/1 h/100 MPa	100	-31.0	-72.5	12.2	36.8	3.4	0.0	100
	150	-25.7	-57.0	18.6	39.1	4.5	0.1	98
	200	-16.1	-47.9	25.5	45.2	5.3	0.2	96
	250	-14.9	-36.9	30.8	50.8	5.9	0.3	95

氏体择优取向, 同时有效钉扎位错、抑制不可逆塑性变形, 共同作用使合金获得高于常规多晶 NiTi 合金的超大回复应变。400 °C/1 h/100 MPa 的样品在 100、150 MPa 和 200 MPa 的恒应力作用下可实现完全恢复, 200 MPa 下 $\varepsilon_r=6\%$; 当恒定载荷增至 500 MPa 时, 样品残余应变为 0.4%, $\varepsilon_r=8.4\%$, 应变恢复率达 96%。500 °C/1 h/100 MPa 的样品在 100 MPa 恒定载荷作用下可实现恢复, 此

时 $\varepsilon_r = 3.4\%$; 当恒定载荷增至 250 MPa 时, 样品产生 0.3% 的残余应变, $\varepsilon_r = 5.9\%$, 应变恢复率达 95%。

在 400 °C/100 MPa 的约束时效工艺下, 不同的约束时效时间对 Ni-48.85Ti-0.3Cr 合金的应变恢复特性影响如图 6 所示。固定约束温度为 400 °C, 不同约束时间的相变温度、可恢复应变(ε_r)、残余应变(ε_{irr})和应变恢复率 [$\varepsilon_r/(\varepsilon_r + \varepsilon_{irr})$] 的结果见表 5。经 400 °C/0.5 h/100 MPa 约束时效处理后, Ni-48.85Ti-0.3Cr 合金在较低恒定载荷作用下未能

实现完全应变恢复, 出现了 0.1% 的残余应变; 当恒定载荷提升至 250 MPa 时, 样品残余应变为 0.4%, $\varepsilon_r = 8.7\%$, 对应的应变恢复率为 96%。对于 400 °C/2 h/100 MPa 的样品, 其在较低恒定载荷条件下同样无法实现完全应变恢复, 残余应变为 0.1%; 值得注意的是, 该工艺下合金在较低恒定载荷时便表现出较高的残余应变, 例如在 200 MPa 恒定载荷作用下, 样品残余应变为 0.6%, $\varepsilon_r = 7.7\%$, 应变恢复率仅为 92%。

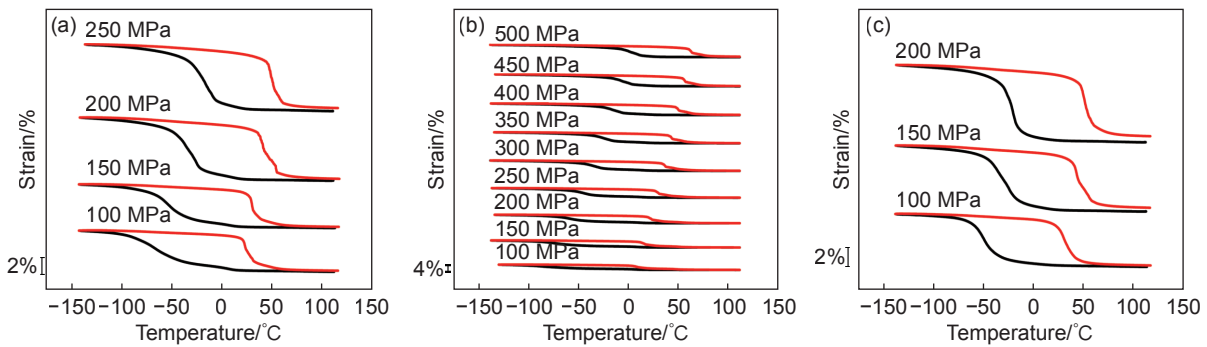


图 6 约束温度 400 °C 下, 不同约束时间的 Ni-48.85Ti-0.3Cr 合金的应变-温度曲线 (a) 400 °C/0.5 h/100 MPa; (b) 400 °C/1 h/100 MPa; (c) 400 °C/2 h/100 MPa

Fig. 6 Strain-temperature curves of Ni-48.85Ti-0.3Cr alloy aging at 400 °C for different constrained aging time under a constraint stress of 100 MPa (a) 400 °C/0.5 h/100 MPa; (b) 400 °C/1 h/100 MPa; (c) 400 °C/2 h/100 MPa

表 5 约束温度 400 °C 下, 不同约束时间 Ni-48.85Ti-0.3Cr 合金的相变温度、可恢复应变(ε_r)、残余应变(ε_{irr})和应变恢复率 [$\varepsilon_r/(\varepsilon_r + \varepsilon_{irr})$]

Table 5 Phase transformation temperature, recoverable strain (ε_r), irreversible residual strain (ε_{irr}), and strain recovery ratio [$\varepsilon_r/(\varepsilon_r + \varepsilon_{irr})$] of Ni-48.85Ti-0.3Cr alloy under different constraint times at a constraint temperature of 400 °C

Sample	Constant stress/MPa	$M_s/^\circ\text{C}$	$M_f/^\circ\text{C}$	$A_s/^\circ\text{C}$	$A_f/^\circ\text{C}$	$\varepsilon_r/\%$	$\varepsilon_{irr}/\%$	Recovery ratio/%
400 °C/0.5 h/100 MPa	100	-30.1	-87.1	18.9	35.2	5.5	0.1	97
	150	-27.1	-72.8	26.4	36.7	5.8	0.1	98
	200	-16.2	-49.9	36.2	57.6	8.4	0.2	97
	250	0.1	-36.1	43.2	59.6	8.7	0.4	96
400 °C/2 h/100 MPa	100	-32.1	-61.9	21.9	42.3	5.6	0.1	98
	150	-11.8	-49.0	34.3	58.1	6.7	0.4	95
	200	-11.3	-35.1	44.3	60.1	7.7	0.6	92

根据 Clausius-Clapeyron 方程式^[24] $\Delta\Delta S_{iso} = \frac{1}{\rho} \int_0^\varepsilon \left(\frac{d\sigma_{Ms}}{dT} \right) d\varepsilon$ 推算 (式中 $d\sigma_{Ms}/dT$ 为相变临界应力随温度的变化率, 下角标 Ms 指代马氏体相变开始温度 M_s , ε 为相变应变, ρ 为密度), 在相变应变相同的条件下, 临界应力-温度曲线的斜率越大, 等温熵变就越大, 对应的合金弹热效应也更为优异。

图 7 为不同约束时效温度的 Ni-48.85Ti-0.3Cr

合金的变温应力-应变曲线, 其中应变均设定为 4%。从图中可以观察到, 应力诱发马氏体相变的临界应力随着约束时效温度的升高逐渐降低; 结合前文 TEM 分析结果可知, 300 °C 约束时效条件下, 基体中会弥散分布细小析出相, 这些析出相对母相具有强化作用, 因此需要施加更高的外应力, 才能诱发马氏体相变。

图 8 为不同约束时效时间 Ni-48.85Ti-0.3Cr 合

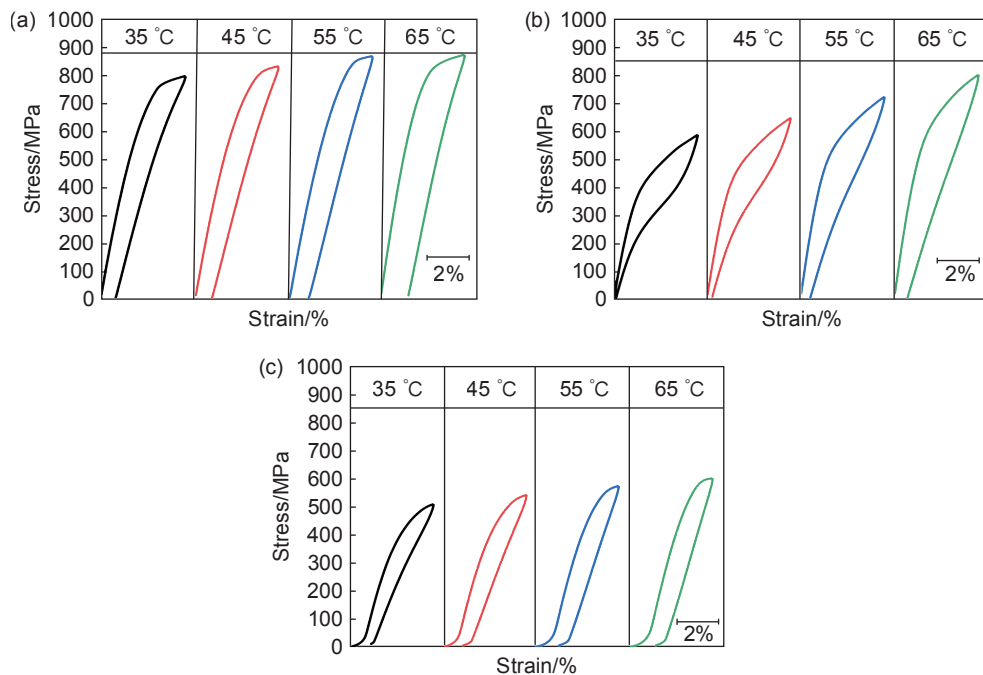


图7 不同约束时效温度的 Ni-48.85Ti-0.3Cr 合金在 100 MPa 恒应力约束下时效 1 h 后的变温超弹性曲线 (a) 300 °C; (b) 400 °C; (c) 500 °C

Fig. 7 Superelastic curves of Ni-48.85Ti-0.3Cr alloy aged at different temperature for 1 h under a constraint stress of 100 MPa (a) 300 °C; (b) 400 °C; (c) 500 °C

金的变温应力-应变曲线, 其中统一控制应变变量为 4%。研究发现, 随着约束时效时间的不断延长, 应力诱发马氏体相变的临界应力呈现出逐步下降的变化趋势。

图 9 为不同约束温度和约束时间处理后 Ni-48.85Ti-0.3Cr 合金的相变临界应力-温度曲线。随着约束时效温度的升高, 合金的 $d\sigma_{Ms}/dT$ 先升高后降低, 约束时效温度在 400 °C 时达到峰值; 而随着

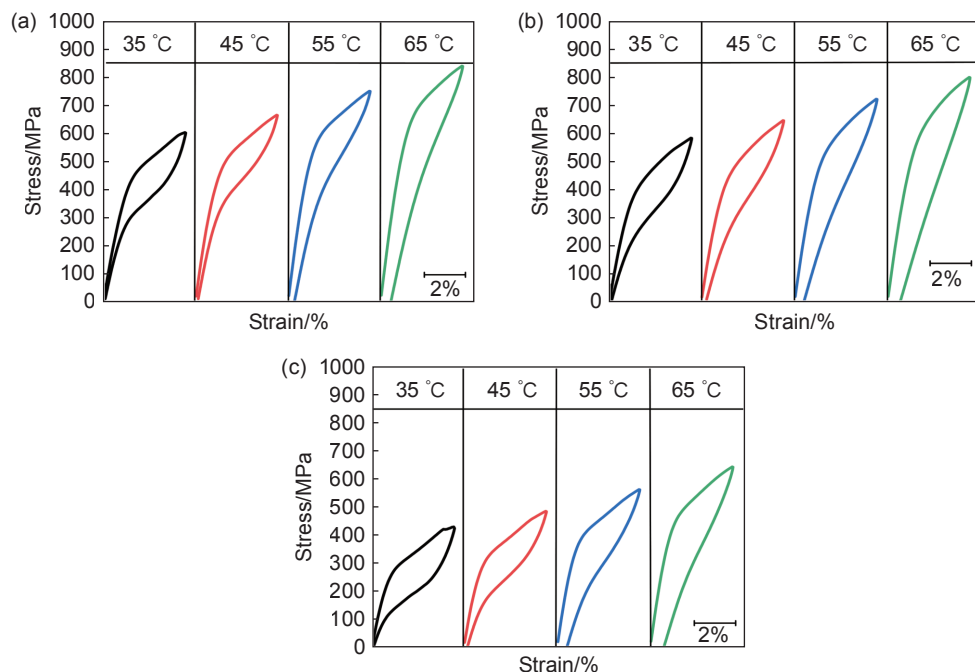


图8 100 MPa 恒应力约束, 400 °C 约束温度, 不同约束时效时间的 Ni-48.85Ti-0.3Cr 合金的变温超弹性曲线 (a) 0.5 h; (b) 1 h; (c) 2 h

Fig. 8 Superelastic curves of Ni-48.85Ti-0.3Cr alloy aged at 400 °C for different constrained aging time under a constraint stress of 100 MPa (a) 0.5 h; (b) 1 h; (c) 2 h

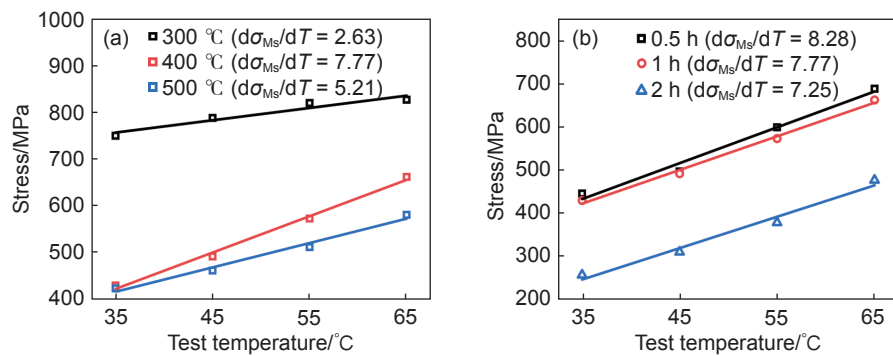


图 9 不同约束时效处理后 Ni-48.85Ti-0.3Cr 合金的应力诱发马氏体临界应力-温度的关系曲线
(a)约束时效温度; (b)约束时效时间

Fig. 9 Critical stress for stress-induced martensite vs. temperature of Ni-48.85Ti-0.3Cr alloy after different constrained aging treatments (a) different constrained aging temperatures; (b) different constrained aging durations

约束时效时间的延长, Ni-48.85Ti-0.3Cr 合金的 $d\sigma_{Ms}/dT$ 仅出现微小变化。

依据 Clausius-Clapeyron 方程, 对不同约束时效条件下 Ni-48.85Ti-0.3Cr 合金的等温熵变进行计算, 计算结果见表 6。结果表明, 合金在 100 MPa 恒应力约束下, 在 400 °C 进行 0.5 h 约束时效处理时, 可呈现最大绝热熵变。

采用红外热成像仪, 对经 400 °C/0.5 h/100 MPa 约束时效处理的 Ni-48.85Ti-0.3Cr 合金样品进行室温绝热温变测量, 测试条件设定为应变量 4%、拉伸应变速率 $2 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$, 测量结果如图 10 所示。Ni-48.85Ti-0.3Cr 合金在加载过程中可实现最高 7.6 K 的绝热温变, 多数循环过程中的绝热温变维持在 3.3 K 左右。约束时效温度与时间的改变, 对合金弹热效应的微观影响机制主要在于: 约束时效会促使析出相形成不同形态, 当析出相从颗粒状转变为透镜状且尺寸持续增大时, 其与基体的共格性会逐步丧失; 与此同时, 析出相的尺寸与长宽比持续增大, 并在基体中引入大量位错等缺陷, 这些结构变化会对合金的弹热效应与力学性能产生进一步影响。

表 6 不同约束时效处理的 Ni-48.85Ti-0.3Cr 合金的 $d\sigma_{Ms}/dT$ 值和等温熵变 ΔS_{iso}

Table 6 $d\sigma_{Ms}/dT$ values and isothermal entropy change ΔS_{iso} of Ni-48.85Ti-0.3Cr alloy under different constrained aging treatments

Aging temperature/°C	Aging time/h	$d\sigma_{Ms}/dT/(\text{MPa} \cdot \text{K}^{-1})$	$\Delta S_{iso}/(\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
300	1	2.63	32.8
400	1	7.77	97.1
500	1	5.21	65.1
400	0.5	8.28	103.5
400	1	7.77	97.1
400	2	7.25	90.6

3 结论

(1) TEM 结果显示, 随约束时效温度升高, Ni-48.85Ti-0.3Cr 合金中 Ni_4Ti_3 析出相尺寸持续增大, 形貌由细颗粒逐渐演变为透镜状, 500 °C 时出现脱共格同时形成马氏体。延长时效时间可使析

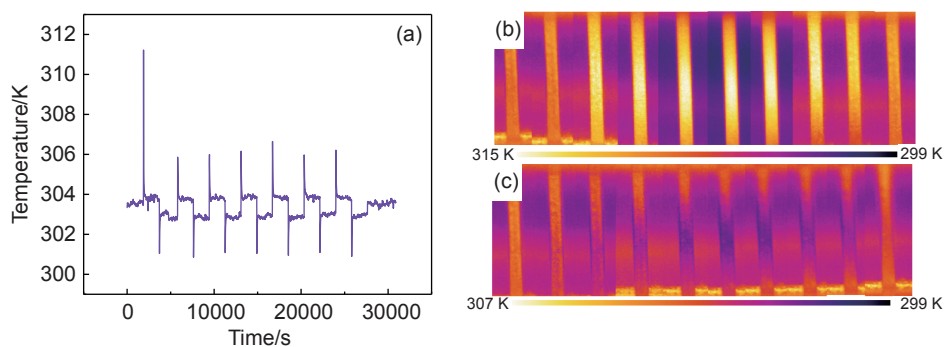


图 10 400 °C/0.5 h/100 MPa 的 Ni-48.85Ti-0.3Cr 合金的绝热温变 (a)室温弹热循环; (b)加载过程; (c)卸载过程
Fig. 10 Adiabatic temperature change of Ni-48.85Ti-0.3Cr alloy aged at 400 °C for 0.5 h under a constraint stress of 100 MPa
(a) room-temperature elastocaloric cycle; (b) loading stage; (c) unloading stage

出相长度明显增加、长宽比增大,室温组织呈现 B2 母相、R 相与 Ni_4Ti_3 三相共存的特点。在外加应力场作用下,析出相沿约束方向定向排布,生长特征呈现明显各向异性。其本质是不同方向上析出相与母相间共格约束存在差异,导致长度显著增长而宽度基本保持稳定。

(2) DSC 分析结果表明,在 100 MPa 约束时效 1 h 的条件下, Ni-48.85Ti-0.3Cr 合金相变行为随时效温度升高发生明显改变。300 °C 与 400 °C 时效时合金均呈现两步相变, 500 °C 时效时降温过程出现三步相变,分段测试证实其依次对应 $A \rightarrow R$ 、 $R \rightarrow M_1$ 及 $A \rightarrow M_2$ 相变。在不同时效时长下, 1 h 与 2 h 样品在常规温区即可观察到两个相变峰, 0.5 h 样品则需在低温下才能检测到完整相变。随着约束时效时间延长,基体中 Ni 含量因析出相不断析出而降低,使得合金相变温度随之升高。

(3) 热循环结果表明,约束时效温度与时间显著影响 Ni-48.85Ti-0.3Cr 合金的应变恢复性能。300 °C 时效合金可恢复应变最高, 400 MPa 下达 10%, 恢复率 97%; 随时效温度升高,可恢复应变逐渐降低, 500 °C 时效时仅 5.9%。在 400 °C 固定温度下,延长时效时间会使合金在低载荷下即出现明显残余应变, 2 h 时效样品在 200 MPa 时残余应变达 0.6%, 应变恢复率降至 92%。因此,低温短时时效更有利于获得优异的应变恢复特性。

参考文献:

- [1] Kang J, Li R, Zheng D, et al. 4D printed NiTi variable-geometry inlet for aero engines[J]. *Virtual and Physical Prototyping*, 2024, 19(1): 12.
- [2] Wang Z Y, Hao X, Wang C G, et al. Dynamic performance and nonlinear vibration control for a high-aspect-ratio composite wing of hybrid-hydrogen-electric aircraft with distributed stiffness in hygrothermal environments[J]. *International Journal of Structural Stability and Dynamics*, 2025: 2650372.
- [3] 朱雪洁, 钟诗江, 杨晓霞, 等. NiTi 基形状记忆合金弹热效应及其应用研究进展[J]. *材料工程*, 2021, 49(3): 1-13.
Zhu X J, Zhong S J, Yang X X, et al. Research progress in elastocaloric effect and its application of NiTi-based shape memory alloys[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2021, 49(3): 1-13.
- [4] Chau E T F, Friend C M, Allen D M, et al. A technical and economic appraisal of shape memory alloys for aerospace applications[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2006, 438/439/440: 589-592.
- [5] Clark P W, Aiken I D, Kelly J M, et al. Experimental and analytical studies of shape-memory alloy dampers for structural control[C]//SPIE Proceedings. Bellingham: SPIE, 1995: 241-251.
- [6] Sun L, Huang W M, Ding Z, et al. Stimulus-responsive shape memory materials: a review[J]. *Materials & Design*, 2012, 33: 577-640.
- [7] Khmelevskaya I, Rykлина E, Korotitskiy A. Application of thermomechanically treated Ti-Ni SMA[J]. *Materials Science Foundations*, 3695: 603-637.
- [8] Shariat B S, Meng Q L, Mahmud A S, et al. Functionally graded shape memory alloys: design, fabrication and experimental evaluation[J]. *Materials & Design*, 2017, 124: 225-237.
- [9] Hosoda H, Fukui T, Inoue K, et al. Change of M_s temperatures and its correlation to atomic configurations of off-stoichiometric NiTi-Cr and NiTi-Co alloys[J]. *MRS Proceedings*, 1996, 459: 287.
- [10] 贺志荣, 张永宏, 王永善, 等. $\text{Ti}_{49.4}\text{Ni}_{50.6}$ 超弹性弹簧的相变和形变特性[J]. *金属学报*, 2004, 40(1): 46-50.
He Z R, Zhang Y H, Wang Y S, et al. Transformation and deformation characteristics of $\text{Ti}_{49.4}\text{Ni}_{50.6}$ superelastic spring[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2004, 40(1): 46-50.
- [11] 杨军, 贺志荣, 王芳. 添加 Cr 对 Ti-Ni 形状记忆合金相变和低温形变特性的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2012, 41(3): 426-431.
Yang J, He Z R, Wang F. Effect of adding Cr on transformation and low temperature deformation characteristics in Ti-Ni shape memory alloy[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2012, 41(3): 426-431.
- [12] Otsuka K, Shimizu K. Pseudoelasticity and shape memory effects in alloys[J]. *International Materials Reviews*, 1986, 31(1): 93-114.
- [13] 贺志荣. Ti-50.8Ni-0.3Cr 超弹性合金的相变与形变特性[J]. *金属学报*, 2008, 44(9): 1076-1080.
He Z R. Transformation and deformation characteristics of Ti-50.8Ni-0.3Cr superelastic alloy[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2008, 44(9): 1076-1080.
- [14] Nemat-Nasser S, 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.
- [15] 王启, 贺志荣, 王永善, 等. 退火温度和应力-应变循环对 Ti-Ni-Cr 形状记忆合金超弹性的影响[J]. *金属学报*, 2010, 46(7): 800-804.
Wang Q, He Z R, Wang Y S, et al. Effects of annealing temperature and stress-strain cycle on superelasticity of Ti-Ni-Cr shape memory alloy[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2010, 46(7): 800-804.
- [16] Nishida M, Wayman C M, Honma T. Precipitation processes in near-equiatomic TiNi shape memory alloys[J].

- Metallurgical Transactions A*, 1986, 17(9): 1505-1515.
- [17] Liu G Y, Chen D, Tan F, et al. Effects of annealing on softening and hardening behaviors of 60NiTi alloy[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2022, 21: 3220-3234.
- [18] Khashayar K, Shi Q, Hu K, et al. A study on the possibility to process dense 60NiTi from elementally blended Ni and Ti powders[J]. *Vacuum*, 192: 110500.
- [19] Khalil-Allafi J, Dlouhy A, Eggeler G. Ni₄Ti₃-precipitation during aging of NiTi shape memory alloys and its influence on martensitic phase transformations[J]. *Acta Materialia*, 2002, 50(17): 4255-4274.
- [20] 梁楚錡. 时效 TiNi 基记忆合金的马氏体相变行为与超弹性[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2012.
Liang C Q. Martensitic transformation and superelasticity of aged TiNi-based shape memory alloys[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2012.
- [21] Tong Y X, Liu J T, Chen F, et al. Effect of aging on martensitic transformation and superelasticity of TiNiCr shape memory alloy[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2014, 24(8): 2598-2605.
- [22] Guo W, Steinbach I, Somsen C, et al. On the effect of superimposed external stresses on the nucleation and growth of Ni₄Ti₃ particles: a parametric phase field study[J]. *Acta Materialia*, 2011, 59(8): 3287-3296.
- [23] Radi A, Khalil-Allafi J, Etmannfar M R, et al. Influence of stress aging process on variants of nano-Ni₄Ti₃ precipitates and martensitic transformation temperatures in NiTi shape memory alloy[J]. *Materials & Design*, 2018, 142: 93-100.
- [24] Miura S, Kato H. Thermodynamical analysis of pseudoeelasticity and calorimetry in shape memory alloys[J]. *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, 1995, 44(S 501): 67-77.

收稿日期: 2026-04-08; 录用日期: 2026-06-04

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52371181); 黑龙江省重点研发计划(2025ZX01A08)

通讯作者: 李昕航(1999—), 男, 博士研究生, 研究方向为形状记忆合金的微观组织调控和功能特性, 联系地址: 黑龙江省哈尔滨市南岗区花园街哈尔滨工业大学(150001), E-mail: mouhang99@163.com; 高智勇(1975—), 男, 博士, 教授, 研究方向为形状记忆合金的马氏体相变和性能研究, 联系地址: 黑龙江省哈尔滨市南岗区花园街哈尔滨工业大学(150001), E-mail: sma@hit.edu.cn

(本文责编: 王俊丽)