Ni-Ti-Zr 合金组织、相变与形状记忆性能

李启泉[1]，马悦辉[2]，李　岩[1]

（1. 北京航空航天大学材料科学与工程学院，北京 100191；2. 兰州西脉记忆合金股份有限公司，甘肃兰州 730010）

摘要：研究了真空感应熔炼15 kg级$Ni_{50}Ti_{35}Zr_{15}$、$Ni_{50}Ti_{30}Zr_{20}$形状记忆合金的组织结构、相变特性和形状记忆特性。结果表明：合金基体由成分不同的两种（Ti，Zr）Ni马氏体相组成，但是两者具有相同的B19'晶体结构；另外，基体中还存在少量富Zr的λ_1析出相。$Ni_{50}Ti_{35}Zr_{15}$和$Ni_{50}Ti_{30}Zr_{20}$合金马氏体相变开始温度分别为42.6 ℃和88.5 ℃，说明Zr含量增加显著提高了合金相变温度。合金的拉伸变形达到6.0%~6.5%时发生脆性断裂；采用拉伸实验法研究$Ni_{50}Ti_{35}Zr_{15}$和$Ni_{50}Ti_{30}Zr_{20}$合金记忆效应，得到的最大形状记忆回复应变分别为2.79%和2.44%。

关键词：Ni-Ti-Zr形状记忆合金；组织结构；力学性能；形状记忆效应

形状记忆合金以其独特的形状记忆特性及超弹性，目前已经广泛应用于航空航天、机械电子、生物医学等多个领域[1-3]。至今为止，已经在包括Ni-Ti、Cu-Al、Fe-Pd、Ni-Mn-Ga、Co-Ni-Ga、Ti-Nb、Ti-Zr等多个合金体系中发现了形状记忆效应[4-14]。其中近等原子比Ni-Ti合金凭借优异的综合力学性能、形状回复应变、高阻尼特性和耐腐蚀性能成为应用最为成熟的形状记忆合金。

近年来，在航空、航天、石油、核工业和电力等高温环境（>100 ℃）下应用的新型紧固件和驱动器对发展高温形状记忆合金提出了迫切要求[15-17]。因为近等原子比Ni-Ti合金的本征相变温度低于100 ℃，所以不能在高温环境下应用。将适量的合金元素Hf、Zr，或者贵金属Pd、Pt、Au等加入Ni-Ti合金，可以显著提高马氏体相变温度，获得高温形状记忆效应[18-19]。例如$Ti_{50}Pd_{30}Ni_{20}$合金的马氏体相变开始温度（M_S）可达240 ℃以上，最大形状记忆回复应变约为5%，在航空发动机热端部件领域具有潜在应用价值[18，20-22]。在这些合金体系中，Ni-Ti-Zr三元合金具有较低的成本和良好的高温形状记忆效应，适合在更多的工程领域应用[23-25]。近年来，研究者们已经对$Ni_{50}Ti_{(50-x)}Zr_x$合金的相变行为、微观组织结构、力学性能和记忆效应进行了大量研究。结果表明，当用Zr取代Ti时，Zr含量每增加1%，合金的M_S温度提高18 ℃，$Ti_{30.5}Ni_{49.5}Zr_{20}$合金的$M_S$可以达到300 ℃[26-27]。Ni-Ti-Zr三元合金在升降温过程中仅有B2 $\leftrightarrow$ B19'相转变过程，而没有观察到Ni-Ti二元合金中常见的R相变[28-32]。$Ni_{48.78}Ti_{33.01}Zr_{18.21}$合金的最大形状记忆回复应变为3.7%[33]，而Evirgen等报道$Ni_{50.3}Ti_{29.7}Zr_{20}$合金的最大形状记忆回复应变仅为1.6%[34]。一般来说，当Ni-Ti-Zr合金中的Zr含量高于8%时，其变形加工能力急剧下降[35]，这可能是由于较高的Zr含量使合金析出了富Zr的λ_1相，从而导致脆性增大[28，30，32]。

目前关于Ni-Ti-Zr高温形状记忆合金的公开研究报道采用的都是实验室条件制备的小尺寸铸锭，重量一般在200 g以下。一般来说，Ni-Ti基形状记忆合金工业化生产均采用真空感应熔炼10 kg以上级合金铸锭，为后续板、棒和丝材等型材的批量化制备提供原料。而工业化生产大尺寸Ni-Ti-Zr合金铸锭的性能鲜见报道，因此本试验以真空感应熔炼15 kg级Ni-Ti-Zr合金铸锭为研究对象，系统研究其微观组织结构、相变行为、力学性能和形状记忆效应。

作者简介：
李启泉（1994–），男，博士生，主要研究方向为形状记忆合金。E-mail：buaalqq@163.com
通讯作者：
李　岩，男，博士，教授，博士生导师。电话：010-82315989，E-mail：liyan@buaa.edu.cn

中图分类号：TG146.2+3
文献标识码：A
文章编号：1001-4977（2019）11-1204-06

基金项目：
工信部工业强基项目（TC150B5C0/03）。
收稿日期：
2019–06–18 收到初稿，
2019–07–17 收到修订稿。

1 试样制备与方法

本研究用$Ni_{50}Ti_{(50-x)}Zr_x$（x=15，20）形状记忆合金采用电解镍板（99.9%）、海绵钛（99.9%）和海绵锆（99.9%）为原料，通过真空感应熔炼，用石墨坩埚制备了两个15 kg合金铸锭，两种成分各一个。将铸锭放入热处理炉中，在大气条件下经850 ℃均匀化处理24 h后，去掉冒口和氧化皮，实物照片如图1所示。从合金铸锭中心取得试验样品，经砂纸打磨并机械抛光后在无水乙醇溶液中进行超声清洗10 min，通过$HF/HNO_3/H_2O$混合酸性溶液进行腐蚀，采用LEICA DM4000型光学金相显微镜进行样品的金相组织观察。部分抛光样品通过Quanta 200F场发射环境扫描电镜进行形貌观察及合金成分分析；Regaku D/MAX-2500型X射线衍射仪对微观相组成分析，设置扫描速度6 °/min。

采用电火花加工和表面机械磨光处理制备合金力学试验试样，其尺寸如图2所示。采用SANS CMT5504万能材料试验机进行室温拉伸应力-应变试验，拉伸速率为1.67×10^{-4} s^{-1}。通过Perkin-Elmer DSC-7型差示扫描热分析仪测试合金相变特征温度值，升降温速率设置为15 ℃ / min。

2 试验结果及分析

2.1 铸态显微组织分析

图3是$Ni_{50}Ti_{35}Zr_{15}$和$Ni_{50}Ti_{30}Zr_{20}$合金SEM照片。从图3a、b可以看出，两种合金的基体相都主要由黑色相和白色相两相组成。两种合金中的黑色和白色基体相分布特点类似，即白色基体相呈网状与黑色基体相共存。但是，两种成分合金中黑色和白色基体相的尺寸大小差异不大。另外在基体中还观察到少量的白点析出相，如图3c、d所示。

表1是$Ni_{50}Ti_{35}Zr_{15}$和$Ni_{50}Ti_{30}Zr_{20}$合金基体相和析出相成分分析结果。从表1可以看到，$Ni_{50}Ti_{35}Zr_{15}$合金的白色基体相中Ni、Ti和Zr元素的含量分别为50.27%、30.49%和19.24%，而黑色基体相中Ni、Ti和Zr元素的含量分别为51.50%、35.30%和13.20%，显然，前者中的Ni和Ti元素含量略低于后者，而Zr元素含量高于后者。根据文献[36-37]，以及XRD结果（图4），可以推断白色基体相和黑色基体相都是马氏体相，分别对应于不同成分的高温母相，而这两种高温母相应该来源于更高温度的单相固溶体在冷却过程中的调幅分解。所以这两种马氏体相由不同成分的Ni、Ti和Zr元素构成，但是其晶体结构相同。图3c、d显示的白色的Zr含量高于Ni和Ti含量，所以为富Zr的λ_1相，与文献报道一致[28，34，35，38]。需要说明的是，λ_1相在两种合金中具有相近的尺寸分布（2～5 μm），而且体积分数较少，可能对合金的性能影响不大。

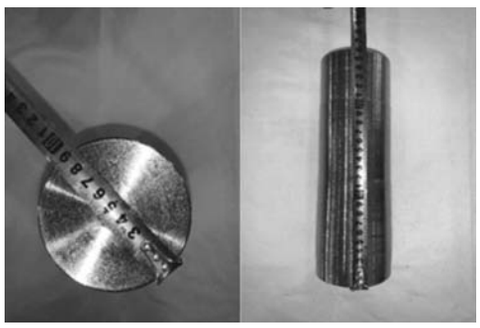


图1 15 kg级Ni-Ti-Zr形状记忆合金铸锭照片
Fig. 1 Photos of Ni-Ti-Zr shape memory alloy ingot weighing up to 15 kg

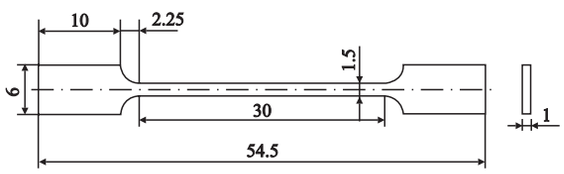
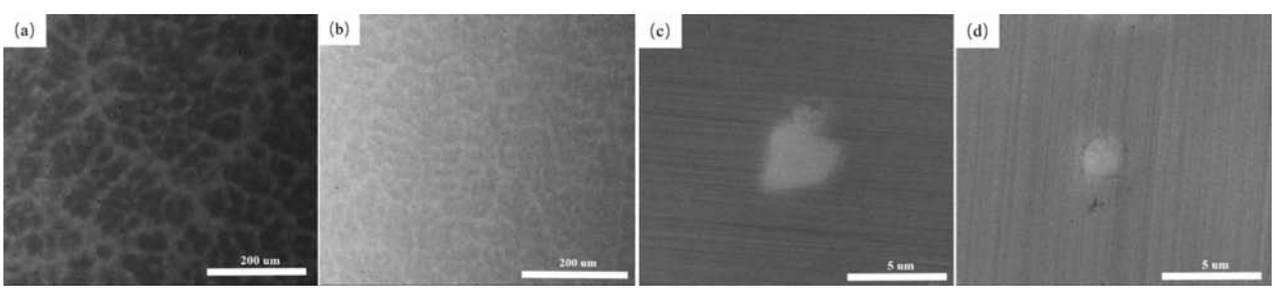


图2 拉伸试样轮廓尺寸示意图
Fig. 2 Dimensions of tensile sample



（a）$Ni_{50}Ti_{35}Zr_{15}$合金基体相 （b）$Ni_{50}Ti_{30}Zr_{20}$合金基体相 （c）$Ni_{50}Ti_{35}Zr_{15}$合金析出相 （d）$Ni_{50}Ti_{30}Zr_{20}$合金析出相

图3 合金SEM照片
Fig. 3 Microstructures of Ni-Ti-Zr alloys

图4为$Ni_{50}Ti_{35}Zr_{15}$和$Ni_{50}Ti_{30}Zr_{20}$合金室温XRD图。可以看到：$Ni_{50}Ti_{35}Zr_{15}$和$Ni_{50}Ti_{30}Zr_{20}$合金在室温下均由单一的马氏体相组成，为B19'单斜结构，属于$P2_1/m$空间点群。该（Ti，Zr）Ni B19'单斜马氏体与Ni-Ti二元合金马氏体相结构类似，XRD主要衍射峰对应着的晶面指数分别为（002）、（11-1）、（020）、（111）晶面[39]，只是Zr元素加入后使Ni-Ti晶格发生畸变，所以Ni-Ti-Zr合金相对于Ni-Ti二元合金马氏体相XRD曲线各衍射峰位置发生一定程度的偏移[40-41]。计算得到$Ni_{50}Ti_{35}Zr_{15}$合金晶格常数为：a=0.291 2 nm，b=0.411 3 nm，c=0.463 4 nm，β=97.1°；$Ni_{50}Ti_{30}Zr_{20}$合金晶格常数为：a=0.289 1 nm，b=0.409 5 nm，c=0.461 7 nm，β=96.8°。值得注意的是，两种合金马氏体相对应衍射峰均存在明显的宽化现象。这是因为基体相由结构相同但成分不同的两种马氏体组成，测得的XRD曲线实际上是两相衍射峰相互重叠的结果，所以导致衍射峰出现宽化[42-43]。由于富Zr的λ_1相含量较低，所以难以在图4中观察到对应的衍射峰。

2.2 相变特性分析

$Ni_{50}Ti_{35}Zr_{15}$和$Ni_{50}Ti_{30}Zr_{20}$合金试样的DSC曲线如图5所示。可以看到，$Ni_{50}Ti_{35}Zr_{15}$、$Ni_{50}Ti_{30}Zr_{20}$合金在升温和降温过程中有着明显的吸热峰以及放热峰，分别对应着低温马氏体相和高温奥氏体相的可逆相变过程。在DSC曲线上利用切线法确定了合金各相变特征温度，得到马氏体相变开始温度（M_S）、马氏体相变终止温度（M_f）、逆马氏体相变开始温度（A_S）、逆马氏体相变终止温度（A_f），如表2所示。对于$Ni_{50}Ti_{35}Zr_{15}$合金来说，其M_S和M_f温度分别为42.6 ℃和−18.6 ℃，正相变温度区间（M_S-M_f为）61.2 ℃，其逆相变温度区间（A_f-A_S）为43.1 ℃，这两个值远高于一般Ni-Ti合金的正、逆相变温度区间（一般为20 ℃左右）。从SEM和XRD结果可以知道，合金由成分不同的两种马氏体组成，所以图5测得的DSC曲线是两种马氏体相变峰的叠加结果，因此造成了正、逆相变温度区间的宽化。对于$Ni_{50}Ti_{30}Zr_{20}$合金来说，其M_S温度为88.5 ℃，比$Ni_{50}Ti_{30}Zr_{15}$合金高45.4 ℃，说明Zr替代Ti可以显著提高合金相变温度，这与文献[28，30，44-45]的研究结果一致。其A_S和A_f温度分别为84.5 ℃和132.6 ℃，经过后续热机械处理可以使相变温度稳定在100 ℃以上。

2.3 力学性能及形状记忆特性

图6为$Ni_{50}Ti_{35}Zr_{15}$和$Ni_{50}Ti_{30}Zr_{20}$合金在室温下的拉伸应力-应变曲线。可以看到，两种合金在拉伸变形时，并没有发生在Ni-Ti合金变形过程中常见的对应马氏体再取向的应力平台，在拉伸到6%～6.5%应变时即发生断裂，塑性低于二元Ni-Ti合金。这主要是因为Zr加入

表1 $Ni_{50}Ti_{35}Zr_{15}$和$Ni_{50}Ti_{30}Zr_{20}$合金基体相、析出相EDS能谱分析结果

Table 1 EDS results of matrix phases and precipitates in $Ni_{50}Ti_{35}Zr_{15}$ and $Ni_{50}Ti_{30}Zr_{20}$ alloys at/%

成分	相组成	Ni	Ti	Zr
$Ni_{50}Ti_{35}Zr_{15}$	白色基体相	50.27	30.49	19.24
	黑色基体相	51.50	35.30	13.20
	析出相	8.31	18.85	64.84
$Ni_{50}Ti_{30}Zr_{20}$	白色基体相	47.03	30.20	22.77
	黑色基体相	51.09	31.47	17.43
	析出相	28.05	23.36	48.59

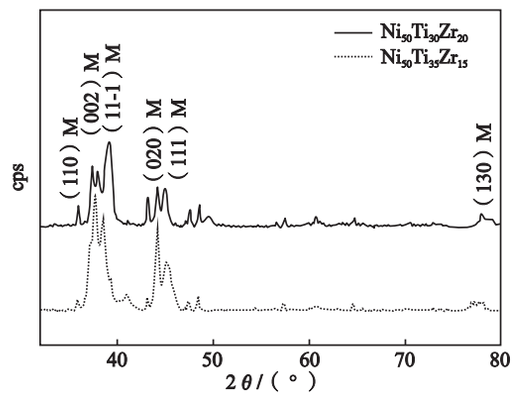
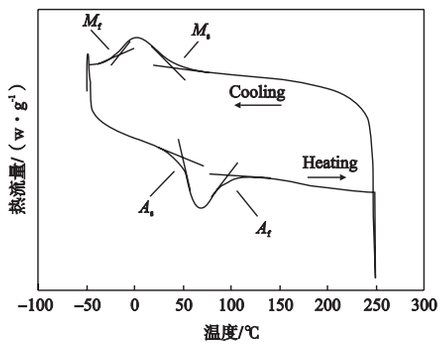
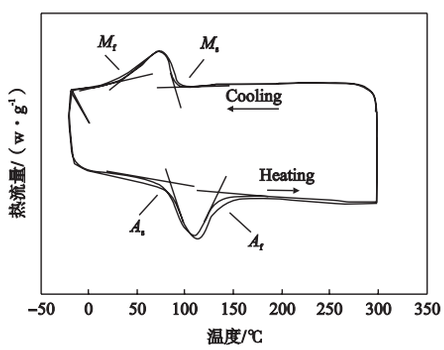


图4 $Ni_{50}Ti_{35}Zr_{15}$和$Ni_{50}Ti_{30}Zr_{20}$合金室温XRD图

Fig. 4 XRD patterns of $Ni_{50}Ti_{35}Zr_{15}$ and $Ni_{50}Ti_{30}Zr_{20}$ alloys at room temperature



（a）$Ni_{50}Ti_{35}Zr_{15}$



（b）$Ni_{50}Ti_{30}Zr_{20}$

图5 合金DSC曲线

Fig. 5 DSC curves of alloys

后提高了Ni-Ti合金强度，但是也降低了塑性，导致拉伸应变下降[46-47]。$Ni_{50}Ti_{30}Zr_{20}$合金的屈服强度和抗拉强度分别为277 MPa和654 MPa，略高于$Ni_{50}Ti_{35}Zr_{15}$合金的232 MPa和640 MPa，两者的塑性相差不大。

将合金拉伸到一定预应变后卸载，然后加热至A_f温度以上保温5 min，再测量其形状记忆回复应变。结果表明，对于$Ni_{50}Ti_{35}Zr_{15}$和$Ni_{50}Ti_{30}Zr_{20}$合金来说，当预应变为2%时，其形状记忆回复应变分别为1.35%和1.29%；当预应变为4%时，其形状记忆回复应变分别为2.79%和2.44%。这说明$Ni_{50}Ti_{35}Zr_{15}$合金的形状记忆效应略高于$Ni_{50}Ti_{30}Zr_{20}$合金，这可能与前者较低的临界应力有关。从以上结果可知，针对使用环境需求，可以通过调节Ni-Ti-Zr合金中的Zr元素含量获得需要的相变温度以满足服役需求。铸态$Ni_{50}Ti_{35}Zr_{15}$和$Ni_{50}Ti_{30}Zr_{20}$合金的力学性能和记忆效应与二元Ni-Ti合金有较大差距。在后续的研究中，采用合适的热机械处理工艺对合金进行高温变形和热处理，使成分更加均匀，晶粒更为细小，以提高其力学性能和形状记忆回复应变等综合性能是重点方向之一。

表2 $Ni_{50}Ti_{35}Zr_{15}$和$Ni_{50}Ti_{30}Zr_{20}$合金相变特征温度测量结果
Table 2 Phase transformation temperatures of $Ni_{50}Ti_{35}Zr_{15}$ and $Ni_{50}Ti_{30}Zr_{20}$ alloys /℃

合金成分	M_S	M_f	A_S	A_f
$Ni_{50}Ti_{35}Zr_{15}$	42.6	–18.6	52.8	95.9
$Ni_{50}Ti_{30}Zr_{20}$	88.5	31.2	84.5	132.6

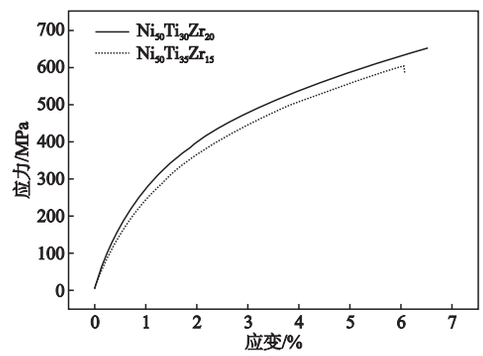


图6 $Ni_{50}Ti_{35}Zr_{15}$和$Ni_{50}Ti_{30}Zr_{20}$合金拉伸应力-应变曲线
Fig. 6 Tensile stress-strain curves of $Ni_{50}Ti_{35}Zr_{15}$ and $Ni_{50}Ti_{30}Zr_{20}$ alloys

3 结论

（1）$Ni_{50}Ti_{35}Zr_{15}$和$Ni_{50}Ti_{30}Zr_{20}$合金的基体由两种马氏体相组成，两者的Ni、Ti、Zr元素含量不同，但具有相同的B19'单斜结构。基体中还存在富Zr的λ_1析出相。

（2）$Ni_{50}Ti_{35}Zr_{15}$和$Ni_{50}Ti_{30}Zr_{20}$合金的马氏体相变开始温度分别为42.6 ℃和88.5 ℃，合金相变温度随Zr含量增大而上升，相变温度区间发生明显的宽化现象。

（3）$Ni_{50}Ti_{30}Zr_{20}$合金的屈服强度和抗拉强度分别为277 MPa和654 MPa，略高于$Ni_{50}Ti_{35}Zr_{15}$合金，但是$Ni_{50}Ti_{35}Zr_{15}$合金的最大形状记忆回复应变为2.79%，高于$Ni_{50}Ti_{30}Zr_{20}$合金。

参考文献：

[1] 张明德，李雅格，吴艳斌，等. 形状记忆合金驱动器动态驱动性能研究 [J]. 航空制造技术，2017，60（17）：49–54.
[2] HUANG Y，ZHU M，PEI Z，et al. A shape memory supercapacitor and its application in smart energy storage textiles [J]. Journal of Materials Chemistry A，2016，4（4）：1290–1297.
[3] SHARIAT B S，MENG Q，MAHMUD A S，et al. Functionally graded shape memory alloys：Design，fabrication and experimental evaluation [J]. Materials & Design，2017，124：225–237.
[4] YIN H，HE Y，MOUMNI Z，et al. Effects of grain size on tensile fatigue life of nanostructured NiTi shape memory alloy [J]. International Journal of Fatigue，2016，88：166–177.
[5] LIU J L，HUANG H Y，XIE J X. Superelastic anisotropy characteristics of columnar-grained Cu-Al-Mn shape memory alloys and its potential applications [J]. Materials & Design，2015，85：211–220.
[6] 许亮，王文华，司乃潮，等. 不同状态CuZnAl（RE）形状记忆合金热疲劳性能 [J]. 铸造，2012，61（12）：1377–1382.
[7] 郑成琪，程晓农. CuAlMn形状记忆合金微观组织对阻尼性能的影响 [J]. 铸造，2004，53（12）：984–987.
[8] LU S，MIAO W H，CHEN J，et al. Design optimization of cast Cu-Al-Be-B alloys for high damping capacity [J]. China Foundry，2004（S1）：32–37.
[9] XIAO F，FUKUDA T，KAKESHITA T. Critical point of martensitic transformation under stress in an Fe-31.2Pd（at.%）shape memory alloy [J]. Philosophical Magazine，2015，95（12）：1390–1398.
[10] PENG Q，HUANG J，CHEN M，et al. Phase-field simulation of magnetic hysteresis and mechanically induced remanent magnetization rotation in Ni-Mn-Ga ferromagnetic shape memory alloy [J]. Scripta Materialia，2017，127：49–53.
[11] 尚尔峰，段双，甄广北，等. 快速凝固$Ni_{53}Mn_{25}G_{22}$合金薄带的马氏体转变和热致形状记忆效应 [J]. 铸造，2017，66（7）：735–738.
[12] VOLLMER M，PHILIOO K，CHRISTIAN S，et al. Damage evolution in pseudoelastic polycrystalline Co-Ni-Ga high-temperature shape

memory alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds，2015，633：288–295.

[13] INAEKYAN K，BRAILOVSKI V，PROKOSHKIN S，et al. Comparative study of structure formation and mechanical behavior of age-hardened Ti-Nb-Zr and Ti-Nb-Ta shape memory alloys [J]. Materials Characterization，2015，103：65–74.

[14] XIONG C，XUE P，ZHANG F，et al. Phase transformations and microstructural evolution in Ti-19.5Zr-10Nb-0.5Fe shape memory alloys [J]. Materials Characterization，2017，133：156–164.

[15] 张学仁. 叶尖间隙智能气动密封技术研究 [J]. 航空动力学报，1998（3）：260–263.

[16] QUACKENBUSH T R，CARPENTER B F，BOSCHITSCH A H，et al. Development and test of an HTSMA supersonic inlet ramp actuator [C]//Industrial and Commercial Applications of Smart Structures Technologies 2008. International Society for Optics and Photonics，2008，6930：1–5.

[17] GORE J，BOWLES A，MAYLIN M，et al. High temperature shape memory alloy actuators through mechanical treatments for an oil & gas down-hole valve [J]. Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering，2008，6930：69300R-69300R-11.

[18] 袁志山，吝德智，崔跃，等. NiTi基高温记忆合金相变行为与组织性能研究进展 [J]. 稀有金属材料与工程，2018（7）：2269–2274.

[19] 蔡伟，孟祥龙，赵新青，等. TiNi基高温形状记忆合金的马氏体相变与形状记忆效应 [J]. 中国材料进展，2012，31（12）：40–47.

[20] GOLBERG D，XU Y，MURAKAMI Y，et al. Characteristics of $Ti_{50}Pd_{30}Ni_{20}$ high-temperature shape memory alloy [J]. Intermetallics，1995，3（1）：35–46.

[21] OWUSU-DANQUAH J S，SALEEB A F. On the modeling of the effect of processing and heat treatment on actuation behaviors of high temperature ternary and quaternary shape memory alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds，2017，714：493–501.

[22] STEBNER A，PADULA II S A，NOEBE R D，et al. Characterization of $Ni_{19.5}Ti_{50.5}Pd_{25}Pt_5$ high-temperature shape memory alloy springs and their potential applications in aeronautics [C]//Active and Passive Smart Structures and Integrated Systems 2008. International Society for Optics and Photonics，2008，6928：69280X-69280X-12.

[23] 郑玉峰，王中. $Ti_{36}Ni_{49}Hf_{15}$高温形状记忆合金的显微组织与界面结构 [J]. 金属学报，1999（4）：365–370.

[24] FIRSTOV G S，HUMBEECK J V，KOVAL Y N. Comparison of high temperature shape memory behaviour for ZrCu-based，Ti-Ni-Zr and Ti-Ni-Hf alloys [J]. Scripta Materialia，2004，50（2）：243–248.

[25] FENG Z W，GAO B D，WANG J B，et al. Influence of Zr additions on shape-memory effect and mechanical properties of Ni-rich NiTi alloys [J]. Materials Science Forum，2002，394：365–368.

[26] BEYER J，MULDER J H. Recent developments in high temperature shape memory alloys [J]. Ecomaterials，1994，360（1）：1003–1008.

[27] ECKELMEYER K H. The effect of alloying on the shape memory phenomenon in nitinol [J]. Scripta Metallurgica，1976，10（8）：667–672.

[28] HSIEH S F，WU S K. Room-temperature phases observed in $Ti_{53-x}Ni_{47}Zr_x$ high-temperature shape memory alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds，1998，266（1-2）：276–282.

[29] KURANOVA N N，PUSHIN A V，PUSHIN V G，et al. Structure and thermoelastic martensitic transformations in ternary Ni-Ti-Zr alloys with high-temperature shape memory effects [J]. Physics of Metals and Metallography，2018，119（6）：582–588.

[30] HSIEH S F，WU S K. A study on ternary Ti-rich TiNiZr shape memory alloys [J]. Materials Characterization，1998，41（4）：151–162.

[31] EVIRGEN A，KARAMAN I，SANTAMARTA R，et al. Relationship between crystallographic compatibility and thermal hysteresis in Ni-rich NiTiHf and NiTiZr high temperature shape memory alloys [J]. Acta Materialia，2016，121：374–383.

[32] SANTAMARTA R，ARROYAVE R，PONS J，et al. TEM study of structural and microstructural characteristics of a precipitate phase in Ni-rich Ni-Ti-Hf and Ni-Ti-Zr shape memory alloys [J]. Acta Materialia，2013，61（16）：6191–6206.

[33] FIRSTOV G S，HUMBEECK J V，KOVAL Y N. High-temperature shape memory alloys：Some recent developments [J]. Materials Science & Engineering A（Structural Materials：Properties，Microstructure and Processing），2004，378（1-2）：2–10.

[34] EVIRGEN A，KARAMAN I，NOEBE R D，et al. Effect of precipitation on the microstructure and the shape memory response of the $Ti_{53.3}Ni_{29.7}Zr_{20}$ high temperature shape memory alloy [J]. Scripta Materialia，2013，69（79）：354–357

[35] 冯昭伟，崔跃，尚再艳，等. 镍钛锆高温形状记忆合金的研究进展 [J]. 材料导报，2016，30（S2）：616–620.

[36] YANG F，COUGHLIN D R，PHILLIPS P J，et al. Structure analysis of a precipitate phase in an Ni-rich high-temperature NiTiHf shape memory alloy [J]. Acta Materialia，2013，61：3335–3346.

[37] 施忠良，顾明元，吴人洁，等. 铸造Zn-27%Al合金调幅分解特征分析 [J]. 材料热处理学报，1995（2）：29–34.

[38] EVIRGEN A，KARAMAN I，SANTAMARTA R，et al. Microstructural characterization and superelastic response of a $Ti_{53.3}Ni_{29.7}Zr_{20}$ high-temperature shape memory alloy [J]. Scripta Materialia，2014，81：12–15.

[39] CARL M，DOREN B V，YOUNG M L. In situ synchrotron radiation x-ray diffraction study on phase and oxide growth during a high temperature cycle of a NiTi-20 at.% Zr high temperature shape memory alloy [J]. Shape Memory & Superelasticity，2018（5）：1-12.

[40] PU Z J，TSENG H K，WU K H. Martensite transformation and shape memory effect of Ni-Ti-Zr high-temperature shape memory alloys [J]. Proceedings of the Spie，1995，2441：171–178.

[41] HONG S H，KIM J T，PARK H J，et al. Influence of Zr content on phase formation，transition and mechanical behavior of Ni-Ti-Hf-Zr high temperature shape memory alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds，2017，692：77–85.

[42] 徐吉林，梅丁丁，罗军明. 铸态NiTiCu形状记忆合金的组织及性能 [J]. 特种铸造及有色合金，2014，34（8）：791–794.
[43] JIANG S Y，ZHANG Y Q，FAN H T. Fracture behavior and microstructure of as-cast NiTi shape memory alloy [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China，2012，22（6）：1401–1406.
[44] ZUO S，WU R，PANG G，et al. High temperature internal friction in $Ni_{50.3}Ti_{29.7}Zr_{20}$ shape memory alloy [J]. Intermetallics，2019，109：174–178.
[45] CARL M，SMITH J，VAN D B，et al. Effect of Ni-content on the transformation temperatures in NiTi-20at.% Zr high temperature shape memory alloys [J]. Metals，2017，7（11）：511–525.
[46] KHAN A N，MUHYUDDIN M，WADOOD A. Development and characterization of nickel-titanium-zirconium shape memory alloy for engineering applications [J]. Russian Journal of Non-Ferrous Metals，2017，58（5）：509–515.
[47] Effect of ternary additions to structural properties of NiTi alloys [J]. Computational Materials Science，2016，112：347–355.

Microstructure, Phase Transformation and Shape Memory Properties of Ni-Ti-Zr Alloys

LI Qi–quan[1], MA Yue–hui[2], LI Yan[1]
（1. School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China; 2. Lanzhou Seemine SMA Co., Ltd., Lanzhou 730010, Gansu, China）

Abstract:
The microstructure, phase transformation and shape memory properties of 15 kg $Ni_{50}Ti_{35}Zr_{15}$ and $Ni_{50}Ti_{30}Zr_{20}$ alloy ingots via vacuum arc melting were systematically investigated. The results show that the matrix of both alloys consists of two kinds of (Ti, Zr) Ni ternary martensite phase with different compositions and same B19' crystal structure and small amount of Zr-rich λ_1 ternary precipitation phase. Based on DSC curves of alloys, martensite transformation temperatures (M_S) of $Ni_{50}Ti_{35}Zr_{15}$ and $Ni_{50}Ti_{30}Zr_{20}$ alloys are determined to be 42.6 ℃ and 88.5 ℃ , respectively, which implies that increase of Zr content can significantly increase the phase transformation temperature of the alloy. $Ni_{50}Ti_{35}Zr_{15}$ and $Ni_{50}Ti_{30}Zr_{20}$ alloys show a brittle fracture when the tensile deformation reaches 6.0%-6.5%, and the corresponding maximum shape memory recovery strains are 2.79% and 2.44%, respectively.

Key words:
Ni-Ti-Zr shape memory alloys; microstructure; mechanical property; shape memory effect

（编辑：张金，zj@foundryworld.com）