

文章编号: 1000-6893(2000)S0-0S20-05

# TiNiPd 高温形状记忆合金相变温度 与相变滞后的研究

徐惠彬, 蒋成保, 宫声凯

(北京航空航天大学 材料科学与工程系, 北京 100083)

## PHASE TRANSFORMATION TEMPERATURES AND HYSTERESIS IN TiNiPd HIGH TEMPERATURE SHAPE MEMORY ALLOY

XU Hui-bin, JIANG Cheng-bao, GONG Sheng-kai

(Department of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and  
Astronautics, Beijing 100083, China)

**摘要:** 回顾了在 TiNi 二元系合金基础上发展起来的 TiNi-X 三元系高温形状记忆合金及 NiAl 系高温形状记忆合金。重点研究了 TiNiPd 系合金成分、相变温度和相变滞后的关系。结果表明: 当 Pd 的原子百分数大于 33%, 相变点的增加尤为显著, Pd 的原子百分数提高 1%, 将导致合金的相变温度升高 20, 当 Pd 的原子百分数为 40% 时,  $M_s$  点可达 379.8。温度滞后  $\Delta T$  随 Pd 含量的增加基本不变, 只是在 Pd 原子百分数达到 40% 时  $\Delta T$  略有增加。相变热  $\Delta H$  随 Pd 含量增大呈线性增加, 非常明显。

**关键词:** TiNiPd; 高温记忆合金; 相变

**中图分类号:** V252 **文献标识码:** A

**Abstract:** This paper has reviewed NiTi-based ternary NiTi-X and binary NiAl high temperature shape memory alloys. The emphasis was laid on studying the relation between chemical composition, phase transformation temperatures and transformation hysteresis. It is indicated that the transformation temperatures increased evidently with increasing Pd content, especially when the alloy containing more than 33at% Pd. Every 1at% more Pd content addition led to an effect of about 20 increment of transformation temperature. An alloy with 40at% Pd can reach a transformation temperature of 379.8. The temperature hysteresis remained nearly constant and the latent heat enlarged linearly with Pd content increment.

**Key words:** TiNiPd; high temperature shape memory alloys; phase transformation

## 1 高温形状记忆合金体系

### 1.1 TiNi-X (X= 贵金属 Pd, Au, Pt) 系高温形状记忆合金

为了将形状记忆合金, 尤其是 TiNi 基形状记忆合金的相变温度调节至更高温度, 合金化是常用的手段。1970 年, Donkersloot 和 Van Vucht<sup>[1]</sup> 研究了二元 Ti-(Pd, Pt, Au) 系合金的转变温度并确定了它们各自的点阵参数, 发现 Ti-Pt 合金相变温度可达 1050, 而相变滞后为 20。以 TiNi 为一种组元, 以 TiPt, TiPd 或 TiAu 为另一种组元构成伪二元合金系, 开始了对 TiNi-X (Pd, Pt, Au) 系统的研究。Khachin 等<sup>[2,3]</sup> 建立了伪二元合金系 TiNi-TiX (X = Au, Pd, Pt) 的

相变温度曲线。发现少量的贵金属元素会降低 TiNi 二元合金的相变温度; 当加入贵金属元素达到 10% (原子百分数) 时, 相变温度开始回升; 当贵金属元素达到 20% (原子百分数) 以上时, TiNi 合金相变温度显著提高。此外, 随贵金属元素含量的增加, 相变形式由 B2-B19 通过 B2-R-B19 和 B2-B19-B19, 最后成为 B2-B19 的转变形式。

Khachin 等<sup>[4,5]</sup> 还研究了 TiNiPd 系合金的记忆行为及力学行为, 得到了在 B2-B19-B19 转变顺序时记忆效应最大值。在这个转变区间, 应变张量的本征值接近于 1, 使完全共格的马氏体/母相界面无需点阵不变形变。宏观可回复形变最大值可达 10%~12%, 且具有最小的相变滞后。但这时, 相变温度较低。随着贵金属含量增加, 合金加工性能变差, 可回复应变降低。含 Pd37% (原子百分数) 的合金受到 200MPa 的扭转应力后加热, 得到 4% 的回复应变。Lindquist<sup>[6]</sup> 研究了

收稿日期: 1999-06-03; 修订日期: 1999-10-19

基金项目: 国家杰出青年科学基金 (No. 59425001) 和航空科学基金

No. 98G51082) 资助项目

文章网址: <http://www.hkxb.net.cn/hkxb/2000/S0/0S20/>

Ti<sub>50</sub>Ni<sub>50-x</sub>Pd<sub>x</sub> 和 Ti<sub>50</sub>Ni<sub>50-x</sub>Pt<sub>x</sub> 合金的回复应变。结果表明,随贵金属含量和预变形量的不同,回复应变也不同。含 Pd 10% (原子百分数)的合金拉伸试验可达到 6% 应变,有 2.5% 应变可回复,当 Pd 含的原子百分数增加到 45% 时,只有 1% 的应变可完全回复。

Y. Ueno<sup>[7]</sup>, D. Golberg<sup>[8]</sup> 和 K. Otsuka<sup>[9]</sup> 小组对该合金系做了更细致的工作。他们进行了 Ti<sub>50</sub>Pd<sub>50</sub> 和 Ti<sub>50</sub>Ni<sub>50-x</sub>Pd<sub>x</sub> 合金的高温拉伸试验。Y. Ueno 等的实验结果指出, Ti<sub>50</sub>Pd<sub>50</sub> 合金在室温可以得到近 60% 的应变回复率,但在高温时由于低的临界滑移应力而使该合金在高温形变时失去记忆特性。K. Otsuka 用等离子法熔炼 Ti<sub>50</sub>Pd<sub>50</sub> Ni<sub>20</sub> 合金,该合金经热轧变形 16% ~ 20% 后可轧制 1mm 厚的薄板。根据热机械处理可以增加 TiNi 合金形状记忆效应的稳定性, K. Otsuka 等探讨了热处理温度对形状回复性能的影响。动态拉伸试验表明:随着温度逐渐上升到 Ms 点,屈服应力下降,完全可回复应变可达到 2% 以上;外加应力增大时,可回复应变减小。该合金在 443K 形变 7% 可得到 4% 的记忆效应,然而遗憾的是当应变达到 4% 以上时,永久残余应变也相应增加,这对材料在周期载荷下的性能有负面影响。

目前绝大部分研究工作集中在热机械处理强化母相上<sup>[10, 11]</sup>,对时效硬化和时效对 TiNiPd 合金的相变温度、力学性能及形状记忆效应研究很少,但这一工作对 TiNiPd 合金实际工程应用意义很大。此外,晶粒细化也可以提高临界滑移应力,从而提高 SMA 的记忆性能。

尽管加入 Pd 可以有效地提高相变温度,但 TiNiPd 合金的加工性能,尤其是热加工性能降低,这可能是因为合金中存在半连续分布的 Ti<sub>2</sub> (Ni, Pd) 第 2 相。TiNiPd 合金也很难制成细丝<sup>[12]</sup>,且临界滑移应力比较低,这些困难说明必须改变成分来提高塑性。加入微量元素 B 或稀土元素 Ce 进行合金化是可能的途径之一,因为在金属间化合物 Ni<sub>3</sub>Al 中加入  $2 \times 10^{-4}$  的元素 B 可以使 Ni<sub>3</sub>Al 具有可加工性<sup>[13]</sup>。W. S. Yang 等<sup>[14]</sup>报道了 TiNiPdB 合金的塑性,发现往 TiNiPd 合金中加入 B 元素,可以细化晶粒,从而提高了合金的塑性。稀土元素 Ce 可以有效地提高金属间化合物的强度。

在 TiNiPd 系合金得到广泛研究的同时, TiNiAu 系合金也得到了关注。C. M. Wayman 等<sup>[15]</sup>研究了 Ti<sub>50</sub>Ni<sub>50-x</sub>Au<sub>x</sub> 合金的记忆行为。含

Au 合金可回复应变达 3%,但循环几次后样品脆断。在 400 时效,该合金中发生马氏体稳定化现象,在该温度时效 750h 使 As 上升约 50 。

以上的研究结果表明,在 TiNi-X (X = Pt, Pd, Au) 系合金中添加 Pd 元素显示更有前途。高温时临界滑移应力的提高,在高温使用时性能的稳定性和合金的塑性是该合金目前的亟待解决的问题。

## 1.2 TiNi-X (X= Zr, Hf) 系高温形状记忆合金

与 Ti-Ni-X (Au, Pd, Pt) 相似, TiNi 合金也可通过添加 Zr 或 Hf 来提高相变温度。Zr 或 Hf 原子可替代 Ti 原子。Mulder 等<sup>[17]</sup>确定了含 0% ~ 20% (原子百分数) Zr 的 TiNiZr 系合金的相变温度。研究结果表明,少量的 Hf 或 Zr 元素会降低 TiNi 二元合金的相变温度,只有当 Zr (Hf) 的原子百分数大于 8% 时,才可以明显提高 TiNi 二元合金的相变温度,含 Zr 的原子百分数为 20% 的合金的相变温度可达 287 。

在 Zr 的原子百分数大于 10% 时,每增加 1% Zr 可使相转变温度提高 18 。

Ni 的原子百分数必须被控制在 49.5% 左右的很窄的范围内才有较好的性能。Meisner 等<sup>[18]</sup>报道 Ti-Ni-Zr(Hf) 合金马氏体转变为 B2-B19; 随着 Zr (Hf) 含量的增加,马氏体晶格参数  $a, c$  增加,  $b$  减小,单斜角持续增加。TiNiZr 合金相变孪晶为 (001) M 混合型孪晶。

最近几年, TiNiZr (Hf) 系合金的加工性能、力学及记忆行为有了初步的研究,得到了许多有价值的结果。1992 年, Johnson Service 公司<sup>[19]</sup>将 TiNiHf 合金在 1173K 以每次 10% 变形量轧制,而后冷轧达到 25% 变形量后在 848K 退火 1h, 测量该材料的马氏体 (348K) 和奥氏体母相 (480K) 的应力-应变曲线。马氏体断裂应力可达 600MPa, 母相 6% 应变时应力为 980MPa。随着 Hf 含量增加,第 2 相粒子数量增加,将影响合金的塑性及形状记忆性能。Zhu 等<sup>[20]</sup>对比了 Ti-Ni-Pd 和 Ti-Ni-Hf 的高温稳定性,发现 Ti-Ni-Pd 的稳定性更高。需要指出的是,尽管 Zr 元素相对于 Hf 更便宜,但 TiNiZr 系合金的加工性很差,许多研究小组不得不放弃该合金系的研究。该合金脆性可能和在该系合金中形成 Laves 相有关。从以上的研究可以发现, TiNiZr 系和 TiNiHf 系合金的最大的挑战是合金的冷热加工性能很差,如果不能有效地解决这一问题,该类合金将无法在实际工程中应用。

### 1.3 NiAl 系高温形状记忆合金

含 Ni 的原子百分数在 62% ~ 67% 的 NiAl 合金具有 B2 L10(3R) 热弹性马氏体相变。相变温度随成分变化剧烈。含 66% (原子百分数) Ni 的 NiAl 相变温度可达 427<sup>[21]</sup>。但目前已研究清楚, 在马氏体相区加热可诱发几种不可逆相变。3R 或 7R 马氏体可以转变为 Ni<sub>5</sub>Al<sub>3</sub> 而不是 B2 相, 这将限制 NiAl 系合金的应用<sup>[22,23]</sup>。E. P. George 等<sup>[24]</sup>和 P. S. Khadkikar 等<sup>[25]</sup>已较系统地总结了二元 NiAl 合金不同的相转变方式, 已报道有 Ni<sub>5</sub>Al<sub>3</sub>, Ni<sub>2</sub>Al, 类 ω 相及两种类型的马氏体形成。在马氏体转变为 B2 母相之前, Ni<sub>5</sub>Al<sub>3</sub> 相很容易形成, 从而破坏了马氏体的回复特性。对二元及三元系 NiAl 合金, 可以采用均匀化处理后直接上淬到 573 ~ 673K, 使可逆马氏体相变进行。目前 Ni<sub>5</sub>Al<sub>3</sub> 的相形成条件仍不清晰。研究表明晶粒细化可弱化 Ni<sub>5</sub>Al<sub>3</sub> 相的形成, 球磨后烧结也可以起到类似的作用<sup>[26]</sup>。

NiAl 合金脆性通过添加第 3 元素如 Fe, B, Mn 等可以得到显著的改善, 这是由于在极脆的 B2 基体上形成了韧性的 fcc 相。1% ~ 2% 的预应变 Ni-22.5Al-16Fe-0.1B 合金的最大回复应变为 0.6%。循环 2000 次该合金的记忆回复为零。Ni-19Al-12Mn-9Fe 的马氏体相变温度在 473K 左右, 与退火温度无关, 有良好的热变形能力。

虽然许多弱点已有所克服, 但 NiAl 系合金作为高温形状记忆合金的应用前景显然不如 TiNi-X 系合金。NiAl 系合金相变动力学还不清楚, 同时韧性的提高也将是至关重要的问题。

## 2 试验方法

本试验用合金的名义成分为 Ti<sub>51</sub>Ni<sub>49-x</sub>Pd<sub>x</sub> ( $x$  的原子百分数 = 30%, 33%, 36%, 40%)。选用纯度分别为: 99.95% (质量百分数) 的镍板; 99.7% (质量百分数) 的海绵钛; 99.95% (质量百分数) 的海绵钯为原料。在氩气保护下采用冷壁铜坩埚真空磁悬浮感应法熔炼 (Levitational method)。每个锭的质量约 50g。反复熔炼 3 次后铸锭在 950 真空条件下保温 36h 均匀化退火。

在 Perkin-Elmer DSC-7 和 Rheometric Scientific DSC 差示扫描量热仪用热分析的方法测定各种热处理状态样品的相变点。用线切割切成 3mm × 3mm, 质量约 40mg 的 DSC 样品, 加热速度为 10 °C/min。在热分析曲线上用切线法确

定马氏体相变的开始、终了温度 ( $M_s$ ,  $M_f$ ), 逆相变的开始、终了温度 ( $A_s$ ,  $A_f$ )。采用 JEOL JSM-5800 扫描电子显微镜 (SEM) 二次电子和背散射电子成像, 配合 EDAX 能谱成分分析观察样品的显微组织和断口形貌, 操作电压为 30keV。采用 H-800 透射电子显微镜 (TEM) 分析样品的组织结构, 操作电压为 150kV 或 175kV。采用 JEOL JEM-200CX 带加热样品台透射电镜对样品进行加热冷却过程原位透射电镜观察 (In-situ TEM Observation), 操作电压为 150kV。透射电镜样品采用机械抛光后电解双喷制得。电解液成分为 92.5% 乙醇 + 7.5% 高氯酸 (体积百分比), 制样温度 -20 ~ -10。

## 3 结果与讨论

### 3.1 TiNiPd 合金的微观组织

通过透射电镜观察发现, 基体是由自协作的马氏体变体片群组成, 每个马氏体板条是一个有特定惯习面的马氏体变体, 马氏体变体间界面平直、清晰, 如图 1 所示。马氏体片内的亚结构为孪晶。这种片群结构的特点就是在相变过程中, 本来因生成马氏体会产生宏观变形, 由于这种片群结构形式, 变体之间互相抵消了相变产生的应变, 使片群整体的应变几乎为零, 这就是马氏体相变应变中的变体群自协作。



图 1 呈自协作的片群马氏体 TEM 场象

### 3.2 相变过程研究

图 2 分别为 Ti<sub>51</sub>Ni<sub>49-x</sub>Pd<sub>x</sub> ( $x$  的原子百分数 = 30%, 33%, 36%, 40%) 4 种成分合金的 850 淬火态的差示扫描量加热和冷却曲线 (DSC 曲线)。从 DSC 曲线上可以看出, 加热和冷却过程中, 分别只有 1 个相转变峰。所以, 相变是单一可

逆转变, 即  $B2 \Rightarrow B19$ , 并且加热时是吸热峰, 冷却时是放热峰。正逆相变存在温度滞后。

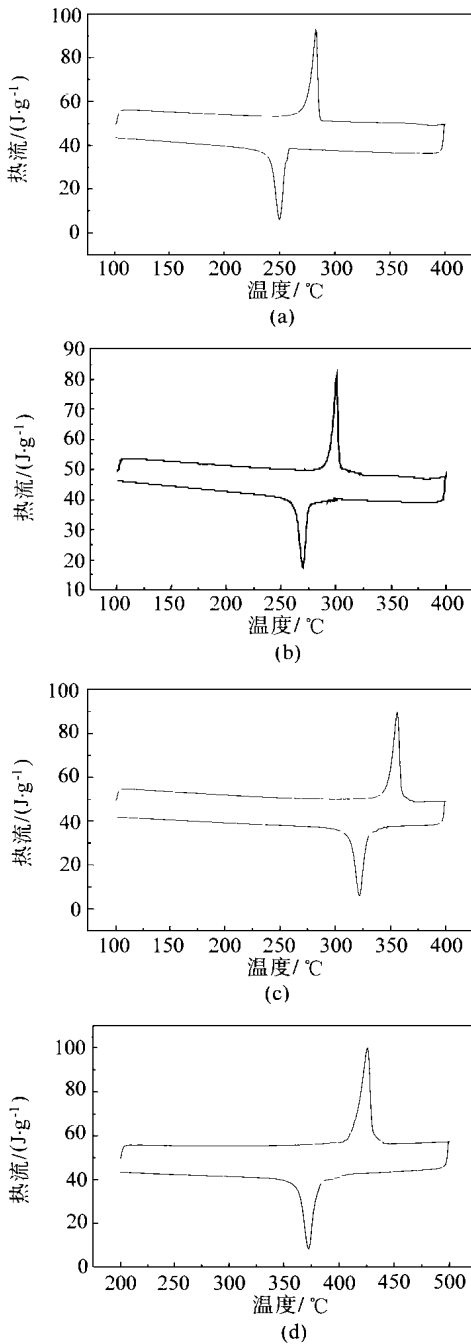


图2 4种合金的DSC加热冷却曲线

(a)  $Ti_{51}Ni_{19}Pd_{30}$ 合金; (b)  $Ti_{51}Ni_{16}Pd_{33}$ 合金;  
(c)  $Ti_{51}Ni_{13}Pd_{36}$ 合金; (d)  $Ti_{51}Ni_9Pd_{40}$ 合金

由上面的DSC曲线根据切线法可以测定出4种成分TiNiPd合金的相变温度, 如表1所示。

图3和图4表明了 $Ti_{51}Ni_{49-x}Pd_x$ 合金相变点和相变热 $\Delta H$ 均随Pd含量增加而增大。其中, 把相变热 $\Delta H$ 定义为加热相变热和冷却相变热绝对值之和的1/2, 且当Pd的原子百分数大于33%, 相变点的增加尤为显著。这表明TiNiPd合金的

表1 4种成分TiNiPd合金的相变温度(°C)

原子百分数/%	Mf	Ms	As	Af
$Ti_{51}Ni_{19}Pd_{30}$	241.8	255.9	275.4	285.8
$Ti_{51}Ni_{16}Pd_{33}$	263.3	274.5	294.0	308.5
$Ti_{51}Ni_{13}Pd_{36}$	315.7	329.0	348.0	366.8
$Ti_{51}Ni_9Pd_{40}$	365.4	379.8	407.8	430.8

相变点对合金成分的变化非常敏感, Pd的原子百分数变化1%, 将导致合金的相变温度升高20, 当Pd的原子百分数为40%时, Ms点可达379.8。相变温度滞后定义为 $\Delta T = A_p - M_p$ 。温度滞后 $\Delta T$ 随Pd含量的增加基本不变, 只是在Pd的原子百分数达到40%时 $\Delta T$ 略有增加。相变热 $\Delta H$ 随Pd含量增大呈线性增加, 非常明显, 见图4。关于此现象的解释, 需要进一步研究。

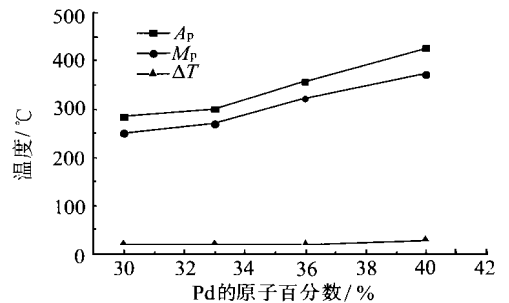


图3 相变点和温度滞后与成分的关系

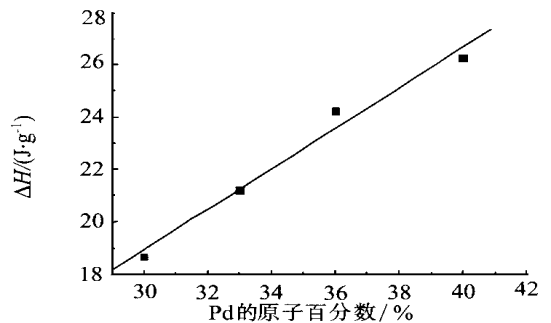


图4 相变热与成分的关系

## 参考文献

- [1] Donkersloot H C, Vucht V. Martensitic transformations in gold-titanium, palladium-titanium and platinum-titanium alloys near the equiatomic composition[J]. J Less-Common Metals, 1970, 20: 83~91.
- [2] Khachin V N, Matreeva N A, Silvokka V P, et al. High temperature shape memory effects in TiNi-TiPd system alloys[J]. Dokl Acad Nauk SSSR, 1981, 257(1): 167~169.
- [3] Khachin V N. Martensitic transformation and shape memory effect in B2 intermetallic compounds of titanium[J]. Revue de Physique Appliquee, 1989, 24(4): 733~739.
- [4] Khachin V N, et al. Martensitic transformations and the shape memory effect in  $Ti_{51}Ni_{5-x}Pd_x$  alloys[J]. Phys Met

- Metall, 1983, 56(3): 112 ~ 116.
- [5] Khachin V N, *et al.* Structure and properties of B2 titanium compounds: . martensitic transformations[J]. Phys Met Metall, 1989, 67(4): 125 ~ 135.
- [6] Lindquist P G, Wayman C M. Structure and transformation behavior of martensitic titanium-(nickel, palladium) and titanium-(nickel, platinum) alloys[A]. In: Dueig T W, *et al* eds. Proceedings of the International Conference on Engineering Aspects of Shape Memory Alloys [C]. London: Butterworth-Heinemann, 1990. 58 ~ 68.
- [7] Ueno Y, Piao M, Oda K, *et al.* High temperature mechanical properties of a Ti<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> Alloy [A]. Proc 3rd SAMPE Symposium[C]. 1993. 1274 ~ 1279.
- [8] Golberg D, Xu Y, Murakami Y, *et al.* Improvement of a Ti<sub>50</sub>Pd<sub>50</sub>Ni<sub>20</sub> high temperature shape memory alloy by thermomechanical treatments[J]. Scripta Metallurgica et Materialia, 1994, 30(10): 1349 ~ 1354.
- [9] Golberg D, Xu Y, Murakami Y, *et al.* High-temperature shape memory effect in Ti<sub>50</sub>Pd<sub>50-x</sub>Ni<sub>x</sub> (x = 10, 15, 20) alloys[J]. Materials Letters, 1995, 22(24): 1 ~ 248.
- [10] Xu Y, Shimizu S, Suzuki Y, *et al.* Recovery and recrystallization processes in Ti-Pd-Ni high-temperature shape memory alloys[J]. Acta Materialia, 1997, 45(4): 1503 ~ 1511.
- [11] Xu Y, Otsuka K, Furubayashi E, *et al.* Recovery and recrystallization in the TiPd martensite[J]. Materials Letters, 1997, 30: 189 ~ 197.
- [12] Tuominen S M, Biermann R J. Shape-memory wires[J]. Journal of Metals, 1988, 2: 32 ~ 35.
- [13] Liu C T, Steigler J O. Effect of boron on grain boundaries in Ni<sub>3</sub>Al[J]. Acta Metallurgica, 1985, 33(2): 213 ~ 229.
- [14] Yang W S, Mikkola D E. Ductilization of Ti-Ni-Pd shape memory alloys with boron additions [J]. Scripta metallurgica et materialia, 1993, 28: 161 ~ 165.
- [15] Wu S K, Wayman C M. TEM studies of the martensitic transformation in a Ti<sub>50</sub>Ni<sub>40</sub>Au<sub>10</sub> Alloy [J]. Scripta metallurgica, 1987, 21(1): 83 ~ 88.
- [16] Wu S K, Lo Y C, Wayman C M, *et al.* The effects of thermal aging on a Ti<sub>50</sub>Ni<sub>10</sub>Au<sub>40</sub> alloy [J]. Materials Science Forum, 1990, 56-58: 619 ~ 624.
- [17] Mulder J H, Maas J H, Beyer J. Martensitic transformation and shape memory in Ti-Ni-Zr alloys[A]. Proc In: Wayman C M, Perkins J eds. ICOMAT 92 [C]. Monterey California, USA, 1992. 869 ~ 875.
- [18] Meisner L L, Grishkov V N, Sivocha V P. The martensitic transformation and the shape memory effect in Ni<sub>50</sub>Ti<sub>50-x</sub>Zrx alloys[A]. In: Chu Y Y, Tu H L eds. Proc. SMM 94[C], Beijing, China: 1994. 263 ~ 268.
- [19] Johnson Service Company. Patent no US 5114504[P]. 1992.
- [20] Zhu Y R, Pu Z J, Li C, *et al.* The stability of NiTi-Pd and NiTi-Hf high temperature shape memory alloys[A]. In: Chu Y Y, Tu H L, eds. Proc SMM 94[C], Beijing, China, 1994. 253 ~ 257.
- [21] Smialek J L, Hehemann R F. Transformation Temperatures of martensite in  $\beta$ -phase nickel aluminide [J]. Metallurgical Transaction, 1973, 4(6): 1571 ~ 1575.
- [22] Yang J H, Wayman C M. Training and aging effects on shape memory behavior in a two-phase NiAlFe alloy[J]. Materials Letters, 1993, 16(5): 254 ~ 259.
- [23] Kim Y D, Wayman C M. Shape recovery and phase transformation behavior in Ni-Al alloys [J]. Metallurgical transaction, 1992, 23A(11): 2981 ~ 2986.
- [24] George E P, *et al.* Characterization processing and Design of NiAl-Based shape memory alloys[J]. Materials Characterization, 1994, 32(3): 139 ~ 160.
- [25] Khadkikar P S, *et al.* Transformation to Ni<sub>3</sub>Al<sub>3</sub> in a 63.0 at. % Ni-Al alloy [J]. Metallurgical Transaction, 1993, 24A(1): 83 ~ 94.
- [26] Wolska J, Maas J H, Chandrasekaran M, *et al.* Powder metallurgically produced Ni-35at. % Al compacts-A first assessment[J]. Scripta Metallurgica et materialia, 1994, 31: 303 ~ 308.



徐惠彬 博士,北京航空航天大学材料科学与工程系教授,博士生导师。1985年至1993年在德国留学,1987年在Clausthal大学获硕士学位,1992年在柏林工业大学获工学博士学位,1993年在慕尼黑工业大学完成博士后研究来北航任教。曾获国家教委科技进步(基础类)一等奖和三等奖各一次。共发表了学术论文70多篇,论文被他人引用100多次。主要研究方向:高温防护涂层(包括陶瓷热障涂层)、形状记忆材料、智能材料等。Tel: (010) 82317117, 82317133; e-mail: xuhb@public.bta-net.cn.