

特约专栏

# TiNi 基形状记忆材料及应用研究进展

孟祥龙, 蔡 伟

(哈尔滨工业大学, 黑龙江 哈尔滨 150001)

**摘 要:** 综述了 TiNi 基形状记忆合金最近的基础研究和应用研究进展。对 TiNi 基形状记忆合金的马氏体相变以及 TiNi 基高温形状记忆合金、TiNi 基形状记忆合金薄膜、TiNi 基复合材料以及 TiNi 基形状记忆合金在航空航天等领域的应用进行了评述和归纳, 结合 TiNi 基形状记忆合金材料和应用研究取得的新进展, 认为多功能化, 稳定化和集成化是当前 TiNi 基形状记忆合金研究的主要发展趋势。最后展望了 TiNi 基形状记忆合金的发展前景。

**关键词:** TiNi 基记忆合金; 形状记忆合金薄膜; 高温记忆合金; 马氏体相变

**中图分类号:** TG139.6    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1674-3962 (2011)09-0013-08

## Development of TiNi-Based Shape Memory Materials and Their Applications

MENG Xianglong, CAI Wei

(Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

**Abstract:** The recent development of TiNi-based shape memory alloys (SMAs) and their applications were reviewed in this paper. The martensitic transformation behaviors of TiNi-based SMAs, TiNi-based high temperature SMAs, TiNi-based SMA thin films, TiNi-based composite materials and the applications of TiNi-based SMAs were summarized. It has been presented that the functionality, stability and integration is the main trend of research and development of TiNi-based SMAs. The possible near development directions of TiNi-based SMAs were forecasted.

**Key words:** TiNi-based shape memory alloys; shape memory thin films; high temperature SMAs; martensitic transformation

### 1 前 言

TiNi 基形状记忆合金不仅具有优异的形状记忆特性和超弹性性能, 还呈现出良好的阻尼特性、耐腐蚀性能和生物相容性等, 在航天航空、机械、能源、电子、医学和日常生活等领域都获得了广泛的应用<sup>[1-3]</sup>。如形状记忆合金管接头、阻尼元件、振动隔离器, 地震抑制器、MEMS 系统中的驱动器等, 已经成功应用于紧固连接、结构振动、形状控制、和主动破损控制等诸多场合。特别是最近几年来, 随着形状记忆合金中的相变研究不断深入, 若干基础相变问题已经得到解决, 形状记忆合金的应用领域得到了进一步扩展。

近年来, TiNi 基形状记忆合金的基础研究和应用研究都得到了长足的进展。目前其主要研究的重点在于高

温形状记忆合金, 形状记忆合金薄膜, 及其工程和生物医学应用等方面。

### 2 TiNi 基记忆合金中的相变行为

#### 2.1 多步相变

富 Ni 的 TiNi 形状记忆合金在时效后通常呈现 B2-R-B19' 转变。其原因主要在于  $Ti_3Ni_4$  相对相变应变大的 B19' 转变阻碍较大, 而对于相变应变小的 R 转变阻碍较小。因此导致时效后合金呈现两步马氏体相变。

然而, 大量的研究发现, 在时效的富 Ni 的 TiNi 合金中, 也经常发生三步马氏体相变。其典型的 DSC 曲线如图 1 所示<sup>[4]</sup>。Fan 等人的研究揭示了多步马氏体转变的机制为<sup>[4-5]</sup>: 当 Ni 含量低时 (50.6%, 原子分数, 下同),  $Ti_3Ni_4$  相优先在晶界析出, 导致晶界和晶粒内部的成分差异, 此时晶界发生 B2-R-B19' 转变, 而晶粒内部不存在析出相, 仅发生一步 B2-B19' 相变, 因此共发生三步马氏体相变; 当 Ni 含量高时 (51.5%),  $Ti_3Ni_4$  相析出的驱动力较大, 对于晶界和晶粒内部的形核位置不敏感, 晶界和晶粒内部无成分差异, 此时仅存在 B2-

收稿日期: 2011-08-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (90816024); 教育部新世纪优秀人才支持计划 (NCET-10-61)

通信作者: 蔡 伟, 男, 1963 年生, 教授

R-B19'两步转变。低 Ni 含量 TiNi 合金时效时组织演化和成分分布示意图如图 2 所示<sup>[4]</sup>。

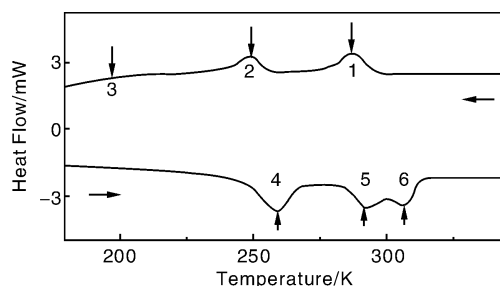


图 1  $\text{Ti}_{49.4}\text{Ni}_{50.6}$  合金  $450^\circ\text{C}$  时效 1 h 的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of  $\text{Ti}_{49.4}\text{Ni}_{50.6}$  alloy annealed at  $450^\circ\text{C}$  for 1 h

## 2.2 B19-B19'转变

在 TiNiCu 合金中, 当 Cu 含量为 7.5% ~ 10% 时, 合金发生 B2-B19-B19'两步相变。当 B19 马氏体向 B19'马氏体转变时, 通常认为仅需在  $(001)_{\text{B19}}$  面上沿着  $[100]_{\text{B19}}$  方向切变即可, 形成 B19'马氏体的  $(001)$  复合孪晶。B19 和 B19'马氏体之间没有固定惯析面。而最近作者研究发现<sup>[6]</sup>, 在 TiNiCu 合金薄膜中的粗大第二相

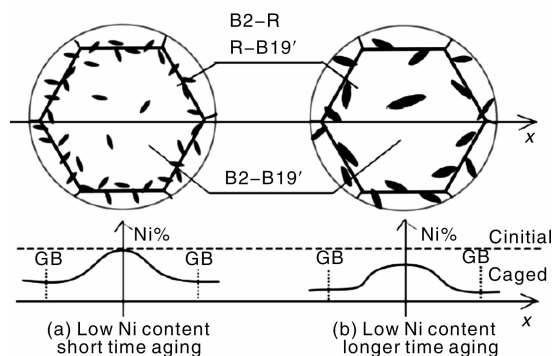


图 2 低 Ni 含量 TiNi 合金时效组织和成分分布示意图

Fig. 2 Schematic diagram of microstructure and Ni content distribution in aged TiNi alloys with low Ni content

周围或者晶界处, 存在着一种新型的 B19-B19'转变点阵对应关系, 其示意图如图 3 所示。且变体间为  $(111)\text{I}$  型孪晶关系。这种新型的点阵对应关系为:  $[100]_{\text{B19}} // [011]_{\text{B19'}}$ ,  $[010]_{\text{B19}} // [\bar{2}11]_{\text{B19'}}$ ,  $[001]_{\text{B19}} // [\bar{2}11]_{\text{B19'}}$ 。且通过马氏体相变晶体学计算表明, 按照该种点阵对应关系形成的 B19'马氏体  $(111)\text{I}$  型孪晶, 可有效释放在晶界或第二相粒子周围的应力集中。

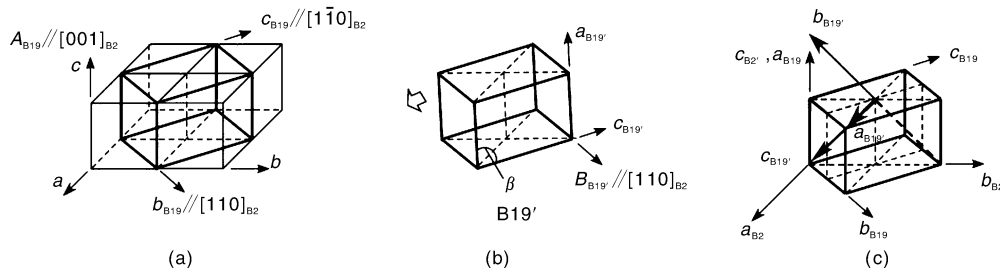


图 3 B19-B19'转变点阵对应关系: (a)母相, (b)原有点阵对应关系, (c)新型点阵对应关系

Fig. 3 Lattice correspondence of B19-B19' transformation: (a) parent phase, (b) and (c) old and new lattice correspondence, respectively

## 2.3 应变玻璃态转变

最近 Ren 等人在 TiNi 基记忆合金中发现并提出了应变玻璃态转变这一概念<sup>[7-8]</sup>。研究发现, 对铁素体或马氏体材料大量掺杂会导致一个全新的物理状态——应变玻璃状态的存在。大量的掺杂破坏了应变的长程有序, 导致马氏体相变受到抑制, 但是局部的应变短程有序存在。图 4 所示为应变玻璃态转变的原理示意图。该种转变也存在形状记忆效应和超弹性, 具有一定的应用潜力。

## 2.4 纳米晶中的马氏体相变行为

最近 TiNi 基形状合金中纳米晶的马氏体相变受到了一定的关注。采用高压扭曲 + 适当退火等方法可获得超细的纳米晶。TEM 研究发现<sup>[9]</sup>, 当晶粒尺寸减小时, TiNi 合金的马氏体亚结构逐渐由  $\langle 011 \rangle \text{II}$  型孪晶转变为  $(001)$  复合孪晶。纳米晶抑制马氏体相变, 当晶粒尺

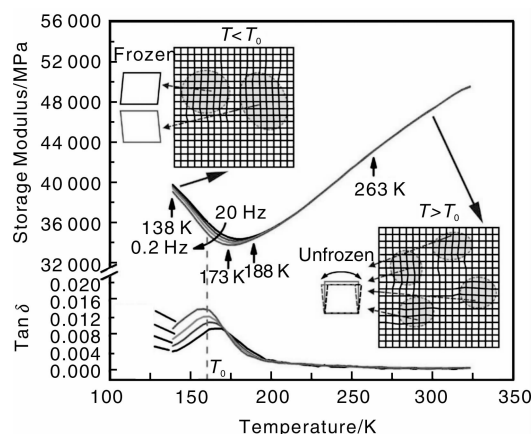


图 4 应变玻璃态原理示意图

Fig. 4 Schematic diagram of strain glass state

寸小于 60 nm 时, 合金中无法观察到热致马氏体相变。徐祖耀等人的计算结果也表明<sup>[10]</sup>, 在纳米晶中, 随着

晶粒尺寸的减小, 马氏体相变的形核势垒逐渐升高, 导致合金的马氏体相变温度剧烈下降。

### 3 TiNi 基高温记忆合金

向 TiNi 合金中加入取代 Ni 的 Pd, Pt, Au 或者取代 Ti 的 Hf, Zr 可提高合金的相变温度<sup>[11-12]</sup>。当第 3 组元的含量较低时, 通常合金的相变温度略有下降, 然后随着第 3 组元含量的升高而快速升高。这两种高温记忆合金的使用温度主要集中在 100 ~ 400 °C 范围内。研究发现, 在此温度范围内, 热激活过程对形状记忆行为没有明显的影响。而且对于 TiNi 基高温记忆合金, 也是研发具有更高相变温度形状记忆合金的最有可能的合金体系。

#### 3.1 Ti-Ni-X (X = Pd, Pt) 合金

目前高温形状记忆合金的最大完全可恢复应变是在 TiNiPd 合金中获得的。研究发现, 与 TiNi 二元合金相比, TiNiPd 和 TiNiPt 合金较小的形状恢复特性来源于马氏体和母相比较低的位错临界滑移应力。Ostuka 等人提出了 3 种方法提高位错临界滑移应力<sup>[13]</sup>: ① 热机械处理 (冷变形 + 适当退火); ② 时效强化; ③ 加入第 4 组元。

研究发现, 冷变形 + 退火对于 Pd 含量低于 30% 的 TiNiPd 合金非常有效。当退火温度为 400 °C 时, 其最大完全可恢复应变可达 5.5%。然而当使用温度较高时, TiNiPd 合金中发生再结晶, 使得冷变形的强化效果消失, 降低形状记忆效应。向 TiNiPd 合金中加入 B<sup>[14]</sup> 和 Ce<sup>[15]</sup> 元素可以减小晶粒尺寸, 提高延伸率和强度。如向 Ti<sub>50</sub>Ni<sub>30</sub>Pd<sub>20</sub> 合金中加入 0.2% 的 B, 可使晶粒尺寸从 40 μm 减小至 10 μm 左右; 在 170 °C (马氏体状态) 拉伸变形时, 断裂延伸率从 8% 提高到 16%<sup>[16]</sup>, 断裂强度从 460 MPa 到 800 MPa<sup>[17]</sup>。然而, 未发现 B 和 Ce 的添加对形状记忆效应有明显改善。最近研究发现, 在 Ti<sub>50.5</sub>Ni<sub>24.5</sub>Pd<sub>25</sub> 合金中添加 0.5% 的 Sc 仅降低相变温度 6 ~ 10 °C, 但恒应变条件下热循环所产生的不可逆应变明显降低, 提高了形状记忆效应<sup>[18]</sup>。TiNiPd 合金的形状记忆效应在热循环过程中明显下降, 其机理与二元 TiNi 合金相比略有不同, 除了热循环过程中位错的引入, 还包括马氏体时效效应, 即马氏体状态时效时相变温度升高。Pd 含量低于 30% 时, 马氏体时效效应较弱; 而当 Pd 含量高于 30% 时, 其相变温度随着时效时间的增加呈现两步增加。这可以用 Ren 等人提出的“点缺陷短程有序对称性原理”解释。

TiNiPt 合金中 Pt 含量对相变温度的影响与 TiNiPd 合金中 Pd 的影响非常相似。然而研究发现, 当 Pt 含量超过 20% 时, 即使外加应力仅为 40 MPa, 其单位输出

功急剧降低, 不可逆应变迅速升高<sup>[19]</sup>。TiNiPd 和 TiNiPt 合金的单位输出功与相变温度之间的关系如图 5 所示。

Ti-Ni-X (X = Pd, Pt) 合金的相变温度可在较大范围内调整, 且呈现出较大的形状记忆效应。但由于 Pd 和 Pt 的价格昂贵, 因此其应用受到了很大的限制。发展价格低廉、性能优异的高温形状记忆合金仍然是当前形状记忆合金领域研究的热点问题。

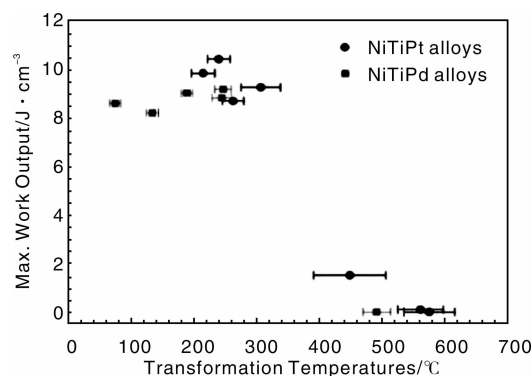


图5 TiNiPd 和 TiNiPt 合金输出功与相变温度之间的关系  
Fig. 5 Maximum work output in relation to transformation temperatures in TiNiPd and TiNiPt alloys

#### 3.2 Ti-Ni-X (X = Hf, Zr) 合金

TiNiHf 高温记忆合金与其他高温记忆合金相比, 具有相变温度相对较高, 可加工性良好, 价格低廉等优点, 一直吸引了众多研究者的关注。TiNiHf 合金中当 Hf 含量超过 3% 后, 合金的相变温度随着 Hf 含量的增加而升高。尤其是在 Hf 含量超过 10% 后, 每增加 1% 的 Hf, 其相变温度升高约 20 °C。而对于 TiNiZr 合金, 仅当 Zr 含量超过 10% 时, 其相变温度才随着 Zr 含量的增加而升高。因此, Hf 升高相变温度的效果远比 Zr 更为显著。且研究发现, 只要是 Ni 含量不超过 50%, 合金的相变温度主要与 Hf 或者 Zr 含量相关。

TiNiHf 合金仅通过一次变形即可获得明显的双程形状记忆效应。其原因在于该合金基体强度低, 即使 2% 变形量也导致少量的塑性变形, 这种变形导致了 TiNiHf 合金容易产生双程形状记忆效应, 典型的 TiNiHf 合金双程形状记忆效应如图 6 所示<sup>[12]</sup>。TiNiHf 合金中的单程、双程形状记忆效应和马氏体相变温度均随着热循环次数的增加而衰减。TiNiHf 合金经过 20 次热循环后, 其相变温度仅下降 20 °C; 而 TiNiZr 合金的相变温度在热循环过程中下降幅度很大, 最多可下降 90 °C。

作者最近的研究发现<sup>[20-21]</sup>, 富 Ni 的 TiNiHf 合金时效后析出细小弥散的 (Ti, Hf)<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub> 粒子, 这使得合金的相变温度均高于 120 °C, 且由于析出相的强化作用, 导致合金形状记忆效应升高。此外, 向 TiNiHf 合金中加入不超过 8% 的 Cu 取代 Ni, 不显著降低相变温度, 但使

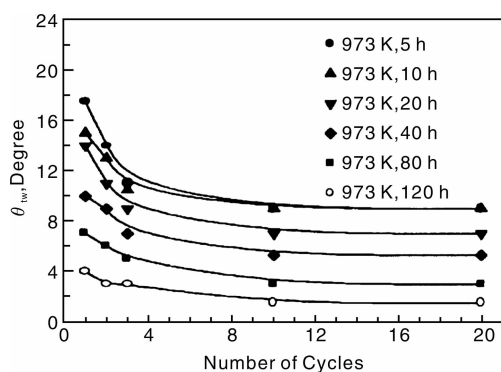


图 6 不同时效时间和循环次数对 TiNiHf 合金双程形状记忆效应的影响

Fig. 6 Effect of aging time and number of cycles on the two-way shape memory effect in TiNiHf alloys

得马氏体的单斜角下降,合金的双程形状记忆效应增加,相变温度热稳定性升高。采用快速凝固方法制备的 TiNiHfCu 四元形状记忆合金薄膜,适当退火后其中析出细小弥散的  $(\text{Ti}, \text{Hf})_2\text{Ni}$  相粒子,如图 7 所示。在包含细小弥散  $(\text{Ti}, \text{Hf})_2\text{Ni}$  相粒子的薄膜中,  $(001)$  复合孪晶区域形成  $\{111\}$  型,  $(001) // \{111\}$  型,  $\{113\}$  型和  $(110) // \{113\}$  型 4 种界面,这 4 种界面从微观角度讲,均为  $\{111\}$  型和  $(001) // \{111\}$  型的组合。且随着析出相的长大,马氏体的结构由  $(001)$  复合孪晶转变为  $(011)$  I 型孪晶,且其形状记忆效应也略有升高。

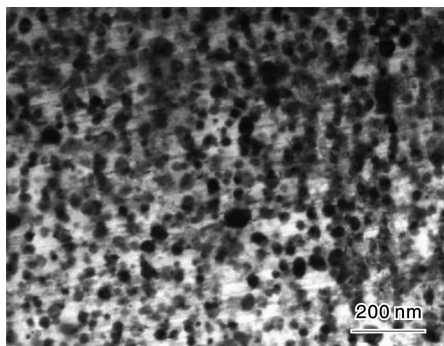


图 7 TiNiHfCu 合金薄膜中的析出相

Fig. 7 Precipitates in TiNiHfCu ribbons

值得一提的是, TiNiHfCu 合金 also 具有良好的非晶成型能力。首先形成所要求形状的 TiNiHfCu 非晶,然后通过晶化处理,使其具有形状记忆性能。这可以用于制造形状复杂的记忆合金构件。

#### 4 TiNi 基记忆合金薄膜

TiNi 基形状记忆合金薄膜不仅具有和体材料相同的功能特性,其单位输出功可达  $2.5 \times 10^7 \text{ J m}^{-3}$ ,输出力和位移均远高于其它类型驱动材料。目前 TiNi 基形状

记忆合金薄膜最成熟的制备方法为磁控溅射,其成膜质量远高于其他方法,且工艺简单,可靠性高。其制备工艺、后续热处理和刻蚀加工可与 MEMS 制造流程良好兼容,可满足 MEMS 对其作为驱动材料的要求:① 低残余应力;② 快速响应;③ 良好的衬底结合力;④ 稳定的形状记忆效应;⑤ 宽温度使用范围;⑥ 有良好的耐磨和耐蚀能力;⑦ 良好的生物相容性(生物 MEMS)。

作为 MEMS 驱动元件, TiNi 合金薄膜可以采用电流加热的方式进行驱动,但由于在 MEMS 的狭小空间内散热条件往往很差,因此其冷却速度慢,导致响应频率低。解决这一问题的方法为研发窄滞后或者高温形状记忆合金薄膜。以往的研究表明, TiNi 二元形状记忆合金薄膜的相变温度滞后为  $30^\circ\text{C}$  左右,而 TiNiCu 合金薄膜在 Cu 含量为 15% 时,其相变温度滞后仅为  $4^\circ\text{C}$ ,其响应频率可超过 100 Hz,远超过 TiNi 二元合金薄膜的 20 Hz。此外, TiNi 或者 TiNiCu 形状记忆合金薄膜的相变温度通常低于  $100^\circ\text{C}$ ,其动作温度与环境温度相差小,这也是导致其冷却速度慢,响应频率低的另一原因。Ti-Ni-X ( $X = \text{Hf}, \text{Zr}, \text{Pd}, \text{Pt}$ ) 记忆合金薄膜通过成分设计,可实现较高的马氏体相变温度 ( $\sim 500^\circ\text{C}$ )。这样在脉冲电流加热后,由于加热温度和环境温度差别大,因此薄膜可极快冷却到动作温度,提高响应频率。目前较为成熟的高温记忆合金薄膜为 TiNiPd 合金薄膜<sup>[17, 22]</sup>,每增加 1% Pd,其马氏体相变起始温度上升  $13.7^\circ\text{C}$ ;而每增加 1% Ti,马氏体相变起始温度下降  $12.5^\circ\text{C}$ 。因此可通过成分设计,获得相变温度超过  $500^\circ\text{C}$  的记忆合金薄膜。TiNiHf 和 TiNiHfZr 高温记忆合金薄膜的形状记忆效应约为 3% 左右,较 TiNiPd 合金薄膜低。然而 Zr 含量低于 20% 时,其基体强度低,塑性变形容易引入,完全可恢复应变下降。当 Zr 含量升高后,晶化时形成 NiZr 相,降低基体中 Zr 含量,导致马氏体相变起始温度和恢复应变均显著下降<sup>[22-23]</sup>。因此仅 Zr 含量为 20%~23% 的 TiNiZr 合金薄膜才具有一定的实际应用价值,成分可调范围较窄。TiNiHf 合金薄膜不仅相变温度较高,且其形状记忆效应也可达到 3.3% 左右,已经展现出较大的应用潜力。研究发现,退火温度对 TiNiHf 合金薄膜的相变温度影响较大,通常在富(Ti, Hf)的合金体系中,薄膜的相变温度主要与 Hf 含量相关,而析出相通常降低马氏体相变温度<sup>[21]</sup>。而 Tong 等人发现随着退火温度的升高, TiNiHf 合金薄膜的马氏体相变温度也随之升高<sup>[24]</sup>。目前对此尚缺乏足够的实验证据,无法进一步的解释其原因。

随着 MEMS 系统对驱动元件功能化和小型化的要求进一步提高,国内外学者也开展了高强 TiNi 基记忆合金薄膜研究。研究发现,通过设计薄膜成分并经过适当

的时效处理,可在 TiNi 基记忆合金中析出细小弥散的强化相,极大提高薄膜的强度和恢复力。如在富 Ti 的 TiNiCu 合金薄膜中,在 500, 600 和 700 °C 时效 1 h 后,薄膜中分别存在 GP 区,  $\text{Ti}_2\text{Cu}$  +  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ ,  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  析出相,如图 8 所示<sup>[25]</sup>。这些析出相的存在使得薄膜的强度大

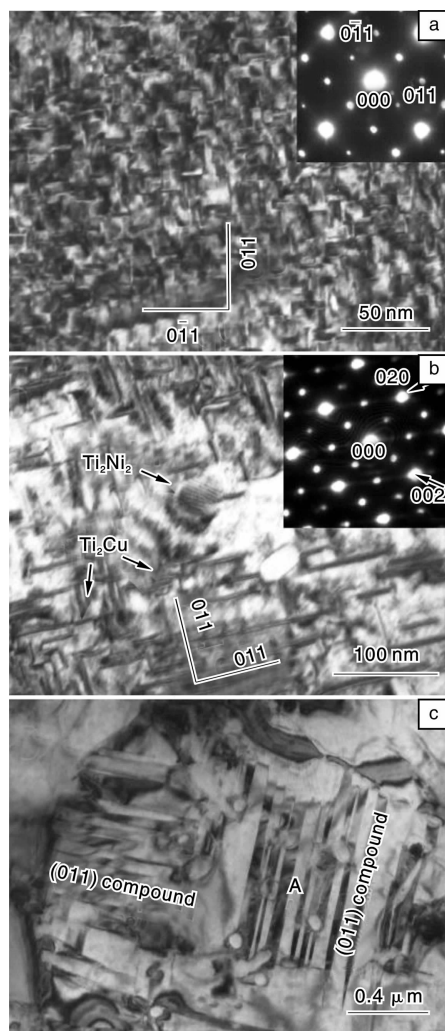


图 8  $\text{Ti}_{51.5}\text{Ni}_{33.1}\text{Cu}_{15.4}$  薄膜在 (a) 500 °C, (b) 600 °C 和 (c) 700 °C 时效 1 h 的析出相的 TEM 照片 (图 a, b 中的插图是相应的选区电子衍射花样和指标化)

Fig. 8 TEM images of precipitates in  $\text{Ti}_{51.5}\text{Ni}_{33.1}\text{Cu}_{15.4}$  thin films annealed at 500 °C (a), 600 °C (b), and 700 °C (c) for 1 h (Insets in figure a, b correspond to selected area electron diffraction patterns and indexing)

幅度提高,达到体材料的 2~3 倍以上,在近 GP 级的恒应力作用下,仍不出现明显的塑性变形,呈现出良好的形状记忆效应。图 9 所示为  $\text{Ti}_{50.8}\text{Ni}_{43}\text{Cu}_{6.2}$  在 425 °C 时效 1 h 后,不同恒应力作用下的温度-应变曲线<sup>[26]</sup>。从图中可见,当恒应力为 870 MPa 时,薄膜呈现约 4% 的可恢复应变。当 Cu 含量进一步升高时, Ti-Ni-Cu 合金薄

膜的强度可超过 1 000 MPa,且同时获得 5.5% 以上的完全可恢复应变。同时,由于强度的提高,在工作状态的热机械循环过程中,不可逆缺陷也难于引入,避免了功能疲劳。这为 MEMS 中 TiNi 基记忆合金薄膜驱动元件的高功能化、功能稳定化和小型化提供了良好的研发思路。

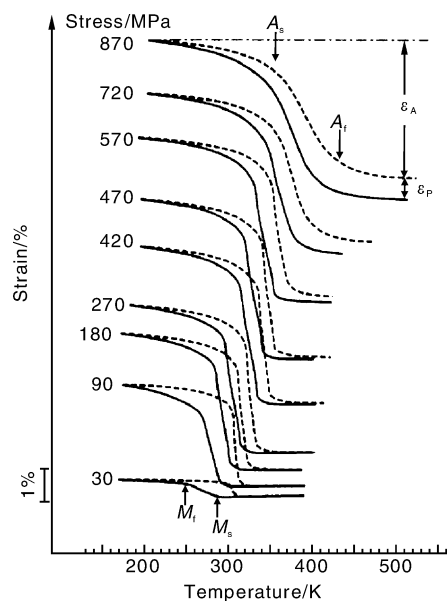


图 9  $\text{Ti}_{50.8}\text{Ni}_{43.0}\text{Cu}_{6.2}$  合金薄膜 425 °C 时效 1 h 后恒应力下热循环的温度-应变曲线

Fig. 9 Strain vs temperature curves during thermal cycling under constant loads for  $\text{Ti}_{50.8}\text{Ni}_{43.0}\text{Cu}_{6.2}$  films aged at 425 °C for 1 h

TiNiCu 合金薄膜的良好机械性能为研究其微观变形机制提供了良好的条件。Cu 含量超过 8% 的 TiNiCu 合金体材料的脆性较大,而在制备成薄膜后,通过适当热处理,可获得良好塑性,其断裂延伸率可达 12% 以上。作者最近的研究发现,在不析出相的 TiNiCu 合金薄膜中,在变形过程中首先发生 B19 马氏体的择优再取向和去孪晶,随后在去孪晶区域发生 B19-B19' 应力诱发相变,如图 10 所示<sup>[27]</sup>。这与 TiNiCu 合金体材料的变形机制有所不同。在 TiNiCu 合金体材料中,变形时通常直接发生 B19-B19' 应力诱发相变,而在 TiNiCu 合金薄膜中,由于薄膜的晶粒尺寸较体材料小,基体的强度提高, B19-B19' 应力诱发相变困难,使得 B19 马氏体去孪晶过程和 B19-B19' 应力诱发相变分离开来。高 Cu 含量的 TiNiCu 合金仅存在 B2-B19 一步马氏体相变,根据马氏体相变晶体学,其理论上的最大可恢复应变对应于马氏体的去孪晶过程,仅为 3.5% 左右。在 TiNiCu 合金薄膜中, B19 马氏体的去孪晶过程和 B19-B19' 应力诱发相变被分开,使得薄膜呈现出高达 6% 的完全可逆应变。

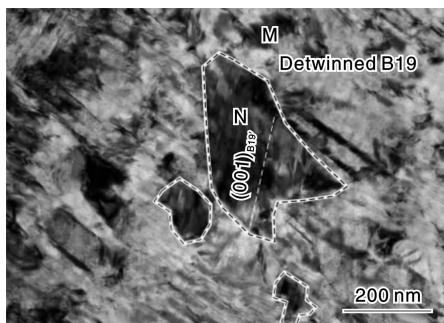


图 10 TiNiCu 薄膜中去孪晶区域的 B19-B19' 应力诱发相变  
Fig. 10 Stress induced B19-B19' transformation in detwinned B19 martensite region of TiNiCu thin films

## 5 TiNi 记忆合金复合材料

中国石油大学的崔立山等人对 TiNi 增强金属基复合材料开展了大量卓有成效的研究工作<sup>[28-39]</sup>。研究发现,原位生成的 TiNi/NbTi 复合材料具有优异的机械性能:线弹性应变超过 5%,屈服强度大于 1 500 MPa、塑性大于 8%。TiNi 基记忆合金不仅可以作为增强体制备 Al 基、Mg 基复合材料,还可作为复合材料的基体。作为其增强体的材料包括 TiC、TiN 及 Ti-Ni 化合物等<sup>[30-31]</sup>。这些增强体的加入均降低 TiNi 合金的形状记忆与超弹性特性,但显著提高合金的耐磨性。

最近作者等人研究了碳纳米管增强 TiNi 基复合材料的制备及摩擦磨损性能。研究发现<sup>[32]</sup>,一步烧结法制备的碳纳米管含量为 1% (体积分数,下同) 的 TiNi 基复合材料中有 TiC 的生成,同时存在未反应的碳纳米管,如图 11 所示<sup>[32]</sup>。1% 碳纳米管的加入使得复合材料的体积磨损率下降到未增强基体材料磨损率的 63.1%。且碳纳米管本身具有“自润滑”的耐磨特性,可以在不牺牲基体超弹性的基础上提高材料硬度和强度,进而使 TiNi 基体的耐磨性增强。

## 6 TiNi 基记忆合金应用

目前形状记忆合金的应用范围日趋广阔。在工程领域,比较典型的是“智能机翼”(Smart Wing)。在飞机的翼尖部位,采用形状记忆合金丝材或板材,结合光纤等传感器,可实现飞机翼尖部位形状和表面的自动调整,减小振动,提高安全可靠。典型的应用如图 12 所示<sup>[33]</sup>。

Boeing 公司最近在采用 GE-I15B 发动机的 777-300ER 飞机进行了飞行测试。其排气核心 V 形结构采用形状记忆合金主动调节形状,如图 13 所示<sup>[34]</sup>。这种结构不仅可以减小飞机起飞时的噪音,而且在飞机巡航过

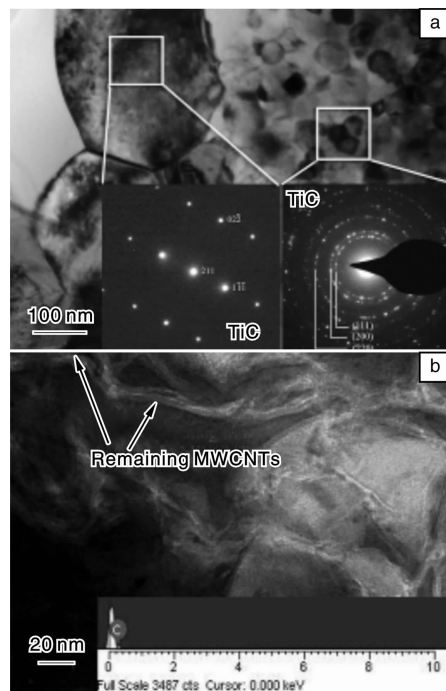


图 11 CNT/TiNi 基复合材料的 TEM 照片:(a) 原位生成的 TiC 及相应的选区电子衍射花样,(b) 未反应的碳纳米管,如箭头所示处

Fig. 11 TEM images of CNT/TiNi composite materials: (a) in-situ formed TiC and corresponding to SAED patterns and (b) residual CNT shown as arrow

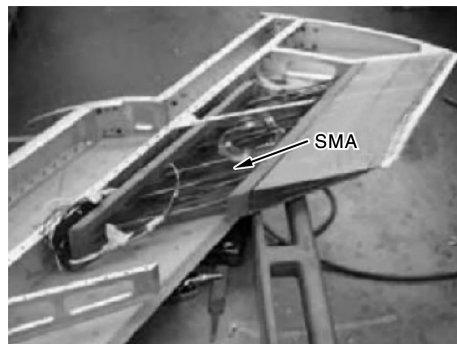


图 12 智能机翼形状记忆合金主动控制表面的应用

Fig. 12 Application of SMA on surface control in smart wing

程中可以收缩,改变形状,不影响飞机的性能。然而,目前所采用的合金为二元 TiNi 合金,其仅能应用于温度不超过 100 °C 的场合,因此,目前正在开展 TiNiPt 高温形状记忆合金在该场合的应用研究。

作者最近将形状记忆合金用于卫星中的减振防松和有效载荷释放。利用 TiNi 合金的超弹性性能,将其制备成具有若干弧形结构的板簧,用于卫星公用机箱中固定线路板,可有效防止在发射时由于振动而导致的电子元器件破损,提高安全可靠。采用 TiNi 形状记忆合

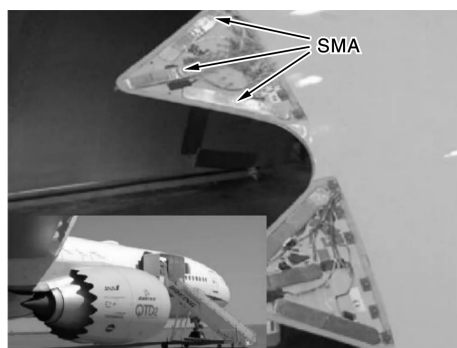


图13 波音飞机中为减小噪音用SMA驱动的可变形状V形结构

Fig. 13 Boeing's SMA actuated variable geometry chevron for active or passive noise reduction

金的高恢复应变特性,将其用于卫星中的解锁机构,取代目前采用的爆炸解锁,可有效避免爆炸产生的冲击和污染,且解锁时间短(1 s左右),可靠性高。

此外,形状记忆合金薄膜驱动器在微机械中的应用也方兴未艾。图14所示为用于光纤传感器的TiNi形状记忆合金薄膜微镜结构<sup>[35]</sup>。TiNi记忆合金臂具有双程形状记忆效应,在加热和冷却过程中实现往复动作,改变镜片的角度,对光信号施加影响。

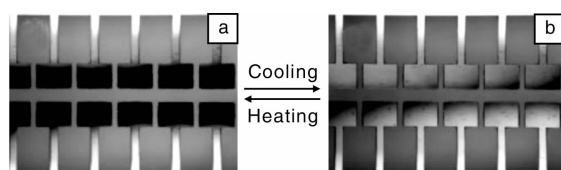


图14 用于光学传感器的TiNi形状记忆合金薄膜微镜结构

Fig. 14 Micro-mirror in optical sensor actuated TiNi SMA thin films

在2007年12月日本召开的SMST'2007会议上,日本的一家公司展示了TiNi形状记忆合金薄膜制成的生物MEMS。与其他生物传感器集成,利用形状记忆合金进行驱动,可实现及时和定时给药。形状记忆合金薄膜的应用的趋势逐渐向多功能化和集成化方向发展。

## 7 结 语

目前TiNi形状记忆合金的应用已经取得了长足的进展。然而,对于进一步促进其工程应用,还需要建立更加完善的形状记忆合金本构模型,更加精确模拟形状记忆合金的行为是当前急需解决的重要问题之一。此外,采用粉末冶金等新型材料制备方法,制备或研发具有更高性能的TiNi基形状记忆合金材料也是当前研究的热点问题。

## 参考文献 References

- [1] Otsuka K, Ren X. Physical Metallurgy of Ti-Ni-Based Shape Memory Alloys [J]. *Progress in Materials Science*, 2005, 50: 511 - 678.
- [2] Miyazaki S, Ishida A. The Martensitic Transformation and Shape Memory Behavior in Sputter-Deposited TiNi-Base Thin Films [J]. *Materials Science & Engineering A*, 1999, 273 - 275: 106 - 133.
- [3] Fu Y Q, Du H J, Huang W M, et al. TiNi-Based Thin Films in MEMS Applications: a Review [J]. *Sensors and Actuators A*, 2004, 112: 395 - 408.
- [4] Fan GL, Chen W, Yang S, et al. Origin of Abnormal Multi-Stage Martensitic Transformation Behavior in Aged Ni-rich Ti-Ni Shape Memory Alloys [J]. *Acta Materialia*, 2004, 52: 4 351 - 4 362.
- [5] Khalil-Allafi J, Ren X, Eggeler G. The Mechanism of Multistage Martensitic Transformations in Aged Ni-Rich NiTi Shape Memory Alloys [J]. *Acta Materialia*, 2002, 50: 793 - 803.
- [6] Meng X L, Sato M, Ishida A. A Novel Lattice Correspondence of B19→B19' Transformation in Ti-Ni-Cu Shape Memory Alloy Thin Film [J]. *Philosophical Magazine Letters*, 2011: 559 912.
- [7] Wang Y, Ren X, Otsuka. Shape Memory Effect and Superelasticity in a Strain Glass Alloy [J]. *Physical Review Letters*, 2006, 97 (22): 225 703.
- [8] Zhou Y M, Xue D Z, Ding X D et al. Strain glass in Doped Ti<sub>50</sub>(Ni<sub>50-x</sub>D<sub>x</sub>) (D = Co, Cr, Mn) Alloys—Implication for the Generality of Strain Glass in Defect-Containing Ferroelastic Systems [J]. *Acta Materialia*, 2010, 58(16): 5 433 - 5 442.
- [9] Waitz T, Kazykhanov V, Karnthaler H P. Martensitic Phase Transformations in Nanocrystalline NiTi Studied by TEM [J]. *Acta Materialia*, 2004, 52: 137 - 147.
- [10] Xu Zuyao(徐祖耀). 纳米材料的相变[J]. *Shanghai Metals* (上海金属), 2002, 24(1): 11 - 20.
- [11] Meng X L, Zheng Y F, Wang Z, et al. Shape Memory Properties of the Ti<sub>36</sub>Ni<sub>49</sub>Hf<sub>15</sub> High Temperature Shape Memory Alloy [J], *Materials Letters*, 2000, 45: 128 - 132.
- [12] Kockar B, Atli K C, Ma J, et al. Role of Severe Plastic Deformation on the Cyclic Reversibility of a Ti<sub>50.3</sub>Ni<sub>33.7</sub>Pd<sub>16</sub> High Temperature Shape Memory Alloy [J]. *Acta Materialia*, 2010, 58 (19): 6 411 - 6 420.
- [14] Otsuka K, Ren X. Recent Developments in the Research of Shape Memory Alloys [J]. *Intermetallics*, 1999 (7): 511 - 528.
- [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] Tian Q C, Chen J G, Chen Y F, et al. Oxidation Behavior of Ti-Ni-Pd Shape Memory Alloys [J]. *Zeitschrift für Metallkunde*, 2003, 94(1): 36 - 40.
- [16] Suzuki Y, Xu Y, Morito S, et al. Effects of Boron Addition on Microstructure and Mechanical Properties of Ti-Td-Ni High-Temperature Shape Memory Alloys [J]. *Materials Letters*, 1998, 36:

[1] Otsuka K, Ren X. Physical Metallurgy of Ti-Ni-Based Shape

- 85-94.
- [17] Ma J, Karaman I, Noebe R D. High Temperature Shape Memory Alloys [J]. *International Materials Reviews*, 2010, 55(5): 257-315.
- [18] Atli K C, Karaman I, Noebe R D, *et al.* Improvement in the Shape Memory Response of  $\text{Ti}_{50.5}\text{Ni}_{24.5}\text{Pd}_{25}$  High-Temperature Shape Memory Alloy with Scandium Microalloying [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2010, 41(10): 2 485-2 497.
- [19] Padula S A, Bigelow G S, Noebe R D, *et al.* Challenges and Progress in the Development of High Temperature Shape Memory Alloys Based on NiTiX Compositions for High-Force Actuator Applications [C]//Editorial Committee of This Proceeding. *Proceedings of International Conference on 'Shape Memory and Superelastic Technologies*. New York: Springer, 2009: 787-801.
- [20] Meng X L, Cai W, Fu Y D, *et al.* Martensite Structure in Ti-Ni-Hf-Cu Quaternary Alloy Ribbons Containing  $(\text{Ti}, \text{Hf})_2\text{Ni}$  Precipitates [J]. *Acta Materialia*, 2010, 58(10): 3 751-3 763.
- [21] Meng X L, Fu Y D, Cai W, *et al.* Microstructure and Martensitic Transformation Behaviors of a Ti-Ni-Hf-Cu High-Temperature Shape Memory Alloy Ribbon [J]. *Philosophical Magazine Letters*, 2009, 89(7): 431-438.
- [22] Grummon D S. Thin-Film Shape-Memory Materials for High-Temperature Applications [J]. *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 2003, 55(12): 24-32.
- [23] Sawaguchi T, Sato M, Ishida A. Grain-Size Effect on Shape-Memory Behavior of  $\text{Ti}_{35}\text{Ni}_{49}\text{Zr}_{15}\text{Cu}_4$  Thin Films [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2004, 35(1): 111-119.
- [24] Tong Y X, Liu Y, Miao J M, *et al.* Characterization of a Nanocrystalline NiTiHf High Temperature Shape Memory Alloy Thin Film [J]. *Scripta Materialia*, 2005, 52: 983-987.
- [25] Meng X L, Sato M, Ishida A. Structure of Martensite in Ti-Rich Ti-Ni-Cu Thin Films Annealed at Different Temperatures [J]. *Acta Materialia*, 2008, 56(14): 3 394-3 402.
- [26] Matsunaga T, Kajiura S, Ogawa K, *et al.* High Strength Ti-Ni-Based Shape Memory Thin Films [J]. *Materials Science and Engineering A*, 1999, 273/275: 745-748.
- [27] Meng X L, Sato M, Ishida A, *et al.* Structure of Martensite in Deformed Ti-Ni-Cu Thin Films [J]. *Acta Materialia*, 2011, 59(6): 2 535-2 543.
- [28] Jiang D Q, Cui L S, Zheng Y J, *et al.* Constrained Martensitic Transformation in an In-Situ Lamella TiNi/NbTi Shape Memory Composite [J]. *Materials Science & Engineering A*, 2009, 515(1/2): 131-133.
- [29] Li J T, Zheng Y J, Cui L S. Wide Range Temperature Memory Effect of an In-Situ NiTi Alloys Composite [J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2010, 19(7): 998-1 000.
- [30] Johansen K, Voggenreiter H, Eggeler G. On the Effect of TiC Particles on the Tensile Properties and on the Intrinsic Two Way Effect of NiTi Shape Memory Alloys Produced by Powder Metallurgy [J]. *Materials Science and Engineering A*, 1999, 273: 410-414.
- [31] Ye H Z, Liu R, Li D Y, *et al.* Wear and Friction of a New Wear-Resistant Material: TiNi-Based Composites [J]. *Composites Science and Technology*, 2001, 61(7): 987-994.
- [32] Feng X, Sui J H, Cai W, *et al.* Improving Wear Resistance of TiNi Matrix Composites Reinforced by Carbon Nanotubes and In-Situ TiC [J]. *Scripta Materialia*, 2011, 64: 824-827.
- [33] Kudva J N. Overview of the DARPA Smart Wing Project [J]. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 2004, 15: 261-267.
- [34] Calkins F T, Mabe J H, Butler G W. Boeing's Variable Geometry Chevron: Morphing Aerospace Structures for Jet Noise Reduction [C]//Editorial Committee of This Proceeding. *Proceeding of SPIE Smart Structures and Materials*. San Diego CA: 6 171.
- [35] Fu Y Q, Luo J K, Huang W M, *et al.* Thin Film Shape Memory Alloys for Optical Sensing Applications [J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2007, 76: 012 032.

中国材料进展  
MATERIALS CHINA

Http://www.mat-china.com

欢迎订阅

全年定价: 国内240元/年 国际120美元/年  
邮局订阅: 国内邮发代号: 52-281 国际发行代号: M2980  
发行订阅: 传真邮寄信息至029-86282362

通信地址: 陕西省西安市未央路96号 710016 电 话: 029-86226599 E-mail: materialschina@163.com rml@c-nin.com

专家把脉 立足前沿 关注热点 把握大局 拓展视角