

TiNi 基高温形状记忆合金的马氏体相变 与形状记忆效应

蔡伟¹, 孟祥龙¹, 赵新青², 崔立山³, 徐惠彬²

(1. 哈尔滨工业大学, 黑龙江 哈尔滨 150001)

(2. 北京航空航天大学, 北京 100191)

(3. 中国石油大学, 北京 266580)



蔡伟

摘要: 综述了 Ti-Ni 基高温形状记忆合金中的马氏体相变和形状记忆效应最近研究进展。Ti-Ni 基高温形状记忆合金主要包括用 Ti-Ni-Pd, Ti-Ni-Pt, Ti-Ni-Zr 和 Ti-Ni-Hf 等。对 Ti-Ni 基高温形状记忆合金体材料、薄带和薄膜中的马氏体相变、组织结构、形状记忆效应以及超弹性性能等进行了评述和归纳。值得注意的是, 通过适当的时效处理可调节相变温度, 显著改善 Ti-Ni-Hf 高温形状记忆合金的开头记忆效应和超弹性性能, 其主要原因在于时效的 Ti-Ni-Hf 合金中析出纳米级析出相导致基体强度升高。采取适当的制备和加工方法, 提高合金的马氏体相变温度, 改善合金的开头记忆效应, 是当前 TiNi 基形状记忆合金研究的主要发展趋势。

关键词: TiNi 基记忆合金; 高温记忆合金; 马氏体相变; 形状记忆效应

中图分类号: TG146.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2012)12-0040-08

Martensitic Transformation and Shape Memory Effect of Ti-Ni Based High Temperature Shape Memory Alloys

CAI Wei¹, MENG Xianglong¹, ZHAO Xinqing², CUI Lishan³, XU Huibin²

(1. Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

(2. Beihang University, Beijing 100191, China)

(3. China University of Petroleum Beijing, Beijing 266580, China)

Abstract: The recent development of TiNi-based high temperature shape memory alloys (SMAs) and their applications were reviewed in this paper. The TiNi-based high temperature SMAs mainly include Ti-Ni-Pd, Ti-Ni-Zr and Ti-Ni-Hf alloys. The phase transformation temperatures can be adjusted by aging treatment. The martensitic transformation behaviors, microstructure, shape memory effect and superelasticity properties of TiNi-based high temperature SMA bulk materials, ribbons and thin films were summarized. The strengthening caused by the precipitation of nanoscale particle during aging in Ti-Ni-Hf alloys should be responsible for the improvement of shape memory effect and superelasticity properties. It has been presented that finding the ways to increase the transformation temperatures and improve shape memory effect is the main trend of research and development of TiNi-based high temperature SMAs.

Key words: TiNi-based shape memory alloys; high temperature shape memory alloys; martensitic transformation; shape memory effect

1 前言

TiNi 基形状记忆合金具有优异的形状记忆特性和超弹性性能, 同时还呈现出良好的阻尼特性、耐腐蚀性和生物相容性等, 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^[1-3], 是目前应

用最广的记忆合金材料。然而, 常用的商用 TiNi 合金的相变温度一般不超过 100 ℃, 因此其使用温度范围也低于这一温度, 这限制了 TiNi 基形状记忆合金在高温场合下的进一步应用。针对这一问题, 研究者采用合金化的方法发展了一系列的具有高相变温度的形状记忆合金, 如采用 Zr, Hf 取代 TiNi 中的 Ti 发展起来的 TiNiX (X = Zr, Hf) 或者采用 Pd, Pt, Au 取代 TiNi 中的 Ni 发展起来的 TiNiY (Y = Pd, Pt, Au) 两个系列合金。通过调整合金成分, 其相变温度可调整高达 500 ℃ 以上, 且与其它高温形状记忆合金相比, 其冷热加工性能较优, 因此吸引了众多研究者的关注。

收稿日期: 2012-04-28

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)

第一作者及通信作者: 蔡伟, 男, 1963年生, 教授, 博士生导师

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2012.12.05

近年来, TiNi 基高温形状记忆合金的基础研究和应用研究都得到了一定的发展。目前其主要研究重点在于阐明其马氏体相变机理, 提高形状记忆效应, 改善高温形状记忆合金的冷热加工性能以及其工程和生物医学应用等方面。

2 TiNi 基高温记忆合金的马氏体相变

2.1 TiNiY (Y = Pd, Pt, Au) 合金

采用 Pd, Pt, Au 等贵金属元素替代 TiNi 中的 Ni 可使合金的相变温度提高。虽然这使得合金的成本急剧上升, 但合金的冷热加工性能较好, 且其完全可恢复应变可达 4% 左右^[4-5], 是目前高温形状记忆合金中获得的最大的完全可恢复应变。

贵金属元素的少量加入通常会略降低相变温度, 只有超过某一临界值时, 才会使相变温度大幅提高。以 $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Pd}_x$ 合金为例, 当 Pd 含量低于 10% (原子分数) 时, 马氏体相变温度随着 Pd 含量的增加略有下降, 而当 Pd 含量超过 10% (原子分数) 后, 随着 Pd 含量的增加, 马氏体相变温度近乎呈现线性增加, 其斜率近似为 $15\text{ }^{\circ}\text{C}/\%$ (原子分数), 如图 1 所示^[4]。这种成分对马氏体相变温度的影响可能来自于不同成分时马氏体结构的变化。当 Pd 含量较低时, Ti-Ni-Pd 合金中的马氏体为 B19' (单斜结构); 而当 Pd 含量较高时, 马氏体为 B19 (正交结构)。

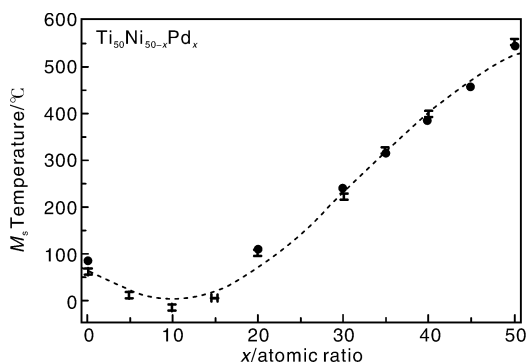


图 1 $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Pd}_x$ 合金中 Pd 含量对 M_s 温度的影响

Fig. 1 Effect of Pd content on M_s in $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Pd}_x$ alloys

与 TiNi 二元合金相比, TiNiY (Y = Pd, Pt, Au) 合金形状记忆效应较小, 起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^[6]: ① 热机械处理 (冷变形 + 适当退火); ② 时效强化; ③ 加入第四组元。这 3 种方法的本质均在于强化基体, 抑制位错滑移。

研究表明, 冷变形 + 退火可以明显提高 TiNiPd 合金的形状记忆效应。但由于其使用温度较高, 因而在工作状态下容易发生再结晶, 使得冷变形效果消失, 形状记忆效应下降。向 TiNiPd 中添加 B, Ce 和 Sc 等元素也

可稍微改善形状记忆效应, 但效果并不十分明显^[7-8]。

值得注意的是, Ti-Ni-Pd 合金制成薄膜后也具有高相变温度, 且相变温度滞后很窄, 可用于高速微驱动器的制作。当 Ti 含量为 50% (原子分数) 左右, Pd 含量超过 20% (原子分数) 时, 相变温度滞后仅为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。当 Pd 含量较低时, 薄膜中发生 $\text{B2} \rightarrow \text{R} \rightarrow \text{B19'}$ 两步相变; 而当 Pd 含量较高时, 薄膜中仅发生 $\text{B2} \rightarrow \text{B19}$ 一步相变^[9]。

TiNiPt 合金中 Pt 含量与 TiNiPd 合金中 Pd 含量对相变温度的影响非常相似。但 Pt 对于提高马氏体相变温度的作用似乎更加明显。在 $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Pt}_x$ 合金中, 当 Pt 含量接近 50% (原子分数) 时, 马氏体相变起始温度甚至可超过 $1\ 000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[10]。且同时其完全可恢复应变为 4% 左右, 这表明 Ti-Ni-Pt 合金可以在火箭发动机、核电装置等高温场合下应用。

TiNi-Y (Y = Pd, Pt) 合金的相变温度调整范围大, 形状记忆效应好。但由于添加的 Pd, Pt 和 Au 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。

2.2 TiNiX (X = Zr, Hf) 合金

TiNiX (X = Zr, Hf) 高温记忆合金与 TiNiY (Y = Pd, Pt, Au) 合金相比, 虽然相变温度调节区间较小, 但其价格低廉, 冷热加工性能较好, 吸引了众多研究者的关注。图 2 比较了 $\text{Ti}_{50-x}\text{Ni}_{50}\text{Hf}_x$, $\text{Ti}_{50-x}\text{Ni}_{50}\text{Zr}_x$, $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Pt}_x$, $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Pd}_x$ 和 $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Au}_x$ 合金的 M_s 温度。从中可以看出, Zr, Hf 的添加对于提高相变温度的作用不如 Pd, Pt, Au 显著。研究发现, 只要是 Ni 含量不超过 50% (原子分数), 合金的相变温度主要与 Hf 或 Zr 含量相关。

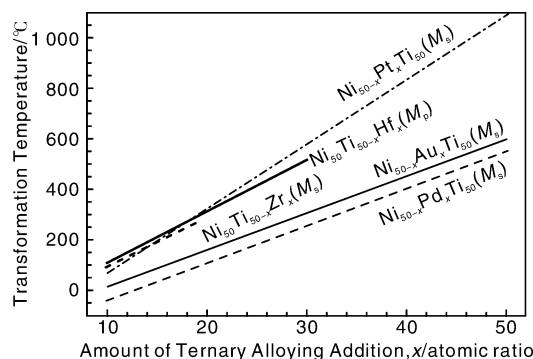


图 2 Ti-Ni 基高温形状记忆合金 M_s 温度的比较

Fig. 2 Comparison of M_s in Ti-Ni based high temperature SMAs

Ti-Ni-Zr 和 Ti-Ni-Hf 合金在冷却过程中仅发生 $\text{B2} \rightarrow \text{B19'}$ 一步马氏体相变。当向 Ti-Ni-Hf 中加入 Cu 时, 曾发现 Cu 的添加有时会促发两步相变, X-射线研究表明可能存在 R 相变, 但该方面尚缺乏进一步的研究。Cu 的加

入对于相变温度的影响较小,但可降低晶格常数中的单斜角。研究发现,当 Cu 含量不超过 8% (原子分数)时,向 Ti-Ni-Hf 合金中加入 Cu 仅略降低马氏体相变温度。而 Cu 进一步增加时,合金的相变温度明显下降。图 3 示出了热循环对 Ti-Ni-Hf-Cu 合金相变温度的影响^[11]。随着热循环次数的增加,合金的相变温度先下降,而后趋于稳定;相变温度的下降幅度约为 20 ~ 30 °C,可见 Cu 的加入不明显改善合金的相变温度的热稳定性。

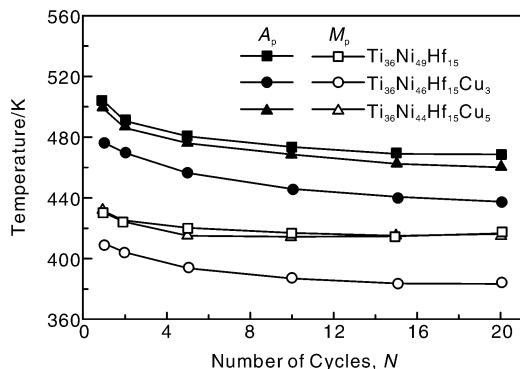


图 3 Ti-Ni-Hf-Cu 合金中热循环对相变温度的影响

Fig. 3 Effect of thermal cycling on transformation temperatures in Ti-Ni-Hf-Cu high temperature SMAs

以往的研究表明,当 Ni 含量超过 50% (原子分数)时,通常导致合金的相变温度急剧下降,不能作为高温形状记忆合金使用。最近作者的研究表明,当 Ni 含量略微超过 50% (原子分数),通过时效可以析出富 Ni 的第二相粒子,从而大幅度提高合金的马氏体相变温度。对于 $\text{Ni}_{50.6}\text{Ti}_{29.4}\text{Hf}_{20}$ 合金来说,在 550 °C 时效 2 h 后,其相变温度提高了 140 °C 以上^[12]。随后的其它研究者也证实了这一点^[13]。细小弥散第二相的析出不仅大幅度调节相变温度,同时也强化了基体,且避免了合金熔炼过程中 Ti_2Ni 型粒子的出现,可有效提高合金的形状记忆效应,具有较为广阔的应用前景。

研究发现, Ti-Ni-Hf 合金薄膜的相变温度受退火温度影响较大,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,而富 (Ti, Hf) 的析出相通常会降低马氏体相变温度^[14]。最近 Tong 等人发现 Ti-Ni-Hf 合金薄膜的马氏体相变温度随着退火温度的升高而略微升高^[15]。相关机理目前尚缺乏进一步的实验证据。

3 TiNi 基高温记忆合金的显微组织

如前所述, TiNi 基高温形状记忆合金中随着成分的不同,其马氏体组织结构也不相同。对于 Ti-Ni-Y (Y = Pd, Pt, Au) 合金,在其使用温度范围内,其马氏体通常为 B19 结构,而对于 Ti-Ni-X (X = Zr, Hf) 合金,其马氏体均为 B19' 结构。

3.1 B19 马氏体

在 Ti-Ni-Y (Y = Pd, Pt, Au) 合金中,当第三组元含量较高时,马氏体为 B19 结构。B19 马氏体有 6 个变体,呈现自协作形貌,其示意图如图 4 所示^[1]。在这种自协作情况下,若调节其成分,使得其在相变过程中的某一轴向上的点阵应变为 0 (点阵变形矩阵中的对应项为 1),则可使得相变滞后明显变窄,甚至获得零相变温度滞后^[16]。

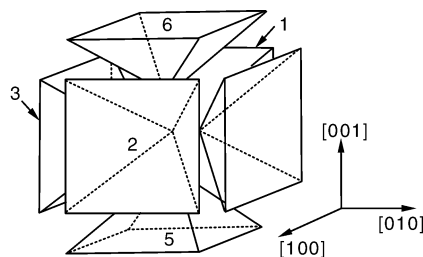


图 4 B19 马氏体自协作形貌示意图

Fig. 4 Schematic diagram of self-accommodation of B19 Martensite

Ti-Ni-Pd 和 Ti-Ni-Pt 合金中 B19 马氏体的典型形貌如图 5 所示^[17]。从图中可以看出, B19 马氏体主要呈现自协作形貌,马氏体板条内部存在细小的微孪晶。TEM 观察表明, B19 马氏体的孪晶结构主要包括 {011} 复合孪晶和 {111} I 型孪晶。

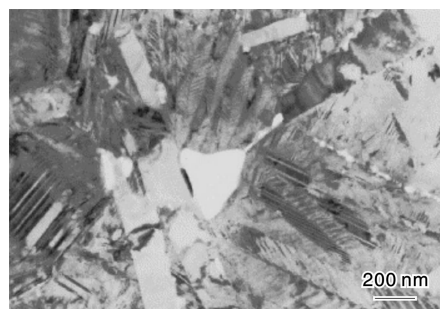


图 5 Ti-Ni-Pt 合金中典型 B19 马氏体形貌

Fig. 5 Typical morphology of B19 martensite in Ti-Ni-Pt high temperature SMAs

最近研究表明^[18-19], $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Pt}_{20}$ 高温形状记忆合金时效时可析出 P 相,该相被确定为单斜底心点阵结构,空间群为 $C2/c$ (No. 15),成份为 $\text{Ti}_{11}\text{Ni}_9\text{Pt}_4$ 。其典型的析出相 TEM 照片如图 6 所示^[18]。P 相与母相之间具有良好的共格关系, P 相的析出不仅可明显改善合金的形状记忆效应,而且不影响或提高马氏体相变温度。尤为重要的是, P 相的析出提高了相变温度在热机械训练过程中的稳定性,且大幅度提高了合金的输出功,达 8 ~ 11 J/cm³。

富 Ti 的 Ti-Ni-Pd 或 Ti-Ni-Pt 合金薄膜或薄带在时效过程中,有时会观察到 Ti_2Pd 型的粒子在晶内或晶界附

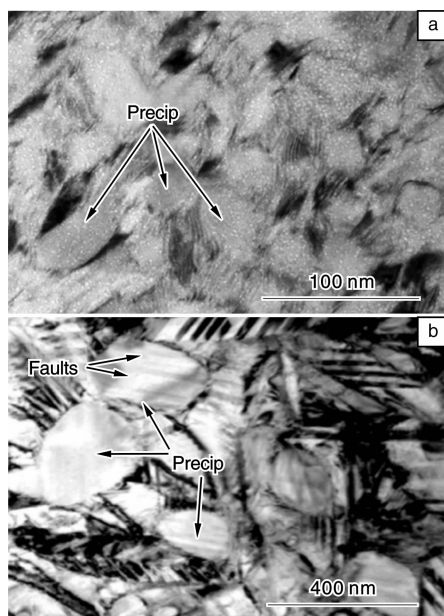
图 6 $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Pd}_{20}$ 合金中 P 相的析出

Fig. 6 Precipitation of P-phase in $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Pd}_{20}$ high temperature SMAs aged at 500 °C for (a) 4 h and (b) 1 024 h

近析出^[20]。这些粒子的析出对于马氏体的孪晶类型和组织结构均无明显影响,但可改变合金的基体化学成分,影响马氏体相变温度。如在 $\text{Ti}_{51.2}(\text{Pd}_{27.0}\text{Ni}_{21.8})$ 薄膜经 500 °C 退火 1 h 后,直径约为 100 nm 左右的盘状 Ti_2Pd 粒子在晶内均匀弥散析出,如图 7 所示^[20]。这导致薄膜的形状记忆效应升高,并保持了合金的马氏体相变温度维持在 200 °C 以上。

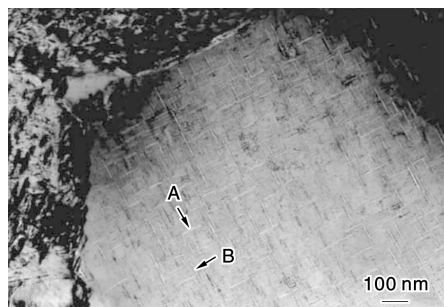
图 7 Ti_2Pd 析出相的典型形貌

Fig. 7 Ti_2Pd precipitates in $\text{Ti}_{51.2}(\text{Pd}_{27.0}\text{Ni}_{21.8})$ thin film annealed at 500 °C for 1 h

3.2 B19' 马氏体

在 Ti-Ni-Hf 和 Ti-Ni-Zr 高温形状记忆合金中,马氏体为 B19' 结构。这一点与 Ti-Ni 二元合金的情况类似。然而,由于 Zr, Hf 等元素的加入,合金的马氏体结构与 Ti-Ni 二元合金相比发生了明显变化。Ti-Ni 二元合金的马氏体结构以 $\langle 011 \rangle$ II 型孪晶为主,而对于 Ti-Ni-Hf 和 Ti-Ni-Zr 合金,则主要为 (001) 复合孪晶。经 W-L-R

马氏体晶体学唯象理论计算表明, (001) 复合孪晶不存在晶体学唯象理论的解,无法作为点阵不变切变 (LIS) 存在。但采用 B-M 理论,可引入一膨胀量的参数,这使得惯习面可进行各向同性的弹性或塑性扭曲,从而可采用 (001) 复合孪晶作为 LIS^[21]。

Ti-Ni-Hf 高温形状记忆合金中的马氏体亚结构主要为 (001) 复合孪晶和 (001) 堆垛层错^[22]。马氏体变体主要呈现矛头状或镶嵌块状形貌,变体间主要呈现 (011) I 型、(111) I 型或 $\langle 011 \rangle$ II 型孪晶关系^[23]。典型的 Ti-Ni-Hf 合金的组织结构和界面结构照片分别如图 8^[23] 和图 9^[22] 所示。其中 (011) I 型界面较为平直,存在于矛头状变体之间;而 (111) I 型或 $\langle 011 \rangle$ II 型界面则呈现为弯曲、波浪状结构,分别存在于楔状和镶嵌块状马氏体变体之间。TEM 观察也表明,在马氏体板条内部 (001) 复合孪晶的界面也较为平直。

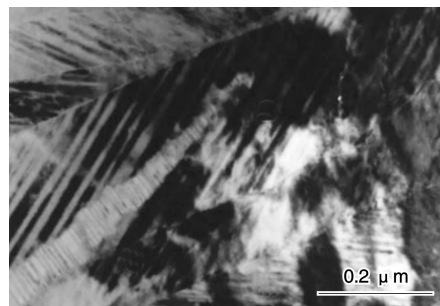
图 8 $\text{Ti}_{36}\text{Ni}_{49}\text{Hf}_{15}$ 合金中的马氏体形貌

Fig. 8 TEM image of martensite in $\text{Ti}_{36}\text{Ni}_{49}\text{Hf}_{15}$ alloys

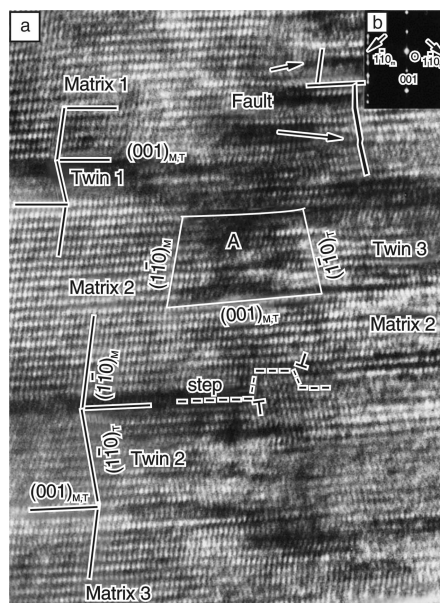
图 9 $\text{Ti}_{36}\text{Ni}_{49}\text{Hf}_{15}$ 合金中马氏体的亚结构

Fig. 9 HREM image of the internal substructure inside a martensite variant (a) and its corresponding EDPs (b) in $\text{Ti}_{36}\text{Ni}_{49}\text{Hf}_{15}$ alloys

作者最近的研究表明^[24], 向 Ti-Ni-Hf 合金中添加 Cu 不明显改变合金的马氏体组织结构。然而当将 Ti-Ni-Hf-Cu 合金制成薄带后, 在退火过程中可观察到明显的 $(\text{Ti}, \text{Hf})_2\text{Ni}$ 相析出, 如图 10 所示^[24]。当退火温度升高时, $(\text{Ti}, \text{Hf})_2\text{Ni}$ 相长大。在包含细小弥散 $(\text{Ti}, \text{Hf})_2\text{Ni}$ 相粒子的薄带中, 马氏体主要为复合孪晶, (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, 如图 11 所示^[24]。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。

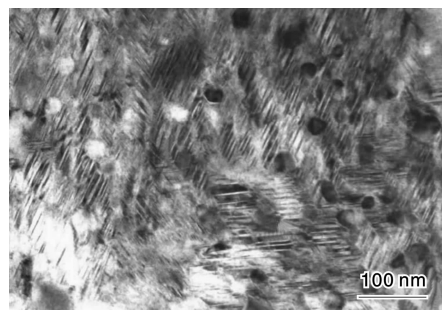


图 10 Ti-Ni-Hf-Cu 合金薄带中马氏体基体上的析出相
Fig. 10 $(\text{Ti}, \text{Hf})_2\text{Ni}$ precipitates and martensite matrix in Ti-Ni-Hf-Cu ribbons

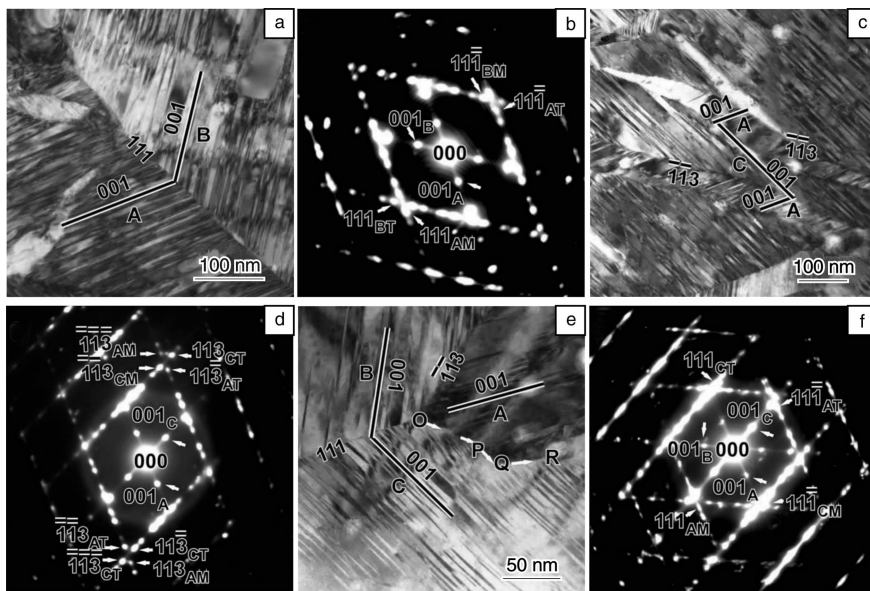


图 11 Ti-Ni-Hf-Cu 合金薄带中的马氏体界面结构
Fig. 11 Interface structure of martensite in Ti-Ni-Hf-Cu ribbons

在富 Ni 的 Ti-Ni-Hf 合金中, 时效析出第二相可明显提高马氏体相变温度, 但对于马氏体组织结构无明显影响, 马氏体主要呈现 (001) 复合孪晶结构, 典型的析出相形貌如图 12 所示。从图中可以看出, 析出相与基

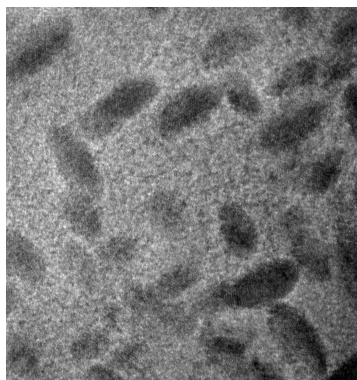
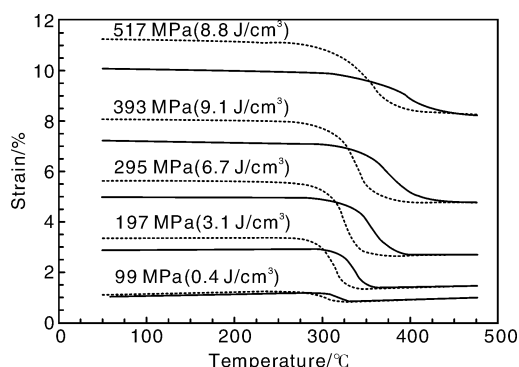


图 12 富 Ni 的 Ti-Ni-Hf 合金中的析出相
Fig. 12 Precipitates in Ni-rich Ti-Ni-Hf alloys

体之间呈现良好的共格关系, 大小约在 100 nm 以内, 其成分近似于 $(\text{Ti}, \text{Hf})_3\text{Ni}_4$ 。但作者最近的研究表明, 其结构并非 $(\text{Ti}, \text{Hf})_3\text{Ni}_4$ 类型, 而是面心正交结构。目前相关工作正在进行中。而且研究表明, Ti-Ni-Hf-Cu 和 Ti-Ni-Zr 合金具有一定的非晶成型能力。这使得可通过铸造或溅射的方法直接形成形状比较复杂的构件, 而后通过晶化处理使其具有形状记忆性能。

4 Ti-Ni 基高温记忆合金的形状记忆效应

Ti-Ni-Pd 和 Ti-Ni-Pt 合金中可获得高温形状记忆合金中最大的完全可恢复应变, 如 $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{13}\text{Pd}_{37}$ 合金的完全可恢复应变为 4%。图 13 所示为 $\text{Ti}_{50.5}\text{Ni}_{29.5}\text{Pt}_{20}$ 合金的温度-应变曲线^[25], 从图中可见, 富 Ti 的 Ti-Ni-Pt 合金的不可逆应变较大。Ti-Ni-Pd 合金薄膜也呈现出较好的形状记忆效应。如 $\text{Ti}_{51.2}(\text{Pd}_{27.0}\text{Ni}_{21.8})$ 合金薄膜中, 在 440 MPa 恒载荷作用下, 其可恢复应变可达 2.53%, 不可恢复应变约为 0.14%^[20]。

图 13 Ti_{50.5}Ni_{29.5}Pt₂₀合金的温度-应变曲线Fig. 13 Temperature-Strain curves of Ti_{50.5}Ni_{29.5}Pt₂₀ alloys

Ti-Ni-Pd 合金具有良好的冷热加工性能, 当 Ti-Ni-Pd 合金冷拔成丝材后, 其形状记忆和超弹性性能均得到大幅度提高。如 Ti_{49.8}Ni_{42.7}Pt_{7.5} 丝材, 其最大超弹性应变可超过 6%, 这与在冷拔过程中形成的 $\langle 111 \rangle$ 织构有关^[10]。

Ti-Ni-Pd 合金薄膜不经任何处理就可呈现非常明显的双程形状记忆效应^[26-27], 如图 14 所示^[27]。这对于制作 MEMS 驱动元件具有一定的实用价值。

Ti-Ni-Hf 高温形状记忆合金的形状记忆效应通常仅为 3% 左右。其拉伸应力-应变曲线上不出现明显的应力平台, 曲线呈现明显的加工硬化特征。然而 Ti-Ni-Hf 合金也呈现出明显的双程形状记忆效应。通过

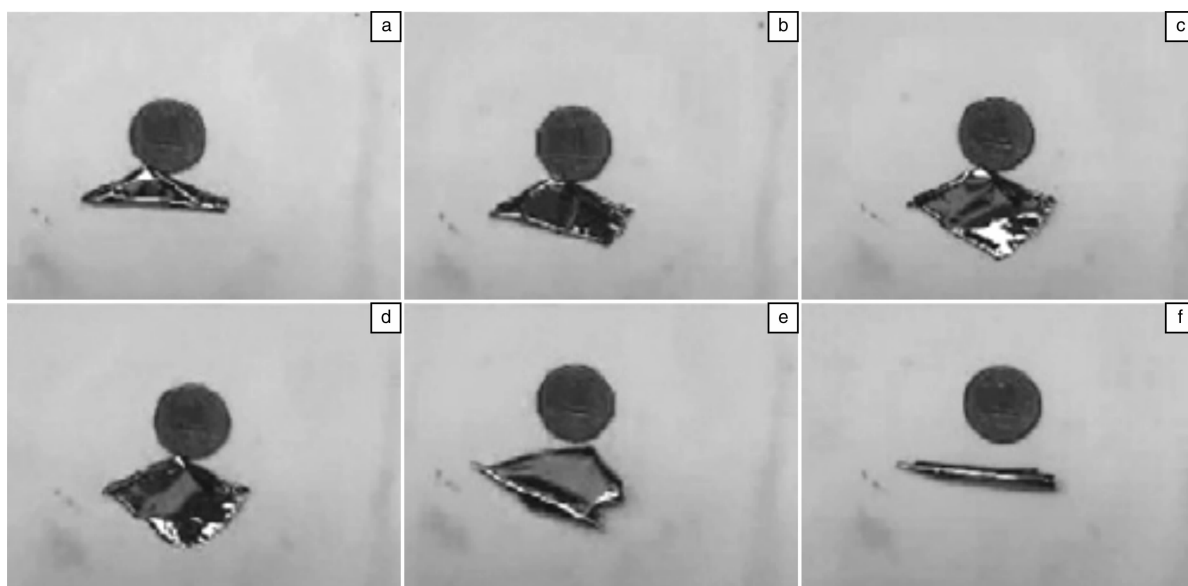


图 14 Ti-Ni-Pd 合金薄膜的双程形状记忆效应

Fig. 14 Two-way shape memory effect of Ti-Ni-Pd high temperature SMA thin films

在马氏体状态下变形或者热机械训练, 可获得不到 1% 的双程应变量。通过等径角挤压 (Equal Channel Angular Extrusion, E(AE)) 等方法, 可以提高 Ti-Ni-Hf 合金的双程应变量^[28]。如 Ti_{42.2}Ni_{49.8}Hf₈ 合金经 ECAE 处理后, 其双程应变量可达 1.5%, 如图 15 所示^[28]。从图中可见, 在循环过程中, 合金的双程形状记忆效应不断下降, 而后趋于稳定。Ti-Ni-Hf 合金的基体强度低, 变形时易引入位错, 形成内应力场, 诱发双程形状记忆效应。Ti-Ni-Hf 合金的形状记忆效应可通过时效强化基体来进一步提高。作者研究发现, 在富 Ni 的 Ti-Ni-Hf 合金时效后, 或者 Ti-Ni-Hf 合金薄带经退火处理后, 均可析出第二相粒子强化基体, 提高形状记忆效应至 3.5% 以上。图 16 所示为时效处理对富 Ni 的 Ti-Ni-Hf 合金的形状记忆效应的影响^[29]。

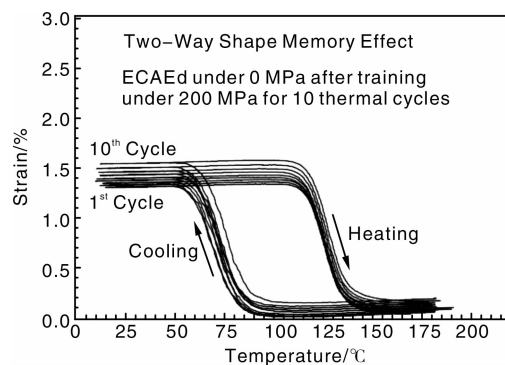


图 15 经 ECAE 处理后 Ti-Ni-Hf 合金的双程形状记忆效应

Fig. 15 Two-way shape memory effect of Ti-Ni-Hf after ECAE processing

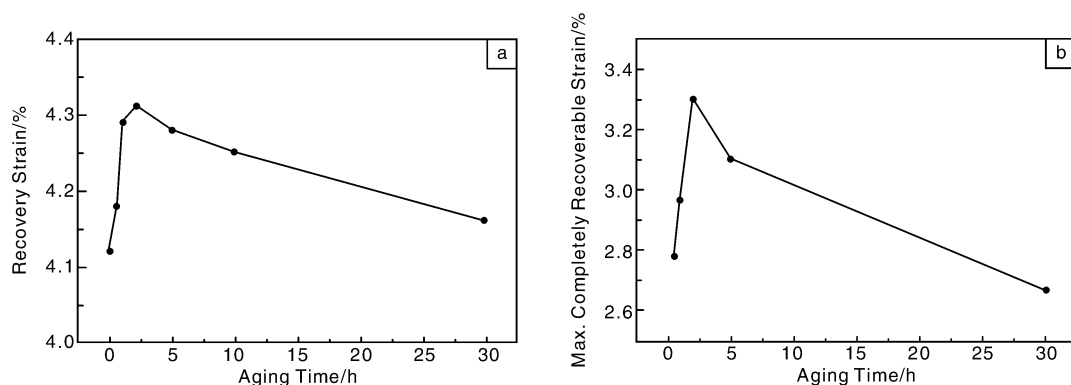


图 16 时效时间对富 Ni 的 Ti-Ni-Hf 合金形状记忆效应的影响

Fig. 16 Effect of aging time on the shape memory effect in Ni-rich Ti-Ni-Hf high temperature SMAs

5 Ti-Ni 基高温记忆合金的应用

Ti-Ni 基高温形状记忆合金具有较高的相变温度和良好的形状记忆效应,因此在众多需要高温条件的工作场合下获得应用^[30-35]。且由于其相变温度较高,在制成驱动器时,由于和外界之间的温差较大,

还可实现快速驱动,其响应速度较二元 Ti-Ni 合金更快。在航空发动机的空气压缩机或者涡轮部分,可以考虑使用 Ti-Ni-Pt-Pd 系列高温形状记忆合金。NASA 目前开展了使用高温形状记忆合金开发“智能机翼”以及发动机自能调节进气口等方面的研究,如图 17 所示^[36]。

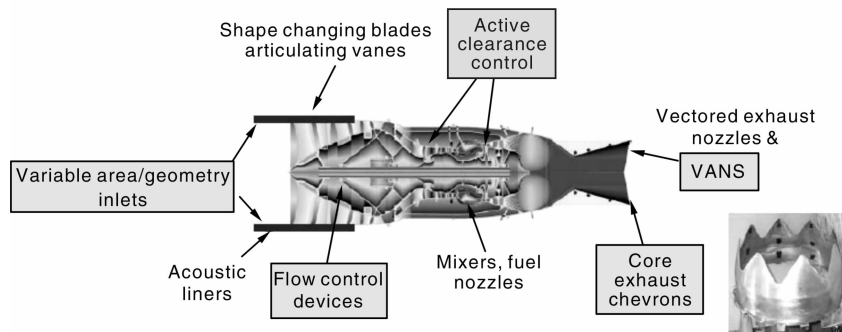


图 17 航空发动机中的 Ti 高温形状记忆合金应用

Fig. 17 Applications of Ti-Ni based high temperature SMA in aircraft engines

6 结 语

迄今为止,高温形状记忆合金的应用还不是很多,主要因为其形状记忆效应较低。采取合适的加工或者制备方法,提高合金的相变温度和形状记忆效应是当前 Ti-Ni 基高温形状记忆合金研究的重点和难点。随着实际应用需求的不断增加,对其基础研究不断的深入, Ti-Ni 基高温形状记忆合金的应用领域将会进一步得到扩展。

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. 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] Ma J, Karaman I, Noebe R D. High Temperature Shape Memory Alloys[J]. *International Materials Reviews*, 2010, 55(5): 257-315.
- [5] Schlossmacher P. Microstructural Investigation of a TiNiPd Shape Memory Thin Film[J]. *Materials Letters*, 1997, 31(1-2): 119-125.
- [6] Otsuka K, Ren X. Recent Developments in the Research of Shape Memory Alloys[J]. *Intermetallics*, 1999, 7: 511-528.
- [7] 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.
- [8] Suzuki Y, Xu Y, Morito S, *et al.* Effects of Boron Addition on Microstructure and Mechanical Properties of Ti-Pd-Ni High-Temperature Shape Memory Alloys[J]. *Materials Letters*, 1998, 36: 85 – 94.
- [9] Zarnetta R, Savan A, Thienhaus S, *et al.* Combinatorial Study of Phase Transformation Characteristics of a Ti-Ni-Pd Shape Memory thin Film Composition Spread in View of Microactuator Applications[J]. *Applied Surface Science*, 2007, 254(3): 743 – 748.
- [10] Brian Lina, Ken Gall, Hans J Maier, *et al.* Structure and Thermomechanical Behavior of NiTiPt Shape Memory Alloy Wires [J]. *Acta Biomaterialia*, 2009, 5(1): 257 – 267.
- [11] Meng X L, Cai W, Lau K T, *et al.* Phase Transformation and Microstructure of Quaternary TiNiHfCu High Temperature Shape Memory Alloy[J]. *Intermetallics*, 2005, 13(2): 197 – 201.
- [12] Meng X L, Cai W, Zhao L C. Effect of Aging on Martensitic Transformation and Microstructure in Ni-Riched TiNiHf Shape Memory Alloy[J]. *Scripta Materialia*, 2006, 54(9): 1 599 – 1 604.
- [13] Bigelow G S, Garg A, Padula S A, *et al.* Load-Biased Shape-Memory and Superelastic Properties of a Precipitation Strengthened High-Temperature $\text{Ni}_{50.3}\text{Ti}_{29.7}\text{Hf}_{20}$ Alloy[J]. *Scripta Materialia*, 2011, 64(8): 725 – 728.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] Zarnetta R, Takahashi R, Young M L, *et al.* Identification of Quaternary Shape Memory Alloys with Near-Zero Thermal Hysteresis and Unprecedented Functional Stability [J]. *Advanced Functional Materials*, 2010, 20: 1 917 – 1 923.
- [17] Pandurang M K, Shin D D, Carman G P. Shape Memory Behavior of High Temperature Ti-Ni-Pt Thin Films [J]. *Thin Solid Films*, 2006, 515(4): 1 938 – 1 941.
- [18] Kovarik L, Yang F, Garg A, *et al.* Structural Analysis of a New Precipitate Phase in High-Temperature TiNiPt Shape Memory Alloys[J]. *Acta Materialia*, 2010, 58: 4 660 – 4 673.
- [19] Gao Y, Zhou N, Yang F, *et al.* P-Phase Precipitation and Its Effect on Martensitic Transformation in (Ni, Pt)Ti Shape Memory Alloys[J]. *Acta Materialia*, 2012, 60(4): 1 514 – 1 527.
- [20] Sawaguchi T, Sato M, Ishida A. Microstructure and Shape Memory Behavior of $\text{Ti}_{51.2}(\text{Pd}_{27.0}\text{Ni}_{21.8})$ and $\text{Ti}_{49.5}(\text{Pd}_{28.5}\text{Ni}_{22.0})$ thin films[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2002, 332(1–2): 47 – 55.
- [21] Dalle F, Perrin E, Vermaut P, *et al.* Interface Mobility in $\text{Ni}_{49.8}\text{Ti}_{42.2}\text{Hf}_8$ Shape Memory Alloy[J]. *Acta Materialia*, 2002, 50: 3 557 – 3 565.
- [22] Zheng Y F, Cai W, Zhang J X, *et al.* High-Resolution Electron Microscopy Study on the Substructure of Ti-Ni-Hf B19' Martensite [J]. *Materials Letters*, 1998, 36: 142 – 147.
- [23] Zheng Y F, Zhao L C, Ye H Q. HREM Study on the Intervariant Structure of Ti-Ni-Hf B19' Martensite [J]. *Scripta Materialia*, 1998, 38(8): 1 249 – 1 253.
- [24] 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.
- [25] Noebe R D, Draper S, Gaydos D, *et al.* Effect of Thermomechanical Processing on the Microstructure, Properties, and Work Behavior of a $\text{Ti}_{50.5}\text{Ni}_{29.5}\text{Pt}_{20}$ High-Temperature Shape Memory Alloy[C]. Materials Park, OH, ASM International: Proc. Int. Conf. on “Shape Memory and Superelastic Technologies”, 2008: 409.
- [26] Quandt E, Halene C, Holleck H, *et al.* Sputter Deposition of TiNi, TiNiPd and TiPd Films Displaying the Two-Way Shape-Memory Effect[J]. *Sensor & Actuator A*, 1996, 53(1–3): 434 – 439.
- [27] PMohanchandra K, Shin D, Carman G P. Deposition and Characterization of Ti-Ni-Pd and Ti-Ni-Pt Shape Memory Alloy Thin Films [J]. *Smart Materials & Structure*, 2005, 14: S312 – S316.
- [28] Kockar B, Karaman I, Kim I J, *et al.* A Method to Enhance Cyclic Reversibility of NiTiHf High Temperature Shape Memory Alloys[J]. *Scripta Materialia*, 2006, 54: 2 203 – 2 208.
- [29] 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.
- [30] Meng X L, Zheng Y F, Wang Z, *et al.* Shape Memory Properties of the $\text{Ti}_{36}\text{Ni}_{49}\text{Hf}_{15}$ High Temperature Shape Memory Alloy[J]. *Materials Letters*, 2000, 45: 128 – 132.
- [31] 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: 85 – 94.
- [32] Kockar B, Atli K C, Ma J, *et al.* Role of Severe Plastic Deformation on the Cyclic Reversibility of a $\text{Ti}_{50.3}\text{Ni}_{33.7}\text{Pd}_{16}$ High Temperature Shape Memory Alloy [J]. *Acta Materialia*, 2010, 58(19): 6 411 – 6 420.
- [33] 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.
- [34] 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.
- [35] Sawaguchi T, Sato M, Ishida A. Grain-Size Effect on Shape-Memory Behavior of $\text{Ti}_{35.0}\text{Ni}_{49.7}\text{Zr}_{15.4}$ Thin Films[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2004, 35(1): 111 – 119.
- [36] Hudish G, Kaufman M J, Diercks D R, *et al.* Microstructure-Mechanical Property Relationships in Ti-Ni-Pt High Temperature Shape Memory Alloys[C]. Ohio: Hbcu/MI Stem Collaboration Symposium, July 7-9, 2010-dayton, ohio.