

NiTi 基高温记忆合金相变行为与组织性能研究进展

袁志山¹, 吝德智², 崔跃², 冯昭伟¹, 李君涛², 尚再艳², 朱明¹, 熊晓东¹, 王兴权¹

(1. 有研亿金新材料有限公司, 北京 102200)

(2. 有研医疗器械(北京)有限公司, 北京 102200)

摘要:总结了近年来国内外 Ni-Ti-Pd 和 Ni-Ti-Pt 高温镍钛形状记忆合金研究进展, 分析了化学成分、热机械处理和训练工艺等对高温记忆合金的马氏体相变行为、高温单程和双程记忆性能和循环使用性能稳定性等方面的影响。结果表明, Ni-Ti-Pd 和 Ni-Ti-Pt 高温镍钛形状记忆合金的相变温度、滞后宽度、高温马氏体变形与蠕变行为、高温循环特性等受显微组织影响显著。通过采取 Sc、B、Cu 等元素合金化、固溶和时效、冷轧退火处理, 有利于细化晶粒, 在基体析出细小弥散沉淀相, 如 Ti₂Ni 和 Ti₂(Ni, Pd)等, 起到固溶强化和沉淀强化作用, 改善高温记忆合金高温记忆性能。在一定应力条件下训练处理, 在基体形成具有特定应力场位错组态易于诱发挥优取向的马氏体变体形核, 从而提高高温单程和双程记忆性能和功能尺寸稳定性。

关键词: 高温记忆合金; 镍钛形状记忆合金; Ni-Ti-Pd; Ni-Ti-Pt; 双程记忆效应

中图分类号: TG132.3³; TG146.1⁵

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)07-2269-06

近年来,以 Ni-Ti-Pd 和 Ni-Ti-Pt 为代表的高温镍钛形状记忆合金得到了广泛的研究,以用作航空航天和核电等领域高端装备高温部位驱动功能部件。这些高温形状记忆合金具有较高的相变温度(可达 500 °C 以上)和窄滞后效应,但是在高温马氏体相变过程伴随着位错分解、回复和再结晶过程,同时位错滑移临界应力低,因此高温记忆性能、双程记忆效应和循环使用尺寸稳定性较差^[1,2]。因此,在研究二元镍钛合金基础上,国内外研究者先后开展了 Pt、Pd 和 Ni 含量,以及 B、Cu、Ta 和 Sc 等合金化元素对高温记忆合金显微结构、相变行为、高温记忆性能和尺寸、功能稳定性影响研究^[3-6]。结合热机械处理、固溶和时效、训练工艺、大变形量塑性变形或等通道转角挤压(Equal-Channel Angular Pressing, ECAE)工艺,细化晶粒和调控显微结构,获得发育完全的位错亚结构、理想的晶体组织和共格沉淀相形态,提高高温记忆合金高温(双程)记忆性能及其循环特性和稳定性^[7,8]。

本工作根据国内外高温记忆合金在组织和性能等方面的最新研究成果,对高温记忆合金的马氏体相变、高温记忆性能和双程记忆效应等方面的影响因素进行深入分析研究。

1 化学成分对高温记忆合金显微组织和性能的影响

Ni-Ti-Pd 和 Ni-Ti-Pt 系列高温形状记忆合金在高温和循环使用条件下,受热力学驱动行为影响,如回复、再结晶、相变诱发变形和蠕变变形等,组织内部位错等缺陷和显微结构不稳定,造成功能和尺寸不稳定,高温记忆性能下降。因此,提高合金高温临界滑移应力、改善高温记忆性能和功能、尺寸稳定性方面的技术研究,对高温记忆合金的应用尤为重要。包括多元合金化、热机械处理、固溶、时效强化、训练、大变形量加工及退火等等^[3,8]。

为提高高温记忆合金记忆性能,通常采取合金化的方法。研究表明, Ni-Ti-Pd 和 Ni-Ti-Pt 系列高温记忆合金添加 Pd、Pt 和 Au 等替代合金中的 Ni,相变温度显著提高。随 Pd 含量增加,通过固溶强化,室温马氏体相和高温母相临界滑移应力增加,相应的屈服强度增加,合金的高温记忆性能改善。随 Pd 含量增加,使相转变从 B 向 B19'转变为 B 向 B19 转变,马氏体和母相的相变晶体结构相容性增加,改善了高温记忆合金双程记忆性能,提高了热机械训练循环响应特性^[3,9]。在 Ni-Ti-Pd 合金中添加铜,随着 Pd 含量增加,在冷变形过程形成高密度点缺陷和位错等非均匀形核位置,以及由于条幅分解形成的应变诱发缺陷处,在低温退火或时效过程高密度纳米级 TiPdCu 和 Ti₂Pd 析出相优先在这些位置形核。由于 TiPdCu 和 Ti₂Pd 析出相

收稿日期: 2017-07-10

基金项目: 2015 年工业转型升级强基工程(TC150B5C0/03)

作者简介: 袁志山,男,1975 年生,博士,高级工程师,有研亿金新材料有限公司,北京 102200,电话: 010-80103388, E-mail: yuanzs@163.com

数量增加, 这些析出相在 500 °C 以上温度稳定存在, 使合金的滑移变形抗力提高, 蠕变和相变诱发滑移抗力提高, 并且抑制了回复和再结晶软化过程, 因此获得较大的回复应变, 高温记忆性能提高^[3]。Cu 元素的添加, 在形成高密度的析出相粒子的同时, 限制相变温度的提高, 保留了较多的残余母相, 在循环应力载荷作用下降低了总的回复应变。由于添加 Cu 的固溶强化作用, 增强了合金在高温和高应力热循环过程的蠕变抗力, 提高了高温循环尺寸稳定性^[10-12]。

通过添加 B 元素形成高熔点 TiB₂ 析出相, 细化晶粒和马氏体板条, 一方面增加合金室温塑韧性, 改善加工性; 另一方面, 提高高温记忆合金的高温临界滑移应力, 提高高温记忆性能。如 Ti₅₀Ni₂₀Pd₃₀ 合金添加 0.2%B, 在均匀化过程形成的 TiB₂ 析出相在晶内均匀分布, 晶粒明显细化, 合金的高温塑性提高 1 倍, 抗拉强度提高 70%。但是由于在均匀化过程形成的 TiB₂ 析出相粒子过于粗大, 影响了析出相沉淀强化效果, 对高温记忆合金相变温度、记忆回复率和可回复应变, 以及不同应力载荷热循环条件下的记忆性能没有明显影响^[13]。

通过添加 Hf、Zr、Sc、Ce 或 Ta 等元素提高高温记忆合金屈服强度, 从而提高高温记忆性能和尺寸稳定性^[8]。K. C. Atli 等发现, 通过 Sc 固溶强化母相基体, 提高母相屈服强度, 提高了高温热循环的稳定性。TiNi_{24.5}Pd₂₅ 中添加 0.5%(原子分数) 的 Sc, 由于固溶强化, 在 100 MPa 应力下温度循环试验可获得完全回复, 提高记忆性能和热循环尺寸稳定性^[12,14,15]。K. C. Atli 研究发现 Ti_{50.5}Ni_{24.5}Pd₂₅ 添加 1%Ta, 提高热循环尺寸稳定性, 可恢复应变略微降低, 获得窄应力滞后。添加 3%Ta, 可恢复应变有所改善, 添加 5%Ta, 尺寸稳定性明显改善, 可恢复应变降低, 断裂强度下降^[5]。

2 热机械处理对高温记忆合金显微组织和性能的影响

相对于 Ni-Ti-Hf 和 Ni-Ti-Zr 系列镍钛记忆合金, Ni-Ti-Pd 和 Ni-Ti-Pt 系列高温形状记忆合金的成本高, 但是冷热加工性能较好。而与二元镍钛合金相比加工性较差。Ni-Ti-Pd 和 Ni-Ti-Pt 系列高温形状记忆合金完全可恢复应变达到 4% 左右, 是一种理想的高温形状记忆合金。但是, 还需要通过热机械处理克服室温脆性和高温记忆性能衰减等问题。

Ni-Ti-Pd 和 Ni-Ti-Pt 系列高温记忆合金热机械处理主要集中在开展冷轧和退火以及 ECAE 等径角挤压特殊工艺方面的研究, 进一步细化晶粒, 改变组织内位错结构, 提高合金加工性及母相的屈服强度, 从而提高高温记忆性能^[7]。通过冷轧和后续退火, 通过回复

和再结晶细化晶粒, 控制晶粒内部组织结构, 并调节相变温度, 改善高温记忆性能。如 TiNi₃₀Pd₂₀ 合金经过冷轧在 400 °C 时效后显著改善了 250 °C 的记忆性能, 在 170 °C 拉伸 5.3% 应变条件下, 恢复率达到 100%, 而在固溶状态, 恢复率达到 100% 时, 合金拉伸最大应变只有 2.5%。热机械处理提高 Ni-Ti-Pd 形状记忆效应的原因在于提高合金的临界滑移应力, 抑制变形过程不可逆的滑移变形。在冷轧后较低温度退火, 马氏体中的位错密度很高, 使合金强化抑制马氏体的滑移变形, 增大临界滑移应力, 提高最大可回复应变。在较高温度退火, 易发生再结晶, 高密度位错消失, 临界滑移应力降低, 在变形过程中, 马氏体很容易发生滑移变形, 伴随马氏体变体的自协作和孪晶的形成, 造成记忆效应下降。

热机械处理提高 Ni-Ti-Pd 形状记忆效应的另一个机理是应力诱发马氏体逆相变恢复。在马氏体逆转变终了温度以上拉伸通常表现为超弹性, 但是由于冷轧及低温时效退火在合金基体内存在大量位错和细小析出相, 抑制了应力诱发马氏体逆相变的发生, 因此产生了高温记忆回复性能^[16]。H. Sadiq 报道冷加工合金在中等温度退火形成 R 相, 在再结晶温度以上退火 R 相消失^[17]。退火温度和时间对相变和再结晶行为产生影响, 如其内部位错组态及其特定应力场对马氏体相变有重要影响。冷加工后在较低温度退火, 有利于提高马氏体再取向临界应力, 由于内部缺陷及其应力场抑制马氏体界面的移动。在较高温度退火, 马氏体再取向临界应力下降。在再结晶温度以上退火, 由于缺陷消失, 又恢复到预定值。Y. Xu 在研究 TiNi₁₀Pd₄₀ 合金冷轧后不同温度退火相变行为及显微组织关系发现, 400 °C 时效为冷轧变形组织, 450 °C 时效观察到大量位错和孪晶, 但是没有发现亚晶粒结构, 发生了与位错消失或重组有关的回复现象^[18]。TiNi₁₀Pd₄₀ 合金马氏体逆相变终了温度为 511 °C, 在 500 °C 时效 1 h 形成细小亚晶粒结构, 在亚晶粒内部为孪晶。550 °C 以上时效, 形成了更多的晶粒和亚晶粒, 观察到大量马氏体变体。TiNi₂₀Pd₃₀ 合金和 TiNi₃₀Pd₂₀ 合金马氏体逆相变终了温度分别为 448 和 405 °C, 在 450 °C 退火后在基体发现位错和孪晶, 发生回复, 没有亚晶粒结构。TiPd₅₀ 合金马氏体逆相变终了温度约为 580 °C, 在 500 °C 退火则没有发现亚晶粒结构, 仅发生回复。因此, 退火温度选择受高温记忆合金的马氏体逆相变温度影响, 在不同温度退火过程回复和再结晶受马氏体逆相变和原子扩散控制。由于马氏体扩散速率较慢, 在马氏体逆相变温度以下易发生回复, 在马氏体逆相变温度以上易发生再结晶, 但是受 Pd 含量影响^[18]。

对高温记忆合金而言, 马氏体扩散的可能性取决于其转变温度 M_s/T_m 之比, M_s 和 T_m 分别为马氏体转变温度和合金的熔点。 M_s/T_m 比值介于 0.23~0.5, 显示出很强的马氏体时效效应。在时效过程马氏体变体内部孪晶等缺陷通过回复和再结晶消失, 相变温度升高。冷轧退火后在较低温度退火和缩短时间, 有利于获得细小的析出相, 同时保留冷轧马氏体内部引入的位错结构, 提高滑移变形抗力, 有利于提高高温记忆合金的相变温度和记忆性能如回复应变等^[3]。

经 ECAE 工艺处理 TiNi_{33.7}Pd₁₆ 合金晶粒细化, (亚) 晶粒尺寸达到 100 nm, 其热(机械)循环相变过程稳定性明显改善。由于位错滑移临界应力提高, 热循环过程不可逆回复应变减小。但是由于相变体积和晶界约束限制马氏体再取向和去孪晶过程, 因此可恢复应变水平降低^[7]。K. C. Atli 等研究发现, 通过 ECAE 工艺的大变形量加工变形及随后退火, 结合 Sc 微合金化, 可以使 TiNi_{24.5}Pd₂₅ 高温记忆合金获得纳米级晶粒(及孪晶), 获得较高的屈服强度, 从而改善恒应力载荷条件下热机械循环的尺寸稳定性^[19-21]。

3 固溶时效对高温记忆合金显微组织和性能的影响

固溶处理能够显著改善高温记忆合金铸锭化学成分和显微组织均匀性, 是提高高温记忆性能的重要手段^[22]。铸锭冶金是制备高温记忆合金的主要方法。其中真空自耗熔炼为了获得均匀化学成分需要多次熔炼, 导致增氧, 但是化学成分均匀性仍然欠佳。真空感应熔炼能够获得较好的化学成分均匀性, 但是 Ti 和石墨坩埚或氧化钙坩埚发生化学反应, 生成 TiC 碳化物或 Ti₂NiO_x 等氧化物, 使化学成分配比发生变化, 使相变温度产生较大波动。固溶处理很容易消除凝固过程形成的富钛相 Ti₂Ni 和富镍相 TiNi₃, 但是不容易消除 Ti₂NiO_x 等氧化物, 其熔点约为 980 °C。因此, 近年来开始探索新熔炼工艺制备高温记忆合金。通过固溶使合金化元素充分发挥固溶强化的作用, 从而提高高温记忆合金的记忆性能, 如在 Ni-Ti-Pd 合金中添加 Ta, 由于晶格应变产生较强的固溶强化效果^[20]。

固溶处理能够消除或改善冷加工或热加工对合金组织的影响, 随后的时效或再结晶处理能改善高温记忆性能响应特性和相变温度稳定性。高温固溶获得均匀的化学成分和显微组织, 消除热加工和冷加工形成大量的析出相和位错, 从而为后续时效形成有利的析出相形态和位错组态提供组织准备。在冷加工过程形成的强织构, 使循环重复使用性能变差, 在再结晶温度以下时效或退火后循环重复使用, 性能稳定性明显改善。当相变温度较高时, 在马氏体逆相变开始温

度以下进行时效处理, 回复和再结晶过程会导致相变温度升高, 对合金的长期使用性能产生破坏。通过合适的时效处理, 保留和改变冷加工过程产生的位错结构, 能够提高滑移临界应力, 提高合金母相强度, 是提高高温记忆性能的有效手段。

田青超等研究对比了 TiNi_{19.4}Pd₃₀ 合金在 1000 °C 均匀化处理 5 h 后炉冷和水冷的组织和性能^[23]。结果表明, 经炉冷合金具有一步相变行为, 在相同应变载荷下炉冷的记忆回复率高于水冷合金。2 种断口形貌都呈现脆性断裂特征, 但是炉冷试样解理刻面和河流上具有较多的空洞或韧窝。经过均匀化处理, 凝固过程形成的大量析出物重新溶解到基体中形成固溶体, 炉冷过程第二相充分析出, 改变了基体化学成分。第二相可以起到强化基体的作用, 提高记忆性能。第二相是形成韧窝的策源地, 提高合金的强韧性。水冷过程析出被抑制, 室温马氏体的晶格畸变将更为严重, 从而产生单斜的 B19' 马氏体。B19' 马氏体的弹性模量较 B19 马氏体高 10 GPa, 这导致了合金抗拉强度、塑性和形状记忆性能的下降。

Y. Sasaki 等研究发现, TiNi₂₇Pd₂₅ 合金和 NiTiPt 合金在时效过程析出 P 相, 尽管获得较好的尺寸稳定性, 但是由于非变形的第二相的存在使相变应变受到抑制^[24]。研究发现, TiNi_{37.5}Pd_{16.5} 合金在 400 °C 时效 1 h 析出 P₁ 相, 在 450 °C 时效先析出 P₁ 相后再析出 P 相。在 500 °C 时效析出为 P₁ 相。M. Matsuda 等研究 Ti-Pd 合金中时效析出 Ti₂Pd 相形貌和结构, 发现在马氏体逆相变终止温度 A_f 以上时效时析出的 Ti₂Pd 粒子 C 轴与母相 B2 基体取向关系是垂直的, Ti₂Pd 粒子 C 轴与 B19 基体取向关系是平行的^[25]。Ti₂Pd 粒子优先在孪晶马氏体的孪晶边界析出, 在富 Ti 的 Ni-Ti-Pd 高温合金中沉淀相析出受此影响^[25]。在富 Ti 的 TiNi_{19.4}Pd₃₀ 合金在 500 °C 时效过程, 由于细小弥散均匀分布的 Ti₂Ni 型沉淀相析出, 改变基体成分, 相变温度略有降低。但是在 6% 加载和卸载应变应力曲线中回复率达到 90%, 合金的记忆性能得到改善^[26]。

4 训练工艺对高温记忆合金显微组织和性能的影响

训练是一种循环使用的热机械处理工艺, 通过应力变化或温度变化, 发生马氏体和母相转变, 改善高温记忆合金记忆行为, 获得稳定和可靠的单程或双程记忆性能, 包括形状记忆训练、应力诱发马氏体相变训练和恒应力条件下热循环训练^[27]。训练过程循环的温度或应力诱发相变, 使显微组织内部产生相变诱发缺陷, 产生稳定和饱和的位错结构, 发生加工硬化, 提高母相屈服强度, 从而提高尺寸的稳定性和记忆性

能。训练过程形成择优取向位错组态具有特定取向的应力场, 这些应力场在没有外部应力条件下能够诱发特定取向的马氏体变体形成, 从而有利于提高训练效果, 促进形成双程记忆效应。由于高温记忆合金相变温度高, 在相变过程和训练过程发生相变诱发滑移变形, 同时会发生蠕变变形。蠕变形成随机分布的位错组态, 促使复合孪晶(变形孪晶)在析出相或缺陷等形核点非均匀形核, 影响回复性能。由于位错钉扎和堆积, 应力诱发马氏体相变引起滑移行为产生局部应力集中, 形成残留马氏体影响相变循环特性^[28]。

高温记忆合金可以通过维持初始尺寸和记忆性能的循环次数来评价功能疲劳寿命, 通过包括相变温度、可回复应变和驱动应力等表征记忆性能。因为训练可以提高相变温度和记忆性能, 因此可以提高功能疲劳寿命。热滞后宽度是评价记忆合金疲劳寿命的重要指标。相变过程晶格粘滞、相变切变和体积变化产生的结构缺陷造成能量损失, 而窄滞后相变温度意味着在热机械循环过程产生更少的缺陷, 从而会具有较高的疲劳寿命。最近的研究结果表明, 窄热滞后与马氏体和母相之间晶体结构错配度, 以及相变生成的位错缺陷数量有关。这种马氏体与母相之间的晶体结构相容性受化学成分如 Pd、Cu 含量及热机械训练影响。高温记忆合金在受应力载荷循环过程晶体结构的相容性对尺寸稳定性产生影响。K. C. Atli 的研究结果表明, Ni-Ti-Pd 合金可以在较宽的应力范围内进行训练, 并且在较少的循环次数条件实现尺寸稳定性, 并且产生较小的残余应变^[19]。

训练工艺对高温记忆合金的高温相变行为产生显著影响。如 TiNi₁₉Pd₃₀ 合金经冷轧和 400 °C 时效退火后, 在室温反复拉伸变形, 随变形量增大, 合金的记忆回复率变低; 在相同应力条件下反复拉伸多次后则表现为超弹性。在 260 °C (A_f 点) 附近及以上温度反复拉伸, 开始表现出记忆性能, 在反复拉伸至相同应力水平条件下, 在 300 °C 加热后记忆回复率增加, 可以获得 100% 的回复率, 获得稳定的应力应变回线。在反复拉伸多次后则表现为超弹性^[16]。在马氏体逆相变终了温度 (A_f 点) 附近及以上温度反复拉伸, 随着拉伸次数增加, 基体参与应力诱发马氏体相的母相数量增加, 在母相及马氏体相的变形过程会形成弹性滞后回线和线性伪弹性回线。

双程记忆性能应变程度和稳定性受热循环训练应力水平和上限训练温度影响。W. Cai 等研究发现 TiNi_{19.4}Pd₃₀ 合金经恒定载荷热循环训练, 由于引入位错缺陷, 马氏体相变开始温度 (M_s)、相变应变和总残余应变随循环次数增加而增加^[29]。随施加载荷增加,

改善效果更明显。因此, 循环训练稳定了马氏体相变和形状记忆性能。TiNi_{24.5}Pd₂₅ 合金和 TiNi_{24.5}Pd₂₅Sc_{0.5} 合金的双程记忆应变程度和训练应力呈现正相关, 而二元 TiNi_{49.9} 合金双程记忆应变程度和训练应力呈现负相关。上限训练温度对双程记忆训练的效果产生影响, 如 TiNi_{28.5}Pd₂₁ 合金在较高的上限训练温度附近训练热循环, 导致训练中形成的有利位错结构消失, 从而无法产生双程记忆效应^[9]。

5 高温记忆合金的应用领域和研究热点

形状记忆合金驱动器和连接紧固件具有结构简单、紧凑、轻质、免维护和静音等优点, 是一种理想的高输出功、大位移的固态驱动器, 集感温和驱动于一体, 实现驱动、分离、释放、解锁和紧固等功能。镍钛形状记忆合金已经被广泛用于航空航天领域替代传统的火工爆炸装置和液动、气动和电动驱动器以及电磁结构^[5]。二元镍钛合金的马氏体相变温度较低, 因此其工作温度通常低于 100 °C。近年来, 使用温度高于 100 °C 的高温记忆合金驱动件和紧固件在航空航天、电厂电力设备、电子器件、空间探索、油气开发、汽车和化工等领域得到广泛的应用, 成为研究热点^[30]。最近美国航空航天局(NASA) 展示了可用于喷气发动机部件的高温形状记忆合金, 由此激发了对各种高温形状记忆合金的研究动力。其中有研究探讨了相变温度约为 300 °C 的 Ni-Ti-Pt 合金用于喷气发动机可变进气口流量控制, 以及排气喷口自适应装置上减少噪声和辐射等的应用。此外还有相变温度为 250 °C 的 Ni-Ti-PdPt 合金、具有双程记忆效应相变温度为 248.17 °C 附近 Ni-Ti-Hf 合金和相变温度达 359 °C 的 CuAlNb 形状记忆合金等的应用研究^[31,32]。这些研究均还处于试验阶段, 但主要集中在相变温度在 300 °C 以下的形状记忆合金应用研究。在航空涡轮发动机的空气压缩机或者涡轮部分间隙控制等等, 可以考虑使用 Ni-Ti-Pt 和 Ni-Ti-Pd 系列高温形状记忆合金。目前 NASA 开展了使用高温形状记忆合金开发“智能机翼”以及发动机智能调节进气口等方面的研究^[15,33]。由于 Ni-Ti-Pd 系列高温形状记忆合金具有相变温度滞后窄的特性, 因此在制成驱动器时可实现快速驱动, 其响应速度较二元 Ti-Ni 合金更快^[34]。Ni-Ti-Pd 和 Ni-Ti-Pt 系列高温记忆合金相变温度可达 500 °C 以上, 具有较高的相变温度和窄滞后效应、具有较大的可回复应变、输出功率高和较好的加工性。添加 Pt、Pd 和 Au 元素后, 母相和马氏体相的相容性增加, 有利于减小应力和温度滞后, 减少迟滞形成的缺陷数量, 从而有利于提高驱动件的响应性、疲劳强度和断裂强

度。因此, Ni-Ti-Pd 和 Ni-Ti-Pt 系列高温记忆合金作为火箭发动机等装备使用高温驱动元件具有巨大的潜力^[35]。

6 结束语

国内研究院所和高校对 Ti-Pd 合金、Ni-Ti-Pd 和 Ni-Ti-Pt 等合金的马氏体相变、显微组织和形状记忆效应等方面进行了广泛的研究。研究机构包括昆明贵金属研究所、北京航空航天大学等。TiPd₅₀ 合金的相变温度 A_f 为 587 °C, 相变温度滞后为 45 °C, 固溶处理后形状记忆效应随着起始恢复温度的升高而增大, 弯曲循环亦可改善形状记忆效应, 恢复率可达 90% 以上。二元 Ti-Pd 合金或金属间化合物具有很高的 M_s 点, 但需要解决其脆化问题^[36]。在高温下形状记忆合金容易发生高温蠕变, 因此要进一步研究改善其循环特性。要在高温下具有稳定的形状回复循环性能, 就有必要提高形状记忆合金高温强度及蠕变性能, 而这又会引起加工性能的下降^[15]。三元 Ni-Ti-Pd 合金中 Pd 含量高于 33% 时, 相变温度显著提高, 达到 40% 时, M_s 点达到 379.8 °C, 但是 Pd 含量高, 会在基体形成半连续的 Ti₂(Ni,Pd) 沉淀相, 降低加工性^[37]。Ni-Ti-Pd 和 Ni-Ti-Pt 系列高温记忆合金仍然面临着韧化问题, 需要提高加工性, 以满足诸如火灾报警、过热预警、自动保护系统温度监测与控制以及火箭发动机、核电安全装置等高温场合驱动的需要。因此, 还需继续深入开展热机械处理, Sc、B、Cu 合金化, 冷轧和退火, 训练工艺改善高温记忆性能机理研究, 提高高温记忆合金的韧性, 改善高温(双程)记忆性能和循环使用性能。

参考文献 References

- [1] Firstov G S, Humbeek J V, Koval Y N. *Materials Science and Engineering A*[J], 2004, 378: 2
- [2] Bigelow G S, Padula S A, Garg A *et al.* *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2010, 41: 3065
- [3] Imahashi M, Khan M I, Kim H Y *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2014, 602: 19
- [4] Coppa A C, Kapoor M, Noebe R *et al.* *Intermetallics*[J], 2015, 67: 56
- [5] Atli K C, Karaman I, Noebe R D. *Materials Science and Engineering A*[J], 2014, 613: 250
- [6] Kovarik L, Yang F, Garg A *et al.* *Acta Materialia*[J], 2010, 58: 4660
- [7] Kockar B, Atli K C, Ma J *et al.* *Acta Materialia*[J], 2010, 58: 6411
- [8] Ramaiah K V, Saikrishna C N, Bhagyaraj J *et al.* *Intermetallics*[J], 2013, 40: 10
- [9] Atli K C, Karaman I, Noebe R D *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2013, 560: 653
- [10] Khan M I, Kim H Y, Nam T H *et al.* *Acta Materialia*[J], 2012, 60: 5900
- [11] Khan M I, Kim H Y, Namigata Y *et al.* *Acta Materialia*[J], 2013, 61: 4797
- [12] Khan M I, Kim H Y, Nam T H *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2013, 577(S): 383
- [13] Suzuki Y, Xu Y, Morito S *et al.* *Materials Letters*[J], 1998, 36: 85
- [14] Atli K C, Karaman I, Noebe R D *et al.* *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2010, 41: 2485
- [15] Wu Quanxing(吴全兴). *Titanium Industry Progress*(钛工业进展)[J], 2014, 31(2): 45
- [16] Tian Qingchao(田青超), Wu Jiansheng(吴建生). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2001, 37(6): 658
- [17] Sadiq H, Wong M B, Mahaidi R A *et al.* *Smart Mater Struct*[J], 2010, 19: 035
- [18] Xu Y, Shimizu S, Suzuki Y *et al.* *Acta Materialia*[J], 1997, 45: 1503
- [19] Atli K C, Franco B E, Karamana I *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2013, 574: 9
- [20] Atli K C, Karamana I, Noebe R D *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2011, 64: 315
- [21] Atli K C, Karamana I, Noebe R D. *Acta Material*[J], 2011, 59: 4747
- [22] Kabiri Y, Kermanpur A, Foroozmehr A. *Vacuum*[J], 2012, 86: 1073
- [23] Tian Qingchao(田青超), Wu Jiansheng(吴建生). *Materials for Mechanical Engineering*(机械工程材料)[J], 2003, 27(7): 38
- [24] Suzuki Y, Xu Y, Morito S *et al.* *Materials Letters*[J], 1998, 36: 85
- [25] Matsuda M, Hashimoto D, Solomon V C *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2006, 438-440: 821
- [26] Shirmizu S, Xu Y, Okunishi E *et al.* *Materials Letters*[J], 1998, 34: 23
- [27] Meng X L, Zheng Y F, Cai W *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2004, 372: 180
- [28] Parikshith K K, Dimitris C L *et al.* *Acta Materialia*[J], 2010, 58: 1618
- [29] Cai W, Tanaka S, Otsuka K. *Materials Science Forum*[J], 2000, 327-328: 279

- [30] Rios O, Noebe R, Biles T *et al.* *Proceedings of SPIE*[C]. San Diego: the Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers, 2005
- [31] Meng Xianglong(孟祥龙), Cai Wei(蔡伟), Zhao Liancheng(赵连城). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(3): 355
- [32] Gao Zhiyong(高智勇), Li Min(李民), Tong Yunxiang(佟运祥) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(9): 1560
- [33] Bozzolo G, Mosca H O, Noebe R D. *Intermetallics*[J], 2007, 15: 901
- [34] Cai Wei(蔡伟), Meng Xianglong(孟祥龙), Zhao Xinqing(赵新青) *et al.* *Materials China*(中国材料进展)[J], 2012, 31(12): 40
- [35] Shi H, Delville R, Srivastava V *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 582: 703
- [36] Zhang Jie(张婕), Zhang Qingguo(张庆国), Hu Xin(胡新) *et al.* *Precious Metals*(贵金属)[J], 2001, 22(3): 30
- [37] Xu Huibin(徐惠彬), Jiang Chengbao(蒋成保), Gong Shengkai(宫声凯). *Chinese Journal of Aeronautics*(航空学报)[J], 2000, 21(c00): 20

Research Progress on the Phase Transformation Behavior, Microstructure and Property of NiTi Based High Temperature Shape Memory Alloys

Yuan Zhishan¹, Lin Dezhi², Cui Yue², Feng Zhaowei¹, Li Juntao², Shang Zaiyan², Zhu Ming¹, Xiong Xiaodong¹, Wang Xingquan¹

(1. Grikin Advanced Materials Co., Ltd, Beijing 102200, China)

(2. GRIMED Medical (Beijing) Co., Ltd, Beijing 102200, China)

Abstract: The research progress on the Ni-Ti-Pd and Ni-Ti-Pt high temperature shape memory alloys in China and abroad in recent years were reviewed, and the influence of chemical composition, thermal mechanical treatment and the training process on martensitic transformation, high temperature performance of one-way and two-way shape memory effect, and functional stability during repeated thermomechanical cycling of high temperature shape memory alloy were analyzed. The results show that the transformation temperature, the width of transformation hysteresis, high temperature martensitic transformation, creep behavior, and high temperature thermal cycling properties of Ni-Ti-Pd and Ni-Ti-Pt high temperature nickel-titanium shape memory alloys, are significantly affected by the microstructures. The refinement of grain structure is achieved by the addition of Sc, Cu, or B elements, and cold rolling followed by annealing treatments, and the fine dispersed precipitates of Ti₂Ni and Ti₂(Ni, Pd) distributed in the matrix are produced by solid solution and aging. These microstructures are beneficial to the improvement of the high temperature shape memory properties, by the effect of solid solution hardening and precipitation hardening. The preferentially oriented martensite variants, nucleated on the dislocation arrays with the specific stress field obtained during the training under a constant stress are found to improve the one-way and two-way shape memory properties, and the stability of the functional properties and the size of the high temperature shape memory alloys.

Key words: high temperature shape memory alloy; NiTi shape memory alloy; Ni-Ti-Pd; Ni-Ti-Pt; two-way shape memory effect

Corresponding author: Yuan Zhishan, Ph. D., Senior Engineer, Grikin Advanced Materials Co., Ltd, Beijing 102200, P. R. China, Tel: 0086-10-80103388, E-mail: yzs@grikin.com