

## 固溶时效态 Ti-Ni 合金相变行为与 Ni 含量的关系\*

贺志荣<sup>1,2)</sup> 周敬恩<sup>1)</sup> 宫崎修一<sup>3)</sup>

1) 西安交通大学金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049

2) 陕西理工学院材料科学与工程系, 汉中 723003

3) 筑波大学物质工学系, 茨城县 305-8573, 日本

**摘要** 固溶淬火态  $Ti_{100-x}Ni_x$  合金中,  $x=40.0-49.0$  时, 合金的马氏体相变 ( $MT$ ) 温度 ( $T_M$ )、热滞 ( $\Delta T_M$ ) 不变, 相变热 ( $\Delta H_M$ ) 升高;  $x=49.0-52.0$  时, 合金的  $T_M$  和  $\Delta H_M$  急剧下降,  $\Delta T_M$  急剧升高;  $x=52.0-56.0$  时, 合金的  $T_M$  和  $\Delta H_M$  升高,  $\Delta T_M$  降低;  $x=56.0-70.0$  时, 合金的  $T_M$  和  $\Delta T_M$  变化不大,  $\Delta H_M$  下降。673 K 时效态  $Ti_{100-x}Ni_x$  合金中,  $x=40.0-50.0$  时, 合金发生  $MT$ , 不存在时效效应;  $x=50.5-70.0$  时, 合金既发生  $MT$  又发生  $R$  相相变 ( $RT$ ) 且具有时效效应。随时效时间 ( $t_A$ ) 延长,  $T_M$  和  $\Delta H_M$  先下降后上升,  $\Delta T_M$  下降。  $T_R$  随  $x$  增加保持不变, 随  $t_A$  延长而升高。  $\Delta T_R$  对  $x$  和  $t_A$  不敏感。  $\Delta H_R$  对  $x$  和  $t_A$  都十分敏感。  $x=40.0-50.0$  和  $x=50.5-70.0$  合金的室温组织分别为  $M+TiNi_2$  和  $A$ (母相)+析出物。随  $x$  增加或  $t_A$  延长,  $x=50.5-70.0$  的合金中析出物数量增多。

**关键词** Ti-Ni 合金, 形状记忆合金, 固溶处理, 时效, 相变

**中图分类号** TG115

**文献标识码** A

**文章编号** 0412-1961(2003)06-0617-06

## RELATIONSHIP BETWEEN TRANSFORMATION BEHAVIORS AND Ni CONTENT IN SOLUTION-AGED Ti-Ni ALLOYS

HE Zhirong<sup>1,2)</sup>, ZHOU Jing'en<sup>1)</sup>, Miyazaki Shuichi<sup>3)</sup>

1) State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049

2) Department of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723003

3) Institute of Materials Science, University of Tsukuba, Tsukuba, Ibaraki 305-8573, Japan

Correspondent: HE Zhirong, professor, Tel: (0916)2113982, E-mail: jzhou@mail.lib.xjtu.edu.cn

Supported by Key Natural Science Foundation of Education Bureau of Shaanxi Province

(No.95JZK14) and China Scholarship Council

Manuscript received 2002-08-22, in revised form 2002-11-06

**ABSTRACT** For the solutionquenched  $Ti_{100-x}Ni_x$  alloys, when  $x=40.0-49.0$ , the martensitic transformation ( $MT$ ) temperature ( $T_M$ ) and temperature hysteresis ( $\Delta T_M$ ) of alloys are constant, and the  $MT$  heat ( $\Delta H_M$ ) of alloys increases with in creasing  $x$ ; when  $x=49.0-52.0$ , the  $T_M$  and  $\Delta H_M$  decrease, and the  $\Delta T_M$  increases drastically; when  $x=52.0-56.0$ , the  $T_M$  and  $\Delta H_M$  increase, and the  $\Delta T_M$  decreases; when  $x=56.0-70.0$ , the  $T_M$  and  $\Delta T_M$  are nearly of no change, and the  $\Delta H_M$  decreases. When  $x=40.0-50.0$  for the 673 K aged  $Ti_{100-x}Ni_x$  alloys, the  $MT$  occurs in alloys which have no aging effects; when  $x=50.5-70.0$ , the  $MT$  and the  $R$  phase transformation occur in alloys which have aging effects. The  $T_M$  and  $\Delta H_M$  decrease first and then increase, and  $\Delta T_M$  decreases with increasing aging time ( $t_A$ ). The  $T_R$  is not sensitive to  $x$ , but sensitive to  $t_A$ . The  $T_R$  is constant with increasing  $x$ , and increases with increasing  $t_A$ . The  $\Delta T_R$  is constant and not sensitive to  $x$  and  $t_A$ . The  $\Delta H_R$  is extremely sensitive to  $x$  and  $t_A$ . When  $x=40.0-50.0$  and  $x=50.5-70.0$ , the room temperature microstructures of Ti-Ni alloys are  $M$  with  $TiNi_2$ , and  $A$  (parent phase) with precipitates, respectively. When  $x=50.5-70.0$ , the volume fractions of precipitates in Ti-Ni alloys increase with increasing  $x$  or  $t_A$ .

**KEY WORDS** Ti-Ni alloy, shape memory alloy, solution treatment, aging, phase transformation

\* 陕西省教育厅重点科研项目 95JZK14 和国家留学基金管理委员会资助

收到初稿日期: 2002-08-22, 收到修改稿日期: 2002-11-06

作者简介: 贺志荣, 男, 1960 年生, 教授, 博士生

形状记忆合金 (SMA) 具有记忆给定形状的能力。在 SMA 中, Ti-Ni 合金的形状记忆效应 (SME) 和超弹性 (SE) 特性良好。该合金的 SME 和 SE 来源于马氏体相变 (MT) 和 R 相相变 (RT)<sup>[1]</sup>。

为了理解和改进 Ti-Ni 合金的 SME 和 SE, 人们已就成分<sup>[2,3]</sup>, 热处理<sup>[4,5]</sup>, 冷、热加工<sup>[6-8]</sup> 和热循环<sup>[9,10]</sup> 等对近等原子比 Ti-Ni 合金的 MT 和 RT 行为的影响进行了大量研究. 根据成分或热处理不同, Ti-Ni 合金冷却时可以发生一阶段 A-M 相变, 也可以发生二阶段 A-R-M 相变, 甚至三阶段 A-R-M1-M2 相变<sup>[11]</sup>. 其中 A 代表母相 B2(CsCl 型结构); M 代表马氏体 B19'(单斜结构); R 代表 R 相(菱方结构)<sup>[12]</sup>. 不管那种相变都与 B2 相有关, 由 Ti-Ni 二元合金相图可知, 出现 B2 相的 Ni 含量范围是 33.3%—75.0%(原子分数)<sup>[3]</sup>. 目前对该成分范围 Ti-Ni 合金相变行为的系统研究尚不多. 尽管文献<sup>[13]</sup> 对 Ti-(33.3%—75.0%)Ni 合金的相变行为进行过报道, 但对该合金的组织 and 相变行为与 Ni 含量和时效时间( $t_A$ ) 的关系尚未进行系统的分析评价. 本文旨在系统研究 Ni 含量和  $t_A$  对固溶、时效态 Ti-(33.3%—75.0%)Ni 合金组织和相变行为的影响.

## 1 实验方法

以纯度为分别为 99.7% 和 99.9%(质量分数) 的海绵钛和电解镍为原料, 在氩气保护下, 用电弧熔炼法制作了 20 种  $Ti_{100-x}Ni_x$  ( $x=33.3, 40, 45, 48, 48.5, 49, 49.5, 50, 50.5, 51, 51.5, 52, 53, 55, 56, 58, 60, 65, 70$  和  $75$ , 原子分数, %) 合金. 为确保成分均匀, 合金铸块在水冷铜坩锅中至少反复熔化 6 次. 在熔炼过程中用纯 Ti 作为杂质气体的吸收剂. 试样从铸块中心截取, 封入真空石英管中, 在 973 K 进行 1 h 固溶处理后水冷; 将部分固溶淬火试样封入真空石英管中, 在 673 K 分别进行 0.5—100 h 时效处理后水冷.

利用 Shimadzu DSC-50 型示差扫描量热仪 (DSC) 分析合金的相变行为 (相变温度、热滞和相变热), 温度范围为 150—400 K, 加热冷却速率为 10 K/min. 用 MEF3 型光学显微镜 (OM) 和 Hitachi S-2700 型扫描电子显微镜 (SEM) 及其配置的能谱仪 (EDXS) 分析合金的组织, 腐蚀剂为 HF : HNO<sub>3</sub> : H<sub>2</sub>O = 1 : 4 : 5 (体积比).

为减少测量误差, 用 DSC 曲线上相变峰温度表示相变温度, 如  $T_M$  和  $T_A$  分别表示正、逆 MT 温度;  $T_R$  和  $T_R'$  分别表示正、逆 RT 温度. 用  $\Delta T_M = T_A - T_M$  和  $\Delta T_R = T_R - T_R'$  分别表示 MT 和 RT 热滞. 用  $\Delta H_M$  和  $\Delta H_R$  分别表示 M 和 R 相变热.

## 2 实验结果

实验表明,  $Ti_2Ni$  ( $x=33.3$ ) 和  $TiNi_3$  ( $x=75.0$ ) 合金不发生相变;  $x=40.0$ —70.0 的固溶淬火态和  $x=40.0$ —50.0 的时效态 Ti-Ni 合金只发生 MT, 不发生 RT;  $x=50.5$ —70.0 的时效态 Ti-Ni 合金既发生 MT, 又发生 RT, 其中 673 K 短时间 ( $t_A \leq 1$  h) 时效态  $x=51.5$ —70.0 合金只发生 RT, 经过 5—10 h 时效后 MT 才出现. Ti-Ni 合金的典型 DSC 曲线在文献<sup>[13, 14]</sup> 中已有详细

描述.

### 2.1 相变温度

相变温度的高低影响着 SMA 的应用范围. 图 1a 给出了  $x$  和  $t_A$  对固溶时效态 Ti-Ni 合金  $T_M$  和  $T_R$  温度的影响. 由于 673 K 短时效态  $x=51.5$ —70.0 合金未发生 MT, 故图 1a 仅给出了固溶淬火态 ( $t_A=0$  h), 在 673 K 下 10 和 100 h 时效态合金的  $T_M$  值 (以下所述的热滞和相变热的情况相同).

由图可见, RT 存在于  $x=50.5$ —70.0 合金中.  $T_R$ — $x$ — $t_A$  关系比较简单,  $T_R$  温度几乎不随  $x$  的变化而变, 但随  $t_A$  的延长而升高. 当  $t_A$  从 0.5 h 延长至 100 h 时,  $T_R$  从 297 K 上升为 318 K.  $T_M$ — $x$ — $t_A$  关系比较复杂. 固溶淬火态 Ti-Ni 合金的  $T_M$  与  $x$  的关系如下.  $x=40.0$ —49.0 合金的  $T_M$  很高且为定值 (342 K);  $x=49.5$ —50.0 合金的  $T_M$  亦为定值 (313 K);  $x=50.0$ —52.0 合金的  $T_M$  对  $x$  很敏感,  $x$  每增加 1%,  $T_M$  约下降 37—102 K;  $x=52.0$ —56.0 合金的  $T_M$  随  $x$  的增加而直线升高;  $x=56.0$ —70.0 合金的  $T_M$  又为定值 (197 K). 时效态  $x=40.0$ —50.0 合金的  $T_M$  和  $x$  的关系与固溶淬火态合金相同. 673 K 时效态  $x=50.5$ —70.0 合金的  $T_M$  和  $x$  的关系与固溶淬火态合金类似, 并受  $t_A$  影响. 随  $t_A$  延长,  $T_M$  先下降后上升.

### 2.2 热滞

热滞的大小影响着 SMA 的应用类型, 热滞小者作传感元件, 热滞大者作联接元件<sup>[15]</sup>.  $x$  和  $t_A$  对固溶时效态 Ti-Ni 合金 MT 和 RT 热滞  $\Delta T_M$  和  $\Delta T_R$  的影响如图 1b 所示. 显然, RT 的显著特点是  $\Delta T_R$  很小 (约 4 K), 且不随  $x$  和  $t_A$  的变化而变, 而  $\Delta T_M$  比较大 (约 30 K) 且  $\Delta T_M$ — $x$ — $t_A$  呈复杂的变化关系.

固溶淬火态 Ti-Ni 合金的  $\Delta T_M$  与  $x$  的关系如下:  $x=40.0$ —49.0 合金的  $\Delta T_M$  几乎保持定值 (约 32 K);  $x=49.0$ —50.5 合金的  $\Delta T_M$  随  $x$  增加而下降, 最小值 (约 23 K) 在  $x=50.5$  处取得;  $x=50.5$ —53.0 合金的  $\Delta T_M$  随  $x$  增加急剧升高, 在  $x=53.0$  处达最大值 (约 38 K);  $x=53.0$ —55.0 合金的  $\Delta T_M$  又直线下降;  $x=55.0$ —70.0 合金的  $\Delta T_M$  几乎保持定值 (约 33 K).

时效态 Ti-Ni 合金的  $\Delta T_M$  与  $x$  的关系与固溶淬火态类似.  $x=40.0$ —50.0 合金的  $\Delta T_M$  与固溶淬火态相同, 为一定值且不受  $t_A$  影响.  $x=50.5$ —70.0 合金的  $\Delta T_M$  受时效影响很大. 时效态合金的  $\Delta T_M$  高于固溶淬火态, 随  $t_A$  延长  $\Delta T_M$  减少. 例如固溶淬火态  $x=51.0$  合金的  $\Delta T_M$  为 25.2 K, 而时效态  $x=51.0$  合金当  $t_A$  从 10 h 延长至 100 h 后,  $\Delta T_M$  从 86 K 减少到 52 K.

### 2.3 相变热

相变热是用来衡量合金相变进行的程度, 该值越大说明相变进行得越充分<sup>[6]</sup>. 图 1c 示出了  $x$  和  $t_A$  对固溶时效态 Ti-Ni 合金  $\Delta H_M$  的影响. 固溶淬火态 Ti-Ni 合金

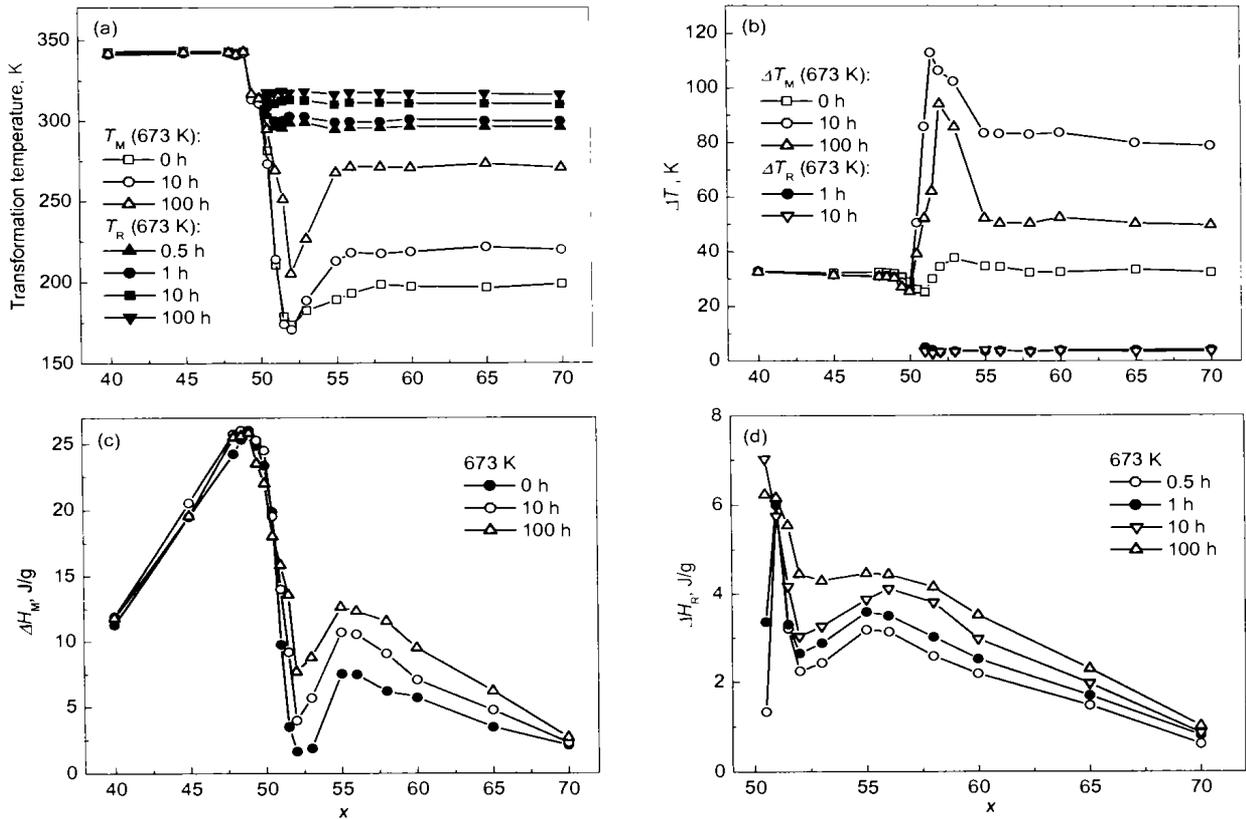


图 1  $x$  和  $t_A$  对固溶、时效态 Ti-Ni 合金相变行为的影响

Fig.1 Effects of  $x$  and aging time ( $t_A$ ) on transformation behaviors of solution-quenched and aged Ti<sub>100-x</sub>Ni<sub>x</sub> alloys ( $x$  is atomic fraction of Ni in Ti-Ni alloys)

- (a) MT temperature ( $T_M$ ) and RT temperature ( $T_R$ )  
 (b) MT temperature hysteresis ( $\Delta T_M$ ) and RT temperature hysteresis ( $\Delta T_R$ )  
 (c) MT heat ( $\Delta H_M$ ) (d) RT heat ( $\Delta H_R$ )

的  $\Delta H_M$  与  $x$  的关系呈“双峰”状。峰顶分别在  $x = 49.0$ — $50.0$  和  $x = 55.0$ — $56.0$  处。具体规律是：随着  $x$  增加， $x = 40.0$ — $49.0$  合金的  $\Delta H_M$  直线上升，极大值 ( $26 \text{ J/g}$ ) 在  $x = 49.0$  处取得； $x = 49.0$ — $52.0$  合金的  $\Delta H_M$  急剧下降，极小值 ( $1.6 \text{ J/g}$ ) 在  $x = 52.0$  处取得； $x = 52.0$ — $55.0$  合金的  $\Delta H_M$  又直线上升，极大值 ( $7.5 \text{ J/g}$ ) 在  $x = 55.0$  处取得； $x = 55.0$ — $70.0$  合金的  $\Delta H_M$  直线下降。时效态 Ti-Ni 合金的  $\Delta H_M$  与  $x$  的关系与固溶淬火态类似，也呈“双峰”状。随  $t_A$  延长，贫 Ni 峰的形状、尺寸基本不变；富 Ni 峰则不断升高。亦即随  $t_A$  延长，贫 Ni 合金的  $\Delta H_M$  基本不变，富 Ni 合金的  $\Delta H_M$  不断增加。从  $\Delta H_M$  看，贫 Ni 系中  $x = 48.0$ — $51.0$  合金和富 Ni 系中  $x = 55.0$ — $56.0$  合金具有较大的 M 相变能力。

$x$  和  $t_A$  对时效态 Ti-Ni 合金  $\Delta H_R$  的影响如图 1d 所示。与  $\Delta H_M$ - $x$  关系类似， $\Delta H_R$ - $x$  关系也呈“双峰”状。峰顶分别在  $x = 51.0$  和  $x = 56.0$  处。随  $t_A$  延长， $\Delta H_R$  增大。从  $\Delta H_R$  看， $x = 50.5$ — $51.0$  合金和  $x = 55.0$ — $56.0$  合金具有较大的 R 相变能力。

## 2.4 显微组织

2.4.1 固溶淬火组织 固溶淬火态 Ti-Ni 合金的室温组织与  $x$  和  $T_M$  温度的关系如图 2 所示。可以看出以下几点：

(1)  $x = 40.0$ — $49.0$  合金的室温组织由 M+Ti<sub>2</sub>Ni 组成。其中 Ti<sub>2</sub>Ni 分布在 M 晶界。随  $x$  增加，Ti<sub>2</sub>Ni 减少，M 量增多 (见图 2a 和 b)。

(2)  $x = 49.0$ — $51.5$  合金的室温组织差别很大。例如， $x = 49.0$  合金的  $T_M$  温度在室温以上，组织是 M 相 (见图 2b)， $x = 50.5$  和  $x = 51.0$  合金的  $T_M$  温度在室温以下，组织是 A 相 (见图 2c 和 d)。

(3)  $x = 52.0$ — $70.0$  合金的室温组织由 A 相和形态、尺寸、分布和密度不尽相同的化合物组成，见图 2e-g。随  $x$  增加，A 相减少，化合物数量增多，尺寸增加，形态由针、条状渐变为粗片状。

由于  $x = 52.0$ — $70.0$  合金中化合物比较复杂，本文用 SEM 和 EDXS 对固溶淬火态  $x = 53.0$ ， $56.0$  和  $65.0$  的 3 种典型合金中的化合物进行了分析。结果表明， $x = 53.0$

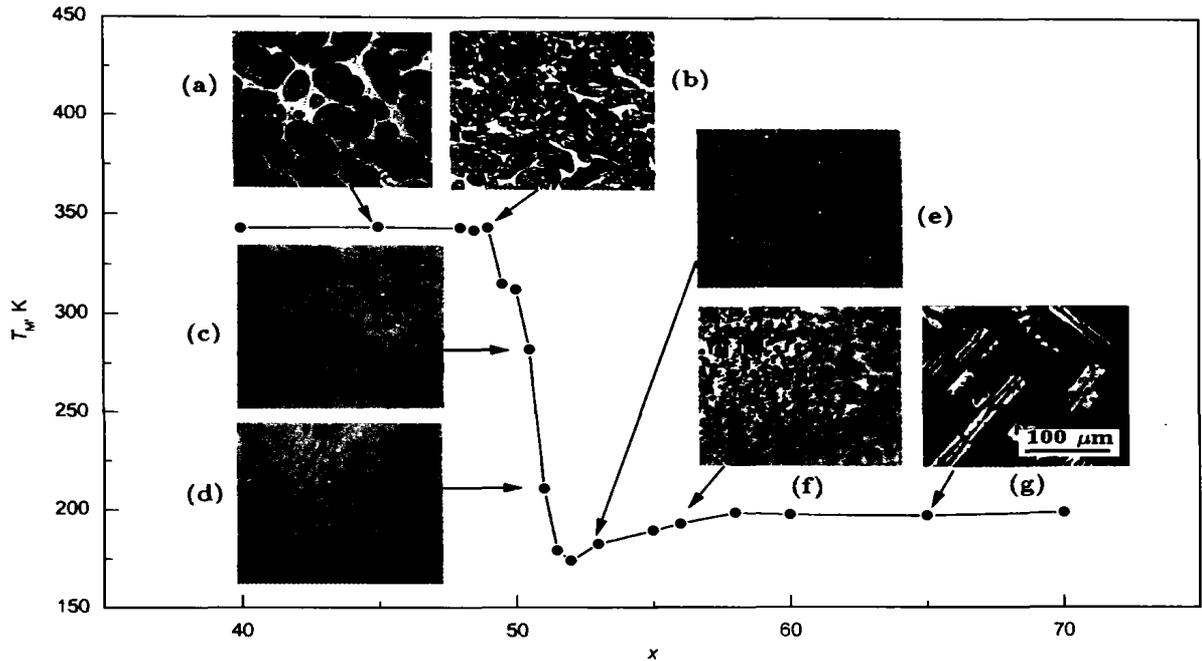


图2 固溶淬火态 Ti-Ni 合金室温组织和 Ni 含量  $x$  的关系

Fig.2 Relationship between microstructure and  $x$  for solution-quenched  $Ti_{100-x}Ni_x$  alloys at room temperature, showing with increasing  $x$  the microstructure changing from martensite (M) with  $Ti_2Ni$  to parent phase (A) to A with various Ti-Ni alloys

- (a)  $x=45.0$  and (b)  $x=49.0$ , showing M with  $Ti_2Ni$  (c)  $x=50.5$  and (d)  $x=51.0$ , showing A  
 (e)  $x=53.0$ , showing A with needle-like  $Ti_2Ni_3$  and spot-like  $TiNi_2$   
 (f)  $x=56.0$ , showing A with needle-like  $Ti_2Ni_3$  and chain-like  $TiNi_2$   
 (g)  $x=65.0$ , showing A with large plate-like  $TiNi_3$  and short staff-like  $TiNi_2$

合金的组织中存在着针状和点状两种化合物, 其中针状化合物为  $Ti_2Ni_3$ , 分布在晶内; 点状化合物为  $TiNi_2$ , 分布在晶界和晶内.  $x=56.0$  合金中存在着针状 ( $Ti_2Ni_3$ )、点状 ( $Ti_2Ni_3$ ) 和链状 ( $TiNi_2$ ) 3 种化合物, 分布在晶内或晶界.  $x=65.0$  合金中存在着大片状 ( $TiNi_3$ ) 和短杆状 ( $TiNi_2$ ) 两种化合物.

2.4.2 时效组织  $x=40.0-50.0$  合金不存在时效效应, 时效处理后组织不发生变化.  $x=50.5-70.0$  合金具有时效效应, 时效组织中产生了大量析出物. 下面以  $x=51.0$  和  $56.0$  两种典型合金为例, 研究时效态 Ti-Ni 合金的组织特征.

时效态  $x=51.0$  合金的析出物在 OM 下呈针状交叉分布. 图 3a 所示 SEM 照片给出了由晶界长入晶内的针状析出物的形貌, EDXS 分析表明, 该析出物为  $Ti_3Ni_4$ . 时效态  $x=56.0$  合金的典型组织如图 3b 所示. 可以看出, 晶内析出物呈点状和针状, 晶界析出物呈链状. EDXS 分析结果表明, 点状析出物为  $Ti_3Ni_4$ , 针状析出物为  $Ti_2Ni_3$ , 链状析出物为  $TiNi_2$ . 析出物的分布规律是, 晶内均匀分布, 晶界呈链形分布, 越靠近晶界形态越复杂, 分布越不均匀. 此外, 在晶界附近存在着大片无析出物区, 这是由于晶界处富 Ni 析出物形成时吸收了附近基体大量 Ni 原

子, 造成该区贫 Ni, 不具备析出物形成条件.

### 3 讨论

#### 3.1 固溶淬火态 Ti-Ni 合金的相变行为

固溶淬火态  $x=40.0-49.0$  合金的组织为  $M+Ti_2Ni$ , 随  $x$  增加,  $Ti_2Ni$  相减少. 由于合金的  $T_M$  和  $\Delta T_M$  的大小与相变过程中所受的阻力有关, 阻力越大,  $T_M$  越小,  $\Delta T_M$  越大.  $Ti_2Ni$  相分布在 A 相晶团周围, 对晶团内的相变影响不大, 故  $T_M$ ,  $\Delta T_M$  与  $x$  无关. 而随  $x$  增加,  $Ti_2Ni$  相减少,  $MT$  量增加, 使  $\Delta H_M$  升高. 固溶淬火态  $x=49.0-52.0$  合金随  $x$  增加, A 相中 Ni 原子过饱和度增加, 晶格畸变增大, 淬火时  $MT$  阻力加大, 不仅使相变推迟, 而且使相变量减少, 故  $T_M$  和  $\Delta H_M$  急剧下降. 又由于  $x$  对  $T_M$  的影响大于对  $T_A$  的影响, 使  $\Delta T_M$  急剧升高. 固溶淬火态  $x=52.0-56.0$  合金随  $x$  增加,  $Ti_2Ni_3$  和  $TiNi_2$  等富 Ni 化合物数量增加, 吸收了基体中部分 Ni 原子, A 相过饱和度减少, 晶格畸变减轻, 相变阻力减弱, 因而  $T_M$  和  $\Delta H_M$  升高,  $\Delta T_M$  降低. 固溶淬火态  $x=56.0-70.0$  合金随  $x$  增加,  $TiNi_2$  和  $TiNi_3$  等块状富 Ni 化合物数量增加, A 相数量减少. 由于这些化合物尺寸较大, 对  $MT$  阻碍作用小, 故  $T_M$  和  $\Delta T_M$  均变化不大, 又由于参与  $MT$  的 A 相数量不断减少, 使

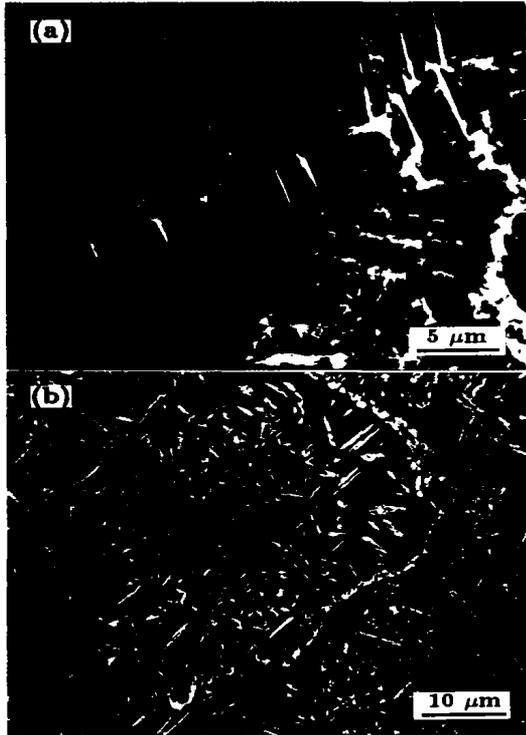


图 3 时效态  $Ti_{49}Ni_{51}$  和  $Ti_{44}Ni_{56}$  合金中析出物的形态

Fig.3 SEM morphologies of precipitates in aged Ti-Ni alloys

- (a)  $Ti_{49}Ni_{51}$  alloy, showing parent phase A with needle-like  $Ti_3Ni_4$
- (b)  $Ti_{44}Ni_{56}$  alloy, showing parent phase A with spot-like  $Ti_3Ni_4$ , needle-like  $Ti_2Ni_3$  and chain-like  $TiNi_2$

$\Delta H_M$  直线下降。

### 3.2 时效态 Ti-Ni 合金的相变行为

3.2.1 RT 行为 时效态  $x=50.5-70.0$  合金发生 RT. 在 RT 的参量  $T_R$ ,  $\Delta T_R$  和  $\Delta H_R$  中,  $T_R$  对  $x$  不敏感, 对  $t_A$  敏感, 随  $x$  增加  $T_R$  保持不变, 随  $t_A$  延长  $T_R$  缓慢增加;  $\Delta T_R$  对  $x$  和  $t_A$  皆不敏感, 为一定值;  $\Delta H_R$  则对  $x$  和  $t_A$  都十分敏感. 产生上述现象的原因是 RT 应力场弱, 约为 MT 的  $1/10^{[16]}$ , 与周围析出物的相互作用力小、相变阻力小, 相变温度和热滞比较稳定. 相变热取决于参与相变的母相的数量和相变所受到的阻力等因素, 而这些因素又受合金的成分和组织的影响. 如前所述, 随着  $x$  的增加,  $x=50.5-70.0$  合金中的析出物会发生复杂变化, 数量不断的增加, A 相不断的减少, 使  $\Delta H_R-x$  呈“双峰”关系. 随着  $t_A$  的延长, 析出物的尺寸增大, 应力场减弱, 对 RT 阻抑程度减少, 导致  $\Delta H_R$  增加.

3.2.2 MT 行为 时效态  $x=40.0-50.0$  合金不存在时效效应, 组织中无析出物, 故  $T_M$ ,  $\Delta T_M$  和  $\Delta H_M$  与时效无关. 时效态  $x=50.5-70.0$  合金组织中存在  $Ti_3Ni_4$

和  $Ti_2Ni_3$  等析出物. 在时效初期, 这些析出物较为细小, 与母相保持共格关系并产生共格应力场<sup>[17]</sup>, 阻碍相变时 M/A 界面的移动, 推迟或抑制了 MT, 使  $T_M$  降低, 甚至使  $x=51.5-70.0$  合金在 673 K 短时间时效后不发生 MT. 一方面, 随  $t_A$  延长, 析出物逐渐长大, 与母相失去共格关系, 所产生的应力场下降, 对 MT 的抑制作用减少, 使  $T_M$  和  $\Delta H_M$  升高. 另一方面, 析出物的形成造成母相贫 Ni 亦可导致  $T_M$  升高, 由于  $T_M$  的升幅大于  $T_A$  的升幅, 故  $\Delta T_M$  下降.

### 3.3 Ti-Ni 合金的显微组织特点

Ni 含量和时效对 Ti-Ni 合金的组织影响很大.  $x=40.0-50.0$  合金的组织具有成分效应, 不具有时效效应, 其固溶淬火和时效组织相同, 室温组织皆为 M+ $TiNi_2$ , 随  $x$  增加,  $TiNi_2$  减少.  $x=50.5-70.0$  合金的组织既具有成分效应, 又具有时效效应, 室温组织为 A + 析出物. 随  $x$  增加或  $t_A$  延长, 组织中析出物的种类和数量增多. 析出物出现的先后顺序为  $Ti_3Ni_4-Ti_2Ni_3-TiNi_2-TiNi_3$ , 稳定性以  $Ti_3Ni_4-Ti_2Ni_3-TiNi_2-TiNi_3$  顺序增加.

由于 SME 与 M 相对应, SE 与 A 相对应, 因而通过控制  $x$  便可控制室温组织, 进而达到在室温下控制 SME 与 SE 的目的. 另外, 析出物的数量、种类、形态和分布不同, 对相变温度和形状记忆行为会产生不同影响. 弥散均匀分布的  $Ti_3Ni_4$  和  $Ti_2Ni_3$  对 SME 十分有利, 与基体呈共格关系的  $Ti_3Ni_4$  是产生双向和全方位 SME 的根源<sup>[18]</sup>.

此外, 弥散分布的析出物可降低  $T_M$ , 是产生 SE 的基础, 而推迟 MT 还可使 R 相和 M 相相变分离, 有利于获得热滞小、热循环和应力循环稳定性好的 RT, 以制作反应灵敏、寿命长的形状记忆元件<sup>[9]</sup>.

## 4 结论

(1) 对于  $Ti_{100-x}Ni_x$  合金, 固溶时效态  $x=33.3$  和  $x=75.0$  合金不发生相变; 固溶淬火态  $x=40.0-70.0$  合金和时效态  $x=40.0-50.0$  合金只发生 MT, 不发生 RT; 时效态  $x=50.5-70.0$  合金既发生 MT, 又发生 RT, 其中  $x=51.5-70.0$  合金 673 K 短时间 ( $t_A \leq 1$  h) 时效后不发生 MT.

(2) 固溶淬火态  $Ti_{100-x}Ni_x$  合金中,  $x=40.0-49.0$  时, 合金的  $T_M$  和  $\Delta T_M$  恒定不变,  $\Delta H_M$  升高;  $x=49.0-52.0$  时, 合金的  $T_M$  和  $\Delta H_M$  急剧下降,  $\Delta T_M$  急剧升高;  $x=52.0-56.0$  时, 合金的  $T_M$  和  $\Delta H_M$  升高,  $\Delta T_M$  降低;  $x=56.0-70.0$  时, 合金的  $T_M$  和  $\Delta T_M$  基本上不变,  $\Delta H_M$  下降.

(3) 673 K 时效态  $Ti_{100-x}Ti_x$  合金中,  $x=40.0-50.0$  时, 合金的 MT 不受时效影响.  $x=50.5-70.0$  时, 合金的 MT 受时效影响很大, 随  $t_A$  延长,  $T_M$  和  $\Delta H_M$  先下降后上升,  $\Delta T_M$  下降.  $x=50.5-70.0$  时, 合金发生 RT.  $T_R$  对  $x$  不敏感, 对  $t_A$  敏感, 随  $x$  增加  $T_R$  保持

不变, 随  $t_A$  延长  $T_R$  缓慢升高;  $\Delta T_R$  对  $x$  和  $t_A$  皆不敏感, 为一定值;  $\Delta H_R$  则对  $x$  和  $t_A$  都十分敏感.

(4) Ni 的含量和时效对 Ti-Ni 合金的组织有很大影响.  $x=40.0-50.0$  合金的组织不受时效影响, 室温组织为  $M+TiNi_2$ , 随着  $x$  增加,  $TiNi_2$  减少.  $x=50.5-70.0$  合金的组织受时效影响很大, 室温组织为  $A +$  析出物. 随着  $x$  的增加或  $t_A$  的延长, 组织中析出物的种类和数量增多.

#### 参考文献

- [1] Miyazaki S, Otsuka K. *Trans ISIJ*, 1989; 25: 353
- [2] Honma T, Takei H. *J Jpn Inst Met*, 1975; 3: 175
- [3] Tang W, Sundman B, Sandstrom R, Qiu C. *Acta Mater*, 1999; 47: 3457
- [4] Todoroki T, Tamura H. *Trans JIM*, 1987; 28: 83
- [5] Huang X, Liu Y. *Scr Mater*, 2001; 45: 153
- [6] Lin H C, Wu S K. *Metall Trans*, 1993; 24A: 293
- [7] Jean R D, Tsai J C. *Scr Metall Mater*, 1994; 30: 1027
- [8] He Z R, Zhou J E. *Acta Metall Sin*, 2002; 38: 775  
(贺志荣, 周敬恩. 金属学报, 2002; 38: 775)
- [9] Miyazaki S, Igo Y, Otsuka K. *Acta Metall*, 1986; 34: 2045
- [10] McCormick P G, Liu Y. *Acta Metall Mater*, 1994; 42: 2407
- [11] Khalil Allafi J, Ren X, Eggeler G. *Acta Mater*, 2002; 50: 793
- [12] Otsuka K, Wayman C M. *Shape Memory Materials*. Cambridge: Cambridge University Press, 1998: 49
- [13] He Z R, Miyazaki S. *Acta Metall Sin*, 1996; 32: 351  
(贺志荣, 宫崎 修一. 金属学报, 1996; 32: 351)
- [14] He Z R, Zhang Y H, Xie N S. *Phys Test Chem Analy, Part A: Phys Test*, 1997; 33: 21  
(贺志荣, 张永宏, 解念锁. 理化检验 - 物理分册, 1997; 33: 21)
- [15] Otsuka K, Ren X. *Mater Sci Eng A*, 1999; A273-275: 89
- [16] Miyazaki S, Otsuka K. *Metall Trans A*, 1986; 17A: 53
- [17] Wu S K, Lin H C, Chou T S. *Acta Metall*, 1990; 38: 95
- [18] Nishida M, Honma T. *Scr Metall*, 1984; 18: 1293