

Ni - Ti - Nb 宽滞后形状记忆合金研究进展及其应用

王利明 郑玉峰 蔡伟 王中 赵连城

(哈尔滨工业大学材料科学与工程学院 哈尔滨 150001)

文 摘 重点评述了 Ni - Ti - Nb 宽滞后形状记忆合金自问世以来,国内外学者对其显微组织及亚结构、应变恢复特性、应力诱发马氏体相变和形变应力诱发马氏体的稳定性等与其形状记忆效应密切相关的研究成果,并在此基础上详细介绍了 Ni - Ti - Nb 宽滞后形状记忆合金在工程上,尤其是在航天航空工业中的应用情况。

关键词 Ni - Ti - Nb 宽滞后记忆合金,显微组织,应变恢复特性,马氏体

Present Research and Application of Ni-Ti-Nb Shape Memory Alloys with Wide Hysteresis in Aerospace

Wang Liming Zheng Yufeng Cai Wei Wang Zhong Zhao Liancheng

(School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology Harbin 150001)

Abstract The research results of Ni-Ti-Nb alloys with wide hysteresis are reviewed with emphasis on the microstructure, strain recovery characteristics, stress-induced martensite transformation and the stability of deformation stress-induced martensites as well as the research results closely relevant to the shape memory effect in the paper. Their current applications in the practical engineering, especially in the aerospace industry, are also presented.

Key words Ni-Ti-Nb alloy with wide hysteresis, Microstructure, Strain recovery characteristics, Martensite

1 前言

近年来 Ni - Ti - Nb 合金因其能够获得宽的相变滞后和良好的记忆性能引起了工程界的广泛重视^[1-7],用这种合金制成的记忆合金连接件和紧固件可在常温下运输、存储,不需要保存在液氮中,应用极为方便。本文综述了 Ni - Ti - Nb 合金的显微组织、应变恢复特性及形变应力诱发马氏体的稳定性,并介绍了此种合金在航天航空中的应用。

2 Ni - Ti - Nb 记忆合金的显微组织和相组成

Ni₄₇Ti₄₄Nb₉ 合金的显微组织明显不同于 Ni - Ti 二元合金,其特点是在 Ni - Ti 基体上弥散分布着大量的 - Nb 相粒子及少量块状的 (Ti, Nb)₂Ni 相^[8,9],

这三个组成相的成分列于表 1^[9]。Ni - Ti 基体相为 B₂ 型超点阵,具有体心立方有序结构,其 Ni 含量高于 Ti,并含有 5 % (原子分数)左右的 Nb, X 射线衍射确定其点阵常数为 0.3018 nm,略大于近等原子比 Ni - Ti 二元合金 ($a_0 = 0.3015$ nm)。- Nb 相为体心立方结构,与 Ni - Ti 基体相形成两相共晶组织,其点阵常数 $a_0 = 0.3296$ nm, - Nb 粒子为一软相,具有较好的变形能力。(Ti, Nb)₂Ni 相为面心立方结构,其点阵常数 $a_0 = 1.1326$ nm,接近于 Ti₂Ni 相点阵常数 ($a_0 = 1.1393$ nm), (Ti, Nb)₂Ni 是一个硬而脆的相,在锻造、轧制过程中不变形,且在其内部产生少量微裂纹,在拉伸变形时成为裂纹源,对合金的塑性

收稿日期:1999 - 10 - 15;修回日期:2000 - 01 - 11

王利明,1969 年出生,博士研究生,主要从事 Ni - Ti 基形状记忆合金的研究工作
宇航材料工艺 2000 年 第 3 期

— 5 —

产生不利影响^[10]。

表 1 $Ni_{47}Ti_{44}Nb_9$ 合金组成相的电子探针微区分析结果

Tab.1 EPMA results of three observation points for each phase in $Ni_{47}Ti_{44}Nb_9$ alloy % (原子分数)

相组成	测量点	Ni	Ti	Nb
Ni - Ti 基体相	1	46.301	48.383	5.317
	2	47.684	46.896	5.420
	3	48.548	45.449	6.003
- Nb 相	1	7.106	10.985	81.919
	2	5.570	14.745	79.684
	3	6.651	14.496	78.562
$(Ti, Nb)_2Ni$ 相	1	33.101	59.149	7.840
	2	33.735	58.533	7.728
	3	33.623	58.525	7.852

Nb 含量对 Ni - Ti - Nb 合金的显微组织有显著影响。M. Piao 和 K. Otsuka 等系统地研究了不同成分的 $Ti_{50-x/2}Ni_{50-x/2}Nb_x$ 、 $Ti_{50}Ni_{50-x}Nb_x$ 和 $Ti_{50-x}Ni_{50}Nb_x$ 合金的显微组织和相组成,并获得了 TiNi - Nb 伪二元相图,如图 1 所示^[11]。随着 Nb 含量的增加,合金铸态显微组织变化顺序为: B_2 $B_2 +$ 共晶 共晶 相 + 共晶。

对于富 Ni [Ni 含量 > 50.5% (原子分数)] 的 Ni - Ti 二元合金,在 300 ~ 500 范围内时效将弥散析出 Ti_3Ni_4 相^[12]。而 $Ni_{47}Ti_{44}Nb_9$ 合金中,基体的 Ni 含量高于 Ti,但时效时并未发现有 Ti_3Ni_4 相析出,时效对显微组织无明显影响^[9,13]。

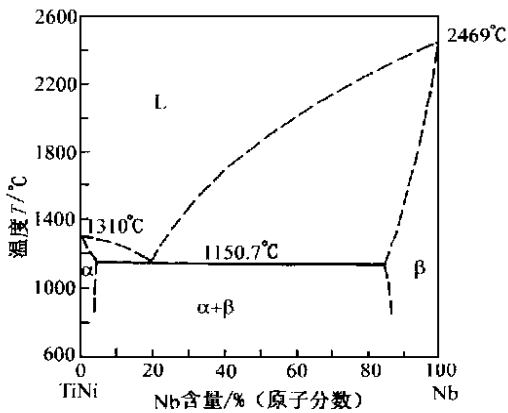


图 1 TiNi - Nb 伪二元相图

Fig. 1 A proposed phase diagram of the pseudo binary TiNi-Nb system

3 Ni - Ti - Nb 记忆合金的马氏体相变

图 2 示出经 850、30 min 退火的 $Ni_{47}Ti_{44}Nb_9$ 合金试样的相对电阻率—温度曲线^[2],呈现与近等原

子比 Ni - Ti 二元合金相似的相变行为。当温度降至 T_p 时,相对电阻率开始增加,发生无公度相变,随温度降至 M_s 时,相对电阻率开始下降,发生马氏体相变。当试样从液氮开始升温到 A_s 温度时,发生马氏体向母相的逆转变。透射电子显微分析表明,室温下在对应于母相 [001]、[110]、[111] 晶带的衍射花样中可以观察到明显的漫散衍射,说明在室温下有无公度相存在。当试样冷至 M_s 温度以下时,具有规则孪晶亚结构的片状马氏体迅速长大,呈自协作形态,在一些马氏体中也观察到层错亚结构。

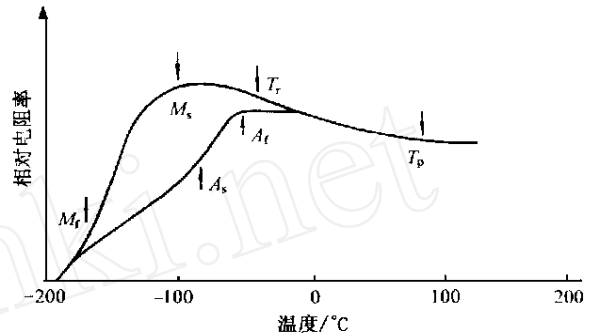


图 2 $Ni_{47}Ti_{44}Nb_9$ 合金的相对电阻率—温度曲线

Fig. 2 Electrical resistance vs temperature for $Ni_{47}Ti_{44}Nb_9$ alloy

Nb 含量对 Ni - Ti - Nb 合金中的热致马氏体相变有一定影响,图 3 为 Ni - Ti - Nb 合金的 M_s 温度与 Nb 含量的关系曲线^[11],用电子探针对不同含 Nb 量合金中组成相的成分分析,结果表明: Ni - Ti - Nb 合金的 M_s 温度取决于 B_2 相中的 Ni/Ti 原子比,Nb 元素加入使合金显微组织发生变化,改变了 B_2 相中的 Ni/Ti 原子比,从而使 M_s 温度发生变化。

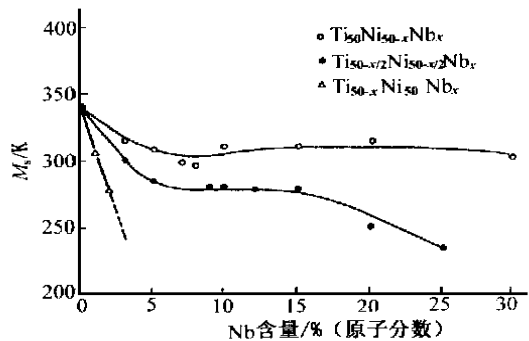


图 3 Ni - Ti - Nb 合金的 M_s 温度与 Nb 含量的关系

Fig. 3 Temperature M_s vs Nb addition content for Ni-Ti-Nb alloy

M. Piao 和 Otsuka 等人^[13]研究了退火温度对经 35%冷拔变形的 $\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{44}\text{Nb}_9$ 合金丝马氏体相变温度 M_s 的影响,其相对电阻率—温度曲线示于图 4。由于冷变形产生的大量位错及晶粒碎化严重抑制了马氏体相变,因此,当退火温度较低时相对电阻率随温度变化很小,相变温度范围很宽,甚至降至液氮温度马氏体相变仍不能完成,如图 4 中曲线 ①、② 所示。当退火温度较高时,冷变形产生的位错因再结晶而消失,晶粒也相对粗大,故马氏体相变容易进行,相对电阻率随温度变化较大, $M_s \sim M_f$ 温度区间较窄,如图 4 中曲线 ③、④、⑤ 所示。

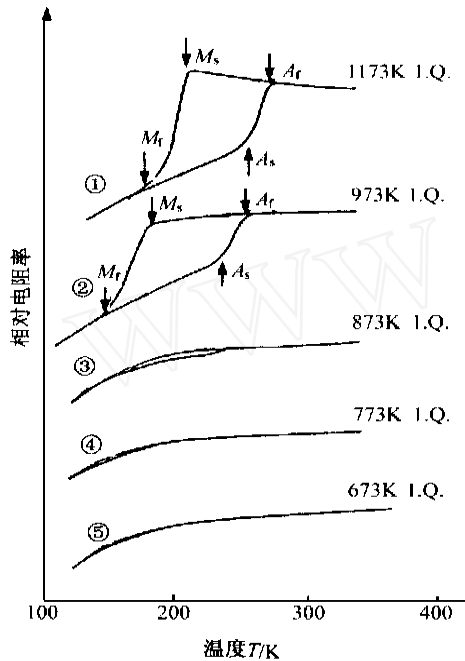


图 4 退火温度对 $\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{44}\text{Nb}_9$ 合金冷拔丝相对电阻率—温度曲线的影响 (I. Q. 表示冰水冷却)

Fig. 4 Effect of annealing temperature on the electrical resistance vs temperature curve for a cold worked $\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{44}\text{Nb}_9$ wire

值得注意的是,在 Ni - Ti - Nb 合金中目前尚未发现在 Ni - Ti 二元合金和 Ni - Ti - Fe 合金中普遍发生的 R 相变^[14~16]。这可能是 Nb 的加入阻止了 R 相变的发生,与 NiTi 合金中加入 Cu 相似^[17]。

4 Ni - Ti - Nb 记忆合金的拉伸变形行为

图 5 表示出了 $\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{44}\text{Nb}_9$ 合金经过退火的试样在 -196 ~ 250 范围内拉伸的应力—应变曲线^[9],其拉伸变形行为与低 Ni 含量的 NiTi 二元合金相类似。

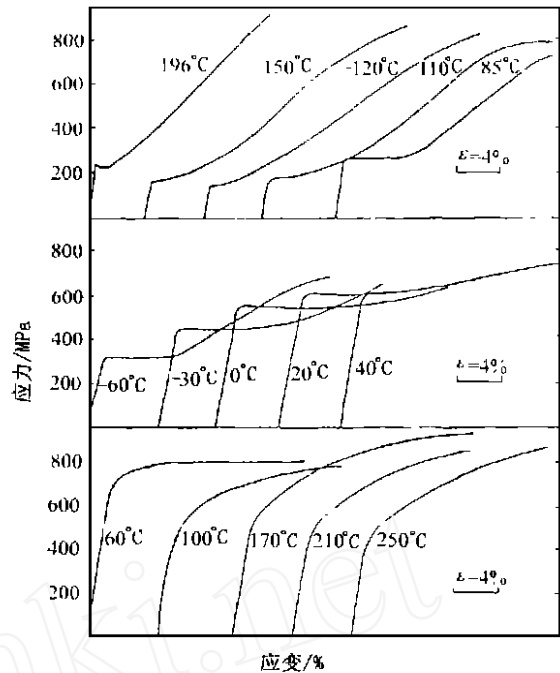


图 5 $\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{44}\text{Nb}_9$ 合金退火试样在 -196 ~ 250 温度范围内拉伸的应力—应变曲线

Fig. 5 Tensile stress-strain curve of $\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{44}\text{Nb}_9$ alloy at various temperatures from -196 to 250

M. Piao 和 Otsuka 等人^[13]研究了经不同温度退火后的冷拔 $\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{44}\text{Nb}_9$ 合金丝的屈服应力与拉伸变形温度的关系,如图 6 所示。

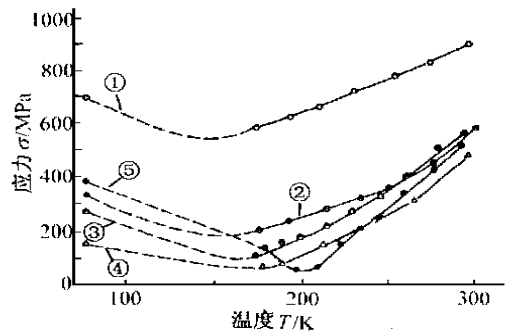


图 6 变形温度对经不同温度退火的冷拔 $\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{44}\text{Nb}_9$ 合金丝应力诱发马氏体或马氏体变体再取向临界应力的影响 (I. Q. 表示冰水冷却)

Fig. 6 Effect of deformation temperature on the critical stress for inducing martensites or reorientation of martensite variants in $\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{44}\text{Nb}_9$ alloys annealed at various temperature after cold work
-673 K I. Q.; -773 K I. Q.; -873 K I. Q.;
-973 K I. Q.; -173 K I. Q.

屈服应力随拉伸变形温度升高先下降后上升, 其上升阶段符合 Clausius-Clapeyron 方程。经 673 K 退火试样的屈服应力明显高于较高温度退火的试样, 这与在 $Ti_{50.2}Ni_{49.8}$ 合金中所获得的结果相类似, $Ti_{50.2}Ni_{49.8}$ 合金的再结晶温度在 673 K~773 K 之间, 由此可以推断, $Ni_{47}Ti_{44}Nb_9$ 合金的再结晶温度大约亦在此温度区间。

5 Ni - Ti - Nb 记忆合金形变应力诱发马氏体的稳定性

早期研究发现^[18], 形变可提高 NiTi 合金马氏体的稳定性, 使马氏体逆转变温度上升, 相变滞后增大。对形状记忆合金, 一般都避免过度的塑性变形, 以免严重损害其应变恢复特性, 而 $Ni_{47}Ti_{44}Nb_9$ 合金存在一个特征应变温度 ($M_s + 30$) 和临界变形量 (14%~20%), 在这范围内变形, 相变滞后温度可达 145 左右, 同时应变恢复率仍维持在较高水平, 如图 7 和图 8 所示^[19]。

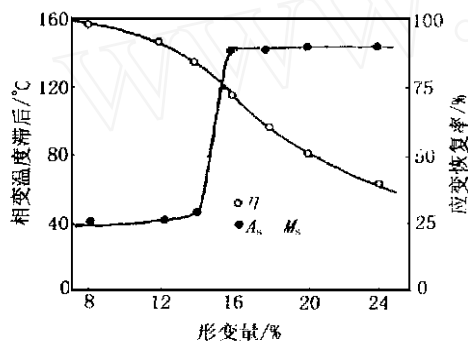


图 7 拉伸形变量对相变滞后温度和应变恢复率的影响
Fig. 7 Effect of tensile strain on the transformation hysteresis and strain recovery ratio

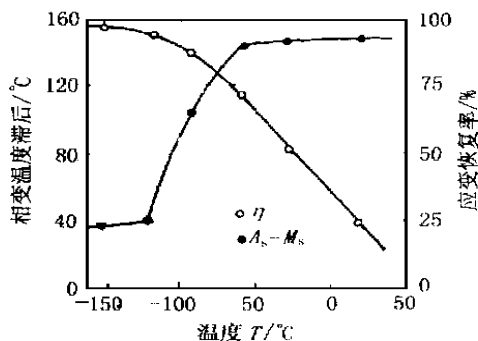


图 8 形变温度对相变滞后温度和应变恢复率的影响
Fig. 8 Effect of tensile temperature on the transformation hysteresis and strain recovery ratio

L. C. Zhao 等在研究 $Ni_{47}Ti_{44}Nb_9$ 合金显微组织时发现, $-Nb$ 相粒子为一软相, 在合金变形时参与变形, 认为 $-Nb$ 粒子的塑性变形松弛了马氏体界面能, 降低了马氏体逆转变驱动力, 因而提高了马氏体的稳定性^[2]。

张春生等^[9,20]在研究 Ni - Ti - Nb 合金马氏体形变组织时发现, 合金中的应力诱发马氏体在变形过程中形成 $(001)_M$ 孪晶, 因此认为滑移形成孪晶, 松弛了界面能, 提高了马氏体稳定性。

M. Piao 和 Otsuka 等人^[21]研究了形变对 Cu - Al - Ni 单晶和多晶近等原子比 Ni - Ti 合金以及 Ni - Ti - Nb 合金逆转变温度的影响, 认为形变提高马氏体稳定性是塑性变形松弛了马氏体相变时储存的弹性应变能, 降低了马氏体逆转变驱动力的结果。

最近 W. Cai 等人^[18,22,23]用热力学方法详细估算弹性应变能对逆相变的贡献, 结果是马氏体相变时所储存的弹性应变能全部释放后马氏体逆转变温度也低于实验值。通过对马氏体组织结构和界面结构的分析, 认为马氏体在变形过程中形成 $(001)_M$ 和 $(011)_M$ 孪晶, 且变体发生挤碰和交叉, 马氏体界面共格性破坏, $-Nb$ 粒子塑性变形, 一方面造成了马氏体本身的稳定化, 另一方面松弛了弹性应变能, 降低了逆转变的驱动力, 提高了马氏体的稳定性。

6 工程应用

形状记忆合金第一次成功的应用是美国 Raychem 公司于 1969 年生产的 $Ti_{50}Ni_{47}Fe_3$ 记忆合金管接头用于 Grumman 航空公司的 F-14 战斗机上的液压管路系统连接。至今这种记忆合金管接头在美国各种型号飞机上使用已超过 150 万只, 尚未发现一例失效, 其连接的可靠性和密封性均达到十分满意的程度, 深受工程界的普遍欢迎。现在, 美国所有新型军用飞机几乎都规定用 NiTi 记忆合金管接头作为液压管路连接唯一的许用系统。各种记忆合金管接头和紧固件不仅已经在航空工业部门大量应用, 而且在航天、海军舰艇、海上石油平台和生物医学工程中获得广泛应用。

通常采用的 NiTi 和 NiTiFe 合金相变滞后较窄, 管接头安装前必须保存在液氮中, 给实际应用带来不便。而 $Ni_{47}Ti_{44}Nb_9$ 宽滞后记忆合金经适当变形处理, 相变滞后可达 150, 用其制成的管接头可在常温下贮存, 工程应用极为方便, 应用前景较为广阔,

宇航材料工艺 2000 年 第 3 期

图 9 为 NiTiNb 宽滞后记忆合金管接头。

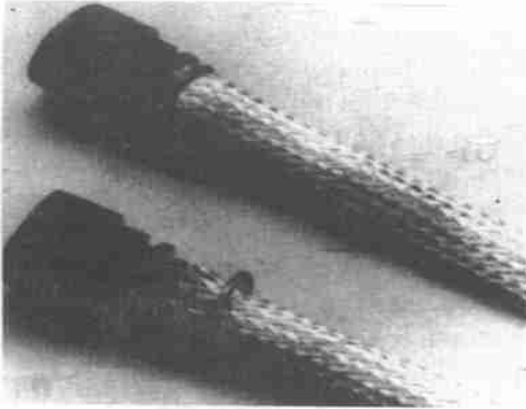


图 9 NiTiNb 宽滞后记忆合金管接头

Fig. 9 A Ni - Ti - Nb Shape Memory Alloy coupling

图 10 为连接同轴电缆屏蔽网和接头的紧固圈,紧固圈由丝材焊接而成,安装前可在常温下存贮,安装时用小型电热器加热到 70 即可完成安装。其连接强度大于 890 N,连接电阻小于 1 M Ω ,与普通钎焊、胶皮箍以及其他机械紧固法相比,具有体积小、质量轻、安装方便、连接无漏丝、安全可靠等优点。

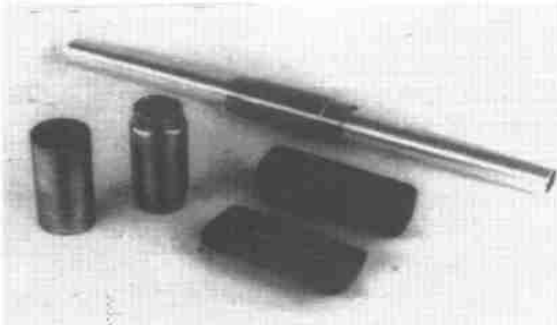


图 10 连接同轴电缆屏蔽网和接头的紧固圈

Fig. 10 A Ni₄₇Ti₄₄Nb₉ alloy ring used to attach cable shielding braids to backshells of connectors

7 结束语

NiTiNb 宽滞后形状记忆合金是 1986 年发展起来的新型实用记忆合金。由于其宽的相变滞后和良好的记忆性能赢得了越来越多材料科学工作者的重视,在 NiTiNb 宽滞后形状记忆合金的显微组织及亚结构、应变恢复特性、应力诱发马氏体相变和形变应力诱发马氏体的稳定性方面,取得了大量的研究成果。但在工程应用方面还需做以下几方面的研究。

宇航材料工艺 2000 年 第 3 期

(1) 目前的研究大部分是在单向拉伸或压缩状态下进行的,构件的形状及受力状况较为复杂,采用有限元分析,系统研究记忆合金构件在不同使用状态的性能,将大大推动应用。

(2) 进一步研究空间环境(温度交变和空间粒子辐射)对 NiTiNb 宽滞后形状记忆合金相变和力学行为影响。

(3) NiTiNb 宽滞后形状记忆合金的冷热加工及成型工艺优化技术。

参考文献

- 1 Melton K N et al. Wide hysteresis shape memory alloys based on the Ni - Ti - Nb system. In: Proc. Int. Mtg. on Adv. Mats., Tokyo, 1989; 9: 165 ~ 170
- 2 Zhao L C et al. Transformation and mechanical behavior of Ni₄₇Ti₄₄Nb₉ shape memory alloy. In: Proc. Int. Mtg. on Adv. Mats., Tokyo, 1989; 9: 171 ~ 176
- 3 Zhao L C et al. The study of niobium-rich precipitates in a Ni - Ti - Nb shape memory alloy. Scripta Metal. Mater., 1990; 24: 221 ~ 226
- 4 Horikara H et al. Application of Ni - Ti - Nb shape memory alloy pipe couplings. In: Proc. Int. Conf. on Martensitic Transformation, California, USA, 1992; 1 271 ~ 1 276
- 5 Yang J H et al. Stress-induced transformation and super-elasticity in Ni - Ti - Nb alloys. J. de Physique, Colloque C8, 1995; 5: 771 ~ 776
- 6 Otuska K. Recent development of Ti - Ni and Ti - Ni base ternary shape memory alloys. In: Proc. SMM-94, Beijing: 129 ~ 135
- 7 Cai W et al. Recovery stress of Ni - Ti - Nb wide hysteresis shape memory alloy under constant strain and thermomechanical cycling. J. of Mater. Sci. Let., 1994; 13: 8 ~ 9
- 8 Zhang C S et al. The study of constitutional phases in a Ni₄₇Ti₄₄Nb₉ shape memory alloy. Materials Chemistry and Physics, 1991; 28: 43 ~ 50
- 9 张春生. Ni - Ti - Nb 宽滞后记忆合金的显微组织和形变马氏体的稳定性. 哈尔滨工业大学博士论文, 1991
- 10 蔡伟等. 热变形对宽滞后记忆合金显微组织和力学性能的影响. 中国有色金属学报, 1994; 4(4): 69 ~ 72
- 11 Piao M et al. Effect of Nb addition on the microstructure of Ti - Ni alloys. Mater. Trans. JIM, 1992; 30(4): 337 ~ 345
- 12 Wu S K et al. Ti₃Ni₄ precipitate in aged Ni-rich TiNi alloy. Acta Metal. Mater., 1990; 38: 95 ~ 106
- 13 Piao M et al. Characteristics of deformation and transformation in Ti₄₄Ni₄₇Nb₉ memory alloy. Mater. Trans. JIM, 1992; 30

(4) : 346 ~ 353

14 Saburi T et al. Structure and mechanical behavior of Ti - Ni shape memory alloys. In: Proc. Int. Mtg. on Adv. Mats. , Tokyo , 1989 ; 9 : 77 ~ 90

15 Miyazaki S et al. Deformation and transition behavior associated with R-phase in Ti - Ni alloys. Metal. Trans. , 1986 ; 17 : 56 ~ 63

16 Hwang C M et al. Transformation behavior of a $Ti_{50}Ni_{47}Fe_3$ alloy martensitic transformation. Philosophical Magazine , 1983 ; A , 47 : 177 ~ 191

17 Lo Y C et al. A study of B_2 B_{19} B_{19} ' two-stage martensitic transformation in a $Ti_{50}Ni_{40}Cu_{10}$ alloy. Acta Metal. , 1993 ; 41 : 747 ~ 759

18 蔡伟. 记忆合金的应变恢复特性与形变马氏体的稳定性. 哈尔滨工业大学博士学位论文 , 1994

19 Zhang C S et al. Effects of deformation on the transformation hysteresis and shape memory effect in a $Ni_{47}Ti_{44}Nb_9$ alloy. Scripta Metal. Mater. , 1990 ; 24 : 221 ~ 226

20 张春生等. $Ni_{47}Ti_{44}Nb_9$ 合金的相变滞后和应变马氏体的稳定性. 金属学报 , 1991 ; 27 (3) : 211 ~ 215

21 Piao M et al. Mechanism of the A_s temperature increase by pre-deformation in thermoelastic alloys mechanism of the A_s temperature increase by pre-deformation in thermoelastic alloys. Mater. Trans. JIM , 1993 ; 34 (10) : 919 ~ 929

22 赵连城等. Ni - Ti - Nb 宽滞后形状记忆合金的形变诱发马氏体相变及其可逆性. 金属学报 , 1997 ; 33 (1) : 90 ~ 98

23 Zhao L C et al. The interface structure and stability of deformation-induced martensite in Ni - Ti - Nb alloy with wide hysteresis displacive phase transformations and their applications in materials engineering. The Minerals Metals & Materials Society , 1998 : 93 ~ 100

(上接第 4 页)

2 Olsson P O. Radar absorberande material : en oersikt (radar absorbing materials : a review). PB97 - 101695/XAB , u9705 , 1995 : 27

3 Chambers B. Frequency tuning characteristics of capacitively loaded salisbury screen radar absorber. Electronics Letters , 1994 ; 30 (19) : 1 626

4 Chambers B. Characteristics of a Salisbury screen radar absorber covered by a dielectric skin. Electronics Letters , 1994 ; 30 (21) : 1 797

5 Lin F , Shiao L C. Study on a new type of wide frequency absorbing coating. AD - A294 173/ XAD , u9522 , 1995 : 15

6 Gupta S C , Agrawal N K. Broad band thin sheet absorbers for S - ; C - ; X - ; and K_r-bands. Journal of the Institution of Electronics and Telecommunication Engineers , 1993 ; 39 (3) : 197

7 Perini J , Cohen L S. Design radar absorbing materials (RAMs) for wide range of angles of incidence. IEEE , International Symposium on Electromagnetic Compatibility , New York , 1991 : 418

8 Charles E B , Eric J B , Richard J K et al. Microwave absorber employing acicular magnetic metallic filaments. US Patent : 5 085 931 , 1992

9 秦嵘. 隐身技术研究进展. 宇航材料工艺 , 1997 ; (4) : 20

10 Leland R W , Charles D H , Ronald W S. Electromagnetic radiation suppression cover. US Patent : 4 814 546 , 1989

11 莫美芳. 国外隐身飞机和隐身材料的发展. 隐身技术发展动态. 隐身技术 , 1992 ; 14 (1) : 1

12 王秀春. 国外隐身技术的最新进展. 隐身技术 , 1993 ; (4) : 68

13 郭全贵 , 宋进仁 , 刘朗 , 张碧江. 碳材料高温氧化防护陶瓷涂层体系研究进展. 宇航材料工艺 , 1998 ; 25 (2) : 11

14 刘列 , 张明雪 , 于翘. 吸波涂层材料技术的现状和发展. 宇航材料工艺 , 1997 ; 24 (1) : 1

15 Spherical Chiroshield. Smart Structures and materials. Electronics Letters , 1991 ; 27 (3) : 77

16 蒋宇平 , 秦嵘 , 朱林崎. 智能结构的发展和应. 宇航材料工艺 , 1998 ; 25 (4) : 15

17 张建艺. 光纤智能复合材料的应用展望. 宇航材料工艺 , 1998 ; 28 (4) : 18

18 卢志环. 智能材料系统的原理和应用. 宇航材料工艺 , 1998 ; 28 (5) : 45

19 秦嵘 , 陈雷. 隐身技术的研究进展. 宇航材料工艺 , 1997 ; 27 (4) : 17

20 武庆录. 智能隐身飞机蒙皮. 隐身技术 , 1993 ; (1) : 43

21 张卫东 , 张明雪. 雷达吸波涂层研究进展. 隐身技术 , 1999 ; 1 : 6

22 Crowson A. Proceedings of Conference on Recent Advance in Adaptive and Sensory Materials and Their Applications. 1992 : 811 ~ 821