

[文章编号] 1004- 0609(2001)06- 0966- 05

固溶态 Ti(50+ x)Pd30Ni(20- x)合金中的相变特征^①

田青超¹, 吴建生¹, 洪建明²

(1. 上海交通大学 材料科学与工程学院, 上海 200030; 2. 南京大学 现代分析与测试中心, 南京 210093)

[摘要] Ti(50+ x)Pd30Ni(20- x)合金在固溶处理之后存在 2 次相变, 使用 DSC, XRD, DMTA 以及 TEM 等手段研究了这种相变。结果表明, 低温马氏体为单斜的 B19' 相, 而高温母相则为体心立方的 B2 相, 在相变过程中点阵的切变以正交的 B19 马氏体相作为过渡。低温马氏体的弹性模量比高温奥氏体的弹性模量高 10 GPa。随着频率减小, 阻尼增大。在较高的频率下, 弹性模量曲线和阻尼曲线对于过渡相的存在反映不明显。室温下马氏体为细狭的板条状, 当温度达 773 K 时, 合金中有明显的析出物产生。

[关键词] 高温形状记忆合金; 相变; 弹性模量

[中图分类号] TG 139. 6

[文献标识码] A

高温形状记忆合金的研究已经引起人们的普遍关注。形状记忆合金的记忆效应是通过相变来实现的。在 Ti50Pd_xNi(50- x) 高温形状记忆合金中, 随着 Pd 元素的增加, 合金的相变经历了从 B2-B19' 到 B2-R-B19' 到 B2-B19-B19' 再到 B2-B19 的转变^[1~3], 同时合金的相变温度也逐渐升高。其中 B2 为高温奥氏体母相(CsCl 结构), R 相为菱方结构, B19' 为单斜马氏体, B19 则为正交马氏体。很多的研究都集中在 Ti50Pd30Ni20 合金上, 因为这种合金的相变温度(473K 以上)在工程应用中是足够的^[4~8]。

作者研究了富 Ti 的 Ti(50+ x)Pd30Ni(20- x) 合金, 分别为 Ti51Pd30Ni19、Ti50. 6Ni19. 4Pd30 和 Ti50. 2Ni19. 8Pd30, 在经过固溶处理之后发现, 在加热后冷却过程中, 合金出现两次相变。根据 TiPd-TiNi 相图^[9], 对于 Pd 的摩尔分数在 20% 以上的 Ti50Pd_xNi(50- x) 合金来说, 仅有 B2-B19 一次相变发生, 作者使用热分析仪(DSC)、X 射线衍射仪(XRD)以及透射电子显微镜对这种合金进行了系统的研究。

1 实验

纯 Ti, Ni 和 Pd 在真空充氩的非自耗电弧炉中熔炼 4 次, 制备了 Ti51Pd30Ni19, Ti50. 6Ni19. 4Pd30 和 Ti50. 2Ni19. 8Pd30 3 种合金铸锭。经过

1 273 K 均匀化处理 5 h 后, 在 1 073 K 热轧成 1. 1~1. 2 mm 的薄片, 再将其冷轧到 1 mm。沿轧制方向切制试样。将试样密封在真空充氩的石英管中, 在 1 273 K 退火 5 h 后淬入冰水。

试验中, 使用 TA Instruments 2190 型(MDSC)测量合金的相变温度。试样放在铝盘中, 通氮气保护。试验过程中, 加热与冷却速率均为 5 K/min。

XRD 试样的尺寸为 12 mm × 14 mm。将其置于 'D/max IIIA' 型 X 射线衍射仪中进行试验。使用铜靶, 狭缝宽度为 1°, 扫描速度为 4(°)/min。

TEM 试样在经过机械抛光后, 置于浓度比为 CH₃COOH:HClO₄= 92. 5: 7. 5 的电解液中进行化学抛光。使用 JEOL-200CX 型透射电镜高温附件进行显微组织的原位观察。

使用 Rheometric Scientific DMTA IV 型动态热机械分析仪, 选用三点弯曲模式, 振动频率分别取为 0. 1, 1 以及 10 Hz, 升温速率为 3 K/min, 测定这种合金在不同状态下的动力学参数。

2 结果

2.1 DSC 测量结果

图 1(b) 给出了 3 种合金的 DSC 测量结果。可以清楚地发现, 在 DSC 曲线上存在 2 个明显的峰/谷, 意味着这种合金发生了 2 次相变, 记为 A 相变

① [基金项目] 上海市科技发展基金项目(00JC14055)

[收稿日期] 2001- 02- 09; [修订日期] 2001- 05- 29

[作者简介] 田青超(1970-), 男, 博士研究生。

与 M 相变。图 1(a) 给出了 Ti51Pd30Ni19 合金循环加热的结果, 可以发现合金在冷却过程中相变放热峰值所对应的温度基本保持不变, 仔细观察可以看出, 放热峰所对应的温度随循环次数的增多而向低温方向稍微有所偏移; 在加热过程中, 相变吸热谷值所对应的温度在第 3 次循环时向低温偏移明显, 而在随后的循环中则基本稳定。由此可见, 这种合金的 2 次相变是很稳定的。

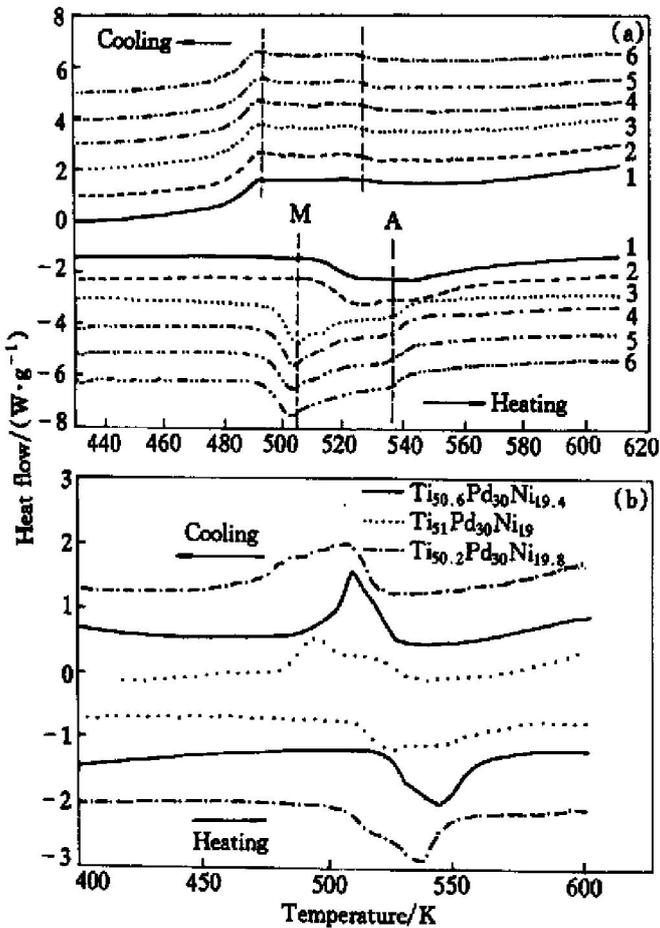


图 1 DSC 测量结果

Fig. 1 DSC measurement results

(a) —DSC curves of three kinds of alloys;

(b) —Evolution of phase transformation dependence upon thermal cycling

2.2 XRD 分析

XRD 谱中各衍射晶面可以尝试参照不同相的点阵常数来确定^[1]。对于正交马氏体相(B19), $a = 0.28 \text{ nm}$, $b = 0.459 \text{ nm}$, $c = 0.484 \text{ nm}$; 对于单斜马氏体相(B19'), $a = 0.278 \text{ nm}$, $b = 0.433 \text{ nm}$, $c = 0.464 \text{ nm}$, $\beta = 90.4^\circ$; 对于母相, $a = 0.31 \text{ nm}$ (B2)。

图 2 给出了 Ti51Pd30Ni19 的 XRD 谱。分析表明, 合金在室温下的相为 B19', 标定结果见图 2 所示。

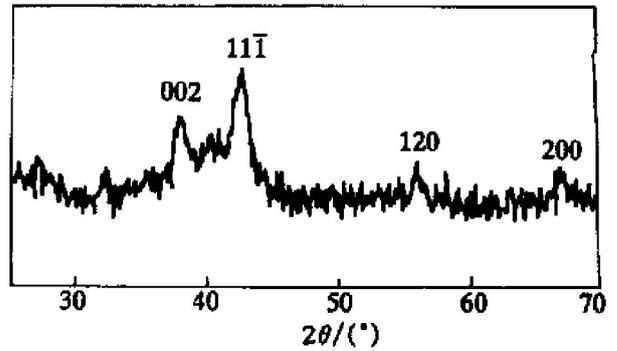


图 2 Ti51Pd30Ni19 合金的 XRD 谱

Fig. 2 XRD pattern of Ti51Pd30Ni19

2.3 合金的动力学特征

图 3(a) 给出了在不同振动频率下合金的弹性模量随温度的变化情况。从图中可以看出, 低温马氏体的弹性模量比高温奥氏体的要高 10 GPa, 从而形成一个明显的台阶。与 DSC 曲线相比较, 这一台阶对应于合金的相变区域, 在加热冷却过程中合金的弹性模量构成一个滞后回线。在较高的频率下 (10 Hz), A 相变在弹性模量曲线上表现得不明显, 但频率变小时, 对应于 A 相变的一个凹谷则表现出来。说明这一相变对高频是不敏感的。

合金的阻尼峰也表现出了两次相变的特征(图 3(b))。随着频率减小, 阻尼越来越大, 2 次相变导致的 2 个重叠的阻尼峰也越来越明显。从图中还可

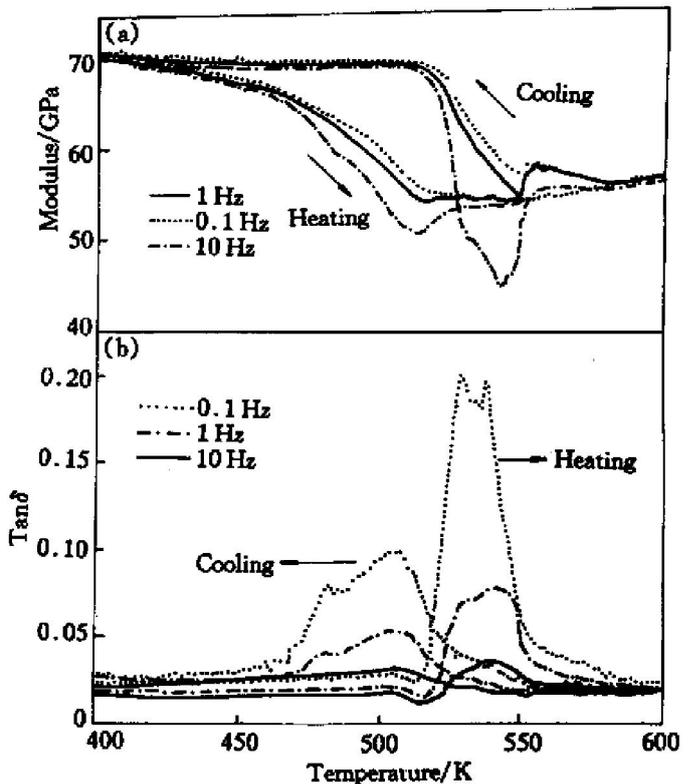


图 3 DMTA 测量结果

Fig. 3 DMTA measurement results

(a) —Elastic moduli; (b) —Damping properties

以看出, 无论是冷却过程的马氏体相变还是加热过程的马氏体逆相变, 相变后合金的阻尼比相变前的要高。

3 讨论

3.1 TEM 原位观察

为了搞清这种合金 2 次相变的机制, 我们使用

了高温透射电镜进行原位加热研究。结果见图 4。

图 4(a) 给出了合金在室温下的典型的微观组织, 其显微特征是狭长的马氏体板条, 孪晶亚结构隐约可见。对应于图 4(a) 中 A 点的衍射花样示于图 4(b), 证明室温下的马氏体为单斜的 B19'。当试样加热到 573 K 时, 板条马氏体开始碎裂, 相变很快地进行(图 4(c), 4(d)), 相变结束后, 合金呈现出单一的母相状态; 当温度继续升高至 773 K

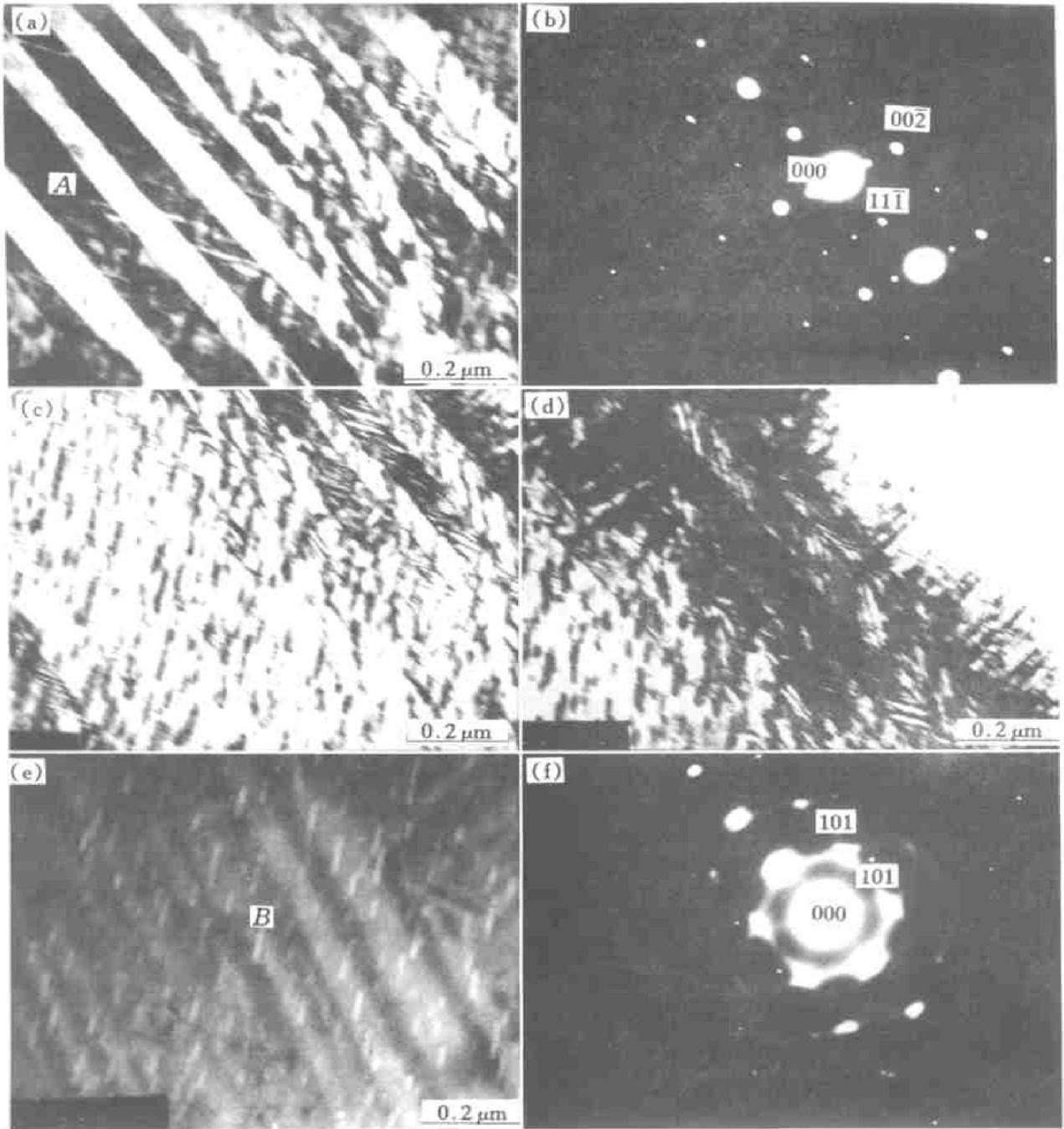


图 4 Ti51Pd30Ni19 合金 TEM 原位形貌

Fig. 4 In-situ morphologies of Ti51Pd30Ni19 alloy

- (a) -TEM bright field image at RT; (b) -SAD pattern in $[\bar{1}10]_{B19'}$ zone, taken from region A in (a);
- (c), (d) -TEM bright field image at 573 K; (e) -TEM bright field image at 773 K;
- (f) -SAD pattern in $[\bar{1}11]_{B2}$ zone, taken from region B in (e)

时, 发现大量的析出物(图 4(e)), 但是, 衍射花样只呈现出典型的母相特征(图 4(f))。在图 4(e)中, 马氏体板条的痕迹依然可见, 衍射花样说明这不是残余马氏体。出现这种现象的原因可以由 Ren^[10]提出的理论来解释, 即马氏体已经转变为奥氏体, 但是原子的扩散过程还没有完成。根据 Shimizu 对 Ti50.6Pd30Ni19.4 合金的研究结果^[7], 析出物的结构应为 Ti₂Ni(Pd) 类型。

图 5 示出了合金在相变区衍射花样的变化情况。由于相变时合金晶格的变动, 衍射斑点被拖成尾状。从图中可以发现 3 套斑点, 如图 5(c) 所示。其中两套分别为 B19' 马氏体及其孪晶的花样, 对于另一套斑点, 我们试着用 B19', B19 和 B2 的点阵常数来标定, 证明这套斑点为 B19 相的, 其晶带轴为 [2 $\bar{1}$ 1], 平行于 B19' 的 [$\bar{1}$ 10] 方向。

3.2 B19 \leftrightarrow B19' 相变

在我们的研究中, 富 Ti 的 Ti50+ xPd30Ni(20- x) 合金中经过固溶处理之后存在两次相变, 即 B2-B19-B19'。对于 Pd 含量高于 20% (摩尔分数) 的 TiNiPd 合金, 在过去的研究中, 认为 B19' 马氏体

不可能存在。这是由于许多研究都集中在等摩尔比的 Ti50(PdNi)50 合金上, 如 Ti50Pd30Ni20, 对于这种合金不会有析出物的生成^[5]。但是, 对于非等量摩尔比的 Ti(50- x)PdNi(50+ x) 合金来说, 在合金的制备过程中会生成大量的析出物^[7]。合金在 1 273 K 退火时析出物溶解而形成均匀的固溶体。在随后的淬火过程中, 合金的析出过程被抑制, 这样一来, 室温马氏体的晶格畸变将更为严重, 从而导致单斜马氏体的产生。

至于过渡相, 根据衍射花样的特征, 我们排除了其为 B19', B2, R 相^[11, 12]及在 Ti 合金中普遍存在的 ω 相^[13, 14]的可能性, 标定的结果为 B19 马氏体, 因此, B19 马氏体就成为晶格点阵畸变过程中的过渡相。

4 结论

1) 在固态富 Ti 的 Ti(50+ x)Pd30Ni(20- x) 合金中存在两次相变, 即 B2-B19-B19', 其中, 温马氏体呈狭长的板条状, 当温度达 773 K 时, 有大量的析出物产生。

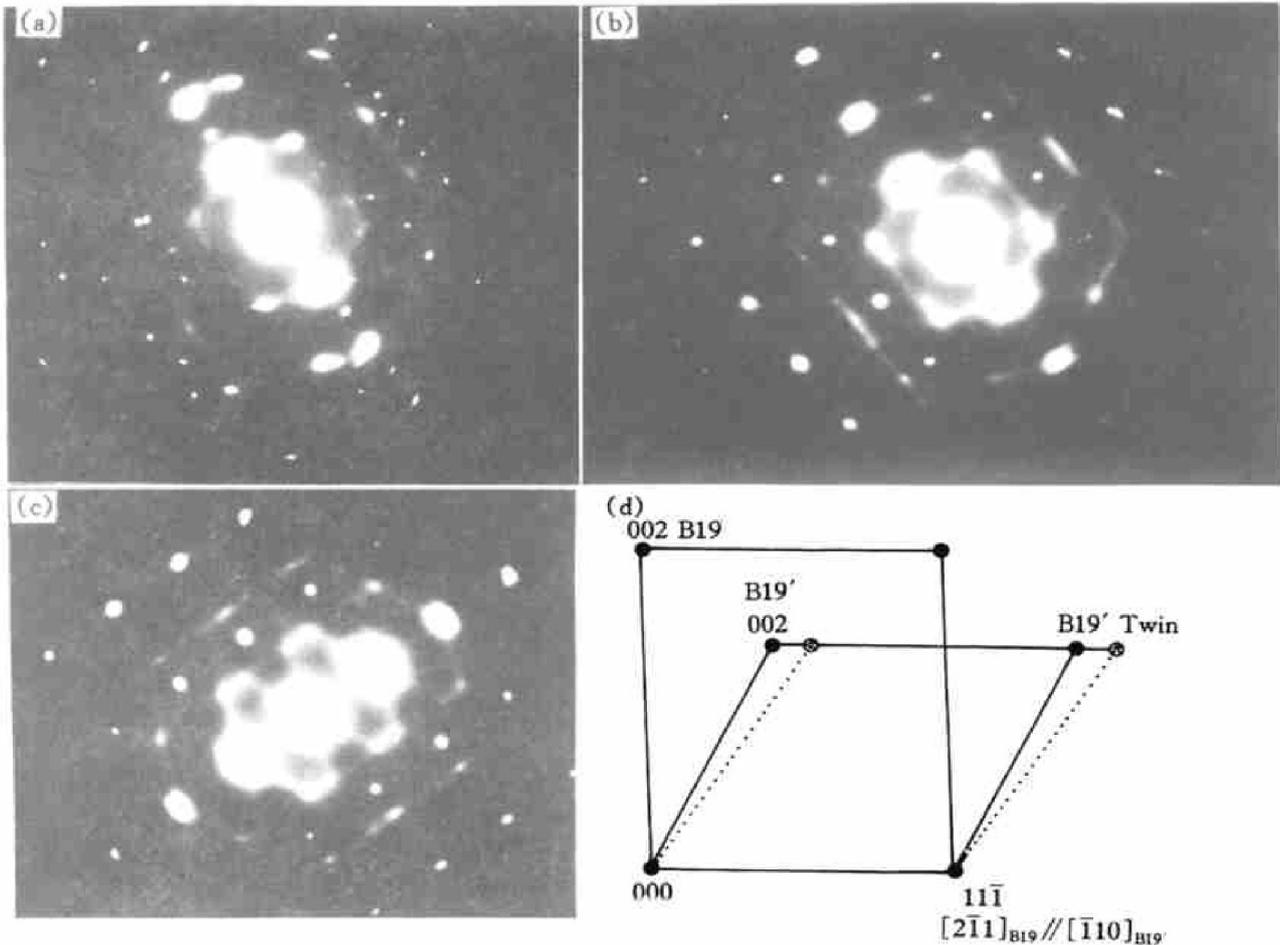


图 5 相变时连续拍摄的衍射花样(a), (b), (c)及花样的标定(d)

Fig. 5 SAD patterns under phase transformation(a), (b), (c) and identification of SAD patterns(d)

$[2\bar{1}1]_{B19} // [\bar{1}10]_{B19'}$ 。低 2) 低温马氏体的弹性模量比高温奥氏体的模量高 10 GPa。随着频率减小, 阻尼变大, 并且相变后的阻尼值比相变前高。在低频率下, 过渡相在弹性模量曲线和阻尼曲线上表现比较明显。相变后合金的阻尼比相变前高。

[REFERENCES]

- [1] Matveeva N M, Kovneristyi Y K, Savinov A S, et al. Martensitic transformations in the TiPd-TiNi system [J]. *J Physique*, 1982, 43: C4- 249.
- [2] Mathews S, Li J, Su Q, et al. Martensite transformation in thin-film (TiPd)50(TiNi)50 [J]. *Philosophical Magazine Letters*, 1999, 79: 265- 272.
- [3] Lo Y C, Wu S K. Compositional dependence of martensitic transformation sequence in $Ti_{50}Ni_{50-x}Pd_x$ alloy with $x \leq 15\%$ (mole fraction) [J]. *Script Metallurgica Et Materialia*, 1992, 27: 1097- 1102.
- [4] Golberg D, Xu Y, Murakami Y, et al. High temperature shape memory effect in $Ti_{50}Ni_{50-x}Pd_x$ ($x = 10, 15, 20$) alloys [J]. *Materials Letters*, 1995, 22: 241- 248.
- [5] Golberg D, Xu Y, Murakami Y, et al. Characteristics of $Ti_{50}Pd_{30}Ni_{20}$ high temperature shape memory alloy [J]. *Intermetallics*, 1995, 3: 35- 46.
- [6] Golberg D, Xu Y, Murakami Y, et al. Improvement of $Ti_{50}Pd_{30}Ni_{20}$ high temperature shape memory alloy by thermomechanical treatments [J]. *Script Metallurgica Et Materialia*, 1994, 30: 1349- 1354.
- [7] Shimizu S, Xu Y. Improvement of shape memory characteristics by precipitation-hardening of TiPdNi alloys [J]. *Materials Letters*, 1998, 34: 23.
- [8] Xu Y, Shimizu S, Suzuki Y, et al. Recovery and recrystallization processes in TiPdNi high temperature shape memory alloys [J]. *Acta Mater*, 1997, 45: 1503 - 1511.
- [9] Otsuka K, Ren X. Recent development in the research of shape memory alloy [J]. *Intermetallics*, 1999, 7: 511- 526.
- [10] Ren X, Otsuka K. Origin of rubber-like behavior in metal alloys [J]. *Nature*, 1997, 389: 579- 582.
- [11] Zhao X, Wu X, Ko T. Premartensite phase transformation in TiNi [J]. *Acta Mater*, 1989, 37: 1783- 1790.
- [12] Wu S K, Wayman C M. On the reciprocal lattice of the premartensitic R-phase in TiNi shape memory alloys [J]. *Acta Mater*, 1989, 37: 2805- 2813.
- [13] Shao G, Miodownik A P, Tsakiroopoulos P. ω phase formation in V-Al and TiAlV alloys [J]. *Philosophical Magazine A*, 1995, 71: 1389- 1408.
- [14] Shao G, Tsakiroopoulos P. On the ω phase formation in Cr-Al and TiAlCr alloys [J]. *Acta Mater*, 2000, 48: 3671- 3685.

Characteristics of phase transformation in $Ti(50+x)Pd_{30}Ni(20-x)$ alloys under different heat treatment conditions

TIAN Qing-chao¹, WU Jian-sheng¹, HONG Jian-ming²

(1. School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, P. R. China;

2. Modern Analysis and Measurement Centre, Nanjing University, Nanjing 210093, P. R. China)

[Abstract] A two-stage phase transformation has been observed in Ti rich $Ti(50+x)Pd_{30}Ni(20-x)$ alloys under solution treatment condition. DSC, XRD, DMTA and TEM were employed in the experiments. It is confirmed that the room temperature martensite is of monoclinic B19' structure, the high temperature austenite is of B2 structure, while B19 martensite acts as a media in the process of phase transformation. The elastic modulus of B19' martensite is 10 GPa higher than that of B2 phase. The damping properties decrease with the increase of vibration frequency. Long, thin martensite plate characterizes the microstructure of the alloys, when the specimen is heated to 773 K, much precipitation occurs.

[Key words] high-temperature shape memory alloy; phase transformation; elastic modulus

(编辑 黄劲松)