

合金化对 NiTi 合金相变点影响 机制的电子结构分析^①

尹衍升 张景德
(山东工业大学材料系, 济南 250014)

徐新生 崔立山 杨大智
(大连理工大学材料系, 大连 116024)

摘 要 根据固体与分子的经验电子理论, 就合金化元素对 NiTi 形状记忆合金马氏体晶胞的价电子结构的影响进行了计算分析, 为揭示其电子结构与合金的成分及组织之间的内在联系做了初步的探索。

关键词 NiTi 价电子 形状记忆合金

形状记忆合金功能材料正向复合智能化方向发展, 然而对它的相变行为的深入研究及其更深层次上的理论解释还鲜见报导。以往的研究表明^[1], 合金化元素对 NiTi 合金的相变点 M_s 有着明显的影响, 按其作用, 这些合金元素大体可分为三类:

(1) 降低 M_s 点的元素, 如 V、Cr、Mn、Fe、Co 等, 用其微量, 例如 1~3% (原子分数), 替代 NiTi 中的 Ni 即可显著降低 M_s 至室温以下;

(2) 基本保持 M_s 点不变的元素, 如 Cu、Nb 等, 用大量的此类元素, 例如 30% Cu (原子分数), 替代 TiNi 中的 Ni 仍可保持其形状记忆功能;

(3) 可提高 M_s 点的元素, 如 Pd、Pt、Au 等贵金属元素, 用这些元素替代 Ni 可使 M_s 点提高到 500 °C 以上, 形成一系列高温形状记忆合金。

关于第三类元素对 M_s 点的影响机制, 目前尚不清楚。文献[1]认为, 这可能与合金的电子结构, 尤其是对费米面上的电子及其分布状态的影响有关; 而且, M_s 点的变化与价电子的浓度成比例。在此推论基础上, 本

文利用计算机, 根据经验电子理论^[2] 就合金化元素对 NiTi 合金的 M_s 点的影响进行了价电子结构计算和分析。

1 NiTi 合金马氏体晶胞的价电子结构计算

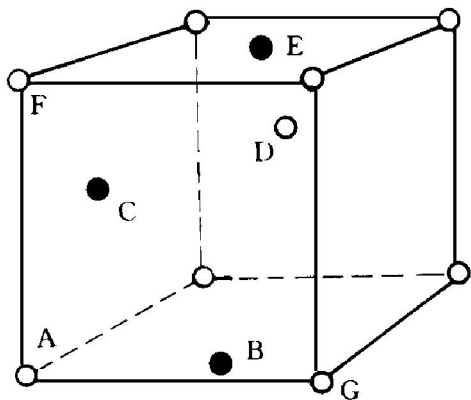
NiTi 合金是一种金属间化合物, 其母体属于 B2 结构, 当发生马氏体相变后, 其晶胞将切变为如附图所示的结构。为计算方便, 忽略晶胞各轴间的角度变化, 晶胞各特征点位置见文献[3]。由文献[4]的计算模式并考虑避免键络的重复计算, 仅对晶胞的重要特征点键络进行计算分析, 结果列于附表。计算时, 分别考虑了合金化元素取代单个 Ni 原子或取代两个 Ni 原子时 NiTi 合金价电子结构的变化情况, 表中 n_a 表示各键上的价电子对数数值。

2 分析讨论

由附表可以看出, Cu 元素不论取代哪一个位置的 Ni 原子, 均使 n_a 值基本保持恒定; 就某一特定的键络而言, 如 D—E 键; Fe 原子

① 收稿日期: 1995-05-17; 修回日期: 1995-07-24 尹衍升, 男, 40岁, 教授, 博士

使 Σn_a 值相对于 Cu 原子体系下降, 而 Pd 原子使 Σn_a 值相对于 Cu 原子体系上升。从附表中还可以看出, 合金化元素取代单点位置(如 B、C、E)或双点位置(如 BC、BE、BC)时, 其 n_a 值变化程度不一; Cu 元素使 n_a 值变化不大, 这说明 Cu 元素含量对于其价电子浓度影响较小, 但 Fe、Pd 将使 n_a 值产生相应波动。



附图 NiTi 合金马氏体单位晶胞
○—Ti; ●—Ni

上述计算结果表明, NiTi 记忆合金的价电子结构的变化与合金化元素的含量和种类有很大关系, 计算结果与文献[1] 推论相吻合, 证明了相变温度的变化与其合金的价电子浓度有着内在联系, 为利用计算机实现 NiTi 合金智能复合化理论设计做了初步探索。

3 结论

- (1) 结果表明, 相变点 M_s 的变化趋势正比于合金的价电子浓度。
 - (2) 合金化元素的加入导致相应的微观态反应, 从而使体系的价电子浓度发生变化, 进而影响 M_s 点的变化。
 - (3) 利用计算机可灵活地对各个键络进行分析试算, 以确定原子的更合理的占位, 进而寻求适量成分设计的途径。
- 本文首次利用计算机从电子结构层次上尝

附表 NiTi(Fe、Cu、Pd) 系 n_a 值

体系		键络				
		A—B	B—B	D—B	D—C	D—E
NiTiFe	B	0. 701 6	1. 369 7	0. 249 9	0. 337 8	0. 849 8
	C	0. 689 1	1. 337 6	0. 361 4	0. 494 3	1. 000 0
	E	0. 578 1	0. 941 1	0. 303 1	0. 443 1	1. 189 9
	BC	0. 693 5	1. 337 8	0. 263 4	0. 323 0	0. 409 5
	BE	0. 615 8	1. 055 1	0. 259 3	0. 399 9	0. 900 5
	CE	0. 615 8	1. 055 0	0. 281 8	0. 424 5	0. 708 7
	Σn_a	3. 873 9	7. 096 3	1. 718 9	2. 422 6	5. 058 4
NiTiCu	B	0. 714 8	1. 395 4	0. 326 3	0. 441 8	0. 994 8
	C	0. 663 2	1. 239 2	0. 347 7	0. 442 9	1. 234 5
	E	0. 594 2	0. 982 4	0. 271 9	0. 434 0	0. 978 7
	BC	0. 693 7	1. 338 1	0. 325 8	0. 442 6	0. 901 6
	BE	0. 611 4	1. 008 9	0. 279 1	0. 447 0	1. 123 0
	CE	0. 610 4	1. 007 2	0. 281 7	0. 451 1	1. 133 2
	Σn_a	3. 887 7	6. 971 2	1. 832 5	2. 659 4	6. 365 8
NiTiPd	B	0. 634 1	1. 108 3	0. 539 8	0. 805 3	2. 006 0
	C	0. 700 7	1. 366 4	0. 320 6	0. 428 9	1. 091 7
	E	0. 674 6	3. 113 4	0. 550 8	0. 472 1	1. 214 6
	BC	0. 589 2	1. 176 1	0. 485 0	0. 459 1	1. 595 2
	BE	1. 052 1	3. 118 1	0. 789 8	0. 343 6	1. 703 1
	CE	1. 051 8	3. 117 4	0. 484 3	0. 415 1	0. 560 2
	Σn_a	4. 702 5	12. 999 7	3. 170 3	2. 924 0	8. 170 8

试分析和解释了高温形状记忆合金的发展过程中所表现出的一系列尚不清楚的现象, 尽管在分析层次上深化了一步, 但仍然有大量的实验性和计算性工作需要深入开展。

参考文献

- 1 Wu S K, Wayman C M. *Metallography*, 1987, 20: 359.
- 2 张瑞林. 固体与分子经验电子理论(第1版). 长春: 吉林科学技术出版社, 1993.
- 3 Kudoh Y, Tokomami M. *Acta Metall*, 1985, 33(11): 2049 – 2056.
- 4 尹衍升等. 金属学报, 1993, 29(11): A479– 486.

ANALYSIS OF VALENCE ELECTRON STRUCTURE FOR ALLOYING FUNCTION AND MECHANISM OF THE M_S OF NiTi ALLOYS

Yin Yansheng, Zhang Jingde

*Department of Materials Science and Engineering,
Shandong Polytechnic University, Jinan 250014*

Xu Xinsheng, Cui Lishan, Yang Dazhi

*Department of Materials Science and Engineering,
Dalian University of Technology, Dalian 116024*

ABSTRACT Based on the empirical electron theory of solids and molecules, the analysis of valence electron structure for alloying elements affecting on the M_S of NiTi shape memory alloys was made. Some preliminary attempts at revealing the relationship between alloy composition-structure-property and NiTi alloy martensitic valence electron structure were presented.

Key words NiTi valence electron shape memory alloys

(编辑 赖海辉)