

文章编号:1673-9981(2007)02-0086-05

## 钛镍形状记忆合金的研究进展

刘克勇, 雷永超, 蔡伟, 赵连城

(哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001)

**摘要:** 从应用角度简要介绍了钛镍合金的研究和应用状况, 简明地评述了它的物理冶金基础、热机械行为和力学模型的研究情况。

**关键词:** 钛镍形状记忆合金; 相变物理基础; 热机械行为; 力学模型

**中图分类号:** TG139.6

**文献标识码:** A

自1963年被美国海军武器实验室的W. Buehler等人<sup>[1]</sup>发现钛镍形状记忆合金具有可逆马氏体相变导致形状记忆效应后, 引起了人们的极大兴趣, 并很快得到应用。直至目前, 关于它的研究方兴未艾, 在ICOMAT(马氏体相变国际会议)、ECOMAT(欧洲马氏体相变会议)、SMST(形状记忆与超弹性国际会议)、SMM(形状记忆材料国际会议)等会议上都占有很大比重, 在有关智能材料和结构方面的国际会议上也占有一定比重<sup>[2]</sup>。另外, 国际上还定期地举行有关钛镍及其他形状记忆合金的专题研讨会。对钛镍合金开展了从基础到应用、从静态到动态、从定性到定量等全方位多角度的研究工作, 发表的论文数以万计, 申请的专利达两万多件。现在, 钛镍合金以其奇异的形状记忆和超弹性等力学性能, 以及优异的抗化学腐蚀性能和生物相容性能而被广泛地应用于土木、机械、控制、电子等工程领域中, 如减震器、管接头、驱动器、微型继电器等; 应用于介入治疗、整形外科和牙科等医学领域中, 如腔道和血管支架、接骨固定器、牙齿矫形丝等<sup>[3-5]</sup>。本文从应用角度简要评述钛镍形状记忆合金的研究进展情况。

### 1 钛镍合金相变的物理基础研究

钛镍合金(以下均指钛镍形状记忆合金)的相变机理是形状记忆与超弹性等力学功能性行为的基

础。目前, 对于钛镍合金的相图、相变机理、相变产物的组织形貌和晶体结构及合金成分和加工工艺等对相变的影响已基本研究清楚, 并在工程实际中得到应用<sup>[6-7]</sup>。但是随着应用的深入, 对钛镍合金的基础研究还远远不够, 目前的研究主要集中在马氏体相变的动力学和钛镍合金的多级相变方面。

#### 1.1 马氏体相变的动力学

马氏体相变动力学的研究是马氏体相变研究的一项基础性工作。从物理角度研究马氏体相变动力学是希望得到一个本质的、严格的定量体系, Landau<sup>[8-9]</sup>理论非常成功地解释了二级相变, 如铁电和铁磁相变, 但马氏体相变是一级相变, 存在界面和界面能, 因此, Landau理论被发展成为Landau-Devonshire理论和Landau-Ginzburg理论, 以解释马氏体相变。Landau-Devonshire<sup>[10]</sup>理论建立了一个序参量的六次多项式自由能函数 $F(\xi, T) = F_0(T) + A(T)\xi^2 - B\xi^4 + C\xi^6$ , 其中 $\xi$ 为序参量,  $T$ 为温度,  $A, B, C$ 分别为系数。此函数可以导出一级相变的热滞效应和外场对相变的影响, 但该理论将畴壁界面的宽度和能量视为零, 与实际不符。Landau-Ginzburg<sup>[11]</sup>理论在自由能密度上加入畴壁面梯度能量有序参数, 根据对称理论, 推导出新的自由能表达式。F. Falk<sup>[12]</sup>首先把Landau-Devonshire理论用于马氏体相变, 解释了形状记忆效应; F. Falk<sup>[13]</sup>还

收稿日期: 2006-12-29

作者简介: 刘克勇(1965-), 男, 黑龙江鸡西人, 高级工程师, 博士研究生。

把 Landau-Ginzburg 理论用于马氏体相变,解释了马氏体的孪晶界面结构.最近, R. Ahluwalia 等人<sup>[14]</sup>应用 Landau-Ginzburg 理论对形状记忆合金的组织 and 应变演化进行了模拟.目前, Landau 理论在形状记忆合金中的应用还仅仅是开始.

## 1.2 钛镍合金的多级相变

一般富镍时效型钛镍合金在固溶状态下只发生 B-B19' 一级相变,经正常的时效处理后会发生 B-R-B19' 二级相变.近年来,关于钛镍合金的多级相变(三级及以上)的报道引起人们的广泛关注,并进行了深入地研究.对于三级相变的形成机理, L. Bataillard 等人<sup>[15]</sup>认为,  $Ti_3Ni_4$  颗粒相从 B2 基体相共格析出,产生分布不均匀的微观内应力,当发生 R-B19' 相变时,分别形成高应力区(析出物附近)和低应力区(远离析出物),导致三级相变发生. J. A. Khalil 等人<sup>[16]</sup>认为,  $Ti_3Ni_4$  颗粒相从 B2 基体相析出,导致基体微观成分不均匀,当发生 R-B19' 相变时,分别形成低 Ni 区( $Ti_3Ni_4$  相附近)和高 Ni 区(远离  $Ti_3Ni_4$  相),导致三级相变发生. A. Dlouhy 等人<sup>[17]</sup>采用原位电子显微镜分析法,对 50.7Ni 的钛镍合金在 500℃ 分别经时效 1h 和 10h 处理后发生的相变进行分析,认为长时间时效会导致 Ni 原子的扩散,心部和晶界处的成分变化是产生多级相变的原因. G. Fan 等人<sup>[18]</sup>对单晶及多晶、低镍及高镍的时效型钛镍合金进行了研究,结果显示:单晶钛镍合金经时效处理后,只产生正常的 B-R-B19' 二级相变,与镍的含量无关;多晶钛镍合金经时效处理后,低 Ni 合金(50.6Ni)相变时产生非正常的 B-R-B19'-B19' 三级相变,高 Ni 合金(51.5Ni)相变时产生正常的 B-R-B19' 二级相变.对于单晶钛镍合金,由于没有晶界的影响,因此时效后只产生正常的二级相变,且与镍的含量无关.对于多晶钛镍合金,由于晶界的存在对第二相的析出有影响,当 Ni 含量低时,  $Ti_3Ni_4$  颗粒相主要沿晶界析出,在晶界附近发生正常的二级相变,晶粒内部则发生 B-B19' 一级相变,最终导致非正常的三级相变发生;当 Ni 含量高,晶界和晶粒内都有  $Ti_3Ni_4$  颗粒相析出,因此只发生正常的二级相变. Y. Liu 等人<sup>[19]</sup>通过热力学理论分析并结合 50.9Ni 的钛镍合金的实验结果,推导出了多晶钛镍合金发生多级 R 相变和多级马氏体相变的理论可能性和出现的次序.目前,有关钛镍多级相变的研究还没有形成公认的结论,研究人员还在通过

各种手段进行进一步的研究.

## 2 钛镍合金的热机械行为研究

钛镍合金的热机械行为主要是指它的形状记忆行为和超弹性行为.形状记忆行为主要包括单程形状记忆和双程形状记忆行为.超弹性行为主要包括非线性超弹性行为和线性超弹性行为.

### 2.1 钛镍合金的形状记忆行为

钛镍合金的形状记忆行为是由热诱导形成的可逆热弹性马氏体的相变过程,分为单程和双程.

单程形状记忆分为自由状态下和约束条件下两种情况.自由状态就是通常的形状记忆行为,由于应用的不是很多,故研究的不多.目前,主要研究约束条件下的马氏体相变和形状记忆行为. Y. Li 等人<sup>[20]</sup>对钛镍合金在约束条件下的相变行为进行了研究,结果表明:约束状态下的逆相变温度区间比自由状态下的要大;经过不完整的约束相变循环,在约束条件下会产生两级恢复应力,而在自由状态下加热会出现两级恢复应变;约束的预应变程度和加热的温度对约束相变行为的影响非常大. H. Kato 等人<sup>[21]</sup>针对钛镍合金的约束相变行为建立了一维的模型.

合金能记忆高温奥氏体相形状,同时又能记忆低温马氏体相形状的行为称为双程记忆行为.双程记忆行为是通过塑性变形引入残余应力场,残余应力场控制马氏体相变产生的,一般是通过形状记忆(SME)循环和应力诱发马氏体(SIM)训练获得.早期主要研究处理工艺和训练方法,目前主要研究它的稳定性和热循环衰减. H. Scherngell<sup>[22]</sup>的研究结果表明,钛镍合金双程记忆行为的热循环衰减分为两个阶段:初始阶段的衰减比较强烈,这是由于位错的重新排列造成的;后一阶段的衰减比较平稳,这是热循环引入的附加位错造成的,通过合适的稳定化工艺处理,后一阶段的衰减可以明显改善.

### 2.2 钛镍合金的超弹性行为

钛镍合金的超弹性行为分线性超弹性和非线性超弹性.

线性超弹性是指钛镍合金经过一定的冷变形工艺处理后,呈现线性超弹性特征,即应力与应变之间近似满足线性关系.钛镍合金的可恢复弹性应变变量可达 4%<sup>[23]</sup>,且超弹性的温度区间较宽,并对成分变

化不敏感<sup>[24]</sup>。产生超弹性的机理,目前还没有形成定论。T. Tadaki 等人<sup>[25]</sup>认为:经过冷变形处理的合金组织中含有大量位错的细小板条状马氏体,且界面模糊,在外力作用下马氏体板条滑移困难。当加载时在马氏体中形成弹性孪晶,卸载时在周围应力场的作用下弹性孪晶收缩、消失,从而产生超弹性。

非线性超弹性是指加载时产生应力,诱发马氏体相变,出现应力平台,即应力随应变的增加基本保持不变;卸载后,发生马氏体逆相变,应变得以恢复而呈现超弹性。由于应力与应变之间不满足胡克定律,因此是非线性超弹性。钛镍合金的非线性超弹性应变变量可达 8%<sup>[26]</sup>,是其它材料望尘莫及的,在工程和医学领域中引起了广泛重视。目前,钛镍合金超弹性的研究主要集中在应变速率和温度对合金超弹性的影响,以及循环加载和加载路径对合金超弹性的影响。

### 2.2.1 应变速率和温度对合金超弹性的影响

在超弹性温度范围内,合金自身温度对合金超弹性应力-应变滞后环的大小有影响。P. Leo 等人<sup>[27]</sup>研究了温度和应变速率耦合及环境介质对超弹性的影响,结果表明:环境介质在一定程度上控制应变速率对超弹性的影响,这与环境介质的热容和导热性有关,如果在加载过程中能保持合金的温度不变,应变速率对超弹性的影响可以忽略。K. Wu 等人<sup>[28]</sup>验证了上述结果,提出合金自身的导热性对超弹性也有影响。

### 2.2.2 循环加载和加载路径对合金超弹性的影响

S. Miyazaki<sup>[29]</sup>, P. Filip<sup>[30]</sup>等人对恒定应变循环加载条件下合金的超弹性行为进行了研究,得出:正相变(A→M)应力下降,逆相变(M→A)应力升高,超弹性滞后面积减小;残余应变的累积使合金的超弹性稳定化,这是由于微观组织中位错的堆积引起残余马氏体量的增加造成的。T. Lim 等人<sup>[31]</sup>的研究表明:合金的超弹性与循环加载路径有关。在给定的某一应变值的条件下,通过循环处理获得稳定超弹性,当循环应变以小于此值加载时,合金的超弹性不受影响;但是,当合金在更大应变值的条件下通过循环处理获得稳定超弹性时,以前在小应变值时稳定的超弹性效应消失,即合金的稳定超弹性与稳定化的路径有关。

## 3 钛镍合金的力学模型

钛镍合金热机械行为的力学模型是定量设计和

使用该合金的依据。从本质上讲,钛镍合金热机械行为的力学模型就是它的力学本构方程,但是它的力学行为是以放热的热弹性马氏体相变为基础,与普通的结构材料截然不同,是非常复杂的。目前钛镍合金热机械行为的力学模型的种类很多,概括起来主要有宏观力学和微观力学模型两个方面。

### 3.1 宏观力学模型

宏观力学模型是基于自由能驱动力提出的。1982年 K. Tanaka<sup>[32]</sup>根据形状记忆合金在相变过程中自由能应达到最小值的原理,建立了一个模型,用能量平衡方程和 Clausius-Duhem 非平衡热力学原理来描述形状记忆合金的超弹性和形状记忆性能。目前, K. Tanaka<sup>[33]</sup>, C. Liang<sup>[34]</sup>和 L. Brinson<sup>[35]</sup>模型的应用最为广泛,这些模型的物理意义明确,使用简便,与试验结果吻合较好。模型中引入了一个表征相变程度的内变量  $\xi$  来表示马氏体体积分数, K. Tanaka, C. Liang 和 L. Brinson 模型经推导最终的表达式为  $\sigma = D\epsilon + \theta\dot{T} + \Omega\dot{\xi}$ , 其中  $D, \theta, \Omega$  分别为弹性模量、热弹性张量和相变张量;  $\epsilon, \dot{T}, \dot{\xi}$  分别为应变、温度和马氏体体积分数随时间的变化率。K. Tanaka 模型是用指数形式来表示马氏体体积分数与温度和应力的关系; C. Liang 模型是用余弦函数形式来表示马氏体体积分数与温度和应力的关系; L. Brinson 模型是将马氏体分成由温度和应力诱发的马氏体,并将其引入 C. Liang 模型中。L. Brinson 模型认为当温度低于  $M_f$  时进行拉伸,应力将孪生马氏体变为非孪生马氏体;当温度升高时,非孪生马氏体在变为孪生马氏体的过程中有记忆效应。L. Brinson 模型是将 C. Liang 模型推广至  $M_f$  以下, C. Liang 和 L. Brinson 模型数学形式简单,预测精确,有利于有限元计算和实际工程中应用。

### 3.2 微观力学模型

考虑到材料的组织结构和相变机理,从微观力学、自由能构成和能量耗散出发,揭示材料性能的机理和描述材料在不同条件和环境下的行为非常重要。K. Tanaka<sup>[36]</sup>和 E. Patoor<sup>[37]</sup>首先从微观角度研究形状记忆合金的本构行为,并通过平均方法得到其宏观性能描述,但他们的工作仅限于应力诱发的马氏体相变,难以推广到逆相变和非比例加载过程。Q. Sun 和 K. Huang<sup>[38]</sup>基于微观力学和热力学,对 K. Tanaka 模型作了改进,除  $\xi$  外,又引进一个内变

量,即相变应变 $\epsilon_p$ 来描述相变过程中材料微观组织结构的变化。该模型对任意非比例加载下的正逆相变过程都成立,但其结构复杂,应用存在一定困难。

多晶微力模型是基于一种平均法的自调和类型,它由非均匀材料的弹塑性力学行为发展而来。目前,有代表性的是 E. Patoor 等人<sup>[39]</sup>及 X. Gao 和 L. Brinson<sup>[40]</sup>提出的模型,这两个模型的理论基础是一样的,不同点是源于对马氏体的微观组织的认识。E. Patoor 等人把马氏体变体看成板条束(cluster)来确定各种能量,进行模拟计算;X. Gao 和 L. Brinson 模型也叫多变体马氏体模型,它是把每个变体马氏体作为一个夹杂物(inclusion),来确定它的各种能量,进行模拟计算。

#### 4 结 语

自钛镍形状记忆合金被发明以来,其独特的热弹性马氏体相变行为,吸引了许多物理学家、力学家和材料学家对其进行研究,取得了丰硕的理论成果,并形成了一定的产业规模。随着对其理论研究和实际应用的进一步深入和扩大、冶炼和加工方法与设备的进一步改进和发展、检测方法与仪器精度的进一步完善和提高,有关钛镍形状记忆合金的基础理论更完善,而且实际应用的深层次问题会得以解决并量化,这必将使其使用性能和可靠性进一步提高,应用范围进一步扩大,产生更大的经济效益。因此,对钛镍形状记忆合金的研究具有重要的学术和经济价值。

#### 参考文献:

- [1] BUEHLER W, GILFRICH J, WILEY R. Effect of low temperature phase changes on the mechanical properties of alloys near composition TiNi[J]. J Appl Phys, 1963, 34:1475-1477.
- [2] HUMBEECK J. Preface to the viewpoint set on: shape memory alloys[J]. Scripta Mater, 2004, 50:179-180.
- [3] 杨杰, 吴月华. 形状记忆合金及其应用[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1993.
- [4] 赵连城, 蔡伟, 郑玉峰. 合金的形状记忆效应与超弹性[M]. 北京: 国防工业出版社, 2002.
- [5] 郑玉峰, 赵连城. 生物医用钛镍合金[M]. 北京: 科学出版社, 2004.
- [6] OTSUKA K, WAYMAN C. Shape memory materials [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1998.
- [7] DUERIG T, MELTON K, STÖCKEL D, et al. Engineering aspects of shape memory alloys[G]. London: Butterworth-Heinemann Ltd, 1990: 3-20.
- [8] 冯端. 金属物理[M]. 北京: 科学出版社, 2000.
- [9] 徐祖耀. 相变原理[M]. 北京: 科学出版社, 2000.
- [10] DEVONSHIRE A. Barium titanate[J]. Phil Mag, 1949, 40:1040-1063.
- [11] LANDAU L, LIFSHITZ E. Statistical physics[M]. Oxford: Pergamon Press, 1980.
- [12] FALK F. Model free energy, mechanics and thermodynamics of shape memory alloys[J]. Acta Met. 1980, 28:1773-1780.
- [13] FALK F. Ginzburg-Landau theory of static domain walls in shape memory alloys[J]. Zeit Phys B, 1983, 51:177-185.
- [14] AHLUWALIA R, LOOKMAN T, SAXENA A, et al. Landau theory for shape memory polycrystals[J]. Acta Mater, 2004, 52:209-218.
- [15] BATAILLARD L, GOTTHARDT R. Influence of thermal treatment on the appearance of a three step martensitic transformation in NiTi[C]. J Physique IV 5(C8). Les Ulis, Edition Physique, 1995: 647-652.
- [16] KHALIL A J, REN X, EGGELER G. The mechanism of multistage martensitic transformations in aged Ni-rich NiTi shape memory alloys[J]. Acta Mater. 2002, 50: 793-803.
- [17] DLOUHY A, KHALIL A J, EGGELER G. Multiple-step martensitic transformations in Ni-rich NiTi a alloys-an in-situ transmission electron microscopy investigation [J]. Phil Mag, 2003, 83:339-363.
- [18] FAN G, CHEN W, YANG S, et al. Origin of abnormal multi-stage martensitic transformation behavior in aged Ni-rich TiNi shape memory alloys[J]. Acta Mater, 2004, 52:478-499.
- [19] LIU Y, KIM J, MIYAZAKI S. Thermodynamic analysis of ageing-induced multiple-stage transformation behavior of NiTi[J]. Phil Mag, 2004, 84:2083-2102.
- [20] LI Y, CUI L, XU H, et al. Constrained phase-transformation of TiNi shape memory alloy[J]. Metall Trans A, 2003, 24:219-223.
- [21] KATO H, INAGAKI N, SASAKI K. An one-dimensional modeling of constrained shape memory effect [J]. Acta Mater, 2004, 52:3375-3382.
- [22] SCHERNGELL H, KNEISSL A. Training and stability of the intrinsic two-way shape memory effect in TiNi alloys[J]. Scripta Mater, 1998, 39:205-212.
- [23] CHUMLYAKOV Y U, KIREEVA T, LITVINOVA E.

- Superelasticity during elastic twinning, slip, and martensitic transformations [C]. 2nd Inter Conf on SMST. Menlo Park CA: SMST Society Inc, 1997: 29-34.
- [24] ZADON G, DUERIG T. Linear superelasticity in cold-worked TiNi [G]. Engineering aspects of shape memory alloy. London: Butterworth-Heinemann Ltd, 1990: 414-419.
- [25] TADAKI T, WAYMAN C. Crystal structure and microstructure of a cold worked TiNi alloy with unusual elastic behavior [J]. Scripta Metall, 1980, 14: 911-914.
- [26] DUERIG T, ZADON G. An engineer's perspective of pseudoelasticity [G]. Engineering aspects of shape memory alloy. London: Butterworth-Heinemann Ltd, 1990: 369-393.
- [27] LEO P, SHILD T, BRUNO O. Transient heat transfer effects on the pseudoelastic behavior of shape memory wires [J]. Acta Metall Mater, 1993, 41: 2477-2485.
- [28] WU K, YANG F, PU Z, et al. The effect of strain rate on detwinning and superelastic behavior of NiTi shape memory alloys [J]. J Intell Mater Syst Struct, 1996, 7: 138-144.
- [29] MIYAZAKI S, IMAI T, OTSUKA K. Effect of cyclic deformation on the pseudoelastic characteristics of TiNi alloys [J]. Metall Trans A, 1986, 17: 115-120.
- [30] FILIP P, MAZANEC K. Influence of cycling on the reversible martensitic transformation and shape memory phenomena in NiTi alloys [J]. Scripta Metall Mater, 1993, 30: 67-72.
- [31] LIM T, MCDOWELL D. Path dependence of shape memory alloys during cyclic loading [J]. J Intell Mater Syst Struct, 1995, 6: 817-830.
- [32] TANAKA K. A thermomechanical sketch of shape memory effect: one-dimensional tensile behavior [J]. Res Mech, 1986, 18: 251-263.
- [33] TANAKA K, NAGAKI S. A thermomechanical description of materials with internal variables in the process of phase transitions [J]. Ing-Arch, 1982, 51: 287-299.
- [34] LIANG C, ROGER C. One-dimensional thermomechanical constitutive relations for shape memory materials [J]. J Intell Mater Syst Struct, 1990(1): 227-234.
- [35] BRINSON L. One-dimensional constitutive behavior of shape memory alloys: thermomechanical derivation with non-constant material functions and redefined martensite internal variable [J]. J Intell Mater Syst Struct, 1993(4): 229-242.
- [36] TANAKA K, SATO Y. Phenomenological description of the mechanical behavior of shape memory alloys [J]. J SME, 1987, 53: 1368-1383.
- [37] PATOOR E, EBERHARDT A, BERVEILLER M. Potentiel pseudoelastique et plasticite de transformation martensitique dans les mono et polycristaux metalliques [J]. Acta Metall, 1987, 35: 2779-2789.
- [38] SUN Q, HUANG K. Micromechanical modeling for the constitutive behavior of polycrystalline shape memory alloys [J]. J Mech Phys Solids, 1993, 41: 1-33.
- [39] PATOOR E, EBERHARDT A, BERVEILLER M. Micromechanical modeling of superelasticity in shape memory alloys [C] // J Physique IV 6(C1). Les Ulis: Edition Physique, 1996: 277-292.
- [40] GAO X, BRINSON L. A simplified multivariant SMA model based on invariant plane nature of martensitic transformation [J]. J Intell Mater Syst Struct, 2002, 13: 795-810.

## The investigation progress on TiNi shape memory alloy

LIU Ke-yong, LEI Yong-chao, CAI Wei, ZHAO Lian-cheng

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

**Abstracts:** The progress on TiNi shape memory alloy's investigation and application was briefly introduced in the world in the view of application. At the same time, the concise comments on TiNi's physical metallurgical fundamentals, thermo-mechanical behaviors and mechanical modeling investigation were made.

**Key words:** TiNi shape memory alloy; transformational physical fundamentals; thermo-mechanical behaviors; mechanical modeling