

# 微量稀土元素铈和钕对 TiNi 合金马氏体相变的影响

北京航空材料研究所 张志方  
大连理工大学 韩晓东  
哈尔滨工业大学 张春生 赵连城

本文利用 X 射线衍射、光学显微镜、透射电镜和电阻测量方法,研究了微量稀土元素铈 (Ce) 和钕 (Nd) 对近等原子比 TiNi 合金马氏体相变的影响,结果表明,加入稀土元素 Ce 和 Nd 细化了 TiNi 合金晶粒,提高了马氏体相变点 ( $M_s$ )。稀土元素 Ce 使合金经时效处理后,其 R 相变与马氏体相变分离开,并使合金相变滞后变窄。

**关键词:** 稀土元素, 铈, 钕, TiNi 形状记忆合金, 相变

## 一、引言

1963 年 W. J. Buchler<sup>[1]</sup>在 TiNi 合金中发现形状记忆效应以来,形状记忆合金便得到了广泛的重视。研究者们在对 TiNi 合金进行理论研究和开发应用的同时,也不断致力于新型实用形状记忆合金的研究,如 TiNiFe 合金<sup>[2]</sup>, TiNiCu 合金<sup>[3]</sup>、TiNiNb 合金<sup>[4]</sup>和 TiNiPd 合金<sup>[5]</sup>等,但关于稀土元素对 TiNi 合金马氏体相变和力学性能的影响尚未见报道。本文研究在 TiNi 合金中加入稀土元素 Ce 和 Nd 对 TiNi 合金马氏体相变的影响。

## 二、试验材料和方法

以电解 Ni、海绵 Ti 和块状稀土元素 Ce、Nd 为原料,压制电极,采用一次真空自耗熔炼、二次感应熔炼方法。合金成分如表 1 所示。从铸锭上截取金相试样后,铸锭经锻、轧成 1mm 厚板材,经不同真空热处理制度后,用线切割法制取测试电阻率-温度曲线的试样。用薄片样经机械研磨抛光后,在双喷减薄仪上双喷减薄以制取透射电镜样。金相腐蚀液成分为 5% HF + 5% HNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O。

电解液成分为 33% 硝酸 + 67% 甲醇。

表 1 试验合金成分

合金编号	元素 Ti at%	Ni at%	稀土元素 (at%)		C at%	O at%
			Ce	Nd		
1	48.88	50.61			0.003	0.002
2	49.45	49.93	0.016		0.003	0.002
3	49.56	49.75		0.07	0.005	0.002

## 三、试验结果与分析

### 1. 稀土元素 Ce 和 Nd 对 TiNi 合金晶粒的影响

微量稀土元素 Ce、Nd 加入 TiNi 合金中,其显微组织如图 1 所示。晶粒尺寸用割线法重复测量 50 次取平均值,结果列于表 2。与 TiNi 合金相比,晶粒明显细化。稀土元素易偏聚晶界,对晶界起钉扎作用,阻碍母相晶粒的长大。此外,在合金凝固过程中,稀土元素易同杂质元素相结合,形成异质晶核,增大凝固时的成核率,也会产生细化晶粒的作用。

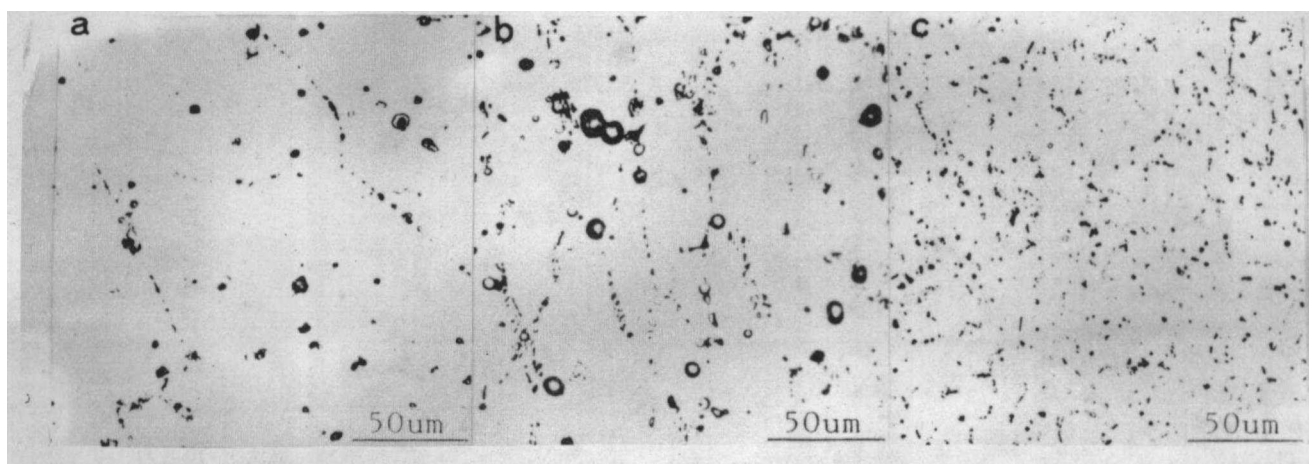


图 1 合金铸态金相显微组织

(a) TiNi 合金; (b) 加入 Ce 的 TiNi 合金; (c) 加入 Nd 的 TiNi 合金

表 2 合金晶粒尺寸

合金	1#	2#	3#
晶粒尺寸 ( $\mu\text{m}$ )	48.5	18.9	8.5

## 2. 稀土元素 Ce 和 Nd 对 TiNi 合金马氏体相变的影响

图 2 (a) 所示为 TiNi 二元合金固溶处理试样的电阻率—温度曲线。由图中可见,  $M_s$  点较低, 室温时, 合金处于无公度相状态。图 2 (b) 是 TiNi 合金时效试样的电阻率—温度曲线, 与固溶处理试样的电阻率—温度曲线相比, 发生了明显变化。由图中可以看出, 时效后  $M_s$  点、 $T_p$  点及  $T_R$  点均比较明晰,  $M_s$  点与  $T_R$  点相分离。由此可见, 时效可使富 Ni 的 TiNi 合金 R 相变与马氏体相变相分离。透射电镜观察结果表明, TiNi 合金在时效过程中析出了  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$  相, 如图 3 (a) 所示。  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$  相的析出, 降低了基体中的 Ni 含量, 同时,  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$  相在基体中以透镜片状析出, 在其周围产生共格应力场<sup>[6]</sup>, 时效后马氏体相变温度升高  $M_s \approx 278.9\text{K}$ ,  $A_s \approx 318.9\text{K}$ , 相变滞后  $A_s - M_s \approx 40\text{K}$ 。TiNi 合金马氏体形貌如图 3 (b) 所示。

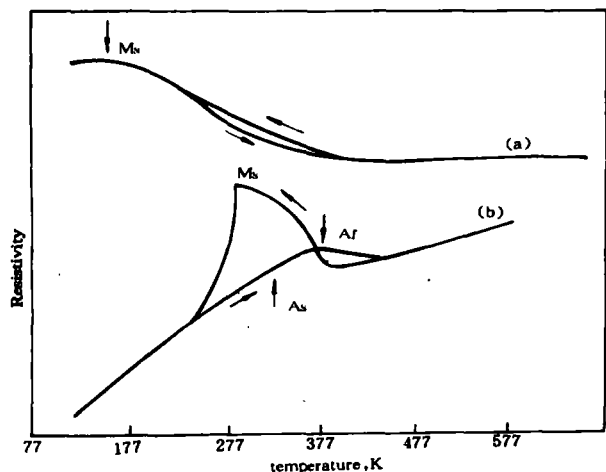


图 2 TiNi 二元合金的电阻率—温度曲线  
(a) 固溶处理试样; (b) 时效试样

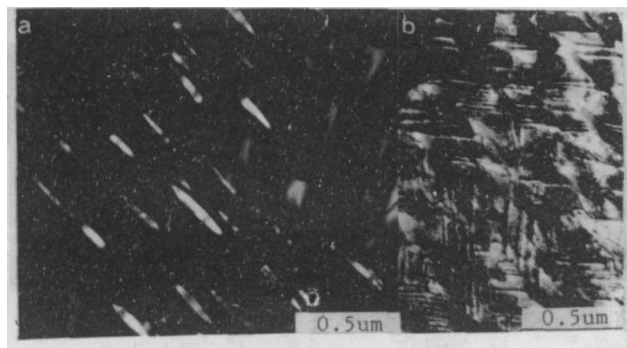


图 3 TiNi 合金中时效析出的  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$  相的形貌 (a) 和马氏体形貌 (b)

图 4 (a) 是加入 Ce 的 TiNi 合金固溶处理试样的电阻率—温度曲线, 由图中可见, 只有  $M_s$  点比较清晰。时效试样的电阻率—温度曲线如图 4 (b) 所示, 由图中可见各相变点均十分明晰,  $T_R$  点、 $T_p$  点均明显升高, R 相变与马氏体相变相分离, 冷却过程中发生母相  $\rightarrow$  无公度相  $\rightarrow$  马氏体的转变。加入 Ce 的 TiNi 合金中析出的  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$  相的形貌如图 5 (a) 所示, 其形貌与二元 TiNi 合金中析出的  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$  相形貌相同, 均呈透镜状, 与基体有一定的共格关系。由表 1 可知, 加 Ce 的合金镍含量较低。但由于过饱和的铈原子固溶于基体中, 基体畸变度增大, 从而使  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$  相在中温时效过程中析出, 同 TiNi 二元合金相同,  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$  相的析出降低了基体中的镍含量, 使由镍原子引起的晶格畸变大为减少。同时,  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$  相的析出在基体中产生新的共格应力场, 不仅使  $M_s$  点升高, 而且使  $T_p$  点与  $T_R$  点上升幅度更大,  $T_p$ 、 $T_R$  点明晰。稀土元素 Ce 加入 TiNi 合金中通过时效使 R 相变与马氏体相变分离的现象与富镍的 TiNi 合金相似, 加 Ce 的 TiNi 合金中马氏体形貌如图 5 (b) 所示。由加入 Ce 的 TiNi 合金时效试样的电阻率—温度曲线可以看出, 相变滞后较窄,  $A_s - M_s \approx 26.3\text{K}$ 。较 TiNi 二元合金的相变滞后要小  $20\text{K}$ 。加入 Nd 的 TiNi 合金固溶及时效处理试样的电阻率—温度曲

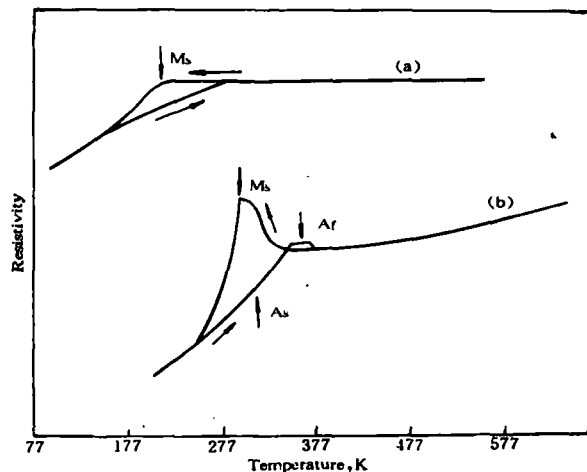


图 4 加入 Ce 的 TiNi 合金的电阻率—温度曲线  
(a) 固溶处理试样; (b) 时效试样

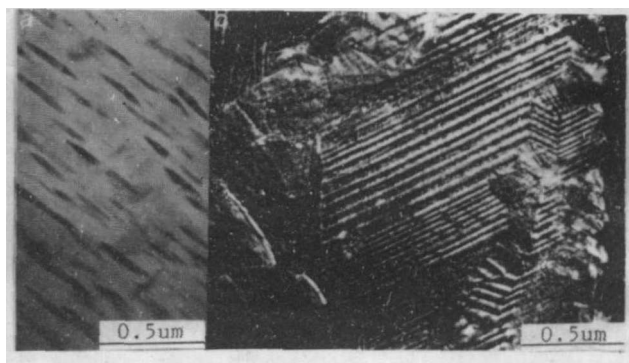


图 5 加入 Ce 的 TiNi 合金中析出的  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$  相形貌 (a) 和马氏体形貌 (b)

线示于图6。由图中可见两条曲线在降温过程中只有一个拐点， $T_p$ 、 $T_R$ 点均不清晰。经时效后，合金试样的电阻率—温度曲线变化不大，只是 $M_s$ 点略有升高。本试验中加入Nd的TiNi合金其镍含量为49.75at%，较低。由于基体中畸变小，相变阻力小，故马氏体转变容易发生，表现为 $M_s$ 点较高。而无公度相变是二级相变，R相变是一级相变，铈原子固溶于基体中，所引起的畸变场抑制R相变使其在较低的温度范围进行，与马氏体相变重叠，在时效过程中，由于铈原子的固溶引起的晶格畸变不能使 $Ti_3Ni_4$ 相析出，故时效不能使基体中的镍含量发生明显的变化，也不能使R相变与马氏体相变分离。加Nd的TiNi合金固溶及时效处理试样的X射线衍射谱线示于图7，R相及马氏体在透射电镜下的形貌如图8所示。由图中可见，与TiNi二元合金系的马氏体结构和形貌基本相同。

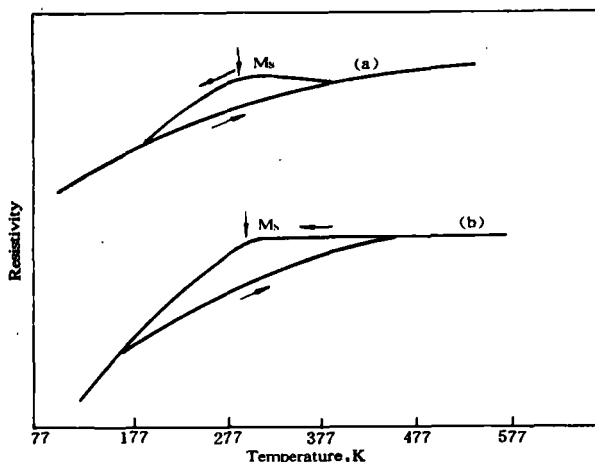


图6 加入Nd的TiNi合金的电阻率—温度曲线  
(a) 固溶处理试样；(b) 时效处理试样

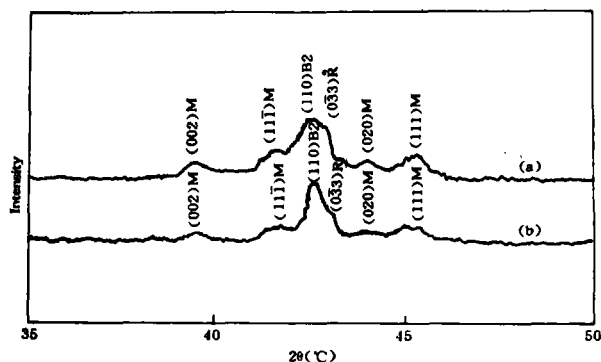


图7 加入Nd的TiNi合金的X-射线衍射谱线  
(a) 固溶处理试样；(b) 时效试样

#### 四、讨论

影响TiNi合金相变滞后的因素很多，TiNi合金通过加入第三组元或热—机械处理可改变其相变滞后宽度。在TiNi合金中加入9at%Nd并经适当变形处理可使合金的相变滞后宽度达150K，其原因可能是由于形变提高了应力材料工程

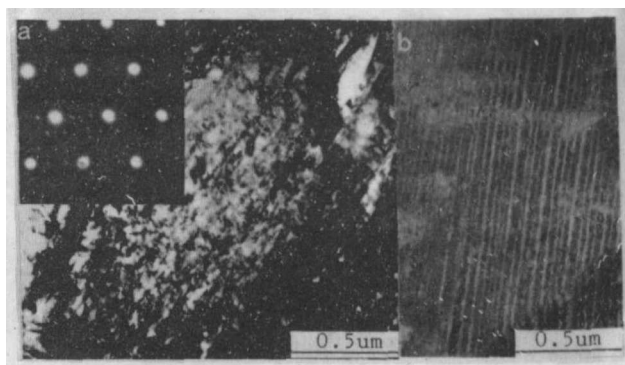


图8 加入Nd的TiNi合金的R相形貌  
(a) 和马氏体形貌 (b)

一诱发马氏体的稳定性，使逆相变开始温度 $A_s$ 升高，从而增大相变滞后<sup>[4]</sup>。在TiNi合金中加入铜元素，马氏体的晶体结构由单斜转变为正交结构，相变应变相应减小，相变易于进行<sup>[3]</sup>。本试验在TiNi合金中加入稀土元素Ce，使相变滞后变窄。笔者认为，稀土元素Ce净化了母相和马氏体界面，减小了界面运动的摩擦阻力，使马氏体相变及其逆相变容易发生。同时，相变滞后的减小也与晶粒细化有关。

TiNi合金的相变温度随成分的不同而变化很大。镍含量每增加1at%Ni，相变温度约下降100K<sup>[7]</sup>。含50.6at%Ni以上的TiNi合金可通过中温时效的方式来调节相变温度。本试验用TiNi二元合金，分别加入Ce和Nd的TiNi合金固溶处理状态下其 $M_s$ 点分别为153K、198K、284K，考虑到镍含量对相变温度的影响，添加微量稀土元素Ce、Nd仍具有提高相变点的作用。初步分析， $M_s$ 温度的改变与合金的相强度的提高，相区位置变化、稀土元素存在形式等因素有关。

由马氏体相变热力学可知，热诱发马氏体长大时能量平衡关系为<sup>[8]</sup>：

$$(F_A - F_m) dV > r_m \tau_0 + s_m dA + r_m \xi \cdot dv$$

其中： $F_A$ 、 $F_m$ —分别为母相与马氏体相单位体积自由能

$dV$ —形成一片马氏体膨胀所引起的体积增量

$r_m$ —形成一片马氏体所产生的切应变

$\tau_0$ —材料反抗 $r_m$ 所固有的切变阻力

$s_m$ —母相与马氏体相的比表面能

$\xi$ —耗散能，点阵阻力以及母相与马氏体转变时所产生的不可逆缺陷

$dA$ —母相与马氏体相界面增量

(1) 式左边为相变热驱动能（两相化学自由能差），右边为相变抑制能，由相变应力弹性能界面能和耗散能三项组成。Ce、Nd的加入，使TiNi合金体积自由能改变。同时，Ce、Nd溶于合金中，可与氧等杂质元素相结合，产生固溶强化及质点强化，增高母相及马氏体相强度，并增大比表面能。同时，晶粒细化也使基体强度升高，因此，使相变阻力增大。但合金强度的提高减少材料的不

(下转第32页)

面上晶格的排列仍保留着一定的方向性,从而导致了电导率值的“各向异性。”而在 495℃ 固溶温度下,溶剂晶格中已充分溶入了溶质原子,晶格严重扭曲畸变,晶格势场的周期性被破坏,电子散射几率显著增加,电导率值降低,不同方向上的晶格排列完全被打乱,横、纵截面上的电导率值差异已经消失。到 505℃ 固溶温度时, Ly12 合金已出现轻微过烧,三元共晶体 ( $\alpha+\theta+s$ ) 已发生重熔,晶格排列被彻底破坏,反映到不同截面上的电导率值“各向异性”现象不复存在。

## 五、结 论

1. 变形铝合金不同检测面上的电导率测试值差异与固溶温度有关,固溶温度越低,这种差异越显著。

2. 虽然当固溶温度达到某种范围时,检测面对电导率涡流测试值的影响逐渐乃至完全消失,但由于在实际检测时,并不能完全事先确定待检零件的热处理状态,而是要在拒收/接受二者之间作出判断,因此有关标准中关于“变形铝合金电导率测试时,检测面应平行流线方向”的规定应予以遵守。

3. 当待检零件受形状限制实施“检测面应平行于流线方向”的规定有困难时,可参阅本文中的计算方法,通

\*\*\*\*\*

(上接第 13 页)

可逆缺陷滑移,因而降低了  $\xi$ ,所以当 Ce、Nd 含量不高时,相变驱动力大于相变阻力,  $M_s$  温度升高。并且,加入稀土元素 Ce 使合金相变滞后减小。

## 五、结 论

1. 稀土元素 Ce、Nd 加入 TiNi 形状记忆合金中可以细化其晶粒。

2. 稀土元素 Ce、Nd 加入 TiNi 合金中,对相变顺序无明显影响。  $A_s$  点仍落后于  $M_s$  点,存在 R 相变。

3. 稀土元素 Ce 加入 TiNi 合金使相变滞后变窄。

4. 稀土元素 Ce、Nd 加入 TiNi 合金中都有提高合金相变点的作用。

## 参考文献

1. W. J. Buehler, J. V. Gilfrich and K. C. Weiley, J. Appl. phys., 34 (1963), 1467
2. C. M. Wayman, J. of metall., 6 (1980), 129
3. G. B. Brood, US Patent Number 4067752., (1978), 285
4. 张春生, 哈尔滨工业大学博士学位论文, 1991
5. Y. C. Lo and S. K. Wu, Script. Met., 15 (1992), 1875
6. M. Nishida, T. Honma, Script. Met., 1985, 19, 983
7. K. I. Eckel Mayer, Script. Met., 1976, 10, 667
8. 徐祖耀, 相变原理, 科学技术出版社, 1980

过对横截面测试值的修正, 作出检测结论。

## 六、结束语

本文仅对 Ly12 铝合金不同方向测试面上的电导率值差异及修正进行了讨论,至于其它变形铝合金的情况尚未作深入研究,有待于今后工作和同行专家们共同探讨。

本实验得到庆安公司唐孝慈、魏西等同志的支持与协作,在此一并致谢。

## 参考文献

1. HB-5356-86《铝合金电导率涡流测试方法》
2. DSP1. 05-8《Eddy Current Conductivity Testing—equipment and procedure》
3. BAC 5946 P 版《铝合金状态检验》
4. ARP891A《铝合金热处理状态电导率测量(涡流)》
5. 宋学孟, 金属物理性能分析, 机械工业出版社, P23~28
6. 王福保等, 概率论及数理统计, 同济大学出版社, P220~232
- 7.《有色金属及其热处理》编写组,《有色金属及其热处理》, 国防工业出版社, P96~98

(上接第 18 页)

(4) 在氧化钙中加入少量化学添加剂, 添加剂降低了 CaO 烧结温度,并在烧结后期使烧结体内部产生部分液相,促进了 CaO 晶粒的长大。与纯 CaO 相比,加入合适的添加剂后,致密度大为提高,水化活性显著降低,满足了生产需要。

在上述几种方法中,加入少量化学添加剂以提高钢液过滤用 CaO 耐火材料抗水化性是一种既适用又经济的途径,而且很容易在生产中推广应用,有待于进一步研究。

## 参考文献

1. 刘新田, 西北工业大学博士论文, 1990. 6
2. R. E. Moore, Interceram., [4] (1986) 19
3. R. A. Culter, Bull. Am. Soc., 44 [9] (1965) 693
4. 特开昭 62-241877
5. Fisher, Cearn. Bull. Vol. 67. No. 7, 1968
6. C. T. 特列斯维亚茨基等, 高级耐火氧化物材料, 冶金工业出版社, 1956
7. Л. X. 契斯捷尔, 炼钢用耐火材料, 冶金工业出版社, 1958
8. П. C. 马梅金, 耐火制品, 冶金工业出版社, 1960
9. 特开昭 62-162666
10. 刘新田等, 抗水化的氧化钙烧结团块, 陕西省硅酸盐学会第二届年会, 1988