

NiTi 形状记忆合金中缺陷和电子密度的正电子湮没研究

胡益丰¹, 沈大华¹, 邓文²

(1. 江苏技术师范学院, 江苏 常州 213001)

(2. 广西大学, 广西 南宁 530004)

摘要: 用正电子寿命谱测量法研究了 Ni_{50.78}Ti_{49.22} 合金 B2 相、R 相和 B19' 相的微观缺陷和自由电子密度。通过比较 Ni_{50.78}Ti_{49.22} 合金在 285 和 227 K 时的寿命谱参数, 可以发现 R 相的自由电子密度比 B2 相的低; R 相缺陷的开空间较大, 但其缺陷浓度比 B2 相的低。在 100 K 时 Ni_{50.78}Ti_{49.22} 合金处于 B19' 相。与 R 相比, B19' 相的自由电子密度增加, 缺陷的开空间减小, 同时缺陷浓度增大。随着温度的降低, Ni_{50.78}Ti_{49.22} 合金中的微观缺陷和自由电子在多阶段马氏体转变中 (B2→R→B19' 相转变) 起着重要作用。

关键词: NiTi 合金; 微观缺陷; 电子密度; 马氏体转变

中图分类号: TG 146

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)01-0038-04

近等原子比的 NiTi 合金由于具有良好的形状记忆效应、超弹性、抗腐蚀性和生物相容性, 被广泛应用于航空航天和生物医学等领域, 已经成为应用最多、最有成效的一种记忆合金^[1,2]。NiTi 合金的热学和力学形状记忆行为主要依赖于它们的马氏体转变, 这一点已有大量文献进行了讨论^[3,4]。在降温过程中, NiTi 合金会从高温体心立方体 B2 相转变成 2 个马氏体相, R 相和 B19' 相。由于马氏体相变具有热弹性和晶体学可逆性, 当加热马氏体时将发生逆转变恢复到母相, 从而产生形状记忆效应。

合金中的微观缺陷和电子状态对于合金的物理性能有着重要的影响^[5,6]。能够产生好的形状记忆效应的 NiTi 合金试样中须含有结构缺陷, 没有或存在过量的结构缺陷都不能给出好的性能^[7]。Cheng 等^[8]发现适度冷拔后的 NiTi 合金的超弹性与微孪晶的出现和消失有关。Majkic 等^[9]的研究表明在马氏体转变过程中合金的电子结构发生了改变。到目前为止, 虽然已有许多不同方法对 NiTi 合金进行了研究, 但是运用正电子湮没技术对 NiTi 合金不同相的微观缺陷和电子结构的研究还不是很多。

正电子对金属及合金中的微观缺陷十分敏感^[10]。正电子湮没技术是研究材料中微观缺陷和电子结构的重要手段, 可提供微观缺陷的大小和浓度, 以及正电子湮没前所在处的电子密度等信息^[11]。本研究测量了

单晶 Ni、多晶 Ti, 以及 Ni_{50.78}Ti_{49.22} 合金 B2、R、B19' 相的正电子寿命谱, 通过分析正电子寿命谱参数, 研究了 Ni_{50.78}Ti_{49.22} 合金不同相的微观缺陷和电子密度的变化。

1 实验

采用纯镍和纯钛为原料, 按 Ni_{50.78}Ti_{49.22} 配制合金。所用原材料的纯度为 99.97%Ni 和 99.8%Ti。将 Ti 和 Ni 料混合压制成电极, 用真空自耗电弧炉进行第 1 次熔炼, 再用真空感应炉进行 2 次熔炼。合金铸锭在真空炉中作温度为 1123 K, 时间为 4 h 的均匀化热处理, 随后将其热锻热轧成直径为 10 mm 的棒材。由于在熔化过程中, 损失材料的重量低于 0.01%, 本工作中将用标称化学成分表示合金。用线切割机从棒材上各切出数片厚度为 1 mm 的薄片作为正电子寿命谱的实验样品。为便于比较, 同时制备了单晶 Ni 和多晶 Ti 样品。测试前, 所有样品的表面被磨平并抛光。为使缺陷回复, 金属 Ni 和 Ti 样品在真空炉中在 1000 °C 温度下退火 2 h, 随后炉冷至室温。

经 DSC 方法测得 Ni_{50.78}Ti_{49.22} 合金相转变温度为 $M_s=222$ K, $M_f=197.2$ K, $A_s=237.5$ K, $A_f=255.5$ K。R 相出现在 270~223 K 之间。

正电子寿命谱采用 ORTEC 公司的快-快符合寿命谱仪测量。正电子寿命谱仪与微致冷机相连, 样品温

收稿日期: 2008-01-31

基金项目: 江苏省普通高校自然科学研究计划资助项目 (07KJD430041)、江苏技术师范学院青年科研基金项目 (KYY06094) 和国家自然科学基金项目 (50361002) 资助

作者简介: 胡益丰, 男, 1977 年生, 硕士, 讲师, 江苏技术师范学院数理学院, 江苏 常州 213001, 电话: 0519-86579295, E-mail: hyf@jstu.edu.cn

度从 300 至 15 K 连续可调。以 Kapton 膜为衬体的 ^{22}Na 正电子源的强度为 0.76 MPa。两块相同的样品将这个源夹起来即构成“样品-源-样品”的三明治结构。实验时,将样品的温度从 300 K 开始降温,分别在 285、227 和 100 K 时测量样品的正电子寿命谱。在这 3 个温度点, $\text{Ni}_{50.78}\text{Ti}_{49.22}$ 合金分别处于 B2、R 和 B19' 相。在 295 K 时测量单晶 Ni 和多晶 Ti 的正电子寿命谱。每条谱测量总计数为 10^6 。

2 结果和讨论

扣除源成分和本底后得到正电子三寿命组分的寿命 (τ_1 、 τ_2 、 τ_3) 和相应的强度 (I_1 、 I_2 、 I_3), 它们的值随不同的样品而变化。每条谱中的第三寿命 τ_3 (≈ 1200 ps) 较长, 相应的强度 I_3 比较小 ($< 1\%$), 是正电子在样品和正电子源的表面上湮没的结果。不考虑表面因素, 对第一和第二组分的强度 (I_1 、 I_2) 重新归一化, 并分别记为 I_1 和 I_2 。中间寿命成分 τ_2 是正电子

在缺陷处湮没的结果, 其相应的正电子在缺陷处的湮没率 λ_d 可以表示为 $\lambda_d = \tau_2^{-1}$ 。正电子在基体的湮没率 λ_b 和寿命值 τ_b 可以分别表示成 $\lambda_b = I_1\tau_1^{-1} + I_2\tau_2^{-1}$ 和 $\tau_b = \lambda_b^{-1}$ [10]。

Brandt 和 Reinheimer [12] 在研究正电子湮没处的电子密度 n 与正电子湮没率 λ 之间的关系时, 提出了以下公式:

$$n = (\lambda - 2) / 134 \quad (1)$$

式中, λ 的单位为 ns^{-1} ; n 的单位为原子单位, 即 a.u. (对电子密度, $1 \text{ a.u.} = 6.755 \times 10^{30} \text{ m}^{-3}$)。据此可算出正电子在合金不同湮没态中的自由电子密度 n 。

表 1 给出了温度分别为 285、227 和 100 K 时所测得的 $\text{Ni}_{50.78}\text{Ti}_{49.22}$ 合金基体和缺陷处的正电子寿命谱参数和相应的电子密度。经充分退火的单晶 Ni 和多晶 Ti 中只发现 1 个寿命成分。纯 Ni 和 Ti 金属的基体正电子寿命值、正电子湮没率、电子密度、电子构型和电负性列于表 2。

表 1 $\text{Ni}_{50.78}\text{Ti}_{49.22}$ 合金 B2、R 和 B19' 相的正电子寿命谱参数和电子密度

Phase	Temperature/K	τ_1/ps	τ_2/ps	$I_1/\%$	$I_2/\%$	λ_d/ns^{-1}	λ_b/ns^{-1}	τ_b/ps	$n_b/\text{a.u.}$	$n_d/\text{a.u.}$
B2	285	148±2	283±12	84.0	16.0	3.53	6.24	160.3	0.0316	0.0114
R	227	156±1	328±17	91.4	8.6	3.05	6.12	163.4	0.0307	0.0078
B19'	100	143±1	289±15	89.6	10.4	3.46	6.63	150.8	0.0346	0.0109

表 2 Ni 和 Ti 元素的基体正电子寿命值、正电子湮没率、电子密度、电子构型和电负性

Table 2 Bulk positron lifetimes, positron annihilation rates, electron densities, electronic configurations and electronegativities of Ni and Ti metals

Elements	τ_b/ps	λ_b/ns^{-1}	$n_b/\text{a.u.}$	Electronic configuration	Electronegativity
Ni	105	9.52	0.0561	(Ar)3d ⁸ 4s ²	1.80
Ti	145	6.90	0.0366	(Ar)3d ² 4s ²	1.50

合金中的正电子湮没率可以采用局域密度近似方法 [13,14] 计算。在一个由 A 和 B 元素组成的二元合金中, 合金的正电子湮没率可以表示为 [12]:

$$\lambda_{cb}(\text{alloy}) = f_A\lambda_b(\text{A}) + f_B\lambda_b(\text{B}) \quad (2)$$

式中 $\lambda_b(\text{A})$ 和 $\lambda_b(\text{B})$ 分别为正电子在纯 A 和纯 B 金属基体中的湮没率, f_A 和 f_B 分别为合金中 A 和 B 的原子百分比浓度。

在 285 K 时, NiTi 合金处于 B2 相。在 B2 相的 $\text{Ni}_{50.78}\text{Ti}_{49.22}$ 中, 如果假设键的性质是纯金属键, 那么正电子在合金基体中的湮没率 $\lambda_{cb}(\text{B2-NiTi})$ 可以根据

方程 (2) 计算。将正电子分别在纯 Ni 和纯 Ti 金属基体中的湮没率 $\lambda_b(\text{Ni})=9.52 \text{ ns}^{-1}$ 和 $\lambda_b(\text{Ti})=6.90 \text{ ns}^{-1}$ (见表 2), 以及合金中 Ni 和 Ti 的原子百分比浓度 $f_{\text{Ni}}=0.5078$ 和 $f_{\text{Ti}}=0.4922$ 代入 (2) 式, 然后将 $\lambda_{cb}(\text{B2-NiTi})$ 代入方程 (1), 得到正电子在 $\text{Ni}_{50.78}\text{Ti}_{49.22}$ 合金基体中的湮没率和电子密度: $\lambda_{cb}(\text{B2-NiTi})=8.23 \text{ ns}^{-1}$ 和 $n_{cb}(\text{B2-NiTi})=0.0465 \text{ a.u.}$

由表 1 可见, 实验测得的 $\text{Ni}_{50.78}\text{Ti}_{49.22}$ 合金基体的电子密度为 $n_b(\text{B2})=0.0316 \text{ a.u.}$, 低于 $n_{cb}(\text{B2-NiTi})$ 。可见, $\text{Ni}_{50.78}\text{Ti}_{49.22}$ 合金中的键并不是单一的金属键。

从 Ni 原子的电子构型 (3d⁸4s²) 可以看到, Ni 原子中存在一些尚未配对的 3d 电子。Ti 的电负性 (1.5) 比 Ni (1.8) 小。当 Ti 原子与 Ni 原子组成 NiTi 合金时, 部分 3d 电子将被局域化并形成共价键。由于共价电子的局域性, $\text{Ni}_{50.78}\text{Ti}_{49.22}$ 合金基体的电子密度 (n_b) 比计算值 (n_{cb}) 小。实验结果与贾堤等运用 EET 方法计算的结论一致 [15]。

正电子的寿命随缺陷开空间增大而增加 [10]。在 $\text{Ni}_{50.78}\text{Ti}_{49.22}$ 合金 B2 相缺陷处的正电子寿命 $\tau_2(\text{B2})=(283 \pm 12) \text{ ps}$ (表 1), 比 Ni 原子单空位的寿命值 $\tau_v(\text{Ni})=170$

ps^[16]。这表明在NiTi合金晶界处除了存在空位、位错外,还存在诸如柱形空洞等开空间较大的缺陷。 B_2 相的第二寿命成分强度较强 $I_2(B_2)=16.0\%$,这说明 B_2 相中存在较多缺陷。即 B_2 相中存在一些位错、晶界和亚晶界等缺陷。这些缺陷的应力场为马氏体提供了优先形核处,从而使马氏体的生长变得十分统一和有规律。NiTi合金中位错的形成能使马氏体相变更为稳定,合金的形状记忆效应也更为突出^[17]。

在 227 K 时, NiTi 合金处于 R 相。由表 1 可见, R 相的自由电子密度($n_b(R)=0.0307$ a.u.)低于 B_2 相 $n_b(B_2)=0.0316$ a.u.。这反映出在 R 相中有更多的价电子被局域化并形成共价键。

NiTi 合金 R 相的正电子第二组分寿命 $\tau_2(R)=(328\pm 17)$ ps, 比 B_2 相的 $\tau_2(B_2)=(283\pm 12)$ ps 长, 其相应的强度 $I_2(R)=8.6\%$ 却比 B_2 相 $I_2(B_2)=16.0\%$ 小(见表 1)。即 NiTi 合金 R 相中晶界开空间比 B_2 相大, 但缺陷浓度较 B_2 相低。这可作如下解释, $B_2\rightarrow R$ 相变是通过不均匀形核和长大的方式进行的, 当温度降低时, R 相薄片在不同位错处开始形核, 长大并相互连接, 进一步冷却时, 许多其它 R 相薄片以同样的方式形成, 最终整个区域变成 R 相。另一方面, R 相原子的高度有序排列和较高的有序能也使得晶界不易弛豫, 导致晶界缺陷的开空间较大。

在 100 K 时, NiTi 合金处于 B_{19}' 相。由表 1 可见, B_{19}' 相的自由电子密度 $n_b(B_{19}')=0.0346$ a.u. 大于 R 相 $n_b(R)=0.0307$ a.u.。这意味着在 B_{19}' 相中有更多的价电子参与形成金属键, 而参与形成共价键的价电子数相对较少。Katsuyama 等人^[18]测量了 NiTi 合金的电阻随温度的变化, 结果显示 B_{19}' 相的电阻明显小于 R 相, B_{19}' 相中共价键稳定性下降。

从表 1 还可以看到, $\tau_2(B_{19}')$ 低于 $\tau_2(R)$ 而 $I_2(B_{19}')$ 却大于 $I_2(R)$ 。这表明, B_{19}' 相中的缺陷开空间变小了, 而缺陷浓度却高于 R 相。这可以解释如下: 随着温度的降低, 马氏体转变在 $M_s=222$ K 开始发生, 在 $M_f=197.2$ K 时结束。在马氏体形成过程中, 母相通过自协调效应形成高密度的孪晶缺陷, 从而阻止了马氏体的继续生长^[19]。又由于马氏体的对称性较低, 当单一位向的母相发生马氏体转变时, 可以形成 24 种马氏体变体, 其亚结构为孪晶, 孪晶模式为 $\langle 011 \rangle \parallel$ II 型孪晶^[20]。另外, B_{19}' 相的晶体结构属于单斜晶系, 因而原子排列相对比较紧密。实验结果表明, B_{19}' 相中高密度孪晶缺陷的存在导致了正电子陷阱和第二寿命成分强度 $I_2(B_{19}')$ 的增加, 但是孪晶缺陷的开空间要小于 R 相缺陷。

总之, 随着温度从 285 K 降到 100 K, $Ni_{50.78}Ti_{49.22}$

合金发生了 $B_2\rightarrow R\rightarrow B_{19}'$ 的相转变。在 285、227 和 100 K 时, $Ni_{50.78}Ti_{49.22}$ 合金分别处于 B_2 、 R 和 B_{19}' 相。由表 1 可见, $n_b(B_{19}') > n_b(B_2) > n_b(R)$ 。贾堤等^[21]用 EET 方法计算的结果认为, 随温度的下降, NiTi 合金中单位原子的共价电子数目由 B_2 相的 4.6407 下降为 B_{19}' 相的 2.2522; 合金的电阻率由 B_2 相的 $100 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ 下降为 B_{19}' 相的 $70 \mu\Omega\cdot\text{cm}$; 弹性模量由 B_2 相的 75 GPa 下降为 B_{19}' 相的 40 GPa。实验结果与贾堤等的结论相符^[21]。

3 结 论

1) $Ni_{50.78}Ti_{49.22}$ 合金中 B_2 、 R 和 B_{19}' 3 个相的微观缺陷浓度以及自由电子密度均不相同; 且随着温度的降低, 这些微观缺陷和自由电子在多阶段马氏体转变中 ($B_2\rightarrow R\rightarrow B_{19}'$ 相转变) 发挥了重要作用。

2) 对 $Ni_{50.78}Ti_{49.22}$ 合金在 285 和 227 K 时的正电子寿命谱测量表明, R 相的自由电子密度比 B_2 相的低; R 相缺陷的开空间较大, 但是其缺陷浓度比 B_2 相的小。

3) 当 $Ni_{50.78}Ti_{49.22}$ 合金在 227 和 100 K 时, B_{19}' 相的自由电子密度大于 R 相; B_{19}' 相的缺陷开空间比较小, 但其缺陷浓度高于 R 相。

参考文献 References

- [1] Li Bo (李波), Li Xiaoxia (李小侠), Wang Tianmin (王天民) et al. *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(5): 857
- [2] Hu Y F, Deng W, Hao W B et al. *Trans Nonferrous Met Soc China*[J], 2006, 16: 1259
- [3] Li Xiwu (李锡武), Zheng Zijiao (郑子樵), Li Jinfeng (李劲风) et al. *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(5): 879
- [4] Wang X M, Frotscher M, Wang Y F et al. *Journal of Materials Science*[J], 2007, 42(7): 2443
- [5] Deng W, Guo J T, Brusa R S et al. *Materials Letters*[J], 2005, 59: 3389
- [6] Deng W, Huang Y Y, Brusa R S. *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2005, 386: 103
- [7] You Fuqiang (尤富强), Yin Junlin (殷俊林), Xia Chaohui (夏朝晖) et al. *Shanghai Iron and Steel Research* (上海钢研)[J], 2004, 3: 55
- [8] Cheng Y, Cai W, Li H T et al. *Journal of Materials Science* [J], 2006, 41(15): 4961
- [9] Majkic G, Chennoufi N, Chen Y C et al. *Metallurgical and Materials Transactions A* [J], 2007, 38(10): 2523
- [10] West R N. *Adv Phys*[J], 1973, 22(3): 263

- [11] Deng Wen (邓文), Zhu Yingying (祝莹莹), Zhou Yine (周银娥) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(3): 348
- [12] Brand W, Reinheimer J. *Phys Rev B* [J], 1970, 2 (8): 3104
- [13] Byakov V M, Stepanov S V, Zorkii P M *et al. Russian Journal of Physical Chemistry A, Focus on Chemistry*[J], 2007, 81(4): 683
- [14] Shantarovich V P, Suzuki T, Ito Y *et al. Journal of Radio Analytical and Nuclear Chemistry* [J], 2007, 272(3): 645
- [15] Jia Di (贾堤), Dong Zhizhong (董治中), Yu Shenjun (于申军) *et al. Chinese Journal of Rare Metals* (稀有金属)[J], 1998, 22(2): 103
- [16] LI Y F, Guo J T, Shen Y F. *Trans. Nonferrous Met. Soc China* [J], 2006, 16: 368
- [17] Luig P, Oberste B C, Grabe C *et al. Archive of Applied Mechanics*[J], 2006, 76(1): 75
- [18] Katsuyama J, Araki H, Mizuno M *et al. Science and Technology of Advanced Materials* [J], 2004, 5: 41
- [19] Muhonen V, Heikkinen R, Danilov A *et al. Journal of Materials Science: Materials in Medicine* [J], 2007, 18(5): 959
- [20] Kim J I, Miyazaki S. *Acta Materialia* [J], 2005, 53: 4545
- [21] Jia Di (贾堤), Dong Zhizhong (董治中), Yu Shenjun (于申军) *et al. Chinese Journal of Atomic and Molecular Physics* (原子与分子物理学)[J], 1998, 15(3): 421
- [16] LI Y F, Guo J T, Shen Y F. *Trans. Nonferrous Met. Soc*

Microdefects and Electron Densities in NiTi Shape Memory Alloys Studied by Positron Annihilation

Hu Yifeng¹, Shen Dahua¹, Deng Wen²

(1. Jiangsu Teachers University of Technology, Changzhou 213001, China)

(2. Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract: The microdefects and free electron densities in $B2$, R and $B19'$ phases of $Ni_{50.78}Ti_{49.22}$ alloy have been studied by positron lifetime measurements. Comparing the lifetime parameters of the $Ni_{50.78}Ti_{49.22}$ alloy measured at 285 and 227 K, it is found that the free electron density of the R phase is lower than that of the $B2$ phase; the open volume of the defects for the R phase is larger, while the concentration of these defects is lower than that of the $B2$ phase. The $Ni_{50.78}Ti_{49.22}$ alloy is the $B19'$ phase at 100 K. In comparison with the R phase, the free electron density of the $B19'$ phase increases, the open volume of defects for the $B19'$ phase decreases, and the concentration of these defects increases. It is found that the microdefects and the free electron density play important roles during the multi-step transformations ($B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$) for the $Ni_{50.78}Ti_{49.22}$ alloy with the temperature decreasing.

Key words: NiTi alloy; microdefects; electron density; martensite transformation

Biography: Hu Yifeng, Master, Lecturer, School of Mathematics and Physics, Jiangsu Teachers University of Technology, Changzhou 213001, P. R. China, Tel: 0086-519-86579295, E-mail: hyf@jstu.edu.cn