

文章编号: 1000-6893(2004)01-0084-04

Fe 元素对 TiNi 形状记忆合金相变点和力学性能的影响

李志云, 刘福顺, 徐惠彬

(北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

Influence of Fe Addition on Phase Transformation Temperatures and Mechanical Properties of TiNi Shape Memory Alloys

LI Zhi-yun, LIU Fu-shun, XU Hui-bin

(School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

摘要: 采用纯度均为 99% 的 Ti, Ni 和 Fe 原材料, 在真空电弧炉中熔炼 5 次, 制备出 TiNiFe (Fe = 2.5%, 3.0% 和 3.5%) 3 种成分的 TiNiFe 合金铸锭, 经 850 °C 保温 24h 的真空均匀化处理后, 锻造成 $\varnothing 7$ mm 的棒材。采用光学金相、电阻法和拉伸试验等方法研究了 Fe 含量对 TiNi 形状记忆合金晶粒度、相变温度和力学性能的影响。随着 Fe 的原子含量由 2.5% 提高到 3.5%, TiNiFe 合金的晶粒略有细化, 晶粒大小从 49 μ m 减小到 26 μ m, 马氏体相变温度从 -73.5 °C 下降到 -190.0 °C 以下, 抗拉强度和屈服强度也显著提高, 延伸率没有明显变化。所研制的 TiNiFe 合金的马氏体相变温度和室温力学性能可满足航空管接头用记忆合金的要求。

关键词: TiNiFe 形状记忆合金; 晶粒度; 马氏体相变温度; 力学性能

中图分类号: TB381 **文献标识码:** A

Abstract: Polycrystalline ingots of TiNiFe (Fe = 2.5%, 3.0% and 3.5%) shape memory alloys are prepared by arc melting repeated for five times with high purity element (99%) under argon atmosphere. After homogenizing at 1123 K for 24 hours in a vacuum quartz ampoule, the alloys are forged into rods with 7 mm in diameter. The influence of Fe content on the grain size, phase transformation temperature and mechanical property of TiNi shape memory alloys are studied by optical microscope observation, electrical resistance measurement and mechanical tensile test, respectively. The results show that with the increase of Fe content from 2.5% to 3.5%, the grain size decreases from 49 μ m to 26 μ m and the martensite transformation temperature decreases from -73.5 °C to -190 °C, and, moreover, the yielding strength and tensile strength are remarkably improved, while the percentage elongation changes a little. The martensite transformation temperature and mechanical properties of TiNiFe alloy satisfy the requirements of pipe coupling in aviation application.

Key words: TiNiFe shape memory alloy; grain size; phase transformation temperature; mechanical property

TiNi 基形状记忆合金在航空航天、生物医学和机器人等领域具有广阔的应用前景, 其中航空管接头用合金是 TiNi 基形状记忆合金的重要应用之一^[1~9]。航空用管接头的最低使用温度要达到 -55 °C, 需要其马氏体相变温度在该温度以下, 以保证在使用状态具有奥氏体结构。然而, 因管接头安装应力往往会诱发马氏体相变, 因此, 希望获得更低的马氏体相变温度, 避免应力诱发马氏体相变。有报道 TiNiFe 形状记忆合金马氏体相变温度低, 高温下稳定性好, 已成为航空航天管路连接的首选材料^[10, 11]。本论文用 Fe 部分替代 TiNi 合金中的 Ni, 以研究 TiNiFe 合金的马氏体相变温度与 Fe 含量的关系, 同时研究其对力学性能的影响。

1 实验

采用钮扣炉熔炼 $Ti_{50}Ni_{50-x}Fe_x$ 形状记忆合金铸锭, 通过改变合金中 Fe 元素的加入量使得合金中 Fe 元素的原子百分比 (x) 分别为 2.5%、3.0% 和 3.5%。合金经 850 °C 保温 24h 均匀化热处理后, 锻造成 $\varnothing 7$ mm 的圆棒, 用线切割制成薄片, 采用 CrO_3 和 Fe_2O_3 混合后的悬浊液作为抛光剂在呢布上进行抛光, 合金的晶粒度通过光学显微镜来评定。相变点采用电阻法测定, 测量精度可达 0.1 °C, 测量的温度范围从 -190 °C 至 30 °C, 升降温速率为 1 °C/min, 试样尺寸为 1.2mm \times 1.2mm \times 70mm。采用 MTS880 拉伸机测试锻造后合金室温的力学性能, 试样的标距长度为 35mm。

收稿日期: 2002-11-26; 修订日期: 2003-06-03

2 实验结果与分析

2.1 X 射线衍射分析

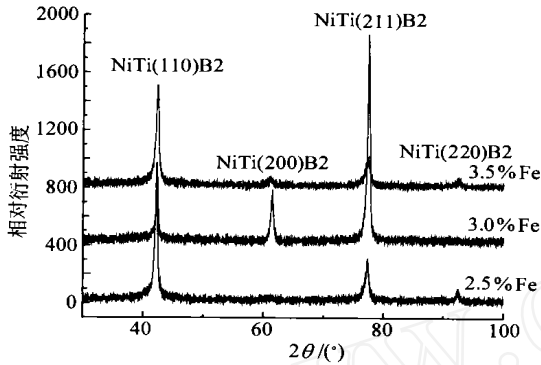


图 1 Fe 元素加入为 2.5%、3%、3.5% 的 TiNiFe 合金的 X 射线衍射图

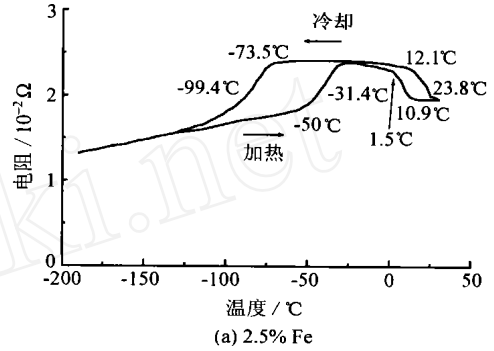
Fig. 1 XRD patterns of TiNiFe alloy containing 2.5%, 3% and 3.5% Fe

由图 1 可以看出,加入不同 Fe 元素的 TiNiFe 合金的室温的晶体结构均为 B2 母相奥氏体。

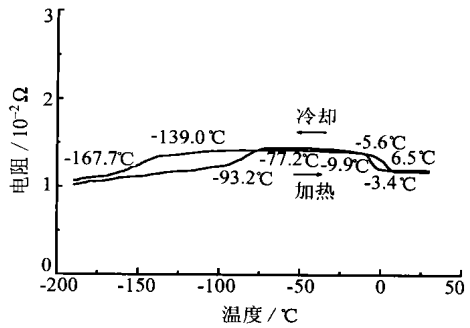
2.2 Fe 元素对 TiNi 合金相变点的影响

采用电阻法测量不同 Fe 含量 TiNiFe 合金的马氏体相变温度,得到温度—电阻曲线如图 2 所示。3 种成分 TiNiFe 合金的 R 相变和马氏体相变及其逆相变的相变温度如表 1 所示,其中 s 表示开始温度, f 表示终止温度。2.5% Fe 原子含量的 TiNiFe 合金,在冷却过程中,在温度降至 23.8 时电阻开始上升,降至 12.1 时电阻上升结束,当温度继续下降至 -73.5 时,电阻出现下降,温度降至 -99.4 时,电阻下降结束;在加热过程中,温度升至 -50.0 时电阻开始上升,到 -31.4 时电阻上升结束,继续上升至 1.5 时,电阻开始下降,升至 10.9 时,电阻下降结束,如图 2(a) 所示。在 3% Fe 原子含量的 TiNiFe 合金中,出现相同的电阻随温度变化的现象,各转变点温度如表 1 所示。但在 3.5% Fe 原子含量的合金中,由于受设备低温测量范围的限制,测量到 -190 仍未观察到冷却时电阻下降段,其电阻下降点应该在 -190 以下。根据文献报道,在 Ti-Ni 记忆合金中,母相 B2 结构的奥氏体随温度下降出现 R 相变和马氏体相变。加热过程中,会出现相应的逆相变,由马氏体转变成 R 相,再转变成奥氏体相,两者均会导致形状记忆效应。R 相变的形状记忆效应占全部形状记忆效应的 10% 左右,90% 的形状记忆效应由 R 相向奥氏体转变所致。结合本实验的电阻—温度曲线可知,在冷

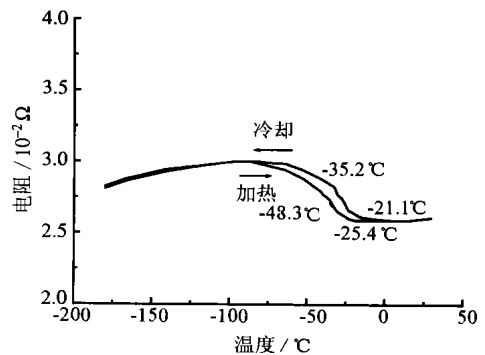
却过程中出现的电阻先上升后下降应分别对应着 R 相变和马氏体相变,加热过程中电阻变化反映为马氏体到 R 相,再到奥氏体相的转变。



(a) 2.5% Fe



(b) 3.0% Fe



(c) 3.5% Fe

图 2 TiNiFe 合金的电阻—温度曲线

Fig. 2 Resistance-Temperature curves of TiNiFe alloy

表 1 TiNiFe 合金的转变温度

Table 1 The transformation temperature of TiNiFe alloy

Fe 原子含量/ %	2.5	3.0	3.5
T_{R_s}	23.8	6.5	-21.1
T_{R_f}	12.1	-5.6	-35.2
T_{M_s}	-73.5	-139.0	-
T_{M_f}	-99.4	-167.7	-
$T_{R'_s}$	-50.0	-93.2	-48.3
$T_{R'_f}$	-31.4	-77.2	-25.4
T_{A_s}	1.5	-9.9	-
T_{A_f}	10.9	-3.4	-

由以上分析和图2可以得出,加入2.5% Fe元素的TiNiFe合金的 M_s 点为-73.5,加入3.0% Fe元素的TiNiFe合金的 M_s 点为-139.0,多加的0.5%的Fe元素使 M_s 点下降了60以上,而加入了3.5% Fe元素的TiNiFe合金的 M_s 点已下降到了-190以下。可见,用Fe置换一部分Ni,会使 M_s 点向低温显著偏移。

2.3 晶粒度等级的评定

通过观察加入2.5%、3%和3.5% Fe元素的TiNiFe形状记忆合金的金相组织可以看出:随着Fe元素加入量的增加,晶粒有所细化,这是因为第3元素Fe的加入促进了形核,但是细化效果不是很明显;如果要进一步细化晶粒,还需要尝试其它方法。图3所示分别为加入2.5%、3%和3.5%的Fe元素的TiNiFe合金锻造后的金相组织。

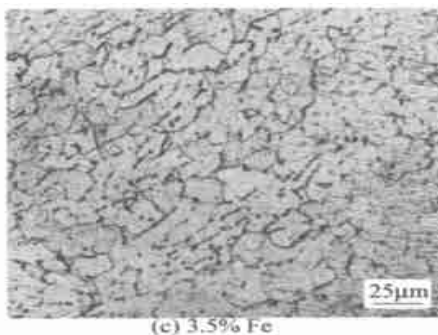
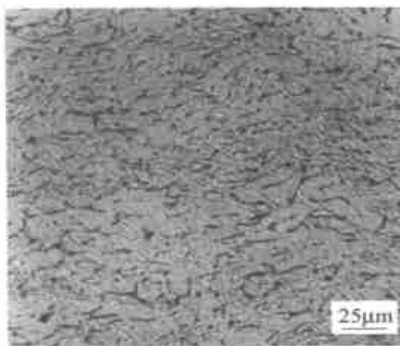
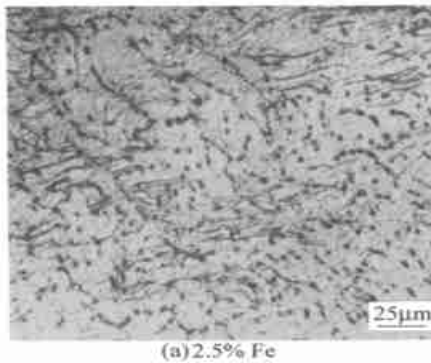


图3 TiNiFe合金的金相组织

Fig. 3 Optical micrograph of TiNiFe alloy

通过金相照片,对加入2.5%、3%和3.5% Fe元素的TiNiFe合金的晶粒度的评级如表2所示。

表2 晶粒度的级别和晶粒尺寸

Table 2 The grain size level and grain size

Fe原子含量/ %	晶粒度级别	晶粒平均直径/ μm
2.5	6	49
3.0	7	35
3.5	8	26

2.4 Fe元素对TiNi合金力学性能的影响

拉伸实验的应力应变曲线如图4所示。

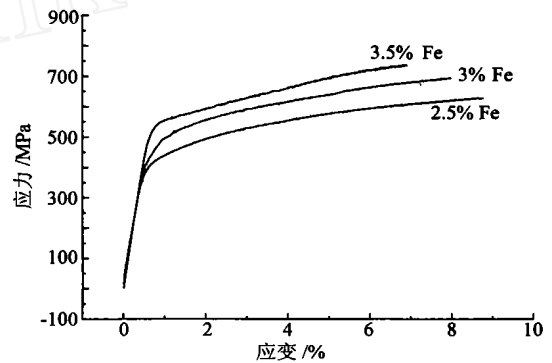


图4 TiNiFe合金应力—应变曲线

Fig. 4 Stress-Strain curves of TiNiFe alloy

对实验数据进行处理可得各材料基本力学性能参数 σ_b 、 $\sigma_{0.2}$ 及伸长率如表3所示。

表3 力学性能数据比较

Table 3 The comparison of the data of mechanical properties

Fe原子含量/ %	2.5	3.0	3.5
σ_b / MPa	629	694	737
$\sigma_{0.2}$ / MPa	413	476	543
δ / %	8.4	8.5	8.8
E / GPa	75	80	85

材料的奥氏体晶粒对其性能有大的影响,例如钢的屈服强度与晶粒大小之间就存在着所谓的Hall-Petch关系

$$\sigma_s = \sigma_i + K_y d^{-1/2}$$

式中: d 为晶粒直径; σ_i 为屈服强度; σ_s 为抵抗位错在晶粒中的摩擦阻力; K_y 为常数。

从该式分析可得,屈服强度与晶粒直径成负指数关系,也就是说,晶粒尺寸越大,屈服强度越小;反之,晶粒越细小,材料抵抗变形的能力也就越强, σ_s 值就越高。由2.3节可知,Fe元素的加入细化了晶粒,从而使抗拉强度 σ_b 和屈服强度 $\sigma_{0.2}$ 以及弹性模量 E 均明显提高。合金的抗拉强度 σ_b 从加入2.5% Fe的629MPa提高到加入3.5% Fe的737MPa。合金的屈服强度 $\sigma_{0.2}$ 从加入2.5% Fe的413MPa提高到加入3.5% Fe的

543MPa。合金的弹性模量 E 从加入 2.5% Fe 的 75 GPa 提高到加入 3.5% Fe 的 85 GPa。但是延伸率变化不大,约为 8.5%。

3 结 论

(1) X射线衍射分析结果表明,加入 Fe 元素后,室温相结构仍为 B2 结构。

(2) 随着 Fe 元素量的增加, TiNiFe 形状记忆合金的相变点 M_s 急剧下降。加入 2.5% Fe 的合金的 M_s 点为 -73.5, 加入 3% Fe 的合金的 M_s 点为 -139, Fe 含量达到 3.5% 后,合金的 M_s 点达到 -190 以下。

(3) 合金中 Fe 元素的增加使材料的力学性能提高,加入 3.5% Fe 元素的 TiNiFe 合金 σ_b 达到 737MPa,延伸率为 8.8%, $\sigma_{0.2}$ 为 543MPa,固溶强化和晶粒细化被认为是 Fe 替代 Ni 后该合金力学性能提高的原因。

参 考 文 献

- [1] 徐惠彬. 形状记忆合金及其智能化研究[J]. 材料研究学报, 1995, 9 (增刊): 99 - 103.
(Xu H B. Shape memory alloys and smart structure research [J]. Chinese Journal of Materials Research, 1995, 9(Suppl): 99 - 103.)
- [2] Xu H B, Tan S, Muller I. In situ observation of thermo- and stress-induced martensitic transformation in shape memory alloys Z [J]. Metallkunde, 1998, 89: 59 - 64.
- [3] Jin J L, Chi Y H. Mechanical properties and electrical resistance of TiNi shape-memory alloy [J]. Materials Science Forum, 2002, 394-395: 241 - 244.
- [4] Tan G S, Susen Tri, Liu Y N. Mechanical hysteresis in the pseudoelasticity of Ti-50.2%Ni [J]. Materials Science Forum, 2002, 394-395: 249 - 252.
- [5] Cui L S, Yang D Z. Phase transition of NiTi intermetallic compound induced by ball milling and the subsequent heat treatment [J]. J Mater Sci Letts, 1994(3): 407 - 409.
- [6] Lin H C, Lin K M, Cheng I S. The electro-discharge machining characteristics of TiNi shape memory alloys[J]. Journal of Materials Science, 2001, 36: 399 - 404.
- [7] Sitepu H, Schmahl W W, Allafi K J, et al. Texture and quantitative phase analysis of aged Ni-rich NiTi using X-ray and neutron diffractions[J]. Materials Science Forum, 2002, 394-395: 237 - 240.
- [8] Nakayama H, Tsuchiya K, Umemoto M. Crystal refinement and amorphisation by cold rolling in TiNi shape memory alloys [J]. Scripta mater, 2001, 44: 1781 - 1785.
- [9] 刘福顺, 宫声凯, 徐惠彬. TiNi 形状记忆合金表面绝缘膜的原位生长过程和相结构[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(5): 867 - 870.
(Liu F S, Gong S K, Xu H B. Microstructure and in-situ growth process of insulating films on TiNi shape memory alloys [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(5): 867 - 870.)
- [10] Belyayev S P, Kuzmin S L, Likhachev V A, et al. Simulation of the processes of reversible shape change in TiNiFe [J]. Fiz Metal Metalloved, 1989, 68: 617 - 619.
- [11] Xu H B, Jiang C B, Gong S K. Phase transformation and hysteresis of TiNiFe memory alloys [J]. Mater Sci Eng, 2000, 281(A): 234 - 238.

作者简介:



李志云(1974 -) 女,北京人,硕士生。专业:形状记忆合金。



刘福顺(1954 -) 男,北京航空航天大学材料学院副教授,研究兴趣:形状记忆合金。

(责任编辑:蔡斐)