

文章编号: 1000-6893(2004)06-0611-04

TiNiMo 形状记忆合金的相变、形状记忆效应与力学性能研究

丁 振, 刘福顺, 李 岩, 徐惠彬

(北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

Study on Phase Transformation Behaviors, Shape Memory Effects and Mechanical Properties of TiNiMo Shape Memory Alloys

DING Zhen, LIU Fu-shun, LI Yan, XU Hui-bin

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

摘 要: 研究了 TiNiMo 形状记忆合金的相变特性、形状记忆效应和力学性能, 结果表明: TiNiMo 合金存在一个 R 相变, Mo 的加入降低了 TiNi 合金的马氏体相变开始温度 (M_s), $Ti_{50}Ni_{48.5}Mo_{1.5}$ 和 $Ti_{50}Ni_{48}Mo_{2.0}$ 合金的 M_s 分别达到了 -85°C , -103°C , 这两种合金分别在 8.51% 和 8.26% 的预应变下获得了 8.06% 和 7.71% 的形状记忆效应。 $Ti_{50}Ni_{48}Mo_{2.0}$ 合金的屈服强度和抗拉强度分别为 589MPa 和 799MPa, 比 $Ti_{50}Ni_{48}Fe_{2.0}$ 的相应强度分别高 73% 和 31%, 同时 $Ti_{50}Ni_{48.5}Mo_{1.5}$ 的力学性能也较为优异, 因而 TiNiMo 合金是很有发展潜力的新型的记忆合金接头材料。

关键词: TiNiMo 合金; 相变特性; 形状记忆效应; 力学性能; 管接头

中图分类号: V252; TG139⁺.6 文献标识码: A

Abstract: Phase transformation behaviors, shape memory effects and mechanical properties of TiNiMo shape memory alloys are investigated. It is found that a R phase transformation exists in TiNiMo alloy, and the addition of Mo will lower the martensite start (M_s) temperature of TiNi alloy, and that the M_s temperatures of $Ti_{50}Ni_{48.5}Mo_{1.5}$ and $Ti_{50}Ni_{48}Mo_{2.0}$ alloys are -85°C and -103°C , respectively. The two alloys will gain 8.06% and 7.71% shape memory effects under 8.51% and 8.26% pre-strain, respectively. The yield strength and breaking strength of $Ti_{50}Ni_{48}Mo_{2.0}$ alloy, measured to be 589MPa and 799MPa, are 73% higher and 31% higher than the corresponding strengths of $Ti_{50}Ni_{48}Fe_{2.0}$, respectively. Furthermore, $Ti_{50}Ni_{48.5}Mo_{1.5}$ alloy also exhibits excellent mechanical properties. Therefore TiNiMo alloys are very potential when used as new joint materials

Key words: TiNiMo alloy; phase transformation behavior; shape memory effect; mechanical property; pipe joint

TiNi 基形状记忆合金具有优异的记忆特性和超弹性、良好的力学性能、耐腐蚀性、生物相容性以及高阻尼特性, 因而在航空航天、生物医用等领域获得了广泛的应用^[1]。不过, 二元 TiNi 合金的相变温度随成分变化很大, 通过在 TiNi 基体中加入第 3 或第 4 组元, 可以有效地改变成分对相变温度的影响, 并满足对力学性能的一些特殊要求^[1,2]。例如, 在 TiNi 合金中加入 Fe 元素可使马氏体相变开始温度 (M_s) 急剧下降, 加入 3% (原子分数) 的 Fe 就可使 M_s 降至液氮温度附近, 并使 R 相变和马氏体相变分离; Cu 的加入可以抑制 TiNi 合金 M_s 对成分的敏感性, 并使相变滞后明显变窄 (4°C 左右); 而 Nb 可使 TiNi 合金的相

变滞后显著增宽, 可达 150°C ^[1~8]。

TiNi 基合金的一个重要应用就是用于管路连接件, 而作为管路连接件的形状记忆材料必须具有低的 M_s 和高的强度 (屈服强度和抗拉强度), 尤其是屈服强度更为重要, 因为如果外加应力超过材料的屈服强度, 材料就会发生大量的塑性变形, 管接头也会因此而松动。目前用于管接头的 TiNiX 三元合金主要是 TiNiNb 和 TiNiFe。TiNiNb 合金由于具有宽相变滞后, 作为接头材料可在室温下存储。但该种材料不仅制备工艺复杂, 组织和性能控制难度大, 更主要的是工程化制备出的 TiNiNb 记忆合金 M_s 点较高, 很容易在低温下由于应力诱发马氏体相变而使管接头软化。TiNiFe 合金的 M_s 点较低, 不存在低温软化问题, 不过其强度稍低, 而要提高管接头的安全性并适应更高的性能要求, 必须在保证较低 M_s 的同时,

要求其有更高的强度。最近, Taehyun Nam 研究了用于生物医用材料的 TiNiMo 合金^[9](Mo 原子含量低于 0.7%), 研究表明 Mo 元素可以降低 TiNi 合金的相变点。本文研究了 Mo 原子含量达 2.0% 的 TiNiMo 合金, 该合金不仅马氏体相变温度较低, 而且力学性能优异, 因而将其用作新型管接头材料潜力巨大。

1 实验方法

采用真空电弧炉熔炼法制备了 $Ti_{50}Ni_{48.5}Mo_{0.5}$, $Ti_{50}Ni_{48}Mo_{2.0}$ 形状记忆合金, 同时制备了 $Ti_{50}Ni_{48}Fe_{2.0}$, $Ti_{50}Ni_{47}Fe_{3.0}$ 形状记忆合金, 用以同 TiNiMo 合金进行比较。每种成分的合金锭约为 50g, 密封在高真空的石英管里, 在 850℃ 均匀化退火 24h。然后将合金锭热锻成板状, 用线切割从板状试样上切下拉伸试样, 放在真空炉中进行 500℃/0.5h 的热处理。采用四电极电阻法对合金进行相变分析, 温度测量范围为 -190℃~50℃, 样品的加热/冷却速率为 1K/min。采用 Rigaku D/max 2200pc 对室温下合金进行 XRD 测试。采用弯曲实验方法^[10]测量 TiNiMo 合金的形状记忆效应, 在液氮温度下弯曲, 在室温下恢复。采用 MTS880 拉伸机对合金的力学性能进行测试, 拉伸试样为板状, 试样的标距长度为 35mm, 位移速率为 0.5mm/min。

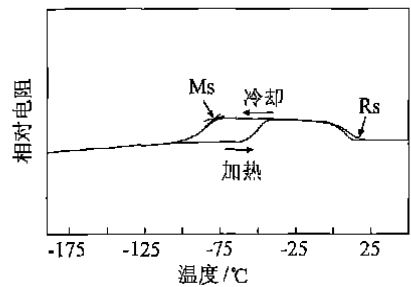
2 实验结果与讨论

2.1 TiNiMo 合金的相变特性

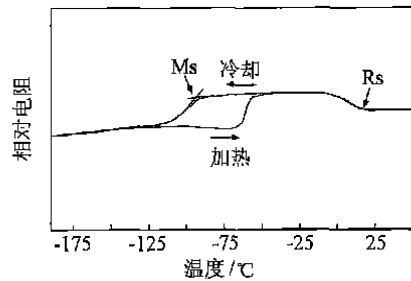
图 1(a), (b) 为 $Ti_{50}Ni_{48.5}Mo_{0.5}$, $Ti_{50}Ni_{48}Mo_{2.0}$ 的电阻/温度曲线。近等原子比的 TiNi 形状记忆合金其相变为高温的 B2 母相 → 低温的 B19' 单斜马氏体相, 或者存在一个中间的 B19R 相, 即 B2 → B19 → B19'。影响 R 相出现的一些主要因素是 Ni 含量的多少、时效、热机械处理、合金元素的加入等^[11,12]。对于 TiNiX 三元合金, Fe 等少数几种合金元素使 TiNi 合金具有一个中间的 R 相。图 1(a) 和图 1(b) 中, 无论是加热还是冷却, $Ti_{50}Ni_{48.5}Mo_{0.5}$ 和 $Ti_{50}Ni_{48}Mo_{2.0}$ 合金的电阻/温度曲线上都有 2 个拐点, 即有 2 个相变。冷却曲线上第 1 个拐点对应着 R 相变, 即 B2 → B19, $Ti_{50}Ni_{48.5}Mo_{0.5}$ 和 $Ti_{50}Ni_{48}Mo_{2.0}$ 合金的 R_s (R 相变开始温度) 分别约为 15℃, 14℃; 第 2 个拐点对应着马氏体相变, 即 B19 → B19', 这两种合金的 M_s 分别约

为 -85℃, -103℃。加热时相变顺序相反, 即首先是马氏体到 R 相的转变, 然后是 R 相到母相的转变。

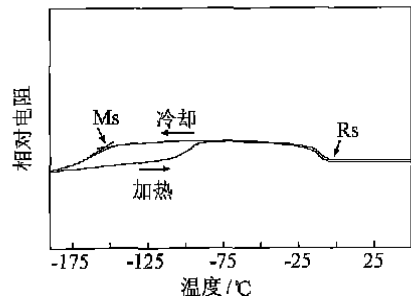
图 1(c) 为 $Ti_{50}Ni_{47}Fe_{3.0}$ 的电阻/温度曲线, 曲线的形状与 $Ti_{50}Ni_{48.5}Mo_{0.5}$ 和 $Ti_{50}Ni_{48}Ni_{2.0}$ 合金的电阻/温度曲线形状相似, 因为 TiNiFe 也存在一个 R 相变, $Ti_{50}Ni_{47}Fe_{3.0}$ 的 R_s 和 M_s 分别为 1℃, -154℃。而其 M_f (马氏体相变结束温度) 已接近液氮温度。 $Ti_{50}Ni_{48}Fe_{2.0}$ 的相变电阻/温度曲线与 $Ti_{50}Ni_{47}Fe_{3.0}$ 电阻/温度曲线类似, 这里不再给出, 只给出其相变温度: R_s 和 M_s 分别为 9℃, -64℃。



(a) $Ti_{50}Ni_{48.5}Mo_{0.5}$



(b) $Ti_{50}Ni_{48}Mo_{2.0}$



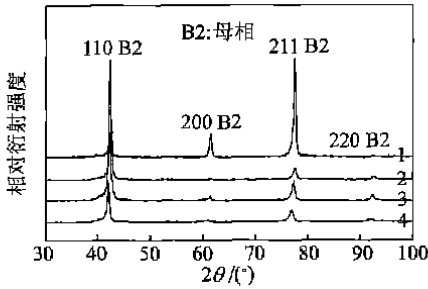
(c) $Ti_{50}Ni_{47}Fe_{3.0}$

图 1 3 种合金 1 个热循环的电阻温度曲线

Fig. 1 Electrical resistance vs temperature curves for a full thermal cycle of three alloys

利用 X 射线衍射 (XRD) 对合金的相组成进行了分析。图 2 为合金在室温时的 X 射线衍射图, TiNiMo 和 TiNiFe 合金在室温时均由单一的

B2 母相构成。各个峰值所代表的晶面的相对强度有所不同,这可能与合金中的织构以及样品的切取方向不同等因素有关。



1-Ti₅₀Ni₄₇Fe_{3.0}; 2-Ti₅₀Ni₄₈Fe_{2.0};
3-Ti₅₀Ni_{48.5}Mo_{0.5}; 4-Ti₅₀Ni₄₈Mo_{2.0}
图 2 合金的室温 X 射线衍射图

Fig. 2 X-ray diffraction patterns at room temperature for alloys

2.2 TiNiMo 合金的形状记忆效应

用弯曲实验法对 TiNiMo 合金的形状记忆效应进行测量,实验结果如表 1 所示。可以看出,相当大的变形可在随后的加热过程中恢复。预应变低于 6.74% 时, Ti₅₀Ni_{48.5}Mo_{0.5} 和 Ti₅₀Ni₄₈Mo_{2.0} 合金低温时的塑性变形在加热后可全部恢复, Ti₅₀Ni_{48.5}Mo_{0.5} 合金在预应变为 8.51% 时获得了 8.06% 的形状记忆效应,恢复率为 94.7%, Ti₅₀Ni₄₈Mo_{2.0} 合金在 8.26% 的预应变下获得了 7.71% 的形状记忆效应,恢复率为 93.3%。

表 1 TiNiMo 合金的形状记忆性能

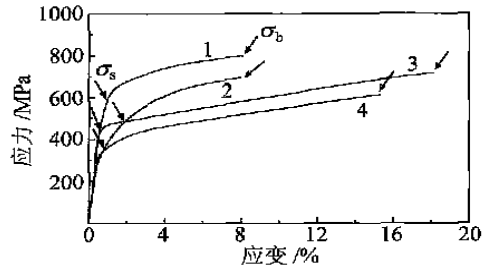
Table 1 The shape memory properties of TiNiMo alloys

试 样	Ti ₅₀ Ni _{49.5} Mo _{0.5}			Ti ₅₀ Ni ₄₈ Mo _{2.0}		
预应变 / %	4.25	6.74	8.51	5.32	6.47	8.26
形状记忆效应 / %	4.24	6.66	8.06	5.29	6.40	7.71
恢复率 / %	99.7	98.8	94.7	99.5	98.9	93.3

2.3 TiNiMo 合金的力学性能

为了研究 TiNiMo 合金的力学性能,在室温下进行了拉伸实验。图 3 是 Ti₅₀Ni_{48.5}Mo_{0.5} 和 Ti₅₀Ni₄₈Mo_{2.0} 这两种合金与 Ti₅₀Ni₄₈Fe_{2.0} 和 Ti₅₀Ni₄₇Fe_{3.0} 合金的拉伸曲线。

比较图中的曲线,可以看到当应力达到 450MPa 时, Ti₅₀Ni_{48.5}Mo_{0.5} 和 Ti₅₀Ni₄₈Mo_{2.0} 这两种合金只发生了约 0.5% 的塑性变形,而 Ti₅₀Ni₄₇Fe_{3.0} 的塑性变形已达 1.5%, Ti₅₀Ni₄₈Fe_{2.0} 的塑性变形更大。比较 4 种合金的屈服强度 σ_s 和断裂强度 σ_b , Ti₅₀Ni₄₈Mo_{2.0} 的 σ_s 较 Ti₅₀Ni₄₈Fe_{2.0} 和



1-Ti₅₀Ni₄₈Mo_{2.0}; 2-Ti₅₀Ni₄₇Fe_{3.0};
3-Ti₅₀Ni_{48.5}Mo_{0.5}; 4-Ti₅₀Ni₄₈Fe_{2.0}
图 3 合金的应力应变曲线

Fig. 3 Stress vs strain curves for alloys

Ti₅₀Ni₄₇Fe_{3.0} 的 σ_s 分别高 73% 和 20%, Ti₅₀Ni₄₈Mo_{2.0} 的抗拉强度 σ_b 较 Ti₅₀Ni₄₈Fe_{2.0} 和 Ti₅₀Ni₄₇Fe_{3.0} 的 σ_b 分别高 31% 和 16%。Ti₅₀Ni_{48.5}Mo_{0.5} 的屈服强度和抗拉强度较 Ti₅₀Ni₄₈Fe_{2.0} 的要高得多,其抗拉强度也较 Ti₅₀Ni₄₇Fe_{3.0} 的高,此外,其塑性在 4 种合金里最优。4 种合金的屈服强度 σ_s 和抗拉强度 σ_b , 具体值可见表 2。用于管接头的形状记忆材料是在马氏体态变形,升温收缩后在母相奥氏体态下使用,因而材料在母相时的力学性能决定了管接头相应的性能, Ti₅₀Ni₄₈Mo_{2.0} 合金在奥氏体态的屈服强度、抗拉强度以及弹性模量较 TiNiFe 的要高,而其 Ms 也足够的低,因而是很有发展潜力的新型的记忆合金接头材料。

表 2 4 种合金的屈服强度 σ_s 和抗拉强度 σ_b

Table 2 Yield and breaking strength of four alloys

合金	Ti ₅₀ Ni ₄₈ Fe _{2.0}	Ti ₅₀ Ni ₄₇ Fe _{3.0}	Ti ₅₀ Ni _{48.5} Mo _{0.5}	Ti ₅₀ Ni ₄₈ Mo _{2.0}
σ_s / MPa	340	490	452	589
σ_b / MPa	612	690	718	799

3 结 论

Mo 的加入降低了 TiNi 合金的相变温度,并且出现了 R 相变。在 5.32% 的预应变下, Ti₅₀Ni₅₀Mo_{0.5} 和 Ti₅₀Ni₄₈Mo_{2.0} 合金可获得完全恢复的形状记忆效应, Ti₅₀Ni_{48.5}Mo_{0.5} 合金在预应变为 8.51% 时获得了 8.06% 的形状记忆效应, Ti₅₀Ni₄₈Mo_{2.0} 合金在 8.26% 的预应变下获得了 7.71% 的形状记忆效应。Ti₅₀Ni_{48.5}Mo_{0.5} 和 Ti₅₀Ni₄₈Mo_{2.0} 合金的 Ms 较低,力学性能优于 TiNiFe, 其中 Ti₅₀Ni₄₈Mo_{2.0} 的屈服强度 $\sigma_s = 589$ MPa, 较 Ti₅₀Ni₄₈Fe_{2.0} 和 Ti₅₀Ni₄₇Fe_{3.0} 的 σ_s 分别高 73% 和 20%, 抗拉强度 $\sigma_b = 799$ MPa, 较 Ti₅₀Ni₄₈Fe_{2.0} 和 Ti₅₀Ni₄₇Fe_{3.0} 的 σ_b 分别高 31% 和 16%, TiNiMo 合金作为新型的形状记忆接头材料潜力巨大。

参 考 文 献

- [1] 徐祖耀, 江伯鸿, 杨大智, 等. 形状记忆材料[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2000. 49- 61.
(Xu Z Y, Jiang B H, Yang D Z, *et al.* Shape memory materials[M]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University Press, 2000. 49- 61.)
- [2] Horikawa H, Suzuki Y, Horei A, *et al.* Application of Ni Ti Nb shape memory alloy pipe couplings[A]. In: Wayman C M, Perkins J eds. Proceedings of the International Conference on Martensitic Transformation[C]. Monterey, California, USA, 1992. 1271- 1276.
- [3] Xu H B, Jiang C B, Gong S K, *et al.* Martensitic transformation of the $Ti_{50}Ni_{48}Fe_{2.0}$ alloy deformed at different temperatures[J]. Materials Science and Engineering 2000, A281: 234- 238.
- [4] Craciunescu C M, Li J, Wuttig M. Constrained martensitic transformations in TiNiCu films[J]. Thin Solid Films 2003, 434: 271- 275.
- [5] Marquina M L, Jimenez M, Marquina V, *et al.* Structural transitions in a TiNiFe shape memory alloy [J]. Materials Characterization, 1994, 32: 189- 193.
- [6] Dong Z Z, Zhou S L, Liu W X. A study of NiTiNb shape memory alloy pipe joint with improved properties[A]. In: Chu Y Y, Zhao L C eds. Materials Science Forum[C]. Switzerland, 2002. 394- 395: 107- 110.
- [7] Favier D, Liu Y N. Restoration by rapid overheating of thermally stabilised martensite of NiTi shape memory alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2000, 297: 114- 121.
- [8] Wuzel D. Marforming and tempering of binary Ni Ti alloys including precipitation effects[J]. Materials Science and Engineering, 1999, A273- 275: 634- 638.
- [9] Nam T H, Chung D W, Kim J S, *et al.* Phase transformation behaviors and shape memory characteristics of Ti Ni Mo alloys[J]. Materials Letters, 2002, 52: 234- 239.
- [10] Meng X L, Zheng Y F, Wang Z, *et al.* Effect of aging on the phase transformation and mechanical behavior of $Ti_{36}Ni_{49}Hf_{15}$ high temperature shape memory alloy[J]. Scripta Materials, 2000, 42: 341- 348.
- [11] Wu S K, Lin H C, Yen Y C, *et al.* Wire drawing conducted in the B phase of TiNi shape memory alloys[J]. Material Letters, 2000, 46: 175- 180.
- [12] Lin H C, Wu S K. Determination of heat of transformation in a cold rolled martensitic TiNi alloy [J]. Metallurgical Transactions A, 1993, 193: 293- 299.

作者简介:

丁 振 男, 1977 年生, 北京航空航天大学材料学院 2001 级硕士生。

刘福顺 男, 北京航空航天大学材料学院副教授。电话: 010-82317117, E-mail: Liufs@buaa.edu.cn

(责任编辑: 蔡 斐)