

热处理对温拉拔 TiNi 合金丝相变和记忆功能的影响

王 健, 金 伟, 刘羽寅

(中国科学院 金属研究所, 沈阳 110016)

摘 要: 通过示差扫描量热仪、电子拉伸机研究热处理对温拉拔态 Ti-49.8%Ni 合金丝相变、拉伸性能和记忆效应的影响。结果表明: 在低于 450 °C 进行热处理, 合金丝降温时发生独立的 *R* 相变和马氏体相变; 热处理温度达到 500 °C, 在降温过程中 *R* 相变消失, 只发生马氏体相变。温拉拔态合金丝室温抗拉强度超过 1 540 MPa。与马氏体相比, 合金丝在母相状态下变形能够获得更高的恢复应变和恢复应力, 母相状态下变形量达到 12% 时恢复应变超过 8%; 变形量 16% 时恢复应力为 602 MPa。

关键词: TiNi 合金; 温拉拔; 热处理; 拉伸性能; 恢复应变; 恢复应力

中图分类号: TG156

文献标志码: A

Effects of heat treatment on transformation and memory function of warm-drawn TiNi alloy wire

WANG Jian, JIN Wei, LIU Yu-yin

(Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: The effects of the heat treatment on transformation, tensile property and shape memory effects for Ti-49.8Ni warm-drawn wire were investigated by differential scanning calorimeter (DSC) and electronic tensile machine. The results show that *R* phase and martensitic phase transformations have occurred respectively during cooling course when the heat treatment temperature is lower than 450 °C, and *A*→*M* transformation happens without *A*→*R* transformation on cooling course when the heat treatment temperature came up to 500 °C. The tensile strength exceeds 1 540 MPa for the warm-drawing alloy wire. The recovery strain and the recovery stress are higher than those of the martensitic phase, when deformed at austenitic phase stage, the recovery strain exceeds 8% with deformation amount of 12%, and the recovery stress reaches 602 MPa with deformation amount of 16%.

Key words: TiNi alloy; warm-drawn; heat treatment; tensile properties; recovery strain; recovery stress

TiNi 形状记忆合金因其良好的力学性能和记忆功能而得到广泛应用^[1-5], 随着装备制造技术的不断进步, 对 TiNi 合金元件的力学性能和形状记忆功能提出了更高要求。目前, 国内学者对直径大于 0.5 mm 的 TiNi 合金丝、棒材进行了大量研究^[6-9]。而关于直径小于 0.5 mm 的 TiNi 合金细丝的性能报道很少。在国外, TiNi 细丝已经在空间机敏机构中得到了应用^[10]。本文作者选用 TiNi 合金的名义成分为 Ti-49.8%Ni, 采用温拉拔工艺制备出直径为 0.3 mm, 抗拉强度超过 1 540 MPa 的高强 TiNi 合金细丝, 研究热处理对其拉

伸性能和记忆功能的影响。

1 实验

以纯度为 99.7% 的海绵 Ti 和 99.9% 的电解 Ni 为原料, 采用真空感应熔炼, 锭型为 10 kg。铸锭经锻造、轧制、最终温拉拔成 d 0.3 mm 的丝材。通过示差扫描量热仪测定热处理后合金丝的相变过程, 升、降温速率为 20 °C/min, 用切线法在 DSC 曲线上确定相变温

度。在电子试验机上测定拉拔态和热处理态合金丝在不同温度下的拉伸性能; 通过改变预变形温度测定合金丝在母相及马氏体相状态下的恢复应变和恢复应力, 应变速率为 $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 。

2 结果与分析

2.1 热处理温度对相变行为的影响

Ti-49.8Ni 合金分别于真空加热至 400、430、450 和 500 $^{\circ}\text{C}$, 然后进行空冷处理, 其 DSC 曲线如图 1 所示。

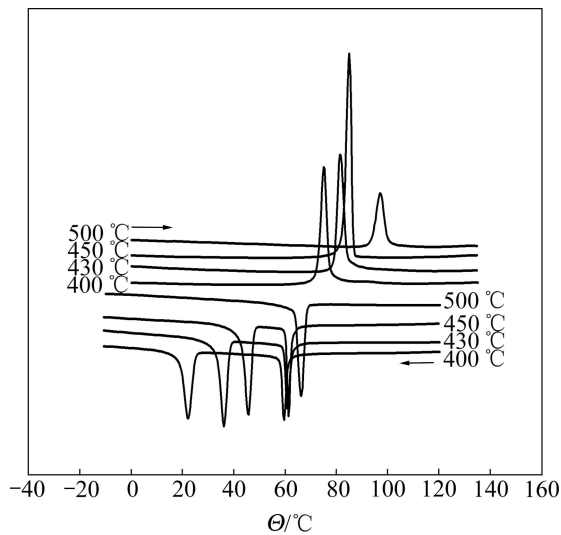


图 1 热处理态 Ti-49.8Ni 丝的 DSC 曲线
Fig. 1 DSC curves of heat-treated Ti-49.8Ni wire

由图 1 可知, Ti-49.8Ni 合金丝经热处理后, 在 $-20 \sim 140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷却/加热时出现尖锐的相变峰。热处理温度不超过 450 $^{\circ}\text{C}$, 合金丝降温时发生独立的 R 相变和马氏体相变; 随着热处理温度升高, 合金丝内部回复过程加快, 缺陷密度降低, 其周围形成的应力场对马氏体相变阻碍减小, 因而马氏体相变温度迅速提高, 而 R 相变过程中产生的体积效应远小于马氏体相变过

程中的, 其相变过程受应力场影响小^[11], 所以相变温度随热处理温度变化不明显。热处理温度达到 500 $^{\circ}\text{C}$, 降温时只发生单一的马氏体相变, R 相变消失。在 400~500 $^{\circ}\text{C}$ 热处理温度范围内, 合金丝升温时只发生逆马氏体相变, 热处理温度升高, 逆马氏体相变温度逐渐升高, 相变滞后降低, 具体相变温度值见表 1。

2.2 变形温度对拉伸性能的影响

图 2 所示为温拉拔态 Ti-49.8Ni 合金丝在不同温度下拉伸后的应力—应变曲线。从图中可知, 变形温度对合金丝的变形行为有明显影响, 应力—应变曲线随变形温度的不同分为两类, 变形温度不高于 80 $^{\circ}\text{C}$, 应力—应变曲线呈近似加工硬化形态, 25 $^{\circ}\text{C}$ 时抗拉强度超过 1 540 MPa; 变形温度升高后强度略有下降, 但依然保持在较高的水平; 在此变形温度区间内塑性较差, 伸长率低于 18%。变形温度升至 100 $^{\circ}\text{C}$, 变形行为发生明显变化。合金丝弹性变形后出现明显的屈服平台, 所以塑性得到大幅提高, 伸长率超过 20%; 随变形温度升高, 屈服强度逐渐增加, 抗拉强度降低, 但依然超过 1 300 MPa。

图 3 所示为 Ti-49.8Ni 温拉拔丝经真空(450 $^{\circ}\text{C}$, 20 min, 空冷)处理后, 其屈服强度、抗拉强度和伸长率随变形温度的变化。从图中可以看出, 变形温度提高后 Ti-49.8Ni 的屈服强度不断上升, 变形温度升至 150 $^{\circ}\text{C}$ 时, $\sigma_{0.2}$ 接近 700 MPa, 抗拉强度 σ_b 随变形温度的升高而降低, 伸长率 δ 则先升后降, 并在 140 $^{\circ}\text{C}$ 达到最高值 57.9%。

由以上结果可知, 提高变形温度虽然降低了 Ti-49.8Ni 合金丝的抗拉强度, 但是大幅度地提高了其屈服强度和塑性。所以针对 Ti-49.8Ni 温拉拔丝热处理后室温屈服强度过低的问题, 可以通过升高变形温度来提高其屈服强度和伸长率。

2.3 热处理温度对 Ti-49.8Ni 合金丝的拉伸性能影响

Ti-49.8Ni 温拉拔丝经不同温度处理后的室温拉伸性能如图 4 所示。可以看出, 合金丝的抗拉强度和

表 1 Ti-49.8Ni 合金丝的相变温度
Table 1 Transformation temperatures of Ti-49.8Ni alloy wire (Unit: $^{\circ}\text{C}$)

Temperature of heat treatment	A_s	A_f	R_s	R_f	M_s	M_f	A_s-M_s
400	72.1	77.3	61.1	57.9	25.0	19.6	47.1
430	79.3	84.0	63.0	59.6	38.8	33.6	40.5
450	83.1	89.3	62.7	60.2	48.7	42.8	34.4
500	92.8	100.2	—	—	64.1	-67.9	28.7

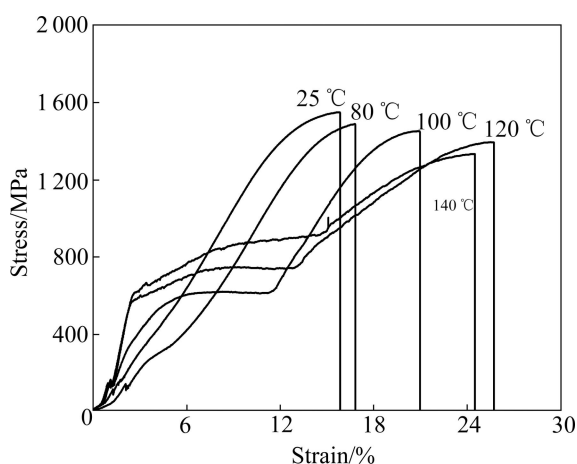


图 2 不同温度下 Ti-49.8Ni 温拉拔丝的应力—应变曲线

Fig. 2 σ — ε curves of Ti-49.8Ni wire deformed at different temperatures

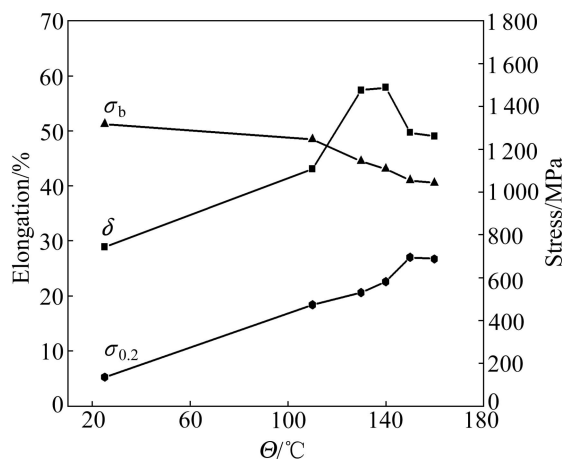


图 3 Ti-49.8Ni 合金丝在不同温度下的拉伸性能

Fig. 3 Tensile properties of Ti-49.8Ni alloys wire deformed at different temperatures

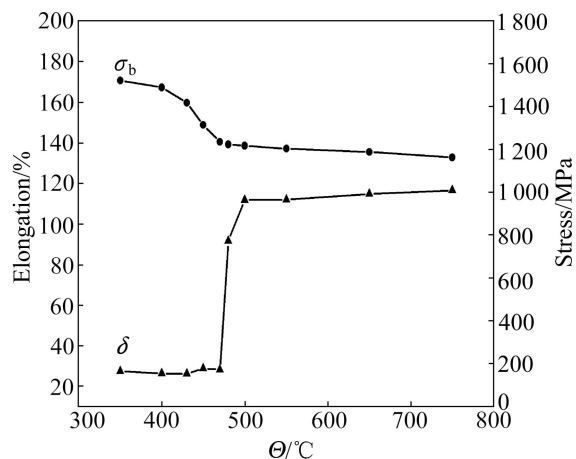


图 4 热处理态 Ti-49.8Ni 合金丝在不同温度下的拉伸性能

Fig. 4 Tensile properties of heat-treated Ti-49.8Ni wire at different temperatures

塑性随热处理温度升高发生明显的变化。热处理温度在 350~470 °C 时, 随着温度升高, 抗拉强度迅速降低, 350 °C 时 σ_b 为 1 520 MPa, 470 °C 时降至 1 237 MPa; 高于 470 °C 后, 热处理温度对强度的影响迅速减弱, σ_b 随温度升高而降低的幅度明显趋缓。于 750 °C 热处理后 σ_b 为 1 165 MPa。

热处理温度不超过 470 °C 时, 合金丝的塑性变化不明显, δ 略低于 30%; 热处理温度超过 470 °C 后, 合金丝的塑性得到明显改善。伸长率突然大幅上升, 于 500 °C 热处理后, δ 达到 111.9%, 继续提高热处理温度, 伸长率增加不明显, 稳定在 110% 左右。

2.4 热处理时间对拉伸性能的影响

图 5 所示为 Ti-49.8Ni 温拉拔丝经真空(450 °C, x ($x=5, 10, 15, 20, 25, 30$) min, 空冷)处理后的室温拉伸性能。

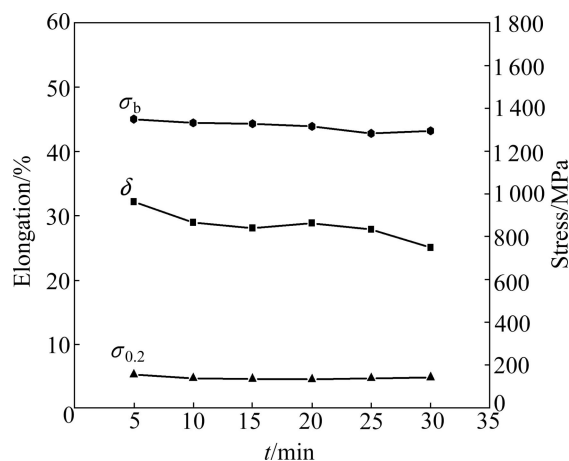


图 5 热处理时间对 Ti-49.8Ni 合金丝的拉伸性能的影响

Fig. 5 Effects of heat-treated time on tensile properties of Ti-49.8Ni alloys wire

结果表明, 热处理时间不超过 30 min, 屈服强度 $\sigma_{0.2}$ 和抗拉强度 σ_b 变化不明显。短时间热处理(5 min)后合金丝塑性最好, δ 超过 30%; 热处理时间为 10~25 min 时, 伸长率变化不明显, 热处理时间超过 25 min 后, 伸长率开始下降。

所以 Ti-49.8Ni 合金丝经温拉拔后, 在 450 °C 处理时间不超过 30 min 时, 热处理对其强度影响不明显。热处理时间在 10~25 min 范围内塑性变化不明显。

2.5 马氏体相的恢复应变和恢复应力

由图 6 可知, Ti-49.8Ni 温拉拔丝经真空(450 °C, 20 min, 空冷)处理后, 室温下的状态为马氏体, 对合金丝施以不同变形量后卸载, 不约束位移升温测定恢

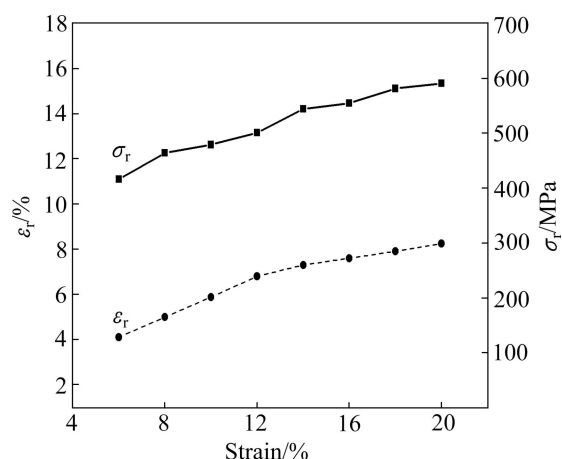


图 6 马氏体相的恢复应变、恢复应力与变形量的关系

Fig. 6 Relationships among ε_r — ε_l and σ_r — ε_l at martensitic phase

复应变, 约束位移升温测定恢复应力。其恢复应变、恢复应力与变形量的关系如图 6 所示。

由图 6 可知, 处于马氏体相的 Ti-49.8Ni 合金丝, 在室温下变形量由 6% 增至 20% 的过程中, 恢复应力和恢复应变均随变形量增加而持续上升。在 20% 变形量时, 恢复应力 σ_r 达到 590 MPa; 恢复应变 ε_r 由 4.1% 增至 8.2%。根据变化速率将恢复应变分为两个阶段, 变形量低于 12% 时, 恢复应变增加较快, 变形量超过 12% 后, 随着变形量的继续增大, 恢复应变的升高趋势变慢。

变形量超过 12% 后恢复应变增加趋势变缓, 其原因是拉伸变形量持续增加会导致合金丝内部产生严重塑性变形, 引入大量形变缺陷, 导致应力诱发马氏体稳定化。升温发生形状恢复时, 由于形变缺陷周围应力场对逆相变的抑制, 新增加的变形量大部分因发生塑性变形而不能发生形状恢复, 难以对恢复应变的增加产生贡献, 所以恢复应变增加缓慢。

2.6 母相的恢复应变和恢复应力

Ti-49.8Ni 合金丝经真空(450 °C, 20 min, 空冷)处理后, 测定其母相状态下恢复应变、恢复应力与变形量的关系。将试样在环境室中先加热使其完全转变为母相, 再将试样温度降至 80 °C, 测得的恢复应变和恢复应力随变形量的变化结果如图 7 所示。

由图 7 可知, 母相状态下 Ti-49.8Ni 合金丝恢复应变和恢复应力随变形量的变化趋势与马氏体相类似, 变形量在 6%~20% 之间变化时, σ_r 和 ε_r 随变形量增加逐渐上升。与马氏体相比, 变形量相同时母相发生形状恢复时能够产生更高的恢复应变, 变形量达到 12%

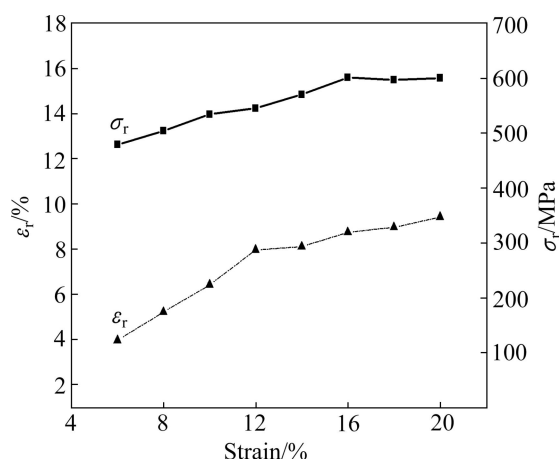


图 7 母相相下恢复应变、恢复应力与变形量的关系

Fig. 7 Relationships among ε_r — ε_l and σ_r — ε_l at austenitic phase

时, 恢复应变超过了 8%。在变形量为 20% 时, 恢复应变达到了 9.4%。同样, 母相状态下变形产生的恢复应力高于马氏体的恢复应力; 变形量为 16% 时, 恢复应力 σ_r 达到 602 MPa, 继续增加变形量, 恢复应力趋于稳定, 变化不明显。

4 结论

1) Ti-49.8Ni 合金经温拉拔后, 在低于 450 °C 进行热处理, 降温时发生独立的 R 相变和马氏体相变; 热处理温度为 500 °C, 降温时 R 相变消失, 发生单一的马氏体相变。在 400~500 °C 热处理温度范围内, 合金丝升温时只发生逆马氏体相变。

2) Ti-49.8Ni 合金经温拉拔后, 丝材室温下应力—应变曲线呈明显的加工硬化特征, 没有明显的屈服平台出现, 抗拉强度超过 1 540 MPa。

3) Ti-49.8Ni 合金丝经 450 °C 处理后, 分别在马氏体相和母相状态下变形, 母相状态下可以获得更高的恢复应变和恢复应力; 母相状态下变形量达到 12% 时, 恢复应变超过 8%; 变形量为 16% 时, 恢复应力达到 602 MPa。

REFERENCES

- [1] 贺志荣, 宫崎修一. Ni 含量对 TiNi 形状记忆合金相变行为的影响[J]. 金属学报, 1996, 32(4): 351-355.
HE Zhi-rong, MIYAZAKI S. Effects of Ni content on transformation behavior of TiNi shape memory alloy [J]. Acta

- Metallurgica Sinica, 1996, 32(4): 351–355.
- [2] OTSUKA K, REN Xiao-bing. Recent developments in the research of shape memory alloys [J]. Intermetallics, 1999(7): 511–528.
- [3] 谭璐, 常程康, 毛大立. 形状记忆合金在微创介入医疗领域中的应用[J]. 上海金属, 2005, 27(1): 35–39.
TAN Lu, CHANG Cheng-kang, MAO da-li. The application of shape memory alloy to the medical treatment of minimal invasion [J]. Shanghai Metals, 2005, 27(1): 35–39.
- [4] 耿芳, 石萍, 杨大智. NiTi 形状记忆合金在生物医用领域的研究进展[J]. 功能材料, 2005, 36(1): 11–13.
GENG Fang, SHI Ping, YANG Da-zhi. Review on the development of the NiTi shape memory alloy as biomaterial [J]. 2005, 36(1): 11–13.
- [5] 商泽进, 王忠民, 尹冠生, 郑碧玉. 超弹性 TiNi 形状记忆合金棒材力学行为[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(3): 460–464.
SHANG Ze-jin, WANG Zhong-min, YIN Guan-sheng, ZHENG Bi-yu. An experimental study on the mechanical behavior of superelastic TiNi shape memory alloy bars [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2009, 38(3): 460–464.
- [6] 赵连城, 郑玉峰. 形状记忆和超弹性钛镍合金的发展和应用[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(1): 323–326.
ZHAO Lian-cheng, ZHENG Yu-feng. Development and application of nickel-titanium alloys with shape memory and superelasticity [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(1): 323–326.
- [7] LAHOZ R, GRACIAVILLA L, PUÉRTOLAS J A. Training of the two-way shape memory effect by bending in NiTi alloys [J]. Journal of Engineering Materials and Technology—Transactions of the ASME, 2002, 124(4): 397–401.
- [8] 贺志荣, 周敬恩, 宫崎修一. 固溶时效态 TiNi 合金相变行为与 Ni 含量的关系[J]. 金属学报, 2003, 39(6): 617–622.
HE Zhi-rong, ZHOU Jing-en, MIYAZAKI S. Relationship between transformation behavior and Ni content in solution-aged TiNi alloys [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2003, 39(6): 617–622.
- [9] 谢超英, 赵连城, 雷廷权. Ti51.8at.Ni 形状记忆合金中 Ti_3Ni_4 相的析出过程[J]. 航空学报, 1991, 12(7): 395–400.
XIE Chao-ying, ZHAO Lian-cheng, LEI Ting-quan. Precipitation process of Ti_3Ni_4 phase in Ti-51.8at%Ni shape memory alloy [J]. Acta Aeronautica Et Astronautica Sinica, 1991, 12(7): 395–400.
- [10] KIM J I, LIU Y, MIYAZAKI S. Ageing-induced two-stage R-phase transformation in Ti-50.9at%Ni [J]. Acta Materialia, 2004, 29(2): 160–164.
- [11] EUGENE R. FOSNESS, STEVEN J. BUCKLEY, WAYLON F. GAMMILL. Deployment and release devices efforts at the air force research laboratory space vehicles directorate [C]// AIAA Space 2001-Conference and Exposition. Albuquerque, NM, 2001: 28–30.

(编辑 方京华)