

Ti-14Nb-4Sn 形状记忆合金的性能研究

杨俊强¹, 戴品强^{2*}

- (1. 广州市特种承压设备检测研究院, 广东 广州 510100;
2. 福州大学 材料科学与工程学院, 福建 福州 350100)

摘要: 为了验证 Ti-14Nb-4Sn(at%)合金用于制备压力管道管接头的可行性,研究了该合金的超弹性和形状记忆效应。针对淬火温度对形状记忆合金性能具有重要影响的特点,采用了不同的淬火工艺对合金进行热处理,由弯曲试验确定了合金获得良好性能的淬火温度。通过拉伸试验对合金的超弹性进行了进一步研究与分析,发现了 400 °C 淬火合金具有接近完全的超弹性,得到了循环拉伸可以明显改善合金超弹性的结论。研究表明,经过特定温度淬火后的 Ti-14Nb-4Sn 合金具有良好的超弹性和形状记忆效应,可作为压力管道管接头的优良选材。

关键词: Ti-14Nb-4Sn 合金;超弹性;形状记忆效应;淬火;马氏体相

中图分类号: TG139; TH142.2

文献标志码: A

文章编号: 1001-4551(2012)03-0270-04

Study on performance of Ti-14Nb-4Sn shape memory alloys

YANG Jun-qiang¹, DAI Pin-qiang²

- (1. Guangzhou Special Pressure Equipment Inspection and Research Institute, Guangzhou 510100, China;
2. Department of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350100, China)

Abstract: In order to verify that Ti-14Nb-4Sn (at%) alloy can be used to prepare the pressure pipe fittings, the superelasticity and shape memory effect of the alloy were investigated. Aiming that quenching temperature has a significant impact on shape memory alloys, the alloys were quenched at different temperatures. The quenching temperatures which the good performance alloys require were confirmed through bending tests. The almost complete superelasticity of the alloy quenched at 400 °C was received through tensile tests. The superelasticity of the alloy was significantly improved by cyclic tension. The experimental results indicate that the Ti-14Nb-4Sn alloy quenched at specific temperature exhibits good superelasticity and shape memory effect, and it is one of best materials for making pressure pipe fittings.

Key words: Ti-14Nb-4Sn alloy; superelasticity; shape memory effect; quenching; martensitic transformation

0 引 言

压力管道的连接一般采用焊接或法兰连接技术。采用焊接技术时,由于焊弧高温,致使焊缝附近内表面防腐层失效或脱落,导致焊口近缝区发生局部腐蚀。同时,在生产运行中受高温高压和介质的影响,焊缝及其附近区域极易发生介质腐蚀,连接可靠性较差。法兰连接时,密封垫片长期使用后,易老化造成应力松弛,加上普通不锈钢或铝制密封垫片弹性模量

小,密封效果并不十分理想。

形状记忆合金管接头连接克服了焊接和法兰连接的缺点,具有更高的可靠性和复杂、紧急情况下安装简捷性。目前,形状记忆合金管接头在管道连接中得到了广泛的应用,特别是Fe基形状记忆合金^[1-3]。万家瑰和孟祥刚等^[4-5]研究了Fe基形状记忆合金管接头在油田管道连接中的应用性能,认为其密封性能、耐压性能和抗拉拔性均符合工程要求。据报道,美国和俄罗斯已经将Fe基形状记忆合金管接头应用于飞机

收稿日期: 2011-08-29

作者简介: 杨俊强(1984-),男,福建漳州人,主要从事特种承压设备的检测检验以及承压设备用形状记忆合金方面的研究。E-mail: j_q_yang@yahoo.cn

通信联系人: 戴品强,男,教授,博士生导师。E-mail: pqdai@126.com

的油压管道中,且未出现漏油事故。

Fe基形状记忆合金虽价格低廉、强度高、易加工,但其形状记忆效应差。相比较而言,Ti基形状记忆合金具有良好的形状记忆效应和超弹性、优良的耐腐蚀性,因此在管线中用于连接、密封、堵漏具有广泛的应用前景^[6-9]。莫华强等^[10]研究了TiNiNb形状记忆合金的性能,并对其作为中温管接头进行优化设计,认为采用TiNiNb形状记忆合金管接头是解决舰船核反应堆实现一体化堆芯布置中的关键部件一直流蒸汽发生器遇到的钛合金与不锈钢连接问题的可行方案。在核电站、宇航设施等特定工况下,对管接头性能的要求苛刻。

为此,本研究主要测定Ti-14Nb-4Sn合金在不同热处理工艺下的形状记忆效应和超弹性,并探讨热处理工艺对材料性能的影响规律,以期进一步提高Ti基形状记忆合金管接头的性能。

1 实验材料与方法

实验所用合金为Ti-14Nb-4Sn(at%)。合金在真空电弧炉中熔炼而成,均匀化处理后通过热锻和线切割方法加工成试样。热处理工艺为淬火,加热过程中通氩气保护。加热范围为400℃~1 000℃,保温30 min后迅速淬入冰水中。

本研究采用弯曲试验和拉伸试验测定合金的超弹性和形状记忆效应。弯曲试验试样的尺寸规格为60 mm×2.5 mm×0.6 mm。在室温下用直径 $d=14$ mm的圆柱形压杆将试样条压入自制弯曲模成180°,卸载后取出,测量超弹性回复角 θ_e ,然后将试样在300℃油浴中加热使其形状回复,测量试样的形状记忆回复角 θ_m 。合金的超弹性回复率 η_e 、形状记忆回复率 η_m 和总回复率 η 的计算公式为:

$$\eta_e = \theta_e / 180 \times 100\% \quad (1)$$

$$\eta_m = \theta_m / 180 \times 100\% \quad (2)$$

$$\eta = (\theta_e + \theta_m) / 180 \times 100\% \quad (3)$$

拉伸试验试样的标距部分尺寸为15 mm×4.0 mm×0.5 mm。拉伸试验在CMT6104微机控制电子万能试验机上进行,将标距长度 l_0 试样分别加载至2%~8%的应变,得到拉伸后的长度 l_1 ,卸载后测量其长度 l_2 ,再将试样在300℃油浴中加热,测量回复后长度 l_3 。超弹性回复率 τ 、形状记忆回复率 δ 和总回复率 ξ 的计算公式为:

$$\tau = (l_1 - l_2) / (l_1 - l_0) \times 100\% \quad (4)$$

$$\delta = (l_2 - l_3) / (l_1 - l_0) \times 100\% \quad (5)$$

$$\xi = (l_1 - l_3) / (l_1 - l_0) \times 100\% \quad (6)$$

循环拉伸试验是将试样重复加载至一定的变形量(3%~6%),并进行循环拉伸。合金的微观组织观察

在MM6型金相显微镜下进行。用日本岛津D/C.X-ray衍射仪测定合金的相组成。

2 实验结果与讨论

2.1 合金显微组织特性

不同温度淬火后的Ti-14Nb-4Sn合金试样的XRD图谱如图1所示,可见合金的组织存在 β 相、 α 相和 α'' 相。从图中还可以看出锻造态、400℃和700℃淬火的合金,室温下 α'' 相所对应的衍射峰强度较高,即 α'' 相的量较多,而800℃和1 000℃淬火的合金,室温下 α'' 相所对应的衍射峰强度很低。造成这种现象的原因是淬火温度的升高导致合金马氏体相变温度的降低,室温下 α'' 相的量就减少。

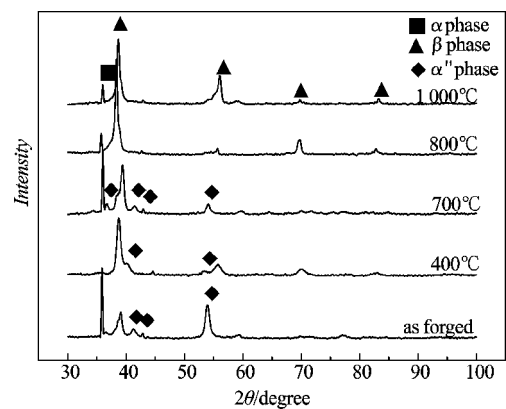
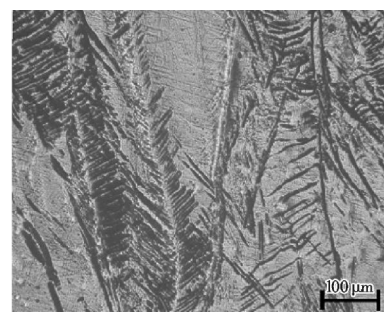
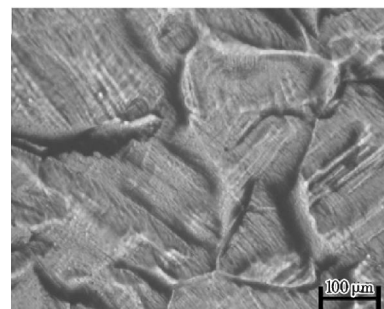


图1 Ti-14Nb-4Sn合金的XRD图谱

使用金相显微镜观察不同淬火温度的合金的显微组织如图2所示,可见400℃淬火合金存在条状的马氏体,取向各异,而且马氏体的数量较多。从1 000℃淬



(a) 400℃淬火



(b) 1 000℃淬火

图2 Ti-14Nb-4Sn合金的光学显微组织

火合金的显微组织图能看到浮突晶粒内部的条状马氏体,晶界也很清晰,而且每个晶粒内部的马氏体取向各异。这是因为马氏体转变是一个均匀切变过程,转变的结果能引起宏观变形,在试样表面形成浮突^[11]。

2.2 淬火温度对超弹性和形状记忆效应的影响

本研究采用弯曲试验测得的Ti-14Nb-4Sn合金(变形量4.32%)在锻造态及不同温度淬火后的超弹性回复率 η_e 、形状记忆回复率 η_m 和总回复率 η 如图3所示。图中每条曲线的第1个点为锻造态试样测得的回复率。可见,400℃、500℃、900℃和1000℃淬火的试样的 η_e 较大,具有很好的超弹性,而锻造态、600℃及700℃淬火试样的超弹性较差。 η_m 随着淬火温度的升高先减小后增大。本研究对图3进一步分析可得,锻造态试样的 η_m 最大,其次是600℃、700℃淬火后的试样。 η_m 在较低淬火温度时的数值很小,试样几乎不产生形状记忆回复。随着淬火温度的升高, η_m 增大,在600℃时达到了接近锻造态的最大值,然后又随着淬火温度的升高而显著减小。该试验得出, η_e 与 η_m 呈现互补的关系。

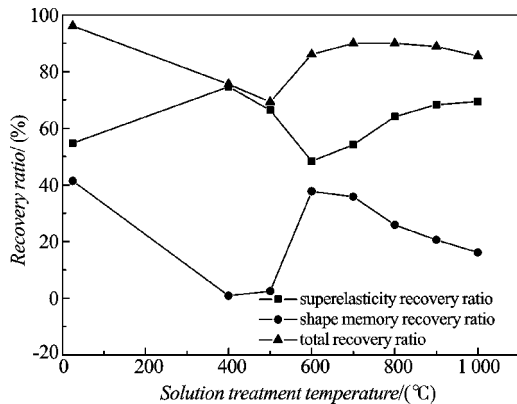


图3 淬火温度对回复率的影响(变形量4.32%)

2.3 不同拉伸变形量下的回复率

本研究对700℃淬火的试样进行不同变形量的拉伸,得到的拉伸曲线如图4所示,整理得到的数据如表1所示。从图4和表1可以很明显地看出,随着变形量的增加,合金的超弹性下降,形状记忆效应提高,总回复率

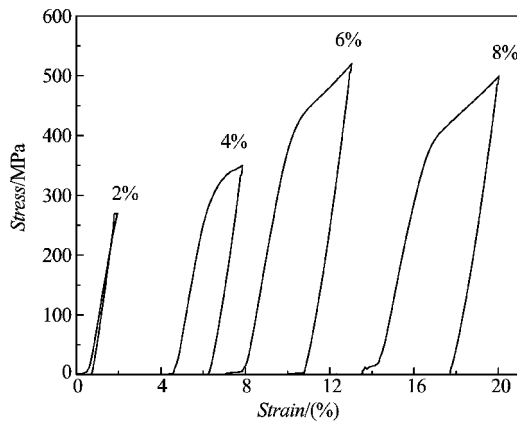


图4 700℃淬火的Ti-14Nb-4Sn合金的拉伸曲线

表1 700℃淬火的Ti-14Nb-4Sn合金在不同拉伸变形量下的回复率

变形量/(%)	2	4	6	8
超弹性回复率/(%)	64.0	49.2	38.7	28.6
形状记忆回复率/(%)	35.3	45.3	53.7	57.2
总回复率/(%)	99.3	94.5	92.4	85.8

降低。当变形量较小时,应力诱发产生马氏体的数量比较少,卸载后马氏体转变为母相,表现出良好的超弹性。随着拉伸应变的进一步增大,合金所受的应力逐渐增大,应力诱发马氏体的数量逐渐增多。同时,由于应力的增大,使合金内部的位错逐渐堆积,晶界逐渐发生滑移。两种不同作用的最终结果导致合金内部在发生应力诱发马氏体相变的同时发生塑性变形,产生不可回复的永久变形,并且随着变形量的增加,塑性变形所占的比例增加。因此,随变形量的增加,总回复率减少。

400℃淬火的试样的拉伸曲线如图5所示,变形量分别为2%、4%和6%。当变形量为2%时,其超弹性回复率可达92%。当变形量为4%时,其超弹性回复率下降到80.5%。当变形量达到6%时,试样被拉断。因此,400℃淬火的试样的超弹性在小变形条件下具有很好的利用价值。本研究对两种不同淬火温度的试样进行对比,发现400℃淬火的试样具有比700℃淬火的试样更好的超弹性,这也符合了弯曲实验的结果。

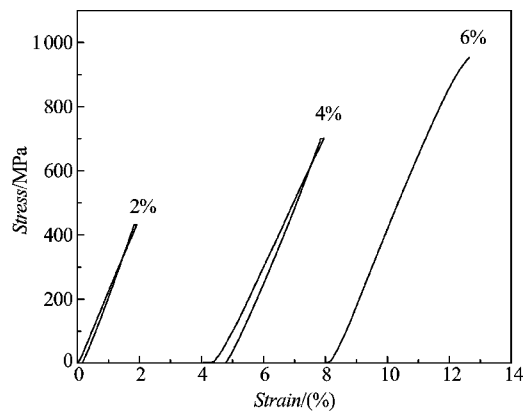


图5 400℃淬火的Ti-14Nb-4Sn合金的拉伸曲线

2.4 循环拉伸对超弹性的影响

400℃淬火的试样在变形量分别为3%和4%下进行循环拉伸得到的应力-应变曲线如图6所示。图6内的数字表示循环拉伸的次数。变形量为3%时,第1次拉伸卸载后试样未能完全回复,第2次拉伸卸载后试样则能完全回复,表现出100%的超弹性回复。变形量为4%时,循环拉伸到第3次能完全回复,继续循环拉伸同样能够达到完全回复。从弯曲实验知道400℃淬火的Ti-14Nb-4Sn合金具有很好的超弹性。对于此类合金,可以通过小变形的多次循环变形的工艺手段来获得完全的形状回复,即获得完美的超弹性。

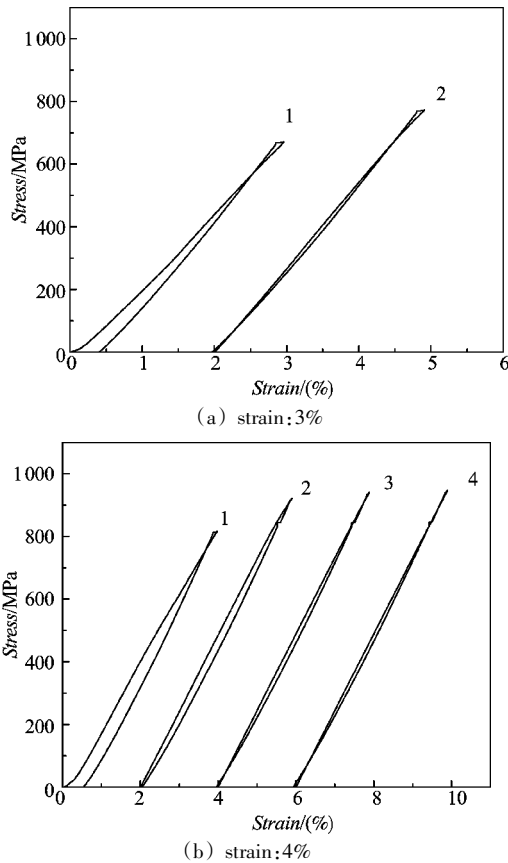


图6 400 °C淬火的Ti-14Nb-4Sn合金的循环拉伸曲线

循环拉伸可以改善合金超弹性的作用原理包括两方面:①亚结构为孪晶或层错的热弹性马氏体,在外力作用下可以通过孪晶界面的移动而使某一取向的马氏体长大,其他处于不利取向的马氏体不断缩小,逐渐形成一个择优取向的伪单晶马氏体。随着拉伸次数的增加,母相的有序化程度提高,逆转变时容易发生单取向转变而回复原来的形状,超弹性逐渐提高。②从图6可以看出,随着加载-卸载循环次数的增加,合金的强度在逐渐提高,拉伸的最大应力在增加。随着应力增加,马氏体片逐渐长大。在热弹性马氏体相变中,马氏体内的储存能参与驱动马氏体/母相的界面移动,而不产生滑移或形成位错。马氏体内储存的弹性能部分地供作逆相变的驱动力^[12-13]。因此,马氏体片越大,逆相变的驱动力也就越大,逆相变就越完善,超弹性就越好。

3 结束语

(1) Ti-14Nb-4Sn合金以 β 相和 α 相为主。锻造态、400 °C和700 °C淬火的合金,除了 β 相和 α 相外,还存在 α' 相。

(2) 400 °C、500 °C、900 °C和1 000 °C淬火的Ti-14Nb-4Sn合金具有良好的超弹性,而锻造态和600 °C、700 °C淬火后的合金具有较好的形状记忆效应。超弹性和形状记忆效应呈现互补的关系。

(3) 随着变形量增大,Ti-14Nb-4Sn合金的超弹性回复率减小,形状记忆回复率增大,总回复率减小。其中,拉伸变形量为2%的400 °C淬火试样的超弹性回复率可达92%。

(4) Ti-14Nb-4Sn合金的超弹性随循环拉伸次数的增加而提高。对400 °C淬火试样进行3%和4%应变循环拉伸时,可分别第2次和第3次拉伸后完全回复。

研究表明,Ti-14Nb-4Sn合金具有良好的形状记忆效应和超弹性,并且可以通过不同温度淬火处理和循环拉伸方法来改善其性能。该研究为制备满足不同工况下性能要求的Ti-14Nb-4Sn合金管接头提供了一定的帮助,如输油管道管接头、高温高压供热管道管接头、化工介质输送管道管接头等,为核电站、宇航设施等特定工况下的管接头的制备提供了一定的参考价值。

参考文献(References):

- [1] 周旭昌,曾光廷,霍永忠,等. 形状记忆合金管接头的工作原理及研究进展[J]. 机械,2002,29(3):1-3.
- [2] 韩建增,张毅,练章华,等. 铁基形状记忆合金在管道连接中的应用[J]. 钻采工艺,2003,26(5):57-61.
- [3] 汪家铭. 形状记忆合金管道连接技术及应用[J]. 化学工程师,1994,43(5):44-45.
- [4] 万家瑰,林柏松. 铁基形状记忆合金管接头在油田管道连接中的应用[J]. 润滑与密封,2009,34(7):94-96.
- [5] 孟祥刚. 铁基记忆合金管接头在油田应用技术研究[D]. 大庆:大庆石油学院机械科学与工程学院,2007.
- [6] PING D H, CUI C Y, YIN F X, et al. TEM investigations on martensite in a Ti-Nb-based shape memory alloy [J]. *Scripta Materialia*, 2006, 54(7):1305-1310.
- [7] KIM J, KIM H Y, HOSODA H, et al. Shape memory behavior of Ti-22Nb-(0.5-2.0)O(at%)biomedical alloys[J]. *Materials Transactions*, 2005, 46(4):852-857.
- [8] 张喜燕,赵永庆,白晨光. 钛合金及应用[M]. 北京:化学工业出版社,2005:148-170.
- [9] INAMURAA T, FUKUIB Y, HOSODAA H, et al. Mechanical properties of Ti-Nb biomedical shape memory alloys containing Ge or Ga[J]. *Materials Science and Engineering*, 2005, 25(3):426-432.
- [10] 莫华强. TiNiNb 形状记忆合金的性能研究及其作为中温管接头的优化设计[D]. 成都:四川大学金属材料系,2003.
- [11] 戚正风. 金属热处理原理[M]. 北京:机械工业出版社,2001:107-112.
- [12] 徐祖耀. 形状记忆材料[M]. 上海:上海交通大学出版社,2000:278-330.
- [13] 郑莉. 复合添加 Vc/Cr3C2 对超细硬质合金机械性能的影响[J]. 机电技术,2010(5):110-112.