

退火对 $\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{44}\text{Nb}_9$ 合金激光焊接接头力学性能与形状记忆效应的影响

范新虎, 廖 琪, 曹新迪, 彭华备, 文玉华

(四川大学, 四川 成都 610065)

摘 要: 为了降低镍钛铌 (NiTiNb) 宽滞后记忆合金紧固环的制备成本, 研究了退火对激光焊接接头力学性能和记忆效应的影响。焊接接头在 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 进行了退火处理。结果表明: 焊接接头的组织粗大且不均匀, 抗拉强度与延伸率均显著低于母材。经过退火后, 再结晶导致焊接接头组织更加均匀; 母材与焊接接头抗拉强度均大幅度下降, 但延伸率均得到较大提高, 尤其是焊接接头的延伸率可以提升到 28.57% 。退火态焊接接头在 $-40\text{ }^\circ\text{C}$ 变形 13% 时表现出接近于母材的形状恢复率。

关键词: 激光焊接; NiTiNb 记忆合金; 力学性能; 形状记忆效应

中图分类号: TG146.1*5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)01-0355-06

镍钛铌 (NiTiNb) 记忆合金是 1986 年由美国 Raychem 公司发展起来的一种新型实用的工程形状记忆合金, 其中最为典型的合金是 $\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{44}\text{Nb}_9$ 的合金(原子分数)。这种合金最大的特点是经过低温大变形后, 逆向转变温度 (A_s') 显著提高到室温以上^[1,2]。这一显著特点使得由 NiTiNb 形状记忆合金材料制造的零件可以在室温下存储与运输, 因而非常有利于工程应用。目前, 由这种合金制备的紧固环和管接头等连接件已获得广泛运用^[3-7]。然而, 目前 NiTiNb 记忆合金紧固环和管接头, 一般采用棒材或者板材加工的方式制备^[8]。这些制备方式不仅浪费材料, 而且加工比较困难, 导致成本很高, 不利于 NiTiNb 记忆合金的应用发展。因此, 如何降低 NiTiNb 合金环形零件的制备成本是一个亟需解决的问题。

吴冶等^[9]系统研究了 $\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{44}\text{Nb}_9$ 退火态合金丝氩弧焊焊接头的显微组织和力学行为, 以及焊后退火对它们的影响。试验表明: 最佳焊后退火工艺为 $600\text{ }^\circ\text{C}$ +保温 1 h 后空冷; 经过这种退火处理的接头抗拉强度为 765 MPa , 延伸率达到 11.5% 。值得指出的是该延伸率低于产生理想宽滞后所需的变形量— 13% 。而且 12% 弯曲变形时焊接接头形状恢复率仅为 75% , 显著低于母材的形状恢复率 (95%)。Y. G. Song 等^[10]通过氩弧焊的方式, 使用丝材成功制备出了内径为 22 mm 的 NiTiNb 紧固圈。DSC 结果显示不进行退火的接头处的 M_s 点比基体高 $20\text{ }^\circ\text{C}$, 而且焊接紧固圈 14.2%

扩径量的变形恢复率仅为 79.4% 。另外, 氩弧焊热输入量较大, 焊缝与热影响区均较宽, 在焊接较小尺寸紧固环时不仅操作困难, 而且很难保证焊接精度。

随着焊接技术的发展, 激光焊因其热输入量小、能量密度大、热影响区小、精度高和良好的再现性等优点, 成为 NiTi 基形状记忆合金理想的焊接方式^[11]。陈庚等研究了激光焊接 NiTiNb 冷轧态薄板的性能, 结果表明: 接头抗拉强度略高于母材, 延伸率略低于母材。但是由于母材为冷轧态, 母材与接头延伸率均较低, 因此还需要对焊后热处理进行研究。陆巍巍等^[12]研究了 $300\text{ }\mu\text{m}$ 热轧态 $\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{44}\text{Nb}_9$ 箔片激光焊接接头退火前后显微组织与力学性能。研究表明: 未进行退火时, 接头断裂延伸率可以达到 12% , 略低于母材的 16% 。接头经过 $850\text{ }^\circ\text{C}$ +保温 1 h 炉冷退火处理后, 焊接接头的应力平台仅为母材的 60% , 伪弹性下降明显。遗憾的是作者未对退火后相转变温度与力学性能进行进一步讨论。有关 NiTiNb 记忆合金热处理的大量研究表明^[13]: $\text{Ni}_{47.3}\text{Ti}_{43.8}\text{Nb}_{8.9}$ 进行固溶处理时, 延伸率在 $800\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ 时略有升高, 而高于 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 后迅速下降。当冷却方式从炉冷变至空冷时, 不同温度下的延伸率均有较大提高, 但是冷速更快时, 延伸率提高趋于平缓。

为了系统性掌握激光焊接 NiTiNb 记忆合金紧固环的性能, 本实验研究退火对激光焊接接头的力学性能与形状记忆效应的影响及其原因。

收稿日期: 2019-01-22

基金项目: 国家自然科学基金 (U1730125)

作者简介: 范新虎, 男, 1993 年生, 硕士, 四川大学制造科学与工程学院, 四川 成都 610065, E-mail: 15198011907@163.com

1 实验

试验所用材料为热拉的直径为 1.5 mm 的 $Ni_{47}Ti_{44}Nb_9$ 合金丝材。焊接前，严格清理焊接面，先使用 600~2000 号砂纸打磨，去除表面润滑剂与氧化皮，然后使用化学抛光液进行表面抛光，抛光液配比为 $HF:HNO_3:H_2O=1:3:5$ ，抛光后使用乙醇进行清洗。

激光焊接设备为 HAN * S LASER (大族激光智能装备集团) 生产的激光焊接机，激光波长为 1.064 μm ，功率为 1 kW。焊接方式为对焊，采用自行设计的焊接夹具装置，保证焊接件的同轴度以及焊缝的一致性。焊接接头退火方式为 850 $^{\circ}C$ 保温 40 min 后空冷。退火在真空炉中进行，真空抽至 0.57 Pa 后充入氩气保护。

采用 RGM-4300 型万能拉伸机测试退火前后母材与焊接接头的力学性能。拉伸在室温下进行，温度为 29 $^{\circ}C$ ，拉伸速度为 0.5 mm/min。拉伸试样的总长为 80 mm，夹持段长度为单边 15 mm，焊接接头焊缝位于试样中间。通过 OLYMPUS GX51 型光学显微镜观察接头金相，分析焊接接头退火前后的微观组织。金相试样为带焊缝的镶嵌试样，采用机械抛光处理后，使用体积比为 $HF:H_2O_2:H_2O=1:1:5$ 的腐蚀液进行腐蚀。使用扫描电镜分析焊接接头退火前后的微观组织与拉伸试样断口的形貌。焊缝退火前后相变温度采用

Netzsch 200PC 热流型差示扫描量热仪 (DSC) 测定；测量过程先降温后升温，冷却剂为液氮，升降温速度均为 10 K/min。

采用自制的模具测试焊接丝材的形状记忆效应，如图 1a 所示。试样长度为 80 mm，焊缝宽度平均为 2.7 mm，焊缝位于试样中间，试验前将焊缝凸起打磨平整，使焊缝尺寸与母材一致。变形温度为 -40 $^{\circ}C$ ，冷却介质为工业乙醇，冷却剂为液氮。变形方式为弯曲变形，凹模弧形直径为 13 mm，凸模圆弧直径为 10 mm。图 1c 为变形量的计算示意图，根据变形段中性面弧长在回弹与升温回复过程中长度不发生变化这一特性，通过不同状态下变形段曲率半径计算出相应的变形量，分别计算出回弹变形量 ϵ_1 ，室温回复变形量 ϵ_2 ，100 $^{\circ}C$ 回复变形量 ϵ_3 和残余变形量 ϵ_4 [14]。

2 实验结果

2.1 退火前后母材与焊接接头力学性能比较

图 2 给出了退火前后母材和焊接接头的工程应力—应变曲线。未进行退火时，热拉态母材的抗拉强度为 1400 MPa，延伸率为 15.79%；但焊接接头的抗拉强度为 975 MPa，延伸率为 9.52%。退火处理后，母材抗拉强度下降到 938 MPa，但延伸率大幅度提高到 33.27%；焊接接头的抗拉强度也下降到 871 MPa，延伸率同样大幅度提高到 28.57%，与母材接近。

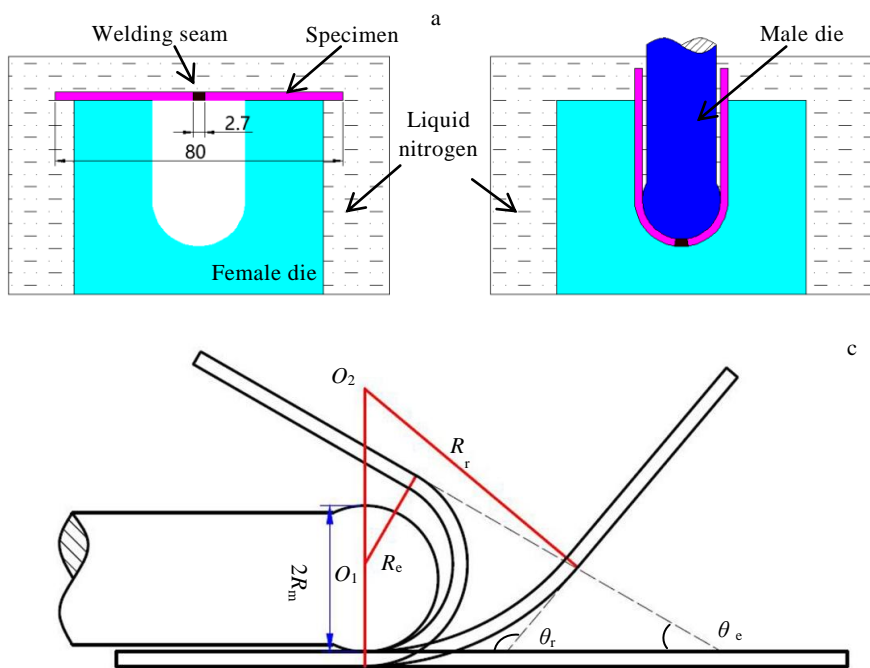


图 1 形状记忆效应测试方法与计算示意图

Fig.1 Test method (a, b) and calculation sketch (c) of shape memory effect (SME)

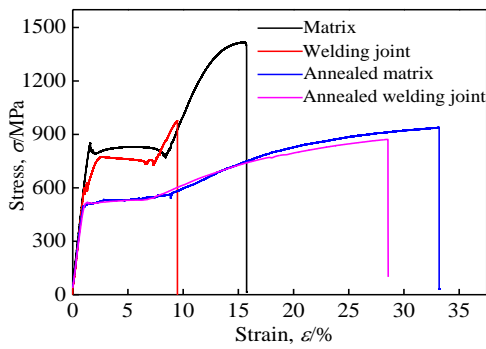


图 2 退火前后母材与焊接接头的工程应力-应变曲线

Fig.2 Stress-strain curves of matrix and welding joints before and after annealing

另外值得注意的是，退火前后的母材与焊接接头的拉伸曲线均表现出较宽的应力平台。退火前，母材应力平台为 800 MPa 左右，焊接接头应力平台为 770 MPa 左右；母材应力平台较宽，结束点变形为 8.86%；焊接接头应力平台较窄，结束点变形为 7.03%。经过退火后，母材与焊接接头的应力平台均下降为 510 MPa 左右，母材应力平台依旧较宽，结束点变形为 8.62%，焊接接头应力平台较窄，结束点变形为 6.30%。

2.2 焊接接头与母材的形状记忆效应对比

图 3 为退火后焊接接头与母材试样的形状记忆效应对比。可以看出，-40 °C 弯曲变形 13% 经过 100 °C 回复后，母材的残余变形量 (ϵ_4) 为 1.64%，形状恢复率为 87.38%，焊接接头残余变形量为 2.04%，形状恢复率为 84.31%。焊接接头的回弹变形量 (ϵ_1) 为 3.02%，高于母材 2.55% 的回弹变形量。当试样温度稳定到室温后，焊接接头的室温回复变形量 (ϵ_2) 为 2.93%，同样大于母材 2.61% 的室温回复变形量。将试样同时放入沸水水浴后，接头的 100 °C 回复变形量 (ϵ_3) 为 5.01%，低于母材 6.20% 的 100 °C 回复变形量。仅考虑 100 °C 回复变形量，焊接接头为母材的 80.80%，但是综合回弹变形量、室温回复变形量和 100 °C 回复变形量，焊接接头达到了母材的 96.47%。

2.3 退火前后焊接接头显微组织

图 4 所示为 NiTiNb 合金丝材焊接接头退火前后的显微组织照片。图 4a 为接头纵切面宏观图像，由于焊接时两端有一定的压力，因此金属熔化后，在接头处出现较为明显的凸起焊缝。从宏观形貌上看，焊缝平滑，无飞溅、咬边，而且两侧母材一致性良好。从微观组织上可以观察到，接头分为母材区 (BM)，图

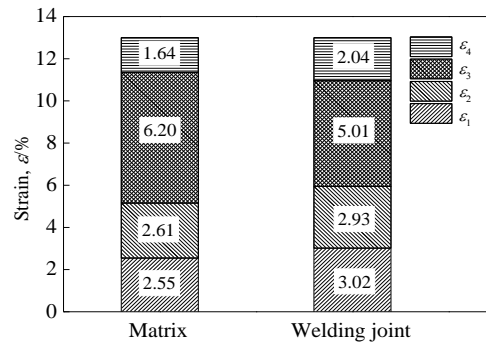


图 3 退火态焊接接头与母材的形状记忆效应对比

Fig.3 Shape memory effect of annealed welding joints and matrix

4a 中 A 的标识区域；热影响区 (HAZ)，图 4a 中 B 的标识区域；焊缝区 (WZ)，图 4a 中 C 的标识区域。在热影响区与焊缝区之间可以观察到清晰的熔合线，图 4a 中 B/C 的标识区域；热影响区与母材之间出现清晰的过渡线，图 4a 中 A/B 的标识区域；热影响区在母材两端预压力下发生变形，与焊缝区一起形成光滑焊缝。焊接母材为热拔丝，纵截面微观组织如图 4b，组织呈连续条状特征，其共晶组织与基体组织平行于拉拔方向相间分布，中间弥散分布着一些球状第二相。焊接时，在激光的作用下，焊缝处母材温度迅速升高，熔化形成熔池。熔池在冷却的过程中，接头的不同区域在温度影响下出现不同组织。C 区为熔池凝固而成，在凝固过程中，最先在熔池边缘结晶，以熔合线处半熔化状态的母材晶粒为晶核，形成粗大的枝晶，如图 4d 所示；由于温度梯度大，结晶速度快，形核后晶粒以枝晶的形式向焊缝区中心生长，如图 4e 所示；越到熔池中心，随着过冷度的下降，结晶速率逐渐变慢，在焊缝区中心区域出现少量的等轴晶区，如图 4f 所示。热影响区紧邻熔合线，在靠近熔池的一侧晶粒粗化十分严重，如图 4d 所示，在熔合线靠近热影响区一侧为粗大的等轴晶，距离熔合线较远的一侧，温度较低，但仍高于再结晶温度，得到较为细小的等轴晶，表现出明显的晶粒大小梯度。在 A 区与 B 区的交界处，由于预压力的存在，热影响区发生了变形，出现了明显的分界线，但是在靠近母材一侧部分再结晶晶粒仍保持母材金属流线方向，如图 4c 所示。

经过 850 °C+保温 40 min 空冷处理后，母材组织未发生明显变化，但是焊接接头由于再结晶导致显微组织发生了明显变化，如图 4i。退火后组织变化最为

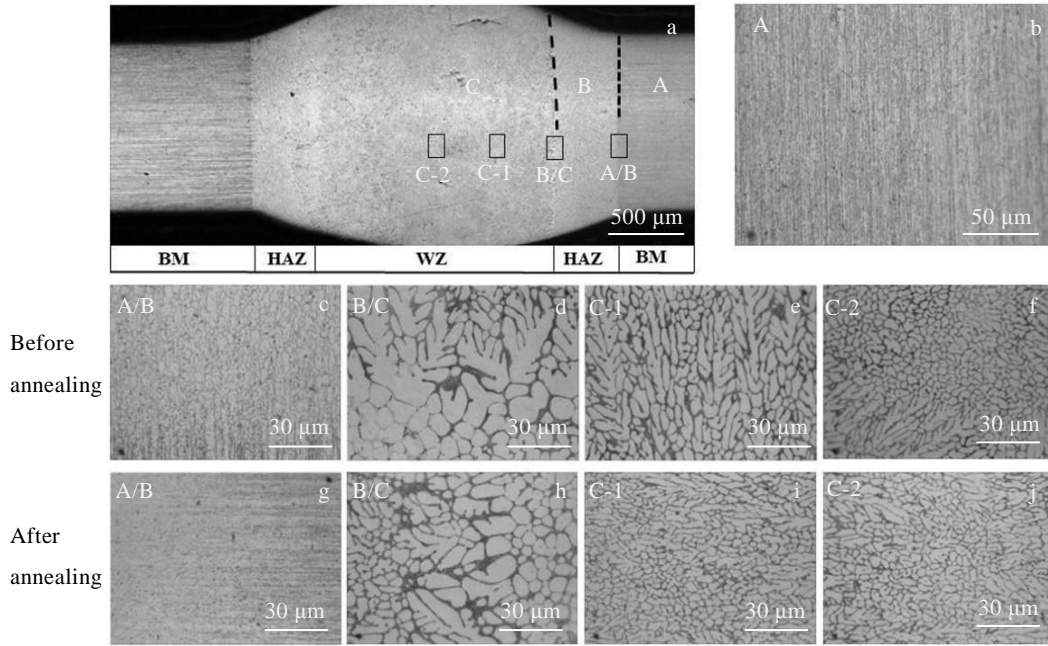


图 4 热处理前后焊接接头显微组织

Fig.4 Microstructures of welding joint before and after heat treatment: (a) macroprofile of welding joint, (b) microstructure of matrix; (c~f) microstructures of A/B, B/C, C-1, C-2 before heat treatment, (g~j) microstructure of A/B, B/C, C-1, C-2 after heat treatment

明显的是焊缝区，大量树枝晶的枝桠处发生再结晶，转化为细小等轴晶，导致焊缝区组织变为树枝晶与等轴晶混合状态。焊缝中心依旧可以观察到小范围等轴晶，但是附近树枝晶同样发生再结晶，组织更加均匀，如图 4j。熔合线组织晶粒依旧粗大，但是靠近焊缝区一侧发生了再结晶，枝晶枝桠部分转化为等轴晶，但是靠近热影响区一侧变化不明显，如图 4h。经过退火后母材与热影响区的边界处组织过渡不再明显，但是母材金属拉拔流线依旧可以观察到，如图 4g。

未进行退火的焊接接头焊缝中心区域的扫描电镜照片如图 5 所示。不同区域成分 EDS 分析由表 1 给出，接头焊缝区由固溶了一定 Nb 元素的 NiTi 基体相和富含 Nb 元素的晶界共晶化合物组成。Nb 元素在晶界富集形成了网状的晶界结构，富 Nb 相与基体相交替出现。

2.4 退火态母材与焊接接头的马氏体转变温度

图 6 示出为焊接接头与母材经过 850 °C+保温 40 min 空冷处理后的 DSC 曲线。在降温过程中，可以发现母材与焊接接头马氏体相转变点(M_s)分别为 193 K 和 194 K，非常接近。升温阶段，母材奥氏体相转变点(A_s)为 241 K，而焊接接头为 235 K，比母材低了 6 K。

2.5 退火前后断口形貌

退火前后焊接接头拉伸断口形貌如图 7 所示。未退

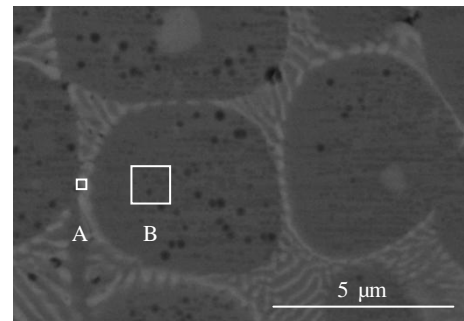


图 5 未退火焊接接头焊缝中心区域扫描电镜照片

Fig.5 SEM image and energy spectrum analysis region of the center area of welding seam before annealing

表 1 图 5 中对应区域的化学成分

Table 1 Chemical composition of the corresponding regions in Fig.5 (at%)

Region	Element		
	Ni	Ti	Nb
A	33.27	39.90	26.83
B	48.17	46.38	5.45

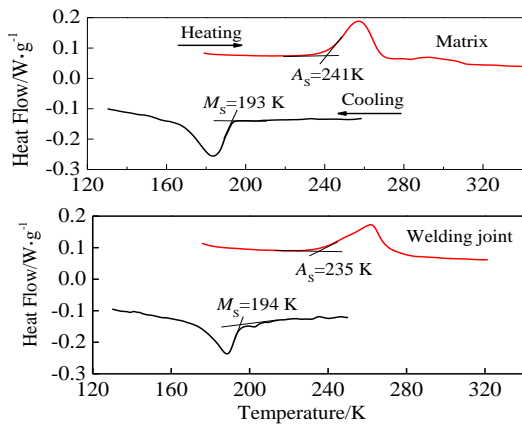


图 6 焊接接头与母材退火后 DSC 曲线

Fig.6 DSC curves of welding joint and matrix after annealing

火试样拉伸断口位于焊缝金属的焊缝区，表现出典型准解理断裂特征，试样无明显颈缩和塑性变形，断口表面比较平整，见图 7a；高倍放大图像可以观察到小而浅的韧窝，韧窝被不连续的短小的撕裂棱包围，形成大小不一的凹坑，见图 7b。

退火后的断口位于焊缝的边缘的热影响区。宏观形貌如图 7c，可以观察到较为明显的塑性变形，断口出现韧性撕裂；微观形貌如图 7d，出现典型撕裂形韧窝，且韧窝较深，撕裂棱长而连续。

3 分析与讨论

对比未退火的母材与焊接接头的力学性能，可以发现，母材的抗拉强度与延伸率均高于焊接接头，这主要是因为焊接接头与母材的组织不同。从微观组织上看，母材为共晶组织与基体组织平行于拉拔方向相间分布，而焊接接头焊缝组织为重熔后形成的铸态枝晶与等轴晶不均匀分布的组织。尤其是焊缝中心区域出现了被枝晶包裹的小范围的等轴晶区域，组织不均匀导致拉伸时更容易产生缺陷。这些缺陷导致了拉伸时断口集中出现在焊缝中心，并且断口宏观上比较平整，微观形貌表现为小而浅的圆形韧窝，表现出的韧性较差。因此，由于组织的不均匀与缺陷的产生，导致未退火焊接接头抗拉强度仅为 975 MPa，延伸率为 9.52%，远低于母材的 1400 MPa 的抗拉强度与 16% 的延伸率。但是，经过 850 °C+保温 40 min 空冷退火后，从拉伸曲线上可以看出，焊接接头得到了接近于母材的力学性能，抗拉强度与母材相当的情况下，延伸率达到了 28.57%。其主要原因是经过退火后，接头组织发生再结晶，组织更加均匀，使得力学性能得到了提升。有研究表明^[9]，采用氩弧焊的方式焊接热拔态 NiTiNb 合金，经过 600 °C, 1 h 空冷后，焊接接头力学性能得到了最大化的提升，但也仅仅是抗拉强度为 765 MPa，延伸率为 11.5%。从力学性能方面来看，采用激光焊接的方式，经过 850 °C 空冷退火后，焊接接头力学性能优良，完全可以达到产生宽滞后所需的变形量。

另一个需要关注的是室温拉伸时应力平台的变化。退火前，由于基体强度较高，母材室温拉伸时变形平台较高，而焊接接头由于焊缝的影响，导致焊接

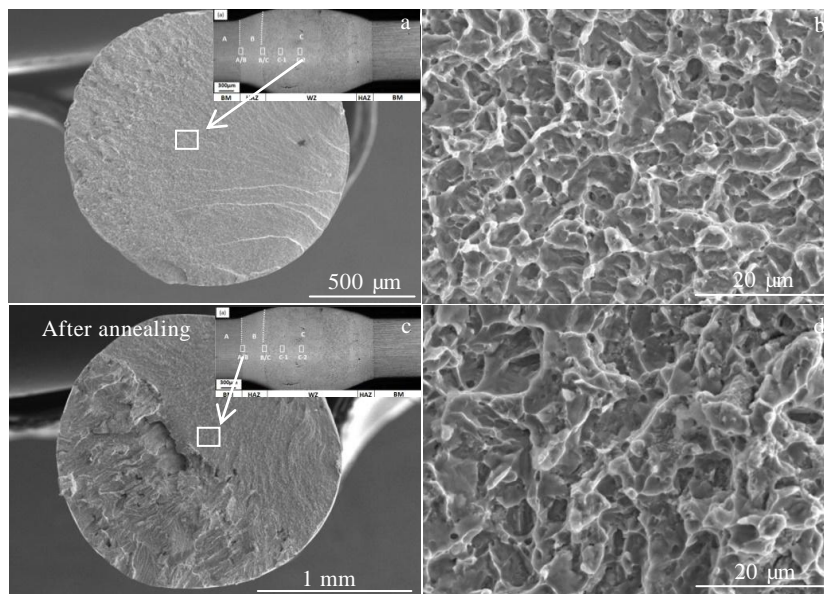


图 7 退火前后焊接接头拉伸断口形貌

Fig.7 Fracture morphology of welding joints before (a, b) and after (c, d) annealing

接头的应力平台高度与宽度略低于母材。经过退火后,从焊缝与母材的 DSC 可以看出两者有着接近的 M_s 点,因此焊接接头与母材有着相同的应力平台高度,而且经过退火后焊缝组织更加均匀,使得焊接接头与母材的应力平台宽度也更加接近。而有研究表明^[12],激光焊接热轧态 NiTiNb 薄板,经过 850 °C, 1 h 随炉冷却后,焊接接头的上平台应力为 274 MPa,仅为母材的 60%,伪弹性下降明显。这说明采用空冷的方式不仅可以提升延伸率,还有利于焊接接头伪弹性的保持。

退火后焊接接头与母材有着接近的力学性能与马氏体相转变温度 (M_s),因此两者表现出相近的形状记忆效应,焊接接头 13% 弯曲变形下有着 84.31% 的形状恢复率。但是在氩弧焊接 NiTiNb 合金的研究中,焊接接头经过 600 °C, 1 h 空冷退火后,12% 弯曲变形的形状恢复率仅为 75%^[9]。另外,焊接接头的逆相变温度 (A_s) 点比母材低,而且更加接近于变形温度 (233 K),导致焊接接头在变形后超弹性表现更为明显,产生的回弹变形量与室温回复变形量均大于母材。

4 结 论

1) 激光焊接接头抗拉强度与延伸率均明显低于母材,但 850 °C 退火后,焊接接头获得与母材相当的力学性能和形状记忆效应。

2) 退火态焊接接头抗拉强度为 871 MPa,达到了母材的 92.86%; 延伸率为 28.57%,达到了母材的 85.87%; 应力转变平台为 510 MPa 左右,与母材相当;-40 °C 下弯曲变形 13% 的形状恢复率为 84.31%,达到了母材的 96.47%。

参考文献 References

[1] Yang Guanjun(杨冠军), Deng Ju(邓炬). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1998, 27(6): 322

[2] He Xiangming(何向明), Rong Lijian(戎利建), Yan Desheng(闫德胜) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(2): 227

[3] Choi E, Joo Kim D, Youn H *et al.* *Smart Materials and Structures* [J], 2015, 24: 125 010

[4] Niccoli F, Garion C, Maletta C *et al.* *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*[J], 2017, 35: 031 601

[5] Niccoli F, Garion C, Maletta C *et al.* *Materials & Design*[J], 2017, 114: 603

[6] Cao Shanshan, Li Yuanyuan, Zeng Caiyou *et al.* *Minerals, Metals and Materials Series*[J], 2018, 13: 275

[7] Ozbulut O E, Hamilton R F, Sherif M M *et al.* *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*[J], 2015, 26: 2500

[8] Yan Ying(颜莹), Jin Wei(金伟), Cao Mingzhou(曹名洲). *Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报)[J], 2008, 28(3): 12

[9] Wu Ye(吴冶), Meng Xianglong(孟祥龙), Cai Wei(蔡伟) *et al.* *Materials Science and Technology*(材料科学与工程)[J], 2005, 13: 312

[10] Song Y G, Chen F, Li L *et al.* *Key Engineering Materials*[J], 2009, 419-420: 529

[11] Oliveira J P, Miranda R M, Braz Fernandes F M. *Progress in Materials Science*[J], 2017, 88: 412

[12] Lu Weiwei(陆巍巍), Chen Yuhua(陈玉华), Huang Yongde(黄永德) *et al.* *Chinese Journal of Lasers*(中国激光)[J], 2014, 41(10): 1 003 001

[13] Zheng Yufeng(郑玉峰), Liu Yi'nong(刘亦农). *Nickel Titanium Alloys for Engineering Purposes*(工程用镍钛合金)[M]. Beijing: Science Press, 2014: 206

[14] Chen Jie(陈捷). *Clarification of Mechanism on Remarkable Improvement of Shape Memory Effect in Fe-Mn-Based Alloys by Si Addition*(Si 显著提高 Fe-Mn 基合金形状记忆效应机制的辨析)[D]. Chengdu: Sichuan University, 2017

Influences of Annealing on Mechanical Properties and Shape Memory Effects of Laser Welding Joints of Ni₄₇Ti₄₄Nb₉ Alloy

Fan Xihu, Liao Qi, Cao Xindi, Peng Huabei, Wen Yuhua
(Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: In order to reduce the manufacturing cost of fastening rings made of NiTiNb wide hysteresis memory alloy, the influences of annealing on mechanical properties and shape memory effects of laser welding joints were investigated. The welding joints were annealed at 850 °C. The results show that the microstructure of the welding joints is coarse and uneven. The tensile strength and elongation of the joints are significantly lower than those of the base metal. After annealing, recrystallization leads to more uniform microstructure of welding joints. The tensile strength of base metal and welding joints decreases substantially, but the elongation increases greatly. The elongation of welding joints has increased to 28.57%. After 13% bending deformation at -40 °C, the shape recovery rate of the annealed welding joints is close to that of the matrix.

Key words: laser welding; NiTiNb shape memory alloy; mechanical properties; shape memory effect

Corresponding author: Wen Yuhua, Ph. D., Professor, School of Manufacturing Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, P. R. China, Tel: 0086-28-85405320, E-mail: wenyh@scu.edu.cn