

TiNi 合金激光焊接接头形状恢复温度的研究 *

杨成功¹⁾ 单际国^{1,2)} 任家烈¹⁾

1) 清华大学机械工程系, 北京 100084

2) 清华大学先进成形制造教育部重点实验室, 北京 100084

摘要 利用热模拟试样模拟 TiNi 合金激光焊接接头焊缝热影响区, 对焊接接头、焊缝金属、模拟热影响区和母材的相变温度进行差热分析, 研究了焊接接头与其它三者逆相变温度的关系, 并利用 OM, SEM 和 XRD 对母材、热影响区和焊缝金属的组织、析出相的分布以及晶体结构进行了研究. 结果表明, TiNi 合金激光焊接接头的形状恢复率与母材无明显差别, 但形状恢复温度区间与母材差异较大, 其形状恢复开始温度比母材低 40 °C; 焊缝金属和热影响区逆相变开始温度 (A_s) 和结束温度 (A_f) 均不同于母材, 主要原因是焊缝金属经历了熔化 - 凝固过程, 失去了母材中原有的晶体择优取向, 且析出相尺寸小、分布不均; 而热影响区 A_s 和 A_f 降低, 可能是细小析出相重新固溶于基体所致. 整个接头的逆相变温度区间与焊缝金属近似, 调控焊缝金属的相变温度是控制 TiNi 合金激光焊接接头形状记忆功能的关键.

关键词 TiNi 合金, 形状恢复温度, 焊接接头, 焊缝, 热影响区, 激光焊接

中图分类号 TG456.7

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2012)05-0513-06

STUDY ON SHAPE RECOVERY TEMPERATURE OF TiNi ALLOY LASER WELD JOINT

YANG Chenggong¹⁾, SHAN Jiguo^{1,2)}, REN Jialie¹⁾

1) Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084

2) Key Laboratory for Advanced Materials Processing Technology, Ministry of Education, Tsinghua University, Beijing 100084

Correspondent: SHAN Jiguo, professor, Tel: (010)62773798, E-mail: shanjg@mail.tsinghua.edu.cn

Manuscript received 2011-11-03, in revised form 2012-04-05

ABSTRACT In order to control the shape memory function of TiNi alloy weld joint, it is necessary to clarify the effect of the three different parts (weld metal, heat-affected zone (HAZ) and base metal) on the shape recovery temperatures of the whole weld joint, but few reports are available on this aspect. In this work, the microstructure in the HAZ was studied by Gleeble thermal-simulation test. Phase transformation temperatures of weld joint, weld metal, HAZ and base metal were measured by differential thermal analysis. The inverse phase transformation temperature was analyzed. The microstructure, distribution of precipitation and crystal structure were investigated by using OM, SEM and XRD. The weld joint shows the similar shape recovery ratio to the base metal, but the shape recovery temperature range is significantly different. The start recovery temperature of the weld joint is lower about 40 °C than that of the base metal. Both of the austenite start temperature (A_s) and finish temperature (A_f) of the weld metal and HAZ vary much compared with the base metal. The change in the weld metal is attributed to the fusion-solidification process, in which the preferred crystal orientation is lost. The newly formed precipitation phases show a small size and an uneven distribution. The change in the HAZ refers to the drop of A_s and A_f , which is possibly caused by the solution of minor precipitation phase in the matrix. The A_s and A_f of the laser weld joint are quite the same as those of the weld metal for TiNi shape memory alloy, which indicates that the key to guarantee the shape memory function lies in controlling the phase transformation temperatures of the weld metal.

KEY WORDS TiNi alloy, shape recovery temperature, weld joint, weld metal, heat affected zone (HAZ), laser welding

* 收到初稿日期: 2011-11-03, 收到修改稿日期: 2012-04-05

作者简介: 杨成功, 男, 1977 年生, 博士生

DOI: 10.3724/SP.J.1037.2011.00683

TiNi 合金除了要求具有高的形状恢复率外, 还要求在特定的温度区间内发挥形状记忆功能, 而该温度区间与其相变温度区间是对应的. 在 TiNi 合金使用过程中, 分为预变形和形状恢复 2 个阶段. 首先在高温相 (B2 相) 状

态下获得使用状态所需的形状,冷却至 B2 相向低温相转变起始温度时, B2 相开始向低温马氏体相 (B19' 相) 或中间相 R 相转变,直到马氏体转变结束温度 (M_f) 以下, B2 相全部转变为 B19' 相,然后在 B19' 状态下进行预变形. 形状恢复过程是升温过程,当升温至逆相变开始温度 (A_s) 后开始恢复原有形状,直到逆相变结束温度 (A_f) 时,形状恢复完成^[1-5]. 由此可知, TiNi 合金相变温度决定了使用温度,其中逆相变温度区间 A_s — A_f 对应形状恢复温度区间,是影响其使用温度最重要的指标,也是本文重点研究的内容.

TiNi 合金焊接接头由焊缝金属、热影响区和周边母材 3 个区域组成,以上各区域经历了不同的焊接热循环过程,这对接头的形状恢复率和形状恢复温度产生影响^[6]. 已有的研究^[7-14]证实,焊接接头的形状恢复率和形状恢复温度相比于母材会有不同程度的差异. 但是,焊接接头的形状恢复率和形状恢复温度如何变化以及焊缝金属、热影响区对它们的影响程度尚不清楚,阐明这一问题,对于明确影响焊接接头形状记忆功能的主要因素以及实现对其记忆功能的控制都具有重要的意义.

本文采用光纤激光对 TiNi 合金进行焊接实验,利用热模拟试验机对热影响区进行模拟,研究了焊接接头的形状恢复率和形状恢复温度与母材的差别,并对其原因进行了讨论.

1 实验方法

实验用母材为轧制态 Ti-50.7%Ni(原子分数) 经过 500 °C 保温 30 min 后水淬的合金板,厚 2 mm,其化学成分(质量分数,%)为 Ni 55.73, C 0.044, N 0.003, H 0.002, O 0.042, Fe 0.034, Co < 0.01, Cu < 0.005, Cr < 0.005, Nb < 0.01, Ti 余量. 焊前用丙酮清洗试样表面油污,再用 5%HF+35%HNO₃+60%H₂O(体积分数)溶液浸泡 10—15 min 以清除氧化膜,清水冲洗后自然晾干. 激光焊接设备为 YLR-2000 型光纤激光器配四轴三联动数控工作台. 试样焊接采用平板堆焊 (bead on plate) 的方式,焊接工艺参数为:激光功率 2000 W,焊接速率 3 m/min,光斑直径 0.13 mm,离焦量 0,保护气为纯度 99.9% 的 Ar 气,气流量 15 L/min,熔池正背面均进行保护.

由于激光焊接热影响区较窄,且形状不规则^[5-8],因此利用 Gleeble-1500D 型热模拟试验机获得模拟试样. 图 1 为热模拟过程中的热循环曲线,升温速率为 200 °C/s,峰值温度为 1100 °C,峰值停留时间为 0 s,1100—400 °C 之间降温速度约为 250 °C/s.

将母材、焊缝金属、模拟热影响区金属和接头分别制成尺寸为 2 mm×2 mm×0.5 mm 的试样,在 Q2000 型差示温度量热仪 (DSC) 上进行测试,获得了逆相变温度,并以此表征形状恢复温度. 测试过程中升温 and 降温速率均

为 10 °C/min. 母材和焊接接头形状恢复功能的测试采用折弯角度法,将母材制成 20 mm×2 mm×0.5 mm 薄片,焊接接头沿垂直于焊接方向截取厚度为 0.5 mm,长和宽分别为 20 和 2 mm 的薄片. 按照图 2 所示进行形状恢复实验,测试过程中首先将试样冷却至完全的低温马氏体 B19' 相状态,在 B19' 状态下将试样折弯 α 角度,然后升温,开始恢复原有形状,直至形状恢复结束,如果此时的残余角度为 β ,则形状恢复率 R 可通过如下公式计算:

$$R = \frac{\alpha - \beta}{\alpha} \times 100\% \quad (1)$$

焊缝和热影响区的微观组织观察在 JSM-7001F 扫描电镜 (SEM) 和 NEOPHOT32 金相显微镜 (OM) 上进行,腐蚀剂为 5%HF+35%HNO₃+60%H₂O(体积分数)溶液. 采用 D/max-2550 型和 Smart lab 型 X 射线衍射仪 (XRD) 进行成分和极图 (pole figure) 分析.

2 实验结果与讨论

图 3 为模拟热影响区和实际热影响区的微观组织. 可以看出,热模拟试样能够较好地反映真实热影响区.

图 4 显示了母材和焊接接头的形状恢复率与温度的关系. 可见,母材的形状恢复温度区间为 20—35 °C,形状

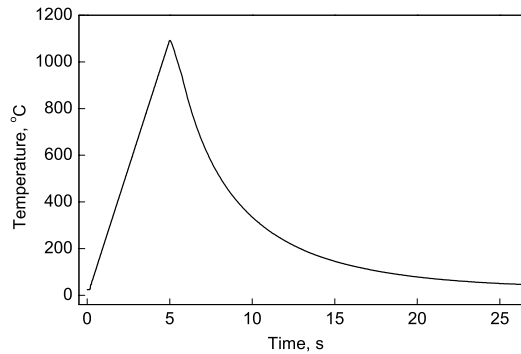


图 1 模拟热影响区的热循环曲线

Fig.1 Thermal cycling curve of thermal-simulation heat-affected zone (HAZ)

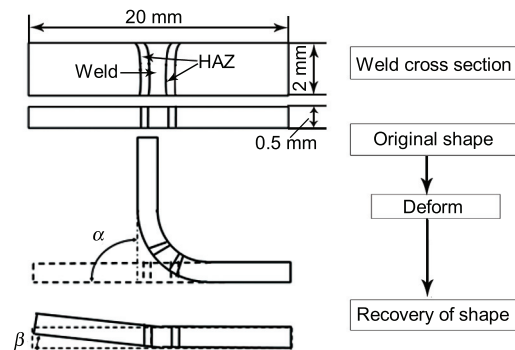


图 2 形状恢复实验示意图

Fig.2 Schematic illustration of TiNi welded joint deform-shape recovery

恢复率为 97%。焊接接头的形状恢复温度区间为 -20—35 °C，形状恢复率为 93%。说明光纤激光焊接接头虽然

保持了较高的形状恢复率，但形状恢复起始温度与母材有较大差别，比母材低了 40 °C。尽管接头形状恢复结束温度与母材相同，但形状恢复起始温度的差别会给焊接接头使用温度带来不利影响。

为了弄清焊接接头形状恢复温度与母材产生差别的原因，对焊缝金属和热影响区等特征区域以及母材和焊接接头进行了 DSC 测试，获得了相应的相变温度区间，如图 5 所示。图 5a 是母材的 DSC 曲线。可见，由低温相 B19' 相向高温相 B2 相转变时，逆相变温度区间 A_s — A_f 为 20—32 °C，这与图 4 测得的母材形状恢复温度区间

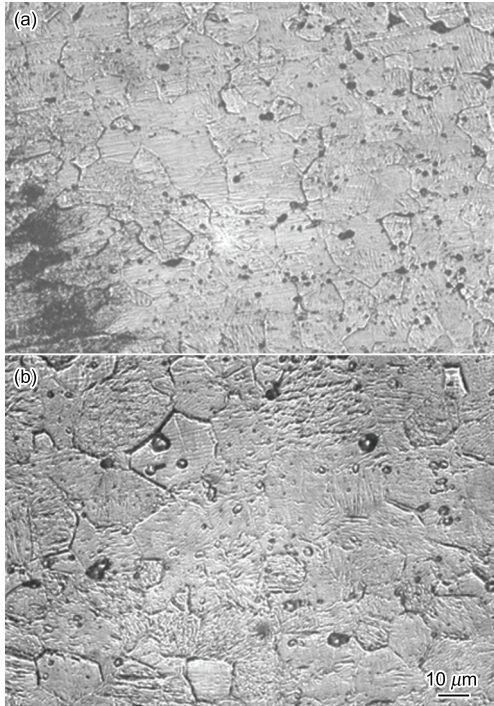


图 3 实际热影响区和热模拟热影响区组织对比

Fig.3 OM images of actual HAZ (a) and thermal-simulation HAZ (b)

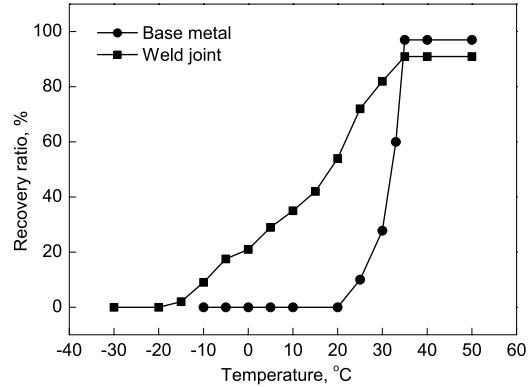


图 4 母材及焊接接头的形状恢复率与温度的关系

Fig.4 Relationships between recovery ratio and temperature of base metal and weld joint

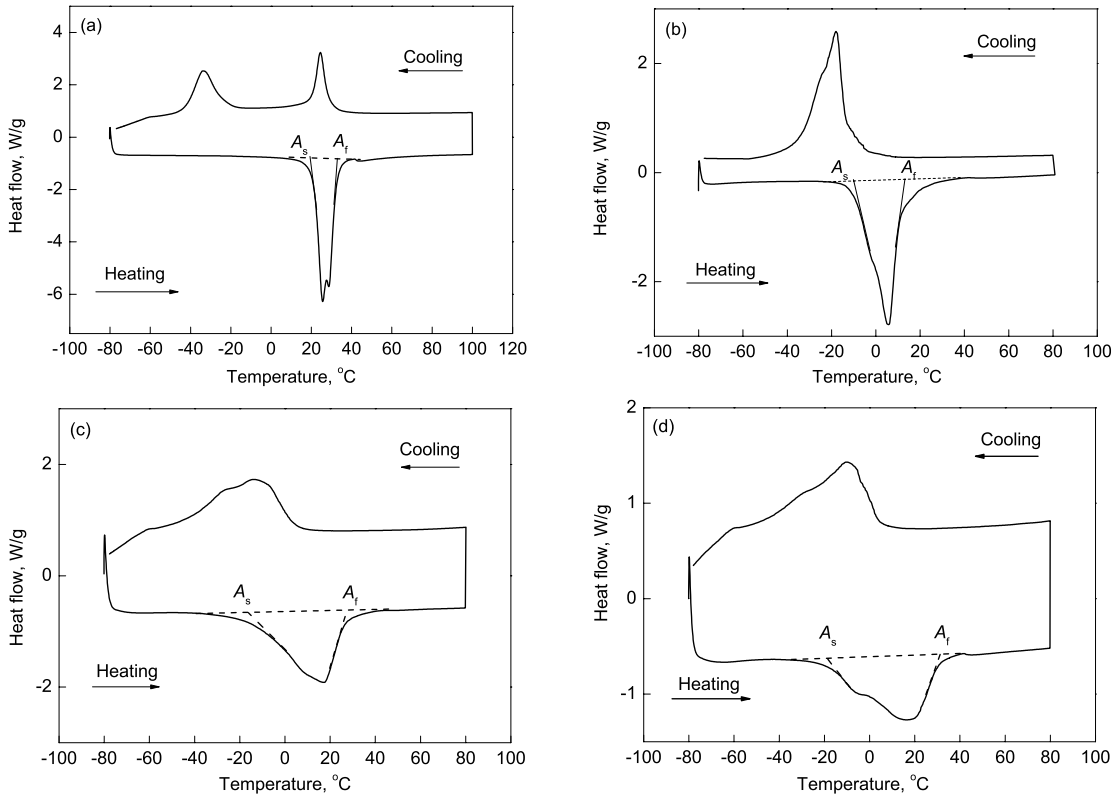


图 5 母材、接头及其各特征区域的 DSC 曲线

Fig.5 DSC curves of base metal (a), HAZ (b), weld metal (c) and weld joint (d) (A_s —start temperature of B19' →B2 or B19' →R, A_f —finish temperature of B19' →B2 or R→B2)

吻合. 相比于母材, 热影响区的 A_s 和 A_f 都向低温偏移, 且相变峰的高度明显低于母材 (图 5b), 这说明热影响区的形状记忆功能发生了变化, 相变过程的阻力增加. 而焊缝金属的 A_s 向低温偏移更多, A_f 与母材稍有差别, 相变峰的高度也明显低于母材 (图 5c). 图 5d 为焊接接头的 DSC 曲线. 可见, 其逆相变温度区间 (A_s-A_f) 与焊缝金属近似. 由此可知, 焊缝金属和热影响区受到焊接热过程的影响, 破坏了母材在形状记忆处理时得到的材料状态, 使其形状记忆功能发生变化, 进而影响到整个接头的记忆功能.

表 1 总结了母材、热影响区、焊缝金属和焊接接头的 A_s 和 A_f . 由表 1 可知, 热影响区和焊缝金属的 A_s , A_f 与母材相比差异明显, 母材、热影响区和焊缝金属的 A_s-A_f 分别为 20—32 °C, -10—14 °C 和 -20—28 °C. 焊接接头的 A_s-A_f 为 -18—31 °C, 与实际形状恢复温度区间 -20—35 °C 相比差别不大, 因此, 将 DSC 提取的逆相变温度区间作为形状恢复温度区间是合理的. 另外, 焊接接头的 A_s 和 A_f 与焊缝金属较为近似, 这说明焊缝金属作为焊接接头的特征区域, 其相变温度的变化决定了接头整体的相变温度的变化. 表 2 是不同焊接工艺参数 (除激光功率和焊接速度外, 其它参数与前文相同) 及焊缝金属和焊接接头的逆相变温度. 可以看出, 即使在不同的焊接参数条件下, 焊缝金属与焊接接头的逆相变温度区间同样十分接近.

图 6a 和 b 分别是母材和焊接接头的组织形貌. 由图可见, 母材为细小的等轴晶组织, 焊缝横截面呈钉子形, 焊缝上部宽度约为 1 mm, 中下部宽度约为 0.5 mm, 焊缝

金属为发达的柱状晶组织, 焊缝中心有明显的对生线, 热影响区较窄, 约为 0.2 mm. 图 6c 为焊缝金属和热影响区的组织形貌. 相比于母材的细小等轴晶, 焊缝金属结晶形态发生了变化, 是粗大的柱状晶, 热影响区晶粒尺寸虽然明显大于母材, 但仍然保留了母材所具有的等轴晶形态. 由此可见, 焊接热过程使得焊缝金属和热影响区的组织发生了明显的变化, 这可能会对析出相和晶体结构产生影响, 使其相变温度发生变化.

图 7a—d 分别为母材、热影响区和焊缝金属析出相的分布, 其中白色为析出相. 可以看出, 母材和热影响区的析出相弥散分布在基体中, 而焊缝金属中的析出相沿柱状晶边界析出, 文献 [14] 也证实了这一点. 对比图 7a 和 b 可以发现, 母材中细小析出相的数量比热影响区多一些, 这可能是因为热影响区受到高温热循环的影响, 使得细小的析出相重新固溶于基体, 引起基体 Ni 含量的升高, 同时释放了这些析出相与基体共格所引起的畸变能, 降低了母材形状记忆处理时的效果, 引起逆相变温度的降低. 由

表 1 母材、热影响区、焊缝金属和焊接接头的 A_s 和 A_f
Table 1 A_s and A_f of base metal, HAZ, weld metal and weld joint

Material	($^{\circ}\text{C}$)	
	A_s	A_f
Base metal	20	32
HAZ	-10	14
Weld metal	-20	28
Weld joint	-18	31

表 2 不同焊接工艺及焊缝金属和焊接接头的 A_s 和 A_f
Table 2 Welding parameters and A_s and A_f of weld metal and weld joint

Welding parameter		Weld metal		Weld joint	
Laser power	Welding speed	A_s	A_f	A_s	A_f
W	m/min	$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{C}$
1200	2	-16	33	-14	35
1400	2	-15	31	-17	33
1500	2.5	-17	33	-17	34
1800	3	-18	29	-17	31
2000	3.5	-18	29	-16	31
2000	4	-21	28	-20	31

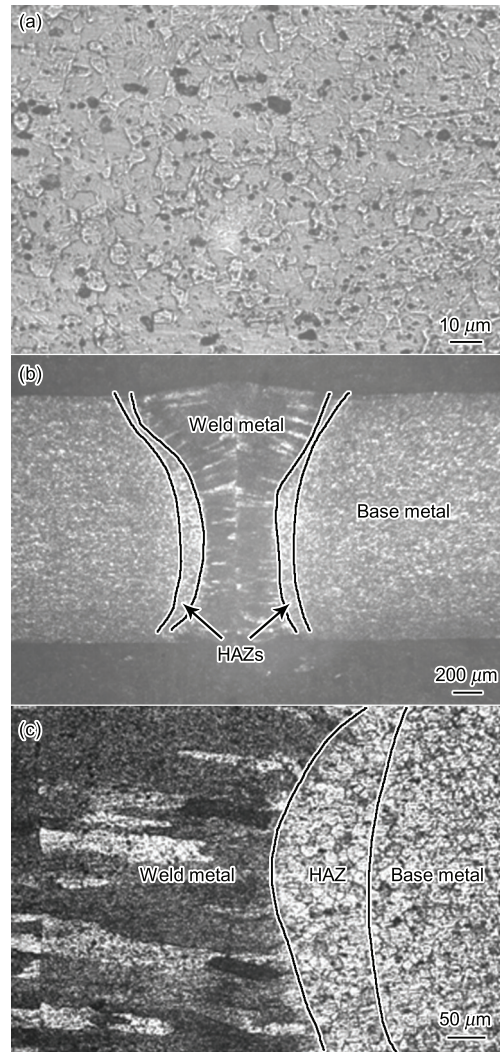


图 6 焊接接头各区域的组织形貌

Fig.6 OM images of base metal (a), weld joint (b) and weld metal and HAZ (c)

图 7c 和 d 可知, 焊缝金属析出相数量少且分布不均. 由于母材经过了 500 °C 保温 30 min 淬火, 会析出富 Ni 的 Ti_3Ni_4 沉淀相, Ti_3Ni_4 析出相会强烈的影响低温马氏体的择优取向, 并且会在逆相变过程中新形成的 B2 相周围形成反应力, 阻碍相变过程的发生^[15-18], 从而提高马氏

体的稳定性. 相比于母材和热影响区, 焊缝金属的析出相尺寸小且数量少, 发生逆相变时所受阻碍减小, 马氏体稳定性会更差, 因此, 焊缝金属的 A_s 降低的程度就更大.

图 8 为母材、热影响区和焊缝金属的 XRD 谱. 可以看出, 母材、热影响区和焊缝均有基体相 TiNi 和析出相 $TiNi_3$, Ti_3Ni_4 , 衍射谱上有 (110), (200) 和 (211) 衍射峰, 母材和热影响区的衍射峰高度相差不多, 但焊缝金属的衍射峰高度明显低于母材和热影响区, 这说明焊缝金属的晶体结构相比于母材发生了改变.

图 9a 和 b 分别为母材和焊缝金属的 {110} 的极图. 可以看出, 母材具有很强的 (110) 择优取向, 而焊缝金属 (110) 取向性较差. 这说明焊缝金属经过了重新熔化 - 凝固的过程, 母材中的晶体择优取向被破坏, 由于形状记忆

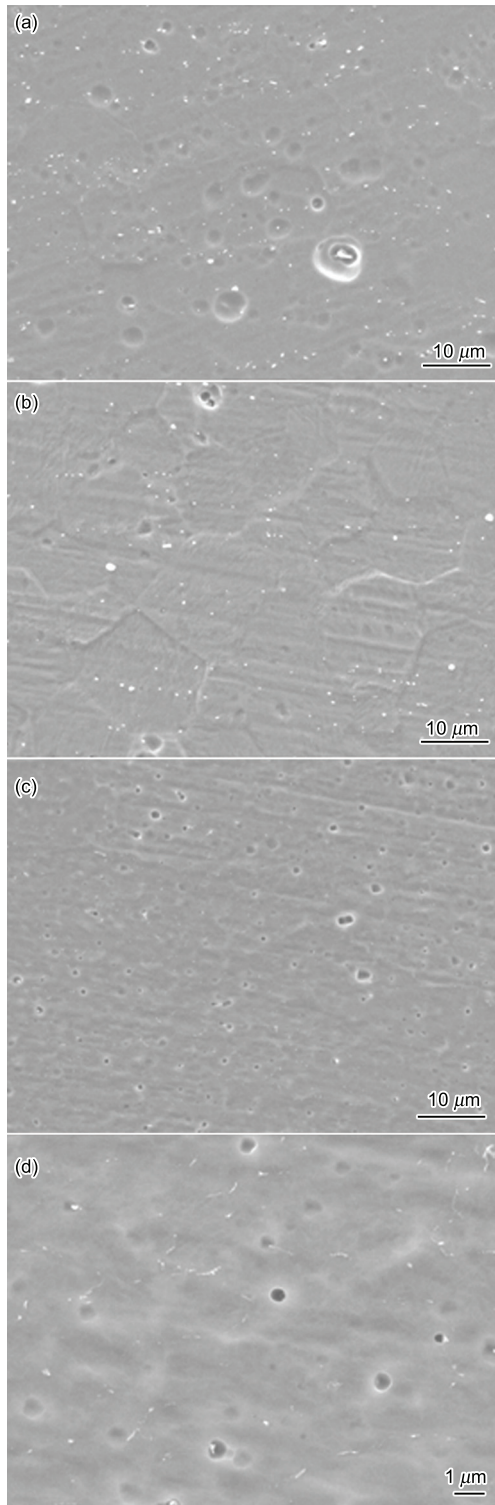


图 7 母材、热影响区和焊缝金属的析出相分布

Fig.7 SEM images showing precipitates in base metal (a), HAZ (b) and weld metal (c, d)

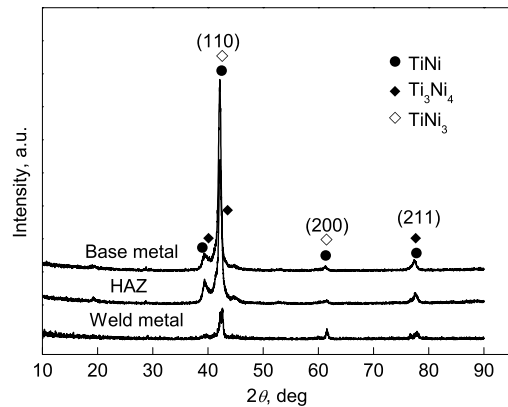


图 8 母材、热影响区和焊缝金属的 XRD 谱

Fig.8 XRD patterns of base metal, HAZ and weld metal

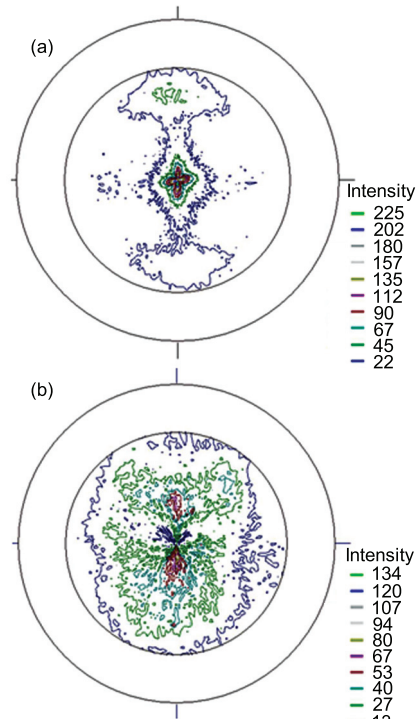


图 9 母材和焊缝的 {110} 极图

Fig.9 {110} pole figures of base metal (a) and weld metal (b)

合金相变体有两类: 择优取向变体和自协调变体, 而择优取向变体具有较低相变弹性应变能, 其相变平衡温度要高^[1-5,19], 因此, 焊缝金属的相变温度低于母材。

3 结论

(1) TiNi 合金激光焊接接头的形状恢复率为 93%, 与母材的 97% 相比差别并不明显。焊接接头的形状恢复温度区间与母材有显著差别, 接头的形状恢复开始温度比母材低 40 ℃。

(2) 焊缝金属和热影响区受到焊接热过程的影响, 焊缝金属的逆相变结束温度与母材相差不大, 但逆相变开始温度却比母材低 40 ℃; 热影响区的逆相变开始温度和结束温度均低于母材。整个焊接接头的相变温度与焊缝金属十分接近, 调控焊缝金属的相变温度是控制焊接接头形状记忆功能的关键。

(3) 焊缝金属经历熔化-凝固的过程, 母材中经过形状记忆训练的晶体状态遭到破坏, 不仅析出相的大小和分布与母材明显不同, 晶体结构择优取向也基本消失, 这是焊缝金属相变温度发生变化的主要原因。而热影响区相变温度的变化则可能是细小析出相重新固溶于基体所致。

参考文献

- [1] Zhao L C, Cai W, Zheng Y F. *Shape Memory Effect and Superelasticity in Alloys*. Beijing: National Defense Industry Press, 2002: 5
(赵连成, 蔡伟, 郑玉峰. 合金的形状记忆效应和超弹性. 北京: 国防工业出版社, 2002: 5)
- [2] Xu Z Y. *Shape Memory Materials*. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University Press, 2002: 18
(徐祖耀. 形状记忆材料. 上海: 上海交通大学出版社, 2002: 18)
- [3] Funakubo H, translate by Qian D F. *Shape Memory Alloys*. Beijing: China Machine Press, 1984: 85
(Funakubo H 著, 千东范译. 形状记忆合金. 北京: 机械工业出版社, 1984: 85)
- [4] Otsuka K, Mayman C M. *Shape Memory Materials*. Cambridge: Cambridge University Press, 1998: 49
- [5] Yang J, Wu Y H. *Shape Memory Alloys and Their Applications*. Hefei: Chinese Science and Technology University Press, 1993: 36
(杨杰, 吴月华. 形状记忆合金及其应用. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1993: 36)
- [6] Ren J L, Wu A P. *Joining of Advanced Materials*. Beijing: China Machine Press, 2000: 335
(任家烈, 吴爱萍. 先进材料的连接. 北京: 机械工业出版社, 2000: 335)
- [7] Ikai A, Kimura K, Tobushi H. *J Intell Mater Syst Struct*, 1996; 7: 646
- [8] Tuissi A, Besseghini S, Ranucci T, Squatrito F, Pozzi M. *Mater Sci Eng*, 1999; A273-275: 813
- [9] Hsu Y T, Wang Y R, Chen C. *Metall Mater Trans*, 2001; 32A: 569
- [10] Falvo A, Furgiuele F M, Maletta C. *Mater Sci Eng*, 2005; A412: 235
- [11] Xu Y L, Cheng Z F, Fan X L, Chu C L, Wang S D. *Trans Chin Weld Inst*, 2006; 27: 26
(徐越兰, 成志富, 范晓龙, 储成林, 王世栋. 焊接学报, 2006; 27: 26)
- [12] Falvo A, Furgiuele F M, Maletta C. *Mater Sci Eng*, 2008; A481-482: 647
- [13] Barcellona A, Fratini L, Palmeri D, Maletta C, Brandizzi M. *Int J Mater Form*, 2010; 3: 1047
- [14] Yang C G, Shan J G, Wen P, Ren J L. *Acta Metall Sin*, 2011; 47: 1277
(杨成功, 单际国, 温鹏, 任家烈. 金属学报, 2011, 47: 1277)
- [15] Xie C Y, Zhao L C, Lei T Q. *Acta Aeronaut Astronaut Sin*, 1991; 12: A395
(谢超英, 赵连成, 雷廷权. 航空学报, 1991; 12: A395)
- [16] Xie C Y, Zhao L C, Lei T Q. *Met Sci Technol*, 1990; 9: 118
(谢超英, 赵连成, 雷廷权. 金属科学与工艺, 1990; 9: 118)
- [17] Michutta J, Somsen C, Yawny A, Dlouhy A, Eggeler G. *Acta Mater*, 2006; 54: 3525
- [18] Fan G, Chen W, Yang S, Zhu J, Ren X, Otsuka K. *Acta Mater*, 2004; 52: 4351
- [19] Huang Y S, Lin G M, Lai Q L. *Chin J Nonferrous Met*, 1993; 3: 57
(黄元士, 林光明, 赖奇略. 中国有色金属学报, 1993; 3: 57)

(责任编辑: 肖素红)