

# 团 体 标 准

T/TMAC ×××—202X

## 钛镍形状记忆合金制备方法

### Preparation method for titanium-nickel shape memory alloys

(征求意见稿)

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

已授权的专利证明材料为专利证书复印件或扉页，已公开但尚未授权的专利申请证明材料为专利公开通知书复印件或扉页，未公开的专利申请的证明材料为专利申请号和申请日期。

××××-××-××发布

××××-××-××实施

中国技术市场协会 发布

中国技术市场协会（TMAC）是科技领域内国家一级社团，以宣传和促进科技创新，推动科技成果转移转化，规范交易行为，维护技术市场运行秩序为使命。为满足市场需要，做大做强科技服务业，依据《中华人民共和国标准化法》《团体标准管理规定》，中国技术市场协会有序开展标准化工作。本团体成员和相关领域组织及个人，均可提出修订 TMAC 标准的建议并参与有关工作。TMAC 标准按《中国技术市场协会团体标准管理办法》《中国技术市场协会团体标准工作程序》制定和管理。TMAC 标准草案经向社会公开征求意见，并得到参加审定会议多数专家的同意，方可予以发布。

在本文件实施过程中，如发现需要修改或补充之处，请将意见和有关资料反馈至中国技术市场协会，以便修订时参考。

本作品著作权归中国技术市场协会所有。除了用于国家法律或事先得到中国技术市场协会正式授权或许可外，不许以任何形式复制本文件。第三方机构依据本文件开展认证、评价业务，须向中国技术市场协会提出申请并取得授权。

中国技术市场协会地址：北京市海淀区复兴路甲 23 号城乡华懋大厦 12 层 1217。

邮政编码：100036 电话：010-68270447 传真：010-68270453

网址：[www.ctm.org.cn](http://www.ctm.org.cn) 电子信箱：[136162004@qq.com](mailto:136162004@qq.com)

## 目 次

前 言	II
1 范围	3
2 规范性引用文件	3
3 术语和定义	3
4 要求	3
4.1 原材料要求	3
4.2 熔炼设备要求	4
5 制备工艺流程与过程控制要求	4
5.1 基本工艺流程	4
5.2 配料与装料	4
5.3 真空熔炼过程控制	4
5.4 后续加工与热处理	5
6 试验方法与检验规则	5
6.1 化学成分分析	5
6.2 宏观与微观组织检验	5
6.3 相变温度测试	5
6.4 力学性能与功能性能测试	5
6.5 尺寸与外形检验	6
6.6 检验规则	6
7 标志、包装、运输和贮存	7
7.1 标志	7
7.2 包装	7
7.3 运输	7
7.4 贮存	7
参 考 文 献	8

## 前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国技术市场协会提出并归口。

本文件起草单位：东莞市杜氏诚发精密弹簧有限公司、西安群德材料科技有限公司、华南理工大学、北京中研博采技术服务有限公司、北京六只猫创意科技有限公司。

本文件主要起草人：杜智生、张焕、杨超、乐志斌、夏卫彬、杨笛。

# 钛镍形状记忆合金制备方法

## 1 范围

本文件规定了形状记忆合金（SMA）材料及其简单构件在机械循环载荷下疲劳寿命的要求、制备工艺流程与过程控制要求、试验方法与检验规则、标志、包装、运输和贮存。

本文件适用于以镍钛（NiTi）系为主的超弹性形状记忆合金丝、棒材及简单弹簧元件在应变控制模式下的轴向拉-拉或拉-压疲劳寿命评估。相变诱发塑性（TRIP）疲劳及热-机械耦合疲劳可参照使用。

## 2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 223.11 钢铁及合金 铬含量的测定 滴定法和分光光度法

GB/T 223.17 钢铁及合金化学分析方法 二安替比林甲烷光度法测定钛量

GB/T 2524 海绵钛

GB/T 6394 金属平均晶粒度测定方法

GB/T 10623 金属材料 力学性能试验术语

GB/T 14265 金属材料中氢、氧、氮、碳和硫分析方法通则

GB/T 20123 钢铁 总碳硫含量的测定 高频感应炉燃烧后红外吸收法（常规方法）

GB/T 38938 高强度低膨胀合金

YS/T 970 镍钛形状记忆合金相变温度测定方法

ISO 18558 精细陶瓷（高级陶瓷、高级工业陶瓷）陶瓷管环弹性模量和弯曲强度测定试验方法（Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) — Test method for determining elastic modulus and bending strength of ceramic tube and rings）

## 3 术语和定义

GB/T 10623、YS/T 970 界定的及下列术语和定义适用于本文件。

### 3.1

**真空感应熔炼** Vacuum Induction Melting, VIM

在真空环境下，利用电磁感应加热原理熔化金属并浇注成锭的冶金方法。

### 3.2

**真空电弧熔炼** Vacuum Arc Remelting, VAR

在真空或惰性气体保护下，利用电弧热能将自耗电极重熔并结晶成锭的冶金方法。

## 4 要求

### 4.1 原材料要求

4.1.1 海绵钛应符合GB/T 2524中0级或1级海绵钛的要求，钛（Ti）含量不低于99.7%，关键杂质元素含量应符合表1规定。

4.1.2 电解镍，镍（Ni）含量不低于99.96%，钴（Co）含量不超过0.05%，其他杂质元素应符合相关国家标准。

4.1.3 微合金化元素，包括添加钒（V）、铬（Cr）、铜（Cu）等，其纯度应不低于99.9%。

4.1.4 所有原料入厂前需有供方质量证明书，并按批次进行抽样复验。

表1 关键原材料杂质元素上限要求（质量分数，%）

元素	碳 (C)	氧 (O)	氮 (N)	氢 (H)	铁 (Fe)	硅 (Si)
海绵钛	≤0.02	≤0.06	≤0.02	≤0.003	≤0.10	≤0.02
电解镍	≤0.01	-	-	-	≤0.02	≤0.002

## 4.2 熔炼设备要求

### 4.2.1 真空感应熔炼炉（VIM）

极限真空度应优于 $5.0 \times 10^{-3}$  Pa，工作真空度应稳定在0.1 Pa~1.0 Pa范围内。熔炼室与浇注室之间应有隔离阀。坩埚应采用高纯石墨或镁砂材质。炉体应配备水冷系统、真空测量系统、充氩（Ar）系统和精确的功率控制单元。推荐系统结构示意图见附录B。

### 4.2.2 真空电弧熔炼炉（VAR）

极限真空度应优于 $6.7 \times 10^{-3}$  Pa，工作真空度应优于0.1 Pa。应配备稳弧系统、电极称重与进给控制系统、结晶器水冷系统及真空抽气系统。

4.2.3 所有与熔体接触的器具（包括浇勺、模壳）必须清洁、干燥，并经高温烘烤去除吸附气体。

## 5 制备工艺流程与过程控制要求

### 5.1 基本工艺流程

配料计算与称量 → 原料预处理（干燥、除油） → 装料 → 抽真空与检漏 → 熔炼与精炼 → 浇注 → 锭坯冷却与出炉 → 均匀化热处理 → 热加工（锻造/轧制） → 冷加工（拉拔/轧制） → 中间热处理 → 最终形状记忆热处理 → 精整与检测 → 成品。

### 5.2 配料与装料

5.2.1 根据目标合金成分（通常Ni含量控制在50.6 at.% ~ 51.0 at.%）和原料杂质含量进行精确计算，并考虑熔炼损耗（Ni损耗通常按0.1%~0.3%计算，Ti按0.05%~0.1%计算）。

5.2.2 装料顺序：应遵循“上松下紧、难熔易氧化在下”的原则。对于VIM，通常将部分镍块和微合金元素置于坩埚中下部，海绵钛置于上部。应保证炉料在坩埚内堆积密实。

### 5.3 真空熔炼过程控制

5.3.1 抽真空与预熔：炉体密封后启动真空系统，当真空度达到0.1 Pa以下时，可开始送电进行缓慢预热和预熔，以去除原料表面吸附的气体和挥发性杂质。

#### 5.3.2 熔化与精炼：

a) 采用阶梯式升功率方式将炉料完全熔化。

b) 熔体全熔后，在 $\geq 1550^\circ\text{C}$ 的温度下保持精炼10~20分钟。精炼期间真空度应维持在0.1 Pa~1.0 Pa。通过电磁搅拌使成分均匀并促进气体和杂质上浮。

c) 精炼温度与时间控制：具体参数应根据锭型大小调整，见表2。

表2 真空感应熔炼（VIM）精炼工艺参数

铸锭规格 (kg)	精炼温度范围 ( $^\circ\text{C}$ )	精炼保持时间 (min)	电磁搅拌要求
≤ 50	1550 - 1600	10 - 15	间歇式，频率可调
50 - 200	1600 - 1650	15 - 20	连续，中低速
> 200	1650 - 1700	≥ 20	连续，低速强力搅拌

#### 5.3.3 浇注

精炼结束后，调整熔体温度至浇注温度（通常比合金液相线高 $50^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ ），迅速倾转坩埚进行浇注。浇注过程应平稳，避免熔体飞溅和涡流。

#### 5.3.4 VAR熔炼控制

采用预制电极，在真空或氩气保护下进行熔炼。熔炼电流、电压、熔速应精确控制，熔速一般控制在 $2.5\text{ kg/min}\sim 6.0\text{ kg/min}$ 。至少进行两次重熔以保证成分均匀性。

### 5.4 后续加工与热处理

#### 5.4.1 均匀化热处理

铸锭应在 $(950\pm 10)^{\circ}\text{C}$ 下保温 $10\sim 24$ 小时（随锭尺寸增大而延长），随后快冷（水淬或氩气冷却），以消除枝晶偏析。

#### 5.4.2 热加工

将均匀化后的铸锭在 $850^{\circ}\text{C}\sim 950^{\circ}\text{C}$ 区间进行多火次锻造或轧制，总锻造比应不小于6。终锻温度应高于 $750^{\circ}\text{C}$ 。

#### 5.4.3 冷加工及中间退火

冷拉拔或冷轧时，每道次变形量宜控制在 $10\%\sim 20\%$ 之间。每累积 $30\%\sim 50\%$ 的冷变形量后，需在 $(700\pm 10)^{\circ}\text{C}$ 下进行中间再结晶退火，保温时间 $10\sim 30$ 分钟，随后空冷或水冷。

#### 5.4.4 最终形状记忆热处理

成品丝材或零件需进行最终热处理以获得所需的相变温度和力学性能。典型制度为：在 $(400\pm 10)^{\circ}\text{C}\sim (500\pm 10)^{\circ}\text{C}$ 下保温 $5\sim 60$ 分钟，随后在空气、水或冰水中淬火。具体温度和时间根据目标 $A^*f$ （奥氏体相变结束温度）调整。

## 6 试验方法与检验规则

### 6.1 化学成分分析

6.1.1 主量元素Ni、Ti的分析按GB/T 223.17和GB/T 223.11或其他等效国家标准/国际标准进行。

6.1.2 间隙元素C、O、N、H的分析按GB/T 20123和GB/T 14265进行。

6.1.3 取样位置：应在铸锭头、中、尾或成品材上取样，每炉批至少取一个样。

### 6.2 宏观与微观组织检验

6.2.1 铸锭和加工材的低倍组织检验：按相关标准进行酸浸试验，检查缩孔、偏析、裂纹等缺陷。

6.2.2 金相显微组织检验：制备纵截面和横截面金相样品，使用光学显微镜或扫描电子显微镜（SEM）观察晶粒度、第二相分布及夹杂物情况。平均晶粒度应不粗于GB/T 6394中的5级。

### 6.3 相变温度测试

6.3.1 采用差示扫描量热法（DSC）进行测试。试样质量 $10\text{ mg}\sim 30\text{ mg}$ 。测试温度范围通常为 $-100^{\circ}\text{C}\sim +100^{\circ}\text{C}$ 。升降温速率一般为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

6.3.2 从DSC曲线上确定 $M_s$ 、 $M_f$ 、 $A_s$ 、 $A_f$ 四个特征温度，判定方法见附录A。

6.3.3 同一炉批产品，相变温度（ $A^*f$ ）的波动范围应控制在 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 以内。

### 6.4 力学性能与功能性能测试

#### 6.4.1 拉伸试验

按ISO 18558或ASTM F2063进行室温 $(23\pm 5)^{\circ}\text{C}$ 拉伸试验，测定抗拉强度、规定非比例延伸强度、断后伸长率（A）和断面收缩率（Z）。退火态丝材典型性能要求应符合表3规定。

表3 钛镍形状记忆合金丝材（退火态）典型力学性能要求

丝材直径 (mm)	抗拉强度 (MPa), $\geq$	规定非比例延伸强度 0.2 (MPa)	断后伸长率 A (%), $\geq$
$d \leq 1.0$	850	300 - 600	15
$1.0 < d \leq 3.0$	830	300 - 600	15

d > 3.0	800	300 - 600	15
---------	-----	-----------	----

#### 6.4.2 超弹性循环测试

对处于超弹性状态的试样（测试温度 > +20℃）进行加载-卸载循环测试。采用应变控制，加载应变上限通常为6%~8%，记录完整的应力-应变曲线。要求第10次循环卸载后的残余应变不大于0.5%。试验方法参考ISO 18558。

#### 6.4.3 形状记忆效应测试

形状记忆效应测试应按照下列要求实施：

- 试样准备：将试样在低于设计温度下完全转变为马氏体。
- 预变形：在保持低温状态下，对试样进行拉伸，施加预定的预应变，通常为4.0% ± 0.5%。
- 约束加热：在保持试样长度不变（即约束状态）下，均匀加热至少20℃的温度，并保温1分钟。
- 卸载与自由恢复：卸除外力，将试样自由放置于以上至少20℃的环境中，再次保温1分钟。
- 测量与计算：测量加热恢复后的最终残余应变。形状记忆恢复率（R）按公式（1）计算，要求形状记忆恢复率R ≥ 95%

式（1）：

$$R = \frac{\epsilon_{pre} - \epsilon_{final}}{\epsilon_{pre}} \times 100\% \dots \dots \dots (1)$$

#### 6.5 尺寸与外形检验

加工产品的直径、公差、不圆度、直线度等外形尺寸的检验按GB/T 38938进行。丝材的直径允许偏差应符合表4要求。

表4 丝材直径允许偏差

公称直径 (mm)	允许偏差 (mm)	不圆度 (mm), ≤
0.10 ≤ d < 0.50	±0.010	0.015
0.50 ≤ d < 1.00	±0.015	0.020
1.00 ≤ d < 3.00	±0.020	0.030
3.00 ≤ d ≤ 6.00	±0.025	0.040

#### 6.6 检验规则

##### 6.6.1 出厂检验

每批（同一炉号、同一规格、同一热处理制度）产品应进行出厂检验，项目包括：

- 化学成分；
- 室温拉伸性能；
- 相变温度；
- 尺寸与外形；
- 表面质量。

##### 6.6.2 型式检验

遇下列情况之一时，应进行型式检验：

- 新产品或老产品转厂生产的试制定型鉴定；
- 正式生产后，如材料配方、关键工艺（如熔炼、最终热处理）有重大改变；
- 产品停产一年以上，恢复生产时；
- 出厂检验结果与上次型式检验有较大差异时；
- 正常生产时，每年至少进行一次。
- 型式检验项目应包括本标准第6章规定的全部项目。

##### 6.6.3 组批与取样

产品应成批提交验收，每批重量不超过500kg。化学成分、金相、相变温度试样在铸锭或成品材上截取，力学性能试样在最终状态的产品上截取。取样位置和数量按表5执行。

表5 取样规则

检验项目	取样位置	每批取样数量
化学成分	铸锭头/尾部或成品	不少于1个
金相组织	成品横截面	2个
相变温度(DSC)	成品	2个
拉伸性能	成品	不少于2根
尺寸外形	成品	逐卷/根

## 6.6.4 判定与复验

所有检验项目的检验结果均应符合本标准相应条款的要求。若有一项不合格，则从该批产品中取双倍试样对不合格项目进行复验。若复验结果合格，则判定该批产品合格；若复验结果仍不合格，则判定该批产品不合格，允许供方逐件检验，合格者重新组批交货。

## 7 标志、包装、运输和贮存

## 7.1 标志

在检验合格的产品上（或标签、包装上）应有清晰、牢固的标志，内容包括：

- a) 供方名称或商标；
- b) 产品名称（钛镍形状记忆合金）；
- c) 合金牌号/代号；
- d) 炉批号；
- e) 规格（直径、状态）；
- f) 净重；
- g) 执行标准编号；
- h) 生产日期。

## 7.2 包装

7.2.1 丝材应缠绕在坚固、清洁的工字轮上，卷绕整齐，防止散乱和交叉。工字轮内径应符合表6规定。

7.2.2 棒材应捆绑成捆，端部应保护。

7.2.3 产品表面应采用中性防锈纸或塑料薄膜包裹。

7.2.4 包装箱应坚固、防潮，箱内应衬有防水材料，产品在箱内应固定牢靠，防止窜动和撞击。箱外应有符合GB/T 191的规定。

7.2.5 每箱应附有产品质量证明书，内容包括：供方名称、产品信息、各项检验结果、检验部门印记、本标准编号和出厂日期。

表6 丝材工字轮包装要求

丝材直径 (mm)	工字轮最小内径 (mm)	每卷最大重量 (kg)	建议包装材料
$d < 0.5$	200	2	防锈纸+塑料袋+硬纸筒
$0.5 \leq d < 2.0$	300	10	防锈纸+塑料膜+木箱
$d \geq 2.0$	500	25	防锈膜+缠绕膜+钢木箱

## 7.3 运输

产品在运输过程中应防止雨淋、受潮、剧烈碰撞和机械损伤。

## 7.4 贮存

产品应贮存在清洁、干燥、无腐蚀性气氛的库房内，不得与酸、碱、盐等化学物质同库贮存。

### 参 考 文 献

- [1] ASTM F2063 医疗器械和外科植入物用锻造镍钛形状记忆合金的标准规范 (Standard Specification for Wrought Nickel-Titanium Shape Memory Alloys for Medical Devices and Surgical Implants)