TiNiCr 形状记忆合金热压缩变形行为研究

吴 琼^{1,2},杨素媛^{1,2},张 晓^{1,2},杨胜男^{1,2}

(1. 北京理工大学,北京 100081)(2. 冲击环境材料技术国家级重点实验室,北京 100081)

摘 要:利用 Gleeble-3500 在变形温度为 600~900 ℃,应变率为 0.001~1 s⁻¹下,对 TiNiCr 合金进行压缩,对真应力-应变曲线和压缩后试样的显微组织进行分析。结果表明: TiNiCr 合金的真应力-应变曲线是由加工硬化效应和软化效应 共同决定的,流变应力随温度的升高和应变率的减小而减小;在热压缩过程中,由于软化作用,引起加工硬化效应的 位错逐渐消失,合金在不同变形条件下均出现了动态再结晶现象,再结晶机制是弓出形核;温度越高,应变率越低, TiNiCr 合金动态再结晶趋势越明显,晶粒尺寸越大,软化机制越以动态再结晶为主; TiNiCr 合金与传统非金属间化合 物不同,只通过真应力-应变曲线不能推测其软化机制。

关键词: TiNiCr 合金; 热变形; 流变应力; 再结晶

|--|

TiNi 形状记忆合金有着良好的阻尼特性^[1]、抗腐蚀 性能^[2]、抗疲劳性能^[3]、生物相容性^[4],超弹性和形状 记忆效应^[5],因此被广泛应用在航空、航天、医疗、汽 车等行业^[6]。

在 TiNi 合金中加入 Cr 元素可以显著降低马氏体相 变点^[7], 使得 TiNiCr 在室温下处于奥氏体态, 因此在 常温下能显示更好的超弹性。由于 Ms 点的降低, 提高 了 TiNiCr 奥氏体的稳定性。在中高温下,合金不易发 生应力诱发马氏体而产生软化的现象,因此在航空航天 的管路连接中得以应用。对于 TiNiCr 的研究主要集中 在了热处理、冷变形对合金的相变^[8]、超弹性^[9]的影响, 并取得了一些有价值的成果,但对于其热变形行为少有 研究。针对热变形行为,国内外学者多集中在了 TiNi、 TiNiFe 等合金^[10,11]的研究。K. Dehghani 在 Ni₆₀Ti₄₀(质 量分数,%)合金^[10]和 NiTi47.7Cu6.3 合金^[12]的热压缩试 验中发现新晶粒在晶界处形核,形成"项链"组织。热 变形是 TiNiX 合金的主要加工方式^[13],控制好变形速 度、变形量和温度可以获得较高的成材率。此外,合金 通过动态再结晶可以细化晶粒,改善材料的综合力学性 能,因此进行 TiNiCr 合金的热变形行为研究十分必要。

本工作通过 Gleeble-3500 对 TiNiCr 合金进行热模 拟压缩试验,分析讨论流变应力在不同变形条件下的变 化规律和合金在热压缩过程中的组织变化和软化机制。

1 实 验

收稿日期: 2015-06-06

文章编号: 1002-185X(2016)06-1631-05

试验选取 TiNiCr 合金热旋锻成的**Φ**15 mm 棒材, 经 650 ℃退火 1 h,化学成分为 56%Ni+43.7%Ti+ 0.3%Cr (质量分数)。应用 Gleeble-3500 对合金进行热 模拟压缩试验,试样尺寸为 **Φ**8 mm×12 mm。变形温度 为 600,700,800,900 ℃;应变率为 0.001,0.01,0.1, 1 s⁻¹;真应变为 0.65。将热压缩后的试样沿轴线方向线 切割,对试样的纵截面打磨抛光,进行金相观测。对变 形温度为 600 ℃、应变率为 1 s⁻¹和变形温度为 700 ℃、 应变率为 0.001 s⁻¹的试样进行透射电镜观测。通过金相 观测和透射电镜观测,分析合金在不同变形条件压缩时 的组织变化和软化机制。

2 结果与讨论

2.1 TiNiCr合金的真应力-应变曲线

图 1 为 TiNiCr 合金在不同应变率下压缩的真应力-应变曲线。应变率为 0.001 s⁻¹,变形温度为 700~900 ℃ 时,应力随着应变的增加而急剧增加,当到达一定应变 量后,应力基本保持不变或略呈上升趋势;变形温度为 600 ℃时,真应力-应变曲线会出现应力峰,应力到达 最大值后会随着应变的增加而降低,最后趋于稳定,进 入稳态流变阶段。应变率为 0.01 s⁻¹,变形温度为 600 和 700 ℃时,曲线上出现应力峰,在 800 和 900 ℃时, 并未出现应力峰。应变率为 0.1 s⁻¹,变形温度为 600~800 ℃时,曲线出现应力峰,而在 900 ℃时没有 出现。应变率为 1 s⁻¹时,在 600~900 ℃下,应力均到

作者简介:吴 琼,男,1990年生,硕士生,北京理工大学材料学院冲击环境材料技术国家级重点实验室,北京 100081,电话:010-68912712, E-mail: yangsuyuan@bit.edu.cn

达最大值后下降,最终趋于稳定。此外在变形温度为 600 ℃,应变率为1 s⁻¹时,流变应力值比应力峰值降 低明显,降幅达到150 MPa。

真应力-应变曲线主要是由加工硬化效应和软化效 应(动态回复和动态再结晶)的共同作用所决定的。变 形初期,加工硬化效应占主导地位,因此应力随应变的 增大而剧烈增加,当软化效应与硬化效应达到动态平衡 时,应力趋于稳定,从而达到流变阶段。真应力-应变 曲线出现应力峰是因为在一定形变量后,软化效应明显 变强,超过加工硬化效应的增加量,从而使应力随着应 变的增加而减小。

如图 1 所示,当应变率一定,流变应力随变形温度 的升高而降低。应变率为 1 s⁻¹时,600 和 900 ℃下, 材料压缩变形的流变应力相差约 300 MPa。原因是温度 越高,原子扩散的热激活能越低,位错越容易运动,利 于软化效应的发生,使软化效应变强。

图 2 为 TiNiCr 合金在不同变形温度下压缩的真应 力-应变曲线,可看到在同一温度下各曲线的流变应力 随应变率的减小而减小。在变形温度为 700 ℃,应变 率为 0.001 和 1 s⁻¹时的流变应力之差约为 270 MPa。原 因主要有两点,一是应变率越高,材料单位时间内产生 的位错越多,有利于加工硬化效应;二是应变率越大, 材料到达相同变形量时所用的时间更短,意味着材料软 化时间更短,不利于材料的充分软化。因此,TiNiCr 合金在 600~900 ℃时存在正应变率效应。

2.2 TiNiCr合金的显微组织

图 3 为 TiNiCr 合金的原始组织形貌。晶粒基本为 等轴晶,采用直线截距法测得晶粒尺寸约为 74 μm。

图 4 到图 9 为 TiNiCr 合金在不同变形条件下的显 微组织照片。从图 4a 中可以看到,变形温度为 600 °C, 应变率为 1 s⁻¹时,组织中存在大量位错,位错的缠结 形成加工硬化效应。亚晶粒内部和晶界处存在大量的位 错网和位错列,且亚晶晶界处的位错密度明显比亚晶粒 内部的位错密度大很多(如箭头所示)。说明此时合金 出现动态回复现象。在图 4b 中可以看到,组织局部区 域位错密度降低,晶界处形成了新的晶粒(如箭头所 示)。因此 TiNiCr 合金在变形温度为 600 °C,应变率 为 1 s⁻¹时,软化机制以动态回复为主。在图 5 中可看 到,变形温度为 600 °C时,在各应变率下,TiNiCr 晶 粒均处于不同程度的拉长状态,软化机制应为动态回复 和动态再结晶共同进行。

由图 6 可见,变形温度为 700 ℃,应变率为 0.01~1 s⁻¹时,晶粒被拉长。应变率为 0.001 s⁻¹时,大量晶粒边 界出现锯齿状,推断其再结晶机制为弓出形核。为了进



图 1 TiNiCr 合金在不同应变率下压缩的真应力-应变曲线

Fig.1 True stress-strain curves of TiNiCr obtained from hot compression test at different strain rates: (a) 0.001 s^{-1} , (b) 0.01 s^{-1} , (c) 0.1 s^{-1} , and (d) 1 s^{-1}



图 2 TiNiCr 合金在不同变形温度下压缩的真应力-应变曲线

Fig.2 True stress-strain curves of TiNiCr obtained from hot compression test at different temperatures: (a) 600 °C, (b) 700 °C, (c) 800 °C, and (d) 900 °C



图 3 TiNiCr 合金的原始金相组织

Fig.3 Optical microstructure of TiNiCr before deformation



图 4 TiNiCr 合金 600 ℃, 1 s⁻¹下压缩变形的显微组织 TEM 照片
Fig.4 TEM microstructures of TiNiCr deformed at compressive deformation temperature of 600 ℃ and strain rate of 1 s⁻¹:
(a) dynamic recovery and (b) dynamic recrystallization

一步确认,对此变形条件下的试样做透射电镜观测。在 图 7a 中可以看到,晶界沿箭头方向弓出(如图中 A 处 所示),新晶粒在几个晶粒的交汇处形成(如图中 B 处 所示)。在图 7b 中可以看到,再结晶晶粒已经形成,且 处于晶界处。可确定 TiNiCr 合金的再结晶机制是弓出 形核。此外晶粒中几乎没有位错存在,无动态回复现象, 此时合金软化机制为动态再结晶。

图 8 为 TiNiCr 合金在 800 ℃时不同应变率下压缩 变形的显微组织。在 1 s⁻¹的应变率下,晶粒处于拉长 状态;在 0.01~0.1 s⁻¹的应变率下,变形晶粒周围明显 出现锯齿状,且在晶界处出现细小晶粒,发生再结晶; 在 0.001 s⁻¹的应变率下,组织中出现大量的等轴晶,平 均晶粒尺寸约为 100 μm,说明再结晶完全,相比于原



图 5 TiNiCr 合金 600 ℃下不同应变率纵截面金相照片 Fig.5 Optical microstructures of TiNiCr alloy deformed at 600 ℃ with different strain rates: (a) 0.001 s⁻¹, (b) 0.01 s⁻¹, (c) 0.1 s⁻¹, and (d) 1 s⁻¹



图 6 TiNiCr 合金 700 ℃下不同应变率纵截面金相照片 Fig.6 Optical microstructures of TiNiCr alloy deformed at 700 ℃ with different strain rates: (a) 0.001 s⁻¹, (b) 0.01 s⁻¹, (c) 0.1 s⁻¹, and (d) 1 s⁻¹



- 图 7 TiNiCr 合金在 700 ℃,0.001 s⁻¹下压缩变形的显微组织 TEM 照片
- Fig.7 TEM microstructures of TiNiCr deformed at compressive deformation temperature of 700 °C and strain rate of 0.001 s⁻¹: (a) nucleation through grain boundaries bulging and (b) forming new grains

始晶粒,再结晶后的晶粒已经长大。

图 9 为 TiNiCr 合金在 900 ℃下的金相组织,在 0.01 ~1 s⁻¹ 的应变率下,被拉长的晶粒随应变率的降低逐渐 向等轴态转变,晶粒周围逐渐出现细小晶粒,组织中出 现再结晶现象。在 0.001 s⁻¹ 的应变率时,晶粒已经再结 晶完全,平均晶粒尺寸约为 117 µm。

在热压缩变形过程中,变形温度和应变率对TiNiCr 合金再结晶的趋势有显著影响。当变形温度超过再结晶 温度,应变率越小,晶体达到相同变形量的时间会变长, 晶粒发生再结晶的时间越久,再结晶趋势越明显;温度 越高,原子扩散能力越强,越利于新晶粒的长大。在变



图 8 TiNiCr 合金 800 ℃下不同应变率纵截面金相照片 Fig.8 Optical microstructures of TiNiCr alloy deformed at 800 ℃ with different strain rates: (a) 0.001 s⁻¹, (b) 0.01 s⁻¹, (c) 0.1 s⁻¹, and (d)1 s⁻¹



图 9 TiNiCr 合金 900 ℃下不同应变率纵截面金相照片

Fig.9 Optical microstructures of TiNiCr alloy deformed at 900 °C with different strain rates: (a) 0.001 s⁻¹, (b) 0.01 s⁻¹, (c) 0.1 s⁻¹, and (d) 1 s⁻¹

形温度为 600 ℃,应变率为1 s⁻¹时,通过透射电镜照 片发现组织中已经发生动态再结晶,因此可以确定在本 实验各变形条件下,组织中均出现动态再结晶现象。

传统非金属间化合物的真应力-应变曲线出现应力 峰,说明软化机制是动态再结晶^[14]。在变形温度为 600℃,应变率为1s⁻¹时,合金的真应力-应变曲线出现 应力峰,但从透射电镜照片和金相照片中可以看到其软 化机制以动态回复为主。而在变形温度为 700 ℃,应 变率为 0.001 s⁻¹时,合金的真应力-应变曲线未出现应 力峰,而通过透射电镜照片和金相照片可发现晶粒中位 错密度很低,且大面积出现再结晶现象。因此对于 TiNiCr 合金只通过真应力-应变曲线不能推测其软化机 制。

3 结 论

 TiNiCr合金的真应力-应变曲线是由加工硬化效应和软化效应的综合作用所决定的。当变形温度一定, 流变应力随应变率的增加而增加;当应变率一定,流变应力随温度的升高而降低。

2) 引起加工硬化的位错在软化效应的作用下逐渐 消失。在本实验条件下,TiNiCr合金热压缩变形中均出 现再结晶现象。低温高应变率下,合金的软化机制以动 态回复为主;高温低应变率下,合金的软化机制是动态 再结晶。再结晶机制是弓出形核。在应变率为0.001 s⁻¹, 变形温度为800和900 ℃时,晶粒再结晶完全。

3) 温度越高,应变率越低,TiNiCr合金动态再结 晶趋势越明显,晶粒尺寸越大。温度越低,应变率越高, 晶粒拉长越严重。TiNiCr合金与传统非金属间化合物不 同,只通过真应力-应变曲线不能推测其软化机制。

参考文献 References

- Van Humbeeck J. Journal of Alloys and Compounds[J], 2003, 355(1): 58
- [2] Rondelli G, Vicentini B, Cigada A. Corrosion Science[J], 1990, 30(8): 805
- [3] Eggeler G, Hornbogen E, Yawny A et al. Materials Science and Engineering A[J], 2004, 378(1): 24
- [4] Chang S H, Huang J J. Surface and Coatings Technology[J], 2012, 206(23): 4959
- [5] Zhao Liancheng(赵连成), Zheng Yufeng(郑玉峰). The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报)[J], 2004, 14 (1): 323
- [6] Liu Jinxu(刘金旭), Hu Dandan(胡丹丹), Zheng Xiuhua(郑秀华) et al. Rare Metal Materials and Engineering (稀有金属材料与 工程) [J], 2013, 42(5): 942

- [7] Hu Yifeng (胡益丰), Deng Wen(邓 文), Huang Le(黄 乐).
 Materials Review(材料导报)[J], 2006, 20(2): 114
- [8] Si Naichao(司乃潮), Zhai Yujing(翟玉敬), Si Songhai(司松海) et al. Rare Metal Materials and Engineering (稀有金属材料与 工程) [J], 2011,40(12): 2147
- [9] Si Naichao(司乃潮), Zhao Peigen(赵培根), Si Songhai(司松海) et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属 学报)[J], 2009, 19(4): 695
- [10] Dehghani K, Khamei A A. Materials Science and Engineering A[J], 2010, 527(3): 684
- [11] Yin Xiangqian(尹向前), Wang Shujuan(王淑娟), Li Yanfeng(李艳锋) et al. Chinese Journal of Rare Metals(稀有 金属)[J], 2012, 36(6): 851

- [12] Etaati A, Dehghani K. Journal of Materials Science & Technology[J], 2011, 27(10): 951
- [13] Shang Yanling(尚彦凌). Metal Forming Technology(金属成型 工艺)[J], 2000, 18(3): 3
- [14] Zhang Honggang(张红钢), He Yong(何 勇), Liu Xuefeng(刘 雪峰) et al. Acta Metallurgica Sinica(金属学报)[J], 2007, 43(9): 930

Hot Deformation Behavior of TiNiCr Shape Memory Alloy

Wu Qiong^{1,2}, Yang Suyuan^{1,2}, Zhang Xiao^{1,2}, Yang Shengnan^{1,2}

(1. Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

(2. National Key Laboratory of Science and Technology on Materials under Shock and Impact, Beijing 100081, China)

Abstract: The hot compressive deformation test of TiNiCr alloy was carried out by Gleeble-3500 in the strain rate range of $0.001 \sim 1 \text{ s}^{-1}$ and temperature range of $600 \sim 900$ °C. The microstructures of TiNiCr after deformation and the true stress-strain curves were studied. The results show that the true stress-strain curves of TiNiCr alloy are affected by the work hardening and softening effect; the flow stress decreases with increasing temperature and decreasing strain rate. During hot compression, the dislocations which result in the hardening decrease because of the softening effect. Dynamic recrystallization occurs under all the deformation conditions and new grains are formed through grain boundaries bulging. The higher the temperature is and the lower the strain rate is, the more obvious the dynamic recrystallization tendency is, the larger the grain size is and the more important the role dynamic recrystallization plays in the softening mechanism. TiNiCr alloy is different from the traditional non-intermetallic compounds, and the softening mechanism can not be speculated only through true stress-strain curves.

Key words: TiNiCr alloy; hot deformation; flow stress; recrystallization

Corresponding author: Yang Suyuan, Professor, National Key Laboratory of Technology on Materials under Shock and Impact, School of Material Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, P. R. China, Tel: 0086-10-68912712, E-mail: yangsuyuan@bit.edu.cn