

冷轧对 TiNi 合金组织及力学性能的影响

张 兵^{1,2}, 王建平¹, 张志娟¹, 赵田丽¹, 杨晓康³, 王 海³, 祁 凯¹, 冯 辉³

(1. 西安建筑科技大学 冶金工程学院, 陕西 西安 710055)

(2. 功能材料加工国家地方联合工程研究中心, 陕西 西安 710055)

(3. 西安赛特思迈钛业有限公司, 陕西 西安 710200)

摘 要: 在室温下对 TiNi 合金进行轧制, 采用 OM、XRD、DSC、TEM 等分析检测技术, 研究了冷轧变形量对 TiNi 合金显微组织演变、力学性能的影响规律, 探讨了合金变形的微观机制。结果表明: TiNi 合金在冷轧变形过程中, 组织发生了 B2 奥氏体相向 B19' 马氏体相的转变; 随变形量的增加, 组织的不均匀变形增加, 出现了纳米晶和非晶相。冷轧后的 TiNi 合金在拉伸过程中仅表现出奥氏体相、马氏体相的弹性变形和塑性变形阶段, 应力诱发马氏体相变阶段消失, 表现为连续屈服过程。TiNi 合金在不同的应变阶段具有不同的变形机制: 当应变量为 $0 < \epsilon \leq 0.2$ 时, 合金的主要变形机制为应力诱导相变和位错滑移; 当应变 $\epsilon > 0.2$ 时, 合金以孪生和位错滑移相结合的变形机制进行变形。

关键词: TiNi 合金; 冷轧; 马氏体相变; 变形机制

中图分类号: TG335.12; TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)10-3802-06

TiNi 合金具有优异的形状记忆效应、超弹性, 高的强度以及出色的生物相容性和耐腐蚀性, 因此广泛应用于航空航天、机械电子和生物医疗等领域^[1-5]。随着微型机电、智能控制、医疗仿生等高端领域的快速发展, TiNi 合金薄板的市场需求急剧增加, 尤其是厚度在 0.3 mm 以下的薄板原材料在微成形、微制造、微装备等高端领域应用更为广泛^[6-10]。但因 TiNi 合金薄板存在室温加工时高的脆性、低的延伸率等问题, 特别是冷变形过程中出现高的加工硬化率, 致使合金的塑性变形能力迅速降低, 很难实现大的连续塑性变形, 导致 TiNi 合金薄板无法满足性能和表面质量需求。

TiNi 合金存在高的加工硬化率与变形过程中组织发生应力诱导马氏体相变和应变马氏体稳定化有关^[11,12]。因此, 通过研究合金的显微组织演变规律和相变行为, 对提高 TiNi 合金塑性变形能力有极为重要的作用。Sinha 等^[13]研究了固溶处理和轧制变形 30% 后的 Ti-49at%Ni 合金组织, 与固溶态相比, 变形后组织中马氏体相的体积分数明显增加而合金的延伸率下降了 46%。Sharifi 等^[14]研究了冷轧变形量对 Ti-50at%Ni 合金组织和性能的影响, 发现相变温度区间随着变形量的增加而增大且组织中出现了大量的非晶相, 经过 400 °C/1 h 退火处理后, 组织的非晶相转变为纳米晶, 同时合金的延伸率增加。Ock 等^[15]研究了温轧对 Ti-

49.7at%Ni 合金相变行为的影响, 发现变形后组织中发生了 R 相变且相变温度随着变形量的增加而增大; Lim 等^[16]发现轧制变形量为 50% 的 Ti-51.1at%Ni 合金组织中出现了非晶相、马氏体相、奥氏体相, 经过 400 °C 退火处理后组织中马氏体相的体积分数明显减少; 而经过 600 °C 退火处理后组织中马氏体相的体积分数增加; Zhu 等^[17]将 Ti-50.8at%Ni 合金在 500 °C 下进行轧制, 发现变形后的组织中存在少量的条状马氏体且 TiNi 合金单次道次变形量为 21.6%。热处理和变形都可以对 TiNi 合金的显微组织和相变行为产生较大的影响。然而, 目前研究主要集中在热处理工艺对 TiNi 合金的组织 and 相变行为的影响, 而关于变形对合金的组织 and 相变行为的影响缺乏系统性研究。

本工作以冷轧态 TiNi 合金薄板为研究对象, 研究了冷变形量对 TiNi 合金的显微组织、相变行为以及力学性能的影响规律, 探讨了室温轧制 TiNi 合金的变形机制, 为 TiNi 合金超薄板轧制提供一定的理论依据和技术支撑。

1 实 验

所用实验材料为退火态 TiNi (Ti-50.6at%Ni) 合金。将 TiNi 合金板坯通过剪板机备料切割成 1.1 mm (*T*)×70 mm (*W*)×150 mm (*L*), 然后将其置于马氏炉中

收稿日期: 2021-10-27

基金项目: 陕西省重大科技专项 (2020ZDLGY12-09)

作者简介: 张 兵, 男, 1969 年生, 博士, 教授, 西安建筑科技大学冶金工程学院, 陕西 西安 710055, E-mail: r.zhang1112@163.com

在 700 °C 下保温 10 min, 随后迅速置于冷水中进行淬火处理, 形成固溶态的 TiNi 合金, 在室温下对固溶态合金采用四辊可逆式轧机进行多道次无中间退火轧制, 最终得到累积变形量分别为 20%、25%、30%、35%、40% 的 TiNi 合金薄板。

用 Olympus GX51 光学显微镜 (OM) 观察合金的显微组织, 腐蚀剂为 HF:HNO₃:H₂O=1:4:5; 采用 JEM-200CX 透射显微镜 (TEM) 观察奥氏体和马氏体精细组织, TEM 试样先机械研抛至 50 μm, 然后采用电解双喷减薄处理; 采用 Bruker D8 ADVANCE X 射线衍射仪 (XRD) 分析试样相组成, 扫描角度为 20°~100°, 扫描速度 3°/min; 通过示差扫描量热仪测定轧制态合金的相变过程, 升降温速率为 10 °C/min, 温度区间为 -80~80 °C, 采用切线法在 DSC 曲线上确定相变温度; 使用 Instron8801 动态疲劳机对 TiNi 合金薄板进行力学性能测试, 应变速率为 5.5×10⁻⁴ s⁻¹, 测试温度为 20 °C, 试样尺寸如图 1 所示。

2 结果与讨论

2.1 显微组织

图 2 为 TiNi 合金试样变形前后的金相组织。由图 2a 可见, 固溶态合金组织表现为均匀的等轴晶, 晶界清晰且晶粒内部没有条状组织, 平均晶粒尺寸为 20 μm。图 2b, 2b1 为累积变形量为 20% 的金相组织, 固溶态等轴晶组织沿轧制方向被拉长、破碎, 平均晶粒尺寸由 20 μm 减小到 11.5 μm, 且在晶粒内部出现了相互平行或者相互交错的孪晶板条组织, 这些孪晶板条从晶界的一端延伸到晶界的另一端, 把晶粒分割成若干个阶梯状或网络状结构。图 2c, 2c1 为累积变形量为 25% 的金相组织, 随变形量的增加, 晶粒被进一步拉长、破碎, 晶粒尺寸由 11.5 μm 减小到 8.6 μm, 值得注意的是累积变形量由 20% 增加到 25% 时, 晶粒内部的孪晶板条密度增加明显, 这是因为在变形初期, 应变量为 0<ε≤0.2 时, 合金组织主要通过滑移和应力诱导相变来协调变形, 当累积变形量达到 20% 时, 组织内部大量的位错塞积, 降低孪晶的形核能, 增加了孪晶的形核位置; 当变形量增加到 25% 时, 晶粒内部的孪晶密度明显增加。

图 2d, 2e, 2f 分别为累积变形量 30%、35%、40% 后的金相组织。从图中可见, 晶界逐渐消失, 晶粒表现出一定的取向性, 同时几乎所有晶粒内部都出现了孪晶板条状组织且分布更加密集。这主要是因为轧制变形过程中, 随变形量增大, 具有体心立方结构的晶体组织无法提供充足的滑移系来协调变形, 需要孪生机制进行协调变形, 使得晶粒内部出现了大量的孪晶,

当应变 ε>0.2 时, 组织中出现了高密度的孪晶板条组织, 同时位错密度继续增加, 合金以孪生和位错滑移相结合的变形机制进行塑性变形。栾佰峰等人^[18]在关于 β 钛合金的研究中也发现了类似现象。

图 3 为不同累积变形量试样的透射显微组织。图 3a, 3b 为未变形试样的显微组织及衍射斑点, 由图可见, 组织中仅含有奥氏体相, 晶粒内没有高密度位错出现。累积变形 20% 后的组织中包含有奥氏体相和马氏体相, 且在马氏体相的周围分布着高密度位错 (图 3c, 3d), 表明合金在累积变形量为 20% 的冷轧过程中组织发生了应力诱导马氏体相变。当累积变形量为 40% 时, 组织中出现了少量非晶相, 且在局部区域存在剪切变形带 (图 3e, 3f), 这是因为随着变形量增加, 马氏体相界面处分布的高密度位错导致局部组织出现了较大的应力集中。同时合金组织中出现纳米晶, 尺寸为 100~150 nm, 其周围分布着高密度位错 (如图 3f), 表明纳米晶的形成与大的塑性变形量产生的高密度位错有关。Nakayama 等^[11]研究表明 TiNi 合金冷变形量达到 50% 时马氏体相界面处最多可以出现的位错密度为 10¹³~10¹⁴ cm⁻²。

2.2 相变分析

图 4 为合金变形前后试样的 XRD 图谱。图 4a 为固溶态试样的 XRD 图谱, 从图中可以看出, 合金变形前组织中存在 B2 奥氏体相和 B19' 马氏体相, B2 奥氏体相存在 3 个明显的衍射峰, 衍射峰指数分别为 (110)、(211) 和 (220)。图 4b 为变形后合金的 XRD 图谱, 由图可得, 冷轧态 XRD 图谱中 B2 奥氏体相的 (220) 衍射峰消失, (110) 和 (211) 衍射峰强度随着变形量的增加而逐渐降低, 说明冷轧变形过程中组织发生了应力诱发奥氏体相向马氏体相的转变。

值得注意的是, 变形前母相 (110) 晶面的衍射峰位为 42.67°, 变形后母相奥氏体相的衍射峰位略向高角度方向偏移了 1°~1.5°, 新相马氏体相的衍射峰位没有偏移。这是由于合金母相中存在较大残余应力所致, 而新相中残余应力很小。

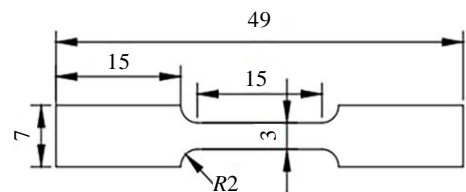


图 1 拉伸试样尺寸

Fig.1 Tensile specimen size (mm)

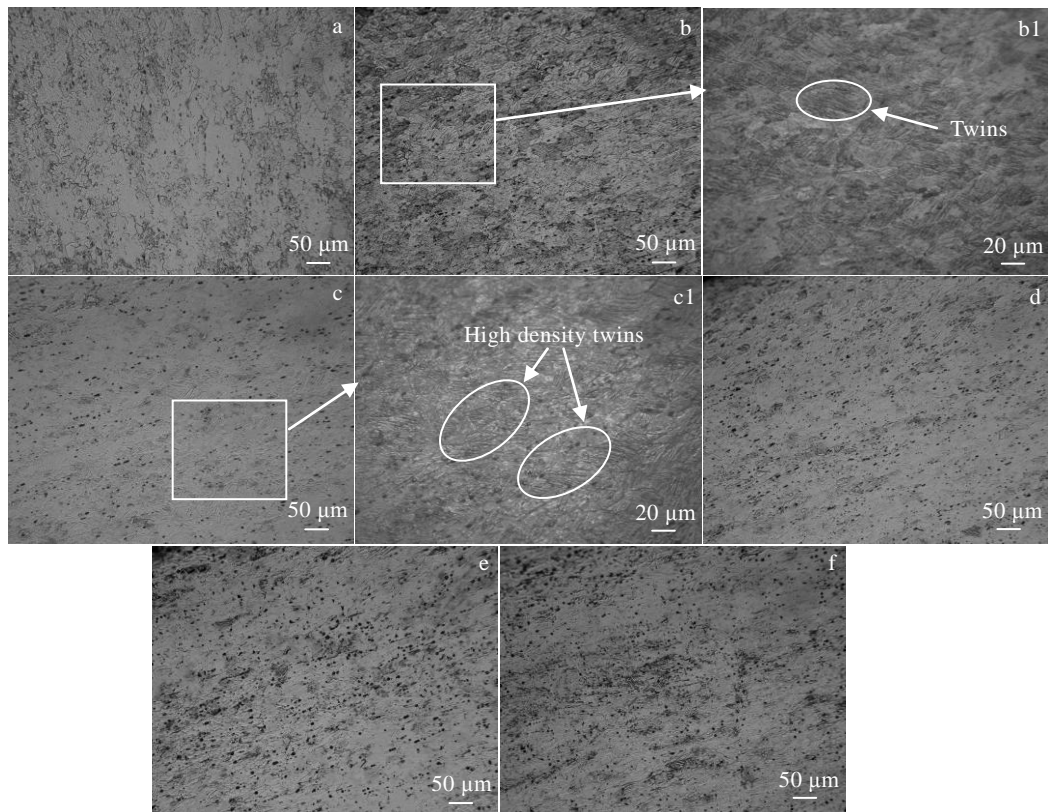


图 2 TiNi 合金不同冷轧变形量的金相组织

Fig.2 OM microstructures of the TiNi alloy samples after different deformation by cold rolling: (a) 0%, (b, b1) 20%, (c, c1) 25%, (d) 30%, (e) 35%, and (f) 40%

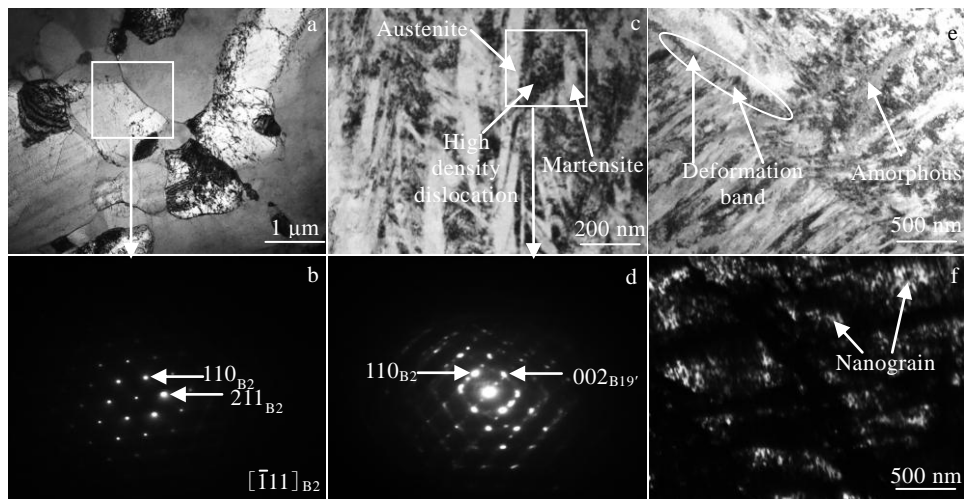


图 3 TiNi 合金不同冷轧变形量透射显微组织

Fig.3 TEM microstructures (a, c, e), SAED patterns (b, d) and dark field image (f) of the TiNi alloy after different deformation by cold rolling: (a, b) 0%, (c, d) 20%, and (e, f) 40%

图 5 为合金变形前后试样的 DSC 曲线。由图 5a 可见，变形前合金在加热过程中发生了 B19' 马氏体相向 B2 奥氏相转变，并有明显的相变峰出现，相变点温度为

$A_s = -19.5\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $A_f = 13.3\text{ }^\circ\text{C}$ ；冷却过程中发生了 B2 奥氏体相向 B19' 马氏体相转变，相变点温度为 $M_s = -19.2\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $M_f = -51.3\text{ }^\circ\text{C}$ 。由 A_f 温度和 M_s 温度可得出，固溶态母材

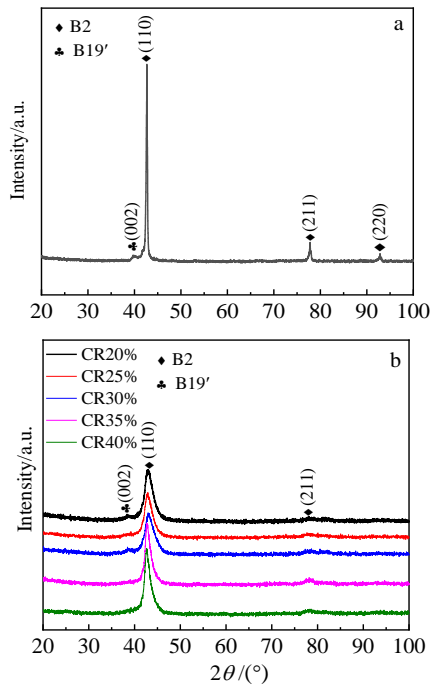


图 4 TiNi 合金不同变形量 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of the TiNi alloy after solution treatment (a) and different deformation by cold rolling (b)

的相变滞后为 32.5 °C。值得注意的是, 奥氏体相变温度 $A_f=13.3 < 20$ °C (XRD 实验测试温度), 说明 20 °C 下合金内部组织应全部为奥氏体组织, 但 XRD 结果显示室温下存在少量的马氏体相 (图 4a), 这主要是因为 A_f 与室温之间温差较小, 不足以提供 B19' 马氏体相完全转变为 B2 奥氏体相的驱动力, 导致室温下存在少量的 B19' 马氏体相^[14]。

由图 5b 可见, 累积变形量小于 30% 的合金在加热过程中出现了明显的逆马氏体相变峰, 相变温度 A_s 随着累积变形量的增加而增大, 表明轧制过程中出现了应变马氏体稳定化现象, 其主要原因是应变改变了合金内部弹性能, 使晶体缺陷增加所致^[19]。当累积变形量大于 30% 时, 没有观测到逆马氏体相变峰, 这是因为随着变形量的增大, 不均匀的塑性变形增加, 导致合金组织内部出现较大的残余应力, 抑制了马氏体逆相变^[20,21]。而在冷却过程中没有观测到马氏体相变峰, 这是因为累积变形量增加, 组织中出现了高密度位错, 阻碍了相变中相界面的移动从而抑制马氏体相变^[22]。

2.3 力学性能及变形机制

图 6 为合金变形前后试样的工程应力-工程应变曲线。图 6a 为变形前合金的工程应力-工程应变曲线, 分为 4 个阶段: I, 奥氏体相弹性变形阶段, 应变区间为

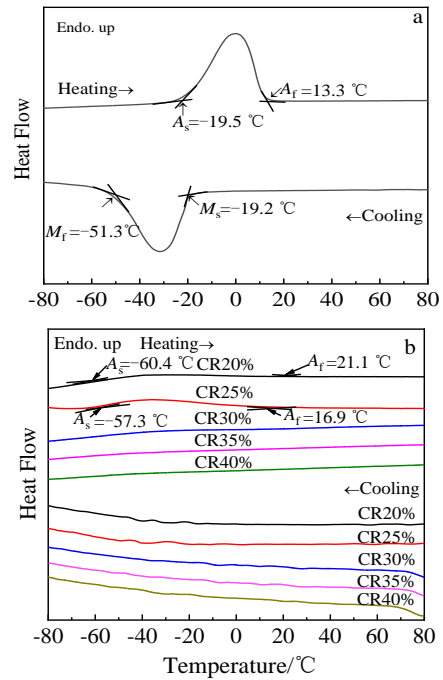


图 5 TiNi 合金不同变形量 DSC 曲线

Fig.5 DSC curves of the TiNi alloy after solution treatment (a) and different deformation by cold rolling (b)

0%~0.9%; II, 应力诱发马氏体相变阶段, 应变区间为 0.9%~6.65%, 且应力诱发马氏体相变的临界应力为 294 MPa; III, 奥氏体相和马氏体相的弹性变形阶段, 应变区间为 6.65%~7.45%; IV, 奥氏体相和马氏体相的塑性变形阶段, 塑性应变为 7.45%~51.31%。固溶态试样的工程应力-工程应变曲线完整地展示了 TiNi 合金在拉伸过程中 4 个不同的应变阶段。

图 6b 为变形后试样的工程应力-工程应变曲线, 仅展示出奥氏体相、马氏体相的弹性变形阶段和塑性变形阶段, 而没有表现出应力诱发马氏体相变阶段, 呈现连续屈服过程。这主要是因为合金在冷轧变形过程中, 轧制压力已经诱发了大量的马氏体相变, 导致组织内部马氏体相的体积分数趋于饱和, 且变形后的组织内部存在高密度位错, 阻碍了相界面的移动, 使得应力诱发马氏体相变阶段消失^[23]。

变形后合金的强度随着变形量的增加而增大, 当变形量为 40% 时, 合金的抗拉强度达到 1480 MPa, 与变形前相比, 提升了 58%。影响变形后 TiNi 合金力学性能的因素有 2 点: ① 细晶强化, 在轧制过程中, 固溶态等轴晶粒在轧制压力的作用下沿轧制方向拉长、破碎, 晶粒尺寸随着变形量的增加而逐渐减小, 晶粒内部存在高密度相互交织的孪晶组织对晶粒也具有有一

定的切割作用^[24], 导致晶粒进一步细化 (如图 2); ②加工硬化, 轧制过程中发生了应力诱发马氏体相变, 相界面对变形过程中位错滑移具有强烈的阻碍作用, 组织中存在着高密度的位错 (如图 3), 合金加工硬化明显增加。

图 7 为室温轧制下 TiNi 合金的变形机制示意图。变形前, 组织为单一奥氏体相 (如图 7 中 A 过程); 在变形初期 ($0 < \epsilon \leq 0.2$), 因诱发马氏体相变的临界应力小于位错滑移的临界应力, 奥氏体相发生应力诱发马氏体相变, 但由于变形的不均匀性, 局部区域受到的应力大于位错滑移的临界应力, 导致晶粒内产生了大量的位错 (如图 7 中 B 过程)。随着变形量的增加 ($0.2 < \epsilon < 0.3$), 组织中马氏体相的体积分数增加, 在马氏体相界面处集聚了高密度的位错, 形成大量的位错胞 (如图 7 中 C 过程)。当变形量为 $0.3 \leq \epsilon < 0.4$ 时, 由于位错胞对相界面移动的阻碍作用, 应力诱发马氏体相变不再发生, 马氏体相的体积分数不再增加, 组织中形成了具有低角度晶界的亚晶和高角度晶界的细小等轴晶粒 (如图 7 中 D 过程); 当变形量 ≥ 0.4 时, 在较大轧制压力作用下, 晶粒进一步细化形成了纳米晶和非晶相 (如图 7 中 E、F 过程)。

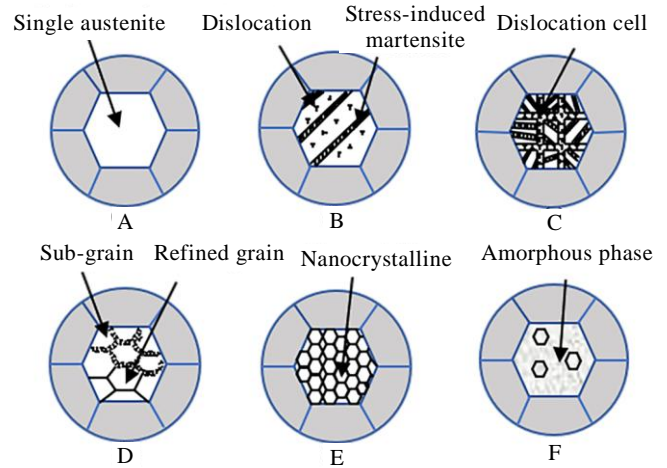


图 7 室温下 TiNi 合金轧制变形机制图

Fig.7 Rolling deformation mechanism diagram of the TiNi alloy at room temperature

3 结 论

1) TiNi 合金冷变形过程中, 组织发生了体心立方结构的 B2 奥氏体相向 B19' 马氏体相的转变, 晶粒中出现了高密度位错和用以协调变形的孪晶马氏体, 随变形的加剧, 组织中出现了较大的变形带、纳米晶和非晶相。

2) 冷轧态合金拉伸过程中仅包含奥氏体相、马氏体相的弹性变形和塑性变形 2 个阶段, 没有应力诱发马氏体相变阶段, 表现为连续的屈服过程, 合金的抗拉强度随着变形量的增加而增加, 最高达到 1480 MPa, 比变形前提高了 58%。

3) TiNi 合金在冷变形初期, 应变量为 $0 < \epsilon \leq 0.2$ 时, 合金组织中的位错密度随应变量的增加而增加, 而孪晶板条组织的密集程度变化不大, 合金的主要变形机制为应力诱导相变和位错滑移; 应变量为 $\epsilon > 0.2$ 时, 组织中出现了高密度的孪晶板条组织, 同时位错密度继续增加, 合金以孪生和位错滑移相结合的变形机制进行塑性变形。

参考文献 References

[1] Wang B, Kang G Z, Kan Q H *et al.* *Computational Materials Science*[J], 2018, 152: 85
 [2] Pushin V G, Stolyarov V V, Valiev R Z *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2005, 410-411: 386
 [3] Tsuchiya K, Hada Y, Koyano T *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2009, 60(9): 749
 [4] Pu Z, Du D, Wang K M *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2021, 812: 141 077
 [5] Liu S, Zhu J, Lin X D *et al.* *Materials Science and*

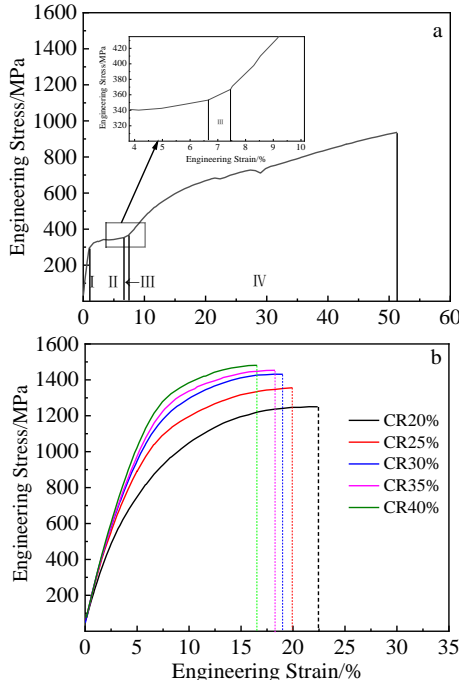


图 6 TiNi 合金不同变形量的工程应力-工程应变曲线

Fig.6 Tensile engineering stress-engineering strain curves of the TiNi alloy after solution treatment (a) and different deformation by cold rolling (b)

- Engineering A*[J], 2021, 799: 140-164
- [6] Mao Hu(毛 虎), Yang Hongliang(杨宏亮), Shi Xiaobin(史晓斌). *Materials Reports*(材料导报)[J], 2019, 33(13): 2237
- [7] Xiao Fei(肖 飞), Cheng Hong(陈 宏), Jin Xuejun(金学军) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2021, 57(1): 29
- [8] Jiang X Q, Fan X G, Zhan M *et al. Materials & Design*[J], 2021, 203: 109-589
- [9] Song Y W, Jin M J, Han X C *et al. Acta Materialia*[J], 2021, 205: 116-541
- [10] Yang Lipo(杨利坡), Zhang Hailong(张海龙), Zhang Yongshun(张永顺) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2021, 57(3): 295
- [11] Nakayama H, Tsuchiya K, Umemoto M. *Scripta Materialia*[J], 2001, 44(8): 1781
- [12] Zhang Y Q, Jiang S Y, Hu L *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2013, 559: 607
- [13] Sinha A, Mondal B, Chattopadhyay P P *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2013, 561: 338
- [14] Sharifi E M, Karimzadeh F, Kermanpur A *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2014, 607: 33
- [15] Ock J M, Kim J I. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2013, 577: S282
- [16] Lim Y G, Han S H, Choi E *et al. Materials Characterization*[J], 2018, 145: 284
- [17] Zhu R F, Tang G Y, Shi S Q *et al. Materials & Design*[J], 2013, 44: 606
- [18] Luan Baifeng(栾佰峰), Xie Hui(谢 辉), Liao Zhongni(廖仲尼) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(8): 2495
- [19] Li Yan(李 岩), Li Qiquan(李启泉), Xiong Chengyang(熊承阳) *et al. Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2019, 43(11): 1204
- [20] Chen Y C, Molnáróv O, Tyc O *et al. Acta Materialia*[J], 2019, 180: 243
- [21] Wang X B, Ze P, Yang Q *et al. Scripta Materialia*[J], 2019, 163: 61
- [22] Jiang S Y, Yu J B, Zhang Y Q *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2020, 30(5): 1325
- [23] Zhang J, Chen T, Li W *et al. Materials & Design*[J], 2020, 193: 108-875
- [24] Ding Ning(丁 宁), Wang Yunfeng(王云峰), Liu Ke(刘 轲) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2021, 57(8): 1000

Influence of Cold Rolling on Microstructure and Mechanical Properties of TiNi Alloy

Zhang Bing^{1,2}, Wang Jianping¹, Zhang Zhijuan¹, Zhao Tianli¹, Yang Xiaokang³, Wang Hai³, Qi Kai¹, Feng Hui³

(1. College of Metallurgy Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

(2. National & Local Engineering Researching Center for Functional Materials Processing, Xi'an 710055, China)

(3. Xi'an Saiteimai Titanium Industry Co., Ltd, Xi'an 710200, China)

Abstract: The effect of rolling at room temperature on the microstructure evolution and mechanical properties of TiNi alloy was investigated by optical microscopy (OM), X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry (DSC) and transmission electron microscopy (TEM) technique. And the rolling deformation mechanism of the alloy was discussed. The results indicate that the B2 austenite phase to B19' martensite phase transformation has occurred in the TiNi alloy during cold rolling process. When the deformation is intensified, the non-uniform deformation of microstructure increases, and nanocrystalline and amorphous phases appear. Cold-rolling TiNi alloy exhibits only the elastic deformation and plastic deformation stages of the austenite and martensite phases during the stretching process, and the stress-induced martensite phase-transformation disappears, showing a continuous yielding process. The TiNi alloy have different deformation mechanism at different strain stages. When the strain is $0 < \varepsilon \leq 0.2$, the main deformation mechanism of the alloy are stress-induced phase transformation and dislocation slip. When the strain is $\varepsilon > 0.2$, the deformation mechanism of alloy is the combination of twinning and dislocation slip.

Key words: TiNi alloy; cold rolling; martensite transformation; deformation mechanism

Corresponding author: Zhang Bing, Ph. D., Professor, College of Metallurgy Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, P. R. China, E-mail: r.zhang1112@163.com