

文章编号: 1004-0609(2006)06-1012-07

直流匀强电场作用下镍钛合金的高温变形行为^①

樊慧军¹, 陈国清¹, 周文龙¹, 吴承伟²

(1. 大连理工大学 材料科学与工程学院, 大连 116024;

2. 大连理工大学 工业装备结构分析国家重点实验室, 大连 116024)

摘 要: 在 600 ℃和较低应变速率下进行 NiTi 合金的拉伸实验, 研究了拉伸过程中外加电场 ($E = 1 \text{ kV/cm}$) 对其高温变形行为的影响。采用金相显微镜和扫描电镜对材料的微观组织进行分析。结果表明: 外加电场可有效降低 NiTi 合金的屈服强度和塑性变形的流动应力, 提高断裂延伸率; 同时外加电场有效地抑制了 NiTi 合金在塑性变形过程中空洞的形成。在 600 ℃, $2.6 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 下, 不加电场进行拉伸, 得到应力—应变曲线的周期性波浪曲线, 而在同样条件下施加电场时, 动态再结晶与应变硬化同时发生, 形成稳态的流动曲线。研究认为, 施加电场促进了 NiTi 合金高温塑性变形时的位错运动。

关键词: NiTi 合金; 直流电场; 高温变形; 应力—应变曲线

中图分类号: TG 146

文献标识码: A

High temperature deformation behavior of NiTi alloys in DC electric field

FAN Huir-jun¹, CHEN Guo-qing¹, ZHOU Wen-long¹, WU Cheng-wei²

(1. School of Materials Science and Engineering,

Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

2. National Key Laboratory of Structural Analysis for Industrial Equipment,

Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: The effects of a DC electric field up to 1kV/cm on the deformation behavior of NiTi alloys were determined at constant strain rate of $2.6 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ and temperature of 600 ℃. The microstructures were analyzed by metallomicroscopy and SEM. The results demonstrate that the application of electric field decreases the flow stress and the tensile strength and increases the tensile elongation. The existence of the electric field also suppresses the nucleation and growth of internal cavities in tension. When NiTi alloys are tensiled at 600 ℃, the dynamic recrystallization occurs. Without electric field, the stress-strain curves were characterized by periodical undee graph, while under the electric field the curves present steady state. When the deformation under the electric field, the strain hardening and recrystallization take place simultaneously, thus the flow stress curves exhibits steady state. Further analyses demonstrate that the applied electric field promotes the movement of the dislocations in elevated temperature tension.

Key words: NiTi alloys; DC electric field; high temperature deformation; stress—strain curve

镍钛合金因其优良的生物相容性、射线不透性、核磁共振无影响性、力学性能、腐蚀抗力、形

状记忆效应、超弹性和阻尼特性等, 应用范围涉及航空、航天、机械、电子、化工、能源、建筑等工程

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10477006)

收稿日期: 2005-09-30; 修订日期: 2006-01-18

通讯作者: 周文龙, 教授, 博士; 电话/传真: 0411-84709967; E-mail: wlzhou@dlut.edu.cn

领域以及民用和医学领域。但是, 镍钛合金的高温变形抗力大, 热加工成形窗口窄, 给管线型材应用造成了困难^[1-8]。针对这一难变形材料的高温成形方法, 在广泛的领域内开展探索研究一直是人们感兴趣的课题。

金属原子和晶体位错在电场作用下运动产生电致迁移和电致塑性现象。电致塑性效应使材料(包括各种金属材料和陶瓷材料等)在运动电子(电流或电场)的作用下变形抗力急剧下降并使塑性明显提高。近十几年来, 美国 Conrad 等^[9-15]长期致力于电致塑性效应的机理探索, 发现电流对原子迁移和位错运动均产生影响。对 99.8% Al_2O_3 、电解 Cu 片和 MgO 在相应温度和电场作用下拉伸变形及 TiAl 和 NaCl 在电场下压缩变形等实验研究发现, 以试样为正极, 电场作用使流动应力降低, 拉伸变形的断裂伸长率增大。在电解 Cu 片试样的中温和低温拉伸实验中, 发现电场作用降低了位错密度。对金属材料的超塑性变形研究表明, 电场具有抑制空洞的形核与长大的作用^[16, 17]。吴诗惇等^[18]对 LY12CZ 铝合金电场下超塑变形的实验研究表明, 强电场具有使晶粒长大的速率减慢、晶粒更趋于等轴化、空洞形核延迟、空洞体积分数减小和自由变形极限度提高等作用。胡卓超等^[19]对电场退火对 3104 铝合金板显微组织与再结晶组织影响的研究表明, 电场退火具有抑制铝合金板再结晶形核和长大的作用, 但并未改变其再结晶的形成机制。

对镍钛合金在电场下塑性变形行为的研究在国内外尚未见报道。本文作者考查了 NiTi 合金在直流匀强电场作用下的高温变形行为, 揭示其流动应力和塑性行为及微观组织的特征, 探讨了匀强电场对镍钛合金高温变形的影响机制。

1 实验

以纯金属 Ni(99.6%)和 Ti(99.5%)为原料, 采用真空感应熔炼, 制备 49.2% NiTi(摩尔分数)合金铸锭, 再经锻造成坯, 由线切割制成如图 1 所示的拉伸试样。拉伸实验装置如图 2 所示, 其中, 试样为零电位, 极板为负电位。拉伸实验变形温度为 600 ℃, 应变速率分别为 $\dot{\epsilon}=2.6\times10^{-2}\text{ s}^{-1}$, $\dot{\epsilon}=1.3\times10^{-1}\text{ s}^{-1}$, 施加的匀强电场强度 $E=1\text{ kV/cm}$ 。采用金相显微镜和扫描电镜对高温变形试样断口形貌及微观组织等进行了分析。试样浸蚀剂为氢氟酸+硝酸+蒸馏水(体积比为 1:4:5)的混合溶液。

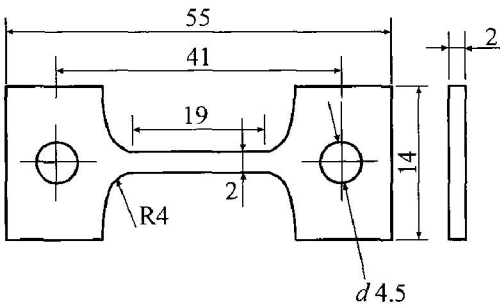


图 1 拉伸试样的示意图
Fig. 1 Schematic diagram of tensile specimen(mm)

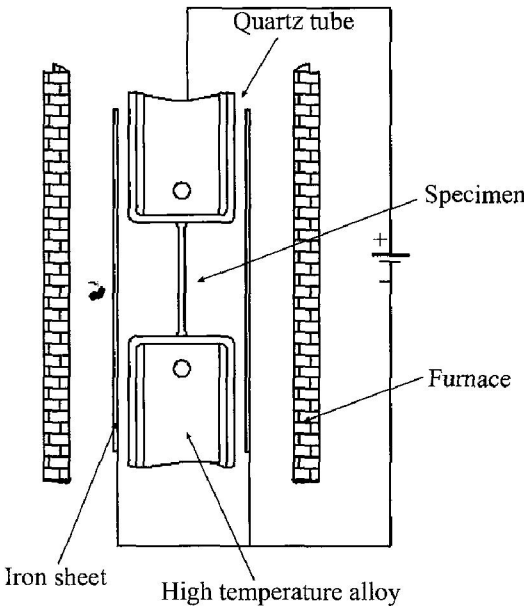


图 2 实验装置示意图
Fig. 2 Schematic diagram of experimental equipment

2 结果与讨论

2.1 高温变形行为

图 3 所示为不同应变速率下 NiTi 合金的应力—应变曲线。由图 3 可看出, NiTi 合金在 600 ℃拉伸时, 在发生屈服后的变形初始阶段, 流动应力都呈上升趋势, 发生加工硬化; 当变形量继续增加到强度最高点后, 流动应力随着塑性变形的进行呈下降趋势; 当变形的应变速率较低时($\dot{\epsilon}=2.6\times10^{-2}\text{ s}^{-1}$), 得到的应力—应变曲线呈明显的周期性波浪形; 而在较高的应变速率下($\dot{\epsilon}=1.3\times10^{-1}\text{ s}^{-1}$)应力—应变曲线为平滑型曲线。

应变速率对 NiTi 合金应力—应变曲线的显著影响是变形过程发生动态再结晶的结果。在 600 ℃较低应变速率拉伸时, 产生屈服后的最初阶段, 曲线

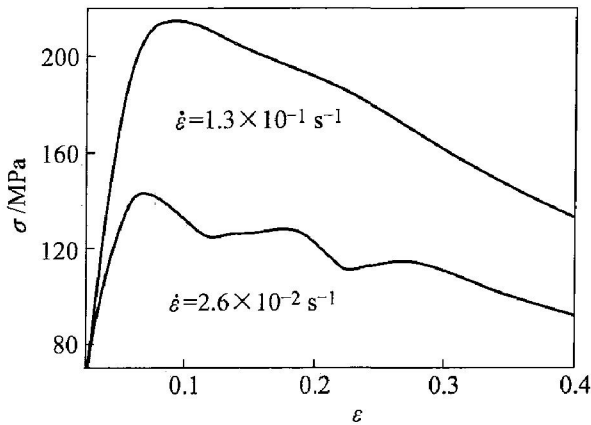


图3 不同应变速率下 NiTi 合金在 600 °C 时的应力—应变曲线

Fig. 3 Stress—strain curves of NiTi alloy at 600 °C under different strain rates

表现为显著下降,表明在材料屈服过程的初期,由晶粒内位错增殖引发了动态再结晶,这一过程发生位错多边化和新生晶粒,其结果导致晶内总位错密度减小。再结晶晶核长大依靠大角度的晶界迁移,晶界两侧的位错密度差决定晶界迁移的驱动力和速度。

当应变速率变形较低时,从正在生成的再结晶晶粒的中心到正在向前推进的晶界,应变能梯度较小。紧靠移动晶界的后方区域,由于还没有产生应变,位错密度很低,故移动晶界两侧的位错密度差与静态再结晶时没有较大的差别。如果形变产生的位错增殖速度相对较低,再结晶会暂时停止或减慢,即认为前一次再结晶的完成。此时再结晶晶粒内的中心部分进行变形时,随着变形程度的增加,其位错密度增加到一定程度(即加工硬化过程)后,新一轮新的再结晶开始在上一次再结晶晶粒内发生。且随着变形过程的进行,应变量逐渐增加,位错增殖产生形变硬化,流动应力呈增大趋势,即表现为流动应力曲线的上升阶段;而位错增值至一定程度后再次引发动态再结晶过程,流动应力再次呈现下降趋势,如此反复多次,形成了图3中的周期波浪形态。当应变速率较高时,由于在再结晶晶粒中心与正在移动晶界之间的应变能梯度较高,紧靠移动晶界后面(已再结晶)的地方,也产生一定程度的应变,位错密度也较高。这样移动着的晶界两侧位错密度差相应减小(与静态再结晶相比),再结晶驱动力在一定程度上下降,晶界迁移速度也减慢,在下次再结晶完成之前,再结晶晶粒长大并晶内形变达到一定程度,位错密度也增加到足够发生

另一次再结晶生核。这样就发生了新一次再结晶生核与生长。

在形变金属内各个形变的再结晶晶粒中心到第一次再结晶发生时运动着的晶界之间,存在变形程度不等区域,其应变量差异范围为零到略大于峰值应变 ϵ_p 之间,由此,加工硬化与再结晶得以同时发生,并使加工硬化速率与再结晶软化速率达成平衡,形成了平滑稳态的流动应力曲线。

图4所示为施加电场和没有电场情况下镍钛合金高温变形的应力—应变曲线。由图4可看出,在高温变形过程中,由于匀强电场的作用,屈服强度和流动应力明显降低,而断裂伸长率有所增加(没有电场时总应变量为0.51;施加电场时总应变量为0.58)。施加电场没有影响材料的弹性变形,即材料的弹性模量不发生变化;塑性变形阶段的流动应力变化斜率也没有显著改变,均呈现动态软化趋势。但差异在于:同样的变形温度(600 °C)和应变速率($2.6 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$)下的拉伸变形在没有施加电场时,流动应力呈现明显的波浪起伏状;而施加电场时,流动应力没有产生起伏变化,呈平滑稳态下降趋势。

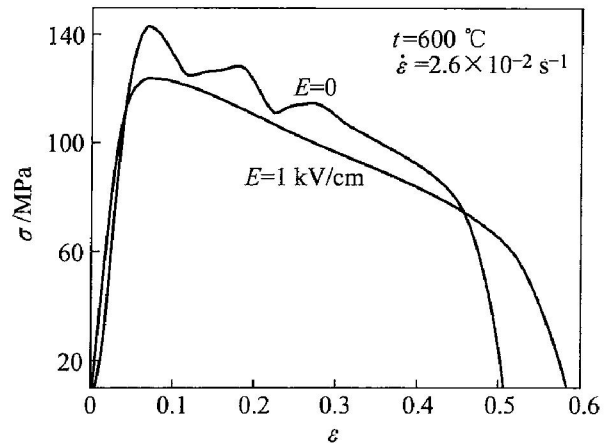


图4 施加电场和没有电场时 NiTi 合金高温变形的应力—应变曲线

Fig. 4 Stress—strain curves of NiTi alloy under condition with and without electric field

在施加电场的流动应力曲线中,没有形成的波浪形曲线,表明在形变过程中,位错增殖的形变硬化和动态回复及再结晶的形变软化同时进行,曲线呈平滑的稳态特征。说明在变形过程中,施加电场使得材料的屈服强度降低,位错的启动能减小,位错更容易运动和增殖,即位错密度的增大速率相对较快,这样,运动晶界两侧的位错密度差相应减小(与静态再结晶比较),再结晶驱动力减小,晶界的

迁移速度也减慢,在这次再结晶完成之前,再结晶晶粒的内位错密度也增加到足够发生另一次再结晶形核。因此,又进行了一次新的再结晶发生形核与长大。由此可见,在高温变形过程中,施加电场促进了位错的运动,使变形过程的动态再结晶连续发生,加工硬化速率与再结晶软化速率达到平衡,表现为稳定态的流动应力变化曲线。变形过程的流动应力降低和断裂伸长率增加应该都是匀强电场促进晶内位错运动的结果。

2.2 断裂特征

图 5 所示为拉伸过程施加电场与不加电场的试样断口形貌。由图 5 可看出,没有施加电场的拉伸试样断口呈现大小不同、深浅不一的韧窝,且分布密集,呈现典型的韧性断裂;而施加电场的试样断口只有较少的韧窝,且凸凹差别较大。

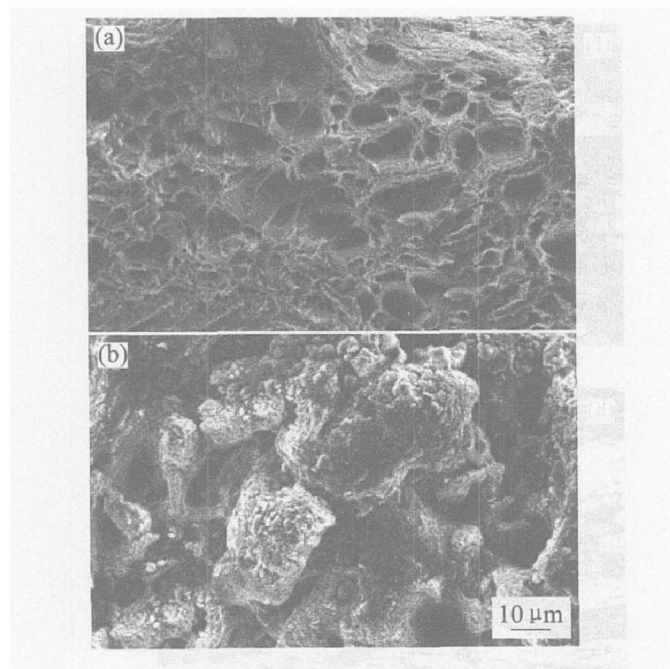


图 5 不加电场 (a) 和施加电场时 (b) 的拉伸断口形貌

Fig. 5 Fracture morphologies of tensile specimens without (a) and with electric field (b) ($t = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\dot{\epsilon} = 2.6 \times 10^{-2}\text{ s}^{-1}$)

一般认为金属多晶体在超塑性变形时发生的断裂是沿晶断裂的,而在高温下金属多晶体沿晶断裂的理论中,空位聚集-空洞连接理论比较符合超塑性变形时断裂过程的实际情况,主要包括空洞的形核、孤立空洞的长大、空洞的互相聚合或连接而导致断裂等几个阶段。空洞都是位于晶界上,特别是三叉晶界上或第二相粒子处。在这些地方由晶界滑移所引起的局部应力是集成的,是通过扩散或位错

运动的调节来消除的,如果晶界滑移速度超过了调节速度,就将引起空洞形核。断口上的韧窝是由于塑性变形中产生的空洞聚合或连接形成的,无电场时断口韧窝较密集,说明塑性变形过程中产生的空洞较多;而施加电场时断口韧窝较少,说明塑性变形过程中产生的空洞较少。表明在 NiTi 合金高温塑性变形中电场的施加抑制了空洞的形成,这与文献 [18] 的结论相一致。在高温塑性变形过程中电场的施加促进了位错的运动,更有效地缓解了晶界滑移所产生的局部集中应力,抑制了空洞的形核。而施加电场提高断裂伸长率也正是电场抑制空洞形核和长大的作用结果。

2.3 微观组织演变

图 6 所示为分别为无外加电场时,应变速率为 $2.6 \times 10^{-2}\text{ s}^{-1}$ 不同变形阶段(对应动态再结晶的不同阶段)的应力-应变曲线和变形结束后该试样的微观组织。图 6(i) 和 (j) 所示为外加电场时的应力-应变曲线(总应变量为 0.3)和对应的微观组织。

由图 6(b) 可知,左图无电场应力-应变曲线刚刚经过波浪峰值的阶段,此时右图晶粒呈现较长形状且等轴晶粒较少,说明在前一次动态再结晶完成后形成的等轴晶粒都随着拉伸过程的继续进行而被拉长,小的等轴晶粒只是又一次动态再结晶开始阶段形成的部分晶粒,此时也即刚刚经过形变硬化峰值,正在向第二次动态再结晶阶段过渡。由图 6(c) 可知,其应力-应变曲线正处在从波峰向波谷前进的中途中,此时图 6(d) 存在大量正在长大的等轴晶粒,说明此时正处在动态再结晶正在进行但还没有完成的阶段。图 6(e) 中的应力-应变曲线刚刚经过波浪谷底阶段,此时图 6(f) 中的晶粒存在大量较大的等轴晶粒,这表明动态再结晶刚刚完成。图 6(g) 中的应力-应变曲线从波谷底正在向波峰前进中途阶段,此时图 6(h) 存在大量较长形的晶粒,而等轴晶粒较少,说明前次再结晶晶粒沿拉伸方向被拉长,而变形程度还没有达到足以引起下一次再结晶的发生,也即正在发生形变硬化阶段。图 6(i) 所示为施加电场时中途停止得到的应力-应变曲线,此时图 6(j) 存在大量较小的不规则晶粒和一些长形晶粒,这说明由于电场的介入使 NiTi 合金在高温塑性变形过程中发生的动态再结晶与形变硬化同时进行,所以应力-应变曲线没有呈现周期性波浪形。

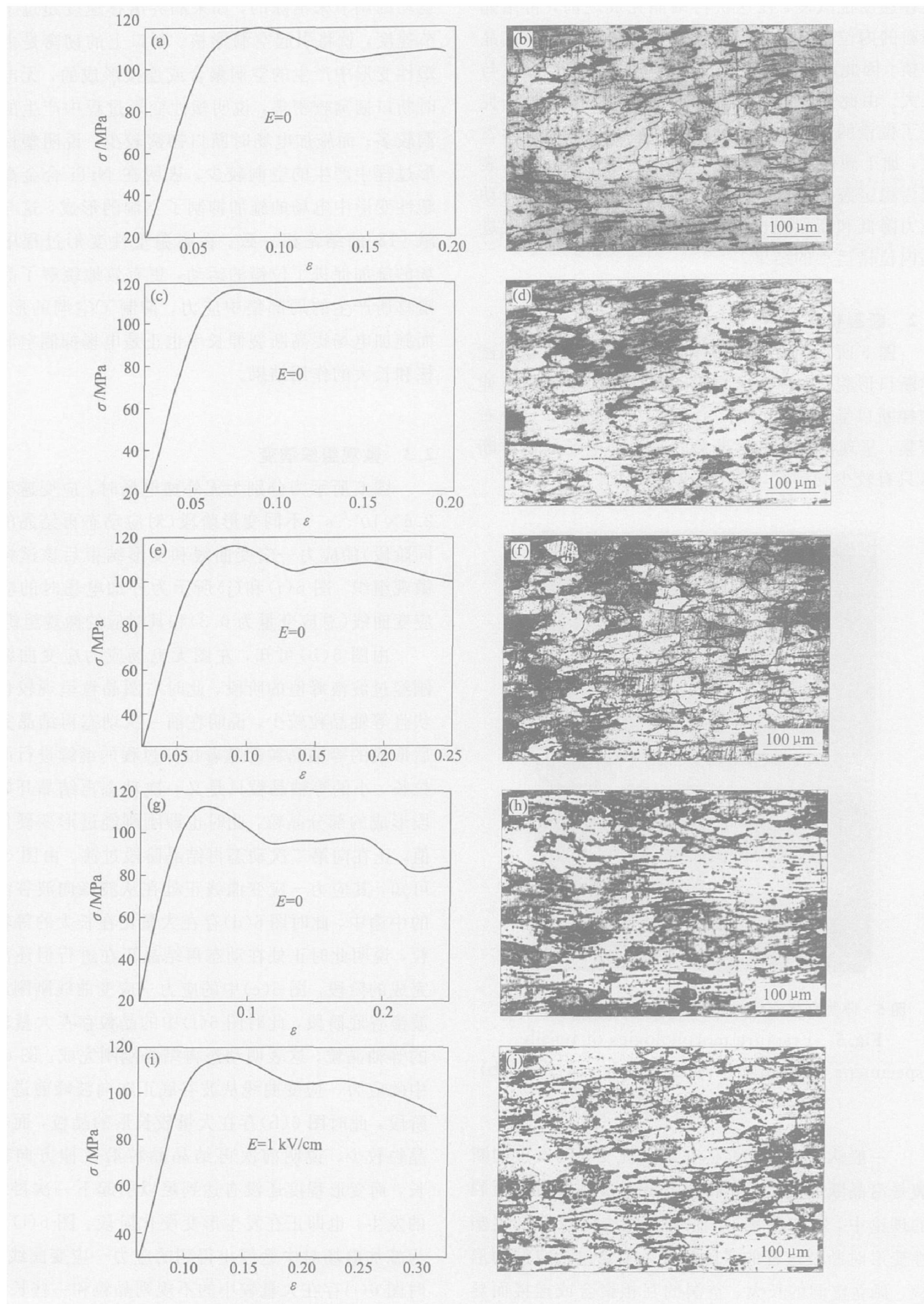


图6 不同变形阶段的应力—应变曲线和变形中止后对应试样的微观组织

Fig. 6 Stress—strain curves at different deformation stages((a), (c), (e), (g), (i)) and microstructures of corresponding specimens after deformation((b), (d), (f), (h), (j))
($t=600\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\dot{\varepsilon}=2.6\times10^{-2}\text{ s}^{-1}$)

图 4 中得出的电场的施加促进位错运动的推论正是产生这种现象的原因。

3 结论

1) 电场的施加降低了 NiTi 合金高温塑性变形过程中的屈服强度和流动应力。

2) NiTi 合金高温塑性变形过程中发生动态再结晶, 对于应变速率较低时应力应变曲线呈周期性波浪形, 施加电场作用则抑制了这种周期波浪变化使应力—应变曲线呈平滑稳态变化。

3) 电场的施加抑制了 NiTi 合金高温塑性变形过程中空洞的形核和长大。

REFERENCES

- [1] 赵连城, 郑玉峰. 形状记忆与超弹性镍钛合金的发展和应[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(1): 323 - 325.
ZHAO Lian-cheng, ZHENG Yu-feng. Development and applications of nickel-titanium alloys with shape memory effect and superelasticity [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(1): 323 - 325.
- [2] 吴廷斌, 江伯鸿. NiTi 形状记忆薄膜的应用及进展 [J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(2): 6 - 10.
WU Ting-bin, JIANG Bo-hong. Advancement in application research on NiTi shape memory thin films [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(2): 6 - 10.
- [3] 黄兵民, 王永前, 程建霞, 等. 近等原子比 NiTi 形状记忆合金的超弹性 [J]. 中国有色金属学报, 1996, 6(4): 136 - 139.
HUANG Bing-min, WANG Yong-qian, CHENG Jian-xia, et al. Pseudoelasticity of near-equiatomic NiTi shape memory alloy [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1996, 6(4): 136 - 139.
- [4] 徐久军, 严立, 朱新河, 等. NiTi 形状记忆合金沙蚀磨损的机敏行为 [J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(S1): 188 - 191.
XU Jiu-jun, YAN Li, ZHU Xin-he, et al. Smart behavior of NiTi shape memory alloy under sand-erosion wear [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(S1): 188 - 191.
- [5] 饶光斌, 王俭秋, 韩恩厚. 循环应力作用下 TiNi 形状记忆合金应力诱发相变行为演变原位研究 [J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(1): 12 - 18.
YAO Guang-bin, WANG Jian-qiu, HAN En-hou. In situ study of evolution of stress-induced martensitic transformation in TiNi shape memory alloy during cyclic deformation [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(1): 12 - 18.
- [6] 徐祖耀. 形状记忆材料 [M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2000.
XU Zuyao. Shape Memory Materials [M]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University Press, 2000.
- [7] 赵连城, 蔡伟, 郑玉峰. 合金的形状记忆效应与超弹性 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2002.
ZHAO Lian-cheng, CAI Wei, ZHEN Yu-feng. Shape Memory Effect and Superelasticity in Alloys [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2002.
- [8] 尚彦凌. NiTi 形状记忆合金的加工方法 [J]. 金属成形工艺, 2000, 18(3): 3 - 5.
SHANG Yan-ling. Processing method of NiTi shape memory alloys [J]. Metal Forming Technology, 2000, 18(3): 3 - 5.
- [9] Conrad H, Yang D. Influence of an electric field on the plastic deformation of fine-grained MgO at high homologous temperatures [J]. Acta Mater, 2000, 48: 4045 - 4052.
- [10] Yang D, Conrad H. Plastic deformation of fine-grained Al₂O₃ in the presence of an electric field [J]. Scripta Materialia, 1999, 41(4): 397 - 401.
- [11] Yang D, Conrad H. Exploratory study into the effects of an electric field and of high current density electropulsing on the plastic deformation of TiAl [J]. Intermetallics, 2001, 9: 943 - 947.
- [12] Conrad H, Yang D. Effect of an electric field on the plastic deformation kinetics of electrodeposited Cu at low and intermediate temperatures [J]. Acta Materialia, 2002, 50: 2851 - 1866.
- [13] Conrad H, Yang D. Effect of an electric field on the plastic deformation and fracture of polycrystalline NaCl [J]. Mater Sci Eng A, 1997, A225: 173 - 183.
- [14] Conrad H. Thermally activated plastic flow of metals and ceramics with an electric field or current [J]. Mater Sci Eng A, 2002, A322: 100 - 107.
- [15] Li S, Conrad H. Electric field strengthening during superplastic creep of Zn-5% Al: a negative electroplastic effect [J]. Scripta Materialia, 1998, 39(7): 847 - 851.

- [16] 徐俊. 电场热处理对 IF 深冲钢板和 42 CrMo 钢显微组织、织构及性能的影响[D]. 沈阳: 东北大学, 2003.
- XU Jun. Effects of Electric Field Heat Treatment on Microstructures, Textures and Properties of IF Steel Sheet and Steel 42CrMo[D]. Shenyang: North East University, 2003.
- [17] Conrad H. Electroplasticity in metals and ceramics [J]. Mater Sci Eng A, 2000, A287: 276 - 287.
- [18] 吴诗惇. 金属超塑性变形理论[M]. 北京: 国防工业出版社, 1997.
- WU Shidun. The Theory of Metal Superplastic Deformation[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 1997.
- [19] 胡卓超, 赵骧, 左良, 等. 电场退火对 3104 铝合金板显微组织与再结晶织构的影响[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(8): 1366 - 1371.
- HU Zhuo-chao, ZHAO Xiang, ZUO Liang, et al. Effects of electric field annealing on microstructure and recrystallization texture of 3104 aluminum alloy sheets[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(8): 1366 - 1371.

(编辑 李艳红)