

医用镍钛合金温变形过程中的 本构关系和组织演变

朱绍珍^{1,2}, 王 杰³

(1. 西安诺博尔稀贵金属股份有限公司, 陕西 西安 710201; 2. 西部金属材料股份有限公司, 陕西 西安 710201; 3. 沈阳航空航天大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110136)

摘 要:为研究医用镍钛合金的温变形行为, 利用 Gleeble-3800 热模拟试验机对其进行压缩试验, 获得了合金压缩过程的真应力-真应变曲线, 分析了合金在变形过程中的本构关系和微观组织演变过程, 并建立了加工图, 确定出较好的加工参数。结果表明, 动态回复和再结晶是压缩变形过程中主要的软化机制, 当 $30 \leq \ln Z \leq 42$ 时, 合金发生动态回复, 当 $23 \leq \ln Z \leq 26$ 时, 合金发生动态再结晶。根据合金微观组织分析结果及热加工图, 合金在较低应变速率和较高温度下变形时具有良好的塑性变形能力和细小的再结晶组织, 合金较好的两个变形工艺参数区域为: 区域 1 为变形温度 935 ~ 1 045 K, 应变速率 $0.001 \sim 0.004 \text{ s}^{-1}$; 区域 2 为变形温度 1 045 ~ 1 073 K, 应变速率 $0.003 \sim 0.03 \text{ s}^{-1}$ 。

关键词:医用镍钛合金; 热压缩变形; 本构方程; 加工图; 微观组织

中图分类号: TF823, TG301

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2022)06-0051-07

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2022.06.008

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Constitutive relationship analysis and microstructural evolution of biomedical Ni-Ti alloy during warm deformation

Zhu Shaozhen^{1,2}, Wang Jie³

(1. Xi'an Noble Rare Metal Materials Co., Ltd., Xi'an 710201, Shaanxi, China; 2. Western Metal Materials Co., Ltd., Xi'an 710201, Shaanxi, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, Liaoning, China)

Abstract: In order to study warm deformation behavior of the biomedical Ni-Ti alloy, compression tests were performed on a Gleeble-3800 thermal simulator. The true stress-true strain curves were obtained. The constitutive relationship and microstructures evolution during the deformation were analyzed. The processing map was established and optimum parameters for warm deformation were determined. The results show that dynamic recovery and recrystallization are the main softening mechanism during compression. Dynamic recovery occurs when $30 \leq \ln Z \leq 42$ and recrystallization occurs when $23 \leq \ln Z \leq 26$. According to the microstructural analysis and processing map, the alloy shows better workability and fine recrystallized microstructures at low strain rates and high deformation temperatures. And the optimum deformation parameters of the alloy were determined as follows: domain 1 occurs in the temperature range of 935-1 045 K and the strain rate range of $0.001-0.004 \text{ s}^{-1}$, and domain 2 occurs in the deformation temperature range of 1 045-1 073 K and strain rate range of $0.003-0.03 \text{ s}^{-1}$.

收稿日期: 2022-06-02

基金项目: 西安市博士后创新基地项目 (2019-5)。

作者简介: 朱绍珍, 1988 年出生, 男, 山东枣庄人, 博士, 工程师, 主要研究方向: 稀贵金属材料加工, E-mail: szzhu12s@alum.imr.ac.cn。

Key words: biomedical Ni-Ti alloy, hot compression deformation, constitutive equation, processing map, microstructure

0 引言

近等原子比镍钛形状记忆合金(简称镍钛合金)广泛应用于生物医疗领域^[1-2]。近年来,复杂精准的微创介入医疗对仪器和耗材提出了更精确可靠的要求,为镍钛合金在生物医疗领域的应用提供了巨大的机遇^[3]。其中,采用激光切割镍钛合金细径薄壁管材制备的血管支架具有较高的强度和径向支撑力以及特殊的形状恢复能力,表现出良好的应用前景^[4]。

镍钛合金室温变形抗力大,加工硬化速率快,合金管材在冷加工过程中易开裂,因此医用镍钛合金细径薄壁管材的制备一直是塑性加工领域的难点^[5-6]。温轧是指在介于冷轧与热轧之间的温度范围内对金属进行塑性变形,兼具冷轧和热轧的优点,具有显著的工艺优势。目前,管材温轧已经成功应用于小规格难变形的钼管和钛管^[7]的制备。因此,采用温轧方法制备镍钛合金细径薄壁管材在理论上是可行的。

加工参数对镍钛合金的组织及性能具有重要影响,深入了解合金在不同变形参数下的变形行为,对于合理设计加工工艺参数,实现其变形过程的精准控制具有重要意义。受轧机轧辊和芯棒耐热性能的限制,目前管材温轧的轧制温度一般在 773 ~ 1 073 K,但是目前针对镍钛合金变形行为的研究大多集中在 973 K 及以上的温度范围。Morakabati 等^[8]研究了 973 ~ 1 373 K 温度范围镍钛合金的热变形行为,并建立合金的热加工图。Shamsolhodaei 等^[9]分别采用修正的 Zerilli-Armstrong 模型和 Arrhenius 模型描述镍钛合金在 973 ~ 1 373 K 温度范围内的流变行为。Mirzadeh 等^[10]分析镍钛合金在 973 ~ 1 273 K 温度范围的压缩应力应变曲线,确定了合金发生动态再结晶的临界应变和临界应力。此外,针对镍钛合金在 1 073 K 以下的微观组织研究较少,特别是合金在 973 K 温度以下变形的微观组织研究报道极少。

为了补充合金在温变形过程中数据参数,为合理制定合金细径薄壁管材的温轧工艺参数提供理论参考。笔者采用热模拟机对镍钛合金进行压缩试验,研究其在应变速率 0.001 ~ 1 s⁻¹ 和变形温度 773 ~ 1 073 K 条件下的温变形行为,建立其变形过程中的

本构关系,分析其微观组织演变过程。

1 试验材料及方法

试验所用医用镍钛合金棒材的化学成分如表 1 所示。热压缩应变速率为 0.001、0.01、0.1 s⁻¹ 和 1 s⁻¹,变形温度为 773、873、973 K 和 1 073 K,压缩变形量为 0.5。试验设备为 Gleeble-3800 热模拟试验机。将热压缩后的样品沿压缩轴线方向剖开,之后将剖面研磨、抛光和腐蚀,腐蚀剂配比为 1 mL 氢氟酸、4 mL 硝酸和 5 mL 水,采用金相显微镜对样品的微观组织进行分析。

表 1 镍钛合金的化学成分
Table 1 Chemical compositions of the Ni-Ti alloy %

| Ni | C | N | O | Ti |
|-------|-------|--------|-------|----|
| 55.99 | 0.009 | <0.003 | 0.032 | 余量 |

2 结果与讨论

2.1 真应力-真应变曲线

镍钛合金压缩变形真应力-真应变曲线如图 1 所示。由图 1 可见,随着应变的增加,应力先急剧增大并达到峰值(即为峰值应力),之后应力又逐渐减小,最后进入稳态流变阶段。此外,还可以发现,峰值应力和峰值应变均随变形温度的提高而变小。变形温度越高,原子热振动及扩散速率增加,位错的攀移、滑移和重排更加容易,更易发生动态软化过程^[11]。变形温度一定时,除了变形温度为 773 K 时的情况,其它参数下的峰值应力和峰值应变均随应变速率的提高而增大。应变速率越大,在相同的位错增值积累条件下,合金发生动态软化的时间减少,造成峰值应力的增加和软化阶段的推迟。值得注意的是,当变形温度为 773 K,应变速率从 0.1 s⁻¹ 提高到 1 s⁻¹,峰值应力从 884 MPa 减小到 880 MPa,峰值应变从 0.29 减小到 0.16,这可能是由于在高应变速率(1 s⁻¹)的变形条件下,合金内部塑性变形产生的热量不能及时耗散至压头及周围环境中,造成合金内部局部温度过高,促进合金动态软化过程,引发局部塑性变形,进而降低峰值应力和峰值应变^[12-13]。而在低应变速率(小于 1 s⁻¹)的变形条件下,变形时间较长,大部分的变形热能够通过对流和辐射来耗散,试样温度相对更均匀^[14]。

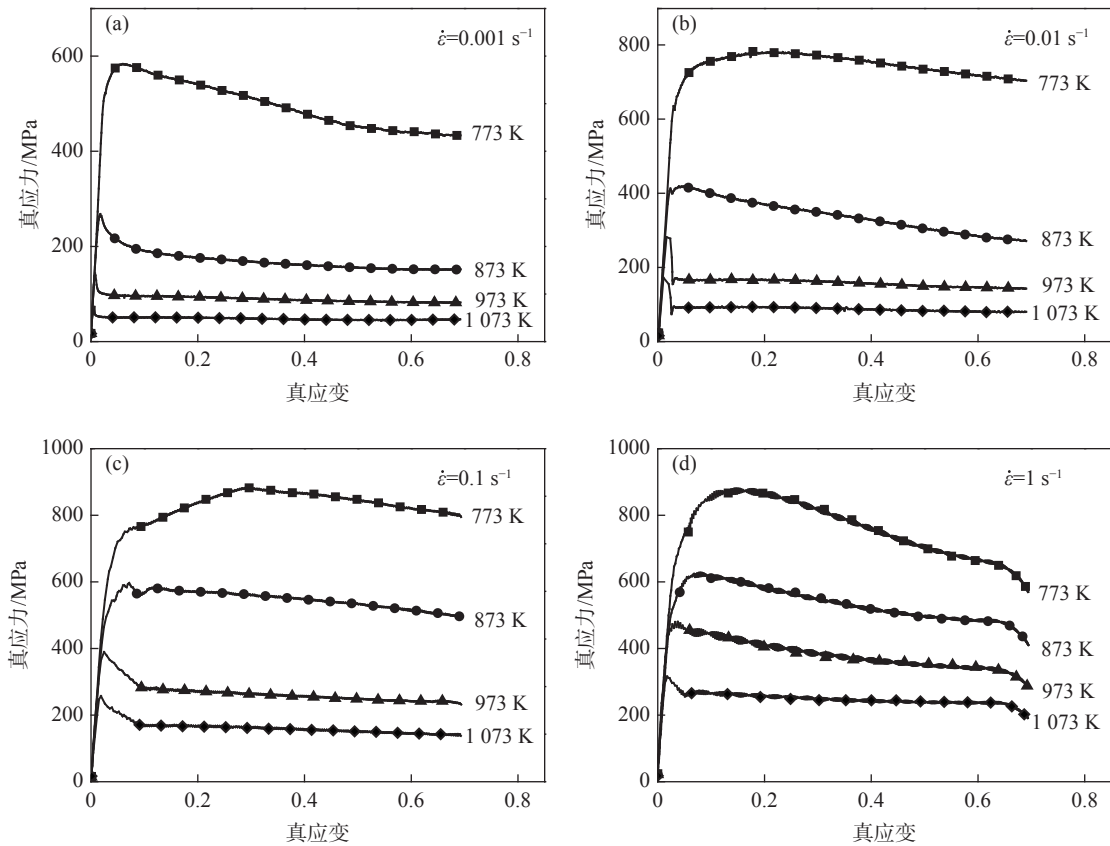


图 1 镍钛合金压缩变形真应力-真应变曲线
Fig. 1 True stress-true strain curves of Ni-Ti alloy obtained by compression tests

2.2 本构关系分析

本构方程对确定合金合适的加工参数具有重要意义。在合金的热变形过程中, 按应力水平的不同, 描述变形参数对合金的流变应力影响规律的方程如下所示:

$$\dot{\epsilon} = A_1 \sigma^{n_1} \exp(-Q/RT) \tag{1}$$

$$\dot{\epsilon} = A_2 \exp(\beta\sigma) \exp(-Q/RT) \tag{2}$$

$$\dot{\epsilon} = A_3 [\sinh(\alpha\sigma)]^n \exp(-Q/RT) \tag{3}$$

其中, 公式(1)为适用于低应力水平的幂指数函数, 公式(2)为适用于高应力水平的指数函数, 而公式(3)为适用于整个应力范围的双曲正弦函数。公式中 T 为变形温度, Q 为变形激活能, σ 为流变应力, $\dot{\epsilon}$ 为应变速率, R 为理想气体常数, A_1 、 A_2 、 A_3 、 α 、 β 、 n 和 n_1 为材料常数, 且 $\alpha = \beta/n_1$ 。在合金热压缩过程中, 稳态流变应力和峰值应力为确定加工工艺的重要参数, 但是由于稳态流变应力数据难以准确获得, 因此一般采用峰值应力 σ_p 来描述流变应力。

为了计算材料常数与变形激活能, 分别将公式(1)、公式(2)和公式(3)取对数得到下式:

$$\ln \dot{\epsilon} = \ln A_1 + n_1 \ln \sigma_p - Q/RT \tag{4}$$

$$\ln \dot{\epsilon} = \ln A_2 + \beta \sigma_p - Q/RT \tag{5}$$

$$\ln \dot{\epsilon} = \ln A_3 + n \ln [\sinh(\alpha \sigma_p)] - Q/RT \tag{6}$$

图 2 为压缩过程中变形参数之间的关系曲线, 根据图中 $\ln \sigma_p - \ln \dot{\epsilon}$ 和 $\sigma_p - \ln \dot{\epsilon}$ 的关系可得 $n_1 = 8.803$, $\beta = 0.0225 \text{ MPa}^{-1}$, 进而得到 $\alpha = \beta/n_1 = 0.00256 \text{ MPa}^{-1}$ 。

对公式(6)求偏微分获得变形激活能 Q 的表达式为:

$$Q = R \left\{ \frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \ln [\sinh(\alpha \sigma_p)]} \right\}_T \left\{ \frac{\partial \ln [\sinh(\alpha \sigma_p)]}{\partial (1/T)} \right\}_{\dot{\epsilon}} \tag{7}$$

根据图 3 中 $\ln [\sinh(\alpha \sigma_p)] - T$ 和 $\ln [\sinh(\alpha \sigma_p)] - \ln \dot{\epsilon}$ 的关系可得合金在变形温度为 773 ~ 1073 K 和应变速率为 0.001 ~ 1 s⁻¹ 下变形激活能 $Q = 267.98 \text{ kJ/mol}$ 。

为了能够综合考虑变形参数对塑性变形过程的影响, 引入 Z 参数, 其数学表达式如下:

$$Z = \dot{\epsilon} \exp(Q/RT) = A [\sinh(\alpha \sigma_p)]^n \tag{8}$$

对式(8)两边取对数, 可得:

$$\ln Z = \ln A + n \ln [\sinh(\alpha \sigma_p)] \tag{9}$$

图 3 为 Z 参数与 $\ln [\sinh(\alpha \sigma_p)]$ 之间的关系曲线,

其截距为 30.92, 即 $A=2.68 \times 10^{13}$, 可以得到镍钛合金在 773 ~ 1 073 K 的温度范围内热变形本构方程为:

$$\dot{\epsilon} = 2.68 \times 10^{13} [\sinh(0.00256\sigma_p)]^{8.803} \exp(-267980/RT) \quad (10)$$

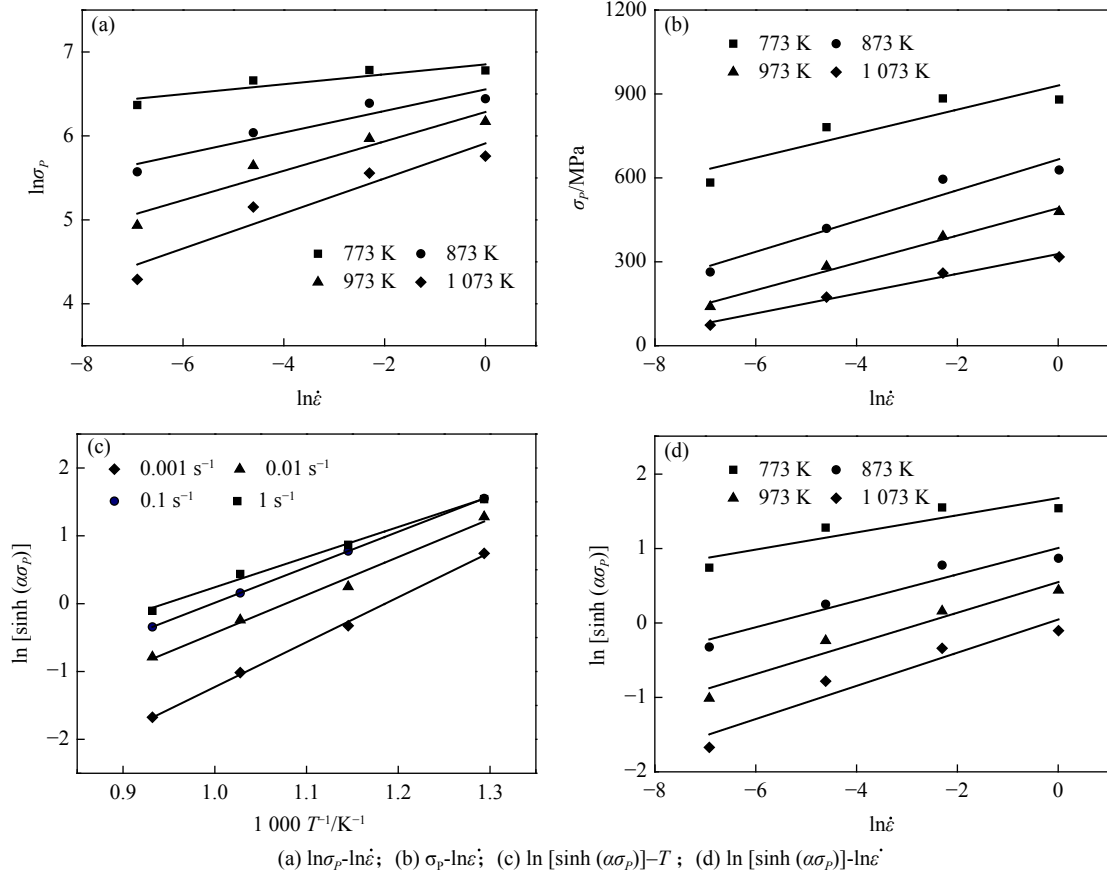


图 2 热压缩过程中变形参数之间的关系曲线
Fig. 2 Relationships among deformation parameters during hot compression

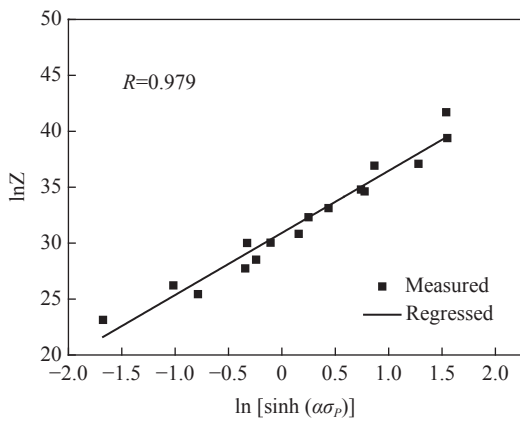


图 3 $\ln Z$ 与 $\ln[\sinh(\alpha\sigma_p)]$ 的关系曲线
Fig. 3 Relationships between $\ln Z$ and $\ln[\sinh(\alpha\sigma_p)]$

2.3 合金热压缩变形后的微观组织

图 4~7 分别为合金在 773、873、973 K 和 1 073 K 变形温度下压缩变形后的显微组织。由图可见, 不同参数下变形后的微观组织存在明显差异, 当变形温度为 773 K 和 873 K 时, 合金在高应变速率(1 s^{-1})

和低应变速率(0.001 s^{-1})下变形时, 原始晶粒在轴向压力作用下均被拉长, 其组织呈纤维状特征, 软化机制以动态回复为主。当变形温度增加到 973 K 时, 在高应变速率(0.1 s^{-1} 和 1 s^{-1})条件下, 合金仍具有纤维状组织, 当应变速率为 0.01 s^{-1} 时, 原始晶粒晶界出现明显的凸出特性, 形成明显的锯齿状结构, 这是由于原始晶粒晶界两侧在变形过程中位错密度不同, 这种差异会导致位错密度低的区域向位错密度高的区域凸出, 晶界扫过的区域储存能全部释放, 成为再结晶晶核, 此时合金开始发生动态再结晶过程。当应变速率为 0.001 s^{-1} 时, 可在原始晶粒的晶界处观察到大量再结晶晶粒, 该条件下软化机制主要为动态再结晶。当变形温度增加到 1 073 K 时, 合金在低应变速率(0.001 s^{-1} 和 0.01 s^{-1})条件下变形后, 纤维状组织完全消失, 整个变形组织已经被细小均匀的等轴晶取代, 表明合金发生了完全的动态再结晶。

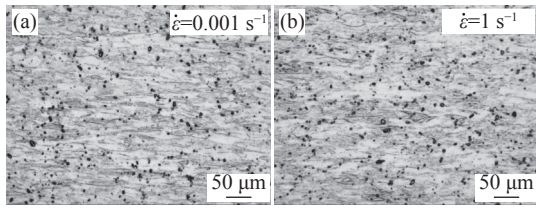


图 4 合金在 773 K 下变形后的显微组织
Fig. 4 Microstructures of alloy deformed at 773 K

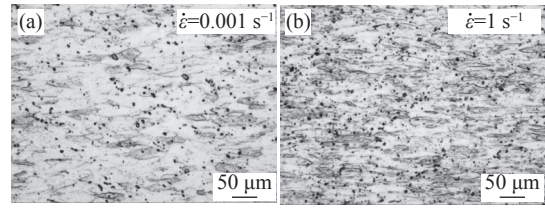


图 5 合金在 873 K 下变形后的显微组织
Fig. 5 Microstructures of alloy deformed at 873 K

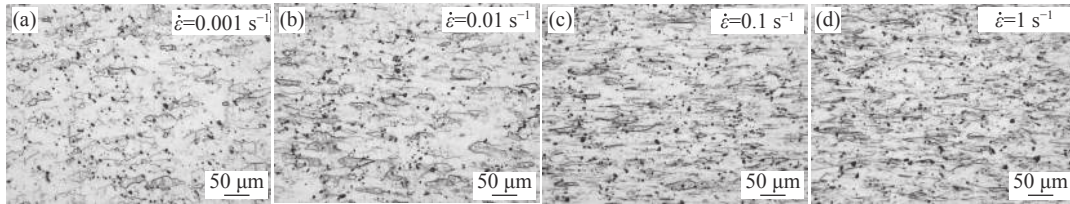


图 6 合金在 973 K 下变形后的显微组织
Fig. 6 Microstructures of alloy deformed at 973 K

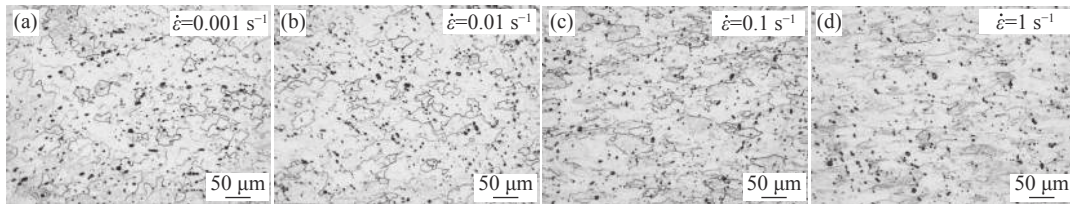


图 7 合金在 1 073 K 下变形后的显微组织
Fig. 7 Microstructures of alloy deformed at 1 073 K

动态回复和动态再结晶是两个互相竞争的过程, 而这两个过程又与变形参数密切相关, 镍钛合金在何种变形参数下发生动态回复或动态再结晶目前仍未有量化依据, 大多数研究仍以简单描述为主, 为了揭示其中关系, 本文引入 Z 参数来表述变形温度和应变速率对镍钛合金塑性变形过程的影响^[15]。根据上文中的公式(8)计算不同变形参数下的 $\ln Z$ 值, 结果如图 8 所示。结合合金压缩变形后的显微组织可以看出, 在本试验条件下, 当 $30 \leq \ln Z \leq 42$ 时, 合金发生动态回复, 当 $23 \leq \ln Z \leq 26$ 时, 合金发生动态再结晶。

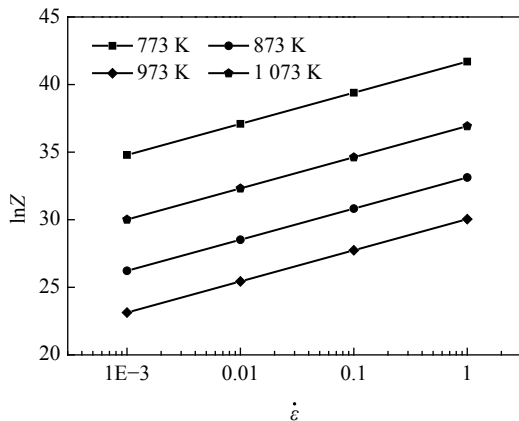


图 8 $\ln Z$ 与变形参数之间的关系
Fig. 8 Relationships between $\ln Z$ and deformation parameters

2.4 热加工图构建与分析

基于动态材料模型绘制合金在塑性变形过程中的加工图能对其加工性进行评估, 为制定加工参数避免加工缺陷提供理论依据^[16]。

根据动态材料模型, 功率耗散效率 η 可以表征能量耗散特征与微观组织之间的关系, 其表达式如下:

$$n = \frac{m}{m+1} \quad (11)$$

式中, m 为应变速率敏感指数, 其表达式如下:

$$m = \frac{\partial \ln \sigma}{\partial \ln \dot{\epsilon}} \quad (12)$$

功率耗散效率随变形参数的变化构成功率耗散图。功率耗散效率值越大并不完全意味着合金热加工性越好, 还需结合失稳判据来分析。目前多数学者采用的是 Prasad 建立的不稳定性判据, 其失稳判据表达式为^[17-18]:

$$\xi(\dot{\epsilon}) = \frac{\partial \ln \left(\frac{m}{m+1} \right)}{\partial \ln \dot{\epsilon}} + m < 0 \quad (13)$$

流变失稳参数与变形温度、应变速率之间的对应关系构成了流变失稳图, 用于预测合金在变形过程中的流变失稳区域。将功率耗散图与流变失稳图叠加就得到加工图。

图9为镍钛合金在不同应变下的加工图,图中等值轮廓线上的数值是功率耗散效率 η ,阴影区域(即 $\zeta < 0$ 的区域)为发生流动失稳区域。一般来讲,较高的 η 值说明合金具有较好的加工性能,两种应变下的高 η 值均分布于中高变形温度和中低应变速率的范围内,结合上文中合金的变形组织图片,变形参数处于该区域时,合金易发生动态再结晶。此外,从图9还可以看出,热压缩的失稳区主要集中在高应变速率和低变形温度的区域内,此变形参数范围内,塑性变形过程中产生的热量不能及时耗散,导致

局部温升过大,造成严重的局部塑性变形,从而造成样品失效。此外,随着应变的增加,合金的变形失稳区域逐渐扩大。根据以上分析,结合合金热加工图及其变形组织,为了获得更好的变形组织,合金应在较低的应变速率和较高的变形温度下进行塑性加工,建议的塑性加工参数为变形温度为935~1045 K、应变速率为0.001~0.004 s⁻¹和变形温度为1045~1073 K、应变速率为0.003~0.03 s⁻¹的两个区域,在该区域内进行塑性加工,保证合金具有较高的功率耗散效率和细小的再结晶组织。

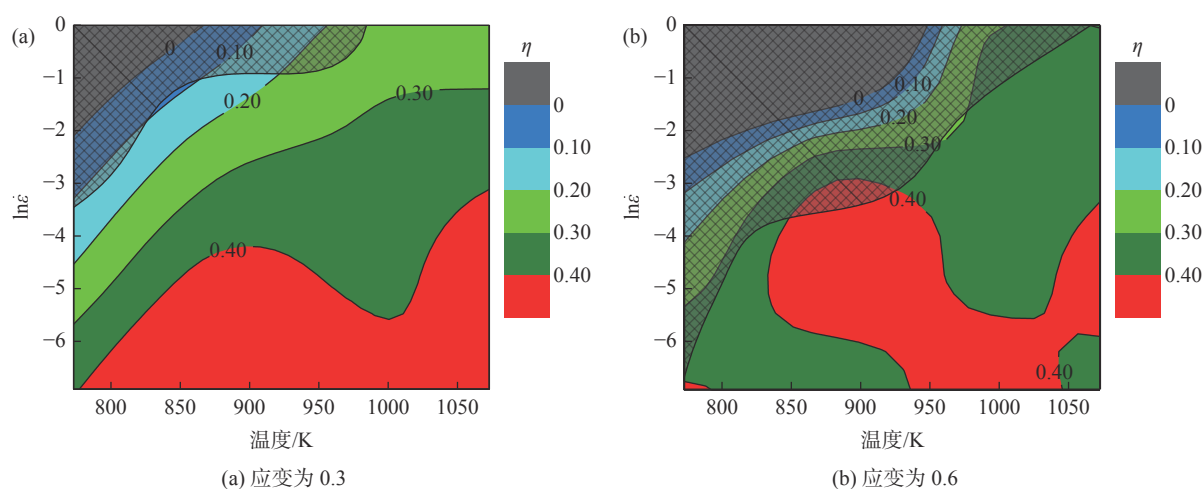


图9 镍钛合金在不同应变下的加工图

Fig. 9 Processing maps of the Ni-Ti alloy under different strains

3 结论

1) 基于双曲正弦函数模型建立了镍钛合金在应变速率0.001~1 s⁻¹和变形温度773~1073 K范围内的本构方程为: $\dot{\epsilon} = 2.68 \times 10^{13} [\sinh(0.00256\sigma_p)]^{8.803} \exp(-267980/RT)$ 。

2) 镍钛合金的组织对加工参数较为敏感,当变形温度为773 K和873 K时,合金组织呈纤维状特征。当变形温度增加到973 K时,在应变速率为0.01 s⁻¹时,合金开始发生动态再结晶过程。当变形

温度增加到1073 K时,合金在低应变速率(0.001 s⁻¹和0.01 s⁻¹)条件下变形后,变形组织为细小均匀的等轴晶,合金发生完全的动态再结晶。

3) 结合合金的热加工图和微观组织分析结果,合金在较低应变速率和较高温度下变形时具有良好的塑性变形能力和细小的再结晶组织,建议的塑性加工参数为变形温度为935~1045 K、应变速率为0.001~0.004 s⁻¹和变形温度为1045~1073 K、应变速率为0.003~0.03 s⁻¹的两个区域。

参考文献

- [1] Patel S K, Behera B, Swain B, *et al.* A review on NiTi alloys for biomedical applications and their biocompatibility[J]. *Materials Today:Proceedings*, 2020, 33: 5548-5551.
- [2] Jani J M, Leary M, Subic A, *et al.* A review of shape memory alloy research, applications and opportunities[J]. *Materials & Design*, 2014, 56: 1078-1113.
- [3] Yin Yuxia, Wang Luning, Hao Shubin, *et al.* Biomedical application of Ni-Ti alloy in minimally invasive intervention[J]. *China Medical Devices*, 2019, 34(6): 153-156.

- (尹玉霞,王鲁宁,郝树斌,等. 医用镍钛记忆合金在微创介入领域的应用[J]. *中国医疗设备*, 2019, 34(6): 153-156.)
- [4] Lu Peng, Zhao Yanan, Zhang Yanqiu, *et al.* Recent research of nickel-titanium shape memory alloy tube[J]. *Applied Science and Technology*, 2013, 40(3): 67-74.
(陆鹏, 赵亚楠, 张艳秋, 等. 镍钛形状记忆合金管材的研究进展[J]. *应用科技*, 2013, 40(3): 67-74.)
- [5] Hu Jie, Liu Li. Study of process techniques of Ti-Ni shape memory alloy capillarity[J]. *New Technology & New Process*, 2006, (6): 51-52.
(胡捷, 刘力. 钛镍形状记忆合金毛细管加工工艺研究[J]. *新技术新工艺*, 2006, (6): 51-52.)
- [6] Yi Wenlin. Study on ball spinning of thin-walled tube of NiTi shape memory alloy[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2012.
(易文林. 镍钛形状记忆合金薄壁管滚珠旋压成形研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2012.)
- [7] Yang Yulan, Tong Xuwen, Li Changjiang, *et al.* A study of the rolling process of TC2 titanium alloy tube[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2003, 20(4-5): 66-69.
(羊玉兰, 佟学文, 李长江, 等. TC2钛合金管材工艺研究[J]. *金属学报*, 2003, 20(4-5): 66-69.)
- [8] Morakabati M, Aboutalebi M, Kheirandish S, *et al.* High temperature deformation and processing map of a NiTi intermetallic alloy[J]. *Intermetallics*, 2011, 19(10): 1399-1404.
- [9] Shamsolhodaei A, Zarei-Hanzaki A, Ghambari M, *et al.* The high temperature flow behavior modeling of NiTi shape memory alloy employing phenomenological and physical based constitutive models: A comparative study[J]. *Intermetallics*, 2014, 53: 140-149.
- [10] Mirzadeh H, Parsa M H. Hot deformation and dynamic recrystallization of NiTi intermetallic compound[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 614: 56-59.
- [11] Liu Hanyuan, Yu Zhentao, Yu Sen, *et al.* Research on hot compressive deformation behavior of Ni-Ti shape memory alloy[J]. *Hot Working Technology*, 2018, 47(24): 59-63.
(刘汉源, 于振涛, 余森, 等. Ni-Ti形状记忆合金热压缩变形行为的研究[J]. *热加工工艺*, 2018, 47(24): 59-63.)
- [12] Zhang Honggang, He Yong, Liu Xuefeng, *et al.* Hot deformation behavior and constitutive relationship of Ni-Ti shape memory alloy during compression at elevated temperatures[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2007, 43(9): 930-936.
(张红钢, 何勇, 刘雪峰, 等. Ni-Ti形状记忆合金热压缩变形行为及本构关系[J]. *金属学报*, 2007, 43(9): 930-936.)
- [13] Wang Tianxiang, Lu Shiqiang, Wang Kelu, *et al.* Hot deformation behavior and processing parameter optimization of Ti60 alloy[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2020, 49(10): 3552-3561.
(王天祥, 鲁世强, 王克鲁, 等. Ti60合金的热变形行为及加工工艺参数优化[J]. *稀有金属材料与工程*, 2020, 49(10): 3552-3561.)
- [14] Kim S I, Ko B C, Lee C M, *et al.* Evolution of dynamic recrystallisation in AISI 304 stainless steel[J]. *Materials Science and Technology*, 2003, 19: 1648-1652.
- [15] Wang C, Liu Y T, Lin T, *et al.* Hot compression deformation behavior of Mg-5Zn-3.5Sn-1Mn-0.5Ca-0.5Cu alloy[J]. *Materials Characterization*, 2019, 157: 109896.
- [16] Zeng Weidong, Zhou Yigang, Zhou Jun, *et al.* Recent development of processing map theory[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2006, (5): 673-677.
(曾卫东, 周义刚, 周军, 等. 加工图理论研究进展[J]. *稀有金属材料与工程*, 2006, (5): 673-677.)
- [17] Prasad Y. Processing maps: A status report[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2003, 12(6): 638-645.
- [18] Prasad Y, Seshacharyulu T. Modeling of hot deformation for microstructural control[J]. *International Materials Reviews*, 1998, 43(6): 243-258.