

Ti₂Ni/TiNi 微叠层复合材料的制备及表征

张由景¹, 程兴旺¹, 周士猛¹, 才鸿年¹, 万明明²

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

(2. 中国兵器工业集团第 52 研究所烟台分所, 山东 烟台 264003)

摘要: 将 Ti 箔和 Ni 箔交替排列, 在 900 °C 条件下, 通过热压烧结法来制备 Ti₂Ni/TiNi 微叠层复合材料。研究了保温时间对复合材料的微观组织及相组成的影响。采用扫描电镜 (SEM)、电子探针 (EPMA)、X 射线衍射 (XRD) 及差示扫描量热分析 (DSC) 对不同保温时间下制备的复合材料的微观组织、相组成、相结构及相变温度进行分析。结果表明: 随着保温时间的增加, Ti 和 Ni 逐渐消耗, 在其界面上形成 Ti₂Ni、TiNi、Ni₃Ti 3 种金属间化合物。当 Ni 消耗完毕, Ti 原子向 Ni₃Ti 层扩散, 使之完全转变成 TiNi。当 Ti 完全消耗, 仅有交替排列的 Ti₂Ni 和 TiNi 两相存在, 且在 TiNi 层上分布着颗粒状和条状的 Ti₂Ni 相。保温 8 h 后制备的 Ti₂Ni/TiNi 叠层复合材料的相变温度 A_s 、 A_f 、 M_s 、 M_f 及相变迟滞温度 ΔT 分别为 75.9, 99.2, 63.6, 45.7 和 32.5 °C。

关键词: 微叠层复合材料; Ti₂Ni; TiNi; 热压烧结

中图分类号: TG146.2⁺3; TB331

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)01-0293-06

典型的天然贝壳材料由高强度的文石片碳酸钙 (95%) 及有机质 (5%) 交互重叠构成。这种独特的结构使其具有极高的强度和良好的韧性^[1]。受此启发, 人们运用不同的方法制备了一系列高强高韧的叠层复合材料。其中, 较为常见的有金属/陶瓷^[2-4]、金属/金属间化合物^[5-10] 两类微叠层复合材料。这类仿生结构设计的基础是能量耗散机制, 即在外载荷作用下, 这类材料的失效形式一般为沿层间开裂, 这些层间裂纹在界面扩展时不断改变方向, 增加了裂纹的扩展路径和裂纹密度, 形成大量的吸能裂纹, 从而使得这类复合材料具有较高的韧性^[8,11,12]。基于这样的增韧原理, 这类复合材料在航天飞行器防护及地面装甲防护等领域有着广阔的应用前景^[13,14]。

到目前为止, 人们已在 Ti/Al^[15]、Ni/Al^[16]、Cu/Al^[17]、Fe/Al^[18] 等体系中利用不同的方法合成一系列的金属/金属间化合物叠层复合材料, 甚至金属间化合物/金属间化合物叠层复合材料^[19]。然而, 很少有文献报道 Ti/Ni 体系的叠层复合材料。在 Ti/Ni 体系中, TiNi 不仅具有优良的形状记忆效应及伪弹性, 而且具有好的韧性、耐腐蚀性、较高的阻尼系数, 因而受到人们的广泛关注^[20,21]。而 Ti₂Ni 虽具有极高的硬度 (7000 MPa)^[22] 和较高的强度, 但室温脆性限制其做为工程材料的大规模应用。

本研究以 Ti 箔和 Ni 箔为起始反应材料, 来制备以

TiNi 为增韧相的 Ti₂Ni/TiNi 叠层复合材料, 使其在具备 Ti₂Ni 的高硬度、高强度的同时兼具 TiNi 的高韧性及高阻尼特性, 以期在抗震吸能、装甲防护等领域获得应用。

1 实验

选用纯度和厚度分别为 99.5% (质量分数), 0.05 mm 的 Ti 箔及纯度和厚度分别为 99.6%, 0.02 mm 的 Ni 箔为原始材料。所用的 Ti 箔和 Ni 箔的 XRD 图谱如图 1 所示。在 XRD 图谱中没有发现氧化物等其他杂质相的衍射峰, 这表明所用的 Ti 箔和 Ni 箔具有较好的纯度。

将 Ti 箔和 Ni 箔切割成 50 mm × 40 mm 长方形片, 将切割好的 Ti 箔和 Ni 箔分别放置于盛有丙酮的烧杯中, 进行超声波振动清洗, 清洗时间为 20 min, 取出后风干。将清洗过的 Ti 箔和 Ni 箔交替叠放, 其叠放方式如图 2 所示。Ti 箔和 Ni 箔的叠放层数分别为 40 层和 39 层, 且最上层和最下层为 Ti 箔。

将叠放好的试样放入到以氩气为保护气氛的热压炉内进行热压烧结, 烧结工艺图如图 3 所示。首先在室温下将压力升至 15 MPa, 保压 10 min, 使金属箔片紧密接触。保持压力不变, 以 10 °C/min 的升温速率升温至 900 °C, 在温度升至 600 °C 时, 为防止金属箔片发生较大的塑性变形, 将压力降至 8 MPa。在压力为 8 MPa, 温度为 900 °C 条件下, 对一系列叠放好的试样分别保温 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 h。保温结束后保持

收稿日期: 2017-01-09

基金项目: 国家自然科学基金 (51271036)

作者简介: 张由景, 男, 1988 年生, 博士生, 北京理工大学材料学院, 北京 100081, 电话: 010-68913951, E-mail: zhang_you_jing@126.com.

压力不变随炉冷却，在温度降至 300 °C 时，将压力降至 0 MPa。试样继续随炉冷却至室温。

用电火花线切割沿制备的复合材料的横截面进行切割，并制作金相。在扫描电镜 (SEM) 背散射模式下对微观组织进行观察。用电子探针 (EPMA) 定量分析复合材料中各层的化学成分。用 XRD 进一步确定各层的相结构。并用差示扫描量热分析 (DSC) 测定最终形成的 Ti₂Ni/TiNi 叠层复合材料的相转变温度。

2 结果与讨论

图 4 为不同保温时间下形成的叠层材料的背散射电子图片。从图中可以看到，在不同保温时间下制备的叠层复合材料由明暗不同的层组成，层与层之间的界面较为平直，并且制备的复合材料较为致密，没有发现空洞和裂纹。图 4a 显示有 4 种明暗不同的衬度层，在 SEM 背散射模式下不同的衬度代表不同的物相，这就表明保温 1 h 后复合材料中有 4 种相存在。随着保温时间的延长，层数量逐渐减少。当保温时间超过 3 h 后(4, 5, 6, 7 h, 图 4d~4g, 有黑、灰、白 3 种衬度层存在于复合材料中，且白色衬度层上分布着大量的灰色颗粒。随着保温时间增加，黑色层厚度逐渐减少，灰色层逐渐增加，白色层略有减少，而分布在白色层上的灰色颗粒逐渐增加。当保温时间到达 8 h 后(图 4h)，仅有交替排列的两层存在。

为确定复合材料中各层所对应的相，用 EPMA 定量分析各层的化学成分，图 5 中标注的数字为 EPMA 定量分析所选位置。各个区域的化学成分及所对应的相如表 1 所示。不同保温时间后各层的平均厚度如表 2 所示。表 1 分析结果表明，保温 1 h 后复合材料(如图 5a 所示)中从黑色层到白色层所对应的相依次是 β-Ti(Ni)、Ti₂Ni、TiNi、Ni₃Ti 以及少量未反应完的纯

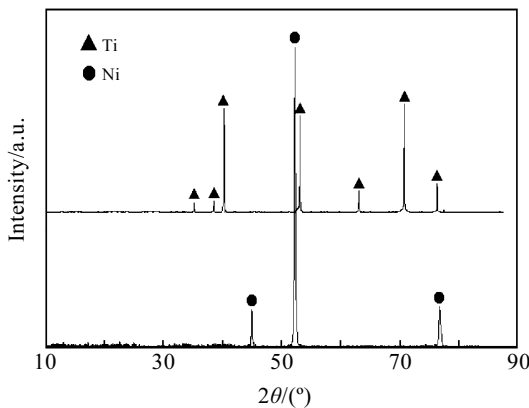


图 1 原始 Ti 箔和 Ni 箔的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of original Ti and Ni foils

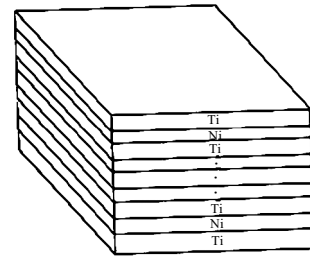


图 2 Ti 箔和 Ni 箔叠放次序示意图

Fig.2 Stacking sequence of Ti and Ni foils

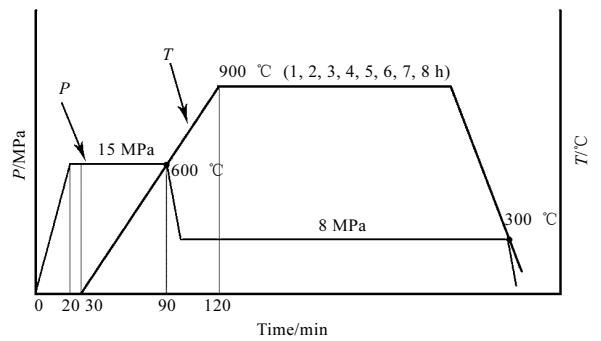


图 3 热压烧结工艺参数示意图

Fig.3 Diagrammatic sketch of processing parameters for hot pressed sintering

Ni。从表 2 可以看到，保温时间 2 h 后，Ti 层厚度有所减少，Ni 层完全消失，同时 Ni₃Ti 层厚度大幅减少，而 TiNi 层厚度有较大增加。保温时间 3 h 后(图 5c)，在某些区域 Ni₃Ti 完全消失，TiNi 取而代之，而在另外一些区域仍有少量的 Ni₃Ti 存在。保温时间增加到 4 h 后(如图 5d 所示)，Ti 层进一步减少，Ni₃Ti 层完全消失，此时的复合材料由 β-Ti(Ni)、Ti₂Ni、TiNi 3 相组成。仔细观察可以看到，在 TiNi 层上分布有大量的条状及颗粒状的析出物。由于这些颗粒物较小，EPMA 很难检测到其化学成分，但从 Ti-Ni 二元相图以及这些析出物的衬度可以推测其应为 Ti₂Ni 相。随着保温时间的继续增加，所形成的复合材料相组成没有变化，但 Ti 层厚度持续减少，Ti₂Ni 层逐渐增加，TiNi 层变化不大，但 TiNi 层上析出物的尺寸有所增加。保温时间到达 7 h 后所形成的复合材料的微观组织如图 5e 所示。该图显示，仍有少量的 Ti 零星分布在 Ti₂Ni 层上，但其厚度很难定量描述。保温时间 8 h 后，Ti 完全消耗，仅剩下交替排列的 Ti₂Ni 及 TiNi 层，即成功合成 Ti₂Ni/TiNi 微叠层复合材料。在 TiNi 层析出物较大区域进行 EPMA 定量分析(如图 5f 点 3)，其结果进一步证实了 TiNi 层上分布的析出物为 Ti₂Ni 相。

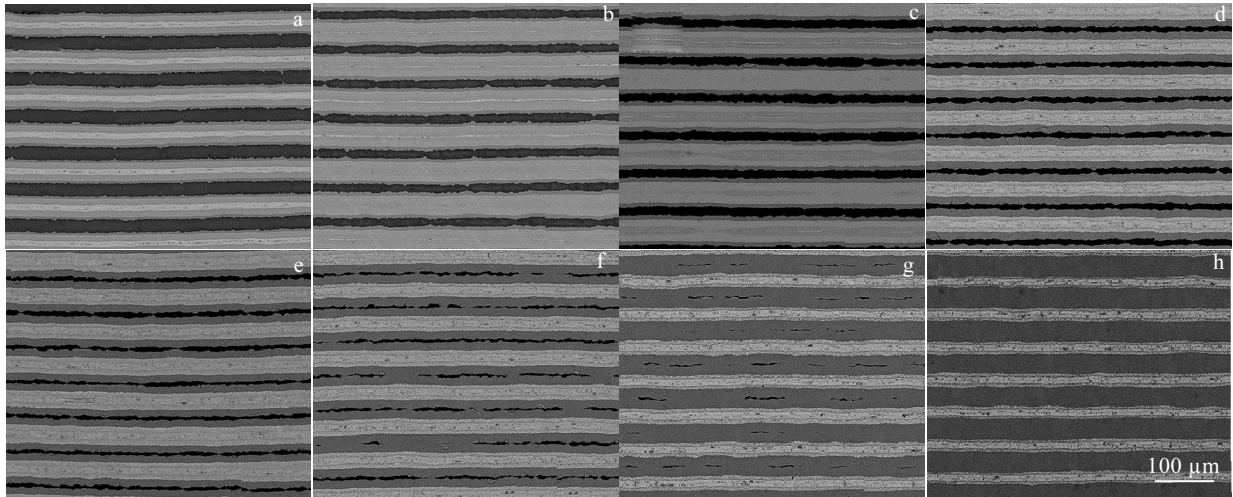


图 4 不同保温时间下制备的复合材料微观组织背散射电子照片

Fig.4 Back scattered electron micrographs showing the microstructures of the composites fabricated at different diffusion time: (a) 1 h, (b) 2 h, (c) 3 h, (d) 4 h, (e) 5 h, (f) 6 h, (g) 7 h, and (h) 8 h

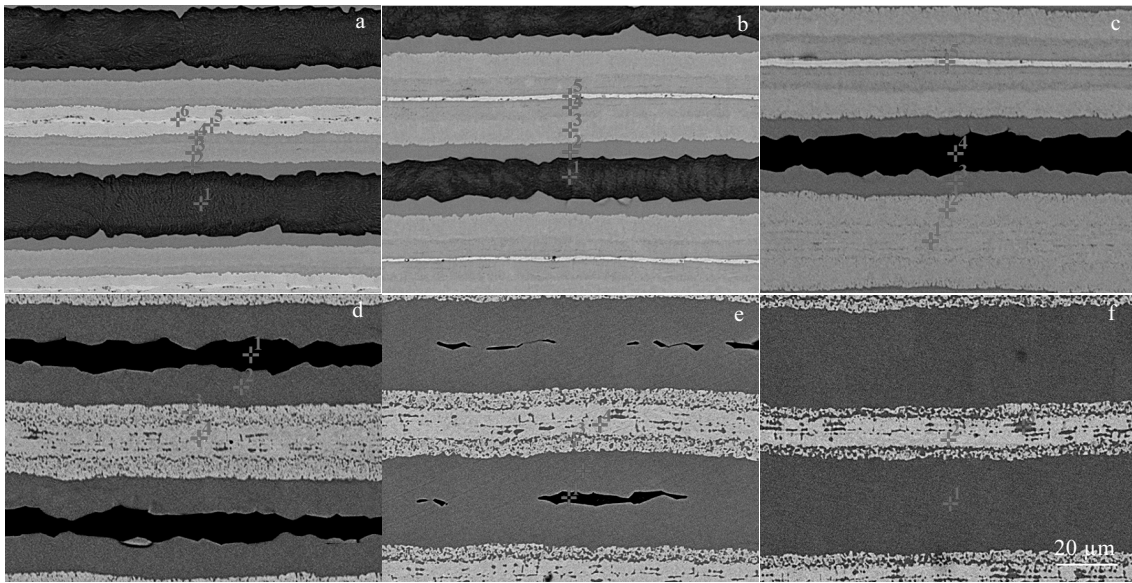


图 5 不同保温时间下制备的复合材料上电子探针定量分析的位置

Fig.5 Regions of EPMA quantitative analysis in the composites fabricated at different diffusion time: (a) 1 h, (b) 2 h, (c) 3 h, (d) 4 h, (e) 7 h, and (f) 8 h

不同保温时间下制备的复合材料 XRD 图谱如图 6 所示。从图 6 可以看到，保温 1 h 后，Ni 相因含量太少而没有检测出来。而其他各相包括 β -Ti(Ni)、Ti₂Ni、Ni₃Ti 均被检测出来。随着保温时间逐渐增加， β -Ti(Ni)、Ni₃Ti 相的衍射峰逐渐消失，保温时间到达 8 h 后，只检测到 Ti₂Ni 及 TiNi 相的存在。XRD 相组成的检测结果与 EPMA 的检测结果一致。然而，在图 6 却可以看到，保温时间 1, 2, 3 h 后形成的复合材料中检测到两

种不同结构的 TiNi，即 B2 结构（CsCl 型结构）的 TiNi 以及 B19' 结构（复杂单斜结构）的 TiNi。而保温时间超过 3 h 的复合材料中只检测到 B19' 结构的 TiNi。一般来说，在室温下，富 Ni 的 TiNi 具有 B2 结构，而富 Ti 的 TiNi 具有 B19' 结构。保温时间较短时，复合材料中存在着富含 Ni 元素的相（Ni 及 Ni₃Ti），此时形成的 TiNi 两侧分别含有较高的 Ti 浓度和 Ni 浓度，冷却至室温时便会形成两种不同结构的 TiNi。随着保温

时间继续增加, Ni 及 Ni₃Ti 逐渐消耗殆尽, 过多的 Ti 原子逐渐向整个 TiNi 层扩散, 这就形成富 Ti 的 TiNi 层, 冷却至室温时, 只能检测到 B19'结构的 TiNi。同

时, 结合 Ti-Ni 二元相图, 可以分析得出, 在冷却的过程中, 富 Ti 的 TiNi 会逐渐析出 Ti₂Ni 相, 这就形成了 Ti₂Ni 颗粒分布在 TiNi 层上的形貌 (如图 5d~5f 所示)。

表 1 图 5 中标注区 EPMA 定量分析结果

Table 1 Results of EPMA quantitative analysis marked regions in Fig.5 (at%)

Diffusion time/h	Elements	Element contents in different regions and corresponding phases					
		Region 1	Region 2	Region 3	Region 4	Region 5	Region 6
1	Ti	93.5888	67.1714	52.2829	50.0771	23.5016	3.8618
	Ni	6.4112	32.8286	47.7171	49.9229	76.4984	96.1382
	Phases	β -Ti(Ni)	Ti ₂ Ni	TiNi	TiNi	Ni ₃ Ti	Ni
2	Ti	94.9275	68.2638	51.8896	49.9627	26.3089	
	Ni	5.0725	31.7362	48.1104	50.0373	73.6911	
	Phases	β -Ti(Ni)	Ti ₂ Ni	TiNi	TiNi	Ni ₃ Ti	
3	Ti	51.6708	52.1142	68.3051	94.5861	26.9778	
	Ni	48.3292	47.8858	31.6949	5.4139	76.0222	
	Phases	TiNi	TiNi	Ti ₂ Ni	β -Ti(Ni)	Ni ₃ Ti	
4	Ti	95.2726	67.9281	54.0543	52.1881		
	Ni	4.7274	32.0719	45.9457	47.8119		
	Phases	β -Ti(Ni)	Ti ₂ Ni	TiNi	TiNi		
7	Ti	94.6148	67.9879	59.6622	51.6691		
	Ni	5.3852	32.0121	40.3378	48.3309		
	Phases	β -Ti(Ni)	Ti ₂ Ni	TiNi	TiNi		
8	Ti	68.1957	51.7861	67.3896			
	Ni	31.8043	48.2139	32.6104			
	Phases	Ti ₂ Ni	TiNi	Ti ₂ Ni			

表 2 不同扩散反应时间后各层的平均厚度

Table 2 Average thickness of different layers after different diffusion time (μm)

Diffusion time/h	Thickness of different layers				
	Ti	Ti ₂ Ni	TiNi	Ni ₃ Ti	Ni
1	22.38	10.16 (5.08)	19.18 (9.59)	10.0 (5.0)	1.29
2	15.19	10.88 (5.44)	29.88 (14.94)	1.58	0
3	11.01	14.54 (7.27)	31.84	0	0
4	8.48	24.16 (12.08)	25.42	0	0
5	6.70	24.54 (12.27)	25.31	0	0
6	4.24	29.86 (14.93)	25.44	0	0
7	-	33.3	23.42	0	0
8	0	33.9	20.0	0	0

Notes: The data in the brackets refers to the thickness of intermetallics on each side of the interfaces. Because the diffusion process occurs on both sides of the interfaces, the values of the total thickness of intermetallics are twice of that in the corresponding brackets

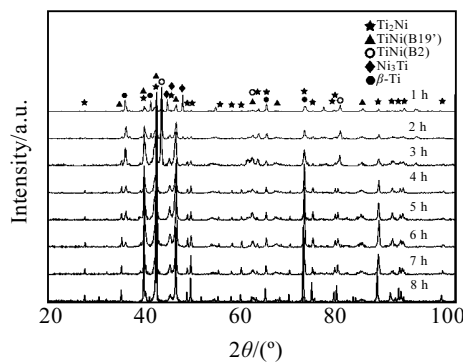


图 6 不同保温时间下制备复合材料的 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of the composites fabricated at different diffusion time

图 7 为保温 8 h 后形成的 Ti₂Ni/TiNi 复合材料的 DSC 曲线。DSC 测定时的加热与冷却速率均为 10 °C /min。用双切线方法分别做出了加热过程中复合材料中形成的 TiNi 的奥氏体相变的开始温度 (A_s) 及结束温度 (A_f) 以及冷却过程中马氏体相变开始温度 (M_s) 及结束温度 (M_f), 结果如图 7 所示。同时, 图 7 也标示出了相变的峰值温度 A_p 及 M_p, 由此可以得到相变迟滞温度 ΔT (加热峰和冷却峰对应的温度之差, 即 A_p - M_p) 为 32.5 °C, 上述转变温度与 Ding 等^[23]通过冷轧后退火获得的 TiNi 箔片的转变温度几乎相同。这表明 Ti₂Ni/TiNi 叠层复合材料中形成的 TiNi 与块体 TiNi 有着相同的相变特性。

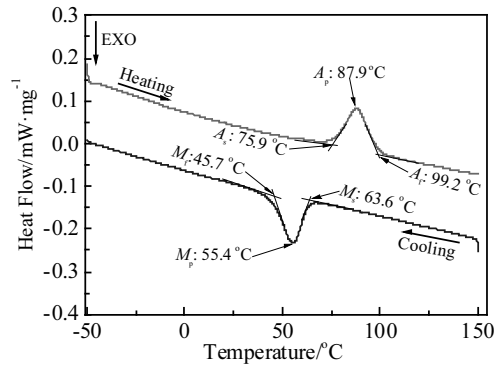


图 7 保温 8 h 后制备的 Ti₂Ni/TiNi 叠层材料的 DSC 曲线

Fig.7 DSC curves of the Ti₂Ni/TiNi laminated composite synthesized after 8 h diffusion

3 结 论

1) 利用箔-箔热压扩散反应法成功制备出了致密的 Ti₂Ni/TiNi 微叠层复合材料, 在复合材料内无空洞和裂纹。

2) 相表征结果表明, 在 Ti-Ni 扩散反应过程中, 在 Ni 未消耗完时, Ti₂Ni、TiNi、Ni₃Ti 3 种金属间化合物均出现在 Ti 和 Ni 的夹层中; 当 Ni 消耗完时, Ti 原子向 Ni₃Ti 层扩散, 使之完全转化为 TiNi。当 Ti 消耗完时, 仅有 Ti₂Ni 及 TiNi 两相存在, 且在 TiNi 层中分布着析出的颗粒状及条状的 Ti₂Ni。

3) 保温 8 h 后制备的 Ti₂Ni/TiNi 叠层复合材料的 A_s 、 A_f 、 M_s 、 M_f 及相变迟滞温度 ΔT 分别为 75.9 °C、99.2 °C、63.6 °C、45.7 °C 和 32.5 °C。这表明制备的 Ti₂Ni/TiNi 叠层复合材料具备 TiNi 合金的相变特征。

参考文献 References

[1] Sun Na(孙娜), Wu Juntao(吴俊涛), Jiang Lei(江雷). *Chemical Journal of Chinese University*(高等学校化学学报)[J], 2011, 32(10): 2231

[2] Launey M E, Munch E, Alsem D H *et al. J Roy Soc Interface*[J], 2010, 7: 741

[3] Shi G D, Wang Z, Liang J *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2011, 529: 113

[4] Liu Y G, Zhou J Q, Shen T D. *Materials and Design*[J], 2013, 45: 67

[5] Xia Z H, Liu J H, Zhu S Q. *Journal of Materials Science*[J], 1999, 34: 3731

[6] Peng L M, Wang J H, Li H *et al. Scripta Materialia*[J], 2005, 52: 243

[7] Peng L M, Li H, Wang J H. *Materials Science and Engineering A*[J], 2005, 406: 309

[8] Adharapurapu R R, Vecchio K S, Jiang F C. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2005, 36A: 1595

[9] Luo J G, Acoff V L. *Materials Science and Engineering A*[J], 2004, 379: 164

[10] Guo Yajie(郭亚杰), Shi Zhongqi(史忠旗), Xu Yiku(徐义库) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(4): 813

[11] Li T, Jiang F, Olevisky E A *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2007, 443: 1

[12] Price R D, Jiang F, Kulin R M *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2011, 528: 3134

[13] Chang Yunpeng(常云鹏), Ha Jinfen(哈金奋), Dang Chao(党超) *et al. 17th National Conference on Composite Materials* (第 17 届全国复合材料学术会议) [C]. Beijing: China Academic Journal Electronic Publishing House, 2012: 950

[14] Cao Y, Guo C H, Zhu S F *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2015, 637: 235

[15] Mizuuchi K, Inoue K, Sugioka M *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2004, 368: 260

[16] Mizuuchi K, Inoue K, Sugioka M *et al. Materials Science and Engineering: A*[J], 2006, 428: 169

[17] Guo Y, Qiao G, Jian W *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2010, 527: 5234

[18] Durejko T, Lipiński S, Bojar Z *et al. Materials & Design*[J], 2011, 32: 2827

[19] Sun Yanbo(孙彦波), Zhao Yeqing(赵业青), Zhang Di(张迪) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2010, 20(1): s1064

[20] Nemat-Nasser S, Choi J Y, Guo W G *et al. Mechanics of Materials*[J], 2005, 37: 287

[21] Adharapurapu R R, Jiang F C, Vecchio K S *et al. Acta Materialia*[J], 2006, 54: 4609

[22] Hiraga H, Inoue T, Shimura H *et al. Wear*[J], 1999, 231: 272

[23] Ding H S, Lee J M, Lee B R *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2005, 408: 182

Synthesis and Characterization of a Ti₂Ni/TiNi Micro-laminated Composite

Zhang Youjing¹, Cheng Xingwang¹, Zhou Shimeng¹, Cai Hongnian¹, Wan Mingming²

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

(2. No.52 Institute of China Ordnance Industries Group Corporation, Yantai 264003, China)

Abstract: Using alternatively stacked Ti and Ni foils, a Ti₂Ni/TiNi micro-laminated composite was fabricated by hot pressed sintering at 900 °C. The effect of diffusion time on the microstructure and constitutional phases of the composites was investigated. The scanning electron microscope (SEM), electron probe microanalysis (EPMA), X-ray diffraction (XRD) and differential scanning calorimetry (DSC) were employed to analyze the microstructure, constitutional phases, phase structures and phase transition temperatures of the fabricated composites. The results indicate that Ti and Ni foils are gradually consumed with the increase of diffusion time and three intermetallic layers (Ti₂Ni, TiNi, Ni₃Ti) are produced at the interfaces of Ti/Ni. When Ni foils are completely consumed, Ti atoms diffuse into Ni₃Ti layers, transforming the Ni₃Ti layers into TiNi. After Ti foils are completely consumed, only alternatively arranged Ti₂Ni and TiNi layers exist. Moreover, there are lots of granular and strip-shaped Ti₂Ni phases distributing in the TiNi layers. The A_s , A_f , M_s , M_f and transition hysteresis temperature (ΔT) of the composite fabricated after 8 h diffusion are 75.9, 99.2, 63.6, 45.7 and 32.5 °C, respectively.

Key words: micro-laminated composite; Ti₂Ni; TiNi; hot pressed sintering

Corresponding author: Cheng Xingwang, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, P. R. China, Tel: 0086-10-68913951, E-mail: chengxw@bit.edu.cn