

TiNi 丝增强 AZ31 镁合金复合材料的制备及性能

沈 娟, 杨素媛, 郭 丹, 贺静怡

(北京理工大学, 北京 100081)

摘 要: 采用真空热压法制备了体积分数为 12.8% 的 TiNi 丝增强镁合金基复合材料, 通过光学显微镜、SEM、EDS、DSC 以及拉伸试验研究了复合材料的微观组织及拉伸性能。结果表明: 制备的复合材料界面结合良好, 基体中的 Mg 元素以及 TiNi 合金中的 Ti、Ni 元素均发生了扩散, 形成约 1 μm 的互扩散层。复合材料在高温条件下的拉伸性能优于室温, 100 $^{\circ}\text{C}$ 下复合材料的屈服强度、抗拉强度和弹性模量比室温条件下分别提高了 61 MPa、41 MPa 和 6.05 GPa, 150 $^{\circ}\text{C}$ 下复合材料的屈服强度、抗拉强度和弹性模量比室温条件下分别提高了 39 MPa、72 MPa 和 12.19 GPa。

关键词: 真空热压; TiNi 形状记忆合金; 镁合金复合材料; 微观结构; 拉伸性能

中图分类号: TG146.22

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)10-3218-05

TiNi 形状记忆合金 (SMA) 因其独特的形状记忆效应和超弹性而受到广泛的关注, 将其埋入金属或树脂基体中形成复合材料可以达到强化基体、缓解应力集中、抑制裂纹扩展、主动控制材料形状的目的^[1,2]。人们对 SMAs 增强高分子基复合材料的功能行为及力学性能等进行了大量的研究^[3,4]。结果表明, 复合于高分子基体中的 SMAs 对于主动控制振动及挠曲、提高材料的弹性模量都有很好的效果。近年来, 许多学者对 SMAs 增强金属基 (如铝、钛) 复合材料的力学性能、约束态相变、界面结构以及阻尼性能等进行了大量研究^[5-8], 发现 SMAs 的加入对于改善基体力学性能可发挥显著的效果。

镁合金具有比铝、钛合金更高的比强度、比刚度, 在工程应用中存在极大的潜力, 而且镁合金屈服强度低、熔点低, 容易与 SMAs 加工成复合材料。Mizuuchi 等^[9]通过脉冲通电热压法制备了 TiNi 丝增强镁合金基复合材料, 并对其拉伸性能进行了研究。发现在 293~423 K 的温度范围内, 复合材料的屈服强度和延伸率均随温度的升高而增大, 在 373 和 423 K 的屈服强度比 293 K 下分别高 68 和 87 MPa。Aydogmus^[10]通过 SPS 工艺制备了 TiNi 粉末增强镁基复合材料, 并对其压缩性能进行了研究。发现从室温到 250 $^{\circ}\text{C}$, 复合材料的抗压缩、屈服强度和弹性模量随着温度升高先增加后下降, 在 150 $^{\circ}\text{C}$ 达到最高。以上研究均表明 TiNi 合金的加入明显提高了镁合金的高温力学性能。

相比 SPS 和脉冲放电烧结法, 真空热压法是一种更常用的烧结方法, 其成本低、操作简单、工艺参数

容易控制, 但目前通过真空热压法制备 TiNi/Mg 复合材料的研究还鲜有报道。本实验利用真空热压设备制备 TiNi 丝增强镁合金基复合材料, 并对其微观组织及室温、高温力学性能进行研究。

1 实 验

采用直径为 1 mm 的近等原子比 TiNi 丝作为增强体, AZ31 镁合金板作为基体, 镁合金板尺寸 46 mm \times 25.5 mm \times 2 mm, TiNi 丝长度为 46 mm, 按图 1 所示方式叠加铺放制备预制块, TiNi 丝体积分数为 12.8%。制备过程中为避免镁合金氧化, 预先将真空度抽到 2 Pa 以下, 全程通入氩气保护。以 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 600 $^{\circ}\text{C}$, 在 20 MPa 下预压 20 min 后逐渐升压至 45 MPa, 在 600 $^{\circ}\text{C}$ 、45 MPa 下保温保压 4 h, 随炉冷却, 制得的 TiNi/Mg 复合材料尺寸为 60 mm \times 50 mm \times 3 mm。

在所制备的 TiNi/Mg 复合材料中沿垂直 TiNi 丝方向切取 3 mm \times 5 mm \times 5 mm 的试样用于微观形貌观察, 采用的光学显微镜型号为 Axio Observer A1m, 扫描电镜型号为 HITACHI-S4800。沿平行于 TiNi 丝的方向按

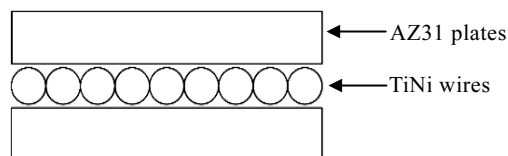


图 1 TiNi 丝与 AZ31 合金板的铺放示意图

Fig.1 Schematic of prefabricated TiNi wires and AZ31 plates

收稿日期: 2017-10-15

作者简介: 沈 娟, 女, 1990 年生, 硕士生, 北京理工大学材料学院, 北京 100081, 电话: 010-68912712, E-mail: 526775206@qq.com

国标 GB/T228.1-2010 切取拉伸试样, 并利用 5965INSTRON 万能材料试验机进行室温及高温下的准静态拉伸性能试验, 拉伸试验的应变速率为 $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 。通过 NETZSCH 差示扫描量热仪 (DSC) 测试复合材料中 TiNi 合金在 $-60 \sim 150 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间的相变过程。

2 结果和讨论

2.1 原始 AZ31 镁合金微观组织

图 2 为原始基体材料 AZ31 镁合金的金相照片。可以看出, 原始 AZ31 镁合金中的晶粒大小不一, 有相对细小的等轴晶粒, 也有变形的大晶粒, 相互混合分布, 用截线法测得平均晶粒尺寸为 $45 \text{ }\mu\text{m}$ 。

2.2 复合材料的微观组织

图 3 为 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 45 MPa 下热压 4 h 制备的 TiNi/Mg 复合材料的微观组织照片。可以看出, 其中 AZ31 基体和 TiNi 丝之间结合紧密, 界面结合处未出现孔洞、裂缝等缺陷。经过热压后基体合金的显微组织以等轴晶为主, 在靠近界面约 $270 \text{ }\mu\text{m}$ 范围内的平均晶粒尺寸为 $50 \text{ }\mu\text{m}$, 该范围以外的平均晶粒尺寸为 $107 \text{ }\mu\text{m}$, 说明热压过程中基体晶粒发生了一定程度的长大。根据彭伟平等人^[11]的研究结果, 变形后的 AZ31 镁合金在 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 保温 30 min 以上就会发生再结晶, 在 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 保

温 30 min 以上再结晶晶粒就会长大, 因此本实验在 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 240 min , 镁合金的再结晶晶粒是会发生长大的。而界面附近的再结晶晶粒相比原始晶粒并没有明显长大, 分析认为, 热压变形过程中, 在不可变形增强丝周围产生高位错密度以及取向梯度变形区, 因此增强丝附近的基体变形程度较大、位错密度较高, 因而单位体积畸变能的变化 ΔE_s 也较大。根据再结晶形核的临界形核半径 $R=2\gamma/\Delta E_s$ (γ 为单位面积的界面能), 可知再结晶晶粒临界形核尺寸减小, 再结晶形核率 N 增大, 故有利于再结晶后的晶粒细化^[12,13]。

图 4 为 TiNi/Mg 复合材料界面处的 SEM 照片以及

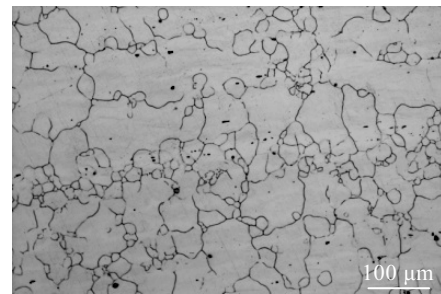


图 2 原始 AZ31 微观组织照片

Fig.2 Optical microstructure of AZ31 before hot pressing

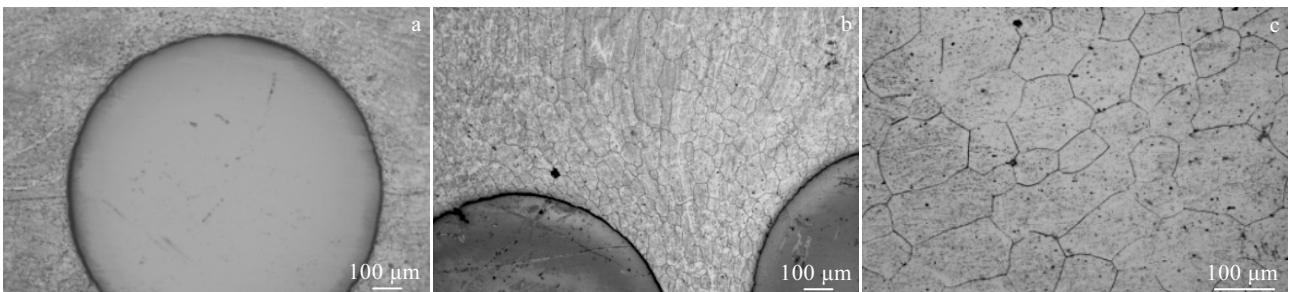


图 3 TiNi/Mg-4h 复合材料的微观组织

Fig.3 Optical microstructure of TiNi/Mg-4 h composite: (a) around one TiNi wire, (b) near two TiNi wires, and (c) matrix

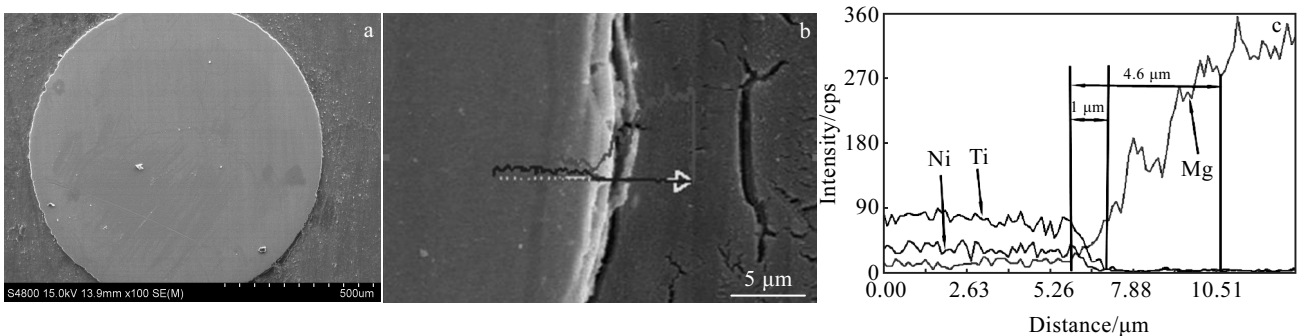


图 4 TiNi/Mg 复合材料的界面微观形貌及相应的 EDS 线扫描结果

Fig.4 SEM micrograph of the TiNi/Mg composite (a), interface of TiNi/Mg composite (b), and corresponding EDS line scanning (c)

能谱线扫描结果。可以看到，TiNi 丝与 Mg 合金基体之间的界面清晰，没有发生严重的界面反应。界面处 EDS 线扫描结果如图 4c 所示。从 TiNi 丝一侧到基体一侧 Ti、Ni 元素的含量连续下降，下降范围为 1 μm，Mg 元素的含量连续上升，宽度约为 4.6 μm，互扩散层宽度约为 1 μm。

图 5 为 TiNi/Mg 复合材料界面附近的 EDS 面扫描结果。从图中的元素分布可以看出，Mg 元素发生了明显的扩散，同时 Ti、Ni 元素也发生了扩散，这进一步证明了界面附近发生了元素扩散。

2.3 复合材料中 TiNi 合金的相变过程

将 TiNi 合金在 -60~150 °C 的温度范围内加热和冷却，得到的相变特征曲线如图 6 所示，在加热过程中发生 B19'→B2 相的转变，对应的 $A_s=4.9$ °C， $A_f=37.4$ °C；在冷却过程中发生 B2→B19'相的转变，对应的 $M_s=33.7$ °C， $M_f=11.7$ °C。正相变和逆相变温度有很大一部分重合。根据相变特征温度判断室温条件下 TiNi 合金中是奥氏体相与马氏体相的共存状态，在 100 和 150 °C 下 TiNi 合金处于完全奥氏体状态。

2.4 复合材料室温及高温力学性能

图 7 为 TiNi/Mg 复合材料和基体镁合金在室温及高温（100、150 °C）下的准静态拉伸真实应力-应变

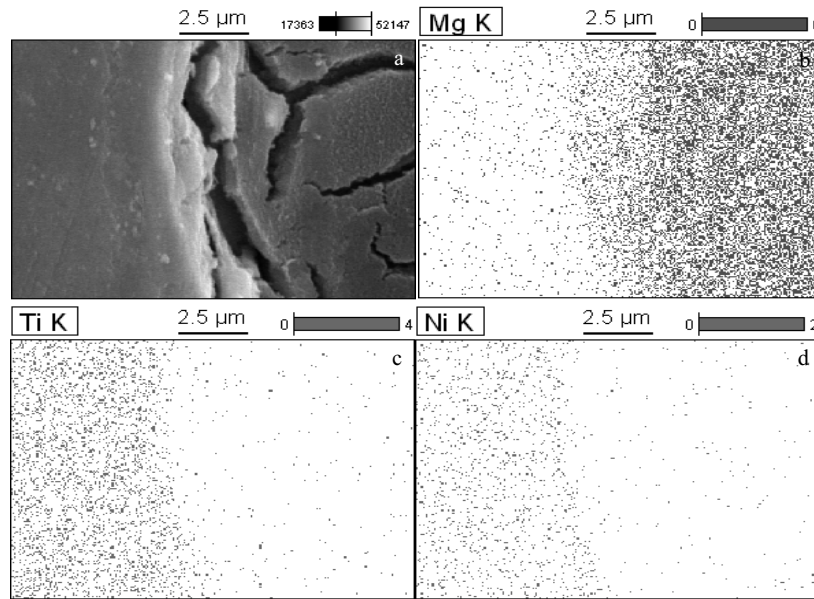


图 5 TiNi/Mg 复合材料界面 EDS 面扫描图片

Fig.5 Interface (a) of TiNi/Mg composite and corresponding EDS surface scan mapping of Mg element (b), Ti element (c), and Ni element (d)

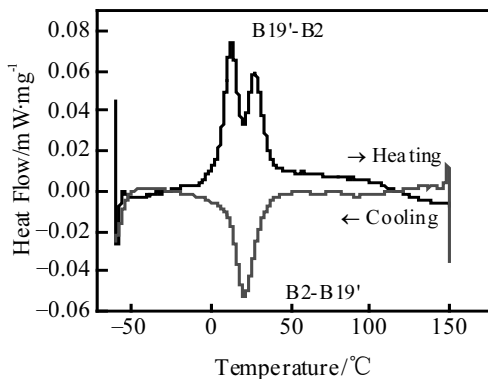


图 6 TiNi 丝的相变特征曲线

Fig.6 Phase transition characteristic curves of TiNi

曲线。从图中可以看出，基体镁合金的拉伸曲线分为 2 个阶段，弹性阶段和塑性阶段。在载荷的作用下，首先发生弹性变形，当载荷达到一定值时，材料进入了塑性阶段，并且由于塑性变形的发生，材料产生了一定的加工硬化。TiNi/Mg 复合材料的拉伸曲线则表现出和基体不同的特征。受载时基体和增强丝共同发生弹性变形，随着载荷的增加，基体由于弹性模量小，首先发生了屈服，此时基体的变形并不会导致基体和 TiNi 丝分离；随着载荷继续增加，TiNi 增强丝也发生屈服，复合材料进入塑性变形阶段；最后由于基体合金断裂、界面开裂以及 TiNi 丝脱粘复合材料最终被拉断。

研究发现，复合材料在室温下的屈服强度和抗拉强度均低于镁合金基体。分析认为，这主要由以下两

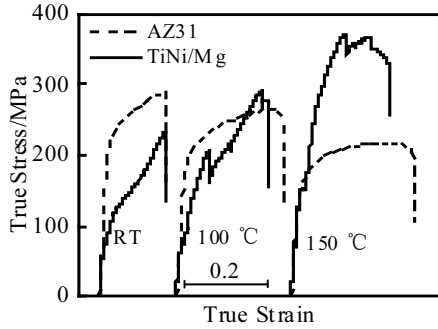


图 7 TiNi/Mg 复合材料及基体镁合金在不同温度下的准静态拉伸真实应力-应变曲线

Fig.7 Quasi-static tensile true stress-strain curves of TiNi/Mg composite and matrix alloy at room and elevated temperatures

方面的原因引起: 一是复合材料在 600 °C、45 MPa 下保温保压 4 h 制备, 热压后镁合金基体发生了再结晶晶粒的长大, 消除了原始挤压态镁合金中存在的细晶强化效应; 二是高温下原子活动能力增强, 使基体合金中位错密度下降, 减弱了基体的位错强化效应。

图 8 为 TiNi/Mg 复合材料的拉伸性能。由图可见, 随着拉伸温度的提高, 复合材料的抗拉强度、弹性模

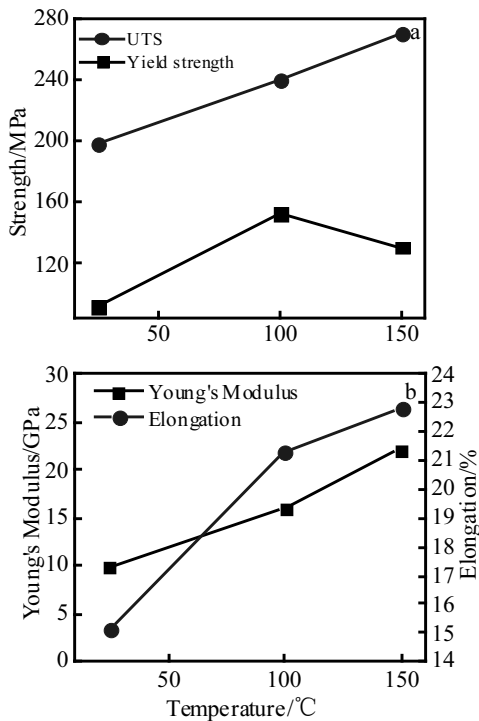


图 8 TiNi/Mg 复合材料拉伸性能

Fig.8 Tensile properties of TiNi/Mg composites: (a) tensile strength and yield strength and (b) Young's modulus and elongation

量、延伸率逐渐增加, 屈服强度先增大后减小, 在 100 °C 最高, 比室温高 61 MPa; 抗拉强度、弹性模量和延伸率在 150 °C 最高, 比室温分别提高了 72 MPa, 12.19 GPa 和 7.7%。可见复合材料在高温下的拉伸性能明显优于室温, 这与其他复合材料拉伸性能随温度变化的规律不同。分析认为, 其中的一个原因是: 高温 (100 和 150 °C) 时复合材料中的 TiNi 合金主要由奥氏体相组成, 室温时由马氏体和奥氏体相组成, TiNi 合金处于奥氏体相的屈服应力为 195~690 MPa, 弹性模量为 83 GPa, TiNi 合金处于马氏体相的屈服应力为 70~140 MPa, 弹性模量为 28~41 GPa^[14]。由于高温奥氏体的屈服应力和弹性模量均高于马氏体, 因而复合材料在高温下的屈服强度、抗拉强度和弹性模量高于室温。另一个可能的原因是, TiNi 增强丝的形状记忆效应使复合材料力学性能得到了提升, 在加热到 A_f 温度以上变形时, TiNi 丝由于要恢复到原始形状从而对基体产生压应力, 使复合材料的强度提高。

3 结 论

1) 采用真空热压法在 600 °C、45 MPa、4 h 的工艺参数下可以制备界面结合良好的 TiNi/Mg 复合材料, 复合材料基体中的 Mg 元素及 TiNi 丝中的 Ti、Ni 元素均发生扩散, 形成厚度约 1 μm 的互扩散层。

2) 在所研究的温度范围内, 高温条件下 TiNi/Mg 复合材料的屈服强度、抗拉强度、弹性模量和延伸率均高于室温, 其中屈服强度在 100 °C 时最高, 比室温高 61 MPa; 抗拉强度、弹性模量和延伸率在 150 °C 最高, 比室温分别提高了 72 MPa、12.19 GPa 和 7.7%。

3) TiNi/Mg 复合材料高温强度得到提升的原因: 首先, TiNi 合金处于高温奥氏体相时的抗拉强度和弹性模量高于室温时的马氏体相, 会使复合材料在高温下的强度得到提升; 其次, 在高温拉伸过程中由于 TiNi 增强丝的形状记忆效应发挥作用, 从而对基体产生压应力, 对复合材料起到强化作用。

参考文献 References

[1] Chul P Y, Chang L G, Furuya Y. *Materials Transactions*[J], 2004, 45(2): 264

[2] Zeng Gguang(曾 光), Li Ziquan(李子全), Zhou Hengzhi(周衡志). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(8): 1447

[3] Cui Lishan(崔立山), Chen Feixia(陈馥骞), Yang Dazhi(杨大智) *et al. Chinese High Technology Letters*(高技术通讯)[J], 1994, 31(6): 43

[4] Wang Zheng(王 征), Wu Jiansheng(吴建生), Dong Jianwei(董

- 建伟) *et al. Acta Materiae Compositae Sinica*(复合材料学报)[J], 1997, 14(4): 78
- [5] Armstrong W D, Lorentzen T, Brøndsted P *et al. Acta Materialia*[J], 1998, 46(10): 3455
- [6] Hu J, Zhang Q, Wu G *et al. Materials Science & Engineering A*[J], 2014, 597(5): 20
- [7] Lee J H, Hamada K, Mizuuchi K *et al. MRS Proceedings*[C]. London: Cambridge University Press, 1996
- [8] Park Y C, Lee J K. *Journal of Mechanical Science and Technology*[J], 2004, 18(3): 453
- [9] Mizuuchi K, Inoue K, Hamada K *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2004, 367(1): 343
- [10] Aydogmus T. *Materials Science and Engineering A*[J], 2015, 624: 261
- [11] Peng Weiping(彭伟平), Peng Caihong(彭彩虹), Li Peijie(李培杰) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2006, 16(10): 1724
- [12] Yang Xuyue(杨续跃), Sun Zhengyan(孙争艳). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2009, 19(8): 1366
- [13] Doherty R D, Hughes D A, Humphreys F J *et al. Materials Science & Engineering A*[J], 1997, 238(2): 219
- [14] Wang Xinmei(王心美), Yue Zhufeng(岳珠峰), Wang Yafang(王亚芳) *et al. The Superelastic Mechanical Properties of NiTi Alloy and Its Application*(NiTi 合金的超弹性力学特性及其应用)[M]. Beijing: Science Press, 2009: 9

Preparation and Properties of TiNi Alloy Wire Reinforced AZ31 Magnesium Matrix Composite

Shen Juan, Yang Suyuan, Guo Dan, He Jingyi
(Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: Magnesium matrix composites were fabricated by vacuum hot pressing technique using TiNi shape memory alloy wire as the reinforcing material and AZ31 plate as the matrix. The microstructure and tensile properties of the composites at room temperature and elevated temperature were studied by optical microscope, SEM, EDS, DSC and tensile tests. The results show that the interface of the composites is well combined. The Mg element in the matrix and the Ti and Ni elements in the TiNi alloy diffuse to form an interdiffusion layer of about 1 μm in thickness. The composites have better tensile properties at elevated temperatures. Compared with those at room temperature, the yield strength, tensile strength and elastic modulus of the composites are increased by 61 MPa, 41 MPa and 6.05 GPa at 100 °C, and 39 MPa, 72 MPa and 12.19 GPa at 150 °C, respectively.

Key words: vacuum hot-pressing; TiNi shape memory alloy; magnesium-matrix composite; microstructure; tensile property

Corresponding author: Yang Suyuan, Professor, 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