

SPS 制备 TiNi 增强镁合金复合材料的 微观结构及力学性能

杨素媛*, 郭丹, 沈娟, 贺静怡

(北京理工大学 材料学院, 北京 100081)

摘 要: 以 AZ31 镁合金为基体, TiNi 形状记忆合金丝为增强体, 利用放电等离子烧结法 (SPS) 制备了 TiNi/Mg 复合材料, 用 OM、SEM、EDS 对其微观形貌进行表征, 并用 XRD 及 DSC 研究 TiNi 丝的相变, 同时对该复合材料进行准静态拉伸实验, 对其室温及高温力学性能进行研究。结果表明, 所制备的 TiNi/Mg 复合材料中界面处存在 Mg、Ti、Ni 元素的互扩散现象, 并形成宽度约为 2 μm 的互扩散层; 所制备的 TiNi/Mg 复合材料的高温力学性能高于室温, 其中其屈服强度、抗拉强度及弹性模量在 100 $^{\circ}\text{C}$ 时 (分别为 157 MPa, 292 MPa, 22 GPa) 较室温分别提高了 12%、33% 和 29%, 150 $^{\circ}\text{C}$ 时 (分别为 143 MPa, 251 MPa, 20 GPa) 较室温分别提高了 2%、14% 和 18%。

关键词: 放电等离子烧结法; 金属基复合材料; 智能材料; 高温性能; 强度; 界面

中图分类号: TB331 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2018)02-0371-06

Microstructure and mechanical properties of TiNi reinforced Mg alloy composites prepared by spark plasma sintering process

YANG Suyuan*, GUO Dan, SHEN Juan, HE Jingyi

(School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: The Mg alloy matrix composite reinforced by shape memory alloy TiNi wires was fabricated by Spark Plasma Sintering (SPS) process of AZ31 Mg alloy plate with TiNi SMA wires. The microstructure of TiNi reinforced Mg alloy composites was analyzed by microscopic analysis methods, including OM, SEM and EDS. The transformation of TiNi wires was analyzed by DSC and XRD. The mechanical properties of the composite materials at room temperature and high temperature were studied by quasi-static tensile test as well. The results show that a 2 μm mutual diffusion layer of Ti, Ni and Mg forms at the interface of the TiNi/Mg composite. The tensile properties of the composite at high temperature are better than RT. The yield strength, tensile strength and elastic modulus of the composite are higher than that at room temperature (157 MPa, 292 MPa, 22 GPa, respectively), i. e. increase by 12%, 33% and 29%, respectively, at 100 $^{\circ}\text{C}$, and higher than that at room temperature (143 MPa, 251 MPa, 20 GPa, respectively), i. e. increase by 2%, 14% and 18%, respectively, at 150 $^{\circ}\text{C}$.

Keywords: spark plasma sintering (SPS); metal-matrix composites; smart materials; high-temperature properties; strength; bond

TiNi 形状记忆合金是一种智能材料, 由于其具有形状记忆效应和超弹性而备受国内外学者关注^[1]。一种已经被提出并得到发展的设计理念是将 TiNi 丝作为增强体, 金属、合金或高分子为基体制

备成复合材料。国内外对于形状记忆合金丝增强高分子基复合材料进行了大量的研究^[2-5], 结果表明复合于高分子基体中的形状记忆合金丝对于控制声发射、振动及挠曲都有很好的效果。近年来已有一

些学者^[6-11]对 TiNi 纤维增强 Al 基复合材料的阻尼性能、抑制裂纹扩展等进行研究,并证明 TiNi 丝的加入可明显改善复合材料的性能。

TiNi 丝增强金属基复合材料的常用制备方法有粉末烧结法^[12]、压铸法^[13]和热压法^[14-15]等。粉末烧结法所需压力高且时间长,TiNi 丝有损伤且不能均匀排布;压铸法所制备的复合材料中 TiNi 丝发生再结晶影响复合材料性能;热压法目前研究较多,但仍存在制备周期长、成本高等不足。与以上方法相比,放电等离子烧结法^[16-20](SPS)具有快速、低温等优点,且在 SPS 烧结期间,由于在材料表面会产生非常高的局部温度,TiNi 丝及金属表面的氧化层很容易被蒸发去除,因此可得到高质量的复合材料。此外,与铝合金相比,镁合金具有更高的比强度、比刚度,且镁合金屈服强度低、熔点低,容易与形状记忆合金加工成复合材料。但目前对 SPS 制备的 TiNi 增强金属基复合材料尤其是镁合金为基体的报道较少。

本工作采用 SPS 法制备 TiNi 丝增强镁合金基复合材料(TiNi/Mg),研究该复合材料的界面结合情况、微观形貌和室温及高温力学性能,并探讨 TiNi 丝在 TiNi/Mg 复合材料中的作用机制。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

实验中选用 AZ31 镁合金板材和 TiNi 合金丝。其中镁合金主要成分如表 1 所示。TiNi 合金丝为热拉拔加工的等原子比 TiNi 形状记忆合金丝材(at%, 50%Ti, 50%Ni),直径为 1 mm。

表 1 AZ31 镁合金化学成分(wt%)

Table 1 Chemical composition of AZ31 Mg alloy(wt%)						
Mg	Al	Zn	Mn	Si	Fe	Cu
Bal.	3.41	1.06	0.34	0.015	0.0026	0.0011

1.2 复合材料 SPS 制备过程

将 AZ31 镁合金板进行切割加工成数块大小为 51.5 mm×50 mm×2 mm 的板材,两两为一组,每组其中一块板材在其上表面 50 mm 长的方向用 Mo 丝进行线切割切出等距离的长方形小槽,以供备将 TiNi 丝固定在板材上;将 TiNi 丝剪裁成长度为 52 mm 的丝数根。将加工好的基体材料以及增强体材料的各个表面进行打磨、酸洗(其中,镁板用 1vol% 的稀盐酸酸洗, TiNi 丝用体积比为 2 : 5 : 10 的 HNO₃ : HF : H₂O 的混合酸溶液中进行酸

洗)以及超声清洗和干燥处理。随后将预处理好的材料按照图 1 所示的复合材料预制件铺设方式叠层铺设成预制件。所制备的 TiNi 纤维增强镁合金基复合材料中 TiNi 丝体积分数为 19.6%。

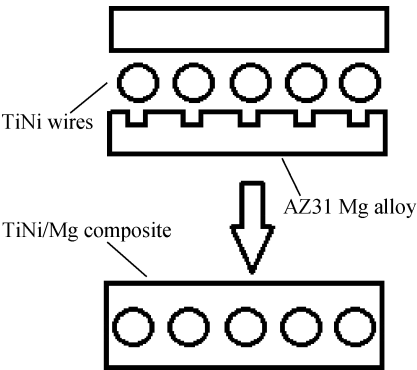


图 1 TiNi/Mg 复合材料预制件铺设方式
Fig. 1 Laying style of TiNi/Mg composite preform

本实验中所使用的放电等离子系统型号为 SPS-3.20MK-IV,生产厂家为日本住友石炭矿业株式会社。SPS 烧结工艺参数如下:烧结温度为 550℃,烧结压力为 32 MPa,保温保压时间为 5 min。

1.3 性能测试

采用 Olympus PEM 型光学显微镜(OM)观察复合材料中镁合金基体以及原始母材的微观形貌。使用 HITACHI-S4800 场发射扫描电子显微镜(SEM)以及 EDS 分析复合材料界面。利用 X 射线衍射仪对 TiNi 丝进行物相分析,并借助德国 NETZSCH 差式扫描量热仪器(DSC)确定经 SPS 烧结后的 TiNi 丝相变点。

对复合材料及母材 AZ31 镁合金进行室温及高温(100℃,150℃)准静态拉伸实验,在 INSTRON 万能试验机进行,试验机型号为 INSTRON5965。进行高温拉伸实验时所用环境箱型号为 INSTRON3119-606。

将所制备的复合材料板材按照国标 GB/T228.1—2010^[21]板材试样标准加工成拉伸试样,拉伸试样形状及尺寸如图 2 所示。

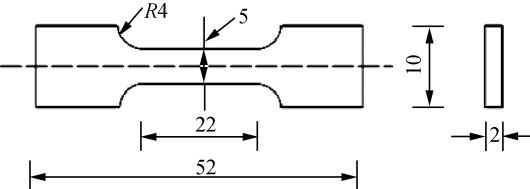


图 2 拉伸试样形状及尺寸(mm)
Fig. 2 Shape and size of tensile specimen (mm)

2 结果与讨论

2.1 TiNi/Mg 复合材料微观形貌

图 3 为原始母材 AZ31 镁合金以及经 SPS 法制备的 TiNi/Mg 复合材料的金相照片。由图 3(a)可见, 原始母材 AZ31 镁合金由不规则大晶粒和细小晶粒组成, 其中大晶粒平均晶粒尺寸约为 100 μm 。图 3(b)为 TiNi/Mg 复合材料的金相照片, 图3(c)、3(d)分别为该复合材料中界面周围及远离界面处

复合材料中的 TiNi 丝横截面依然为圆形, 说明在 SPS 烧结过程中 TiNi 丝未发生较大变形; 同时可观察到界面周围镁基体晶粒较小, 而远离界面处晶粒大小分布与原始母材相似, 虽仍不均匀, 但比原始母材更均匀, 其平均晶粒大小约为 102 μm 。说明在 SPS 烧结过程中, 由于 TiNi 丝的加入, 界面处存在应力集中, 有新的细小晶粒生成, 而远离界面处基体中细小晶粒长大, 但大晶粒变化不明显。

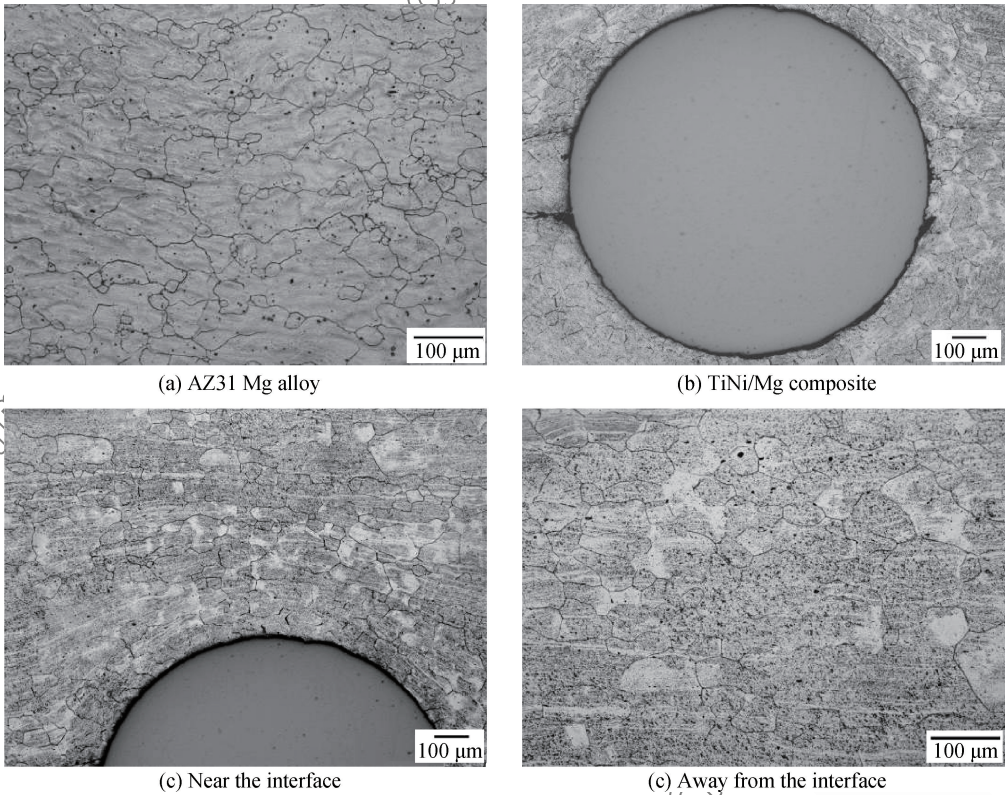


图 3 原始母材 AZ31 镁合金及 TiNi/Mg 复合材料金相照片
Fig. 3 Micrographs of AZ31 Mg alloy and TiNi/Mg composite

2.2 TiNi 丝相变

图 4 为原始 TiNi 丝的 XRD 图谱。可知, 原始 TiNi 丝中主要含奥氏体相(B2)以及少量的马氏体相(B19')。将 TiNi 丝在 $-60\sim150^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内加热和冷却, 得到图 5 所示的 TiNi 丝的 DSC 曲线, 在加热过程中, TiNi 丝发生马氏体逆相变(B19'→B2), 马氏体逆相变的开始与结束温度分别为 $A_s=-40.9^{\circ}\text{C}$, $A_f=38.2^{\circ}\text{C}$; 在冷却过程中发生马氏体相变(B2→B19'), 马氏体相变的开始与结束温度分别为 $M_s=39.7^{\circ}\text{C}$, $M_f=-20.1^{\circ}\text{C}$, 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, 可判断室温条件下 TiNi 丝是奥氏体相与

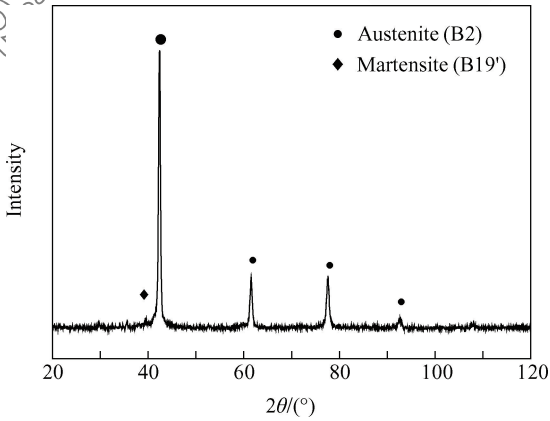


图 4 原始 TiNi 丝 XRD 图谱
Fig. 4 XRD patterns of original TiNi wire

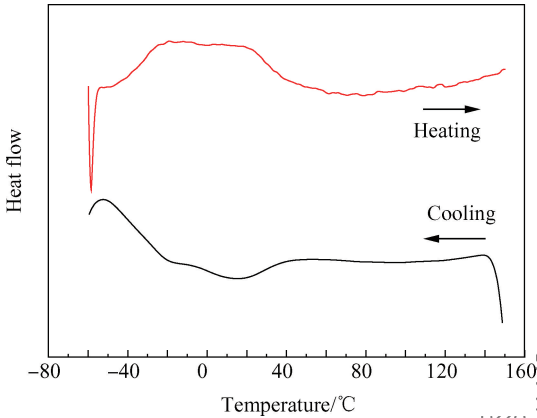


图5 TiNi/Mg 复合材料中 TiNi 丝的 DSC 曲线
Fig. 5 DSC curves of TiNi wire in TiNi/Mg composite

马氏体相的共存状态，在 100℃ 及 150℃ 下 TiNi 丝处于完全奥氏体状态。

2.3 TiNi/Mg 复合材料界面结构

图 6 为 TiNi/Mg 复合材料中界面处的 SEM 图像。

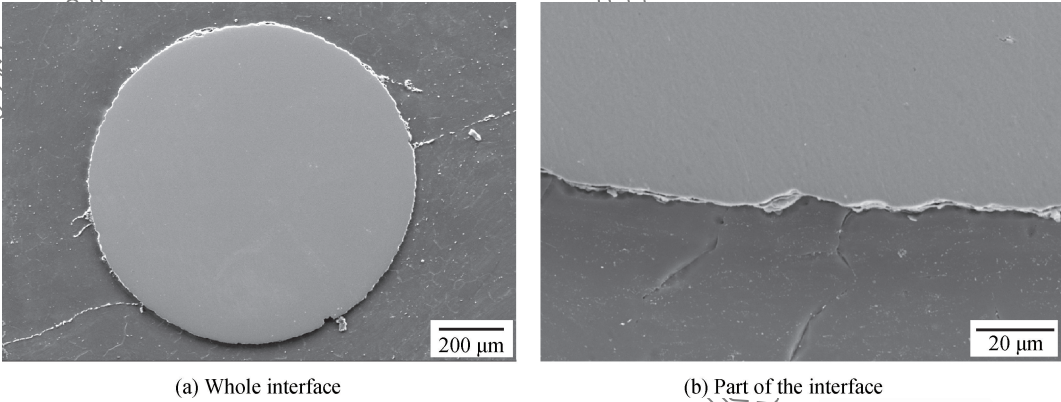
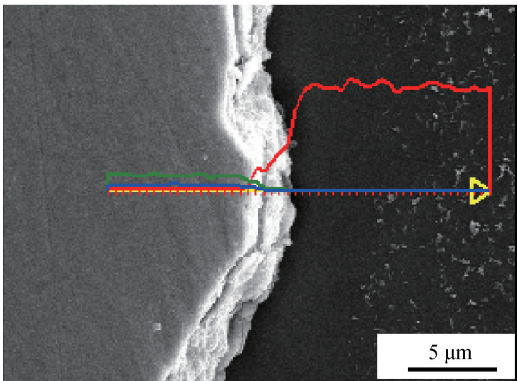
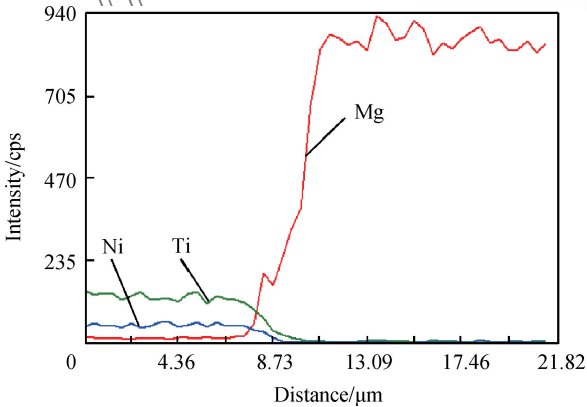


图 6 TiNi/Mg 复合材料界面处的 SEM 图像
Fig. 6 SEM images of interface of TiNi/Mg composite



(a) Microstructure of the interface



(b) Interfacial element distribution

图 7 TiNi/Mg 复合材料界面处线扫描结果

Fig. 7 Interface line scanning diagrams of TiNi/Mg composite

观察可知，所制备的复合材料中绝大部分界面处已紧密结合，但在某些界面处仍存在小的孔洞和缝隙。图 7 为 TiNi/Mg 复合材料界面处线扫描分析结果，可分析得，TiNi/Mg 复合材料在界面处存在 Mg、Ti 以及 Ni 元素的互扩散，并形成了宽度约为 2 μm 的互扩散层。

2.4 TiNi/Mg 复合材料的力学性能

TiNi/Mg 复合材料在各温度 (RT, 100℃, 150℃) 下的力学性能参数如表 2 所示。图 8 为 TiNi/Mg 复合材料及原始母材 AZ31 镁合金在室温及高温 (100℃, 150℃) 下准静态拉伸试验得到的真实应力-应变曲线。

由表 2 可知，TiNi/Mg 复合材料在室温、100℃ 及 150℃ 下屈服强度分别为 140 MPa、157 MPa 和 143 MPa；抗拉强度分别为 220 MPa、292 MPa 和 251 MPa；弹性模量分别为 17 GPa、22 GPa 和 20 GPa。三者均在 100℃ 时最高，150℃ 时次之，室温时最低。可见，所制备的 TiNi/Mg 复合材料的

表 2 不同温度下 TiNi/Mg 复合材料的力学性能

Table 2 Mechanical properties of TiNi/Mg composites at various temperatures

Temperature/°C	Yield strength/MPa	Tensile strength/MPa	Elastic modulus/GPa	Elongation/%
RT	140	220	17	8
100	157	292	22	9
150	143	251	20	27

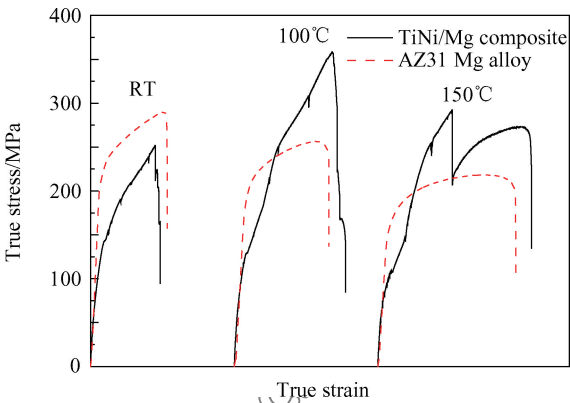


图 8 各温度下 AZ31 镁合金及 TiNi/Mg 复合材料的真实应力-应变曲线

Fig. 8 True stress-strain curves of AZ31 Mg alloy and TiNi/Mg composite at various temperatures

高温力学性能明显优于室温,这与其他金属基复合材料以及原始母材 AZ31 镁合金均不同。

TiNi/Mg 复合材料在室温至 150℃ 之间力学性能变化趋势不同于母材,可能是多重因素叠加的结果,如:(1)TiNi 丝以及母材的力学性能随温度变化的变化趋势;(2)TiNi 丝的形状记忆效应:当温度高于 TiNi 丝的马氏体逆相变结束温度($A_f = 38.2^{\circ}\text{C}$)时,TiNi 丝发生马氏体向奥氏体的转变,体积发生膨胀,从而在界面处产生压应力,使复合材料强度有所提高。并且由于奥氏体的弹性模量高于马氏体,因此,TiNi/Mg 复合材料的弹性模量在 100℃ 及 150℃ 下较室温有所提高。目前的研究还不能确定最主要的影响因素,有待进一步研究。

3 结 论

(1) 使用放电等离子烧结 (SPS) 法成功制备了 TiNi 增强镁合金 (TiNi/Mg) 复合材料,其中 TiNi 丝体积分数为 19.6%。

(2) 所制备的 TiNi/Mg 复合材料在其界面处存在 Ti、Ni、Mg 元素的互扩散现象,并形成宽约为 2 μm 的互扩散层。

(3) 所制备的 TiNi/Mg 复合材料在 100℃ 下力学性能明显优于室温,其屈服强度、抗拉强度以及弹

性模量分别较室温提高约 12%、33% 和 29%;在 150℃ 下力学性能略优于室温,其屈服强度、抗拉强度以及弹性模量分别较室温提高约 2%、14% 和 18%。

(4) 所制备的 TiNi/Mg 复合材料高温力学性能优于室温,可能是 TiNi 丝的形状记忆效应、TiNi 丝和母材 AZ31 镁合金的力学性能随温度变化的变化趋势等多重因素综合叠加的结果。

参考文献:

[1] LIOUDMHA A M, EVERTON M, EDUARDO A. Mechanical behavior and structural analysis of a TiNi alloy annealed in the 300 to 500℃ range and air cooled[J]. Materials Science Forum, 2016, 869: 497-502.

[2] 李岩,崔立山,郑雁军,等. TiNi 形状记忆合金丝/水泥复合材料的相变行为[J]. 复合材料学报, 2002, 19(3): 66-69.

LI Yan, CUI Lishan, ZHENG Yanjun, et al. Martensitic transformation behaviors of TiNi shape memory alloy fiber/cement composite [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2002, 19(3): 66-69 (in Chinese).

[3] PAYANDEH Y, MERAGHNI F, PATOORE E, et al. Effect of martensitic transformation on the debonding propagation in Ni-Ti shape memory wire composite[J]. Materials Science and Engineering, 2009, 518(1-2): 35-40.

[4] 林国明,马娜,孙兆松,等. 超弹性 TiNi 丝/形状记忆共混聚合物复合材料结构与性能[J]. 复合材料学报, 2013(S1): 40-43.

LIN Guoming, MA Na, SUN Zhaosong et al. Study on structure and properties of shape memory composites with super-elastic TiNi and shape memory polymer blend[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013(S1): 40-43 (in Chinese).

[5] 李璟,金明,田东艳,等. NiTi 形状记忆合金纤维拔出中的力学问题[J]. 复合材料学报, 2006, 23(04): 149-154.

LI Jing, JIN Ming, TIAN Dongyan, et al. Mechanical behavior in the pull-out process of NiTi SMA fiber[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2006, 23(04): 149-154 (in Chinese).

[6] FURUYA Y, TAYA M. Enhancement of high temperature mechanical strength of TiNi fiber/Al composite induced by shape memory effect[J]. Journal of the Japan Institute of Metals, 1996, 60(2): 1163-1172.

[7] LEE J H, HAMADA K, MIZIUCHI K, et al. Microstruc-

- ture and mechanical properties of 6061Al matrix smart composite containing TiNi shape memory fiber[J]. Proceedings of the 1996 MRS Fall Symposium, 1997, 459: 419-424.
- [8] HAN C, CHOI I, CHO K, et al. Fabrication and characterization of Al/TiNi shape memory composites[J]. Metals and Materials, 2000, 6: 169-175.
- [9] PARK Y C, KANG J H, LEE J K, et al. Effect of cold rolling on fatigue crack propagation of TiNi/Al6061 shape memory composite[J]. Smart Materials and Structures, 2007, (16): 982-988.
- [10] 高万夫. 预应变对铝基体中复合的 TiNi 合金丝马氏体逆相变的影响[J]. 材料工程, 2006(6): 3-4.
GAO Wanfu. Effect of prest rain on the reverse martensitic transformation of TiNi fibers embedded in Al matrix[J]. Material Engineering, 2006(6): 3-4 (in Chinese).
- [11] ARMSTRONG W D, LORENTZEN T. Fiber phase transformation and matrix plastic flow in a room temperature tensile strained NiTi shape memory alloy fiber reinforced 6082 aluminum matrix composite[J]. Scripta Materialia, 1997, 36 (9): 1037-1043.
- [12] 练小正. NiTi 形状记忆合金丝增强镁锂合金复合材料研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2013.
LIAN Xiaozheng. Study on NiTi SMA fiber reinforced Mg-Li alloy matrix composite[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2013 (in Chinese).
- [13] FURUYA Y, SASAKI A, TAYA M. Enhanced mechanical properties of TiNi shape memory fiber/Al matrix composite[J]. Materials Transactions, 1993, 34(3): 224-227.
- [14] HAMADA K, LEE J H, MIZUUCHI K, et al. Thermomechanical behavior of TiNi shape memory alloy fiber reinforced 6061 aluminum matrix composite[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1998, 29(3): 1127-1135.
- [15] YAN B, LI G. Mg alloy matrix composite reinforced with TiNi continuous fiber prepared by ball-milling/hot-pressing[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2005, 36(11): 1590-1594.
- [16] 陈友. 放电等离子烧结技术及其国内专利申请分析[J]. 企业技术开发, 2015 (21): 18.
CHEN You. Spark plasma sintering technology and analysis of domestic patent application[J]. Technological Development of Enterprise, 2015 (21): 18 (in Chinese).
- [17] 白玲, 葛昌纯, 沈卫平, 等. 放电等离子烧结技术[J]. 粉末冶金技术, 2007, 25(3): 217-223.
BAI Ling, GE Changchun, SHEN Weiping, et al. Spark plasma sintering technology[J]. Powder Metallurgy Technology, 2007, 25(3): 217-223 (in Chinese).
- [18] MIZUUCHI K, INOUE K, HAMADA K, et al. Processing and properties of TiNi shape memory fiber reinforced 6061 aluminum matrix composite made by spark plasma sintering[J]. Proceedings of the Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers(SPIE), 2000, 4073: 78-87.
- [19] 李培培, 龙文元, 傅正义, 等. 放电等离子烧结制备 Ti/C 叠层材料及其力学性能[J]. 复合材料学报, 2012, 29(6): 90-96.
LI Peipei, LONG Wenyuan, FU Zhengyi, et al. Ti/C laminated material prepared by spark plasma sintering method and its mechanical property[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2012, 29(6): 90-96 (in Chinese).
- [20] 刘向兵, 贾成厂, 王富祥, 等. 热压与放电等离子体烧结两种工艺制备 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ 复合材料[J]. 复合材料学报, 2007, 24(4): 76-81.
LIU Xiangbing, JIA Chengchang, WANG Fuxiang, et al. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ composite fabricated by hot pressing and spark plasma sintering[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(4): 76-81 (in Chinese).
- [21] 中国国家标准化管理委员会. 金属材料 拉伸试验 第1部分: 室温试验方法: GB/T228.1—2010[S]. 北京: 国家标准出版社, 2011.
Standardization Administration of the People's Republic of China. Metallic materials: Tensile testing. Part 1—Method of test at room temperature: GB/T228.1—2010[S]. Beijing: Standards Press of 2011.