

铝和钛形状记忆复合材料的 制造与热机械行为

两种复合材料——Ti-Ni 形状记忆合金纤维增强的 6061 铝基复合材料和 Ti-Pd(Ni) 形状记忆合金增强的钛基复合材料, 已经采用各种工艺方法进行制造, 并研究了其显微组织和热机械行为。在两种复合材料中, 由于埋入形状记忆合金的形状记忆效应在基体中产生残留的压缩应力引起屈服强度的提高。

引言

“新颖”材料是一种对结果的变化或期望效应的提高可以自发地、成比例地根据外界激励的强度进行响应的材料。新颖材料的概念是日本提出的, 并已成为广受重视和研究开发的课题。研究的最终目标是提供一种具有类似于生物学功能的承载系统, 这将保持最有效使用能源的可行性。

铝和聚合物基复合材料机械性能的研究表明, 采用 Ti-Ni 形状记忆合金纤维作为增强剂, 机械性能得到改进。这些改进包括高温屈服强度和断裂韧性。考虑到这些方面, 以及其他期望的功能, 如灵敏性, 形状记忆合金纤维增强的复合材料可以被分类为“新颖”材料。

目前, 我们制造了两种复合材料: Ti-Ni 形状记忆合金纤维增强的 6061 铝基复合材料和 Ti-Pd(Ni) 形状记忆合金增强的钛基复合材料。同时, 亦研究了其工艺、热机械行为及金相组织。

试验程序

为制造形状记忆合金(SMA)增强的复合材料采用四种工艺方法: 真空热压、热挤压、火花等离子烧结以及包覆轧制。前三种方法用来制造短的和连续的 Ti-50.3Ni(at%) SMA 纤维增强的 6061 铝基复合材

料。第四种方法用来制造 Ti-25Pd-24Ni-1W(at) 增强的铁基复合材料。

为提高铝基合金的屈服强度, 对所有的 Ti-Ni 增强的铝基复合材料试样进行 T6 热处理。即, 试样在大气中被加热到 803K, 并在此温度下保温 1.8ks 固溶处理, 水淬, 然后在 443K 空气中时效 64.8ks, 随即再次水淬。水温高于 293K, 以保持水淬后 Ti-Ni 纤维呈奥氏体相。这种 T6 热处理亦用于嵌入复合材料中的 Ti-Ni 纤维的形状记忆处理。

在 Ti-Pd(Ni) 增强的复合材料情况, 嵌入钛基体的 Ti-Pd(Ni) 形状记忆效应, 通过加热到 873K, 保温 0.9ks, 然后水淬来实现。

真空热压

采用 Ti-Ni 连续纤维(200 μ m)和铝合金薄板(0.5mm 厚)。Ti-Ni 纤维的转变温度是 $M_s = 298K$, $M_f = 280K$, $A_s = 318K$ 和 $A_f = 329K$ 。铝合成组成为 Al-Cu0.15/0.4-Mg0.8/1.2-Si0.4/0.8-Fe0.7-Mn0.15-Cr0.04/0.35-Zn0.25-Ti0.15。首先, 铝板被剪切成宽 10mm 的矩形, 然后采用一个低速金刚石砂轮切割机在薄板的两个窄边以 1mm 的间隔开出 0.3mm 宽和 1mm 长的槽口。Ti-Ni 纤维通过槽口缠绕在薄板的周围, 几张预制的薄板堆放在热压模的下模中。然后, 采用一个定制的真空热压系统制造复合材料试样。复合材料的制造是在 2Pa 的真空下进行的, 在 1.4MPa 的压力下, 加热到 823K, 保温 12.0ks, 随后, 在 7.0MPa 的压力下, 在 823K 保温 1.8ks, 并在无载的条件下炉冷。制成的复合材料试样近似 80mm 宽、100mm 长。复合材料增强剂的体

积百分数为 5.3%。

热挤压

制造一种含有短纤维的 Ti-Ni 增强的铝基复合材料,这里短纤维直径为 200 μm ,长 3mm 到 6mm;铝基材料是粉末。粉末和短纤维以短纤维占 4% (体积百分数) 的比例混合。合适的 6061 铝合金粉末的化学成分为: Al97.68、Mg1.10、Si0.62、Cu0.28、Cr0.19、Fe0.10 和 Mn0.03 合适的 6061 铝合金粉末的粒度分布为 Al44 μm , 58.6 (wt%)、g44-63 μm , 6.7 (wt%)、Si63-74 μm , 6.7 (wt%)、Cu74-105 μm , 9.1 (wt%)、Cr105-149 μm , 7.4 (wt%)、Fe149-350 μm , 4.2 (wt%)、Mn350 μm , 微量。短纤维具有与真空热压情况一样的转变温度。热挤压的工艺过程:粉末与短纤维均匀混合以后,混合材料被注入到一个铝罐(内径 28mm,高 50mm,壁厚 5mm)中。然后该罐被密封,并冷压使形成一个 45mm 高的圆柱体。冷压混合物的相对填充密度约 50%。该罐是采用一个铝盖(直径 28mm,高 5mm)密封的,再加热到 773K,并在大气下热挤压成一个直径 6mm 的棒材。热挤压以后,在不去除铝罐的条件下,再加热到 873K 保温 1.8ks,制成一种含有 Ti-Ni 短纤维的铝基复合材料。

在再加热过程中,沿基体和纤维之间的边界形成反应区。去除铝罐以后,棒状的复合材料被加工成直径为 4mm,长 10mm 的抗张试样。加工前和去除铝罐后,复合材料的直径约 4.4mm,挤压比 R 约为 40。

火花等离子烧结

铝合金粉末和作为增强剂的 Ti-Ni 纤维(直径 0.5mm,长 58mm)被用来通过一种火花等离子烧结工艺制造成复合材料。首先,下冲头从底端插入模中,并在其上添加 9 克铝合金粉末,然后 Ti-Ni 纤维以一定的间隔被水平的放置在铝粉表面上,再加 4.9 克铝粉覆盖在排列整齐的 Ti-Ni 纤维上,

并将上冲头放在粉末上。粉末和 Ti, Ni 纤维,通过上下冲头,以 32MPa 的压力压制。在抽空到 2Pa 的真空度以后,进行火花等离子烧结。烧结是以 2K/s 的加热速率在 813K 下进行的,保持时间为 0.3ks。上下冲头之间的纵向位移,以及模温都加以监控。放电脉冲电流约 800A,以一个给定的时间间隔产生火花。

加工后,板状复合材料被加工制成 9mm 宽,1.5mm 厚,60mm 长的抗张试样。Ti-Ni 纤维体积百分数为 20%。

包覆轧制

采用纯钛作为基体,板状 Ti-Pd(Ni) SMA 作为增强剂,通过包覆轧制工艺制造 Ti-Pd(Ni) SMA 增强的复合材料。这种 SMA 板材是采用一个钮扣状铜坩埚(直径 30mm,高 20mm),在氮气氛(0.1MPa)下悬浮熔化后,经热轧制成的。这种 SMA 板材的公称化学成分为 50Ti-25Pd-24Ni-1W。转变温度为 $M_s(c) = 450\text{K}$ 、 $M_f(o) = 426\text{K}$ 、 $A_s(o) = 441\text{K}$ 、 $A_f(o) = 465\text{K}$ 。

2 块 SMA 板和 3 块钛板交替叠放,并插入到一个内径为 20mm、壁厚为 1mm 的 SUS304 不锈钢管中,随即被冷轧成一个 7mm 厚的扁管。管子的两端在 0.1Pa 的真空下被焊封。然后,管子被加热到 1123K,并包覆轧制到 6mm 厚。包覆轧制后,在 1123K 再加热 3.6ks,就得到一个包覆轧制的复合材料。通过机加工,制成 10 \times 4 \times 40mm 的抗张试样。

Ti-Ni 增强剂

对真空热压、热挤压和火花等离子烧结制备的试样进行扫描电镜观察,在 Ti-Ni 纤维和铝基体之间的任何界面上,均未发现气孔。此外,Ti-Ni 纤维是圆形的,在制造过程中未发现严重的变形。这可能是软的铝基体和硬的 Ti-Ni3MA 纤维,以及适当的工艺参数综合作用的结果。进一步分析发现,在所有情况下,纤维和铝基体之间的

边界上有一个约 $5\mu\text{m}$ 厚的界面反应层。

采用真空热压和热挤压形成的界面是一个由 Al_3Ti 和 Al_3Ni 层组成的双层结构。 Al_3Ti 层是靠近Ti—Ni纤维形成,而 Al_3Ni 层是靠近铝基体形成。通过火花等离子烧结制造的复合材料中,在基体和纤维之间形成一个由 Ni_3Ti 、 Ti_2Ni 和 Al_3Ni 组成的三层界面。 Ni_3Ti 层靠近Ti—Ni纤维形成,而 Al_3Ni 层靠近铝基体形成。在采用火花等离子烧结和真空热压成热挤压制造的复合材料之间界面反应的差异,可能与如下的原因有关:火花等离子烧结工艺是在短时间(0.6ks)内进行的,粉粒焊合的发生,主要是由于等离子火花高电流通过由趋肤效应引起粉粒表面的瞬时蒸发,继而凝聚,这将清洗粉粒表面,促进焊合,特别是在受压的条件下;焊合以后,界面生长率可能急速减小,因为主要的烧结机制从蒸发和凝聚变为互扩散。

Ti—Pd(Ni)增强剂

通过包覆轧制生产的Ti—Pd(Ni)SMA增强的钛基复合材料,采用SiC砂轮切割,并用金刚砂纸和氧化铝粉机械抛光。钛基体和Ti—Pd(Ni)SMA增强剂的结合是均匀的。沿SMA和基体边界,没有分层现象发生。进一步分析发现,界面层是一个由贫钽的、贫镍的和富钛的部分构成的三层结构。贫钽层靠近Ti—Pd(Ni)SMA板,富钛层靠近钛基体形成。在富钛层中,钛含量随距SMA间距的增大而增加。三个界面层的形成可以解释为Pd和Ni向钛基体的扩散行为。

Ti—Ni增强的复合材料

Ti—NiSMA纤维的抗张试验是采用直径 $100\mu\text{m}$,长100mm的试样进行的。Ti—NiSMA纤维在293K变形,在273K进一步变形,纤维在373K的屈服强度约500MPa,近似于293K的屈服强度(约250MPa)的2倍。这个结果表明,Ti—Ni纤维作为复合材

料增强剂至少在373K是有效的。

对于火花等离子烧结、真空热压和热挤压制造的Ti—Ni纤维增强铝基复合材料的抗张试验在293K(Ti—Ni的 M_s 和 A_s 之间)下进行。在各种情况下,抗张屈服强度和流变应力,293K的值低于373K时的值。例如,火花等离子烧结制造的抗张试样的计量尺寸是9mm宽,1.5mm厚,60mm长。连续纤维增强的复合材料在373K的屈服强度是42MPa,高于293K时的屈服强度。对于短纤维增强的复合材料,373K的屈服强度仅23MPa,高于293K变形到1.10%的复合材料的流变流应力。连续纤维增强的复合材料和短纤维增强的复合材料之间的屈服强度的差异,应是连续的和短的纤维之间的纤维纵横比的不同引起的。

这种高温强度的提高,被归因于在加热到高于 A_f 的一个温以后,由于形状的恢复,在复合材料的基体中产生压缩应力;加热后,纤维和基体之间热膨胀系数失配在基体中产生压缩应力;以及在高于 A_f 的温度下纤维应力增强。

Ti—Pd(Ni)增强的复合材料

对Ti—Pd(Ni)SMA进行抗张试验,试样尺寸为10mm宽,1mm厚,40mm长。对于在293K加张力和在433K(稍低于 A_s)和473K(稍高于 A_f)进一步变形得到的Ti—Pd(Ni)SMA试样,其屈服强度在473K约为400MPa,远远高于在433K(约280MPa)和293K(约320MPa)时。这表明,高温Ti—PdSMA至少在温度达473K下可以用作复合材料的增强剂。

关于包覆轧制的Ti—Pd(Ni)增强钛基复合材料,抗张试样的计量尺寸为宽10mm,厚4mm,长40mm。复合材料的屈服强度在433K为285MPa,在473K为335MPa。即屈服强度在473K高于433K时约50MPa。由于纯钛的屈服强度从375K到473K是单调地降低,因此,复合材料在

高温下屈服强度的增加是很有意义的。复合材料在 433K 的屈服强度是 128MPa, 而纯钛是 180MPa。复合材料屈服强度的提

高, 可以归结为如上所述的同样的原因。

(李殿魁译自《JOM》, 2000 年 10 月, P. 28-30)

初生 β 晶粒对 Ti-6Al-4V 变形特性的影响

Ti-6Al-4V 是一种两相钛合金, 在 970℃-1020℃ 温区取决于间隙杂质(首先是氧)含量可发生 β 转变($\alpha + \beta \rightarrow \beta$)。该合金大量应用于航天工业, 超低间隙(ELI)级的合金更适用于对高断裂韧性有更高要求的领域。Ti-6Al-4V 铸锭的初次加工, 一般包括在 β 区热加工、空冷以获得转变了的 β 显微组织; 在 $\alpha - \beta$ 区机械加工以便获得细晶等轴($\alpha + \beta$)组织。这样的组织可获得良好的显微组织是由针状或层状形构成, 并取决于从 β 固溶温度冷却速度, 这种类型的组织将导致合金具有良好的抗蠕变性能和高温强度。空冷可在初生的 β 晶粒内产生($\alpha + \beta$)层片的魏氏团束。初生 β 晶粒尺寸对机械性能有重要影响, 低于 200 μm 的晶粒被认为是合乎需要的。考虑到较快的扩散速率, 在 β 区的热加工产生非常粗大的初生 β 晶粒, 通过 β -再结晶的晶粒细化往往要求带有几个阶段的 $\alpha - \beta$ 锻造的 β 锻造。本文作者采用加工图方法, 分析了 Ti-6Al-4V 在热变形中的本质特性, 研究了初生 β 晶粒尺寸对 Ti-6Al-4V 变形特性的影响。

1. 试验方法

1.1 材料 研究用 Ti-6Al-4V 合金为 ELI 级, 具有如下成分(wt%): 6.04Al, 3.91V, 0.13O, 0.08Fe, 0.008N, 余为 Ti。材料的 β 转变点约为 970℃。合金在 1180℃ 的 β 区进行锻造, 在 960℃ 打棒, 随后水淬。由于从表面到中心变形过程的差别, 则在打棒的坯料中产生不同的初生 β 晶粒尺寸, 在坯料的中心区初生 β 晶粒尺寸 2 ~

3mm(称之为“较粗”晶粒), 而在表面区的晶粒尺寸大约 0.5 ~ 1.0mm(称之为“粗”晶粒)。

1.2 热压缩试验 采用伺服液压试验机进行等温、固定的真应变速率压缩试验。温度区间 750℃ 到 1100℃, 间隔 50℃, 固定真应变速率为 0.001, 0.01, 0.1, 1, 10 和 100 s^{-1} 。

2. 试验结果

2.1 应力-应变特性 从 800℃($\alpha + \beta$ 区间)Ti-6Al-4V 粗晶获得的真应力-真塑性应变曲线表明, 曲线呈连续流变软化, 在转变了的 β 组织中是较为典型的。在较低的应变速率下($< 0.1\text{s}^{-1}$)流变软化程度并不取决于初生 β 晶粒, 而在较高的应变速率下, 流变软化在粗晶材料中比在较粗晶粒材料中更为显著。

在 β 变形区间同样观察到晶粒尺寸的差别。对于粗晶材料, 在应变速率低于 1 s^{-1} 时, 所获得的稳定态应力-应变曲线, 与在较粗材料中应变速率低于 0.1 s^{-1} 有相似的特性。在较粗晶粒材料中, 在较高应变速率下观察到明显差别, 曲线呈现出宽的摆动更为突出, 并扩展到低应变速率。

2.2 加工图 对两种晶粒尺寸获得的加工图, 是相应于真塑性应变 0.5。在应变速率低于 1.0 s^{-1} 和在较宽的温度区间, 较粗晶粒材料的加工图表现出单范畴(Single domain), 局部功效最大可达 46%。该加工图还揭示了流变非稳定态的两种状态: 一种是在温度低于 825℃($\alpha - \beta$ 区)、应变速率在 0.1 s^{-1} 以上; 另一种状态是在温度高