累积叠轧制备 Ti/Ni 多层复合材料 的组织演变与力学性能

张 兵 1,2 , 王 乐 1,2 , 张 二 辉 1 , 张 二 杰 1 , 张 志 娟 1 , 王 快 社 1,2

(1. 西安建筑科技大学,陕西西安 710055)(2. 功能材料加工国家地方联合工程研究中心,陕西西安 710055)

摘 要:以工业纯 Ti、纯 Ni 板材为初始材料,采用累积叠轧法(ARB)制备出 Ti/Ni 多层复合板材料。利用扫描电镜、透射电镜、万能材料试验机、显微硬度仪对复合材料的组织、界面结构和力学性能进行观察和测试分析。结果表明:随着轧制道次的增加,复合材料中 Ti 层和 Ni 层显微组织细化明显,均匀程度提高,ARB 5 道次后,Ti、Ni 层的平均晶粒尺寸分别为 200 和 300 nm;复合材料的抗拉强度、显微硬度显著提高;ARB 5 道次后抗拉强度达到 810 MPa,延伸率为 24.4%,Ti、Ni 层平均 HV 显微硬度分别为 2.33 和 2.29 GPa。在 ARB 0~5 道次轧制变形过程中,界面处无明显的原子扩散现象发生。

关键词:累积叠轧; Ti/Ni 多层复合; 微观组织; 力学性能 中图法分类号: TB331; TG335.81 文献标识码: A

层状金属复合材料能够结合不同材料的物理、化 学和力学性能^[1-3],并可根据工业需求进行比例设计与 组合,从而提高材料的综合性能,特别是金属多层结 构复合材料已成为当前新型复合材料研究的热点。目 前己有的层状金属复合材料的制备方法包括:爆炸复 合法、热压扩散法、涂层法及轧制复合法等^[4-6]。其中 爆炸复合法生产过程复杂难以控制;热压扩散法对设 备要求高,难以实现大块大批量生产;涂层法生产周 期长且制备的复合材料结合强度低。与其他几种方法 相比,轧制复合法工艺简单、设备要求低,能够大批 量、高效率的生产,且复合材料结合强度高,已成为 制备层状金属复合材料的主要方法。

累积叠轧技术(accumulative roll bonding, ARB)是 剧烈塑性变形方法的一种,最早是由日本大阪大学 Saito 等在 1998 年提出^[7],是一种制备超细晶板材的 方法。相比较其他剧烈塑性变形技术,如等通道转角 挤压(equal-channel angular pressing, ECAP)、高压扭转 (high-pressure torsion, HTP)等,ARB 技术不仅能够制 备具有优异综合性能的超细晶板材,而且能够制备出 具有超细晶组织的异种材料多层结构复合材料。近年 来,众多学者采用 ARB 技术制备出 Al/Ti^[8]、Al/ 文章编号: 1002-185X(2016)09-2352-07

Mg^[9,10]、Cu/Mo^[11]、Al/Ni^[12,13]、Al/Cu^[14]、Cu/Ag^[15]、 Al/Zn^[16]、Ti/Al/Nb^[17]等多层结构复合材料,对其组织 结构和性能进行研究。结果表明,ARB 技术能够明显 细化材料组织,复合材料抗拉强度显著提高,但延伸 率急剧降低。随着循环轧制道次的增加,相对硬层金 属发生塑性失稳,产生颈缩和断裂。一些文献研究结 果显示抗拉强度依然升高^[9,12,14],但有些文献则认为, 由于相对硬层金属的断裂,抗拉强度下降^[10]。

纯钛是密排六方晶体结构,具有密度低、比强度 高、耐腐蚀性强等优点;纯镍是面心立方晶体结构, 具有导电性和导热性高、韧性强、塑性加工工艺性能 好等特点;且 Ti 和 Ni 力学性能相近,经 ARB 剧烈塑 性变形后形成 Ti/Ni 多层结构复合材料,可用于制备 形状记忆合金复合材料。目前,H. Inoue^[18]等学者将 多层 Ti、Ni 叠合后,采用冷轧复合和固相反应方法制 备 TiNi 形状记忆合金材料,研究了扩散反应界面层结 构和织构;D. Tomus^[19]等学者将多层 Ti、Ni 叠合,采 用热压和轧制技术制备 TiNi 形状记忆薄带,研究 Ti/Ni 多层微观结构和形状记忆效应;Hong-sheng Ding^[20] 等学者研究冷轧复合和热处理后,Ti/Ni 多层结构的微 观变化和材料的形状记忆效应。然而对采用 ARB 技术

收稿日期: 2015-12-25

基金项目: 国家自然科学基金(51541404);陕西省科技统筹创新工程(2012KTCQ01-08, 2014KTCQ01-35);西安建筑科技大学基础研 究基金(JC1507)

作者简介:张 兵,男,1969年生,博士,副教授,西安建筑科技大学冶金工程学院,陕西 西安 710055,电话: 029-82202923, E-mail: r.zhang1112@163.com

制备 Ti/Ni 多层结构复合材料的组织演变、力学性能 以及其组织状态对 Ti/Ni 界面层扩散、金属间化合物 形成和对形状记忆效应的影响研究报道较少。

本实验采用 Ti/Ni/Ti 叠合顺序(即 hcp/fcc/hcp), 利用 ARB 技术制备 Ti/Ni 多层结构复合材料,研究 Ti、 Ni 层在 ARB 剧烈塑性变形过程中的组织结构演变、 界面层结构和 Ti/Ni 多层结构复合材料的力学性能。

1 实 验

选用退火态的纯钛(TA1)和纯镍(N6)作为初 始原料,规格均为0.7 mm×75 mm×100 mm;化学成分 (质量分数,%)分别为:TA1,Fe0.15,Si0.1,C0.05, N0.03,H0.015,O0.15,Ti余量;N6,C0.0063, Si0.0473,Mn0.027,P<0.010,S<0.0010,Co< 0.010,Ni余量。材料组织形貌如图1所示。

采用累积叠轧技术,工艺原理如图 2 所示。轧制 实验在 Φ170 mm×200 mm 的二辊轧机上进行,轧辊转 速为 0.42 m/s。将钛板和镍板接触表面用钢丝刷打磨 处理并使用乙醇/丙酮进行表面清洗和脱脂,以 Ti/Ni/Ti 顺序叠放,轧前在 400 ℃电阻炉中加热 3~5 min,然后以 50%的压下量进行无润滑复合轧制(等 效应变为 0.8,真应变为 0.8*n*,*n* 为轧制道次)。空冷 之后,将复合板一分为二,再进行接触表面的钢丝刷 打磨处理、叠合、清洗/脱脂、加热、轧制等步骤,如 此重复 5 个轧制道次。

用 JSM-6460F 扫描电镜及其所带能谱仪和 JEM-









留之 茶杯重托床埕图 Fig.2 Principle of ARB

200 CX 透射电镜对 Ti/Ni 复合材料各道次试样的组织 结构进行观察分析;用 Zwick -150 型电子拉伸试验机 对各道次试样进行常温拉伸试验,试样尺寸如图 3, 取样方向与轧制方向平行,加载速度为 0.3 mm/min, 最大载荷 10 kN;用 401MVD 数显显微维氏硬度计对 复合板各道次各层硬度进行测试,加载载荷为 0.98 N, 保持时间为 10 s。

2 结果与讨论

2.1 宏观层状结构

图 4 为不同累积叠轧道次下的 Ti/Ni 复合材料宏 观层状结构扫描照片。从图 4 可以看出,经首道次轧 制复合及前 3 道次累积叠轧(如图 4a~4d),复合材料 中钛层和镍层形态相对较为平直,无明显颈缩产生且 各层沿轧制方向厚度分布较为均匀;经累积叠轧第 4 道次后,镍层局部区域发生较为严重的颈缩现象(图 4e 中黑色箭头所指),但总体来看,复合材料各组元 层沿轧制方向变形依然较为均匀;当复合材料各组元 层沿轧制方向变形依然较为均匀;当复合材料经累积 叠轧第 5 道次后,出现与轧制方向近似成 45°的剪切 变形带(图 4f 中白色箭头所指),且在剪切变形带区域 的镍层部分发生了断裂(图 4f 中黑色箭头所指)。与 文献[9-16]的研究结果相同,在 Al/Mg、Cu/Al、Al/Ni、 Cu/Ag 采用累积叠轧多层结构复合研究中,发现相对 较硬层金属(或硬化速率大的金属)在变形过程中局 部易发生颈缩和断裂,随着累积叠轧道次的增加,硬



图 3 拉伸试样示意图

Fig.3 Schematic view of the specimen used for tensile testing



图 4 累积叠轧制备 Ti/Ni 多层复合材料截面的扫描电镜照片

Fig.4 SEM micrographs of cross sections of ARB processed Ti/Ni multilayer composite: (a) primary sandwich,

(b) 1st cycle, (c) 2nd cycle, (d) 3rd cycle, (e) 4th cycle, and (f) 5th cycle

层金属分离并均匀分布镶嵌在软层金属中。这是因为 层状复合材料在轧制压力与摩擦力的共同作用下产生 与轧制方向成约 45°角的剪切力,随着轧制道次的增 加,剪切力由表层金属穿过界面深入到各层金属内部, 出现明显的剪切变形带。同时,由于异种金属的塑性 变形行为不同,当累积真应变达到一定程度时,在组 元层局部产生不均匀变形而引起应力状态的改变,应 力达到或超过材料的屈服极限,致使较硬层金属发生 颈缩和断裂^[21]。此外,Ti-密排六方晶体结构在外层, 而 Ni-面心立方晶体结构被夹在中间,且 2 种材料力 学性能相近,镍的韧性优于钛,因此,Ti/Ni/Ti 的堆叠 顺序在 ARB 塑性变形过程中会影响层间结构的连续 性,对复合材料的组织和力学性能有较大影响。

图 5 为不同轧制道次复合材料的界面线扫描能

谱。可以看出,在累积叠轧过程中界面处未发生明显 的原子扩散。说明在实验工艺条件下,Ti 与 Ni 在加 热、轧制和静置冷却过程中,在界面处均未发生大量 的原子扩散。且通过观察发现,各道次界面结合方式 主要为机械啮合,即相对较硬金属表面硬化层在层间 摩擦力作用下,局部产生应力集中,发生破裂,形成 与轧制方向垂直的裂纹;而相对较软金属在轧制压力 作用下,通过裂纹挤入到硬层金属表层内,继而在塑 性变形过程中,由于受到压应力和剪切应力共同作用, 界面层发生压缩和转动,形成牢固的机械啮合。

2.2 组织演变

图 6 为经不同道次累积叠轧后由透射电镜观察到 的复合材料镍层的显微组织。可以看出,经初期的累 积叠轧,夹在中间的镍层晶粒沿轧制方向被压扁拉长



图 5 Ti/Ni 多层复合材料界面线扫描能谱分析

Fig.5 Linear EDX analysis of Ti/Ni multilayer composite: (a) 1st cycle, (b) 3rd cycle, and (c) 5th cycle



图 6 Ti/Ni 多层复合材料 Ni 层的 TEM 显微组织 Fig.6 TEM microstructures of the Ni layer in the Ti/Ni multilayer composite: (a) 1st cycle, (b) 3rd cycle, and (c) 5th cycle

成板条状,板条间存在有大量位错密度的位错胞(图 6a);随着轧制道次的增加,晶粒沿轧制方向被拉长、 断裂,发生动态回复和再结晶,ARB3道次后生成大 量细小亚晶粒(图 6b); ARB 5 道次之后, 晶粒取向 差增大,形成较为均匀的等轴状细小晶粒,晶内位错 密度明显减少,平均晶粒尺寸大约为 300 nm (图 6c)。 图 7 为经不同道次累积叠轧后由透射电镜观察到的钛 层显微组织,在 ARB 变形初期, 钛层晶粒沿轧制方向 拉长,晶内位错密度增加并相互缠绕,晶界处大量位 错塞积致使晶界宽化 (图 7a);随着变形的继续,在 ARB 3 道次后晶界处位错塞积,形成大量位错胞,胞 内形成大量尺寸较小的亚晶(图7b); ARB 5 道次之 后,晶界逐渐变得清晰平直,形成较为均匀的等轴状 细小晶粒,平均晶粒尺寸大约为 200 nm (图 7c)。从 图 6、7 可以看出, Ni 层具有面心立方结构, 层错能 较高 (y=281.94 mJ m⁻²)^[22], 位错滑移致使晶粒内部 和晶界处位错密度急剧增加,位错间相互作用发生塞 积、缠结,形成位错胞。继而位错胞演化为晶界,晶 粒取向发生偏转,形成细小晶粒,其细化机制为交滑 移形成的位错界面不断形成,并连续分割晶粒。Ti 层 由于密排六方结构滑移系较少,塑性变形初期时极易 启动孪生变形机制,随后原在基面上滑移的位错通过 交滑移转移到棱柱面上并发生分解,基面滑移终止, 棱柱面上的滑移则发挥着主导作用。随着变形的继续, 位错不断增殖、运动和相互作用而形成位错墙,位错 墙将大尺度晶粒分割成若干亚晶,形成位错胞。当胞 壁的位错密度达到一定程度时,变形产生的位错在晶 界处吸收,位错增殖与湮灭保持平衡,晶粒取向差进 一步增大;同时,变形过程中发生动态回复与再结晶, 从而形成了更多的细小等轴晶。

图 8 为 ARB 1 道次界面处显微组织。可以看出, 靠近界面处镍侧晶粒为细小等轴状,与图 6a 中镍层远 离界面处板条状组织不同,这种现象 Ohsaki 等人在研 究 Cu/Zr 多层试样时已经发现^[23]。而靠近界面的钛侧 组织,通过衍射斑点成环现象分析,发现形成了具有 大角度晶界的纳米晶。出现以上现象的原因则是,在 轧制变形过程中,由于异种金属不同的流动速率,致 使试样界面附近产生剧烈的剪切应变,造成了晶粒的 细化。另外可由界面处组织看出,Ti、Ni 层金属分别 被挤压到对方内部实现齿状机械啮合。

2.3 力学性能

图 9 为复合材料力学性能随轧制道次的变化情况。图 9a 为各道次拉伸过程中工程应力-工程应变曲 线。可以看出,经首道次轧制复合,所得"三明治"



图 7 Ti/Ni 多层复合材料 Ti 层的 TEM 显微组织

Fig.7 TEM microstructure of the Ti layer in the Ti/Ni multilayer composite: (a) 1st cycle, (b) 3rd cycle, and (c) 5th cycle



图 8 ARB 1 道次 Ti/Ni 多层复合材料界面处的 TEM 显微组织 Fig.8 TEM microstructure of the interface in the Ti/Ni multilayer composite after ARB 1st cycle

结构复合材料对比于母材,强度急剧升高,塑性大幅 度降低;之后随着累积叠轧道次的增加,复合材料的 抗拉强度逐渐升高,屈服强度与延伸率逐渐降低。图 9b 为复合材料抗拉强度与延伸率随轧制道次的变化 曲线。可以看出,经首道次轧制复合及之后5道次ARB 变形,抗拉强度升高到 810.8 MPa;而延伸率为 24.4%。 初始三明治结构复合材料延伸率较低的主要原因是组 织极不均匀,界面间结合力较弱,影响了复合材料的 整体变形能力。在整个变形过程中, ARB 轧制初期由 于加工硬化的影响,复合材料抗拉强度急剧升高,延 伸率急剧降低;但随着轧制道次的增加,复合材料各 组元层组织逐渐细化、均匀,且发生动态回复和再结 晶,抗拉强度与界面结合强度增加,延伸率略有降低; 最终经5道次ARB变形后,由于动态再结晶后晶粒得 到细化产生超细晶,抗拉强度达到 810 MPa,延伸率 为 24.4%, 这与文献[8-16]研究结果略有不同(延伸率 ≤5%)。出现这种现象的原因一方面是 Ti、Ni 层在变 形过程中晶粒得到剧烈细化而产生细晶强化,另一方 面由于两相金属的力学性能接近,在 ARB 过程中各层 金属变形较为均匀,未发生大量的层间断裂,并且由 于界面增多,大量连贯且均匀分布的界面阻碍了位错 的滑移与扩展。同时,由于发生动态回复和再结晶, 各层间变形协调性增加,所以延伸率略有降低,但变 化不大。图 9c 为复合材料显微硬度随轧制道次的变化 情况。可以看出,由于变形及细晶强化的作用,Ti、 Ni 层的平均显微硬度随着轧制道次的增加而增加,且 由于变形过程中应变在软相与硬相间的协调分配,Ti、 Ni 层的硬度差异逐渐减小,5 道次 ARB 变形后,由于 Ti 层平均晶粒尺寸明显小于 Ni 层平均晶粒尺寸, 致使 Ti 层平均显微硬度(2.33 GPa)大于 Ni 层(2.29 GPa)。

图 10 为不同 ARB 道次下 Ti/Ni 多层复合材料的 拉伸断口。发现经 1 道次 ARB 轧制后复合材料拉伸断





Fig.9 Mechanical properties of Ti/Ni multilayer composite with the number of ARB cycles: (a) curves of stress-strain; (b) curves of tensile strength and elongation; (c) curves of hardness

口存在明显的界面分离(见图 10a、10d)。随着轧制道 次的增加,经3 道次 ARB 轧制后,界面处大部分区域 实现良好结合,部分区域结合不紧密(见图 10b、10e), 经5 道次 ARB 轧制后,发现 Ti、Ni 层已基本成为整 体(见图 10c、10f)。说明随着轧制道次的增加,复合 材料的界面结合强度逐渐增大。另外由图 10d~10e 可 以看出,随着 ARB 道次的增加,由于变形强化与细晶 强化的共同作用,Ni 层由塑性滑移性韧断转变为纯剪 切型断裂。Ti 层则由延性的韧窝断裂向晶界滑移引起 的延性沿晶断裂转变。



图 10 不同 ARB 道次下 Ti/Ni 多层复合材料拉伸断口

Fig.10 Tensile fracture surfaces of Ti/Ni multilayer composite: (a, d) 1st cycle; (b, e) 3rd cycle; (c, f) 5th cycle

3 结 论

1) 随着 ARB 道次的增加, Ni 层出现颈缩与断裂 现象,且出现与轧制方向成一定角度的剪切变形带; 经 5 道次 ARB 变形, Ti、Ni 层的晶粒尺寸得到明显 细化,其中 Ti 层平均晶粒尺寸为 200 nm, Ni 层平均 晶粒尺寸为 300 nm。

2) 在 ARB 变形过程中,界面处无明显的原子扩 散现象发生;变形初期各层组织变形极不均匀,界面 附近的 Ti、Ni 组织的应变量明显大于远离界面处,之 后随着变形组织的流动,应变量趋于均匀。

3) 随着 ARB 道次的增加, Ti/Ni 多层复合材料的 抗拉强度与各层显微硬度不断增大; 经 5 道次 ARB 变形, 复合材料抗拉强度升高到 810 MPa, 延伸率为 24.4%, Ti、Ni 层平均 HV 显微硬度分别为 2.33 和 2.29 GPa。

参考文献 References

- Kavarana F H, Raviehandran K S, Sahay S S. Scripta Materialia[J], 2000, 42(10): 947
- [2] Li Y P, Zhang G P, Wang W et al. Scripta Materialia[J], 2007, 57(2): 117
- [3] Alexandre G, Nguyen H H, Nora D et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials[J], 2002, 242-245: 581
- [4] Tian Guangmin(田广民), Li Xuanming(李选明), Zhao Yongqing(赵永庆) et al. Materials China(中国材料进展)[J], 2013,

32(11): 696

- [5] Liu Xiaotao(刘晓涛), Zhang Yan'an(张延安), Cui Jianzhong (崔建忠). Materials Review(材料导报)[J], 2002, 16(7): 41
- [6] Peng Dashu(彭大暑), Liu Langfei(刘浪飞), Zhu Xuxia(朱旭 霞) et al. Materials Review(材料导报)[J], 2000, 14(4): 23
- [7] Saito Y, Utsunomiya H, Tsuji N et al. Acta Mater[J], 1999, 47(2): 579
- [8] Yang Dengke, Cizek Pavel, Hodgson Peter et al. Scripta Materialia[J], 2010, 62: 321
- [9] Liu H S, Zhang B, Zhang G P. Journal of Materials Science & Technology[J], 2011, 27(1): 15
- [10] Wu K, Chang H, Maawad E et al. Materials Science & Engineering A[J], 2010, 527(13-14): 3073
- [11] Wang Kuaishe(王快社), Wang Feng(王峰), Zhang Bing(张兵) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(11): 2389
- [12] Mozaffari A, Hosseini M, Danesh Manesh H. Journal of Alloys and Compounds[J], 2011, 509(41): 9938
- [13] Mozaffari A, Manesh H D, Janghorban K. Journal of Alloys and Compounds[J], 2010, 489(1): 103
- [14] Eizadjou M, Talachi A K, Manesh H D et al. Composites Science and Technology[J], 2008, 68(9): 2003
- [15] Ghalandari L, Moshksar M M. Journal of Alloys and Compounds[J], 2010, 506(1): 172
- [16] Reza Nasiri, Dehsorkhi, Fathallah Qods et al. Materials Science and Engineering A[J], 2011, 530: 63

- [17] Zhang Rengang, Acoff Viola L. Materials Science and Engineering A[J], 2007, 463: 67
- [18] Inoue H, Ishio M, Takasugi T. Acta Mater[J], 2003, 51: 6373
- [19] Tomus D, Tsuchiya K, Inuzuka M et al. Scripta Materialia[J], 2002, 48(5): 489
- [20] Ding Hong-Sheng, Lee Jung-Moo, Lee Bup-Ro et al. Materials Science and Engineering A[J], 2005, 408: 182
- [21] Nagaraj Vinayagam Govindaraj, Jan Gaute Frydendahl, Bjorn Holmedal. Materials and Design[J], 2013, 52: 905
- [22] Wen Yufeng(温玉锋), Sun Jian(孙 坚), Huang Jian(黄 健) et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属 学报)[J], 2011, 21(7): 1664
- [23] Ohsaki S, Kato S, Tsuji N et al. Acta Mater[J], 2007, 55: 2885

Microstructure Evolution and Mechanical Properties of the Ti/Ni Multilayer Composite Produced by Accumulative Roll Bonding

Zhang Bing^{1,2}, Wang Le^{1,2}, Zhang Xunhui¹, Zhang Renjie¹, Zhang Zhijuan¹, Wang Kuaishe^{1,2}

(1. Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

(2. National & Local Engineering Researching Center for Functional Materials Processing, Xi'an 710055, China)

Abstract: Ti/Ni composite material with multi-layered structure was prepared by an accumulative roll bonding (ARB) process. The microstructure and interface structure of the composite material were analyzed by scanning electron microscope, energy disperse spectroscopy, and transmission electron microscope. The mechanical properties of the composite material in different ARB cycles were tested by universal material testing machine and microhardness tester. The results show that the microstructure of Ti layer and Ni layer of the composites material is remarkably refined with more ARB cycles. After ARB 5 cycles, the average grain size of Ti layer and Ni layer is 200 and 300 nm, respectively. Moreover, the microstructure homogeneity, the tensile strength and microhardness improve with the increasing of ARB cycles. After ARB 5 cycles, the tensile strength is 810 MPa, the elongation is 24.4%, and the average HV microhardness of Ti layer and Ni layer is 2.33 and 2.29 GPa, respectively. There is no obvious diffusion at the interface of Ti/Ni composite material with multi-layered structure during ARB 0~5 cycles.

Key words: accumulative roll bonding (ARB); Ti/Ni multi-layered composite material; microstructure; mechanical properties

Corresponding author: Zhang Bing, Ph. D., Associate Professor, School of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, P. R. China, Tel: 0086-29-82202923, E-mail: r.zhang1112@163.com