

# 热处理工艺对累积叠轧 Ti/Ni 多层复合材料界面结构的影响

张志娟<sup>1</sup>, 张兵<sup>1</sup>, 张诗林<sup>2</sup>, 杨晓康<sup>3</sup>, 赵田丽<sup>1</sup>, 程健<sup>1</sup>, 王快社<sup>1</sup>

(1. 西安建筑科技大学 冶金工程学院, 陕西 西安 710055)

(2. 西安工业大学 光电工程学院, 陕西 西安 710021)

(3. 西安赛特金属材料开发有限公司, 陕西 西安 710018)

**摘要:** 研究了热处理对累积叠轧 6 道次 Ti/Ni 多层复合箔材界面结构演变的影响。利用扫描电镜(SEM)、能谱分析(EDS)、透射电镜(TEM)、X射线衍射(XRD)及差示扫描量热分析(DSC)对热处理后复合材料的界面结构、相组成、相结构及相变温度等进行测试分析。结果表明: 随保温时间的增加, Ti/Ni 界面扩散形成的不稳定化合物向稳定态转变, 界面 Ti、Ni 两元素成分曲线由交叉陡变的阶梯状逐渐转为两条近平行的平行线。富 Ti 的 Ti/Ni 复合箔材在 720 °C 经热处理后, 随时间延长, 材料组织从原始的层状结构最终转变为由稳态 TiNi 和 Ti<sub>2</sub>Ni 两相组成的混合组织。保温时间小于 10 h 时, 材料中的 TiNi 是由具有复杂单斜结构的 B19' 和 CsCl 型结构的 B2 两种物相组成, 大于 10 h 时仅存在 B19' 相。在冷却/加热过程中, 材料内部均发生马氏体(A→M/M→A)的可逆相变, 并随保温时间的增加, 其相变滞后(A<sub>p</sub>-M<sub>p</sub>)从 1 h 的 22.4 °C 增加到 30 h 的 31.9 °C。

**关键词:** Ti/Ni 多层复合材料; 热处理时间; 界面结构; 相变行为

**中图分类号:** TB331

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2020)09-3153-10

Ti-Ni 多层结构复合材料因结合了 Ti、Ni 金属各自的优点, 具有良好的力学性能; 在一定热处理条件下, Ti-Ni 金属间发生扩散反应, 生成 TiNi、Ti<sub>2</sub>Ni 和 Ni<sub>3</sub>Ti 金属间化合物。其中, TiNi 相因依赖于奥氏体与马氏体之间应力诱导或温度诱导的可逆相变<sup>[1]</sup>, 具有优良的形状记忆效应(SME)、超弹性(SE)和良好的阻尼性; 同时, TiNi 相具有高的比强度、低密度、良好的韧性、耐腐蚀性和生物相容性等特点, 在传感器、驱动器和生物医学领域有广泛的应用<sup>[2-5]</sup>, 因而受到人们的关注<sup>[6, 7]</sup>。

近年来, 研究者利用离子注入<sup>[8]</sup>、热压扩散<sup>[3, 9]</sup>、轧制复合<sup>[10, 11]</sup>、磁控溅射<sup>[12]</sup>和爆炸焊接<sup>[13]</sup>等技术成功制备了 Ti/Ni 层状复合材料, 并对其工艺、组织、性能等进行了基础研究。Y. Zhang<sup>[14, 15]</sup>等人将多层 Ti、Ni 箔片交替排列后, 通过热压烧结法制备了 Ti<sub>2</sub>Ni/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, 结果表明随时间的增加复合材料界面上形成了 Ti<sub>2</sub>Ni、TiNi、TiNi<sub>3</sub> 3 种金属间化合物, 但并未详细阐述界面结构及其相组成的演变。K. Topolski<sup>[13]</sup>对爆炸焊接制备的 Ti-Ni 扩散偶界面化合相形成规律的研究指出: Ti/Ni 界面先生成

TiNi<sub>3</sub> 相然后生成 Ti<sub>2</sub>Ni, 最后在 TiNi<sub>3</sub> 和 Ti<sub>2</sub>Ni 界面生成了 TiNi 相, 并未给出其依据。Ti<sub>2</sub>Ni 相具有较高的硬度(7000 MPa)和强度, 但其韧性较低<sup>[16]</sup>。利用 TiNi 和 Ti<sub>2</sub>Ni 各自互补的特点, F. Gao 等人<sup>[17]</sup>采用激光熔覆沉积工艺制备了高强韧的 TiNi/Ti<sub>2</sub>Ni 高耐磨性复合材料, 并对其耐磨性进行了评价。表明, Ti<sub>2</sub>Ni/TiNi 合金具有良好的强度和韧性, 具有较高的耐磨性。

热处理能促进界面元素的扩散和反应, 在界面处生成金属间化合物, 最终影响材料的加工、断裂以及相关力学性能<sup>[18]</sup>, 但对 Ti-Ni 多层结构复合材料界面扩散现象及其对力学性能和断裂行为影响的研究较少。因此, 研究保温时间对界面结构以及相形成和生长的影响, 对优化复合材料的力学性能以增大其应用范围是很有必要的。

本实验采用累积叠轧技术制备了 Ti/Ni 多层结构复合箔材, 研究其在 720 °C 热处理时, 不同保温时间对 Ti/Ni 界面结构演变以及界面扩散相组成和相结构的影响, 结合拉伸断口形貌特征的观察和相变温度的测定, 分析界面扩散反应对 Ti/Ni 多层结构复合材料断裂和相变行为的影响。

收稿日期: 2019-08-22

基金项目: 国家自然科学基金(51874226); 西安科技计划项目(201805033YD11CG17(8)); 西安建筑科技大学项目(JC1507)

作者简介: 张志娟, 女, 1992 年生, 博士生, 西安建筑科技大学冶金工程学院, 陕西 西安 710055, E-mail: 18209234172@163.com

# 1 实验

材料为 TA1、N6(化学成分见表 1),规格为 0.7 mm (T)×75 mm (W)×100 mm (L)。以 Ti/Ni/Ti 的结构叠合,在 500 °C 电阻炉中预热 5~10 min,以 50%的变形量进行 6 道次累积叠轧,再通过冷轧减薄制备 0.2 mm 厚的 Ti/Ni 多层结构(96 层)复合箔材。具体的轧制复合工艺和轧制态 Ti/Ni 复合材料的界面结构分别如图 1 和图 2 所示。从图 2 中可看出, Ti/Ni 多层复合材料中 Ti、Ni 呈典型层状分布,中间部分白色 Ni 层有明显的颈缩和断裂现象。

将 0.2 mm 厚的 Ti/Ni 多层复合材料试样放入滑动管式加热炉中,在氩气保护下随炉升温至 720 °C,分

别进行 1, 5, 10, 20, 30 h 不同时间的保温,然后取出水冷,热处理工艺如图 3 所示。

采用 Olympus-PMG3 型光学显微镜和 JSM-6460F 扫描电镜的背散射模式对热处理试样纵截面的微观组织、界面结构及扩散层进行观察分析。结合能谱分析

表 1 纯钛(TA1)和纯镍(N6)板的化学成分表

Table 1 Chemical composition of pure titanium TA1 and pure nickel N6 board (ω%)

TA1	Fe	Si	C	N	H	O	Ti
	0.15	0.1	0.05	0.03	0.015	0.15	Bal.
N6	Cu	Fe	Mn	C	Si	S	Ni+Co
	≤0.06	≤0.1	≤0.05	≤0.1	≤0.1	≤0.005	≥99.5

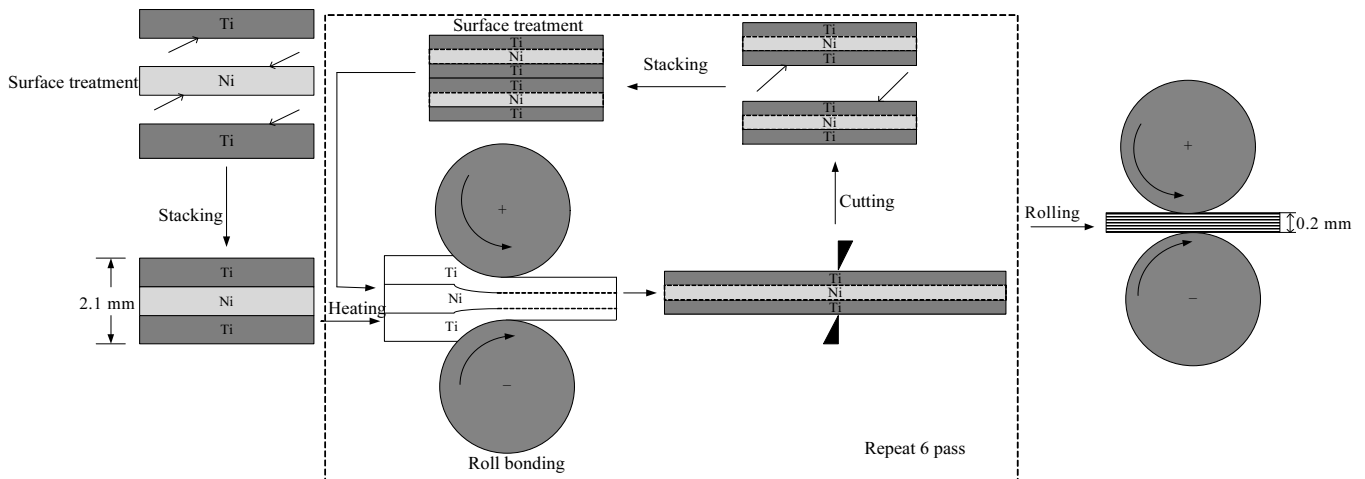


图 1 轧制复合工艺图

Fig.1 Rolling composite process of raw material

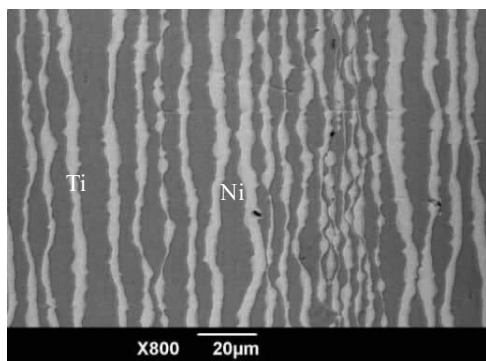


图 2 Ti/Ni 轧制态结构图

Fig.2 Micro-structure of Ti/Ni multi-layer after cold rolling

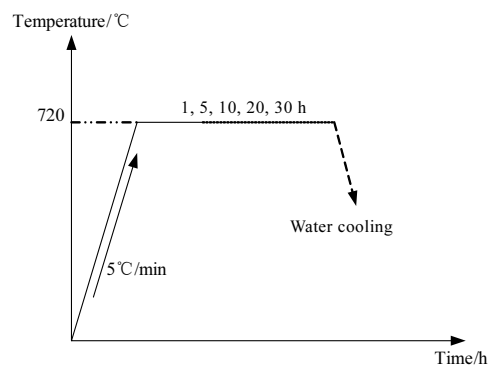


图 3 热处理工艺图

Fig.3 Diagram of heat treatment processing

仪 (EDS) 对界面 Ti、Ni 元素的成分及成分变化曲线进行测定, 研究界面原子的扩散情况。通过 XRD 物相测定明确扩散层的相组成。采用 JEM-200CX 透射电镜研究不同热处理样品的组织演变以及通过各扩散亚层的选区电子衍射分析其相结构, 从而更加准确的验证界面各亚层的物相。并用差示扫描量热仪 (DSC) 测定不同热处理后试样的相转变温度, 测试温度区间为  $-100\sim 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 升降温速率为  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。在 DSC 曲线上用切线法, 确定各工艺下 Ti/Ni 复合材料马氏体相变的温度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 界面结构

图 4 是 Ti/Ni 多层复合箔材轧制态和  $720\text{ }^{\circ}\text{C}$  不同时间热处理后的宏观界面结构图。图 4a 中白色组织为纯 Ni, 灰色组织为纯 Ti。从图 4a 中可看出, 经多次轧制后 Ti/Ni 界面结合紧密, Ni 层出现颈缩和断裂, 整体复合材料呈层状结构。经  $720\text{ }^{\circ}\text{C}\times 1\text{ h}$  热处理后 (图 4b), 相比图 4a 典型的轧制态组织而言, 复合材料截面呈现近似“均一”的组织结构, 观察不到明显完整的 Ti、Ni 层, 仅局部存在 (如箭头所指) 少量断片状的 Ni 层和 Ti 层。表明 1 h 热处理后界面 Ti、Ni 原子间因存在显著的成分梯度发生了明显的扩散, 使界面两侧成分差异逐渐变小, 组织表现为由轧制态的层状结构转变为近均一的组织结构。图 4c 中已无明显白色 Ni 组织, 仅存在极少数的 Ti 呈断片状。这是因为随着热处理保温时间的延长, 界面热激活的 Ti、Ni 原子增多, 迁移

范围增大, 扩散及其反应加快, Ti、Ni 消耗更充分, 在本研究 Ti、Ni 成分比近 2:1 的复合材料中, 较少的白色 Ni 先被反应消耗完, 剩余的 Ti 在局部以断片状存在。随保温时间延长, 复合材料整体形貌变化不大, 但剩余的 Ti 越来越少, 30 h (图 4f) 后已看不到深灰色纯 Ti 组织的存在, 基体整体的均匀化达到最好。

图 5 为轧制态和  $720\text{ }^{\circ}\text{C}$  不同时间热处理复合材料的 SEM 背散射图。从图 5a 轧制态的扫描图中可看到, Ni 层边界处有大量突起出现, 表明材料经多次轧制加工后, 在剧烈塑性变形引入的“变形热”和轧前“预热”的双重作用下, Ni 侧的 Ni 原子向纯 Ti 层发生迁移。在中间变形程度大的界面处, 扩散突起的数量最多, 这是因为剧烈塑性变形引入了大量晶体缺陷, 如位错和晶界, 为异种金属之间的扩散提供了快速通道, 大变形区域内原子更易扩散。在从图 5b 中可看出, 经  $720\text{ }^{\circ}\text{C}\times 1\text{ h}$  热处理后, 中间界面层已大面积发生扩散生成了深灰色和浅灰色的两种扩散层, 左右两侧有较多黑色 Ti 断层的存在, 仅局部有极少数的白色 Ni 以点状存在。5 h 后 (图 5c) 界面观察不到白色 Ni 的存在, 仅局部区域有少量点状 Ti 存在, 表明此时 Ni 已完全参与反应而消耗, 形成 Ni 在 Ti 中的固溶体。通过界面层颜色差异可看出, 随保温时间延长, 少量剩余的 Ti 也逐渐耗尽, 10 h 后整个材料界面主要由 2 个扩散亚层组成。因多次轧制变形的不均匀性, 界面扩散是从局部高能态处先开始, 随着扩散进行, 界面层间原子成分差异越来越小, 起初的层状结构消失, 最

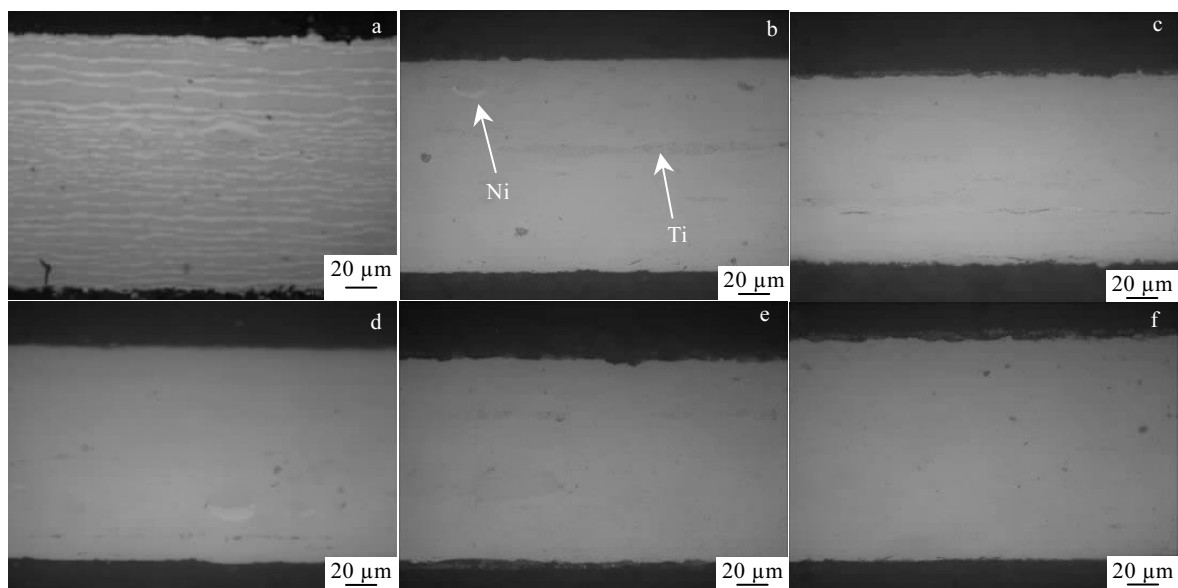


图 4  $720\text{ }^{\circ}\text{C}$  不同时间热处理的 Ti/Ni 界面

Fig.4 Ti/Ni interface after rolling (a) and heat treatment at  $720\text{ }^{\circ}\text{C}$  for different time (b~f): (b) 1 h, (c) 5 h, (d) 10 h, (e) 20 h, and (f) 30 h

终材料由扩散反应生成的 2 个化合物混合组织构成。因此，随着保温时间的增加，界面 Ti、Ni 元素之间的扩散越来越完全，纯物质 Ti、Ni 彻底反应消耗，材料组织变成越来越均匀的两相混合态。

### 2.2 界面成分变化

图 6 为不同状态 Ti/Ni 多层复合材料界面的 SEM 照片。表 2 为利用 EDS 测得的图 6 各扩散区域中各点对应的成分数据。从图 6a 的界面扫描图中可以看到，轧制态复材左侧 Ni 层边界出现了明显的扩散层(点 5)，结合表 2 的能谱数据分析可以估算出点 5 所对应扩散亚层中各元素的原子比为 Ti:Ni≈1:1，表明该区主要是 TiNi 相。但右侧 Ni 层边界扩散现象不明显，根据测定的原子比分析可知，Ti/Ni 界面间的这一薄扩散层主要是由靠近左侧 Ni 层中的 Ti 在 Ni 中的固溶体和近右侧 Ti 中 Ni 在 Ti 中的固溶体组成。通过左右两界面扩散层的显著差异，表明经剧烈塑性变形后的 Ti/Ni 复材各界面处的扩散是不均匀的。根据颜色衬度的不同可看到，图 6b 中整个界面为两种组织的混合态，结合表 2 中各能谱分析点的成分分析可判定 1、5 和 2、3、4 点分别为化合物 Ti<sub>2</sub>Ni 和 TiNi。表明当热处理温度为 720 °C×10 h 时，界面扩散层主要由 TiNi 和 Ti<sub>2</sub>Ni 两种金属间化合物相组成，无 Ni<sub>3</sub>Ti 存在。

图 7 为 720 °C 不同时间热处理后复合材料 Ti/Ni 界面放大的 SEM 照片。从图 7a 可以看到，1 h 后组织中有剩余的纯 Ti，扩散层主要由 TiNi 和 Ti<sub>2</sub>Ni 两亚层组成，Ti 与 Ti<sub>2</sub>Ni 界面间的 Ti<sub>2</sub>Ni 侧出现大量凸

起触角，表明界面扩散层的生长是从局部高能点先开始的。从图 7b 中可以看出，随保温时间的延长，5 h 后仅存在 Ti<sub>2</sub>Ni 和 TiNi 两种物相，多余的 Ti 基体也已完全参与反应而消耗，并且图 7b 中 TiNi 层呈非完全致密态，其边界存在微锯齿状的大量突起，这是因为 Ti<sub>2</sub>Ni 与 TiNi 层之间还存在一定的成分差异，在热驱动的作用下，两相物质也发生迁移互溶，最终形成两相的混合组织。图 7c 中 TiNi 层边界明显的凸起也证明了 Ti<sub>2</sub>Ni 与 TiNi 两化合物之间有从不稳定态逐渐向成分差异更小的稳定态转变趋势。随着保温时间的延长，在 TiNi 和 Ti<sub>2</sub>Ni 两扩散层组成的界面结构中，TiNi 侧的突起越来越大，在 TiNi 和 Ti<sub>2</sub>Ni 两扩散层的界面处出现了类似絮状的两相混合过渡组织(如图 7d、7e)。Zhang<sup>[14]</sup>等人将多层 Ti、Ni 箔片通过热压烧结方式制备 Ti<sub>2</sub>Ni/TiNi 叠层复合材料时也出现了这种组织。

图 8 是 Ti/Ni 复合材料在 720 °C 不同时间热处理后的界面结构和 EDS 线扫描图。图 8a 中界面层明显的颜色差异以及 Ti、Ni 两条成分曲线斜率的梯度变化，表明经 720 °C×1 h 短时热处理后界面 Ti、Ni 元素发生了相互迁移。从图 8b~8e 的界面结构图中也可看到，随保温时间的持续增加，界面中各亚层边界逐渐变模糊，因为随时间的延长，界面元素扩散距离增加，扩散反应加剧，构成各亚层的化合物之间也会反应，界面元素成分差异逐渐缩小，最终使各亚层的边界越来越模糊。从图中元素分布曲线的变化也可看到，当

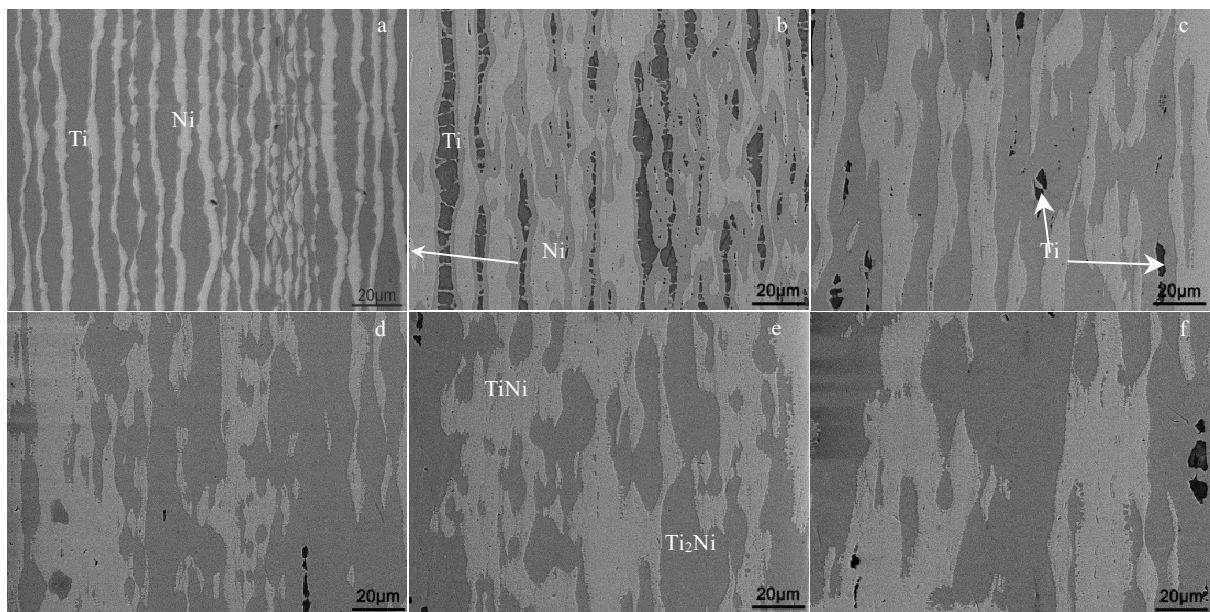


图 5 720 °C 不同时间热处理 Ti/Ni 界面的 SEM 照片

Fig.5 SEM images of Ti/Ni interface after rolling (a) and heat treatment at 720 °C for different time: (b) 1 h, (c) 5 h, (d) 10 h, (e) 20 h, and (f) 30 h

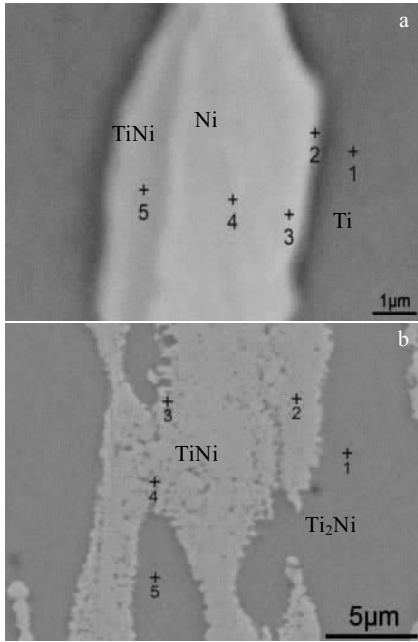


图 6 Ti/Ni 多层复合材料界面 SEM 照片及 EDS 点扫描位置  
Fig.6 SEM images and interface EDS point scan position of Ti/Ni multilayer composites with thickness of 0.2 mm after rolling (a) and 720 °C×10 h (b)

保温时间逐渐延长时，扩散亚层的成分曲线变化趋势逐渐减缓近似的直化，这表明保温时间增加，除了边界扩散的继续，先生成的金属间化合物也逐渐参与反应，组织呈现均一化。在 720 °C 经 5 h 以上热处理后，整个复合材料界面基本扩散，形成了 TiNi 和 Ti<sub>2</sub>Ni 共存的混合态过渡组织。

2.3 界面组织和相组成

图 9 为 720 °C 不同时间热处理后复合材料的 XRD 图谱。通过 PDF 卡片比对图 9 中各峰对应的物质，发现经 720 °C×1 h 热处理后，材料中除了扩散生成的

表 2 图 6 中各点的 EDS 分析结果

Table 2 EDS results of each point in Fig.6 (at%)

	Point	1	2	3	4	5
Rolling state	Ti	98.86	72.80	35.21	3.30	46.96
	Ni	1.14	27.20	64.79	96.70	53.04
Phases	Ti	Solid solution		Solid solution	Ni	TiNi
720 °C×10 h	Ti	62.63	47.32	49.92	50.14	62.29
	Ni	37.73	52.68	50.08	49.86	37.71
Phases	Ti <sub>2</sub> Ni	TiNi	TiNi	TiNi	TiNi	Ti <sub>2</sub> Ni

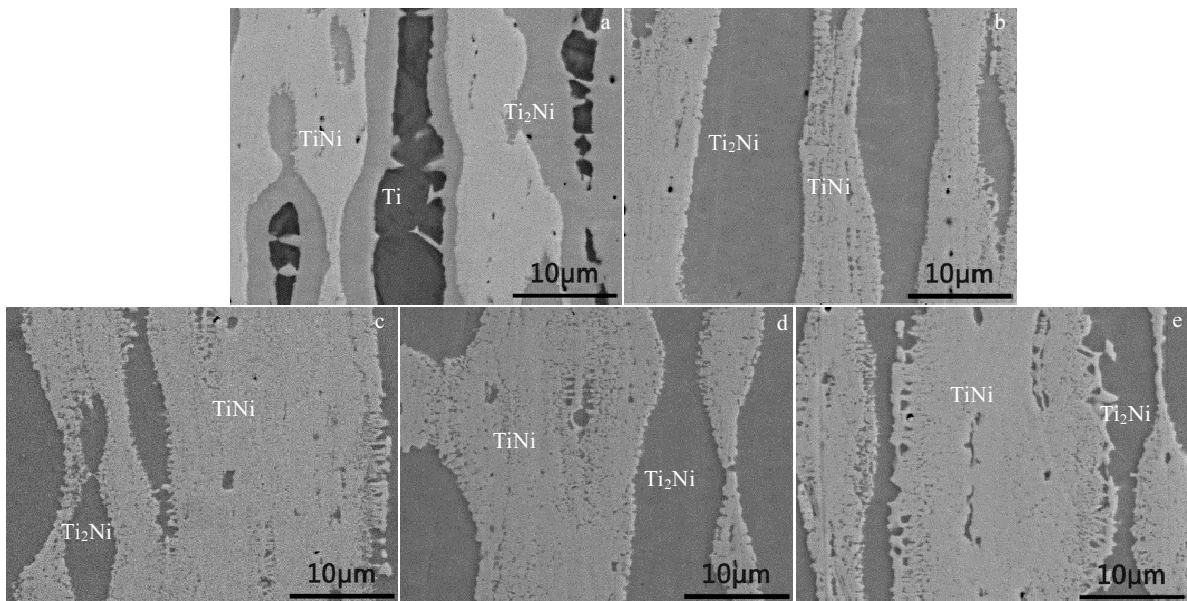


图 7 720 °C 不同时间热处理 Ti/Ni 界面的 SEM 照片

Fig.7 SEM images of Ti/Ni interface after heat treatment at 720 °C for different time: (a) 1 h, (b) 5 h, (c) 10 h, (d) 20 h, and (e) 30 h

Ti-Ni 系 3 种金属间化合物的峰之外，还有少量 Ti、Ni 峰的存在，表明此时 Ti、Ni 纯物质还未完全反应消耗，这与界面结构观察到的结果一致。当保温时间为 10 h 时，XRD 测得复合材料内的物相主要为 TiNi 和 Ti<sub>2</sub>Ni 两相，Ti、Ni 纯物质已被反应消耗，观察不到其对应

峰的存在，这与 SEM-EDS 测试结果一致。此后随保温时间的延长，Ti/Ni 多层复合材料均由 TiNi (B19') 和 Ti<sub>2</sub>Ni 两相组成，且其对应的峰越来越明显。

从图 9 中也可看到，经 1, 5, 10 h 保温热处理的复合材料中检测到两种不同结构的 TiNi 相，即 B2 结

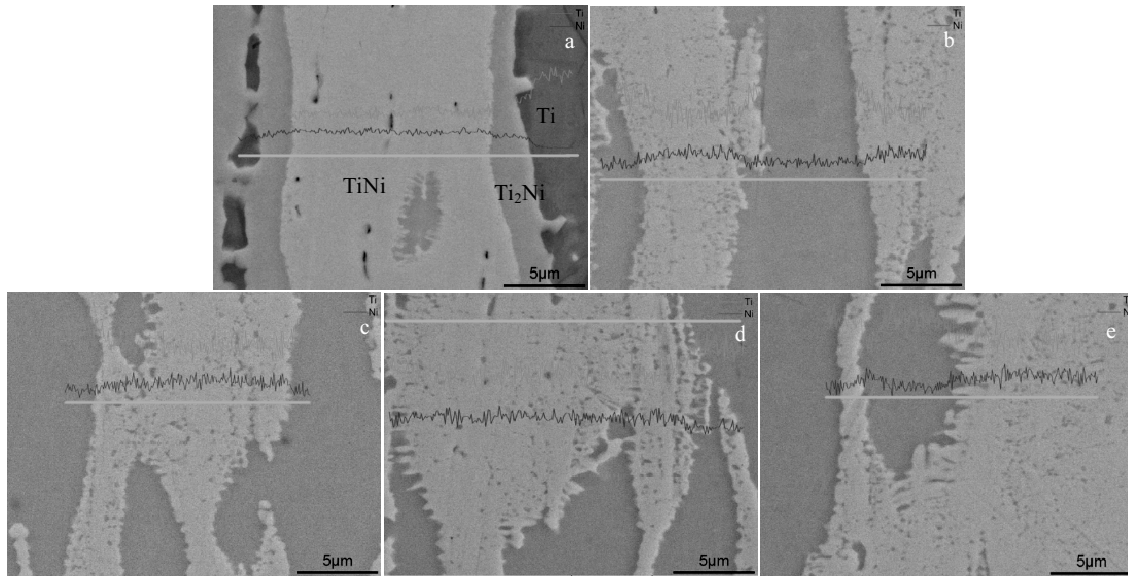


图 8 720 °C 不同时间热处理 Ti/Ni 界面 EDS 线扫描

Fig.8 Ti/Ni interface and EDS line scan after heat treatment at 720 °C for different time: (a) 1 h, (b) 5 h, (c) 10 h, (d) 20 h, and (e) 30 h

构 (CsCl 型结构) 的 TiNi 以及 B19' 结构 (复杂单斜结构) 的 TiNi。而当保温时间超过 20 h 时, 复合材料中 B2 结构 TiNi 相的峰值消失, 只检测到 B19' 结构的 TiNi。一般, 室温下富 Ni 的 TiNi 相具有 B2 结构, 而富 Ti 的 TiNi 具有 B19' 结构<sup>[19]</sup>。这是因为保温时间较短时, 复合材料中存在富含 Ni 元素的相 (Ni 及 Ni<sub>3</sub>Ti), 此时形成的 TiNi 两侧分别含有较高浓度的 Ti 和 Ni, 冷却至室温时便会形成两种不同结构的 TiNi。随保温时间的持续增加, Ni 及 Ni<sub>3</sub>Ti 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。

图 10a 为 720 °C × 10 h 热处理后 TiNi/Ti<sub>2</sub>Ni 界面的 TEM-SAED 图。从 10a 界面图中可看到, 左侧马氏体组织以杂乱分布的孪晶形态呈现, 右侧 Ti<sub>2</sub>Ni 晶粒为均匀分布的等轴状, 两相界面清晰明显。结合选区电子衍射斑点的标定分析可判定界面左侧组织为 TiNi (B19') 马氏体相, 右侧为 Ti<sub>2</sub>Ni。其中, 选区 1 对应的 B19' 相图中标定平行四边的晶带轴为 [0002], 图 10a 中选区 2 对应 Ti<sub>2</sub>Ni 的晶带轴为 [020]。图 10b 和 10c 分别为 TiNi (B19') 马氏体相和 Ti<sub>2</sub>Ni 相各自 TEM 微观组织图。可观察到图 10b 的 TiNi (B19') 组织中有大量孪晶存在。图 10c 中 Ti<sub>2</sub>Ni 晶粒尺寸差异不大, 整体为均匀分布的等轴晶, 平均晶粒尺寸约为 1 μm。这是因为 Ti<sub>2</sub>Ni 为 Ti/Ni 界面扩散反应新生成的化合物, 整个晶粒内部光洁干净, 晶界清晰。

图 11 和 12 分别为 720 °C × 10 h 和 720 °C × 30 h 热处理后 TiNi/Ti<sub>2</sub>Ni 界面组织的 TEM 照片。从图 11 可

以看出, 当热处理工艺为 720 °C × 10 h 时, 界面存在明显的 TiNi 和 Ti<sub>2</sub>Ni 两相的混合过渡区, 这是由于两相在成分梯度的驱动下相互移动形成的, 其中, 过渡区 Ti<sub>2</sub>Ni 晶粒表面有雾状流线形态存在, 表面并非完全光滑清晰, 与 Ti<sub>2</sub>Ni 侧的晶粒组织不同。结合 Ti-Ni 二元相图知, 在冷却过程中, 富 Ti 的 TiNi 会逐渐析出 Ti<sub>2</sub>Ni 相, 这就形成了 Ti<sub>2</sub>Ni 颗粒分布在 TiNi 层上的过渡区形貌 (如图 10a 和 11a 所示)。从图 11a 和 12a 中可以看出, 随着热处理时间的增加, 界面处稳定化合物 TiNi 和 Ti<sub>2</sub>Ni 之间过渡区域更宽, 界面过渡区 Ti<sub>2</sub>Ni 晶粒尺寸变大, 且 Ti<sub>2</sub>Ni 晶粒表面有大量流线存在, 从界面处向 Ti<sub>2</sub>Ni 侧发散, 表明此时界面仍有元素迁移的发生, 与 EDS 测得最终组织成分向均匀

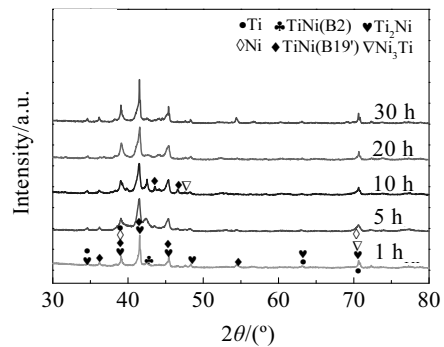


图 9 720 °C 不同时间热处理复合材料的 XRD 图谱

Fig.9 XRD patterns of the composites after heat treatment at 720 °C for different time

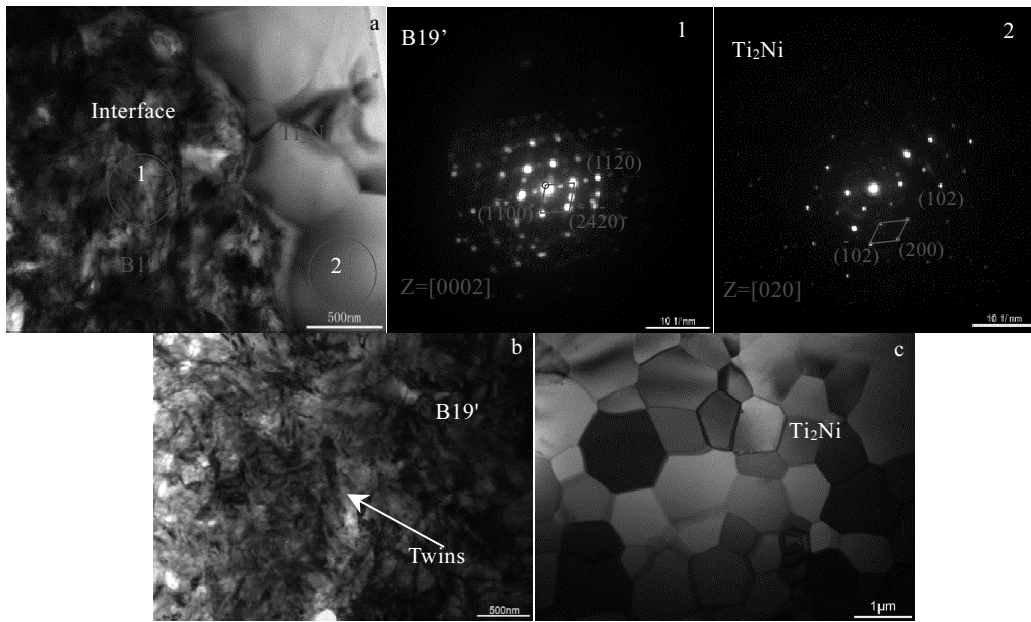


图 10 720 °C×10 h 热处理 TiNi/Ti<sub>2</sub>Ni 界面 TEM-SAED 和组织图

Fig.10 TEM-SAED image-pattern of TiNi/Ti<sub>2</sub>Ni interface after 720 °C×10 h: (a) interface, (b) TiNi(B19'), and (c) Ti<sub>2</sub>Ni

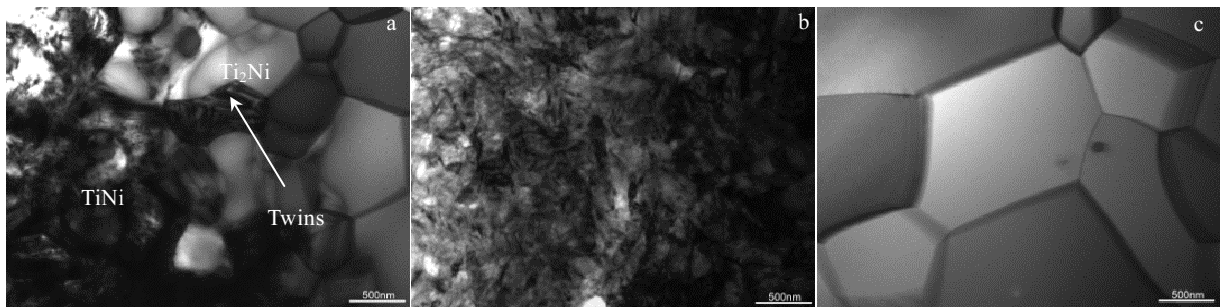


图 11 720 °C×10 h 热处理 TiNi/Ti<sub>2</sub>Ni 的 TEM 照片

Fig.11 TEM images of TiNi/Ti<sub>2</sub>Ni interface after 720 °C×10 h heat treatment: (a) interface, (b) TiNi(B19'), and (c) Ti<sub>2</sub>Ni



图 12 720 °C×30 h 热处理 TiNi/Ti<sub>2</sub>Ni 界面的 TEM 照片

Fig.12 TEM images of TiNi/Ti<sub>2</sub>Ni interface after 720 °C×30 h heat treatment: (a) interface, (b) TiNi(B19'), and (c) Ti<sub>2</sub>Ni

化转变的趋势相吻合。相比图 11b 而言,图 12b 中 B19' 侧孪晶板条状的特征更明显且分布更密集,表明 M 相更均匀密集,与 XRD 测得 B19' 相峰值的变化趋势符合。因此,可得出随热处理时间的增加,最终界面

条马氏体的分布更加均匀致密。

### 2.4 断口形貌

图 13 为 720 °C 不同时间热处理后材料拉伸断口形貌。通过图 5 的界面结构和 EDS 点扫描分析,可知

720 °C 不同时间热处理后, 界面组织均为 TiNi 和 Ti<sub>2</sub>Ni 的混合态。其中 TiNi 相具有良好的韧性, Ti<sub>2</sub>Ni 具有极高的硬度 (7000 MPa) 和较高的强度<sup>[16]</sup>。图 13 中脆性的 Ti<sub>2</sub>Ni 层断口呈河流花样, 存在明显的解理面, 为典型解理断裂, TiNi 层断面有大量微孔聚集的韧窝, 呈韧性断裂, 这与各化合物的性能特点相一致, 并且在 TiNi 和 Ti<sub>2</sub>Ni 层局部发生分层现象, 因此, 热处理试样整体断裂模式为韧-脆混合型断裂。图 13a 中还有纯 Ti 的塑性断裂, 整个断面呈现较完整的层结构, 从 5 h 后图 13b~13e 中可以得到, 随时间的延长, 界面 TiNi 层显著增厚, 断口从图 12b 的脆性 Ti<sub>2</sub>Ni 为主的断裂方式逐渐转向韧性 TiNi 相的断裂占主导。通过断口界面各层的厚度变化也表明 TiNi 层随时间增加的

增厚速率明显快于 Ti<sub>2</sub>Ni 层的生长速率。

### 2.5 相变行为

图 14 为 720 °C 的保温时间对材料相变行为的影响。DSC 曲线所测各试样在冷却/加热过程中材料内均发生 A→M/M→A 型的可逆相变, 与传统 TiNi 合金以及和 Ti/Ni 薄膜相比, 叠轧加扩散制备的 Ti/Ni 复合材料在相变过程中没有中间 R 相转变。表 3 为 720 °C 不同时间热处理条件下 Ti/Ni 复合材料的相变行为。当保温时间越长时, 奥氏体 A 转变温度向高温移动, 马氏体 M(除 M<sub>p</sub>)转变温度随时间变化不大, 其中, 当保温时间从 1 h 增加到 30 h 时, A<sub>s</sub> 增加了 13.2 °C, A<sub>f</sub> 增加了 6.9 °C, 而 M<sub>s</sub> 和 M<sub>p</sub> 分别升高了 0.1 和 1.3, 变化不明显。但 M 和 A 相的转变峰越来越明显, 表明转变

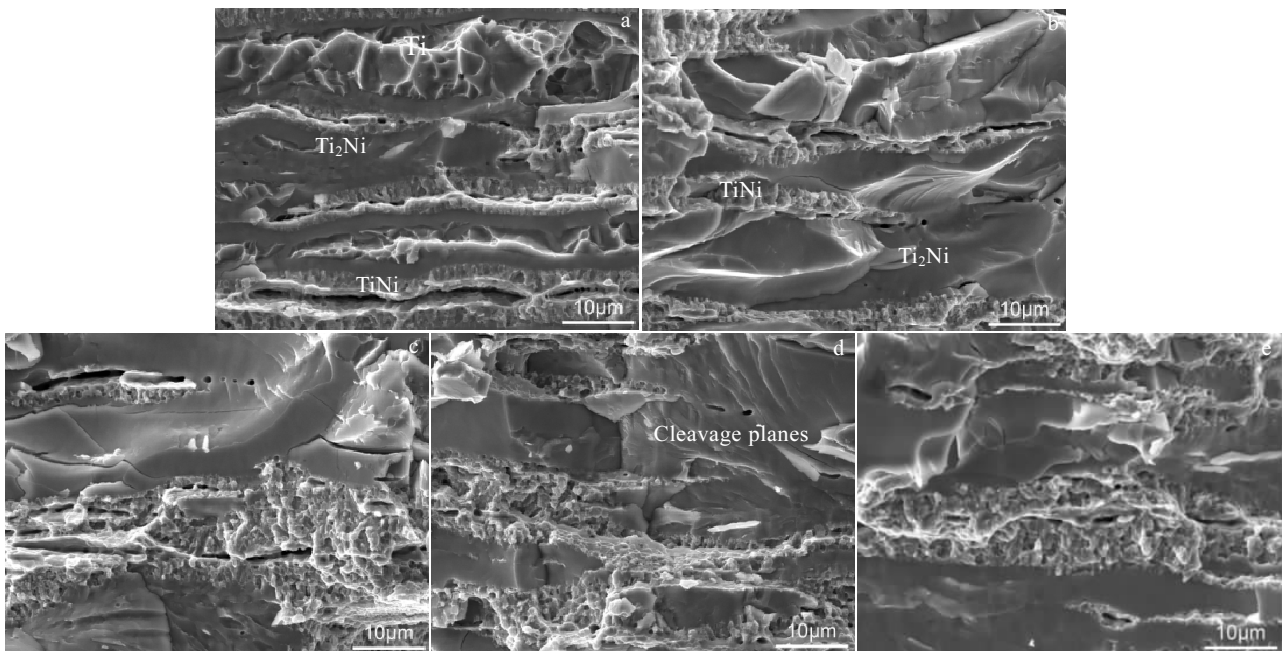


图 13 720 °C 不同时间热处理 Ti/Ni 复合材料的断口形貌

Fig.13 Fracture morphologies of Ti/Ni composite after heat treatment at 720 °C for different time: (a) 1 h, (b) 5 h, (c) 10 h, (d) 20 h, and (e) 30 h

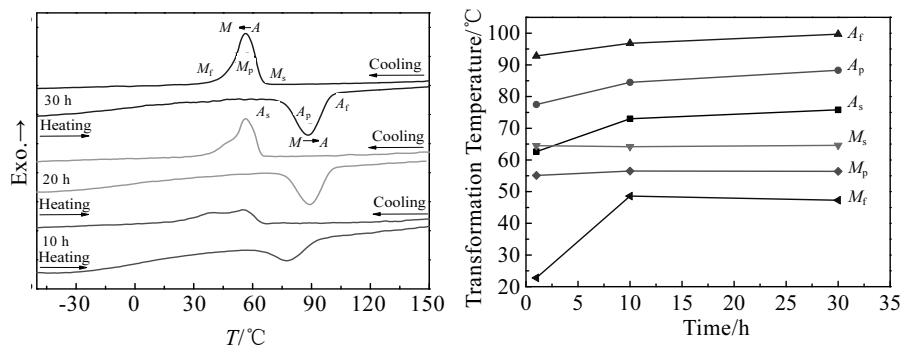


图 14 720 °C 不同时间热处理 Ti/Ni 复合材料的相变行为

Fig.14 Phase transition behavior of Ti/Ni composite after heat treatment at 720 °C for different time



表3 不同热处理条件下 Ti/Ni 复合材料的相变行为

Table 3 Transformation behaviour of Ti/Ni composites under different annealing conditions (°C)

Process variables	$A_s$	$A_p$	$A_f$	$M_s$	$M_p$	$M_f$	$A_p-M_p$
1 h	62.6	77.5	92.8	64.5	55.1	22.8	22.4
720 °C 10 h	73	84.5	96.8	64.2	56.5	48.6	28
30 h	75.8	88.3	99.7	64.6	56.4	47.3	31.9

热越来越大, 而相变滞后 ( $A_p-M_p$ ) 从 1 h 的 22.4 °C 增加到 30 h 的 31.9 °C。这与 TEM 观察到的组织变化结果一致, 表明随保温时间的增加, 奥氏体  $A$  相变温度升高,  $M$  向  $A$  相的转变困难, 而  $M$  相变行为受保温时间的影响不大, 仍会继续生成, 因此复合材料中  $M$  相会随时间增加逐渐增加, 与 TEM 观察到材料组织中 TiNi (B19')  $M$  相的逐渐增多相符。

### 3 结论

1) 在富 Ti 的 Ti/Ni 复合材料中随热处理的进行, Ni 先消耗完,  $Ni_3Ti$  先形成于界面, 后与多余 Ti 逐渐反应消耗, 而  $Ti_2Ni$  和 TiNi 层一直处于生长增厚阶段, 只是 TiNi 的生长速率快于  $Ti_2Ni$ , 原始的层状结构最终转变为由稳定的 TiNi 和  $Ti_2Ni$  两相混合的组织结构。

2) 在 720 °C × 10 h 以下热处理, 材料中存在两种结构的 TiNi 相, 即复杂单斜结构的 B19' 和 CsCl 型结构的 B2 相; 在 720 °C × 10 h 以上热处理材料中仅存在复杂单斜结构的 B19' 相。

3) 在 720 °C 条件下, 随热处理时间的增加, Ti/Ni 界面扩散形成的不稳定化合物向稳定态转变, 各扩散层成分差异越来越小, Ti、Ni 两成分曲线逐渐平直化。

4) 复合材料在冷却/加热过程中内部发生  $A \rightarrow M/M \rightarrow A$  型的可逆相变, 而 720 °C 不同时间热处理试样的相变滞后 ( $A_p-M_p$ ), 随时间的增加从 1 h 的 22.4 °C 增加到 30 h 的 31.9 °C。

#### 参考文献 References

[1] Raghavan J, Bartkiewicz T, Boyko S et al. *Composites Part B*

[J], 2010, 41(3): 214

[2] Cluff D R, Corbin S F, Gharghoury M A. *Intermetallics*[J], 2017, 83: 43

[3] Gao X, Chen S, Dong F et al. *Journal of Materials Science*[J], 2016, 52(6): 3535

[4] Zhou Y, Wang Q, Sun D L et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2011, 509(4): 1201

[5] Inoue H, Ishio M, Takasugi T. *Acta Materialia*[J], 2003, 51(20): 6373

[6] Nemat-Nasser S, Choi J Y, Guo W G et al. *Mechanics of Materials*[J], 2005, 37(2): 287

[7] Adharapurapu R R, Jiang F, Vecchio K S et al. *Acta Materialia* [J], 2006, 54(17): 4609

[8] Petrović S, Peruško D, Mitrić M et al. *Intermetallics*[J], 2012, 25: 27

[9] Tomus D, Tsuchiya K, Inuzuka M et al. *Scripta Materialia*[J], 2003, 48(5): 489

[10] Ding H S, Lee J M, Lee B R et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2005, 408(1-2): 182

[11] Ding H S, Lee J M, Lee B R et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2007, 444(1): 265

[12] Behera A, Aich S, Behera A et al. *Materials Today: Proceedings*[J], 2015, 2(4-5): 1183

[13] Topolski K, Wieceński P, Szulc Z et al. *Materials & Design*[J], 2014, 63(2): 479

[14] Zhang Y, Cheng X, Cai H. *Materials & Design*[J], 2016, 92 486

[15] Zhang Y, Cheng X, Cai H et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2017, 684: 292

[16] Hiraga H, Inoue T, Shimura H et al. *Wear*[J], 1999, 231(2): 272

[17] Gao F, Wang H M. *Intermetallics*[J], 2008, 16: 202

[18] Chen M F, Yang X J, Liu Y et al. *Surface & Coatings Technology*[J], 2003, 173(2): 229

[19] Zhang Youjing(张由景), Cheng Xingwang(程兴旺), Zhou Shimeng(周士猛) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(1): 293

## Effect of Heat Treatment on the Interfacial Microstructure of Ti/Ni Multi-layered Composites

Zhang Zhijuan<sup>1</sup>, Zhang Bing<sup>1</sup>, Zhang Shilin<sup>2</sup>, Yang Xiaokang<sup>3</sup>, Zhao Tianli<sup>1</sup>, Cheng Jian<sup>1</sup>, Wang Kuaishe<sup>1</sup>

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

(2. School of Optoelectronic Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an 710021, China)

(3. Xi'an Saite Metal Material Development Co., Ltd, Xi'an 710018, China)

**Abstract:** The interface evolution of Ti/Ni multi-layered composites produced by six-cycle accumulative roll bonding after heat treatment was investigated. And the interfacial structure, chemical composition and phase transition temperature of Ti/Ni multi-layered composites with different heat treatments were studied by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD) and differential scanning calorimeter (DSC). With the annealing time increasing, the compounds formed by Ti/Ni interface diffusion transform from unstable state to stable state, and the composition curves of Ti and Ni elements in the interface gradually changes from a cross-step ladder to two nearly straight parallel lines. With time prolonging, the microstructure of Ti-rich Ti/Ni composites treated at 720 °C transforms from a regular layered structure to a mixture structure with alternating TiNi and Ti<sub>2</sub>Ni layers. When the holding time is less than 10 h, the structure of TiNi phase is composed of B19' with complex monoclinic structure and B2 with CsCl structure, while when the time is more than 10 h, only B19' phase exists. In the process of cooling/heating, a good martensitic and reversible phase transition of  $A \rightarrow M/M \rightarrow A$  occurs in each sample. With the increase of time, the phase transition hysteresis ( $A_p - M_p$ ) increases from 22.4 °C of the 1 h heat treatment sample to 31.9 °C of the 30 h sample.

**Key words:** Ti/Ni multi-layered composite; heat treatment time; interface structure; phase transition behaviors

---

Corresponding author: Zhang Bing, Ph. D., Professor, College of Metallurgy Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, P. R. China, E-mail: r.zhang1112@163.com