

## 近零膨胀 TiNi 合金基复合材料的制备及其性能

罗军平<sup>1</sup>, 马 骁<sup>1</sup>, 关锐峰<sup>1</sup>, 曹姗姗<sup>1</sup>, 柯常波<sup>1</sup>, 倪东惠<sup>2</sup>, 张新平<sup>1</sup>

(1. 华南理工大学 材料科学与工程学院, 广州 510640;

2. 华南理工大学 机械与汽车工程学院, 广州 510640)

**摘 要:** 采用粉末冶金法制备多孔 TiNi 合金, 并利用无压熔渗镁合金(AZ91D)工艺按设计要求制备具有近零膨胀特性且轻质高强的 AZ91D/TiNi 复合材料。结果表明: AZ91D 质量分数为 8.20%~13.95%时, 复合材料在一定的温度范围呈现近零膨胀行为, 且热膨胀系数实验值与混合定则理论预测值相近; 多孔 TiNi 合金的负热膨胀特性由相变引起的体积变化导致, 而其复合材料呈现近零膨胀是由多孔 TiNi 基体产生的负热膨胀被渗入的镁合金相正热膨胀抵消所致; 引入镁合金对复合材料基体合金的相组成和相变行为影响很小, 但可显著提高其强度, 复合材料仍具有稳定的线性超弹性。

**关键词:** TiNi 合金; 负热膨胀; 近零膨胀; 复合材料; 相变; 力学性能

**中图分类号:** TG113.22

**文献标志码:** A

## Fabrication of TiNi alloy matrix composites with near-zero thermal expansion behavior and their properties

LUO Jun-ping<sup>1</sup>, MA Xiao<sup>1</sup>, GUAN Rui-feng<sup>1</sup>, CAO Shan-shan<sup>1</sup>, KE Chang-bo<sup>1</sup>, NGAI Tung-wai<sup>2</sup>, ZHANG Xin-ping<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;

2. School of Mechanical and Automotive Engineering, South China University of Technology,  
Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** TiNi alloy based composites tailored by Mg alloy (AZ91D) were fabricated by powder metallurgy process combining with pressureless infiltration technique, which possess low density, high strength and the near-zero thermal expansion performance. The results show that, the AZ91D/TiNi composites exhibit near-zero thermal expansion performance at a certain temperature range when the AZ91D alloy mass fraction is between 8.20% and 13.95%. The experimentally measured coefficients of thermal expansion (CTEs) of the composites are close to those theoretically ones predicted by the rule-of-mixture (ROM). It is proposed that the negative thermal expansion (NTE) phenomenon of the porous TiNi alloy originates from the volume change accompanying the phase transformations of the TiNi alloy matrix. The near-zero thermal expansion performance of AZ91D/TiNi composites is attributed to the combination of the NTE produced by the porous TiNi alloy matrix and the positive thermal expansion provided by the infiltrated AZ91D alloy phase. The introduction of AZ91D alloy has little influence on the phase constituents and transformation characteristics of the bulk matrix, while significantly increasing the strength of the composite. At the meantime, the steady linear superelasticity of the composites is maintained.

**Key words:** TiNi alloy; negative thermal expansion; near-zero thermal expansion; composite; phase transformation; mechanical property

**基金项目:** 国家自然科学基金项目资助项目(50871039, 51205135); 广州市珠江科技新星专项资助项目(2013J2200037); 广东省自然科学基金资助项目(S2011040001436)

**收稿日期:** 2013-07-29; **修订日期:** 2013-12-03

**通信作者:** 张新平, 教授, 博士; 电话: 020-22236396; 传真: 020-22236396; E-mail: mexzhang@scut.edu.cn

在航空航天、机械工程和精密仪器等领域应用的功能结构和部件中,各种材料因温度变化而发生的热胀冷缩行为对其服役性能和可靠性有很大影响。例如,航空航天领域和空间环境中应用的金属结构与部件通常要经历环境温度的剧烈变化,不同材料间热膨胀系数(CTE)的差异不但会引起结构与部件内部很大的内应力,而且会导致表面接触状态和摩擦学设计的改变(如孔、销、键类等结构原有配合的变化),从而带来功能失效,严重时还造成部件产生微裂纹及结构破坏;在信息存储和传输方面,热胀冷缩引起的材料与器件的微观结构和外形变化可能造成信息失真、传输失败;此外,微机电系统等精密系统中元器件外形的精确性及尺寸细微变化均对其功能至关重要,但由于元器件的服役环境常面临较大的温度变化,因而材料的热膨胀或收缩性质对元器件性能稳定性、系统寿命及应用范围有显著影响<sup>[1]</sup>。

受到最近关于负热膨胀(NTE)材料研究的<sup>[2]</sup>启发,本文作者尝试将具有 NTE 特性的材料与通常具有正热膨胀行为的材料进行复合,以实现材料整体 CTE 的调控,研制超低热膨胀或近零膨胀的复合材料,以期提高材料的抗热冲击性能,并解决由于材料的 CTE 不匹配引起的热应力、微裂纹和疲劳断裂等问题,最终延长材料的使用寿命及扩展材料的应用范围。迄今为止,所发现的负热膨胀或低热膨胀材料很有限,且大多数是非金属材料如钨酸锆( $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ )和钛酸铅( $\text{PbTiO}_3$ )陶瓷等。具有 NTE 行为或低热膨胀的金属材料非常少,目前得到应用的低热膨胀合金只有 Invar 合金(FeNi 系合金)<sup>[3]</sup>,其低热膨胀特性源于磁致伸缩效应<sup>[4-5]</sup>。目前还发现 TiNi 合金在一定温度范围内具有 NTE 行为,且其负热膨胀系数远高于非金属负热膨胀材料的<sup>[6]</sup>。

多孔 TiNi 合金具有独特的孔隙结构以及形状记忆效应、超弹性和良好的生物相容性等优点,在生物医学和航空航天等领域具有良好的应用前景<sup>[7]</sup>。目前还在探索多孔 TiNi 合金潜在应用的多样性。最近,研究发现,多孔  $\text{Ti}_{56.2}\text{Ni}_{43.8}$  合金在 111.4~144.2 °C 温度区间内具有 NTE 行为,其平均 CTE 值低至  $-7.92 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,是目前发现具有最宽 NTE 温度区间的多孔 TiNi 合金<sup>[1]</sup>;将具有 NTE 行为的多孔 TiNi 合金与其他具有特定正热膨胀特性的材料进行复合,可以调控材料的 CTE,进而获得具有超低膨胀或近零膨胀特性的 TiNi 合金基复合材料。目前,国内外尚鲜见关于多孔 TiNi 合金基复合材料及其超低膨胀或近零膨胀行为研究的报道。

在此,本文作者探索采用粉末冶金法制得具有负

热膨胀行为的多孔 TiNi 合金后,利用无压熔渗方法向其内部引入低密度且具有正膨胀特性的镁合金,成功制备出在一定温度区间内具有超低膨胀或近零膨胀特性的 TiNi 合金基复合材料,并表征了复合材料独特的物相组成、相变行为以及物理和力学性能。

## 1 实验

将 Ti 粉(50  $\mu\text{m}$ , 纯度 99.7%)和 Ni 粉(50  $\mu\text{m}$ , 纯度 99.7%)按 Ti 与 Ni 摩尔比 56.2:43.8 配料后混合 24 h,再按一定比例加入粒径 300~450  $\mu\text{m}$  的球形尿素颗粒(纯度 98.5%)造孔剂后继续混合 8 h。将充分混合后的粉末压制成直径 16 mm、高度 30 mm 的圆柱状生坯,然后放入石英管式烧结炉中在 Ar 保护下先预加热去除造孔剂,接着按预定的梯级加热方式进行烧结。最后,将样品在 450 °C 时效 0.5 h 后冷水淬火。

本研究中,采用 AZ91D 镁合金对多孔 TiNi 合金的 NTE 特性进行调控。AZ91D 是最常用镁合金之一,耐蚀性好且力学性能优良,在 20~200 °C 温度范围内平均热膨胀系数为  $27.95 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ <sup>[8]</sup>。AZ91D 的含量(质量分数)如下: 8.3%~9.0% Al, 0.35%~1.0% Zn, 0.15%~0.5% Mn, Si < 0.10%, Cu < 0.03%, Ni < 0.002%, Fe < 0.005%, Mg 为余量。采用无压熔渗金属技术<sup>[9]</sup>将 AZ91D 渗入预先制备的多孔 TiNi 合金中,熔渗温度为 700 °C,熔渗时用适量覆盖剂保护镁合金不被氧化,熔渗工艺完成后取出样品冷却,最终得到 AZ91D/TiNi 复合材料。

采用相对密度法测量烧结后样品的孔隙率<sup>[10]</sup>;使用带能谱仪(EDS)环境扫描电子显微镜(Quanta 200)分析样品界面结合情况和微区成分;采用 Philips X'pert MPD 型 X 射线衍射仪分析试样的相组成;用 Q200 差示扫描量热分析仪(DSC)表征相变行为,升温速率和降温速率均为 10 °C/min;用 DIL 402C 高精度热膨胀仪表征样品的热膨胀性能,测试时采用高纯氩气进行保护,升温速率为 10 °C/min;采用计算机控制的 AG-X100 材料试验机评价复合材料的力学性能(压缩应变速率 2.4 mm/min),试样为直径 6 mm、高 12 mm 的短圆棒试样。

## 2 结果与分析

### 2.1 AZ91D/TiNi 复合材料的物相组成和微观结构

图 1 所示为多孔 TiNi 合金(孔隙率为 38.0%)及

AZ91D/TiNi 复合材料(质量分数为 8.20%, 下同)的 XRD 谱。显然, 复合材料中主要相仍然是  $B19'$  和  $NiTi_2$  两种相, 还含有少量的  $Ni_3Ti$  杂质相, 新增了由于熔渗 AZ91D 而产生的  $Mg$ 、 $MgO$  和  $Mg_{17}Al_{12}$  相。由于 Ti 的扩散速率大于 Ni 的, 在熔渗过程中, Ti 通过扩散与 AZ91D 中的 Mg 和 Al 元素反应生成少量的  $Mg_2TiO_4$  和  $Al_5Ti_2$  杂质相。

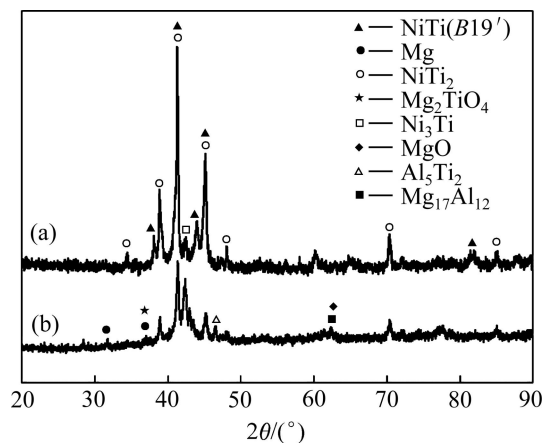


图1 多孔  $Ti_{56.2}Ni_{43.8}$  合金和 8.20%AZ91D/TiNi 复合材料的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of porous  $Ti_{56.2}Ni_{43.8}$  alloy(a) and 8.20% AZ91D/NiTi composite(b)

在多孔 TiNi 合金中熔渗 8.20%AZ91D 镁合金后获得的复合材料的显微组织和 EDS 谱见图 2。由图 2(a)可见, AZ91D 镁合金已很好地渗入多孔 TiNi 合金中, 并填充了大部分孔隙; 其中较大孔隙是由尿素造孔剂分解所致, 而周围分布的小孔主要由 Ti、Ni 原子间 Kirkendall 扩散<sup>[11]</sup>和烧结反应过程中金属粉末体积收缩所造成<sup>[12]</sup>。由图 2(a)和(c)还可见, 渗入的镁合金与 TiNi 基体界面结合良好, 不存在空隙, 这有利于提高复合材料的强度。另外, 在 TiNi 基体与 Mg 合金界面处可观察到  $Mg_2TiO_4$  和  $MgO$  杂质相, 如图 2(c)所示。图 2(b)所示为 EDS 分析结果, 表明渗入到孔隙中的相是镁合金。计算结果表明, 制备出的多孔 TiNi 合金表观密度为  $2.8\sim 4.0\text{ g/cm}^3$ , 而制备出的各种 AZ91D/TiNi 复合材料的表观密度在  $3.3\sim 4.4\text{ g/cm}^3$  之间, 与同原子比的致密 TiNi 合金(密度  $6.22\text{ g/cm}^3$ )相比, 减轻了 30%~50%, 属于低密度金属基复合材料。

## 2.2 AZ91D/TiNi 复合材料的相变行为

图 3 所示为多孔 TiNi 合金及 AZ91D/TiNi 复合材料的 DSC 曲线。由图 3 可见, 复合材料在降温 and 升温过程中分别只发生  $B2\rightarrow B19'$  或  $B19'\rightarrow B2$  一步相变,

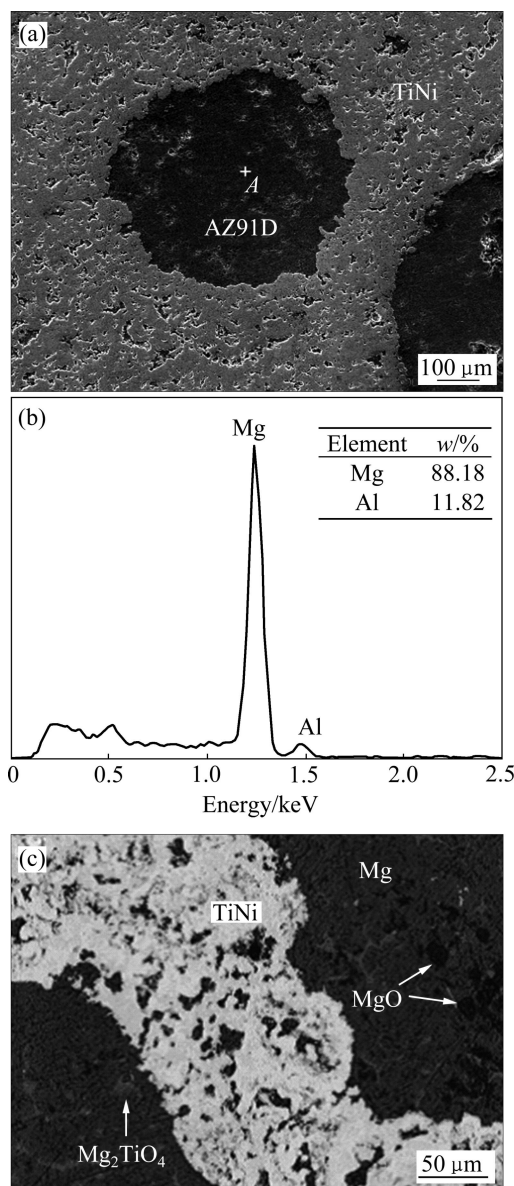


图2 制备的 8.20%AZ91D/TiNi 复合材料的微观结构和 EDS 成分分析

Fig. 2 SEM images of 8.20%AZ91D/TiNi composite (a) and EDS results of position A (b) and interface morphology of TiNi matrix and Mg alloy (c)

无  $R$  相变出现, 与多孔 TiNi 合金相变特征一致且相变峰温度也相近。AZ91D 在  $30\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$  测试范围内不存在任何放热峰或吸热峰, 渗入的镁合金主要填充进多孔 TiNi 合金的孔隙, 其与 TiNi 基体作用只产生少量的杂质相(见图 2 的 XRD 结果), 对 TiNi 基体相变几乎没有影响。因此, AZ91D/TiNi 复合材料 DSC 曲线中的相变特征峰反映的是 TiNi 基体的吸、放热状况。另外, 发现相变峰随着 AZ91D 含量的增多而逐渐弱化, 这是由于 Mg 合金与 TiNi 基体的 CTE 不同导致

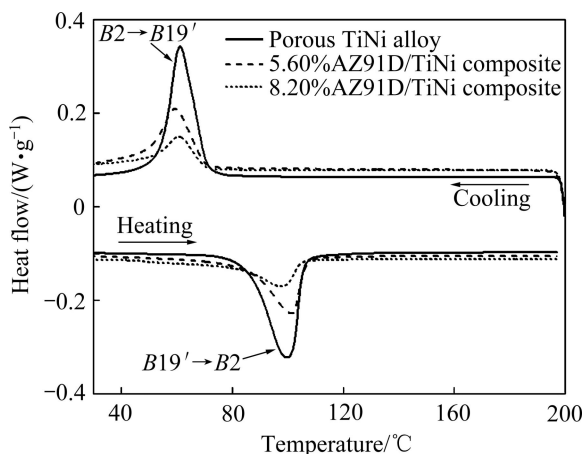


图3 多孔TiNi合金及AZ91D/TiNi复合材料的DSC曲线  
Fig. 3 DSC curves of porous TiNi alloy and AZ91D/TiNi composites

在两相界面处产生热错配应变,而这些热错配应变产生的晶格畸变和应力场对TiNi基体的相变有促进作用,使得TiNi基体的马氏体相变及其逆相变所需能量降低,促使相变提早发生<sup>[11]</sup>,导致相变峰弱化。

### 2.3 AZ91D/TiNi复合材料的热膨胀和收缩行为

图4所示为多孔TiNi合金及8.20%AZ91D/TiNi复合材料的热膨胀和收缩应变曲线。由图4可见,多孔TiNi合金及其复合材料在加热过程中均表现出3段不同的变形行为,呈现“正热膨胀—负热膨胀—正热膨胀”的特征,通过计算曲线线性部分的斜率可求出各阶段的平均热膨胀系数。AZ91D/TiNi复合材料在出现负热

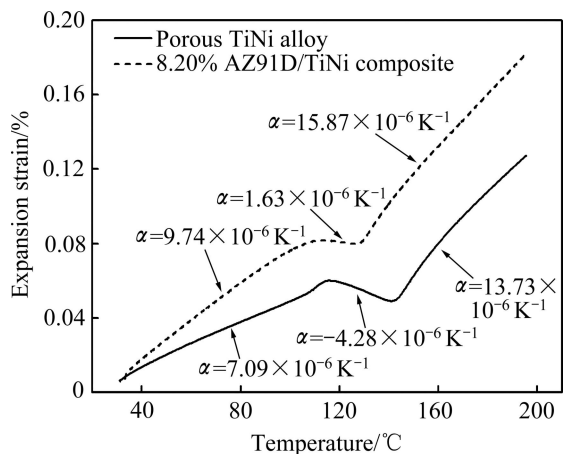


图4 多孔TiNi合金及8.20%AZ91D/TiNi复合材料的热膨胀性能  
Fig. 4 Thermal expansion property of porous TiNi alloy and 8.20%AZ91D/TiNi composite

膨胀之前 $\alpha$ 为 $9.74 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,明显高于多孔TiNi合金的 $\alpha$  ( $7.09 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ );在呈现NTE行为的阶段其 $\alpha$ 为 $-1.63 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,绝对值明显小于多孔TiNi合金处于NTE阶段的 $\alpha$  ( $-4.28 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ),主要原因是多孔TiNi合金的NTE行为被镁合金的正热膨胀部分抵消,使其复合材料的CTE绝对值变小;当NTE行为结束后,AZ91D/TiNi复合材料的CTE继续增加并最终趋于稳定。

目前,计算复合材料CTE的经典理论模型主要有混合定则(ROM)<sup>[13]</sup>、Turner模型<sup>[14]</sup>和Kerner模型<sup>[15]</sup>。通过理论模型预测材料的CTE将有助于设计和制备任意CTE的复合材料。图5所示为AZ91D/TiNi复合材料在30~200℃温度范围内的CTE实测值与各模型理论计算值之间的比较。显然,实验结果与ROM定则计算值很接近,而与其他两种模型计算值有一定误差,表明该复合材料符合ROM定则。因此,可认为AZ91D/TiNi复合材料的热膨胀是由镁合金和TiNi基体两部分膨胀的叠加结果,而两者之间产生的内应力对热膨胀量的贡献很小。这可能是由于镁合金是在多孔TiNi合金孔隙结构形成之后引入的,只填充进多孔TiNi合金的孔隙,对内部结构没有影响,而且从图1的XRD分析结果也可知,镁合金只与TiNi基体反应产生少量的杂质相,这些均使镁合金在升温过程中对TiNi基体膨胀的阻碍作用小,从而它们之间受热膨胀所产生的应力也很小,基本上可以认为升温时它们两部分的膨胀互不影响。

多孔TiNi合金及不同AZ91D含量的TiNi合金基复合材料的热膨胀和收缩应变曲线如图6所示。由图

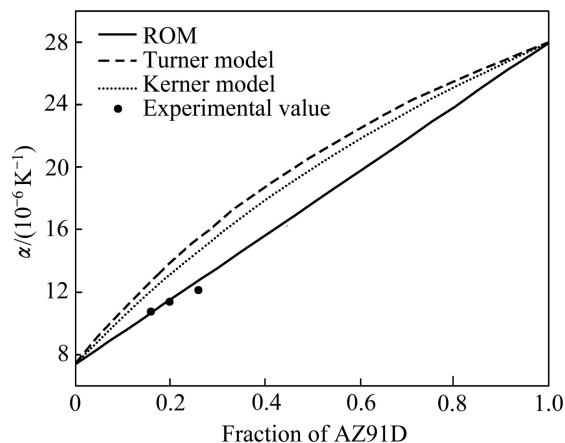


图5 AZ91D/TiNi复合材料的热膨胀系数测试值与理论计算值比较(温度范围为30~200℃)  
Fig. 5 Comparison of CTE values of AZ91D/TiNi composites between experimental data and theoretical predictions at temperature range of 30–200 °C

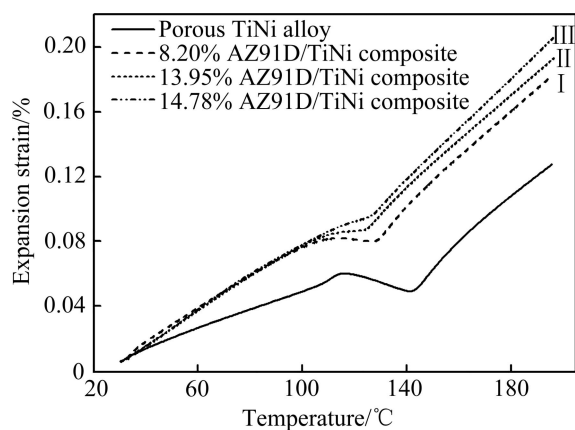


图 6 多孔 TiNi 合金和不同 AZ91D 含量的 TiNi 合金基复合材料的热膨胀曲线

Fig. 6 Thermal expansion strain curves of porous TiNi alloy and AZ91D/TiNi composites

6 可以看到, 复合材料的热膨胀性能受渗入的镁合金含量影响很大。8.20% AZ91D/TiNi 复合材料的膨胀应变曲线在 114.4~126.2 °C 温度区间呈平台状, 也即曲线的斜率近似为零。若将材料膨胀曲线斜率为零的情况定义为零膨胀, 则称其具有零膨胀特征。镁合金含量为 13.95% 时, 热膨胀曲线在 117.0~121.3 °C 温度范围也出现一段近似水平段(图 6 中曲线 II), 也即在此温度范围内材料呈现近零膨胀行为。当镁合金含量达到 14.78% 时, 从图 6 中曲线 III 可见, 复合材料在整个测试温度范围内完全表现为常规的正热膨胀。因此, 为调控复合材料的 CTE 而获得零膨胀材料, 需要严格控制 AZ91D 镁合金的渗入量。需要指出的是, 本研究中得到的复合材料近零膨胀温度区间尚比较窄, 后续研究将探索如何通过合金成分设计和热处理工艺优化来获得在较宽温度范围内具有近零膨胀特性的复合材料, 这将是具有挑战性且很有意义的工作。

根据 ROM 定则<sup>[13]</sup>, AZ91D/TiNi 复合材料的热膨胀系数可表示为

$$\alpha_c = \alpha_m V_m + \alpha_p V_p \quad (1)$$

式中:  $\alpha_c$ 、 $\alpha_m$  和  $\alpha_p$  分别为复合材料、基体和增强体的热膨胀系数;  $V_m$  和  $V_p$  分别为基体和增强体的体积分。多孔 TiNi 合金基体在负热膨胀温度区间的热膨胀系数为  $-6.47 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , 据此可计算要得到零膨胀 AZ91D/TiNi 复合材料所需的镁合金质量分数为 9.86%。

有研究指出<sup>[16]</sup>, NiTi 合金的负热膨胀源于约束时效后其母相中  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$  相定向析出所形成的内应力场控

制了相变的发生, 相变时产生体积变化和双程形状记忆效应二者共同作用导致 NiTi 合金出现 NTE 现象; 也有研究指出<sup>[17]</sup>, 近等原子比 NiTi 合金的 CTE 突变的温度区间与相变温度区间很接近。目前, 关于多孔 TiNi 合金负热膨胀机理的深入研究未见报道。本文作者认为, 多孔 TiNi 合金的 NTE 行为主要由 TiNi 合金基体相变引起的体积变化所致。研究表明, 多孔 TiNi 合金的 NTE 温度区间与  $B19' \rightarrow B2$  相变温度区间很接近(见表 1), 说明 TiNi 合金 NTE 行为与相变密切相关。图 4 表明多孔 TiNi 合金刚开始加热时只发生常规的因升温而引起晶格中原子热振动变化所导致的热膨胀行为, 当温度达到其奥氏体转变开始温度( $A_s=84.5 \text{ °C}$ )时则发生  $B19' \rightarrow B2$  相变; 由于 TiNi 合金奥氏体相体积小于马氏体相, 导致材料在宏观上表现出体积收缩。但相变开始阶段样品中只有少量  $B19'$  相转变为  $B2$  相, 仍存在大量  $B19'$  相, 此时相变导致的体积收缩还很小, 无法抵消晶格中原子常规热振动引起的体积膨胀, 在宏观上材料仍表现为正热膨胀, 这就导致多孔 TiNi 合金出现 NTE 行为的起始温度( $t_s=112.6 \text{ °C}$ )比其奥氏体相变开始温度( $84.5 \text{ °C}$ )滞后。当达到奥氏体转变结束温度( $A_f=113.2 \text{ °C}$ )后, 材料不再因发生相变而导致体积收缩, 样品要全部恢复其正热膨胀行为, 但此时多孔 TiNi 合金中  $B2$  相含量达到最大, 因晶格中原子常规热振动引起的体积膨胀还不足以抵消相变引起的体积收缩, 在宏观上仍然表现为体积收缩; 随后温度继续升高时, 材料才出现正常的热膨胀现象, 这就导致材料发生 NTE 行为的结束温度( $t_f=139.9 \text{ °C}$ )比其奥氏体相变结束温度( $113.2 \text{ °C}$ )滞后。由表 1 可知, 多孔 TiNi 合金的 NTE 起始温度和结束温度与奥氏体相变起始温度和结束温度相比滞后较大; 这一方面是由于相变发生后体积收缩需要一定的响应时间, 另一方面可能是多孔 TiNi 合金中孔隙的存在破坏了 TiNi 基体的连续性, 使 TiNi 合金产生 NTE 行为更加滞后。需要指出的是, 本文作者的后续工作将从晶体结构改变和相变体积变化等方面对 TiNi 合金负热膨胀及其复合材

表 1 多孔 TiNi 合金(孔隙率 38.0%)的负热膨胀转变温度和相转变温度

Table 1 NTE temperature interval and  $B19' \rightarrow B2$  transformation temperature range of porous TiNi alloy with porosity of 38.0%

| $B19' \rightarrow B2$ (in Fig. 3) |                 |                        | NTE (in Fig. 4) |                 |                                   |
|-----------------------------------|-----------------|------------------------|-----------------|-----------------|-----------------------------------|
| $A_s/\text{°C}$                   | $A_f/\text{°C}$ | $\Delta t_A/\text{°C}$ | $t_s/\text{°C}$ | $t_f/\text{°C}$ | $\Delta t_{\text{NTE}}/\text{°C}$ |
| 84.5                              | 113.2           | 28.7                   | 112.6           | 139.9           | 27.3                              |

料近零膨胀行为的机理进行深入的研究。

## 2.4 AZ91D/TiNi 复合材料的力学行为

图7所示为孔隙率为38.0%的多孔TiNi合金及其渗入不同含量AZ91D后的TiNi基复合材料的压缩应力—应变曲线；其中曲线C1、C2和C50分别代表第1、2次和第50次循环。可见，多孔TiNi合金在熔渗5.74%、6.98%和8.20%的AZ91D镁合金后压缩强度明显提高，分别为熔渗前多孔TiNi合金的1.52、2.29和3.53倍。TiNi合金基复合材料中AZ91D含量适量增加时其压缩强度提高；这主要是因为镁合金填充孔隙后可承担一部分外载，对孔壁的支撑作用可强化TiNi合金基体，降低TiNi基体发生塑性变形的倾向；此外，熔渗的镁合金还填充到TiNi基体中尖锐的孔隙边缘，降低材料承载时的应力集中，提高其承载能力(强度)，尤其是增强TiNi基体抗疲劳损伤的能力。另外，AZ91D中的合金元素可一定程度固溶于TiNi基体中形成固溶体，起到固溶强化作用。AZ91D中的元素在熔渗过程中扩散到TiNi基体中形成固溶体，会引起部分基体发生晶格畸变，而畸变产生的应力场与位错周围的弹性应力场交互作用使合金原子聚集到位错线附近形成气团，循环压缩时复合材料中的位错必须克服气团的定扎阻碍才能继续运动，因而也会强化复合材料的力学性能。虽然熔渗镁合金会增强TiNi合金基体，但同时也消耗了TiNi基体的负热膨胀，为了制备近零膨胀的复合材料，应严格控制多孔TiNi合金基体的孔隙率、孔隙大小与熔渗时间，即镁合金的熔渗量。

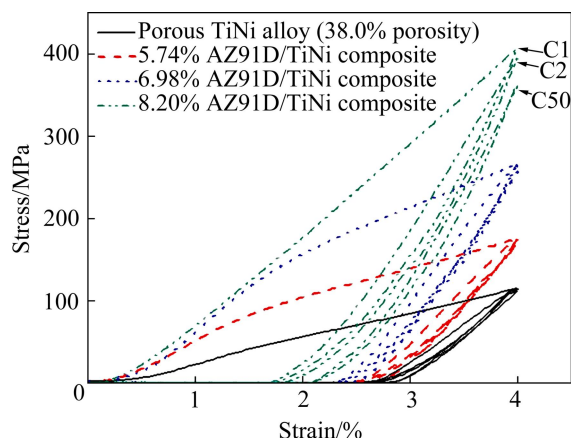


图7 AZ91D/TiNi 复合材料及其多孔TiNi 预制体的应力—应变曲线

Fig. 7 Stress—strain curves of porous TiNi alloy and AZ91D/TiNi composites with AZ91D mass fractions of 5.74%, 6.98% and 8.20%, respectively

从图7还可见，TiNi 复合材料与多孔TiNi 合金一样在经过第一次压缩训练后即可获得较好的线性超弹性，随压缩循环次数的增加，残余应变逐渐减少，超弹性能力不断提高，最终趋于稳定。AZ91D/TiNi 复合材料经50次循环压缩后残余应变较其多孔预制体有所减小，这是由于AZ91D熔体对孔隙的填充强化了TiNi合金基体，降低了基体塑性变形的倾向所致。

TiNi合金的形状记忆效应一般以形状回复率 $\eta$ 来评价<sup>[18]</sup>。经50次循环压缩后，多孔TiNi合金和AZ91D/TiNi复合材料的 $\eta$ 值分别在70%~90%和40%~70%之间；其中复合材料的 $\eta$ 值由TiNi基体与浸渗相两者间的相互作用决定。具有形状记忆效应的TiNi基体是复合材料加热后形状回复的主要因素，而不具备形状记忆效应的浸渗相发生塑性变形后便成为TiNi基体形状回复的阻力，导致AZ91D/TiNi复合材料的形状回复率偏低。

## 3 结论

1) 采用造孔技术和粉末冶金法并结合无压熔渗工艺成功制备出AZ91D/TiNi复合材料，其密度比致密TiNi合金减小30%~50%，强度显著提高，且呈现稳定的线性超弹性。

2) AZ91D/TiNi复合材料相组成以B19'和NiTi<sub>2</sub>两种相为主，并含微量杂质相；复合材料在降温 and 升温过程中分别只发生B2→B19'或B19'→B2一步相变，渗入镁合金AZ91D对复合材料的相变温度影响很小。

3) 镁合金AZ91D含量为8.20%~13.95%时，AZ91D/TiNi复合材料在一定的温度范围呈现近零膨胀行为，且热膨胀系数的实测值与ROM定则理论预测值相近。

4) 多孔TiNi合金的负热膨胀行为源于合金基体相变引起的体积收缩导致，但负热膨胀起始温度和结束温度与相变起始温度和结束温度相比明显滞后。

## REFERENCES

- [1] 张新平, 关锐峰, 马 骁, 罗军平. 具有近零膨胀特性的TiNi合金基复合材料及其制备方法: 中国专利, 201210005127.3[P]. 2012.  
ZHANG Xin-ping, GUAN Rui-feng, MA Xiao, LUO Jun-ping. A novel TiNi alloy matrix composites with near-zero thermal expansion behavior and its fabrication method: Chinese Patent, 201210005127.3[P]. 2012.
- [2] 陈 骏, 邓金侠, 于然波, 孙 策, 胡澎浩, 邢献然. 热收缩

- 化合物—负热膨胀性及成因[J]. 物理, 2010, 39(10): 691–698.
- CHEN Jun, DENG Jin-xia, YU Ran-bo, SUN Ce, HU Peng-hao, XING Xian-ran. Negative thermal expansion compounds and their mechanisms[J]. Physics, 2010, 39(10): 691–698.
- [3] 张从阳, 朱洁, 张茂才.  $Mn_3(Cu_{1-x}Ge_x)N$  的负热膨胀现象[J]. 金属学报, 2009, 45(1): 97–101.
- ZHANG Cong-yang, ZHU Jie, ZHANG Mao-cai. Negative thermal expansion phenomena of  $Mn_3(Cu_{1-x}Ge_x)N$ [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2009, 45(1): 97–101.
- [4] SCHILFGAARDE M V, ABRIKOSOV I A, JOHANSSON B. Origin of the Invar effect in iron-nickel alloys[J]. Nature, 1999, 400: 46–49.
- [5] HAUSCH G, BACHER R, HARTMANN J. Influence of thermomechanical treatment on the expansion behavior of Invar and Superinvar[J]. Physica B, 1989, 161(1/3): 22–24.
- [6] MAVOORI H, JIN S. Low-thermal-expansion copper composites via negative CTE metallic elements[J]. JOM, 1998, 50: 70–72.
- [7] 张新平, 张宇鹏. 多孔 NiTi 形状记忆合金研究进展[J]. 材料研究学报, 2007, 21(6): 561–569.
- ZHANG Xin-ping, ZHANG Yu-peng. Recent advances in research and development of porous NiTi shape memory alloys[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2007, 21(6): 561–569.
- [8] 宋美慧, 武高辉, 王宁, 张贵一.  $C_f/Mg$  复合材料热膨胀系数及其计算[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(6): 1043–1047.
- SONG Mei-hui, WU Gao-hui, WANG Ning, ZHANG Gui-yi. Coefficient of thermal expansion and compute of carbon fibre reinforced magnesium composites[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2009, 38(6): 1043–1047.
- [9] 张新平, 李大圣, 熊志鹏. 复合型轻质高强镍钛记忆合金基高阻尼材料制备方法: 中国发明专利, 200810219443.4[P]. 2008.
- ZHANG Xin-ping, LI Da-sheng, XIONG Zhi-peng. A fabrication method of high damping NiTi alloy matrix composites with high strength and low density: Chinese Patent, 200810219443.4[P]. 2008.
- [10] ZHANG Y P, YUAN B, ZENG M Q, CHUNG C Y, ZHANG X P. High porosity and large pore-size shape memory alloys fabricated by using pore-forming agent ( $NH_4HCO_3$ ) and capsule-free hot isostatic pressing[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2007, 192/193: 439–442.
- [11] 江鸿杰, 柯常波, 曹姗姗, 马骁, 张新平. 纳米 SiC 颗粒增强 NiTi 形状记忆复合材料制备及其力学性能和阻尼行为[J]. 金属学报, 2011, 47(9): 1105–1111.
- JIANG Hong-jie, KE Chang-bo, CAO Shan-shan, MA Xiao, ZHANG Xin-ping. Preparation of nano-sized SiC reinforced NiTi shape memory composites and their mechanical properties and damping behavior[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2011, 47(9): 1105–1111.
- [12] 李大圣, 张宇鹏, 熊志鹏, 张新平. 轻质高强 NiTi 形状记忆合金的制备及其超弹性行为[J]. 金属学报, 2008, 44(8): 995–1000.
- LI Da-sheng, ZHANG Yu-peng, XIONG Zhi-peng, ZHANG Xin-ping. Preparation of NiTi shape memory alloys with low density and high strength and their superelasticity[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2008, 44(8): 995–1000.
- [13] GEIGER L, JACKSON M. Low-expansion MMCs boost avionics[J]. Advanced Materials and Processes, 1989, 136: 23–30.
- [14] TURNER P S. Thermal-expansion stresses in reinforced plastics[J]. Journal of research of the National Bureau of Standards, 1946, 37: 239–250.
- [15] KERNER E H. The elastic and thermoelastic properties of composite media[J]. Proceedings of the Physical Society, 1956, 69: 808–813.
- [16] 李锡武, 郑子樵, 李劲风, 李世晨, 魏修宇. 热处理工艺对 NiTi 合金负热膨胀行为的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(5): 879–883.
- LI Xi-wu, ZHENG Zi-qiao, LI Jin-feng, LI Shi-chen, WEI Xiu-yu. Effect of heat treatment on negative thermal expansion behavior of NiTi alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2007, 36(5): 879–883.
- [17] UCHIL J, MOHANCHANDRA K P, KUMARA K G, MAHESH K K, MURALI T P. Thermal expansion in various phases of Nitinol using TMA[J]. Physica B: Condensed Matter, 1999, 270(3/4): 289–297.
- [18] 徐祖耀. 形状记忆材料[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2000: 5–10.
- XU Zu-yao. Shape memory materials[M]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University Press, 2000: 5–10.

(编辑 龙怀中)