第 28 卷第 3 期 中国有色金属学报 2018 年 3 月
Volume 28 Number 3 The Chinese Journal of Nonferrous Metals March 2018
DOI：10.19476/j.ysxb.1004.0609.2018.03.02

显微组织不均匀性对富 Ti 含量 Ti-Ni 合金负热膨胀行为的影响

马 骁，祝 星，赵仲勋，曹姗姗，柯常波，张新平

(华南理工大学 材料科学与工程学院，广州 510640)

摘要：采用真空电弧熔炼技术结合水冷铜模快速凝固工艺制备出在一定温度范围内具有负热膨胀行为的系列成分富 Ti 含量 $Ti_{100-x}Ni_x$(x=38~50，摩尔分数，%)熔铸态与吸铸态合金。结果表明：合金的负热膨胀行为主要源于升温过程中 B19′→B2 逆马氏体相变所引起的体积变化。富 Ti 含量 Ti-Ni 合金在室温下的主要物相为 B19′-NiTi 相和 Ti_2Ni 相，通过热膨胀实验数据和混合定则(ROM)计算所得的 B19′相、Ti_2Ni 相和 B2 相的热膨胀系数值与文献报道实验结果非常接近。所制备合金的显微组织具有明显择优取向生长特征，导致合金的负热膨胀行为呈现显著的各向异性。当合金中 Ni 含量增加时，样品的负热膨胀系数沿最大冷却速率方向增大，而在垂直于最大冷却速率方向上先增大后减小。

关键词：富 Ti 含量 Ti-Ni 合金；负热膨胀；显微组织；相变；快速凝固；各向异性

文章编号：1004-0609(2018)-03-0446-11 **中图分类号**：TG113.22 **文献标志码**：A

负热膨胀(Negative thermal expansion, NTE)是指在一定温度范围内材料体积随温度下降而增加的特殊热膨胀行为，即在该温度范围内材料的平均热膨胀系数(Coefficient of thermal expansion, CTE)为负值(除特别说明外，本研究中的热膨胀系数均指线热膨胀系数)。目前，所发现具有 NTE 行为的材料非常有限，绝大部分为无机非金属材料，例如以 ZrW_2O_8[1]为代表的钨酸盐和钼酸盐系列 NTE 材料以及锰基氮化物 Mn_3AN(A 代表 Zn、Ga、Cu)等[2]。经过特定加工处理的形状记忆合金(Shape memory alloy, SMA)是目前报道所见除因瓦系列合金外极少数具有 NTE 行为的金属材料，例如经过深拉拔处理的近等摩尔比 Ti-Ni 合金在一定温度范围内呈现 NTE 响应，且其最大负热膨胀系数绝对值远高于无机非金属类 NTE 材料的[3]；也有研究报道，在 Cu-Zn-Al 和 Ni-Ti-Fe 等 SMA 中通过大应变量的冷轧处理能获得包括负热膨胀在内并呈现显著各向异性的热膨胀性能，即材料在轧制面上沿轧制方向具有明显的 NTE 行为，但在其他方向具有从负到正逐渐过渡的热膨胀响应，而在沿轧制面法线方向呈现正热膨胀，且其 CTE 远高于冷轧前的[4]。KAINUMA 等[4]和 AHADI 等[5]认为经剧烈塑性变形后 Ti-Ni 合金的宏观各向异性热膨胀性能源于合金中 B19′马氏体相的本征热膨胀各向异性[5]；也有研究者认为，具有热弹性马氏体相变特征金属材料的热膨胀各向异性还受奥氏体和马氏体两相之间的晶体学关系影响，并系统研究 NiTiPd、CoNiGa 和 TiNb 等合金体系中的负热膨胀行为，提出了一种利用材料物相晶体学特征调控材料热膨胀系数的模型[6]。此外，还有研究认为上述加工诱导负热膨胀行为在表象上等同于对 SMA 沿指定方向进行双程形状记忆训练的效果，并把这种现象称为“因瓦效应”(Invar-type effect)[4, 7]，同时认为合金的负热膨胀行为来源于 SMA 中独特的双程形状记忆效应[8–9]，但上述研究均未对其负热膨胀微观机理展开更为细致和深入的探讨。

目前，对 SMA 负热膨胀行为的研究主要是以近等摩尔比 Ti-Ni 合金为典型代表，且思路主要集中在将负热膨胀合金与正热膨胀材料进行复合，通过正、负膨胀抵消对材料整体 CTE 进行调控，以期获得具有宏观低膨胀或近零膨胀行为的复合材料。例如，MAVOORI 等[3]将经过拉拔处理的 Ti-Ni 合金细棒置入 Cu 管内进行拉拔与冷轧等处理，制备出具有能与 Si 芯片低热膨胀系数相匹配的 Cu 基 Ti-Ni 合金复合材

基金项目：国家自然科学基金项目资助项目(51571092，51401081)；广东省自然科学基金重点项目资助项目(S2013020012805)；国家金属材料近净成形工程技术研究中心开放基金资助项目(2015012)

收稿日期：2016-12-21；**修订日期**：2017-05-24

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

料，其性能可满足电子封装中对热沉材料的应用要求；LI 等[10]将经过约束时效处理的近等摩尔比 Ti-Ni 合金薄片镶嵌入 Cu 带内进行热轧，并将所获的 Ti-Ni/Cu 复合材料进行固溶时效处理，在较宽温度范围内实现了从负热膨胀到低热膨胀的有效调控；HEHR 等[11]则利用超声增材制造(UAM)设备在多层 6061Al 合金薄膜中置入 Ti-Ni 合金纤维丝，并采用超声焊接工艺制备出具有低热膨胀性能的 Ti-Ni/Al 复合材料。上述研究工作所使用的 Ti-Ni 合金均为在智能材料领域中已得到广泛和深入研究的近等摩尔比 $Ti_{100-x}Ni_x$ (x=49~51，摩尔分数，%，下同)合金，且其负热膨胀行为的获得需通过复杂的压力加工或热处理等加以实现。

最新研究发现，利用粉末冶金技术制备出的多孔 $Ti_{56.2}Ni_{43.8}$ 合金在不经过后续加工处理的原始烧结状态即具有显著的 NTE 响应[12]。近期研究还发现，电弧熔炼制备的一系列富 Ti 含量致密 Ti-Ni 合金在无需经过拉拔或应变加工等复杂处理条件下即具有 NTE 行为，在合金成分上拓宽了目前对负热膨胀 Ti-Ni 合金的研究范围。从 Ti-Ni 二元合金相图可知，富 Ti 区与富 Ni 区的 Ti-Ni 合金在相组成上并不相同，除了均含 NiTi 金属间化合物基本相外，在富 Ni 区形成的是以 Ni_3Ti 为主的第二相，且经时效处理后可生成大量的 Ni_4Ti_3 等亚稳析出相，而在富 Ti 区形成的第二相主要是 Ti_2Ni。同时，富 Ni 含量近等原子比 Ti-Ni 合金中常见的多步 R 相变、马氏体预相变及多步马氏体相变等相变行为在目前有限的富 Ti 含量(尤其是 Ti 含量高于 53.0，摩尔分数，%)Ti-Ni 合金研究中并不多见[13−14]。可以预见，富 Ti 与富 Ni 含量 Ti-Ni 合金的负热膨胀行为和负热膨胀机理不尽相同，亟待系统而深入的探究。本研究中采用真空电弧熔炼技术结合水冷铜模快速凝固工艺制备一系列预期具有 NTE 行为的 $Ti_{100-x}Ni_x$(x=38~50)合金，系统研究物相组成和显微组织变化对合金 NTE 行为的影响规律与作用机制，以期丰富目前非常有限的关于富 Ti 含量 Ti-Ni 合金 NTE 行为的实验认知和理论描述，并为工程应用中通过调整显微组织实现材料热膨胀行为的按需设计与调控提供参考。

1　实验

将颗粒状海绵 Ti(纯度 99.7%)和块状电解 Ni(纯度 99.8%)按所设计的 Ti 与 Ni 摩尔比进行配料，采用非自耗真空电弧熔炼炉及不同冷却方式制备成分系列变化的富 Ti 含量 $Ti_{100-x}Ni_x$(x=38~50，摩尔分数，%)母合金，如图 1 所示。其中一组合金在熔炼完成后静置于半球结构水冷铜坩埚内进行冷却后，获得直径约 14 mm、高度约 9 mm 的钮扣状熔铸态铸锭(见图 1(a))；另一组为熔融态母合金在真空负压作用下被快速吸入到水冷铜模具中(见图 1(b))，形成直径 6 mm、长度 30 mm 的圆柱状吸铸态快速凝固铸锭。然后将两组铸锭样品密封于抽真空后的石英管内并通入高纯氩气作为保护气氛，经过 1223 K、8 h 均匀化处理后淬入冰水中。随后按图 2 所示方案利用电火花线切割加工分别从两组铸锭样品中切取立方体试样，并将试样所有表面精细打磨至最终尺寸 4.0 mm×4.0 mm×4.0 mm(长×宽×高)。由图 1 可知，熔铸态样品在凝固过程中的最大温度梯度位于样品上表面(与电弧接触面)和下表面(与水冷铜坩埚接触面)之间。其中在熔铸态样品中

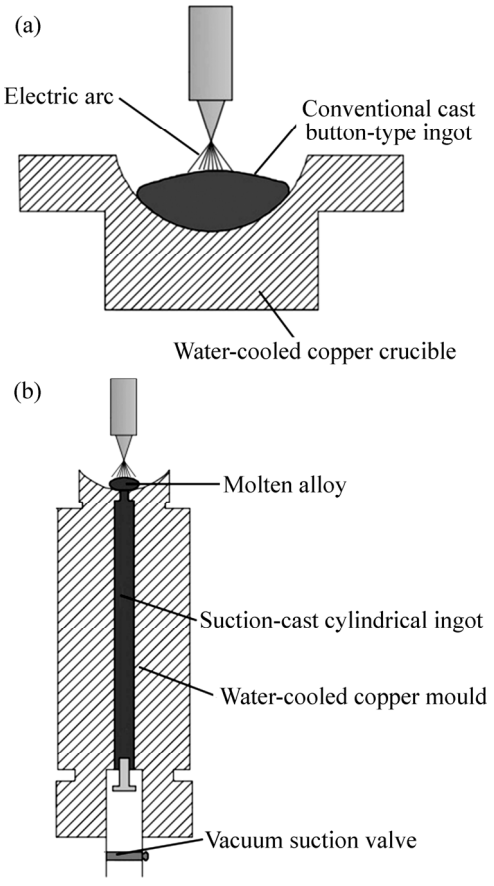


图 1　非自耗真空电弧熔炼炉及不同冷却方式制备 Ti-Ni 合金

Fig. 1　Schematic illustration of preparation of Ti-Ni alloys by using vacuum arc-melting furnace and different cooling methods: (a) Conventional cast button-type ingot obtained using water-cooled copper crucible; (b) Suction-cast cylindrical ingot obtained by vacuum suction casting of molten alloy into water-cooled copper mould

水平截面和垂直截面进行热膨胀性能测试，并按测试方向分别记为 v_{cc} 和 v_{cp}，垂直于这两个方向的截面分别用 S_{cc} 和 S_{cp} 表示(见图 2(a))；在吸铸态样品中，最大冷却速率方向为从圆柱状样品芯部呈辐射状指向圆柱侧面即与水冷铜模具接触面，将沿平行和垂直于吸铸态样品最大冷却速率方向的热膨胀性能测试方向分别记为 v_{sc} 和 v_{sp}，相应的截面分别用 S_{sc} 和 S_{sp} 表示(见图 2(b))。

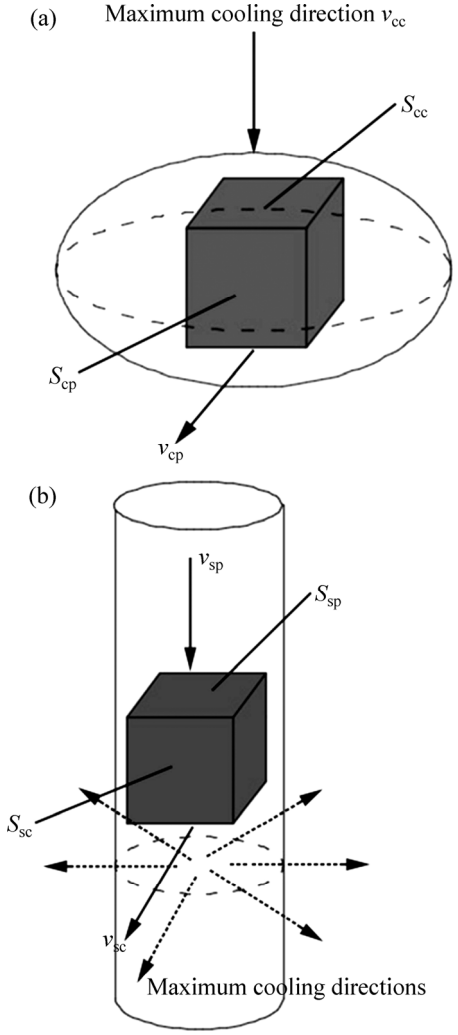


图 2 在钮扣状铸锭和吸铸态铸锭中切取立方体样品的取样方式

Fig. 2 Schematic illustration of preparation of cubic samples from conventional cast button-type ingot (a) and suction-cast cylindrical ingot (b)

采用配备有能谱仪(EDS)的扫描电子显微镜(SEM, Phenom-Pro X)观察样品的显微组织并进行微区成分分析；采用 X 射线衍射仪(XRD, Philips-X'pert Pro)分析样品的物相组成与晶体结构；采用差示扫描量热分析仪(DSC, TA-Q200)表征样品的相变行为，升降温速率均为 10 K/min；采用热−力分析仪(TMA, Netzsch-402F3)表征样品沿不同方向的热膨胀行为，测试时采用高纯氩气进行保护，升温速率为 3 K/min，传感器与样品间的平衡接触力为 200 mN。

2 结果与分析

2.1 熔铸态与吸铸态 Ti-Ni 合金的物相组成与微观组织

图 3 和 4 所示分别为 4 种成分 $Ti_{100-x}Ni_x$(x=38，42，46，50)合金的熔铸态与吸铸态样品在不同截面上的显微组织(背散射电子像)。由 Ti-Ni 二元相图可知，除等原子比 $Ti_{50}Ni_{50}$ 合金的平衡组织仅含 NiTi 金属间化合物相外，其他 3 种富 Ti 成分 Ti-Ni 合金在室温下的主要物相是 NiTi 相与 Ti_2Ni 相。图 3 和 4 中所有显微组织照片只存在衬度差别非常明显的两类区域，结合图 5 中熔铸态与吸铸态 $Ti_{58}Ni_{42}$ 合金的 EDS 分析结果可知，颜色较深和较浅的相分别为 Ti_2Ni 相和 NiTi 相。在熔铸态 Ti-Ni 合金的水平方向截面即 S_{cc} 面上(见图 3(a)~(d))，当 Ni 含量较低时基体相为 Ti_2Ni 相，且 NiTi 相的枝晶结构非常明显；随 Ni 含量增加，枝晶宽度增大而枝晶间距无明显变化；当 Ni 含量高于 42%时，NiTi 相开始取代 Ti_2Ni 相成为基体相，并呈大块连续状而非孤立岛状分布；当 Ni 含量继续增加时，Ti_2Ni 相的比例相应减少，并越来越倾向于沿 NiTi 相的晶界位置聚集。显微组织形貌特征表明，各成分样品在 S_{cc} 截面上晶粒的生长沿各方向相对均匀，无明显优先生长方向。而在熔铸态 Ti-Ni 合金的垂直方向截面即 S_{cp} 面上(见图 3(e)~(f))，所有成分合金样品的显微组织均呈现出非常明显的择优取向生长特征；除等原子比 $Ti_{50}Ni_{50}$ 合金外，其余成分样品均能观察到 NiTi 相典型的枝晶结构，且各一次枝晶轴近乎平行，随 Ni 含量增加枝晶宽度随之增大但枝晶间距无明显变化。显然，合金铸锭的显微组织形貌特征与其凝固条件密切相关，熔铸态样品的下表面与循环水冷却的铜坩埚直接接触，与上表面(即和熔炼电弧接触面)间存在着很大的温度梯度，晶粒的优先生长方向必然平行于该温度梯度，并与最大冷却速率方向(即热流方向)相反。

比较吸铸态和熔铸态样品，由于凝固条件包括模具形状和冷却速度等不同，其两者的显微组织形貌存在明显差异。吸铸态样品中最大温度梯度存在于样品的圆柱中心与圆柱侧面之间，凝固过程中晶粒沿圆柱外壁向中心方向优先生长。吸铸态样品的 S_{sp} 面上，除 $Ti_{50}Ni_{50}$ 成分合金外，所有其他样品均能观察到具有典

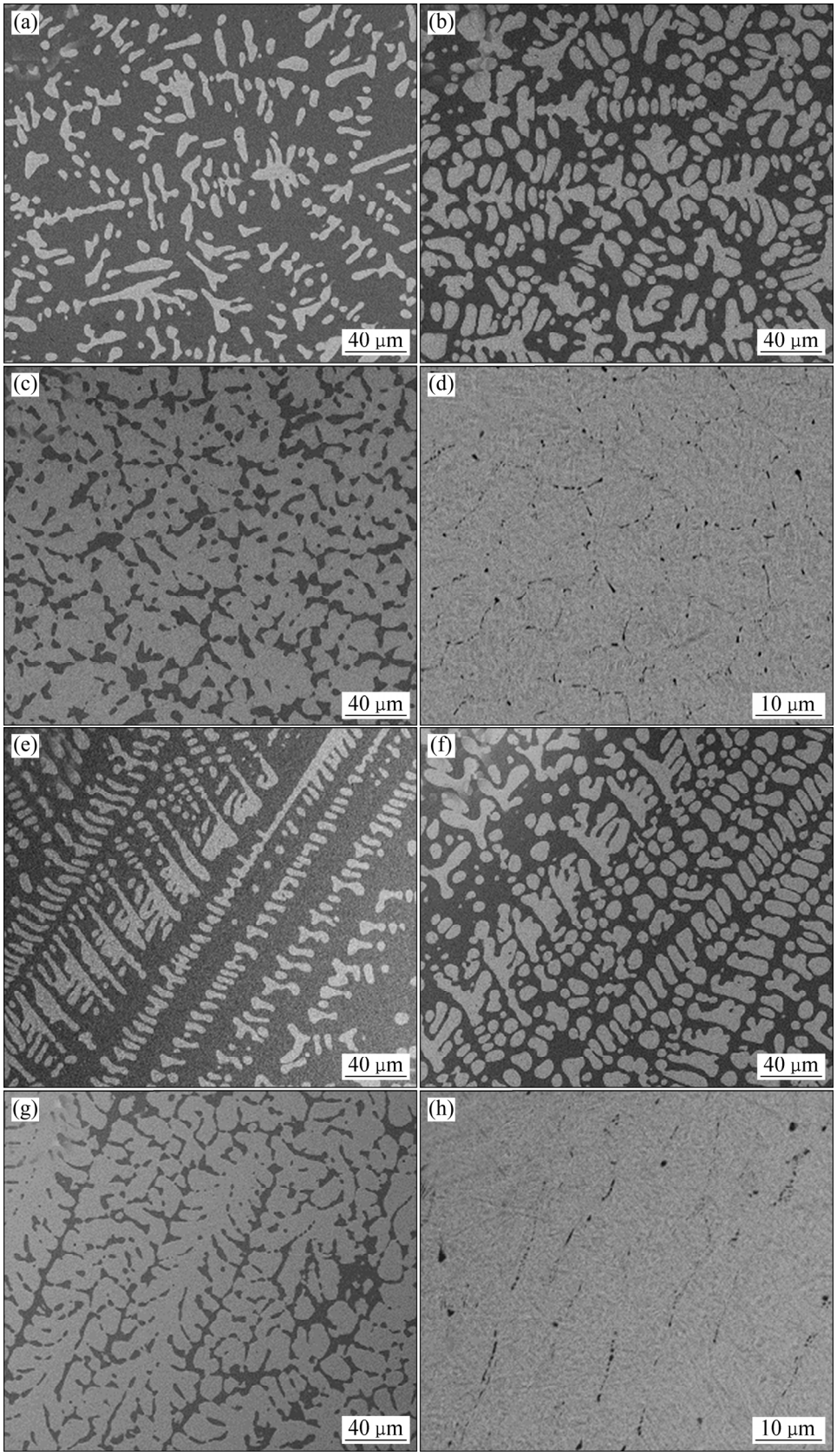


图 3　不同 Ni 含量熔铸态 Ti-Ni 合金样品水平截面与垂直截面的 SEM 像

Fig. 3　SEM images of horizontal (S_{cc}) ((a)−(d)) and vertical cross-sections (S_{cp}) ((e)−(h)) of conventional cast Ti-Ni alloys with different Ni contents: (a), (e) $Ti_{62}Ni_{38}$; (b), (f) $Ti_{58}Ni_{42}$; (c), (g) $Ti_{54}Ni_{46}$; (d), (h) $Ti_{50}Ni_{50}$

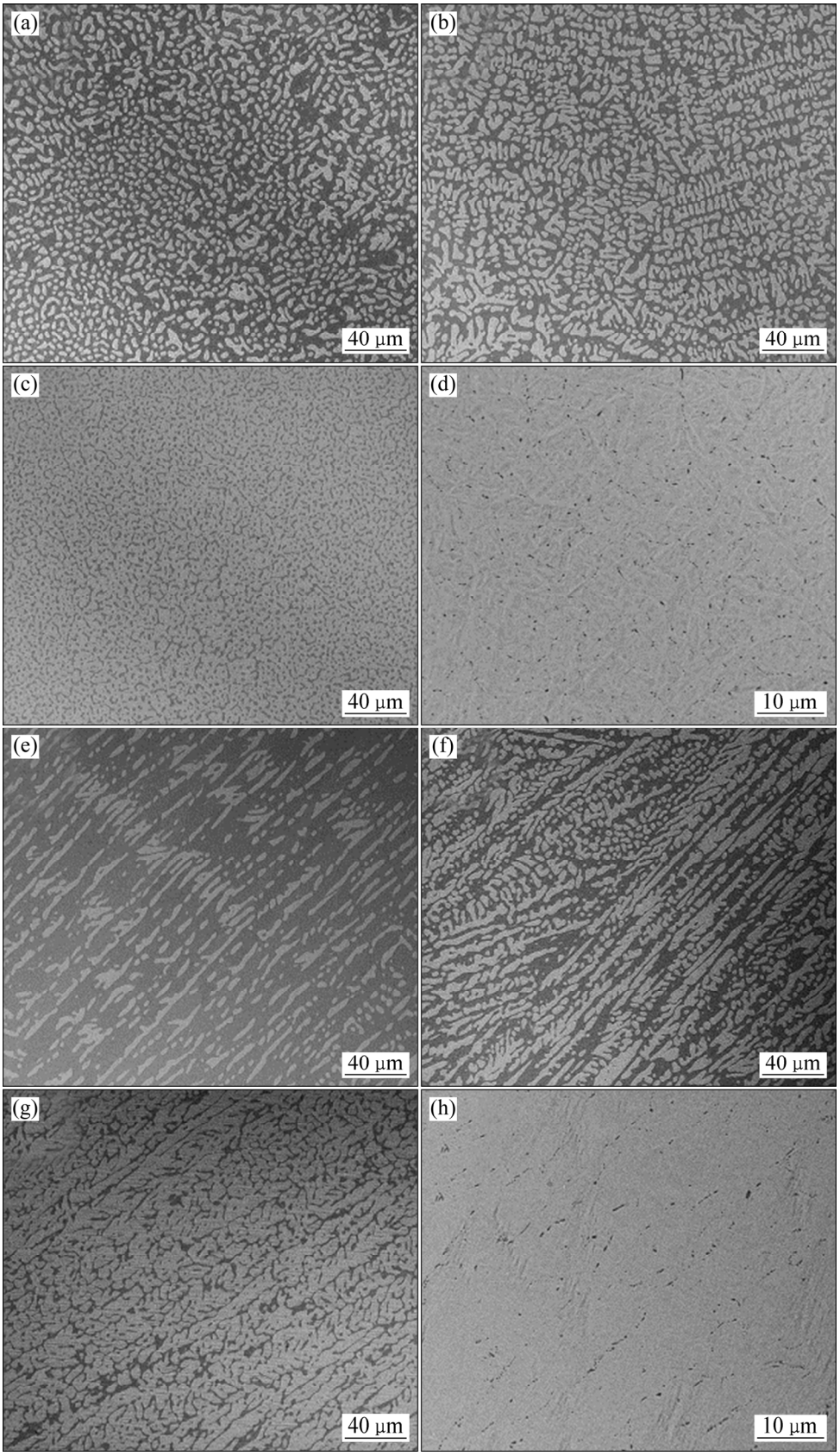
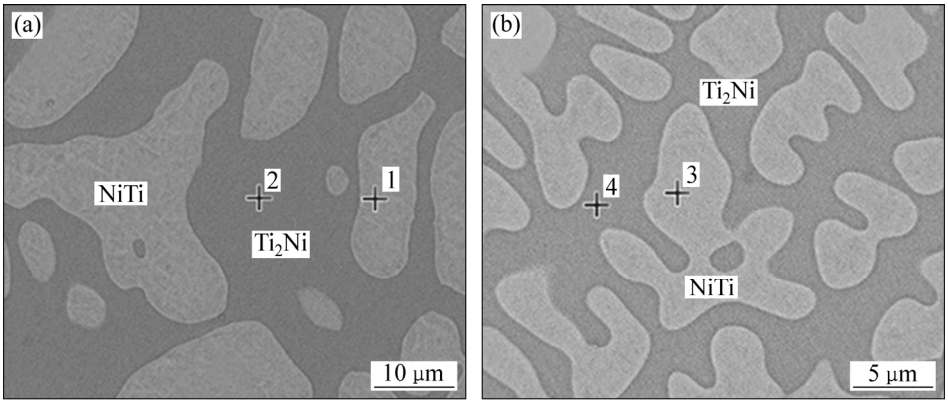


图 4 不同 Ni 含量吸铸态 Ti-Ni 合金样品垂直截面 S_{sc} 与水平截面 S_{sp} 的 SEM 像

Fig. 4 SEM images of vertical cross-section S_{sc} ((a)−(d)) and horizontal cross-section S_{sp} ((e)−(h)) of suction-cast Ti-Ni alloys with different Ni contents: (a), (e) $Ti_{62}Ni_{38}$; (b), (f) $Ti_{58}Ni_{42}$; (c), (g) $Ti_{54}Ni_{46}$; (d), (h) $Ti_{50}Ni_{50}$



Spot	Mole fraction/%	
	Ni	Ti
1	49.8	50.2
2	36.4	63.6

Spot	Mole fraction/%	
	Ni	Ti
3	46.5	53.5
4	33.2	66.8

图 5　$Ti_{58}Ni_{42}$ 合金样品的背散射电子像与 EDS 成分分析结果

Fig. 5　Backscattered electron images and EDS results of $Ti_{58}Ni_{42}$ alloys: (a) Conventional cast; (b) Suction-cast

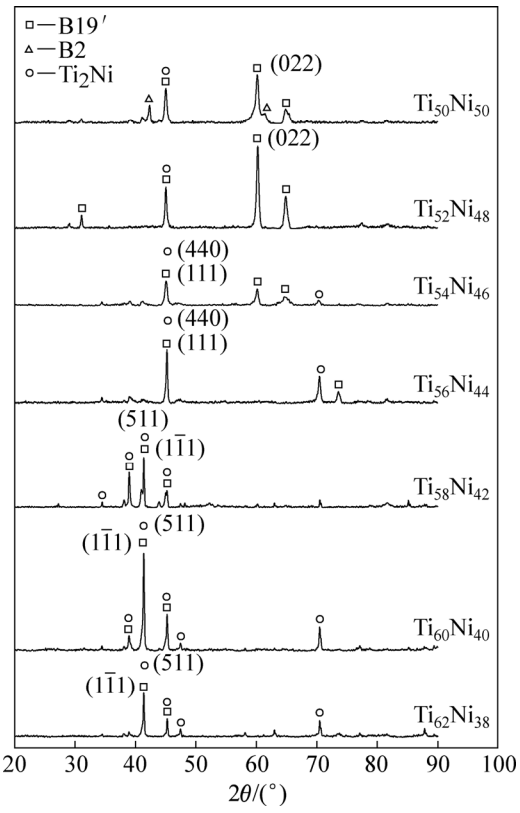


图 6　不同 Ni 含量熔铸态 Ti-Ni 合金样品的 XRD 谱

Fig. 6　XRD patterns of conventional cast Ti-Ni alloys with different Ni contents

型择优生长形貌特征的 NiTi 相枝晶，且 NiTi 相的一次和二次枝晶间距以及枝晶宽度均明显小于具有相同成分的熔铸态合金样品(见图 4(e)~(h))，这是由于真空负压吸铸时具有更高的冷却速率(即快速凝固)所致。

同理，可在吸铸态样品 S_{sc} 面上观察到比相同成分熔铸态样品更弥散分布和细小的显微组织形貌(见图 4(a)~(d))。另有研究表明[15]，使用与本研究中相同的设备和相近参数所制备吸铸态近等摩尔比 Ti-Ni 合金的平均晶粒尺寸约为熔铸态合金的 1/5。

为进一步探明富 Ti 含量 Ti-Ni 合金的物相组成及结构随 Ni 含量变化的规律，采用 X 射线衍射仪对熔铸态及吸铸态合金进行分析，并通过定量金相分析对 SEM 照片中物相的相对含量进行统计。图 6 所示为不同成分熔铸态 $Ti_{100-x}Ni_x$ 合金在室温下的 XRD 谱，除

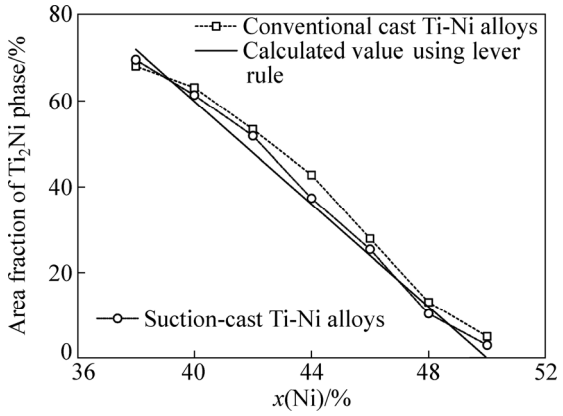


图 7　熔铸态与吸铸态 Ti-Ni 合金截面中 Ti_2Ni 相的平均面积分数随 Ni 含量的变化

Fig. 7　Changes of average area fraction of Ti_2Ni phase in cross-sections of conventional cast and suction-cast Ti-Ni alloys with Ni content

了在等摩尔 $Ti_{50}Ni_{50}$ 合金中出现了较弱的 B2 结构 NiTi 奥氏体衍射峰外，其它合金中均存在 B19′马氏体相和 Ti_2Ni 相；而且随 Ni 含量增加，各物相的最强峰峰位亦有所变化。当 Ni 含量低于 42.0%时，Ti_2Ni 相为基体相且其最强峰出现在 $(511)_{Ti_2Ni}$ 晶面，B19′相的最强峰在 $(1\bar{1}1)_{B19'}$；当 Ni 含量高于 44.0%时，B19′相为基体相且其最强峰在 $(111)_{B19'}$ 晶面，而 Ti_2Ni 相的最强峰变为 $(440)_{Ti_2Ni}$；当 Ni 含量继续增加时，B19′相的最强峰变为 $(022)_{B19'}$ 晶面。需要指出，由于本研究中所制备合金中的物相组成相对简单，除两种基本物相外几乎没有其他杂质相，而且 NiTi 相与 Ti_2Ni 相的背散射电子像衬度差非常明显，因此通过对合金多个截面进行物相的二维面积分数统计，并计算其平均值，能够较准确地反映合金中物相的整体相对比例即体积分数。图 7 所示为熔铸态和吸铸态 Ti-Ni 合金截面中 Ti_2Ni 相的平均面积分数随 Ni 含量的变化规律。由图 7 可看出，熔铸态与吸铸态 Ti-Ni 合金中物相的相对比例随 Ni 含量改变而变化的规律大致相同并符合杠杆定律，即 Ti_2Ni 相的相对比例随 Ni 含量增加而减小；当 Ni 含量约为 42.0%~43.0%时，Ti_2Ni 相与 NiTi 相的相对比例相同即各占 50%。

2.2 Ti-Ni 合金的热膨胀与相变行为

图 8 所示为熔铸态 $Ti_{52}Ni_{48}$ 合金样品沿 v_{cc} 方向测试所得的升温阶段热膨胀曲线。其中，从室温到负热膨胀起始点的正热膨胀温度区间记为Ⅰ，并将此升温阶段具有最大膨胀量(即最大宏观形状应变)所对应的温度定义为 NTE 响应的开始温度 N_s。温度继续升高时合金呈现负热膨胀行为，对应的温度区间记为Ⅱ，并将该阶段宏观形状应变量达最小值所对应温度定义为 NTE 结束温度 N_f。此后持续升温过程中样品恢复正常的正热膨胀行为，此为阶段Ⅲ。表 1 为采用 TMA 测试所得富 Ti 成分熔铸态 $Ti_{100-x}Ni_x$(x=38~50)合金 N_s 和 N_f 数值，以及采用 DSC 表征合金样品 B19′→B2 奥氏体相变的开始温度(A_s)与结束温度(A_f)。对比两组数据可知，N_s 与 A_s 以及 N_f 与 A_f 之间存在明显的对应关系，即样品的负热膨胀开始与结束温度分别比奥氏体相变开始与结束温度滞后一定数值。

需要指出，由于本研究中 Ti-Ni 合金并未经过复杂的热−力加工处理或形状记忆训练，因此其负热膨胀行为特征及机理与文献报道 SMA 中的负热膨胀现象[8−10]不尽相同。可以认为，本研究中熔铸态与吸铸态富 Ti 含量 Ti-Ni 合金的负热膨胀行为主要源于合金中相变所引起的体积变化。值得注意的是，由于 Ti-Ni 合金中的热弹性马氏体相变具有变温马氏体相变特性，且相变引起的宏观形状应变与合金基体固有正热膨胀应变的数量级相当，因此合金的负热膨胀开始温度将滞后于其奥氏体相变温度。即当温度到达 A_s 点

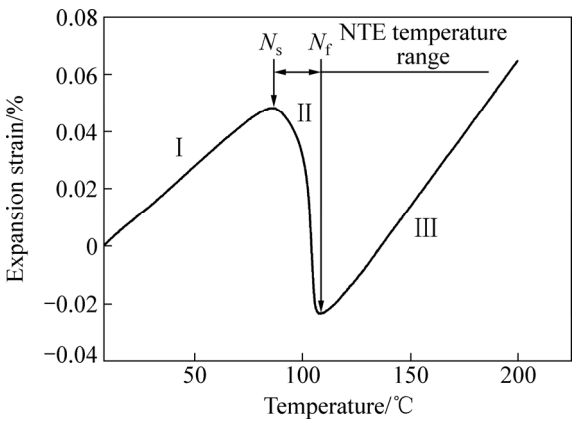


图 8 熔铸态 $Ti_{52}Ni_{48}$ 合金的升温阶段热膨胀曲线

Fig. 8 Thermal expansion strain curve of conventional cast $Ti_{52}Ni_{48}$ alloy on heating

表 1 熔铸态 Ti-Ni 合金的相变温度与负热膨胀特征温度

Table 1 Phase transformation temperatures and NTE characteristic temperatures of conventional cast Ti-Ni alloys

x(Ni)/%	Phase transformation temperature/℃		NTE characteristic temperature/℃		Difference of characteristic temperatures/℃	
	A_s	A_f	N_s	N_f	$\|N_s-A_s\|$	$\|N_f-A_f\|$
38	86.4	104.4	96.1	104.8	9.7	0.4
40	83.5	103.3	93.4	104.7	9.9	1.4
42	83.6	102.9	92.0	106.5	8.4	3.6
44	85.9	106.6	91.8	107.6	5.9	1.0
46	85.1	105.3	89.6	108.1	4.5	2.8
48	78.4	103.0	86.5	106.7	8.1	3.7
50	69.9	91.5	76.0	96.1	6.1	4.6

时，相变开始进行并带来相应的体积收缩，但收缩量不足以抵消未参与相变物相所产生的正热膨胀量，宏观上仍表现为整体的正膨胀；当温度继续上升到两者相互完全抵消后，合金的宏观体积变化才开始进入到整体收缩阶段，即呈现出宏观上的 NTE 行为。此外，由于 TMA 测试信号来源于样品的宏观形变，而 DSC 则捕捉合金的细微热流变化，两种表征手段在样品热交换条件(两者样品质量相差一个数量级以上)和测试原理等方面具有明显差异，这些客观条件在一定程度上造成了形变和相变对应温度在实验数值上的不同步。因此，使用 TMA 测试所表征的样品负热膨胀结束温度 N_f滞后于使用 DSC 所获得的相变结束温度 A_f。由表 1 可见，在所有成分合金中$|N_s-A_s|$数值均大于$|N_f-A_f|$，可以认为后者主要是由测试手段差异所带来的外源滞后，而前者则是外源滞后与前文所述正负热膨胀相互抵消过程所致滞后的综合叠加。

2.3　富 Ti 含量 Ti-Ni 合金的热膨胀系数计算

合金在任意温度 T_1 与 T_2 区间内的平均线膨胀系数(C_{TE})可由式(1)计算：

$$C_{TE}=\frac{\frac{d_{L2}}{L_0}-\frac{d_{L1}}{L_0}}{T_2-T_1} \tag{1}$$

式中：L_0为样品的初始长度；d_L为在某一温度下样品的长度增加量，$\frac{d_{L1}}{L_0}$与$\frac{d_{L2}}{L_0}$分别表示样品在 T_1 与 T_2 温度的瞬时线膨胀应变。如上所述，在图 8 所示温度区间 I 内合金的物相组成为 Ti_2Ni 相和 B19′相，且两相在此温度区间内不发生相变，根据复合多相材料 C_{TE} 计算的混合定则(ROM)[16]，该温度区间内合金的整体热膨胀可认为是两物相热膨胀行为的线性叠加，该区间的平均热膨胀系数 CTE_I 可通过式(2)计算：

$$C_{TE_I}=C_{TE,\,Ti_2Ni}\cdot\varphi_{Ti_2Ni}+C_{TE,\,B19'}\cdot\varphi_{B19'} \tag{2}$$

式中：$C_{TE,\,Ti_2Ni}$和$C_{TE,\,B19'}$分别为 Ti_2Ni 相与 B19′相在温度区间 I 内的平均热膨胀系数；φ_{Ti_2Ni}和$\varphi_{B19'}$分别为 Ti_2Ni 相与 B19′相的体积分数。

同理，在温度区间 III 即温度高于 N_f时，合金的 B19′→B2 相变与负热膨胀形变已结束，该区间合金的平均热膨胀系数 CTE_{III} 可通过式(3)计算：

$$C_{TE,\ III}=C_{TE,\,Ti_2Ni}\cdot\varphi_{Ti_2Ni}+C_{TE,\,B2}\cdot\varphi_{B2} \tag{3}$$

式中：$C_{TE,\,B2}$和φ_{B2}分别为 B2 相在温度区间 III 内的平均热膨胀系数和体积分数。根据式(1)可通过样品的热膨胀曲线计算出各成分 Ti-Ni 合金的C_{TE_I}和$C_{TE_{III}}$，再通过式(2)结合 2.1 节中获得的物相体积分数随 Ni 含量变化数据，可得 Ti_2Ni 相与 B19′相的平均热膨胀系数分别为 $C_{TE,\,Ti_2Ni}=6.1\times10^{-6}\ K^{-1}$ 和 $C_{TE,\,B19'}=7.8\times10^{-6}K^{-1}$。由于 Ti_2Ni 相在整个测试温度范围即 I、II、III 阶段中均不发生相变，假设样品中所有 B19′相在相变完成后全部转变为 B2 相，根据式(3)可计算出 $C_{TE,B2}=11.8\times10^{-6}\ K^{-1}$。上述几种物相的 CTE 计算值与文献[17]报道的数据（$C_{TE,\,B19'}=7.0\times10^{-6}\ K^{-1}$，$C_{TE,B2}=11.0\times10^{-6}K^{-1}$)非常接近。

2.4　熔铸态与吸铸态 Ti-Ni 合金负热膨胀行为的各向异性

图 9 所示为熔铸态与吸铸态 Ti-Ni 合金沿不同测试方向上的负热膨胀系数($C_{TE_{II}}$)随 Ni 含量变化结果。由于$C_{TE_{II}}$均为负值，为方便起见，除特别说明外，以下讨论中的热膨胀系数值均指绝对值。当 Ni 含量增加时，参与相变的 B19′相体积分数不断增大，熔铸态

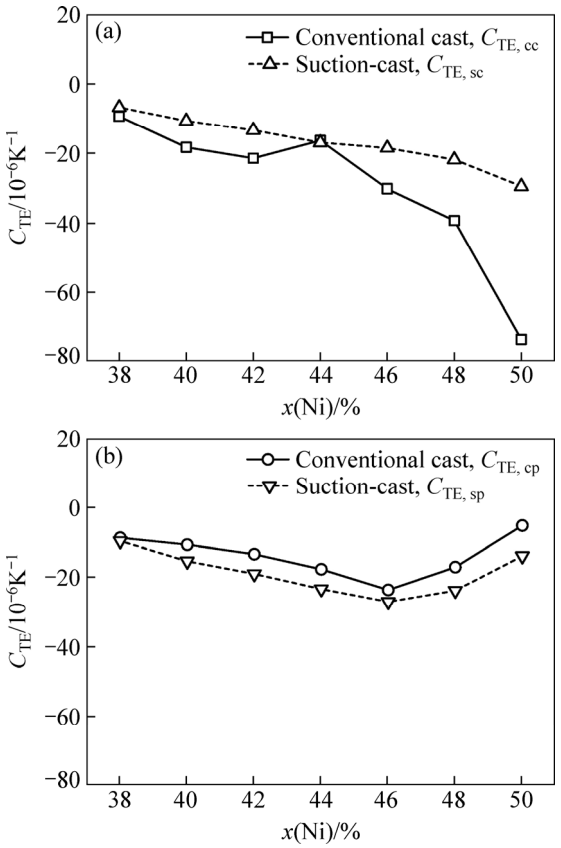


图 9　熔铸态与吸铸态 Ti-Ni 合金在负热膨胀温度区间中沿不同测试方向的平均热膨胀系数随 Ni 含量的变化

Fig. 9　Change of average $C_{TE_{II}}$ measured along different directions in conventional cast and suction-cast Ti-Ni alloys with Ni content: (a) Parallel to maximum cooling direction; (b) Perpendicular to maximum cooling direction

Ti-Ni 合金样品在沿平行于最大冷却速率方向 v_{cc} 的负热膨胀系数 $C_{TE,cc}$ 亦不断增大，并在 $Ti_{50}Ni_{50}$ 成分时具有最大值−73.6×10^{-6} K^{-1}(见图 9(a))；吸铸态样品在沿平行于最大冷却速率方向 v_{sc} 的负热膨胀系数 $C_{TE,sc}$ 随 Ni 含量变化趋势与熔铸态样品基本一致，但相同成分合金中的 $C_{TE,sc}$ 均小于 $C_{TE,cc}$，在 $Ti_{50}Ni_{50}$ 处 $C_{TE,sc}$ 最大值为−29.4×10^{-6} K^{-1}。根据马氏体相变及其逆相变的非扩散型切变本质，由相变即结构转变而带来的晶格体积变化取决于切变的大小和方向。当相变发生时，在特定晶向上取向一致或接近的晶粒沿该方向的切变分量产生相互叠加，而晶粒取向差异较大的不同晶粒引起的切变叠加效果较弱，甚至表现为相互抵消。在熔铸态样品中，晶粒的优先生长方向平行并相反于最大冷却速率方向 v_{cc}，即在此方向上晶粒不仅呈长轴状生长，而且具有相对接近的晶粒取向，沿该方向各个晶粒的切变叠加效果最明显，因此相同成分合金中 $C_{TE,cc}$ 均为各方向 C_{TE} 中的最大值。相比之下，吸铸态样品由于具有从中心到圆周呈辐射状的热流分布特点，导致晶粒在样品侧面往芯部方向优先生长并形成大量纤维状晶粒。这些在截面上呈辐射状分布的晶粒在沿 v_{sc} 方向的切变大部分被相互抵消，因此宏观上表现为沿该方向的负热膨胀系数绝对值 $C_{TE,sc}$ 相对较小。

而在沿垂直于熔铸态与吸铸态样品最大冷却速率方向，v_{cp} 和 v_{sp} 测试时，相同成分 Ti-Ni 合金的热膨胀系数 $C_{TE,cp}$ 均略低于 $C_{TE,sp}$，且两者随 Ni 含量增加时均呈现出先增大后减小的规律，并在 Ni 含量为 46%时具有最大值(见图 9(b))。由于两组合金样品的晶粒在沿该测试方向上均无择优生长取向，合金的整体热膨胀行为除了受到引起负热膨胀的主要物相 NiTi 相影响外，还受到不参加相变的 Ti_2Ni 相的协同作用影响。Ti_2Ni 相是富 Ti 成分 Ti-Ni 合金中的重要组成相，作为一种金属间化合物，Ti_2Ni 相强度约为 B19′-NiTi 相的 3 倍，但其熔点(或包晶反应温度)比 NiTi 相要低 300 ℃上。当 Ni 含量较低时(38%＜x(Ni)＜42%)，少量 NiTi 相在冷却过程中首先凝固并形成枝晶结构，Ti_2Ni 相作为 Ti-Ni 合金中的基体相呈大片连续分布，这时 Ti_2Ni 相对 B19′相负热膨胀行为的影响作用为各向均匀。随 Ni 含量增加，决定合金整体热膨胀行为的主要影响因素是 B19′相的体积分数，即在样品两种制备态和两个测试方向上，CTE_{II} 均随 Ni 含量增加而增大。当 Ni 含量继续增加且 NiTi 相体积分数超过 Ti_2Ni 相并成为基体相时(42%＜x(Ni)＜46%)，NiTi 相仍以枝晶结构形式存在，且枝晶宽度不断增大，Ti_2Ni 相则呈带状连续分布于枝晶间；这时对合金整体热膨胀行为起主要影响作用的仍然是 B19′相的体积分数，而且在沿 B19′相的优先生长方向，由体积分数增大而带来的 CTE_{II} 增大趋势更为显著。当 Ni 含量继续增加时(x(Ni)＞46%)，B19′相的体积分数超过 80%且作为基体相呈大块状连续分布，剩余少量的 Ti_2Ni 相富集于基体相晶界处，这些具有更高强度的 Ti_2Ni 弥散相与低强度 B19′基体相间形成半共格界面及非均匀应力场[18−19]。在沿 B19′相的优先生长方向 v_{cc} 和 v_{sc} 上，Ti_2Ni 相的相对有序分布所引入有效应力场有利于促进旧相各变体转变为取向相同的新相，即进一步增强了各晶粒间切变变形的叠加效应。而在沿无择优生长的方向 v_{cp} 和 v_{sp} 上，无序分布的 Ti_2Ni 相所引入的无方向性应力场则进一步提高了相变切变的各向均匀性，进而提高了各晶粒间切变相互抵消效应的程度，宏观上表现为负热膨胀系数减小，且当 Ni 含量越高(即 Ti_2Ni 相的分布越弥散和非连续)时其作用效果越明显。

综上所述可见，富 Ti 含量 Ti-Ni 合金的负热膨胀行为受合金显微组织的影响非常明显。整体而言，具有择优取向生长的 B19′-NiTi 相晶粒或形成织构组织有利于在特定方向获得更为显著的负热膨胀响应，但与此同时合金负热膨胀行为的各向异性程度亦随之增大。无择优取向生长的合金中 NiTi 相各晶粒间产生的膨胀应变相互抵消，且弥散和均匀分布在 NiTi 相晶界附近的 Ti_2Ni 相能进一步提高相变应变的相互抵消作用，这些均有利于提高合金负热膨胀行为的各向均匀性。研究表明，在采用粉末冶金技术制备的多孔 Ti-Ni 合金中所能获得的最大负热膨胀系数为−7.9×10^{-6} K^{-1}[20]，这与本工作中所制备致密 Ti-Ni 合金中获得的最小负热膨胀系数值相当，其原因正是由于粉末烧结多孔合金中含大量取向无序的 NiTi 相和弥散分布的 Ti_2Ni 相，连同微小孔隙的协同作用大大削弱了材料的宏观负热膨胀响应。

3 结论

1) 熔铸态与吸铸态富 Ti 含量 $Ti_{100-x}Ni_x$ (x=38~50)合金在一定温度范围内存在负热膨胀效应，其负热膨胀行为主要源于合金中 B19′→B2 逆马氏体相变所引起的体积变化。

2) 熔铸态与吸铸态 Ti-Ni 合金凝固组织均具有明显择优取向生长特征，熔铸态样品沿最大冷却速率方向形成粗大的柱状晶组织，而吸铸态样品沿最大冷却速率方向生成辐射状分布的细小纤维状晶。

3) 富 Ti 含量 Ti-Ni 合金在室温下的主要物相为 B19′相和 Ti_2Ni 相，$Ti_{50}Ni_{50}$ 成分合金中还含少量 B2 相；通过热膨胀实验数据和混合定则所计算出 B19′相、Ti_2Ni 相和 B2 相的热膨胀系数值与文献报道数值接近。

4) Ti-Ni 合金的负热膨胀行为呈现明显各向异性，沿样品最大冷却速率方向的负热膨胀系数随 Ni 含量增加而增大；垂直于样品最大冷却速率方向的负热膨胀系数随 Ni 含量增加表现为先增大后减小的规律。

REFERENCES

[1] MARY T A, EVANS J S O, VOGT T, SLEIGHT A W. Negative thermal expansion from 0.3 to 1050 Kelvin in ZrW_2O_8[J]. Science, 1996, 272(5258): 90−92.

[2] TAKENAKA K. Negative thermal expansion materials: technological key for control of thermal expansion[J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2012, 13(1): 013001.

[3] MAVOORI H, JIN S. Low-thermal-expansion copper composites via negative CTE metallic elements[J]. JOM, 1998, 50(6): 70−72.

[4] KAINUMA R, WANG J J, OMORI T, SUTOU Y, ISHIDA K. Invar-type effect induced by cold-rolling deformation in shape memory alloys[J]. Applied Physics Letters, 2002, 80(23): 4348−4350.

[5] AHADI A, MATSUSHITA Y, SAWAGUCHI T, SUN Q P, TSUCHIYA K L. Origin of zero and negative thermal expansion in severely-deformed superelastic NiTi alloy[J]. Acta Materialia, 2017, 124: 79−92.

[6] MONROE J A, GEHRING D, KARAMAN I, ARROYAVE R, BROWN D W, CLAUSEN B. Tailored thermal expansion alloys[J]. Acta Materialia, 2016, 102: 333−341.

[7] WANG J J, OMORI T, SUTOU Y, KAINUMA R, ISHIDA K. Microstructure and thermal expansion properties of invar-type Cu-Zn-Al shape memory alloys[J]. Journal of Electronic Materials, 2004, 33(10): 1098−1102.

[8] WANG J J, OMORI T, SUTOU Y, KAINUMA R, ISHIDA K. Two-way shape memory effect induced by cold-rolling in Ti-Ni and Ti-Ni-Fe alloys[J]. Scripta Materialia, 2005, 52(4): 311−316.

[9] 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.

[10] LI J F, ZHENG Z Q, LI X W, PENG Z W. Application of shape memory alloy TiNi in low thermal expansion copper composites[J]. Materials & Design, 2009, 30(2): 314−318.

[11] HEHR A, CHEN X, PRITCHARD J, DAPINO M J, ANDERSON P M. Al-NiTi metal matrix composites for zero CTE materials: Fabrication, design, and modeling[C]//SANO T, SRIVATSAN T S. Advanced Composites for Aerospace, Marine, and Land Applications II. Switzerland: Springer, 2015: 13−28.

[12] 罗军平, 马　骁, 关锐峰, 曹姗姗, 柯常波, 倪东惠, 张新平. 近零膨胀 TiNi 合金基复合材料的制备及其性能[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(2): 461−467.
LUO Jun-ping, MA Xiao, GUAN Rui-feng, CAO Shan-shan, KE Chang-bo, NI Dong-hui, ZHANG Xin-ping. Fabrication of TiNi alloy matrix composites with near-zero thermal expansion behavior and their properties[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(2): 461−467.

[13] OTSUKA K, REN X. Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys[J]. Progress in Materials Science, 2005, 50(5): 511−678.

[14] 贺志荣, 宫崎修一. Ni 含量对 TiNi 形状记忆合金相变行为的影响[J]. 金属学报, 1996, 32(4): 351−356.
HE Zhi-rong MIYAZAKI S. Effect of Ni content on transformation behavior of TiNi shape memory alloys[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1996, 32(4): 351−356.

[15] JIANG H J, CAO S, KE C B, MA X, ZHANG X P. Fine-grained bulk NiTi shape memory alloy fabricated by rapid solidification process and its mechanical properties and damping performance[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2013, 29(9): 855−862.

[16] GEIGER A L, JACKSON M. Low-expansion MMCs boost avionics[J]. Advanced Materials & Processes, 1989, 136(1): 23−30.

[17] UCHIL J, MOHANCHANDRA K P, KUMARA K G, MAHESH K K, MURALI T P. Thermal expansion in various phases of ntinol using TMA[J]. Physica B: Condensed Matter, 1999, 270(3): 289−297.

[18] ZHANG J X, SATO M, ISHIDA A. Structure of martensite in sputter-deposited Ti-Ni thin films containing homogeneously distributed Ti_2Ni precipitates[J]. Philosophical Magazine, 2002, 82A(7): 1433−1449.

[19] ZHANG J X, SATO M, ISHIDA A. The effect of two types of precipitates upon the structure of martensite in sputter-deposited Ti-Ni thin films[J]. Smart Materials and Structures, 2004, 13(4): N37−N42.

[20] 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, ZL201210005127.3[P]. 2013−10−30.
ZHANG Xin-ping, GUAN Rui-feng, MA Xiao, LUO Jun-ping. Novel TiNi alloy matrix composites with near-zero thermal expansion behavior and the fabrication method: Chinese Patent, ZL201210005127.3[P]. 2013−10−30.

Influence of anisotropic microstructure on negative thermal expansion behavior of Ti-rich Ti-Ni alloys

MA Xiao, ZHU Xing, ZHAO Zhong-xun, CAO Shan-shan, KE Chang-bo, ZHANG Xin-ping

(School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The conventional cast and suction-cast $Ti_{100-x}Ni_x$ (x=38.0~50.0 (mole fraction, %)) alloys with negative thermal expansion (NTE) behavior were fabricated by vacuum arc melting process combining with rapid solidification technique. The results show that the NTE behavior of the alloys originates from the volume change accompanying the B19′→B2 reverse martensitic phase transformation during heating process. B19′-NiTi and Ti_2Ni are the two major phases in Ti-rich Ti-Ni alloys at room temperature, and values of the calculated coefficient of thermal expansion (C_{TE}) of B19′, Ti_2Ni and B2 phases by using the rule of mixtures (ROM) agree with the experimental data published in literatures. The significant anisotropic NTE response is attributed to the microstructure of the alloys which exhibits typical preferred grain growth characteristics. With increasing the Ni content, the absolute values of C_{TE} along the maximum cooling direction of the alloys increase, while the C_{TE} perpendicular to the maximum cooling direction increases initially and then decreases.

Key words: Ti-rich Ti-Ni alloy; negative thermal expansion; microstructure; phase transformation; rapid solidification; anisotropic property

Foundation item: Projects(51571092, 51401081) supported by the National Science Foundation of China; Project (S2013020012805) supported by Key Project Program of Guangdong Provincial Natural Science Foundation, China; Project(2015012) supported by Open Fund of National Engineering Research Center of Near-Net-Shape Forming for Metallic Materials, China

Received date: 2016-12-21; **Accepted date:** 2017-05-24

Corresponding author: ZHANG Xin-ping; Tel: +86-20-22236396; E-mail: mexzhang@scut.edu.cn

(编辑　李艳红)