

Ni₄₇Ti₄₄Nb₉合金中各相的低温热容^①

杨冠军

(西北有色金属研究院, 宝鸡 721014)

郝士明

(东北大学材料科学与工程系, 沈阳 110006)

摘要 采用精密自动绝热量热装置测定了 Ni₄₇Ti₄₄Nb₉和 Nb₈₀Ti₁₄Ni₆合金60~ 350 K 温区的热容, 并将热容实测值用最小二乘法进行了曲线拟合。在合金摩尔热容加和原则基础上, 计算了 Ni₄₇Ti₄₄Nb₉合金中 TiNi 基体相的热容。Ni₄₇Ti₄₄Nb₉合金在215~ 260 K 范围内发生的相变是 TiNi 相的热弹性马氏体相变。相变起始温度(A_s)为222 K, 相变终了温度(A_f)为255 K, 相变焓 $\Delta H = 411.9 \pm 2.5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 相变熵 $\Delta S = 1.76 \pm 0.01 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

关键词 Ni₄₇Ti₄₄Nb₉合金 热容 热弹性马氏体相变 绝热量热装置

对于发生热弹性马氏体相变的形状记忆合金, 热容与温度关系曲线的测定, 不仅可获得母相和马氏体相的热容数据, 而且还可以根据测得的相变焓和相变熵, 用于热弹性马氏体相变的热力学分析^[1]。

Ni₄₇Ti₄₄Nb₉合金是一种新型宽滞后形状记忆合金^[2-4]。与其它 TiNi 基形状记忆合金不同, 该合金是由 TiNi 基体相和 β -Nb 第二相组成的^[5]。迄今, 该合金的低温热容与温度的关系还未见报道。为此, 本研究采用精密自动绝热量热装置系统测定 Ni₄₇Ti₄₄Nb₉合金60~ 350 K 温区内的热容, 并通过以对以该合金中 β -Nb 第二相成分熔制的 Nb₈₀Ti₁₄Ni₆合金低温热容的测定, 对 TiNi 基体相的热容进行计算。

1 材料与方法

Ni₄₇Ti₄₄Nb₉合金用真空感应炉熔炼, 在 850 °C 均匀化处理后, 热锻成 $d25 \text{ mm}$ 棒材, 经 850 °C / 30 min 退火处理后, 加工成 $d19.8 \times 19.5 \text{ mm}$ 的圆柱形样品用于热容测定。为便于分析热容测量数据, 预先采用电阻法测定了该合金的相变温度, 结果如表1所示。

Nb₈₀Ti₁₄Ni₆合金采用磁控钨极非自耗电弧

炉熔制, 锭重50克, 为使成分均匀, 合金在充分磁搅拌下反复熔炼4次, 熔炼前后重量损失小于0.3%。用于热容测量的圆柱形样品直接从合金铸锭上线切割得到。

采用精密自动绝热量热装置^[6]测定了 Ni₄₇Ti₄₄Nb₉和 Nb₈₀Ti₁₄Ni₆两种合金的热容。测定方式是标准的间歇式加热法。每一温度点的数据测定由温漂期和通电期两个连续交替的周期组成。所有实验点的加热速率都在0.3 K/min 左右。

表1 Ni₄₇Ti₄₄Nb₉合金的相变温度(K)

M_f	M_s	A_s	A_f
148	171	228	253

2 结果与讨论

2.1 Ni₄₇Ti₄₄Nb₉合金的热容

图1示出了 Ni₄₇Ti₄₄Nb₉合金60~ 350 K 温区内热容的实测值。从图1可看出, 215~ 260 K 温区内, 出现明显的相变峰, 它是由热弹性马氏体逆相变引起的。采用作图法可以确定 Ni₄₇Ti₄₄Nb₉合金的相变起始温度(A_s)为222 K, 相变终了温度(A_f)为255 K, 与电阻法测定的结

① 收稿日期: 1995- 06- 17; 修回日期: 1995- 09- 18

果(见表1)一致。为了给出 Ni₄₇Ti₄₄Nb₉合金在等间距的整数温度点的热容舒平值,对热容实测值用最小二乘法进行曲线拟合。

误差分析表明,除少数实验点外,绝大部分实验点的热容实测值与舒平值的相对误差小于0.3%。

图1 Ni₄₇Ti₄₄Nb₉和 Nb₈₀Ti₁₄Ni₆合金的 C_p-T 关系实测曲线
●—Ni₄₇Ti₄₄Nb₉; ○—Nb₈₀Ti₁₄Ni₆

2.2 Nb₈₀Ti₁₄Nb₆合金的热容

为了便于比较,我们把 Nb₈₀Ti₁₄Ni₆合金60~350 K 温度范围内热容实测值与 Ni₄₇Ti₄₄Nb₉合金热容实测值一并画在图1中。从中可看出,该铌合金在所测温区内热容曲线光滑、连续,表明没有相变发生。

通过对实测热容曲线的最小二乘法拟合,得到了该合金在60~350 K 温区内热容的等温度间隔舒平值。

误差分析表明,除少数实验点外,绝大多数实验点的热容实测值与舒平值的相对误差小于0.3%。

2.3 TiNi 基体相的热容

Ni₄₇Ti₄₄Nb₉合金是由 TiNi(γ) 基体相和 β-Nb 相即 Nb₈₀Ti₁₄Ni₆(β) 相组成的^[5]。根据热容的加和原则有:

$$C_p = X^\gamma \cdot C_p^\gamma + X^\beta \cdot C_p^\beta \quad (1)$$

其中 C_p—Ni₄₇Ti₄₄Nb₉ 合金的热容;

C_p^γ—TiNi(γ) 相的热容;

C_p^β—β-Nb(β) 相的热容;

X^γ—TiNi(γ) 相的摩尔分数;

X^β—β-Nb(β) 相的摩尔分数。

从式(1)中,我们就可以计算出 Ni₄₇Ti₄₄Nb₉合金中 TiNi 基体相的热容值。上式中, C_p 和 C_p^β 已由量热法测定出,而两相的摩尔分数 Xⁱ 可由下式求得:

$$X^i = \frac{(V\%)^i / V_m^i}{\sum (V\%)^i / V_m^i} \quad (2)$$

其中 (V%)ⁱ—相组成物的体积分数,

V_mⁱ—相组成物的摩尔体积

Ni₄₇Ti₄₄Nb₉合金中, TiNi 基体相和 β-Nb 相室温下的体积分数分别为90%和10%^[7]。TiNi 相和 β-Nb 相的摩尔体积可按式(3)由其晶体结构常数计算出。

$$V_m^i = \frac{V_L^i}{N_L^i} \cdot N_a \quad (3)$$

其中 V_Lⁱ: i 相的晶胞体积;

N_Lⁱ—i 相的晶胞原子数;

N_a—阿弗加德罗常数。

由于实测的 TiNi 相及 β-Nb 相的体积分数为室温下的数据,此时温度已高于 TiNi 相的 A_f 温度。因此, TiNi 相为 B2 结构,其晶胞体积和晶胞原子数列于表2。

β-Nb 相在热容测定的温区内无相变,均为体心立方结构,其晶胞体积和晶胞原子数也见表2。

按式(2)、(3)计算得到的两相摩尔分数也在表2中列出。

表2 TiNi(γ)相和 β-Nb(β)相的晶体结构及摩尔分数的计算结果

相	晶胞体积 V _L /nm ³	晶胞原子数 N _L	摩尔体积 V _m /m ³	体积分数 / %	摩尔分数 X
γ	2.763 × 10 ⁻²	2	8.318 × 10 ⁻⁶	90	0.921
β	3.600 × 10 ⁻²	2	1.084 × 10 ⁻⁵	10	0.079

将以上计算出的 TiNi(γ) 相和 β-Nb(β) 相的摩尔分数代入式(1)中,就可计算出 TiNi 相的热容值。值得指出的是, TiNi 相发生结构变化时,并不导致两相体积分数的明显变化。在222 K(A_s) 以下, TiNi 相为 B19' 结构,其晶

胞体积为 $5.479 \times 10^{-2} \text{ nm}^3$ ，晶胞原子数为4个^[8]，可以根据式(3)、(4)计算出此时的两相体积分数。

$$(V\%)^i = \frac{X^i \cdot V_m^i}{\sum X^i \cdot V_m^i} \quad (4)$$

计算结果为：TiNi相和β-Nb相的体积分数分别为89.9%和10.1%。因此，在热弹性马氏体逆相变中，虽然TiNi相的结构发生变化，但TiNi相和β-Nb相之间没有体积分数的变化，所以不仅可以利用两相的摩尔分数，计算出TiNi两个单相状态的热容，而且可以计算出相变过程中的热容变化，结果如表3和图2所示。由图2可以确定出TiNi相的热弹性马氏体逆相变B19'→B2的相变焓 $\Delta H = 411.9 \pm 2.5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，相变熵 $\Delta S = 1.76 \pm 0.01 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

表3 TiNi相热容等温度间隔计算值

T /K	C_p /J· K ⁻¹ ·mol ⁻¹	T /K	C_p /J· K ⁻¹ ·mol ⁻¹	T /K	C_p /J· K ⁻¹ ·mol ⁻¹
60	7.611	160	20.407	260	28.440
65	8.658	165	20.735	265	27.872
70	9.670	170	21.052	270	27.444
75	10.634	175	21.352	275	27.128
80	11.554	180	21.665	280	26.897
85	12.418	185	22.010	285	26.740
90	13.240	190	22.324	290	26.637
95	14.003	195	22.732	295	26.752
100	14.717	200	23.345	300	26.527
105	15.387	205	24.249	305	26.511
110	16.011	210	25.515	310	26.496
115	16.589	215	27.183	315	26.482
120	17.121	220	29.530	320	26.474
125	17.626	225	32.519	325	26.460
130	18.090	230	34.991	330	26.442
135	18.533	235	35.692	335	26.430
140	18.946	240	33.990	340	26.425
145	19.337	245	32.530	345	26.442
150	19.704	250	30.725	350	26.491
155	20.061	255	29.132		

图2 TiNi相的 C_p - T 关系曲线

3 结论

采用精密自动绝热量热装置系统测定了Ni₄₇Ti₄₄Nb₉和Nb₈₀Ti₁₄Ni₆两种合金的低温热容，并计算了Ni₄₇Ti₄₄Nb₉合金中TiNi基体相的热容及在相变中热容的变化。TiNi相在215~260K范围内发生热弹性马氏体逆相变，其相变焓 $\Delta H = 411.9 \pm 2.5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，相变熵 $\Delta S = 1.76 \pm 0.01 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

参考文献

- Ortin J, Planes A. Acta Metall, 1988, 36: 1873.
- Zhao L C, Duering T W *et al.* Scripta Metall Mater, 1990, 24: 221.
- 张春生, 蔡伟, 赵连城. 金属学报, 1991, 27: A211.
- Zhang C S, Zhao L C, Duering T W, Wayman C M. Scripta Metall Mater, 1990, 24: 1807.
- Zhang C S, Wang Y Q, Chai W, Zhao L C. Mater Chem Phys, 1991, 28: 43.
- 谭志诚, 王庄. 金属学报, 1986, 22: B246.
- 张春生. 博士学位论文. 哈尔滨工业大学, 1991.
- Kudoh Y, Tokonami M, Miyazaki S, Otsuka K. Acta Metall, 1985, 33: 2049.

LOW-TEMPERATURE HEAT CAPACITY OF EACH PHASE IN Ni₄₇Ti₄₄Nb₉ ALLOY

Yang GuanJun

Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Baoji 721014

Hao Shiming

Department of Materials Science and Engineering

Northeastern University, Shenyang 110006

ABSTRACT The heat capacities of Ni₄₇Ti₄₄Nb₉ and Nb₈₀Ti₁₄Ni₆ alloys in the temperature range from 60 to 350 K were measured by means of an adiabatic calorimeter, and experimental data of heat capacity of Ni₄₇Ti₄₄Nb₉ alloy were fitted by the least square method. The heat capacity of TiNi phase in Ni₄₇Ti₄₄Nb₉ alloy was calculated on the basis of additivity of molar heat capacity. The transition peak between 215 K and 260 K was associated with the reverse thermoelastic martensitic transformation. Transformation start temperature, transformation finish temperature, transformation enthalpy and entropy were determined to be $A_s = 222$ K, $A_f = 255$ K, $\Delta H = 411.9 \pm 2.5$ J•mol⁻¹, $\Delta S = 1.76 \pm 0.01$ JK⁻¹•mol⁻¹, respectively.

Key words Ni₄₇Ti₄₄Nb₉ alloy heat capacity thermoelastic martensitic transformation adiabatic calorimeter

(编辑 朱忠国)

(上接101页)

NUMERICAL SIMULATION FOR SOLIDIFICATION OF ALUMINIUM-STRIP IN CONTINUOUS CASTING AND ROLLING PROCESS

Shi Rong, Cui Xiaochao, Sun Binyu

Taiyuan Heavy Machinery Institute, Taiyuan 030024

Lu Suozhu

Taiyuan Aluminium Plant, Taiyuan 030024

ABSTRACT An enthalpy control equation with FEM for heat transfer process in two dimensions and its software FEM were developed. This software was used to analyze the relation of various operational parameters for the steady production of the Twin-Roller Aluminium Casting-Rolling Machine in Taiyuan Aluminium Plant, and the way of raising the Machine's production. Since the software has immediate simulating function for solidification process of the metal in casting-rolling region, so it can be used in metal dynamic trailing in producing process.

Key words continuous casting-rolling solidifying heat transfer finite element method

(编辑 彭超群)