

抽拉速率对定向凝固 Ni-45Ti-5Al 合金微观组织的影响

杨春雷, 郑立静, 李 岩, 周 磊, 张 虎

(北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100191)

摘 要: 采用 Bridgman 型液态金属冷却定向凝固方法, 研究 Ni-45Ti-5Al(摩尔分数, %)合金在不同抽拉速率(20、100 和 200 $\mu\text{m/s}$)下定向凝固后的相组成及其形态特征。结果表明: Ni-45Ti-5Al 合金定向凝固生长区呈现明显的柱状晶生长形态, 定向效果良好, NiTi 基体以[100]方向为择优取向, Ti_2Ni 析出相沿[111]晶向择优生长。随着抽拉速率的提高, Ti_2Ni 相更加细小、分散, 由在胞晶界上几乎连续分布改变为断续分布。在 20~200 $\mu\text{m/s}$ 的宽生长速率范围内, 均以胞状晶形态生长, 固/液界面形态没有发生显著变化; 随着抽拉速率从 20 $\mu\text{m/s}$ 增加到 200 $\mu\text{m/s}$, 定向胞晶组织明显细化, 平均胞晶间距由 85 μm 减小到 25 μm 。

关键词: Ni-45Ti-5Al 合金; 定向凝固; 微观组织; 固/液界面

中图分类号: TG146.2

文献标志码: A

Effect of withdrawal rate on microstructure of directionally solidified Ni-45Ti-5Al alloys

YANG Chun-lei, ZHENG Li-jing, LI Yan, ZHOU Lei, ZHANG Hu

(School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100191, China)

Abstract: The phase compositions and shapes of directionally solidified (DS) Ni-45Ti-5Al (mole fraction, %) alloys were investigated in the Bridgman liquid-metal-cooling directional-solidification process at withdrawal rates of 20, 100 and 200 $\mu\text{m/s}$. The results show that the columnar grain growth is observed in the DS specimens. The preferred crystal orientation of NiTi matrix is [100] direction and that of Ti_2Ni phase precipitated on the matrix is [111] direction. With the increase of withdrawal rate, the Ti_2Ni phase becomes finer and distributes from continuously to discontinuously in the intercellular region. When the withdrawal rate varies from 20 $\mu\text{m/s}$ to 200 $\mu\text{m/s}$, all the solid/liquid interface morphologies are cellular, the DS microstructure is refined obviously and the cellular spacing decreases from 85 μm to 25 μm .

Key words: Ni-45Ti-5Al alloy; directional solidification; microstructure; solid/liquid interface

NiTi 金属间化合物材料具有优良的力学性能、良好的形状记忆效应以及生物相容性, 在航空航天和医疗等领域得到了广泛应用^[1]。近年来, KOIZUMI 等^[2-3]发现, 将 Al 作为合金化元素加入到近等摩尔比的 NiTi 基合金中可以大幅提高 NiTi 合金的强度, 其室温压缩强度达到 2 300 MPa, 超过镍基高温合金 Rene95 的室温压缩强度, 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 的压缩屈服强度达到 200 MPa, 而合金的密度基本保持在 6.0 g/cm^3 左右, 比镍基高温

合金低 25% 左右, 有望成为一类新型轻质高温结构金属间化合物材料。孟令杰等^[4-7]对不同摩尔比的 NiTi-Al 基合金的合金化、组织结构及力学性能等进行了广泛的研究, 发现 Al 元素的添加能促进高温强化相的析出, 显著改善合金的室温及高温强度, 但同时也损害 NiTi 合金优良的室温塑性。初步的研究结果表明, 典型的 NiTi-Al 合金在 800~900 $^{\circ}\text{C}$ 具有良好的高温持久性能和高温抗氧化性能, 室温断裂韧性大于

30 MPa·m^{1/2}, 而室温伸长率小于 1%。定向凝固态合金可以发挥某些晶向具有优异性能的优势, 从而具有更优的高温力学性能和更大室温伸长率^[8]。因此, 在定向凝固条件下如何控制和改善 NiTi-Al 基合金中高温强化相的形态特征, 减少高温强化相对 NiTi 基合金优良室温塑性的损害, 成为 NiTi-Al 基合金作为一类在 800~900 °C 使用的新型高温结构用金属间化合物基材料发展的关键。

为此, 本文作者采用液态金属冷却定向凝固方法, 研究 Ni-45Ti-5Al(摩尔分数, %)合金组织形态随定向凝固抽拉速率的演变规律, 为 NiTi-Al 基合金凝固组织的控制与性能优化提供依据。

1 实验

合金的名义成分为 Ni-45Ti-5Al, 由纯度为 99.76% 的海绵钛、99.98% 的镍块和 99.99% 的铝锭, 采用水冷铜坩埚磁悬浮真空感应熔炼炉反复熔炼 4 次后浇铸成质量约为 6 kg 的母合金锭。线切割切取直径为 14 mm、长为 230 mm 的试棒, 车削掉表层氧化皮后用丙酮清洗、烘干, 装入内径 $d14.5\text{ mm} \times 240\text{ mm}$ 的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ 双层结构陶瓷管^[9]中。使用 Bridgman 型液态金属冷却定向凝固炉, 将炉膛抽真空至 $6.0 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ 后再充入高纯 Ar 至 $0.5 \times 10^5\text{ Pa}$, 采用钨筒电阻加热到 1 550 °C (炉膛隔热板之上约 100 mm 处 W-Re 热电偶测温)、保温 20 min 后进行定向凝固实验, 分别以 20、100 和 200 $\mu\text{m/s}$ 的速率抽拉 150 mm, 淬入 Ga-In-Sn 合金液。

将定向凝固试棒沿抽拉方向从中间对剖, 一半用于观察纵截面组织, 另一半用于观察不同凝固位置处的横截面组织。采用 D/max2200pc 型 X 射线衍射仪 (XRD) 进行物相测定, 所用射线为 Cu K α , 电压为 40

kV, 电流为 40 mA, 扫描速度为 6(°)/min, 扫描范围为 20°~90°; 采用 JXA-8100 型电子探针 (EPMA) 附带的 INCA 能谱仪 (EDS)、Olympus BX51M 型金相显微镜 (OM) 和 Cambridge3400 型扫描电镜 (SEM) 分析合金相的组成和微观组织; 采用 Image-Tool 专业图像分析软件统计微观组织的尺寸大小和体积分数。腐蚀剂配比为 $V(\text{HF}):V(\text{HNO}_3):V(\text{H}_2\text{O})=1:4:5$ 。

2 结果

2.1 定向凝固试样的宏观组织

加热温度为 1 550 °C, 抽拉速率分别为 20、100 和 200 $\mu\text{m/s}$ 的定向凝固试棒的宏观组织如图 1 所示。由图 1 可见, 试棒均存在两个界面: 一个是定向凝固初始界面, 即未熔区与定向生长区的界面 (如实线箭头所示); 另一个是淬火固/液界面 (如虚线箭头所示)。在两个界面之间, 定向凝固生长区呈现明显的柱状晶生长形态, 定向效果良好。随着抽拉速率的提高, 柱状晶宽度逐渐减小。

2.2 定向凝固试样稳态生长区的微观组织

2.2.1 合金的相组成及择优取向

图 2 所示为磁悬浮真空感应熔炼的铸态试样与不同抽拉速率下定向凝固态试样横截面 (图 1 所示定向凝固初始界面之上约 100 mm 处, 下同) 的 XRD 谱。可见, 该合金主要由两相组成: 具有 B2 结构的 NiTi 相的基体和 Ti_2Ni 相。经过定向凝固后, 组织具有高度择优取向, NiTi 基体以 [100] 方向为择优取向; 同时, Ti_2Ni 相在 2θ 为 30° 附近的特征峰强度明显增强, 说明 Ti_2Ni 相在定向凝固过程中沿 [111] 晶向择优生长, 铸态试样组成相的择优取向不明显。

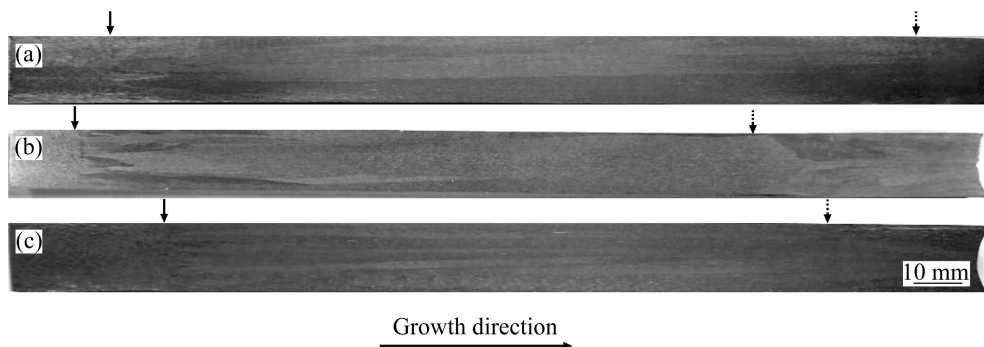


图 1 不同抽拉速率下定向凝固试棒的纵剖面宏观组织

Fig.1 Macrostructures of longitudinal section of DS ingots grown at different withdrawal rates: (a) 20 $\mu\text{m/s}$; (b) 100 $\mu\text{m/s}$; (c) 200 $\mu\text{m/s}$

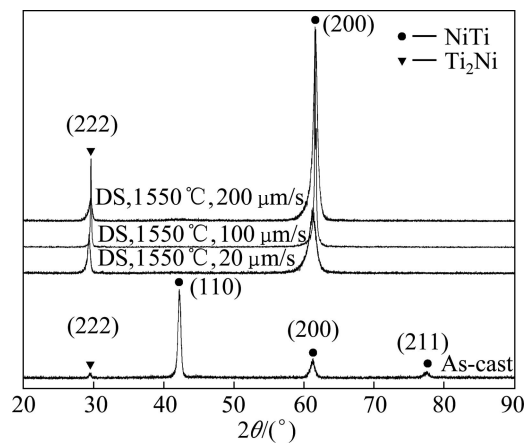


图 2 Ni-45Ti-5Al 合金铸态与定向凝固态的 XRD 谱
Fig.2 XRD patterns of as-cast and DS Ni-45Ti-5Al alloys

铸态与定向凝固稳态生长区试样典型微观组织的电子探针背散射电子图像如图 3 所示, 各相 EDS 分析结果如表 1 所列。由图 3(a)可见, 铸态试样的微观组织为不规则等轴晶, 等轴晶内是灰色的基体相, 晶界处是黑色的析出相。EDS 分析表明, 灰色基体相为固

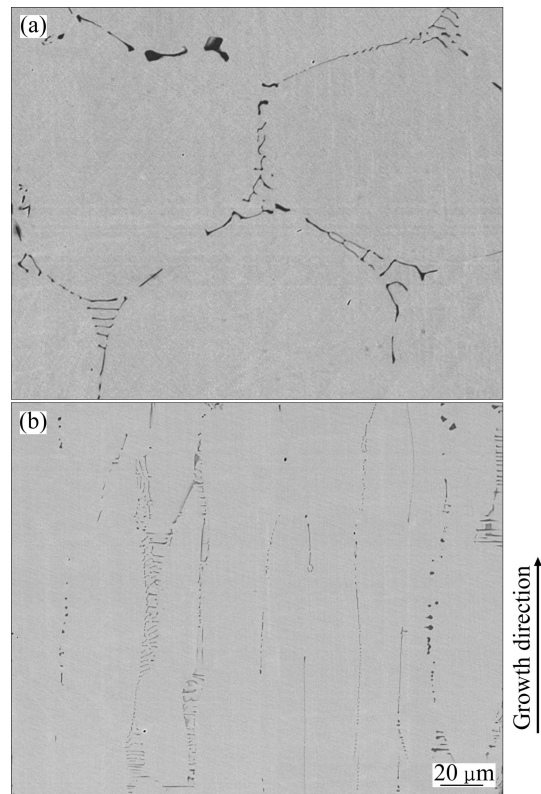


图 3 铸态与抽拉速率为 100 $\mu\text{m/s}$ 时定向凝固态 Ni-45Ti-5Al 合金试样纵截面的 EPMA 背散射电子图像
Fig.3 Backscattered EPMA images of Ni-45Ti-5Al alloys: (a) As-cast specimen; (b) Longitudinal section of steady state zone of DS specimen at withdrawal rate of 100 $\mu\text{m/s}$

表 1 铸态与定向凝固稳态生长区试样中各相(见图 3)的 EDS 分析结果

Table 1 Compositions of constituent phases in both as-cast and DS specimens shown in Fig.3 analyzed by EDS

Specimen	Phase	Mole fraction/%		
		Ni	Ti	Al
As-cast	Matrix	49.37	45.99	4.64
	Precipitate	33.39	63.94	2.67
DS (1 550 $^{\circ}\text{C}$, 100 $\mu\text{m/s}$)	Matrix	49.77	45.48	4.75
	Precipitate	34.10	63.10	2.80

溶了 Al 元素近等摩尔比的 NiTi 相, 黑色析出相摩尔比 $n(\text{Ti}+\text{Al}):n(\text{Ni})\approx 2:1$, 为固溶了 Al 元素的 Ti_2Ni 相, 呈块状或条状分布于胞晶界。由图 3(b)可见, 定向凝固态试样的纵截面微观组织形态与铸态组织有明显区别, 呈胞状晶形态定向生长。EDS 分析表明, 定向组织也由 NiTi 基体相和 Ti_2Ni 析出相组成, Ti_2Ni 相也呈块状或条状分布于胞晶界。铸态和定向凝固态试样的基体中固溶的 Al 元素含量高于 Ti_2Ni 析出相中的 Al 元素含量。

已有研究表明, Al 原子进入合金基体的晶格中, 主要占据 Ti 原子的位置^[10-14]。由于 Al 元素在 NiTi 基体中相对富集、在 Ti_2Ni 中相对贫乏, 因此, 合金基体总体处于富 Ti 状态。

2.2.2 稳态生长区组织

图 4 所示为不同抽拉速率下定向凝固试棒稳态生长区纵截面和横截面的微观组织。从纵截面微观组织(见图 4(a)、(c)和(e))可以看出, 在 3 种抽拉速率条件下, 定向凝固试样稳态生长区形貌基本相同, 均以胞状晶形态生长。随着抽拉速率的提高, 胞晶间距逐渐减小, 定向胞晶组织明显细化。

从横截面组织(见图 4(b)、(d)和(f))可以看出, 与铸态组织(见图 3(a))相比, 定向凝固后晶粒尺寸变得细小, 组织得到一定程度的细化。当抽拉速率为 20 $\mu\text{m/s}$ 时, Ti_2Ni 相几乎连续分布在胞晶界上(见图 4(b)); 随着抽拉速率的提高, Ti_2Ni 相更加细小、分散, 断续分布在胞晶界上(见图 4(d)和(f))。

2.3 固/液界面形貌

图 5 所示为不同抽拉速率下定向凝固试样的固/液界面形貌。由图 5 可以看出, 当抽拉速率为 20 $\mu\text{m/s}$ 时, 淬火界面处胞状晶形态发生了明显变化, 粗大的胞状晶尖端发生分叉, 沿着生长方向向液相中延伸,

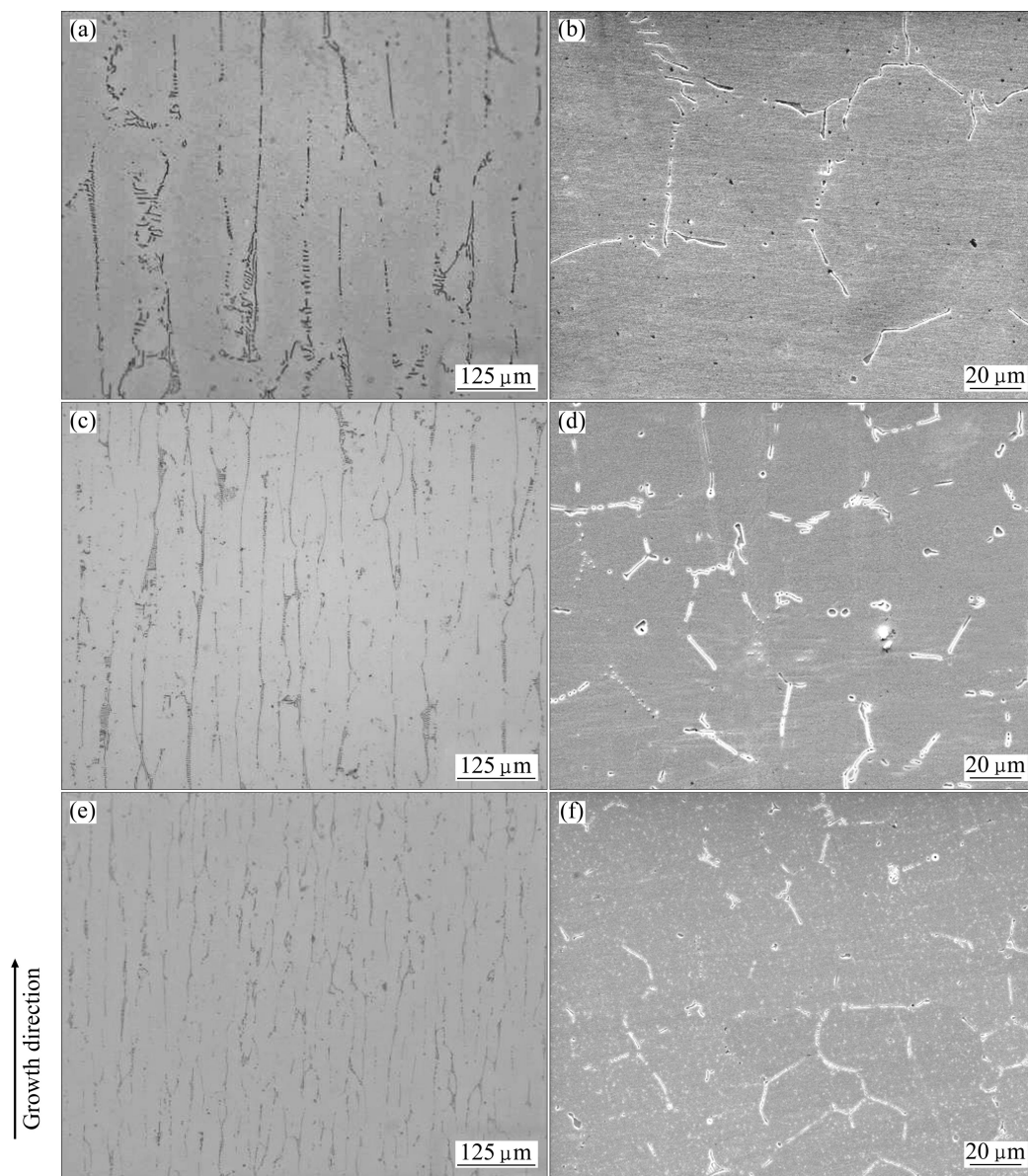


图 4 不同拉速率下定向凝固稳态生长区纵截面的金相组织和横截面的 SEM 像

Fig.4 Longitudinal OM images ((a), (c), (e)) and transverse SEM images ((b), (d), (f)) of steady state zone of DS samples at different withdrawal rates: (a), (b) 20 $\mu\text{m/s}$; (c), (d) 100 $\mu\text{m/s}$; (e), (f) 200 $\mu\text{m/s}$

变成细长的胞状晶，可以观察到由于分叉产生的侧向分枝(见图 5(a))；当抽拉速率为 100 $\mu\text{m/s}$ 时，在快淬部位很难观察到固/液共存的糊状凝固区，但淬火界面上、下组织形貌差别明显，界面之下为较粗大的胞状晶组织，界面之上为细小的胞状晶组织(见图 5(b))；而当抽拉速率为 200 $\mu\text{m/s}$ 时，淬火界面不明显，淬火界面上下部位均为细小的胞状晶组织(见图 5(c))。

可见，由于该成分合金的固液两相线温度区间很窄^[2]，所以，在过热温度下(约 250 $^{\circ}\text{C}$)及 20~200 $\mu\text{m/s}$ 的宽生长速率范围内，甚至在快淬区都是以胞状晶形态生长，合金的固/液界面形貌没有发生显著变化。

3 讨论

由于 Ni-45Ti-5Al 合金的固液两相线温度区间很窄，在 20~200 $\mu\text{m/s}$ 的宽生长速率范围内，合金的固/液界面形态没有发生显著变化，NiTi 均以胞状晶形态生长；随着抽拉速率的提高，NiTi 胞晶间距逐渐减小，定向胞晶组织明显细化。抽拉速率对 NiTi 胞晶间距和 Ti_2Ni 析出相含量(体积分数)的影响如图 6 所示。由图 6 可见，随着抽拉速率从 20 $\mu\text{m/s}$ 增加到 200 $\mu\text{m/s}$ ，

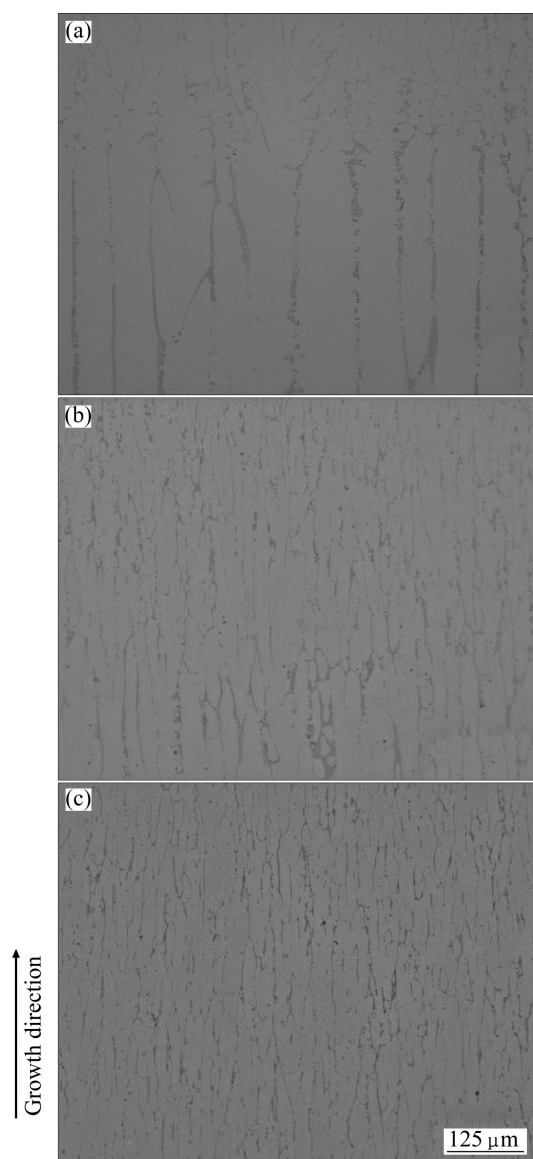


图 5 不同抽拉速率下定向凝固试样的固/液界面形貌

Fig.5 Morphologies of solid/liquid interfaces of DS samples at different withdrawal rates: (a) 20 $\mu\text{m/s}$; (b) 100 $\mu\text{m/s}$; (c) 200 $\mu\text{m/s}$

平均胞晶间距明显减小, 由 85 μm 减小到 25 μm , 合金中析出相 Ti_2Ni 的含量逐渐由 3.4% 增加到 6.3% (体积分数)。

合金在单向凝固条件下, 胞/枝晶一次臂间距 λ_1 与生长速率 (v) 和温度梯度 (G) 之间的关系符合下式^[15]:

$$\lambda_1 = \alpha G^{-1/2} v^{-1/4} \quad (1)$$

式中: α 为材料的物性参数。

图 7 所示为本实验条件下稳态区定向胞晶间距 λ_1 与凝固参量 $G^{-1/2} v^{-1/4}$ 的关系。可以看出, 二者近似于

线性关系, 实验结果与理论模型较为吻合。

定向排列的 NiTi 胞晶组织和细小的断续分布在胞晶间的 Ti_2Ni 析出相有利于合金高温强度和室温塑性的提高。从凝固组织和工艺控制角度出发, Ni-45Ti-5Al 合金定向凝固生长时, 选择 200 $\mu\text{m/s}$ 以内较高的生长速率是有益的。

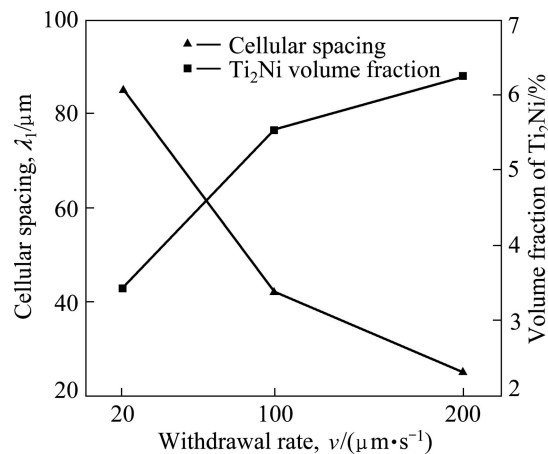


图 6 稳态区胞晶间距 λ_1 和析出相 Ti_2Ni 体积分数随抽拉速率的变化

Fig.6 Variation of cellular spacing and volume fraction of Ti_2Ni with withdrawal rate in steady state zone of DS ingots

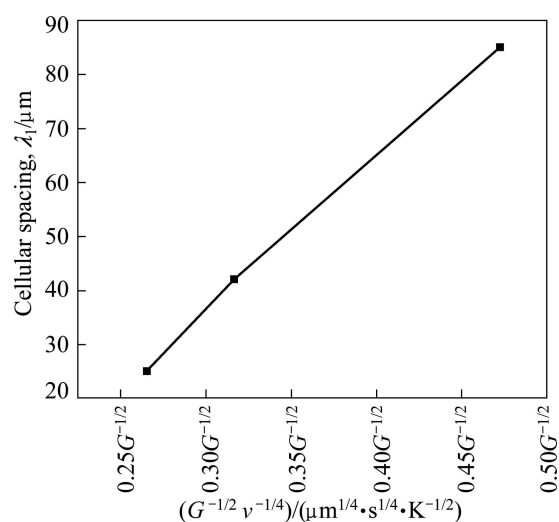


图 7 稳态区胞晶间距 λ_1 与凝固参量 $G^{-1/2} v^{-1/4}$ 的关系

Fig.7 Dependence of cellular spacing on $G^{-1/2} v^{-1/4}$

4 结论

1) Ni-45Ti-5Al 合金定向凝固生长区呈现明显的柱状晶生长形态, 定向效果良好。定向凝固没有改变合金的相组成, 但改变了组成相的形态。经过定向凝

固后,组织具有高度择优取向并细化, NiTi 基体以[100]方向为择优取向, Ti_2Ni 析出相沿[111]晶向择优生长;随着抽拉速率提高, Ti_2Ni 相更加细小、分散,由在胞晶界上几乎连续分布改变为断续分布。

2) Ni-45Ti-5Al 合金在 20~200 $\mu m/s$ 的宽生长速率范围内均以胞状晶形态生长,固/液界面形态没有发生显著变化。随着抽拉速率从 20 $\mu m/s$ 增加到 200 $\mu m/s$, 定向胞晶组织明显细化, 平均胞晶间距由 85 μm 减小到 25 μm 。胞晶间距 λ_1 与凝固参量 $G^{-1/2}v^{-1/4}$ 之间呈近似线性关系。

REFERENCES

- [1] 徐祖耀, 江伯鸿. 形状记忆材料[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2000: 350–351.
XU Zu-yao, JIANG Bo-hong. Shape memory alloys[M]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University Press, 2000: 350–351.
- [2] WARREN P, MURAKAMI Y, KOIZYMI Y, HARADA H. Phase separation in NiTi-Ni₂TiAl alloy system[J]. Materials Science and Engineering A, 1997, 223: 17–20.
- [3] KOIZUMI Y, RO Y, NAKAZAWA S, HARADA H. NiTi-base intermetallic alloys strengthened by Al substitution[J]. Materials Science and Engineering A, 1997, 223: 36–41.
- [4] 孟令杰. NiTi-Al 高温结构材料的研究[D]. 北京: 北京航空航天大学, 2006: 51–56.
MENG Ling-jie. Study of NiTi-Al based high temperature structural materials[D]. Beijing: Beihang University, 2006: 51–56.
- [5] MENG L J, LI Y, ZHAO X Q, XU H B. The mechanical properties of intermetallic Ni_{50-x}Ti₅₀Al_x alloys ($x=6, 7, 8, 9$)[J]. Intermetallics, 2007, 15: 814–818.
- [6] XU H B, MENG L J, XU J, LI Y, ZHAO X Q. Mechanical properties and oxidation characteristics of TiNiAl(Nb) intermetallics[J]. Intermetallics, 2007, 15: 778–782.
- [7] 孟令杰, 李岩, 赵新青, 徐惠彬. Nb 对富钛 TiNiAl 金属间化合物强化机制的影响[J]. 航空学报, 2007, 28(5): 1206–1209.
MENG Ling-jie, LI Yan, ZHAO Xin-qing, XU Hui-bin. Effect of Nb on strengthening mechanism of Ti-rich TiNiAl intermetallics[J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2007, 28(5): 1206–1209.
- [8] 傅恒志, 郭景杰, 苏彦庆, 刘林, 徐达鸣, 李金山. TiAl 金属间化合物的定向凝固和晶向控制[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(4): 797–810.
FU Heng-zhi, GUO Jing-jie, SU Yan-qing, LIU Lin, XU Da-ming, LI Jin-shan. Directional solidification and lamellar orientation control of TiAl intermetallics[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(4): 797–810.
- [9] 张花蕊, 高明, 唐晓霞, 张虎. 定向凝固过程中 Ti-47Al-2Cr-2Nb 合金与 Y₂O₃ 陶瓷的相互作用[J]. 金属学报, 2010, 46(7): 890–896.
ZHANG Hua-rui, GAO Ming, TANG Xiao-xia, ZHANG Hu. Interaction between Ti-47Al-2Cr-2Nb alloy and Y₂O₃ ceramic during directional solidification[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2010, 46(7): 890–896.
- [10] HUNEAU B, ROGL P, ZENG K, SCHMID-FETZER R, BOHN M, BAUER J. The ternary system Al-Ni-Ti. Part I: Isothermal section at 900 °C experimental investigation and thermodynamic calculation[J]. Intermetallics, 1999, 7: 1337–1345.
- [11] ZENG K, SCHMID-FETZER R, HUNEAU B, ROGL P, BAUER J. The ternary system Al-Ni-Ti. Part II: Thermodynamic assessment and experimental investigation of polythermal phase equilibria[J]. Intermetallics, 1999, 7: 1347–1359.
- [12] KARUNARATNE M S A, CARTER P, REED R C. On the diffusion of aluminium and titanium in the Ni-rich Ni-Al-Ti system between 900 and 1 200 °C[J]. Acta Materialia, 2001, 49(5): 861–875.
- [13] BOZZOLO G H, NOEBE R D, AMADOR C. Site occupancy of ternary additions to B₂ alloys[J]. Intermetallics, 2002, 10: 149–159.
- [14] BOZZOLO G H, NOEBE R D, MOSCA H O. Site preference of ternary alloying additions to NiTi: Fe, Pt, Pd, Au, Al, Cu, Zr and Hf[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2005, 389: 80–94.
- [15] 傅恒志, 郭景杰, 刘林, 李金山. 先进材料定向凝固[M]. 北京: 科学出版社, 2008: 566–569.
FU Heng-zhi, GUO Jing-jie, LIU Lin, LI Jin-shan. Directional solidification and processing of advanced materials[M]. Beijing: Science Press, 2008: 566–569.

(编辑 陈卫萍)