

凝固速度对 $\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{44}\text{Nb}_9$ 铸态合金组织和织构的影响

孙明艳, 孟玉堂, 张永峰, 范启超, 王英英, 李敬民, 黄姝珂

(中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900)

摘要: 对比研究了 $\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{44}\text{Nb}_9$ 合金快冷铸锭和慢冷铸锭的宏、微观组织和织构特点, 分析了凝固速度对组织和织构的影响机理。采用光学显微镜 (OM) 和扫描电子显微镜 (SEM) 观察了微观组织, 采用 X 射线衍射 (XRD) 分析了织构。结果表明, 铸态 $\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{44}\text{Nb}_9$ 合金具有 $\langle 111 \rangle$ 方向的择优生长取向; 凝固速度对 $\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{44}\text{Nb}_9$ 合金铸态组织和织构的形成具有重要影响, 快速冷却条件下获得均匀的树枝晶组织, 铸锭的横、纵截面均形成 $\{111\}\langle uvw \rangle$ 织构, 慢速冷却条件下形成具有特定方向的柱状树枝晶, 纵截面织构以 $\{111\}\langle 361 \rangle$ 、 $\{111\}\langle 332 \rangle$ 和 $\{111\}\langle 141 \rangle$ 为主; 凝固过程中热量方向性传导造成的树枝晶定向生长是影响合金铸态组织和织构形成的主要原因。

关键词: 形状记忆合金; $\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{44}\text{Nb}_9$; 凝固速度; 织构; 铸锭

中图分类号: TG139⁺.6

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)10-3185-06

$\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{44}\text{Nb}_9$ 形状记忆合金具有宽的相变滞后范围和良好的形状记忆效应, 非常适合制备成管接头、紧固件等, 工程应用前景十分广阔^[1-3]。

与 NiTi 合金一样, $\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{44}\text{Nb}_9$ 合金的记忆效应与其在形变加工和热处理等过程中形成的织构密切相关, 即织构会导致恢复应变的各向异性^[4-7]。因此, 掌握记忆合金的织构特点和形成规律有助于获得更好的记忆性能。颜莹^[7,8]等人研究了 $\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{44}\text{Nb}_9$ 合金热锻棒、热挤压管材、冷轧管材的织构特点, 发现受加工方式的影响, 合金的织构类型各有不同, 并认为热挤压管材中形成的 $\{111\}\langle uvw \rangle$ 织构有利于提高管材在工程应用中的可恢复应变; 冯昭伟^[9,10]等人利用晶格畸变理论计算了 $\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{44}\text{Nb}_9$ 合金板材和丝材的形状恢复应变, 认为织构强度对合金的记忆恢复应变也有较大影响, 例如具有 $\{111\}\langle 112 \rangle$ 织构的板材轧向的恢复应变低于同取向丝织构的丝材。

综上, 目前对 $\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{44}\text{Nb}_9$ 合金织构的研究都是针对锻造、轧制等压力加工过程, 对于铸态合金织构及其调控的研究还未得到关注^[11,12]。铸锭是各种产品的源头和基础, 铸造织构必然会影响到合金后续加工过程中的织构转变, 对其进行研究也有助于更加深入地了解合金后续不同加工阶段织构的演变规律和机理。另外, $\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{44}\text{Nb}_9$ 合金一般通过真空熔炼得到铸锭, 然后经过锻造或热轧并配合一定的热处理和机械加工

后投入使用。如果直接使用铸态合金时, 其性能也能同时满足工程应用的要求, 那将会降低由锻造、热轧等工序带来的制造成本。因此, 也有必要掌握 $\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{44}\text{Nb}_9$ 铸态合金的组织和性能, 特别是铸态合金的织构特点。

本实验研究了 $\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{44}\text{Nb}_9$ 形状记忆合金的铸态微观组织和织构特点, 通过调节凝固速度来控制织构的具体类型, 并探讨凝固速度对组织和织构的影响机理, 为铸态记忆合金的应用提供理论依据。

1 实验

以工业纯钛 TA1、电解镍 Ni9996 和铌条 TNb-2 为原料进行 $\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{44}\text{Nb}_9$ (at%) 合金的成分配料, 采用真空感应半悬浮熔炼获得铸锭。凝固过程中通过调整熔炼完成时加热功率的下降速度来获得不同的凝固速度, 分别得到快冷铸锭和慢冷铸锭, 其中快冷铸锭凝固时功率从 35 kW 瞬间降低到 0 kW (铸锭凝固速度为 20~25 °C/s), 而慢冷铸锭凝固时功率则是以 2 kW/min 的速度降低 (铸锭凝固速度为 0.5~1 °C/s)。

组织观察和织构分析试样均在垂直于轴向方向切取厚度为 10 mm 的横截面试样, 之后再沿轴向在铸锭的中心位置处切取厚度为 10 mm 的纵截面试样, 如图 1a 所示。试样经 1200# 砂纸磨光和 3 μm 的金刚石抛光膏抛光处理后, 用 HF:HNO₃:蒸馏水=1:3:6 (体积比) 的溶液腐蚀以消除表面应力。

收稿日期: 2017-10-14

基金项目: 中国工程物理研究院科学技术发展基金 (2015B0302060)

作者简介: 孙明艳, 女, 1988 年生, 硕士, 中国工程物理研究院机械制造工艺研究所, 四川 绵阳 621900, 电话: 0816-2481828, E-mail: yanmingsun18@163.com

组织观察采用德国蔡司 Axio Observer A1m 型光学显微镜(optical microscope, OM)和中科科仪 KYKY3200 型扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)进行;物相和织构测试在荷兰帕纳科 X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)上进行,横截面和纵截面样品的摆放位置与测试平台 RD、TD、ND 3 个坐标方向的位置关系如图 1b 和 1c 所示,测试面均为 RD-TD 所在的二维平面。测试时采用 Cu K α 辐射,测定 NiTi 基体相(B₂相){110}、{200}、{211}的 3 个不完整极图,极图测量范围 $\alpha=0\sim 70^\circ$, $\beta=0\sim 360^\circ$,采用 Bunge 级数展开法计算取向分布函数 ODF。

2 结果与讨论

2.1 铸态组织

图 2 为快冷铸锭和慢冷铸锭的宏观组织照片。快

冷铸锭横截面和纵截面均由较细小的晶粒组成,尺寸均匀,大小一致,如图 2a 和 2b 所示;慢冷铸锭横截面的组织与快冷铸锭横截面类似,见图 2c,而纵截面则形成了狭长的柱状晶粒,晶粒有从四周向中心方向生长的趋势,呈现出一定的取向性,如图 2d 所示。

图 3 和图 4 分别为快冷铸锭和慢冷铸锭纵截面在室温下微观组织的 OM 和 SEM 照片。从图 3OM 照片中可以看出,合金的显微组织均由树枝状的 NiTi 基体相和树枝晶之间的(NiTi+ β -Nb)共晶体组成。快冷铸锭树枝晶非常均匀,表现出各向同性,如图 3a 所示;而慢冷铸锭的树枝晶则具有明显的方向性,如 3b 中箭头所示,这与树枝晶在凝固过程中的定向生长有关。将慢冷铸锭和快冷铸锭纵截面的微观组织进一步放大,通过 SEM 观察发现,在更高倍数下两者的微观组织并没有明显差异,均如图 4a 所示。Ni₄₇Ti₄₄Nb₉ 合金的相

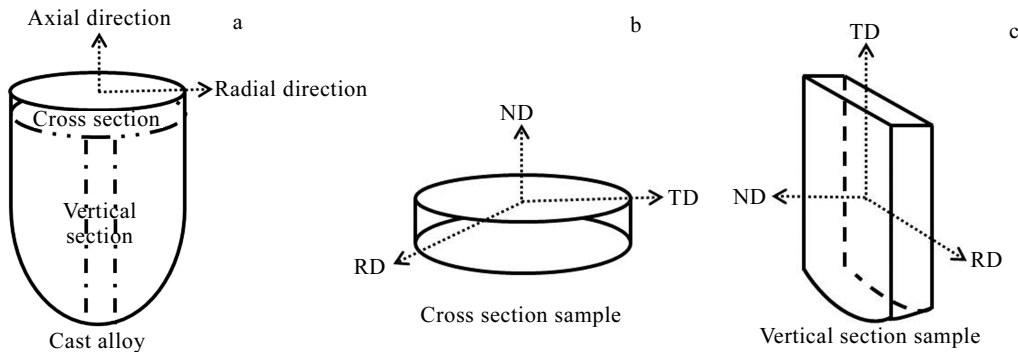


图 1 织构取样和测试方向示意图

Fig.1 Schematic diagram of texture sampling (a) and its testing direction (b, c)

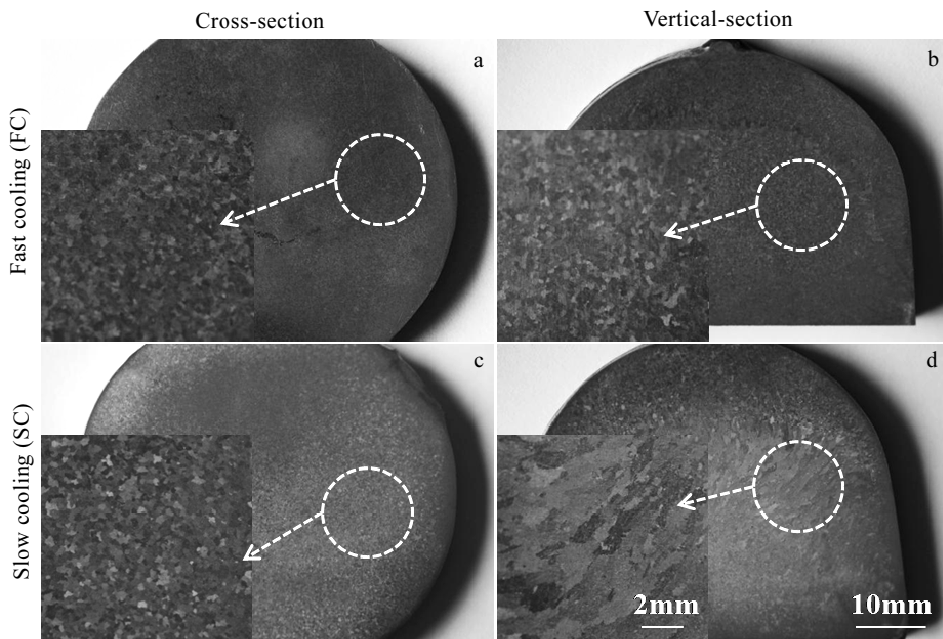


图 2 铸锭宏观组织

Fig.2 Macrostructure images of the ingots

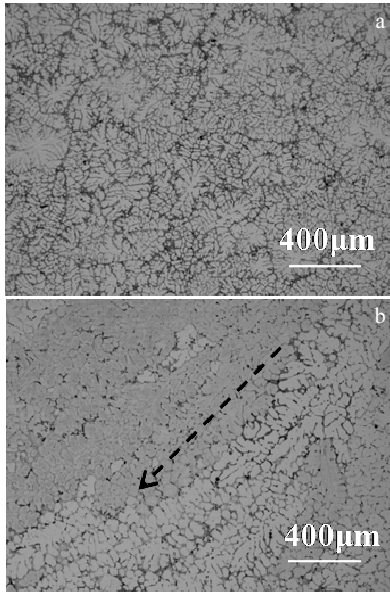


图 3 铸锭纵截面的 OM 照片

Fig.3 OM images of vertical section of the ingots: (a) fast cooling and (b) slow cooling

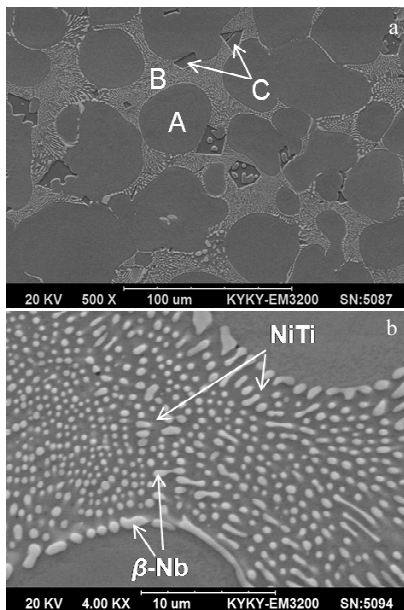


图 4 铸锭纵截面的 SEM 照片 (图中 A 为初生 NiTi 相、B 为共晶相 (NiTi 相+ β -Nb 相)、C 为 Ti_2Ni 相)

Fig.4 SEM images of the vertical section of the ingots (a) (A is primary NiTi, B is eutectic phase (NiTi+ β -Nb), C is Ti_2Ni) and magnified eutectic phase B (b)

结构目前已被大量的文献报道所证实, 为 NiTi 相、 β -Nb 相和 Ti_2Ni 相 (或 Ti_4Ni_2O 相)^[9,13,14]。其中 NiTi 相为初生相, 见图 4a 中的 A; NiTi 相和 β -Nb 相共同

组成共晶相, 见图 4a 中的 B; Ti_2Ni 相 (或 Ti_4Ni_2O 相) 零散地分布于晶界处, 见图 4a 中的 C; 共晶相 B 放大后如图 4b 所示, β -Nb 相为球状或片状的白亮色颗粒, 以一定的规律分布在暗灰色的 NiTi 相基体上。

2.2 铸态组织

图 5 为快冷铸锭和慢冷铸锭在横截面处晶粒取向分布函数(ODF)的恒 φ_2 截面图。从图 5a 和 5b 中 $\varphi_2=45^\circ$ 的截面图上可见, 横截面处均形成了较强的 $\{113\}\langle uvw \rangle$ 织构, 最大极密度值分别为 12.641 和 18.185。由于在 XRD 测量过程中, 规定轧面为铸锭横截面, 轧向无明显物理意义, 所以 2 种铸锭横截面中绝大多数晶粒的 $\langle 113 \rangle$ 取向都平行于铸锭的轴向。

图 6 为快冷铸锭和慢冷铸锭在纵截面处晶粒取向分布函数(ODF)的恒 φ_2 截面图。从图 6a 中 $\varphi_2=45^\circ$ 的截面图上可见, 快冷铸锭纵截面也近似形成了 $\{113\}\langle uvw \rangle$ 的织构, 最大极密度值为 33.213, 说明快冷铸锭纵截面的织构类型与横截面的基本一致, 即铸锭纵截面中绝大多数晶粒的 $\langle 113 \rangle$ 取向都平行于铸锭的径向。图 6b 给出了慢冷铸锭纵截面的晶粒取向分布函数(ODF)恒 φ_2 截面图。织构强度较高的地方集中在 $\{113\}\langle 361 \rangle$ 和 $\{113\}\langle 332 \rangle$ 处, 另外在 $\{113\}\langle 141 \rangle$ 和 $\{010\}\langle 104 \rangle$ 处也存在一定的择优取向。

2.3 讨论

$Ni_{47}Ti_{44}Nb_9$ 合金铸态的微观组织主要由树枝晶组成 (图 3)。树枝晶是铸态金属最普遍的组织形态, 其特征是枝干和分支沿与热传导方向最接近的晶体学择优取向生长^[15,16]。对立方晶系而言, 一般认为, 金属枝晶的优先生长方向为 $[001]$, 树枝的主干是 6 个 $[001]$ 晶轴, 因而在许多立方晶系的铸锭中都能观察到 $\{100\}$ 面平行于散热表面的纤维织构^[16-19]。然而, 在本研究中, 虽然 $Ni_{47}Ti_{44}Nb_9$ 合金铸态组织中的 NiTi 初生相也为体心立方结构, 但铸锭横截面和纵截面中均形成了 $\{113\}\langle uvw \rangle$ 织构 (图 5 和图 6)。这说明 $Ni_{47}Ti_{44}Nb_9$ 合金在凝固过程中, 其枝晶与热传导方向最接近的晶体学择优生长取向为 $\langle 113 \rangle$ 方向, 与传统的立方晶系凝固优先生长方向不同。

铸态组织和结构的形成与金属的凝固过程密切相关。对于快冷铸锭和慢冷铸锭, 两者具有相同的过热度且凝固时使用的铸模均相同, 因而凝固过程主要与冷却速度、固液界面和热梯度有关。图 7a 显示了快冷铸锭铸态组织和结构的形成过程: 首先, 快速冷却 ($20\sim 25^\circ C/s$) 时在极短的时间内产生较大的过冷度, 大大提高了形核速率, 从而导致在水冷铜坩埚的液态金属内部形成大量晶核; 其次, 晶核形成后, 由于固液界面前沿存在着负的热梯度, 晶核被过冷的液体所包围,

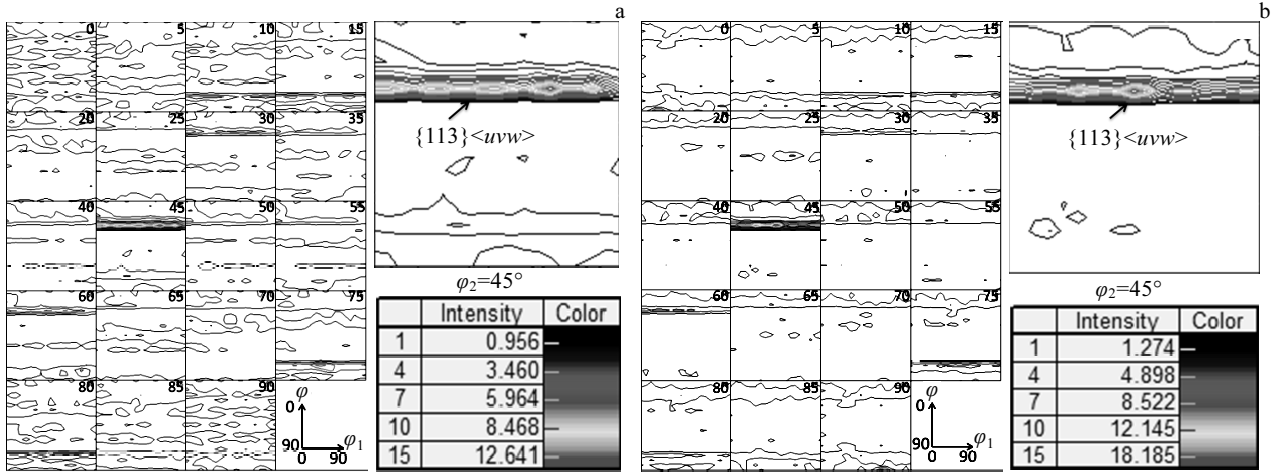


图 5 铸锭横截面处的 ODF 图

Fig.5 ODF diagrams of cross section of the ingots: (a) fast cooling and (b) slow cooling

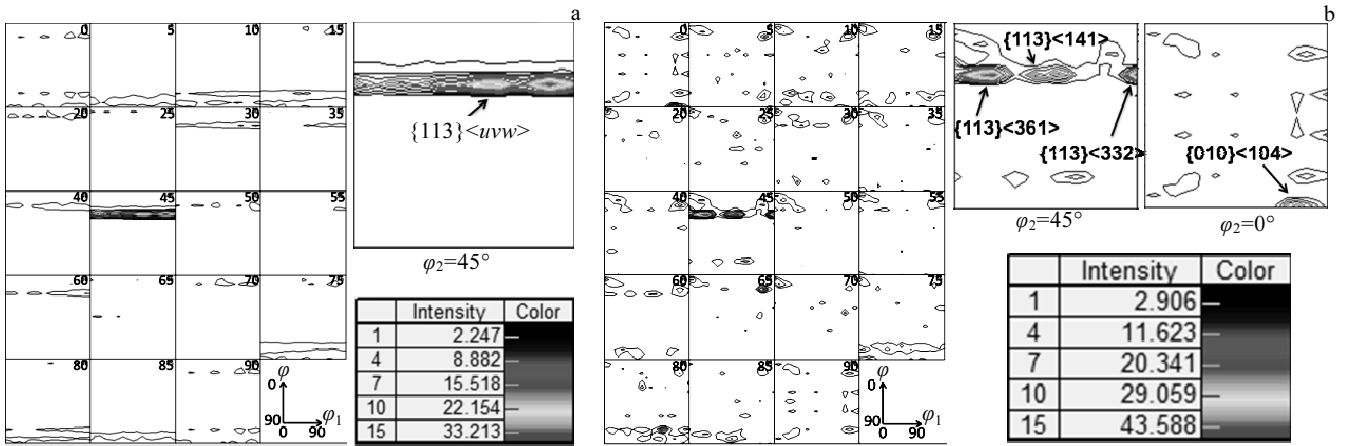


图 6 铸锭纵截面处的 ODF 图

Fig.6 ODF diagrams of vertical section of the ingots: (a) fast cooling and (b) slow cooling

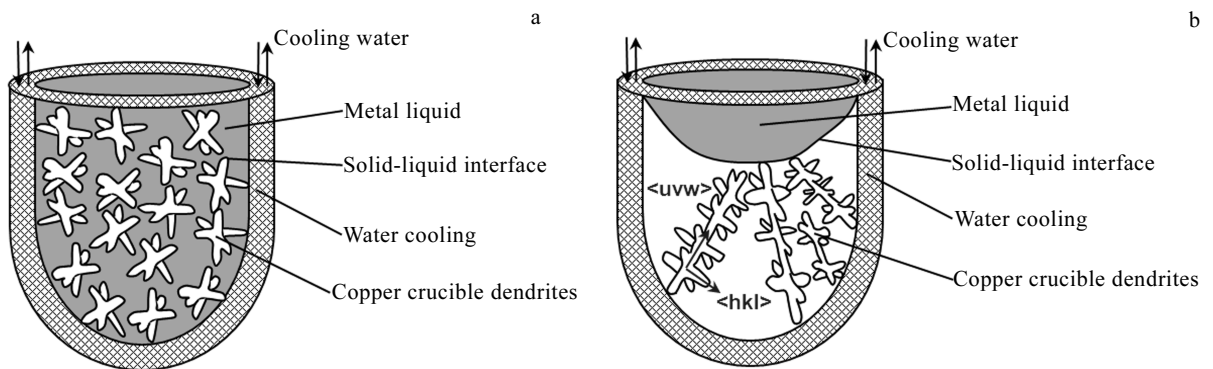


图 7 快速冷却和慢速冷却铸锭形成过程示意图

Fig.7 Schematic formation of the ingots: (a) fast cooling and (b) slow cooling

此时的结晶潜热析出方向与晶体生长方向相同, 因而晶核以树枝状生长^[19]; 同时, 受晶体结构特性的影响, 主枝晶干和二次枝晶将沿晶体学择优生长方向<113>方向快速长大, 直至碰到邻近的枝晶而停止生长; 最后, 形成大小均匀、形态一致的树枝晶(图 3a)并表现出{113}<uvw>的织构特点(图 5a 和 6a)。图 7b 显示了慢冷铸锭铸态组织和织构的形成过程: 首先, 慢速冷却时水冷铜坩埚心部的金属液体仍然维持着较高的温度, 没有达到形核的条件, 结晶核只能优先在靠近“U”形壁的低温区生成; 其次, 晶核形成后, 未凝固的金属液体仍然有足够高的温度, 使得固液界面前沿存在着正的热梯度, 且此热梯度与柱状晶生长速度的比值足够大, 从而导致合金沿热梯度矢量向高温区定向生长^[20]; 最后, 形成具有特定取向的柱状晶组织(图 3b), 其中二次枝晶的生长方向<hkl>为<113>方向, 而主枝晶的取向<uvw>为<361>、<332>或<141>方向, 与图 6b 所示的织构相对应。

3 结 论

1) 凝固速度影响 Ni₄₇Ti₄₄Nb₉ 合金的组织形貌, 快速冷却条件下获得均匀的树枝晶组织, 而慢速冷却条件下形成具有特定方向的柱状树枝晶。

2) 铸态 Ni₄₇Ti₄₄Nb₉ 合金具有<113>方向的择优取向生长特点。

3) 凝固速度对 Ni₄₇Ti₄₄Nb₉ 合金的织构形成具有重要作用, 快速冷却情况下铸锭的横、纵截面均形成{113}<uvw>的丝织构; 而慢速冷却情况下纵截面处织构强度较高的地方集中在{113}<361>、{113}<332>以及{113}<141>处。

参考文献 References

- [1] Piotrowski B, Zineb T B, Patoor E *et al. Physics Procedia*[J], 2010, 10: 204
- [2] Wang Lei(王磊), Yan Desheng(闫德胜), Jiang Zhimin(姜志民) *et al. Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2004, 7: 60
- [3] Zhang Chunsheng(张春生), Cai Wei(蔡伟), Zhao Liancheng(赵连城). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 1991, 27(3): 211
- [4] Yan Ying(颜莹), Jin Wei(金伟). *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2008, 32(4): 404
- [5] Feng Zhaowei(冯昭伟), Mi Xujun(米绪军), Wang Jiangbo(王江波) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(11): 2284
- [6] Zhang Panxin, Zhu Ming, Wang Leyou *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2010, 39(5): 762
- [7] Yan Ying(颜莹), Jin Wei(金伟), Cao Mingzhou(曹名洲). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2008, 44(2): 139
- [8] Li Lingxia(李玲霞). *Study on the Microstructure, Phase Transformation and Texture of Ni₄₇Ti₄₄Nb₉ Shape Memory Alloy Tubes*(Ni₄₇Ti₄₄Nb₉ 形状记忆合金管材组织、相变与织构的研究)[D]. Shenyang: Northeastern University, 2008
- [9] Feng Zhaowei(冯昭伟). *The Evolution of Shape Memory Alloy Deformation Texture and Its Effect on the Recovery Strain*(记忆合金加工织构的演变规律及其对恢复性能的影响研究)[D]. Beijing: General Research Institute for Nonferrous Metals, 2013
- [10] Wang Yonghui(王永辉), Feng Zhaowei(冯昭伟), Mi Xujun(米绪军) *et al. Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2014, 43(24): 106
- [11] Feng Zhaowei(冯昭伟), Wang Jiangbo(王江波), Mi Xujun(米绪军) *et al. Rare Metal Materials & Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(10): 2174
- [12] Yan Y, Jin W, Li X W. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2013, 44A: 978
- [13] Zheng Yufeng(郑玉峰). *NiTi Alloys for Engineering*(工程用镍钛合金)[M]. Beijing: Science Press, 2014: 206
- [14] Hamilton R F, Lanba A, Ozbulut O E *et al. Shap Mem Superelasticity*[J], 2015(1): 117
- [15] Gao Ka(高卡), Li Shuangming(李双明), Fu Hengzhi(傅恒志) *et al. Rare Metal Materials & Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(11): 2762
- [16] Kurz W, Fisher D J. Translated by Li Jianguo(李建国), Hu Qiaodan(胡侨丹). *Fundamentals of Solidification*(凝固原理)[M]. Beijing: Higher Education Press, 2010: 58
- [17] Hu Hanqi(胡汉起). *Fundamentals of Metal Solidification*(金属凝固原理)[M]. Beijing: China Machine Press, 2000: 242
- [18] Hirsch J, Nes E, Lucke K. *Acta Metall*[J], 1987, 35: 427
- [19] Chang Guowei(常国威), Wang Jianzhong(王建中). *Crystal Growth and Control During Solidification of Metals*(金属凝固过程中的晶体生长与控制)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002: 88
- [20] Mao Weimin(毛卫民). *Crystallographic Texture and Anisotropy of Metal Material*(金属材料的晶体学织构与各向异性)[M]. Beijing: Science Press, 2002: 28

Influence of Solidification Rate on Microstructure and Texture of $\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{44}\text{Nb}_9$ Cast Alloy

Sun Mingyan, Meng Yutang, Zhang Yonghao, Fan Qichao, Wang Yingying, Li Jingmin, Huang Shuke
(China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: The microstructure and texture of the $\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{44}\text{Nb}_9$ ingots under the conditions of fast and slow cooling were studied through optical microscope (OM), scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD). And then the effect mechanism of the solidification rate on microstructure and texture was discussed. The results indicate that the preferred growth direction of $\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{44}\text{Nb}_9$ cast alloy is $\langle 113 \rangle$ and there is an important effect of solidification rate on the microstructure and texture of $\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{44}\text{Nb}_9$ cast alloy. In detail, when the cooling rate is fast, uniform dendrites with a texture of $\{113\}\langle uvw \rangle$ can be achieved, while in the case of slow cooling, columnar dendrites with a specific direction can be obtained, and the main textures of the vertical section are $\{113\}\langle 361 \rangle$, $\{113\}\langle 332 \rangle$ and $\{113\}\langle 141 \rangle$. In addition, the directional growth of dendrites induced by directional heat conduction during the process of solidification is found to be the main reason for the formation of cast microstructure and texture.

Key words: shape memory alloy; $\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{44}\text{Nb}_9$; solidification rate; texture; ingot

Corresponding author: Huang Shuke, Ph. D., Researcher, Institute of Machinery Manufacturing Technology, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, P. R. China, Tel: 0086-816-2485628, E-mail: huangshuke@caep.cn