

# 定向凝固 Ni-44Ti-5Al-2Nb-1Mo 合金的组织特征

潘情, 郑立静, 桑于蓉, 周磊, 李岩, 张虎\*

北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100191

**摘要:** 采用液态金属冷却定向凝固方法制备了 Ni-44Ti-5Al-2Nb-1Mo(原子分数, %)合金, 分析了加热温度为 1 550 °C, 抽拉速率为 0.3、1.2、3.0、6.0、18.0 mm/min 时的定向凝固组织特征。结果表明, 定向凝固没有改变合金的相组成, 但改变了组成相的形态。定向凝固组织均由初生的 NiTi 相与晶间析出的 Ti<sub>2</sub>Ni 相、富 Nb 的 Ti<sub>2</sub>Ni 相组成, 与铸态组织相同。定向凝固后, NiTi 相发生了强烈的[100]择优取向。随着抽拉速率的增大, NiTi 相沿[100]择优取向趋势增强, 固液界面形态由发达的树枝晶变为胞状树枝晶, NiTi 枝晶及析出相 Ti<sub>2</sub>Ni、富 Nb 的 Ti<sub>2</sub>Ni 明显细化。定向排列的 NiTi 枝晶组织和分布在晶间的细小析出相将有益于合金高温强度和室温塑性的提高。

**关键词:** 金属间化合物; NiTiAl 合金; 定向凝固; 微观组织; 抽拉速率

**中图分类号:** V252; TG146.2 **文献标识码:** A

TiNi 金属间化合物具有良好的室温强度、韧性和形状记忆效应, 在航空航天和医疗等领域得到了广泛应用<sup>[1-2]</sup>。近年来发现将 Al 作为合金化元素加入到 TiNi 基合金中可以大幅提高 TiNi 合金的室温和高温力学性能, 但作为一种潜在的新一代航空发动机用高温结构金属间化合物材料, 简单的 TiNiAl 三元合金难以满足室温韧性、高温强度和高温抗氧化性能之间的匹配要求<sup>[3-5]</sup>。

近期研究表明, 在三元的 TiNiAl 合金中加入 Nb、Mo 可以进一步改善合金的综合性能。在富 Ti 的 TiNiAl 中加入 Nb, 显著改善合金的高温抗氧化性能和从室温到 700 °C 之间的强度, 在 600 °C 时, 其压缩屈服强度和比强度分别达到 1 237 MPa 和 216 MPa/(g·cm<sup>-3</sup>), 超过了 Rene95 高温合金, 同时合金达到了 700 °C 完全抗氧化和 800 °C 抗氧化的能力<sup>[6-8]</sup>; 加入 Mo 可以使合金的室温压缩屈服强度达到 1 100~1 900 MPa<sup>[9]</sup>, 但室温塑性有所下降。

金属间化合物材料的力学性能对制备工艺和组织特征非常敏感。目前 TiNiAl 合金制备均采用磁悬浮水冷铜坩埚或氧化钙坩埚真空感应熔炼、石墨型浇注铸锭, 然后进行热机械处理。采用定向凝固工艺能够实现组织的定向生长和精确控制, 减少缩孔缩松缺陷, 进而提高材料的室温和高温力学性能。鉴于此, 本文采用液态金属冷却定向凝固技术, 研究凝固工艺条件对 Ni-Ti-Al-Nb-Mo 合金定向凝固组织的影响, 探索相组成及其形态特征与凝固条件之间的关系, 为 NiTiAl 合金的性能优化和组织控制提供新的途径。

## 1 实验方法

选用纯度为 99.76% 的海绵钛、99.98% 的镍块、99.99% 的铝锭、99.87% 的铌片和 99.90% 的钼棒为原料, 使用磁悬浮真空感应熔炼炉, 在高纯氩气保护下熔炼名义成分为 Ni-44Ti-5Al-2Nb-1Mo(原子分数, %)的母合金, 反复熔炼 4 遍后浇

收稿日期: 2010-10-25; 退修日期: 2010-12-29; 录用日期: 2011-01-23; 网络出版时间: 2011-04-02 18:01:14

网络出版地址: www.cnki.net/kcms/detail/11.1929.V.20110402.1801.005.html

DOI: CNKI:11-1929/V.20110402.1801.005

\* 通讯作者. Tel.: 010-82316958 E-mail: zhanghu@buaa.edu.cn

引用格式: 潘情, 郑立静, 桑于蓉, 等. 定向凝固 Ni-44Ti-5Al-2Nb-1Mo 合金的组织特征 [J]. 航空学报, 2011, 32(7): 1345-1350. Pan Qing, Zheng Lijing, Sang Yurong, et al. Microstructural characteristics of directionally solidified alloys Ni-44Ti-5Al-2Nb-1Mo [J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2011, 32(7): 1345-1350.

注到石墨型中,铸锭质量约 5 kg。线切割切取  $\varnothing 14$  mm 圆棒,车除氧化皮,超声清洗烘干后装入内径为 13.5 mm、长度为 240 mm 的  $Y_2O_3/Al_2O_3$  双层结构陶瓷管<sup>[10]</sup>,然后一并装入 Brigrman 型液态金属冷却定向凝固炉。抽真空到  $6.0 \times 10^{-3}$  Pa,再充高纯氩气至 0.05 MPa,将试样加热至 1 550 °C,并保温 20 min,分别以 0.3、1.2、3.0、6.0、18.0 mm/min 的速率抽拉 150 mm 后淬入液态 Ga-In-Sn 合金中。实验过程中利用钨-铼电偶测温,所测温度为模壳外侧温度,测量位置位于试棒最顶端向下约 25 mm 处。

将定向凝固试样分别沿纵截面和横截面剖开、研磨、抛光,采用体积比为 1 : 4 : 5 的 HF : HNO<sub>3</sub> : H<sub>2</sub>O 混合液腐蚀,用配有能谱仪(EDS)的 JXA8100 型电子探针(EPMA)和 Cambridge 3400 型扫描电镜(SEM)观察显微组织观察和成分分析,用 D/max2200pc X 射线衍射仪(XRD)进行磁悬浮熔炼铸锭及定向凝固试样的物相分析,所用射线为 CuK $\alpha$ ,电压为 40 kV,电流为 40 mA,连续扫描步进速度为 6(°)/min,扫描范围为 20°~90°。

## 2 实验结果与分析

### 2.1 定向凝固试样宏观组织

不同抽拉速率下定向凝固试样的纵截面宏观组织如图 1 所示。可见,每个试样均存在两个界面,一个为开始抽拉界面,即未熔区与定向凝固生长区的界面(试样左侧界面),另一个为淬火界面,

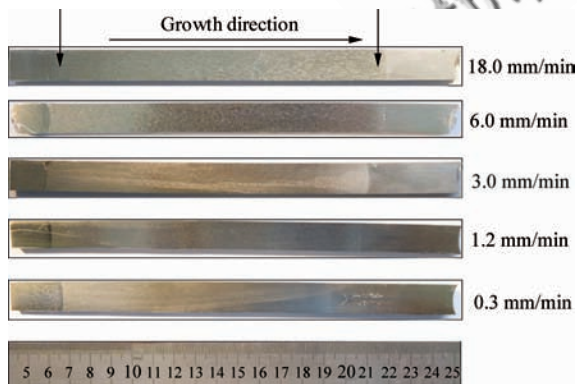


图 1 不同抽拉速率下定向凝固试样的纵截面宏观组织  
Fig. 1 Longitudinal section macrostructures of directionally solidified (DS) ingots grown at different withdrawal rates

即定向凝固生长区与淬火区界面(试样右侧所示)。两个界面之间具有良好的定向生长效果。

### 2.2 合金的相组成与择优取向

母合金锭铸态以及加热温度为 1 550 °C,抽拉速率分别为 0.3、1.2、3.0、6.0、18.0 mm/min 的定向凝固稳态生长区横截面的 XRD 谱如图 2 所示。可见,定向与铸态组织组成相同,均由 NiTi、Ti<sub>2</sub>Ni 两相组成;定向凝固 XRD 谱图峰有减少趋势,并随着抽拉速率的增加,NiTi 的主衍射峰[100]强度基本呈现先略微减小后明显增大的趋势。这表明经过定向凝固,NiTi 相发生了强烈的[100]择优取向,而且随抽拉速率提高,定向效果增强。

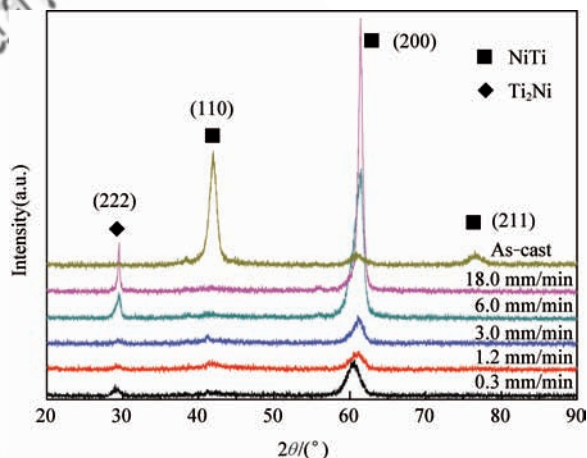


图 2 合金铸态与定向凝固态的 XRD 谱

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of as-cast and DS alloys

随着抽拉速率的增大,NiTi 的主衍射峰[100]向高角度一侧偏移。这可能是由于 NiTi 基体中固溶有更多的 Al 取代 Ti 的位置,Al 的原子半径小于 Ti,导致 NiTi 晶格常数逐渐变小,NiTi 衍射峰向右偏移。

母合金锭铸态显微组织如图 3 所示。可见,铸态合金主要由衬度为灰色、黑色和白色的 3 种相组成。结合 XRD 分析结果和 EDS 能谱分析(表 1)可知,灰色相是固溶有 Al、Mo、Nb 的近等原子比的 NiTi 基体相,深灰色相与浅灰色相的区别是深灰色基体相中固溶的 Nb、Al 更少;黑色相是固溶有 Al、Nb 的析出相 Ti<sub>2</sub>Ni 相;白色相组织为富 Nb 的 Ti<sub>2</sub>Ni 组织,其中 Nb 的原子分数高达 17.65%。白色富 Nb 相为 Nb 偏聚于第二相 Ti<sub>2</sub>Ni 中形成,其硬度比 Ti<sub>2</sub>Ni 高<sup>[11]</sup>,在该合金中为强化相。

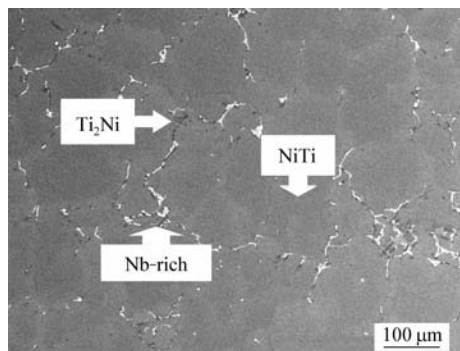


图 3 铸态合金显微组织背散射照片

Fig. 3 Backscattered SEM image of as-cast specimen

表 1 铸态组织 EDS 能谱分析

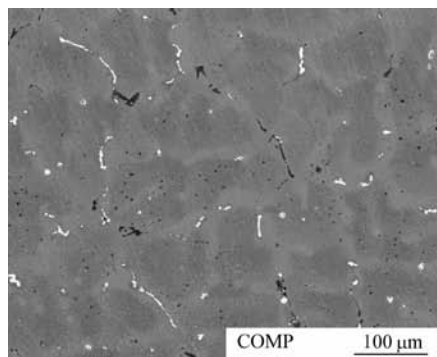
Table 1 Composition of constituent phases in as-cast specimens

Phase	at%				
	Ni	Ti	Al	Nb	Mo
Dark grey matrix	48.20	44.91	4.88	1.21	0.81
Light grey matrix	48.51	44.47	5.01	2.01	—
Black precipitates	32.93	56.43	3.70	6.93	—
White precipitates	29.27	48.84	4.74	17.65	—

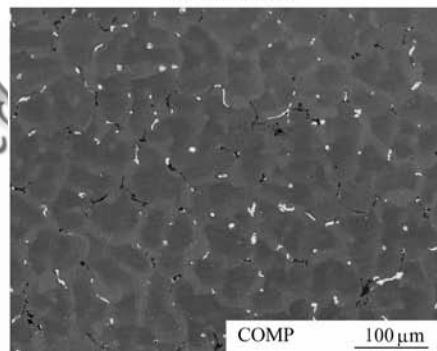
### 2.3 定向凝固稳态生长区组织特征

图 4 是不同抽拉速率下的定向凝固稳态生长区横截面的背散射照片。

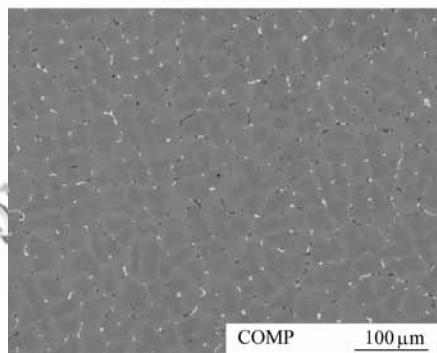
由图 4 可见,在不同抽拉速率下,定向凝固组织均由初生的 NiTi 相与晶间析出的 Ti<sub>2</sub>Ni 相、富 Nb 的 Ti<sub>2</sub>Ni 相组成,并随着抽拉速率的增大明显细化。基体 NiTi 相呈胞状分布,胞状中心衬度暗于胞周围;黑色的 Ti<sub>2</sub>Ni 相与白色的富 Nb 的 Ti<sub>2</sub>Ni 相分布于胞状间隙;随抽拉速率增大, NiTi



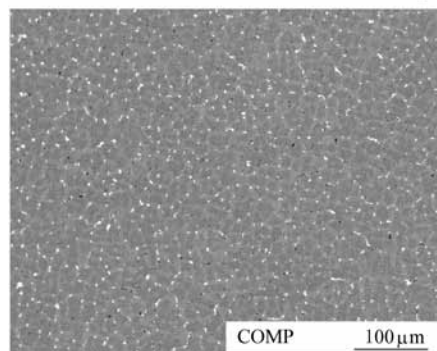
(b) 1.2 mm/min



(c) 3.0 mm/min



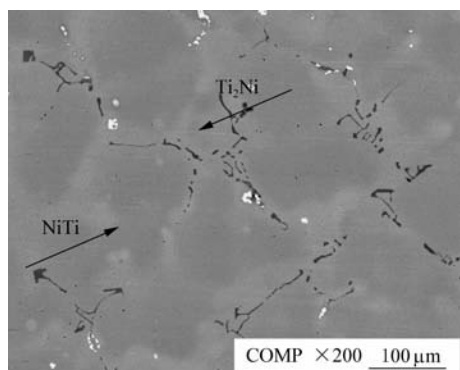
(d) 6.0 mm/min



(e) 18.0 mm/min

图 4 不同抽拉速率条件下定向凝固稳态区横截面背散射照片

Fig. 4 Transverse EPMA images of steady state zone of DS ingots grown at different withdrawal rates



(a) 0.3 mm/min

胞变小,在 0.3 mm/min 条件下,胞尺寸为 150~200  $\mu\text{m}$ ,当抽拉速率为 18.0 mm/min 时,胞尺寸为 10~15  $\mu\text{m}$ 。第二相  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  以及富 Nb 的  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  相尺寸均随抽拉速率增大而减小。

胞状组织内部衬度的变化应该和 Nb 含量的变化有关。在非平衡凝固时,由于溶质在固相中的扩散不能充分进行,枝晶心部溶质浓度低,而枝晶边缘浓度高,从而导致胞状组织中心衬度高于胞体周围。

## 2.4 固液界面形态的变化

图 5 为加热温度 1 550  $^{\circ}\text{C}$ ,抽拉速率分别为 0.3、1.2、3.0、6.0、18.0 mm/min 时淬火获得的定向凝固固/液界面形貌。由图 5(a)和图 5(c)可以看出,在抽拉速率为 0.3 mm/min 和 1.2 mm/min 时,固液界面为较为发达的树枝晶结构,有明显的二次枝晶臂,白色富 Nb 的  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  相填充于树枝晶间隙。由图 5(a)的局部放大照片(见图 5(b))

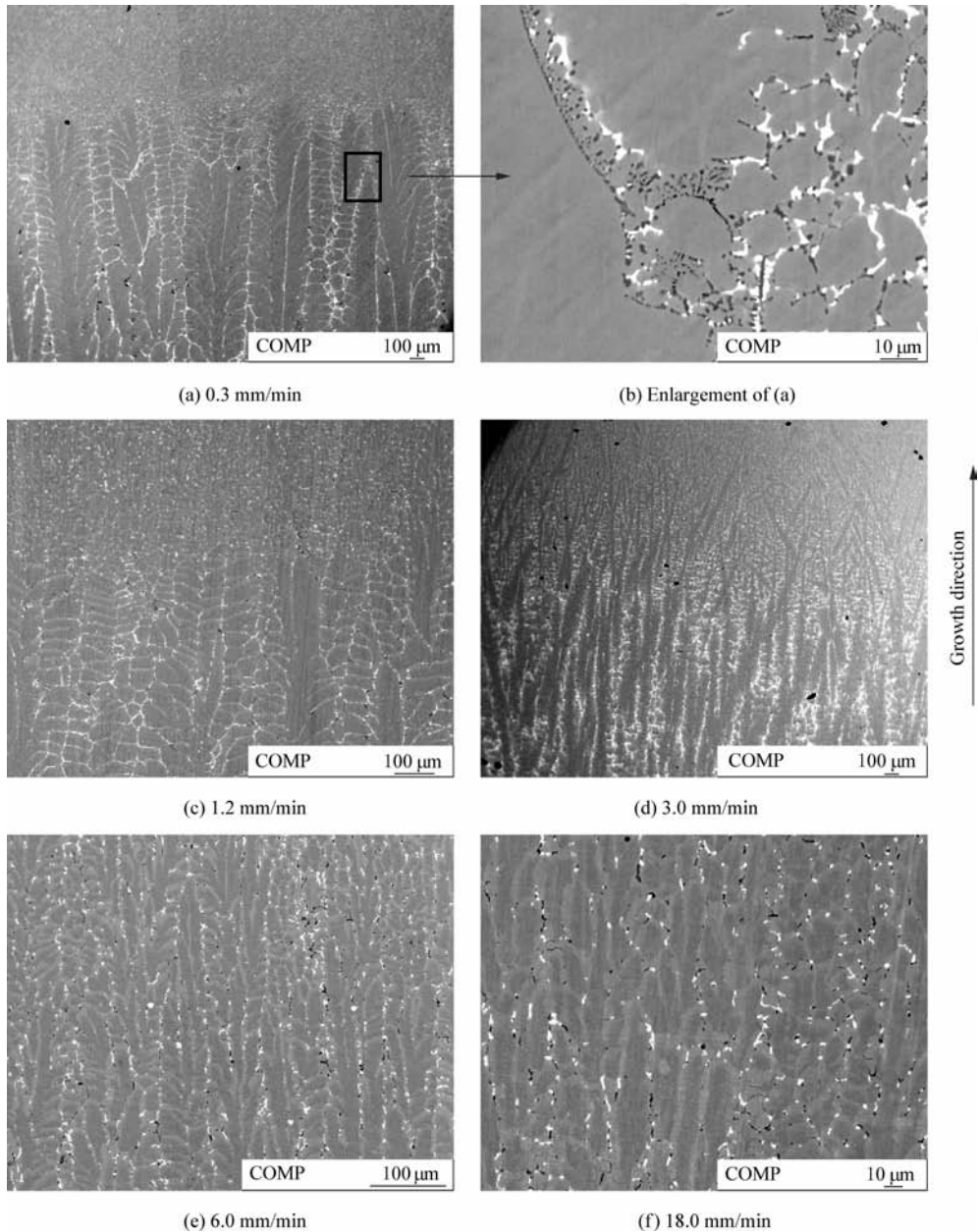


图 5 不同抽拉速率条件下固液界面纵截面形态

Fig. 5 Morphologies of the solid/liquid interfaces of DS ingots grown at different withdrawal rates

可以看到,枝晶间由三相组成,灰色的 TiNi 相、黑色的  $Ti_2Ni$  相以及白色的富 Nb 相。白色富 Nb 相连成网状,黑色相形貌呈骨骼状,且尺寸相对于白色相细小。

当抽拉速率上升到 3.0 mm/min 时,固液界面处的组织与 0.3 mm/min 和 1.2 mm/min 时有显著差别,如图 5(d),已经看不到发达的二次枝晶臂,枝晶变得细小。当抽拉速率为 6.0 mm/min 时,固液界面处枝晶开始向胞枝晶转变,如图 5(e)。在快淬部位很难观察到固/液共存糊状凝固区,但淬火界面上、下组织形貌有尺度上的差异,界面之下为较粗大的胞枝晶组织,界面之上为相对细小的胞枝晶组织。当抽拉速率为 18.0 mm/min 时淬火界面不明显,如图 5(f) 所示。

综上所述,当抽拉速率为 0.3、1.2、3.0 mm/min 时,固/液界面为树枝晶界面;当抽拉速率增大到 6.0 mm/min 时,呈现胞状树枝晶界面。

## 2.5 讨论

合金在单向凝固条件下,胞/枝晶一次臂间距  $\lambda_1$  和生长速率  $V$ 、温度梯度  $G$  之间的关系为<sup>[12]</sup>

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

式中: $\alpha$  为材料的物性参数,其为常数。图 6 是本实验条件下稳态区定向胞晶间距  $\lambda_1$  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,实验所得结果与理论模型较为吻合。

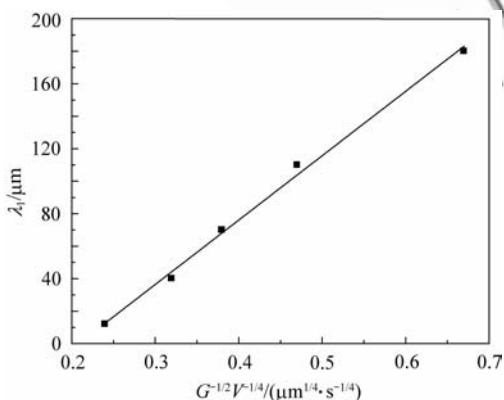


图 6 稳态区胞晶间距  $\lambda_1$  与凝固参量  $G^{-1/2} V^{-1/4}$  的关系

Fig. 6 Dependence of cellular spacing  $\lambda_1$  on  $G^{-1/2} V^{-1/4}$

从凝固组织优化和工艺控制角度出发, Ni-44Ti-5Al-2Nb-1Mo 合金定向凝固生长时,加热温度为 1 550 °C,随着抽拉速率的增大,胞/枝晶一

次臂间距减小,初生的 NiTi 相以及第二相尺寸均减小,定向排列的 NiTi 枝晶组织和分布在晶间的细小  $Ti_2Ni$  析出相将有益于合金高温强度和室温塑性的提高。

## 3 结论

(1) 定向凝固没有改变 Ni-44Ti-5Al-2Nb-1Mo 合金的相组成,但改变了组成相的形态。定向凝固组织均由初生的 NiTi 相与晶间析出的  $Ti_2Ni$  相、富 Nb 的  $Ti_2Ni$  相组成,与铸态组织相同。定向凝固后, NiTi 相发生了强烈的  $[100]$  择优取向。

(2) 随着抽拉速率的增大, NiTi 相沿  $[100]$  择优取向趋势增强,固液界面形态由发达的树枝晶变为胞状树枝晶, NiTi 枝晶及析出相  $Ti_2Ni$ 、富 Nb 的  $Ti_2Ni$  明显细化。

## 参考文献

- [1] Otsuka K, Wayman C M. Shape memory materials[M]. London: Cambridge University Press, 1998; 1.
- [2] Duerig T W, Melton K N, Proft J L. Engineering aspects of shape memory alloys[M]. London: Butterworth-Heinemann, 1990; 130.
- [3] Warren P, Murakami Y, Koizumi Y, et al. Phase separation in NiTi-Ni<sub>2</sub>TiAl alloy system[J]. Materials Science and Engineering A, 1997, 223(1-2): 36-41.
- [4] Jung J, Ghosh G, Olson G B. A comparative study of precipitation behavior of Heusler phase (Ni<sub>2</sub>TiAl) from B2-TiNi in Ni-Ti-Al and Ni-Ti-Al-X (X = Hf, Pd, Pt, Zr) alloys [J]. Acta Materialia, 2003, 51(20): 6341-6357.
- [5] Huneau B, Rogl P, Zeng K, et al. The ternary system Al-Ni-Ti Part 1: isothermal section at 900 °C; Experimental investigation and thermodynamic calculation[J]. Intermetallics, 1999, 7(12): 1337-1345.
- [6] 徐舰, 赵新青, 宫声凯, 等. Nb 对于 TiNiAl 高温氧化行为的影响[J]. 金属学报, 2006, 42(8): 820-826.  
Xu Jian, Zhao Xinqing, Gong Shengkai, et al. Effect of Nb on the high temperature oxidation behavior of TiNiAl alloys[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2006, 42(8): 820-826. (in Chinese)
- [7] 孟令杰, 李岩, 赵新青, 等. 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 Lingjie, Li Yan, Zhao Xinqing, et al. Effect of Nb on strengthening mechanism of Ti-rich TiNiAl intermetallics[J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2007, 28(5): 1206-1209. (in Chinese)
- [8] 孟令杰. NiTi-Al 高温结构材料的研究[D]. 北京: 北京航空航天大学学报编辑部 <http://hkxb.buaa.edu.cn>

空航天大学材料科学与工程学院, 2006.

Meng Lingjie. Study of NiTi-Al based high temperature structural materials[D]. Beijing: School of Materials Science and Engineering, Beihang University, 2006. (in Chinese)

- [9] 赵新青, 徐惠彬, 李岩, 等. 一种钛镍铝高温合金材料: 中国, 200510053910[P]. 2006-07-19.

Zhao Xinqing, Xu Huibin, Li Yan, et al. A Ti-Ni-Al-Mo high temperature alloy material: China, 200510053910 [P]. 2006-07-19. (in Chinese)

- [10] 张花蕊, 高明, 唐晓霞, 等. 定向凝固条件下 Ti-47Al-2Cr-2Nb 合金与  $Y_2O_3$  陶瓷的相互作用[J]. 金属学报, 2010, 46(7): 890-896.

Zhang Huarui, Gao Ming, Tang Xiaoxia, et al. Interaction between Ti-47Al-2Cr-2Nb alloy and  $Y_2O_3$  ceramic during directional solidification[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2010, 46(7): 890-896. (in Chinese)

- [11] 杨亚卓, 赵新青, 孟令杰. 低 Nb 含量 Ni-Ti-Nb 形状记忆合金的组织及相变特征[J]. 金属学报, 2005, 41(6): 627-632.

Yang Yazhuo, Zhao Xinqing, Meng Lingjie. Microstructure and transformation behavior of Ni-Ti-Nb shape memory alloys with low Nb content[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2005, 41(6): 627-632. (in Chinese)

- [12] 傅恒志, 郭景杰, 刘林, 等. 先进材料定向凝固[M]. 北京: 科学出版社, 2008: 566-569.

Fu Hengzhi, Guo Jingjie, Liu Lin, et al. Directional solidification and processing of advanced materials[M]. Beijing: Science Press, 2008: 566-569. (in Chinese)

#### 作者简介:

潘情(1987-) 男, 硕士研究生。主要研究方向: 金属凝固与组织控制。

Tel: 010-82316482

E-mail: pzq494@sina.com

张虎(1964-) 男, 博士后, 教授, 博士生导师。主要研究方向: 金属凝固与组织控制。

Tel: 010-82316958

E-mail: zhanghu@buaa.edu.cn

## Microstructural Characteristics of Directionally Solidified Alloys Ni-44Ti-5Al-2Nb-1Mo

PAN Qing, ZHENG Lijing, SANG Yurong, ZHOU Lei, LI Yan, ZHANG Hu \*

School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China

**Abstract:** Alloy Ni-44Ti-5Al-2Nb-1Mo (atomic fraction, %) is directionally solidified (DS) at a constant temperature (1 550 °C) in a range of withdrawal rates (0.3, 1.2, 3.0, 6.0, 18.0 mm/min) by liquid metal cooling technology. An investigation of the microstructural characteristics indicates that the DS processes do not affect the phase composition, but they do change the phase morphology of the alloy. The phase composition of DS samples remains the same as that of the as-cast specimen, which is composed of NiTi (B2),  $Ti_2Ni$  and Nb-rich  $Ti_2Ni$  phases. After DS,  $[100]$  becomes the preferred orientation in the NiTi matrix. With the withdrawal rate increasing, orientation  $[100]$  is significantly enhanced, and the solid/liquid interface morphology changes from coarse dendrite to cellular dendrite. At the same time, both the primary dendrite arm of NiTi and the precipitates are greatly refined. The directional dendrites and tiny precipitation distribution will be beneficial to the high temperature strength and room temperature ductility of the alloy.

**Key words:** intermetallic compound; alloy NiTiAl; directional solidification; microstructure; withdrawal rate