

文章编号: 1003-7837(2006)01-0031-05

Ti对热型连铸Cu-Al-Ni合金晶粒长大的阻碍作用

罗继辉, 黎沃光, 余业球

(广东工业大学材料与能源学院, 广东 广州 510006)

摘要:为阻止热型连铸Cu-Al-Ni合金在热加工过程中晶粒长大, 导致性能恶化, 可在合金中加入Ti细化晶粒。当含Ti质量分数为0.2%~0.4%时可形成细小的 χ 相, 能够有效细化晶粒。在900℃加热保温10 min, χ 相很容易在晶界处聚集, 阻止晶粒的运动, 从而阻止了晶粒的长大, 但同时使合金变得很脆。试样的拉伸试验表明, 对加Ti的合金, 其屈服应力升高, 对塑性变形的应变量没有影响。

关键词:热型连铸; Cu-Al-Ni合金; 细化晶粒; Ti

中图分类号: TG111.3 **文献标识码:** A

记忆合金应用广泛, 如记忆合金牙齿矫形丝已逐渐取代传统的不锈钢矫形丝, 在眼镜架、携带式电话机的天线和收音机架等方面的应用, 作为贮能材料和再生能源方面的利用也正在开发之中。

目前的记忆合金材料全部用NiTi合金, 价格昂贵。价格相对低廉的Cu基记忆合金, 如Cu-Al-Ni合金, 虽然在单晶状态下有良好的性能^[1], 但是在多晶状态下, 其塑性很低, 并且加工困难及疲劳寿命低等。其原因是Cu基记忆合金晶体的各向弹性系数相差很大, 导致变形时在晶界处形成应力集中, 引起晶间断裂。大量研究证明, 细化晶粒并不能提高其性能, 而强化合金织构, 则有可能消除晶界应力集中。采用热型连铸法可获得定向凝固组织, 减轻晶界对力学性能的有害影响。

热型连铸法是将定向凝固与连续铸造巧妙结合起来的新工艺。它是用加热的铸型代替普通的结晶器, 使铸型内的金属呈液态。然后用引锭杆将铸件引出, 在铸型外对铸件进行冷却, 使铸件定向凝固, 通过晶粒的竞争生长, 获得单晶或定向凝固组织。用热型连铸法制取的Cu-Al-Ni合金丝具有优良的机械性能和记忆性能^[1]。

合金在其后的应用中都要经过加热工序, 如热

处理、定形处理和热变形加工等, 这样可能导致晶粒长大、降低合金的性能^[2]。为阻止加热过程中晶粒长大, 加入Ti是一种很好的方法。关于Ti作用的研究^[3~5]表明, 加入Ti后可形成 χ 相组织, 晶粒明显细化, 而且合金晶粒的细化量随Ti含量的增加而增加, 机械性能得到改善, 疲劳寿命明显提高。合金在加热过程中, 由于 χ 相的阻碍, 使晶粒不再长大^[6~8]。但这些研究都是基于多晶合金, 有关在热型连铸定向凝固组织中加入Ti的作用, 还未见报道。

1 试验方法

1.1 Cu-Ti中间合金的熔炼

按照Cu-Ti合金相图, 将Cu与海绵Ti分按别质量分数70%和30%在真空感应炉中熔炼, 可获得Ti质量分数27.04%的中间合金。

1.2 合金丝的热型连铸

Cu-Al-Ni合金的基本成分的质量分数为: Al14%, Ni4%, 余为Cu。先将Cu和Ni加入用Ar保护的石墨坩埚内熔化, 熔化温度为1250℃, 待Ni熔化后, 降温至1150℃, 加入Al, 以减少Al的烧损。然后加入Cu-Ti中间合金, 保温, 搅拌均匀。当铸型

温度达到 1070℃时,压下液面控制棒,使液面升高,流入铸型.开动拉拔辊,将引锭棒缓慢拉出,把铸件带出铸型,同时开冷却水对铸件进行冷却,实现连续铸造.拉铸稳定后逐渐将速度上调至 480 mm/min.合金丝直径为 1.5 mm,其化学成分列于表 1.

表 1 合金丝的化学成分				
Table 1 Compositions of alloy wires				
试样号	元素质量分数/%			
	Al	Ni	Ti	Cu
1	13.92	3.97	0.1019	余量
2	13.93	3.92	0.1987	余量
3	13.95	3.96	0.3119	余量
4	13.92	3.94	0.4035	余量
5	13.93	3.96	—	余量

将试样在 900℃下分别依次保温 5, 10, 15, 20 min,以检验合金在加热过程中晶粒的长大状况.

2 试验结果及讨论

2.1 铸态组织

2.1.1 晶粒形貌

图 1 是没有加 Ti 和加 Ti 试样的铸态组织形貌.图 1(a)是没有加 Ti 的铸态组织形貌,从图 1(a)可以清晰地看出平行的晶界,晶粒较粗大,没有析出物.图 1(b)显示晶界处和晶粒内聚集黑色粒状 χ 相,这些小颗粒勾勒出细长的晶粒.图 1(c)显示晶粒数目开始明显增多,图 1(d)显示晶粒已不规则,晶粒更加细化.图 1(d)与图 1(a)比较,可以看出柱状晶不完整,晶界开始相交,形成了许多细小、两端尖角的柱状晶粒.从图 1(e)同样可以看出细长的晶粒,晶界已不平行.说明加入 Ti 后,晶粒明显细化.

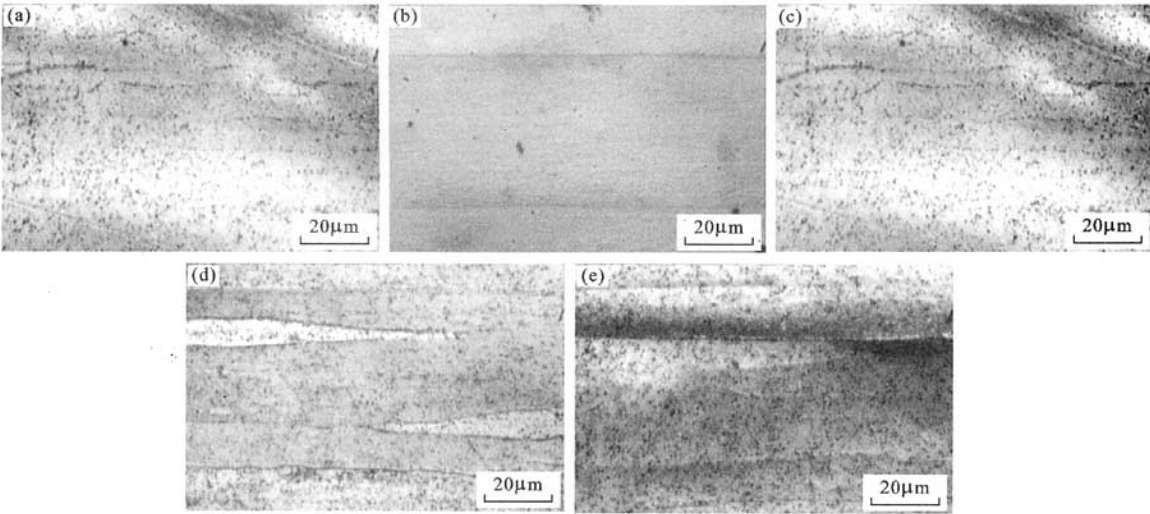


图 1 Ti 含量对铸态组织的影响
(a) — 不加 Ti; (b) — $w(\text{Ti})=0.1\%$; (c) — $w(\text{Ti})=0.2\%$; (d) — $w(\text{Ti})=0.3\%$; (e) — $w(\text{Ti})=0.4\%$

Fig. 1 Effects of Ti addition on as cast structure

2.1.2 χ 相形态

χ 相是 L2_1 型有序相 $(\text{CuNi})_2\text{TiAl}$ 等量于 $(\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_2\text{TiAl}^{[9-10]}$.当 $w(\text{Ti})>0.38\%$ 时,会出现 χ_{L} 相;当 $w(\text{Ti})>0.05\%$ 时,就会出现 χ_{S} 相^[5]. χ_{L} 和 χ_{S} 是基于它们的尺寸和形状区分的.从图 2 可以看出 χ 相呈星形或多边形形貌,当 $w(\text{Ti})=0.1\%$

时, χ 相呈星形,如图 2(a)所示.当 $w(\text{Ti})=0.2\%$ 时,出现的 χ 相呈四边形,如图 2(b)所示.图 2(c)显示 χ 相呈六边形形貌.随 Ti 含量增加, χ 相的数量亦相应增加.由于热型连铸冷却速度较快,所以 χ 相非常细小,约 1 μm .因此,加入少量 Ti($w(\text{Ti})=0.3\%\sim 0.4\%$),就可以阻碍晶粒的长大.

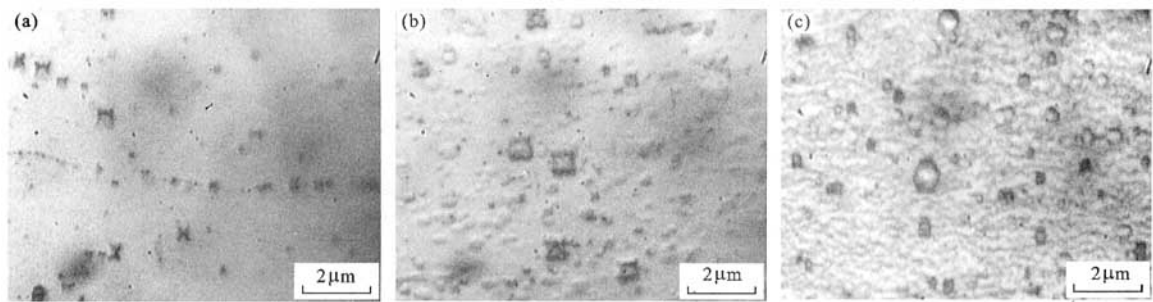


图 2 铸态下 χ 相形貌
(a) — $w(\text{Ti})=0.1\%$; (b) — $w(\text{Ti})=0.2\%$; (c) — $w(\text{Ti})=0.3\%$
Fig. 2 Morphology of as cast χ -phase

2.2 热处理后的组织

2.2.1 晶粒形貌

试样在 900℃ 保温 5, 10, 15, 20 min 时, 具有相同的组织及形貌, 只是保温 10 min 时, 试样的组织及形貌最明显. 图 3 显示在 900℃ 保温 10 min 的组织. 没有加 Ti 时, 铸态中的柱晶晶界完全消失, 晶粒已长得很大, 如图 3(a) 所示. 当 $w(\text{Ti})=0.2\%$ 时, 图 3(b) 显示有一个很细的晶粒, 但还是保持着定向组织, 晶界上聚集了 χ 相, 使晶界更加清晰. 图 3(c) 中小颗粒勾勒出的细长晶粒更加清楚, 形成较平行的

晶界, 晶粒没有出现长大现象. 图 3(d) 显示出的晶粒也很细长, 晶界清晰可辨, 同样也保持着定向组织的结构.
经热处理的试样, 其晶粒没有明显长大的现象. 通过观察发现: $w(\text{Ti})=0.3\%$ 和 $w(\text{Ti})=0.4\%$ 的试样, 阻碍晶粒长大明显, 晶粒内 χ 相聚集, 尤其在晶界处聚集更多. 对 χ 相的研究表明^[3]: 在 Cu-Al-Ni-Ti 合金中, 当富 Ti 的 χ 相与晶界交互作用达到平衡时, 即晶粒长大的驱动力等于晶界的钉扎力时, 晶粒停止长大.

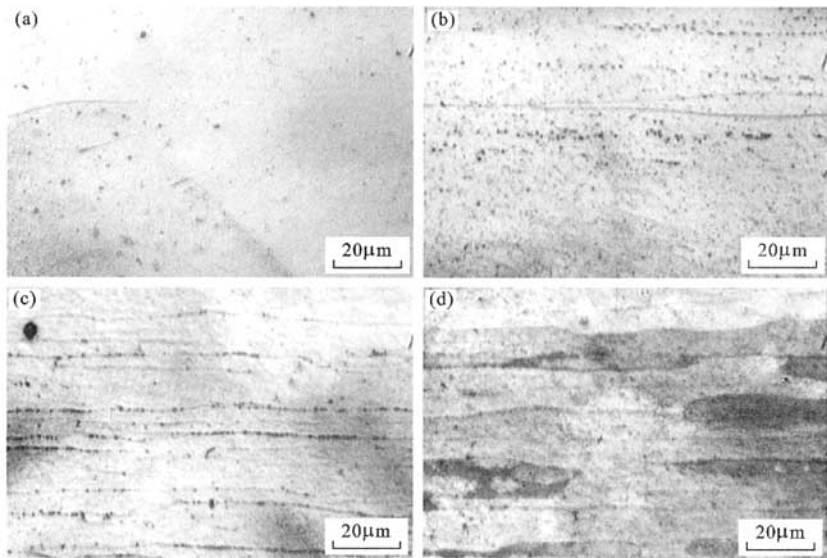


图 3 Ti 含量对晶粒长大的影响
(a) — 不加 Ti; (b) — $w(\text{Ti})=0.2\%$; (c) — $w(\text{Ti})=0.3\%$; (d) — $w(\text{Ti})=0.4\%$
Fig. 3 Effects of Ti addition on grain growth

2.2.2 χ 相形态

图4是在900℃保温10 min热处理后 χ 相的形貌.图4显示 χ 相颗粒连成线状,排列得较为整齐,

颗粒形状不规则,有些近似圆形.据报道^[5],经过高温热处理后, χ_L 相会发生球化.

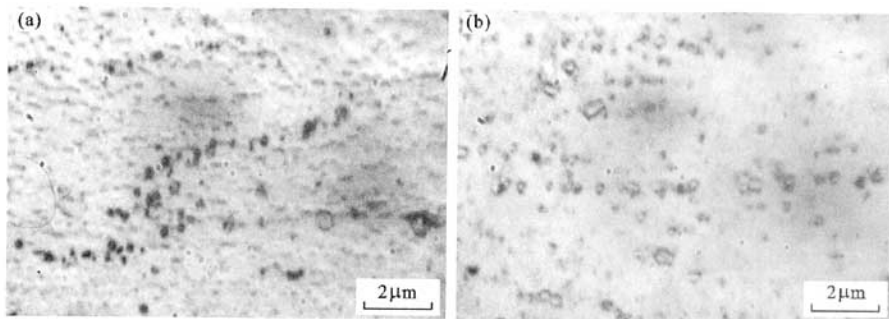


图4 钛含量不同时热处理后 χ 相形貌

(a) — $w(\text{Ti}) = 0.2\%$; (b) — $w(\text{Ti}) = 0.3\%$

Fig. 4 Morphology of χ -phase at different content of Ti after heat treatment

2.3 拉伸试验

图5是不含Ti和含Ti质量分数0.4%的试样拉伸试验曲线.从图5可以看出,加入Ti后合金的屈服应力升高,从250 MPa提高到430 MPa,而屈服的应变基本相同,都出现在2.5%~10.5%.由

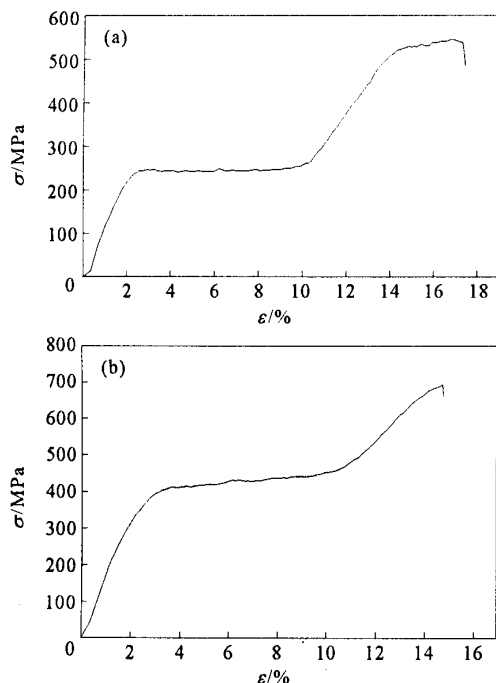


图5 含Ti与不含Ti合金的拉伸曲线

(a) — 不含Ti; (b) — $w(\text{Ti}) = 0.4\%$

Fig. 5 Tensile curve of alloys

于应变变量是 $\beta_1 \rightarrow \gamma_1'$ 马氏体变体之间转变的反映,因此,应变变量不变,说明Ti的加入不影响合金中的相变.

经900℃热处理后,试样变脆,强度下降.从图3(b~d)中可观察到试样经热处理后, χ 相颗粒在晶界处聚集,削弱了晶界的强度,使材料变脆.因此,热型连铸加Ti与普通铸造加Ti获得的效果不同:普通铸造工艺凝固速度慢,晶粒粗大,性能差,加Ti后能显著细化晶粒,提高性能.普通铸造工艺的 χ 相颗粒较大,重新加热不容易发生聚集.热型连铸凝固速度快,基体的晶粒和 χ 相颗粒都极大地细化, χ 相的颗粒一般为几微米^[5],重新加热后很容易发生聚集,而且大多数聚集在晶界,这样大大降低了强度.

3 结 论

(1)在热型连铸凝固速度快的条件下,合金中Ti的质量分数为0.4%,可使铸态下晶粒显著细化,屈服应力升高,但对塑性变形的应变变量没有影响.

(2)Ti形成的 χ 相颗粒尺寸小,在加热过程中容易在晶界上聚集,阻止晶粒的长大.

(3)加热后 χ 相在晶界的聚集,使合金变脆.

参考文献:

- [1] 黎沃光,陈先朝,余业球,等.热型连铸法制取CuAlNi形状记忆合金丝[J].功能材料,2000,31(6):605-607.
- [2] Motoyasu G, Kaneko M, Soda H, et al. Continuously

- cast Cu-Al-Ni shape memory wires with an unidirectional morphology[J]. *Metallurgical And Materials Transactions*, 2001, 32A(3): 585-593.
- [3] Adachi K, Shoji K, Hamada Y. Formation of χ phase and origin refinement effect in Cu-Al-Ni shape memory alloys added with titanium[J]. *ISIJ International*, 1989, 29(5): 378-387.
- [4] Hurtado, Van J, Humbeeck, et al. Effect of χ -phase precipitation on elastic modulus of Cu-Al-Ni-(Ti)-(Mn) shape memory alloys[J]. *Materials Transactions JIM*, 1996, 37(7): 1371-1378.
- [5] Hurtado, Ratchev P, Van J, et al. A fundamental study of the χ -phase precipitation in Cu-Al-Ni-Ti-(Mn) shape memory alloys[J]. *Acta Materialia*, 1996, 44(8): 3299-3306.
- [6] 司乃潮, 郭海英. 晶粒细化在铜基形状记忆合金中的作用[J]. *机械工程材料*, 1997, 10: 40-43.
- [7] Matsuoka S, Hasebe M, Oshima R. Improvement of ductility of melt spun Cu-Al-Ni shape memory alloy ribbons by addition of Ti or Zr[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1983, 22(8): 528-530.
- [8] Sure G N, Brown L C. The fatigue properties of grain refined β -CuAlNi strain-memory alloys [J]. *Scripta Metallurgica*, 1985, 19(4): 401-404.
- [9] Elst R, Van J, Humbeeck, et al. Grain refinement of Cu-Zn-Al and Cu-Al-Ni by Ti addition[J]. *Materials Science and Technology*, 1988, 4(7): 644-647.
- [10] Adachi K, Hamada Y, Tagawa Y. Crystal structure of the χ -phase in grain-refined Cu-Al-Ni-Ti shape memory alloys[J]. *Scripta Metallurgica*, 1987, 21(4): 453-458.

Effects of Ti addition on grain growth of Cu-Al-Ni alloy cast by heated mold continuous casting process

LUO Ji-hui, LI Wo-guang, YU Ye-qiu

(Faculty of Material and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Ti is added to Cu-Al-Ni alloys cast by heated mold continuous casting process in order to prohibit grain growth during heating, which would cause performance degradation. Tiny χ -phase forms in $w(\text{Ti}) = 0.2\% - 0.4\%$ addition. The χ -phase particles disperse in grain boundary and inside the grains, thus stop the grain boundary movement. The χ -phase aggregate in the grain boundaries easily after heating at 900°C holding 5—20 min, resulting in alloy brittle. Tensile tests show that with Ti addition, yield stress increases while plastic strain remains no change.

Key words: heated mold continuous casting; Cu-Al-Ni alloy; refined grain; Ti