

# 真空感应熔炼用石墨坩埚对 $\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{44}\text{Nb}_9$ 形状记忆合金质量的影响

The Influence of Crucible Graphite on the Quality of  $\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{44}\text{Nb}_9$  Shape Memory Alloys During the Vacuum Induction Melting Process

杨根林, 王二敏, 韩 劲, 倪志铭

YANG Gen-lin, WANG Er-min, HAN Jin, NI Zhi-ming

(北京航空材料研究院, 北京 100095)

(Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

**摘要:** 研究了三种不同种类的石墨坩埚进行真空感应熔炼  $\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{44}\text{Nb}_9$  形状记忆合金。一种是低密度的挤压石墨材料, 另外两种是不同孔隙度和纯净度的等静压石墨材料, 并且用纯 Ni, Ti 和 Nb 原材料进行  $\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{44}\text{Nb}_9$  形状记忆合金熔炼。采用低等级、低密度石墨坩埚进行熔炼, 合金铸锭的碳含量会升高; 选用高密度、高纯净度的石墨坩埚可以获得较好质量的合金铸锭。

**关键词:**  $\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{44}\text{Nb}_9$ ; 形状记忆合金; 真空感应熔炼; 石墨坩埚

中图分类号: TG224 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2011)11-0051-02

**Abstract:** The performance of three different kinds of crucible graphite materials used during vacuum inductive melting of  $\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{44}\text{Nb}_9$  shape memory alloys (SMAs) was explored. One low-density extruded graphite and two isostatically pressed graphite-materials with different porosity and purity were used for melting  $\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{44}\text{Nb}_9$ -SMAs from pure Ni, Ti and Nb raw materials. The use of a low grade, lower density graphite crucible led to a high carbon contamination of the alloy ingot. Much better results were obtained using graphite crucibles with higher density and higher purity.

**Key words:**  $\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{44}\text{Nb}_9$ ; shape memory alloy; vacuum induction melting; graphite crucible

$\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{44}\text{Nb}_9$  (下面简称 NiTiNb) 形状记忆合金的主要特点是经变形后可以获得宽滞后, 这种宽滞后记忆合金在室温既能存储又能工作, 用其制造的连接件和紧固件, 安装方便快捷, 主要用于航空航天、船舶舰艇和海上石油平台等方面的管路系统连接。

大量的研究报道了<sup>[1-3]</sup>, NiTiNb 合金的显微组织、性能及记忆功能, 但对于合金的熔炼和铸造方面的报道非常少<sup>[4,5]</sup>。合金的铸造是最实际并且最基础的技术。NiTiNb 合金的相变温度对合金成分的变化非常敏感, 合金中 Ni 含量的微小变化就会导致合金的相变温度的大幅度变动。NiTiNb 合金熔炼时, Ti 在高温下非常活跃, 极易和 C, O 等元素起反应形成化合物导致基体中 Ni/Ti 比例的变化, 从而影响合金的相变温度。所以, 为获得组织均匀、一致的合金铸锭, 必须确定可行的熔炼工艺过程。

NiTiNb 合金主要的熔炼工艺为真空感应熔炼, 该熔炼用到的坩埚材料有很多种, 最常用的耐火材料

为石墨。现在, 市场上石墨的种类很多, 我们也不清楚这些坩埚材料对 NiTiNb 合金铸锭的质量有什么影响。本工作主要选择不同强度、密度、孔隙度和纯净度的三种石墨坩埚进行 NiTiNb 合金真空感应熔炼, 研究了石墨坩埚对合金纯净度和组织的影响。

## 1 实验方法

NiTiNb 合金用 10kg 真空感应炉进行熔炼, 熔炼用的原材料为纯度 99.99% (质量分数, 下同) 的 Ti 棒、99.96% 的镍板、99.98% 的铌块。熔炼用的坩埚为外径 90mm、壁厚 8mm 的石墨坩埚, 每种类型的石墨坩埚分别熔炼 5kg 的合金铸锭。每个坩埚熔炼前都要用 NiTiNb 合金返回料洗炉。C 含量用铸锭去除氧化皮后车加工所取的试末进行测试, O 含量用铸锭上车取的  $\phi 3\text{mm} \times 10\text{mm}$  的试样测试。合金中的氧、碳含量分别由氮/氧分析仪 (TC-436A2) 和碳/硫分析仪

(CS-244)分析确定。合金铸锭的显微组织分析在JSM-5600LV扫描电镜上进行,加速电压20kV。

坩埚是用三种不同种类的石墨加工的,它们分别用I, II和III来表示,加工坩埚的石墨的性能如表1所示。坩埚I是挤压成型的石墨材料,它的密度和强度低,纯净度好,孔隙度较高;坩埚II是等静压成型的石墨材料,其密度和强度比坩埚I的高,纯净度较好,但是孔隙度比坩埚I的高;坩埚III是价格较高的等静压成型的石墨材料,其强度和密度最高,孔隙度最小,纯净度最好。

表1 加工坩埚I, II和III的石墨材料的性能

Table 1 Properties of the graphite materials used for crucibles I, II and III

	Density/ ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	Compression strength/MPa	Porosity /%	Purity /%
Crucible I	1.72	52	15	0.09
Crucible II	1.76	77	18	0.06
Crucible III	1.85	101	9	0.03

## 2 实验结果和讨论

### 2.1 化学成分

NiTiNb合金化学分析(C和O的含量)的结果如表2所示。从表2可以看出,三种合金铸锭的O含量都差不多,虽然较原材料中总的O含量有所升高,主要因为熔炼时保护气氛中的氧气进入合金溶液中,导致合金中O含量的升高,与熔炼所用的石墨坩埚无关。石墨坩埚主要对合金中的C含量有很大的影响,如表2所示,坩埚I熔炼合金的C含量比另外两种坩埚的都高,这主要因为坩埚I的密度较低、纯净度差,熔炼过程中坩埚表面的石墨与Ti反应,进入合金溶液中,导致合金的碳含量升高;另外,因为坩埚的强度低、孔隙度大,在浇注过程中,浇口附近由于受热不均匀会

产生裂口,这会导致破裂的石墨随着合金溶液进入锭模中,使合金受到污染,合金的C含量也会升高。坩埚II熔炼合金的C含量比坩埚III的高,其原因和上面的相同。

表2 坩埚熔炼合金铸锭C和O的含量(质量分数/%)

Table 2 Oxygen and carbon concentration of NiTiNb ingots produced in the crucibles(mass fraction/%)

	Crucible I	Crucible II	Crucible III
C	0.087	0.055	0.042
O	0.031	0.032	0.029

### 2.2 显微组织

NiTiNb合金铸态组织由含有少量Nb的Ni-Ti基体相和含Nb在80%(原子分数)左右的富Nb相组成,其中富Nb相和Ni-Ti基体相以共晶形式存在。根据合金中C,O含量多少,还存在少量黑色脆性的成分近似 $(\text{Ti}, \text{Nb})_4\text{Ni}_2\text{O}$ 的氧化物和 $(\text{Ti}, \text{Nb})\text{C}$ 的碳化物夹杂,并且黑色块状物绝大部分在初生的NiTi基体相的边界形成,并和NiTi与Nb的共晶组织混杂在一起。王二敏等<sup>[6]</sup>的研究发现,当合金中杂质C,O含量较高时,才明显出现此黑色块状物。图1显示NiTiNb合金的铸态显微组织,图1(a),(b),(c)分别表示坩埚I, II, III熔炼合金的显微组织。从图1(a)可以看出,组织中有大量的黑色块状物,这是因为采用坩埚I进行熔炼时,由于坩埚材料的密度低、纯净度差,而且强度也偏低,熔炼过程中石墨坩埚中的碳与合金溶液中的Ti反应,形成黑色碳化物杂质进入合金溶液中,这些黑色块状物使合金的记忆效应受到影响,导致合金的相变点产生较大波动。相对图1(a)来说,图1(b)中的黑色块状物的数量要少、尺寸也有所减小,这是因为坩埚II材料的强度、密度、纯净度比坩埚I的要好,熔炼过程中,坩埚表面的碳进入合金溶液中的少,所形成的黑色碳化物夹杂也较图1(a)中的数量少、尺

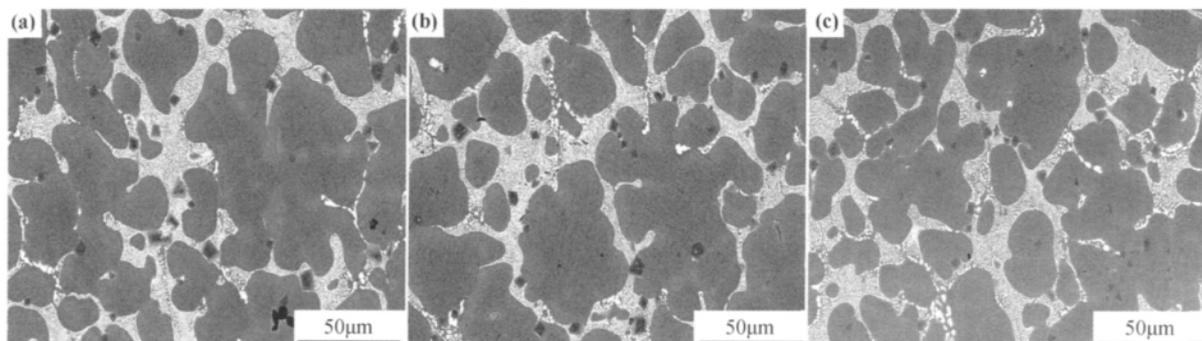


图1 NiTiNb合金的铸态显微组织 (a)坩埚I熔炼;(b)坩埚II熔炼;(c)坩埚III熔炼

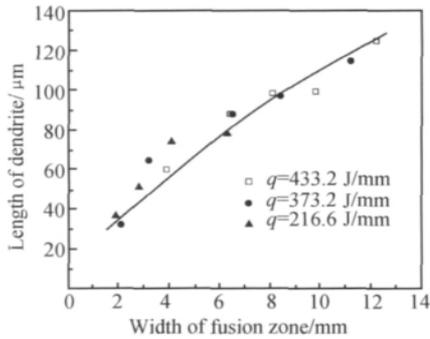


图5 树枝晶尺寸与熔宽的关系

Fig. 5 The relationship between the dendritic length and width of fusion zone

## 参考文献

- [1] 洪润洲,周永江,姚惟斌. 时效工艺对 ZL101A 合金性能的影响[J]. 材料工程,2004,(10):39-41.
- [2] 宋亮,范鹏,邹勇志,等. 微合金化对 Al-7Si%合金组织与时效行为的影响[J]. 铸造技术,2007,28(5):669-672.
- [3] ZHANG D L, ZHEN L H, JOHN D H St. Effect of solution treatment temperature on tensile properties of Al-7Si-0.3Mg alloy[J]. Material Science and Technology,1998,14:619-625.
- [4] 陈忠伟,介万其. 熔体过热对 Al-7%Si-0.50%Mg 合金的显微组织和力学性能的影响[J]. 铸造,2001,50(12):724-727.
- [5] STEEN W M. Arc augmented laser processing of materials [J]. Journal of Applied Physics,1980,51(11):5636-5641.
- [6] STEEN W M, EBOO M. Arc augmented laser welding[J]. Metal Construction,1979,11(7):332-333.

- [7] BAGGER C, OLSEN F O. Review of laser hybrid welding[J]. Journal of Laser Applications,2005,17(1):2-14.
- [8] 贺地求,邓航,周鹏展. 2219 厚板搅拌摩擦焊组织及性能分析[J]. 焊接学报,2007,28(9):13-16.
- [9] 余阳春,王春明,邓玉平,等. YAG-MIG 复合焊接 ZL114A 铝合金的接头组织与性能研究[J]. 激光技术,2008,32(6):601-604.
- [10] 季亚娟,马翔生,梁国红,等. ZL114A 铸铝搅拌摩擦焊接头性能[J]. 焊接,2005,(3):8-12.
- [11] LIU H. Tensile properties and their heterogeneity in friction stir welded joints of a strain hardened aluminum alloy [J]. Joining and Welding Research Institute,2002,31(2):193-199.
- [12] 周鹏展,李东辉,贺地求,等. 2219-T87 厚板搅拌摩擦焊沿厚度方向的性能差异[J]. 焊接学报,2007,28(10):5-8.
- [13] 徐韦锋,刘金合,梁国红,等. 厚板铝合金搅拌摩擦焊接头显微组织与力学性能[J]. 金属学报,2008,44(11):1044-1048.
- [14] 张利民,杨志怀,张蓉,等. 熔体超温处理对 ZL114A 凝固组织的影响[J]. 铸造,2009,58(4):338-340.

基金项目:国家重大基础研究项目(61362)

收稿日期:2010-07-15;修订日期:2011-01-10

作者简介:陈国珠(1986-),女,硕士研究生,从事钛合金及铝合金等显微组织分析研究工作,联系地址:湖北武汉华中科技大学材料与工程学院材料成形与模具技术国家重点实验室(430074),E-mail:wdxzhu@126.com

通讯作者:肖建中,男,教授,博士生导师,联系地址:湖北武汉华中科技大学材料与工程学院材料成形与模具技术国家重点实验室(430074),E-mail:jzxiao@mail.hust.edu.cn

\*\*\*\*\*

(上接第 52 页)

寸要小。图 1(c)中几乎没有黑色块状物,这说明采用静压成型的高强度、高密度、孔隙度小、纯净度高的石墨材料制造的坩埚Ⅲ,在熔炼 NiTiNb 记忆合金过程中,坩埚表面的碳进入合金溶液中非常少,坩埚的浇口也比较平滑,没有碎裂和破损的痕迹。实验结果表明,采用高等级、高密度和高纯净度的石墨坩埚,可以进行 NiTiNb 记忆合金熔炼,也能够获得高质量的 NiTiNb 记忆合金铸锭。

### 3 结论

(1)石墨坩埚可以进行 NiTiNb 形状记忆合金真空感应熔炼。

(2)在原材料和熔炼条件相同的条件下,选用等静压成型的高密度、高强度、高纯净度的石墨坩埚可以熔炼出高质量的 NiTiNb 合金铸锭。

## 参考文献

- [1] PIAO M, MIAZAKI S C, OTSUKA K, et al. Effects of Nb addi-

tion on the microstructure of Ti-Ni alloys[J]. Mater Trans JIM, 1992,33(4):337-349.

- [2] ZHAO L C, DUERIG T W, JUSTI S, et al. The study of Niobium-rich precipitates in a Ni-Ti-Nb shape memory alloy[J]. Scr Metall Mater,1990,24(2):221-225.
- [3] 张春生. Ni-Ti-Nb 宽滞后记忆合金的组织结构和形变马氏体的稳定性[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,1991.
- [4] FRENZEL J, ZHANG Z, NEUKING K. High quality vacuum induction melting of small quantities of NiTi shape memory alloys in graphite crucibles[J]. Journal of Alloys and Compounds,2004,385(1-2):214-223.
- [5] ZHANG Z, FRENZEL J, NEUKING K, et al. On the reaction between NiTi melts and crucible graphite during vacuum induction melting of NiTi shape memory alloys[J]. Acta Materialia,2005,53(14):3971-3985.
- [6] 王二敏,赵伟彪,赵振业,等. Ni47Ti44Nb9 记忆合金的显微组织和相组成[J]. 稀有金属,1999,23(4):31-33.

收稿日期:2010-01-05;修订日期:2011-04-15

作者简介:杨根林(1975-),男,高级工程师,硕士,研究方向为金属材料,联系地址:北京 81 信箱 72 分箱(100095),E-mail:genlin.yang@biam.ac.cn