

NiAl-1.5at%W 共晶合金定向凝固 组织控制与 W 介纳米丝形貌

任海果, 王文佳, 高建军, 阎光明, 赵志龙

(西北工业大学, 陕西 西安 710072)

摘要: 在 300 K/cm 的温度梯度条件下, 实施不同抽拉速率下的 NiAl-1.5at%W 共晶合金定向凝固。分析研究抽拉速率对 W 纤维相间距、纤维相尺寸的影响规律。并使用盐酸双氧水溶液对 NiAl 基体进行选择性溶解, 制备出当量直径小于 500 nm 的钨纤维丝束。结果表明: 随着抽拉速率的增大, W 纤维相截面形状圆度增加, W 纤维相间距和 W 纤维相截面当量直径均减小, 两者的比值在 6.12 到 7.54 之间。经选择性溶解获得的 W 纤维具有多样的三维形貌, 呈现出薄带状、珍珠串状和搭接状, 发现其形貌与抽拉速率有关。

关键词: 介纳米金属丝; 定向凝固; 共晶合金; 选择性溶解

中图分类号: TG146.4⁺11

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)01-0222-05

稀贵金属纳米丝是制备微传感器、场发射电极、磁记忆系统等的关键材料^[1]。目前, 金属纳米丝的制造主要是通过金属模板的化学沉积或电化学定向沉积合成^[2]。模板沉积法的主要缺点是界面反应以及去除模板过程中的结构损害。最近, 德国学者 Hassel 等人提出了基于复相共晶定向凝固, 再结合选择性腐蚀制备金属纳米丝阵列和纳米孔列 DSW 复合工艺^[3,4]。原则上可以利用该项技术通过 NiAl 基体中添加不同的单质金属 X (Mo, W, Re, Cr 等) 制备出各种稀贵金属单晶纳米丝。作者所在的项目组前期针对 NiAl-1.5at%Re 共晶合金开展了一些初步的研究工作, 腐蚀制备出长度达 130 μm , 丝径约 500 nm 的钨丝束^[5]。准确而言纳米丝的丝径应该小于 100 nm, 小于 1 μm 但又大于 100 nm 的属于介纳米丝。因此, 该项技术应属于介纳米丝制备技术。介纳米丝具有优异的可再加工性, 如可利用电解法修蚀成所需锥度的锋锐尖端, 甚至可在其表面电镀其它材料^[4,6]。

本研究工作所关注的是 W 纤维相尺度的控制以及 W 纤维丝形貌的选择问题。为此, 本工作拟探究在恒定温度梯度下, 抽拉速率对 NiAl-1.5at%W 共晶合金 W 纤维相间距、相尺寸的影响规律, 以及经选择性溶解 NiAl 基体后 W 纤维相三维形貌特征, 为深入认识 NiAl-1.5at%W 共晶组织控制方案以及 DSW 复合工艺的优化奠定基础^[7,8]。

1 实验

实验时使用的原材料是 Ni (99.99%), Al (99.99%) 和 Ni-W 中间合金。按照 NiAl-1.5at%W 共晶成分分配比称取材料, 经高真空电弧熔炼, 线切割成所需试棒 $\Phi 6 \text{ mm} \times 80 \text{ mm}$ 。将经超声波清洗的试棒装入刚玉管中, 采用 Bridgman 感应加热定向凝固。实验时, 加热体温度为 $1700 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$, 测定温度梯度为 300 K/cm, GaInSn 液态金属冷却。选取 5 组抽拉速率分别为 8、15、20、25 和 35 $\mu\text{m/s}$ 。选择性腐蚀 NiAl 基体, 选取的腐蚀液为 3.2% HCl 和 3% H_2O_2 的混合溶液。

采用 Lecia DM400M 显微镜及 SISC IASV8.0 金相图像分析软件观察组织并测定相特征尺寸。采用日产 JSM-6390A 型扫描电子显微镜进行组织细致分析。

2 结果及讨论

2.1 NiAl-1.5at%W 共晶合金微观组织及其 W 纤维相特征尺度

抽拉速率分别为 8 和 15 $\mu\text{m/s}$ 试样的金相组织照片见图 1。从图 1 可以看到, 镶嵌于 NiAl 基体中的 W 纤维相相互平行生长, 并且随抽拉速率的提高, W 相间距明显减小。W 纤维相呈断续状, 并且随抽拉速率的提高纤维相长度减小。抽拉速率为 8 $\mu\text{m/s}$ 时(图 1a), W 纤维相平均长度为 6.12 μm ; 抽拉速率为 15 $\mu\text{m/s}$

收稿日期: 2015-04-14

基金项目: 国家自然科学基金 (51374173)

作者简介: 任海果, 女, 1967 年生, 讲师, 西北工业大学机电学院, 陕西 西安 710072, 电话: 029-88493498, E-mail: rhglq1@nwpu.edu.cn

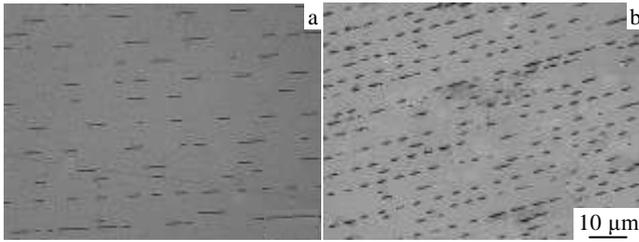


图 1 不同抽拉速率下定向凝固 NiAl-1.5at%W 共晶合金试样纵截面金相组织照片

Fig.1 Metallographic photos of longitudinal section for directionally solidified NiAl-1.5at%W samples with different drawing rates: (a) 8 μm/s and (b) 15 μm/s

时(图 1b), W 纤维相平均长度约为 5.89 μm。

为了更为细致地观察 NiAl-1.5at%W 共晶相组织, 经 68% 甘油+16% HNO_3 +16% HF (体积分数)的混合溶液腐蚀试样 5 min, 采用扫描电子显微镜观察, 并测量 W 纤维相截面尺寸, 结果见图 2。图 2a、图 2b 和图 2c 分别为 8, 25, 35 μm/s 抽拉速率下 NiAl-1.5at%W 共晶试样横截面 SEM 照片。照片中左上角为放大倍数 3 万倍的 W 纤维相局部放大照片。从 W 相局部放大照片发现: 抽拉速率为 8 μm/s 时, W 纤维相截面形状近于四边形(图 2a); 当抽拉速率为 15 μm/s 时, W 纤维相截面形状近于椭圆(图 2b); 而当抽拉速率为 25 μm/s 时, W 纤维相截面形状趋近圆形(图 2c)。即随着抽拉速率的提高, W 纤维相截面圆度明显增加。

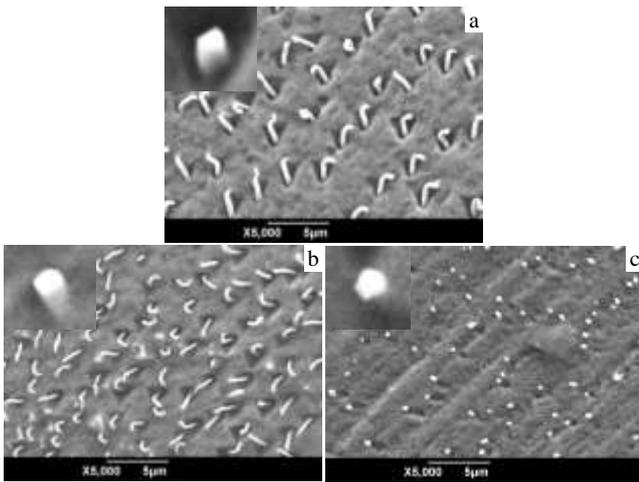


图 2 不同抽拉速率下 NiAl-1.5at%W 共晶合金试样横截面的 SEM 照片以及 W 纤维相放大照片

Fig.2 SEM images of cross section of NiAl-1.5at%W eutectic sample at different drawing rates and local enlarged images of W fiber phase (inset): (a) 8 μm/s, (b) 25 μm/s, and (c) 35 μm/s

定量金相分析测量结果见表 1。表中所列 W 纤维相尺寸是当量直径, 即采用横截面积相等的圆的直径作为 W 纤维相的尺寸。测量结果表明: 随着抽拉速率的增加, W 纤维相的间距减小, W 纤维相尺寸也随之减小, 只是后者减小的幅度较小。抽拉速率(R)与 W 纤维相的间距(λ)、W 纤维相尺寸(a)的关系以对数的形式表示于图 3。 $\log R$ - $\log \lambda$ 数据点经线性拟合可得到如下关系:

$$\lambda^2 R = 135.723 (\mu\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}) \quad (1)$$

式(1)符合 Jackson-Hunt 模型^[8]。J-H 模型是在考虑相分布的扩散要求和界面形成的能量要求两者之间的平衡条件下, 得到的生长速率(R)和相间距(λ)之间的关系。虽然 J-H 模型是在分析层片状规则共晶体生长规律时得到的模型, 但是对于纤维状 NiAl-1.5at%W 共晶合金同样适用。同时也说明: 实验中所采用的抽拉速率近于凝固界面生长速率。

同理, $\log R$ - $\log a$ 数据点经线性拟合, 可得 W 纤维相尺寸(a)与抽拉速率(R)的关系式:

$$a^2 R = 3.026 (\mu\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}) \quad (2)$$

由式(2)可知, 拟获得尺寸更小的纤维相组织需进一步提高抽拉速率, 但是 NiAl-1.5at%W 共晶合金的生长存在溶质原子的富集和扩散相互平衡的问题。在温度梯度保持基本不变的条件下, 随着抽拉速率的增加,

表 1 不同抽拉速率下 W 纤维相间距及其相尺寸
Table 1 Spacing and size of the W fiber phase at different drawing rates

Drawing rate, $R/\mu\text{m s}^{-1}$	8	15	20	25	35
Fiber spacing, $\lambda/\mu\text{m}$	3.74	2.91	2.60	2.33	1.97
Fiber size, $a/\mu\text{m}$	0.496	0.422	0.389	0.362	0.322

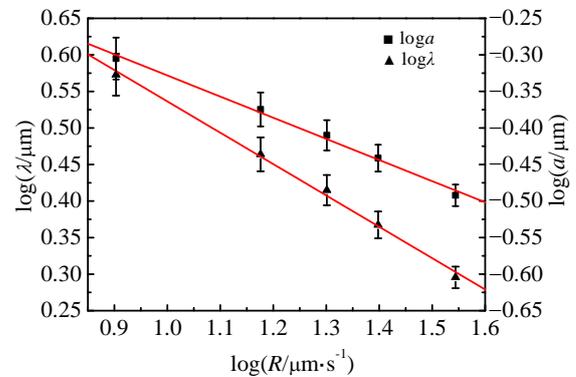


图 3 抽拉速率 R 与 W 纤维相相间距 λ 和尺寸 a 的关系
Fig.3 Relationship of drawing rates R with the spacing λ and size a of W fiber phase

冷却速率增大，固/液界面前沿溶质原子只能近距离扩散，W 纤维相尺寸和间距减小。由于扩散距离的局限，从金相分析结果来看，断续状纤维组织增多。采用较高的抽拉速率（60 μm/s）时，已无法获得稳定的共晶组织。从而也就无法获得高长/径比的 W 纤维。

将式（1）与式（2）相比，可得到 λ/a 的比值，比值在 6.12 到 7.54 之间，由此可更直观地看到，两者的相关性。W 纤维相相间距的减小也伴随着 W 纤维相当量直径的减小。

2.2 NiAl 基体的选择性溶解及其 W 纤维形貌

NiAl 相和 W 相在 3.2% HCl 和 3% H₂O₂ 的混合溶液中的腐蚀电位分别为： $E_{NiAl}=0.04\text{ V (SHE)}$ ； $E_W=0.5\text{ V (SHE)}$ 。为了选择性溶解 NiAl 基体，同时要避免钨纤维的溶解则腐蚀电位要接近于 0 V。W 具有较高的腐蚀电位，在没有外加电压时 W 很难被氧化。因此将试样浸入腐蚀液中腐蚀时 NiAl 相溶解，而 W 纤维相得以保留。

图 4 为在 8、15 和 25 μm/s 3 种抽拉速率下制备的 NiAl-1.5at%W 共晶试样浸入腐蚀液腐蚀 0.5 h 后得到的 W 纤维形貌。从图 4a1、图 4b1 和图 4c1 看到，NiAl 被腐蚀掉后形成的 W 纤维覆盖在试样横截面的表面，W 纤维长短不一（长度在 80~100 μm），W 纤维倒伏的原因是缺乏支撑。W 纤维形貌细节见图 4a2、图 4b2 和图 4c2。当抽拉速率为 8 μm/s 时（图 4a2），W 纤维呈薄带状；抽拉速率为 15 μm/s 时（图 4b2），W 纤维趋于棒状，但是相当数量的 W 纤维棒呈现出断续的“珍珠串”状；当抽拉速率为 25 μm/s 时（图

c2），W 纤维圆棒规则性增加，但是观察到部分相邻的 W 纤维棒在末端出现连通性地“搭接”（如图 4c2 中箭头所示）。

在前面金相分析时，浅腐蚀观察到的近于四边形 W 纤维相截面形状（抽拉速率为 8 μm/s 时），经选择性溶解基体看到的 W 纤维三维形貌实际上是薄带状。此外，盐酸加双氧水腐蚀液对 W 纤维几乎没有损伤，Hassel 项目组的工作也证实了这一点^[3]，W 纤维的形貌是由凝固过程所控制。为了进一步佐证这种说法，对选择性腐蚀前后 W 纤维相尺寸（50 组数据）进行对比分析，测量数据如表 2 所示。

从表 2 中的数据对比来看，选择性腐蚀反应前后 W 纤维相的尺寸几乎没有变化，这说明腐蚀液在选择性腐蚀的过程中对 W 纤维没有发生明显的腐蚀或“刻蚀”。在抽拉速率较慢时，溶质有充分时间扩散，W 纤维呈带状，不过其形成的机理还有待更深入的研究。“珍珠串”状 W 纤维结构或许是由于凝固过程中功率的微小波动，造成抽拉速率的抖动，溶质富集迁移过程的不稳定所造成。W 纤维“搭接”结构形式的出现与随抽拉速率的加快，液/固界面平界面生长方式转为胞状生长方式有关，如图 5 所示，抽拉速率较慢时，液/固界面为平界面稳定状态（图 5a），纤维共晶组织相互平行生长；当抽拉速率加快时，液/固界面将以胞状界面的形式出现（图 5b），此时共晶纤维将出现“搭接”。图 6 为光学显微镜下观察到的定向凝固 NiAl-1.5at%W 共晶合金胞状组织形貌（抽拉速率为 25 μm/s 的试样横截面）。可以看到，共晶合金胞内部共晶合金

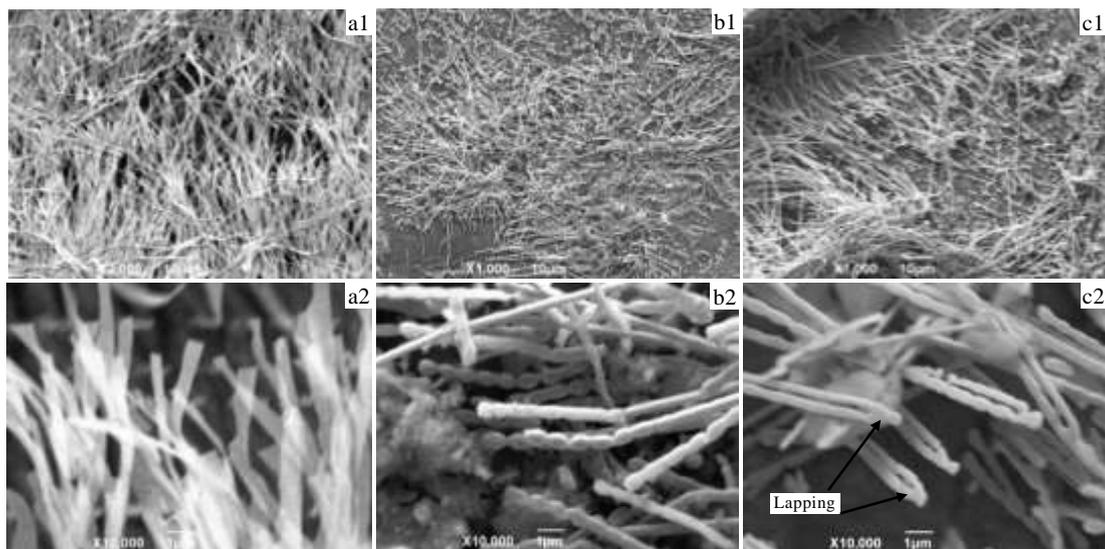


图 4 不同抽拉速率下制备的试样经选择性溶解 NiAl 基体 0.5 h 后 W 纤维的形貌

Fig.4 Morphologies of tungsten fibers in NiAl-1.5at%W eutectic sample prepared at different drawing rates after selective dissolution of NiAl Matrix for 0.5 h: (a1, a2) 8 μm/s, (b1, b2) 15μm/s, and (c1, c2) 25 μm/s

表 2 选择性腐蚀前后 W 纤维相尺寸的对比
Table 2 Comparison of W fibers size before and after selective corrosion

Drawing rates, $R/\mu\text{m s}^{-1}$		8	15	25
Size, $a/\mu\text{m}$	Before corrosion	0.496	0.422	0.362
	After corrosion	0.495*	0.419	0.361
Change rate, $\Delta a/\%$		0.2	0.7	0.3

*The width of thin strip

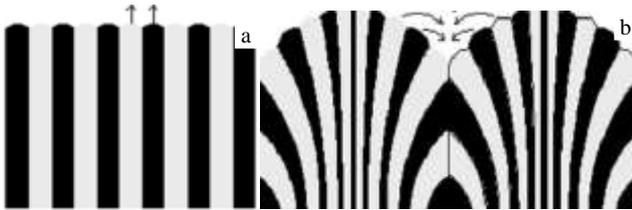


图 5 共晶定向生长模型

Fig.5 Models of eutectic directional growth: (a) planar interface growth and (b) cellular interface growth

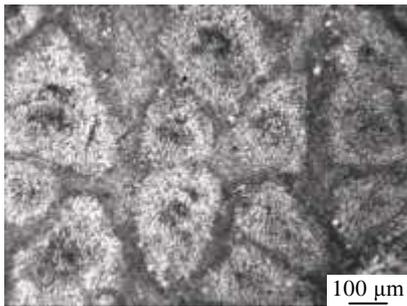


图 6 NiAl-1.5at%W 共晶合金胞状形貌

Fig.6 Morphology of NiAl-1.5at%W eutectic cellular

组织呈现出向晶界“花蕾状”的发散形貌，共晶合金组织的生长方向已经不再相互平行，因此共晶合金胞的边缘处出现 W 纤维生长的“碰撞”而发生搭接，佐证了图 5 的分析模型是正确的。

抽拉速率为 $25 \mu\text{m/s}$ 的试样，腐蚀 0.5 h 后，获得的 W 纤维长度测量的 20 组数据近于正态分布，平均值为 $96 \mu\text{m}$ 。长/径比达 266。可以预计，延长腐蚀时间可获得更高长/径比的 W 丝。此外，在选择性溶解 NiAl 基体过程中，腐蚀液中也未发现脱落下来的 W 丝。显然选择性腐蚀测得的 W 纤维的长度比利用定量金相分析获得的 W 纤维相的长度大得多。这当然与金相试样的取样方式有关，与此同时，也说明 W 纤维在 NiAl 基体中不是严格意义上的相互平行直线，而是具

有一定的波纹度，呈波浪形连续生长的，似乎是随抽拉速率的增加波纹的数量也在增加。从金相分析看到断续状纤维组织的增多反映了这一点。

3 结 论

1) NiAl-1.5at%W 准二元共晶合金定向凝固获得分布于 NiAl 基体中纤维状 W 相，W 相相间距 (λ) 与抽拉速率 (R) 经拟合满足关系式： $\lambda^2 R = 135.723 \mu\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ；W 相尺寸（当量直径， a ）与抽拉速率间满足关系式： $a^2 R = 3.026 \mu\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 。 λ/a 的比值在 6.12 到 7.54 之间。

2) 盐酸加双氧水腐蚀剂可选择性地腐蚀掉 NiAl 基体而保留 W 纤维相。W 纤维形貌呈现出多样性：薄带状（抽拉速率 $8 \mu\text{m/s}$ ），“珍珠串”状（抽拉速率 $15 \mu\text{m/s}$ ），以及“搭接”状（抽拉速率 $25 \mu\text{m/s}$ ）。凝固界面胞状生长形貌是造成 W 纤维“搭接”的原因。至于，W 纤维薄片状和“珍珠串”状的生长机制尚不清楚。

3) 选择性溶解 NiAl 基体制备的 W 纤维长度远远超出 W 相金相分析测量结果，在光镜下表象断续的 W 纤维相，实质是内部连续的纤维。选择性腐蚀 30 min，W 纤维的平均长度约为 $96 \mu\text{m}$ ，腐蚀液对 W 丝的侵蚀作用可忽略。要达到制备连续 W 纤维的目的，定向凝固抽拉速率控制在 $R \leq 25 \mu\text{m/s}$ 为宜。

参考文献 References

- [1] Xianping C, Cell K Y W, Cadmus A Y *et al. Sensors and Actuator B: Chemical*[J], 2013, B177: 178
- [2] Partridge J G, Brown S A, Siebert C *et al. Microelectronic Engineering*[J], 2004, 73-74: 583
- [3] Achim Walter Hassel, Andrew Jonathan Smith, Srdjan Milenkovic. *Electrochimical Acta*[J], 2006, 52: 1799
- [4] Belen B R, Andrew J S, Achim W H. *Journal of Electroanalytical Chemistry*[J], 2008, 618: 11
- [5] Hu Qin(胡 勤), Liu Lin(刘 林), Zhao Zhilong(赵志龙) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(10): 1862
- [6] Malshe A P, Rajurkar K P, Virwani K R *et al. Manufacturing Technology*[J], 2010, 59: 628
- [7] Srdjan Milenkovic, Andre Schneider, Georg Frommeyer. *Intermetallics*[J], 2011, 19: 342
- [8] Gali A, Bei H, George E P. *Acta Materialia* [J], 2010, 58: 421

Directional Solidification Microstructure Control of NiAl-1.5at%W Eutectic Alloy and Morphology of W Meso-nanowires

Ren Haiguo, Wang Wenjia, Gao Jianjun, Yan Guangming, Zhao Zhilong
(Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Under a temperature gradient of 300 K/cm, NiAl-1.5at%W eutectic samples were directionally solidified at different drawing rates. The effect of the drawing rates on the spacing and the size of W fiber phases was analyzed. In addition, the NiAl matrix was selectively etched by a solution of HCl:H₂O₂ to prepare the tungsten fiber filaments with the equivalent diameter less than 500 nm. The results show that with the drawing rate increasing the roundness of W fiber phase cross-section increases, while the spacing as well as the equivalent diameter of W fiber phase both decreases, and the ratio between them is in the range of 6.12 to 7.54. The tungsten fibers obtained by selective dissolution have the diversiform three-dimensional morphologies, such as the thin strip, pearl string and lapping state, and it is found that those shapes are related to the drawing rate.

Key words: metallic meso-nanowires; directional solidification; eutectic alloy; selective dissolution

Corresponding author: Ren Haiguo, Lecturer, School of Mechanical Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, P. R. China, Tel: 0086-29-88493498, E-mail: rhglq1@nwpu.edu.cn