

铁和锆对镍钛形状记忆合金相关系的影响^①

周怀营 庄应烘 李德莹 章文

(广西大学材料科学研究所, 南宁 530004)

摘 要

用X射线衍射、扫描电镜和电子探针微区分析等方法,对含Fe和Zr的NiTi合金的相关系进行了研究。结果表明:在室温下,合金中的相组织由三种相变形成。Zr对预马氏体 R 相相变有抑制作用,而对平衡共析分解的形成则有促进作用。Fe对这两种相变的作用与Zr相反。经高温长时间保温处理,加Zr合金的析出相为 Ni_3Ti_2 ,而加Fe的合金,析出相为 Ni_4Ti_3 。合金中出现的相也随基体的初始成份不同而有所变化。

关键词: 镍钛锆合金 镍钛铁合金 相关系 相析出

近等原子比的NiTi合金是一种性能优异的形状记忆合金,它的高温相是CsCl(B_2)型体心立方结构,在室温附近转变为单斜畸变的 B_{19} 型低温马氏体。合金由高温 B_2 相转变为低温马氏体过程中,在温度略大于马氏体开始转变温度(M_s)时产生具有菱型结构的预马氏体 R 相的相转变^[1-3]。最近,文献[4]用选区电子衍射和高分辨率电子显微镜等方法,对炉冷近等原子比NiTi合金研究表明,合金还有一个具有三斜结构的亚稳相 R' 存在。

R 相在形状记忆效应中起着重要的作用,对 R 相的进一步研究是目前人们关心的问题。但由于 $B_2 \rightarrow R$ 的转变温度(T_R)与马氏体开始转变温度(M_s)相差不大,对了解 R 相的转变机制增加了困难。人们研究发现,在NiTi合金中,当Ni原子被Fe原子替代时, T_R 与 M_s 明显地分开^[5];增加合金中Ni含量时,可以使 M_s 较快下降^[6]。对含 $\text{Ni} \geq 50.6 \text{ at.} - \%$ 的NiTi合金时效处理,也可以使 M_s 下降, R 相变温度与 M 相变温度明显分离^[7]。然而,时效处理会导致第二相的析出。不同的热处理工艺,析出物有所不同^[8]。鉴于目前对 R 相变机理的解释存在争议,因此,系统地研究合金相关系、析出相

的形成规律及对性能的影响,将有助于对 R 相变实质的了解。

目前,在NiTi合金的研究中,对含Fe为 $2.0 \text{ at.} - \% \sim 3.0 \text{ at.} - \%$ 的等原子比的NiTi合金研究得较多,系统地研究Fe替代Ni对NiTi基合金析出相的影响报导较少,而用Zr替代Ti的研究未见报导。本文研究 $\text{Ni}_{51}\text{Ti}_{49-x}\text{Zr}_x$ 和 $\text{Ni}_{51-x}\text{Ti}_{49}\text{Fe}_x$ 系列合金的相关系,探讨第三组元Fe或Zr对 $\text{Ni}_{51}\text{Ti}_{49}$ 合金相组织的影响。

1 实验方法

制备合金所用材料Ni和Zr纯度为99.90%,Ti和Fe为99.95%。合金按 $\text{Ni}_{51-x}\text{Ti}_{49}\text{Fe}_x$ 和 $\text{Ni}_{51}\text{Ti}_{49-x}\text{Zr}_x$ ($x=0, 1, 2, 3, 4, 5, 7, 9$)两个系列配料,装入 Al_2O_3 坩埚,用高频感应电炉在纯Ar气保护下熔炼。熔好的合金块失重率小于0.5%。为消除合金可能出现的成份偏析,将合金块在真空下进行均匀化退火,850℃保温600h,然后以小于10℃/h的速度缓冷至300℃,再保温12h后随炉冷至室温。

将样品表面磨成平面,在D/Max-Ⅲ型X

① 收稿日期:1994年3月8日

射线衍射 仪上进行衍射分析, $\text{CuK}\alpha$ 辐射, SiO_2 作内标, 扫描速度为 $4^\circ/\text{min}$ 。用日本的 S-570 扫描电子显微镜配合 PV9900 能谱仪, 对合金作显微组织观察和电子探针微区成份分析。

2 实验结果

2.1 $\text{Ni}_{51}\text{Ti}_{49-x}\text{Zr}_x$ 合金

分析结果表明, 当 Zr 含量小于 3.0 at.-% 时, 合金按上述热处理工艺处理后, 其显微组织主要由单斜结构的马氏体 M 相、菱型结构的 R 相、六方结构的 Ni_3Ti 相和 Ni_3Ti_2 相组成, 此外还含有少量具有立方结构的 NiTi_2 和 NiTi 相。随着 Zr 含量的增加, R 相和 NiTi 相消失, Ni_3Ti_2 相 X 射线衍射谱线逐渐减弱。 Ni_3Ti_2 化合物存在两种结构, 即正交结构和单斜结构, 当 $x=9$ 时, 合金由这两种结构的 Ni_3Ti_2 相、马氏体相和其成份约为 $\text{Zr}-8.0\text{ at.}\% \text{Ti}-5.0\text{ at.}\% \text{Ni}$ 的未知结构的富 Zr 相组成。扫描电子显微镜观察和电子探针分析表明, 长时间保温热处理的合金, 析出 Ni_3Ti_2 相, 随着温度的降低, Ni_3Ti_2 相发生同素异构转变, 转变后的组织表面呈现浮突。含少量 Zr 的样品, NiTi 马氏体呈针状(图 1(a)), 浮突的块状物为单斜结构的 Ni_3Ti_2 相。随着含 Zr 量增加, 马氏体逐渐细化, Ni_3Ti_2 相的浮突组织由与基体存在明显边

界的块状转变为与基体具有孪晶关系的杆状组织, Ni_3Ti_2 相由块状细化为小球状。当 Zr 含量达到 9.0 at.-% 时, 合金表面存在两种不同的浮突组织, 其中一种为 Ni_3Ti_2 相(灰色), 另一种为富 Zr 相(白色)(图 1(b))。

2.2 $\text{Ni}_{51-x}\text{Ti}_{49}\text{Fe}_x$ 合金

综合 X 射线衍射分析、扫描电子显微镜分析和电子探针微区分析的结果表明, 在 $\text{Ni}_{51-x}\text{Ti}_{49}\text{Fe}_x$ 系列的合金中, 除了存在 B_{19} 型单斜结构的马氏体(M)相和菱型结构的 R 相外, 还存在单斜结构的 Ni_4Ti_3 和 Ni_3Ti_2 相以及少量的 Ni_3Ti 、 NiTi_2 相和 NiTi 相。随着 Fe 含量的增加, Ni_3Ti 相很快消失, 小条状的 Ni_3Ti_2 相粗化, 而 NiTi 相由条状演变为形状无规则的浮突小块。以小球状弥散分布于合金中的 Ni_4Ti_3 相, 随着 Fe 含量增加, 转变成透镜片状组织。直到 $x=9$, 这种透镜片状 Ni_4Ti_3 相仍然存在, 而 R 相消失。此时, 合金由两种形式的 Ni_4Ti_3 相、针状马氏体和浮突小块(NiTi 相)组成。图 2 为 $\text{Ni}_{51-x}\text{Ti}_{49}\text{Fe}_x$ 部分合金的显微组织照片。

3 结果讨论

3.1 合金的相析出

由 Ni-Ti 二元系相图知^[9], 该体系在平衡态下有三个中间相, 即 Ni_3Ti 、 NiTi 和 NiTi_2 相,

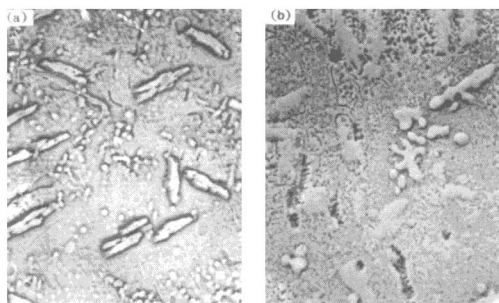


图 1 $\text{Ni}_{51}\text{Ti}_{47}\text{Zr}_2$ (a)和 $\text{Ni}_{51}\text{Ti}_{49}\text{Zr}_9$ (b)合金的显微组织

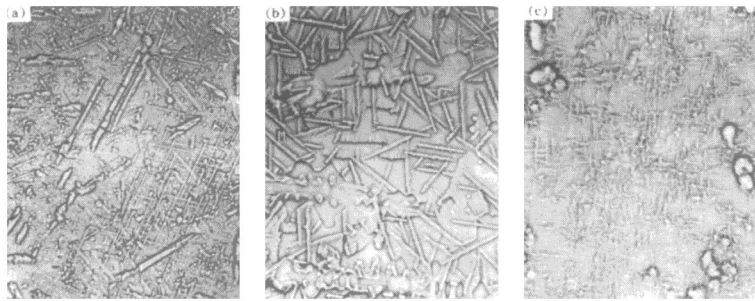


图2 $\text{Ni}_{49}\text{Ti}_{51}\text{Fe}_2$ (a)、 $\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{53}\text{Fe}_7$ (b) 和 $\text{Ni}_{42}\text{Ti}_{58}\text{Fe}_6$ (c) 合金显微组织

其中 NiTi 为高温有序相, 有一定的溶解度, 在 640 °C 发生共析分解, $\text{NiTi} \xrightarrow{640^\circ\text{C}} \text{Ni}_3\text{Ti} + \text{NiTi}_2$, 如图 3。文献[10]认为富 Ni ($\text{Ni} > 50.6 \text{ at.}\%$) 的 NiTi 合金在 625 ± 20 °C 以上长时间时效, 沿晶界析出无规则块状平衡相 Ni_3Ti , 随时效时间延长, 析出量增加。温度降到 625 °C 附近, 发生包析反应形成 Ni_3Ti_2 相 ($\beta_0 + \text{Ni}_3\text{Ti} \rightarrow \text{Ni}_3\text{Ti}_2$)。后来 Nishida 等人[11]系统地研究了 Ti-52 at.-%Ni 合金的时效析出, 证实该合金并不发生包析反应, 仅存在通常的时效析出过程。析出顺序为:

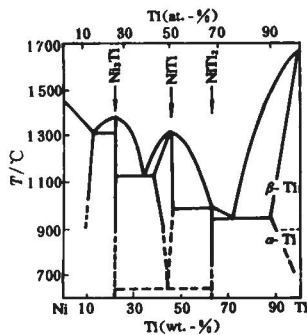
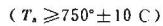
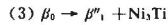
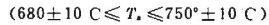
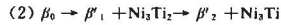
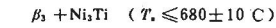


图3 Ni-Ti 二元系相图



其中 T_s 为时效温度, β_0 为原始过饱和富镍合金的相, β_1 是与 Ni_3Ti_2 平衡的基体相, 余类推。

本工作结果表明, Fe 和 Zr 的加入对合金的析出相有很大的影响, 加入元素不同, 析出相也不同。对于 $\text{Ni}_{51}\text{Ti}_{49}\text{Fe}_x$ 合金, 室温相组织是由三种相变组成: (1) 随着温度的下降发生马氏体相变。Zr 含量小于 3.0 at.-% 合金, 存在预马氏体 R 相的转变, 随着含 Zr 量的增加, R 相的转变受到抑制。(2) 平衡相变。当温度降至 640 °C 以下, 高温 NiTi 相产生共析分解生成 Ni_3Ti 相和 NiTi_2 相, 并有少量未完全反应的高温相 NiTi 相保留至室温。随 Zr 含量增加, 共析分解产物 NiTi_2 相和高温残余 NiTi 相减少。(3) 时效析出。合金在 850 °C 保温 600 h, 析出呈块状的 Ni_3Ti_2 相。合金中的 Zr 元素有利于析出相与基体形成孪晶关系。

对于 $\text{Ni}_{51-x}\text{Ti}_{49}\text{Fe}_x$ 合金, 同样存在上述三种类型的相变, 只是在马氏体相变过程中出现的 R 相变未受到 Fe 元素的强烈抑制, 而平衡共析反应的形成受到 Fe 元素的明显影响。合

金含 Fe 量越高,平衡共析反应就越难形成。含 Fe 的 NiTi 合金在高温热处理过程中,析出 Ni_4Ti_3 相和 Ni_3Ti_2 相。随基体初始成份中 Fe 含量的增加,析出的 Ni_4Ti_3 相由小球状变为透镜片状,析出量增多,而 Ni_3Ti_2 相析出量减少。

3.2 相结构

近等原子比 NiTi 合金的高温相为 B_2 型结构, $a = 0.301 \text{ nm}$, 平衡相 Ni_3Ti 为六方晶系,点阵常数 $a = 0.5109 \text{ nm}$, $c = 0.8319 \text{ nm}$, NiTi₂ 相为立方晶系, $a = 1.132 \text{ nm}$ ^[9]。文献[11]对 Ni_3Ti_2 相的结构进行了系统研究,发现 Ni_3Ti_2 相的结构随温度变化而改变,由高温的四方晶系→中温正交晶系→低温单斜晶系。四方相的点阵参数为 $a = 0.441 \text{ nm}$, $c = 1.352 \text{ nm}$; 正交晶系相 $a = 0.441 \text{ nm}$, $b = 0.882 \text{ nm}$, $c = 1.352 \text{ nm}$; 单斜晶系相 $a = 0.441 \text{ nm}$, $b = 0.882 \text{ nm}$, $c = 1.352 \text{ nm}$, $\gamma = 89.3^\circ$ 。关于 Ni_4Ti_3 相, Nishida 等人^[12]根据电子衍射花样的分析结果认为属单斜晶系: $a = 0.95 \text{ nm}$, $b = 1.13 \text{ nm}$, $c = 0.74 \text{ nm}$, $\beta = 104.96^\circ$, 后来又进一步研究,认为属菱型结构 $a = 0.661 \text{ nm}$, $\alpha = 113.65^\circ$ ^[13], 对于 NiTi 合金的马氏体相结构研究较多^[1, 14]。它属单斜畸变的 B_{19} 结构, $a = 0.2989 \text{ nm}$, $b = 0.4108 \text{ nm}$, $c = 0.4646 \text{ nm}$, $\beta = 97.78^\circ$ 。

我们的工作结果表明,对于 $\text{Ni}_{51}\text{Ti}_{49-x}\text{Zr}_x$ 合金,单斜畸变的马氏体点阵参数为: $a = 0.2890 \text{ nm}$, $b = 0.4080 \text{ nm}$, $c = 0.4636 \text{ nm}$, $\beta = 97^\circ$; 正交结构的 Ni_3Ti_2 , $a = 0.441 \text{ nm}$, $b = 0.8820 \text{ nm}$, $c = 1.3520 \text{ nm}$; 单斜结构的 Ni_3Ti_2 , $a = 0.4394 \text{ nm}$, $b = 1.3279 \text{ nm}$, $c = 0.8944 \text{ nm}$, $\beta = 89.3^\circ$; 菱型结构的 R 相, $a_R = 0.9030 \text{ nm}$, $\alpha = 89.3^\circ$ 。对于 $\text{Ni}_{51-x}\text{Ti}_{49}\text{Fe}_x$ 合金,马氏体的点阵参数为 $a = 0.286 \text{ nm}$, $b = 0.4021 \text{ nm}$, $c = 0.4610 \text{ nm}$, $\beta = 97^\circ$; R 相的 $a_R = 0.9045 \text{ nm}$, $\alpha = 89.10^\circ$; 单斜结构的 Ni_4Ti_3 , $a = 0.9483 \text{ nm}$, $b = 1.1323 \text{ nm}$, $c = 0.7408 \text{ nm}$, $\beta = 104.96^\circ$; 其余相结构与前人结果相符。

文献[4]对近等原子炉冷的 NiTi 合金研究

指出,合金有一个具有三斜结构的亚稳相 R' 存在, $a = 0.727 \text{ nm}$, $b = 0.889 \text{ nm}$, $c = 0.919 \text{ nm}$, $\alpha = 110.3^\circ$, $\beta = 95.3^\circ$, $\gamma = 114.0^\circ$ 。本工作按此结果进行指标化,未发现有 R' 亚稳相存在。

4 结 论

(1) 加入 Fe 或 Zr 的 NiTi 合金,在低温下的组织由三种相变组成。Zr 和 Fe 对预马氏体 R 相变有抑制作用,与 Zr 相比,Fe 的这种作用较小。

(2) 对 Ni-Ti 体系中的平衡共析反应, Zr 的加入有促进作用,而 Fe 的加入则产生阻尼作用。

(3) 在加入 Zr 的 $\text{Ni}_{51}\text{Ti}_{49-x}\text{Zr}_x$ 合金中,析出相为 Ni_3Ti_2 , 不受基体初始成份的影响。而对于 $\text{Ni}_{51-x}\text{Ti}_{49}\text{Fe}_x$ 合金,析出相为 Ni_4Ti_3 和 Ni_3Ti_2 , 随基体的初始成份中的 Fe 含量增加, Ni_3Ti_2 析出量减少, Ni_4Ti_3 相由小球状转变为透镜片状。

参考文献

- 1 Ling H C, Kaplow R. Metall Trans, 1980, 11A(1): 77.
- 2 Ling H C, Kaplow R. Metall Trans, 1981, 12A(12): 2104.
- 3 陈丽君,周勤友,洪卫卿. 金属学报, 1983, 19(5): A385.
- 4 Zhao Xingzhong, Wu Xingfang, Ko Tsun. Acta Metall. 1989, 37(7): 1783.
- 5 Matsumoto M, Honma T. Trans Japan Inst Met., 1976, (suppl.) 17: 199.
- 6 Eokeleyer K H. Scripta Metall, 1976, 10: 677.
- 7 Miyazaki S, Otsuka K. Metall Trans, 1986, 17A: 53.
- 8 Nishida M, Wayman C M. Metall Trans, 1986, 17A: 1505.
- 9 虞觉奇等编译. 二元合金状态图集. 上海: 上海科技出版社, 1987.
- 10 Wasilewski R J. Metall Trans. 1971, 2A: 230.
- 11 Nishida M, Wayman C M. Metall Trans, 1987 18: 785.
- 12 Nishida M, Honma T. Scripta Metall, 1985, 19: 983.
- 13 Nishida M, Wayman C M, Honma T. Scripta Metall. 1986, 20: 899.
- 14 Nishida M, Wayman C M. Metall, 1988, 21: 275.