

Ni₃Ta 合金的微观组织结构和相变特性

罗 渝, 杨水源, 王翠萍, 刘兴军*

(厦门大学材料学院, 福建 厦门 361005)

摘要: 采用光学显微镜、背散射电子图像、X 射线衍射、电子探针、差示扫描量热法和透射电子显微镜研究了 Ni₃Ta 合金的微观组织结构和相变特性. 结果表明: Ni₃Ta 合金在经过 1 200 °C 保温 4 h 的热处理后, 主要由大量 Ni₃Ta 相和少量 Ni₂Ta 析出相组成, 其中 Ni₃Ta 相有单斜和四方两种结构. 单斜 Ni₃Ta 相为典型的细小板条状马氏体形状, 其板条宽度为 0.1~0.3 μm, 且存在以(001)晶面为孪晶面的典型孪晶结构. Ni₃Ta 合金在升温 and 降温过程中存在单斜 Ni₃Ta 相和四方 Ni₃Ta 相的可逆相变, 相变开始温度分别约为 310 和 245 °C. 另外, 在升温过程中还存在单斜 Ni₃Ta 相向正交 Ni₃Ta 相的转变, 其相变开始温度约为 310 °C, 但降温过程中并不存在由正交 Ni₃Ta 相到单斜 Ni₃Ta 相的逆转变.

关键词: Ni₃Ta 合金; X 射线衍射; 微观组织; 相变特征

中图分类号: TG 139.6

文献标志码: A

文章编号: 0438-0479(2012)01-0066-06

作为一种重要的功能材料, 具有形状记忆和超弹性两大独特功能的形状记忆合金已在电气控制、能源交通、机械制造及医学生物等众多领域显现出广阔的应用前景. 目前已经使用的合金体系有 Ni-Ti、Cu-Zn-Al 等^[1-3]. 由于这些合金的马氏体相变温度均不高(< 100 °C), 而记忆合金器件的动作温度取决于其马氏体相变温度, 因此以上合金体系的动作温度只能低于 100 °C. 而在许多高技术领域, 如火灾预警及自动防护系统、汽车发动机的热动元件、核反应堆安全装置、高温热敏驱动器、汽轮机热区的管路连接器、航空航天飞行器发动机的智能支撑及诊断系统等, 都需要形状记忆合金能够在较高的温度下(> 120 °C)动作, 而且在以上许多场合, 高温形状记忆合金是不可替代的, 因此, 研制高温形状记忆合金对消防、电气、核动力、交通和航空航天等众多行业的发展具有重要意义. 到目前为止, 国内外高温形状记忆合金的研究主要集中在以下几种体系中: Cu-Al 基(Cu-Al-Ag、Cu-Al-Pd 等)、Ni-Al 基(Ni-Al-Fe、Ni-Al-Mn 等)、Ni-Ti 基(Ni-Ti-Hf/Zr、Ni-Ti-Pd/Au 等)及 Ni-Mn-Ga 基(Ni-Mn-Co-Ga、Ni-Mn-Cu-Ga 等). 然而, 这些合金均存在一定的问题, 比如: Cu-Al 和 Ni-Al 基合金虽成本低, 相变点易于调整, 但热稳定性差, 记忆效应会随平衡相的析出而急剧恶化^[4-5]; Ti-Ni-Hf/Zr 合金脆性大, 无法进行

冷热加工, 难以应用^[6]; Ni-Ti-Pd 合金具有较好的综合性能^[7], 但 Pd 价格昂贵, 成本是其发展的最大问题; Ni-Mn-Ga 基金属虽可通过复相组织韧化兼具一定的塑性和记忆效应, 但离实际应用还有距离^[8-9]. 因此研制新型低成本高温形状记忆合金是目前具有挑战性的研究领域之一.

众所周知, 具有一定固溶度的金属间化合物 Ni₃Ta 广泛地用作高温结构材料(高温合金、复合材料等)中的强化相^[10-11]. 随着形状记忆合金研究的发展, 人们注意到, Ni₃Ta 的相平衡关系类似于二元 Ni-Ti 系, 且在 2008 年, Firstov 等^[12]首次就 Ni₃Ta 合金的微观组织结构、马氏体转变及形状记忆效应等进行了报道. 他们的研究结果显示, Ni₃Ta 合金的马氏体转变开始温度 $M_s = 257$ °C, 定向凝固样品具有约 10% 的形状记忆效应. 这些结果表明 Ni₃Ta 合金有望成为一种新的高温形状记忆合金. 前人的研究结果显示, Ni₃Ta 合金存在 3 种结构: 1) 空间群为 Pmmns 的正交结构^[13-14]; 2) 空间群为 I4/mmm 的四方结构^[15]; 3) 空间群为 P2₁/m 的单斜结构^[16], 但到目前为止关于这三者之间的相结构转变仍没有详细的研究, 因此本文通过光学显微镜、背散射电子图像、X 射线衍射、电子探针(EMPA)、差示扫描量热法(DSC)和透射电子显微镜等对 Ni₃Ta 合金的微观组织结构和相变特性进行详细地研究.

1 实验材料及方法

将纯度均为 99.9% 的纯 Ni 和纯 Ta 放入丙酮中

收稿日期: 2011-04-26

基金项目: 科技部国际科技合作项目(2009DFA52170); 福建省科技计划项目(2009I0024)

* 通信作者: lxj@xmu.edu.cn

进行超声波清洗,然后放入真空电弧熔炼炉中进行熔炼,每个试样为 25 g. 为了保证合金试样成分的均匀性,每个试样均经过 6 次反复熔炼. 将熔炼好的纽扣锭切割并密封在石英管中进行热处理,在 $1\,200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下保温 4 h,然后在室温下自然冷却.

采用 Panalytical X'pert PRO 型衍射仪对合金的相结构及相转变进行分析,实验时采用的具体参数为: $\text{CuK}\alpha$ 靶, $\lambda=0.154\,059\,8\text{ nm}$,扫描步长为 $0.016\,7^{\circ}$,每步扫描时间 12 s,扫描范围是 $20^{\circ}\sim 100^{\circ}$;高温 X 射线衍射的参数为:升温速率为 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$,测试温度点保温 5 min,测试温度范围 $200\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$,每隔 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 测试一次. 在 Netzsch STA 404 型 DSC 上用 DSC 法确定合金相变温度,其加热和冷却速度是 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. 微观组织分析采用金相显微镜,背散射电子图像,透射电镜(JEM-2100)分析. 透射电镜试样经机械抛光至 $50\text{ }\mu\text{m}$ 后进行双喷电解抛光. 合金中各相的化学成分通过 EPMA 测定.

2 实验结果与讨论

2.1 微观组织结构

图 1 为 Ni_3Ta 合金在 $1\,200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保温 4 h 后的光学显微图片,从中可清晰地观察到典型的板条状马氏体,且马氏体在各个晶粒中呈现出不同取向,其界面较为粗大. 图 2 为 Ni_3Ta 合金的背散射电子图像,从图中可以看出样品由大量的灰色相和少量白色析出相组成. 通过 EPMA 测定,颜色较深和颜色较浅的灰色相化学



图 1 Ni_3Ta 合金光学显微组织照片

Fig. 1 Optical micrograph of Ni_3Ta alloy

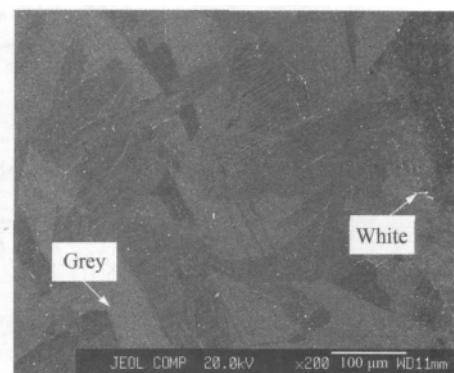
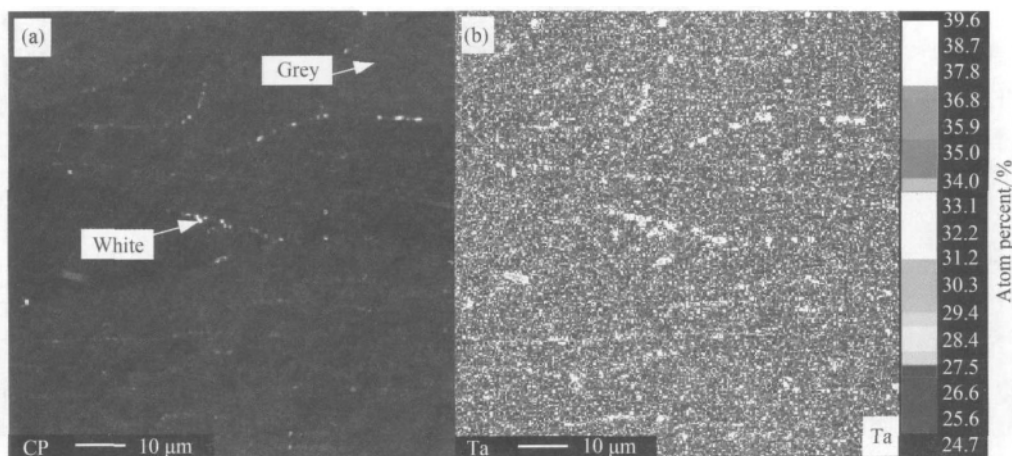


图 2 Ni_3Ta 合金背散射电子显微照片

Fig. 2 Back-scattered electron (BSE) image of Ni_3Ta alloy

成分一致,为 75.28% (原子分数,下同) Ni 和 24.72% Ta,可以认定为 Ni_3Ta 相,其颜色深浅不同是各晶粒取向不同所致. 白色相的成分由于其颗粒尺寸较小,不能通过 EPMA 准确测定,因此我们通过面扫描的方法对其成分进行研究,其结果如图 3 所示. 在白色相中 Ta



(a) 面扫描区域背散射电子照片; (b) (a) 图中区域 Ta 元素面扫描图谱.

图 3 Ni_3Ta 合金中 Ta 元素的面扫描结果

Fig. 3 Map-scanning image of Ta element of Ni_3Ta alloy

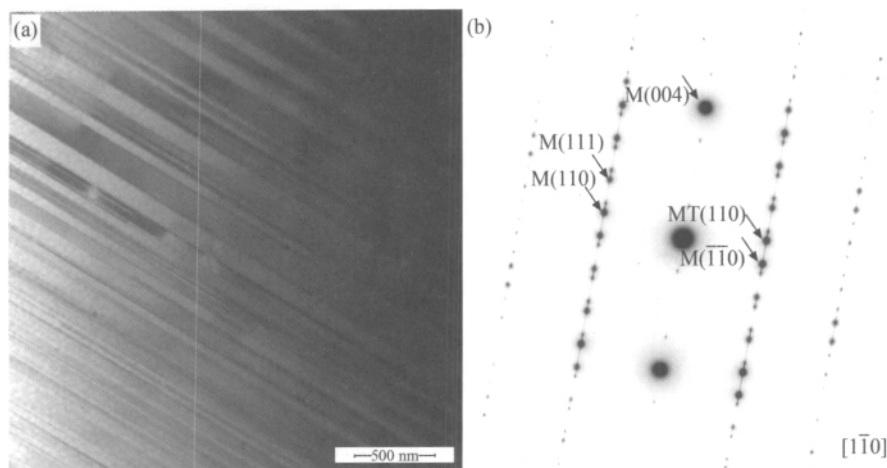


图 4 Ni_3Ta 合金室温下典型的透射电镜明场像(a)和对应的选区电子衍射图(SAED)(b)

Fig. 4 Typical bright-field image of the Ni_3Ta alloy at room temperature (a) and corresponding SAED pattern (b)

的含量要明显高于灰色相(Ta的原子分数为24.72%),约为30%,并且依据相平衡信息^[17],我们可以认为该种白色析出相为 Ni_2Ta 相.但是在先前的研究中,Firstov等^[12]认为 Ni_3Ta 合金中存在 Ni_3Ta 、 Ni_2Ta 和 Ni_8Ta 3个相.根据相律和Ni-Ta二元系的相平衡信息^[17],我们知道二元Ni-Ta系中不可能出现三相共存,因此他们的结果中出现的 Ni_8Ta 相很大可能是由于熔炼制备样品时的成分不均匀所致.

图4是 Ni_3Ta 合金的透射电镜图片和对应区域的选区衍射图谱.图4(a)是明场像图片,从中可以看到定向排列整齐的马氏体板条,且这些板条粗细不均,其宽度约为0.1~0.3 μm ,这与图1中的光学显微组织相一致.这个区域的选区衍射花样如图4(b)所示,电子束入射方向为 $[1\bar{1}0]$,经标定后可以确定这个结构为单斜 Ni_3Ta 相,其空间群为 $P2_1/m$ ^[16],图中M代表单斜 Ni_3Ta 相各晶面对应的衍射点,MT代表与M对应的孪晶面的衍射点.此外,从衍射图谱中还能看到这些马氏体板条中存在沿(001)面对称的细小孪晶结构.根据先前的研究可知,这种严格细小孪晶结构非常有利于其热弹性马氏体相变的可逆性,因此 Ni_3Ta 合金具有优异的形状记忆效应^[12].图5为片状 Ni_3Ta 合金在室温时的X射线衍射图谱.从图中可知,此时合金中大部分为单斜 Ni_3Ta 相(图中用M表示),这与光学显微图(图1)和透射电镜图(图4)的结果相一致,另还有少量的四方 Ni_3Ta 相(图中用A表示).由于 Ni_2Ta 相弥散的分布、较小的颗粒尺寸和含量,因此在X射线衍射中并没有观察到该相的衍射峰.

2.2 合金的相变特性

为了详细地研究 Ni_3Ta 合金的相变行为,我们对

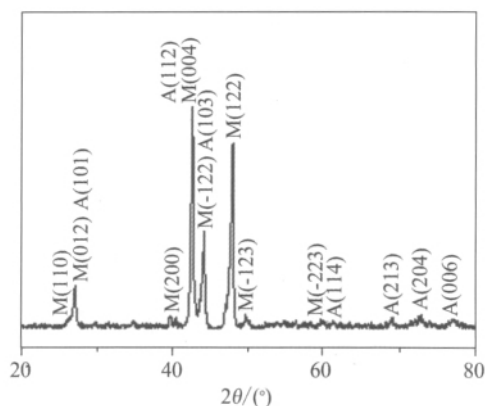


图 5 Ni_3Ta 合金室温时 X 射线衍射图谱

Fig. 5 X-ray diffraction pattern of Ni_3Ta alloy at room temperature

片状 Ni_3Ta 合金进行了原位高温X射线衍射实验,其结果如图6所示.图6(a)为合金在升温过程中的X射线衍射图谱(300~360 $^{\circ}\text{C}$),图6(b)为降温过程中的衍射图谱(270~210 $^{\circ}\text{C}$).从图中发现,在升温和降温过程中, Ni_3Ta 合金的衍射峰强度存在着明显变化,而这些衍射峰又对应于 Ni_3Ta 合金的3种结构,例如, $2\theta = 47.9^{\circ}$ (位置I为单斜 Ni_3Ta 的(122)晶面的特征峰,PDF 01-073-7070), 58.2° (位置II是四方 Ni_3Ta 的(211)晶面的特征峰,PDF 18-893), 19.5° (位置III是正交 Ni_3Ta 的(001)晶面的特征峰,PDF 65-2588).这些结果说明 Ni_3Ta 合金在升降温过程中存在上述3种结构之间的相转变.

位置I、II、III的衍射峰强度随温度变化的关系如图7所示(其中以衍射峰强度相对稳定的 $2\theta = 42.7^{\circ}$ 处的峰强度为标准,图中数据点为讨论的衍射峰与 $2\theta = 42.7^{\circ}$ 处的峰的相对强度).图7(a)为单斜结构的峰

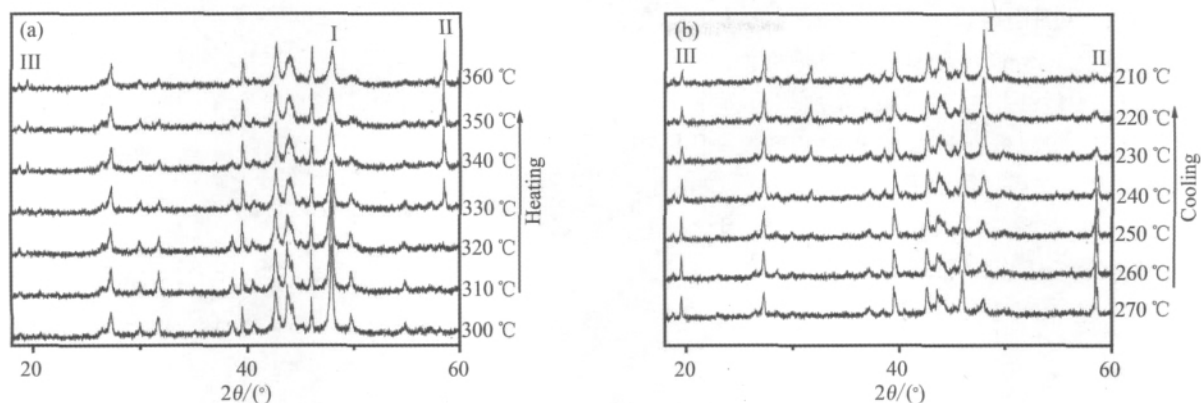


图 6 Ni_3Ta 合金在升温(a)和降温(b)过程中的 X 射线衍射图谱
Fig. 6 X-ray diffraction patterns of the Ni_3Ta alloy on heating (a) and cooling (b)

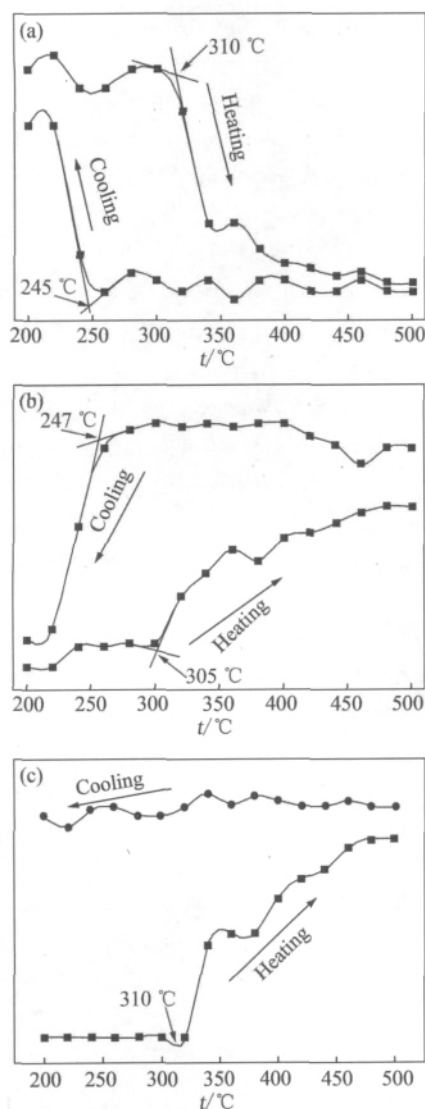


图 7 Ni_3Ta 合金中单斜结构(a)、四方结构(b)和正交结构(c)的衍射峰强度的变化

Fig. 7 Changes of the intensity of diffraction peaks of monoclinic (a), tetragonal (b) and orthorhombic (c) of Ni_3Ta alloy

强度变化(位置 I),从图中可以看出,当升温到 310 °C 时,该结构的衍射峰强度开始明显下降,反之,当降温到 245 °C 左右时该结构的衍射峰强度又开始明显增加;图 7(b)为四方结构(位置 II)的衍射峰强度的变化,与单斜结构的变化相反,当升温到 305 °C 左右,四方结构的峰强度逐渐开始增加,反之,当降温到 247 °C 时,该结构峰强度又开始减少. 因此我们可以认为 Ni_3Ta 合金在升温和降温过程中存在单斜和四方结构之间的可逆相转变,其升温过程的相变点约为 310 °C,降温过程中的相变点约为 245 °C. 图 7(c)为正交结构(位置 III)的衍射峰强度的变化,当升温到 310 °C,该结构的峰强度逐渐增加,与图 7(b)相似,但是在其降温过程中,该结构的衍射峰却没有明显变化,这说明在升温过程中所形成的正交结构的 Ni_3Ta 相对稳定,并被保留在样品中,因此在降温过程中没有发生相应的逆相变. 综合以上的实验结果,可以认为, Ni_3Ta 合金在升温过程中存在由单斜 Ni_3Ta 相向四方 Ni_3Ta 相的转变,其转变开始温度约为 310 °C,而在降温过程中存在四方 Ni_3Ta 相向单斜 Ni_3Ta 相的逆转变,其转变开始温度约为 245 °C. 另外,在升温过程中还存在单斜 Ni_3Ta 相向正交 Ni_3Ta 相的转变,其相变开始温度约为 310 °C,由于正交结构的 Ni_3Ta 相对比较稳定,因此在降温过程中并不存在由正交 Ni_3Ta 相到单斜 Ni_3Ta 相的逆转变. 通过上述的研究我们可以清楚地认识到 Ni_3Ta 合金在升温和降温过程中的相转变行为,这对于 Ni_3Ta 合金的形状记忆特性和性能改善等方面的研究可以提供有用的参考价值.

为了进一步研究 Ni_3Ta 合金的相转变行为,我们通过 DSC 对该合金进行测试,其结果见图 8. 从图中可以看出,马氏体转变开始温度为 245 °C,逆马氏体转变开始温度为 320 °C,这与上述高温原位 X 射线衍射

结果基本一致. 从图中可以观察到, 加热过程中的相变热焓值要明显大于冷却过程中的相变热焓值. 联系到上述高温原位 X 射线衍射的结果, 在加热过程中存在由单斜结构到四方结构和正交结构的相转变, 但是在冷却过程中, 仅存在由四方结构到单斜结构的逆相变, 而加热时所形成的正交结构则残留于样品, 因此加热时的相变热焓值要大于冷却时的相变热焓值.

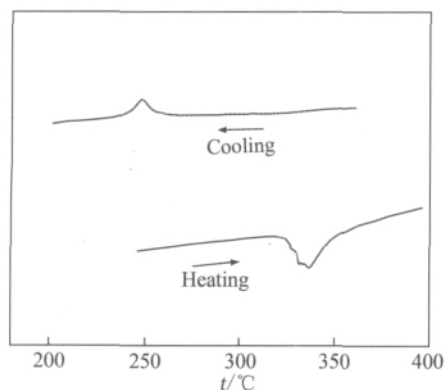


图 8 Ni_3Ta 合金的 DSC 曲线

Fig. 8 DSC curves of the Ni_3Ta alloy

3 结 论

本文详细地研究了 Ni_3Ta 高温形状记忆合金的微观组织结构和相变特性, 其具体的研究结果如下:

1) Ni_3Ta 合金在经 1 200 °C 保温 4 h 的热处理后, 主要由大量 Ni_3Ta 相和少量的 Ni_2Ta 相组成, 其中 Ni_3Ta 相又包括单斜和四方两种结构;

2) 单斜 Ni_3Ta 马氏体呈现以 (001) 为孪晶面的典型孪晶结构和细小板条状形貌, 其板条宽度约为 0.1 ~ 0.3 μm . 这种严格细小孪晶结构非常有利于其热弹性马氏体相变的可逆性, 因此 Ni_3Ta 合金具有优异的形状记忆效应;

3) Ni_3Ta 合金在升温过程中存在由单斜 Ni_3Ta 相向四方 Ni_3Ta 相的转变, 转变开始温度约为 310 °C, 而在降温过程中存在四方 Ni_3Ta 相向单斜 Ni_3Ta 相的逆转变, 其转变开始温度约为 245 °C. 另外, 在升温过程中还存在单斜 Ni_3Ta 相向正交 Ni_3Ta 相的转变, 其相变开始温度约为 310 °C, 但在降温过程中并不存在由正交 Ni_3Ta 相到单斜 Ni_3Ta 相的逆转变.

参考文献:

[1] 徐祖耀. 形状记忆材料[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2000.

- [2] 赵连城, 蔡伟, 郑玉峰. 合金的形状记忆效应与超弹性[M]. 北京: 国防工业出版社, 2002.
- [3] 杨大智. 智能材料与智能系统[M]. 天津: 天津大学出版社, 2000.
- [4] Xu Huibin. Cu-based high-temperature shape-memory alloys and their thermal stability[J]. Mater Sci Forum, 2002, 394/395: 375-382.
- [5] George E P, Liu C T, Forton J A, et al. Characterization, processing, and alloy design of NiAl-based shape memory alloys[J]. Mater Charact, 1994, 32: 139-160.
- [6] Mulder J H, Maas J H, Beyer J. Martensitic transformations and shape memory effects in Ni-Ti-Zr alloys [C]// Wayman C M, Perkins J. ICOMAT-92: Proceedings of the International Conference on Martensitic Transformations. California, USA: Monterey Institute for Advanced Studies, 1993: 869-874.
- [7] Golberg D, Xu Y, Murakami Y, et al. Improvement of a $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{30}\text{Ni}_{20}$ high temperature shape memory alloy by thermomechanical treatments[J]. Scripta Metall Mater, 1994, 30: 1349-1354.
- [8] Ma Y Q, Yang S Y, Liu Y, et al. The ductility and shape-memory properties of Ni-Mn-Co-Ga high-temperature shape-memory alloys[J]. Acta Mater, 2009, 57: 3232-3241.
- [9] Ma Y Q, Yang S Y, Wang C P, et al. Tensile characteristics and shape memory effect of $\text{Ni}_{56}\text{Mn}_{21}\text{Co}_4\text{Ga}_{19}$ high-temperature shape memory alloy[J]. Scripta Mater, 2008, 58: 918-921.
- [10] Mollard F, Lux B, Hubert J C. Directionally solidified composites based on the ternary eutectic Ni-Ni₃Al-Ni₃Ta[J]. Z Metallkd, 1974, 65: 461-468.
- [11] Jena A K, Chaturvedi M C. The role of alloying elements in the design of nickel-base superalloys[J]. J Mater Sci, 1984, 19: 3121-3139.
- [12] Firstov G S, Koval Y N, Van Humbeeck J, et al. Martensitic transformation and shape memory effect in Ni_3Ta ; a novel high-temperature shape memory alloy[J]. Mater Sci Eng: A, 2008, 481/482: 590-593.
- [13] Karlsson N. An X-ray study of the phases in the copper-titanium system[J]. Journal of the Institute of Metals, 1951, 79: 391-405.
- [14] Pylaeva E N, Gladyshevskii E I. Crystal structure of Ni_3Nb and Ni_3Ta compounds[J]. Zhurnal Neorganicheskoi Khimii, 1985, 3: 1626-1631.
- [15] Nowotny H, Oesterreicher H. Die Kristallstrukturen von $\beta\text{-TaNi}_3$, $\text{Ta}(\text{Cu}, \text{Al})_2$, $\text{Nb}(\text{Cu}, \text{Al})_2$ und $\text{Ta}_6(\text{Cu}, \text{Al})_7$ [J]. Monatshefte für Chemie: Chemical Monthly, 1964, 95(3): 982-989.

- [16] Zhao J T, Gelato L, Parthé E. Structure refinement of monoclinic 12-layer TaNi_3 with $\beta\text{-NbPt}_3$ type. New crystallographic descriptions of this type and of the Nb_3Rh_5 type based on smaller unit cells [J]. Acta Crystallographica Section C, 1991, 47(3): 479-483.
- [17] Zhou S H, Wang Y, Chen L Q, et al. Solution-based thermodynamic modeling of the Ni-Ta and Ni-Mo-Ta systems using first-principle calculations [J]. Calphad, 2009, 33: 631-641.

Microstructure and Phase Transformation Characteristics of Ni_3Ta Alloy

LUO Yu, YANG Shui-yuan, WANG Cui-ping, LIU Xing-jun*

(School of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Microstructure and phase transformation characteristics of Ni_3Ta alloy were investigated by optical microscope (OM), back-scattered electron (BSE), X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry (DSC) and transmission electron microscope (TEM). The results show that the Ni_3Ta alloy, which was annealed at 1 200 °C for 4 h, consists of monoclinic Ni_3Ta phase, tetragonal Ni_3Ta phase and a little amount of Ni_2Ta phase. Monoclinic Ni_3Ta phase shows the microstructure of hair-like stripes with a width of about 0.1-0.3 μm , which exhibits typical twin structure with a twinning plane (001). This strict twinned martensite microstructure is beneficial to the reversibility of thermoelastic martensitic transformation, which makes Ni_3Ta alloy a promising SMA with an excellent SME. During heating and cooling process, there is a reversible phase transformation between monoclinic and tetragonal Ni_3Ta phases with the transformation starting temperatures about 310 °C and 245 °C, respectively. Moreover, during heating process there is another phase transformation from monoclinic to orthorhombic Ni_3Ta phase with the transformation starting temperature about 310 °C. But the orthorhombic phase generated during heating process still remains in the specimen after cooling.

Key words: Ni_3Ta alloy; X-ray diffraction; microstructure; phase transformation characteristics