

时效时间对 FeNiAlTa 形状记忆合金组织结构和性能的影响*

杨能武 彭文屹† 严明明 王维维 石海平

(南昌大学材料科学与工程学院, 南昌 330031)

(2012 年 12 月 31 日收到; 2013 年 4 月 10 日收到修改稿)

本文以 $\text{Fe}_{59.5}\text{Ni}_{28}\text{Al}_{11.5}\text{Ta}_1$ 形状记忆合金为研究对象, 采用金相显微镜、X 射线衍射仪、扫描电镜、能谱仪和压力试验机研究了轧制后不同时效时间处理对该合金组织结构和性能的影响. 结果表明, 随着时效的进行, γ' 相和 β' 相的相继析出, 强化了奥氏体基体. 综合伪弹性曲线看出, 随着时效时间的增加, 600°C 时效态合金的应力诱发马氏体临界应力先减小后增大, 合金的抗压强度、可恢复的应变和硬度都先增大后减小, 合金的残余应变则先减小后增大, 时效时间为 60 h 时, 合金的抗压强度最大, 到达 1306 MPa, 此时合金的可恢复形变最大, 达到 14.9%, 合金的硬度也最大, 合金的残余应变相对最小. 但随着时效时间的延长, 合金的最大应变逐渐减小, 合金塑性逐渐减小. $\text{Fe}_{59.5}\text{Ni}_{28}\text{Al}_{11.5}\text{Ta}_1$ 形状记忆合金的性能与沉淀相的颗粒大小、分布、体积分数等因素有关.

关键词: $\text{Fe}_{59.5}\text{Ni}_{28}\text{Al}_{11.5}\text{Ta}_1$, 时效处理, 伪弹性, 硬度

PACS: 81.40.Cd, 62.20.fg, 78.40.Kc

DOI: 10.7498/aps.62.158106

1 引言

作为潜在的固态驱动器材料, 形状记忆合金 (SMAs) 具有很高的能量密度, 并且对电力设备要求较低, 常用于航空、航天、机械、电子、交通能源、医疗等领域^[1-5]. 众所周知, NiTi 基^[6]和 Cu 基^[7]形状记忆合金具有很好的伪弹性能和形状记忆效应等优良特性, 但它们的原材料和加工成本较高, 且难以在较低温度下工作, 而铁基形状记忆合金成本低, 易于加工, 相对于 NiTi 基和 Cu 基形状记忆合金更适合商业应用, 但是铁基形状记忆合金的伪弹性和形状记忆效应性能较差, 且一般它们的马氏体转变是非热弹性转变. 早在 1984 年 Takayam 等人对 Fe-Ni-Al 系合金进行了系统研究^[8], 之后 Maki 等人在 Fe-Ni-Co-Ti 多晶形状记忆合金中成功获得了热弹性马氏体转变^[9], 最近 Fe-Ni 基形状记忆合金受到了中外学者的特别关注^[10]. 虽然 Fe-Ni

基多晶合金中获得了热弹性马氏体转变, 但其伪弹性能较差, 还不适合实际应用. 为了提高铁基形状记忆合金的伪弹性和强度, 人们一直在尝试不同的方法, 如采用热机械循环训练和奥氏体的热预变形等方法来提高合金的伪弹性能和强度, 但由于其工艺复杂, 且提高了合金的成本, 所以很难用于商业生产. 人们研究发现, 通过提高奥氏体母相的强度或降低应力诱发马氏体相变的临界应力, 减少不可恢复性形变, 有利于合金伪弹性能和强度的提高^[11]. 本文研究了 $\text{Fe}_{59.5}\text{Ni}_{28}\text{Al}_{11.5}\text{Ta}_1$ 形状记忆合金, 对合金进行了时效处理, 并研究了时效时间对合金伪弹性和硬度的影响, 这可为铁基形状记忆合金的工业应用提供理论指导.

2 实验材料及实验方法

将电解铁 (纯度 > 99.5%)、电解镍 (纯度为 99.9%)、电解铝 (纯度为 99.9%), 以及钽粉 (纯度

* 国家自然科学基金 (批准号: 51061013), 江西省自然科学基金 (批准号: 2009GZC0091) 和江西省教育厅科技项目 (批准号: GJJ12033) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: wenyi.peng@163.com

为 99.9%), 按 59.5:28:11.5:1 的原子百分比配料. 在氩气保护气氛中, 采用水冷铜坩埚, 真空非自耗电弧炉将原料熔炼成纽扣状铸锭, 反复熔炼 4 次, 铸锭质量约 60 g. 对铸锭试样进行了能谱分析和 ICP 分析, 得到熔炼后合金的实际成分列于表 1 中. 采用线切割从铸锭中间切取 $8\text{ mm} \times 8\text{ mm} \times 8\text{ mm}$ 试样观察铸态组织. 将熔炼好的试样在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 下热轧成厚度为 4 mm 的薄板, 再将试样在温度为 $1150\text{ }^\circ\text{C}$ 下固溶 30 min, 水淬后冷轧至 3 mm 薄板, 再在 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 下固溶 30 min, 水淬后切割成多份试样, 分别在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下时效 20 h, 45 h, 60 h, 66 h, 空冷后采用线切割从时效后的试样中切取 $2\text{ mm} \times 2\text{ mm} \times 4\text{ mm}$ 的试样在 YAW4305 全自动压力试验机上做压缩实验.

表 1 合金的实际化学成分

成分	Fe	Ni	Al	Ta
含量/at. %	59.42	29.16	10.82	0.96

利用 MeF_3 型金相显微镜和 FEI Quanta 200F 型扫描电镜观察试样的组织形貌, 组织显示剂为 4% 的硝酸酒精溶液. 采用 BrukerD-8focus 型 X 射线衍射仪和 JADE 软件对试样进行相结构分析, 工作电压 40 kV , 步长 0.02° , 扫描速度 4 s/步 , 衍射角范围 $20^\circ\text{--}100^\circ$. 对于需要进行部分微观区域组分含量测定的试样, 采用日本日立公司 H300 型扫描电镜上附属配套的能谱仪 (EDS) 进行检测. 用 HV50 型维氏硬度计测试其硬度, 载荷为 98 N , 加载时间为 15 s , 硬度值为 3 次测试结果的平均值.

3 结果与讨论

3.1 合金的物相与组织结构分析

图 1 为合金固溶态 (a) 时和固溶后经 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时效 20 h (b), 45 h (c), 60 h (d) 和 66 h (e) 后的 XRD 图谱. 经过指标化标定, 该合金时效态是一个多相组织, 包括面心立方的母相 γ 相, 析出相 B2 相, γ' 相和 β' 相. 根据 XRD 图谱得到不同热处理条件下合金的相情况列于表 2 中. $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 固溶处理后得到单一的 γ 相基体, 基体母相 γ 相的衍射峰依次为 (111), (200), (220), (311), 其属于富 Fe 的奥氏体 A1 结构相. $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时效 20 h 时合金中出现 B2 相, B2

相的衍射峰依次为 (110), (200), (211), B2 相是体心立方结构 (B2) 有序化后出现的一种超结构, 随着时效时间的延长, B2 相的衍射峰强度逐渐增强. 从后面的金相可看到时效时间为 45 h 时合金中出现 β' 相, 但由于析出量较少和原子半径相似等原因使得此时 β' 相特征峰不是很明显, 时效时间为 60 h 时有明显的 β' 相特征峰, β' 相的衍射峰依次为 (111), (200), (202), β' 相是马氏体 L1_0 结构, 由 fcc 结构演化的四方超点阵结构, 其中有多重衍射峰与母相的重叠 [12], 此时还析出了沉淀相 γ' 相, γ' 相为有序 L1_2 结构, 随着时效时间的延长, γ' 相的衍射峰逐渐增强, 时效时间为 60 h 时合金中存在四个相. 时效时间为 66 h 时合金中 γ 相的特征峰较微弱, 此时合金依然由四相组成. 由于原子间的相互取代引起晶格畸变, 图 1 中各热处理条件下的峰位发生了较小的偏移.

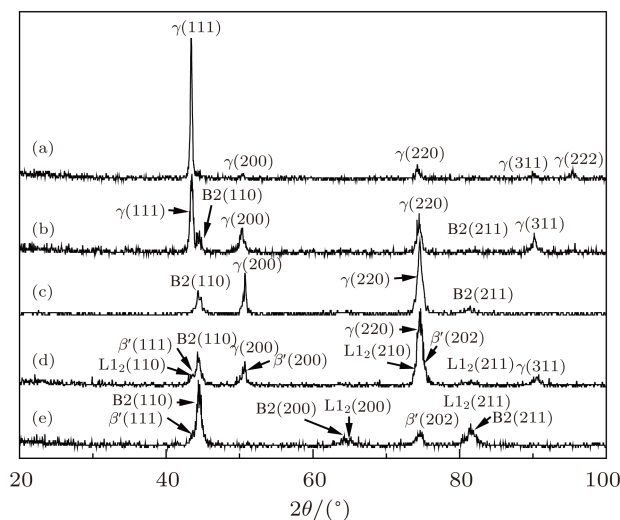
图 1 试样固溶态 (a) 时和固溶后经 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时效 20 h (b), 45 h (c), 60 h (d) 和 66 h (e) 的 XRD 图谱

图 2 为时效 60 h 合金的 SEM 组织, 从图中能看到析出相 B2 相, 浮凸的薄片状马氏体 β' 相和点状的 γ' 相, 另外基体母相为 γ 相. 由微区能谱分析得知, γ 相为富 Fe 的基体相, β' 相与 γ 相的成分相近, B2 有序相属于富铝相, 另外 γ' 相为 $(\text{Ni, Fe})_3(\text{Al, Ta})$ 相 [10], 且析出相中都含有强化元素 Ta.

3.2 合金的显微组织

固溶后, 不同时效时间的合金的显微组织如图 3 所示, 由图可知, 合金时效 20 h 时, 在母相 γ 相中和晶界上析出了较大颗粒的 B2 相. 随着时效时间

的增加,母相中析出了直径约为 80—100 nm 小颗粒的 γ' 相,数量较多,如图 2(a) 所示, γ' 相均匀的分布在母相中. 随着时间的延长, B2 相和 γ' 相逐渐增多,这和 XRD 图谱反应的情况相一致. 另外,随着时效时间的延长,合金中逐渐析出的薄片状马氏体 β' 相,当时效时间达到 60 h 时 β' 相析出最多,

时效时间到 66 h 时, B2 相和 γ' 相颗粒聚集长大,且在晶界处析出了较多的 B2 相和 γ' 相. 因为 γ' 相和 β' 相中都含有强化元素 Ta, 其中一个相析出后,消耗部分母相中的 Ta, 将影响另一个相的析出. 由图 3 和以上分析可知,时效时间为 60 h 时 γ' 相和 β' 相比较多.

表 2 不同热处理条件下合金的相情况

热处理条件	物相	点阵常数/ \AA
1300 °C 固溶	γ	$a(\gamma) = 3.604$
600 °C 时效 20 h	$\gamma + B2$	$a(\gamma) = 3.602, a(B2) = 2.908$
600 °C 时效 45 h	$\gamma + B2 + \beta'$	$a(\gamma) = 3.602, a(B2) = 2.908, a(\beta') = 3.682, c(\beta') = 3.264$
600 °C 时效 60 h	$\gamma + B2 + \beta' + \gamma'$	$a(\gamma) = 3.604, a(B2) = 2.904, a(\gamma') = 2.890, a(\beta') = 3.680, c(\beta') = 3.266$
600 °C 时效 66 h	$\gamma + B2 + \beta' + \gamma'$	$a(\gamma) = 3.598, a(B2) = 2.904, a(\gamma') = 2.885, a(\beta') = 3.676, c(\beta') = 3.264$

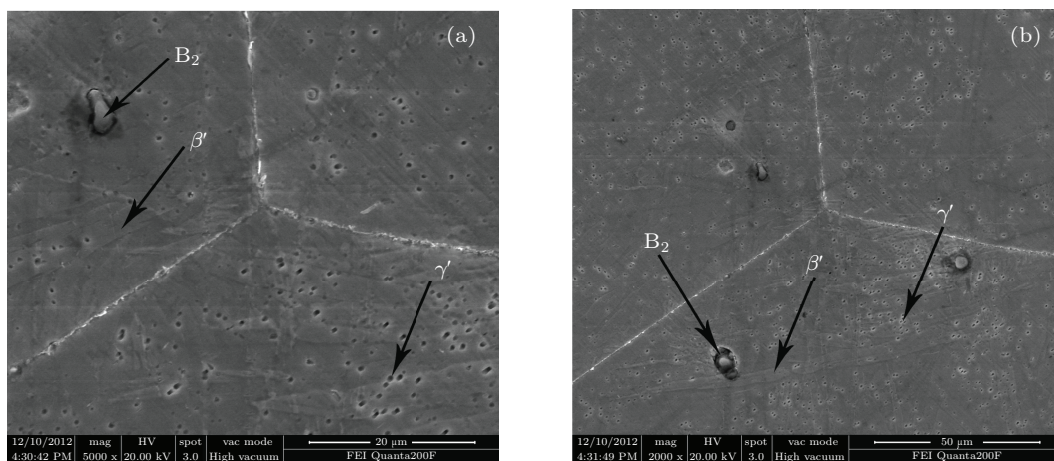


图 2 时效 60 h 合金的 SEM 组织 (a), (b) 分别是不同放大倍数下的组织形貌

3.3 时效时间对合金伪弹性的影响

图 4 给出了 600 °C 时效不同时间态 $\text{Fe}_{59.5}\text{Ni}_{28}\text{Al}_{11.5}\text{Ta}_1$ 合金的伪弹性曲线. 从图中可以看出:

1) 合金在加载 (\Rightarrow) 卸载过程中,发生了 A(奥氏体) \rightleftharpoons M(马氏体)相变,随着应力的增大,一开始合金先发生弹性变形,当应力达到 300 MPa 左右时,出现了屈服平台,此时合金开始发生应力诱发马氏体相变,之后马氏体发生弹性应变,卸载后马氏体作弹性恢复,当应力卸载到 300 MPa 左右时,发生马氏体逆相变,之后留下一定量的残余应变.

2) 在加载过程中,时效时间为 20 h 时合金伪弹性曲线上没有出现明显的应力诱发马氏体相变 (A \rightarrow M) 平台,且残余应变较大.

3) 时效时间为 60 h 时,合金的抗压强度最大,

可恢复的应变最大,残余应变最小. 此时拥有相对较好的伪弹性性能.

时效时间对 $\text{Fe}_{59.5}\text{Ni}_{28}\text{Al}_{11.5}\text{Ta}_1$ 合金应力诱发马氏体临界应力、最大抗压强度、可恢复应变、残余应变和最大应变的影响如图 5 所示.

由图 5(a) 可见,随着时效时间的延长,600 °C 时效态合金的应力诱发马氏体临界应力先减小后增大. 我们认为当合金中预先存在一定量的 β' 马氏体时,应力诱发 β' 马氏体可以由 β' 马氏体/ γ 界面直接生长,由此所需诱发马氏体临界应力将减小,而由金相观察可知,时效 60 h 时合金析出的 β' 马氏体最多,此时对应的诱发马氏体临界应力最小 [13]. 另外,时效后合金中大量的析出了小颗粒 γ' 相,这些 γ' 相粒子能作为应力诱发 β' 马氏体的形核位置,降低应力诱发马氏体相变的临界应力,使应力诱发马氏体更容易进行.

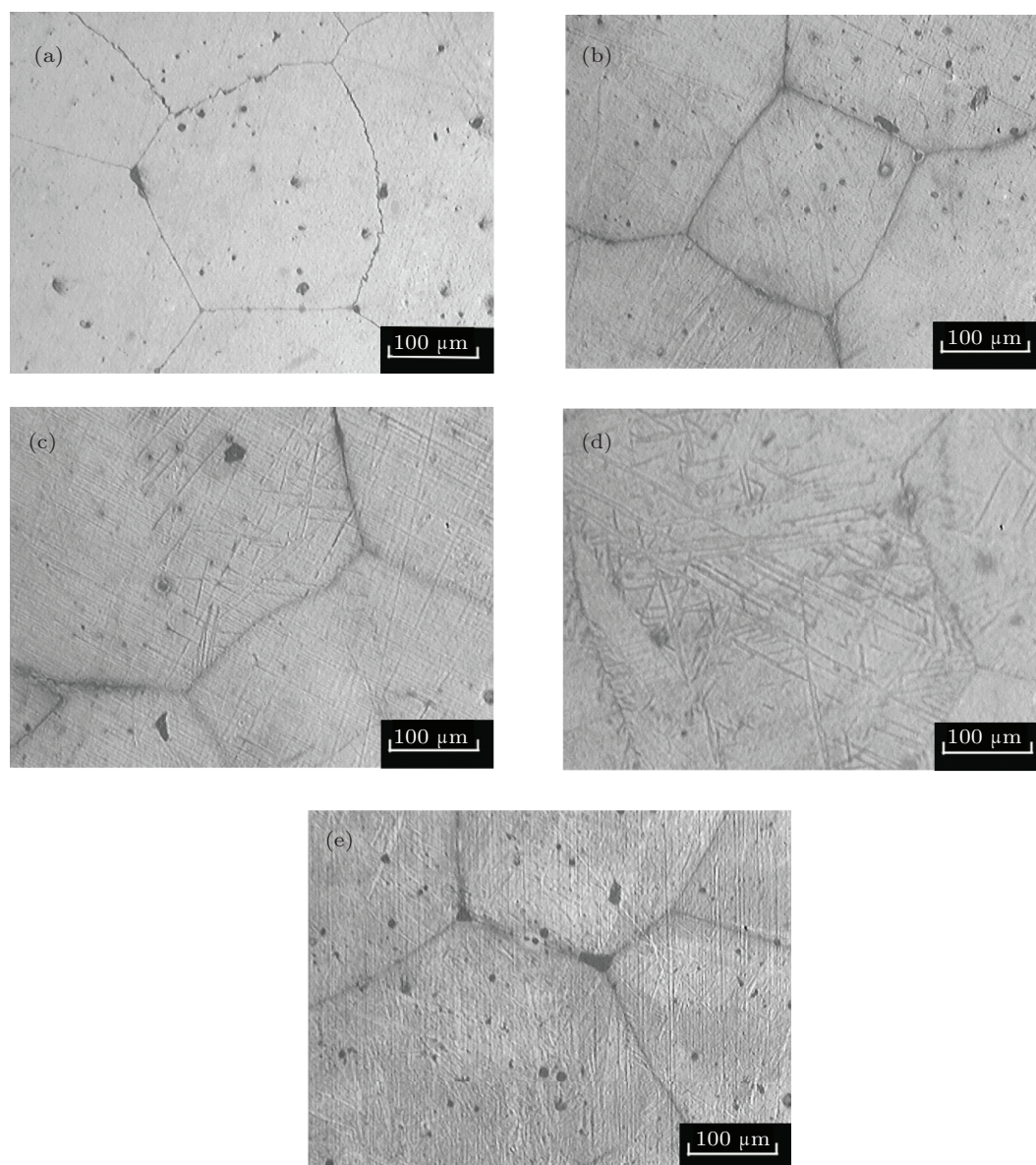


图3 $\text{Fe}_{59.5}\text{Ni}_{28}\text{Al}_{11.5}\text{Ta}_1$ 合金不同热处理后的金相照片 (a) 固溶后; (b) 时效 20 h; (c) 时效 45 h; (d) 时效 60 h; (e) 时效 66 h

由图 5(b) 可见, 随着时效时间的延长, 合金的抗压强度和可恢复的应变都先增大后减小, 时效时间为 60 h 时, 合金的抗压强度最大, 到达 1306 MPa, 合金的可恢复形变也最大, 达到 14.9%. 其中合金的可恢复形变量是衡量合金伪弹性的重要指标, 可恢复形变量越大, 伪弹性越好. 试样的抗压强度随时效时间的延长先增强后减弱, 综合显微组织观察和 XRD 分析我们初步认为这是由于合金在保温过程中析出一种强化相 γ' 相, 该相的产生会对基体的强化起一定的作用. 当保温时间合适时, 这种强化相会比较细小而弥散, 对基体的强化作用很大; 但是保温时间太短时, 强化相不能完全析出, 对基体

的强化力度较弱; 在经过较长的保温时间之后强化相的晶粒会长大, 对基体的强化作用则会下降. 同时, 这种强化相的析出能较好的阻碍位错运动, 使得试样的伪弹性得到较大的改善.

由图 5(c) 可见, 随着时效时间的延长, 合金的残余应变先减小后增大, 时效时间为 60 h 时, 合金的残余应变相对最小. 我们认为残余应变的相对大小与合金中每个晶粒的取向差异, 应力诱发马氏体相变的临界应力差异, 和弹性极限差异等因素有关, 另外, 在加载时, 马氏体与母相间界面在推移过程中引入的位错会使界面受到钉扎, 卸载以后, 也会产生一定的残余应变.

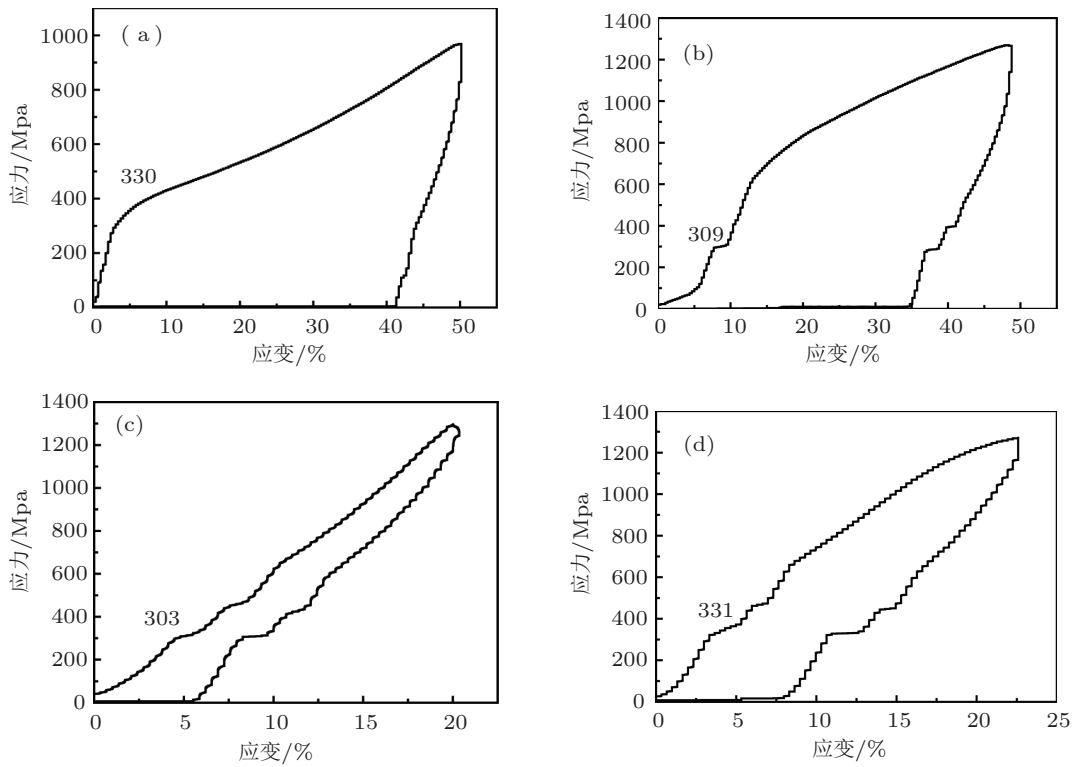


图4 时效时间 20 h(a), 45 h(b), 60 h(c) 和 66 h(d) 对 600 °C 时效态 Fe_{59.5}Ni₂₈Al_{11.5}Ta₁ 合金应力-应变曲线的影响

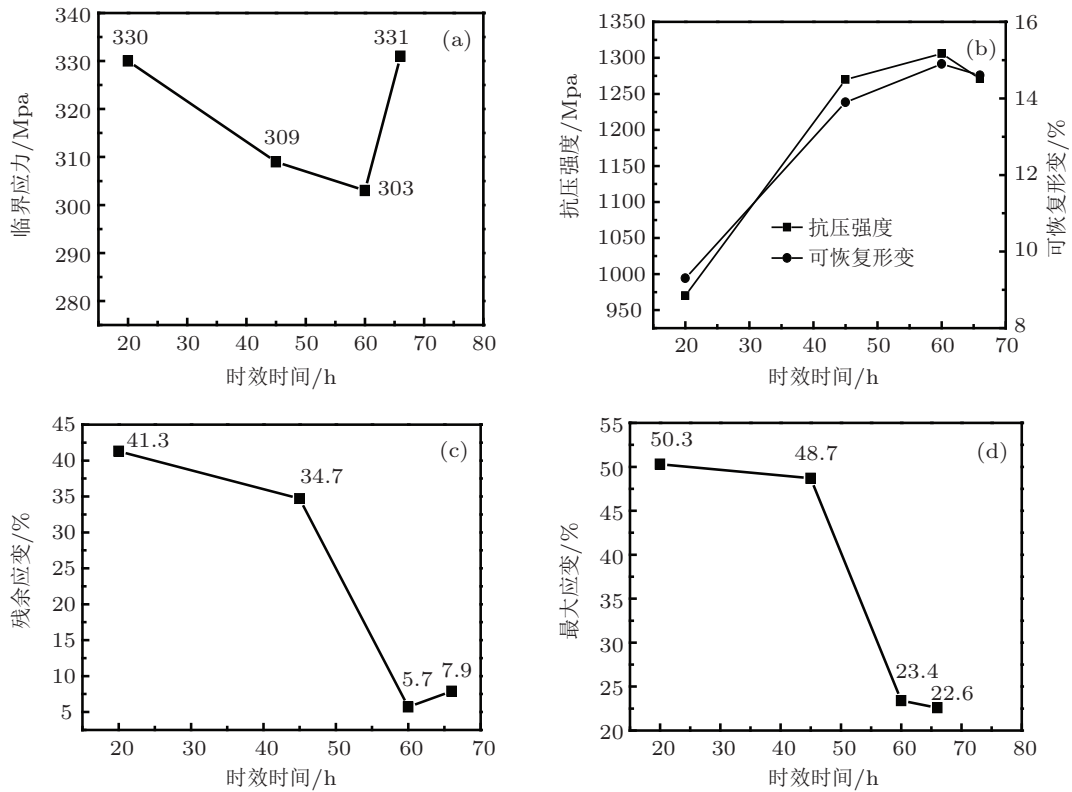


图5 时效时间对 Fe_{59.5}Ni₂₈Al_{11.5}Ta₁ 合金应力诱发马氏体临界应力 (a)、最大抗压强度和可恢复应变 (b)、残余应变 (c) 和最大应变 (d) 的影响

由图 5(d) 可见, 随着时效时间的延长, 合金的最大应变先逐渐减小之后增大, 时效时间为 60 h 时, 合金的最大应变最小, 此时合金塑性较差. 由 XRD 分析可知, 母相 γ 相为 fcc 结构, 其塑性变形能力强, 有一定的延展性. B2 相为 B2 结构, γ' 相为 $L1_2$ 结构, 它们滑移系统单一, 不满足多晶体晶粒之间协调塑性变形的 Von Mises 准则, 因此多晶 B2 相和 γ' 相都表现为室温脆性 [12,14,15]. β' 相为 $L1_0$ 四方超点阵结构, 由于滑移系统较多, 为应力集中提供了充分释放应力的机会, 具有一定的塑性变形和协调变形作用 [16]. 一开始, 合金中 γ' 相析出较少, 而母相的塑性较好, 合金表现的延伸率较大, 随着时效时间的延长, 表现为室温脆性的 γ' 相析出逐渐增多, 合金的脆性增大, 延伸率下降, 塑性较差.

综合以上分析, 当在 600 °C 下时效 60 h 时, 合金的应力诱发马氏体相变的临界应力最小, 合金的抗压强度最大, 到达 1306 MPa, 合金的可恢复形变最大, 达到 14.9%, 合金的残余应变相对最小. 此时合金表现的伪弹性达到最优.

3.4 时效时间对合金硬度的影响

时效时间对 $Fe_{59.5}Ni_{28}Al_{11.5}Ta_1$ 合金硬度的影响如图 6 所示, 从图中可看出合金表现出明显的时效硬化效应, 合金的硬度随时效时间的延长, 先增大后减小, 当时效时间为 60 h 时, 合金的硬度最大, 达到 554 HV. 合金时效处理达到硬度峰值后, 硬度随即缓慢下降, 随后合金进入过时效状态, 其硬度值随时效时间的增加而逐渐地降低. 初步分析认为, 合金中细小的析出相 γ' 相在基体上呈弥散分布, 阻碍了位错和晶界的移动, 因此合金的硬度迅速升高 [17]. 之后进入过时效状态, 此时 $Fe_{59.5}Ni_{28}Al_{11.5}Ta_1$ 合金极容易被腐蚀剂腐蚀. 从过时效状态下的金相组织 (图 3(e)) 中可以得知, 合

金组织的腐蚀程度加深, 析出相在晶界处的连续析出现象明显, 晶界处析出了较多的 B2 相. 此时合金的硬度值开始下降而出现时效软化的现象.

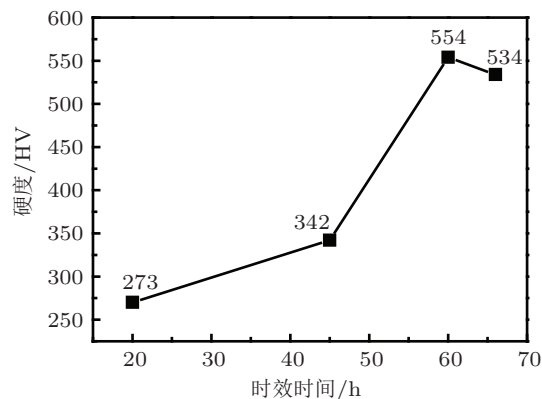


图 6 时效时间对 $Fe_{59.5}Ni_{28}Al_{11.5}Ta_1$ 合金硬度的影响

4 结论

考察了时效时间对 $Fe_{59.5}Ni_{28}Al_{11.5}Ta_1$ 形状记忆合金的组织结构、伪弹性和硬度的影响, 研究结果表明, 随着时效时间的延长, 合金中逐渐析出了薄片状马氏体 β' 相和细小点状 γ' 相, β' 相有利于降低合金应力诱发马氏体相变的临界应力, γ' 相有利于提高合金的强度, 时效时间为 60 h 时合金的伪弹性达到最优; 随着时效时间的延长, 合金的可恢复的应变都先增大后减小, 时效时间为 60 h 时, 合金的可恢复形变最大, 达到 14.9%; 随着时效时间的延长, 合金的硬度先增大后减小, 当时效时间为 60 h 时, 合金的硬度最大, 达到 554 HV.

合理的时效时间能够有效的促进沉淀相的析出, 强化合金奥氏体母相基体, 能够得到很好的实用伪弹性合金. 新型铁基形状记忆合金有望得到更广泛的应用.

[1] Fu Y, Du H, Huang W, Zhang S, Hu M 2004 *Sens. Actuators A* **112** 395
 [2] Maki T, In: Otsuka K, Wayman CM 1998 *Shape memory materials* (Cambridge: Cambridge University Press) p117
 [3] Xu Z Y 1980 *Martensitic Transformation and Martensite* (Beijing: Science Press) p442 (in Chinese) [徐祖耀 1980 马氏体相变与马氏体 (北京: 科学出版社) 第 442 页]
 [4] Li G, Lv Z C 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 2746 (in Chinese) [李广, 吕兆承 2009 物理学报 **58** 2746]
 [5] Zhou Y, Wang H B, Wang G P 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 107501 (in Chinese) [周英, 王海波, 王吉平 2011 物理学报 **60** 107501]

[6] Gong C W, Wang Y N, Yang D Z 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2877 (in Chinese) [宫长伟, 王佚农, 杨大智 2006 物理学报 **55** 2877]
 [7] Fang D N, Lu W, Yan W Y 1998 *Acta Mater.* **47** 269
 [8] Hao S, Takayama T, Ishida K, Nishizawa T 1984 *Metall. Trans. A* **15** 1819
 [9] Maki T, Kobayashi K, Minato M, Tamura I 1984 *Scripta Metall.* **18** 1105
 [10] Tanaka Y, Himuro Y, Kainuma R, Sutou Y, Omori T, Ishida K 2010 *Science* **327** 1488
 [11] Dong Z Z, Liu W X, Chen J M 2002 *Mater. Sci. Forum* **2** 407
 [12] Lu J, Luo F H 2010 *Rare Met. Mater. Eng.* **39** 1989 (in Chinese) [卢

- 静, 罗丰华 2010 稀有金属材料与工程 **39** 1989]
 [13] Li N 2002 *J. Funct. Mater.* **33** 621 (in Chinese) [李宁 2002 功能材料 **33** 621]
 [14] Horton J A, Liu C T, George E P 1995 *Mater. Sci. Eng. A* **192** 873
 [15] Wu G H, Dai X F, Liu H Y 2006 *Acta. Phys. Sin.* **55** 2534 (in Chinese)
 [吴光恒, 代学芳, 刘何燕 2006 物理学报 **55** 2534]
 [16] Kainuma R, Imano S, Ohtani H 1996 *Intermetallics* **4** 37
 [17] Huang B Y 2008 *Solid Phase Transformations in Alloys* (Changsha: Central South University Press) p302 (in Chinese) [黄伯云 2008 合金固态相变 (长沙: 中南大学出版社) 第 302 页]

Influence of aging time on mechanical properties and microstructures of FeNiAlTa shape memory alloy*

Yang Neng-Wu Peng Wen-Yi[†] Yan Ming-Ming Wang Wei-Wei Shi Hai-Ping

(School of Materials Science and Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

(Received 31 December 2012; revised manuscript received 10 April 2013)

Abstract

This paper focuses on the Fe_{59.5}Ni₂₈Al_{11.5}Ta₁ memory alloy, in which the effects of different aging treatments on microstructure and properties of the rolled alloy are investigated by metallurgical microscope, X-ray diffraction, SEM, EDS and pressure test machine. Results show that, because of aging treatment, precipitation of γ' and β' phase strengthens the austenitic matrix. With the increase of aging time at 600 °C, the comprehensive analysis of pseudoelasticity curve, shows that the stress-induced martensite critical stress of the aging state of the alloy decreases first and then increases; the alloy compressive strength, the recoverable strain and the hardness increase first and then decrease, Besides, the alloy residual strain is first decreased and then increased. When the aging time is 60 h, the alloy compressive strength is the maximum, up to 1306 MPa, the alloy recoverable deformation is the maximum, reaching 14.9%, the hardness of the alloy is also the largest, but the alloy residual strain is relative minimum. With the increase of aging time, alloy maximum strain decreases gradually, and the plasticity of the alloy also decreases gradually. The properties of the shape memory alloy are influenced by the particle size, its distribution, volume fraction, of precipitate phase etc.

Keywords: Fe_{59.5}Ni₂₈Al_{11.5}Ta₁, aging treatment, pseudoelasticity, hardness

PACS: 81.40.Cd, 62.20.fg, 78.40.Kc

DOI: 10.7498/aps.62.158106

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51061013), the Natural Science Foundation of Jiangxi province, China (Grant No. 2009GZC0091), and the Scientific Research Foundation of the Education Department of Jiangxi Province, China (Grant No. GJJ12033).

[†] Corresponding author. E-mail: wenyi.peng@163.com