

文章编号: 1004 - 0609(2005)07 - 1033 - 07

铜基形状记忆合金马氏体相变宏观形状应变特征^①

林晓娉, 丁坤英, 董 允, 韩永梅
(河北工业大学 材料科学与工程学院, 天津 300130)

摘 要: 利用 X 射线衍射仪、透射电镜、扫描电镜、原子力显微镜等研究了 Cu-18Al-9Mn-3.4Zn(摩尔分数, %) 形状记忆合金的马氏体晶体结构、亚结构以及马氏体相变宏观形状应变特征。结果表明: 该合金的马氏体晶体结构为 18R 结构, 亚结构为层错; 单变体马氏体表面浮凸呈“_ / ”型, 浮凸高度为 400~ 500 nm, 浮凸宽度为 2 000~ 2 400 nm; 多变体马氏体表面浮凸呈“N”型和“山尖”型, 浮凸高度为 200~ 400 nm, 浮凸宽度为 1 000~ 1 800 nm; 浮凸角均为 8°~ 12°; 马氏体相变符合 G-T 模型的双切变特征, 惯习面为(113)面。

关键词: 原子力显微镜; 表面浮凸; 浮凸角; G-T 模型; 惯习面

中图分类号: TG 146

文献标识码: A

Character of macroscopic shape deformation in Cu-base shape memory alloys

LIN Xiao-ping, DING Kun-ying, DONG Yun, HAN Yong-mei
(School of Materials Science and Engineering, Hebei University of Technology,
Tianjin 300130, China)

Abstract: crystal structure, substructure and macroscopic lattice deformation of martensite in Cu-18Al-9Mn-3.4Zn (mole fraction, %) were studied by means of X-ray, TEM, SEM and AFM. The results show that the tested alloy has 18R structure and stacking fault substructure. “_ / ”-shape surface relief is found in single variants. The height of single relief is 400 - 500 nm and the width is 2 000 - 2 400 nm; Meanwhile, “N”-shape and “hill”-shape surface relief are found in various variants. The high of these relief is 200 - 400 nm and the width is 1 000 - 1 800 nm. The relief angle is 8° - 12° both in single and various variant. Martensite transformation according with the character of double-shear in G-T modal and (113) habit planes was testified.

Key words: AFM; surface relief; relief angle; G-T modal; habit plane

马氏体相变的表面浮凸效应显示马氏体相变过程中发生的形状改变, 是马氏体相变点阵变形的宏观体现, 是定义或识别马氏体相变机制的最重要的特征^[1]。原子力显微(AFM)是在扫描隧道显微镜的基础上发展起来的一种新型表面测试分析设备, 它能够对样品表面做原子尺度的观察与定量分析。方鸿生等利用原子力显微镜(AFM)观测了 Fe-Ni-C 合金中马氏体表面浮凸的形貌特征, 建立 AFM 图

像与合金形貌之间的对应关系, 并利用 AFM 优良的表面垂直分辨能力分析了表面形貌与合金性能之间的关系^[2, 3]; 林晓娉等利用原子力显微镜观测了铁基合金马氏体相变表面浮凸特征, 发现不同惯习面马氏体具有不同的浮凸特征; 石玮等^[4]利用原子力显微镜观测了铁基形状记忆合金 ϵ 马氏体的浮凸特征, 并建立了相变切变角的计算模型。但目前有关利用原子力显微镜观察和测定 Cu 基形状记忆合

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59771040)

收稿日期: 2004 - 11 - 22; 修订日期: 2005 - 04 - 11

作者简介: 林晓娉(1961 -), 女, 教授, 博士。

通讯作者: 林晓娉, 教授; 电话: 022-60204372; E-mail: linxiaopingtj@eyou.com

金马氏体相变表面浮凸的研究报道很少。因此，本文作者利用原子力显微镜对 Cu-Al-Mn 系形状记忆合金^[5, 6] 马氏体相变表面浮凸进行观察与定量分析，以探讨表面浮凸与相变机制之间的关系，揭示铜基形状记忆合金形状记忆效应的微观本质^[7, 8]，这对形状记忆理论的完善和 Cu 基形状记忆合金的实际应用都有十分重要的意义。

1 实验

实验合金 Cu-18Al-9Mn-3.4Zn(摩尔分数, %) 采用高频感应设备熔制, 金属模浇铸, 原材料为 H62、电解铜、金属锰、工业纯铝、金属锆; 经 850 °C, 24 h 退火后, 铣去表面缺陷; 线切割加工成所需试样; 所有实验样品, 都经 820 °C, 30 min 固溶处理, 100 °C, 5 min 水中时效, 空冷后, 液氮深冷。

DSC 测试仪^[8] 测得实验合金相变点 $M_s = -5$ °C, $M_f = -15$ °C, $A_s = 30$ °C, $A_f = 38$ °C; 利用 XL30 型扫描仪进行组织形貌观察; 利用 Philips 公司 MPD 型 X 射线衍射进行物相鉴定及其晶格常数的测定; 利用 Philips Tecnalf20 型透射电镜进行晶体学特征分析及亚结构等分析; 利用 Nanoscope III a 型原子力显微镜对马氏体表面浮凸进行观察与定量分析。

2 结果与分析

2.1 实验合金的显微组织与晶体结构

Cu-18Al-9Mn-3.4Zn 合金经 820 °C, 30 min 固溶, 100 °C, 5 min 时效后液氮深冷后, 所获得的显微组织形貌如图 1 所示。由图 1(a) 可知, Cu-18Al-9Mn-3.4Zn 合金中的马氏体存在两种组态, 一种是条状平行态, 一种是“矛头”状连续组态。其中, 条状马氏体相邻不同变体的切变方向与界面对称, 出现有规律的交替生长(图 1(b) 显示 A 变体与 B 变体之间的夹角约为 60°, 界面为典型的 A/C 型孪晶界面)^[9]。“矛头”状马氏体多为聚集生长(如图 1(a) 所示); 因为先生成的“矛头”状马氏体自协作生长松弛掉一部分弹性应变能^[10], 在应变能被松弛掉的区域内马氏体生长的阻力减小, 所以大的“矛头”状马氏体片群中存在“爆发”式生长的连续马氏体(图 1(c))。

X 射线衍射谱及标定结果如图 2 所示。谱线中 3 个强峰分别为 (0018)、(1216)、(040), 显示了

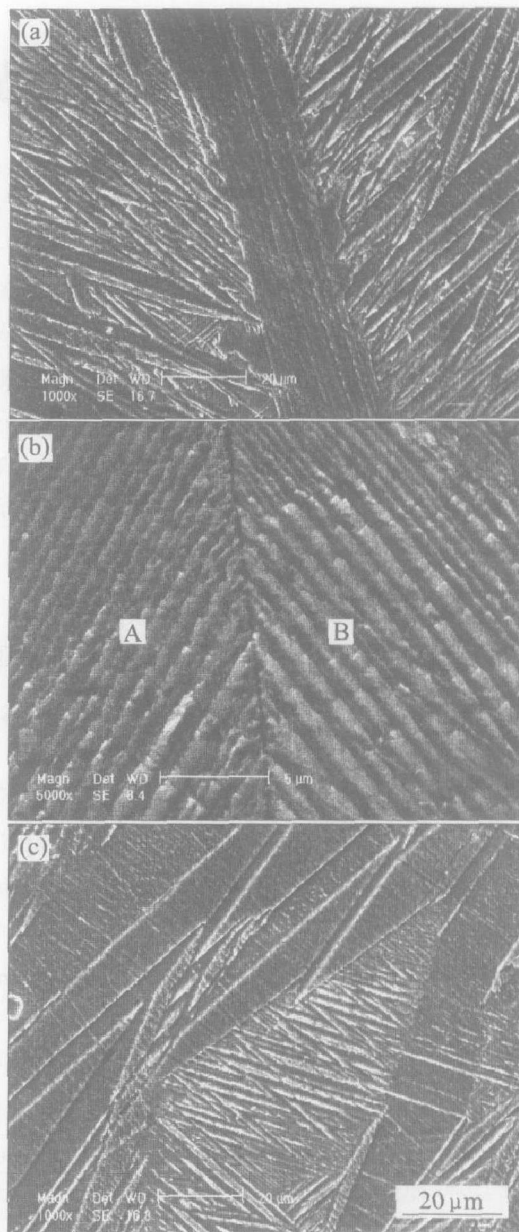


图 1 Cu-18Al-9Mn-3.4Zn 合金的马氏体形态

Fig. 1 Martensite morphology of Cu-18Al-9Mn-3.4Zn alloy (SME)

(a) —Various martensite; (b) —Parallel martensite; (c) —Spearhead martensite

18R 晶体结构的衍射特征^[11, 12]。将 2 号、4 号峰分峰标定并经计算得到马氏体的晶格常数为 $a = 0.5185$ nm, $b = 0.4612$ nm, $c = 3.850$ nm。

图 3 所示为透射电镜分析结果。从图 3(a) 可知, 样品表面有明显的平行状条纹, 这是典型的 Shockley 位错包围层错的形貌^[11]。这些平行条纹最外侧的两根条纹是层错面与试样上下表面相截得到的迹线(如图 3(a) 中箭头所示), 外侧条纹较深中间条纹浅淡, 显出了等高条纹的特征。由图 3(b) 衍射花样可知, 沿 c 轴的衍射强斑(即倒易单元层间距 RUIS)之间距离被两个弱斑分成三部分, 表明这

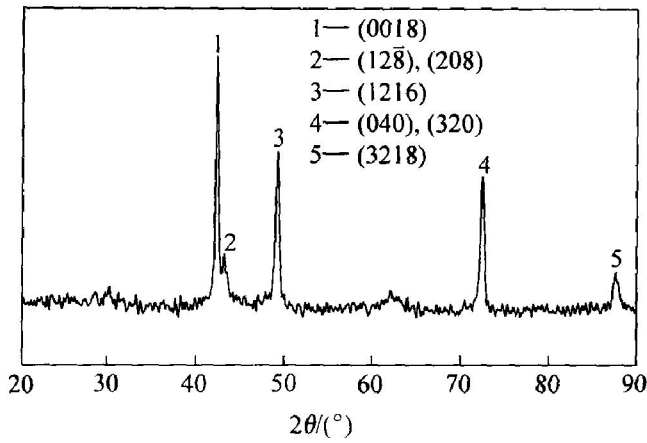


图 2 Cu-18Al-9Mn-3.4Zn 合金
马氏体的 X 射线衍射谱

Fig. 2 XRD pattern of water quenched
martensite of Cu-18Al-9Mn-3.4Zn alloy

为一种长程有序结构, 经标定为 18R 结构^[13]。CuAlMn 系合金的层错发生在基面{111}面上, 但是图 3(d) 表明样品尚存在非基面的层错, 它与基面层错组成网格状结构。此外, 沿 c 轴的 RUIS 单元中点出现微弱的衍射斑(如图 3(d) 所示) 这是 2H 结构的衍射特征, 这种结构反映出了基面的一种错排情况。这也表明“矛头”状马氏体虽然以层错亚结

构为主, 但在层错面上也存在孪晶结构(图 3(c))。

实验合金中存在 Shockley 不全位错, 它在第一次切变过程中分解, 形成三个面厚度的层错, 使堆垛顺序变为 ABCBCACAB, 从而实现了体心→面心的转变, 这种转变能够消除长程应变场, 有利于马氏体的长大^[6]。另外, 马氏体在生长过程中呈现自协调组态长大, 马氏体通过不同位向变体间的调整, 大大地减少了相变过程中的应变与应力, 相应的减少了逆相变的阻力。因此, 本实验合金具有很高的形状恢复率^[14] (预应变 $\epsilon = 10\%$, 条状试样的形状回复率可达 95%), 呈现出良好的形状记忆效应。

2.2 马氏体表面浮凸的 AFM 观察与定量分析

实验合金经 820 °C, 30 min 固溶, 100 °C, 5 min 水中时效, 空冷, 液氮中深冷, 所得马氏体表面浮凸在室温下(20 °C) 利用 AFM 进行观察与定量分析, 其结果如图 4 所示。其中图 4(a) 所示为单变体薄片马氏体(OM), 图 4(b)、4(c) 所示分别为它们所对应的表面浮凸三维立体形貌和二维形貌图, 图 4(d) 所示为沿 4(c) 中直线所测得的高度起伏曲线(图中 0 线为图像上所有各点高度的平均值, 高于此值为正, 低于此值为负)。

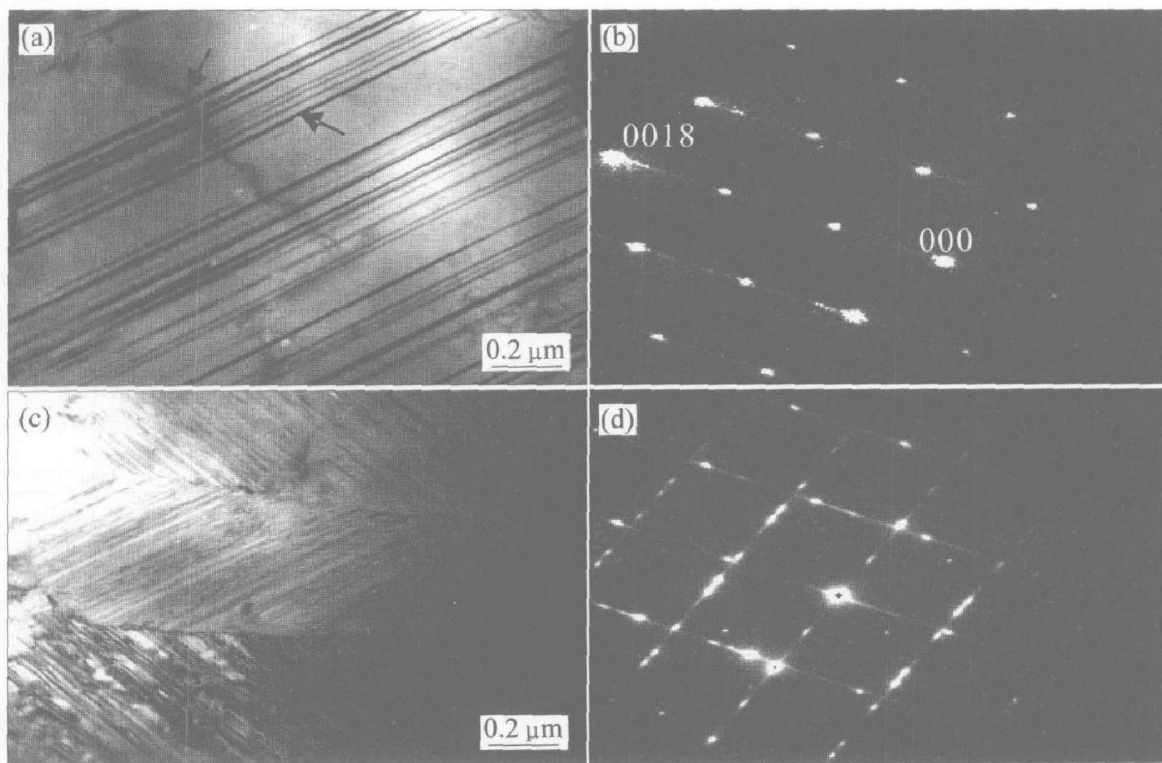


图 3 实验合金马氏体组织的 TEM 照片及电子衍射花样

Fig. 3 TEM images and diffraction pattern of Cu-18Al-9Mn-3.4Zn alloy

(a) —Stacking fault in martensite; (b) —Diffraction pattern of stacking fault on base level;
(c) —Stacking fault on base and unbase level; (d) —Meshwork diffraction pattern

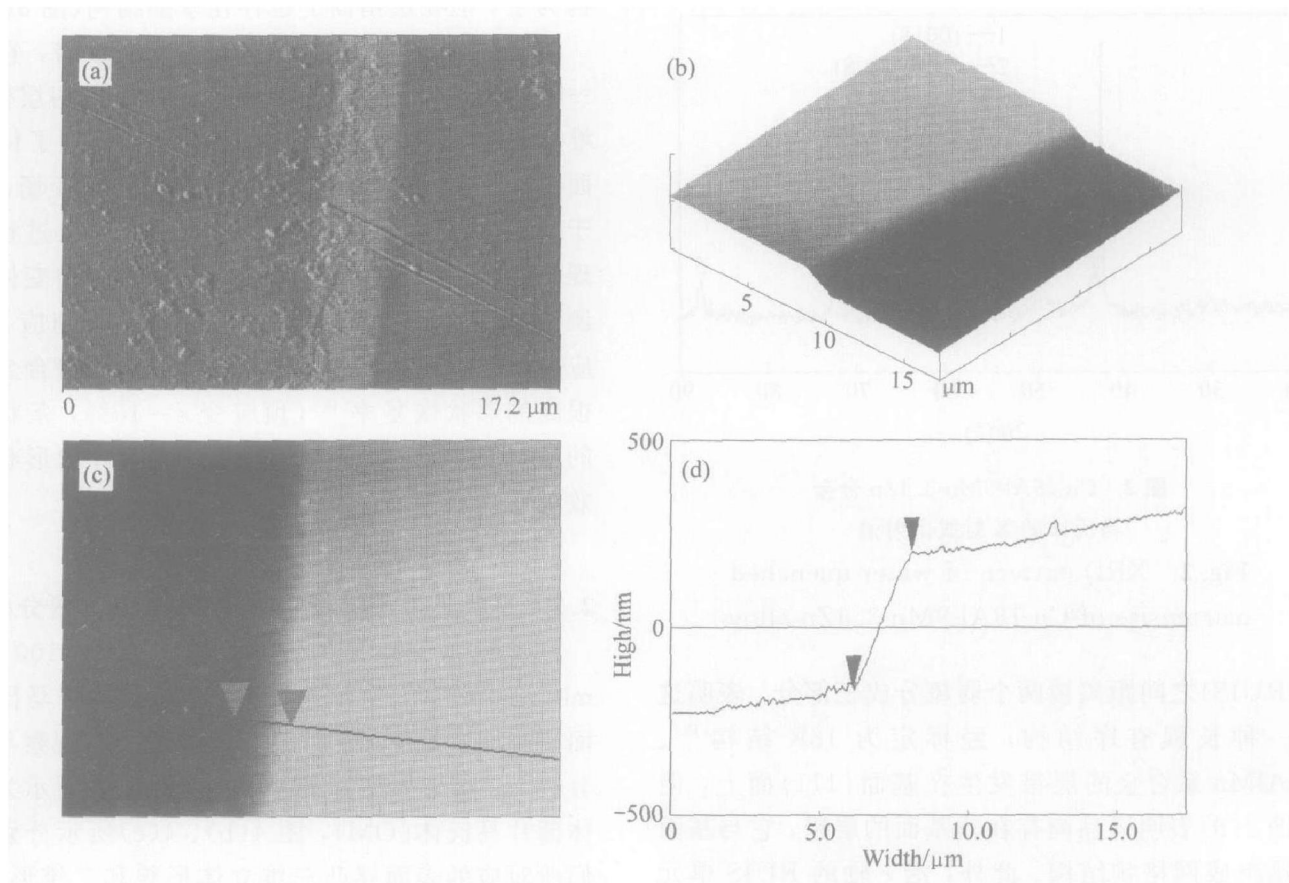


图 4 单变体马氏体表面浮凸的 AFM 照片与定量分析结果

Fig. 4 AFM image and quantitative analysis of single variant

- (a) —Single variant martensite; (b) —Three dimensional surface relief;
- (c) —Planar surface relief; (d) —Height variety along line in Fig. 4(c)

由图 4 可知，单变体薄片马氏体表面浮凸表现出典型的“不变平面应变”特征，其浮凸曲线中的切变线为斜直线，表现出一次均匀切变的特征；马氏体与残余母相的边界平直清晰，未显任何变形痕迹，其高度变化较平缓，说明母相在相变过程中未发生塑性协调；单变体马氏体表面浮凸呈“ $_f$ ”型，从 AFM 定量分析结果可知，浮凸高度为 506.78 nm，浮凸宽度为 2 418 nm，浮凸倾斜角为 11.835°，浮凸宽度与马氏体的实际宽度相符。

图 5 所示为多变体马氏体浮凸形貌，浮凸表面形貌为“N”字型，浮凸两侧平直，峰顶尖锐，完全符合宏观不变平面应变的特征。由于变体间的协同作用^[15]，使邻近其间的残余母相鼓凸和下陷的程度减小，具体表现为浮凸高度的减小(图 5 中 a 处为 401.45 nm，b 处为 212.65 nm)。此外，在多变体马氏体生长的尖端表面浮凸呈“山尖”型(图 6)，这是由于两个薄片马氏体背靠背长大，这两个相邻的马氏体具有相同的惯习面，但两个变体沿不同的切变方向协调长大，最终长成沿中脊对称的“山尖”型。尽管马氏体表面浮凸形状各异，但马氏体与残

余母相边界较平直，为“不变直线”，切变线平直，残余母相未发生或发生较小的变形，这些都充分显示在马氏体相变发生时，变体间呈现良好的自协作性，其宏观点阵变形完全符合“不变平面应变”的特征。

AFM 对马氏体表面浮凸进行定量分析结果列于表 1。热处理工艺为：820 °C 固溶 10 min，100 °C

表 1 马氏体表面浮凸的 AFM 定量分析结果

Table 1 AFM observation and quantitative analysis of martensite

Martensite shape	Relief shape	Relief height/nm	Relief width/nm	Relief angle/(°)
Single variants	$_f$	507	2 418	11.8
		476	2 250	11.9
		420	2 015	11.8
		359	1 780	11.4
Various variants	N	259	1 511	9.7
		213	1 176	10.3
	“hill” shape	301	2 150	7.9
		247	1 646	8.6

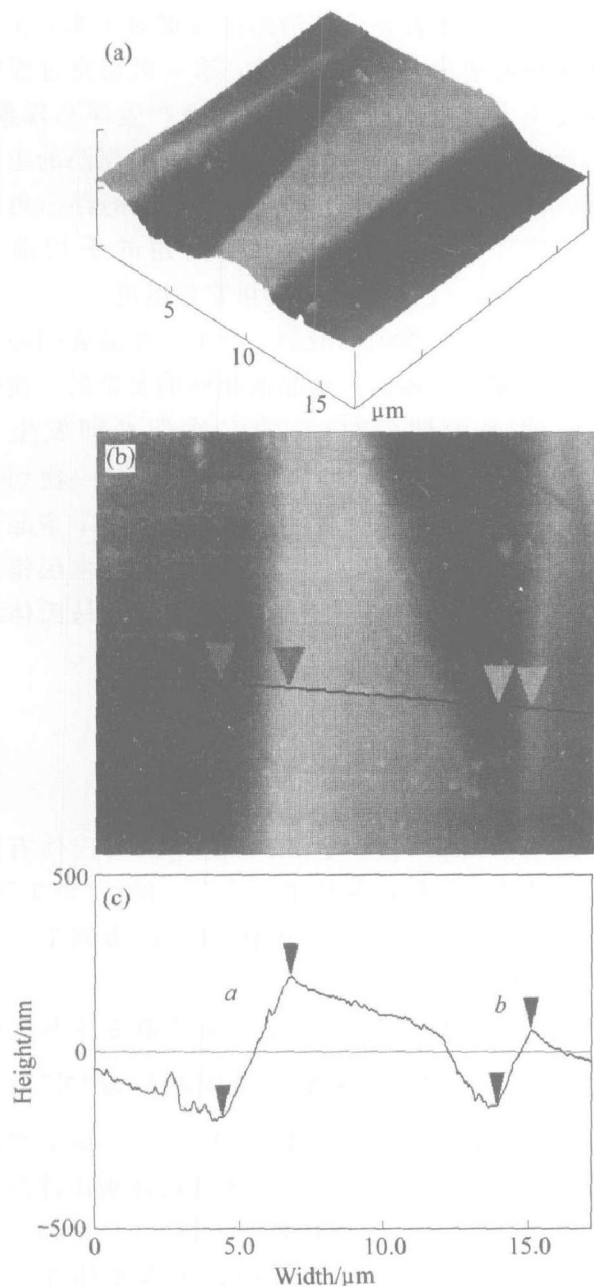


图 5 “N”型马氏体表面浮凸的 AFM 观察与定量分析结果

Fig. 5 AFM observation and quantitative analysis of “N”-shape variant
 (a) —Three dimensional surface relief;
 (b) —Planar surface relief;
 (c) —Height variety along line in (b)

时效 5 min 后在液氮中深冷。单变体马氏体浮凸高度为 400~ 500 nm, 浮凸宽度为 2 000 ~ 2 500 nm, 浮凸角为 11. 75°~ 11. 85°; 多变体马氏体浮凸高度为 210~ 360 nm, 浮凸宽度为 1 100 ~ 1 800 nm, 浮凸角为 8. 0°~ 11. 5°。可见单一变体马氏体浮凸高度、浮凸宽度均大于多变体的浮凸高度、浮凸宽度, 但二者的浮凸角平均值只相差 2. 27°。由此可知, 尽管马氏体不同变体浮凸的大小不一、形状各

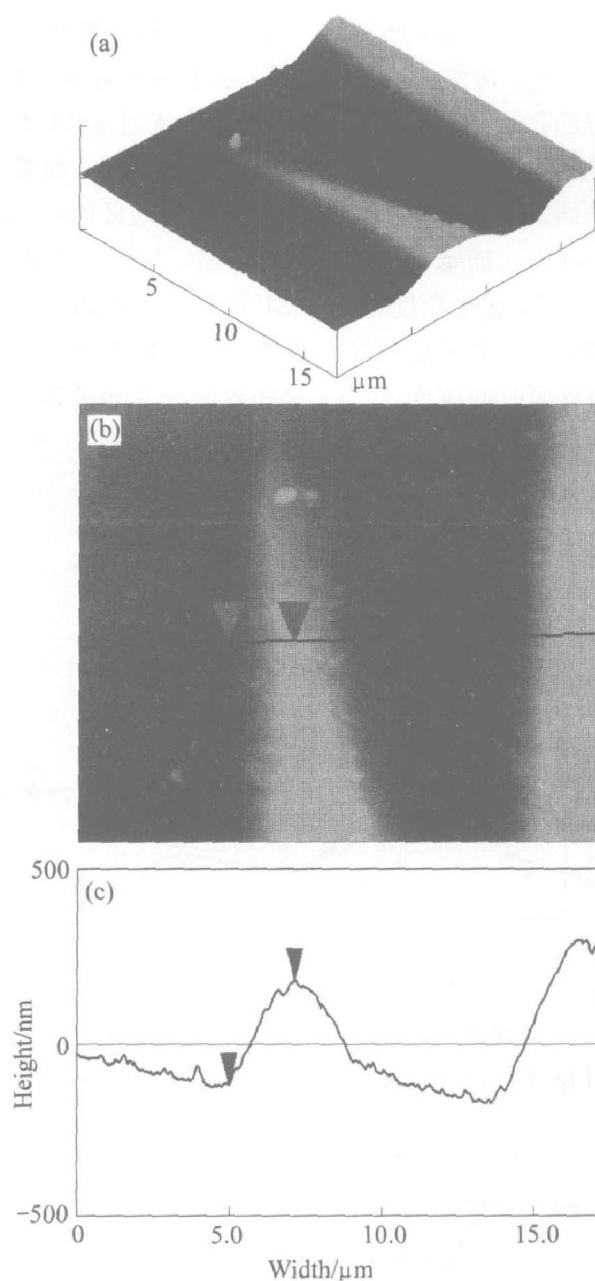


图 6 “山尖”型马氏体表面浮凸的 AFM 观察与定量分析结果

Fig. 6 AFM observation and quantitative analysis of “hill”-shape variant
 (a) —Three dimensional surface relief;
 (b) —Planar surface relief;
 (c) —Height variety along line in (b)

异, 但它们的浮凸角都非常接近, 都属于同一切变机制。

2.3 马氏体相变表面浮凸模型分析

Cu-18Al-9Mn-3.4Zn 合金的 β_1 母相为 DO_{19} 结构^[16] (点阵参数 $a_0 = 0.3491$ nm), 淬火后所得马氏体为 18R 结构 (点阵参数 $a = 0.5185$ nm, $b = 0.4612$ nm, $c = 3.850$ nm)。新、母相晶体学关系如图 7 所示 (细线为母相晶胞, 粗线为马氏体晶

胞)。DO₃ 结构转变为 18R 时, $(\bar{1}01)_\beta \parallel (001)_M$, $[101]_\beta \parallel [100]_M$, 所以马氏体转变的第一次切变面为 $(\bar{1}01)_\beta$, 切变方向为 $[101]_\beta$ (如图 8 所示)。值得注意的是, 马氏体切变的惯习面也就是 β/M 界面不是图 8 中 A、B、C、D 定义的 $(\bar{1}01)_\beta$ 面, 而是与此平面呈 64.8° 角, 由 E、F、G、H 定义的 $(113)_\beta$ 面。 $(113)_\beta$ 面垂直于 $(12\bar{1})_\beta$ 孪晶面, 与 $[\bar{1}01]_\beta$ 晶向呈 25.2°, 这个角度就是 β/M 界面与马氏体之间的间隙, 它代表了如果仅有孪晶产生点阵不变平面即 β/M 界面时的应变^[17, 18]。这些界面应变通过每一个

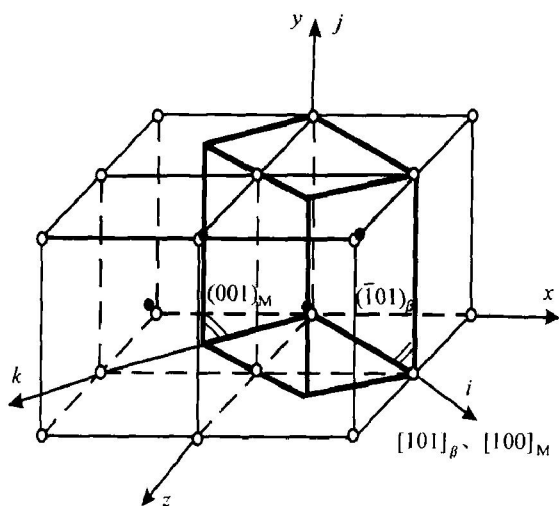


图 7 DO₃ 结构 → 18R 结构转变模型

Fig. 7 Transformation model of DO₃ → 18R

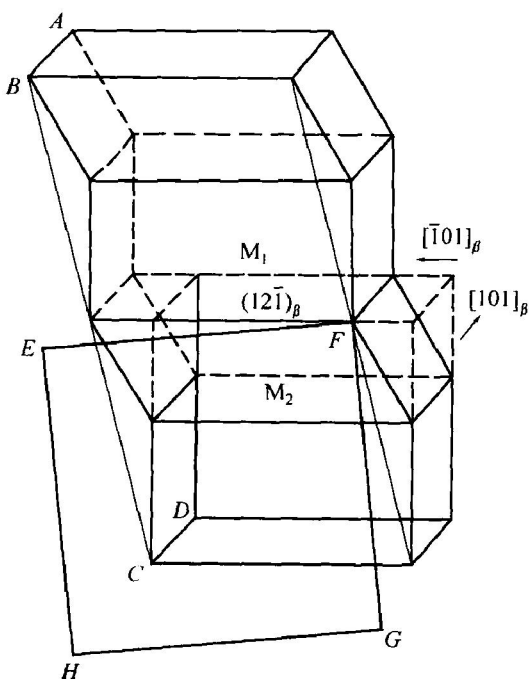


图 8 马氏体切变过程中的晶体学关系

Fig. 8 Crystallography relation in transformation of martensite

M₁ 和 M₂ 片层的协作所释放, 那些在马氏体自协调生长过程中未被完全抵消的应变保留下来, 在马氏体区域形成表面浮凸。因此, 第一次切变过程中母相发生宏观点阵变形, 并在表面产生浮凸现象, 第一次切变产生的界面间的间隙是表面浮凸的主要原因。G-T 模型认为合金切变后形成的浮凸角度为 10° 45'^[6], 本实验合金的浮凸角的平均值为 10° 26', 与 G-T 模型的切变角非常接近。

经过第一次均匀切变后, 产生一组晶面间距及原子排列和马氏体的一组晶面相同的复杂的三棱结构^[15], 此晶面即 $(12\bar{1})_\beta$ 。第二次切变即发生在 $(12\bar{1})_\beta$ 面上, 并沿着 $[\bar{1}01]_\beta$ 方向进行。这一次切变使得相邻的 M₁ 和 M₂ 片层产生孪晶界面, 孪晶方向的夹角约为 60°, 同时切变使得片层产生层错亚结构, 复杂的三棱结构最终转变为 18R 马氏体结构。

3 结论

1) Cu-18Al-9Mn-3.4Zn 合金中的马氏体有两种生长组态: 一种是条状平行态, 一种是“矛头”状连续组态。两种组态的马氏体均为自协调生长模式, 亚结构为层错。

2) Cu-18Al-9Mn-3.4Zn 合金其单变体马氏体浮凸为“_厂”型, 多变体马氏体浮凸为“N”型和“山尖”型。单变体浮凸高度 4 000~ 500 nm, 浮凸宽度 20 000~ 2 400 nm; 多变体马氏体表面浮凸高度 2 000~ 400 nm, 浮凸宽度 10 000~ 1 800 nm; 单变体浮凸角 11.7°~ 11.9°, 均大于多变体浮凸角 7.9°~ 11.4°。

3) 马氏体转变的惯习面为 $(113)_\beta$ 面, 切变过程遵循“G-T”双切变模型。第一次切变的切变角为, 使晶格点阵发生宏观变形, 并导致表面浮凸的产生; 第二次切变是晶格调整的过程, 其结果产生层错亚结构。

REFERENCES

[1] 徐祖耀. 马氏体相变与马氏体[M]. 北京: 科学出版社, 1999. 145-153.
XU Zu-yao. Martensitic Transformation and Martensite[M]. Beijing: Sciences Press, 1999. 145-153.

[2] 杨志刚, 方鸿生. Fe-Ni-C 合金中马氏体浮凸的原子力显微镜研究[J]. 中国科学 E, 1996, 26(1): 19-26.

- YANG Zhǐ-gang, FANG Hong-sheng. The study of martensite surface relief of Fe-Mn-Si alloy with AFM [J]. Science in China E, 1996, 26(1): 19-26.
- [3] Fang H S, Yang Z G, Wang J J, et al. New aspects of microstructures in modern low carbon high strength steels[D]. Tokyo: The Iron and Steel Institute of Japan, 1994.
- [4] 石 玮, 郭正洪, 戎永华, 等. 马氏体相变切变角的原子力显微镜测定方法[J]. 上海交通大学学报, 2001, 35(3): 335-338.
- SHI Wei, GUO Zheng-hong, RONG Yong-hua, et al. Method of martensitic transformation shear angle determination by atomic force microscope[J]. Journal of Shanghai Jiaotong University, 2001, 35(3): 335-338.
- [5] 杨 凯, 辜承林. 形状记忆合金的研究与应用[J]. 金属功能材料, 2000, 7(5): 7-12.
- YANG Kai, GU Cheng-lin. Research and application of the shape memory alloy[J]. Metallic Function Materials, 2000, 7(5): 7-12.
- [6] GU Nan-ju, SONG Xiao-yan. Crystallographical analysis on martensite transformation and martensite morphology[J]. ISIJ International, 1997, 37(9): 914-920.
- [7] LIU Dao-zhi, Kikuchi T, Kajiwara S, et al. AFM observation on surface relief produced by stress-induced martensitic transformation in Fe-Mn-Si-Cr shape memory alloy[A]. Koiwa M, Otsuka K, Miyazaki T. Proceedings of the International Conference on Solid-Solid Phase Transformation'99(JIM ICI-3)[C]. The Japan Institute of Metals, 1999. DP1004-1007.
- [8] Kainuma R, Takahashi S. Thermoelastic martensite and shape memory effect in ductile Cu-Fe-Mn alloy [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1996, 27(8): 2187-2195.
- [9] Wayman C M. Phenomenological theory of martensite crystallography [J]. Metallurgical and Materials Transaction A, 1994, 25(9): 1785-1789.
- [10] DONG Guǐ-xia, GU Nan-ju, WANG Bao-qi. Improving on calculation of martensitic phenomenological theory[J]. Progress in Natural Science, 2003, 13(7): 532-535.
- [11] 李 周, 汪明朴, 徐根应, 等. Cu-Fe-Mn 合金马氏体结构及其在时效过程中的变化[J]. 材料热处理学报, 2002, 23(2): 16-19.
- LI Zhou, WANG Ming-pu, XU Gen-ying, et al. The martensite structure and its variation during aging in Cu-Fe-Mn alloy[J]. Trans Mater Heat Treat, 2003, 13(7): 532-535.
- [12] 徐根应, 汪明朴. 空冷淬火 Cu-Zr-Al 合金马氏体结构及其稳定化[J]. 金属热处理学报, 1997, 18(1): 1-6.
- XU Gen-ying, WANG Ming-pu. Martensite Structure and stabilization phenomenon of Air-quenched Cu-Zr-Al Alloy[J]. Transaction of Metal Heat Treatment, 1997, 18(1): 1-6.
- [13] 李 周, 汪明朴, 杨国涛, 等. Cu-25Al-3Mn 形状记忆合金淬火态马氏体亚结构特征及其在加热过程中的变化[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(2): 16-19.
- LI Zhou, WANG Ming-pu, YANG Guo-tao, et al. Twin substructure characteristics of martensite as-quenched in Cu-25Al-3Mn alloy and its change during aging[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(2): 16-19.
- [14] 韩永梅, 丁坤英, 马会娜. Cu-Fe-Mn-Zr-Zr 记忆合金的显微组织及其记忆效应[J]. 河北工业大学学报, 2004, 33(3): 73-76.
- HAN Yong-mei, DING Kun-ying, MA Hu-na. The substructure and shape memory effect of Cu-Fe-Mn-Zr-Zr SMA[J]. Journal of Hebei University of Technology, 2004, 33(3): 73-76.
- [15] GU Nan-ju, DONG Guǐ-xia, LIN Xiao-ping. Recent development in crystallographic investigation of martensitic transformation[J]. Progress in Natural Science, 2004, 14(3): 193-200.
- [16] 朱伟光, 江伯鸿, 徐祖耀. Cu-26Al-4Al 形状记忆合金马氏体相变晶体学[J]. 金属学报, 1986, 22(3): 229-232.
- ZHU Wei-guang, JIANG Bo-hong, XU Zu-yao. Crystallography of martensitic transformation in a Cu-26Zr-4Al shape memory alloy[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1986, 22(3): 229-232.
- [17] LIN Xiao-ping, GU Nan-ju, ZHANG Yong. Crystallographic analysis of {225}_r martensite transformation in Fe-Cr-C alloy[J]. ISIJ International, 2003, 43(7): 1073-1079.
- [18] Christian J W. Crystallographic theories, interface structures and transformation mechanisms[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1994, 25(9): 1821-1839.

(编辑 陈爱华)