

[文章编号] 1004- 0609(2001)S2- 0164- 03

电子辐照对 CuZnAl 形状记忆合金相变温度的影响^①

刘丽娟¹, 祖小涛², 沈保罗¹, 卢铁城², 林理彬², 霍永忠³
(1. 四川大学 金属材料系, 成都 610065; 2. 四川大学 物理系, 成都 610065;
3. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

[摘 要] 用能量 1.7 MeV 不同注量的电子辐照 CuZnAl 形状记忆合金样品, 辐照在母相进行。DSC 实验结果表明, 辐照前后样品的相变温度 A_s 从 339 K 升高到 347 K, M_s 从 330 K 升高到 340 K, $A_s - M_s$ 从 4 K 升高到 7 K。XRD 分析结果表明辐照导致两组成对晶面间距差(Δd)增大, 证明辐照促进了有序化。相变温度的变化是由于电子辐照产生的点缺陷造成了马氏体相点阵畸变和有序度的变化, 从而产生马氏体稳定化。

[关键词] 电子辐照; 形状记忆合金; 点缺陷; 马氏体相变; 马氏体稳定化

[中图分类号] TG 113

[文献标识码] A

Cu 基形状记忆合金是一种具有良好形状记忆效应且价格低廉的功能材料, 但在具有电子辐照环境下, 产生的辐照损伤会改变合金的形状记忆特性^[1~5]。研究其变化规律及机理对形状记忆合金应用的可靠性和可行性以及对该合金形状记忆效应机理的研究都是十分必要的。

1 实验

实验样品厚 0.8 mm, 合金成分为 Cu-21.5% Zr-5.85% Al(质量分数), 热处理工艺为 850 °C 等温 5 min 后 100 °C 水中等温 30 min, 室温时效 58 d。电子辐照实验在四川大学辐射物理及技术教育部重点实验室 J2 型电子静电加速器上进行, 所用能量为 1.7 MeV, 束流为 7 mA/m², 辐照时间分别为 2, 6 和 10 h, 换算成注量见表 1。辐照温度为 343 K。

表 1 电子辐照实验条件

Table 1 Conditions of electron irradiation

No.	Condition of electron irradiation
1 [#]	Unirradiated
2 [#]	Irradiated 2 h, flux 3.150×10^{20} e/m ²
3 [#]	Irradiated 6 h, flux 9.450×10^{20} e/m ²
4 [#]	Irradiated 10 h, flux 1.575×10^{21} e/m ²

辐照后用 PERKIN-ELMER DSC7 差示扫描量热仪(DSC)测量试样的相变温度, 加热速率为 10

°C/min。

2 结果和讨论

2.1 辐照对相变的影响

辐照前 CuZnAl 合金的马氏体逆相变结束温度为 342 K, 而实验中辐照温度为 343K 左右, 所以辐照在母相进行。表 2 示出了样品辐照前后相变温度的 DSC 分析结果, 并将其示于图 1 中。

表 2 CuZnAl 合金辐照前后的相变温度及相变滞后

Table 2 Transformation temperatures and hysteresis vs irradiation flux

No.	A_s /K	A_f /K	M_s /K	M_f /K	$A_s - M_s$
1 [#]	334	342	330	312	4
2 [#]	346	354	340	325	6
3 [#]	346	353	340	328	6
4 [#]	347	355	340	329	7

由图 1 可知, 辐照使形状记忆合金的马氏体相变和逆相变温度升高, 但随着注量增加, 逐渐趋于平缓。表 2 表明电子辐照后样品马氏体相变滞后, ($A_s - M_s$) 明显增大。以上结果表明电子辐照诱生了马氏体稳定化^[6], 与 TiNi 形状记忆合金电子辐照趋势一致^[7]。

研究所用电子辐照的能量为 1.7MeV, 根据文献[1]计算表明辐照电子能完全穿透整个样品。根

① [基金项目] 教育部博士点基金资助项目(教技发中心[1999]67 号)
[作者简介] 刘丽娟(1977-), 女, 硕士研究生。

[收稿日期] 2001- 07- 02; [修订日期] 2001- 07- 14

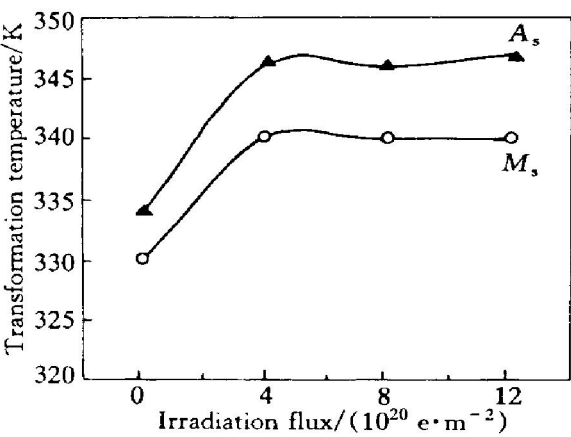


图 1 CuZnAl 辐照前后相变温度变化

Fig. 1 Changes of transformation temperatures vs irradiation flux

据文献[3], 大约 10^{25} e/m^2 能量的电子辐照才能使晶体结构产生无序转变, 故本实验的辐照不足以使合金发生无序转变。由于 Cu 和 Zn 原子的空位形成能仅为 1 eV 左右, 位移阈能为 $25 \text{ eV}^{[1]}$, 所以实验用能量为 1.7 MeV 时, 完全可以使合金的原子离位产生点缺陷(Frenkel 缺陷对)。点缺陷浓度随辐照时间逐渐增加, 到一定浓度后, 生成的空位与填隙原子相互结合的概率增大, 点缺陷浓度便维持在一定值不变^[1]。相变温度的变化规律和点缺陷的浓度变化是一致的。

2.2 X射线衍射分析

图 2 是 XRD 实验图谱, 由标定知该合金在室温下为 18R 马氏体。过饱和空位聚集、空位钉扎马氏体变体界面、马氏体有序度改变等都有可能导致马氏体的稳定化^[8, 9]。某些成对的衍射峰之间的晶面间距 (Δd) 通常随着有序度的增加而增加^[10]。由本实验结果计算可知(见表 3), 电子辐照后增加, 说明母相辐照下离位原子的扩散促进了合金的有序化, 导致 M_s 移向高温, 此结果与 CuAlNi 的研究一致^[11]。有报道称, 淬火态马氏体稳定化归因于淬火空位钉扎马氏体界面^[12], 在本研究中, 由于电子辐照在合金中仅产生单一点缺陷, 母相辐照产生的点缺陷在马氏体中保留下来, 这些空位和填隙原子在合金中运动和聚集, 钉扎马氏体相界面, 阻碍了马氏体逆相变, 使 A_s 移向高温, 诱生了马氏体稳定化。

3 结论

电子辐照 CuZnAl 形状记忆合金母相使马氏体

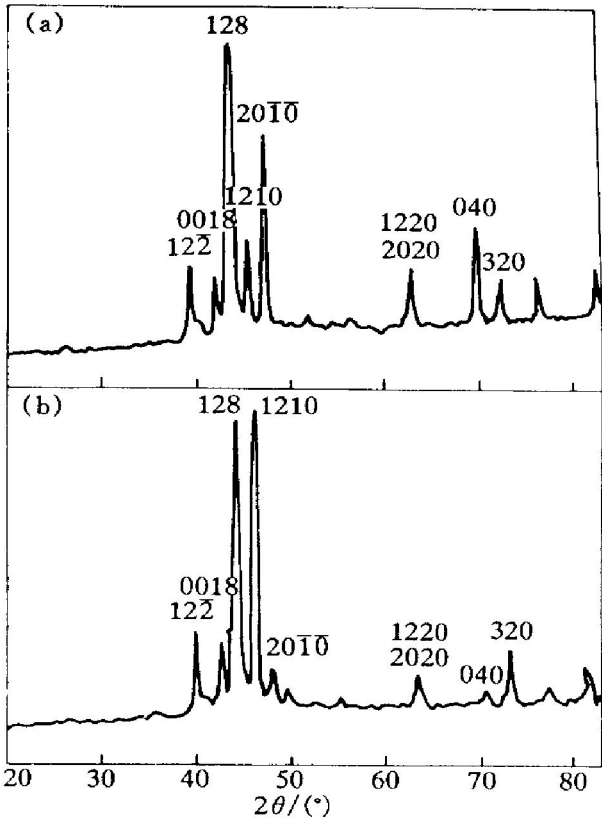


图 2 辐照前后试样的 XRD 结果

Fig. 2 X-ray diffraction profiles of CuZnAl alloys (a) —Unirradiated sample; (b) —Irradiated sample

表 3 XRD 显示的辐照前后样品的某些成对晶面的 Δd 变化

Table 3. Variation of difference Δd between certain pairs of planes of unirradiated and irradiated samples

Condition of sample	$\Delta d_{1210-2010} / (10^{-3} \text{ nm})$	$\Delta d_{040-320} / (10^{-3} \text{ nm})$
Unirradiated sample	7.2	4.0
Irradiated sample	7.4	4.2

相变温度升高、相变滞后增大, 产生了马氏体稳定化。电子辐照产生的点缺陷(空位和填隙原子)的运动和聚集以及钉扎作用, 使在高温辐照下的扩散促进有序化, 是造成 CuZnAl 合金相变温度变化的主要原因。

[REFERENCES]

[1] Wan F. The Radiation Damage of Metal Materials [M]. Science Press, 1993. 83– 86.
[2] Tsunemi K. Neutron Irradiation tests for Shape Memory Alloys [M]. Toyko: First Atomic Power Industry Group, 1989, 121. 19– 25.
[3] Matsukawa Y, Ohnuki S. Electron irradiation effect on phase transformation in TiNi shape memory alloys [J].

- Journal of Nuclear Materials, 1996, 23(9): 261– 266.
- [4] Mori H, Fujita H. Temperature dependence of electron-irradiation induced amorphization of TiNi alloys [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1982, 21(8): 494– 496.
- [5] Tolley A, Ahlers M. Irradiation effects on the $\beta \rightarrow 18R$ martensitic transformation in Cu-Zr-Al alloys [J]. Journal of Nuclear Materials, 1993, 20(5): 339– 343.
- [6] Otsuka K, Wayman C M. Shape Memory Materials [M]. New York: Cambridge University Press, 1998. 112– 117.
- [7] ZU Xiao-tao, PENG Xiang-dong. Effect of 1.7 MeV electron irradiation on the transformation temperature of TiNi shape memory alloys [J]. Nuclear Power Engineering, 2000, 21(6): 546– 549.
- [8] Hsu T Y. Martensitic transformation and shape memory materials [J]. Journal of Shanghai Jiaotong University, 1996, 30(3): 8– 14.
- [9] Wang C, Dong L. Cu-27Zr-4Al SMA 马氏体相变晶体学及其存在织构的应用 [J]. Journal of Chinese Non-ferrous Metals(中国有色金属学报), 1995, 5(3): 54– 60.
- [10] Kayali N, Zengin R, Adiguzl O. Influence of aging on transformation characteristics in shape memory CuZnAl alloys [J]. Metal & Mat Tran A, 2000, 31A: 349– 354.
- [11] Nakata Y, Tadaki T, Shinmizu K. Electron irradiation effects in Cu-Al-Ni and Ti-Ni shape memory alloys [Z]. Materials Research Society, Pittsburgh, Pennsylvania 15237, USA, 1989. 63– 76.
- [12] Kayali N, Zengin R, Adiguzl O. Aging effects on ordering degree and morphology of 18R-type martensite in shape memory CuZnAl alloys [J]. Mater Research Bull, 1997, 32(5): 569– 578.

Effect of electron irradiation on transition temperature of CuZnAl shape memory alloys

LIU Li-juan¹, ZU Xiao-tao², SHEN Bao-luo¹,
LU Tie-cheng², LIN Li-bin², HUO Yong-zhong³

(1. Department of Metal Material, Sichuan University, Chengdu 610065, P. R. China;

2. Department of Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, P. R. China;

3. Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, P. R. China)

[Abstract] Specimens of CuZnAl shape memory alloys were irradiated by electron irradiation with an energy of 1.7 MeV. DSC results show that A_s increases from 339 K to 347 K, M_s increases from 330 K to 340 K and $A_s - M_s$ raises 3 K after irradiation. XRD results show that Δd increases with irradiation. The point-defects induced by electron irradiation make the lattice distortion of martensite phase and the increase of the ordering degree which bring about the stabilization of martensite.

[Key words] electron irradiation; CuZnAl shape memory alloys; martensitic transformation; martensitic stabilization; point defect

(编辑 吴家泉)