

文章编号: 1004-0609(2003)01-0096-04

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^①

李 周^{1, 2}, 汪明朴¹, 杨国涛¹, 曹玲飞¹, 张炳力³

(1. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083; 2. 合肥工业大学 材料科学与工程学院, 合肥 230009;

3. 合肥工业大学 机械与汽车工程学院, 合肥 230009)

摘 要: 利用透射电镜、选区电子衍射等手段研究了 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。实验合金淬火态马氏体内部亚结构为(12 $\bar{1}$)_{2H}孪晶, 该合金马氏体中产生 T 谱的孪晶是一些具有不同厚度的、平行入射电子束的片状非相干散射体, 孪晶亚结构中最薄孪晶片厚度小于 2.02 nm; 在加热过程中, 部分 2H 马氏体向 18R 马氏体转变, 出现了层错亚结构特征。

关键词: Cu-Al-Mn 合金; 马氏体; 孪晶

中图分类号: TG 146

文献标识码: A

许多研究者研究了 Cu-Zr-Al 和 Cu-Al-Ni 合金马氏体结构, 按合金成分、热处理条件及应力诱发相变条件的不同, 上述合金马氏体常具有 9R(或 18R)、3R(或 6R)及 2H 结构^[1~9]。近些年来, Cu-Al-Mn 系形状记忆合金的研究又引起了关注, 它具有形状记忆应变高、恢复力大、冷加工性能优良、高耐热稳定性等优点。Cu-25Al-3Mn(摩尔分数, %)合金具有较高的耐热稳定性^[10], 它在水淬条件下具有单斜 2H(M2H)结构, 亚结构为孪晶。本文作者研究了上述合金在加热过程中的组织变化, 并采用选区电子衍射的方法, 间接测定了淬火态马氏体孪晶薄片厚度及其孪晶关系。

1 实验

实验合金 Cu-25Al-3Mn(摩尔分数, %)经中频感应熔炼后浇铸, 于 850 ℃均匀化 24 h, 铣去表面缺陷, 热轧成 1 mm 的板材。热轧后板材经 800 ℃固溶处理 10 min, 然后水淬。利用电阻-温度曲线测得其相变点 $M_s=70$ ℃, $M_f=40$ ℃, $A_s=105$ ℃, $A_f=128$ ℃。将经上述热处理的样品机械减薄至 0.15 mm 后, 在 1:2 的 HNO₃+CH₃OH 溶液中于 -20 ℃条件下双喷穿孔, 制成电镜样品。电镜观察在 H-800 透射电镜上进行, 操作电压 200 kV。

2 结果与讨论

2.1 淬火态马氏体亚结构特征

图 1(a)所示为实验合金淬火态马氏体在透射电镜下的典型明场像, 显示了明显的孪晶亚结构特征, 经仔细观察证实, 这些孪晶两侧边缘不存在任何等厚消光条纹。由于试样未做倾动, 因此可以认为这些孪晶片系与试样表面垂直。图 1(b)示出了选区电子衍射花样, 很显然这是一套孪晶衍射花样。对基体与孪晶斑点进行初步标定, 标定结果示于图 1(c), 可见其为(12 $\bar{1}$)_{2H}孪晶。

利用计算孪晶倒易点在基体倒易点阵中的位置对这一标定结果进行验证。计算孪晶倒易点在基体倒易点阵中的位置公式为

$$\begin{bmatrix} h^T \\ k^T \\ l^T \end{bmatrix} = T \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix}_T \quad (1)$$

其中

$$T = \begin{bmatrix} \bar{1}00 \\ 0\bar{1}0 \\ 00\bar{1} \end{bmatrix} + \frac{2 \begin{bmatrix} p \\ q \\ r \end{bmatrix} [pqr] G^{-1}}{\begin{bmatrix} p \\ q \\ r \end{bmatrix} [pqr] G^{-1} \begin{bmatrix} p \\ q \\ r \end{bmatrix}} \quad (2)$$

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50071069)

收稿日期: 2002-03-27; 修订日期: 2002-07-15

作者简介: 李 周(1969-), 男, 博士研究生

通讯联系人: 李 周, 电话: 0731-8830264; E-mail: lizhou6931@sina.com



图 1 实验合金明场像及相应的电子衍射花样

Fig. 1 Bright field image of tested alloy and its diffraction patterns

(a) —BF image; (b) —Diffraction pattern; (c) —Indexed result

$$G = \begin{bmatrix} a^2 & 0 & a \cos \beta \\ 0 & b^2 & 0 \\ a \cos \beta & 0 & c^2 \end{bmatrix} \quad (3)$$

则

$$G^{-1} = \begin{bmatrix} \frac{1}{a^2 \sin^2 \beta} & 0 & \frac{-\cos \beta}{a \sin^2 \beta} \\ 0 & 1/b^2 & 0 \\ \frac{-\cos \beta}{a \sin^2 \beta} & 0 & \frac{1}{c^2 \sin^2 \beta} \end{bmatrix} \quad (4)$$

式中 (pqr) 为孪晶面, a, b, c 为点阵常数, β 为点阵单斜角, $[pqr] G^{-1} = G^{-1} \begin{bmatrix} p \\ q \\ r \end{bmatrix}$, 为非立方系孪晶轴方向。

把 $(12\bar{1})_{2H}$ 孪晶面以及 $a = 0.4459 \text{ nm}$, $b = 0.5279 \text{ nm}$, $c = 0.4241 \text{ nm}$, $\beta = 88.64^\circ$ ^[10] 代入 (1) 式, 得

$$[hkl]_T^* = [h'k'l']_M^* = \frac{1}{2.44} (h + 1.39k - 1.10l) \cdot [\bar{1}2\bar{1}]_{MT}^* - [hkl]_M^* \quad (5)$$

由上式得出计算结果如下:

$(hkl)_T$	$[h'k'l']_M^*$
$(040)_T$	$2.28[\bar{1}2\bar{1}]_{MT}^* - [040]_M^*$
$(\bar{1}21)_T$	$0.28[\bar{1}2\bar{1}]_{MT}^* - [\bar{1}21]_M^*$
$(202)_T$	$-1.72[\bar{1}2\bar{1}]_{MT}^* - [202]_M^*$
$(\bar{3} \ 23)_T$	$-3.72[\bar{1}2\bar{1}]_{MT}^* - [\bar{3} \ 23]_M^*$
$(4 \ 44)_T$	$-5.72[\bar{1}2\bar{1}]_{MT}^* - [4 \ 44]_M^*$
$(202)_T$	$1.72[\bar{1}2\bar{1}]_{MT}^* - [202]_M^*$
$(12 \ \bar{1})_T$	$-0.28[\bar{1}2\bar{1}]_{MT}^* - [12 \ \bar{1}]_M^*$

从图 1(c) 中可以发现标定结果与计算结果吻

合非常好, 因而证明上述标定结果是正确的。

仔细观察实验合金马氏体的衍射谱发现, 沿 $(\bar{1}2\bar{1})_{2H}$ 面法线方向出现衍射条纹(星芒), 显然这是来自于图 1(a) 中孪晶薄片的衍射效应。由电子衍射原理可知, 假设产生选区电子衍射花样(SAEDP)的微小单晶体在 X, Y, Z 的线度为 $\Delta X, \Delta Y, \Delta Z$, 则其相应倒易点阵阵点(包括原点 O^*) 在 X, Y, Z 方向的尺寸为 $\Delta X^* = \eta / \Delta X$, $\Delta Y^* = \eta / \Delta Y$, $\Delta Z^* = \eta / \Delta Z$ 。对于电子衍射花样, $1 < \eta < 2$, 其具体大小由 SAEDP 的背景强度决定, 当背景强度可忽略时, η 约为 2。如果入射电子束平行 Z 方向, 且 $\Delta X \ll \Delta Y$, $\Delta Z \ll \Delta Y$, 则其衍射花样必然由一些垂直于 y 方向并平行于 x 方向的星芒状衍射斑点组成。由这些星芒状衍射斑点的长度 Δx 不难求得 ΔX 的值为

$$\Delta X = \frac{\eta \lambda}{\Delta x} \quad (6)$$

对于一般的金属薄膜, 衍衬像的分辨率约为 2 nm, 因而考虑的测量误差约为 4 nm, 所以对于厚度小于 5 nm 的孪晶片就不宜从其衍衬像上直接测量厚度。用公式(6)可以克服这一困难。

仔细观察基本衍射斑与孪晶同指数衍射斑的强度, 发现二者明显不同。另外, T 谱(孪晶衍射谱)衍射条纹(星芒)为粗细均匀的直线型, 并且这些衍射条纹严格地垂直于图 1(a) 选区中的孪晶片条。这些测量结果表明, 产生 T 谱的孪晶应是一些具有不同厚度的、平行入射电子束的片状非相干散射, 它们处于同一马氏体晶粒中, 并且具有相同的孪生面。但它们的晶体位向存在着一定的随机波动, 令其为 $\pm \Delta \varphi$, 则 $\pm \Delta \varphi$ 的值应足以使它们在电子衍射的条件下, 彼此互为非相干散射体, 但又保持着相同的衍射谱。但 $\pm \Delta \varphi$ 的存在必将导致衍射斑的畸

变。对一定晶带 $[uvw]$ 的衍射,这种畸变的大小应近似地正比于 $\pm\Delta\varphi$ 与倒易矢量长度 $|[hkl]^*|$,这表明 $\pm\Delta\varphi$ 的存在不会给透射斑及其星芒的大小与形状带来影响。

根据 T 谱衍射斑衍射条纹(星芒)的长度,由式(6)可得出图 1(a)选区中最薄孪晶薄片的厚度,可以选用 T 谱中任一衍射斑来进行衍射条纹长度的测量。本研究选用透射斑的衍射条纹来进行衍射条纹长度的测量,这是因为孪晶位向的随机波动给孪晶星芒形状与长度带来影响,此外,强度太弱的衍射斑,其星芒可能为照片背景部分覆盖。在扣除了衍射电子束发散等原因所造成的衍射斑粗化影响后,测得衍射条纹长度为 $\Delta x > 2 \text{ nm}$ 。代入式(6)得: $\Delta X = (2.02/2) \eta \text{ nm}$,因为 $\eta < 2$,故有 $\Delta X < 2.02 \text{ nm}$ 。

2.2 加热过程中马氏体亚结构特征

图 2(a)所示为实验合金 400 °C 母相状态时效 4 h 后的衍衬像,可见其上分布着许多大小不等的沉淀析出相。图 2(b)所示为该相 $[011]$ 晶带轴的电子衍射花样,根据标定结果知其为 γ_2 相。图 2(c)所示为该合金时效 4 h 后另一视场的明场相,视场内一部分马氏体内部亚结构为孪晶,另一部分马氏体

内部亚结构则表现为基面上的层错(箭头所指),这一亚结构特征表明此马氏体应为 18R 型马氏体。图 2(d)所示为其电子衍射谱, RUIS 单元被两个弱斑分成 3 部分,这是典型的 18R 型马氏体的长程有序结构^[11, 12],表明该合金 400 °C 母相状态时效形成了 18R 结构的马氏体。实验合金中温母相时效过程主要是一个 γ_2 相析出过程。由于 γ_2 相富铝,它的析出导致基体贫铝,电子浓度下降,因而在 γ_2 相的周围出现了电子浓度下降的区域,致使马氏体的结构由 2H 向 18R 转变。

3 结论

1) Cu-25Al-3Mn 合金马氏体内部亚结构存在 (121) 孪晶。

2) Cu-25Al-3Mn 合金马氏体中产生 T 谱的孪晶是一些具有不同厚度的、平行入射电子束的片状非相干散射。孪晶亚结构中最薄孪晶片厚度不大于 2.02 nm。

3) Cu-25Al-3Mn 合金加热时,局部区域马氏体结构由 2H 向 18R 转变,亚结构特征由孪晶变为层错。

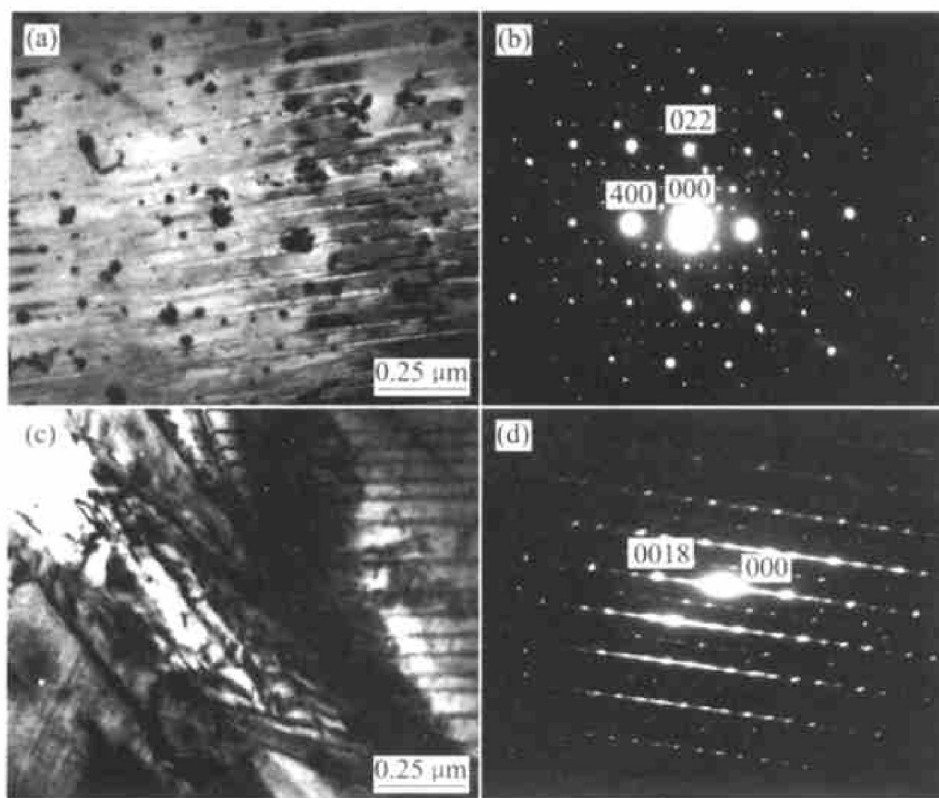


图 2 实验合金 400 °C 时效 4 h 的衍衬相及相应的衍射

Fig. 2 TEM bright field images of tested alloy aged at 400 °C for 4 h

REFERENCES

- [1] Saburi T, Wayman C M. Crystallographic similarities in shape memory martensites[J]. Acta Metall, 1979, 27: 979 - 995 .
- [2] Sade M, Lovey F C. The structure of the modified 2H martensite in Cu-Zn-Al[J]. Scripta Met, 1983, 17: 333 - 338.
- [3] Zou W H, Lam W H C, Chung C Y, et al. Microstructural studies of a Cu-Zn-Al shape memory alloy with manganese and zirconium addition[J]. Metallurgical and Materials Trans A, 1998, 29A: 1865 - 1871.
- [4] Lovey F C, Tendeloo G V, Landuyt J V, et al. The high resolution electron microscopy of twin interfaces in 2H and 18R martensites of Cu-Al alloys[J]. Scripta Met, 1985, 19: 1223 - 1228.
- [5] Pons J, Lovey F C, Cesari E. Electron microscopy study of dislocations associated with thermal cycling in a Cu-Zn-Al shape memory alloy[J]. Acta Metall, 1990, 38(12): 2732 - 2740.
- [6] Kainuma R, Takahashi S, Ishida K. Thermoelastic martensite and shape memory effect in ductile Cu-Al-Mn alloys[J]. Metallurgical and Materials Trans A, 1996, 27A: 2187.
- [7] Adachi K, Perkins J. Lattice image studies on the intervariant boundary structure and substructure of CuZnAl 18R martensite[J]. Met Trans A, 1985, 16A: 1551 - 1566.
- [8] Tadaki T, Okazaki H, Nakata Y, et al. Atomic configuration studied by ALCHEMI and X-ray diffraction of a stabilized M18R martensite in a β phase Cu-Au-Zn alloy[J]. Materials Transactions JIM, 1990, 31: 941 - 949.
- [9] LI Zhou, WANG Ming-pu, XU Gen-ying. Crystal structure and thermal stability of martensite in Cu-Al-Mn alloy[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2002, 12(1): 6 - 10.
- [10] 李 周, 汪明朴, 曹玲飞, 等. Cu-25Al-3Mn 合金马氏体结构及其内部缺陷[J]. 金属学报, 2002, 38(2): 177 - 180.
- LI Zhou, WANG Ming-pu, CAO Ling-fei, et al. The structure and internal defect of the Cu-25Al-3Mn alloy martensite[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2002, 38(2): 177 - 180.
- [11] Tadaki T, Tokoro M, Shimizu K. Thermoelastic nature and crystal structure of the Cu-Zn martensite related to the shape memory[J]. Trans JIM, 1975, 16: 285 - 296.
- [12] Kubo H, Shimizu K. Crystal structure of Cu₃₀Au₂₅Zn₄₅ martensite[J]. Trans JIM, 1976, 17: 330.

Twin substructure characteristics of martensite as-quenched in Cu-25Al-3Mn alloy and its change during aging

LI Zhou^{1, 2}, WANG ming-pu¹, YANG Guo-tao¹,
CAO Ling-fei¹, ZHANG Bing-li³

(1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;

3. School of Mechanical and Automotive Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: The twin substructure characteristics of the martensite as-quenched in Cu-25Al-3Mn alloy and its changing during aging were studied by means of TEM and SAEDP. The substructure of martensite in the tested alloy is confirmed to be (121) twin by calculation. The electron diffraction pattern of these twins is resulted from the different thickness, incoherent scattering body, which is parallel to the transmitted beam. The thickness of the minimum twin is thinner than 2.02 nm. During heating, a part of the 2H martensite transforms to M18R martensite.

Key words: Cu-Al-Mn alloy; martensite; twin

(编辑 袁赛前)