

文章编号: 1004-0609(2003)02-0393-06

复合稀土对 CuZnAl 形状记忆合金力学性能的影响^①

司乃潮¹, 赵国旗², 杨道清¹

(1. 江苏大学 材料科学与工程学院, 镇江 212013; 2. 江苏大学 理学院, 镇江 212013)

摘 要: 采用定量金相、拉伸试验、电子探针和扫描电镜等方法, 研究了复合稀土对 CuZnAl 合金晶粒尺寸、晶粒生长动力学、力学性能的影响。结果表明: 复合稀土可明显细化合金晶粒, 改善合金的力学性能, 合金的拉伸断口形貌由未加复合稀土的沿晶断裂变为韧窝状塑性断口, 同时保持合金的记忆性能。微观分析表明: 复合稀土富集在 CuZnAl 合金的晶界上, 阻碍晶粒长大。讨论了晶粒细化机制以及合金力学性能提高的原因。

关键词: 复合稀土, CuZnAl 合金; 晶粒细化; 力学性能

中图分类号: TG 139.6

文献标识码: A

随着科学技术的进步, 对 CuZnAl 形状记忆合金的研究也越来越重视, 目前该合金已在过热保护器领域得到应用。然而它也存在一些不足之处, 如晶粒粗大(达到 0.5~2 mm), 力学性能较低, 冷成型性能较差, 轧制以及拉伸时易开裂, 弹性各向异性较高, 容易引起热弹性马氏体稳定化, 从而引起人们对其进行更加深入地研究^[1, 2]。文献[3~5]报道了在合金中加入合金元素, 使其晶粒细化的工艺方法, 以提高合金的力学性能, 改善其冷成型性能。而加入不同比例的复合稀土(主要是 La 和 Ce), 对合金力学性能的影响研究较少。对容易引起热弹性马氏体稳定化的研究有较多的论述, 并得到一定的解决^[6, 7]。本文作者对(不同比例的 La 和 Ce)复合稀土细化 CuZnAl 合金的晶粒组织、晶粒生长动力学、力学性能进行了系统的研究, 并对有关理论问题进行了探讨。这一问题的解决对推广 CuZnAl 形状记忆合金的应用具有很大的现实意义。

1 实验

合金的制造方法见文献[8]。试验合金的化学成分为(质量分数, %): Zn 25.25, Al 3.74, Ni 0.98, RE(La+Ce) 0.01~0.12, Cu 余量, 合金相变温度 M_s 点为 58℃。试验采用单独加 La 或 Ce 和加入复合稀土(La+Ce)的细化方法, 图表中未注明的稀土加入量均为 0.08%。热处理工艺为 850℃室温油淬+150℃(保温 15 min)人工时效+50℃水保温 10

min。显微组织观察在 MM6 型金相显微镜和 JXA-840A 型扫描电子显微镜上进行, 用割线法测量晶粒尺寸的大小, 同时用 JXA-840A 型电子探针测定了合金中稀土的分布, 试样为 $d 15 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$ 。相变温度测定在自制的电阻率-温度曲线测量仪上进行, 试样尺寸为 $1.5 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ 。拉伸试验用 WDW-200 型微机控制带环境高低温箱的电子式万能试验机, 拉伸试验温度分别为 20℃和 95℃, 试棒为国标短试棒标准, 有效尺寸为 $d 10 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ 。

2 结果与分析

2.1 复合稀土对合金组织的影响

图 1 所示为复合稀土加入量与合金晶粒尺寸的关系曲线。由此看出晶粒尺寸随着复合稀土加入量的增加而明显减小, 晶粒尺寸由未加复合稀土的 0.5~0.55 mm 下降到 0.1~0.15 mm。3 组不同比例的细化剂其细化效果有所区别, 复合加入 La+Ce 的效果最好, 单独加入 La 或 Ce 细化效果相当。电子探针能谱分析结果显示 La, Ce 偏聚于晶界, 达到 0.06%~0.07%, 其含量为晶内含量的 10~15 倍(见表 1), 由图 2 也可以看出, 在合金晶界处形成含有稀土的析出物。

加入稀土对晶粒的细化, 会使平面-胞晶-树枝晶凝固方式转变提前, 二次枝晶间距缩小。另外稀土中的 La 和 Ce 微溶于铜中, 大部分与其它元素

① 基金项目: 江苏省自然科学基金资助项目(BK2001091)

收稿日期: 2002-06-05 修订日期: 2002-09-19

作者简介: 司乃潮(1955-), 男, 教授, 博士生导师。

通讯联系人: 司乃潮, 教授; 电话: +86-511-8780194; E-mail: sncc@ujs.edu.cn

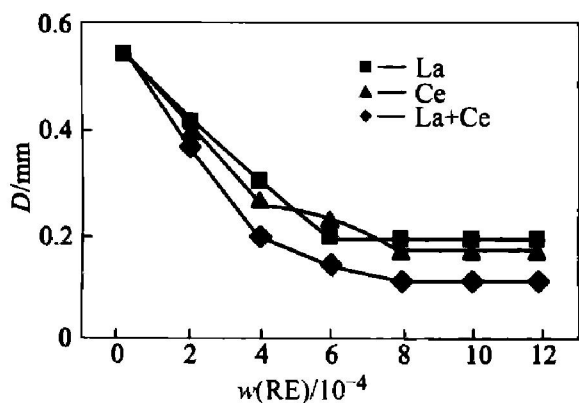


图1 稀土加入量与晶粒尺寸的关系

Fig. 1 Relationships between amount of RE and grain size



图2 加入 La+ Ce 后(加入量为 0.06%)合金中的晶界析出物

Fig. 2 Separation in grain boundaries after adding La+ Ce(0.06%)

表1 合金中稀土的分布

Table 1 Distribution of RE in alloys (10⁻⁴)

Additive	At boundary					In grain				
	La	Ce	Pr	Nd	Total	La	Ce	Pr	Nd	Total
La	6.4	1.1	0.4	0.3	8.2	0.6	0.2	2.0	0.1	2.9
Ce	1.2	6.7	0.3	0.4	8.6	0.2	0.5	2.2	0.0	2.9
La+ Ce	3.8	3.7	0.3	0.3	8.1	0.4	0.4	2.0	0.2	3.0

反应生成高熔点化合物;一部分在溶体中悬浮和弥散分布,在合金凝固初期起异质晶核的作用,促进合金的形核,而在凝固后期和凝固之后的晶粒长大过程中,机械阻碍晶粒长大。这是因为晶粒长大要靠晶界的迁移和原子的扩散,而晶界析出物的存在,使晶粒长大所需的驱动力增加,从而减缓其增长。在热处理过程的升温 and 降温过程中,高熔点析出物起着同样的作用,阻止晶界的迁移,减小了热

处理时的晶粒长大。由表 1 可见在合金 β 化过程中,基体中稀土原子向晶界扩散偏聚,减小了晶粒长大的驱动力,而使 β 相晶粒长大速度很小。对于加入稀土的合金,随着细化剂加入量的增加,最初晶粒尺寸大幅度下降,但是在稀土加入量大于 0.04% 时,晶粒尺寸虽然仍有减小,可是减小作用变得缓慢。

合金晶粒尺寸的大小取决于晶粒长大时边界迁移的速度,通常,这一迁移速度和驱动力成正比,驱动力一般为自由能的降低,当合金中有溶质原子时,晶界迁移速度可由以下的公式所描述:

$$v = 1 / [\lambda (\Delta F - P_i)] \quad (1)$$

其中 v 为晶界迁移速度, ΔF 为晶界驱动力, P_i 为晶界移动时杂质的拖动力, λ 为晶界迁移率的倒数。

如果无规则弥散析出物的体积分数为 f_v , 而且均具有同样的半径 r , 则单位面积晶界的接触数为 $3f_v / 2\pi r^2$, 晶界单位面积的抑制力为^[9]

$$P_a = \frac{3f_v}{2\pi r^2} \pi r \sigma_b = \frac{3f_v \sigma_b}{2r} \quad (2)$$

因此,每个原子迁移越过边界所作的功为:

$$P_a \Omega = \frac{3f_v \sigma_b \Omega}{r} \quad (3)$$

所以,晶界迁移越过第二相粒子的迁移速度应为

$$v = M \left[\frac{\sigma_b \Omega}{Rl} - \frac{3f_v \sigma_b \Omega}{r} \right] \quad (4)$$

由此可见,加入稀土形成的第二相粒子阻碍了晶粒的长大,细化了晶粒。图 2 所示是加入复合稀土后合金中所形成的晶界析出物。

2.2 晶粒生长动力学及合金应力-应变曲线

对于单相合金,晶粒生长动力学方程式为^[10]

$$\frac{dD}{dt} = K \frac{1}{D} \quad (5)$$

但是许多实验数据都表明 D 与 t 之间的关系更符合^[11]:

$$D = (At)^b \quad (6)$$

式中 D 为平均晶粒尺寸, t 为晶粒生长时间, A 和 b 为决定于材料和温度的参数。

合金晶粒尺寸随温度及时间的变化见图 3。加入复合稀土明显细化了 CuZnAl 合金的晶粒尺寸,能够有效地抑制晶粒生长。同时也看到: 1) 加入复合稀土 CuZnAlRE 合金的晶粒生长速度随固溶保温时间的变化较小,但 CuZnAl 合金的晶粒生长速度却随着固溶保温时间的增加而增大; 2) 加入复合

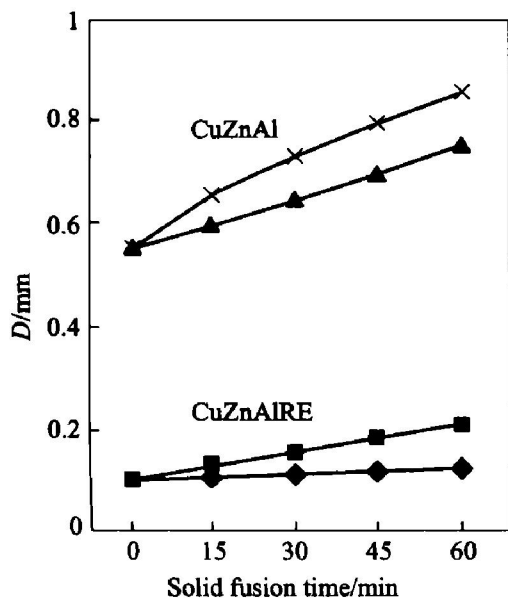


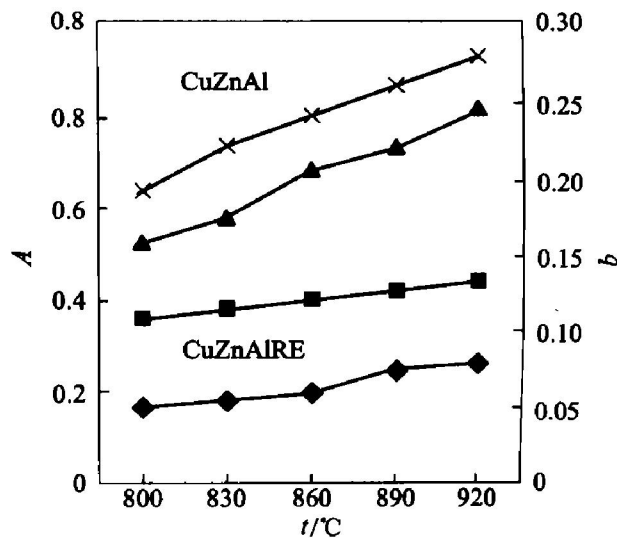
图3 不同温度下晶粒的生长情况

Fig. 3 Growth of grains at different temperatures

◆▲—800 °C, ■×—920 °C

稀土的 CuZnAlRE 合金的晶粒生长速度随固溶保温温度的升高变化很小, 而 CuZnAl 合金的晶粒生长速度随固溶保温温度的升高而增大。

通过回归计算得到指数 b 和参数 A 与固溶温度间的关系(见图4)。合金中加入复合稀土后, b 值随温度变化不大, 而未加复合稀土合金的 b 值随固溶温度的升高而增大。由于 b 值随固溶温度的变化反应了晶粒生长速率的变化, 这就说明加入复合稀土合金的晶粒生长速率随固溶温度的升高变化不大, 未加复合稀土的合金则不同。合金中加入复合稀土后参数 A 基本不随固溶温度的变化而变化, 未加入复合稀土的合金参数 A 随固溶温度的升高而明显增加。由于 A 值与合金的晶粒尺寸成正比, 所

图4 指数 b 和参数 A 与温度的关系Fig. 4 Relationships between temperature, exponent b and parameter A ◆×— b ; ■▲— A

以图4也反映出加入复合稀土的细化效果。

图5所示为拉伸试验温度分别为 20 °C 和 95 °C 的未加稀土和加入复合稀土的应力—应变曲线。由于合金的相变温度 M_s 点为 58 °C, 合金的马氏体相变热滞为 6 °C, 所以拉伸试验温度为 20 °C 时合金处于马氏体状态, 当拉伸试验温度上升为 95 °C 时, 合金发生马氏体相变, 此时合金处于超弹性状态。由图5(a)可以看出, 加入复合稀土后合金应力—应变曲线明显不同, 其抗拉强度、屈服强度和延伸率都大幅度提高。由图5(b)可以看出, 加入复合稀土后合金的屈服强度大大提高, 但延伸率有所下降, 而且合金发生塑性变形范围减小。其原因主要是因为图5(b)的应力—应变曲线是在拉伸试验温度为 95 °C 下完成的, 此时合金处于超弹性状态, 因此合

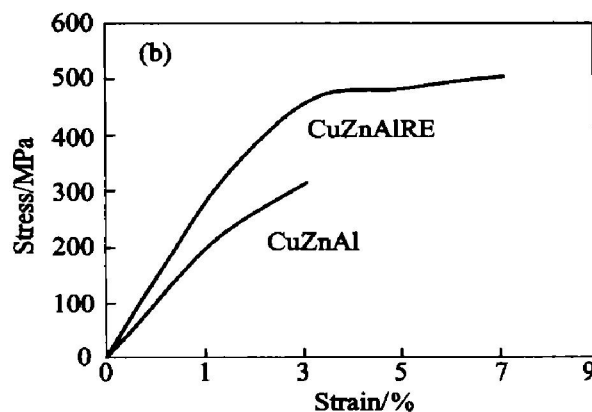
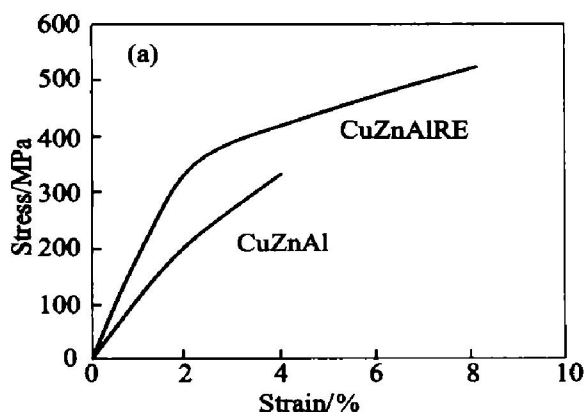


图5 合金的应力—应变曲线

Fig. 5 Stress—strain curves of alloys

(a) —20 °C; (b) —95 °C

金的屈服强度提高。从图 5 可以看出, 无论合金处于马氏体状态(拉伸试验温度为 20 ℃), 还是超弹性状态(拉伸试验温度为 95 ℃, 合金已发生马氏体相变), 加入复合稀土后的合金力学性能明显提高。因此可以说加入复合稀土后的合金力学性能的提高, 是由于晶粒细化的结果。

2.4 复合稀土对合金力学性能及冷成型性能的影响

合金经热处理后在马氏体状态下进行拉伸, 其力学性能结果见表 2。无论合金中单独加入 La 或 Ce, 还是加入复合稀土, 合金的力学性能得到明显提高, CuZnAl 合金未加入稀土时晶粒粗大, 有少量 O, S 等杂质存在就会形成某些低熔点共晶体, 如 (Cu+ Cu₂S) 和 (Cu+ Cu₂O) 等, 这些低熔点共晶体沿晶界网状分布, 在冷轧时产生冷脆性而开裂。加入复合稀土后合金中形成稀土氧化物和稀土硫化物, 其密度较小容易上浮, 消除了晶界上有害杂质的影响。同时 La, Ce 与其它基体元素 Al, Cu 等发生反应, 反应产物起到微合金化的作用。细化晶粒意味着晶界的增加, 晶界对塑性变形、位错的移动、裂纹的扩展都起阻碍作用, 因而晶粒越细, 力学性能越好。CuZnAl 形状记忆合金经常发生的是晶间断裂, 它属于脆性断裂^[12], 是合金要克服的缺点之一。当合金中加入复合稀土以后, 净化并强化了晶界, 因而晶界处的应力集中大大削弱, 塑性增强, 拉伸断口形貌由沿晶断口转变为韧窝状断口(见图 6)。

表 2 稀土对合金力学性能的影响

Table 2 Influences of RE on mechanical properties of alloy

Sample	σ_b /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	δ /%
Without RE	340.4	171.2	3.97
With La	512.7	272.4	6.81
With Ce	512.7	271.5	6.78
With La+ Ce	520.4	286.2	7.53

合金冷成型性能以冷轧变形缩减量来衡量, 表 3 列出了加入复合稀土和单独加入 La 或 Ce 的合金的冷轧情况。由于晶粒细化和强度与延伸率的提高, 合金冷成型性能明显改善, 最高变形量为 48.9% 时都不发生开裂。

3 复合稀土对合金记忆性能的影响

3.1 复合稀土对马氏体稳定化的影响

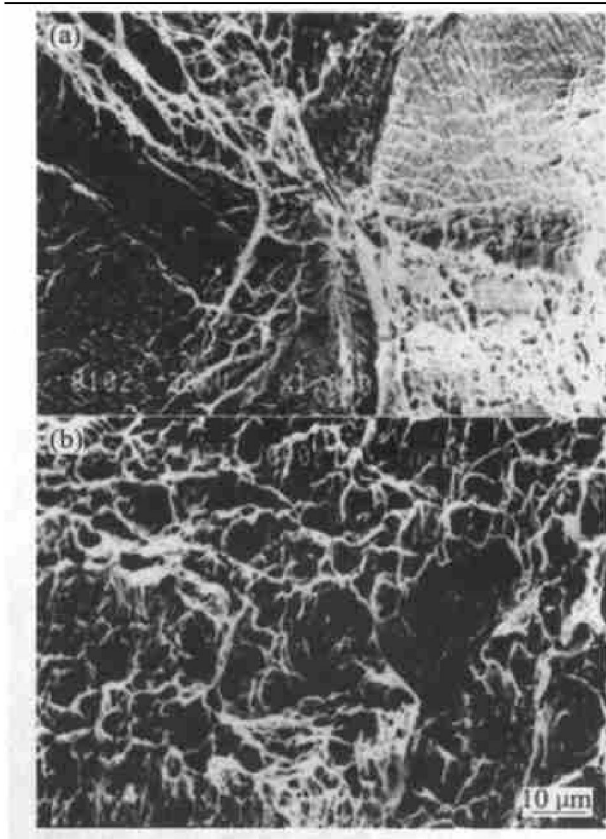


图 6 合金的拉伸断口形貌

Fig. 6 Tensile fracture morphologies of alloys

(a) —Without RE; (b) —With 0.06% La+ Ce

表 3 合金冷轧情况

Table 3 Cold rolling of alloy

Adding La		Adding Ce		Adding La+ Ce	
Thickness/ mm	Deformation degree/ %	Thickness/ mm	Deformation degree/ %	Thickness/ mm	Deformation degree/ %
1.82~ 1.27	30.2	1.83~ 1.27	30.6	1.83~ 1.26	31.1
1.27~ 0.78	38.6	1.27~ 0.79	37.8	1.26~ 0.78	38.1
0.78~ 0.46	41.0	0.79~ 0.47	40.5	0.78~ 0.45	42.3
0.46~ 0.25	45.6	0.47~ 0.26	44.7	0.45~ 0.23	48.9

Note: Samples without RE will fracture at rolled.

马氏体的稳定化是指热弹性马氏体在时效或使用中变得稳定, 表现为加热到 A_s 点以上时马氏体逆转变温度升高, 不再发生逆转变, 或转变量减少以及记忆性能衰退的现象。CuZnAl 形状记忆合金的热弹性马氏体稳定化严重阻碍了它的开发和应用。如何防止该系列合金发生马氏体稳定化, 是人们需要研究的课题。加入复合稀土后可有效的防止合金发生马氏体稳定化。未加复合稀土的合金在室温(其温度波动范围为 5 ~ 37 ℃)放置 60 个月得不到完整的电阻率-温度曲线, 记忆回复率很低, 甚至失去了形状记忆性能, 说明发生了马氏体的稳定化。加入 La 或 Ce 的试样, 马氏

体逆相变温度上升 6~8 °C, 复合加入 La+ Ce 的试样, 马氏体逆相变温度上升为 3~5 °C。单独加 La 或 Ce 的合金在室温放置 60 个月后记忆性能减少 8%~10%, 而复合加入 La+ Ce 的合金室温放置 60 个月后记忆性能只减少 3%~5%。这就说明合金中加入复合稀土以后, 不容易发生马氏体稳定化(见图 7)。

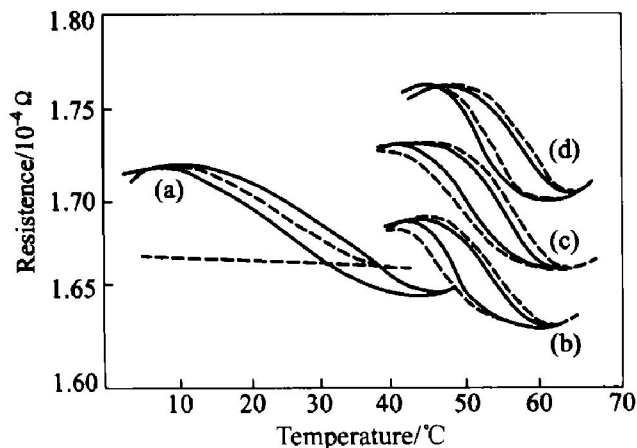


图 7 合金室温放置 60 个月前后记忆性能的电阻—温度曲线

Fig. 7 Resistance—temperature curves of CuZnAl alloys aged for 60 months at ambient temperature
(—original - - - after 60 months)
(a) —No additives; (b) —Adding La;
(c) —Adding Ce; (d) —Adding La+ Ce

文献[13]报导, 晶粒细化有助于改善马氏体稳定化。在 CuZnAl 合金中加入 La 和 Ce, 由于晶粒细化(见图 1), 晶界增多, 晶界空位也增多, 加上 La 和 Ce 在晶界的偏聚(表 1)及晶界析出物的存在(见图 2), 造成合金对于时效时空位向晶界的聚集不敏感, 大量晶界使合金元素和空位偏聚的浓度不会因时效而急剧升高, 晶界本身也阻碍合金元素及缺陷的扩散, 因此马氏体变体界面在时效过程中就很少被钉扎。故加入复合稀土的合金时效后, 可逆马氏体转变温度和可逆马氏体转变量相对稳定, 使用的可靠性较好。

3.2 复合细化对合金马氏体相变热滞的影响

形状记忆效应的实质在于合金内部马氏体随环境温度的变化发生可逆相变, 马氏体相变热滞大小直接关系到合金的动作温度。在冷热循环过程中, 相变热滞的变化影响记忆合金动作温度的重复性, 制约着记忆合金的实际使用, 合金的相变热滞越大, 记忆合金动作温度的重复性越差。CuZnAl 合金中加入稀土后, 对合金的马氏体相变热滞有较大影响。测试结果表明, 未加复合稀土的合金马氏体相变热滞为 28 °C, 加入复合稀土后马氏体相变热滞明显下降, 单独加入 La 或

Ce 马氏体相变热滞为 8~10 °C, 复合加入 La+ Ce 的合金马氏体相变热滞最小, 仅为 6 °C。这是由于稀土元素减弱了原子间作用能, 使得原子重新排列较为容易, 促进马氏体有序化, 减弱过饱和空位的扩散和对界面的钉扎作用, 从而减弱了马氏体相界面的迁移阻力^[8]。

3.3 未加稀土和加入复合稀土的合金记忆性能

图 8 所示是双程记忆性能和循环次数的关系。可见加入复合稀土的合金双程记忆性能随热循环训练次数的增加而增加, 9~15 次后变得稳定, 这时合金已进入双程记忆性能阶段, 此时无论是否加入复合稀土, 合金记忆性能变化不大。继续对合金进行冷热循环超过 1 800 次后, 不加复合稀土的合金记忆性能开始大幅度下降, 而加入复合稀土的合金仍保持较好的记忆性能。因为不加复合稀土的合金晶粒尺寸较大、晶界处杂质较多, 在多次反复的冷热循环过程中, 合金容易发生塑性屈服, 无法保持马氏体相变时的晶体学可逆性。

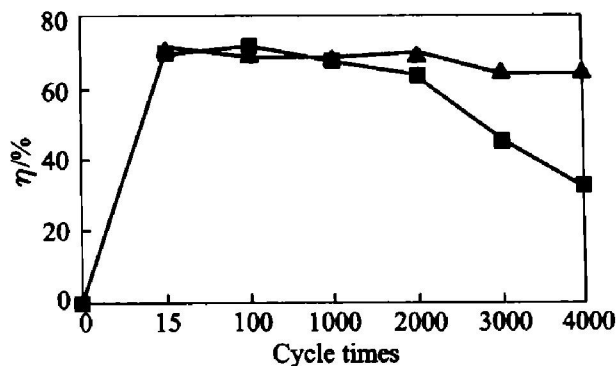


图 8 记忆性能与循环次数的关系

Fig. 8 Relationship between shape memory property and cycle times
■ —Alloy without complex RE;
▲ —Alloy with complex RE

4 结论

1) 复合加入 La+ Ce 元素可使合金晶粒细化, 抑制晶粒生长, 晶粒尺寸由未加复合稀土的 0.5~0.55 mm 下降到 0.1~0.15 mm。

2) 加入元素 La 和 Ce 在晶界处的含量为晶内含量的 10~15 倍, 并在晶界处形成稀土析出物。

3) 合金中复合加入 La+ Ce 后, 细化了晶粒, 净化了晶界, 强化了晶界, 因此提高合金力学性能, 改善合金冷成型性能, 使合金由沿晶断裂变为韧性断裂。

4) 合金中复合加入 La+ Ce 后, 不容易发生马氏体稳定化, 马氏体相变热滞明显下降, 在较高的冷热

循环次数下(大于1 800次),合金仍保持较好的记忆性能。

REFERENCES

- [1] GUI Jiān-nian, LUO Chāng-hong, ZHANG Hē-ge, et al. The effect of thermal treatment on the structure and fine structure of CuZnAl martensite[J]. Journal of Materials Science, 1990, 25: 1675 - 1679.
- [2] Xiao T, Johari G P, Mai C. Time dependence of internal friction and shape change in CuZnAl shape memory alloys[J]. Metallurgical Transaction A, 1993, 24A: 2743 - 2748.
- [3] Gil F J, Guilemany J M, Sanchiz I. Grain growth in CuZnAlMn shape memory alloys[J]. Journal of Materials Science, 1993, 28: 1542 - 1547.
- [4] Liu W G, Zhu M, Wang Z G, et al. The influence of morphology and distribution of α phase on the properties of polycrystalline CuZnAl shape memory alloys[J]. Metallurgical Transactions A, 1992, 23A: 2939 - 2943.
- [5] Saccone A E. Phase equilibria in the rare earth metals (R)-rich regions of the R-Al systems (R= La, Ce, Pr, Nd) [J]. Z Metallkunde, 1996, 87(2): 82 - 87.
- [6] Lai M O, Lu L, Lee W H. Influence of heat treatment on properties of copper-based shape-memory alloys[J]. Journal of Materials Science, 1996, (31): 1537.
- [7] 司乃潮. CuZnAl(RE) 形状记忆合金马氏体稳定化的研究[J]. 材料研究学报, 1999(6): 75 - 79.
- SI Nāi-chāo. Study on martensitic stabilization in CuZnAl(RE) shape memory alloys[J]. Chinese Journal of Materials Research, 1999(6): 75 - 79.
- [8] SI Nāi-chāo. CuZnAl shape memory alloy refined with composite rare earths La+ Ce[J]. Journal of Rare Earths, 1999, 17(4): 302 - 306.
- [9] Martin J M, Doherty R D. 李新立译. 金属系中显微结构稳定性[M]. 北京: 科学出版社, 1984. 175.
Martin J M, Doherty R D. LI Xīn-lǐ transl. Microstructural Stability in Metallic System[M]. Beijing: Science Press. 1984. 175.
- [10] Guy A G, Hren J J. 徐纪楠译. 物理冶金学原理[M]. 北京: 机械工业出版社, 1981. 94.
Guy A G, Hren J J. XU Jī-nán transl. Physical Metallurgy Principles[M]. Beijing: Mechanical Industry Press, 1981. 94.
- [11] 侯增寿, 卢光熙. 晶体缺陷与金属热处理[M]. 北京: 机械工业出版社, 1988. 128.
HOU Zhēng-shou, LU Guāng-xī. Crystal Defect and Metal Heat-treatment [M \]. Beijing: Mechanical Industry Press, 1988. 128.
- [12] Enami K, Takimoto N, Nenno S. Effect of the vanadium addition on the grain size and mechanical properties of the Cu-Al-Zn shape memory alloys[J]. Journal de Physique, 1982, 43(C4): 773 - 777.
- [13] Ikai Y, Murakami K, Mishima K. Stability of the shape memory effect: effect of grain size refinement[J]. Journal de Physique, 1982, 43(C4): 785 - 789.

Effects of mischmetal on mechanical properties of CuZnAl shape memory alloy

SI Nāi-chāo¹, ZHAO Guō-qí², YANG Dào-qīng¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China;

2. Faculty of Science, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: With the help of quantitative metallography, tensile test, electron probe method and scan electron microscopy, the influences of mischmetal on the grain size, dynamics of grain growth and mechanical properties of CuZnAl shape memory alloy were investigated. The results show that mischmetal can refine grains greatly, improve the mechanical properties remarkably and change the tensile fracture type from brittle bordered grains to plastic under the condition of maintaining shape memory properties. Moreover microstructures reveal that mischmetal which accumulates on the grain boundaries can restrain grains' growing. In addition, the mechanisms of refining grain size and improving mechanical properties are also discussed.

Key Words: rare earth; CuZnAl alloys; mechanical property; shape memory alloys

(编辑 龙怀中)