

文章编号: 1004 - 0609(2003) 02 - 0399 - 05

Cu-Al-Mn-Zr-Zr 记忆合金的显微组织与力学行为^①

李 周^{1, 2}, 汪明朴¹, 程建奕¹, 徐根应², 肖从文¹

(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)

摘 要: 利用金相显微镜、透射电镜、扫描电镜观察和力学性能测试等手段研究了 Cu-18.4Al-8.7Mn-3.4Zr-0.1Zr (摩尔分数, %) 记忆合金 (多晶) 在不同温度与组织下变形时的力学行为。实验合金在不同温度下变形时延伸率不同, 变形温度 (T_d) 在 M_s 与 A_f 之间时的延伸率小于变形温度 (T_d) 高于 A_f 时的延伸率。对实验合金施加应力时, 最初的变形主要来自应力诱发马氏体, 继而发生马氏体变体择优合并, 二者对合金的变形都有贡献; 变形量更大时, 变体界面共格性被破坏, 部分马氏体丧失热弹性。少量 α 相的析出不影响记忆效应, 可使延伸率得以提高。

关键词: Cu-Al-Mn-Zr-Zr 记忆合金; 应力诱发马氏体; 延伸率

中图分类号: TG 457.13

文献标识码: A

铜基形状记忆合金价格低廉、原料来源广泛、生产工艺简单, 一直是人们研究的热点之一。低 Al 铜基记忆合金, 其冷加工性能良好, 但在服役过程中易发生马氏体稳定化^[1-3]。高 Al 铜基记忆合金抗马氏体稳定化性能良好, 但其脆性大而难以冷加工, 通常认为这种多晶合金冷加工性能差的原因是^[4, 5]: 1) 晶粒粗大; 2) 弹性各向异性大; 3) 晶界杂质沉淀; 4) 高的有序度。细化晶粒的方法对合金冷加工性能的改善效果有限。改变合金体系, 将 Al 含量降低到 17% (摩尔分数) 以下时, 可使合金冷加工性能大幅度提高^[6], 但 Al 含量降低会使该合金抗马氏体稳定化的能力下降。本文作者以文献[7]报道的合金成分为基础, 适当增加 Al 含量, 降低 Mn 含量, 同时加入一定量的 Zn, 制备了 Cu-18.4Al-8.7Mn-3.4Zr-0.1Zr (摩尔分数, %) 合金, 并对该合金在不同变形温度及组织下变形的力学行为进行了研究。

1 实验

实验合金 Cu-18.4Al-8.7Mn-3.4Zr-0.1Zr 经中频感应熔炼后铸锭, 850 °C 均匀化 24 h, 铣去表面缺陷, 热轧成 1 mm 厚的板材。800 °C 固溶处理后合金相变点为 $M_s = -25$ °C, $M_f = -35$ °C, $A_s = 7$ °C, $A_f = 14$ °C。拉伸实验在 Instron 8019 可控温实验机上进行。

金相观察在 NEOPHOT - 21 型卧式金相显微镜下进行。扫描电镜观察在 KYKY - 1500 扫描仪上进行。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 热处理对合金组织和相变点 (M_s) 的影响

图 1(a) 和(b) 所示分别为实验合金按表 1 所示方案进行热处理的典型组织形态。从图 1 我们发现, 不同处理状态下合金组织发生了明显的变化。采用方案 1 时, 合金的显微组织为 β_1 母相 (图 1(a)); 采用方案 2 时, 可以观察到在 β_1 母相的晶界、晶内有少量块状 α 相的析出 (图 1(b))。

表 1 实验合金热处理制度及相变点

Table 1 Transformation temperature and technology of heat treatment of tested alloy

Project No.	Heat treatment procedure	Transformation temperature/ °C
1	Solution heat treating at 800 °C for 5 min, water quenching	- 25
2	Solution heat treating at 800 °C for 5min, holding at 580 °C for 150 min, water quenching	- 45

2.2 不同热处理状态合金的力学行为

图 2 所示为实验合金在不同热处理条件及温度

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50071069)

收稿日期: 2001 - 12 - 10; 修订日期: 2002 - 02 - 27

作者简介: 李 周 (1969 -), 男, 讲师, 博士

通讯联系人: 李 周, 男, 博士; Tel: + 86 731 8830264; E-mail: lizhou6931@sina.com

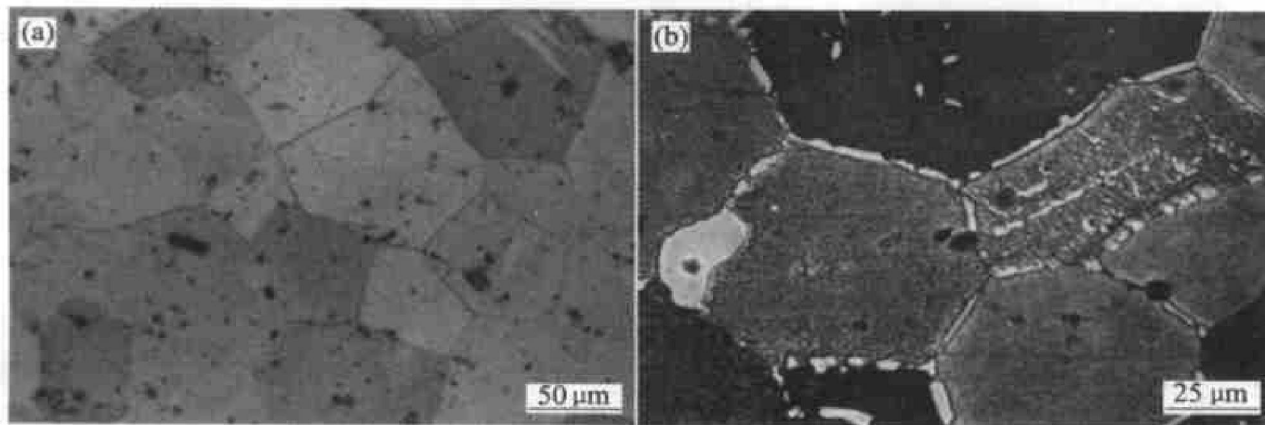


图 1 不同热处理状态实验合金典型的金相组织

Fig. 1 Metallurgical structures of tested alloy subjecting to different heat treatments

(a) —Project 1; (b) —Project 2

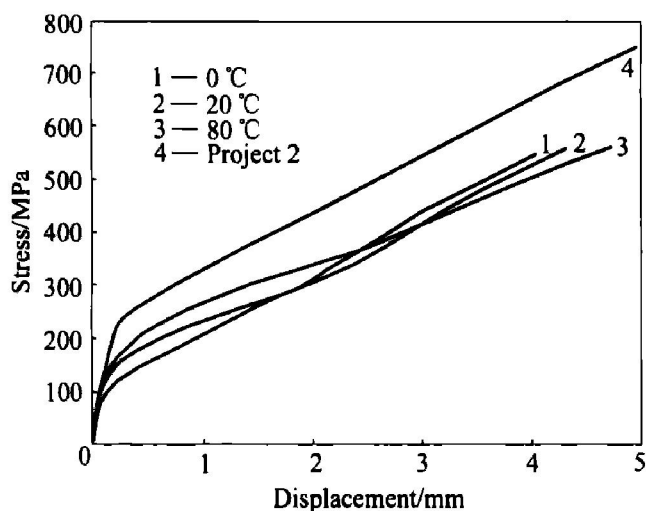


图 2 实验合金不同热处理条件下以及不同温度下的应力—位移曲线

Fig. 2 Curves of stress vs displacement of tested alloy subjecting to different heat treatments and temperatures

下变形的应力—位移曲线。从图中可以发现如下特点：①按方案 1 进行热处理的样品，无论在 0 °C、20 °C 还是 80 °C 变形时，其抗拉强度 σ_b 的变化都很小(分别为：547、555、554 MPa)，但是 $\sigma^{\rightarrow M}$ (应力诱发马氏体转变的起始应力) 的变化却很大(依次为：90、150、175 MPa)，0 °C 变形时 $\sigma^{\rightarrow M}$ 最小，而 80 °C 变形时 $\sigma^{\rightarrow M}$ 最大，延伸率 (δ) 的变化规律与 $\sigma^{\rightarrow M}$ 的变化规律一致，依次为：9.5%、10.6%、12.0%。②按方案 2 进行热处理的试样，于 20 °C 变形时 σ_b 、 $\sigma^{\rightarrow M}$ 和 δ 都明显大于按方案 1 处理的样品在各个温度下变形的值(分别为：750 MPa、250 MPa、12.9%)。

2.3 扫描电镜分析

图 3 所示为实验合金在不同热处理条件及变形

温度下的断口形貌。从图 3 可见，按方案 1 进行热处理的样品分别于 0、20、80 °C 变形，其韧窝的深度逐渐加深，且视场中解理断口所占的比例越来越少(图 3(a)、(b)、(c))；图 3(d) 所示为按方案 2 进行热处理的样品于 20 °C 变形时的断口形貌，韧窝很深，而且几乎看不到解理断口形貌。

2.4 不同变形量下合金的金相组织变化

图 4 所示为实验合金(多晶)在 16 °C 变形获得的典型金相组织(原位观察)。图 4(a) 显示了变形前的样品表面原始状态是磨平的，其组织为 β_1 母相。随着拉伸变形的进行，产生了应力诱发马氏体转变，视场中出现了针状(条状)的应力诱发马氏体。这一马氏体的形貌与 Cu-Al-Ni 单晶合金在 A_f 点以上温度变形时应力诱发 $\beta_1 \rightarrow \beta'$ (针状)马氏体一致^[8, 9](图 4(b))，整个视场中除了左下脚外，存在两种取向的应力诱发马氏体(以 T1, T2 标出)。随着变形量的增加，两种取向的应力诱发马氏体同时增多，且沿宽度方向展开，其中 T1 位向的应力诱发马氏体增加的速度较 T2 位向的应力诱发马氏体快。同时，应力诱发马氏体的片界由原来的明锐、平直的状态变成“波浪”状态(见图 4(c))。当变形量再进一步增大，T1 方向的变体消耗 T2 方向的变体而长大，从而使视场中部基本成为一种取向的马氏体变体，被消耗的变体的残留痕迹依稀可见，马氏体片界变得更为扭曲(见图 4(d))。

2.5 不同变形量下合金的透射电镜观察

图 5 所示为实验合金在 16 °C 经不同形变量变形的透射电镜照片。由图 5 可见，16 °C 时未变形的组织为呈现调幅结构的 β_1 母相(见图 5

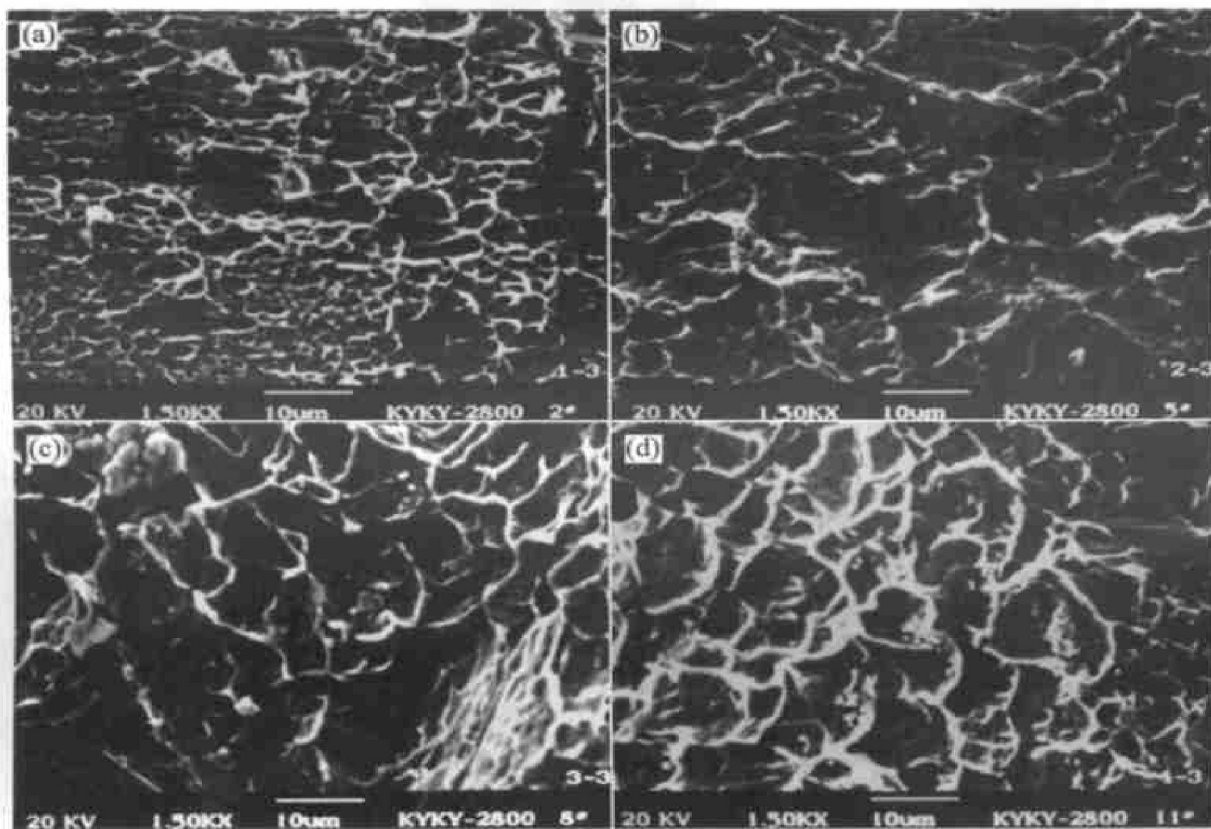


图 3 实验合金的扫描断口形貌

Fig. 3 Scanning fracture morphologies of tested alloy

(a), (b), (c) —Subjecting to heat treatment of project 1, deformation at 0 °C, 20 °C, 80 °C respectively;
(d) —Subjecting to heat treatment of project 2, deforming at 20 °C

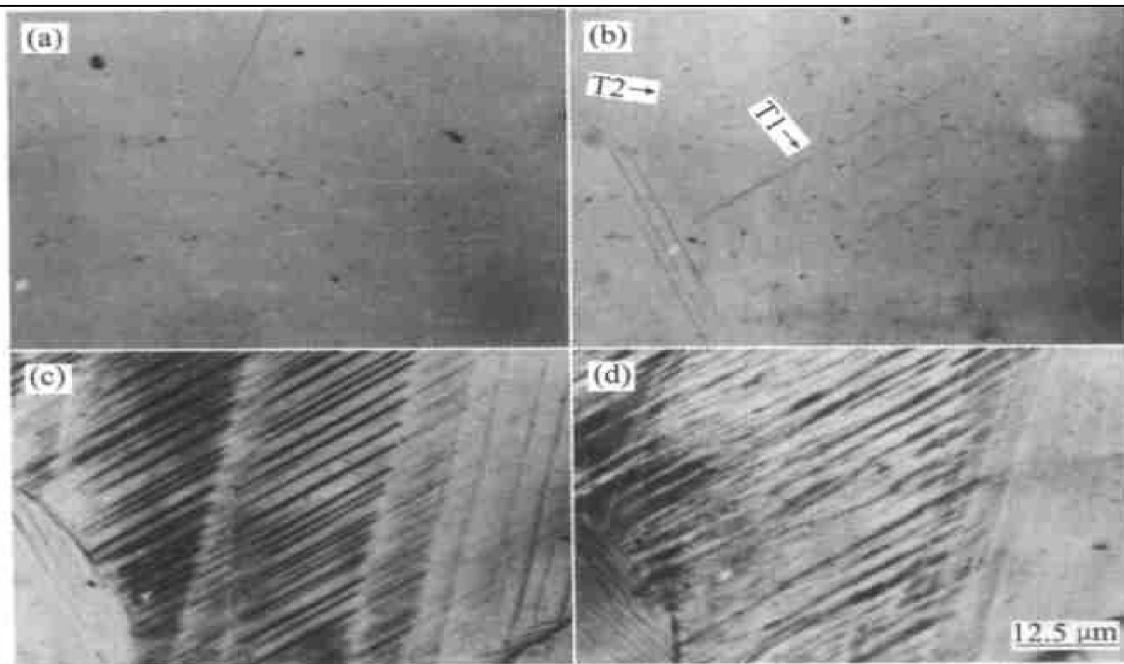


图 4 不同变形量下合金的金相组织变化(原位观察)

Fig. 4 Morphologies of tested alloy under different deformations(in situ)

(a)。图 5(b) 所示为变形 5% 时的典型组织, 视场中出现了以层错为亚结构特征的 18R 型应力诱发马氏体, 马氏体变体排列成自协调的组态, 马氏体片间界面平直, 基面层错也是平直的。图 5(c) 所示

为其相应的衍射花样, 标定结果示于图上, 这是典型的 18R 结构的马氏体^[10, 11]。当变形量增加至 7.5% 时, 应力诱发 18R 马氏体形貌逐渐变得紊乱, 马氏体片(条)发生弯曲, 原来明锐、平直的内部变

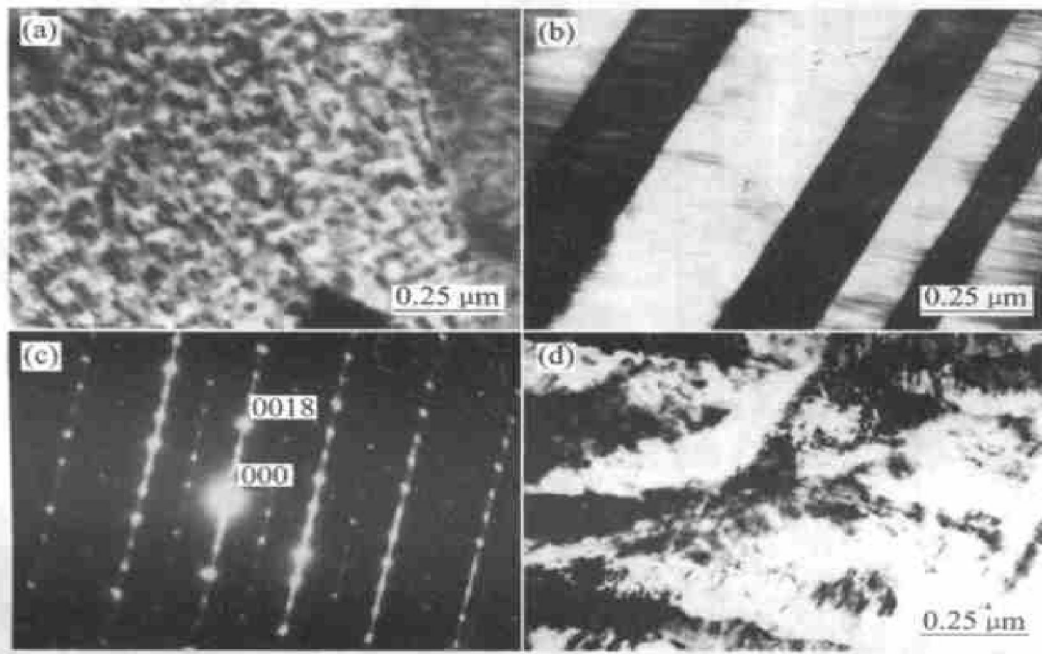


图 5 实验合金应力诱发马氏体典型透射电镜照片

Fig. 5 TEM BF images of stress-induced martensite in tested alloy

(a) —As-quenched; (b) —Under 5% deformation; (c) —Electron diffraction pattern of Fig. 5(b);
(d) —Under 7.5% deformation

体边界变成了锯齿状,其内部亚结构(层错)的形貌也发生了明显的变化,变形量较小时的平直层错随着变形量的增加明显变得扭曲(见图 5(d))。

3 讨论

综合比较上述两种处理状态的试样变形时的力学行为不难发现:延伸率最大的样品为按方案 2 处理的样品,按方案 1 处理的样品于 80 °C 变形时的次之,0 °C 变形时的最低。 α 相的析出,使合金抗拉强度 σ_b 明显高于其他的样品,其原因在于 α 相为贫铝相, α 相的析出,使基体中 Al 含量提高,从而使基体得以强化,提高了 σ_b ,而且 α 相为面心立方晶体结构,塑性好;晶界处 α 相的析出,可使变形时晶界处形成的应力集中通过塑性变形而使之得以松弛,在不影响合金记忆效应的前提下使合金的延伸率得以提高^[12]。扫描断口分析表明,在不同热处理状态和不同温度下变形时,有 α 相析出的样品韧窝最深,解理断口形貌所占的比例最少,说明此状态塑性最好;0 °C 变形时,断口形貌中韧窝最浅,解理断口形貌所占的比例较大,塑性较差。

对合金试件施加应力时,最初的变形主要来自应力诱发马氏体转变,继而发生马氏体变体择优合并,它们对合金的变形都有贡献。当变形量增大到一定程度,应力诱发 18 R 马氏体形貌逐渐变得紊

乱,马氏体片(条)发生弯曲,原来明锐、平直的内部变体边界变成了锯齿状,不同取向的马氏体交互穿插形成交叉组织,进而形成编制状组织,界面热激活可动性变差,逆变相对困难,马氏体相对稳定地保留下来。

REFERENCES

- [1] Neishi K, Horita Z, Langdon TG. Achieving superelasticity in a Cu-40% Zn alloy through severe plastic deformation[J]. Scripta Metal, 2001, 35: 965 - 970.
- [2] CHEN Yan, WANG Ming-pu. Stabilization of martensite in CuZnAl Alloy and its reverse shape memory effect[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1998, 8(4): 652 - 656.
- [3] Mantal M, Gueniu G, Macqueron J L, et al. High temperature transformation in stabilized CuZnAl martensite[J]. Scripta Metall, 1986, 20: 803 - 806.
- [4] Gao Y, Zhu M, Lai J K L. Microstructure characterization and effect of thermal cycling and ageing on vanadium-doped CuAl-NiMn high temperature shape memory alloy[J]. J Mater Sci, 1998, 33: 3579 - 3584.
- [5] Miyazaki S, Kawai X, Otsuka K. On the origin of intergranular fracture in β phase shape memory alloy[J]. Scripta Metall, 1982, 16: 431 - 435.
- [6] Kainuma R, Takahashi S, Ishida K. Thermoelastic martensite and shape memory effect in ductile Cu-Al-Mn alloys[J]. Metall Mater Trans A, 1996, 27A: 2187 - 2195.

- [7] Zak G, Kneissl A C, Zatulskij G. Shape memory effect in cryogenic Cu-Al-Mn alloy[J]. Scripta Metall, 1996, 30(3): 363 - 367.
- [8] Fang D N, Lu W, Hwang K C. Pseudoelastic behavior of a CuAlNi single crystal under uniaxial loading[J]. Metall Mater Trans A, 1999, 30A: 1993 - 1943.
- [9] Horikawa H, Ichinose S, Morii K, et al. Orientation dependence of $\beta_1 \rightarrow \beta_1$ stress-induced martensite transformation in a Cu-Al-Ni alloy[J]. Metall Mater Trans A, 1988, 19A: 915 - 923.
- [10] LI Zhou, WANG Ming-pu, CAO Ling-fei, et al. Crystal structure and thermal stability of martensite in Cu-24Al-3Mn alloy[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2002, 12(1): 6 - 10.
- [11] Tadaki Y, 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.
- [12] 王风廷, 杨大智. CuZnAl 形状记忆合金的熔炼与加工[J]. 大连理工大学学报, 1990, 30(1): 45 - 50.
WANG Feng-ting, YANG Da-zhi. Melting and pressing of CuZnAl shape memory alloy[J]. J Dalian University of Technology, 1990, 30(1): 45 - 50.

Microscopic structure and mechanical behavior of CuAlMnZnZr shape memory alloy

LI Zhou^{1, 2}, WANG Ming-pu¹, CHENG Jiarui¹, XU Gerying¹, XIAO Cong-wen¹

(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;)

Abstract: Mechanical behavior of CuAlMnZnZr shape memory alloy with different microstructures deformed at different temperatures was studied by means of optical microscopy, scanning fracture morphology, TEM observation and the mechanical property measurement. The elongations are different when the tested alloy are deformed at different temperatures. Under the stress, the original deformation derives from the stress-induced martensite, and then the stress-induced martensite takes preferential merger. With the increase of the deformation, the coherent boundaries between the variants are destroyed, a part of the stress-induced martensite lose the thermoelasticity. The precipitation of minor α phase which has little effect on its shape memory effect can enhance its elongation.

Key words: CuAlMnZrZr shape memory alloy; stress-induced martensite; elongation

(编辑 何学锋)