

β_1 相非等温时效对 Cu-Al-Ni-Mn-Ti 合金 热弹性马氏体转变的影响^①

汪明朴 金展鹏 尹志民
(中南工业大学材料系, 长沙 410083)

徐根应
(安徽工学院, 合肥 230069)

摘 要 研究了 Cu-Al-Ni-Mn-Ti 合金 β_1 相非等温时效过程。在时效前期主要是 DO_3 有序畴长大和畴内次近邻原子的高度有序化, 它引起马氏体点升高。在时效后期, 合金中发生了贝氏体转变, 它使基体溶质原子富集, 导致马氏体点下降, 马氏体量减少。在更高的温度下, 合金分解成平衡组织。贝氏体及其它析出物的机械阻碍作用使马氏体相变滞后增宽。

关键词 形状记忆合金 马氏体 Cu 基合金 时效

与 Cu-Zn-Al 合金相比, Cu-Al-Ni 形状记忆合金具有较高的耐热稳定性和耐热循环疲劳特性^[1-3], 但其冷加工性能差, 且极易脆断^[4]。近年来, 在 Cu-Al-Ni 合金基础上发展起来的 Cu-Al-Ni-Mn-Ti 合金受到了人们注意, 因为 Mn 对致脆相 γ_2 析出的抑制, 该合金加工性能和脆性都比 Cu-Al-Ni 合金有了很大的改善, 且具有较高的记忆应变和记忆恢复力^[5]。Cu-Al-Ni 合金与 Cu-Al-Ni-Mn-Ti 合金虽都有较高的耐热稳定性, 但母相时效仍会引起其 M_s 点上升^[6]。

Kawano N 与 Wayman CM^[7] 利用透射电镜研究了 Cu-Al-Ni 合金母相时效过程, 认为 γ_2 相的析出和很小的高度有序畴的形成使得母相贫 Al, 导致 M_s 点上升; 另一方面, 它们对马氏体正逆转变的机械阻碍作用, 使其相变滞后变宽。Cu-Al-Ni-Mn-Ti 合金母相时效过程是否与 Cu-Al-Ni 合金相似, 这一问题尚不明。本文采用母相非等温时效的方法就其对 Cu-Al-Ni-Mn-Ti 合金马氏体转变特性的影响进行了研究, 并根据其微观结构的变化对这一过程进行了讨论。

1 合金制备与实验方法

实验合金 Cu-12.0 Al-5.0 Ni-2.0 Mn-1.0 Ti(%), 经中频感应熔炼后铸锭, 热轧成 2.0 mm 的薄板, 再冷轧至 1.0 mm, 其 $M_s = 97^\circ\text{C}$ (800 $^\circ\text{C}$ 加热, 水淬, 140 $^\circ\text{C}$ 时效 30 min)。试验样品均从冷轧板材上切取, 经不同条件热处理后测量观察。

合金的马氏体相变过程采用测电阻-温度曲线来监测, 其相变点 M_s 、 A_s , 相变滞后宽度 ($A^* - M^*$) 及可逆马氏体转变量 RMA 的确定方法见文献[8]; 金相观察在 Polyvar 金相显微镜下进行, X 射线衍射实验在 D-500 衍射仪上进行, 衍射条件: Cu 靶, 40 kV, 35 mA, 扫描速度 1 $^\circ/\text{min}$ 。

2 实验结果

2.1 β_1 相非等温时效对 Cu-Al-Ni-Mn-Ti 合金热弹性马氏体转变的影响

将实验合金于 800 $^\circ\text{C}$ 保温 4 min, 水淬, 立即测其电阻-温度曲线(图1)。可见, 该合金不

① 湖南省自然科学基金重点项目 收稿日期: 1995-09-26; 修回日期: 1995-12-26 汪明朴, 男, 44岁, 副教授

象 Cu-Zn-Al 合金那样易于发生热弹性马氏体稳定化(Cu-Zn-Al 合金淬火态测电阻-温度曲线在其正常逆变温区几乎不逆变^[9]);但第1热循环逆变温度要低于第2热循环,表明淬火能使相变点下降,与此相关的是淬火态马氏体电阻大于经1次热循环后马氏体的电阻。淬火使相变点下降和电阻升高的现象在 Cu-Zn-Al 合金中已有报导^[10, 11],其原因是淬火短程无序原子对浓度的消长^[10],看来,这一现象也存在于 Cu-Al-Ni-Mn-Ti 合金中。

大,这种效应经1次热循环可基本消除,为排除这种效应的影响,相变参数测量选在第2热循环进行。可见,随着 β_1 相非等温时效温度的升高,合金相变点先是升高的,约400℃时达到最大值,然后急剧下降;相变滞后宽度($A^* - M^*$) 在400℃以前变化较小,以后明显增大;可逆马氏体转变量在400℃以前基本不变,以后急剧下降。

图1 试验合金典型的电阻-温度曲线

(测量时,电流恒定,电阻与电压成正比,此处需要的是电阻相对变化,故直接用电压表示)
1, 2—第1与第2热循环加热逆变曲线

图2为淬火态合金连续加热到580℃的电阻-温度曲线。可见该合金在85~130℃区间发生热弹性逆变,以后的加热,合金均处于 β_1 相非等温时效中。约300℃后,合金电阻显著偏离直线,约500℃后电阻上升减慢。

将淬火态合金按图2的加热模式加热到不同温度后第2次淬火,然后测其电阻-温度曲线(图1),并在它们的第2热循环曲线上测量其相变滞后宽度($A^* - M^*$)(注: M^* 与 A^* 分别为正、逆转变曲线中点所对应的温度^[8])、马氏体可逆转变量 RMA 与相变点 M_s 与 A_s ,并求得各不同温度下相变点相对于淬火态的变化量 ΔM_s 与 ΔA_s ,结果如图3所示。2次淬火与高温淬火一样,均会引起相变点下降与合金电阻增

图2 淬火态合金连续加热
电阻-温度曲线(120℃/min)

图3 淬火态合金热弹性马氏体转变
特征值在 β_1 相非等温时效中的变化

2.2 β_1 相非等温时效中 Cu-Al-Ni-Mn-Ti 合金组织结构变化

图4为淬火态合金按图2模式加热到不同温度后,2次淬火所获得的金相组织。可见,淬火态合金马氏体片较粗大,片界平直清晰(图4(a));随着 β_1 相时效温度的升高,其马氏体片变细,界面平整性变差(图4(b));400℃时,合金中出现了贝氏体(图4(c)与5(d)),同时合金中仍观察到大量细马氏体片;到500℃时,

合金已分解成 $\alpha + \beta_1 + \gamma_2 +$ 贝氏体(图4(d)与5(e)), 但局部区域仍存在马氏体。

图5为淬火态合金按图2模式加热到不同温度再2次淬火获得的 X-射线衍射谱。可见, 淬火态合金基本上是 M18R 马氏体(图5(a))。经加热至220℃时效后, 最明显的变化是马氏体次近邻有序峰(111)与(019)明锐了(图5(b)), 这说明该合金在母相时效中发生了有序反应。经350℃时效后, (111)与(019)峰进一步明锐(图5(c))。当加热到430℃时, 合金中出现了贝氏体(图5(d)); 贝氏体具有 N9R 结构^[12], 其基面原子排列具有六次对称性, 因此它的 $(111)_B$ 与 $(201)_B$ 两峰, $(115)_B$ 与 $(205)_B$ 两峰分别都发生简并, 且分别出现在马氏体的 (122) 与 (202) 峰对、 (1210) 与 (2010) 峰对之间。500℃以后, 合金已分解成 $\alpha + \beta_1 + \gamma_2 +$ 贝氏体, 但仍有少量马氏体(图5(e)); 比较图5(d)与5(e), 贝氏体的 $(111)_B + (201)_B$ 峰及 $(115)_B + (205)_B$ 峰在500℃时反而比在430℃时低, 说明在更高的温度下, 贝氏体发生了分

解。

3 讨论

上述实验表明, Cu-Al-Ni-Mn-Ti 合金 β_1 相时效主要可分成2个阶段。第1阶段是在贝氏体出现以前, 此时马氏体转变量几乎不变, 因此对合金的记忆应变不会造成伤害; 相变滞后宽度($A^* - M^*$)变化也较小, 但正逆转变区间均出现拖尾现象; 相变点变化则较显著, 呈上升趋势。相变点的上升可能与 β_1 相中有序反应有关, 因为此阶段(111)与(019)有序峰变明锐了。在 Cu-Al-Ni 合金中, Kuwano N 与 Wayman CM 曾发现^[7], 母相时效产生了 γ_1 相析出和高度有序畴, 它们都使母相贫 Al, 引起 M_s 点上升, 并且高度有序相阻碍了马氏体正逆转变, 使滞后变宽; 这种高度有序畴或高度有序相被认为是高度有序的 DO₃ 结构或 Heusler 结构。在本实验中, Cu-Al-Ni-Mn-Ti

图4 淬火态合金金相组织在 β_1 相非等温时效中的变化

(a) — 淬火态, (b) — 350℃, (c) — 400℃, (d) — 500℃

合金在母相时效的第1阶段相变点升高的原因可能与 Cu-Al-Ni 合金相似, 因为伴随着 M_s 点上升, 马氏体 (111) 与 (019) 峰明锐化了。(111) 与 (019) 峰的明锐化可产生于2个方面: (1) DO_3 畴长大; (2) 畴内 nnn 次近邻原子进一步有序化, 形成 Heusler 结构。由于 Ni 具有阻碍 Al 原子扩散的作用^[6, 13], 象 Cu-Al-Ni 合金一样, 淬火也使 Cu-Al-Ni-Mn-Ti 合金中 DO_3 有序反应受到一定抑制, 在母相时效中, 这一反应将继续, 使 DO_3 畴长大, 同时畴内 nnn 次近邻原子 Cu 与 Al 进一步有序化, 形成 Heusler 结构, 这两个过程均使 (111) 与 (019) 峰明锐化。nnn 次近邻原子高度有序化引起相变点升高在 Cu-Al-Ni 合金中已有报导^[1, 13], 看来, 这也是引起 Cu-Al-Ni-Mn-Ti 合金相变点升高的原因。但由于 Mn 对 γ_2 相析出的抑制, 在 Cu-Al-Ni-Mn-Ti 合金母相时效前期尚未见有 γ_2 相的析出。

第2阶段主要特征是 β_1 相时效中出现了贝氏体转变, 贝氏体结构为 N9R, 其基面原子无序排列, 具有6次对称性, 在更高的温度下, 它可通过每3层基面的剪切转变为 α 相, 这种结构变化非常类似于 Cu-Zn-Al 合金中的母相时效过程^[14, 15]。Cu-Al-Ni-Mn-Ti 合金母相时效出现贝氏体转变, 可能与 Mn 元素的添加有关, 因为 Mn 有扩大 α 相区的作用^[16]。贝氏体转变是受扩散控制的切变式转变, 而 $\beta_1 \rightarrow \alpha$ 转变是扩散型, 在时效动力不够时(时效温度不够高), 贝氏体做为 $\beta_1 \rightarrow \alpha$ 相转变的中间过渡相在能量上是有利的。由于贝氏体富 Cu, 它的产生使基体溶质原子(如 Al 等)富集, 按合金马氏体点与成份的关系^[17], 这必然导致相变点的降低。贝氏体的出现, 减少了马氏体转变份额, 使马氏体量下降。它的机械阻碍作用也导致了马氏体相变滞后 ($A^* - M^*$) 增宽。此外, 贝氏体具有较高的电阻, 它的出现引起合金电阻急剧升高图2。在更高的温度下, 贝氏体开始向 α 相转变, 同时基体由于溶质原子不断地富集, 成份上为 γ_2 相析出提供了条件, 合金开始向平衡相分解。

图5 淬火态合金 X 射线衍射谱在 β_1 相非等温时效中的变化

(a) — 淬火态, (b) 220 °C, (c) — 350 °C, (d) — 430 °C, (e) — 500 °C; 1—(111), 2—(019), 3—(108), 4—(1010), 5—(020), 6—(122), 7—(202), 8—(0018), 9—X 相, 10—(128), 11—(208), 12—(1210), 13—(2010), 14—(111) β_1 , 15—(200) β_1 , 16—(111) β 与 (201) β , 17—(0018) 与 (009) β 及 (111) α , 18—(220) β_1 , 19—(330) γ_2 , 20—(115) β 与 (205) β , 21—(200) α , 22—(311) β_1 , 23—(222) β_1

最后, 我们尚需指出, 在 β_1 相时效中, 尚可观察到马氏体 (121) 与 (201) 峰对的靠拢(图 5(a) ~ (c)) 与分离(图 5(c) ~ (e)), 这种现象与马氏体基面原子排列的6次对称性及马氏体晶胞单斜角 β 有关^[9, 18], 这也说明了 Cu 基记忆合金的有序化是一个复杂的问题, 其详细分析将另文讨论。

4 结论

(1) Cu-Al-Ni-Mn-Ti 合金 β_1 相时效可分为2个阶段, 前期主要是母相 DO_3 有序畴长大和畴内 nnn 次近邻原子的高度有序化, 它引起马氏体点升高, 但对马氏体转变量影响甚微; 后期主要是贝氏体转变及合金向平衡相分解, 它使马氏体点急剧下降, 马氏体量减少, 相变滞后变宽。

(2) 与 Cu-Al-Ni 合金相比, Cu-Al-Ni-

Mn-Ti 合金时效前期不易析出 γ_2 相, 而后期则出现了类似于 Cu-Zn-Al 合金中的贝氏体转变, 这可能与 Mn 元素对 γ_2 相析出的抑制作用及扩大 α 相区的作用有关。

(3) 即使是高温淬火也不易使 Cu-Al-Ni-Mn-Ti 合金产生明显的热弹性马氏体稳定化。

参考文献

- 1 Tadaki T, Takamori M, Shimizu K. Trans JIM, 1987, 28 (2): 120.
- 2 Nakata Y, Tadaki T, Shimizu K. Trans JIM, 1985, 26 (9): 646.
- 3 王世伟, 汪明朴. 中国有色金属学报, 1994, 4(3): 65.
- 4 Sakamoto M *et al.* Trans JIM, 1982, 23: 585.
- 5 Itsumi Y *et al.* Mater Sci Forum, 1990, 55- 58: 469.
- 6 中村腾伸等. 日本金属学会志, 1980, 11: 1032.
- 7 Kawano N, Wayman CM. Metall Trans, 1984, 15A(4): 621.
- 8 Wang Mingpu, Xu Genyin, Yin Zhiming. Trans of NF-soc, 1995, 5(4).
- 9 Wang Mingpu, Liu Jinwen. Acta Metall Sinica, 1990, 3A (6): 439.
- 10 Rapacioli R, Ahlers M. Acta Metall, 1979, 27: 777.
- 11 伍汰莎, 汪明朴. 中南矿冶学院学报, 1993, 9(增刊 B): 38.
- 12 Zou Wenhui, Wang Renhui. In: Chu Youyi, Tu Hailing (ed), Proc of the Int Symp on SMM. Beijing: Int Acad Publ, 1994: 418
- 13 Nataka Y, Tadaki T, Shimizu K. Trans JIM, 1990, 31 (45): 652
- 14 Takezawa *et al.* In: Chu Youyi *et al.* (eds), Proc of the Int Symp on SMA. Beijing: China Acad publ, 1986: 344.
- 15 汪明朴, 刘锦文, 苏建清. 仪表材料, 1989, 20(6): 327.
- 16 陆树荪等. 有色铸造合金及熔炼. 北京: 国防工业出版社, 1983: 99.
- 17 Sujimoto K *et al.* J de phys, 1982, 43: 4- 761
- 18 Delaey L, Suzuki T, Humbeeck J V. Scripta metall, 1984, 18: 899.

EFFECT OF NON-ISOTHERMAL β_1 -PHASE AGING ON THERMOELASTIC MARTENSITE TRANSFORMATION OF Cu-Al-Ni-Mn-Ti ALLOY

Wang Mingpu, Jin Zhanpeng, Yin Zhiming, Xu Genying*

Department of Materials Science and Engineering,

Central South University of Technology, Changsha 410083

** Anhui Institute of Technology, Hefei 230069*

ABSTRACT Non-isothermal β_1 -phase aging of Cu-Al-Ni-Mn-Ti alloy was studied. The main structure changes in the alloy during earlier period of aging are growth of DO₃ order domain and high ordering of *nnn* atomic pair in the domain, which makes the martensite characteristic temperatures rise. During later period of aging, the bainite transformation takes place in the alloy, which lowers martensite characteristic temperatures and makes martensite amount decrease owing to concentration of solute atoms in the matrix. Further aged at higher temperature, the alloy decomposes into equilibrium phases. The mechanical retardation of bainite and other precipitation make the martensite transformation hysteresis become wider.

Key words shape memory alloy martensite Cu-base alloy aging

(编辑 朱忠国)