

Cu-27Zn-4Al SMA 马氏体相变晶体学及其存在织构的应用^①

王超群 董 梁 曾传翠

(北京有色金属研究总院, 北京 100088)

徐 林

(北京西城区劳动局, 北京 100034)

摘 要 用 Kajiware 简化处理方法计算了 Cu-27Zn-4Al(%) 形状记忆合金(SMA) 马氏体相变的晶体学参数, 并用该方法研究其存在织构的转变规律。理论估算的织构取向与实验结果在主要取向方面相吻合。

关键词 形状记忆合金 马氏相变 组构取向

形状记忆合金是基于热弹马氏体相变, 惯析面形成自协调组织^[2], 因此探讨马氏体相变晶体学性质将有助于对记忆效应机理的物理本质的了解。

按照 Kajiware^[1]的简化处理方法, 对 Cu-27Zn-4Al(%) 形状记忆合金的马氏体相变晶体学进行理论计算, 并将该结果应用于合金的相变织构研究。理论估算与实验结果在主要的取向方面相一致。

1 马氏体相变晶体学参数计算

马氏体相变晶体学唯象理论是 WLR^[3]和 BM^[4]分别独立在五十年代初提出的, 在材料科学与工程中得到不少应用。国内也有报道^[5]。

目前该理论仍在发展之中, 本文的处理方法就是其中一例。

所谓马氏体相变的唯象理论是根据两个基本假定即马氏体界面无平均畸变和相变时保持不转动, 因而相变的晶体学参数如惯析面, 取向关系、形状变形和点阵不变剪切大小等均可以计算。

在由母相(DO_3 结构)向马氏体($M18R$)的转变中, DO_3 母相沿 $[011]_{DO_3}$ 方向膨胀和沿 $[100]_{DO_3}$ 方向收缩, 并在 $\{011\}_{DO_3}$ 面上沿 $[011]_{DO_3}$ 方向剪切, 因而点阵向量具有如下关系:

$$\begin{cases} \frac{1}{2}a_{DO_3}[101]_{DO_3} \rightarrow a[100]_{M18R} \\ a_{DO_3}[0\bar{1}0]_{DO_3} \rightarrow b[010]_{M18R} \\ a_{DO_3}[50\bar{4}]_{DO_3} \rightarrow c[001]_{M18R} \end{cases} \quad (1)$$

用点阵向量表示, 具有下列的关系:

$$\begin{pmatrix} U \\ V \\ W \end{pmatrix}_{DO_3} = c \begin{pmatrix} U \\ V \\ W \end{pmatrix}_{M18R} \quad (2)$$

$$C = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 & 5 \\ 0 & -1 & 0 \\ \frac{1}{2} & 0 & -4 \end{pmatrix}$$

对于平面指数具有如下关系:

$$(HKL)_{DO_3} = (hkl)_{M18R} \cdot C^{-1} \quad (3)$$

经过点阵的均匀变形产生了 $M18R$ 马氏体。

在马氏体相变时的点阵不变剪切使马氏体点阵向量与母相的点阵向量具有如下的关系:

① 国家自然科学基金资助项目 收稿日期: 1994-07-20; 修回日期: 1995-01-13

$$\begin{pmatrix} U' \\ V' \\ W' \end{pmatrix}_{M18R} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & g \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 & 5 \\ 0 & -1 & 0 \\ \frac{1}{2} & 0 & -4 \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} U \\ V \\ W \end{pmatrix}_{DO_3} \quad (4)$$

其中 g 为与点阵不变剪切大小 g' 有关的参数。

$$\text{令 } G = \begin{pmatrix} 1 & 0 & g \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

则有 $(h'k'l')_{M18R} = (HKL)_{DO_3} \cdot C \cdot G^{-1}$ (5)

在点阵不变剪切之后, $[U'V'W']_{M18R}$ 与 $[UVW]_{M18R}$ 不平行, 需要晶体点阵再次转动, 其中惯析面保持不变即不发生转动。为此必须建立一个新的正交坐标系 $\vec{X}_0, \vec{Y}_0, \vec{Z}_0$, 坐标系安置在惯析面上, 让 $\vec{X}_0$ 轴平行于母相点阵中惯析面与(100)面的交截线的归一化方向 $[\vec{X}_1, \vec{X}_2, \vec{X}_3]_{DO_3}$, $\vec{Y}_0$ 轴平行于惯析面法向, $\vec{Z}_0$ 轴垂直于 $\vec{X}_0$ 与 $\vec{Y}_0$ 轴, 并位于惯析面上, 因此可以推导出母相点阵的 $[u, v, w]_{DO_3}$ 与新的正交坐标系 $\vec{X}_0, \vec{Y}_0, \vec{Z}_0$ 之间的关系:

$$\begin{pmatrix} U \\ V \\ W \end{pmatrix}_{DO_3} = \begin{pmatrix} x_1 & y_1 & z_1 \\ x_2 & y_2 & z_2 \\ x_3 & y_3 & z_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U \\ V \\ W \end{pmatrix}_0 \quad (6)$$

用类似方法建立 M18R 马氏体点阵与过渡点阵 $\vec{X}_0, \vec{Y}_0, \vec{Z}_0$ 之间的关系。由于 $\vec{X}_0, \vec{Z}_0$ 轴在惯析面上, 在马氏体相变时不变, 而 $\vec{Y}_0$ 轴可由上述两向量按式(4)转换成马氏体的单位向量, 因而有:

$$\begin{pmatrix} U' \\ V' \\ W' \end{pmatrix}_{M18R} = \begin{pmatrix} x'_1 & y'_1 & z'_1 \\ x'_2 & y'_2 & z'_2 \\ x'_3 & y'_3 & z'_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U \\ V \\ W \end{pmatrix}_0 \quad (7)$$

并由(6)、(7)式可以得出如下关系:

$$[U'V'W']_{M18R} = T[UVW]_{DO_3} \quad (8)$$

$$[h'k'l']_{M18R} = (hkl)_{DO_3} \cdot T^{-1} \quad (9)$$

$$\text{式中 } T = \begin{pmatrix} x'_1 & y'_1 & z'_1 \\ x'_2 & y'_2 & z'_2 \\ x'_3 & y'_3 & z'_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 & y_1 & z_1 \\ x_2 & y_2 & z_2 \\ x_3 & y_3 & z_3 \end{pmatrix}^{-1} \quad (10)$$

至此经新坐标系转换得到的马氏体点阵向量与母相点阵的向量平行。利用这些关系, 马氏体相变时的取向关系, 点阵变形和新的惯析面指数可以计算。

根据 Kajiwarra 的处理方法, 马氏体相变时的点阵不变剪切及 Y, Z 与晶体点阵参数之间的关系如下:

$$g = 1 - \frac{c}{a} \cos \beta \pm \frac{9a_0}{\sqrt{2}a} \cdot \sqrt{\left(\frac{2a^2}{a_0^2} - 1\right) \cdot \left(\frac{2c^2 \sin^2 \beta}{81a_0^2} - 1\right)} \quad (11)$$

$$Y = \pm 9 \cdot \sqrt{\frac{a_0^2 - b^2}{a^2(g+8)^2 + 2(g+8)c \cos \beta + c^2 - 81a_0^2}} \quad (12)$$

$$Z = \sqrt{\frac{a^2(10-g)^2 - z(10-g)c \cos \beta + c^2 - 81a_0^2}{a^2(g+8)^2 + 2(g+8)c \cos \beta + c^2 - 81a_0^2}} \quad (13)$$

式中 $g' = g \cdot a / \sin \beta \cdot c$ 为点阵不变剪切的大小, 由给定的点阵常数 a_0, a, b, c 和 β 值可计算之。 a_0 为母相的点阵常数, a, b, c 和 β 为 M18R 马氏体的点阵参数。

经(12)、(13)式计算的惯析面指数经归一化之后得出 $[Y_1, Y_2, Y_3]_{DO_3}$ 向量, 而由(8)式经新的坐标变换计算的惯析面指数为 $[Y_1^0, Y_2^0, Y_3^0]$, 由这两向量之差得到形状变形的归一化方向即惯析面法向, 其向量差的大小即形状变形, 它是产生马氏体浮雕的应变量。

2 实验方法与结果

Cu-27Zn-4Al 合金经真空感应炉熔化之后铸成小锭, 然后在 750 °C 以每道次 20%~25% 变形率热轧成直径为 8 mm 的棒材, 再经冷轧至 d 为 4 mm 的棒材, 最终冷拉成 $d1.65$ mm 的线材。在冷拉过程中进行了多次的中间退火处理(550 °C, 30 min)。

对于织构测量用的试样取自线材的横断面, 经金相法制备试样后用于极图测量。在带有自动测测的织构测角仪上, 用 $CO_K\alpha$ 辐射测量了 α 相的(200), (220)和(311)不全极图; 对于 β 相测量了(110), (200)和(211)的不全极

图,最大倾角为 70° ,每步倾角 $\Delta\alpha=5^{\circ}$, $\Delta\beta=3.6^{\circ}$ 。由测量的不全极图数据,经极图反演方法由级数展开^[6]计算了展开度 $L=22$ 的 ODF,并由 C 系数回算了极图与反极图。

为了测定马氏体相的组织,将上述试样经 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 固溶处理后淬入 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的沸水中再淬入冰水中、用该分极淬火方法得到的相变产物经 X 光衍射分析证实它属 $M18R$ 马氏体。由于它属于低对称的单斜晶系和具有颇大的点阵常数(C 轴为 3.81 nm),因此衍射谱中含有许多难以分开的重叠峰,为此在 ODF 测算中采用了许多重叠的极图,但由于其单斜角 $\beta=87.5^{\circ}$ 接近于 90° ,作为一级近似可按正交晶体对称处理。

实验中测量了 12 个衍射峰包括 6 个重叠峰和 6 个单独的衍射峰的极图,ODF 计算采用展开度 $L=24$ ^[7]的级数展开法,重叠极图采用文献[8]的方法处理。

按(Ⅰ)中的计算方向得出母相与马氏体相之间的点阵向量关系为:

$$\begin{bmatrix} U \\ V \\ W \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.5112 & -0.0169 & 4.975 \\ -0.0611 & -0.9081 & 0.2435 \\ 0.5691 & -0.1039 & -4.2548 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} U \\ V \\ W \end{bmatrix} \quad (14)$$

$$(HKL)_{DO_3} = (HKL)_{M18R} \begin{bmatrix} 0.8467 & -0.1282 & 0.9829 \\ -0.0265 & -1.090 & -0.0933 \\ 0.1139 & 0.0095 & -0.1013 \end{bmatrix} \quad (15)$$

所得到的点阵变形大小与方向如下:
 $[0.1206, -0.6579, 0.7434]_{DO_3}$ 和形状变形大小为 0.2054 ,而方向指数经约简为 $[1, \bar{5}, 6]$ 与文献报道的数值 $[1, \bar{5}, 5]$ 相近。

3 在相变组织研究中的应用

经测算的组织判别冷拉 Cu-27Zn-4Al 合金线材在不同变形率下的组织属丝织组织。图 1 和图 3(a)是测量的极图(经归一化),由这些极

图得到的轴向反极图和 ODF 如图 2,图 3(b)和图 4(a)所示。

在 95%冷拉变形下的变形组织,对于 α 相是 $\langle 111 \rangle + \langle 100 \rangle$ 双重纤维组织,对于母相是 $\langle 110 \rangle$ 纤维组织,其对应的最大取向密度 $f(g)_{\max, \text{母相}}=7.37$,对于 α 相 $f(g)_{\max}=4.65$ 。

图 3(b)表示冷加工率为 95%接着分级淬火得到的马氏体相的组织(ODF),其最大取向密度值 $f(g)=19.6$ 。它是由六个主要组织取向组分组成的,其中 A 、 B 、 C 较强, D 、 E 、 F 较弱,如表 1 所示。

表 1 Cu-27Zn-4Al 合金线材马氏体相和计算的母相的组织组分

组织组成	欧拉角 Φ	φ_2	分布函数 $f(g)$	* 实测 马氏体相的 $\{hkl\}$	轴向指数 $\langle uvw \rangle$	* 计算机 β' 母相的 $\{hkl\}^{\Delta}$
A	60°	35°	19.6	$\{1\ 1.7\ 8.7\}$	$\langle 8.5\ 10\ 1 \rangle$	$\{19\ 17\ 1\}$
B	0°	0°	15.6	$\{0\ 0\ 1\}$	$\langle 0\ 0\ 1 \rangle$	$\{1\ 1\ 0\}$
C	90°	90°	14.6	$\{1\ 0\ 0\}$	$\langle 1\ 0\ 0 \rangle$	$\{10\ 8\ 0\}$
D	90°	70°	7.5	$\{1\ 0.4\ 0\}$	$\langle 3.3\ 1\ 0 \rangle$	$\{9\ 4.4\ 1\}$
E	75°	20°	6.3	$\{1\ 3.3\ 6.8\}$	$\langle 11\ 25\ 1 \rangle$	$\{33\ 16\ 4\}$
F	70°	60°	4.6	$\{1\ 0.7\ 3.6\}$	$\langle 21\ 10\ 1 \rangle$	$\{13\ 10\ 7\}$

* 因为马氏体属正交晶系,轴向马氏体相的晶面指数与轴向指数不同与立方晶系有些差别,在立方中 $\{111\}$ 与 $\langle 111 \rangle$ 是一样的,但正交系中 $\{111\} \neq \langle 111 \rangle$,要换算(即轴向指数)

马氏体相的组织受高温母相组织的影响即所谓组织的“遗传性”,它可以根据马氏体相变晶体学唯象理论予以解释。

母相与马氏体之间的取向关系(由(8)式可计算得到):

$\langle 100 \rangle_{M18R} // \langle 110 \rangle_{DO_3}$, $[010]_{M18R} // \langle 100 \rangle_{DO_3}$ 和 $\langle 001 \rangle_{M18R} // \langle 504 \rangle_{DO_3}$ 利用该取向关系及马氏体相的组织可以推得母相的组织。强的马氏体相的丝织组织(A 、 B 、 C)对应于高温母相的 $\langle 110 \rangle$ 纤维组织,较弱的(D 、 E)丝织组织对应于 $\langle 210 \rangle$ 纤维组织,如图 4 所示。

为了校验结果的可靠性,我们还采用单一组织取向的高斯分布模型函数,在理想取向 g_0 和分布宽度为 W 。下,组织取向的 C 系数可表示为:

$$C_l^{pV}(g_0, W_0) = \frac{\exp(-\frac{1}{4}l^2W_0) - \exp(-\frac{1}{4}(l+1)^2W_0^2)}{1 - \exp(1 - \frac{1}{4}W_0^2)} \cdot T_l^{pV}(g_0) \quad (16)$$

由 C 系数计算得到的 ODF 与实测的 ODF 相比较, 在主要取向方面是相一致的。进一步证实所得的组织取向分析结果。

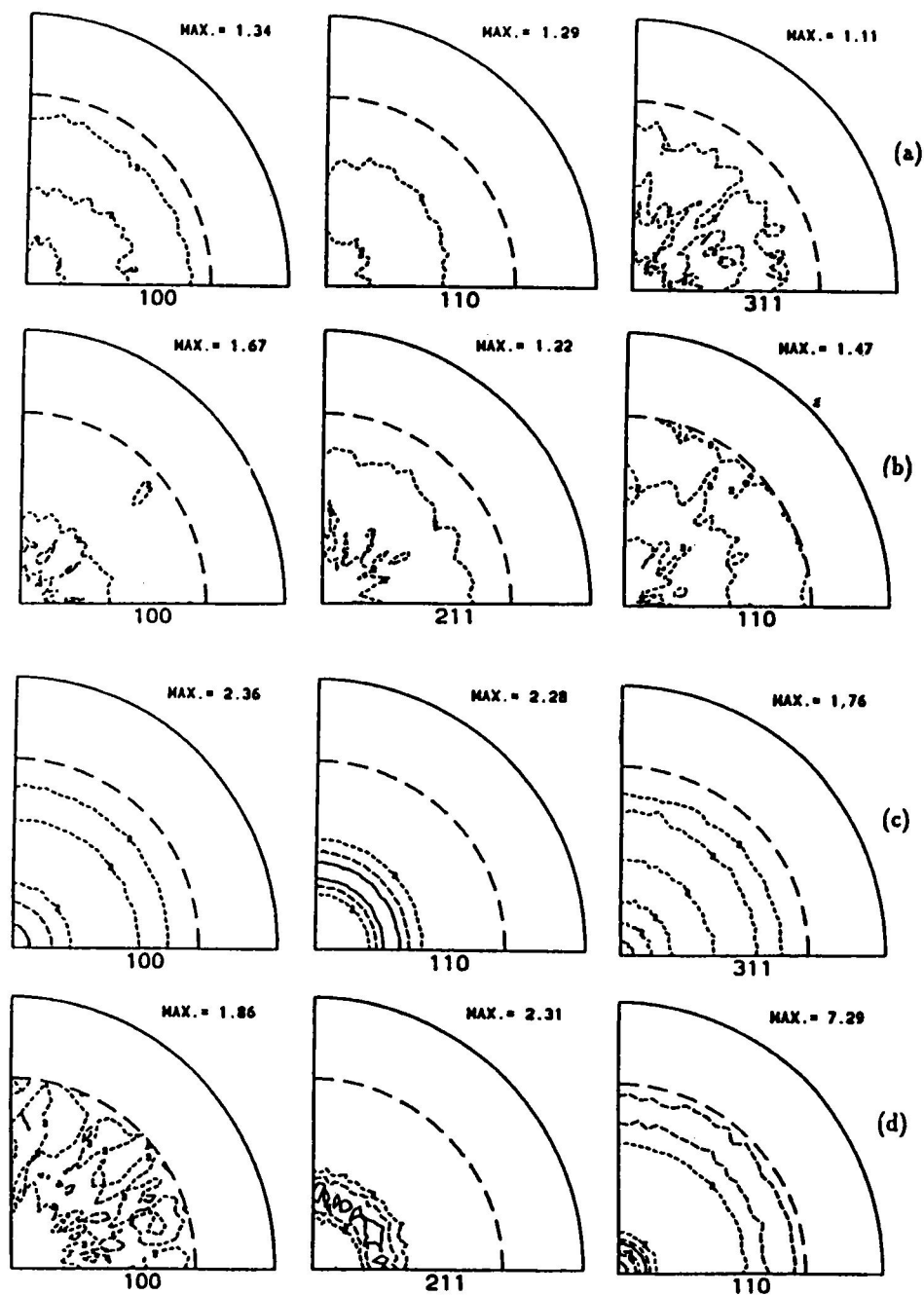


图1 67%冷拉丝的测量极图, 95%冷轧丝的测量极图

(a)— α -相; (b)— β -相; (c)— α -相; (d)— β -相

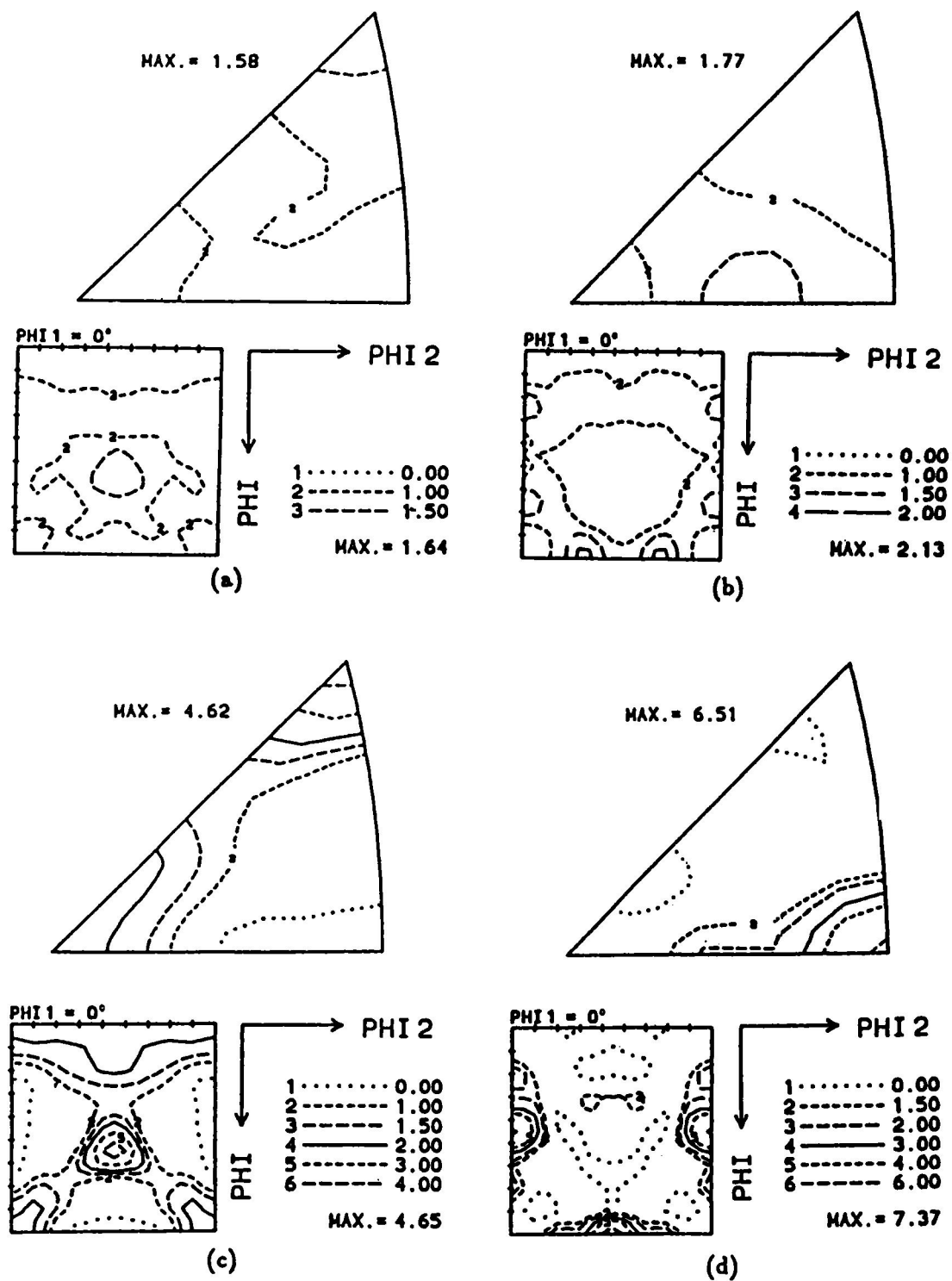


图2 67%冷拉丝的轴向反极图和 $\phi_1 = 0^\circ$ 的 ODF; 95%冷拉丝轴向反极图和 $\phi_1 = 0^\circ$ 的 ODF

(a)— α -相; (b)— β -相; (c)— α -相; (d)— β -相

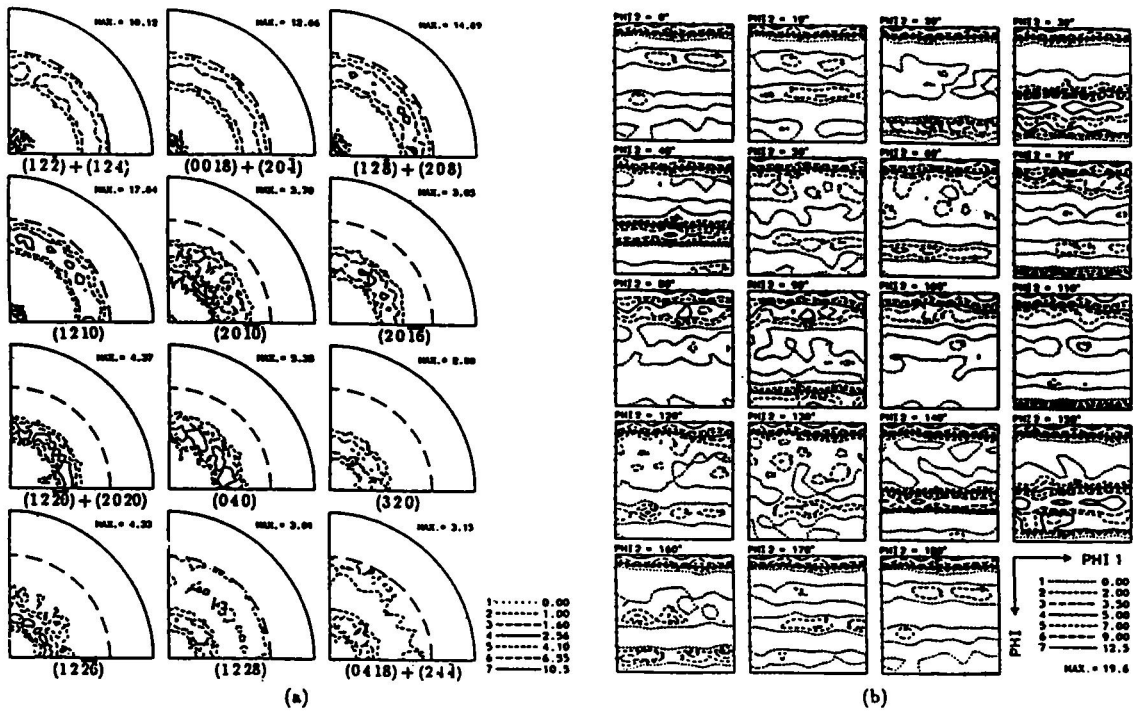


图 3 Cu-27Zn-4Al 合金线材马氏体相的测量极图(a)和 ODF(b)

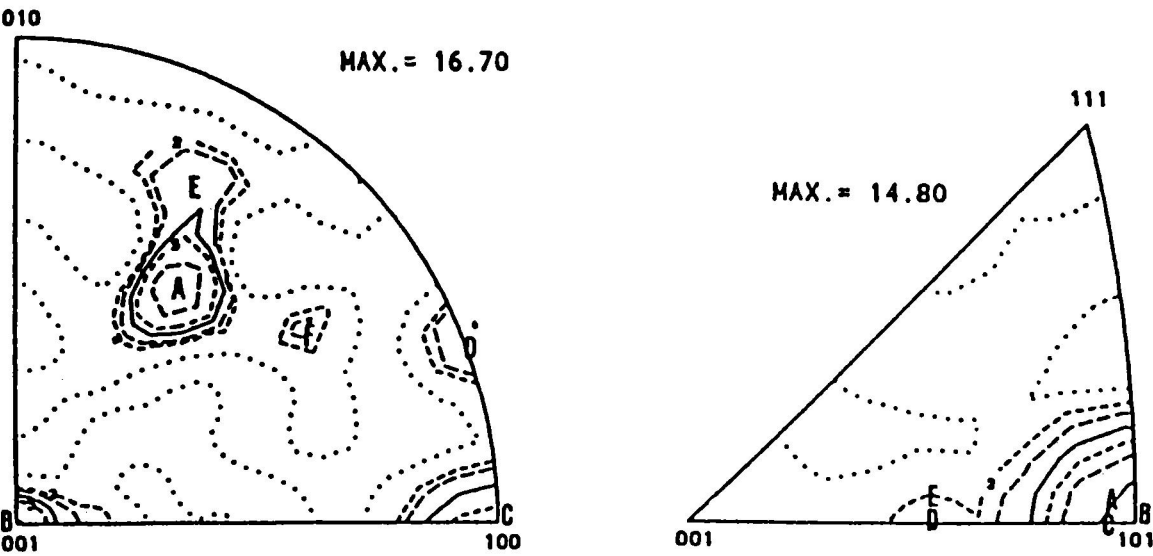


图 4 Cu-27Zn-4Al 合金丝马氏相(左)的轴向反极图
和对母相(右)计算的轴向反极图
(左边的 A、B、C 来源于右边的 $\langle 101 \rangle$;
左边的 D、E 来源于右边的 $\langle 210 \rangle$)

4 结论

(1) 利用 Kajiware 简化处理方法可以计算马氏体相变的晶体学参数, 计算的惯析面指数(对于 Cu-27Zn-4Al 合金)为 $(1, \bar{5}, 6)$, 与文献结果 $(1, \bar{5}, 5)$ 相接近。

(2) Cu-27Zn-4Al 合金 *M*18R 马氏体相的纤维结构由六个织构组分组成, 根据马氏体相变的唯象理论及取向关系, 这些织构主要来源于母相的 $\langle 110 \rangle$ 纤维织构, 较弱的织构来源于母相的 $\langle 210 \rangle$ 纤维织构。

(3) 高斯分布函数可用于估算单一理想取向织构的分布并进一步证实所作的分析结果。

参考文献

- 1 Saburi T, Wayman C M. Acta Metall 1980, 28: 15.
- 2 Kajiware S. Trans Jpn Inst metals, 1976, 17: 447.
- 3 Wechsler M S, Lieberman D S, Read T A. Trans AIME 1953, 197.
- 4 Bowles J S, Macken J K. Acta Metall, 1954, (2): 129, 138, 224, 1503.
- 5 朱伟光, 江伯鸿, 徐祖耀. 金属学报, 1986, 22: A229.
- 6 Bunge H J. Texture Analysis in Material Science, Butterworth, London, 1982.
- 7 Park N J, Bunge H J. Z Metallkde, 1990, 9: 636.
- 8 Dahms M, Bunge H J. J Appl Cryst, 1989, 22: 439.
- 9 Adachi K, Perkin J, Wayman C M. Acta Z Metall, 1988, 36: 1343.