

Cu 基形状记忆合金的时效^①

王世伟 汪明朴

(中南工业大学材料科学与工程系, 长沙 410083)

摘 要

对比研究了时效对亚共析 Cu-12.0 Al-5.0 Ni-2.0 Mn-1.0 Ti(wt.-%)合金与 Cu-20.0 Zn-6.0 Al-微量 B(wt.-%)合金热稳定性的影响。结果表明,无论在母相状态或马氏体相状态,Cu-Al-Ni 合金的时效热稳定性均远优于 Cu-Zn-Al 合金。Cu-Al-Ni 合金母相状态时效伴随着 DO_3 有序畴长大,基体中 Al、Ni、Mn 等元素贫化,导致 M_s 点升高,马氏体转变量降低。Cu-Zn-Al 合金母相状态时效伴随贝氏体转变,引起基体富 Zn 富 Al,导致 M_s 点下降,马氏体量降低。Cu-Al-Ni 合金高的时效热稳定性可能来源于 Ni 对 Al、Cu 等原子扩散的阻碍作用。

关键词: 形状记忆合金 Cu 基合金 马氏体 热稳定性

Cu 基形状记忆合金因其价格低廉,生产工艺简单,一直是人们研究开发的重点。就目前的动态看,Cu 基形状记忆合金中人们感兴趣的主要是 Cu-Zn-Al 系与 Cu-Al-Ni 系合金。Cu-Zn-Al 合金加工性能优良,但存在着热弹性马氏体稳定化问题^[1~4],因而在一定程度上影响了该合金的应用开发。近年来,人们开始注意对亚共析 Cu-Al-Ni 合金的研究,据报道^[5],该合金形状记忆应变可达 5%—6%,接近 NiTi 合金(约 8%),且通过控制成分、热处理可改善其难加工问题。但亚共析 Cu-Al-Ni 合金热稳定性如何很少有报导。本文对比研究了时效对亚共析 Cu-Al-Ni 合金与典型的 Cu-Zn-Al 合金热稳定性的影响,其目的在于证明,就热稳定性而言,Cu-Al-Ni 合金更具有开发前途。

1 合金制备与实验方法

实验合金成分为:1[#]—Cu-12.0 Al-5.0 Ni-2.0 Mn-1.0 Ti(wt.-%),其 $M_s = 92\text{ }^\circ\text{C}$; 2[#]—Cu-20.0 Zn-6.0 Al-微量 B(wt.-%),其 $M_s = 97\text{ }^\circ\text{C}$ 。合金经熔炼后热轧成 1.0mm 厚薄

板,实验样品均从板材上切取,加工成所需的测试样品。

各种热处理条件下的样品,其马氏体相变过程均用测量其电阻-温度曲线来跟踪,马氏体点采用双切线法确定(见图 1);马氏体转变量的确定采用相对比较法,即以淬火态(Cu-Al-Ni 合金)与分级淬火态(Cu-Zn-Al 合金)的 AB/AC 值为 100%,其余状态的 AB/AC 值与前者相比得出相应的百分比;X 射线衍射实验在 D-500X 射线衍射仪上进行,衍射条件为:Cu 靶,管电压 40 kV,管电流 35 mA,扫描速度 1 ($^\circ$)/min。

2 实验结果

2.1 淬火态 1[#]合金与 2[#]合金热稳定性比较

将 1[#]合金与 2[#]合金于 800 $^\circ\text{C}$ 保温 4 min,淬于室水中,立即测量其电阻-温度曲线,所得结果如图 2 所示。由图 2 可见,在加热测量过程中 2[#]合金热弹性马氏体发生了稳定化,在其正常逆变区间几乎无逆变迹象;而 1[#]合金则仍表现出优异的热弹性。可见,就淬火态

① 收稿日期:1994年3月21日;修回日期:1994年5月15日

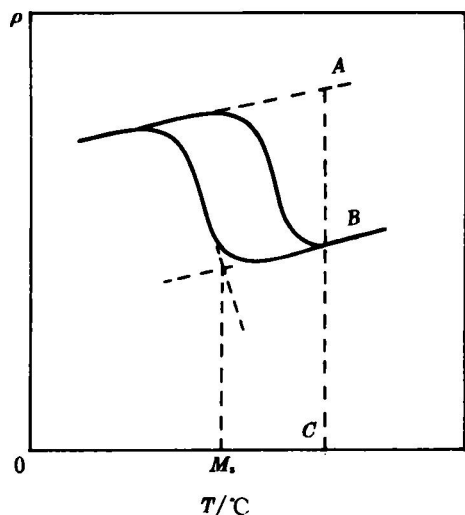


图 1 马氏体转变点与马氏体转变量的确定

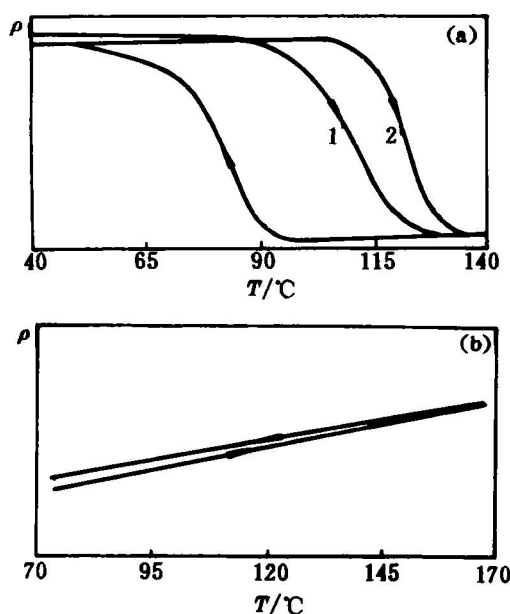


图 2 淬火态 Cu-Al-Ni 合金(a)与 Cu-Zn-Al 合金(b)电阻-温度曲线

而言, Cu-Al-Ni 合金的热稳定性是 Cu-Zn-Al 合金无法比拟的。

2.2 马氏体状态时效 1# 合金与 2# 合金热稳定性比较

图 3 示出了淬火态(800 °C 保温 4 min, 淬入室温水)1# 合金与分级淬火态(800 °C 保温 4 min, 淬入 140 °C 油中, 在 β_1 相母相状态时效 0.5 h, 空冷)2# 合金在 80 °C 马氏体状态时效

180 h 后所测的电阻-温度曲线。由图 3 可见, 淬火态 1# 合金在马氏体状态时效时, 其热弹性马氏体稳定化倾向很小; 而 2# 合金即使经分级淬火处理, 当其在马氏体状态时效时, 仍有较大的稳定化倾向。分级淬火一般认为是消除或减轻热弹性马氏体稳定化的有效措施之一^[2, 3], 由此可见, Cu-Zn-Al 合金即使经过消除马氏体稳定化的分级淬火处理, 其热稳定性也远不及未经消除马氏体稳定化处理的 Cu-Al-Ni 合金。

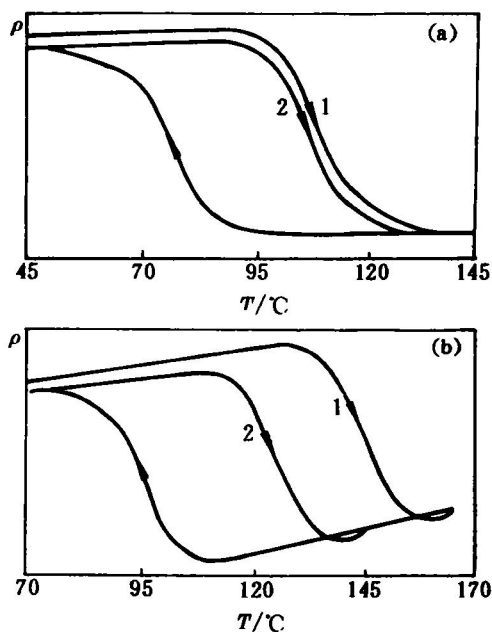


图 3 Cu-Al-Ni 合金(a)与 Cu-Zn-Al 合金(b)马氏体稳定化

2.3 母相状态时效 1# 合金与 2# 合金热稳定性比较

图 4 示出了淬火态 1# 合金与分级淬火态 2# 合金在 220 °C β 母相状态时效后其 M_s 点及马氏体转变量与时效时间的关系。由图 4 可见, 分级淬火态 2# 合金在 220 °C 母相状态时效时, 随着时效时间的延长, 其 M_s 点下降, 马氏体转变量也逐渐减少, 3 h 后, 不再发生马氏体转变; 而随着 220 °C 母相状态时效时间的延长, 淬火态 1# 合金的 M_s 则上升, 尽管其马氏体转变量也在下降, 但下降速度慢得多, 96 h 时效后, 仍可达 80%。由此可见, Cu-Zn-Al 合

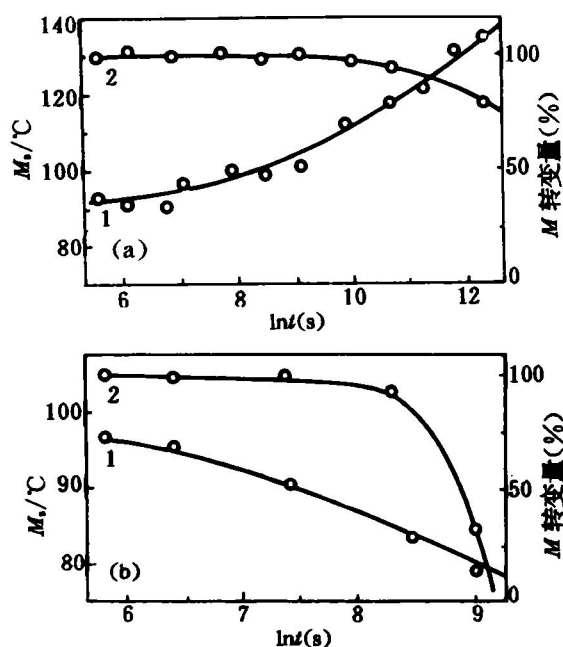


图4 Cu-Al-Ni合金(a)及Cu-Zn-Al合金(b) M_s 点(1)及 M 转变量(2)与220 °C时效时间的关系

金母相时效稳定性也远不及Cu-Al-Ni合金。

3 讨论

3.1 热弹性马氏体稳定化机理

一般认为,引起Cu基形状记忆合金中热弹性马氏体稳定化的原因在于:(1)过饱和空位钉扎^[1,6];(2)析出相钉扎^[6];(3)马氏体再有序化^[2,3]。上述实验表明,淬火态Cu-Zn-Al合金与Cu-Al-Ni合金中均存在大量过饱和空位,但前者马氏体极易发生稳定化,后者马氏体则几乎不发生稳定化,可见空位钉扎似乎不象是马氏体稳定化的主要原因。再者淬火态Cu-Zn-Al合金与Cu-Al-Ni合金基本上是18R结构(见图6,7),因此也并非层错型马氏体易发生马氏体稳定化。析出相一般出现在较高温度下,实际上那时马氏体已发生了分解,此时的钉扎已无多大意义。由此看来,马氏体的再有序化似乎是马氏体稳定化的主要原因。

马氏体的再有序过程实际上是一个马氏体

原子排列无序化的扩散过程^[4,7],Cu-Zn-Al合金与Cu-Al-Ni合金马氏体稳定化趋势的差异可能与两者原子扩散速度差异有关。就合金成分来看,Cu-Al-Ni合金的特点是含Al量高,同时含有Ni元素,但我们配制的高Al(含Al量达9.5%)Cu-Zn-Al合金仍有较大的马氏体稳定化倾向,看来Al含量的高低对原子扩散速度影响不是很大。Ni元素的存在可能是影响原子扩散速度的主要原因,它阻碍了Al、Cu原子的扩散^[8],因而提高了马氏体结构的稳定性,使其不易发生稳定化。

3.2 母相状态时效

图5示出了分级淬火态Cu-Zn-Al合金与其在220 °C β_1 母相状态时效3h后的金相组织,前者是马氏体,后者则显示花格呢状的特征,显然此时母相已发生了分解。图6示出了与图5状态相对应的X射线衍射谱,可见分级淬火态Cu-Zn-Al合金马氏体具有18R结构,而当其在220 °C母相状态时效3h后则分解为无序 β 相+贝氏体+ α 相。Cu-Zn-Al合金母相分解顺序是:首先由扩散型切变生成贝氏体,再由贝氏体(001)_B面产生滑移而生成 α 相^[9]。贝氏体的成分与 α 相相似,故贝氏体的产生造成基体富Zn富Al,导致马氏体点 M_s 下降及马氏体转变量减少。

淬火态Cu-Al-Ni合金经220 °C,96h时效后其金相组织开始出现局部析出迹象,耐蚀性变差,马氏体边界不平整(图5),X射线衍射谱也显示了下述结构变化的迹象(见图7):(1)淬火态Cu-Al-Ni合金母相时效前后冷却到室温由母相生成的马氏体均以18R结构为主,但前者表征 DO_3 有序的衍射线(111)_M, (019)_M显得较为弥散,而后者则明锐得多。这表明Cu-Al-Ni合金在220 °C母相状态时效期间原子发生了扩散, DO_3 有序畴长大。(2)在实验条件下,Cu-Al-Ni合金220 °C母相状态时效96h后尚未观察到有类似于Cu-Zn-Al合金中的贝氏体出现。在Cu-Zn-Al合金中,母相时效过程中出现贝氏体可看成母相向平衡相 $\alpha + \beta + \gamma$ 分解的中间产物。在Cu-Al-Ni合金中,当母相分

万元下降到 31 万元。

技术和管理是企业发展的两翼。加强技术改造,采用新技术,必须突出重点,注重效益,加速技术成果应用于生产;必须整体规划,分步实施,研究一项,改进一项,投产一项,收益一项;必须坚持艰苦奋斗、自力更生的优良作风,坚决反对盲目引进。

(3) 加强内部管理,强化成本控制。

云锡公司在发生亏损的严峻形势下,严格实行定额管理,控制两费支出,取得了节支降耗的满意效果。据实际例算,1988 年降低消耗 3 400 万元,1989 年 1 203 万元,1990 年降耗 1 574 万元,1991 年又加大了力度,仅上半年就节支降耗 1 966 万元。这正说明,加强管理可以出效益。但是,企业内部管理松弛,跑冒滴漏现象仍然还很严重,吃喝风累禁不止,造成

了严重后果。1993 年,由于铜选矿回收率低于 1992 年 0.21 个百分点,使效益就下降 200 多万元,铅、锌选矿回收率下降使利润减少 100 多万元,显然是加强管理不够的原因。因此,企业必须扎扎实实地加强内部管理,严格控制各种消耗,对成本费用真正做到事前有计划(预算),事中有控制检查,事后有考核分析,节约重奖,超支严惩,下大决心,花大力气降低成本费用,减少亏损。

此外,加强产品的深度加工,提高营销策略、充分利用国家有关方面的政策,注意信息的收集等等,都不失为提高企业经济效益的有效途径。

近年来,研究矿山企业亏损现状的志士仁人颇多,我们通过对部分矿山的调查走访,提出了上述减亏的建议,不当之处,欢迎指正。

(上接 68 页)

4 结 论

(1) 无论母相状态或马氏体相状态, Cu-Al-Ni 合金的时效热稳定性均明显优于 Cu-Zn-Al 合金。

(2) Cu-Al-Ni 合金母相状态时效伴随有原子扩散过程, DO_3 有序畴长大, Al、Ni、Mn 等元素富集,引起基体溶质原子贫化, M_s 点升高,马氏体转变量降低。

(3) Cu-Zn-Al 合金母相状态时效会发生贝氏体转变,它引起基体富 Zn 富 Al,导致 M_s 点下降,马氏体转变量降低。

(4) Ni 对 Al、Cu 等原子扩散的阻碍作用可能是 Cu-Al-Ni 合金获得高热稳定性的主要

原因。

参考文献

- 1 祝向永,唐永远,曹明盛. 中南矿冶学院学报, 1981, 12(3): 1.
- 2 Hum beeck J V *et al.* Scripta Metall, 1984, 18: 893.
- 3 Scarsbreek G, Cook J M, Stobbs W M. Metall Trans, 1984, 15A: 1977.
- 4 汪明朴,刘锦文,王峰. 中南矿冶学院学报, 1988, 19(2): 179.
- 5 杉木孝一. 日本金属学会讲演概要, 1984, 10: 123.
- 6 Graep M D *et al.* Scripta Metall, 1985, 19: 643.
- 7 汪明朴,刘锦文. 金属学报, 1990, 26(3): A220.
- 8 中村藤伸 *et al.* 日本金属学会志, 1980, 44(11): 1302.
- 9 汪明朴,刘锦文,苏建清. 仪表材料, 1989, 6: 327.