

Cu-25Al-3Mn 合金马氏体结构及其内部缺陷*

李 周^{1,2)} 汪明朴¹⁾ 曹玲飞¹⁾ 徐根应²⁾ 苏玉长¹⁾

1) 中南大学材料科学与工程系, 长沙 410083

2) 合肥工业大学材料科学与工程学院, 合肥 230009

摘 要 利用金相观察、X 射线衍射、透射电镜分析等方法研究 Cu-25Al-3Mn (原子分数, %) 合金马氏体结构。确认该合金淬火态为有序 M2H 型马氏体, 其基面原子分布为: Al 原子占据顶角; Cu 原子占据面心; ($\frac{22}{25}\text{Cu} + \frac{3}{25}\text{Mn}$) 原子占据 *b* 边中点。其点阵常数 $a=0.4459$ nm, $b=0.5279$ nm, $c=0.4241$ nm, $\beta=88.64^\circ$ 。合金马氏体内发现有由变体群形成的一种三角形组态及其它复杂组态

关键词 形状记忆合金, 马氏体, Cu-Al-Mn 合金

中图分类号 TG146

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2002)02-0177-04

THE STRUCTURE AND INTERNAL DEFECT OF THE Cu-25Al-3Mn ALLOY MARTENSITE

LI Zhou^{1,2)}, WANG Mingpu¹⁾, CAO Lingfei¹⁾, XU Genying²⁾, SU Yuchang¹⁾

1) Department of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083

2) School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009

Correspondent: LI Zhou, lecturer, Tel: (0731)8830264, E-mail:wangmp@mail.csut.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No. 50071069)

Manuscript received 2001-06-24, in revised form 2001-09-26

ABSTRACT The martensite structure in Cu-25Al-3Mn(atom fraction,%) alloy was studied by means of optical microscopy, X-ray diffraction and electron diffraction. It is convinced that the M2H martensite can be obtained by water-quenched and the atom distribution on the basal plane of the unit cell of the martensite tested is as follows: corner-Al; center of plane-Cu; middle of *b* side-($\frac{22}{25}\text{Cu} + \frac{3}{25}\text{Mn}$). The lattice parameters determined are $a=0.4459$ nm, $b=0.5279$ nm, $c=0.4241$ nm, $\beta=88.64^\circ$. The triangle and other complicated configurations consisting of the variants in the martensite tested are discovered.

KEY WORDS shape memory alloy, martensite, Cu-Al-Mn alloy

铜基形状记忆合金以其便宜的价格、相对简单的加工工艺、优良的记忆效应, 有着潜在的商业应用前景。在铜基记忆合金中, 研究较多的是 Cu-Zn-Al 和 Cu-Al-Ni 合金。其形状记忆效应来源于热弹性马氏体相变。不少研究者研究了 Cu-Zn-Al 和 Cu-Al-Ni 合金马氏体结构, 按合金成份, 热处理条件及应力诱发相变条件的不同, 上述合金马氏体常具有 9R (或 18R), 3R (或 6R) 及 2H 结构^[1-4]。近年来, Cu-Al-Mn 合金的研究又引起众多的关注, 它具有记忆应变高, 恢复力大, 冷加工性能好等优点^[5-7]。对于 Cu-Al-Mn 合金马氏体结构, 目前的报导尚只见 18R 与 3R 两种^[8], 其合金成分 (原子分数, %,

下同) 分别为 Cu-16Al-10Mn, Cu-14Al-13Mn 和 Cu-17Al-10Mn, 热处理条件为 850 ℃ 固溶, 水淬。本文报道的 Cu-25Al-3Mn 合金马氏体结构, 在水淬条件下具有单斜 2H(M2H) 型结构。

1 实验过程

实验合金 Cu-25Al-3Mn 经中频感应熔炼后铸锭, 850 ℃ 均匀化 24 h, 铣去其表面缺陷, 热轧成 1 mm 的板材。热轧后板材经 800 ℃ 固溶处理 10 min, 水淬。用电阻-温度曲线测得其相变点 $M_s=70$ ℃, $M_f=40$ ℃, $A_s=105$ ℃, $A_f=128$ ℃。经上述热处理的样品经机械减薄至 0.15 mm 后, 在 $\text{HNO}_3:\text{CH}_3\text{OH}=1:2$ 的溶液中于 -20 ℃ 条件下双喷穿孔, 制成电镜样品。电镜观察在 H-800 透射电镜上进行, 操作电压为 200 kV。X 射线衍射实验及数据处理均在 D-5000 衍射仪上进行, 样品采用颗粒大小为 180—200 目的粉末 (用板材样品锉取), 将其封

* 国家自然科学基金 50071069 资助项目

收到初稿日期: 2001-06-24, 收到修改稿日期: 2001-09-26

作者简介: 李 周, 男, 1969 年生, 讲师, 博士

入充氩气的石英管内, 迅速加热至 800 ℃, 保温 10 min 后水淬.

2 实验结果与讨论

2.1 金相观察

图 1 示出了淬火态合金马氏体组态金相照片. 可见合金中除呈现 AC (矛头状)、AD (树叉状)、AB (平行状) 三种铜基记忆合金中常见的组态外^[9], 尚有由许多变体群组成的复杂组态, 它们并不形成单一变体群常形成的菱形组态, 而形成一种三角形组态 (见图中 1, 2 处) 及其它复杂组态. 这种复杂的变体组态在铜基记忆合金中尚未见报导, 其晶体学关系及对形状记忆效应的影响尚不清楚. 此外, 某些变体在金相显微镜观察尺度下即呈现了变体内部孪晶结构 (见图中 3 处).

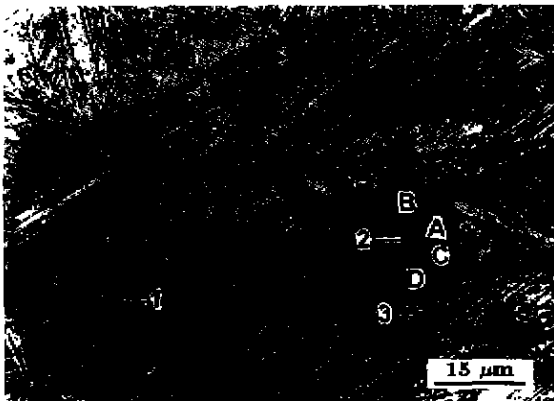


图 1 Cu-25Al-3Mn 合金金相组织形貌

Fig.1 Optical micrograph of quenched Cu-25Al-3Mn alloy

2.2 X 射线衍射分析

图 2 示出了实验合金马氏体 X 射线衍射谱, 其衍射峰均可按 2H 结构标定. 表 1 列出了所测得衍射峰 d 值与相对积分强度, 由实验 d 值 (d_m) 求出点阵常数

$a=0.4459$ nm, $b=0.5279$ nm, $c=0.4241$ nm, $\beta=88.64^\circ$. 由此反算出的 d 值 (d_c) 同时列于表 1 中, 可见 d_c 与 d_m 值吻合得很好.

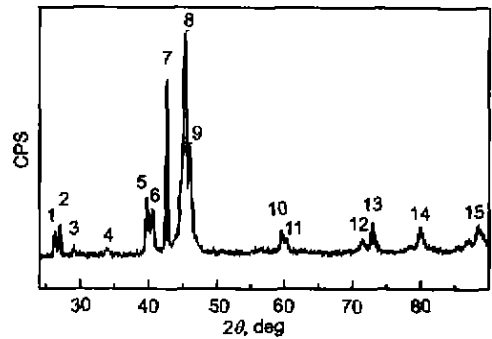


图 2 Cu-25Al-3Mn 合金水淬 X 射线衍射谱

Fig.2 X-ray diffraction pattern of water-quenched martensite of Cu-25Al-3Mn alloy (the index of each peak being shown in Table 1)

图 3 为 2H 马氏体刚球原子结构模型, 基面原子排列情况只存在 I、II₁、II₂、III 四种位置, 其结构因子可表示为:

$$F_{hkl} = \{f_I + f_{III} \exp 2\pi i (\frac{k}{2}) + f_{II_1} \exp 2\pi i (\frac{h}{2} + \frac{k}{4}) + f_{II_2} \exp 2\pi i (\frac{h}{2} + \frac{3k}{4})\} \cdot \{1 + \exp 2\pi i (hM + \frac{k}{2} + \frac{l}{2})\} \quad (1)$$

其中, $f_I, f_{II_1}, f_{II_2}, f_{III}$ 等为相应位置处原子的散射因子. 假定 x 为第二层原子沿 a 方向的堆垛位置, 则 $M=a/x$. 利用刚球原子结构模型^[2,10], 并假定: ①基面 [210] 方向原子彼此紧密接触; ②层间隔为 $c/2$; ③第二层原子与基面位置 I、II₁、III 的原子 (相应原子半径为

表 1 水淬 Cu-25Al-3Mn alloy 合金 X 射线衍射实验数据及计算数据

Table 1 Measured and calculated X-ray diffraction data of water-quenched Cu-25Al-3Mn alloy

Peak No.	hkl	d_m	d_c	$(I/I_{121})_m \times 10^{-2}$	$(I/I_{121})_c \times 10^{-2}$
1	110	0.3402	0.3406	10.9	11.3
2	011	0.3307	0.3306	12.8	13.3
3	101	0.3073	0.3073	4.0	4.6
4	020	0.2645	0.2640	6.8	7.5
5	120	0.2270	0.2271	40.5	41.9
6	200	0.2230	0.2230	28.4	29.0
7	002	0.2120	0.2120	75.8	75.9
8	12 $\bar{1}$	0.2004	0.2002	100.0	100.0
9	201	0.1974	0.1974	41.9	41.4
10	122	0.1550	0.1550	13.5	11.0
11	12 $\bar{2}$	0.1536	0.1540	5.2	5.6
12	040	0.1320	0.1320	15.3	13.9
13	320	0.1296	0.1295	23.7	25.67
14	12 $\bar{3}$	0.1200	0.1200	16.4	15.6
15	32 $\bar{2}$	0.1104	0.1105	14.9	15.4

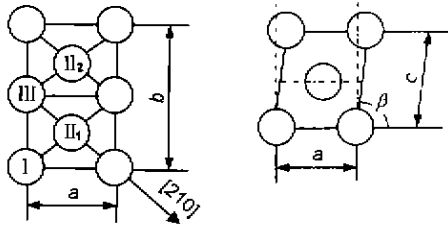


图 3 2H 马氏体刚球结构模型
Fig.3 Crystal structure model of 2H martensite

$r_I, r_{II_1}, r_{II_2}, r_{III}$ 相互接触. 可以得出:

$$\begin{cases} \{2(r_I + 2r_{III} + r_{II_1})\}^2 = a^2 + (\frac{b}{2})^2 \\ (\frac{a}{2} - x)^2 + (\frac{b}{4})^2 + (\frac{c}{2})^2 = (r_I + 2r_{III} + r_{II_1})^2 \end{cases} \quad (2)$$

由实验所得晶格常数可求出 $x=0.1541 \text{ nm}$, 则 $M = \frac{1}{2 \cdot 894}$. 式 (1) 右边第一项为基面的结构因子记为 F_a , 当原子完全无序时, 各位置为平均原子, 散射因子记为 f_{av} , 故有:

$$F_a = f_{av} \left\{ 1 + \exp 2\pi i \left(\frac{k}{2} \right) + \exp 2\pi i \left(\frac{h}{2} + \frac{k}{4} \right) + \exp 2\pi i \left(\frac{h}{2} + \frac{3k}{4} \right) \right\} \quad (3)$$

禁止衍射条件为: $k = \text{奇数}$ 以及 $k = \text{偶数}, (h+k)/2 = \text{奇数}$.

若基面原子有序, 禁止衍射将可能出现, 其衍射强度决定于原子的有序分布状态.

当 $k = \text{偶数}, (h+k)/2 = \text{奇数}$ 时, 基面结构因子可简化为: $F_a = (f_I - f_{II}) + (f_{III} - f_{II})$.

当 $k = \text{奇数}$, 基面结构因子可简化为: $F_a = f_I - f_{III}$.

由上述结构模型和实验合金成分, 可计算出原子在基面上不同分布 (即不同有序状态) 的衍射强度. 考虑到实验合金中三种元素 Cu, Al, Mn 的原子散射因子差以及

X 射线衍射数据, 经多种试探, 基面原子较合理的分布为: I 位置为 Al 原子; II 位置为 Cu 原子; III 位置为 $(\frac{3}{25}\text{Mn} + \frac{22}{25}\text{Cu})$, 相应的基面结构因子为

$$\left. \begin{aligned} \text{基本衍射: } F_a &= \frac{72}{25} f_{\text{Cu}} + \frac{25}{25} f_{\text{Al}} + \frac{3}{25} f_{\text{Mn}} \\ \text{最近邻有序衍射: } F_a &= \frac{25}{25} f_{\text{Al}} + \frac{3}{25} f_{\text{Mn}} - \frac{28}{25} f_{\text{Cu}} \\ \text{次近邻有序衍射: } F_a &= \frac{25}{25} f_{\text{Al}} - \frac{22}{25} f_{\text{Cu}} - \frac{3}{25} f_{\text{Mn}} \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

考虑多重因子和偏振因子后, 可求得各衍射峰相对衍射强度 (见表 1), 可见计算强度与实验强度吻合的很好.

2.3 TEM 观察及电子衍射分析

图 4a 为实验合金马氏体在透射电镜下的明场像, 它由两个变体组成, 上部变体显示了明显的孪晶亚结构特征, 并且在孪晶中似乎尚存在层错 (4 →); 下部变体虽不处于衍衬位置, 但孪晶亚结构仍依稀可见 (5 →). 图 4b 是对应于上部变体的电子衍射图, 很显然, 它是一套孪晶衍射图, 其基体与孪晶的斑点均可按 2H 标定, 图 4b 中已给出了标定结果, 可见其为 $(12\bar{1})_{2H}$ 孪晶. 对照图 4a 与 4b, 可以发现沿 $(12\bar{1})_{2H}$ 法线方向出现了衍射条纹 (图 4b), 显然这衍射条纹来自于图 4a 孪晶薄片的衍射效应. 在图 4(b) 中, 出现了 020 衍射斑, 它是最近邻原子有序的衍射特征. 由于马氏体相变是无扩散的切变式相变, 它继承了母相的有序结构, 因此该合金母相状态应具有 DO_3 (或 Heusler) 结构. 图 4c 为另一视场下的电子衍射图, 沿 c^* 轴方向, 所有的衍射点列的 URIS 单元均被一弱衍射斑等分 (见 →), 这是 2H 结构的典型衍射特征, 该衍射谱可标定为 $[0\bar{1}0]_{2H}$ 晶带. 由于在 $[0\bar{1}0]_{2H}$ 晶带同时出现了 002 与 200 衍射斑, 因此可以测量轴 a^* 与 c^* 轴夹角 β^* , 测量结果为 $\beta^* = 91.4^\circ$, 因而正空间 a 轴与 c 轴的

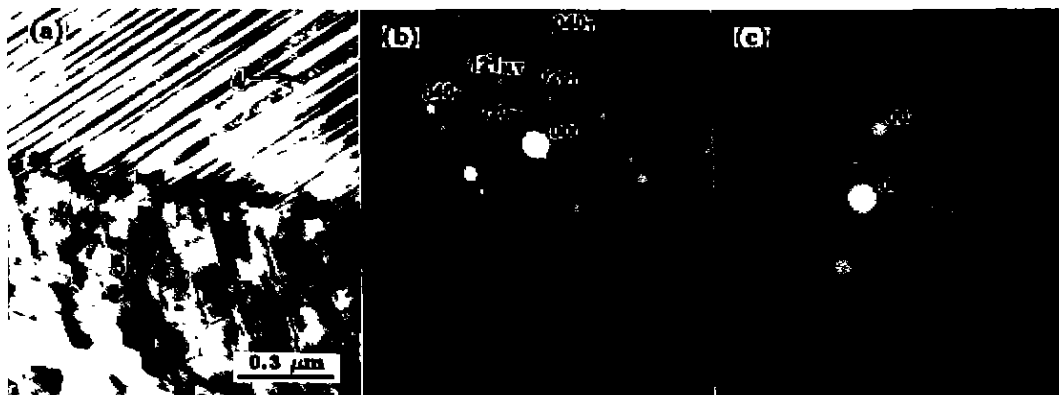


图 4 实验合金马氏体衍衬相及 $[101]_M, [0\bar{1}0]_{2H}$ 晶带电子衍射图

Fig.4 The TEM BF image (a), electron diffraction pattern of $[101]_M$ zone (b) and $[0\bar{1}0]_{2H}$ zone (c) of the martensite alloy tested.

夹角为: $\beta=88.6^\circ$ 、可见 2H 马氏体是单斜点阵 (M2H), 这一结果与 X 射线衍射结果是吻合的。

2.4 刚球原子结构模型

利用已有的原子半径数据 ($a_{\text{Cu}}=0.128 \text{ nm}$, $a_{\text{Al}}=0.143 \text{ nm}$, $a_{\text{Mn}}=0.134 \text{ nm}^{[11]}$), 按紧密接触刚球模型可计算出 b 轴晶格常数 $b_c=0.5434 \text{ nm}$, 它大于实验值 $b_m=0.5279 \text{ nm}$, 这说明原子沿 b 轴方向是密排的。在 $[210]$ 方向上计算值 $b_{[210]c}=0.5277 \text{ nm}$, 大于实验值 $b_{[210]m}=0.5182 \text{ nm}$, 这说明原子沿 $[210]$ 方向也应该是密排的。 $b_{[210]m}/b_{[210]c}=98.0\%$ 。表明原子的配位数介于 8—12 之间。按 Goldschmidt 理论^[12], 当原子的配位数小于 12 时, 原子半径要发生收缩, 考虑到这一收缩, 晶格常数计算值与实验值的吻合还是相当好的, 这也说明我们由 X 射线衍射结果所得出的基面原子有序分布状态是合理的。

如果基面上原子具有相同的大小, 它们将构成一个精确的正六边形。在长周期堆垛排列结构中, 基面第二层原子相对于第一层原子沿 a 轴堆垛位置将恰好位于 $a/3$ 处。本文实验合金中的 Cu, Al 与 Mn 三种元素, 原子半径不尽相同, 若仍按目前有序结构堆垛, 除非基面原子非密排, 否则基面原子排列将偏离 $a/3$ 位置, 从而产生单斜结构, 这与实验结果是一致的。

3 结论

1) Cu-25Al-3Mn 合金马氏体具有 M2H 结构, 其晶格常数为:

$$a=0.4459 \text{ nm}, b=0.5279 \text{ nm}, c=0.4241 \text{ nm},$$

$\beta=88.64^\circ$, 基面上原子分布为: Al 原子占据顶角; Cu 原子占据面心; 平均原子 ($\frac{22}{25}\text{Cu}+\frac{3}{25}\text{Mn}$) 占据 b 边中心。

2) Cu-25Al-3Mn 合金马氏体内部亚结构以 $(12\bar{1})$ 孪晶为主, 此外尚存在层错等亚结构缺陷。

3) Cu-25Al-3Mn 合金马氏体变体组态非常复杂, 除 AC, AD, AB 三种类型外, 尚存在不同变体群间的变体组态。

参考文献

- [1] Saburi T, Wayman C M. *Acta Metall*, 1979; 27: 979
- [2] Tadaki T, Tokoro M, Shimizu K. *Trans JIM*, 1975; 16: 285
- [3] Tadaki T, Okazaki H, Nakata Y, Shimizu K. *Mater Trans JIM*, 1990; 31: 941
- [4] Kenji A, Jeff P. *Met Trans A*, 1985; 16A: 1551
- [5] Zak G, Kneissl A C, Zatulskij G. *Scr Metall*, 1996; 34: 363
- [6] Wang M P, Xu G Y, Yin Z M. *Trans NF Soc*, 1995; 5: 108
- [7] Matsushita K, Okamoto T. *J Mater Sci*, 1985; 20: 289
- [8] Kainuma R, Takahashi S, Ishida K. *Metall Mater Trans A*, 1996; 27A: 2187
- [9] Wang M P, Yang J. *Trans NF Soc*, 1999; 4: 741
- [10] Qi X, Jiang B H, Xu Z Y. *Acta Metall Sin*, 1988; 24: 228 (漆 璇, 江伯鸿, 徐祖耀. 金属学报, 1988; 24: 228)
- [11] Kubo H, Shimizu K. *Trans JIM*, 1976; 17: 330
- [12] Feng D. *Metal Physics (the first volume)*. Beijing: Science Press, 1987: 14 (冯 端. 金属物理学 (第一卷). 北京: 科学出版社, 1987: 14)