

CuZnAl 合金热循环效应的正电子湮没研究

林光明 朱梓英

(中山大学物理学系, 广州 510275)

摘 要 CuZnAl 形状记忆材料(或记忆合金元件)随着热循环反复相变周数增加,相变温度往低温漂移,相变速率与相变热滞减小而记忆性能无大的变化. 正电子寿命谱测量表明这些现象主要与空位聚集形成空位团有密切关系.

关键词 CuZnAl 记忆合金, 热循环, 正电子湮没

分类号 O483

CuZnAl 系列合金具有优良的形状记忆性能和成本低廉等优点,但在实际应用的热循环过程中存在转变温度漂移、记忆性能衰退等问题. 研究表明,热循环效应与母相有序结构类型、有序化程度即热处理工艺和合金成分有关. 随热循环周数增加, B2 型合金的马氏体转变开始温度(M_s)逐渐提高,而 DO₃ 型合金的 M_s 温度则逐渐下降^[1~3]. 最近 Morris 报道^[4],对多元 CuAlNiMnB 合金, M_s 和 A_s (母相转变开始温度)随热循环周数增加而上升,马氏体相变温区变宽. 随着硼浓度增大,转变温度随热循环变化的程度减弱. 缺陷(主要是空位和位错)对热循环有重要影响. 空位聚集导致相变温度变化,而位错密度增加会使马氏体相变体积分数减少,记忆性能衰退^[1,4].

上述的研究主要是在未经双程形状记忆训练的材料中进行的,与实用元件材料的状态有一定区别. 本研究的目的是测定双程形状记忆材料热循环早期相变参数与记忆性能的变化,并通过正电子湮没测量技术探讨这些变化的微观机理. 从相变的角度看,双程形状记忆材料由于经过训练处理,其主要特征是马氏体变体有了较一致的取向,并存在定向的内应力场.

1 实验

研究用的材料标称成分 24.5at%Zn, 9.0at%Al 的 CuZnAl 合金,经过熔炼和均匀化处理,冷轧到厚度为 0.5mm 的薄片. 实验用试样制备工艺如下:尺寸为 120mm×20mm×0.5mm 的试片,在 800℃ 固溶处理 10min,淬入 100℃ 的水中保持 40min,随后空冷. 为了获得双程形状记忆效应,须对试片进行训练处理,包括:①将试片紧绕在外径为 38.4mm 的铜管表面并固定;②在约束条件下于 0℃ 冰水与 100℃ 沸水中进行 10 次以上循环. 解除

收稿日期:1994-01-15

约束后获得双程形状记忆效应: 温度升高, 试片展平, 温度下降试片弯曲, 最大记忆应变约为 2.5%。

为了研究上述形状记忆材料在以后热循环中性能与结构变化, 测定经不同热循环周数 N 后(由 8~85℃) 试样相变温度、记忆性能和正电子湮没寿命谱。试样的相变温度和记忆性能由记忆应变 ϵ_m -温度 T 的回线确定。测 ϵ_m-T 回线试样从上述双程记忆试片中截取, 尺寸为 12mm×12mm×0.5mm。记忆应变(即挠度)和温度分别由数字引伸计和热电偶检测并将信号输入至高精度 $X-Y$ 记录仪上自动记录。

正电子寿命谱由快慢符合系统在室温下测量。每个试样进行测量之前, 经过无应力效应的精细抛光。试样尺寸为 12mm×12mm×0.5mm。以厚 1.2 μ m 镍箔为衬底, 强度 1.8×10^5 Bq 的 ^{22}Na 正电子源置于两片试样中间。使用美国 CANBERRA 公司的 40 系列快慢符合正电子湮没寿命谱仪, 探头闪烁体为 BaF₂。仪器的分辨率(FWHM)为 220 ps, 每个谱总累计计数 1.3×10^6 , 采用 Positronfit 去卷积解谱程序, 对实验数据进行自由拟合得三成分的寿命值(τ_i)和相对强度(f_i)。对不同样品作相对值比较, 未扣除源成份的影响。

2 结果与讨论

图 1 是 $N=1, 5$ 及 50 时 3 个典型的 ϵ_m-T 回线。回线的形状和位置随 N 的增加有明显的变化并主要发生在 50 周范围内。随着 N 的增加, 回线逐渐向低温端伸展, 斜率变小, 半高宽度 ΔT 减少而形状记忆性能 ϵ_M 无明显衰退。图 2 表示相变温度及半高宽度 ΔT (热

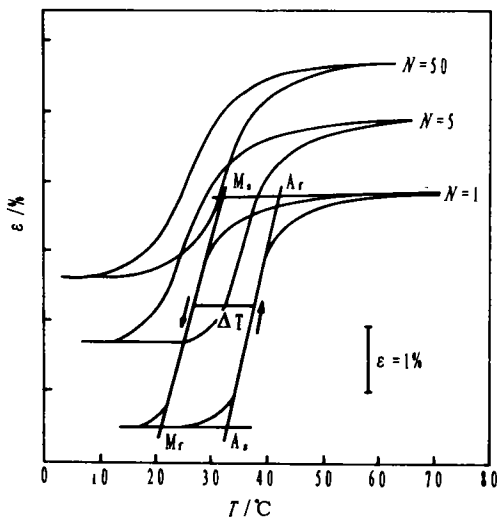


图 1 第 1, 5, 50 周热循环后的记忆应变温度回线 (M_s, M_f ——马氏体转变开始与终了温度, A_s, A_f ——母相转变开始与终了温度)

Fig. 1 Memory strain (ϵ) vs. temperature (T) loops for specimens after 1, 5 and 50 thermal cycles

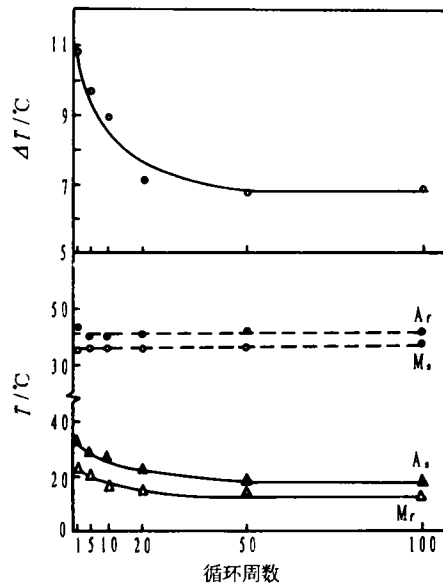


图 2 相变温度、热滞随热循环周数的变化

Fig. 2 Changes of transformation temperatures and hysteresis against the number of thermal cycles

滞随 N 的变化. 前 50 周, A_s 和 M_f 明显下降而 A_f 和 M_s 基本不变. 转变温区 ($M_s - M_f$) 和 ($A_f - A_s$) 逐渐增大, 因而 $\varepsilon_M - T$ 回线的斜率即相变速率下降. 由相变热力学观点, 热弹性马氏体相变的实质是化学驱动力与弹性应变能之间的平衡. 相变速率随 N 的增加而下降, 说明热循环导致贮存的弹性应变能增大. 此外, 如果以半高宽 ΔT 近似表示相变热滞, 则热滞在 20 周内有明显减少, 50 周后基本不变. 热滞的减少说明相变的可逆性有所提高, 逆相变时贮存的弹性应变能释放率提高. 通常, 直接淬火处理的铜基记忆合金容易出现马氏体稳定化现象. 现在采用的是分级淬火处理, 经过在母相区时效后, 马氏体稳定化基本消除, 同时考虑到逆相变热力学平衡温度 $T_0 = (A_s + M_f)/2$ 随 N 的增加而下降, 可认为上述的热循环效应主要与母相稳定化过程有关.

正电子寿命谱解谱结果表明, 长寿命 τ_3 的相对强度约为 1%, 是源效应不作考虑. 短寿命 $\tau_1 = (122 \pm 2)$ ps 范围内变动, 于 N 变化很大的区间中, 基本上是个常数. 由此而计算得的非局域自由态正电子寿命 $\tau_f = (\sum I_i/\tau_i)^{-1}$ 的平均值 $\bar{\tau}_f = 133$ ps, 与文献[5]相一致, 且介于纯铜和纯铝(铝)的自由正电子寿命值之间^[6].

图 3 给出正电子寿命 τ_2 及相对强度 I_2 随 N 的变化曲线. 前 50 周 τ_2 随 N 增大而上升而 I_2 则下降, 表示随着热循环过程正电子捕获中心的尺寸增大, 密度减少. 由于图 2 和图 3 有相似的走向, 有理由认为导致正电子寿命参数变化的原因可能就是相变参数与记忆性能随循环周数变化的微观机制.

合金材料中的低原子密度区域是正电子捕获中心, 例如晶界、相界、空位、空位团和位错等. 由于试样相变取向已较一致, 在热循环中再取向过程不再发生, 因而晶界或相界的密度也不会发生明显变化, 不大可能是正电子寿命变化的主要原因. 为了粗略估计在热循环过程中位错的增殖情况, 测定了不同热循环周数后试样的维氏硬度 H_v . 测量是在室温进行, 负载 250(N). 图 4 是 H_v 值随 N 的分布. 可见在测量误差范围内, H_v 值基本上不随 N 而变化, 说明正电子寿命的变化也不大可能是位错密度增大引起的.

由图 3 可见, 随着 N 的增加, τ_2 值由 200ps 增大至 240ps. 对 CuZnAl 合金, 单空位的 τ_2

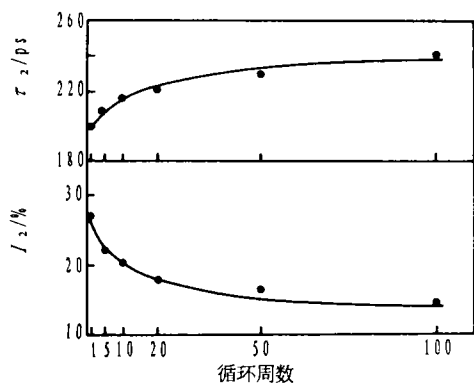


图 3 τ_2, I_2 随热循环周数 N 的变化

Fig. 3 τ_2 and I_2 as a function of thermal cycles

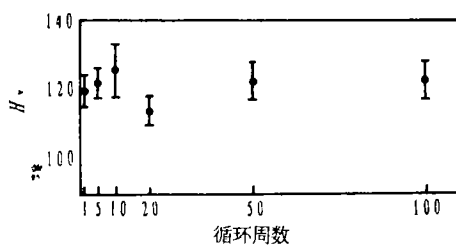


图 4 不同热循环周数维氏硬度值

Fig. 4 Vickers hardness values of specimens after different number of thermal cycles

$= 185 \text{ ps}$, 双空位和三空位的 $\tau_2 = 200 \sim 230 \text{ ps}$ ^[7]. 可见在热循环前期 ($N < 50$), 捕获中心应以双空位和三空位为主; 而在热循环后期 ($N > 50$), 空位团则是主要的捕获中心. 因此热循环过程相变温度, 热滞等的变化应与空位的聚集过程有关. 也就是说, 试样虽然经过分级淬火处理, 空位浓度与母相有序度大致趋向于平衡值, 但在以后的热循环中过饱和空位的影响并未能彻底消除. 在热循环过程中空位聚集成团的驱动力可能有如下几个方面: ① 母相和马氏体相空位平衡浓度差; ② 双程形状记忆训练产生的内应力场与空位交互作用; ③ 热循环过程中正反相变, 运动的相界面与空位的交互作用等.

参 考 文 献

- 1 Perkins J, Muesing W E. Martensitic transformation cycling effects in Cu—Zn—Al shape memory alloys. *Metall Trans*, 1983, 14A:33
- 2 Li J C, Ansell G S. The effect of thermal cycling on the thermoelastic martensitic transformation in a Cu—Zn—Al alloy. *Metall Trans*, 1983, 14A:1293
- 3 Tadaki T, Takamori M, Shimizu K. Thermal cycling effect in Cu—Zn—Al shape memory alloys with B2 and DO₃ type ordered structures in parent phase. *Trans Jpn Inst Met*, 1987, 28:120
- 4 Morris M A, Gunter S. Effect of heat treatment and thermal cycling on transformation temperatures of ductile Cu—Al—Ni—Mn—B alloys. *Scripta Metall et Mater*, 1992, 26:1663
- 5 Plotkowski K, Panek T J. In *Positron annihilation* (edited by Dorikens—vanpraet L, Dorikens M and Segers D) Singapore: World Scientific Publ. 1989. 401
- 6 Schaefer H—E. Investigation of thermal equilibrium vacancies in metals by positron annihilation. *Phys Stat Sol*, 1987, 102a:47
- 7 Donner P, Wurschum R, Hornboger E, et al. Vacancy studies in melt—spun shape memory alloys by positron lifetime measurements. *Scripta Metall et Mater*, 1991, 25:1875

An Investigation of Thermal Cycling Effects in CuZnAl Alloy by Positron Lifetime Measurements

Lin Guangming Zhu Zhiyong*

Abstract Phase transition temperatures of A_s and M_s are shown to decrease in Cu—Zn—Al shape memory alloys with increasing number of thermal cycles. The phase transition rate and transition hysteresis are found to be insensitive to the thermal cycles. Positron lifetime measurements suggest that the thermal cycling behaviour is closely related to vacancy agglomeration in the shape memory materials.

Keywords CuZnAl memory alloy, thermal cycling, positron annihilation

* Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou 510275