

· 研究简报 ·

Cu-Zn-Al 合金热循环相变的电镜观察*

戚 源 黄清珠

林光明

(测试中心)

(物理学系)

摘 要

利用电镜高温台,直接观察Cu-Zn-Al合金在热循环过程中电子衍衬及电子衍射像的动态变化。低温马氏体M18R呈板条状,内部有厚度为5~10nm的层错亚结构。在热循环中,衍衬像不发生明显改变,但观察到可逆的电子衍射图变化,分析表明这是可逆的 $DO_3 \rightleftharpoons M18R$ 型相变。在母相向马氏体转变之前,还出现“预马氏体效应”特征的漫散射条纹和额外衍射斑点。

关键词 Cu-Zn-Al合金,马氏体相变,预马氏体效应

Cu-Zn-Al合金的形状记忆性能与热弹性马氏体相变密切相关,而马氏体结构又和母相的状态相关连。一般认为^[1~3],高温母相呈 B_2 或 DO_3 有序结构,冷却时 B_2 形成9R马氏体, DO_3 形成18R马氏体。此外,还有研究指出^[4,5],在 DO_3 向马氏体转变之前,常存在一些“预马氏体效应”特征的现象,如软模,调幅结构,反常电子散射等。

迄今,利用电镜观察Cu-Zn-Al合金中马氏体的工作都是在恒定温度下(如室温)得到的静态结果,或者是在单调降温时的准动态结果^[4,6,7]。本文报道对室温时为马氏体状态的Cu-Zn-Al合金,在电镜高温台上热循环,直接观察合金热循环相变过程中马氏体形貌和结构变化。

1 实验材料和方法

试验材料为中南工业大学提供的Cu-Zn-Al合金板材,厚1mm,标称成份为Cu-19Zn-13Al(at%),电子浓度 $e/a=1.45$ 。将板材经机械减薄后,在双喷电解抛光仪上喷射穿孔,用 D_2 电解液电解(电解温度5~10℃,电压8V,电流0.1A),供电镜观察。

试样加工前均进行分级淬火处理:820℃保温5min后淬入140℃硅油中保温30min然后冰水冷却。X射线测定表明试样在室温时为马氏体状态。由电阻法测定其相变温度分别为 $M_s=76^\circ\text{C}$, $M_f=58^\circ\text{C}$; $A_s=78^\circ\text{C}$, $A_f=110^\circ\text{C}$ 。

作为对比,部分试样采用直接淬火处理:820℃保温5min后直接淬入冰水中。

本文1989年11月2日收到

●国家自然科学基金资助项目

电镜观察是在JEM-100CX电镜双倾台及EM-201电镜的高温单倾旋转台上进行,升温速率约为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$,工作电压100kV.

计算出在Cu-Zn-Al合金中常见的几种马氏体衍射斑点数据,列出衍射膜面平行四边形表格,供电子衍射图的计算与标定.

2 实验结果和讨论

2.1 马氏体的电镜形态与精细组织 图1是室温下马氏体的电镜形态照片,除大片平行的板条马氏体外,还存在大量交叉碰撞通过的马氏体针以及互相间呈 90° 直角分布的马氏体.分级淬火马氏体主要为M18R结构(图2a),图中成对出现的衍射斑点为两个层错方向基本相同的马氏体变体参与衍射的结果.另外,还存在一些M9R结构和2H结构的马氏体(图2b, c).



图1 室温下马氏体的形态
Fig.1 Morphology of martensite at room-temperature

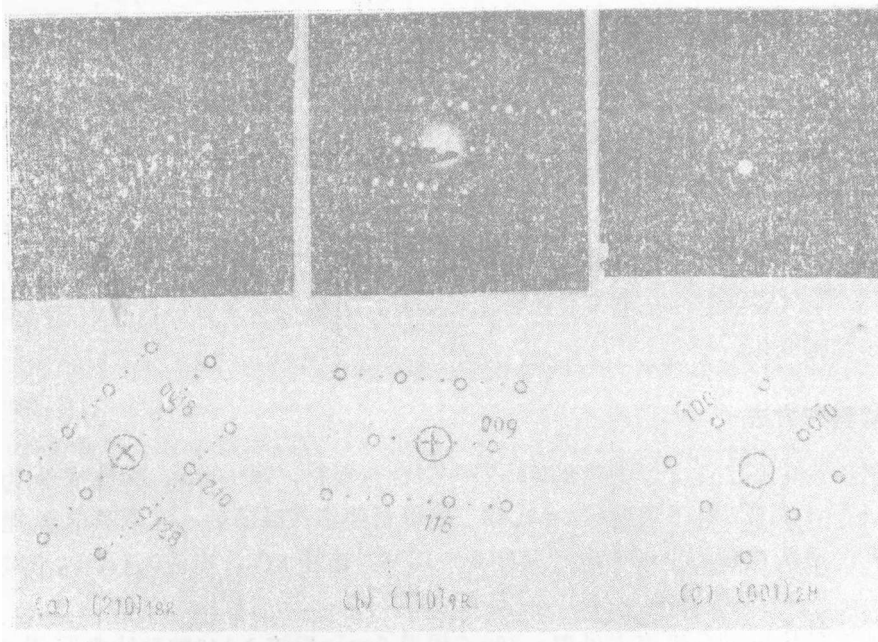


图2 分级淬火马氏体的电子衍射花样
Fig.2 EDP of martensite in step-quenched specimen

值得注意的是平行生长的马氏体板条具有同一堆垛方向的层错亚结构.为了更清楚显示其精细组织,图3给出了单个马氏体片放大的明场衍衬像及暗场像.图3b暗场像清晰显示了马氏体片内层错亚结构呈矩形片状重叠排列,亚结构厚度约为 $5\sim 10\text{nm}$.

马氏体边界比较平直,但在局部区域亦存在一些不规则的精细结构。

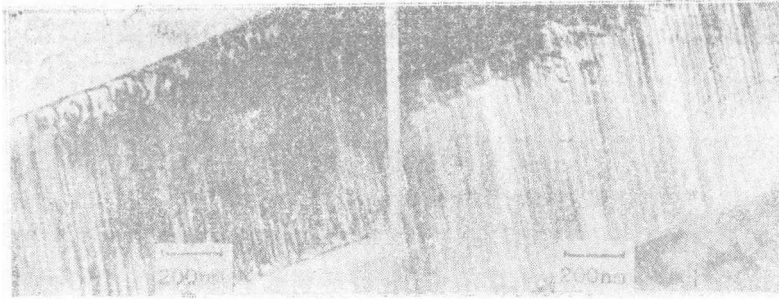


图3 分级淬火马氏体的精细组织

a. 明场像, b. 暗场像

Fig.3 Fine structure in step-quenched martensite

2.2 热循环下的可逆相变与漫散射 分级淬火试样在电镜内进行热循环,随着温度变化,合金的晶体结构产生可逆的变化。图4是一次热循环过程的选区电子衍射图,室温时合金的结构为M18R(图4a),加热至120°C时为DO₃母相结构(图4b),降温至室温后仍为M18R结构的马氏体(图4d)。多次循环加热冷却,均重演晶体结构的同样变化。

由图4c可见,当降温至100~80°C,在马氏体转变发生之前, β -母相的基体衍射峰

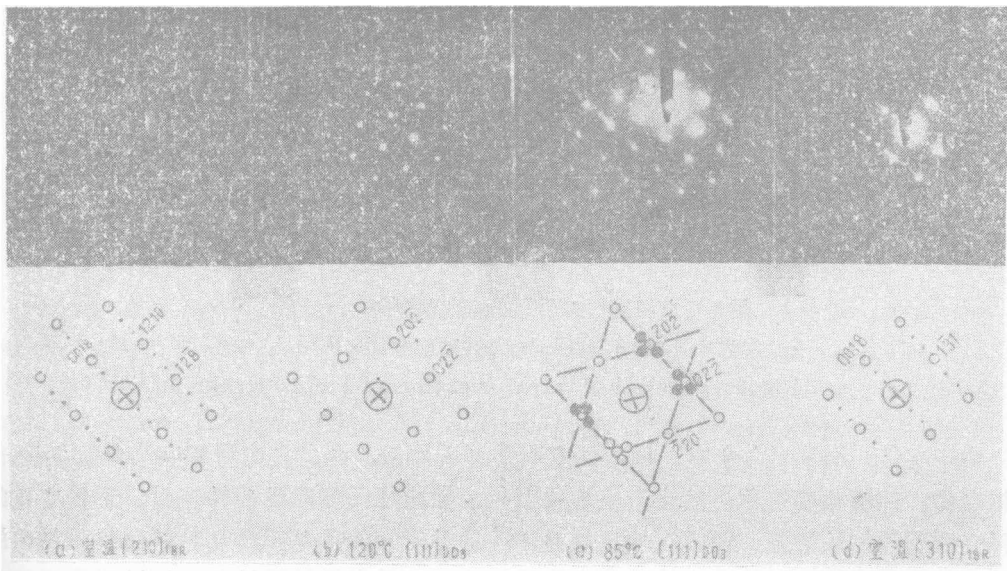


图4 分级淬火马氏体相变的选区电子衍射图

○ 基体衍射点,

● $\langle 110 \rangle_{\beta^*}$ 倒易棒与Ewald球的交点

Fig.4 SAD pattern of martensite transformation in step-quenched specimen

点出现非径向漫散条纹和附加斑点。这可用 $\{111\}_{\beta}^*$ 倒易墙和 $\langle 110 \rangle_{\beta}^*$ 倒易棒与Ewald球的交截来解释^[4]。图4c中的 $\langle 110 \rangle_{\beta}^*$ 条纹特别强。随着温度降低, $\langle 110 \rangle_{\beta}^*$ 条纹逐渐加强,直至 M_s 温度后变成基体反射1/3位置的弱斑点;反之,温度升高, $\langle 110 \rangle_{\beta}^*$ 条纹逐渐减弱变短,消失在基体反射点内。这种复杂的条纹和附加衍射斑点效应表明在 $\beta \leftrightarrow M$ 转变过程中发生了预马氏体效应^[4,5]。

作为对比,曾对直接淬火试样进行同样的电镜直接观察。直接淬火试样在室温时的结构主要仍为M18R,但在加热至370℃时,仍未观察到电子衍射图的变化,说明直接淬火导致马氏体的稳定化。

2.3 马氏体电镜形态的不可逆现象 热循环过程中,在电镜里并没有观察到薄膜马氏体向母相转变的形态变化。试样在120℃时(高于 A_f 温度)的衍衬像,马氏体片内层错和针状界面仍清晰可见,与室温像相同。图5是分级淬火的厚块金相试样在高温金相显微镜内热循环时表面形貌变化的照片(试样未经腐蚀处理,表现出负浮凸现象)。试样由室温加热到130℃然后再冷却到室温,试样表面形貌的可逆变化反映了发生可逆的热弹性马氏体相变。可见,马氏体形态的可逆性与试样尺寸有关,文献[7]报道直至厚度为1μm的试样,仍未观察到马氏体向母相逆转变的形态变化,但我们的实验结果进一步表明,薄试样的结构变化仍然是可逆的。

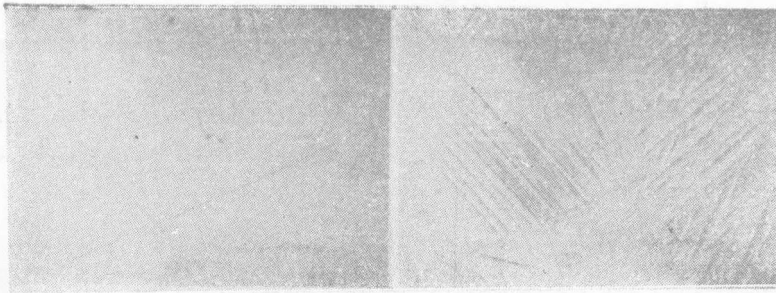


图5 金相试样表面形态的可逆变化
a. 室温($\times 300$), b. 130℃($\times 300$)
Fig.5 Reversible transformation of metallograph

由于在Cu-Zn-Al合金中,母相强度高于马氏体相,因此在由母相向马氏体转变的正相变中,伴随相变过程自然会产生形状变化。但由马氏体向母相转变时,形状变化的逆转变则要附加的能量。通常在块状材料中,这种附加能量是正转变时储藏于试样内的弹性能,所以出现可逆的形态变化;薄膜试样不能储藏足够的弹性能,因而不发生马氏体形态的可逆转变。

3 结论

(1) 分级淬火马氏体结构主要是M18R结构,也存在M9R和2H结构。马氏体

内精细结构为基面上堆垛层错亚结构。

(2) 电镜内原位热循环观察结果表明, 马氏体衍射像没有发生明显变化, 但存在着 $DO_3 \rightleftharpoons M18R$ 相的可逆相变。

(3) 在 DO_3 母相转变为 M18R 马氏体之前, 存在着“预马氏体效应”, 电子衍射花样呈现母相衍射斑点的漫散条纹和附加斑点。

电镜变温试验部份工作得到武钢钢研所陈乾惕, 文慕冰, 李平和等同志的大力协助, 谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] Melton K N et al., *Metal Trans.*, 10A(1979), 875
- [2] Dunne D P et al., *Scr Metal*, 16(1982), 729
- [3] 漆 璋等, 金属学报, 24(1988), A228
- [4] Otsuka K et al., *Metal Trans*, 9A(1978), 1075
- [5] Robertson I M et al., *Metal Trans*, 15A(1984), 269
- [6] 罗常红等, 稀有金属, 5(1986), 91
- [7] 邓永瑞等, 金属学报, 23(1987), A464

TEM Observation of Transformation in Situ During Thermal Cycling in a Cu-Zn-Al Alloy

Qi Lian* Huang Qingzhu Lin Guangming

Abstract

By using a heating stage, the dynamic change of EDP (electron diffraction pattern) and EM (electron micrograph) was observed in situ during thermal cycling in a Cu-Zn-Al alloy. At room temperature, lathed martensite belongs to M18R in structure and consists of parallel stacking fault substructure with 5~10 nm in thickness. During thermal cycling, no obvious change of EM was observed but a reversible change of EDP was, which is shown to correspond to reversible $DO_3 \rightleftharpoons M18R$ transformation. Before martensite transition, the diffuse scattering streaks and extra reflection spots, which are the characteristics of premartensite effect, were also occurred.

Keywords Cu-Zn-Al alloy, Martensite transformation, premartensite effect

● Instrumentation Analysis and Research Centre