

Cu-Al-Mn 合金的低温形状记忆效应与晶体结构的关系

刘传歆¹, 郑玉红^{1,2}, 李崇剑^{1,3}, 龙 毅¹, 万发荣^{1,4}

- (1. 北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083;
2. 石家庄邮电职业技术学院 电信工程系, 石家庄 050021;
3. 有研亿金新材料股份有限公司, 北京 102200;
4. 北京科技大学 北京市新能源材料与技术重点实验室, 北京 100083)

摘 要: 利用自制的合金低温特性测量装置研究马氏体相变温度 M_s 为 100 K 左右的 Cu-Al-Mn 低温形状记忆合金的形状记忆性能, 并采用 X 射线衍射仪、光学显微镜和扫描电镜等研究其微观结构。结果表明: Cu-Al-Mn 合金具有良好的形状记忆性能, 其 XRD 谱中除含 β 相的衍射峰外没有其他相的衍射峰, 并且有序度越高, 合金的形状记忆性能越好; 其它相的析出尤其是 α (Cu) 相的大量析出使得合金的形状记忆性能变差; 在 Cu-Al-Mn 合金中, 随着 Mn 和 Al 含量的增加, 其马氏体相变温度降低。

关键词: Cu-Al-Mn 合金; 形状记忆效应; 相变

中图分类号: TG139⁺.6; TG146.1⁺1; TG156

文献标识码: A

Relationship between shape memory effect at low temperature and microstructure of Cu-Al-Mn alloy

LIU Chuan-xin¹, ZHENG Yu-hong^{1,2}, LI Chong-jian^{1,3}, LONG Yi¹, WAN Fa-rong^{1,4}

- (1. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;
2. Department of Telecommunications Engineering, Shijiazhuang Post and Telecommunication Technical College, Shijiazhuang 050021, China;
3. GRIKIN Co. Ltd., Beijing 100083, China;
4. Beijing Key Laboratory of Advanced Energy Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The shape memory effect of Cu-Al-Mn alloy with shape memory effect at M_s temperature of about 100 K was investigated by a self-made. XRD, OM and SEM were used to the microstructure of this alloy. The results show that only the peaks of β phase exist in the XRD patterns of Cu-Al-Mn alloy with good shape memory effect, and the alloy with higher degree of order has better shape memory effect. The alloy would have no shape memory effect if there are a number of α phases in it. Increase of Mn and Al content in the alloy will result in a decrease of M_s temperature.

Key words: Cu-Al-Mn alloy; shape memory effect; phase change

国内外对形状记忆合金的研究已有大量报道^[1-5]。近年来, 人们又对 Cu-Al-Mn 系形状记忆合金进行了大量研究^[6-13], 研究内容涉及训练、添加合金元素、热处理等对合金形状记忆性能的影响, 以及对合金的微观组织结构、热弹性马氏体相变等研究。但这些研究

仅局限于相变温度在 173~473 K 范围内的形状记忆合金。到目前为止, 有关马氏体相变温度 M_s 在 100 K 左右的形状记忆合金国内只有本实验室进行报道^[14], 国外报道非常少^[15], 而且有关该合金低温形状记忆性能与微观结构的关系, 尚不十分清楚。

本文作者在制备马氏体相变温度 M_s 为 100 K 左右的 Cu-Al-Mn 形状记忆合金的基础上^[15], 进一步研究该形状记忆合金的微观结构, 探讨其形状记忆效应与微观结构的关系。

1 实验

利用高纯度铜、铝、锰制备 3 种不同成分的 Cu-Al-Mn 合金, 其组成如表 1 所列。在合金的三元相图中, 这 3 种成分的大致位置如图 1 所示。合金经中频真空感应炉熔炼后铸锭, 其中 1[#]和 2[#]合金铸锭经 900 °C 均匀化退火处理, 再切出若干圆棒和块状样品; 3[#]合金铸锭先切成圆棒和块状样品, 再对圆棒和块状样品进行 900 °C 均匀化退火处理。

表 1 Cu-Al-Mn 合金的成分
Table 1 Chemical composition of Cu-Al-Mn alloys

Sample No.	Molar fraction/%		
	Cu	Al	Mn
1	67.0	27.0	6.0
2	67.0	27.5	5.5
3	69.0	26.0	5.0

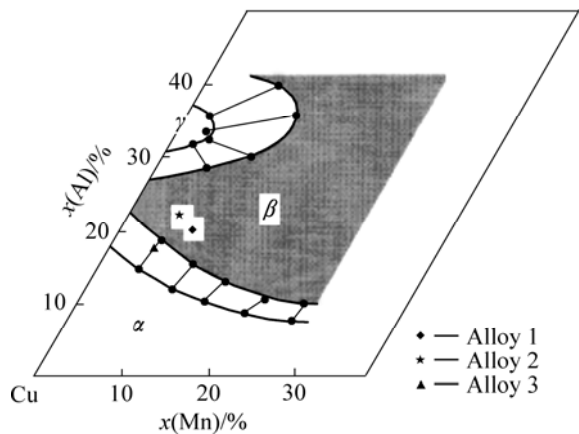


图 1 800 °C 时 Cu-Al-Mn 的三元相图
Fig.1 Phases diagram of Cu-Al-Mn alloy at 800 °C

利用电火花加工方法分别将 3 种合金圆棒制成弹簧样品。弹簧尺寸为 d 1.7 mm×5 mm。实验采用的淬火热处理工艺是 950 °C 保温 0.5 h, 室温水淬。采用自制的低温形变量测量装置研究弹簧相变点温度, 其示意图如图 2 所示。

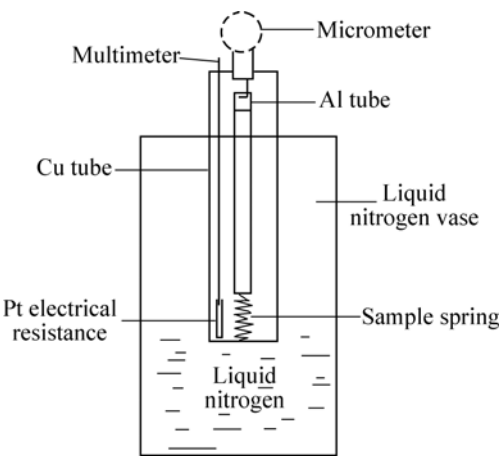


图 2 自制弹簧形变量—温度测量装置示意图
Fig.2 Schematic diagram of device designed to measure shape change—temperature

整个装置放置于液氮容器中。测量形变时, 弹簧样品通过中间可以活动的细铝管与千分表相连。先压紧弹簧样品使千分表有一个初始示数 1.0 mm, 然后缓慢地向下移动铜管, 使弹簧样品的温度从室温降至 77 K, 整个过程的温度变化由与样品等同位置的铂电阻阻值变化获得。当温度降低至合金的马氏体相变点时, 弹簧因为发生相变而产生形变, 千分表的读数随之变化, 从而可以获得弹簧的马氏体相变点温度, 同时也测得弹簧的最大低温形变量。

合金块状样品的相变温度 M_s 通过电阻法获得。样品的尺寸为 10 mm×10 mm×5 mm。样品的测温范围是室温至液氮温度(77 K)。

X 射线衍射实验及数据处理均在 D/MAX-RB 转靶衍射仪上进行, Cu 靶, 操作电压为 40 kV, 实验采用块状样品。在金相显微镜下观察其表面组织, 并对 3[#]合金的金相样品在扫描电镜下进行成分分析。

2 结果与讨论

2.1 热处理及成分对弹簧形状记忆性能的影响

表 2 所列为弹簧样品低温形变量及相变温度 M_s 的测量数据。

由形变量测量结果可以看出, 1[#]合金制作的弹簧具有优异的形状记忆性能; 2[#]合金制作的弹簧, 性能次之; 3[#]合金弹簧的性能最差, 有的几乎没有记忆性能。这是由于 3[#]合金在切割成棒以后才进行均匀化处理, 导致该组合金各个样品成分不同, 进而性能差异较大。

表 2 弹簧从室温到液氮温度的形变量及其相变温度

Table 2 Change of length and M_s temperature for spring samples

Alloy No.	Spring sample No.	Change in length/mm	M_s /K	Average change in length/mm	Average M_s /K
1	1-1	0.94	88	0.94	100.25
	1-2	0.94	110		
	1-3	0.94	98		
	1-4	0.94	105		
2	2-1	0.88	115	0.82	123.75
	2-2	0.81	123		
	2-3	0.76	137		
	2-4	0.81	120		
3	3-1	0.76	264	0.49	275.50
	3-2	0.71	283		
	3-3	0.51	275		
	3-4	0.01	280		

由相变温度 M_s 测量结果可以看出：1[#]合金样品的平均相变温度 M_s 为 100K 左右；2[#]合金的平均 M_s 温度在 125 K 左右；而 3[#]合金的平均 M_s 温度则在 275 K 左右，这是由于 3 种合金的成分不同造成的。与 1[#]合金相比，2[#]合金中 Mn 的含量减少 0.5%，同时增加 0.5%Al，这就造成 2[#]合金的平均 M_s 温度比 1[#]合金提高 25 K 左右；3[#]合金样品因为成分不均匀，并未能发现其中规律，但是其原料配比与前两种合金相比，Mn 和 Al 的含量均减少，这就导致该组样品的相变温度普遍较高。

2.2 样品的电阻测量分析

1[#]合金块状样品的电阻测量结果(见图 3)表明，随着温度的降低，淬火前与淬火后样品的电阻都有突变，突变温度为 125 K 左右，说明样品在淬火前后均发生马氏体相变，相变温度在 125 K 左右。淬火后的样品电阻突变更为明显，表明淬火能够增强形状记忆效应。

图 4 所示为 2[#]合金块状样品的电阻—温度曲线。

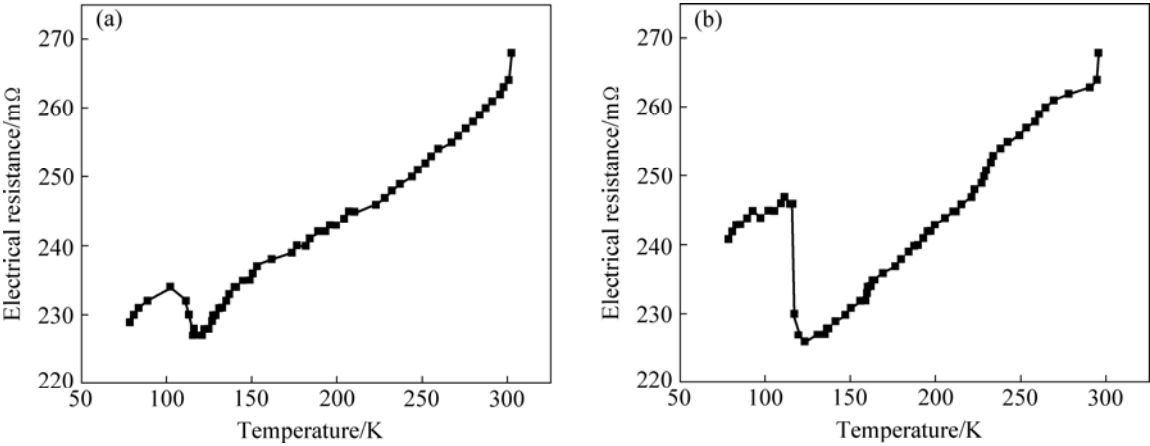


图 3 1[#]合金的块状样品淬火前后的电阻—温度曲线

Fig.3 Curves of temperature—electrical resistance for Alloy 1 before quenching(a) and after quenching(b)

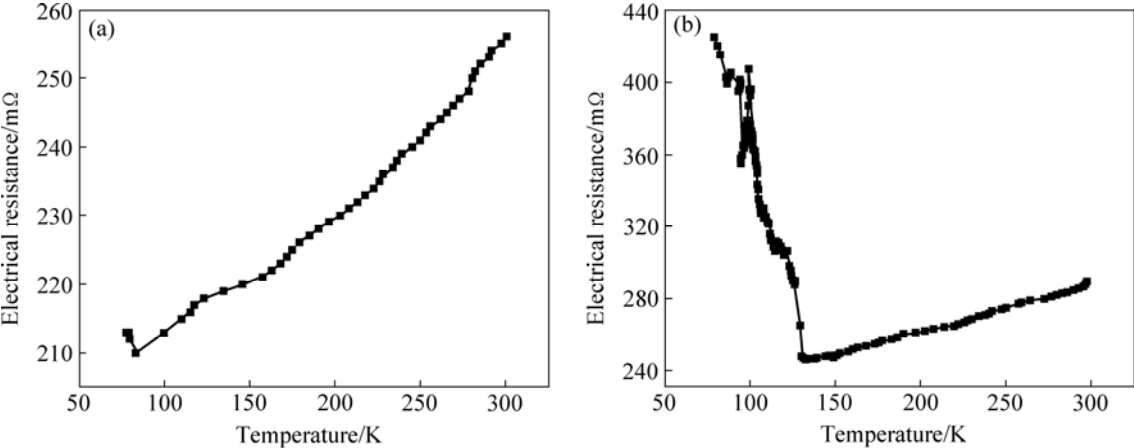


图 4 2[#]合金的块状样品淬火前后的电阻—温度曲线

Fig.4 Curves of temperature—electrical resistance for Alloy 2 before quenching(a) and after quenching(b)

由图可知, 淬火前样品在低温时没有马氏体相变(见图 4(a)); 而淬火后的电阻—温度曲线(见图 4(b))则显示, 该样品在低温时发生马氏体相变, 其相变温度 M_s 为 130 K。这表明淬火使该样品具有低温形状记忆效应。

3[#]合金的两个块状样品的电阻—温度曲线如图 5 所示。由图可知, 该合金样品淬火前在低温下没有发生马氏体相变, 而淬火后在 260 K 左右发生马氏体相变, 说明淬火使该样品具有形状记忆性能, 但其相变温度 M_s 不在 100 K 的低温范围内, 而是高达 260 K 左右, 并且由电阻的突变可以看出, 3-1[#]块状样品的形状记忆性能优于 3-2[#]块状样品的。

总之, 3 组样品的电阻测量结果表明, 淬火能够有效地提高合金的形状记忆性能。1[#]合金的性能优于 2[#]合金的, 3[#]合金的相变温度较高、形状记忆性能有好有坏, 这与前面弹簧的测量结果一致。

2.3 样品的 X 射线衍射分析

图 6 和 7 所示分别是 1[#]和 2[#]合金块状样品淬火前后的 XRD 谱。由图可知, 两个样品都是以母相 β 相的

衍射峰为主, 淬火前伴有 α (Cu)相的衍射峰, 说明空冷过程中发生共析转变。但 1[#]合金样品淬火前有很强的 β 相(111)峰, 这表明在空冷过程中, 合金同时也发生部分有序化转变^[16]; 而 2[#]合金样品虽然也出现(111)峰, 但峰值很低, 有序度不高, 从而使得由该合金制作的弹簧淬火前几乎没有形状记忆性能。在两个样品淬火后的衍射谱中看不到 α 相, 合金以母相 β 相存在, 说明合金在淬火过程中发生有序化转变, 同时共析转变被抑制, 而且从制作的弹簧来看, 淬火后比淬火前有更好的形状记忆性能。淬火后, 1[#]合金的(111)有序峰仍然存在, 并有较强的(311)有序峰, 有序度较高; 2[#]样品衍射谱的有序峰峰值较小, 故有序度也较低, 相比之下, 该组弹簧的记忆性能也稍逊一筹。

3[#]合金的两个块状样品经过均匀化退火后, 其淬火前后的 XRD 谱如图 8 和 9 所示。从图中可以看出, 样品在淬火前均以 β 相为主, 并都存在 γ_2 (Cu₉Al₄)相; 淬火后两个样品仍以 β 相为主, 并且都出现了(111)衍射峰, 说明淬火使样品发生了有序化转变, 从而使其具有形状记忆效应。值得注意的是, 3-2[#]样品淬火后

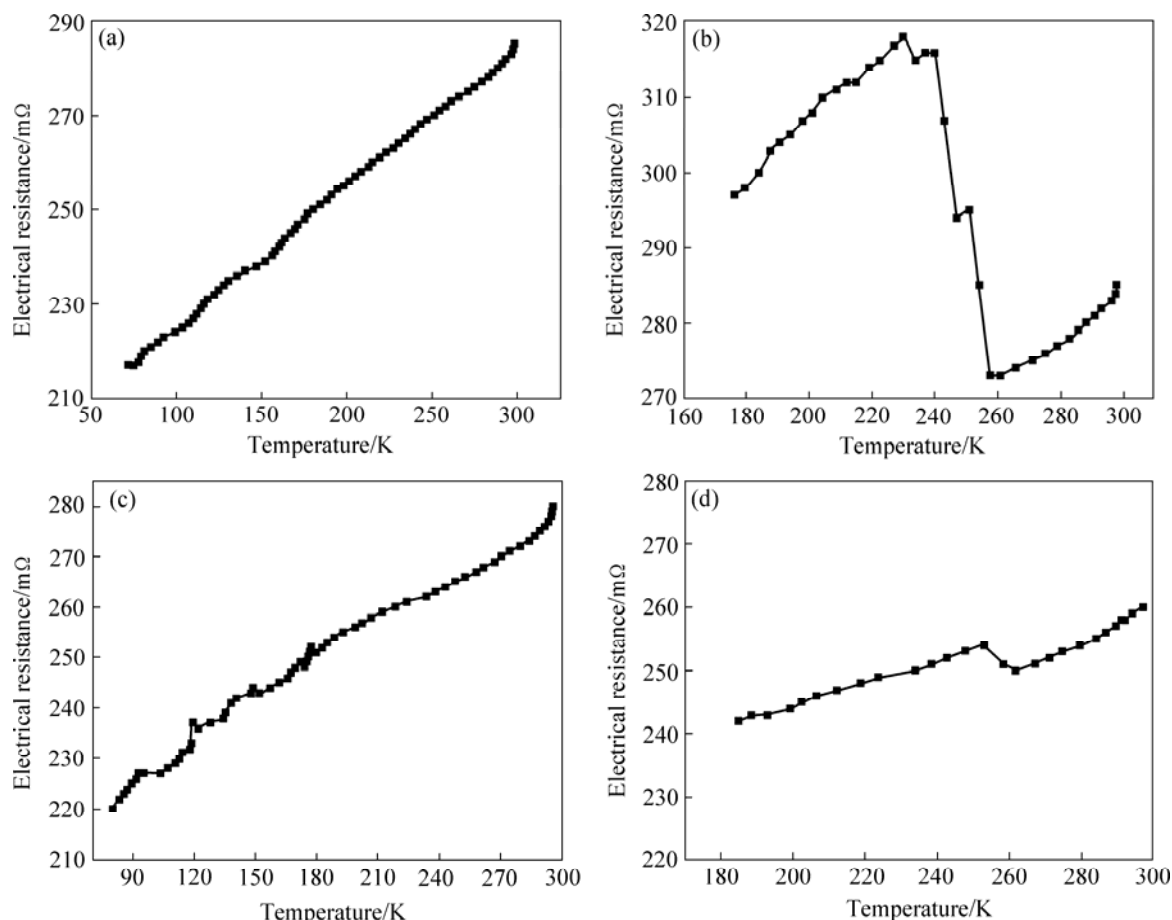


图 5 3[#]合金块状样品淬火前后的电阻—温度曲线

Fig.5 Curves of temperature—electrical resistance for Alloy 3: (a) Sample 3-1 before quenching; (b) Sample 3-1 after quenching; (c) Sample 3-2 before quenching; (d) Sample 3-2 after quenching

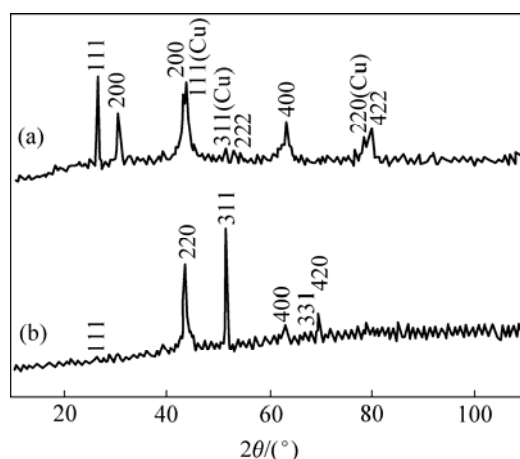
图 6 1[#]合金的块状样品淬火前后的XRD谱

Fig.6 XRD patterns for Alloy 1 before quenching(a) and after quenching(b)

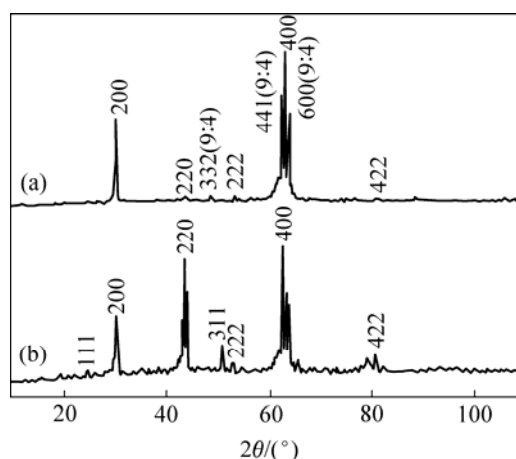
图 8 3-1[#]块状样品淬火前后的XRD谱

Fig.8 XRD patterns for Sample 3-1 before quenching(a) and after quenching(b)

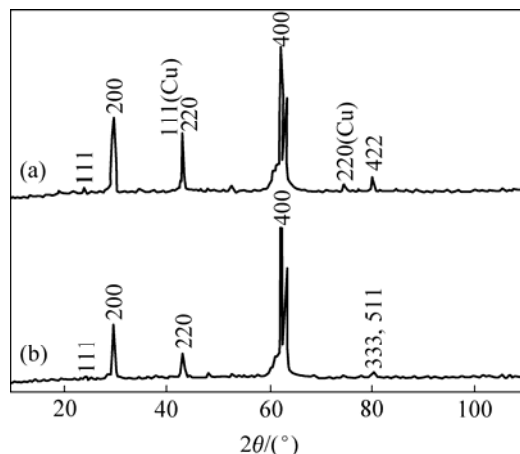
图 7 2[#]合金的块状样品淬火前后的XRD谱

Fig.7 XRD patterns for Alloy 2 before quenching(a) and after quenching(b)

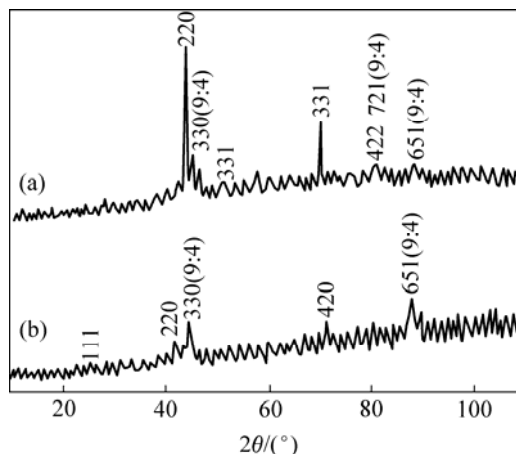
图 9 3-2[#]块状样品淬火前后的XRD谱

Fig.9 XRD patterns for Sample 3-2 before quenching(a) and after quenching(b)

的衍射峰显示, 样品中仍有 γ_2 相存在, 再结合该样品的电阻—温度曲线结果可以看出, 由于该相的存在使得样品的形状记忆性能较差。

对以上 3 组样品的X射线衍射分析表明, 样品的有序度越高, 合金的形状记忆性能越好。 $\alpha(\text{Cu})$ 相的析出以及 γ_2 相的存在将会降低合金的记忆性能。

2.4 样品的金相观察及扫描电镜分析

图 10 所示为合金淬火前后的金相组织照片。图中并看不出 1[#]合金和 2[#]合金样品淬火前是否存在析出物, 而淬火前 3[#]合金样品中的析出物则清晰可见, 晶界也有析出物聚集。样品扫描电镜分析结果如表 3 所示。由表可知, 基体析出物富含Cu和Al相, 推断为 $\gamma_2(\text{Cu}_9\text{Al}_4)$ 相, 而晶界则富含Cu, 推断是由于 $\alpha(\text{Cu})$

相聚集的结果。3 组合金在淬火后都看不出析出物的存在, 说明淬火能够抑制共析转变, 使合金有序化, 从而具有了形状记忆效应, 这与 X 射线衍射分析结果一致。

表 3 3[#]合金样品的EDS成分分析结果

Table 3 Composition of different positions in No.3 alloy by EDS analysis

Position	Molar fraction/%		
	Cu	Al	Mn
Grain	80.8	14.8	4.4
Crystal boundary	82.9	14.7	2.4
Precipitate	75.4	22.44	2.2

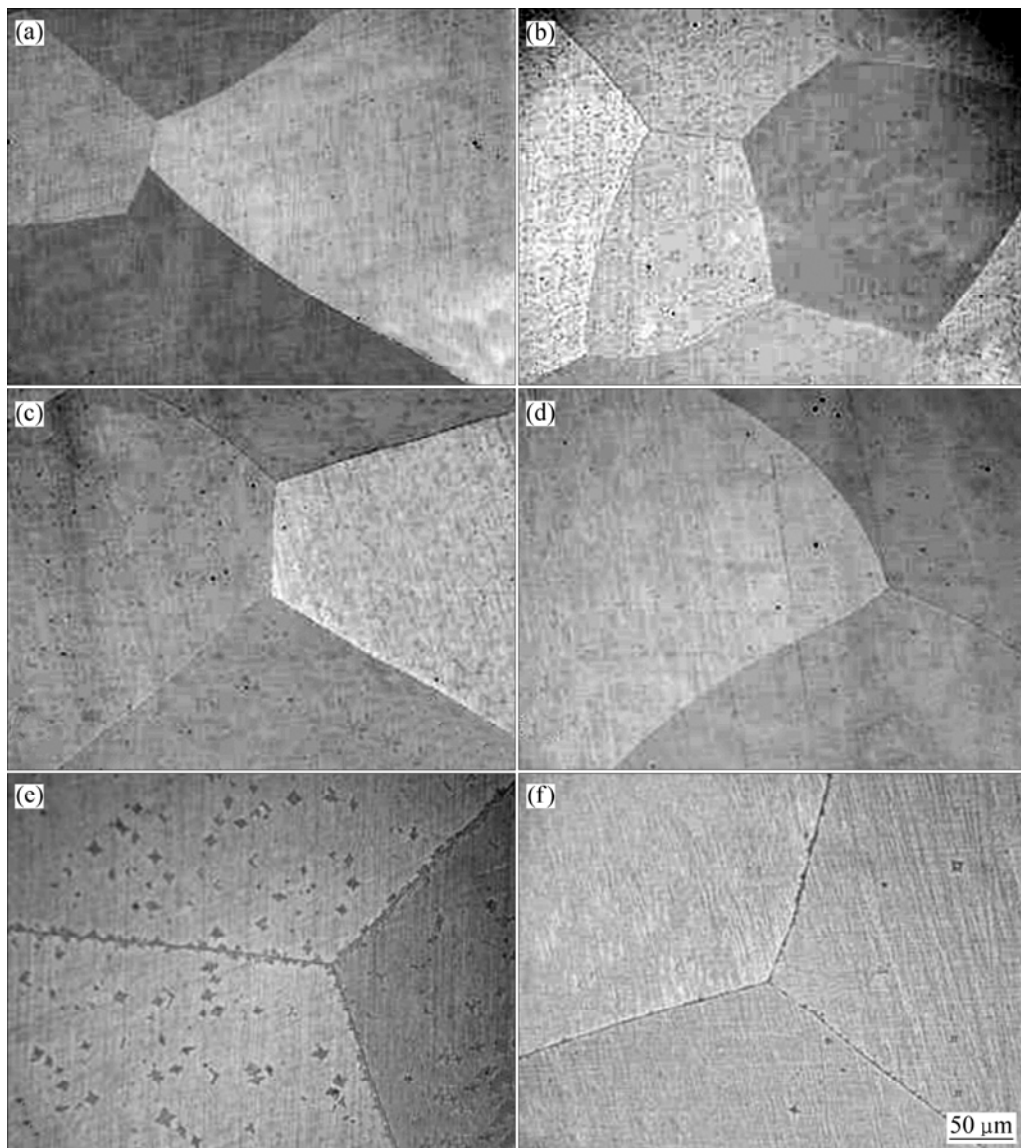


图 10 合金样品淬火前后的金相组织照片

Fig.10 Metallagraphs of Cu-Al-Mn alloys: (a) Alloy 1 before quenching; (b) Alloy 1 after quenching; (c) Alloy 2 before quenching; (d) Alloy 2 after quenching; (e) Alloy 3 before quenching; (f) Alloy 3 after quenching

M_s 降低。

3 结论

1) 具有良好形状记忆性能的低温 Cu-Al-Mn 合金, 淬火后的 XRD 谱中除含 β 相的衍射峰外没有其他相的衍射峰, 并且有序峰越高, 合金的形状记忆性能越好。

2) 其它相的析出, 尤其是 $\alpha(\text{Cu})$ 相的析出使得合金的形状记忆性能变差。

3) 马氏体相变温度 M_s 对 Mn 和 Al 的含量十分敏感。随着 Mn 和 Al 含量的增加, 合金的马氏体相变温度

REFERENCES

- [1] 李 周, 汪明朴, 程建奕, 徐根应, 肖从文. Cu-Al-Mn-Zn-Zr 记忆合金的显微组织与力学行为[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(2): 399-403.
LI Zhou, WANG Ming-pu, CHENG Jian-yi, XU Gen-ying, XIAO Cong-wen. Microscopic structure and mechanical behavior of CuAlMnZnZr shape memory alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(2): 399-403.
- [2] SANTAMMARTA R, SCHRYVER D. Effect of amorphous-crystalline interfaces on the athermal transformation in

- Ti₅₀Ni₂₅Cu₂₅[J]. Scripta Materialia, 2004, 50: 1423–1427.
- [3] 李 周, 汪明朴, 徐根应, 程建奕, 张炳力. Cu-Al-Mn-Zn-Zr 记忆合金的应力诱发马氏体相变及其逆转变[J]. 金属学报, 2003, 39(1): 61–65.
- LI Zhou, WANG Ming-pu, XU Gen-ying, CHENG Jian-yi, ZHANG Bing-li. Stress-induced martensite transformation and its reversibility in Cu-18.4Al- 8.7Mn-3.4Zn-0.1Zr alloy[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2003, 39(1): 61–65.
- [4] VERMAUT P, LITYNSKA L, PORTIER R, OCHIN P, DUTKIEWICZ J. The microstructure of melt spun Ti-Ni-Cu-Zr shape memory alloys[J]. Materials Chemistry and Physics, 2003, 81: 380–382.
- [5] 扬 凯, 辜承林. 形状记忆合金的研究与应用[J]. 金属功能材料, 2000, 7(5): 7–12.
- YANG Kai, GU Cheng-lin. Research and application of the shape memory alloy[J]. Metallic Functional Materials, 2000, 7(5): 7–12.
- [6] MIETTINEN J. Thermodynamic description of the Cu-Al-Mn system in the copper-rich corner[J]. Calphad, 2003, 27(1): 103–114.
- [7] 姜明珠, 杨树林, 王碧文, 李 红, 王世民, 王 涛. Cu-11.19Al-6.43Mn 合金的形状记忆效应[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(3): 323–325.
- LOU Ming-zhu, YANG Shu-lin, WANG Bi-wen, LI Hong, WANG Shi-min, WANG Tao. Shape memory effect of Cu-11.19Al-6.43Mn alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(3): 323–325.
- [8] KAINUMA R, TAKAHASHI S, ISHIDA K. Ductile shape memory alloys of the Cu-Al-Mn system[J]. Journal de Physique IV, 1995, 5(C8): 961–966.
- [9] SUTOU Y, KAINUMA R, ISHIDA K. Effect of alloying elements on the shape memory properties of ductile Cu-Al-Mn alloys[J]. Mater Sci Eng A, 1999, 273/275: 375–379.
- [10] SUTOU Y, OMORI T, WANG J J, et al. Characteristics of Cu-Al-Mn-based shape memory alloys and their applications[J]. Mater Sci Eng A, 2004, 378: 278–282.
- [11] PRADO M O, BARILOCHE C A. Martensitic transformation in a mictomagnetic Cu-Al-Mn alloys[J]. Scripta Mater, 2001, 44: 2431–2436.
- [12] GIL F J, GUILLEMANY J M, FERNÁNDEZ J. Kinetic grain growth in β -copper shape memory alloys[J]. Mater Sci Eng A, 1998, 241: 114–121.
- [13] OBRADO E, VIVES E, MANOSA L. Spin-glass phase in the intermetallic Cu-Al-Mn compound[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1999, 196: 634–636.
- [14] 李丽辉, 万发荣, 龙 毅. 热处理方法对 Cu-Al-Mn 合金形状记忆效应的影响[J]. 有色金属, 2003, 55(4): 13–16.
- LI Li-hui, WAN Fa-rong, LONG Yi. Effect of heat treatment on shape memory effect of Cu-Al-Mn alloy[J]. Nonferrous Metals, 2003, 55(4): 13–16.
- [15] ZHENG Yu-hong, LI Chong-jian, WAN Fa-rong, et al. Cu-Al-Mn alloy with shape memory effect at low temperature[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 441: 317–322.
- [16] SUGIMOTO S, KONDO S, NAKAMURA H, BOOK D, WANG Y, KAGOTANI T, KAINUMA R, ISHIDA K, OKADA M, HOMMA M. Giant magnetoresistance of Cu₃Al-Cu₂MnAl melt-spun ribbons[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1998, 265: 273–280.

(编辑 龙怀中)