

文章编号: 1004-0609(2005)07-1124-07

低相变温度宽相变滞后的 Cu-Al-Mn-Nb 形状记忆合金^①

董桂霞^{1, 2}, 谷南驹³, 马晓丽³

(1. 北京有色金属研究总院 能源材料与技术研究中心, 北京 100088;

2. 天津理工大学 材料科学与工程学院, 天津 300191;

3. 河北工业大学 材料科学与工程学院, 天津 300132)

摘要: 通过恰当的成分设计, 获得了具有较低马氏体相变温度及较宽相变滞后的 Cu-Al-Mn-Nb 形状记忆合金。用差热分析法(DSC)测得 Cu-26.8Al-4.8Mn-1.0Nb(摩尔分数, %)合金在降温时马氏体相变最激烈的温度为 -32 °C; 升温时奥氏体相变最激烈时的温度为 68 °C; 相变滞后宽度达 100 °C。透射电镜、扫描电镜及 X 射线衍射分析表明, 该合金的马氏体为 2H 型结构, 宽滞后效应是由于合金进行马氏体相变时析出了点状富铌颗粒从而松弛掉一部分弹性应变能而产生的。该合金在表面应变为 4% 时, 弯曲变形试样的形状回复率达 93% 以上, 在室温下时效 2 个月后, 其形状回复率没有发生明显恶化。室温下其抗拉强度约为 550 MPa, 屈服强度约为 380 MPa, 塑性延伸率约为 7%。

关键词: Cu-Al-Mn-Nb; 形状记忆合金; 相变滞后; 记忆效应; 力学性能

中图分类号: TB 331

文献标识码: A

Cu-Al-Nb shape memory alloys with low phase transformation temperature and broad hysteresis

DONG Guixia^{1, 2}, GU Nanju³, MA Xiaoli³

(1. Research Center of Energy Materials and Technology,

Beijing General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 10088, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Tianjin University of Technology,
Tianjin 300191, China;

3. School of Materials Science and Engineering, Hebei University of Technology,
Tianjin 300132, China)

Abstract: Cu-Al-Mn-Nb shape memory alloy with broad hysteresis and low martensitic transformation temperature can be obtained by properly designing on its composition. Differential scanning calorimetry (DSC) analyses show that the t_m^* of the alloy is about -32 °C, t_A^* is about 68 °C, and the hysteresis range is about 100 °C. Transmitted electronic microscopy (TEM), scanning electronic microscopy (SEM) and X-ray diffractrometry (XRD) analyses indicate that the martensite in the alloy is characterized by 2H-type texture, and its broad hysteresis effect is likely a result of Nb-rich grains separated out during the martensitic transformation, which would have relaxed some elastic strain energy. The alloy has favorable mechanical properties and shape memory effect, with tensile strength of about 250 MPa, the yield stress of about 380 MPa, the plastic elongation of about 7%, and the shape recovery rate over 93% after bending deformation at surface strain of 4%. Aging at room temperature for 2 months the shape recovery rate of the alloy has not evidently deteriorated.

Key words: Cu-Al-Mn-Nb; shape memory alloy; phase transformation hysteresis; shape memory effect; mechanical properties

① 基金项目: 国家攀登计划特别支持资助项目(1999[045])

收稿日期: 2004-09-10; 修订日期: 2005-04-29

作者简介: 董桂霞(1966-), 女, 博士。

通讯作者: 董桂霞, 博士; 电话: 010-82241241; 传真: 010-82241239; E-mail: dgxdgx01@163.com

近年来 Cu-Al-Mn 形状记忆合金引起了人们的极大关注^[1-3]。形状记忆合金的一个重要用途是作为连接件, 如管接头、铆钉等。实用上要求其有宽的相变滞后(> 90 K), 以便连接件在低温扩孔或变形后, 可以在室温储存, 使用时再加热到奥氏体相变终了温度(T_{A_f})以上时, 即可达到牢固连接的目的^[4]。因此, 宽滞后效应引起众多研究者的兴趣^[5]。一般来说, 马氏体相变起始温度(T_{M_s})高的 Cu 基合金易得到较宽的相变滞后。根据 SC-SRO 理论^[6], 当 T_{M_s}/T_m (T_m 为合金的熔点)比值较高时合金在瞬间即产生了马氏体时效效应, 即刚淬火后的马氏体已经出现了稳定化现象, 因此使合金的逆相变温度升高, 相变滞后增大。如具有较高马氏体相变温度的 Cu-13.5Al-2.5Mn-1.36Zn(质量分数%)^[7]、Cu-Al-Nb^[8]、Cu-Al-Ag 及 Ni₆₀Al₁₉Mn₁₆-Fe₅^[9]合金等。这种宽滞后的形状记忆合金由于 M_s 过高, 虽然可在室温下扩孔及储存, 如果作为常温下的连接件使用, 使用温度处于马氏体单相区, 也就是说当合金受力作用时, 其中已经存在热诱发马氏体。那么, 在极小力的作用下就会引起马氏体变体的再取向(马氏体内部孪晶界运动), 从而不经弹性区(单晶)^[10]或经过很小的弹性变形(多晶)就产生了宏观上的塑性变形, 合金的屈服强度极低, 而合金所能产生的最大回复力正是合金的屈服强度, 这样连接件之间就不可能产生牢固的连接。因此, 合金的 T_{M_s} 最好能比使用温度低 40 K 以上, T_{A_s} 最好比室温高 40 K 以上, 合金在室温处于奥氏体相区, 具有较高的屈服强度。因此, 研究低相变温度、宽相变滞后的形状记忆合金具有重要意义。

目前, 关于合金在淬火态不经其它处理、在较低相变温度及较好形状记忆效应的前提下获得较宽相变滞后方面的研究很少。电子辐照^[11]及时效^[12]均可使铜基形状记忆合金的相变滞后略有增加, 但常会导致马氏体或母相分解。此外, 随着合金在马氏体态变形量的增大其相变滞后也会明显增大, 如 Wang 等^[13]把铸态(经冷、热轧后) Cu-10.2Al-4.9Mn-4.6Zn-0.3Zr 合金($T_{M_s} = 308$ K, 相变滞后为 40 K)深冷后得到马氏体, 然后在室温(T_{M_s} 以下)使其变形, 发现随着变形量的增加, 相变滞后增大(可达 90 K 以上)。但与此同时, 合金中可逆相变的马氏体量减少, 形状记忆效应恶化。

1 实验

选择纯度为 99.95% 的电解铜、99.93% 的 L01

高纯 Al、99.9% 电解锰及 99.9% Nb 作为原材料。用电弧炉快速熔炼 Cu-Mn-Nb 三元中间合金, 再用适量的铜和铝在氩气保护下的感应电炉内稀释上述中间合金, 得到所需成分的合金。

试样在氩气保护下进行 900 °C, 10 h 扩散退火, 然后进行热轧和温轧。热轧最高温度为 800 °C, 最大变形量为 50%; 温轧最高温度为 500 °C, 最大变形量为 15%, 得到长方体试样母材。此后, 不同实验所需要试样均从母材上切取。

热处理工艺主要为室温水冷及液氮深冷。把试样在电阻炉内加热到 850 °C(氩气保护), 保温 10~15 min, 然后用室温水冷或把试样放在装有液氮的保温瓶中, 根据试样与液面之间的距离, 在室温~-196 °C 范围内深冷。

用 DSC204 差式扫描量热仪来测量合金的相变点。在本实验中, 试样的质量为 60~70 g, 升降温速度均为 10 °C/min, 升降温温度范围为 -200~200 °C。

在 PHILIPS XL30 扫描电镜(SEM)上观察试样微观形貌, 腐蚀液为三氯化铁(5%~8%, 质量分数, 下同)+盐酸(1%~5%)+酒精(余量)。用于 X 射线衍射分析的粉末是用手工钢锉从块状试样上锉下, 然后用磁铁选出混入粉末中的铁基合金, 放到 D/max-2500X 射线衍射仪上进行结构测试, 铜靶、最大工作电压为 40 kV, 最大工作电流为 40 mA。用于 TEM 分析的薄膜试样的制备过程是: 把试样用手工磨到 0.1 mm 以下, 在专用冲床上冲出直径为 3 mm 的圆片, 放到 Gatan 机械减薄仪上进行挖坑, 最后在 Gatan 离子减薄仪上减薄到所需的厚度。制备好的试样在 TEKNA 1200 型透射电子显微镜上进行结构分析。

用 WE-300 型液压式万能实验机测试合金的力学性能。

2 实验结果

图 1 所示为室温水冷后 Cu-26.8Al-4.8Mn-1.0Nb 合金的差热曲线, 由此曲线可知合金逆相变的开始温度 $t_{A_s} = 61$ °C; 逆相变最激烈的温度 $t_{A^*} = 68$ °C; 逆相变终了温度 $t_{A_f} = 78$ °C。正相变开始温度 $t_{M_s} = -21$ °C; 正相变最激烈的温度 $t_{M^*} = -32$ °C; 逆相变终了温度 $t_{M_f} = -44$ °C。

图 2 所示为试样进行液氮深冷(为了获得马氏体)之后, 在室温下弯曲变形, 用差热分析方法测

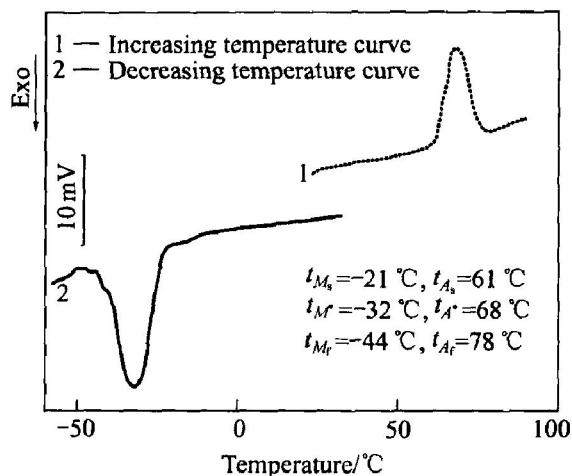


图 1 水冷 Cu-26.8Al-4.8Mn-1.0Nb 合金的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of Cu-26.8Al-4.8Mn-1.0Nb alloys by water-cooling

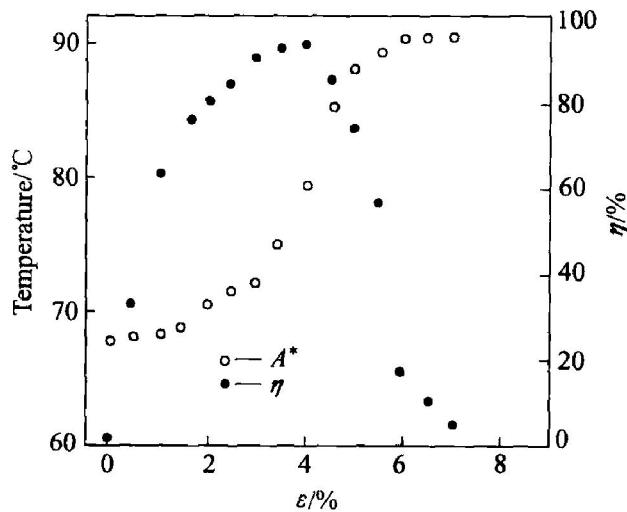


图 2 液氮深冷后 Cu-26.8Al-4.8Mn-1.0Nb 合金的逆相变温度及形状恢复率与变形量之间的关系

Fig. 2 Relation among shape deformation capacity, reverse transformation temperature and shape recovery rate diagram for Cu-26.8Al-4.8Mn-1.0Nb alloy under liquid nitrogen-cooling conditions

得逆相变温度与表面应变 ϵ ($\epsilon = \frac{d}{2R} \times 100\%$)^[4], 其中 d 和 R 分别为试样的厚度和弯曲后的曲率半径) 之间的关系。可见, 当 $\epsilon \leq 6\%$ 时, 试样的逆相变温度随着 ϵ 的增大而升高; 当 ϵ 在 $6\% \sim 7\%$ 之间时, 逆相变温度达到极大值; 当 $\epsilon > 7\%$ 时, 在差热曲线上观察不到逆相变时的吸热峰。与此同时, 测得试样的形状恢复率 η (设试样在马氏体态变形后的曲率半径为 R_1 , 加热到奥氏体态后的曲率半径为 R_2 ,

则试样的形状回复率 $\eta = \left\{ \frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \times R_1 \times 100\% \right\}$ 与 ϵ 之间的关系亦如图 2 所示。

图 3(a) 和(b) 所示分别为液氮深冷及液氮深冷之后再在室温下放置 2 个月, 试样的形状记忆效应测试结果。由图 3 可知, 未经时效处理的弯曲变形试样的形状回复率达 93% 以上。室温时效 2 个月, 其形状回复率仍在 91% 以上, 没有明显恶化。

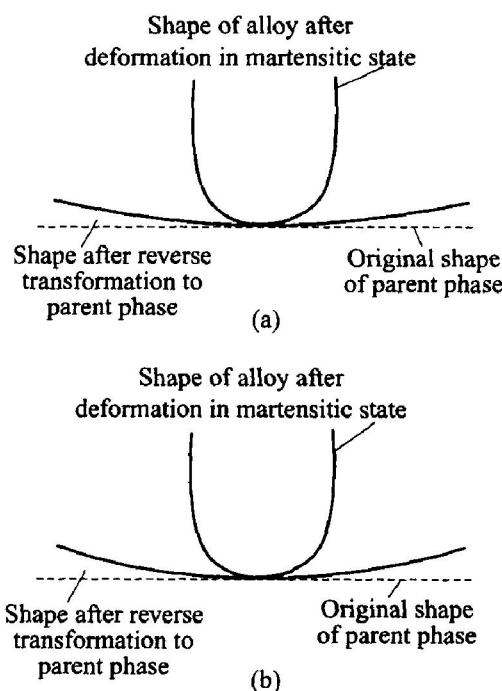


图 3 合金的形状记忆效应测试结果

Fig. 3 Sketches of shape memory effect of alloy by different treatments

- (a) —Water-cooling at room temperature, then liquid nitrogen cooling;
- (b) —Water-cooling at room temperature, then liquid nitrogen cooling and aged at room temperature for 2 months

Cu-26.8Al-4.8Mn-1.0Nb 合金经奥氏体化后的薄片状拉伸试样的应力—应变曲线如图 4 所示, 根据图 4 所示的实验结果可知: $\sigma_0 \approx 550$ MPa, $\sigma_{0.2} \approx 380$ MPa, $\delta \approx 7\%$ 。

3 分析与讨论

图 5(a) 及(b) 所示分别为室温下 Cu-26.8Al-4.8Mn-1.0Nb 合金处于奥氏体(室温水冷)和马氏体状态(液氮深冷)的扫描电镜分析结果, 图 5(c) 所示为对图 5(a) 中点状相进行扫描电镜能谱分析(EDS)的结果。图 5(d) 所示为与图 5(b) 取自同一

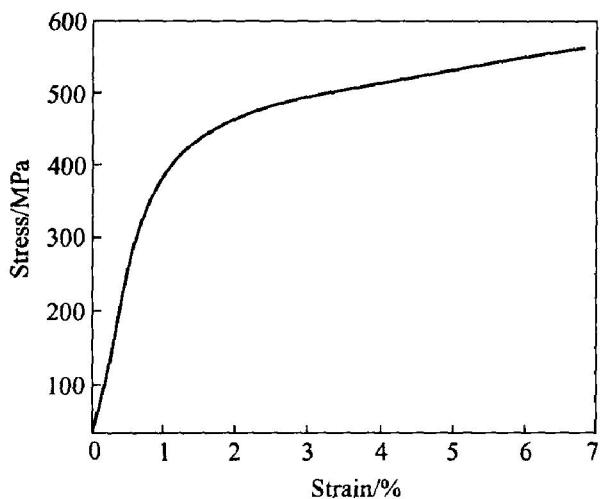


图 4 Cu-26.8Al-4.8Mn-1.0Nb 合金的应力—应变曲线

Fig. 4 Stress-strain curve of Cu-26.8Al-4.8Mn-1.0Nb alloy

试样的 X 射线衍射(XRD)分析结果。可见, Cu-26.8Al-4.8Mn-1.0Nb 合金中有富 Nb 相存在, 对图 5(a)中多个点状析出相进行能谱分析, 测得 Nb 含量为 79% ~ 91%。这些析出相不但使合金的逆

相变温度升高, 而且由图 5(a)还可以发现, 析出相在奥氏体晶界处聚集, 阻碍了晶粒的长大, 从而细化晶粒。而晶粒内部析出相又可对奥氏体产生弥散强化^[14], 因此使合金具有良好的力学性能。

图 6(a)所示为 Cu-26.8Al-4.8Mn-1.0Nb 合金的 TEM 像, 图 6(b)及(c)所示分别为与图 6(a)中 A 处相对应的电子衍射谱及其标注结果。用于透射电镜分析试样的处理工艺与图 5(b)试样的处理工艺相同。根据衍射谱标注结果可知, 图 6(a)中的马氏体为 2H 马氏体, 其中变体 A 和 B 呈孪晶关系。2H 马氏体的孪晶面一般为 {1, 1, 1}_{2H} 或 {1, 2, 1}_{2H}^[15]。另外, 图 6(a)中箭头所指的界面已经不再平直, 变为弧形, 这可能是马氏体相变时为了减小应变能, 马氏体变体间除了以孪晶关系进行自协作外, 还发生了“塑性协调”。Cu-26.9% Al-2.5% Mn-1.3% Zn(摩尔分数)合金的马氏体相变也有类似现象发生^[16], 且该合金也具有较宽的相变滞后。这可能是因为马氏体相变时的“塑性协调”松弛了储存于其中的部分弹性应变能, 使得合金的逆相变温度升高, 相变滞后增大。

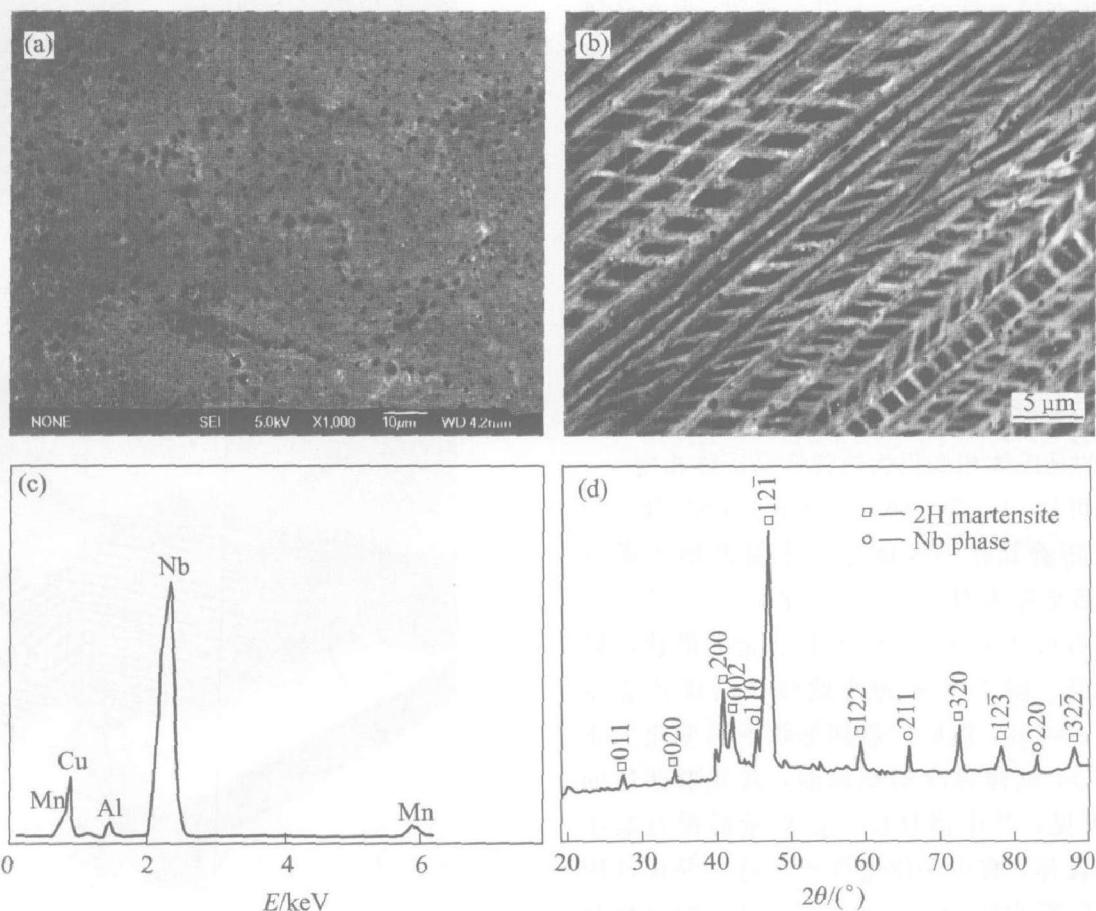


图 5 Cu-26.8Al-4.8Mn-1.0Nb 合金的 SEM 像和 X 射线衍射谱

Fig. 5 SEM images and XRD patterns of Cu-26.8Al-4.8Mn-1.0Nb alloy

(a) —Austenite; (b) —Martensite; (c) —EDX results; (d) —XRD pattern

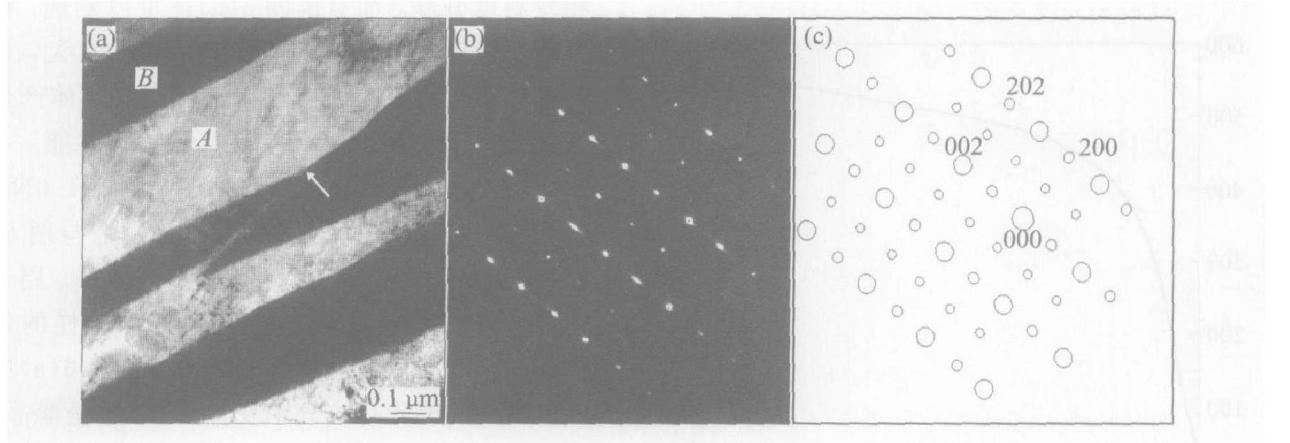


图 6 Cu-26.8Al-4.8Mn-1.0Nb 合金的透射电镜分析结果

Fig. 6 TEM analyses of Cu-26.8Al-4.8Mn-1.0Nb alloy

(a) —Contrasting-diffraction image; (b) —Diffraction spectrum; (c) —Annotated diagram

常见的铜基合金,如 Cu-Zn-Al、Cu-Al-Ni 及 Cu-Al-Mn 合金的马氏体相变均为热弹性马氏体相变^[17~20]。热弹性马氏体相变的判据为^[21]: 1) 临界相变驱动力小、热滞小(一般在 10~30 °C左右); 2) 相界面能作往复(正、逆)迁动; 3) 形状应变为弹性协作。具有热弹性马氏体相变的合金相变滞后小,是因为马氏体内的弹性储存能对逆相变驱动力做出贡献,使逆相变较容易发生。由图 1 可知,本文所研究的 Cu-26.8Al-4.8Mn-1.0Nb 合金的相变滞后达 100 °C以上,其中部分原因在于合金中含有 1% Nb。众所周知, Nb 在 Cu 基合金中的溶解度很小,约 0.12% 左右^[8],因此多余的 Nb 将以富 Nb 沉淀相的形式析出,松弛掉一部分马氏体逆相变时的弹性驱动力,从而使合金的逆相变温度升高,相变滞后增大。但由图 2 可知 Cu-26.8Al-4.8Mn-1.0Nb 具有良好的形状记忆效应,即其母相与马氏体相之间的相界面能进行可逆迁动,且其形状应变为弹性协作。因此,此合金的马氏体相变仍为热弹性马氏体相变。

由图 2 可知, Cu-26.8Al-4.8Mn-1.0Nb 合金的逆相变温度随着其在马氏体态变形量的增大而升高,相变滞后也跟着升高。当变形量 ϵ 达 6% 时,合金的相变滞后可达 130 °C,但此时合金的形状记忆效应明显恶化。图 7 所示为将试样在马氏体态变形,变形量 $\epsilon=6\%$,然后加热到形状不再变化为止(100 °C左右),试样再冷却到室温,其变形部位的 TEM 像。可见,其中仍存在一定数量的没有发生逆相变的马氏体,有很多位错堆积在这些马氏体周围,使它难以发生逆相变。因此,使合金的可恢复形变减少,记忆效应恶化。

图 8 所示为水冷+液氮深冷后,未变形试样的透射电镜像。从中可以观察到析出相与马氏体之间

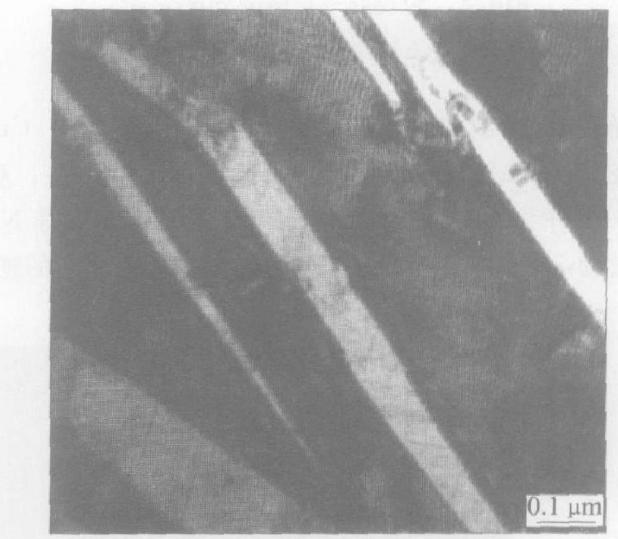


图 7 合金的透射电镜像

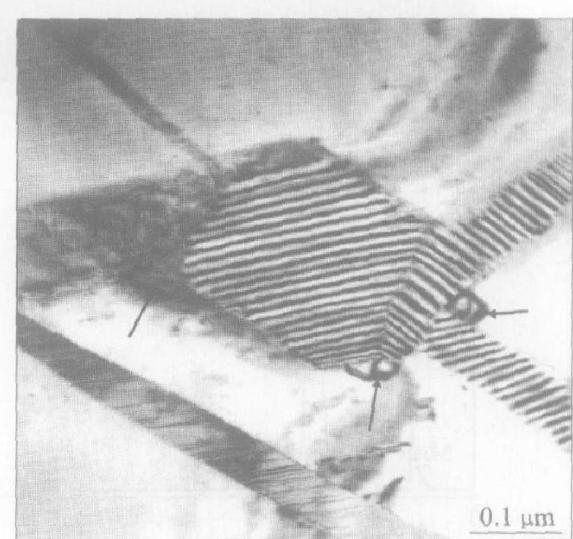
Fig. 7 TEM image of alloy at $\epsilon=6\%$ 

图 8 水冷+液氮深冷后合金的透射电镜像

Fig. 8 TEM image of alloy after water-cooling and liquid nitrogen-cooling

的相互作用, 可见, 镶嵌在马氏体片周围的小析出相粒子(如箭头所指)与马氏体之间的交界面是形成不同取向马氏体细片的极佳位置, 可能正是由于析出粒子与马氏体相之间的这种作用, 才使合金具有如图 2 所示的较好形状记忆效应^[8]。

4 结论

1) 水冷 + 液氮深冷处理后的 Cu-26.8Al-4.8Mn-1.0Nb 合金具有较低的马氏体相变温度($t_{M_s} = -32^{\circ}\text{C}$)及较宽的相变滞后($t_{A^*} - t_{M^*} = 100^{\circ}\text{C}$)。当对其在马氏体态进行变形时, 随着变形量的增大, 相变滞后增大, 当变形量达 6% 时, 相变滞后达到最大值, 约为 130°C , 但此时合金的形状记忆效应明显恶化。

2) 合金经水冷 + 深冷处理后具有较好的形状记忆效应, 当表面应变为 4% 时, 弯曲试样的形状回复率达 93% 以上, 室温时效 2 个月后, 合金的形状记忆效应没有明显恶化。

3) 室温下, 处于奥氏体状态的 Cu-26.8Al-4.8Mn-1.0Nb 合金具有较好的力学性能: 抗拉强度约为 550 MPa, 屈服强度约为 380 MPa, 塑性延伸率约为 7%。

REFERENCES

- [1] Kokorin V V, Kozlova L E, Titenko A N. Temperature hysteresis of martensite transformation in aging Cu-Al-Mn alloy [J]. Scripta Materialia, 2002, 47: 499–503.
- [2] Wang R H, Gui J N, Chen X M, et al. EBSD and TEM study of self-accommodating martensites in Cu75.7Al15.4Mn8.9 shape memory alloy [J]. Acta Materialia, 2002, 50: 1835–1839.
- [3] 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, A312: 207–218.
- [4] 徐祖耀, 江伯鸿, 杨大智, 等. 形状记忆材料 [M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2000. 178–179.
- [5] XU Zuyao, JIANG Bo-hong, YANG Da-zhi, et al. Shape Memory Materials [M]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University Press, 2000. 178–179.
- [6] Otsuka K, Ren X B. Mechanism of martensite aging effects and new aspects [J]. Mater Sci Eng A, 2001, A312: 207–218.
- [7] 董桂霞, 谷南驹, 孙永昌. 高温宽相变滞后 Cu-Al-Mn 形状记忆合金的研究 [J]. 材料热处理学报, 2004, 24(4): 17–21.
DONG Guixia, GU Nanju, SUN Yongchang. Cu-Al-Mn shape memory alloys with high temperature and broad hysteresis of phase transformation [J]. Transactions Of Materials And Heat Treatment, 2004, 24(4): 17–21.
- [8] Morawiec H, Leltko J, Koval Y, et al. High-temperature Cu-Al-Nb shape memory alloys [J]. Materials Science Forum, 2000, 327–328: 291–294.
- [9] 贺志荣, 王永善, 周敬恩. NiAlMnFe 高温形状记忆合金的马氏体相变行为 [J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(4): 840–845.
HE Zhirong, WANG Yongshan, ZHOU Jing'en. Martensitic transformation behaviors of NiAlMnFe high temperature shape memory alloy [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(4): 840–845.
- [10] Otsuka K, Wayman C M, Nakai K, et al. Superelasticity effects and stress-induced martensitic transformations in Cu-Al-Ni alloys [J]. Acta Metallurgica, 1976, 24(3): 207–226.
- [11] 刘丽娟, 祖小涛, 沈保罗, 等. 电子辐照对 Cu-Zn-Al 形状记忆合金相变温度的影响 [J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(2): 164–166.
LIU Lijuan, ZU Xiaotao, SHEN Baoluo, et al. Effect of electron irradiation on transition temperature of Cu-Zn-Al shape memory alloys [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(2): 164–166.
- [12] 汪明朴, 金展鹏, 尹志民, 等. B_1 相非等温时效对 Cu-Al-Ni-Mn-Ti 合金热弹性马氏体相变的影响 [J]. 中国有色金属学报, 1996, 6(2): 73–77.
WANG Ming-pu, JIN Zhan-peng, YIN Zhimin, et al. Effect of non-isothermal B_1 -phase aging on thermo-elastic martensite transformation of Cu-Al-Ni-Mn-Ti alloy [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1996, 6(2): 73–77.
- [13] Wang M P, Yin Z M, Sun X H, et al. Wide transformation hysteresis effect in Cu-10.2Al-4.9Mn-4.6Zr-0.3Zr alloy [A]. Shape Memory Materials'94, Proc of the International Symposium on Shape Memory Materials [C]. Beijing: International Academic Press, 1994. 412–417.

- [14] Zhao L C, Duerig T W, Justi S, et al. The study of niobium-rich precipitates in a Ni-Ti-Nb shape memory alloy[J]. Scripta Metallurgica et Materialia, 1990, 24(2): 221-225.
- [15] Saburi T, Wayman C M. Crystallographic Similarities in Shape Memory Martensites[J]. Acta Metallurgica, 1979, 27: 979-995.
- [16] 董桂霞. 铜基合金的相变及记忆特性的研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2004.
DONG Guixia. Martensitic Transformation and Shape Memory Property of Cu-based Alloys [D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2004.
- [17] Li J C, Ansell G S. The effect of thermal cycling on the thermoelastic martensitic transformation in a Cu-Zn-Al alloy[J]. Metallurgical Transactions A, 1983, 14A: 1293-1297.
- [18] Otsuka K, Shimizu K. Memory effect and thermoelastic martensite transformation in Cu-Al-Ni alloy [J]. Scripta Metall, 1970, 4: 469-472.
- [19] Kainuma R, Takahashi S, Ishida K. Thermoelastic martensite and shape memory effect in ductile Cu-Al-Mn alloys[J]. Metall Mater Trans A, 1996, 27A: 2187-2195.
- [20] 芦笙, 林萍华, 陈静. 组织及相结构对Cu₂Al₂-Be₂B形状记忆合金阻尼与力学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(6): 1123-1129.
LU Sheng, LIN Ping-hua, CHEN Jing. Effects of microstructure and phase structure on damping and mechanical properties of Cu₂Al₂Be₂B shape memory alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(6): 1123-1129.
- [21] 徐祖耀. 马氏体相变的分类[J]. 金属学报, 1997, 33(1): 45-53.
XU Zuyao. The classifying of martensitic transformation[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1997, 33(1): 45-53.

(编辑 龙怀中)