

钨尾矿微晶玻璃的形状记忆效应^①

孙孝华 汪明朴 曹显良 李树棠

(中南工业大学材料科学与工程系, 长沙 410083)

摘要 研究了钨尾矿微晶玻璃的形状记忆效应(SME), 并用X射线衍射法(XRD)作了相分析。结果表明, 钨尾矿微晶玻璃具有明显的SME; 恢复应变随回复保温温度升高而增加; 该材料随着变形量的减小, 形状恢复率随之上升。

关键词 钨尾矿 微晶玻璃 形状记忆效应(SME)

自70年代Wayman C M^[1]发表合金形状记忆效应(SME)评述性文章以来, 人们对它进行了大量研究。1977年, Scharch K E和Ashbee KHG^[2]发现了云母微晶玻璃与具有形状记忆特性的合金一样, 在这种玻璃上加力, 就会使其变形, 高温下一加热, 又会回复到变形前的状态, 表现出形状记忆现象。但尾矿微晶玻璃形状记忆方面的研究尚未见报导。本文主要研究钨尾矿微晶玻璃的形状记忆行为。结果发现, 该微晶玻璃具有明显的SME, 有可能成为一种新型的形状记忆材料(SMM), 这一研究也可以尾矿的治理与利用开辟新的途径。

1 实验材料及方法

钨尾矿微晶玻璃的化学组成(%)为: SiO₂ 61.0、Al₂O₃ 7.0、CaO 15.0、MgO 5.0、K₂O 4.0、Na₂O 8.0, 其配料量组成(%)是: 钨尾矿 47.0、长石 25.0、石灰石 13.0、白云石 25.0、K₂CO₃ 3.0、Na₂CO₃ 11.0。称量混合后装入刚玉坩埚, 在硅钼棒电阻炉内于1550℃熔制3h, 然后制成玻璃粒料, 按粗、中、细三种粒度以一定比例依次在耐火材料模具中自然摊平。为了易于脱模, 模具内表面涂有涂模粉, 最后再加热到1120℃左右使其微晶化, 在晶化温度下需保温适当时间, 以达到所需的析晶相和

析晶数量。待其冷却后, 取出切割、磨制和抛光, 即得到钨尾矿微晶玻璃样品。

测定形状恢复率 η 的试样为36mm×9mm×1.7mm的片, 变形采用弯曲方式, 形变量由 $\epsilon = d/(2R)$ 计算, 其中 d 是试样的厚度, R 为试样在一定温度下训练成弧形的曲率半径, 则形状恢复率 η 表示为: $\eta = (\epsilon_1 - \epsilon_2)/\epsilon_1 \times 100\%$, 式中 ϵ_1 和 ϵ_2 分别为弯曲变形温度下和退火温度下的形变量。

X射线衍射实验是在SIEMENS D500X射线衍射仪上完成的。使用CuK α 辐射, 35kV, 30mA, 光栏3×0.3, 0.15, 0.6, 单色器, 连续扫描, 扫描速度2°/min。

2 实验结果及讨论

图1显示出钨尾矿微晶玻璃的形状记忆行为。(a)为变形前的情况; 当把试样在520℃下弯曲变形之后急速冷却, 如(b)所示, 试样即变形而弯曲下去; 然后再放到830℃下加热2.5h, 从(c)可知, 所有变形又恢复成原状, 表现出明显的形状记忆现象。

精确测量不同退火温度下应变的回复, 其结果示于图2, 试样先在520℃训练成 $R = 31$ 的弧形后空冷, 应变 $\epsilon = d/2R = 2.7\%$, 然后在不同温度下退火。从800℃记忆恢复曲线可

① 收稿日期: 1996-12-24; 修回日期: 1997-01-22 孙孝华, 男, 59岁, 教授

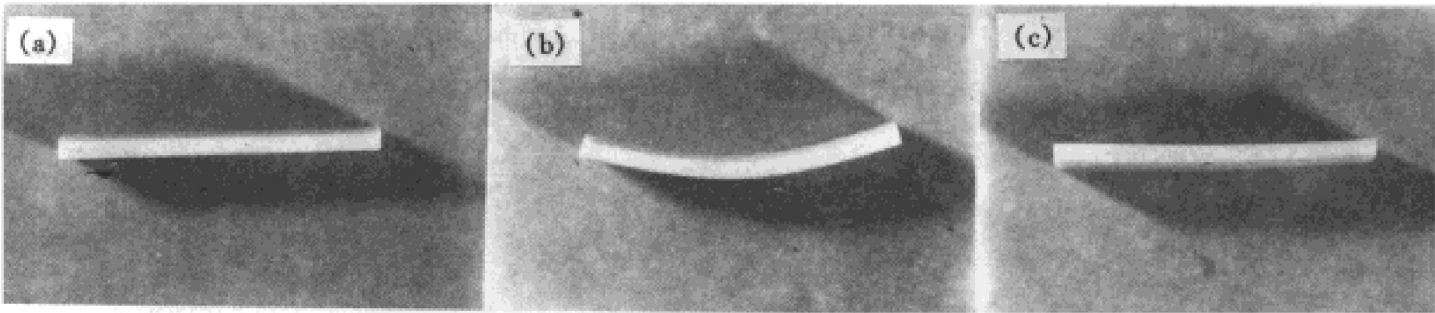


图 1 钨尾矿微晶玻璃的形状记忆行为
(a) 变形前; (b) -520 °C 下弯曲后快冷到室温; (c) -830 °C, 2.5 h 退火

知, 10s 基本回复, 20s 记忆完毕, 所得残留应变是 0.5%, 记忆恢复率= $(2.7-0.5)/2.7 \times 100\% = 81.5\%$, 由 20s 延长到 25 min, 恢复应变无变化, 即形状不改变, 亦最大恢复率为 81.5%, 最大记忆应变为 2.2%。在 600 °C 记忆恢复曲线中, 保温 2 h, 其残留应变为 1.0%, 因此记忆恢复率是 63%, 延长至 3 h, 4 h, 记忆恢复率不增加, 即形状无变化。

800 °C 下保温 25 min, 测得残留应变约为 0.2%, 则记忆恢复率是 90%, 即形变量减小, 记忆恢复率有所提高。

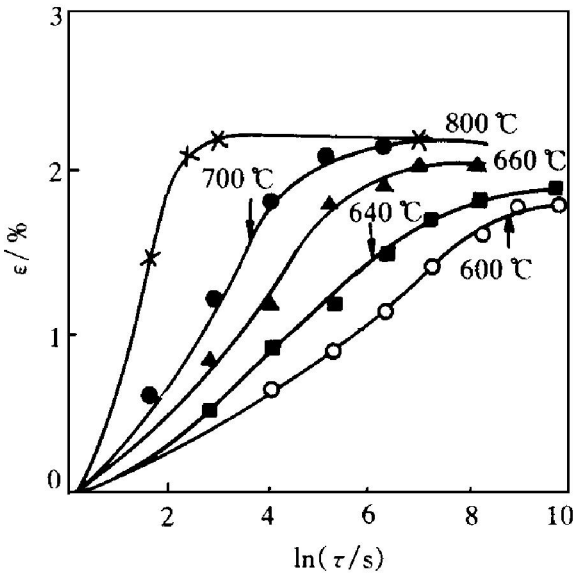


图 2 不同温度下记忆应变(ε)与保温时间(τ)的关系

图 3 是最大记忆恢复率与回复保温温度的关系。可见, 回复温度愈高, 最大记忆恢复率愈大。因此, 记忆恢复率随回复温度升高而增加, 回复保温温度愈高, 记忆恢复就愈快, 恢复应变也愈大。

当试样于 520 °C 训练成应变为 2.0%, 在

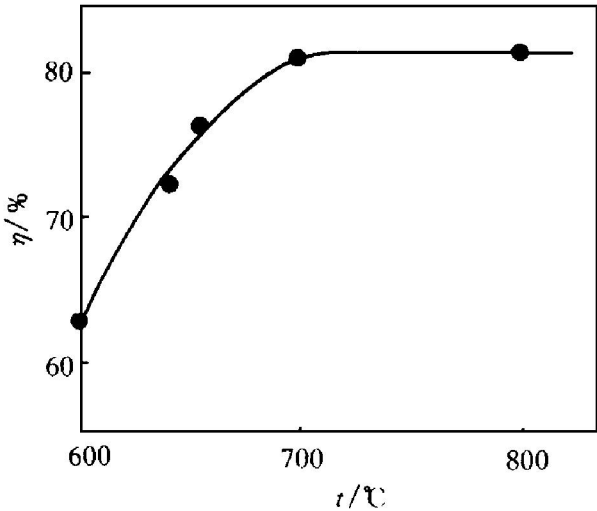


图 3 最大记忆恢复率(η)与回复保温温度(t)的关系

为了弄清发生形状记忆现象的原因, 先将晶化之前的同样尺寸原始玻璃在 520 °C 下弯曲变形, 然后进行 830 °C, 2.5 h 退火, 结果没有出现图 1 所示的形状记忆效应, 即形状不发生改变; 但当经过微晶化处理之后, 又表现出前面所述的形状记忆行为。图 4 为钨尾矿微晶玻璃的 X 射线衍射(XRD)图谱。分析表明, 其主晶相为 β 硅灰石(CaSiO₃)和少量透辉石(CaMg(SiO₃)₂), 晶化率约为 34%, 即微晶化处理导致了原始玻璃中的这两种结晶相的析出。显而易见, 上述的形状记忆效应, 与 β 硅灰石和透辉石结晶相有关。因而, 发生形状记忆这种现

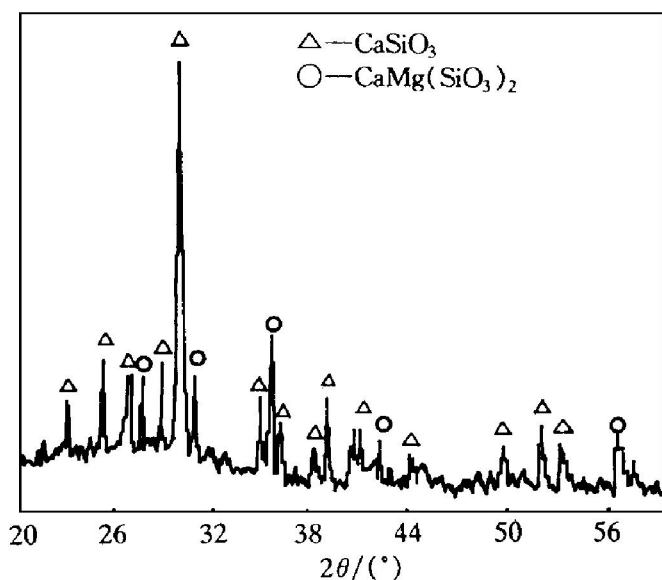


图4 X射线衍射谱

象的原因可以初步认为是由于在 520 °C 时, 外加力使钨尾矿微晶玻璃材料中的 β -硅灰石和透辉石结果晶相产生了塑性变形, 而其他玻璃相产生了弹性变形使能量贮存了起来, 温度升到 830 °C, 贮存的能量被释放, 给应变恢复提供了驱动力, 致使变了形的晶相又回复到变形前的状态。显然, 这与基于马氏体相变的合

金形状记忆效应是完全不相同的。按照此观点, 具有本文所述的形状记忆行为可能是一种比较普遍的现象, 从而可获得新型的形状记忆材料(SMM)。关于该材料 SEM 的进一步的研究, 将另行报导。

3 结论

(1) 该钨尾矿微晶玻璃具有明显的形状记忆效应(SME), 且 SME 与主晶相 β -硅灰石和少量透辉石密切相关。

(2) 记忆恢复率随回复温度升高而增加, 回复保温温度愈高, 记忆恢复愈快, 恢复应变也愈大。

(3) 该材料随着变形量的减小, 形状恢复率随之上升。

参考文献

- 1 Wayman C M. In: Perkins J ed, shape memory effects in alloy. New York: Plenum, 1975: 1- 27.
- 2 Schurch K E, Ashbee K H G. Nature, 1977: 266, 706.

SHAPE MEMORY EFFECT OF A TUNGSTEN TAILINGS GLASS-CERAMICS

Sun Xiaohua, Wang Mingpu, Cao Xianliang, Li Shutang

Department of Materials Science and Engineering,

Central South University of Technology, Changsha 410083

ABSTRACT The SME of the tungsten tailings glass-ceramics has been studied. Phase identification was done by X-ray, diffraction method. The results show that the SME of the Samples is obvious. The recovery strain increases with increasing holding temperature. Moreover, the prestrain decrease, recovery of shape increases.

Key words tungsten tailings glass-ceramics shape memory effect

(编辑 彭超群)