

母相时效对 Cu-17Al-10Mn 合金相变温度和形状记忆性能的影响

焦玉琴^{1,2}, 李 宁¹, 文玉华¹, 何加强¹

- (1. 四川大学 制造科学与工程学院, 成都 610065;
2. 青岛大学 机电工程学院, 青岛 266071)

摘 要: 研究母相时效过程中 Cu-17Al-10Mn(摩尔分数, %)形状记忆合金马氏体转变温度 M_s 和形状记忆性能的变化规律。结果表明: 合金淬火态的 M_s 比室温的低, 室温时合金为无序母相结构, 低温时可转变为马氏体; 随着时效温度的提高, Cu-17Al-10Mn 合金的 M_s 和形状恢复率均逐渐升高, 并在 150 °C 时效 15 min 后达到最大值, 这主要归因于淬火空位的逸出使其对母相的钉扎作用减弱; 随着时效温度的进一步提高, 由于母相分解为贝氏体, 合金的 M_s 和形状恢复率都下降, 在 250 °C 时效 15 min 后, 母相完全分解, 合金的形状恢复率降低到零。

关键词: Cu-17Al-10Mn 合金; 形状记忆合金; 时效效应; 马氏体相变

中图分类号: TG139+.6; TG 156.92

文献标识码: A

Ageing effect on martensite transformation temperature and shape memory properties of Cu-17Al-10Mn alloy

JIAO Yu-qin^{1,2}, LI Ning¹, WEN Yu-hua¹, HE Jia-qiang¹

- (1. School of Manufacturing Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China;
2. School of Mechanical and Electrical Engineering, Qingdao University, Qingdao 266071, China)

Abstract: The changing rules of martensite transformation temperature and shape memory properties for Cu-17Al-10Mn (molar fraction, %) alloy during parent phase aging were studied. The results show that the M_s of as-quenched alloy is less than that at room temperature. The as-quenched alloy, which has low degree of order at room temperature, can make thermoelastic martensite transformation with further cooling. With increasing ageing temperatures, M_s as well as the shape recovery ratio of the alloy increases and reaches the maximal value at 150 °C due to the escape of quenched-in vacancies. Then M_s and shape recovery ratio of the alloys decrease with further increasing ageing temperature because of bainite precipitated from parent phase. After ageing at 250 °C for 15 min, the shape recovery ratio of the alloys decreases to zero due to the complete transformation to bainite from parent phase.

Key words: Cu-17Al-10Mn alloy; shape memory alloy; ageing effect; martensite transformation

Cu-Zn-Al 和 Cu-Al-Ni 系合金是目前研究较多的两类铜基形状记忆合金, 其记忆能力强, 价格低廉, 具有广阔的工业应用前景, 然而, 两者均存在晶界脆弱、晶粒粗大、塑性较差等缺点, 限制了其应用^[1-2]。要提高铜基合金的塑性, 应使 β 单相具有较低的有序

度。研究发现, 在 Cu-Al 二元合金中加入 10% Mn, 可以使合金的有序转变温度显著降低, 所生成的 β 单相的有序度较低^[3-5]。KAINUMA 等^[6]通过研究认为, 在 Cu-Al-Mn 三元合金中, 当 Al 摩尔分数低于 18%, Mn 摩尔分数高于 8%时, 母相为低有序度的 L2₁ 相,

基金项目: 教育部新世纪优秀人才支持计划资助项目(NCET-06-0793); 高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(20030610093)

收稿日期: 2008-04-16; 修订日期: 2008-10-18

通讯作者: 李 宁, 教授; 电话: 13808211547; E-mail: lining@scu.edu.cn

合金具有良好的力学性能和形状记忆性能。因此, 低铝高锰的 Cu-Al-Mn 合金具有广阔的工业应用前景。

然而, 铜基合金如 Cu-Zn-Al 和 Cu-Al-Ni 等往往存在时效问题^[7-10], 时效温度的变化影响其相变温度和形状记忆性能, 进而影响其在使用过程中的稳定性。低铝高锰的 Cu-Al-Mn 合金虽具有良好的形状记忆性能, 但在实际应用时仍需考虑其时效效应, 研究时效问题对于该类合金的工业应用具有重要意义, 而目前尚无这方面的报道。根据本文作者已经得出的实验结果, 经过高温固溶并淬火到室温时 Cu-17Al-10Mn 合金为母相结构, 母相时效过程中, 其形状记忆性能、热弹性马氏体转变温度和微观组织等发生显著变化, 因此, 本文作者对此进行进一步研究, 以期对该合金的工业应用提供一定的理论指导。

1 实验

1.1 实验材料

实验合金以电解铜(纯度大于 99.9%)、铝锭(纯度大于 99.3%)和电解锰(纯度大于 99.9%)为原料, 在 25 kg 真空中频感应炉中熔炼而成。铸锭在箱式电炉中经 820 °C, 23 h 均匀化处理, 随炉冷却, 取出后车去外皮 3 mm, 在 800 °C 左右将其挤压成直径为 13 mm 的圆棒, 随后旋锤成直径为 3.5 mm 的圆棒。将棒经多次冷拉成丝, 最终得到直径为 1.2 mm 的丝材。从冷拉丝材上截下若干段 130 mm 长的丝材, 在室温下校直备用。对合金丝材进行 850 °C 固溶处理 15 min, 然后, 将其快速淬入室温水, 另取部分淬火态试样分别进行 100、150、200、220 和 250 °C 的油浴中时效 15 min。

1.2 实验方法

采用弯曲变形法测量合金的形状恢复率。合金丝材在自制的模具上均匀弯曲变形 180°。卸载后, 记录反弹角度 θ_e , 然后将丝材加热恢复到最大角 θ_s 时将丝材取出, 再记录恢复角度 θ_r ($\theta_r = \theta_s - \theta_e$)。丝材直径为 $d = 1.2$ mm, 模具直径为 $D = 30$ mm, 丝材试样沿模具弯曲变形后的预变形量为 $\varepsilon = 4\%$ 。

图 1 所示为弯曲变形法测形状恢复率的示意图。丝材试样的形状恢复率(η)计算公式如下:

$$\eta = \theta_r / (180 - \theta_e) \times 100\% \quad (1)$$

合金的马氏体转变开始温度 M_s 采用电阻—温度曲线法进行测定。制备的金相试样用腐蚀液 5 g

$\text{FeCl}_3 + 10 \text{ mL HCl} + 60 \text{ mL H}_2\text{O}$ 进行腐蚀, 用 QUANTA 200 扫描电镜和 OLYMPUS-CK40M 光学显微镜进行微观组织观察。X 射线衍射在 DX-1000 衍射仪上进行分析, 靶材使用 Cu K_α , 管压为 40 kV, 管流为 25 mA, 扫描速度为 3 (°)/min。

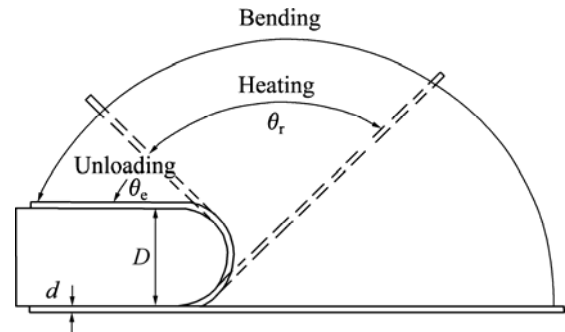


图 1 形状记忆效应测定示意图

Fig.1 Schematic graph of measurement for shape recovery ratio

2 实验结果

图 2 所示为室温和液氮中低温变形合金的形状恢复率(分别记为 η_{rt} 和 η_{dc})以及马氏体转变开始温度 M_s 随着时效温度的变化规律。由图 2 可见, 在室温变形的情况下, 淬火态合金的形状恢复率很低, 不到 40%, 当时效温度为 150 °C 时, 合金的形状恢复率达到最高值 91%; 继续提高时效温度, 形状恢复率下降, 在 250 °C 时效后, 合金的形状恢复率降低到零。马氏体转变开始温度 M_s 的变化与形状恢复率的变化规律类似。淬火态合金的 M_s 很低, 为 -18 °C。随着时效温度的提

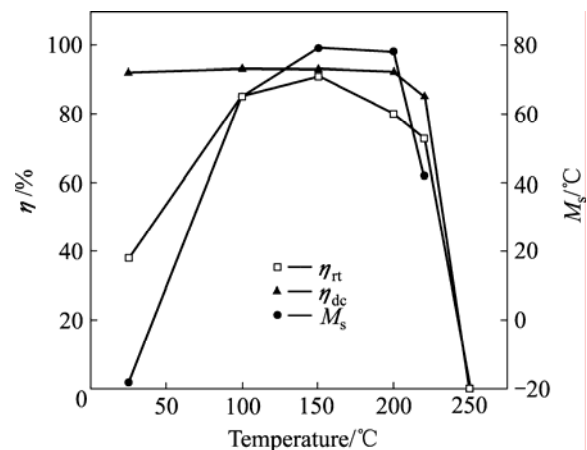


图 2 时效温度对合金形状恢复率和马氏体开始转变温度 M_s 的影响

Fig.2 Effect of ageing temperatures on shape recovery ratio

and M_s of alloy

高, M_s 逐渐提高, 在 150 和 200 °C 时效后, M_s 分别达到 79 和 78 °C, 此后 M_s 随时效温度的提高而下降。当合金在 250 °C 时效后, 合金的电阻-温度曲线无拐点出现, 合金不再发生马氏体转变。合金经各个温度时效后, 低温变形的形状恢复率普遍高于室温变形的形状恢复率。

图 3 所示为合金经不同温度时效后的光学微观组织。合金的淬火态主要为母相组织, 随着时效温度的提高, 马氏体的数量增多, 150 °C 时效后的马氏体数量最多, 排列整齐。随着时效温度的进一步提高, 合金的室温组织中马氏体数量逐渐减少。图 4 所示为合金在 250 °C 时效后的扫描电镜照片。由图 4 可见, 合金晶粒内有大量细针状析出物, 晶界有白色块状产物。

图 5 所示为合金经固溶处理并淬火至室温, 在不同温度时效后所获得的 XRD 谱。合金在淬火态主要

为 $L2_1$ 母相的衍射峰, 经过 150 °C 时效后, 合金中 (0018) 等 18R 马氏体的衍射峰增多, 而 $L2_1$ 母相的 (220) 衍射峰峰强减弱; 当合金在 250 °C 时效后, 室温组织中已经没有马氏体的衍射峰, 在 (220) $L2_1$ 母相衍射峰周围出现一些贝氏体峰。

3 分析与讨论

在 Cu-Al-Mn 合金中, 母相在高温为无序 A2 结构, 淬火时首先经过 $A2 \rightarrow B2$ 和 $B2 \rightarrow L2_1$ 的无序 \rightarrow 有序转变, 生成有序母相。随后, 母相发生热弹性马氏体转变, 生成马氏体, 马氏体继承母相的有序度。当形状记忆合金的母相有序度低时, 其基面上的原子随机分布, 密排原子呈正六角形排布, 对称性高, 反之, 若

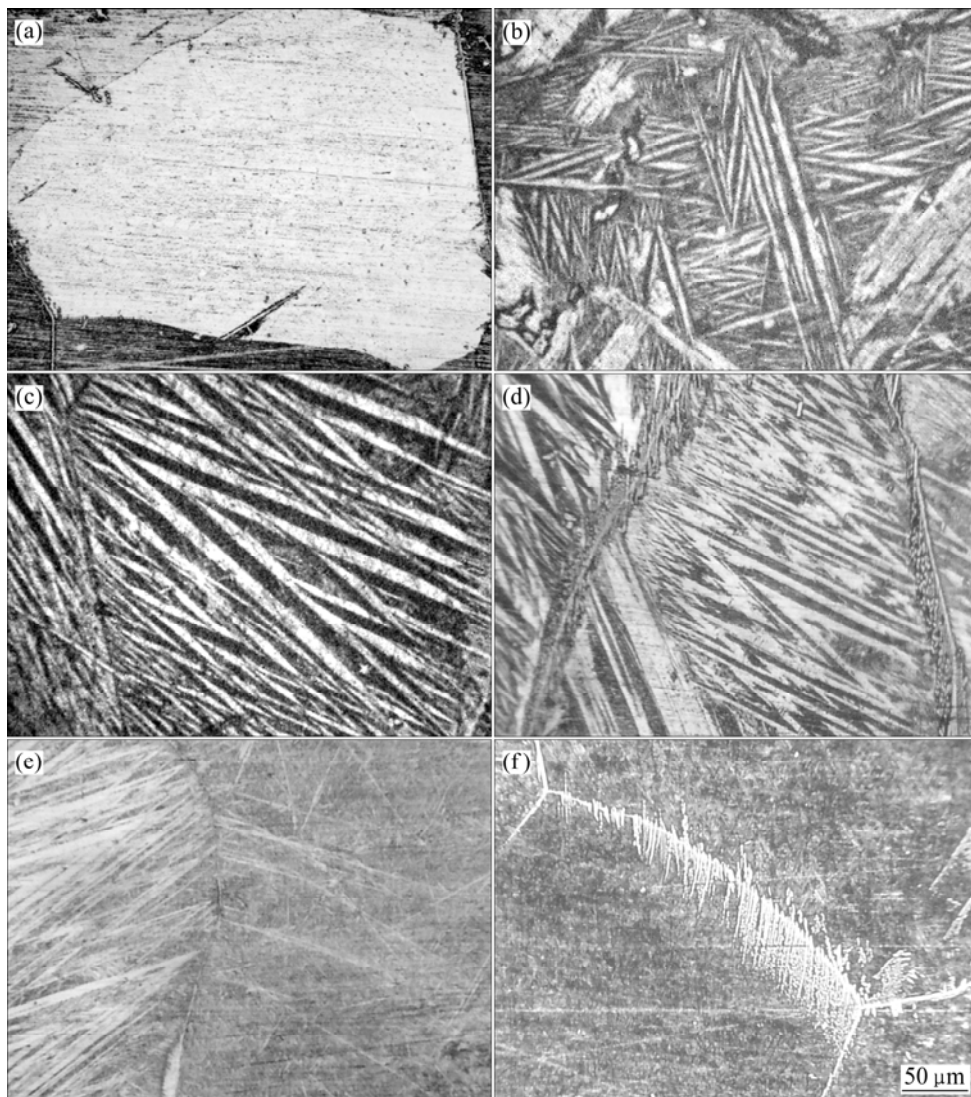


图 3 不同温度时效后合金的室温微观组织

Fig.3 Microstructures of alloy aged at different temperatures: (a) As-quenched; (b) 100 °C; (c) 150 °C; (d) 200 °C; (e) 220 °C;

(f) 250 °C

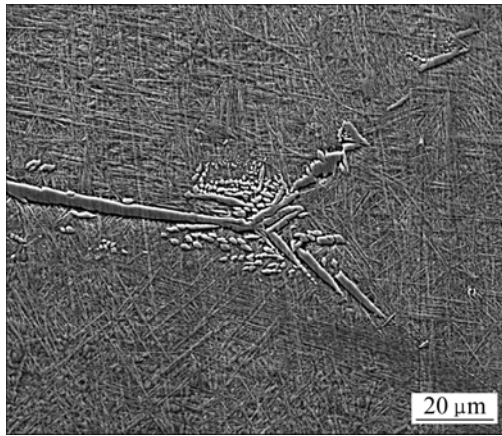


图4 250 °C时效后合金的SEM像

Fig.4 SEM image of alloy aged at 250 °C

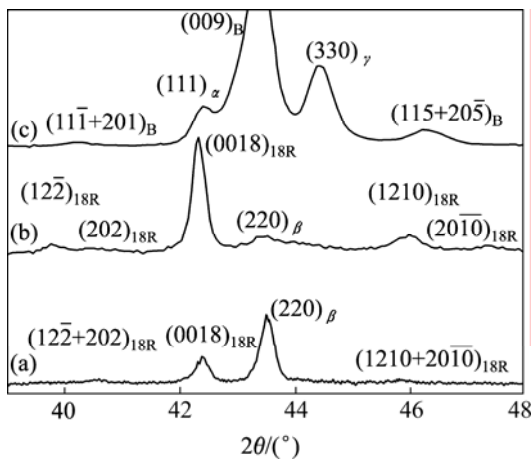


图5 合金在不同温度时效后空冷至室温获得的XRD谱

Fig.5 XRD patterns of alloys aged at different temperatures and air-cooled to room temperature: (a) As-quenched; (b) Aged at 150 °C; (c) Aged at 250 °C

母相的有序度高,则基面上的原子尺寸相差较大,对称性低。母相在有序和无序时的晶格常数 a/b 不同,这种偏离会导致母相所生成的单斜马氏体相某些特定X衍射线对分离,分离程度越大,母相的有序度越大^[11-13]。

合金在淬火态时 M_s 为 -18 °C,远低于室温的 M_s ,因此,合金的淬火态主要是母相结构。图5(a)所示的淬火态合金的XRD谱中有马氏体的谱线,这可能是制作XRD试样过程中的应力所致,所生成的马氏体衍射线对 $(12\bar{2})$ - (202) 和 (1210) - $(20\bar{1}0)$ 成合并状态,可见母相的有序度很低。将淬火态合金丝材进行液氮下低温变形,然后对其进行加热,合金的形状恢复率超过90%。这说明,合金在母相有序度很低的情况下也能进行热弹性马氏体转变,所生成的马氏体在加热时仍然能够恢复到母相,即合金仍具有良好的形状记忆

性能。上述现象与人们通常所认为的铜基合金要具有形状记忆性能,合金应具有有序结构的认识有差别。关于这种差别,文献[6]中也有相似报道,并认为可能是因为短程有序对形状记忆效应已经足够。

淬火态母相的有序度低主要是由于淬火空位的钉扎。对合金进行固溶处理,合金处于高温状态时含有大量空位。若对合金进行缓慢冷却,则多余空位将通过热运动而消失在晶体的自由表面和晶界等处,从而达到相应的平衡空位浓度^[14]。快速淬火时,空位来不及扩散,直接保留到室温,因此,淬火态组织含有大量过饱和空位,空位对母相原子产生一定的钉扎,使其有序排列产生一定困难,导致生成有序度低的淬火态母相。对淬火态合金进行母相时效,随着时效的进行,由于母相内过饱和空位的逐渐迁移、消失,母相内的空位浓度越来越低,对母相原子的钉扎作用有所减弱,母相的有序度逐渐提高,如图5(b)中所示的合金在150 °C时效后生成的马氏体的2个特征线对已经成分离状态。合金的母相有序度提高,自由能降低,从而利于向马氏体相进行转变^[15],马氏体转变温度 M_s 随之升高。

淬火态合金的室温组织是母相,室温变形后加热,合金的形状恢复率很低,不到40%,主要来自于应力诱发马氏体的加热恢复;而经过一定温度时效后合金的形状恢复率明显提高。这是由于时效使空位对母相的钉扎作用减弱,母相的有序度提高,合金的马氏体转变温度 M_s 提高,因此,随着时效温度的提高,室温组织中的马氏体越来越多。经过室温变形并加热到马氏体逆转变温度以上,越来越多的马氏体转变为母相,合金的形状记忆效应因此而逐渐提高。

随着时效温度的进一步提高,在 $L2_1$ 母相的 (220) 衍射峰周围出现一些新衍射峰,可标定为贝氏体,其衍射线对 $(11\bar{1})$ 和 (201) 以及 (115) 和 $(20\bar{5})$ 是合并在一起的。除此之外,还有较弱的 α 相和 γ 相的衍射峰。这说明合金经过一定温度的母相时效,生成大量的贝氏体,并且开始出现平衡相。由于贝氏体富铜,其析出使母相基体的溶质原子如Al和Mn富集,从而导致合金的相变温度 M_s 逐渐下降^[9,16]。母相生成贝氏体的过程是不可逆的,即当温度下降时,贝氏体不能逆转变为母相,因此,贝氏体的出现使合金的马氏体转变量下降,合金的形状恢复率随之逐渐下降。

4 结论

1) Cu-17Al-10Mn合金在淬火态为母相结构,在

母相时效过程中, 随着淬火空位的逸出, 合金的马氏体转变温度 M_s 和形状恢复率逐渐提高; 当合金的 M_s 和形状恢复率达到最大值后, 随着时效温度的进一步提高, 由于母相逐渐转变为贝氏体, 合金的 M_s 和形状恢复率又逐渐下降。

2) Cu-17Al-10Mn 合金淬火态的无序母相能够进行热弹性马氏体转变, 所生成的马氏体在加热时恢复到母相状态, 无序结构的铜基合金仍具有形状记忆性能。

REFERENCES

- [1] 徐祖耀. 形状记忆材料[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2000.
XU Zu-yao. Shape memory materials[M]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University Press, 2000
- [2] 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.
- [3] KAINUMA R, SATOH N, LIU X J, OHNUMA I, ISHIDA K. Phase equilibria and Heusler phase stability in the Cu-rich portion of the Cu-Al-Mn system[J]. J Alloys Compd, 1998, 266: 191-200.
- [4] SUTOU Y, OMORI T, WANG J J, KAINUMA R, ISHIDA K. Characteristics of Cu-Al-Mn-based shape memory alloys and their applications[J]. Mater Sci Eng A, 2004, 378: 278-282.
- [5] MALLIK U S, SAMPATH V. Influence of quaternary alloying additions on transformation temperatures and shape memory capacity of Cu-Al-Mn shape memory alloy[J]. J Alloys Compd, doi:10.1016/j.jallcom.2008.01.128
- [6] KAINUMA R, TAKAHASHI S, ISHIDA K. Thermoelastic martensite and shape memory effect in ductile Cu-Al-Mn alloys[J]. Metal Mater Trans, 1996, 27: 2187-2195.
- [7] MALLIK U.S, SAMPATH V. Effect of composition and ageing on damping characteristics of Cu-Al-Mn shape memory alloys[J]. Mater Sci Eng A, 2008, 478: 48-55.
- [8] LI Zhou, WANG Ming-pu, GUO Ming-xing. Transformation behavior of CuZnAl shape memory alloy during ageing in parent phase[J]. Trans Mater Heat Treat, 2004, 25(3): 10-13.
- [9] 汪明朴, 金展鹏, 尹志民, 徐根应. β_1 相非等温时效对 Cu-Al-Ni-Mn-Ti 合金热弹性马氏体转变的影响[J]. 中国有色金属学报, 1996, 6(2): 73-77.
WANG Ming-pu, JIN Zhan-peng, YIN Zhi-ming, XU Gen-ying. Effect of non-isothermal β_1 -phase ageing on thermoelastic martensite transformation of Cu-Al-Ni-Mn-Ti alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1996, 6(2): 73-77.
- [10] PAN Z Y, LI Z, WANG M P, DENG C P, LI S H, ZHENG F. The effect of non-isothermal ageing on the β phase of Cu₇₃Al₂₄Mn₃ alloy[J]. Mater Sci Eng A, 2007, 467: 104-107.
- [11] ESKIL M, KAYALI N. X-ray analysis of some shape memory CuZnAl alloys due to the cooling rate effect[J]. Materials Letters, 2006, 60: 630-634.
- [12] KAYALI N, OZGEN S, ADIGUZEL O. Ageing effects on ordering degree and morphology of 18R-type martensite in shape memory CuZnAl alloys[J]. Materials Research Bulletin, 1997, 32(5): 565-578.
- [13] ADIGUZEL O. Martensite ordering and stabilization in copper based shape memory alloys[J]. Materials Research Bulletin, 1995, 30(6): 755-760.
- [14] ZHENG Zi-qiao. Material science fundamental[M]. Changsha: Central South University Press, 2005.
- [15] XU Zu-yao, ZHOU Xiao-wang. Thermodynamics of martensitic transformation in β -Cu base alloys[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1991, 27(3): A173-A178.
- [16] 王世伟, 汪明朴. Cu 基形状记忆合金的时效[J]. 中国有色金属学报, 1994, 4(3): 65-68.
WANG Shi-wei, WANG Ming-pu. Ageing effect in Cu-based shape memory alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1994, 4(3): 65-68.

(编辑 龙怀中)