

热处理对 Cu-Zn-Al 合金形状记忆效应的影响

田陆飞, 王琦, 刘振, 石运中, 贾丽莉, 田磊

(济南大学材料科学与工程学院, 山东 济南 250022)

摘要:为提高 Cu-Zn-Al 形状记忆合金在应用过程中的稳定性及使用寿命,研究了在 SME(Shape Memory Effect)法训练条件下,热处理过程中不同的淬火介质对 Cu-Zn-Al 形状记忆合金形状记忆效应的影响。研究表明:使用不同的淬火介质,Cu-Zn-Al 合金具有不同的形状记忆效应和不同的马氏体形貌,当淬火介质为冷水、冷油、沸水、沸油时,合金的形状记忆效应依次提高,马氏体形貌依次变得更为细小致密;随着训练次数的增加,位错增加,晶格原子有序度降低,形状记忆效应先急剧下降,后缓慢下降并趋于稳定。

关键词:Cu-Zn-Al 形状记忆合金; 淬火介质; 形状记忆效应

中图分类号: TG139.6

文献标识码: A

形状记忆合金是利用应力和温度诱发相变的机理来实现形状记忆功能的,是一种兼有感知和驱动功能于一体的新型功能材料,因其独特的形状记忆性能,使其在航空航天业、核工业及普通工业中有着广阔的应用前景。其中铜基形状记忆合金具有材料来源广泛、造价低廉和易加工成型等优点,更具有实用意义而受到重视^[1]。形状记忆效应的好坏及稳定性,是决定铜基形状记忆合金工业实用性的关键指标。为了更准确更全面地认识铜基形状记忆合金,本文选用了具有代表性的 Cu-Zn-Al 合金作为研究对象,研究了在 SME 法训练条件下,不同的淬火方式对 Cu-Zn-Al 合金形状记忆效应的影响,并从理论上解释了其内在的机理。

1 实验部分

1.1 试样的制备与处理

实验用试样为 70Cu-26Zn-4Al 形状记忆合金,原料为 $w(\text{Cu}) > 99\%$ 的电解铜、 $w(\text{Al}) > 99\%$ 的铝锭和 $w(\text{Zn}) > 99\%$ 的金属锌。将原料按比例置于中

频感应炉中进行熔炼并制成合金铸锭,所制铸锭经扩散退火后置于 850 °C 的箱式电炉中均匀化处理 23 h,再随炉冷却,车去 3 mm 的外皮,然后进行锻造、轧制,把合金铸锭制成直径约为 4 mm 的圆棒,再将所制的圆棒冷拉成丝,在各次冷拉之间进行 550 °C 中间退火处理,以消除加工硬化,最后一次拉伸变形后不再进行退火处理,保留冷加工态,最后将最终得到的直径为 2 mm 的丝,截成长为 100 mm 的若干段并校直。

为使试样在测试前记忆的形状为直线,将校直的丝段约束在不锈钢管中,在 800 °C 下保温 10 min,然后进行淬火,淬火介质分别为冷水、沸水、冷油、沸油,最后进行上淬处理,即放入沸水中时效 10 min 后空冷至室温。上淬的目的是为了尽量避免马氏体稳定化^[2]。

1.2 形状记忆训练及测试

采用 SME(Shape Memory Effect)训练法^[3],进行形状记忆训练及测试。如图 1 所示,室温下将处理好的试样在自制的角度训练仪上均匀弯曲变形 90° 后稳定,放开约束后试样弹性回复到 A 处稳定,然

收稿日期:2010-07-20

作者简介:田陆飞(1984—),男,山东寿光人,硕士研究生。

后将试样放入沸水中,其发生单程形状记忆,回复到B处稳定.如此循环60次,每次分别记录 $\angle A$ 和 $\angle B$ 的度数.试样形状回复率 $\eta = (\angle A - \angle B) / \angle A$.

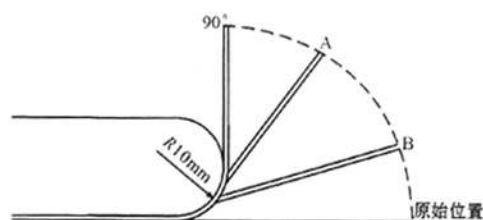


图1 角度训练仪示意图

Fig.1 The schematic of angle training meter

1.3 微观组织

制好的试样用5g三氯化铁+15mL盐酸+60mL水配成的溶液腐蚀,用JPC-2C型立式金相显微镜观察试样的显微组织。

2 结果与讨论

2.1 实验结果

2.1.1 金相组织

图2为CuZnAl合金经800℃热处理后,经不同的淬火介质淬火后的金相照片.从图2可以看出,淬火后的合金组织均为典型的板条状马氏体,并且马氏体形貌取向一致.经冷水、冷油、沸水、沸油淬火后的合金,马氏体形貌依次变得更细小,组织更为致密。

2.1.2 淬火介质及训练次数对形状记忆效应的影响

形状回复率 η 的测试结果见图3.从图3可见:当淬火介质依次为沸油、沸水、冷油、冷水时,形状回复率 η 依次降低,淬火介质为沸油时,形状回复率 η 值最高;随着训练次数的增加,四个试样训练初期的形状回复率都急剧下降,随着训练次数的增加,回复率先缓慢下降后趋于稳定.以沸油淬火试样为例,当训练次数 $N < 10$ 次时,合金的形状回复率 η 降低了40%,每训练1次平均降低4%;当训练次数 $10 < N < 60$ 次时,合金的形状回复率 η 降低了30%,每训练1次平均降低0.6%;训练初期 η 下降幅度较大,从训练次数 $N=1$ 次至 $N=60$ 次,合金形状回复率降低了70%。

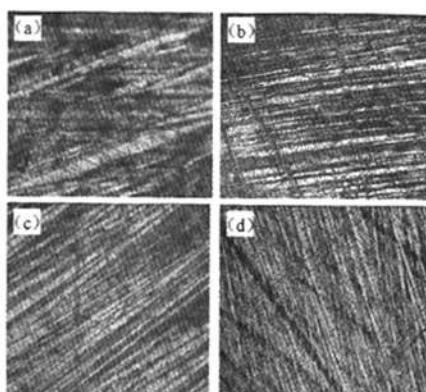


图2 固溶温度800℃下不同淬火方式的金相照片,400×
(a)冷水淬火;(b)冷油淬火;(c)沸水淬火;(d)沸油淬火

Fig.2 Metallographic photos of the alloy quenched in different media after solid-solution treatment at 800℃
(a) in cold water;(b) in cold oil;(c) in boiling water;(d) in boiling oil

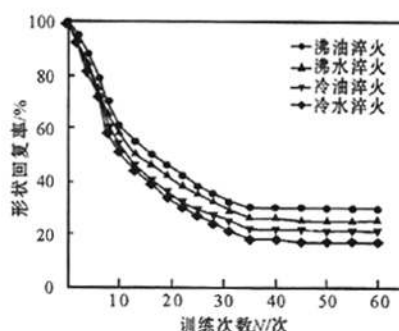


图3 淬火介质及训练次数对Cu-Zn-Al形状记忆合金形状记忆效应的影响

Fig.3 Effect of the quenching medium and training times on the Cu-Zn-Al shape memory alloy

2.2 讨论

在热处理过程中,由于冷却介质的不同,CuZnAl形状记忆合金会发生 B_2 或 DO_3 的有序转变,转变成9R或18R马氏体,具体的转变过程为 A_2 (无序 β 相) $\rightarrow B_2$ (有序 β_2 相) $\rightarrow DO_3$ (有序) $\rightarrow 18R$ 马氏体或 A_2 (无序 β 相) $\rightarrow B_2$ (有序 β_2 相) $\rightarrow 9R$ 马氏体^[4-5]。

经800℃保温后淬入冷水、冷油中的合金,由于 $B_2 \rightarrow DO_3$ 的转变不充分,形成了部分9R马氏体和部分18R马氏体^[6-7],9R马氏体和18R马氏体会相

互影响各自与母相的共格关系,从而影响其形状记忆效应;而淬入沸水、沸油中的合金,因合金组织在 DO_3 温度区充分停留, B_2 几乎完全转变为 DO_3 , 冷却至 M_s 点以下的马氏体继承了 DO_3 母相的有序结构,形成了 18R 马氏体. 9R 马氏体的过饱和空位浓度高于 18R 马氏体,而 18R 马氏体的有序度、致密度均高于 9R 马氏体^[8-10],这与图 2 所示的金相照片相符. 由于结构有序化是绝大多数形状记忆合金具有形变性能和形状记忆效应的重要条件,结构有序化程度越高,形变性能和形状记忆效应越好. 因此,沸水、沸油淬火后的合金比冷水、冷油淬火后的合金具有更好的形状记忆效应.

热处理制度不同会导致 Cu-Zn-Al 形状记忆合金的结构组织不同. 文献[11]表明,在单纯的热循环中反复进行马氏体与母相间的相转变,会在母相中导入位错,而且随着循环次数的增加,位错密度也增加. 这些缺陷会使部分马氏体发生稳定化,从而使合金的形状回复率降低.

在本实验条件下,除了单纯热循环引起的位错滑移外,还同时存在着在马氏体状态下变形时造成的位错滑移,在使用过程中这些位错缺陷是造成合金形状回复率衰减的主要原因. 在训练过程中重复进行强变形会不断引入位错,从而使母相和热弹性马氏体的有序晶格原子百分数不断降低^[12-14],造成形状回复率下降. 由于位错在训练初期增殖较快,所以形状回复率先急剧下降,随训练次数进一步增加,位错增加,位错间的缠结等交互作用增加,妨碍了位错进一步大量增殖^[13],晶格有序度和母相与热弹性马氏体的共格关系不再受到严重破坏,因而单程记忆效应不再进一步急剧下降,而是缓慢下降并趋于稳定.

3 结 论

(1) 70Cu-26Zn-4Al 合金依次经 800 °C 热处理、不同淬火介质淬火及上淬处理后,具有不同的形状记忆效应. 用沸油、沸水、冷油、冷水淬火时,合金形状回复率 η 依次下降,当淬火介质为沸油时,合金的形状记忆效应最好.

(2) 在热与应变循环过程中,随训练次数的增加,形状回复率 η 先急剧下降,然后缓慢下降并趋于稳定. 这是由位错滑移的积累,而引起的马氏体稳定化造成的.

(3) 合金经淬火后具有典型的马氏体组织形貌,表明发生了马氏体相变. 当淬火介质为冷水、冷油、沸水、沸油时,马氏体形貌依次变得更为细小,组织更为致密.

参考文献:

- [1] 宋之敏,黄婉霞,刘民治. 淬火保温时间对 Cu-Zn-Al 形状记忆合金形状记忆效应的影响[J]. 金属热处理, 2003, 28(11): 28-31.
- [2] 徐祖耀. 形状记忆材料[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2000.
- [3] 黄婉霞, 宋之敏. (SIM+SME)训练方法中的 Cu-Zn-Al 合金形状记忆效应研究[J]. 航空材料学报, 2004, 24(5): 7-10.
- [4] 陈丽萍, 司乃潮. 热处理对 CuZnAl 形状记忆合金热膨胀特性的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2005, 25(8): 459-461.
- [5] 李周, 汪明朴, 郭明星. CuZnAl 形状记忆合金母相时效过程中的组织变化[J]. 材料热处理学报, 2004, 25(3): 10-13.
- [6] 陈树川, 徐祖耀, 杨凡, 等. Cu-Zn-Al 合金中马氏体稳定化与母相有序态[J]. 金属学报, 1991, 27(4): 249-254.
- [7] 宋之敏, 黄婉霞. 热处理对 Cu-Zn-Al 形状记忆合金单程形状记忆效应的影响[J]. 金属热处理, 2004, 19(4): 14-17.
- [8] 徐桂芳. 热处理工艺对 CuZnAl 形状记忆合金组织与耐磨性能的影响[J]. 金属热处理, 2001, 26(12): 40-42.
- [9] 徐桂芳, 司乃潮, 李玉群. 热处理工艺对铜锌铝形状记忆合金组织与滚动磨损性能的影响[J]. 兵器材料科学与工程, 2004, 27(4): 28-32.
- [10] 韩明. CuZnAl 系合金热弹性马氏体相变的热滞[J]. 上海有色金属, 1997, 18(2): 53-55.
- [11] NAKATA Y, TADAKI T, SHIMIZU K. Thermal cycling effects in a Cu-Al-Ni shape memory alloy[J]. Transactions of the Japan Institute of Metals, 1985, 26(9): 646-652.
- [12] 史强军, 王晓东, 司乃潮. 热处理对 CuZnAl 形状记忆合金塑性滞回耗能的影响[J]. 兵器材料科学与工程, 2004, 27(1): 1-3.
- [13] 李宁, 黄妹珂, 莫华强, 等. 预变形量和热与应变循环对 CuZnAl 合金形状记忆性能的影响[J]. 四川大学学报: 工程科学版, 2005, 37(3): 73-76.
- [14] 漆睿, 江伯鸿, 徐祖耀. Cu-Zn-Al 合金中马氏体的有序化对形状记忆效应的影响[J]. 金属学报, 1998, 24(4): 228-235.

