

快速凝固 $\text{Ni}_{61}\text{Al}_{24}\text{Mn}_{15}$ 高温形状记忆合金 薄带的相变和结构*

邹岷¹⁾ 刘民治²⁾ 戴受惠¹⁾ 徐民³⁾ 张凤军³⁾ 高忠民⁴⁾ 谢蒙蒙⁵⁾

1) 中国核动力研究设计院核燃料及材料重点实验室, 成都 610041

2) 四川大学金属材料系, 成都 610065

3) 中国科学院金属研究所快速凝固非平衡合金国家重点实验室, 沈阳 110016

4) 吉林大学分析测试实验中心, 长春 130023

5) 南京航空航天大学智能材料与结构重点实验室, 南京 210016

摘要 快速凝固工艺制备的 $\text{Ni}_{61}\text{Al}_{24}\text{Mn}_{15}$ 合金薄带具有细晶粒组织, 明显改善了合金的变形性能。合金薄带在拉伸和弯曲两种状态下形状记忆回复率都达到了 70% 以上, 且热弹性马氏体相变温度都高于 150 °C。高温区形状记忆效应的产生与合金薄带中面心立方和密排六方结构马氏体 \rightleftharpoons 体心立方结构母相之间的热弹性马氏体相变有关。

关键词 $\text{Ni}_{61}\text{Al}_{24}\text{Mn}_{15}$ 高温形状记忆合金, 快速凝固, 动态拉伸

中图分类号 TG139, TG113.12 文献标识码 A 文章编号 0412-1961(2001)07-0691-06

PHASE TRANSFORMATION AND STRUCTURE OF $\text{Ni}_{61}\text{Al}_{24}\text{Mn}_{15}$ HIGH TEMPERATURE SHAPE MEMORY ALLOY RIBBONS

ZOU Min¹⁾, LIU Minzhi²⁾, DAI Shouhui¹⁾, XU Min³⁾, ZHANG Fengjun³⁾, GAO Zhongmin⁴⁾,
XIE Mengmeng⁵⁾

1) Key Laboratory of Nuclear Fuel and Materials, Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610041

2) Department of Metallic Materials, Sichuan University, Chengdu 610065

3) State Key Laboratory of Rapidly Solidified Non-Equilibrium Alloys, Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

4) Analyzing and Measuring Center, Jilin University, Changchun 130023

5) Key Laboratory of Intelligent Materials and Structure, Nanjing Aviatc and Aeronautic University, Nanjing 210016

Correspondent: ZOU Min, assistant professor, Tel: (028)5582199-33174(or-38267),

Far: (028)5582199-33845. E-mail: mzou@npc.ac.cn

Manuscript received 2000-12-12, in revised form 2001-03-12

ABSTRACT By using rapidly solidification technology the $\text{Ni}_{61}\text{Al}_{24}\text{Mn}_{15}$ alloy ribbon with fine grain structure was prepared; and when the ribbon was elongated and bent, its shape recovery reaches above 70%. The thermoelastic martensitic transformation temperature is above 150 °C. These results are related to the thermoelastic martensitic transformation between fcc+hcp martensites and bcc parent phase.

KEY WORDS $\text{Ni}_{61}\text{Al}_{24}\text{Mn}_{15}$ high temperature shape memory alloy, rapid solidification, dynamic elongation

β 相 Ni-Al-Mn 高温形状记忆合金的 M_s 点可高达 600 °C, 可以填补应用于较高温度区段的高温形状记忆合金的空白, 满足不同工作温度场合甚至核反应堆工程的需要^[1]。但其室温脆性和 Ni_5Al_3 相的高温析出是该合金研

制和开发的两大障碍^[2-4]。借鉴用快速凝固工艺使组织结构得到细化的单相 (β 相) Ni-Al-Fe 合金具有很好的塑性和形状记忆效应^[5], 机械合金化后烧结或热等静压也可使 Ni-Al 合金的组织细化, 从而改变 Ni_5Al_3 相形成的动力学过程, 并影响 Ni-Al 合金的相变动力学过程和变形能力^[6]。相信采用快速凝固工艺细化合金组织对制备实用的 Ni-Al-Mn 高温形状记忆合金薄带是一条可行的

* 收到初稿日期: 2000-12-12, 收到修改稿日期: 2001-03-12

作者简介: 邹岷, 男, 1966 年生, 助理研究员, 博士

工艺路线.

1 实验方法

1.1 合金薄带的制备

首先在氩气氛保护下熔炼合金系列,各合金成分见表1.其中, No.6 薄带加入微量 B 是为了和 No.1 薄带比较,以确定 B 的加入能否像加入 Ni-Al 基合金系一样对合金起到晶间强化甚至初化作用.

表 1 合金成分
Table 1 Composition of Ni-Al-Mn alloy ribbons

Alloy ribbon No.	(atomic fraction, %)			
	Ni	Al	Mn	B
1	61	24	15	-
2	60	20	20	-
3	58	16	26	-
4	55	14	31	-
5	53	11	36	-
6	61	24	15	Trace

铸坯均经 950 ℃、24 h 均匀化处理,试锻表明:此熔铸合金系的可锻性较差,微量 B 的加入对 No.6 薄带的可锻性并无改进.随后,将 No.1—No.6 薄带分别经线切割后破碎,装入漏斗石英管中,经高频加热熔化后流注于高速旋转的铜辊表面,快速凝固后制成合金薄带.薄带的平均厚度 t 约为 50 μm .

1.2 薄带的形状记忆效应实验

弯曲动态观测:将 No.1 和 No.6 薄带塑性弯曲形成直径 d_0 约为 5 mm 的半圆,此时表面塑性应变量 $\varepsilon_0 (= t/d_0)$ 约为 1%^[7].随后加热弯曲薄带并与预制的弧度卡比较,测量温度变化时其弯曲半圆变成圆弧后曲率半径的变化,计算形状回复率随温度变化的情况.

拉伸动态分析:利用动态力学分析仪 (DMA) 对 No.6 薄带样品的形状记忆效应进行精确测定.

2 实验结果与讨论

2.1 薄带质量

制成的 6 种薄带的质量差异明显. No.1 和 No.6 薄带可长达约 10 cm 且表面无氧化现象,虽然薄带厚薄不均且表面凹凸不平(原因可能是合金熔体流动性差,且快速凝固过程是在单辊上进行,使得熔体凝固时只受单面约束)但几乎无穿透孔洞,薄带也可适当弯曲变形,故被用作动态验证合金形状记忆效应. No.2 和 No.3 薄带也可长达约 10 cm,但表面已显氧化且有穿透孔洞. No.4 和 No.5 薄带不长于 5 cm,且氧化严重,孔洞较多. No.2 和 No.3 薄带的形状记忆效应没有 No.1 和 No.6 的明显; No.4 和 No.5 薄带都较脆,很难弯曲变形.由此可见合金成分对薄带性能影响很大,随着 Mn 含量超过 Al 含量,合金性能变化较大. Mn 含量增加降低了合金抗氧化性能,致使薄带在制备时氧化严重从而影响了制得薄带的质

量,恶化了其变形性能.所以, Ni-Al-Mn 高温形状记忆合金薄带制备工艺改进的重要一步就是在保证原铸锭质量的基础上考虑采用真空快速凝固工艺(最好是在双辊设备上制备薄带以保证其厚度均匀性和两表面都平滑,从而提高其变形能力)以防止氧化现象的发生.

2.2 薄带的形状记忆效应

2.2.1 弯曲动态观测 通过 DSC 测得 No.1 和 No.6 薄带的热弹性马氏体相转变点均为: $A_s=190\text{ }^\circ\text{C}$, $A_f=220\text{ }^\circ\text{C}$, $M_s=170\text{ }^\circ\text{C}$, $M_f=140\text{ }^\circ\text{C}$.弯曲 No.1 和 No.6 薄带动态验证合金形状记忆效应,发现它们几乎没有差别,可见微量 B 的加入对该合金的记忆特性也没有明显影响.

由于弯曲变形后半圆曲率半径很小且达到的表面应变变量不很大(当然更因未达到 A_s 点), 100 ℃ 以下难以观察到明显的半圆形向圆弧形的变化,说明此时变形薄带几乎无应变回复;温度超过 100 ℃ 后,可见半圆形缓缓向圆弧变化,说明此时已出现应变回复;当温度超过 120 ℃ 时,圆弧曲率半径明显增大至 5 mm 左右,说明此时变形薄带的应变回复率已达 50%;继续升温至 150 ℃ 的过程中,圆弧曲率半径继续增大,到 150 ℃ 时约达 10 mm,说明此时变形薄带的应变回复率已达到 70%;温度超过 150 ℃ 后,圆弧曲率半径基本没有变化,直至 200 ℃ 时仍未观察到进一步的明显应变回复.

图 1 是上述应变回复过程的图示.此过程中薄带的形状回复超前于逆马氏体相变起因于其在无外力约束情况下受热应力影响.

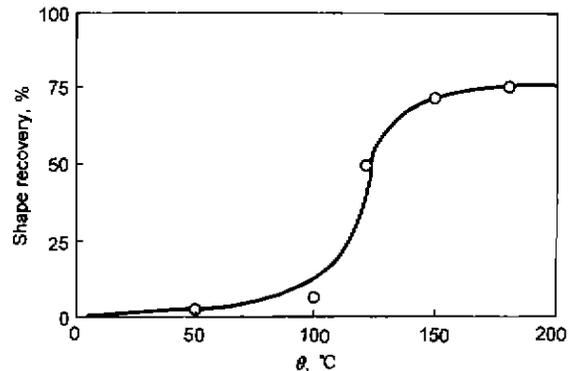


图 1 弯曲动态应变回复过程图示

Fig.1 Dynamic curve of shape recovery course for rapidly solidified Ni₆₁Al₂₄Mn₁₅ ribbon

2.2.2 拉伸动态分析 图 2 给出拉伸变形后残余塑性应变量为 (约为 0.45%) 恒定下的 No.6 薄带由室温升温到 300 ℃ 的应力-温度曲线.此时样品的应力回复约为 5.5 MPa,且应力明显回复的起始温度约为 200 ℃,与样品的相转变点一致.图 2 中亦给出了另一 No.6 薄带样品在室温时预拉伸至出现较明显塑性变形处(应力为 3.4 MPa,应变为 0.78%),在恒定于此应力状态下由室温

升温到 300 °C 的应变 - 温度曲线. 从图可见, 此时应变回复约为 0.6%, 且也是于相转变温度处 (约 200 °C) 应变开始明显回复. 故此应力 - 应变回复源自样品的形状记忆

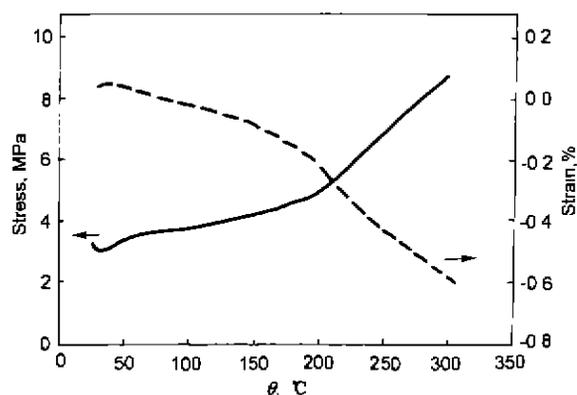


图 2 No.6 薄带的应力 - 温度及应变 - 温度曲线

Fig.2 Stress-temperature and strain-temperature curves of No.6 ribbon

效应. 所以, 此薄带的形状记忆效应可以更广泛地开发应用于智能材料与结构系统.

2.3 薄带的高温 X 射线衍射分析

图 3a,b 分别是 No.1 和 No.6 薄带不同温度时的 X 射线衍射谱. 由于 No.6 薄带的形状记忆效应与 No.1 的几乎相同, 为了节省实验时间, 图 3b 的 No.6 薄带高温 X 射线衍射谱只限于主峰区域 ($40^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$).

从图 3a 中的初始室温衍射谱可见, 此时合金薄带中含 3 种相结构: 面心立方 (fcc)、密排六方 (hcp) 两种结构的马氏体相和体心立方 (bcc) 结构的残留母相.

升温时严密监测两主峰 (因为面心立方结构相和密排六方结构相主峰重合) 的强度变化. 在 190 °C 以下, 未见两主峰强度有明显的相对变化. 可见合金薄带的 A_1 点在 190 °C 左右, 这与 DSC 测得的结果相符.

升温到 200 °C 时, 两主峰相对强度已较初始室温谱线的相对强度发生了明显变化: 110_{bcc} 峰强度增大, 而 111_{fcc} 和 0002 共同峰强度减小, 且 200_{bcc} 和 211_{bcc} 峰

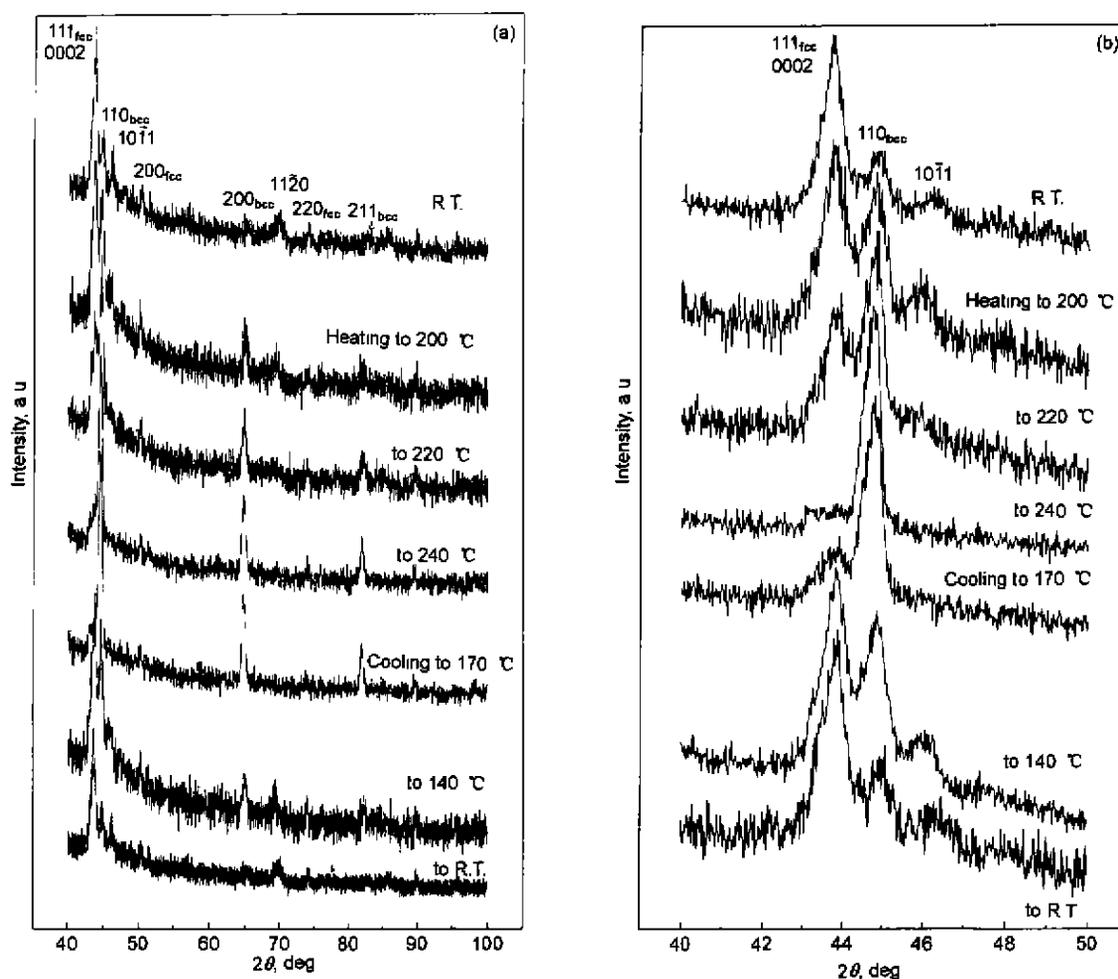


图 3 No.1 和 No.6 薄带不同温度时的 X 射线衍射谱图

Fig.3 X-ray diffraction patterns of No.1 (a) and No.6 (b) ribbons heating to different temperatures and cooling to room temperature

已显凸出, 220_{fcc} 峰近于消失, $11\bar{2}0$ 峰强度减弱, 说明此时马氏体已部分转变为母相。

升温到 $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 110_{bcc} 峰强度已超过 111_{fcc} 和 0002 共同峰强度, 且 $10\bar{1}1$ 和 $11\bar{2}0$ 峰近于消失, 说明此时马氏体相已大量转变为母相。

升温到 $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 111_{fcc} 和 0002 共同峰近于消失, 谱线中基本只存在母相衍射峰, 说明此时马氏体相已基本转变为母相, 且其结构与室温时残留母相的结构相同, 合金薄带的 A_f 点约为 $240\text{ }^{\circ}\text{C}$, 与 DSC 测得的结果相符。

随后, 由 $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ 开始降温并严密监测 110_{bcc} 峰周围有无新峰凸出, 在 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上未见新峰凸出, 可见合金薄带的 M_s 点在 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右, 与 DSC 测得的结果相符。

降温到 $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 原 111_{fcc} 和 0002 共同峰处有新峰明显凸出, 说明母相已发生马氏体相转变。

降温到 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 原 111_{fcc} 和 0002 共同峰处新峰的强度已超过 110_{bcc} 峰的强度, 且原 200_{fcc} , $10\bar{1}1$ 和 $11\bar{2}0$ 峰处有新峰明显凸出; 母相衍射峰的强度都大大减弱, 综合以上现象说明: 母相发生马氏体相变仍得到面心立方和密排六方两种结构的马氏体相, 冷却时合金薄带相结构也回复。

最终, 从降温到室温时的衍射谱线可见, 此时谱线特征和最初室温谱线基本相同, 合金薄带的相结构完全回复。

图 3b 的谱线特征与图 3a 的基本相同, 故本文不再赘述。

图 4a 是 No.2 薄带不同温度时的 X 射线衍射谱图。其中, 初始室温衍射谱证明, 样品中含密排六方和面心立方两种结构的马氏体相; 升温到 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 已有体心立方结构的母相析出; 继续升温到 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 密排六方结构的马氏体相明显发生了向母相的转变; 升温到 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 样品中仍有大量的面心立方结构马氏体相, 而密排六方结构的马氏体相已全部转变; 降温到室温时, 母相全部转变成了面心立方结构的马氏体相及少量密排六方结构的马氏体相。从图可见, 虽然 No.2 薄带的室温相只有马氏体相而不是像 No.1 和 No.6 薄带一样还包含残余母相, 且其升降温时亦发生了热弹性马氏体可逆相转变, 但由于此相变过程中面心立方结构的马氏体相并未发生向母相的完全转变而是始终大量存在, 故真正发生热弹性马氏体相变的份额并不大, 其形状记忆回复率自然也没有像预想的那样较室温相中含有母相的 No.1 和 No.6 薄带有较大的提高, 相反, 具有较低的回复率。

图 4b 是 No.3 薄带不同温度时的 X 射线衍射谱。其中, 初始室温衍射谱中也是无体心立方母相谱峰, 只有密排六方和面心立方两种结构的马氏体相; 升温到 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 原最强主峰处出现明显肩冲, 说明母相开始析出; 升温到 $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 只有体心立方和面心立方两种结构相存

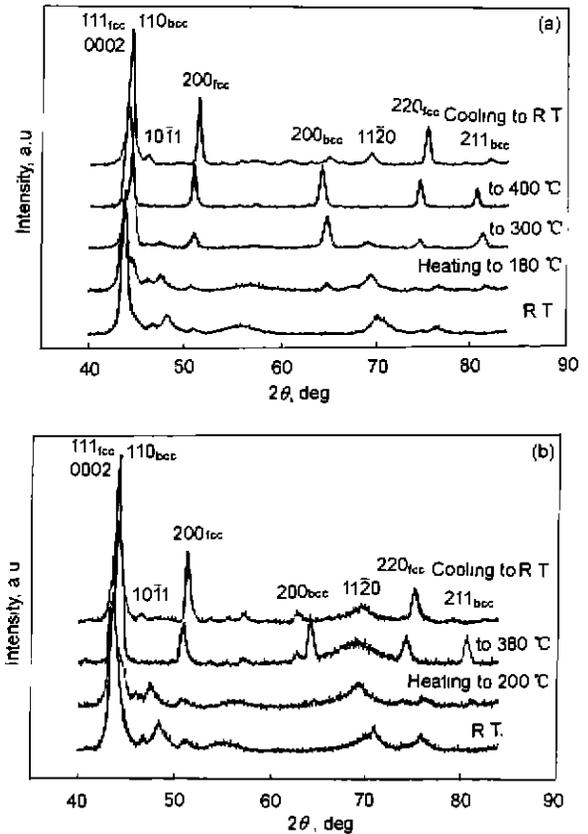


图 4 No.2 和 No.3 薄带不同温度时的 X 射线衍射谱
Fig.4 X-ray diffraction patterns of No.2 (a) and No.3 (b) ribbons under different temperatures

在, 说明密排六方结构的马氏体相转变成了母相; 待降温到室温时, 仅有面心立方结构马氏体相存在, 说明母相冷却转变得到的马氏体为面心立方结构而非密排六方结构, 可见, No.3 薄带升降温时的相转变特征和 No.2 的相同, 故 No.3 薄带的形状记忆回复率也因面心立方马氏体相的始终存在而未得到提高。

图 5a,b 分别为 No.4 和 No.5 薄带不同温度时的 X 射线衍射谱。由图可见, No.4 和 No.5 薄带在升降温过程中也发生了热弹性马氏体可逆相转变, 且高温时马氏体相都转变成了母相, 在此情况下薄带因氧化严重而无法塑性变形, 故未观测到形状记忆回复现象。

2.4 薄带的高温透射电镜观察

取一小片 No.1 薄带经离子减薄穿孔后, 通过透射电镜 (TEM) 观察其室温相和高温母相的微观形貌, 并通过选区电子衍射分析其结构。

图 6 为室温下 No.1 薄带晶粒组织的微观形貌。从图可见, 快速凝固 $\text{Ni}_{61}\text{Al}_{24}\text{Mn}_{15}$ 高温形状记忆合金薄带的晶粒组织明显细化, 晶粒尺寸平均约为 $0.3\text{ }\mu\text{m}$, 这显然是合金薄带的变形性能得以改善从而显示出形状记忆效应的主要原因。在室温电镜观察和分析过程中发现, 密排

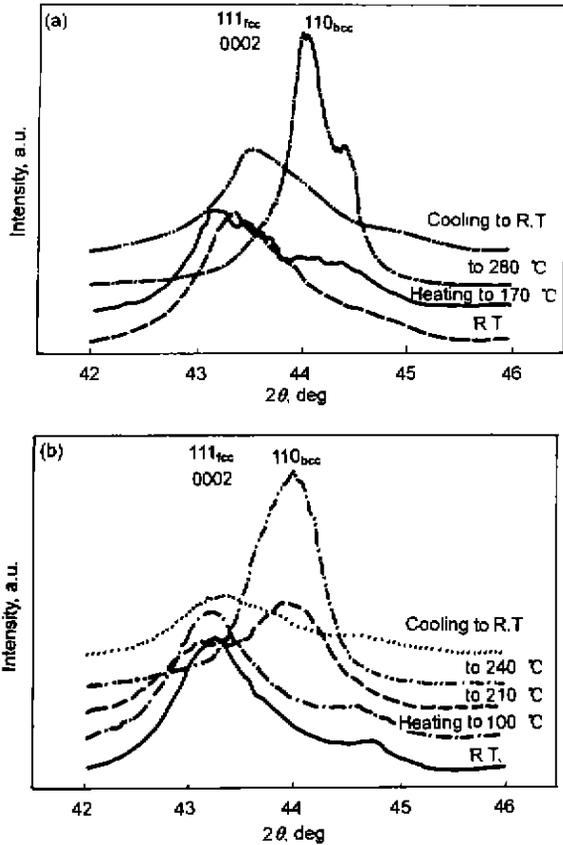


图 5 No.4 和 No.5 薄带不同温度时的 X 射线衍射谱
Fig.5 X-ray diffraction analysis on No.4 (a) and No.5 (b) ribbons under different temperatures

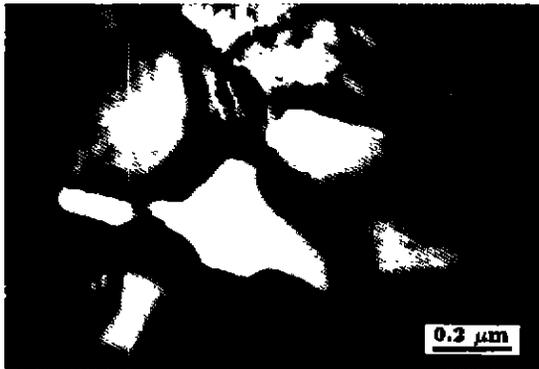


图 6 No.1 薄带室温时的晶粒组织
Fig.6 TEM image of grain structure of No.1 ribbon at room temperature

六方结构相出现的几率比较大，这与 X 射线衍射的结果是一致的。

图 7 为升温到 250 °C 左右 No.1 薄带中的体心立方母相的微观形貌及其选区电子衍射图。在高温电镜观察和分析过程中只发现体心立方结构相，这与高温 X 射线衍射的结果一致。说明此时马氏体相确实完全转变成了高温母相。在升温过程中密切注意样品变化，发现其成像衬度

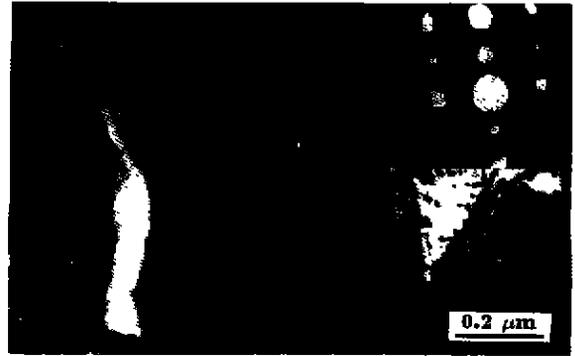


图 7 No.1 薄带的高温体心立方母相
Fig.7 TEM image and EDP of bcc parent phase of No.1 ribbon at 250 °C

发生变化。到 250 °C 左右时样品像才趋于稳定。这说明升温时样品中确实有相变发生，正是相变引起的点阵改变导致样品成像衬度的变化。

图 7 右上角 [011] 晶带选区电子衍射花样的超点阵斑点与所观测的母相的结构有序化有关，这说明虽然薄带呈统计性结构无序态 (X 射线衍射证明)，但仍有一些晶粒呈结构有序态 [8,9]。

3 结论

(1) 快速凝固工艺制得的 Ni₆₁Al₂₄Mn₁₅ 高温形状记忆合金薄带的塑韧性得到显著提高。主要原因是晶粒组织的明显细化。

(2) 薄带拉伸和弯曲变形后的加热过程中都呈现明显的高温形状记忆回复功能，且其不仅表现于较大的应变回复率，而且表现于拉伸实验中测定的应力回复。

(3) 薄带室温相结构与合金成分关系较大。当合金中 Mn 含量 (原子分数，下同) 低于 Al 含量时，No.1 和 No.6 薄带呈室温三相结构，包括面心立方和密排六方两种结构的马氏体相以及体心立方结构的残余母相；随着 Mn 含量增大并超过 Al 含量，No.2—No.5 薄带中将不含体心立方结构的残余母相，而只含面心立方和密排六方两种结构的马氏体相，呈两相结构。

(4) 薄带的高温 X 射线衍射及 TEM 分析证明，其形状记忆效应与热弹性马氏体相变密切相关且它们都受合金成分影响。No.1 和 No.6 薄带中的面心立方和密排六方两种结构马氏体相不仅能逆转变得到体心立方结构的母相，而且能从母相完全转变回各自结构马氏体相；No.2 和 No.3 薄带中只有密排六方结构马氏体相完全转变成体心立方结构母相，而母相却不能转变回密排六方结构马氏体相，只能转变得面心立方结构马氏体相；No.4 和 No.5 薄带中能发生完全热弹性马氏体可逆相转变。

(5) No.2 和 No.3 薄带未发生完全热弹性马氏体可逆相转变。No.4 和 No.5 薄带氧化严重，它们的形状记

忆性能都不及 No.1 和 No.6 薄带的形状记忆性能。

在本工作中, 蒋有荣帮助制备了 TEM 样品, 薛淑娟参与了 DSC 分析测试, 谨致谢忱。

参考文献

- [1] Zou M. *Nucl Power Eng*, 1999; 20: 155
(邹 岷. 核动力工程, 1999; 20: 155)
- [2] George E P, Liu C T, Horton J A, Sparks C J, Kao M, Kunsmann H, King T. *Mater Charact*, 1994; 32: 139
- [3] Khadkikar P S, Locci I E, Vedula K, Michal G M. *Metall Trans*, 1993; 24A: 83
- [4] Potapov P L, Polyakova N A, Udovenko V A, Svistunova E L. *Z Metallkd*, 1996; 87: 33
- [5] Furukawa S, Inoue A, Masumoto T. *Mater Sci Eng*, 1988; 98: 515
- [6] Beyer J, Mulder J H. *Mater Res Soc Symp Proc*, 1995; 360: 443
- [7] Kainuma R, Nakano H, Oikawa K, Ishida K, Nishizawa T. *Mater Res Soc Symp Proc*, 1992; 246: 403
- [8] Zou M, Zhang C L, Liu M Z, Dai S H, Zhu X Q, Sheng Z Q. *Nucl Power Eng*, 1997; 18: 505
(邹 岷, 张春玲, 刘民治, 戴受惠, 朱兴权, 盛钟琦. 核动力工程, 1997; 18: 505)
- [9] Zou M, Zhang C L, Liu M Z, Dai S H, Xue S J, Peng Q. In: Chu Y Y, Otsuka K eds., *Proc China-Japan Bilateral Symp Shape Memory Alloy*, Beijing: International Academic Publishers, 1997: 215