

# (SIM + SME) 训练方法中的 Cu-Zn-Al 合金 形状记忆效应研究

黄婉霞<sup>1</sup>, 宋之敏<sup>2</sup>

(1. 四川大学 材料科学与工程学院, 四川 成都 610065; 2. 四川大学 分析测试中心, 四川 成都 610065)

**摘要:** 研究了(SIM + SME)训练法中的 Cu-Zn-Al 合金单向形状记忆效应  $\eta_o$  和双向形状记忆效应  $\eta_r$ 。结果表明: 随训练次数增加, 位错增加, 晶格原子有序度降低, 单向形状记忆效应先急剧下降, 然后缓慢下降和趋于稳定。基本稳定时的单向形状记忆效应不到初时值的 50%。伴随位错增加, 引入更多择优取向位错, 促使形成更多择优取向马氏体, 导致双向形状记忆效应急剧上升, 训练 9 次之内出现峰值, 然后缓慢上升和趋于稳定。基本稳定时的双向形状记忆效应相当于峰值的 64% ~ 88%。同时, 随训练次数增加, 单向记忆的动作敏感性下降, 然后趋于稳定。与初期动作敏感性值相比, 1 号合金基本稳定时下降 58%。在元件设计中应注意动作敏感性下降问题和形状记忆效应下降问题。

**关键词:** Cu 基形状记忆合金; (SIM + SME) 训练法; 形状记忆效应; 记忆动作敏感性

**中图分类号:** TB381      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1005-5053(2004)05-007-04

由于其独特的形状记忆性能, 形状记忆合金集感知和驱动力为一身, 作为智能材料, 在航空航天工业、核工业和普通工业都占有特殊地位。其中, Cu 基形状记忆合金具有成本低廉、制造加工容易、热导率高、相变点可在 -100 ~ 100℃ 范围内调节等优点, 更具有实用化意义和受到重视。

目前获得记忆效应的训练方法较多, 有: (1) 马氏体训练法(也称 SME 训练法, 在 MS 温度以下形变, 加热到母相后, 冷却。如此反复训练); (2) 应力诱发马氏体(SIM)训练法(在 MS 温度以上的母相形变, 冷却后, 加热到母相。如此反复训练); (3) 恒应力诱发马氏体(SSIM)训练法; (4) 其它方法(析出相、冷加工等)。也可两个或两个以上方法同时使用。本工作研究了同时使用 SIM 和 SME 训练的(SIM + SME)训练法对 Cu-Zn-Al 合金单向形状记忆效应  $\eta_o$  和双向形状记忆效应  $\eta_r$  的影响, 以增加对 Cu-Zn-Al 形状记忆合金的认识及有助于实际使用。

## 1 实验方法

### 1.1 试样制备与处理

将一号电解铜(Cu + Ag < 99.95%)、一号锌

(含 Zn < 99.99%) 和一级铝(含 Al < 99.99%) 在中频感应炉内, 分别熔炼为表 1 中几个成份的合金铸锭。

表 1 试样化学成份和相变点  
Table 1 The composition and phase transformation temperature of the alloys

Alloys	Zn /wt%	Al /wt%	Cu /wt%	$M_f$ /°C	$M_s$ /°C	$A_s$ /°C	$A_f$ /°C
1	23.86	4.35	Bal.	38	61	61	68
2	23.86	4.33	Bal.	41	66	53	70
3	26.00	4.00	Bal.	38	66	65	79
4	23.87	4.32	Bal.	38	82	54	80

经均匀化处理、锻造、轧制、冷拔等工序加工成 1mm × 2mm × 110mm 的试样。

试样热处理加热温度增高, 晶粒尺寸增加,  $M_s$  等相变点升高, 同时, 加热温度增高易导致 Cu 基合金粗大, 损害加工性能和机械性能。时效可导致溶质原子偏聚或其它相析出, 使有序度降低<sup>[1]</sup>, 损害形状记忆效应, 也可改变和稳定  $M_s$  等相变点和形状记忆效应<sup>[2]</sup>。训练热循环温度不能高于时效温度, 以避免时效无效和形状记忆训练导致  $M_s$  等相变点和形状记忆效应变化太大, 难以稳定和控制, 因

收稿日期: 2003-08-06; 修订日期: 2003-11-16

基金项目: 国家自然科学基金(59972066)资助项目

作者简介: 黄婉霞(1970-), 女, 博士, 教授

通讯联系人: 宋之敏(1957-), 男, 硕士, 教授。

而采用热处理制度为 800℃ 保温 5min, 然后淬入室温油中, 再立即加热到 150℃, 进行 30min 时效处理, 再淬入水中。

### 1.2 相变点测试

相变点用示差扫描量热法 (DSC) 测试, 测定值见表 1。

### 1.3 (SIM + SME) 形状记忆训练及测试方法

在角度仪进行形状记忆训练及测试。角度仪工作示意图如图 1。训练及测试流程: 在沸水中 (高于试样  $A_f$  温度) 将试样缓慢均匀地弯曲到 90° 稳定 2min → 保持约束, 将试样从沸水中取出, 在空气中冷却, 试样温度接近室温时, 放入室温水 2min (为保证冷却最终温度稳定) → 放开约束, 试样回复到上  $\angle A$  处稳定 2min → 将试样放入沸水中, 发生单向记忆, 回复到  $\angle B$  处稳定 2min → 将试样放入室水中, 发生双向形状记忆, 回复到  $\angle C$  处稳定 2min。如此循环 100 次, 每次分别记录  $\angle A$ ,  $\angle B$ ,  $\angle C$ 。

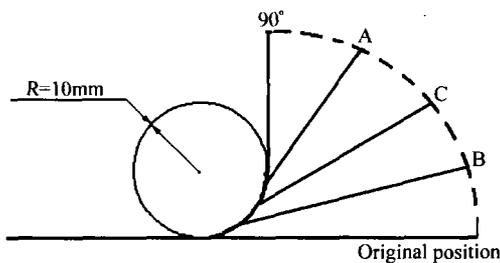


图 1 角度仪工作示意图

Fig. 1 Sketch of angular instrument workht

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 对单向回复率 $\eta_0$ 的影响

单向回复率  $\eta_0$  公式:

$$\eta_0 = (\angle A - \angle B) / \angle A \quad (1)$$

按照公式(1)计算出的单向回复率测试数据结果如图 2。图 2 表明: 随训练次数增加, 单向回复率先急剧下降, 然后缓慢降低和趋于稳定。而训练次数 100 时的双向形状记忆效应基本稳定, 此时 1~4 号合金单向形状记忆效应相当于初时值的 47%, 41%, 24% 和 29%。

(SIM + SME) 训练法虽然是在母相状态变形, 但训练应变 (本文训练应变为 4%) 导致位错增殖, 位错滑移区域原子排列有序性被破坏<sup>[3]</sup>, 有序晶格原子百分数不断降低使单向形状记忆下降。J. Perkin 等的研究也证明<sup>[4]</sup> 这种方法训练引入位错, 并阻止马氏体向母相转变。有的研究工作者指出, 位

错运动使有序度下降, 从而使母相弹性极限下降, 这使相变时所需自由能增加, 从而使热弹性马氏体热弹性马氏体减少<sup>[5]</sup>, 残余母相增加, 导致  $\eta_0$  下降。这从另一角度解释了位错引入使  $\eta_0$  降低的原因。同时, 热循环也可使位错增殖, 有序度降低<sup>[2,3]</sup>, 也对  $\eta_0$  的下降起作用。但相对形变引入的位错, 热循环引入的位错较少。所以, 训练中  $\eta_0$  下降的规律是由训练中的变形循环和热循环共同引起的。并且位错增殖随训练次数也呈先快后慢的规律, 所以单向回复率先急剧下降, 然后缓慢降低和趋于稳定。

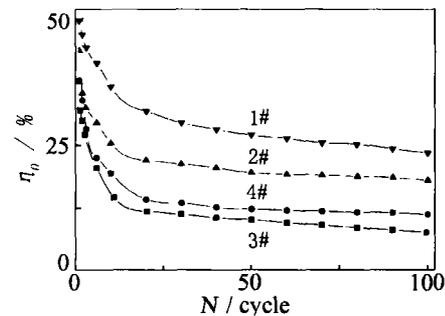


图 2 (SIM + SME) 训练对单向回复率  $\eta_0$  的影响

Fig. 2 The relationship of  $N$  and  $\eta_0$  after (SIM + SME) training

### 2.2 对双向回复率 $\eta_T$ 的影响

双向回复率  $\eta_T$  公式:

$$\eta_T = (\angle C - \angle B) / \angle A \quad (2)$$

测试数据按照公式(2)计算出的双向回复率结果如图 3。

图 3 表明: 随训练次数  $N$  增加, 双向回复率先急剧上升到一个极大值, 然后下降, 趋于稳定。峰值约出现在 6~9 训练次数。而训练次数 100 时的双向形状记忆效应基本稳定, 此时 1~4 号合金双向形状记忆效应相当于峰值的 78%, 88%, 67% 和 64%。

训练中取向有利的晶粒内首先发生塑性变形而产生位错, 随着训练次数的增加, 位错密度增加, 这些位错加热到  $A_f$  温度以上, 不随马氏体消失而消失<sup>[6]</sup>。在冷却中母相向马氏体转变时, 这些择优取向的位错所形成的应变场, 将促使形成能缓和其应变场的择优取向马氏体<sup>[7]</sup>, 从而呈现双向形状记忆效应。由金相观察可知未经训练的试样中马氏体呈杂乱分布 (图 4), 而经训练后的试样, 马氏体板条变细且取向整齐一致 (图 5)。在训练初期位错增殖较快。所以双向形状记忆效应也增加较快。随着训练次数增加, 位错之间产生交互作用, 产生固定位错

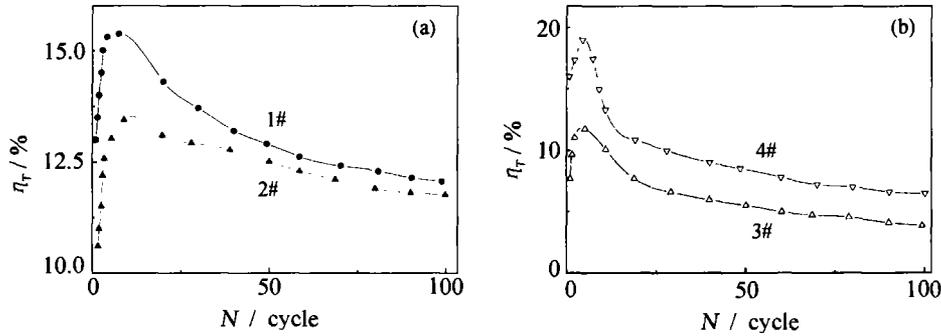


图 3 (SIM + SME) 训练对双向回复率  $\eta_T$  的影响

Fig. 3 The relationship of training times  $N$  and  $\eta_T$  after (SIM + SME) training

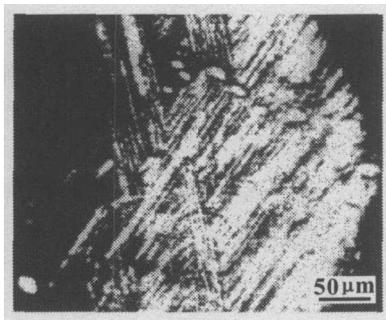


图 4 试样训练前显微组织

Fig. 4 The microstructure before training

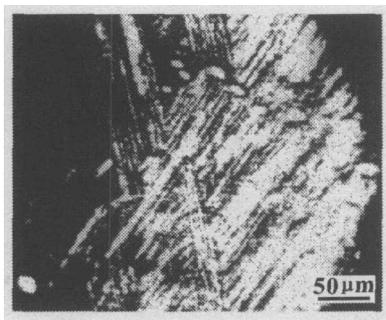


图 5 试样训练后显微组织

Fig. 5 The microstructure after training

或位错缠结等,使其择优取向下降,也使热弹性马氏体减少,残余母相增加,母相→马氏体转变能力下降,即导致双向形状记忆效应下降。同时,由于材料内部还有位错以外的其它明显缺陷,如杂质和轧制中产生的织构等。训练初期,位错与这些缺陷无明显交互作用,主要还是表现为择优取向位错引起双向形状记忆效应增加。但是,当位错增加并运动到与这些缺陷发生交互作用时,破坏了位错的择优取向,使马氏体择优长大被破坏。这种影响加上位错之间本身交互作用和位错减低晶格完整性及有序度和母相与马氏体共格性,最终使双向形状记忆效应

突然下降,出现尖锐极值的情况。

### 2.3 对单向记忆动作敏感性的影响

动作敏感性是指形状记忆过程中记忆动作对温度的反应情况,用偏转角-温度(表征马氏体→母相相变)曲线中间段斜率  $K$  来表征,因为曲线中间段热弹性马氏体→母相相变最剧烈。SIM + SME 训练的偏转角-温度曲线如图 6 所示。训练次数  $N$  与斜率  $K$  之间的关系如图 7 所示。

热弹性马氏体转变时,冷到  $M_s$  温度下形成马氏体后,马氏体区并不立即长大到极限尺寸,而是随温度降低,不断长大。反之,当加热时,马氏体区随温度上升不断缩小,最终全部转变为母相。宏观上看,热弹性马氏体变化速度与温度变化同步,性能上表现为记忆动作随温度同步变化。图 6 反映此规律。但我们可看出记忆动作与温度之间并不是一直呈直线关系,而是先缓慢动作(这一阶段很短或几乎消失),再以几乎恒定的快速率动作(这一阶段是变化的主要过程),再缓慢动作直到记忆动作恒定。这与热弹性马氏体含量随温度的变化趋势是一致的。这里热弹性马氏体含量多少表现为记忆动作大小。

图 6 和图 7 表明:随训练次数增加,单向记忆动作敏感性不断降低,先急剧下降,然后缓慢下降和趋于稳定。这也是由于位错的引入,阻碍了热弹性马氏体转变为母相。训练次数 100 时的单向形状记忆效应动作敏感性趋于稳定,此时与初期值相比,动作敏感性下降 58%。动作敏感性在形状记忆合金实用化中是一个重要的参数,特别在速动元件的设计和运用中。从上面的分析可知,如元件使用中有塑性变形,应考虑到动作敏感性的下降问题。在单向回复率能保证的前提下,为得到稳定的动作敏感性,可进行与实际使用情况相同的形变训练,得到稳

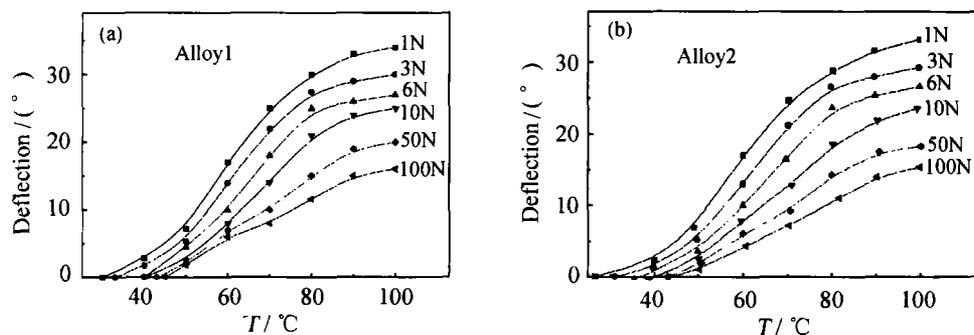
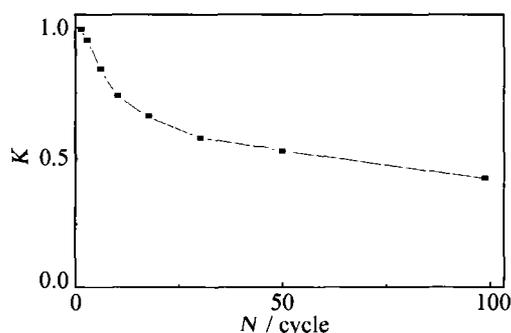


图6 (SIM + SME)训练后偏转角与温度关系

Fig. 6 The relationship of temperature and deflection after (SIM + SME) training

图7 1#合金训练次数  $N$  与动作敏感性 (斜率  $K$ ) 的关系曲线Fig. 7 The relationship of training times  $N$  and shape memory sensitivity on alloy 1#

定的单向记忆动作敏感性后,再用于设计和使用的。

### 3 结论

(1) SIM + SME 法训练中,单向形状记忆效应随训练次数的增加,都先急剧下降,然后缓慢下降,趋于稳定,而训练次数 100 时的双向形状记忆效应基本稳定,此时单向形状记忆效应不到初时值的 50%。

(2) SIM + SME 法训练中,随训练次数的增加,双向形状记忆效应都先急剧上升,然后下降,趋于稳定,出现极大峰值。此峰值出现在 10 训练次数以内。而训练次数 100 时的双向形状记忆效应基本稳定,此时双向形状记忆效应相当于峰值的 64% ~ 88%。

(3) 随训练次数增加,单向记忆的动作敏感性下降,然后趋于稳定。训练次数 100 时的动作敏感性趋于基本稳定,此时与 1#合金初期动作敏感性值相比下降 58%。

(4) 在元件设计中应根据用途,注意和利用双向形状记忆效应峰值及急剧下降问题、单向形状记忆效应急剧下降问题,尤其是动作敏感性下降问题。

#### 参考文献:

- [1] 漆睿,江伯鸿,徐祖跃. 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,1988,24A(4): 228 - 235.
- [2] 舟久保,熙康. 形状记忆合金[M]. 北京:机械工业出版社,1992. 94 - 139.
- [3] 时其铨,张建新,朱瑞富,等. CuZnAl 合金在热循环和时效过程中的记忆衰减[J]. 功能材料,1994. 25(1):66 - 70.
- [4] PERKINS Jeff, SPONHOLZ R O. Stress-induced martensitic transformation cycling and two-way shape memory training in Cu-Zn-Al alloys[J]. Metall Trans(A), 1984, 15(2): 313 - 321.
- [5] 徐祖跃. 马氏体相变与马氏体[M]. 北京:科学出版社, 1980. 492 - 524.
- [6] TADAKI T, OTSUKA K, SHIMIZU K. SShape memory alloys[J]. Ann Rev Mater Sci, 1988, 18:25 - 45.
- [7] 杨建华,刘彩虹,赵连城,等. Cu-Al-Zn-Ni 合金马氏体形态和晶体结构对伪弹性的影响[J],金属学报, 1987,6: 470 - 475.

(下转第 14 页)

-40℃时夏比冲击功达 168J,在 -60℃时才降低到 64J。高温性能试验在 600℃时断面收缩率和延伸率明显升高,因此具有较好的高温性能。

(4)400℃时高温疲劳强度仅比室温疲劳强度降低 20MPa,说明 25Cr3MoA 钢具有较好的抗高温疲劳性能。

#### 参考文献:

[1] 颜鸣皋. 中国航空手册(结构钢·不锈钢)[M]. 北京:

中国标准出版社,1988.

[2] 赵振业. 合金钢设计[M]. 北京:机械工业出版社,1999. 96-108;119-154.

[3] 许昌淦,周鹿宾. 合金钢与高温合金[M]. 北京:北京航空航天大学出版社,1993.

[4] 吴承建. 金属材料学[M]. 北京:冶金工业出版社,2001.

[5] 宋九余. 金属材料的设计、选用与预测[M]. 北京:机械工业出版社,1998.

[6] 崔忠圻,刘北兴. 金属学与热处理[M]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,1998.

## Research of structure and properties of alloy bar 25Cr3MoA for aeroengine

CHI Xiu-bin<sup>1,2</sup>, ZOU Tian-lai<sup>2</sup>, CHEN Si-lian<sup>3</sup>, LIU Chun-ming<sup>1</sup>

(1. School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China; 2. Benxi Iron & Steel(Group) Corp. LTD, Benxi 117000, China; 3. Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China)

**Abstract:** Effect of heat treatment on structure and properties of steel 25Cr3MoA has been studied. The results shows that the structure of steel 25Cr3MoA remelted by electroslag process was homogeneous. Low temperature impact toughness after by process WS9-6001 was better than those of other groups. There was no way to convert Aki into Akv.

**Key words:** 25Cr3MoA alloy; alloy; microstructure; property

\* \* \* \* \*

(上接第 10 页)

## Research on shape memory effects in Cu-Zn-Al alloys by (SIM + SME) training method

HUANG Wan-xia<sup>1</sup>, SONG Zhi-min<sup>2</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, China; 2. Analytical Testing Center, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

**Abstract:** Shape memory effects on Cu-Zn-Al alloys trained with (SIM + SME) shape memory training method have been investigated. The results show that one-way shape memory effect  $\eta_0$  firstly decreases rapidly, then slowly and finally keeps stable with the increasing of the training cycle where a large amount of dislocation slip movement and dislocation are produced. The  $\eta_0$  arriving at stable is less than the 50% of original  $\eta_0$ . However the two-way shape memory effect  $\eta_T$  firstly increases rapidly to a peak value at training cycle 10, then decreases slowly and finally keeps stable. The  $\eta_T$  up to 64% ~ 88% of peak value. In the same time, shape memory sensitivity deteriorates after (SIM + SME) training. The shape memory sensitivity at stability declines the 58% of original value. The deteriorations of shape memory effect and shape memory sensitivity after training should be paid great attention during designing of shape memory device.

**Key words:** Cu-based shape memory alloy; (SIM + SME) training method; shape memory effect; shape memory sensitivity