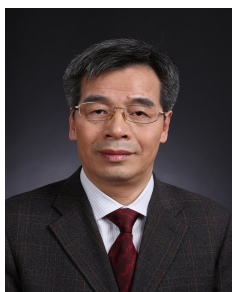


高性能 Cu 基形状记忆合金组织设计研究进展

黄海友¹, 王伟丽¹, 刘记立², 谢建新^{1,2}

(1. 北京科技大学 现代交通金属材料与加工技术北京实验室, 北京 100083)

(2. 北京科技大学 新金属材料国家重点实验室, 北京 100083)



谢建新

摘要: Cu 基形状记忆合金以其良好的形状记忆性能、优秀的导电导热性能、相变温度可调范围宽以及价格低廉等诸多优点, 成为具有重要发展前景的一类形状记忆合金。但普通多晶组织 Cu 基形状记忆合金在应用时存在塑性差、易发生晶界开裂、疲劳寿命短、马氏体相变临界应力低等问题, 严重制约了其应用范围, 通过合理的组织设计可有效解决这些问题。综述了近年来高超弹性、高马氏体相变临界应力 Cu 基形状记忆合金组织设计方面的研究进展。研究发现, 按照获得具有高相变应变的晶粒取向、获得大的晶粒尺度、获得平直的低能晶界等组织设计原则制备的竹节晶组织和柱状晶组织 Cu 基形状记忆合金的超弹性可达到 7% 以上。再经热处理析出贝氏体强化相后, 可获得超弹性大于 5%, 马氏体相变临界应力大于 650 MPa 的优秀性能。

关键词: 综述; Cu 基形状记忆合金; 组织设计; 超弹性; 贝氏体

中图分类号: TG139.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2016)11-0835-08

Progress on Microstructure Design of High Performance Cu-Based Shape Memory Alloys

HUANG Haiyou¹, WANG Weili¹, LIU Jili², XIE Jianxin^{1,2}

(1. Beijing Laboratory of Metallic Materials and Processing for Modern Transportation, Beijing 100083, China)

(2. State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Cu-based shape memory alloys (Cu-SMAs) have the broadest application prospect owing to their excellent shape memory properties, high electrical and thermal conductivities, wide adjustable range of transformation temperature, as well as low cost. However, the ordinary polycrystalline Cu-SMAs show poor ductility and fatigue life because of suffering from intergranular fracture and low transformation critical stress, which are serious obstacles to wide application of the Cu-SMAs. Fortunately, these issues could be solved well by microstructure design. This paper reviewed the major progress in microstructure design of the Cu-based SMAs with high superelasticity and high transformation critical stress in the recent years. The results indicate that according to some principles such as obtaining grain orientation with high phase transformation strain, increasing grain size, obtaining straight low-energy GBs, etc., high superelasticity of above 7% can be obtained in columnar-grained or bamboo-like-grained Cu-SMAs. Then, high superelasticity of above 5% and high transformation critical stress of above 650 MPa can be obtained through reasonable heat treatments.

Key words: review; shape memory alloy; microstructure design; superelasticity; bainite

1 前言

形状记忆合金 (Shape Memory Alloys, SMAs) 是一种集感知与驱动功能于一体的智能型功能材料。从 1932 年瑞典物理学家 Ölander 首次发现在低温下发生形变的 Au-Cd 合金, 加热后能够恢复其原来的形状^[1], 这个最早观察到形状记忆效应的报道开始, 人类对形状记忆合金的研究已经历了 80 多年的历史。Cu 基形状记忆合金具有形状记忆性能优良, 价格低廉 (只有 Ni-Ti 合金的 1/10)、

收稿日期: 2015-10-19

基金项目: 国家重点研发计划资助项目 (2016YFB0700505); 国家自然科学基金项目 (51574027); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目 (FRF-TP-14-089A2)

第一作者: 黄海友, 男, 1979 年生, 副研究员

通讯作者: 谢建新, 男, 1958 年生, 中国工程院院士, 博士生导师, Email: jxxie@mater.ustb.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2016.11.04

导电和导热性能良好、相变温度可调范围宽等诸多优点^[2],但在实际应用中,Cu 基形状记忆合金存在塑性差、易发生晶界开裂、疲劳寿命短、强度低等问题,严重制约了其可应用范围。

普通多晶组织 Cu 基形状记忆合金易发生晶界开裂的根源在于:①Cu 基形状记忆合金的弹性各向异性因子过大。例如 Cu-Al-Ni 和 Cu-Al-Mn 合金的弹性各向异性因子 $A=2C_{44}/(C_{11}-C_{12})\approx 13$ ^[3],Cu-Zn-Al 合金 $A=15$ ^[4],而 Ni-Ti 合金 $A=2$ ^[5],其中 C_{11} 、 C_{12} 和 C_{44} 为弹性刚度系数;②Cu 基形状记忆合金的马氏体相变应变具有强取向依赖性,当沿不同取向施加应力而诱发马氏体相变时,相变应变差能达到 8% 以上^[6-8]。大的各向异性因子和相变应变强取向依赖性的存在,造成不同取向晶粒间形变和相变极不协调。在晶界应变连续性条件的约束下,晶粒取向随机分布的普通多晶易在晶界处,特别是三叉晶界处产生大的应力集中,从而易引发晶界开裂^[8-10]。

正是由于上述问题的存在,导致普通多晶 Cu 基形状记忆合金的实际超弹性应变(仅有 3%~4%)、形状记忆效应、疲劳性能和加工性能远低于 Ni-Ti 基形状记忆合金,只能在较小的形状记忆应变和较低的循环次数条件下使用,极大限制了其优异的形状记忆性能的发挥^[6,7]。同时,普通多晶 Cu 基形状记忆合金较差的冷加工性能也增大了其加工成薄片、细丝及细管制品的工艺难度和成本,严重阻碍了 Cu 基形状记忆合金的发展与大规模应用。因此,提高 Cu 基形状记忆合金形变与相变协调能

力、降低晶界应力集中、提升晶界强度是改善多晶 Cu 基形状记忆合金使用性能和加工成形性能的关键。

2 组织因素对超弹性的影响

通过对多晶 Cu 基形状记忆合金的组织结构进行合理的设计,例如通过获得高取向组织,降低多晶晶粒间的取向差异,可以提高不同晶粒间的形变和相变协调性;通过改变晶界形貌,减弱晶界的约束作用,可以减少晶界应力集中等,可以有效的改善多晶 Cu 基形状记忆合金的使用性能和成形加工性能。为了获得高超弹性 Cu 基形状记忆合金的组织设计原则,首先需要明确各种组织因素(晶粒取向和尺寸,晶界形貌、面积、分布方向和类型等)对超弹性的影响规律和显著性。

2.1 晶粒取向

马氏体相变产生的相变应变决定了合金的超弹性应变和形状记忆可恢复应变的大小,它依赖于晶粒取向,具有强各向异性^[11]。采用晶体学唯象理论方法,通过对形状应变和点阵变形矩阵进行计算,就可以建立晶体学取向与超弹性应变之间的关系。图 1 是分别利用 Sachs 模型和 Taylor 模型计算的取向三角形表示的 Cu-Al-Mn 合金拉伸变形时 $\beta_1 \rightarrow \beta_1'$ 相变应变等高线图。Sachs 模型和 Taylor 模型的主要区别在于采用了不同的晶界约束条件,其中 Sachs 模型不考虑晶界约束^[12,13],而 Taylor 模型采用了完全晶界约束条件^[14-16]。

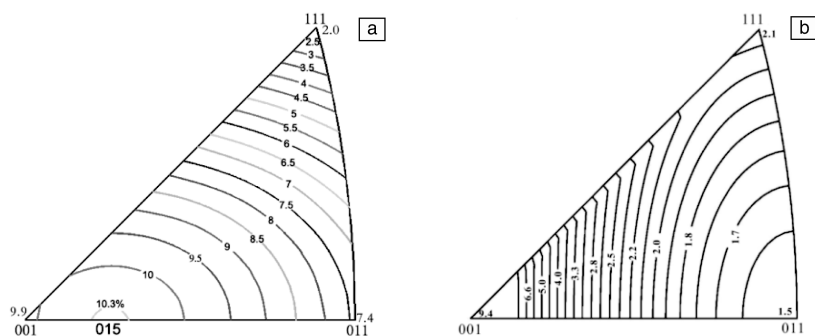


图 1 唯象理论方法计算的 Cu-Al-Mn 合金相变应变与晶体取向的关系: (a) Sachs 模型^[13], (b) Taylor 模型^[16]

Fig. 1 The relationship between the transformation strain of Cu-Al-Mn SMAs and crystallographic orientation calculated by phenomenological theory: (a) Sachs model^[13], (b) Taylor model^[16]

从图 1 可以看出,对于无晶界约束作用的 Sachs 模型,当拉伸轴取向为 $\langle 015 \rangle$ 时,相变应变达到最大值 10.3%;取向为 $\langle 111 \rangle$ 时,具有最小值 2.0%,两者相差 8.3%。而对于考虑完全晶界约束作用的 Taylor 模型,当组织取向沿 $\langle 001 \rangle$ 时,相变应变达到最大值 9.4%,当组织

取向沿 $\langle 011 \rangle$ 时,相变应变最小为 1.5%,两者相差 7.9%。无论采用哪种模型计算,都显示出晶粒取向对 $\beta_1 \rightarrow \beta_1'$ 相变应变的影响程度达到 8% 左右,因此,晶粒取向对合金的超弹性性能具有决定性影响。

除了理论计算,实验结果也证实了这一结论,如经

过轧制热处理 Cu-Al-Mn-Ni 板材, 沿着轧制方向 RD、宽度方向 TD 以及轧面内与 RD 成 45° 方向, 分别呈现 $\langle 110 \rangle$ 、 $\langle 111 \rangle$ 、 $\langle 102 \rangle$ 取向, 如图 2 所示, 在与 RD 成 45° 方向上可以获得 6.8% 的超弹性应变, 是 TD 方向超弹性应变(2%) 的近 3.5 倍^[13]。

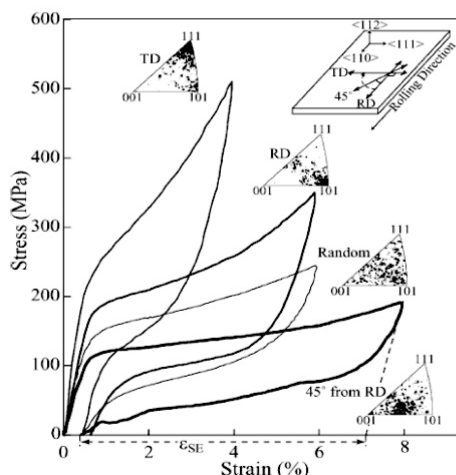


图 2 Cu-Al-Mn-Ni 轧制板材不同方向的超弹性应力-应变曲线^[17]

Fig. 2 Tensile stress-strain curves in the loading direction RD, 45° from RD and TD of the $(\text{Cu}_{73.5}\text{Al}_{17}\text{Mn}_{9.5})_{97}\text{-Ni}_3$ textured sheet^[17]

2.2 晶粒尺寸

形状记忆性能与晶粒尺寸密切相关^[18, 19]。例如, 晶粒尺寸 d 对相变温度具有明显影响, 当晶粒尺寸 d 大于 100 μm 时, 对马氏体相变开始温度影响很小, 而当 d 小于 100 μm 时, 包括 Cu-Al-Ni^[20] 和 Cu-Al-Mn^[21] 在内的大部分多晶形状记忆合金的马氏体相变开始温度随 d 的减小而降低。对于样品尺寸达到微米级的薄板或丝材, 除晶粒尺寸 d 外, 样品尺寸 t (圆柱试样的直径或板状试样的厚度) 对形状记忆合金的超弹性等性能的影响也很显著。为了便于讨论, 常采用归一化的晶粒尺度, 即以 d/t 作为特征参数来讨论形状记忆合金性能的尺寸效应。Sutou 等研究了晶粒尺度 d/t 在 0.05 ~ 6 之间的 Cu-Al-Mn 形状记忆合金线材试样^[22] 和 d/t 在 0.24 ~ 15.38 之间的 Cu-Al-Mn 形状记忆合金薄板试样^[23] 的形状记忆效应, 发现 t 不变时, 形状记忆性能随 d/t 的增大而提高。

随着晶粒尺寸的增大, 晶界面积减小, 晶界对马氏体相变的阻碍作用也相应降低, 从而有利于马氏体/母相界面移动, 因此超弹性性能提升。由于晶粒尺寸与晶界面积对超弹性的影响具有相同的机制, 所以更为详细的内容参见下文关于晶界面积的讨论。

2.3 晶界面积

在上文提到, 晶粒尺寸和样品尺寸对形状记忆合金的超弹性均有重要的影响, 因此, 为了更为准确的评价

晶界面积对超弹性的影响, 采用单位长度试样的总晶界面积与试样总表面积的比值 S_{gb}/S 作为特征参数来分析晶界面积对性能的影响规律。

图 3 总结了作者等人测量和文献报道的 Cu-Al-Mn SMAs 的性能数据^[13, 16, 23, 24] (合金成分范围: Al 为 16 at% ~ 20 at%; Mn 为 9 at% ~ 12 at%, 文献中一些添加了少量(总含量 < 2 at%) 对超弹性性能影响不大的 Co, B, Ni, Cr 等元素的合金数据也被统计。测试温度均在 $M_s + 50$ K 附近), 绘制了超弹性应变 ε_{SE} 与 S_{gb}/S 的关系图。从图 3 可以看出, 当合金组织从无晶界存在的单晶体, 变化到细晶组织, 晶界面积逐渐增加时, 合金的超弹性应变从 10.3% 逐渐下降至 2%。为了排除晶粒取向的影响, 采用无晶界约束的 Sachs 模型进行了计算, 计算出无晶界约束条件下随机取向组织的超弹性应变为 7.1%, 大量实验结果已证明 Sachs 模型可以对单晶体的超弹性应变进行很好的预测。因此晶界面积对超弹性应变的影响程度为 5.1%。

由图 3 还可以看出, 柱状晶 (Columnar Grain, 简称 CG) 组织试样的超弹性应变要高于具有相同 S_{gb}/S 值的竹节晶 (Bamboo-Like Grain, 简称 BLG) 组织和普通多晶组织试样, 这是因为柱状晶组织具有特殊的晶界形貌和晶界类型 (平直晶界形貌、小角晶界类型), 不同于竹节晶组织 (平直晶界形貌、大角晶界类型) 和普通多晶组织 (网状晶界形貌、大角晶界类型)。这一现象表明除晶界面积外, 晶界形貌和晶界类型对超弹性也具有重要影响。

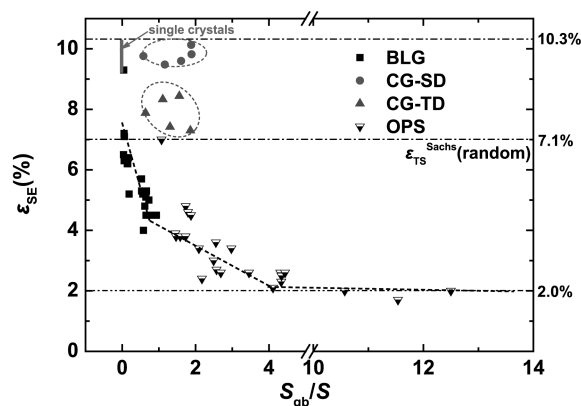


图 3 Cu-Al-Mn 形状记忆合金超弹性应变 ε_{SE} 与总晶界面积与试样表面积比值 S_{gb}/S 的关系^[25], (BLG: 竹节晶组织, CG: 柱状晶组织, OPS: 普通多晶组织; SD 和 TD 分别表示拉伸方向与柱状晶组织试样凝固方向平行和垂直)

Fig. 3 Variations of ε_{SE} versus S_{gb}/S in Cu-Al-Mn SMAs, where BLG: bamboo-like grain^[25], CG: columnar grain, OPS: ordinary polycrystal; SD and TD denote the tensile direction of the CG samples parallel and perpendicular to the solid direction

2.4 晶界形貌

普通多晶体在变形时晶界处有 5 个独立约束条件^[26-28], 需同时开动 5 个独立的滑移系才可协调其复杂的晶界变形。当合金所能开动的独立滑移系数目少于 5 个时, 多晶体就会表现出晶界变形不协调, 易导致应力集中, 甚至晶界开裂等问题。当晶界具有平直的形貌时, 如在竹节晶或柱状晶中, 变形时晶界处的约束条件减少至 3 个, 即只需开动 3 个滑移系就可保证良好的变形协调性。因此, 平直的晶界形貌有利于晶间协调变形。同样, 对于应力诱导相变材料, 平直的晶界形貌也有利于晶界两侧的晶粒协调发生形变和应力诱导相变, 降低由于晶界附近的应力集中引起晶间开裂的可能性^[29-35]。Ueland 等人^[29]详细研究了 Cu-Zn-Al 形状记忆合金在平直晶界处和三叉晶界处发生应力诱导相变的异同, 发现与容易产生应力集中的三叉晶界相比, 平直晶界可以提高合金的形状记忆性能。

2.5 晶界方向

对于平直晶界, 当平行于晶界方向受力时, 晶界受切应力作用, 在变形过程中, 切应力有利于晶界的纵向滑移, 从而抵消部分晶间变形不协调引起的应变差, 使得变形协调性增加; 当垂直于晶界方向受力时, 晶界受张应力作用, 易引发晶界微裂纹的形成和扩展, 导致合金发生沿晶界断裂^[36]。另外, 作者等人针对晶界方向对柱状晶 Cu-Al-Mn 合金超弹性的影响进行了详细研究, 发现当晶界平行于<001>取向时, 在最大加载应变为 12% 条件下, 随着试样拉伸方向与晶界方向的夹角从 0°到 90°变化时, 超弹性应变呈现出“V”形变化, 即从 0°的 9.8% 先降低到 60°的 2.7%, 然后再升高到 90°的 8.4%, 最大变化幅度达 7.1%, 而合金试样的相变临界应力、弹性模量和相变平台斜率等性能参数呈现与超弹性应变相反的变化规律^[37]。将上述结果中晶粒取向对超弹性应变的影响扣除后, 就可以获得晶界方向对超弹性应变的影响。图 4 绘出了不同取向条件下, 柱状晶晶界对 Cu-Al-Mn 合金 $\beta_1 \rightarrow \beta_1'$ 相变应变的影响^[37]。可以看出, 晶界方向对柱状晶试样超弹性应变的影响具有明显的取向依赖性。在<001>取向附近, 晶界对相变应变的影响最小(接近 0); 而在<123>取向附近时, 达到最大值(-2.7%), 晶界方向对超弹性应变的影响程度约为 2.7%。

2.6 晶界类型

晶界的强化作用源于晶界两侧晶粒的取向差 θ 引起的能量, 根据取向差的大小可以将晶界分为小角晶界 ($\theta < 15^\circ$) 和大角晶界 ($\theta \geq 15^\circ$)。当取向差较大时, 滑移位错在晶界附近容易塞积, 引起应力集中, 必须通过开动晶界另一侧的新位错源以释放内应力。而当晶界取向

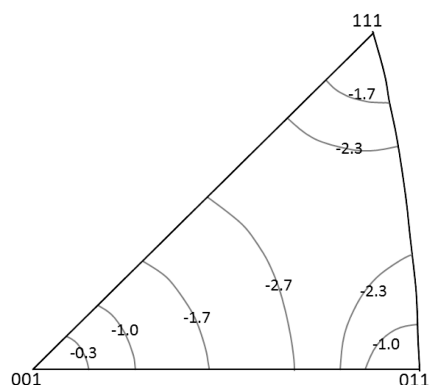


图 4 柱状晶 Cu-Al-Mn 合金的平直晶界对 $\beta_1 \rightarrow \beta_1'$ 相变应变的影响与晶粒取向的关系(单位: %)^[37]

Fig. 4 The relationship between GB constraint on transformation strain and grain orientation in CG Cu-Al-Mn alloys (unit: %)^[37]

差较小时, 晶界对滑移位错运动的阻挡作用小, 滑移位错不易在晶界处发生塞积, 可直接穿过晶界继续运动, 大大减少了由此产生应力集中^[38-40]。如以小角晶界为主的柱状晶纯铜在拉伸过程中, 几乎所有滑移线均可不改变方向地穿过小角晶界, 而不发生晶界塞积, 使其具有超延展变形能力^[41]。

对于大角晶界, 由于晶界处原子错配度高, 两侧晶粒的变形协调性差, 且各种缺陷容易在大角晶界处塞积, 引发局部应力集中, 加剧了发生晶界开裂的可能性。但在大角晶界中, 当晶界两侧的晶粒具有一些特定的取向差时, 大量原子处于重合点阵位置, 界面原子错配度和界面能量显著降低, 通常将这类晶界称为重合点阵(CSL)晶界。相对普通大角晶界而言, 重合点阵晶界处的原子有较高的匹配度, 晶界能比普通大角晶界要低很多。而且重合点阵晶界两侧点阵还可以通过刚性位移和原子松弛进一步降低能量, 因此, 通常将重合点阵晶界与小角度晶界合称为低能晶界。低能晶界可有效减少晶界处杂质元素的偏聚与析出, 具有较高的晶界抗氧化性与耐蚀性, 同时具有较高的界面结合能, 有利于抵抗晶界开裂, 获得高塑性和高可加工性能^[42, 43]。

图 5 为作者等人采用原位金相观察(In-situ OM)的方法, 对 Cu-Al-Mn 形状记忆合金试样中的低能晶界和大角晶界在超弹性应力-应变循环过程中与马氏体相变的交互作用进行的原位观察结果^[35]。从图 5 可以看出, 随着变形量的增加, 马氏体变体数量增多, 但低能晶界试样不同晶粒内的马氏体变体整体分布均匀, 马氏体变体的方向与拉伸方向基本垂直, 且马氏体变体 1、2 和 3、4 分别跨过了晶界 1(GB1)和晶界 2(GB2)生长, 晶界 3(GB3)两边的变体群也只呈现很小的角度差。与拉伸轴

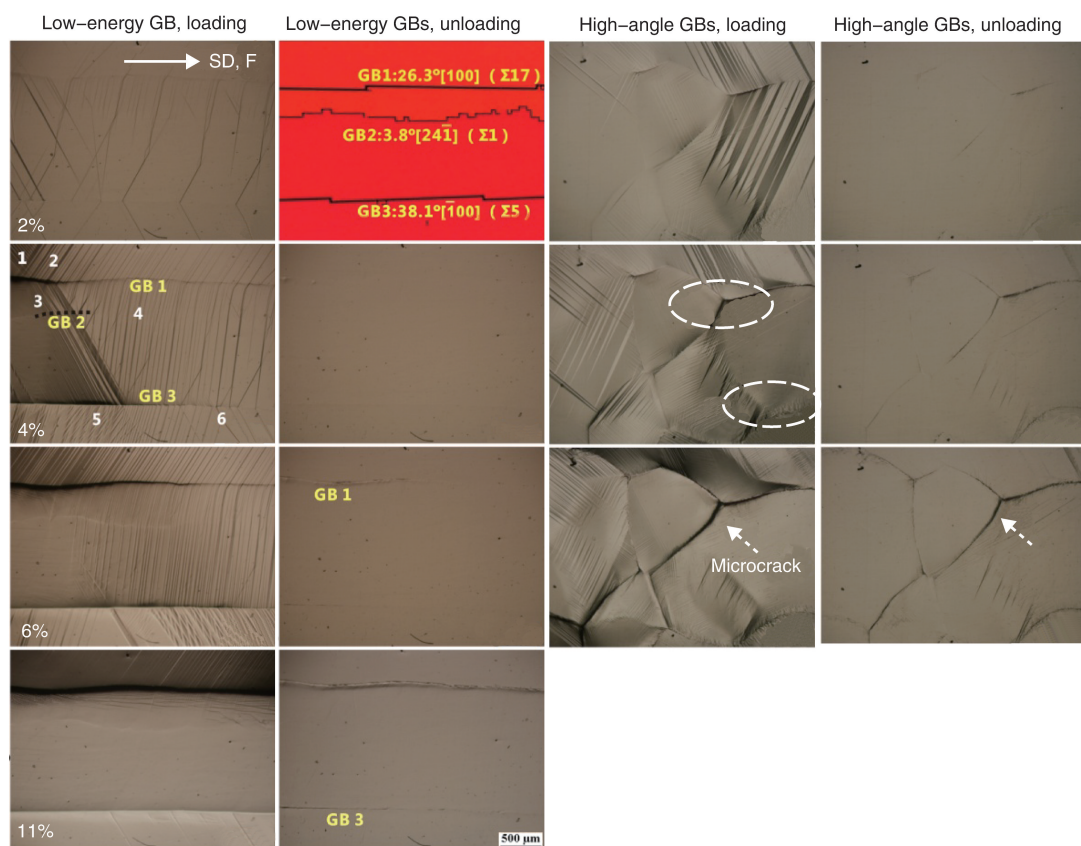


图5 低能晶界和普通大角晶界 Cu-Al-Mn 形状记忆合金试样拉伸至变形量 2%、4%、6%、11% 及卸载后的表面形貌 (实线箭头标识晶界方向 SD 与拉伸方向 F, 低能晶界试样中数字 1~6 标识不同位向的马氏体变体群, GB1~3 标识晶界位置; 普通大角晶界试样中虚线圈内标识出现明显形变带的区域, 虚线箭头标识微裂纹位置)^[35]

Fig. 5 In-situ observation of CG and OPS Cu-Al-Mn alloys during tensile loading and unloading (solid arrows show the SD of CG sample and the tensile direction F; 1 to 6 and GB 1~3 denote different martensitic variants and GBs in CG sample, respectively; the dashed circles and dashed arrows point out plastic deformation zone and microcrack, respectively.)

垂直度不高的变体群 1、3、5 随拉伸变形量的增加最终分别被垂直度更高的变体群 2、4、6 吞并, 当变形量超过 11% 时吞并长大后的变体群均匀扩展到整个区域, 表明马氏体相变基本完成, 这与有关文献中描述的单晶 Cu-Al-Mn^[44] 拉伸时表面形貌变化基本相似。

不同变形量下的普通大角晶界试样的马氏体变体群均十分紊乱, 由于不同晶粒取向差大, 各晶粒的马氏体相变的进行程度和变形程度均不相同, 导致晶界处畸变大, 产生明显的应力集中。此外, 由于受到晶界应力的作用, 马氏体变体在晶界处优先形核, 即使在同一晶粒内也存在相变和形变不均匀。变形量达到 4% 以上时, 局部晶界处可观察到粗大的形变带 (图 5 虚线圈内), 这种形变带是变形过程中位错运动和位错塞积产生的。卸载后, 不能恢复的形变带和被大角晶界钉扎的残余马氏体使晶界清晰地显示出来。6% 变形时晶界局部即产生了微裂纹 (图 5 中虚线箭头所示), 清楚地表明普通大角晶

界在形变和相变过程中的不协调和晶界处容易应力集中从而导致其试样过早开裂。另一方面, 低能晶界试样在 4% 变形卸载后表面仍十分平整, 6% 变形后卸载仅有 $\Sigma 17$ 晶界 GB1 显现出来, 而 $\Sigma 1$ 小角度晶界 GB2 在 11% 变形卸载后仍难以分辨, 有力的证明了小角度晶界对形变和相变的阻碍作用很小, 而具有低界面能的 CSL 晶界与马氏体变体间的交互阻碍作用也要明显小于普通大角度晶界。

由于竹节晶组织的晶界类型为大角晶界, 而柱状晶组织的晶界类型为以小角度晶界和重合点阵晶界为主的低能晶界。因此, 通过对图 3 中具有相同晶粒取向和 S_{gb}/S 值的竹节晶试样和拉伸方向沿凝固方向的柱状晶试样 (还具有相同的晶界形貌、晶界方向) 进行比较后, 就可以粗略估算晶界类型对 Cu-Al-Mn 合金超弹性应变的影响效果约为 4.3%, 影响显著性接近晶界面积, 高于晶界方向和晶界形貌。

3 高超弹性Cu 基形状记忆合金的组织设计原则

基于上述各组织因素对 Cu-Al-Mn 形状记忆合金的超弹性应变影响的定量分析, 可以获得各组织因素影响程度由大到小排列顺序为: 晶粒取向(8.3%), 晶界面积(5.1%), 晶界类型(4.3%), 晶界方向(2.7%)。基于各组织因素的影响规律和影响程度, 可以制定高超弹性 Cu 基形状记忆合金的组织设计原则(由主及次)^[25]: ①获得具有高相变应变的晶粒取向; ②获得大的晶粒尺度(更少的晶界面积); ③获得平直的低能晶界, 特别是小角度晶界; ④晶界方向尽可能与受力方向平行。按照上述组织设计原则, 一些研究者通过在材料制备过程中施加特殊的组织控制手段, 开发了竹节晶组织(如图 6a 所示)^[13, 45-48]和柱状晶组织(如图 6b 所示)^[35, 37, 49]等特殊组织的 Cu 基形状记忆合金, 并取得了显著的效果。例如, Sutou 等^[16, 23, 48]采用特殊的循环热处理方法使普通多晶组织发生晶粒异常长大, 再经选择性切割后, 制备了竹节晶组织 Cu-Al-Mn 合金板材和丝材。Chen 等^[45]和 Ueland 等^[50]分别采用 Taylor 纺丝技术也制备出了具有竹节晶组织的 Cu-Al-Ni 和 Cu-Zn-Al 合金微丝。

其超弹性应变可分别达到 7% (Cu-Al-Mn), 6.8% (Cu-Al-Ni) 和 7.5% (Cu-Zn-Al)。本文作者^[35]采用定向凝固方法制备了柱状晶 Cu-Al-Mn 合金棒材, 其超弹性应变可达 10% 以上, 是相同成分等轴多晶组织合金试样室温超弹性应变(3%)的 3 倍以上, 如图 7 所示。室温拉伸断后伸长率可

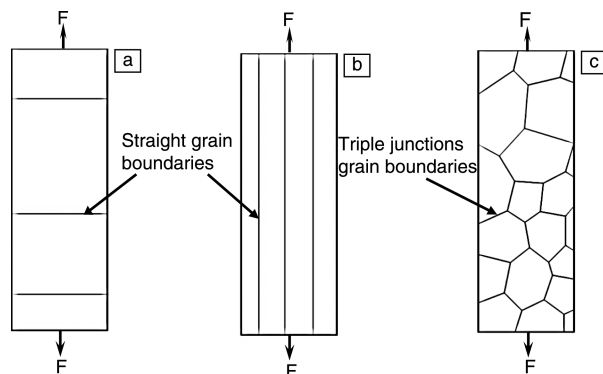


图 6 竹节晶(a)、柱状晶(b)和等轴多晶(c)组织示意图(F 为应力/应变方向)

Fig. 6 Schematic of different microstructure: (a) bamboo-like-grained (BLG), (b) columnar-grained (CG) and (c) ordinary polycrystalline (OPS) (F denotes stress/strain orientation)

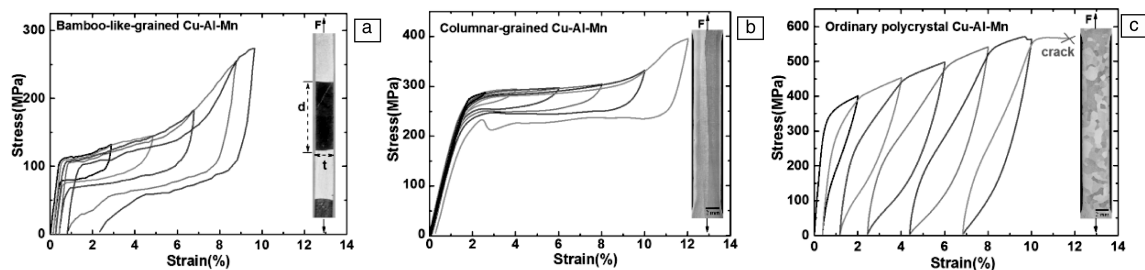


图 7 竹节晶组织^[23](a)、柱状晶组织^[35](b)和等轴多晶组织^[35](c) Cu-Al-Mn 合金的性能比较

(合金成分分别为 $\text{Cu}_{72.7}\text{Al}_{16.9}\text{Mn}_{10.4}$ 、 $\text{Cu}_{71.8}\text{Al}_{17.8}\text{Mn}_{10.4}$ 、 $\text{Cu}_{72}\text{Al}_{17.8}\text{Mn}_{10.2}$)

Fig. 7 Superelastic stress-strain curves of Cu-Al-Ni alloys with different microstructure: (a) BLG $\text{Cu}_{72.7}\text{Al}_{16.9}\text{Mn}_{10.4}$,

(b) CG $\text{Cu}_{71.8}\text{Al}_{17.8}\text{Mn}_{10.4}$ and (c) OPS $\text{Cu}_{72}\text{Al}_{17.8}\text{Mn}_{10.2}$

达 40%, 是普通多晶组织合金试样(9.8%)的 4 倍以上。同时, 柱状晶 Cu-Al-Mn 合金也展示出优异的疲劳性能, 在 4% 的应变下, 最大应力水平达到合金断裂应力水平 (~462 MPa) 的 67%, 合金试样能够在 1000 次加载-卸载循环后仍保持较高的超弹性应变, 残余应变小于 0.4%, 如图 8 所示^[37]。

4 Cu 基形状记忆合金的强度提升

制备同时具有高超弹性和高强度的 Cu 基形状记忆合金的关键在于获得高超弹性。在上一节中, 通过组织设计, 制备柱状晶、竹节晶等特殊组织的形状记忆合金, 可以显著提升合金的超弹性性能。在超弹性大幅提升的基础上, 通过采用强化手段进一步提升合金强度, 即可获得高弹、高强 Cu 基形状记忆合金。但对于形状记忆合

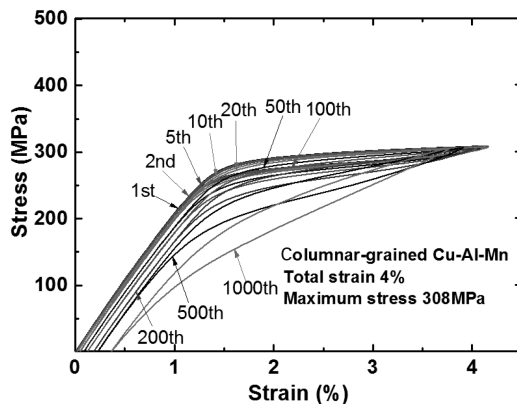


图 8 柱状晶组织 $\text{Cu}_{71}\text{Al}_{18}\text{Mn}_{11}$ 合金的循环拉伸应力-应变曲线

Fig. 8 Fatigue cyclic tensile stress-strain curves of CG $\text{Cu}_{71}\text{Al}_{18}\text{Mn}_{11}$ alloy at 4% strain level at a strain rate of $5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

金, 常用的金属材料强化方法, 例如添加合金元素、细晶强化、形变强化等往往在强化合金的同时, 造成合金相变温度的大幅改变或超弹性性能的严重衰减。例如添加 Zn, Fe, Co, Ni, Ti 等合金元素会在一定程度提高合金的强度, 但是会显著改变合金的相变温度, 同时严重降低合金的超弹性和形状记忆性能。制备细晶或超细晶组织形状记忆合金, 合金的强度和韧性会得到提升, 但由于晶界的大量增多, 对马氏体相变的阻碍作用显著增大, 会导致合金的超弹性和形状记忆性能严重下降。形变强化的效果与细晶强化类似, 由于位错等缺陷的大量产生, 也会导致合金使用性能的恶化。热处理强化是一种可行的形状记忆合金强化方法。在一定温度范围内对 Cu-Al-Mn 形状记忆合金进行热处理, 合金可析出具有高硬度、高强度的贝氏体相, 从而提升形状记忆合金的硬度、马氏体相变临界应力和疲劳强度等(析出强化), 且实验证明析出的贝氏体相与奥氏体相具有共格关系, 对马氏体相变和逆相变的阻碍作用很小^[51], 对合金超弹性和形状记忆效应的影响较小。因此, 将具有高超弹性的柱状晶、竹节晶组织 Cu 基形状记忆合金经过合理的热处理, 使合金析出一定量的强化相, 可以实现显著提升 Cu 基形状记忆合金强度的同时, 超弹性性能缓慢下降。以 Cu-Al-Mn 合金为例, Sutou 等^[52]和作者分别对具有高超弹性的竹节晶组织和柱状晶组织合金试样进行了研究, 经热处理后, 两种组织的合金试样均能够获得超弹性应变大于 5%, 马氏体相变临界应力大于 650 MPa 的综合性能, 达到 Ni-Ti 形状记忆合金的水平。

5 结 论

通过总结 Cu 基形状记忆合金不同组织结构因素对性能的影响, 结合理论模型和实验数据分析, 发现晶粒取向、晶界面积(晶粒尺寸)、晶界类型和晶界方向是影响 Cu 基形状记忆合金性能的重要因素。例如, 对于 Cu-Al-Mn 形状记忆合金, 这些因素对其超弹性的影响效果分别可达到 8.3%、5.1%、4.3% 和 2.7%。据此提出高性能 Cu 基多晶形状记忆合金的组织设计应遵循以下由主及次的原则: ①获得具有高相变应变的晶粒取向; ②获得大的晶粒尺度(更少的晶界面积); ③获得平直的低能晶界特别是小角晶界类型; ④晶界方向尽可能与受力方向平行。按照上述设计原则, 采用短流程、高效的定向凝固技术制备的柱状晶组织 Cu-Al-Mn 形状记忆合金具有 10% 以上的高超弹性, 可与单晶相比拟。对高超弹性柱状晶组织 Cu-Al-Mn 形状记忆合金再进行合理的热处理, 使之析出贝氏体强化相, 可获得超弹性应变大于 5%, 马氏体相变临界应力大于 650 MPa 的综合性能, 达到

Ni-Ti 形状记忆合金的水平。

参考文献 References

- [1] O Lander A. *Journal of the American Chemical Society* [J], 1932, 54 (10): 3819-3833.
- [2] Otsuka K, Wayman C M. *Shape Memory Materials* [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1998.
- [3] Suezawa M, Sumino K. *Scripta Metallurgica* [J], 1976, 10(9): 789-792.
- [4] Guenin G, Morin M, Gobin P F, et al. *Scripta Metallurgica* [J], 1977, 11(12): 1071-1075.
- [5] Mercier O, Melton K N, Gremaud G, et al. *Journal of Applied Physics* [J], 1980, 51(3): 1833-1834.
- [6] Sakamoto H, Kijima Y, Shimizu K I. *Trans JIM* [J], 1981, 23(10): 585-594.
- [7] Janssen J, Willems F, Verelst B, et al. *Journal de Physique* [J], 1982, 43(C4): 809-812.
- [8] Bertolino G, Larochette P A, Castrodeza E M, et al. *Materials Letters* [J], 2010, 64(13): 1448-1450.
- [9] Miyazaki S, Kawai T, Otsuka K. *Scripta Metallurgica* [J], 1982, 16 (4): 431-436.
- [10] Miyazaki S, Otsuka K. *ISIJ International* [J], 1989, 29(5): 353-377.
- [11] Otsuka K, Wayman C M, Nakai K, et al. *Acta Metallurgica* [J], 1976, 24(3): 207-226.
- [12] Sachs G. *Z Verein Deutsch Ing* [J], 1928, 72: 734.
- [13] Sutou Y, Omori T, Kainuma R, et al. *Metallurgical and Materials Transactions A* [J], 2002, 33(9): 2817-2824.
- [14] Ono N, Satoh A, Ohta H. *Materials Transactions, JIM* [J], 1989, 30 (10): 756-764.
- [15] Ono N, Satoh A. *Materials Transactions, JIM* [J], 1988, 29(4): 267-273.
- [16] Sutou Y, Omori T, Yamauchi K, et al. *Acta Materialia* [J], 2005, 53 (15): 4121-4133.
- [17] Sutou Y, Omori T, Wang J J, et al. *Materials Science and Engineering: A* [J], 2004, 378(1-2): 278-282.
- [18] Sure G N, Brown L C. *Metallurgical Transactions A* [J], 1984, 15 (8): 1613-1621.
- [19] Dvorak I, Hawbolt E B. *Metallurgical Transactions A* [J], 1975, 6 (1): 95-99.
- [20] Mukunthan K, Brown L C. *Metallurgical Transactions A* [J], 1988, 19(12): 2921-2929.
- [21] Lopez Del Castillo C, Mellor B G, Blazquez M L, et al. *Scripta Metallurgica* [J], 1987, 21(12): 1711-1716.
- [22] Sutou Y, Omori T, Furukawa A, et al. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials* [J], 2004, 69B(1): 64-69.
- [23] Sutou Y, Omori T, Kainuma R, et al. *Acta Materialia* [J], 2013, 61 (10): 3842-3850.

- [24] Sutou Y, Omori T, Kainuma R, et al. *Materials Science and Technology* [J], 2008, 24(8): 896–901.
- [25] Xie J X, Liu J L, Huang H Y. *Rare Metals* [J], 2015, 34(9): 607–624.
- [26] Green A E, Taylor G I. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* [J], 1939, 173(953): 162–172.
- [27] Taylor G I. *Stephen Timoshenko 60th Anniversary Volume* [J], 1938: 218–224.
- [28] Taylor G F. *Physical Review* [J], 1924, 23(5): 655–660.
- [29] Ueland S M, Schuh C A. *Journal of Applied Physics* [J], 2013, 114(5): 53503.
- [30] Ibarra A, Caillard D, San Juan J, et al. *Applied Physics Letters* [J]. 2007, 90(10): 101907.
- [31] Wang Y, Huang H Y, Xie J X. *Materials Science and Engineering: A* [J], 2011, 530(12): 418–425.
- [32] Wang Y, Huang H Y, Xie J X. *Materials Letters* [J], 2011, 65(7): 1123–1126.
- [33] Xie Jianxin(谢建新), Wang Yu(王宇), Huang Haiyou(黄海友). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报) [J], 2011, 21(10): 2324–2336.
- [34] Huang H Y, Wang Y, Xie J X. *Materials Science and Engineering: A* [J], 2014, 596(4): 103–111.
- [35] Liu J L, Huang H Y, Xie J X. *Materials & Design* [J], 2014, 64: 427–433.
- [36] San Juan J, N6 M L, Schuh C A. *Acta Materialia* [J], 2012, 60(10): 4093–4106.
- [37] Liu J L, Huang H Y, Xie J X. *Materials & Design* [J], 2015, 85: 211–220.
- [38] Zou F L, Gao K W, Xie J X, et al. *Acta Metallurgica Sinica* [J]. 2008, 44(3): 297–301.
- [39] Zhang Z F, Hu Y M, Wang Z G. *Acta Metallurgica Sinica* [J], 1999, 7: 9.
- [40] Clark W, Wagoner R H, Shen Z Y, et al. *Scripta Metallurgica et Materialia* [J], 1992, 26(2): 203–206.
- [41] Xie J X, Wang Y, Huang H Y. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals* [J], 2011, 21(10): 2324–2336.
- [42] Watanabe T, Tsurekawa S. *Materials Science and Engineering: A* [J]. 2004, 387(36): 447–455.
- [43] Watanabe T, Tsurekawa S. *Acta Materialia* [J], 1999, 47(15): 4171–4185.
- [44] Kato H, Ozu T, Hashimoto S, et al. *Materials Science and Engineering: A* [J]. 1999, 264(1): 245–253.
- [45] Chen Y, Zhang X X, Dunand D C, et al. *Applied Physics Letters* [J], 2009, 95(17): 171906.
- [46] Chen Y, Schuh C A. *Acta Materialia* [J], 2011, 59(2): 537–553.
- [47] Ueland S M, Chen Y, Schuh C A. *Advanced Functional Materials* [J], 2012, 22(10): 2094–2099.
- [48] Omori T, Kusama T, Kawata S, et al. *Science* [J], 2013, 341(6153): 1500–1502.
- [49] Wang Z, Liu X F, Xie J X. *Progress in Natural Science: Materials International* [J], 2011, 21(5): 368–374.
- [50] Ueland S M, Schuh C A. *Acta Materialia* [J], 2012, 60(1): 282–292.
- [51] Sutou Y, Koeda N, Omori T, et al. *Acta Materialia* [J], 2009, 57(19): 5748–5758.
- [52] Sutou Y, Koeda N, Omori T, et al. *Acta Materialia* [J], 2009, 57(19): 5759–5770.

(本文为本刊约稿, 编辑 盖少飞)

中国材料研究学会会刊

中文核心期刊

中国科技论文统计源期刊(核心版)

中国科学引文数据库来源期刊

SCOPUS数据库源期刊

美国化学文摘(CA)源期刊

俄罗斯文摘杂志(AJ)源期刊

中国材料进展 Materials China

[Http://www.mat-china.com](http://www.mat-china.com)

欢迎订阅
欢迎投稿

全年定价: 国内480元/年 国际180美元/年

邮局订阅: 国内邮发代号: 52-281 国外发行代号: M2980

发行订阅: 传真邮寄信息至029-86282362

通信地址: 陕西省西安市未央路96号 710016

电话: 029-86226599

E-mail: rml@c-nin.com

materialschina@163.com

立足前沿

关注热点

把握大局

拓展视角