

可加工变形的新型金基形状记忆合金*

张如祥 张进修 林光明
(中山大学材料科学研究所/物理学系)

摘要 研制出了Au-Cu-Zn-Al系新型形状记忆合金,对该系列合金的相变特性、形状记忆功能进行了较系统的研究。结果表明,该系列合金具有典型的热弹性马氏相变,良好的单、双程形状记忆效应和抗腐蚀能力,较好的加工变形能力。相结构和相形貌具有与Cu-Zn-Al合金不同的特点。

关键词 热弹性马氏体相变,形状记忆效应,金基记忆合金,可加工变形性,Au-Cu-Zn-Al

形状记忆合金作为一种新的功能材料已日益受到人们的重视。其中镍钛和铜基形状记忆合金由于有优良的加工性能和良好的形状记忆特性而在许多领域中获得了实际应用^[1,2]。对于金基形状记忆合金,如Au-Cd和Au-Cu-Zn合金,Chang和Reed, Murakami, Naka Nish和Miura等对其超弹性、相变特性及相结构等进行了长期的深入研究,取得了很大进展^[3~5]。尽管如此,由于这两类合金都非常脆,无法用常规方法加工变形,因此,目前仍未得到实际运用。

本文的研究表明,成分配比合适的Au-Cu-Zn-Al合金是一种新的可加工变形的金基形状记忆合金,有良好的形状记忆和抗腐蚀性能,有近似于黄金的颜色。因此有可能在一些领域中获得实际应用。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料制备

按设计成分配制合金,原料金、铜、锌和铝的纯度为99.95%。在氩气保护下,将原料在高频感应炉中,熔炼成母合金后浇铸成锭,铸锭经均匀化处理后,热轧成厚度为0.25~0.30mm的片状试样。为了改善合金的加工性能在一部分合金中加入了微量细化晶粒的元素钴、钒、硼和镍等。

根据试验项目不同,对试样进行了必要的热处理和形状记忆训练。

1.2 实验方法

用电阻法在自制的专用装置上测量试样的电阻随温度变化的 $\Delta R-T$ 曲线,研究合金的马氏体相变。

本文1991年10月3日收到

*广东省科委资助“七·五”重点项目

在自制专用装置上,通过测量片状试样弯曲变形的恢复角的方法,计算出试样的单程与双程记忆恢复率 Φ_0 和 $\Phi_T^{(1)}$ 。

X射线衍射实验在日本理学D/max-III A型衍射仪上进行。实验条件: Cu $K\alpha$, 40kV, 30mA。

2 实验结果与讨论

2.1 Au-Cu-Zn-Al合金的马氏体转变

图1示出了2种不同化学成分的Au-Cu-Zn-Al合金经过热处理后的 $\Delta R-T$ 曲线。

图2示出了13种不同含金量的Au-Cu-Zn-Al合金的热弹性马氏体相变温度 M_f , M_s , A_s , A_f 与含金量的关系曲线。这些相变温度是从各号合金的 $\Delta R-T$ 曲线上确定的。

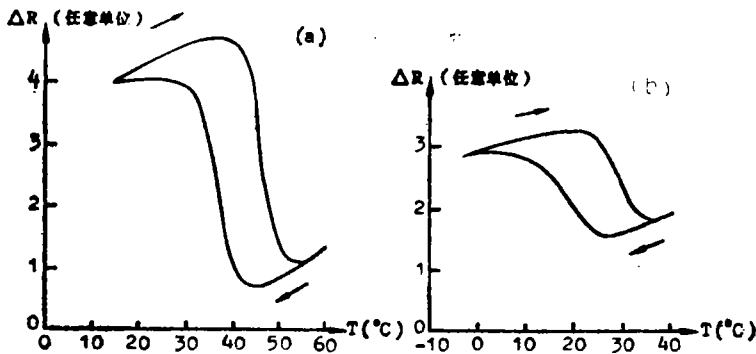


图1 Au-Cu-Zn-Al合金的 $\Delta R-T$ 曲线
 Fig.1 $\Delta R-T$ curves of Au-Cu-Zn-Al alloys
 a. Au36.5-Cu-Zn-Al合金, b. Au48.5Cu-Zn-Al合金

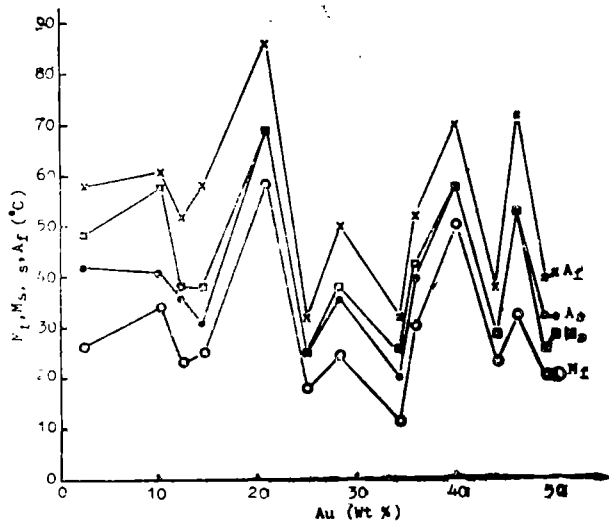


图2 Au-Cu-Zn-Al合金相变温度 M_f , M_s , A_s , A_f 随金含量的变化曲线
 Fig.2 Influence of Au content on M_f , M_s , A_s and A_f in Au-Cu-Zn-Al alloy

1) 吴瑛, 千东范, 高宝东. 全国形状记忆合金学术讨论会论文集, 1988

图3为Au_{48.5}-Cu-Zn-Al合金在马氏体相状态和高温母相状态的X-射线衍射谱线。

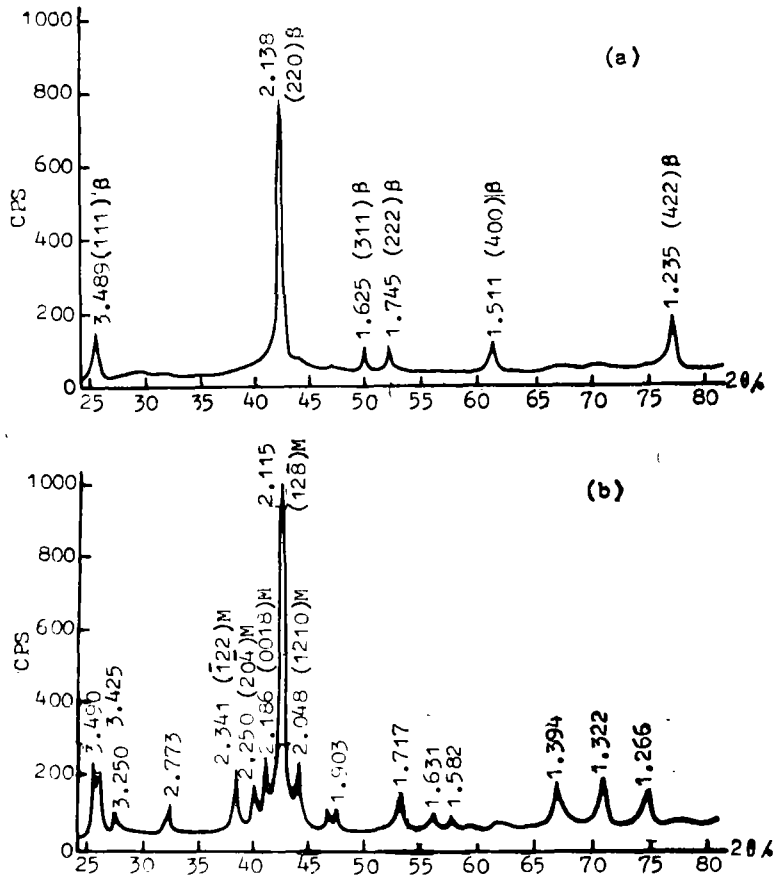


图3 Au_{48.5} Cu-Zn-Al合金的X射线衍射谱
Fig.3 X-ray diffraction patterns of Au_{48.5} Cu-Zn-Al alloy
a. 在80℃时(母相) , b. 在15℃时(马氏体相)

上述实验结果表明：①Au-Cu-Zn-Al合金的 $\Delta R-T$ 曲线与Cu-Zn-Al合金的 $\Delta R-T$ 曲线相类似。马氏体相电阻率比母相电阻率高，并具有明显的热滞后特性。②Au-Cu-Zn-Al合金X射线衍射实验结果说明，其母相是体心立方结构，而马氏体结构比Cu-Zn-Al合金马氏体结构更为复杂。③Au-Cu-Zn-Al合金的马氏体转变点与其化学成份组成密切相关。在本实验条件下，控制各组元的相对比例，各种含金量的Au-Cu-Zn-Al合金的相变点 M_s 可控制在 $-20\sim 120^\circ\text{C}$ 范围内。

2.2 Au-Cu-Zn-Al合金的形状记忆性能

对不同含金量的Au-Cu-Zn-Al合金的单程和双程记忆性能的测试结果表明：Au-Cu-Zn-Al合金的单程记忆恢复率 Φ_o 约70%~95%，双程记忆恢复率 Φ_r 约40%~86%。各合金因成份不同而有差别。

图4示出了Au_{48.5}Cu-Zn-Al合金的 $\Phi-T$ 曲线。 Φ 是试样经弯曲变形记忆训练后形

成的夹角。图中显示出试样的夹角 Φ 随温度变化而改变,同时有明显的热滞后现象。

从 $\Delta R-T$ 曲线, X射线衍射谱, $\Phi-T$ 曲线的实验结果可以看出, Au-Cu-Zn-Al合金具有典型的热弹性马氏体相变特征。

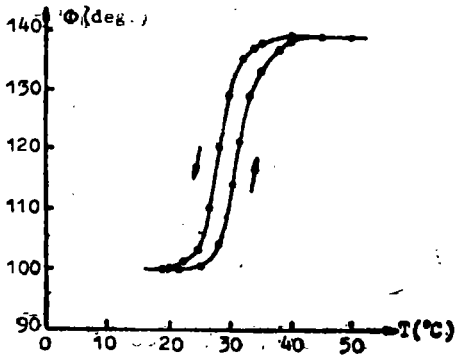


图4 Au48.5 Cu-Zn-Al合金的 $\Phi-T$ 曲线

Fig.4 $\Phi-T$ Curver of Au48.5 -Cu-Zn-Al alloy

2.3 Au-Cu-Zn-Al合金的金相显微组织

图5示出了4种合金室温时的金相显微组织。其中含金量为25wt%和40wt%两种合金,未加细化晶粒元素,其马氏体针粗大。而含金量为48.5wt%和50.2wt%的两种合金,加入了Co, V, B和Ni等细化晶粒的元素,其针状马氏体细小而不明显。实验

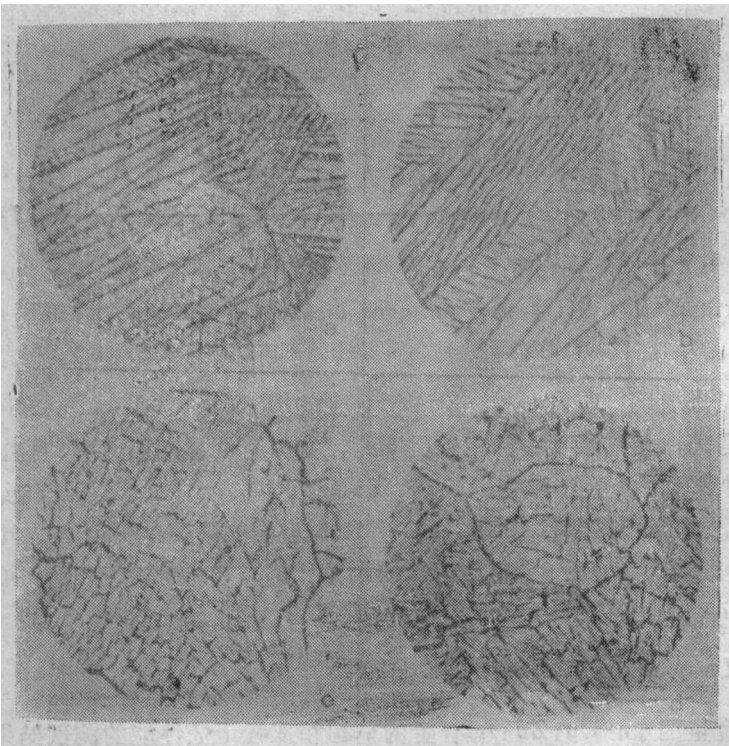


图5 4种Au-Cu-Zn-Al合金室温金相显微照片($\times 500$)

Fig.5 Metallographs of Au-Cu-Zn-Al alloys ($\times 500$) at room temperature (20°C)

- a. Au25Cu-Zn-Al 合金, b. Au40Cu-Zn-Al 合金
c. Au48.5Cu-Zn-Al 合金, d. Au50.2Cu-Zn-Al 合金

还发现含金量不同其马氏体组织也不同。与Cu-Zn-Al合金比较,两种合金的马氏体形态很不相同。对Au-Cu-Zn-Al合金,当金含量较高时出现“砖墙状”的结构形态。其原因有待进一步研究。

2.4 金含量对合金性能的影响

2.4.1 金含量对合金相变点影响 从图2可看出,由于合金的Cu, Zn和Al不尽相同, Au对马氏体转变点 M_f 和 A_f 的影响没有明显的规律性,但对 A_s 和 M_s 却有如下趋势: Au含量低时, $M_s > A_s$,随着Au含量增加 M_s 与 A_s 接近,随后, Au含量较高时则 $M_s < A_s$ 。这表明:相变阻力随金含量增加而增大。

2.4.2 金含量对合金X射线衍射谱的影响 实验发现,金含量对合金的X射线谱有明显的影响。一般规则是: Au含量小于10wt%时,其衍射谱与Cu-Zn-Al形状记忆合金的衍射谱相似。随着Au含量增加,母相及马氏体相的d值增加,衍射谱线位置向角度小的方向移动,衍射强度亦发生较大变化。当Au含量约大于42wt%后,除谱线位置和强度改变外,还出现一些弱的衍射谱线。这些结果表明其马氏体可能有更复杂的结构。

2.4.3 金含量对合金记忆性能的影响 实验表明,各种含金量的Au-Cu-Zn-Al的合金如果成分配比合适,则有较好的形状记忆性能。Au含量约小于42wt%的合金有较高的单程与双程记忆恢复率,记忆性能稳定,时效性能好。Au含量约大于45wt%,合金的双程记忆恢复率下降。而且还表现出一种特殊的时效效应:即试样在室温放置一段时间后,马氏体向母相的转变变得较困难,相变阻力加大,必须将试样加热至高于 A_f 几十度,然后冷却。如此循环2~3次相变过程才可恢复正常。而且, Au含量高的合金,马氏体稳定化现象较明显,容易丧失记忆性能。

2.4.4 金含量对合金加工性能的影响 金含量对合金的加工性能影响较大。在保证合金具有形状记忆性能的情况下, Au含量约小于42wt%时,合金有较好的热变形能力,能用常规方法进行加工,但合金的塑性比Cu-Zn-Al合金的塑性差。当Au含量约大于45wt%后,合金的热变形能力明显变坏,在热轧过程中易产生裂纹。在弯曲变形时易断裂。含Au量高的合金加工性能变差可能与合金中出现更复杂的结构有关。X射线衍射实验与记忆性能的实验结果也证实了这一点。

2.4.5 金含量对腐蚀性能的影响 除含金量小于15wt%的合金外, Au-Cu-Zn-Al合金试样在pH值为4的高酸度人工汗液中浸泡60天都有很好的抗变色能力和抗腐蚀能力。特别是当含金量大于30wt%时,合金的抗蚀性能更好,除几乎没有重量损失外,也基本上保持原有黄金的色泽。这说明金的加入有效地提高了合金的抗腐蚀性能。

2.5 热处理对相变点和形状记忆性能的影响

Au-Cu-Zn-Al形状记忆合金的相变点与热处理条件有关,但对 M_s 点的影响最为灵敏。结果表明,固溶处理温度,等温淬火的等温温度及保温时间,淬火冷却速度等影响 M_s , M_f , A_s 和 A_f 点。但有一点与Cu-Zn-Al合金明显不同,即对同一成份的合金,即使热处理条件不同而引起试样的相变点发生变化,但经过多次热循环或在室温下时效一段时间后,合金的相变点 M_f , M_s , A_s , A_f 都趋于某一稳定值。

热处理条件对合金的形状记忆性能影响较大。合适的热处理工艺,可以获得较好的

单程及双程记忆性能。固溶处理温度, 分级等温淬火的等温温度及时间都直接影响合金的记忆性能。在较高温度下, 长时间时效导致合金记忆性能下降, 甚至完全丧失。有关这方面的实验结果, 将另文报道。

根据实验结果, 可得如下结论:

(1) 化学成分配比合适的Au-Cu-Zn-Al合金具有典型的热弹性马氏体相变, 有良好的单程与双程记忆性能, 是一种新型的金基形状记忆合金。

(2) 含金量小于42wt%的Au-Cu-Zn-Al合金有较好的热变形能力。但随着含金量的进一步增加, 加工性能变差。

(3) 金含量大于45wt%时, 合金表现出一种特殊的时效衰退现象, 但可通过低温热循环而恢复记忆性能。

(4) Au-Cu-Zn-Al合金的马氏体形貌与Cu-Zn-Al合金有很大的区别。

(5) 同一合金因热处理条件不同而引起相变点变化, 但在随后的热循环中, 其相变点可趋于同一稳定的温度值。

(6) 该合金良好的形状记忆性能和优异的抗蚀性能可使之用于首饰、工艺品和精密电子元器件。

参 考 文 献

- 1 Wayman C M. *Materials Science Forum, Martensitic Transformations* 1, 1991(1): 56~58
- 2 舟久保熙康编. 形状记忆合金, 东京: 日本产业图书, 昭和59年
- 3 Chang L C, Reed T A. *Trans AIME*, 1951, 47:191
- 4 Murakami Y, Nakanish N, Kachi S. *Japan J Appl Phys*, 1972, 11:1591
- 5 Nakanish N, Mori T, Miura S *et al.* *Philosophi Cal Magazine*, 1973(2): 277

A New Deformable Au-based Shape Memory Alloy

Zhang Ruxiang* Zhang Jinxiu Lin Guangming

Abstract A series of new Au-based shape mamory alloys, Au-Cu-Zn-Al, have been developed and the phase transformation, shape mamory effect are also studied. The experimental results show that the Au-Cu-Zn-Al alloys exhibit typical thermoelastic martensitic phase transfromation, good shape memory effect, excellent corrosion resistance and deformable properties. These alloys can therefore be applied to such fields as gold ornaments, handicraft articles and electronic devices.

Keywords Au-Cu-Zn-Al alloys, shape memory effect, thermoelastic martensitic transformation, deformability, Au-based SMA

* Material Science Institute and Department of Physics, Zhongshan University