

摘 要

本文就 CuZnAl(RE)形状记忆合金工程运用的实际,分别从材料循环特性和相变特性的角度,分析了合金记忆性能的变化规律以及逆马氏体相变回复(应)力的变化规律。试验中,双重记忆性能的获取采用约束训练法,弯曲法测定回复率,借助金相显微镜、扫描电镜、X射线衍射仪和透射电镜分析热循环后的显微组织。

实验结果表明:(1)当预应变超过合金最大可回复应变(2.6%)时,合金的形状记忆效应随应变量的增加而单调下降,但下降趋势随之而减缓;两级时效中母相区时效,15min 基本完成有序化转变,30min 合金达到记忆效应的峰值,延长时效时间,由于有序母相发生贝氏体转变而使合金的记忆性能降低,1h 之后,记忆效应下降尤为显著。(2)在预应变(5.725%)不太大时,合金回复应力随温度上升近乎线性增加,用 Clausius Clapeyron 方程推导的“温度-回复应力”模型能较好的模拟合金拉伸应变的回复应力。在自制的“温度-回复应力”测量仪上观察 U 形合金片的回复应力值。由于 U 形合金片在受力方向的刚度比较差,限制了其回复力的发挥。在适当施行机械处理(加强肋)后,再进行温度-回复力试验,这时实验所得数据与模型计算的回复力值甚是相近,验证了在预应变不太大时该模型的可行性。

关键词: CuZnAl 形状记忆合金 形状记忆效应 马氏体相变 热循环训练 预应变 时效时间 回复应力 回复力

ABSTRACT

Based on the engineering application of CuZnAl shape memory alloys, this paper analyzes the variation law of SME and restoring force of the alloys, from the points of the thermomechanical training properties and the phase change properties of the alloys. Bend method was applied to measure the SME of these alloys. Microstructure was studied by virtue of optical microscope, SEM, XRD and transmission electron microscope.

Experiment result indicates that: (1) When the pre-deformation is greater than 2.6% (the maximal reversible pre-deformation of the alloys), the SME will keep a monotonic decreasing with the increasing of the pre-deforming amount, but the decreasing tendency is slowing up; In two-grade ageing heat-treatment technology, parent phase-change is basically completed within 15 minutes, 30 minutes later, the SME reaches its peak-point and with the aging time going on, the SME of the alloys will decrease because of the bainite transformation of it. 1 hour later, the SME decreases severely. (2) When the pre-deforming is not too big (under 5.725%), the restoring stress will increase linearly with the increasing of temperature, and the "temperature-restoring stress" pattern, deduced from Clausius Clapeyron equation, can work well to predict the test temperature. When applying the self-made "temperature-restoring stress measuring apparatus" to measure restoring stress, limited by the poor stressing duration stiffness of the test sample, its restoring force can't be fully developed in the apparatus, after some appropriate mechanical treatment (reinforcing rib), the experimental findings can match the data from pattern well, which conforms the feasibility of the temperature-restoring stress pattern.

KEY WORDS: CuZnAl Shape Memory Alloy, Shape Memory Effects, Martensitic transformation, Thermomechanical training, Pre-deformation, Aging times, restoring stress, restoring force.

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人授权江苏大学可以将本学位论文的全部内容或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保 密 ☐，在 年解密后适用本授权书。

本学位论文属于

不保密 ☒。

学位论文作者签名：卢 被 胜 指导教师签名：司 司 朝

2007年 6 月 3日

2007年 6 月 3日

独 创 性 声 明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已注明引用的内容以外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

学位论文作者签名：卢祖胜

日期：2007年 6 月 3日

第1章 绪 论

1.1 形状记忆合金概况

1.1.1 形状记忆合金发展概况

20 世纪 70 年代才发展起来的新型功能材料—形状记忆合金,是基于马氏体相变及其可逆性而产生记忆效应的一类合金材料。

1951 年,张禄经和 Read 应用光学显微镜发现: Au-47.5at%Cd 合金中,低温相马氏体和高温(剩余)相(母相)之间的界面、会随着温度的下降逐渐向母相方位推移(母相→马氏体),随温度的上升而逐渐向马氏体方位推移(逆相变: 马氏体→母相),这是最早观察到形状记忆效应的例子。当时未以形状记忆命名,也未引起功能应用界的重视。直到 1963 年^[1],美国海军军械研究室 Buehler 等偶然间发现等原子 NiTi 合金(当时作为阻尼材料开发研究)在室温(马氏体态)经形变(弯曲)、再经加热(与点燃的香烟火苗接触,发生逆相变: 马氏体→母相)后自动回复母相态形状(自动弹直);由于积累了马氏体相变的知识,他们领悟到这类合金(具有热弹性马氏体相变的合金)在经过马氏体态变形,经逆相变,能自动恢复其母相形状,于是命其名为形状记忆效应。自此,形状记忆合金及“NiTi_{inol}”(指 Ni-Ti-nany-ordnance-laboratory)才真正引起材料界的重视,其声名不胫而走。70 年代初,在 CuZn、CuZnAl、CuZnNi^[2]等合金中也相继发现了与马氏体相变有关的形状记忆效应。几十年来,有关形状记忆合金的研究已已颇受瞩目,逐渐成为国际相变会议和材料会议的重要议题,并为此召开了多次专题研讨会,这也不断丰富和完善了马氏体相变理论。在理论研究不断深入的同时,形状记忆合金的应用研究也取得了长足进步。

1.1.2 形状记忆合金分类

形状记忆合金可分为三大类: Cu 基、NiTi 基、Fe 基类。

Cu 基形状记忆合金是这三类合金中种类最多的一类。但有实际应用价值的目前只有 CuZnAl 和 CuZnNi 两种。与其他类记忆合金相比,因价格便宜(其价格约为 Ni-Ti 合金的 1/10),原材料来源广泛,易于加工和制造等优势而得到迅速发展。虽然 CuZnAl 合金价格低廉,并具有良好的形状记忆效应,但其晶粒粗大,易引起

CuZnAl 合金性能的恶化,脆性导致晶界开裂,同时也容易发生马氏体稳定化,并且在使用中随循环次数的增加,形状记忆性能会衰退。因此,它只能在性能要求不高、反复使用次数少、以及要求降低成本的情况下使用。但随着人们对 CuZnAl 形状记忆合金不断深入的研究,其某些性能已经有了很大的提高:如科技工作者通过加入第三种元素^[34567]、快速凝固^[8]、粉末冶金等方法来提高 CuZnAl 合金的机械性能。因此,随着 CuZnAl 形状记忆合金性能的提高,防止记忆性能衰减措施的不断改进、完善,其应用范围也会进一步扩大。

表 1.1 各类形状记忆合金记忆性能的比较

Table 1.1 The comparison of the properties of each type of shape memory alloys

项目	Ni-Ti	Fe-Mn-Si	Cu-Zn-Al
密度(kg/cm^3)	6.4-6.5	7.2	7.8-8.0
抗拉强度(马氏体) MPa	800-1100	700	700-800
延伸率(马氏体) % 应变	40-50	25	10-15
晶粒大小(μm) A_s-M_s	1-10		50-100
转变温度($^{\circ}C$)	-50-100	-20-230	-200-170
滞后大小($^{\circ}C$) A_s-M_s	30	80-100	10-20
最大单程 SM% 应变	8	5	5
最大双程 SM% 应变			
$N=10^2$	6		1
$N=10^3$	2		0.8
$N=10^7$	0.5		0.5

NiTi 合金是最早发现并应用于实际的形状记忆合金,具有丰富的相变现象。和其它两类记忆合金相比,它有许多优良的性能:优异的形状记忆和超弹性性能、良好的力学性能、耐腐蚀、耐磨性能和生物相容性以及高阻尼特性,因而受到材料科学和工程界的普遍重视。NiTi 合金是目前应用最为广泛的形状记忆合金,其范围已涉及航天、航空、机械、电子、交通、建筑、能源、生物医学及日常生活等领域。然而,由于 NiTi 合金的价格昂贵,对制造工艺要求十分严格,合金的相变温度也十分敏感,Ti 的含量变化 0.3wt%,相变温度改变 30~50 $^{\circ}C$,因此,在某些方面限制了它的大量使用。而自从英国的 Delta 记忆金属公司发现铜基形状记忆合金以后,对铜基记忆合金的研究迅速展开。

Fe 基形状记忆合金发展较晚,成本较 NiTi 系和铜系合金低得多,易于加工,

在应用方面具有明显的竞争优势,被认为是一种具有广泛应用前景的功能材料,受到广泛的关注。

1.1.3 铜基形状记忆合金

Cu 基形状记忆合金是国内外过去二十多年来积极研究和开发的新型功能材料之一,目前已在 Cu-Zn、Cu-Zn-Al、Cu-Sn、Cu-Al-Ni、Cu-Al-Be、Cu-Sn-Si、Cu-Zn-Ga 等数十种铜基合金发现有良好的形状记忆效应。其中应用最广的是 Cu-Zn-Al 和 Cu-Al-Ni 系合金。但由于材料本身的各种缺陷,在记忆性能,力学性能上铜基形状记忆合金还存在一些问题,限制了其在实际工程中的运用发展。现陈述如下:

(1) 合金双程记忆性能的衰减

铜基形状记忆合金不仅具有单程形状记忆性能,而且经约束训练后具有双程记忆性能,这使其在工业上有很大的应用前景,但是 CuZnAl 系合金的双程记忆性能在热循环过程中易衰减,阻碍了其在工程上的实际应用。以往的研究工作表明^[9 10 11 12], Cu 基合金双程记忆性能的衰减,其主要原因是马氏体与母相之间的界面反复移动而导致的位错增殖和热弹性马氏体发生稳定化,由合金双程记忆性能的衰减曲线看出,在冷热循环的不同阶段其衰减速率不同,随着循环次数的增加,衰减速率逐渐变小,合金的双程记忆量趋于稳定。

1) 热循环对形状记忆效应的影响

Cu 合金热循环效应主要表现为:相变点升高,可逆马氏体转变量减少和记忆性能衰减^[13]。

经双程训练后,合金内部有利取向的热弹性马氏体可逆转变,在宏观上表现为双程形状记忆效应。双程形状记忆合金的总应变由三部分组成:双程形状记忆量、低温残余应变和高温残余应变,在冷热循环过程中其总应变 E 应为定值,因此合金双程记忆效应的衰减意味着低温残余应变 E_L 和高温残余应变 E_H 随冷热循环次数的增加而增加。

残余应变的变化过程可分为两个阶段,第一阶段为冷热循环初期,在此阶段随冷热循环次数的增加,低温残余应变已明显增加,而高温残余应变保持不变,在冷热循环过程中,合金内部发生正逆热弹性马氏体相变,马氏体与母相之间相界面随外界温度的变化作往复迁移,界面位错在迁移过程中不断增殖,从而影响正逆热弹性马氏体相变的转变量,在合金的记忆性能上表现为双程记忆量不断减

小。以往的文献将合金双程记忆性能的衰减归因于位错密度的增加。但是, 由于位错同时对正逆马氏体相变产生阻碍作用, 合金的低温和高温残余应变应同时增加, 因此冷热循环初期的这一现象就不可能完全用位错增殖理论来解释。在冷热循环的第二阶段随循环次数的增加, 低温和高温残余应变同时增加, 其差值保持恒定。为了澄清能上能下起低温残余应变增加的原因, 采用定位金相观察方法, 考察冷热循环过程中合金内部马氏体的取向变化。碎化的马氏体片经循环后化为一完整的马氏体片。金相观察结果表明: 在冷热循环初期合金低温残余应变的增加与热弹性马氏体的取向变化有关。

如上所述, 合金双程记忆性能的衰减在不同阶段由不同的机制所决定, 冷热循环的初期阶段, 发生马氏体相变时先形成的热弹性马氏体周围存在着应力场, 该应力场对后续形成的马氏体取向将产生影响, 在其作用下使后续形成的热弹性马氏体易于自协作排列, 导致有利取向的热弹性马氏体量减少, 从而引起低温残余应变的不断增加, 而对高温残余应变无影响; 在冷热循环的后期阶段, 可能由于热弹性马氏体界面的反复移动导致位错不断增多, 使低温和高温残余应变随冷热循环次数的增加同时增加, 因而其差值 $\Delta\epsilon$ 保持不变^[14]。

2) 马氏体稳定化

热弹性马氏体稳定化是指试样在马氏体状态经时效后, 再加热, 需超过原先的 A_s 温度几度或几十度才开始逆转变或不再产生逆转变的现象。这种情况在 CuZnAl 合金中尤其严重, 其主要表现为: (1) 一些马氏体转变温度高于室温的合金经快速淬火处理后, 随着在室温停留时间的延长, A_s 和 A_f 温度逐渐升高。当加热到更高的温度, 马氏体才能逆转变为母相。在以后的加热冷却循环过程中, 试样的 A_s 和 A_f 温度可重新回到原来的数值^[15]; (2) 试样在马氏体态停留的温度愈高, A_s 和 A_f 温度升高愈快; (3) 随着停留时间的延长, 在 A_s 温度升高的同时, 热弹性马氏体的逆转变量逐渐减少, 直至完全不产生逆转变^[16], 即失去热弹性性质。图 1-1 为未产生稳定化和产生稳定化试样的典型电阻-温度变化曲线^[17]。

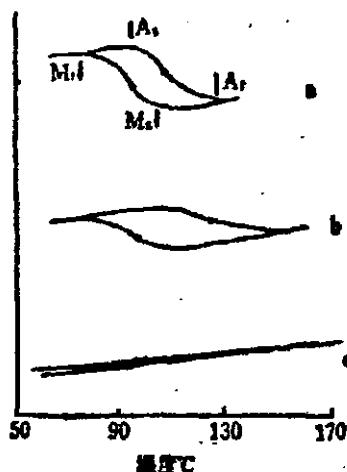


图 1-1 电阻-温度曲线

(a) 正常热弹性马氏体相变 (b) 部分马氏体稳定化 (c) 失去热弹性性质

Fig.1-1 resistance-temperature curve

(a) normal thermoelastic martensitic phase transformation (b) part martensitic stabilization
(c) loss of thermoelastic property

许多国家的科技工作者已就铜基合金的热弹性马氏体稳定化机制进行了研究和讨论。一些作者^[18-19]认为在时效中马氏体继承的原母相的部分无序原子产生有序化,从而改变了马氏体和母相的相对稳定性(即自由能差),使马氏体相变温度发生变化,大量过饱和淬火空位可促进此过程进行。但该机制无法解释马氏体的热弹性完全消失的现象。有作者^[23]认为,合金在快速淬火时,可以抑制 $B_2 \rightarrow DO_3$ 转变,由 B_2 母相直接转变为 9R 马氏体,残留母相在时效中由 B_2 转变到更稳定的 DO_3 相,从而形成 18R 马氏体。这两种马氏体边界间的不匹配,使界面被锁住而难以移动,使逆转变困难。实验结果表明,同一合金试样,在直接淬火时得到 9R 马氏体,而在等温淬火时得到 18R 马氏体,部分支持了上述理论。大多数作者^[20-21-22-23]倾向于热弹性马氏体稳定化主要由淬火过饱和空位在时效中迁移到马氏体条间界面、产生钉扎作用所引起的。如果空位量较少,在较高温度下(逆相变驱动力增大),界面可挣脱空位的钉扎,产生可逆移动,则在第二次循环就不再出现稳定化现象。如果空位量较多,即使在很高温度下也不能脱钉,马氏体就完全失去热弹性。文献[24]作者采用高分辨点阵条纹象发现,在产生稳定化的试样组织中具有大量的 Morie 条纹,可见到偏位错及棱柱位错圈等缺陷存在,认为这是过饱和淬火空位在时效过程中沿(011)_h密排面聚集的结果,这将降低原子有序排列的程度,并

且由于不可动位错的存在,阻碍了热弹性马氏体可逆转变的途径,使其稳定化。这一结论与 Delaey 等^[24]利用 X 射线衍射测得马氏体稳定化过程中发生原子的重新排列,有序度变小的结果一致。

文献[28, 29]作者认为马氏体稳定化实际上是 9R 马氏体结构在高空位浓度下的特有现象。过饱和空位本身并非马氏体稳定化的直接原因。在淬火马氏体形成的初期,由于空位尚聚集,界面的可动性依然保持,马氏体再取向和逆相变形核没有障碍,合金记忆效应不受影响。时效过程的实质是空位的聚集区域地破坏了马氏体的有序结构,使逆相变形核和马氏体再取向均发生困难,带来了马氏体稳定化和形状记忆效应消失。关于 9R 和 18R 马氏体共存对形状记忆效应不利的现象可以认为是高空位浓度未能及时消除,造成 9R 马氏体稳定化所致。避免马氏体发生稳定化的实质则是得到一个接近于平衡空位浓度的有序母相(分级淬火)或在淬火马氏体中空位聚集之前发生逆相变(及时上淬)使空位浓度达到平衡值。

(2) 晶粒粗大

CuZnAl 合金晶粒过于粗大(0.5~2mm),弹性各向异性系数约为 13,力学性能较差。为此人们在 CuZnAl 合金晶粒细化方面作了大量的工作。现已报导的细化 CuZnAl 合金晶粒的方法有:(1) 热机械处理;(2) 快速凝固;(3) 粉末冶金;(4) 添加微量元素。在此着重介绍加入稀土元素对合金性能的影响。

稀土元素细化晶粒效果显著。材料抗拉强度和塑性指标均有不同程度的提高,疲劳寿命大大提高,而且加工成型性能优良。从分析晶粒尺寸微观观察中发现:稀土元素几乎不溶于合金相中,而是形成高熔点弥散分布的化合物,分布在晶界的晶内,起着弥散强化作用。高温下,这些硬质点能有效地阻碍晶界的移动,阻止晶粒的作用强烈,从而提高合金综合性能^[25 26]。

1.1.4 铜基形状记忆合金的研究意义

形状记忆合金是一种特殊的功能材料,适当地调整成分和控制热处理过程,可使这种合金出现三大特性:(1) 形状记忆效应;(2) 超弹性;(3) 高阻尼能力。利用这三大特性已使这种材料在工业上得到许多用途,具有广阔的应用前景。但是 CuZnAl 系合金的双程记忆性能在热循环过程中的衰减以及马氏体稳定化现象,阻碍了其在工程上的实际应用。由于形状记忆合金元件多是在热循环状态下使用的,因此充分研究其热循环效应不但对研究热弹性马氏体相变可逆性具有学术意

义, 而且对记忆合金正确使用具有实际意义。

1.2 形状记忆原理

1.2.1 热弹性马氏体相变

大部分形状记忆合金的形状记忆机理是热弹性马氏体相变。马氏体相变往往具有可逆性, 即把马氏体(低温相)以足够快的速度加热, 可以不经分解直接转变为高温相(母相)。四个相变特征温度(M_s 、 M_f 、 A_s 、 A_f)分别为马氏体转变开始、终了温度和母相开始、终了温度。图 1-2 为马氏体与母相平衡的热力学条件。具有马氏体逆转变, 且 M_s 和 A_s 相差很小的合金, 将其冷却到 M_s 点以下, 马氏体晶核随温度下降逐渐长大, 温度回升时马氏体片又反过来同步地随温度上升而缩小, 这种马氏体叫热弹性马氏体^[27]。热弹性平衡的实质是马氏体相变的化学驱动力与相变储存能之间的关系, 即伴随马氏体转变的化学自由能的降低和相变应变等引起的非化学自由能的上升两者间保持平衡, 这就是热弹性这一术语的由来^[28]。

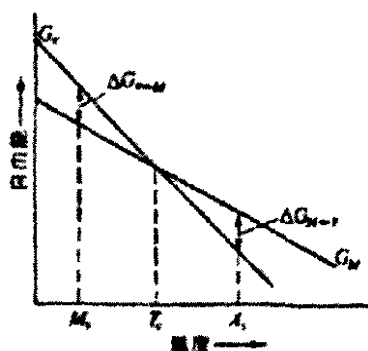


图 1-2 相变平衡温度

Fig.1-2 the equilibrium temperature of martensite and parent phase

1.2.2 热滞

(M_s 、 M_f 、 A_s 、 A_f)是金属材料相变的特征温度, 对记忆合金来说, 也是形状记忆过程中变形以及形状恢复的特征温度, 将“ $A_s - M_s$ ”定义为热滞, 那么热滞表征了马氏体逆相变相对于马氏体相变的温度滞后量。根据马氏体相变和逆相变的温度滞后大小和马氏体的长大方式大致分为热弹性马氏体相变和非热弹性马氏体相变。普通铁碳合金的马氏体相变为非热弹性马氏体相变, 其相变滞后非常大

(10^2)，各个马氏体片在瞬间长大到最终大小，不会因温度降低而继续变化，相变过程是在未相变的母相领域内生成新的马氏体得以延续。形状记忆合金的马氏体相变属于热弹性马氏体相变，其相变温度滞后较之普通马氏体相变小一个数量级以上，有的甚至只有几 (K)。冷却过程中形成的马氏体量是温度的函数，随着温度的变化而长大、收缩，母相与马氏体相截面作弹性推移，在相变过程中一直保持着良好的协调性。图 1-3 是典型的两类马氏体相变电阻-温度曲线比较。FeNi 合金是非热弹性马氏体相变，热滞约 400°C ，AuCd 合金则是热弹性马氏体相变，热滞约 15°C 。

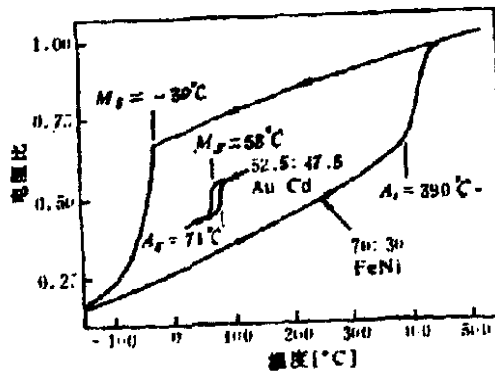


图1-3 热弹性 (AuCd) 与非热弹性 (FeNi) 马氏体相变温度滞后的比较

Fig.1-3 The comparison of the thermal hysteresis between the thermoplastic Martersite (AuCd) and non-thermoplastic Martersite (FeNi)

1.2.3 形状记忆过程

形状记忆材料应具备如下条件：(1) 马氏体相变是热弹性的；(2) 马氏体点阵的不变切变为孪变，亚结构为孪晶或层错；(3) 母相和马氏体均为有序点阵结构。

马氏体相变是一种非扩散型转变，母相向马氏体转变，可理解为原子排列面的切应变。由于剪切形变方向不同，而产生结构相同，位向不同的马氏体—马氏体变体。以 CuZn 合金为例，合金相变时围绕母

相的一个特定位向常形成四种自适应的马氏体变体，其惯习面以母相的该方向对称排列。四种变体合称为一个马氏体片群，如图 1-4。通常的形状记忆合金根据马氏体与母相的晶体学关系，共有六个这样的马氏体片群，形成 24 种马氏体变体。每个马氏体片群中的各个变体的位向不同，有各自不同的应变方向。每个马

氏体形成时，在周围基体中造成了一定方向的应力场，使沿这个方向上变体长大越来越困难，如果有另一个马氏体变体在此应力场中形成，它当然取阻力小、能量低的方向，以降低总应变能。由四种变体组成的片群说应变几乎为零，这就是马氏体相变的自适应现象。如图 1-5 所示，记忆合金的 24 个变体组成的六个片群及其晶体学关系，惯习面绕 6 个 $\{110\}$ 分布，形成 6 个片群。

每片马氏体形成时都伴有形状的变化。这种合金在单向外力作用下，其中马氏体顺应力方向发生再取向，即造成马氏体的择优取向。当大部分或全部的马氏体都采取一个取向时，整个材料在宏观上表现为形变。对于应力诱发马氏体，生成的马氏体沿外力方向择优取向，在相变同时，材料发生明显变形，上述的 24 个马氏体变体可以变成同一取向的单晶马氏体。将变形马氏体加热到 A 点以上，马氏体发生逆转变，因为马氏体晶体的对称性低，转变为母相时只形成几个位向，甚至只有一个位向——母相原来的位向。尤其当母相为长程有序时，更是如此。当自适应马氏体片群中不同变体存在强的力学偶时，形成单一位向的母相倾向更大。逆转变完成后，便完全回复了原来母相的晶体，宏观变形也完全恢复^[28]。图 1-6 示意了 SME 的全过程^[29]。

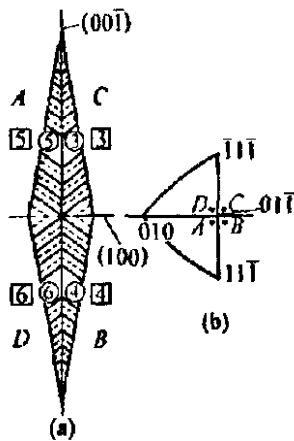


图 1-4 一个马氏体片群

Fig.1-4 one martensitic sheet

- (a) 实线: 孪晶界及变体之间的界面。
虚线: 基准面;
(a) real line: the interface of twin boundary and variant. imaginary line: base level

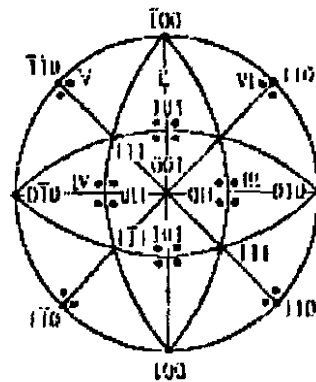


图 1-5 24 个自适应马氏体变体

Fig.1-5 24 self-adapting martensitic variant

- (b) 在 $(01\bar{1})$ 标准投影图中，四个变体的惯习面法线的位置。
(b) the position of four variants' habit plane normal

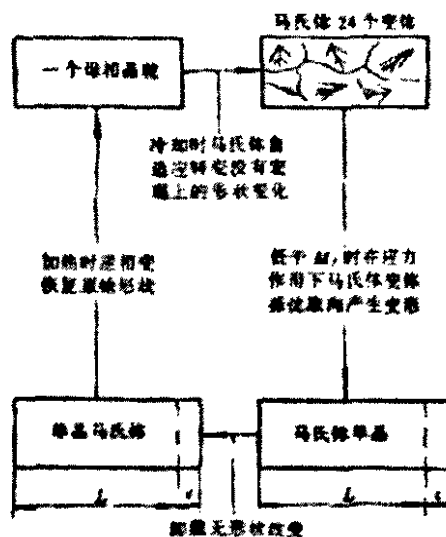


图 1-6 形状记忆过程示意图

Fig.1-6 the sketch map of shape memory alloy

形状记忆合金母相的结构比较简单, 一般为具有高对称性的立方点阵, 且绝大部分为有序结构。马氏体的晶体结构较母相复杂, 对称性低, 且大多为长周期堆垛, 同一母相可有几种不同的马氏体变体。如果考虑内部亚结构, 马氏体结构则更为复杂: 如 9R, 18R 马氏体的亚结构为层错, 3R 与 2H 马氏体的亚结构为孪晶。一般地说, 形成有序晶格和热弹性型马氏体相变是形状记忆合金的基本条件^[28]。

1.3 CuZnAl 形状记忆合金工程运用的典型——程控电话全自复制保安单元

中华人民共和国通信行业标准 YD/T694-200X (以下简称行标) 中的第 3.7 条定义保安单元: 为防止局内设备和操作者人身遭受过电压过电流危害的第一级保护装置^[30]。

首先需要明确保安单元的防护能力, 它是和外线上的、交换机内的防护设施一起构成一个防护系统的, 而且不是对所有的过电压、过电流都能防护。行标中规定, 保安单元能防护的过电压过电流来源为: (1) 外线上或外线附近雷击造成的电涌; (2) 外线附近的电力线或电力装置和铁路电气化系统发生故障时, 在外线上感应出的短时交流电压; (3) 外线与 220V 电力线直接相碰^[31]。

我国现代通信设备特别是程控电话交换设备都是通过安装在总配线架上的保

安单元来保护，避免外界强电对其可能造成的损害^[32]，保安单元是总配线架上的重要部件，它插在保安接线排插座内，装设于交换机局内，总配线架之外线电缆引进端，以防止过电压和过电流对交换设备，传输设备和人员的伤害^[33]。

所以，总配线架上的保安单元是通信设备避免外界强电干扰的第一道防线，其工作是否正常，保护动作是否可靠，将直接影响到通信设备的寿命。

1.3.1 过电压防护

放电管的主要作用是防雷电感应过压或其他高电压窜入交换设备。当线路出现瞬时雷电电压，放电管放电，瞬时雷电电压消失，即停止放电。

对于过压保护过去采用碳精放电管或金属电极空气隙保安器。但由于空气隙间距难以掌握，其放电电压范围较大，而且多次放电会改变它的特性，因此这种器件在数字交换机上不宜使用。

后来出现了二级气体放电管，气体放电管的放电特性有比较严格的控制，且体积小能多次放电，但气体放电管有一个很严重的缺陷，那就是慢性漏气问题。如有慢性漏气就会导致部分放电管性能不够稳定，经过一段时间后击穿电压会升高而超过标准。

90年代后期半导体固体放电管问世，与气体放电管相比，具有响应速度快、寿命长、特性稳定等优点，能保护所受过电压值低至1V的设备。因而使得半导体固体放电管特别受到通信设备厂家的青睐，很快取代了气体放电管，成为新一代过压保护元器件。

1.3.2 过电流防护

90年代初的电信设备，过流保护通常采用热线圈、热熔丝等老制式的保安单元，从最老式的FA801保安排开始，到后来各种各样小型化的保安单元中都采用热线圈。各种由微电子器件组成的模拟数字用户程控电话交换机，由于热线圈的技术指标是：当流过它的电流为0.54A时，动作时间为210s，显然太长了，所以在后来的“三级保护”中，增加了“快速熔断丝”。所谓“快速熔断丝”指的是：当过流大至1A时，以毫秒级的速度熔断，内外线断开，但是通信也被迫中断，不符合电力系统通信迅速、安全、可靠的要求。

需要说明的是，热线圈是不能自复的保护器件，在起保护作用后，往往需要

更换新的保护器件。为了克服这个缺点，人们在器件上的开发和利用上也作出了努力，采用正温度系数材料的热敏电阻(简称 PTC)替代热线圈作为过流保护器件。这种过电流保护元件性能优良，具有自复性。PTC 热敏电阻器因其材质不同，又可分为高分子型热敏电阻器(PPTC)和陶瓷型热敏电阻器(CPTC)两类。其阻值在常温下为 $12 \sim 12$ 欧姆，当电流超过某规定值时，阻值急剧上升到几千欧乃至兆欧以上，从而限制的电流。当电流下降到规定值以下时，其阻值又恢复到原来的数值^[34]。

第二章 课题内容

2.1 本课题前期完成的工作

本课题借鉴前人的研究成果,对合金进行一系列有效的优化处理,成功地将合金循环过程中遇到的各种缺陷降到最小,制成合适的试样以供后续试验使用,具体如下:

(1) 加入复合稀土使合金晶粒细化,由于加入复合稀土,使合金的晶粒组织明显细化,晶粒组织由原来的 $0.5\text{mm}-0.6\text{mm}$ 下降到 $0.1\text{mm}-0.2\text{mm}$,从而使合金的机械性能明显提高。未加复合稀土时,合金的机械性能为: $\sigma_b = 340.4 \text{ MPa}$, $\delta=3.97\%$ 。加入复合稀土后,合金的机械性能为 $\sigma_b = 520.4 \text{ MPa}$, $\delta=7.53\%$ 。因此可以满足合金进行热轧和冷轧的要求,目前可以将合金轧制到 0.2mm 而不开裂,但是不加入复合稀土的合金在轧制的过程中会开裂而无法轧制。

(2) 加入复合稀土的同时,采取两级时效的热处理方法。将不加 RE 的试样在室温(其温度波动范围为 $278\text{K}-310\text{K}$)放置 60 个月得不到完整的电阻率-温度曲线,记忆回复率很低,甚至失去了形状记忆性能,说明发生了马氏体的稳定化。加入复合稀土的试样,马氏体逆相变温度上升为 $276\text{K}-278\text{K}$,合金室温放置 60 个月后记忆性能只减少 $3\%-5\%$ 。这就说明合金中加入复合稀土以后,不容易发生马氏体稳定化。

2.2 本课题内容

2.1.1 论文目的

形状记忆合金是聚传感与驱动为一体的新型功能材料,其形状记忆效应是指变形后马氏体在环境温度上升到母相转变开始温度后,如果不受到外力的约束将会发生形状回复;当受到外力约束而不能回复形状时将输出应力。合金这一特殊的性能常被用作智能材料中的传感元件与驱动元件。

1. 作为传感元件,通常要求材料:(1) 良好的温度敏感性,而形状记忆合金的温度敏感性是通过其组织相变来表达的。从材料的相变机理来说,只要达到特定温度,材料的相变就会立刻进行,是十分精确的,但是形状记忆合金的

相变温度通常受到很多因素的影响而游离不定,这样考察相变温度的变化规律尤显重要。(2)要有良好的记忆行程(回复率)。这正是记忆合金较双金属片的优点所在(见图 2-1),但 CuZnAl(RE)形状记忆合金的回复率受到很多

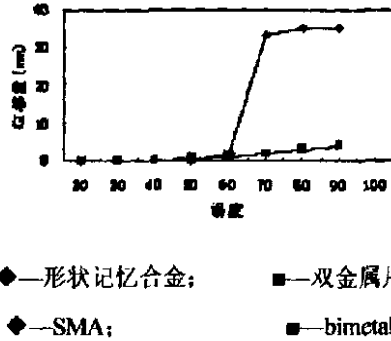


图 2-1 形状记忆合金元件和双金属片的特性比较

Fig.2-1 the distinction between SMA and bimetal

因素的影响,考察热处理时“母相区时效时间”和“双程形状记忆的训练时的预应变”对合金回复率的影响规律是本文的重点。

2. 作为驱动元件,此时合金是在受到外部约束状态下发生相变的,这时的马氏体相变行为较之自由状态时复杂。“材料的回复力-所受约束-环境温度”三者之间相互制约,此消彼涨。要能有效的控制合金的相变行为,需要一个合理的数学模型作为理论指导。这是本文研究的重点。

作为聚传感与驱动于一体的功能元件典型之一——全自复式保安单元的设计以及工作原理,本文也引证描述。

概括下来,主要有以下几方面:

(1) 通过热循环训练,阐述两级时效热处理中不同时效时间对合金形状记忆效应的影响规律。

(2) 通过热循环训练,系统分析预应变对合金形状记忆效应的影响规律。

(3) 通过热循环训练,分析合金各相变温度的变化规律,研究不同温度条件下其马氏体相变回复力的变化规律。

(4) 以程控电话全自复制保安单元的工作原理、设计过程为例,阐释合金传感-驱动性能的工程运用。

2.2.2 试验方法与步骤

(1) 试验设备

- 1) 熔炼及热处理设备：合金采用 100KW 中频电炉熔炼。退火采用 45KW 和 4KW 两台箱式电阻炉；
- 2) 锻打设备：铸锭的锻打采用 150Kg 空气锤；
- 3) 轧制设备：薄板连轧机；
- 4) 切割设备：线切割机；
- 5) 金相试验设备：金属镶嵌机、普通金相抛光机、MM6 型金相显微镜，JXA-840A 电子扫描显微镜；
- 6) 相组成分析设备：D-5000X 射线衍射仪；
- 7) 相结构分析设备：JEM-2000E 型透射电子显微镜；
- 8) 相变点分析设备：自制的电阻率-温度曲线测量仪。

(2) 合金成分的选择

CuZnAl 合金的相变点对化学成分很敏感，化学成分的微小变化能使相变点以常温为界上下波动几百度以上，见图 2-2。

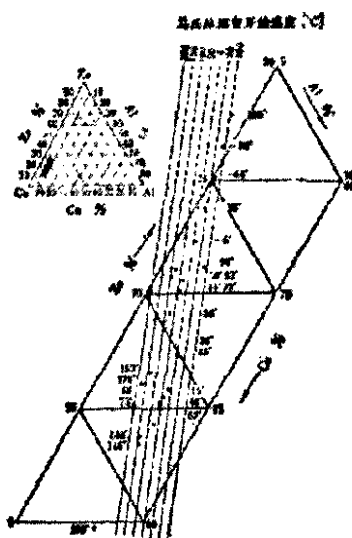


图 2-2 CuZnAl 合金的 M_s 点与化学成分的关系^[35]

Fig2-2 The relationship between M_s and the chemical constitution of the alloy

国内外学者根据 CuZnAl 合金的实验结果，回归分析出 M_s 点与成分的关系：

$$M_s(K) = 2559.4 - 64.552(C_{Zn} + 1.2445C_{Al})^{[36]}$$

$$M_s(K) = 2221 - 52(at\%Zn) - 137(at\%Al)^{[37]}$$

$$M_s(K)=2142.56-58.53(Wt\%Zn)-158.1(Wt\%Al)^{[38]}$$

虽然这些公式是在不同实验条件下获得的,但不难看出 Zn 改变 0.1%, M_s 点会改变 278.2K~279.46K, Al 改变 0.1%, M_s 点会改变 281.03K~288.81K。

因此只要试样制备工艺控制得当,可以获得具有任意相变点的试样。本试验中通过严格控制化学成分所得试样的相变温度分别为: 311K(38℃), 318K(45℃), 331K(58℃), 358K(85℃), 361K(88℃), 398K(125℃)。

(3) 材料及试样制备

试验采用电解铜, 0# 锌和 00# 铝为原料, 在常压下经中频感应电炉熔炼, 加入 0.08% 的复合细化剂 RE (La+Ce) 进行细化, 采用金属型铸造, 浇注成直径为 $\phi 80 \times 150 \text{ mm}$ 的铸锭, 退火处理是加热到 1093K 保温 24 小时后随炉冷却, 然后去除表面 2~3mm 的脱锌层, 再对铸锭进行锻打, 后轧制成 0.3mm 的薄片, 切割成 0.3mm \times 8 mm \times 60 mm 的试样。

先对试样分别进行两种热处理工艺, 然后进行冷热循环。完毕后将试样中间部分(即应变集中部分)剪下, 压平, 在镶嵌机上镶取试样块, 打磨, 抛光, 用盐酸三氯化铁溶液(5mg 三氯化铁+50ml 盐酸+100ml 水)腐蚀, 然后进行形貌及组织的观察。

(4) 热处理工艺

采用两级时效热处理工艺—830℃固溶处理 30min, 出炉淬入室温油中, 然后 150℃油中时效。

(5) 形状记忆合金的热循环训练

热循环介质及温度: 373K 水与室温水; 423K 油与室温油。

首先采用约束训练法使试样达到双程记忆效应。将试样沿自制的圆柱棒面用力对弯至平行, 再将试样浸入热的循环介质中停留 5 秒左右, 迅速浸入冷的循环介质进行冷却, 重复上述过程 50 次, 以使合金达到双程记忆效应。然后解除约束, 将试样直接在冷热循环介质中进行循环。

圆柱棒的直径不同, 所产生的预应变变量则不同。预应变量的计算公式为:

$$\varepsilon = (t/d) \times 100\%$$

其中, t 为试样的厚度; d 为所用圆柱棒的直径。本次试验中 $t=0.3 \text{ mm}$ 。

(6) 形状记忆效应的测量

形状记忆效应的测定采用弯曲变形法, 如图 2-3 所示。将试样围绕直径为 d 的圆柱弯曲 180° , 松开后试样自然回弹, 测出此时的回弹角 A , 浸入热的循环介质并停留 5 秒左右, 后迅速浸入冷的循环介质冷却, 记下特定循环次数冷热状态的形状, 分别测出热态时和冷态时的角度, 计算其角度差, 即为 B , 则试样的双程回复率 ψ 可用如下公式计算:

$$\psi = B / (180^\circ - A) \times 100\%$$

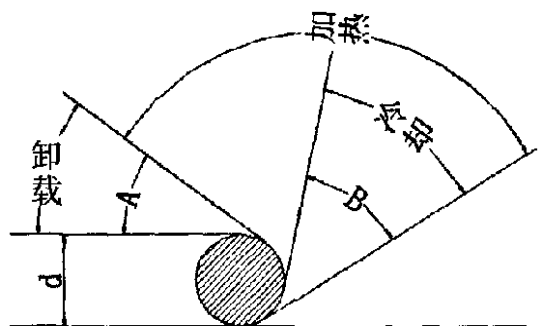


图 2-3 弯曲法测量形状记忆回复率示意图

A—卸载回弹角; B—双向记忆恢复角

Fig.2-3 the sketch map of using bending method to measure the return rate of shape memory

A—unloading rebound angle; B—two-way memory recovery angle

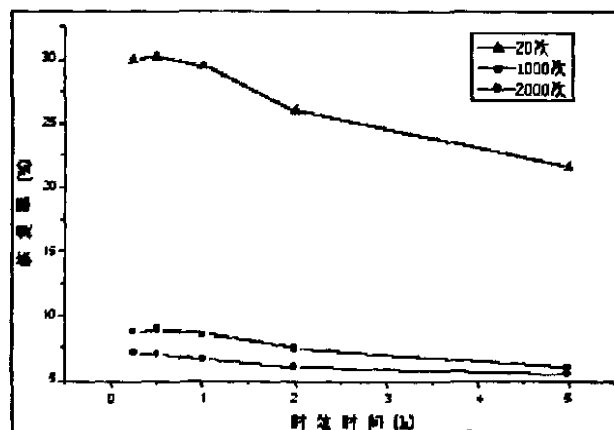
第三章 两级时效中母相区时效时间对合金记忆效应的影响规律

形状记忆合金 β (母相) 相区时效是指在 A_f 点以上温度的时效, 此时, 母相会发生一系列的相变, 诸如: β 向贝氏体转变, 向 $\alpha + \beta$ 相分解等, 从而导致材料热弹性马氏体转变量降低, 影响合金形状记忆效应。对具有母相有序化的材料, 母相时效时发生的母相有序化有利于形状记忆效应, 而其它一些相变对形状记忆效应的影响大多是不利的。对于 Cu 基形状记忆合金, 通常要在固溶后进行室温水淬或油淬以使高温 β 相留到室温附近。但这时保留下来的母相是极其不稳定的, 这种不稳定的相在使用过程中会发生转变, 恶化材料的记忆性能, 所以有必要将室温淬的材料在母相温区时效, 使其发生有序化转变, 巩固材料后续使用过程中记忆性能的稳定性, 本章就此母相区时效时间对材料记忆性能的影响规律作一系统的分析讨论。

3.1 试验方法

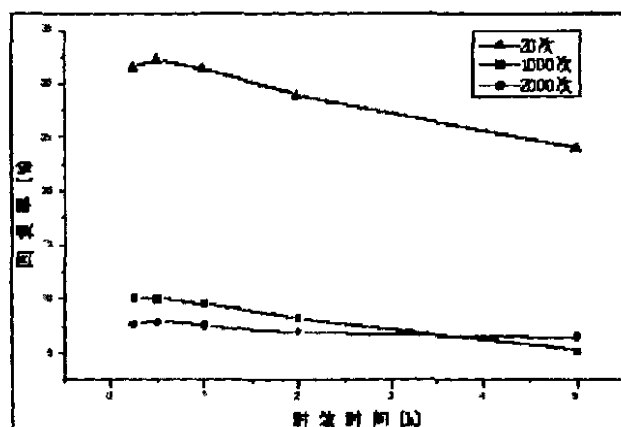
对试样作两级时效处理。母相区时效时间分别取为 15min、30min、1h、2h、5h。然后进行机械循环以及冷热循环, 分别记下 20 次循环训练、1000 及 2000 次冷热循环试样的回复率, 用以对比分析各种时效时间对记忆效应的影响规律。

图 3-1 为不同相变温度合金, 采用两级时效热处理, 各时效时间的记忆效应的测试结果。



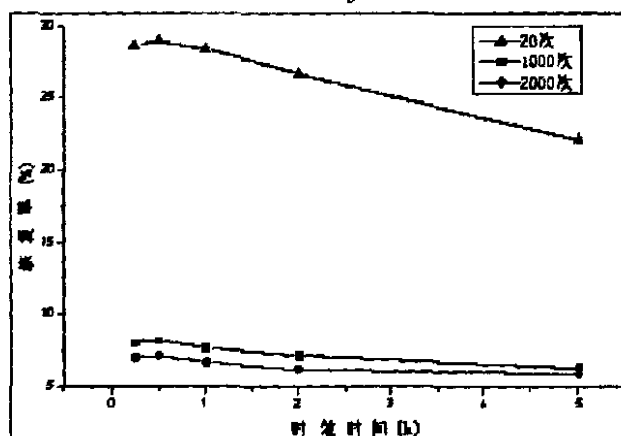
(a) 311K (M_s) 材料

(a) 311K (M_s) material



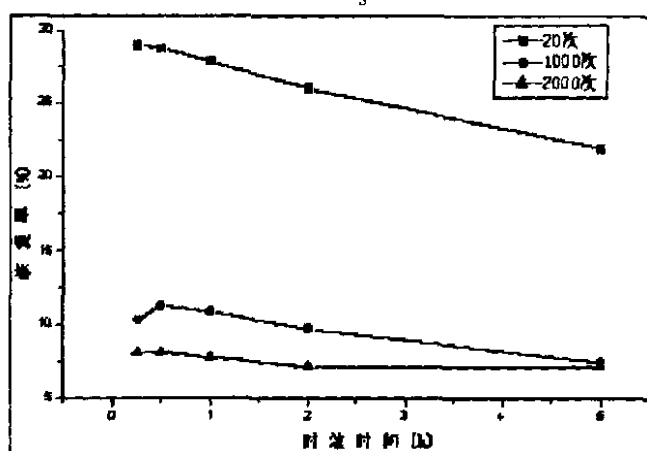
(b) 318K (M_s) 材料

(b) 318K (M_s) material



(c) 331K (M_s) 材料

(c) 331K (M_s) material



(d) 358K (M_s) 材料

(d) 358K (M_s) material

图 3-1 各材料不同时效时间对记忆性能的影响

Fig 3-1 the effect of different ageing time to the shape memory ability of each material

由图可以看出, 尽管材料的相变温度不同, 各图的形状恢复率随时效时间而变化的趋势大同小异, 可以看出: 是 20 次约速训练, 材料的恢复率在 0.25h 到 0.5h 记忆效应呈上升趋势, 0.5h 达到峰值, 此后, 记忆效应随时效时间单调下降。这种下降趋势在 0.5h 到 1h, 比较平缓, 1h 之后回复力下降幅度加大, 2h 之后尤为明显。1000、2000 次循环恢复率呈现同样的走势, 只是比 20 次训练时上升下降幅度要小, 这是因为经过 1000、2000 次循环, 材料记忆性能已经下降了很多, 没有太多的恢复率空间。

3.2 试验结果分析

在时效的各个阶段, 材料形状记忆效应变化趋势有所不同, 15min 到 30min 材料的记忆效应上升幅度很小, 说明在 15min 之内, 材料基本上完成了 β 相区的有序转变, 随着时效时间的延长, β_1 (有序母相) 相达到峰值, 30min 之后, 记忆效应不上升, 反而下降, 可能试样中有其它相生成, 阻碍了试样热弹性马氏体的转变量, 从而降低了材料的记忆性能。文献[35]分析了这种新相的生成在 30min 到 1h 之内比较缓慢, 1h 之后有大量该相的形成, 材料记忆性能呈明显的下降趋势^[35]。以下是各材料训练 20 次机械训练以及循环 1000 次冷热循环的晶像照片:

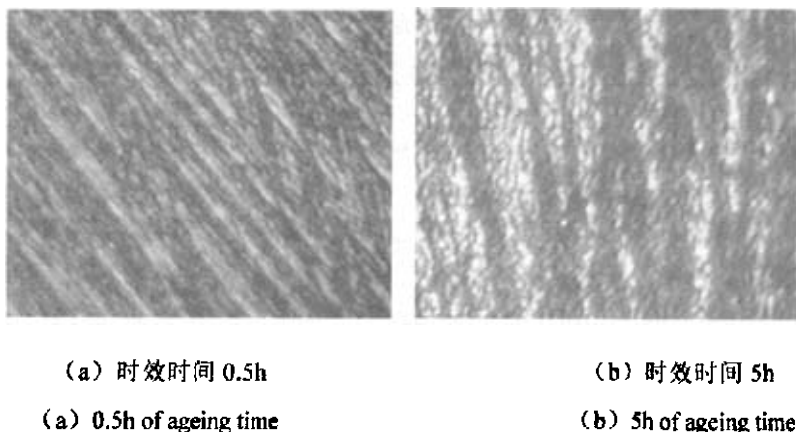
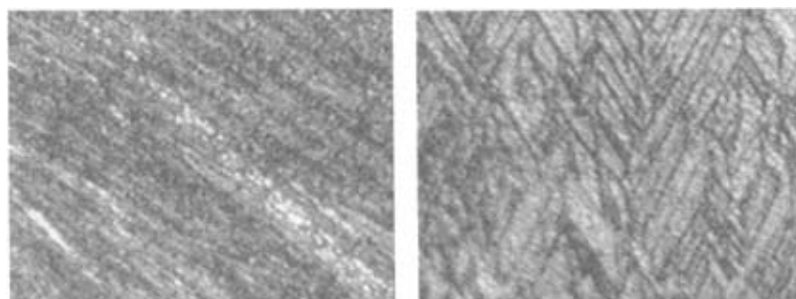


图 3-2 311K (M_s) 循环 20 次

Fig3-2 311K (M_s) 20 times of training

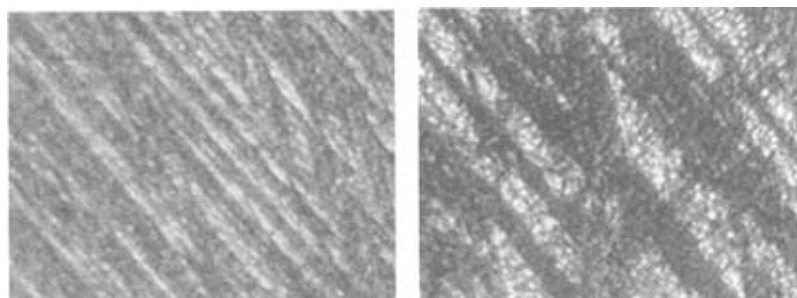


(a) 时效时间 0.5h
(a) 0.5h of ageing time

(b) 时效时间 5h
(b) 5h of ageing time

图 3-3 $M_s = 311K$ 循环 1000 次

Fig3-3 311K (M_s) 1000 times of circulation

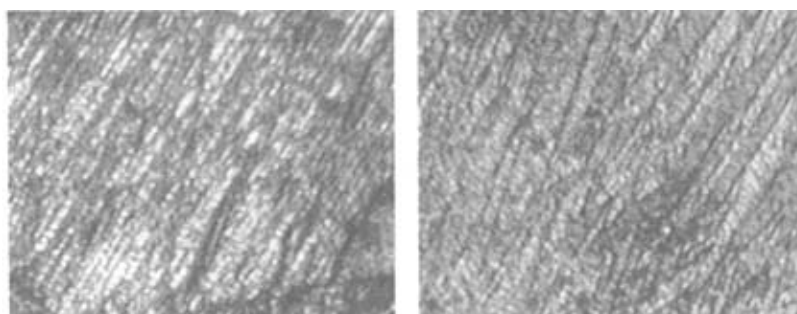


(a) 时效时间 0.5h
(a) 0.5h of ageing time

(b) 时效时间 5h
(b) 5h of ageing time

图 3-4 331K (M_s) 训练 20 次

Fig3-4 331K (M_s) 20 times of training



(a) 时效时间 0.5h
(a) 0.5h of ageing time

(b) 时效时间 5h
(b) 5h of ageing time

图 3-5 331K (M_s) 循环 1000 次

Fig3-5 331K (M_s) 1000 times of circulation

以上晶像图组显示：20 次训练完毕，两种材料在 0.5h 时效时材料马氏体针状组织排列方向一致性很好，平行排列的马氏体针状组织布满了整个机体。5h 时效马氏体针状组织的周围出现了很多横向小枝，这种与原始马氏体组织不同位向的针状组织破坏了原马氏体自协调性能，导致材料记忆性能降低。

K.Takazama^[36]等利用透射电镜观察等手段研究 CuZnAl 合金母相时效过程，发现：合金在 400~500K 等温时效发生 β_1 （有序母相）到贝氏体相变(9R)，还发现在贝氏体片之间析出的块状 α 相。

用电阻法测量材料的相变温度 M_s ，发现时效时间不同， M_s 随之而变。如下图所示：

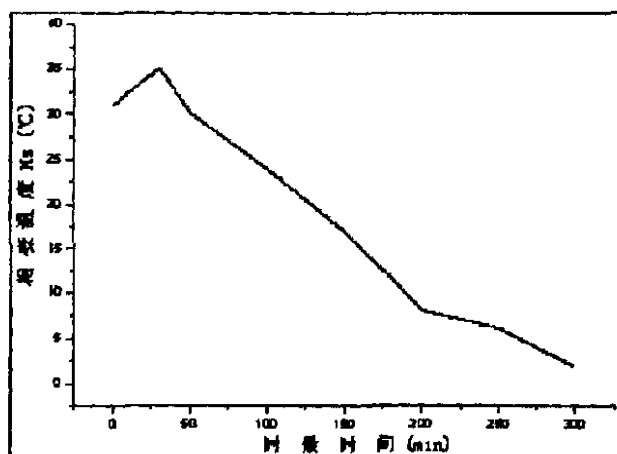
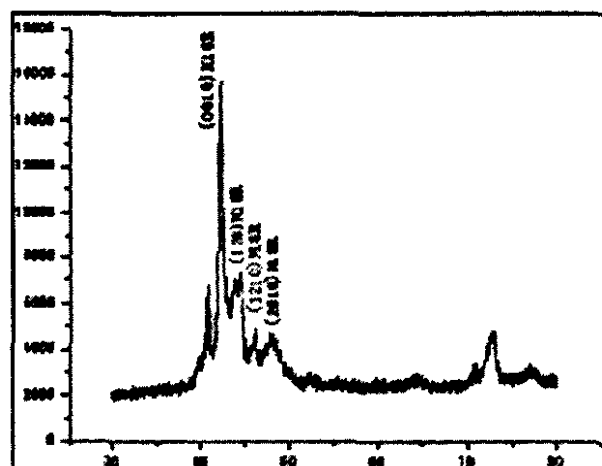


图 3-6 时效时间对 M_s 的影响

Fig 3-6 the effect of ageing time to M_s

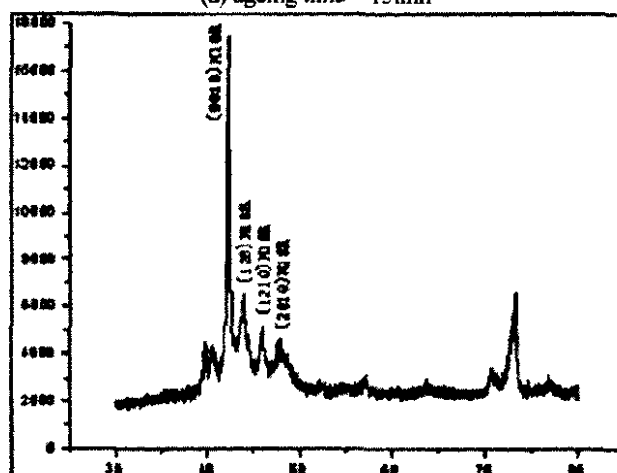
时效初期， M_s 点有所升高，这可能与合金母相有序度提高有关，超过 30 min， M_s 点开始下降，超过 120 min 后， M_s 下降速度明显加快。

X 射线衍射分析对 311 K (M_s)20 次训练后试样进行有序度测定，衍射图如下：



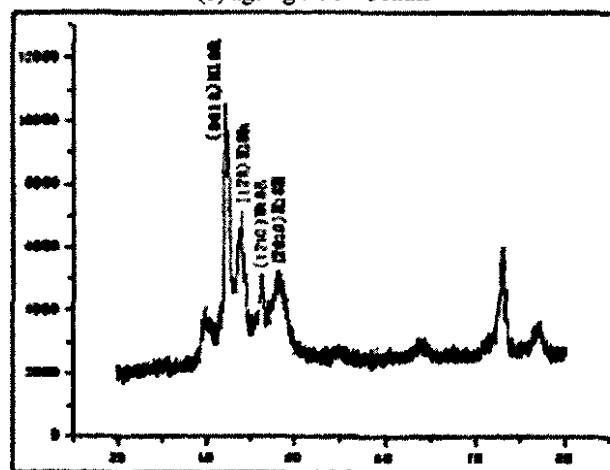
(a) 15min 时效

(a) ageing time=15min



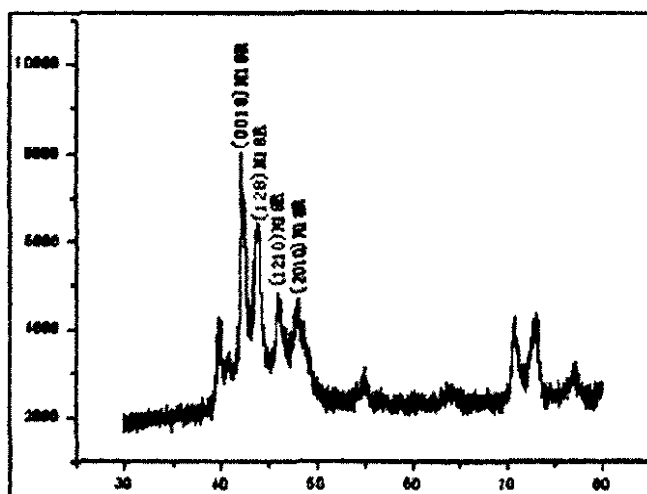
(b) 30min 时效

(b) ageing time=30min



(c) 2h 时效

(c) ageing time=2h



(d) 5h 时效

(d) ageing time = 5h

图 3-7 311K(M_c)各时效时段衍射图

Fig 3-7 the X-ray diffraction patter of different ageing time of 311K(M_s) material

马氏体可逆转变量(RMA)对应于图中(0018)M18R的衍射峰值,其值与相变点(M_s)的变化规律一致,时效5h后可逆马氏体转变量严重下降。

时效使材料记忆性能变化的同时, 组织结构也有相应的变化, 0.5h 时效试样衍射峰值都高于 5h 时效试样, 表明 0.5h 时效试样有序度明显好于 5h 时效试样, 这也说明 5h 时效试样自协作马氏体数量减少, 不利于材料形状记忆性能。一般认为试样在 0.25h 内 β 相区有序化转变基本完成, 0.5h 达到饱和, 时效时间过长会在马氏体条内滋生很多新变体的细微结构, 进一步分析可知, 该析出相为贝氏体, 随着时间的延长, 析出物长大, 数量变多, 而这些细条变体与大变体间不呈现孪晶关系, 破坏了马氏体原来良好的边界匹配, 降低了热弹性马氏体的自协作程度, 导致界面可动性能降低, 不利于马氏体的正逆转变与变形。这样必然影响晶体学可逆性, 致使材料记忆性能下降。

3.3 本章小结

- (1) 所有相变点的合金经过两种热处理工艺处理后, 其形状记忆性能在 0.5h 时达到峰值, 时间过长或者过短都会降低其记忆性能。
- (2) 不论生成的是 9R 还是 18R 马氏体, 30min 内全部转变为 18R 马氏体。这

种转变在 15min 内能基本完成, 超过 30min, 材料内部会出现新的组织, 破坏材料的记忆性能。

- (3) $311\text{K}(M_s)$ 和 $358\text{K}(M_s)$ 合金记忆性能随时效时间延长衰减较 $318\text{K}(M_s)$ 和 $331\text{K}(M_s)$ 合金明显。

第四章 预应变对记忆效应的影响

将一定形状合金在低温下进行变形,然后加热到相变点以上时回复到原来的形状,再降到低温:(1)若不能恢复低温变形时的形状^[41],就是单程形状记忆效应;(2)若能恢复低温变形时的形状,就是双程形状记忆效应。双程形状记忆效应并非 CuZnAl (RE) 合金的固有属性,为了使其记住低温形状、具有随温度的升降进行反复可逆动作的双程特性,需要进行恰当的记忆处理。

本文采用约束训练法,就是将一定直径的训练约束棒对材料进行反复“常温约束—加温—冷却—约束”,如此循环 20 次,合金就具备双程记忆性能。试验发现,约束棒直径(预应变量)不同,对材料记忆恢复率有不同的影响,为研究预应变对形状记忆效应的影响,选取表 4-1 的预应变对材料进行约束训练。

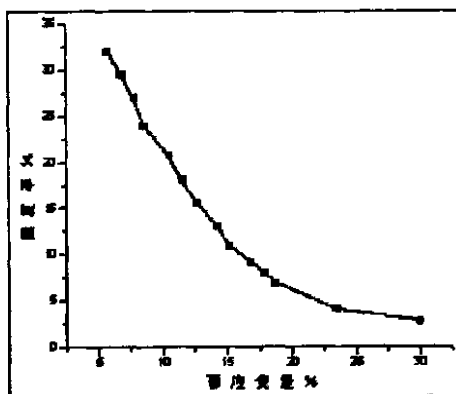
4.1 试验内容

表 4-1 预应变与试棒直径的关系

Table4-1 the relationship between pre-deformation and test bar's diameter

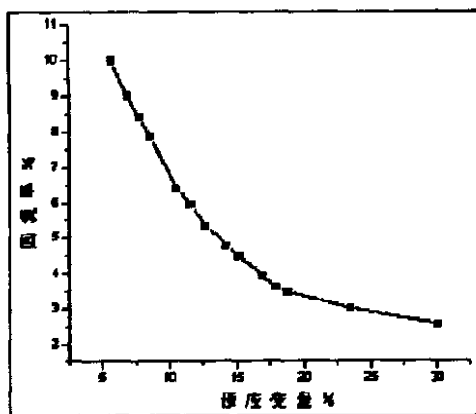
试棒直径 d (mm)	5.24	4.40	3.84	3.50	2.86	2.60	2.37
预应变量 ε (%)	5.725	6.818	7.813	8.571	10.490	11.538	12.658
试棒直径 d (mm)	2.11	1.98	1.78	1.68	1.60	1.28	1.00
预应变量 ε (%)	14.218	15.152	16.854	17.857	18.750	23.438	30.000

通过冷热循环记录材料的恢复率变化,用以对比约束量对记忆性能的影响规律。合金采用两极时效处理,时效时间为 0.5h,循环介质分别为 373K 的水和 423K 的油。以下是 311K(M_s)材料试样的恢复率随形变量的变化规律。



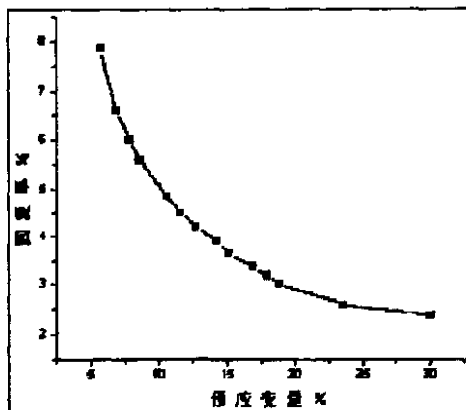
(a) 训练 20 次

(a) 20 times of training



(b) 循环 1000 次

(b) 1000 times of circulation



(c) 循环 2000 次

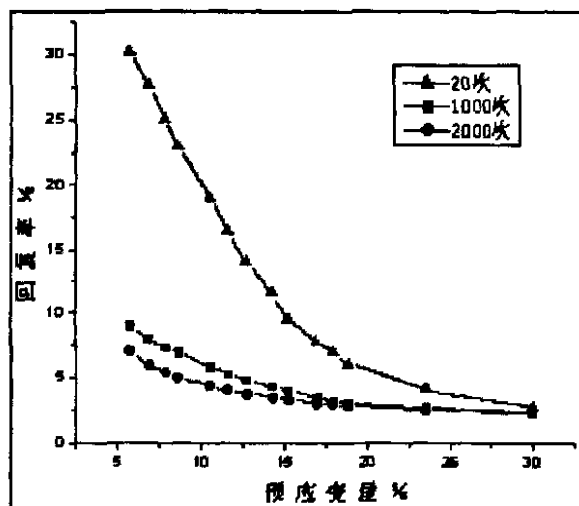
(c) 2000 times of training

图 4-1 材料不同预应变变量对 311K(M_s) 材料记忆性能的影响

Fig4-1 the influence of different pre-deformation to 311K(M_s) material

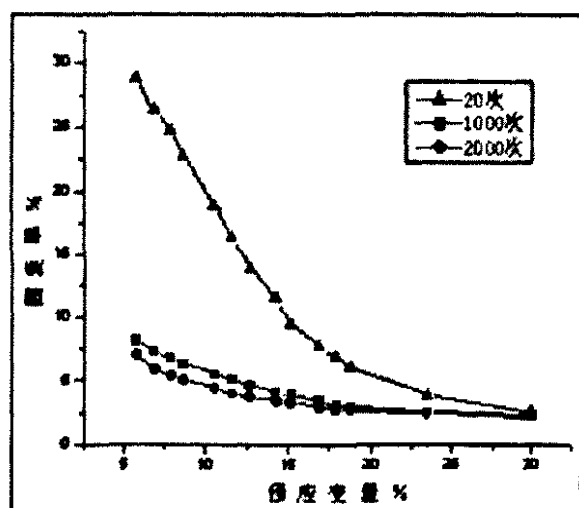
可以看出: 311K(M_s)材料随预应变量增加, 回复率呈单调下降趋势, 在前 20 次循环过程中, 这种变化规律相对粗糙, 但其总体下降的趋势仍然十分明显, 循环 1000 次, 曲线平滑, 基本无凹凸状, 回复率衰减也得以缓解, 循环 2000 次, 衰减更平缓, 这是由于在约束训练 20 次, 合金的记忆效应尚未稳定, 循环一段时间, 合金记忆性能进入稳定期, 表现为平滑的曲线。

为了明确这种变化规律能否推广到其它相变温度材料, 本文对其它材料也做了类似约束训练以及循环试验, 得到如下的衰减曲线:



(a) 318K(M_s)试样

(a) 318K(M_s)material



(b) 331K(M_s)试样

(b) 331K(M_s)material

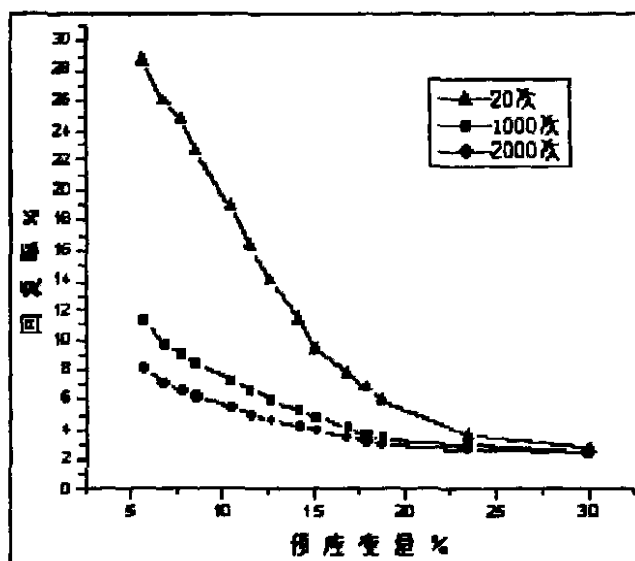
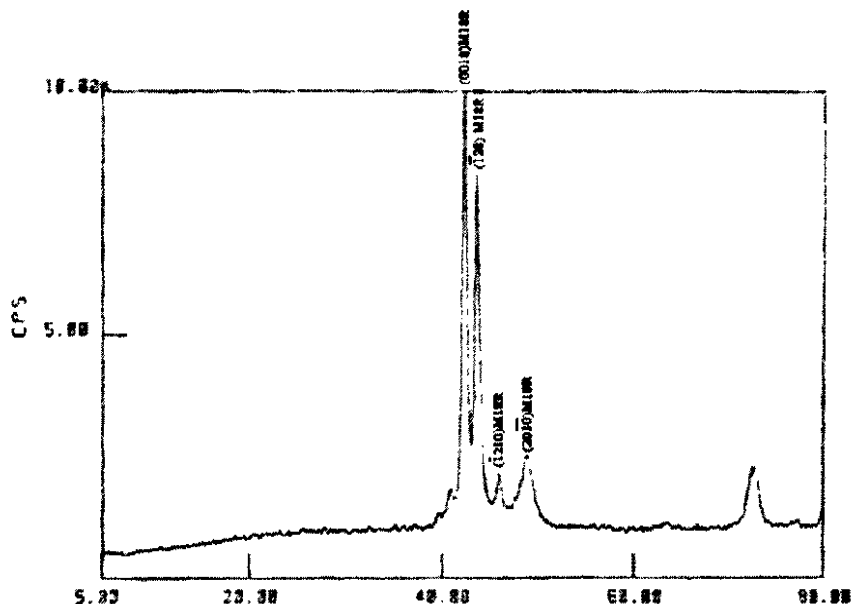
(c) 358K(M_s)试样(c) 358K(M_s)material

图 4-2 不同预应变量对各材料记忆性能的影响

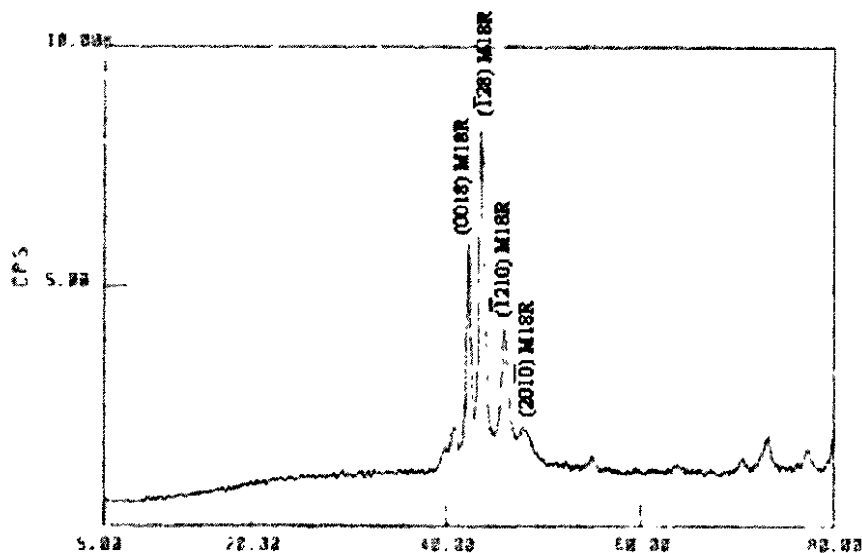
Fig4-2 the effect of different pre-deformation to each material

尽管材料的相变温度不同,材料记忆性能都随预应变量的增加而单调下降,而且不因循环次数的增加而改变,循环次数增加这种规律更加明显,曲线没有突变,越发平滑。一般认为在预应变量较小时,增大预应变有利于应力诱发马氏体的形核和长大,以及变体的运动和再取向,促使马氏体的择优取向,有利于合金的双向记忆性能^[42]。但预应变量增加,超过其最大可回复应变^[43](典型CuZnAl为2%左右^[44])时,合金内部就会产生真实塑性变形,这样在冷热循环过程中,合金内部发生正逆热弹性马氏体相变,马氏体与母相之间相界面随外界温度的变化作反复迁移,这种塑性变形会促使界面位错在迁移过程中不断增值,位错密度很快达到饱和值,从而影响正逆热弹性马氏体相变的转变量,使合金的记忆性能下降^[45]。



(a) 预应变 6.818%

(a) pre-deformation=23.438%



(b) 预应变 23.438%

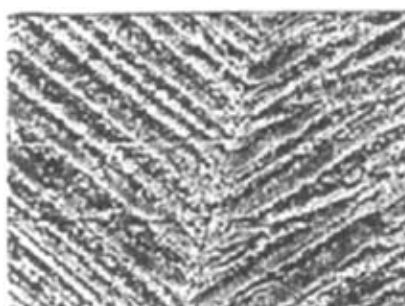
(b) pre-deformation=23.438%

图4-3 311K(M_s) 训练20次 不同预应变下的衍射图

Fig4-3 311K(M_s) 20times of training the X-ray diffraction pattern of different pre-deformation

由上面约束训练 20 次材料衍射图可见：6.818% 训练试样衍射峰值都高于 23.438% 训练试样，6.818% 训练试样有更好的有序度，这也说明试样自协作马氏体

数量大,有利于提高材料形状记忆性能。为了深入分析这种记忆性能随预应变变量增加而下降的现象,本文对 311K(M_s)材料拍摄了一组电镜照片,如下所示:



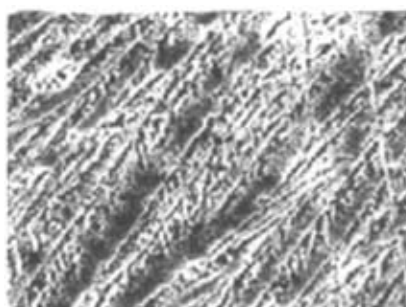
(a) 预应变量 5.725%

(a) pre-deformation=5.725%



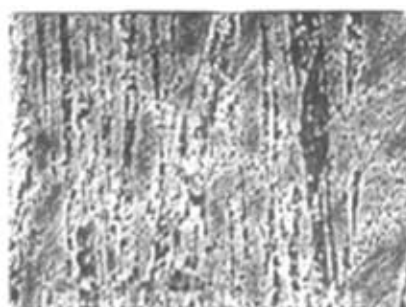
(b) 预应变量 8.571%

(b) pre-deformation=8.571%



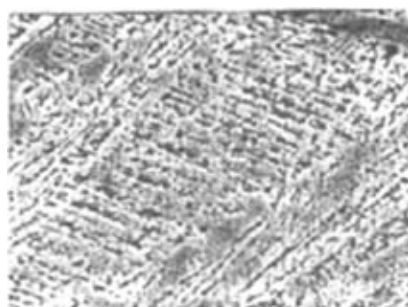
(c) 预应变量 11.538%

(c) pre-deformation=11.538%



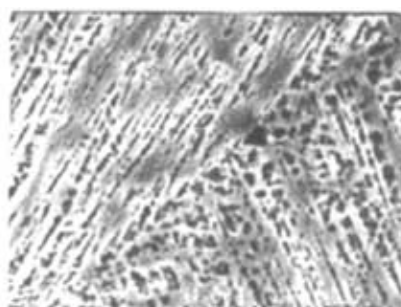
(d) 预应变量 14.218%

(d) pre-deformation=14.218%



(e) 预应变量 17.857%

(e) pre-deformation=17.857%



(f) 预应变量 23.438%

(f) pre-deformation=23.438%

图4-4 311K(M_s) 不同预应变变量对材料记忆性能的影响

Fig4-4 311K(M_s) the electronic microscope pattern of the influence of different pre-deformation to SME

在5.725%约束条件下,材料经过20次循环训练,其马氏体真针状组织排列比较有序,可以明显看到平行排列的马氏体片以及与之相适的母相基体,8.571%时,材料内部出现了与原平行排列的马氏体群交错的组织,而且这种组织随着应变量增加而增加,到17.857%时,原来针状马氏体组织已经消失,视图内布满了交叉斑驳状的组织。

4.2 试验结果分析

在单纯的热循环中,反复进行马氏体与母相间的相互转变,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,降低合金的形状回复率^[43]。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(塑性变形)。这些位错缺陷都是造成使用过程中合金形状回复率衰减的本质原因。在刚开始循环过程中,由于热循环和变形所引入的位错滑移增加比较迅速,使得变形过程中由马氏体变体再取向产生的变形比例减小较快,导致形状回复率下降较快。在随后的循环过程中,合金内部由于正逆相变引起的位错滑移和变形所引入的塑性变形已经达到一个较为稳定的状态,在同样的循环条件下很难引起更大量的位错滑移,所以形状回复率没前几次循环下降地那么快。一般来说预应变量较大时,在合金中的马氏体条内产生了细条状、台阶状新变体,这些小变体的出现可能是变体长大时,由于自协作不良造成畸变而产生的。细条状、台阶状变体的出现,破坏了马氏体原来良好的边界匹配关系,导致界面可动性降低,不利于马氏体的正逆转变与变形。另外合金中的位错密度也大大增加。

但由于前几次循环时热循环和变形造成的位错积累,虽然以后每次热循环和变形所引起的位错滑移减少,但形状回复率仍然是下降趋势,只是较前几次平缓并趋于稳定。所以,为了提高该合金元件使用时的稳定性以及其设计时的精确性,在使用和设计前可进行100次左右的热与应变循环(即老化处理)^[44]

预应变量增加,势必引起更大的为错滑移,造成后续循环中恢复率的严重下降,不过增大预应变只是个物理手段,材料中位错增加也只是个量变积累过程,未必能使材料性能产生跃变—彻底丧失记忆性能。我们知道,作为传感原件的记忆合金,其记忆行程(回复率)是衡量元件实用性能的重要参数,行程过小,在

实际运用中发挥不了合金形状记忆这一性能，通常就认材料不具记忆性能。若将回复率低于 4% 作为材料记忆效应丧失与否的衡量标准，由下表可见：

表 4-2 各材料各预应变量下循环过程中的恢复率

Tab4-2 the SM ability of each material under different pre-deforming

材料	311K(Ms)			318K(Ms)		
预应变	20 次	1000 次	2000 次	20 次	1000 次	2000 次
5.725	32.143	10.000	7.862	30.221	8.937	7.052
6.818	29.481	8.994	6.602	27.683	7.924	5.893
7.813	26.973	8.398	6.027	25.071	7.307	5.391
8.571	24.015	7.859	5.602	22.971	6.887	5.033
10.49	20.905	6.422	4.861	19.015	5.796	4.385
11.538	18.205	5.963	4.534	16.415	5.251	4.011
12.658	15.703	5.339	4.211	14.015	4.754	3.752
14.218	13.103	4.772	3.907	11.515	4.274	3.452
15.152	11.012	4.450	3.656	9.545	3.975	3.276
16.854	9.125	3.922	3.375	7.786	3.496	2.995
17.857	8.105	3.607	3.195	6.903	3.195	2.873
18.75	6.924	3.453	3.025	6.073	3.051	2.737
23.438	4.210	3.000	2.609	4.041	2.603	2.486
30	2.932	2.554	2.392	2.715	2.306	2.231
材料	331K(Ms)			358K(Ms)		
预应变	20 次	1000 次	2000 次	20 次	1000 次	2000 次
5.725	28.871	8.173	7.103	28.711	11.307	8.153
6.818	26.315	7.307	5.891	26.019	9.734	7.102
7.813	24.775	6.745	5.386	24.807	9.027	6.616
8.571	22.705	6.337	5.101	22.676	8.389	6.243
10.49	18.893	5.524	4.396	18.903	7.273	5.447
11.538	16.323	5.127	4.015	16.277	6.701	5.038
12.658	13.946	4.657	3.751	14.005	6.011	4.672
14.218	11.436	4.195	3.503	11.397	5.338	4.265
15.152	9.387	3.907	3.307	9.411	4.861	4.006
16.854	7.693	3.424	2.973	7.715	4.221	3.564
17.857	6.847	3.134	2.845	6.833	3.729	3.348
18.75	6.052	3.003	2.699	5.999	3.473	3.132
23.438	3.876	2.587	2.457	3.754	3.024	2.693
30	2.633	2.295	2.195	2.705	2.564	2.487

这样,就得到各材料各循环阶段所能承受的最大预应变,如下:

表 4-3 各材料循环过程中记忆性能丧失的最大应变值

Tab4-3 the maximal pre-deforming to deprive the SM ability of each material

材料	311K(Ms)			318K(Ms)		
循环	20 次	1000 次	2000 次	20 次	1000 次	2000 次
预应变	30	16.854	14.218	30	15.152	12.658
材料	331K(Ms)			358K(Ms)		
循环	20 次	1000 次	2000 次	20 次	1000 次	2000 次
预应变	23.438	15.152	12.658	23.438	17.857	16.854

4.3 本章小结

(1) 不同相变温度合金的形状记忆效应随应变量增加而下降趋势明显。而这种下降的趋势本身随着应变量的增加是逐渐减小的。

(2) 预应变量增大到某一数值时,合金会丧失记忆效应,而且不同相变温度的合金,令其丧失记忆效应的形变量不同,随着合金相变温度的增加,这个数值持续减小(表 4-3)。

(3) 实验合金在热与应变循环过程中,形状回复率 η 随循环次数增加先下降较快,而后下降缓慢,趋于稳定,这是由于循环过程中因位错滑移的积累而引起的马氏体稳定化造成的。

(4) 由曲线的平滑程度可见,实验合金元件在使用和设计前先进行 50 次左右的热与应变循环,可以提高其在应用过程中的稳定性,这就是老化处理。

第五章 合金热弹性马氏体相变特性的研究

相变包括结构变化、化学成分的不连续变化和某些物理性质的跃变。材料经相变而改变性能,使材料科学呈现丰富多彩。马氏体相变是材料科学中最重要的相变之一,当马氏体相变的形状变化是通过弹性形变来协调时,这种相变就称为热弹性马氏体相变。记忆合金及其形状记忆效应的物理本质是热弹性马氏体相变的可逆性。

温度敏感性是本文合金作为(温度)传感元件最基本的特性,而相变温度则正是这种敏感性的关键,因为形状记忆合金的温度敏感性是通过其组织相变来表达的;作为驱动元件时,则利用合金约束状态发生相变所产生的回复力。本章分析了合金相变温度的变化规律以及各因素对相变回复(应)力的影响规律。

5.1 机械训练和热循环对 Cu-Zn-Al 形状记忆合金的相变温度的影响

5.1.1 试验内容

相变温度是记忆合金相变特性最基本的因素,合金的所有特性和行为与相变温度是分不开的。通常通过配制一定成分的合金来控制合金的相变温度,再通过合适的热处理来调节相变温度的微小起伏。但是试验发现:机械训练以及冷热循环对合金相变点也有一定的影响,为了更进一步探索其中的规律,结合试验,本文对此做了比较详细的阐述。合金的冷热循环分为两个阶段,第一阶段采用不同的预应变量,对合金进行冷热循环训练,第二阶段是达到稳定双程回复率以后进行无约束的冷热循环,对相变点的测定分别是,在未循环之前、达到稳定双程回复率之后、进入无约束循环之后,每循环500次测定一次,总的循环次数是4000次。

表5-1 冷热循环前后合金(311K)的相变点(K)

Tab5-1 the phase-change temperature before and after circulation of 311K (M_s) material

	A_s	A_f	M_s	M_f	$A_f - M_s$
未冷热循环之前	308	318	311	303	275
达到稳定回复率之后	307	322	315	301	276
冷热循环500次	306	326	316	298	288
冷热循环1000次	306	327	316	307	279
冷热循环2000次	306	327	316	317	279
冷热循环3000次	306	326	316	298	278
冷热循环4000次	306	328	317	297	279

表 5-2 冷热循环前后合金(318K)的相变点(K)

Tab5-2 the phase-change temperature before and after circulation of 318K (M_s) material

	A_s	A_f	M_s	M_f	$A_f - M_s$
未冷热循环之前	315	323	318	310	270
达到稳定回复率之后	314	315	319	308	271
冷热循环500次	313	329	321	305	273
冷热循环1000次	313	331	322	304	274
冷热循环2000次	313	331	322	304	274
冷热循环3000次	313	331	320	304	274
冷热循环4000次	313	332	323	304	274

表 5-3 冷热循环前后合金(331K)的相变点(K)

Tab5-3 the phase-change temperature before and after circulation of 331K (M_s) material

	A_s	A_f	M_s	M_f	$A_f - M_s$
未冷热循环之前	327	334	331	322	269
达到稳定回复率之后	327	335	331	321	270
冷热循环500次	326	337	333	319	271
冷热循环1000次	326	339	334	319	271
冷热循环2000次	327	340	334	319	272
冷热循环3000次	327	340	334	319	272
冷热循环4000次	327	340	334	319	272

表 5-4 冷热循环前后合金 (358K) 的相变点(K)

Tab5-4 the phase-change temperture before and after circulation of 358K (M_s) material

	A_s	A_f	M_s	M_f	$A_f - M_s$
未冷热循环之前	350	363	358	346	288
达到稳定回复率之后	349	364	359	344	289
冷热循环500次	348	366	361	343	289
冷热循环1000次	349	368	362	343	290
冷热循环2000次	348	368	362	342	290
冷热循环3000次	348	369	362	342	291
冷热循环4000次	348	370	363	342	291

表 5-5 冷热循环前后合金 (361K) 的相变点(K)

Tab5-5 the phase-change temperture before and after circulation of 361K (M_s) material

	A_s	A_f	M_s	M_f	$A_f - M_s$
未冷热循环之前	361	366	361	346	278
达到稳定回复率之后	351	373	365	342	281
冷热循环500次	349	378	367	338	284
冷热循环1000次	348	380	368	337	285
冷热循环2000次	348	380	368	337	285
冷热循环3000次	346	380	368	335	285
冷热循环4000次	346	380	368	335	285

表 5-6 冷热循环前后合金 (398K) 的相变点(K)

Tab5-6 the phase-change temperture before and after circulation of 398K (M_s) material

	A_s	A_f	M_s	M_f	$A_f - M_s$
未冷热循环之前	390	403	398	385	278
达到稳定回复率之后	389	415	405	379	283
冷热循环500次	388	425	408	371	290
冷热循环1000次	388	425	408	371	290
冷热循环2000次	388	427	409	371	291
冷热循环3000次	388	427	409	370	291
冷热循环4000次	388	427	409	370	291

由表5-1-表5-6可以看出,随着冷热循环训练次数的增加,合金冷却时的 M_s 点和加热时的 A_f 点有所提高。分两种情况,一是358K以下的合金一般提高278K~279K,热滞一般增加276K~277K;二是相变点在361K以上的合金一般提高280K~284K,热滞一般增加280K~286K,主要都是在冷热循环500次之前,也就是说在有预应变量的情况下进行冷热循环训练时,合金的相变温度提高幅度较大,冷热循环1000次之后,合金的相变温度变化幅度很小。但合金冷却时的 M_f 点和加热时的 A_s 点有所降低。

5.1.2 试验结果分析

文献[42]认为,在CuZnAl合金的马氏体中,热循环产生了 $1/2[1120]$ 位错。它对应于母相中的 $1/4[111]$ 位错,即使马氏体逆变后它仍可保留在母相中。 $1/2[1120]$ 位错由 $1/3[100]$ 与 $1/2[1\bar{3}1/20]$ 两个半位错反应生成, $1/3[100]$ 位错运动不破坏合金有序状态,而 $1/2[1\bar{3}120]$ 位错运动则同时破坏nn有序与nnn有序。当nn有序遭破坏时, M_s 点上升,而nnn有序遭破坏时, M_s 点下降^[46]。另外合金在冷热循环中的位错积累,不断破坏合金的有序结构,也使 M_s 点上升^[47]。正是由于位错的存在,阻碍马氏体界面移动,因而马氏体相变开始温度 M_s 升高。

由文献^[48]可知,马氏体相变时,体系的自由能由下式组成:

$$G = G_{ch} + \theta_{cl} \quad (1)$$

式中 G — 体系自由能, G_{ch} — 化学自由能, θ_{cl} — 体积能。

因此发生马氏体相变时的自由能差可以写成:

$$\Delta G^{\beta \rightarrow M} = \Delta G_{ch}^{\beta \rightarrow M} + \Delta \theta_{cl}^{\beta \rightarrow M} \quad (2)$$

由于马氏体相变温度范围较小,可以将相变焓差 $\Delta H^{\beta \rightarrow M}$ 和熵差 $\Delta S^{\beta \rightarrow M}$ 看作与温度无关的常数^[49],这样上式可写成:

$$\begin{aligned} \Delta G^{\beta \rightarrow M} &= \Delta H^{\beta \rightarrow M} - T \Delta S^{\beta \rightarrow M} + \Delta \theta_{cl}^{\beta \rightarrow M} \\ &= \Delta H^{\beta \rightarrow M} \left(1 - \frac{T}{T_0} \right) + \Delta \theta_{cl}^{\beta \rightarrow M} \end{aligned} \quad (3)$$

其中, T_0 由 $\Delta G_{ch} = 0$ 确定。对热弹性马氏体,可以假设第一批马氏体形成时,

化学自由能差刚好和相变体积能差抵消, 即 $\Delta G^{\beta \rightarrow M} = 0$, 对应的温度 T 就是马氏体相变点 M_s , 则由式 (3) 得:

$$\frac{M_s}{T_0} = 1 + \frac{\Delta \theta_{cl}^{\beta \rightarrow M}}{\Delta H^{\beta \rightarrow M}} \quad (4)$$

马氏体发生相变时, 合金材料中的体积能 ($\Delta \theta_{cl}^{\beta \rightarrow M}$) 是由弹性能 ($\Delta \theta_r^{\beta \rightarrow M}$) 和界面能 ($\Delta \theta_G^{\beta \rightarrow M}$) 组成, 即:

$$\Delta \theta_{cl}^{\beta \rightarrow M} = \Delta \theta_r^{\beta \rightarrow M} + \Delta \theta_G^{\beta \rightarrow M} \quad (5)$$

将式(5)代入式(4)得:

$$M_s = \left(1 + \frac{\Delta \theta_r^{\beta \rightarrow M} + \Delta \theta_G^{\beta \rightarrow M}}{\Delta H^{\beta \rightarrow M}} \right) T_0 \quad (6)$$

一般来说, 弹性能 ($\Delta \theta_r^{\beta \rightarrow M}$) 不随位错的增加而变化, 而界面能 ($\Delta \theta_G^{\beta \rightarrow M}$) 则不同, 由于位错的增加, 阻碍了马氏体界面移动, 从而导致界面能 ($\Delta \theta_G^{\beta \rightarrow M}$) 升高, 因而提高了马氏体相变温度。

一般的马氏体相变时, 每个晶粒均快速长大, 但继续降低温度、增加时间马氏体也不会进一步长大, 这一过程是非热弹性的。而对于热弹性马氏体, 已有的马氏体晶核随温度的降低以一定的速度长大, 然而在升温时又会进行收缩, 再降低温度则又会长大, 如同橡胶受力变形一样。由于这样的特征, 热弹性马氏体相变时所需能量, 必须小到忽略不计, 也就是说发生马氏体相变时不但结构变化要小, 而且体积变化也要小。马氏体正转变和逆转变均存在一个界面推移过程, 在推移过程中存在着一个摩擦力, 这种摩擦力阻碍界面的推移, 这就是热滞^[50]。一般认为热滞正是衡量这一特性的一种方法, 热滞小, 合金记忆性能好。这种界面摩擦和宏观滑动摩擦相似, 都是不可逆的热力学过程, 也都是消耗能量并全部转化为不可逆的热损失, 所以在热弹性马氏体转变过程中, 界面总面积小, 逆转变阻力小, 转变温度区间就小。众所周知, 铜锌铝形状记忆合金具有形状记忆效应的动作温度范围是 173K 至 413K, 接近该温度范围的下限或上限情况下, 马氏体在热循环的转变过程中可能会造成过饱和空位没有足够的时间和温度进行扩散、反应, 达到平衡浓度, 易形成空位簇。因而对“马氏体-马氏体”的界面和“马氏体-母相”的界面有钉扎作用, 从而使界面的推移变得困难, 因此具有高温相变点的合

金经过热循环之后不仅合金的相变点提高幅度较大,而且也具有较大的热滞。

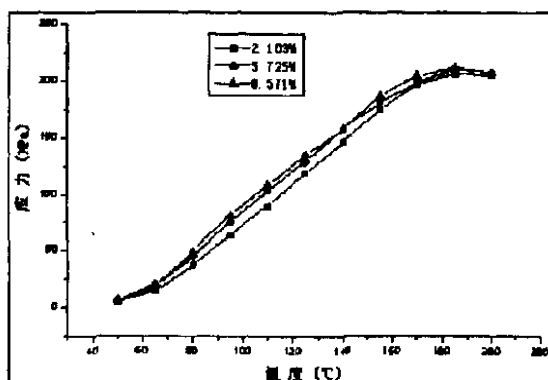
5.2 Cu-Zn-Al 形状记忆合金马氏体相变回复力特性的研究

形状记忆合金相变特征一直是学者研究的一个重要方面,尤其是作为驱动元件,相变规律对实际应用有重要的指导意义。形状记忆合金(SMA)在马氏体状态变形后加热可以使其回复母相的状态。如果SMA加热过程中应变恢复收到限制,则SMA将在加热过程中输出应力,即所谓的应变回复力。SMA的这些特殊性能使其具有广泛的应用前景,尤其是作为机敏复合材料的驱动元件,备受瞩目。

5.2.1 拉伸试验

(1) 试样制备以及预先处理 从冷拉丝材上截下若干130mm长的合金丝,在室温下校直。为了消除冷拉变形时所带来的大量的内部亚结构缺陷,并使试样在测试前记忆的形状为一根直线,将校直的金属丝约束在热处理盒中,进行如下热处理:830℃保温30min,淬入室温油中+150℃油中保温30min。电阻法测量两材料相变点见表6-7。然后用拉伸仪对材料施加预应变,应变量分别用2.103%、5.725%、8.571%,反复进行“拉伸-卸载-150℃油淬-室温油淬”20次的约束训练。然后在室“温油-150℃油”中冷热循环30次,即老化处理,使材料双程记忆性能进入稳定期。

(2) 实验结果分析 “应力-应变-温度”的测量在微机全自动控制并记录的拉伸仪上进行,记下第51次温度变化对回复应力的影响。



(a) 311K (M_s)材料

(a) 311K (M_s)material

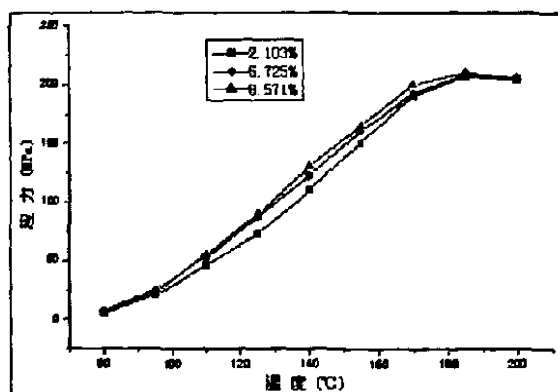
(b) 331K (M_s)材料(b) 331K (M_s)material图 5-1 三个预应变下 331K (M_s)材料的应力-温度图Fig5-1 The relationship between stress and temperature of 331K (M_s)material under three pre-deforming

图 (a) 和 (b) 可见：尽管材料的相变温度不同，回复应力随温度增加而增加的趋势是相似的。当温度超过逆马氏体转变点温度(A_f)后，回复应力继续线性地增大，温度继续升高，回复应力增大的速度变缓并出现最大值，而后随着温度的升高回复应力缓慢下降。可以看出“回复应力-温度”曲线分为三个阶段：第一阶段，从 A_s 到 A_f 点为相变回复阶段；第二阶段：从逆马氏体转变終了温度(A_f)到应力诱发马氏体极限温度(M_d)为应力诱发马氏体阶段；第三阶段： M_d 以上为相持阶段，此时，回复应力受限于马氏体转变最大量。虽然温度继续的升高，很难再激发新的马氏体相变，材料回复力无法增加，反而因为材料弹性模量降低而下降，回复力也有所降低。

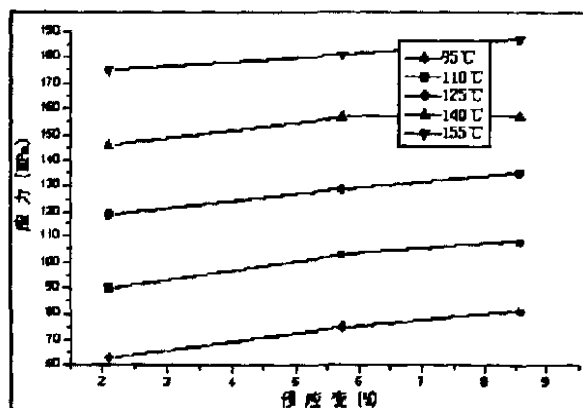
材料中马氏体在逆相变开始温度以上向母相转变，在受到外界约束的情况下，产生回复应力。随着温度的升高。回复应力逐渐增大，同时弹性应变量、母相的体积分数都将增大。逐渐增大的回复应力将引起材料内部马氏体再变形，并使剩余马氏体的弹性应变能进一步被释放，同时剩余马氏体逆相变温度(A_f)随着回复应力的增大而不断升高，使得马氏体逆相变的相变温度范围被大大拓宽。

在室温下,实验合金是在马氏体状态进行变形,24 种马氏体变体在应力的作

用下,发生沿拉伸方向的再取向,同时伴有少量的由于位错滑移而引起的不可回复的塑性变形,其初始应变量为 ε 。当温度高于 A_1 时,再取向的马氏体将向母相转变($M\beta$),随着温度升高,试样中再取向马氏体分数减少,而母相体积分数增加。由于 $M\beta$ 相变使试样的应变减小,但是在约束条件下试样的总应变变量 ε 不发生变化,为了满足这个条件,试样中的母相和未相变的马氏体相需要产生新的应变,而这些应变所需的应力便是试样中产生的回复应力 σ_r ,随着温度的升高,这种母相与马氏体相之间要达到平衡需要的新的应变就更大,在试样被约束的条件下,就产生更大的回复应力来抵抗这种约束。所以随着温度的升高,相变回复应力单调递增。因为 CuZnAl 合金马氏体相的弹性模量低于母相,所以在相同力的作用下,母相主要发生弹性变形和少量的塑性变形^[51]。而马氏体相中的变体共格界面多,适应应力方向的马氏体变体可以通过共格界面的迁移吞并其它取向不利的马氏体变体并长大,进而产生应变。当马氏体变体再取向仍不能满足样品总应变变量 ε 不变时,材料就发生屈服变形来弥补这种形变量的不足,此时就是回复应力-应变的峰值点,温度继续升高,回复应力不会再增加。同时在本实验条件下,热膨胀所引起的应变变化不可避免地参与到维持总应变变量 ε 不变的工作中。

5.2.3 其它因素对合金回复应力的影响

(1) 预应变: 由图 5-1 和 5-2 可见,试样的预应变不同,回复力也不尽相同,而且这种回复力随预应变而改变的趋势呈现一定的规律性。将上页图形稍作变换,得到如下的图形:



(a) 311K(M_s)材料

(a) 311K(M_s)material

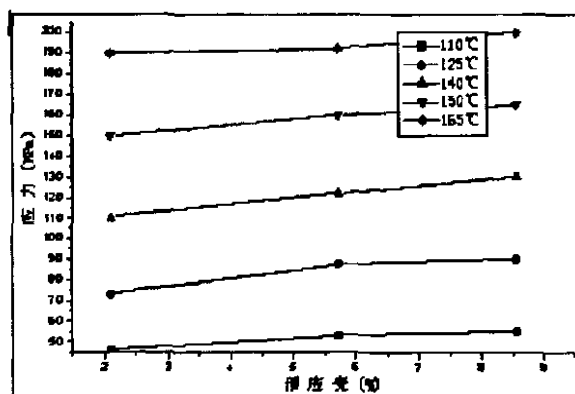
(b) 331K(M_s)材料(b) 331K(M_s)material

图 5-2 预应变对回复力的影响

Fig5-2 the effect of pre-deforming amount to restoring force

可见, 尽管材料的相变温度不同, 在相变温区的不同阶段, 预应变增加, 材料的回复力都有增加的趋势。这很容易理解, 因为回复力的产生实质上是形状记忆合金的相变应变转变为弹性应变的结果。显然预应变越大, 说明相变应变也越大, 在相同体积分数的马氏体完成逆相变后所转化的弹性应变也就越大, 因此回复力越大。X 射线衍射分析可知, 合金中可逆马氏体转变量随预应变增加而增加。我们知道, 合金在马氏体产生变形, 当温度高于逆马氏体转变温度 A_s 时, 发生逆相变 M (马氏体)到 β_1 (有序母相), 其形状回复的驱动力是马氏体变体再取向时所存储的化学能。马氏体量增加, 增大了马氏体相变储存能, 必然促使材料回复力的上升。

(2) 相变温度: 试验中还发现; 在相同的预应变下, 311K 试样回复力要高于 331K 试样回复力。

表 5-7 两材料相变温度对照

Tab5-7 the comparison of the phase-change temperature of the two materials

A_s	A_f	M_s	M_f
308	318	311	303
316	322	318	310

我们知道 SMA 的相变温度区间大小反映了其内部马氏体所储存弹性能的多少, 而弹性能是材料逆相变过程中的驱动力^[52], 在受到外部约束的条件下,

弹性能在材料需要相变的温度下不能释放,就以回复力的形式表现出来。如果 SMA 马氏体内部没有储存任何弹性能,那么相变则在恒温条件下完成,即 $A_s=A_f$, 而如果储存了弹性能,那么储存得越多, A_f 和 A_s 之间的差别就越大,回复力就越大。而预先应变的增加会缩小合金的相变温度范围,导致恢复力作相应的减小,所以在相同的预应变条件下。比较两种材料的回复力特性, 311K 试样相变温度范围宽,能储存更多的弹性能,在材料升温受到约束时表现的回复力就更大。

5.3 本章小结

(1) 随着冷热循环训练次数的增加,合金冷却时的 M_s 点和加热时的 A_f 点有所提高。但合金冷却时的 M_f 点和加热时的 A_s 点有所降低。这主要是由于位错的增加,阻碍了马氏体界面移动,从而导致界面能 ($\Delta\theta_G^{\beta \rightarrow M}$) 升高。

(2) 具有高温相变点的合金经过热循环之后不仅合金的相变点提高幅度较大,而且也具有较大的热滞。347K 以下的合金一般提高 278K~279K,热滞一般增加 276K~277K, 347K 以上的合金一般提高 280K~284K,热滞一般增加 280K~290K,都是主要在冷热循环 500 次之前。

(3) 试验合金在马氏体状态预变形后,约束条件下进行加热,会产生回复应力,其大小随着温度的升高而逐渐升高;

(4) 在本试验条件下, 311K 材料最大回复应力在 180~185℃, 331K 材料为 185~190℃,随后加热过程中由于材料再难激发新的马氏体相变,反而因为材料弹性模量下降回复应力有所下降;

(5) 由于回复应力的作用,大大拓宽了马氏体逆相变转变温度范围。

第六章 CuZnAl 形状记忆合金热弹性马氏体相变动力学模型

在形状记忆合金的工程应用中,有时需要准确了解回复力与一些状态参量(温度)的关系。人们发展了一些数学模型,用以定量模拟各种因素影响下回复力的数值。目前,对回复力的计算中主要采用 Tanaka 提出的 SMA 的本构关系,但研究表明^[53]: Tanaka 模型只适用于合金材料预应变很小的情况,稍微增大应变,模型计算结果就与实验数据有较大的出入。

6.1 温度-回复(应)力模型的建立

为此,本文引入一个模型,在介绍模型的演绎过程之前,先将模型中各参数陈列如下:

T/K	油槽温度
σ_r/MPa	为回复应力
$\xi/\%$	为马氏体分数
M_s/K	马氏体相变开始温度
$T_0/\%$	相变平衡温度
$A_s/\%$	母相转变开始温度
$A_f/\%$	母相转变终了温度
$\epsilon_r/\%$	预应变
$\epsilon_L/\%$	材料最大可回复应变
C_A/GPa	逆相变过程温度与应力的转变系数
E/GPa	为 SMA 的弹性模量,与材料中马氏体分数有关
E_M/GPa	材料马氏体弹性模量
E_A/GPa	材料母相弹性模量
E_u/GPa	为 SMA 伪弹性曲线卸载平台的斜率,称为伪弹性卸载模量

在马氏体分数不变的情况下, Clausius Clapeyron 方程^[54]能精确描述应力、

应变、温度之间的关系。但是形状记忆合金变形过程中,热弹性马氏体的不断变化是实现记忆性能的关键,所以在约束态逆相变过程中,考虑 SMA 在某一状态 (T, σ_r, ξ) 处于平衡.当温度增加 dT 时,SMA 的状态由 (T, σ_r, ξ) 变为 $(T+dT, \sigma_r+d\sigma_r, \xi+d\xi)$ 并处于新的平衡,其应力增加量 $d\sigma_r$ 可由以下两步求得。

第一步,假设温度增加时不发生相变,则应力有增量 $d\sigma$,SMA 的状态变为 $(T+dT, \sigma_r+d\sigma, \xi)$,应力增值应满足 Clausius Clapeyron 方程.应力的增加会引起 SMA 的弹性应变 ε ,

$$\begin{aligned}\varepsilon &= d\sigma / E \\ E &= \xi(E_M - E_A) + E_A\end{aligned}$$

ξ 由下式表示:

$$\xi = \frac{\xi_0}{2\pi} \sin[\alpha_A(T - \frac{A_s + A_f}{2}) + b_A\sigma] - \frac{\xi_0}{2\pi} [\alpha_A(T - \frac{A_s + A_f}{2}) + b_A\sigma] + \frac{\xi_0}{2}$$

式中: $\alpha_A = \frac{2\pi}{A_f - A_s}$; $b_A = -\frac{\alpha_A}{C_A}$; $\xi_0 = \frac{\varepsilon_r}{\varepsilon_i}$

第二步,保持温度 $T+dT$ 不变,再将 SMA 的外力卸载 $d\sigma_r$,使 SMA 的应变减少 ε .在 SMA 的卸载时会发生 SMA 的逆马氏体相变,此时

$$d\sigma_u = E_{uz} = \frac{E_u}{E} d\sigma$$

此时马氏体分数有一个增量 $d\xi$, SMA 的状态变为 $(T+dT, \sigma_r+d\sigma_r, \xi+d\xi)$ 应力变化为:

$$d\sigma_r = d\sigma - d\sigma_u = C_A(1 - \frac{E_u}{E})dT$$

即 $\sigma_r = \int_{T_0}^T C_A(1 - \frac{E_u}{E})dT$ 式

这就是回复力与温度的关系式,其中: C_A 为逆相变过程中温度与应力的转换系数, $C_A \approx \frac{d\sigma}{dT} = \frac{\Delta H^{M-P}}{T_0 \varepsilon}$, ΔH^{M-P} 为逆相变热函,可通过试验确定, C_A 可以近似一常数。而 E_u 较为复杂,温度高于 A_f 时,可认为 $E_u = E_u^A$ 是一个常量;温度低于 A_f 时, $E_u = E_u^M = E_M$;当温度处于 A_s 与 A_f 之间时, E_u 由 E_u^M 逐渐过渡到 E_u^A ,

可用下式描述 E_u 随温度的变化: $E_u = \frac{E_u^M - E_u^A}{2} [\cos(\frac{A_s - T}{A_f - A_s}) + 1] + E_u^A$

这样, SMA 的回复(应)力模型就是

$$\begin{cases} \sigma_r = \int_{A_s}^T C_A (1 - \frac{E_u}{E}) dT \\ C_A \approx \frac{d\sigma}{dT} = \frac{\Delta H^{M-P}}{T_0 \cdot \varepsilon} \quad (\text{可通过实验确定}) \\ E_u = \frac{E_u^M - E_u^A}{2} [\cos(\frac{A_s - T}{A_f - A_s}) + 1] + E_u^A \end{cases}$$

6.2 模型计算和拉伸试验数据之间的对照

以 311K(M_s) 331K(M_s), 两材料 5.725% 预应变为例, 用上节所推导模型对拉伸丝材作温度-回复应力预算, 与的五章所得的拉伸试验数据加以对比, 验证模型的可行性。表 6-1 是两材料的力学性能参数。

表 6-1 311K(M_s)、331K(M_s) 两材料的力学性能参数

Tab6-1 the parameters of mechanical nature of 311K (M_s) and 331K (M_s) materials

	M_s/K	T_0/K	A_s/K	A_f/K	$\varepsilon_f/\%$	$\varepsilon_1/\%$
311K(Ms)	311	298	308	318	5.725	2.6
331K(Ms)	331	298	316	322	5.725	2.5
	C_A/GPa	E_p^M/GPa	E_p^A/GPa	E_M	E_A	
311K(Ms)	2.33	35	3.4	35	77	
331K(Ms)	2.45	36	3.6	36	79	

利用该模型的计算结果, 跟试验结果加以对照, 如下图所示:

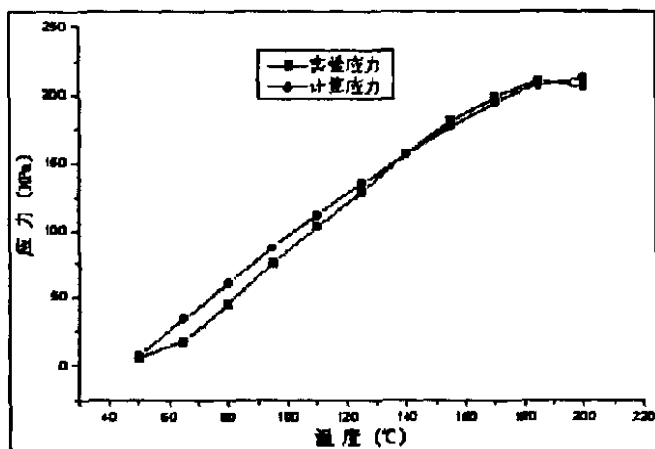
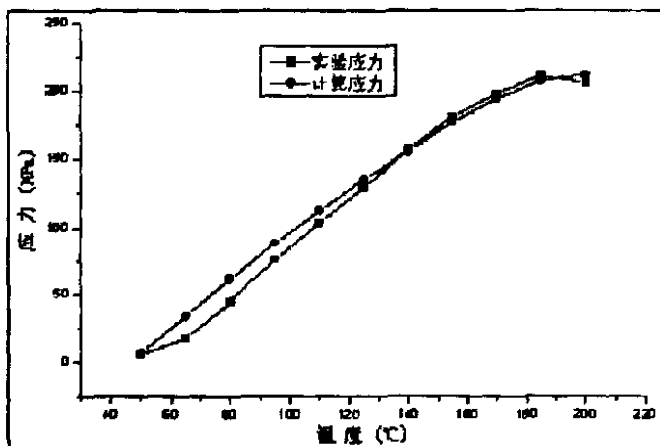
(a) 311K(M_s)材料(a) 311K(M_s)material(b) 331K(M_s)材料(b) 331K(M_s)material

图 6-1 实验应力与模型计算应力的对照

Fig6-1 the comparison of experimental stress to mode-calculating stress

由图 6-1 可见：温度较低时，理论应力比试验数据稍微高出一个平阶，该差距随着温度的继续升高逐渐减小，这是由于温度升高使恢复力升高的同时，母相的流变应力随温度的升高而降低，温度过高会使 SMA 发生塑性流变，其具体机制尚不清楚，可能是下述三种机制之一^[53]；

- (1) 预应变的马氏体转变为流变的母相；
- (2) 预应变的马氏体首先自身发生流变，随后再转变为母相；
- (3) 预应变的马氏体转变为不同变体的母相，约束态相变后再母相中发现

的一些机械孪晶为此机制提供了证据。

由此可见：

(1) 随着冷热循环训练次数的增加，合金冷却时的 M_s 点和加热时的 A_f 点有所提高。但合金冷却时的 M_f 点和加热时的 A_s 点有所降低。而且这种变化趋势随着合金相变点的增高而更加明显。

(2) 温度、预应变以及合金的相变点是影响合金相变回复力的重要因素，其中温度尤为明显，随着温度的增高，材料回复力明显增大，直到材料本身的强度抵制不住回复力的继续升高而发生屈服，这时材料回复力出现最大值。

(3) 用 Clausius Clapeyron 方程推导得出的适用于热弹性马氏体相变力学方程： $\sigma_r = \int_{T_0}^T C_d(1 - \frac{E_r}{E})dT$ ，能够较好的模拟材料回复力的变化规律，试验证明理论数据与实际数据之间有一些差别，但已经达到比较可观的模拟程度。

6.3 U形合金片回复力试验与计算

6.3.1 U形合金片回复力试验

采用前4、5章热循环所用的试样合金片，经过两级时效处理，母相区时效时间为0.5小时，试样分别采用2.103%、5.725%、8.571%的预应变进行约束训练20次，获得双程记忆性能后进行30次冷热循环，使材料记忆性能进入稳定期，即老化处理。试验在自制的“温度-回复力”测量仪上进行，如图1所示，温度控制采用0~200℃数控恒温油槽。

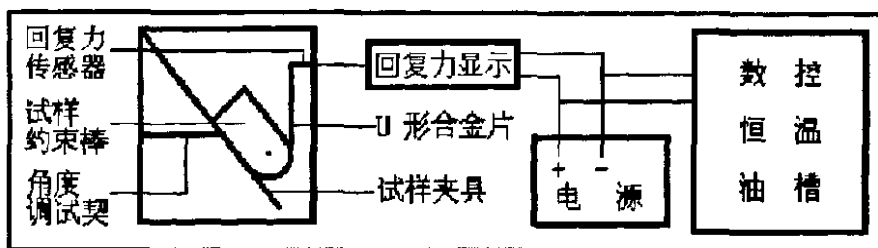


图6-2 自制的温度-回复力测量仪

Fig6-2 the self-made temperature-restoring force admeasuring apparatus

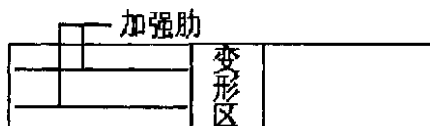
回复力传感器触头置于合金片的边端如图中所示，每15℃记录一次回复力，根据两材料相变温度的不同，311K(M_s)试样50℃开始记录回复力，331K(M_s)试样则为80℃。

表6-2 实验测得回复力

Tab6-2 experimental restoring force

温度/℃	50	65	80	95	110	125	140	155	170	185	200
311K/N	1.38	5.73	11.94	17.53	20.12	21.77	22.94	23.82	24.37	24.72	24.08
331K/N			1.61	5.74	14.87	18.74	20.93	21.88	22.62	23.04	22.95

温度上升回复力上升，与拉伸丝材不同，因为丝材形变方向的刚度能承受因为温度上升所导致回复力增长。U形合金片受力方向正好是材料刚度最弱的方向，回复力上升到 17N 左右，看到材料发生弯曲变形，这种变形释放了大部分因为温度上升而积蓄的马氏体相变储存能，减小了相变驱动力，自然回复力上升幅度被大大削减。可见，材料本生的强度也是影响回复力发挥的重要因素，为了能使合金片回复力发挥到极至，在合金片长度方向加上两加强肋，如下图所示：



采用同样的方法测试其温度-回复力关系，得到如下数据：

表6-3 实验测得回复力（加强肋）

Tab6-3 experimental restoring force (reinforcedrib)

温度/℃	50	65	80	95	110	125	140	155	170	185	200
311K/N	1.35	5.97	12.25	17.86	26.66	29.63	36.06	41.57	45.48	46.93	46.61
331K/N			1.67	5.63	15.07	20.78	29.42	36.75	42.6	47.77	47.08

6.3.2 U形合金片回复力计算

温度升高后，材料内部发生相变，在形变受到约束的情况下，材料内部产生一个应力 σ_r ，相应材料横截面上就有一个正向力 $Q = \sigma_r S_{\text{截面}}$ ，该回复力在应变的圆心处产生一个力矩 Qr ，同时传感触头对材料施加的约束力在应变圆心处也产生一个力矩，与上述力矩相抗衡。这样就有如下等式。

这样就有等式 $Fl = Qr$

试样的高、宽、长分别为： $a = 0.3\text{mm}$ 、 $b = 8\text{mm}$ 、 $L = 60\text{mm}$ 5.725% 预应变时， $r = 2.62\text{mm}$

$$\text{这样 } F = \frac{Qr}{l} = \frac{Qr}{(L-2r)/2} = \sigma_r \cdot \frac{2abr}{L-2r} = 0.23\sigma_r \cdot 10^{-6} \text{ N}$$

代入上节计算的回复应力值, 计算结果如下表所示:

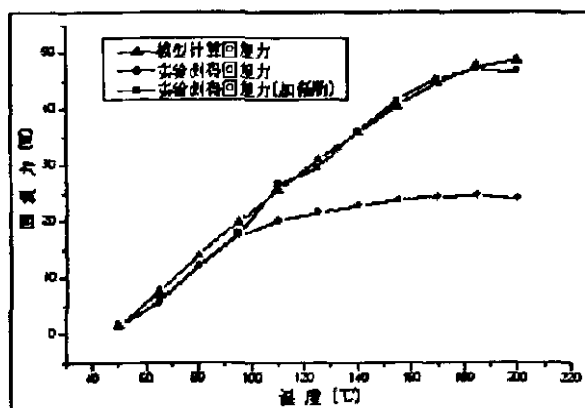
表6-4 模型计算回复力

Tab6-4 mode-calculating restoring force

温度	50	65	80	95	110	125	140	155	170	185	200
311K/ σ_r	7	34	61	87	112	135	156	177	194	207	214
311K/N	1.61	7.81	14.01	19.98	25.72	31.01	35.83	40.65	44.56	47.54	48.69
331K/ σ_r			6	38	71	104	135	162	186	205	212
331K/N			1.38	8.73	16.31	23.89	31.01	37.01	42.72	47.08	49.15

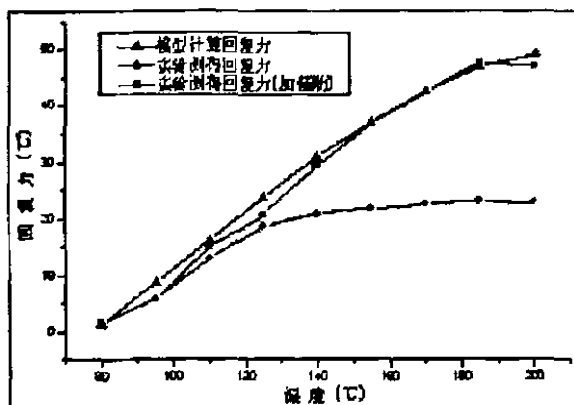
6.3.3 试验结果与模型计算结果的对照

将实验测得回复力与模型计算回复力对比制成图文, 见图 6-3:



(a) 311K(M_s)材料

(a) 311K(M_s)material



(b) 331K(M_s)材料

(b) 331K(M_s)material

图 6-3 实验回复力与模型计算回复力的对照

Fig6-3 the comparison of experimental force to mode-calculating force

摒弃试样本生因素的干扰, U 形合金片回复力-温度关系曲线跟丝材拉伸回复应力-温度曲线有相似的走势, 在经历相变回复阶段, 部分应力诱发马氏体相变时, 合金片克服不了回复力的增加提前弯曲变形, 限制了回复力的发挥。采取加强肋后, 模型计算的理论数据能较好的模拟实验数据。只是相比丝材, U 形合金片无论在夹具还是测量上都相对困难, 回复力-温度关系表现为不太平滑曲线。

6.5 本章小结

(1) SMA 的回复(应)力模型就是

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_r = \int_{A_s}^T C_A (1 - \frac{E_u}{E}) dT \\ C_A \approx \frac{d\sigma}{dT} = \frac{\Delta H^{M \rightarrow P}}{T_0 \epsilon} \quad (\text{可通过实验确定}) \\ E_u = \frac{E_u^M - E_u^A}{2} [\cos(\frac{A_s - T}{A_f - A_s}) + 1] + E_u^A \end{array} \right.$$

(2) 摒弃试样自身因素造成的误差, 无论是条形试样拉伸还是 U 型合金片试验, 用该模型模拟计算都能较好的模拟试验结果, 只是在相变开始阶段理论应力比试验数据稍微高出一个平阶, 该差距随温度的继续升高和着应变量的增加而而逐渐减小。

第七章 主要结论

(1) 所有相变点的合金经过两种热处理工艺处理后, 不论生成的是 9R 还是 18R 马氏体, 30min 内全部转变为 18R 马氏体。观察发现这种转变在 15min 内已基本完成, 超过 30min, 材料内部由于出现新的组织, 而破坏其的记忆性能。

(2) 不同相变温度合金的形状记忆效应都随预应变量增加而显著下降。而这种下降的趋势本身随着应变量的增加是逐渐减小的。预应变量增大到某一数值时, 合金会丧失记忆效应, 而且不同相变温度的合金, 令其丧失记忆效应的预应变量不同, 随着合金相变温度的增加, 这个数值不断减小。

(3) 随着冷热循环训练次数的增加, 合金 M_s 点和 A_f 点有所提高。但合金 M_f 点和 A_s 点有所降低。试验合金在马氏体状态预变形后, 约束条件下进行加热, 会产生回复应力, 其大小随着温度的升高而逐渐升高, 在本试验条件下, 311K 材料最大回复应力出现在 $180\sim 185^\circ\text{C}$, 331K 材料在 $185\sim 190^\circ\text{C}$, 随后加热过程中由于材料再难激发新的马氏体相变, 反而因为材料弹性模量下降回复应力有所下降;

(4) 摒弃试样自身因素造成的误差, 无论是条形试样拉伸还是 U 型合金片试验, 用模型模拟计算的结果能较好的模拟试验结果, 只是理论应力比试验数据稍微高出一个平阶, 该平阶随着温度、应变量的增加而而减小。

第八章 问题与建议

(1) 本文是在实验室条件下,对 CuZnAl 形状记忆合金进行了冷热循环训练,并对所得出的数据进行了分析。由于条件所限,不能对同一个马氏体的视场进行热循环前后的电镜组织观察。

(2) 在恒温油槽中进行油浴,可以持续反复地对任一温度点进行相变回复力的测定,本文对条形试样以及 U 形合金片进行了大量相变回复力的测量,很好的校核了回复力模型,但未对相变过程中合金的相变行为进行微观跟进观测(合金处于油浴状态所限),尚未建立一套合理的微观机制,有待于进一步深入研究。

参考文献

- [1] 洪淑兰.形状记忆合金在兵器工业中的应用.兵器材料科学与工程,1995,(7):45~50
- [2] 李建忱, 蒋青.形状记忆合金的回顾与前瞻.吉林工业大学学报,1995,(2):116~124
- [3] A.Saccone etc. Phase Equilibria in the Rare Earth Metals (R)-Rich Regions of the R-Al Systems (R=La,Ce,Pr,Nd). Z.Metallkde. 1996,87(2):82-86
- [4] 郭海英, 司乃潮.铜基形状记忆合金的晶粒细化方法及机理探讨. 兵器材料科学与工程, 1997,(6):58~63
- [5] F.J.Gil And J.M.Guilemany I.Sanchiz. Grain Growth in CuZnAlMn Shape Memory Alloys. Journal of Materials Science. 1993,(28):1542-1547
- [6] J.M.Guilemany,F.J.Gil. Kinetic Grain Growth in CuZnAl Shape Memory Alloys. Journal of Materials Science .1991,(26):4626-4630
- [7] 赵旭, 齐民, 王凤庭等.微量硼对 CuZnAl 形状记忆合金性能的影响.材料科学进展, 1990,4(6):514~517
- [8] K.Enami, N.Takimoto, S.Nenno. Effect of the Vanadium on the Copper-Aluminium-Zinc Shape Memory Alloys. Journal de Physics, 1982,43(C4):773-781
- [9] Zhu M,Yang D Z,Jia C L. Nonbasal Plane Defects in 18R Martensite and The Effect of Abnormal Defects on Thermoelastic Martensitic Transformation.Metall Trans.1989,20A(9):1631-1636
- [10] 林福曾, 余棉水, 杜国英等.热—应力循环对 Cu-Zn-Al 合金的双程形状记忆效应的影响.1990, 11 (2) 64-71
- [11] Wei Zhongguo,yan Dazhi,Wu K H. Doppler Broadening Position Annihilation Measurements of Lattice Defects During Transformation Cycling in Cu-Zn-Al Alloy. Scripta Metall et Mater.1993,(29):753-756
- [12] 付森林, 程怡萱, 陈继勤.时效和热循环对 CuZnAl 合金记忆性能的影响.浙江大学学报, 1988, 22(1): 81-89
- [13] 徐根应, 汪明朴.热循环对 Cu-Zn-Al 合金记忆效应的影响.机械工程学报, 1997, 33(8): 83~86
- [14] 韩明, 程怡萱, 陈继勤.Cu-Zn-Al 合金双程形状记忆性能的衰减特性.上海有色金属, 1994, 15 (2): 81~84
- [15] T.Xiao,G.P.Johari,And C.Mai. Time Dependence of Internal Friction and Shape Change in CuZnAl Shape Memory Alloys. Metallurgical Transaction A .1993,24A(DEC):2743-2748
- [16] M.O.Lai,L.Lu,W.H.Lee. Influence of Heat Treatment on Properties of Copper-Based Shape Memory Alloys. Journal of Material Science. 1996,(31):1537-1542

- [17] 刘和, 徐祖耀. 铜基形状记忆合金. 机械工程材料, 1988, (5): 24~29
- [18] Cook J M, Brown L M. Scr Met, 1978, (12): 949-953
- [19] Scarsbrook G, Cook J, Stoobs W M, J. de phys, 1982, (4): 703-708
- [20] Jianian Gui, Changhong Luo, Hcge Zhang, Wei Wu, Renhui Wang. The Effect of Thermal Treatment on The Structure and Fine Structure of CuZnAl Martnsite. Journal of Materials Science. 1990, (25): 1675-1679
- [21] S.S.Leu, And C.T.Hu. The Aging Effect on CuZnAl Shape Memory Alloys with Low Contents of Aluminium. Metallurgical Transaction A. 1991, 22(JANU): 25-30
- [22] 汪明朴, 刘锦文. CuZnAl 合金热弹性马氏体稳定化机理的探讨. 金属学报, 1990, 26(3): A220-A224
- [23] 谭树松, 高秀娟. Cu-Zn-Al 记忆合金稳定化过程的研究. 金属学报, 1987, 23(6): A522-A526
- [24] Delaey L, Suzuki T, Hubeek J V. Scr Met, 1984, (18): 899-903
- [25] 李文彬, 王玉柱. CuZnAl 形状记忆合金在恒温器上应用初探. 铸造技术, 1994, (2): 10~13
- [26] 常凤莲, 苏华钦. 稀土元素细化晶粒的形状记忆合金. 机械工程材料, 1995, 19(2): 35-39
- [27] 徐祖耀, 刘和. 形状记忆效应. 上海金属 (有色分册), 1984, 15 (4): 20-25
- [28] 殷景华主编. 功能材料概论. 哈尔滨: 哈尔滨工业出版社, 1999
- [29] 陶宝祺主编. 智能材料结构. 北京: 国防工业出版社, 1997
- [30] 谢永东. MDF 保安单元原理及其应用. 长沙通信职业技术学院学报, 2004, (1): 36
- [31] 屠国瑞. 正确用好保安单元. 江苏通信技术, 1996, (5): 18
- [32] 谢正映, 叶剑明. 总配线架保安系统的维护. 四川通信技术, 2000, (5): 36
- [33] 屠国瑞. 手动自复式开路保护保安单元. 邮电设计技术, 2000 (7): 37
- [34] 黄和官. 总配线架的防护与保安. 邮电设计技术, 1995, (11): 46
- [35] 大勃和弘. 形状记忆合金の材料特性. 日本金属学会会报, 1985, 24 (1): 26-32
- [36] Pyoung-Kil yoo, Gwang-Soo Jeon, Hyo-Youl Park. Some Quarternary Cu-Zn-Al-Ni Shape Memory Alloys For Ms Below Room Temperature. Scripta Metall et Mater. 1994, 31(12): 1635-1637
- [37] 杉本孝一. Cu 基形状记忆合金の制法と应用. 日本金属学会会报, 1985, 24 (1): 45-50
- [38] 张丽平, 李福全, 张恩涛等. CuZnAl 记忆合金成分对记忆性能的影响. 1990, (2): 7-10
- [39] 沈阿妮, 李 宁, 文玉华. 热处理工艺对 CuZnAl 形状记忆合金相变点的影响. 四川大学学报 2002.3 48-51
- [40] 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. 材料热处理学报 2004.6 10-14
- [41] (日) 舟久保 熙康. 形状记忆合金. 北京: 机械工业出版社, 1992.9
- [42] 李 宁, 黄姝珂, 莫华强, 胥永刚. 预变形量和热与应变循环对 CuZnAl 合金形状记忆性能的影响

影响 四川大学学报 2005 (05) 73—76

- [43] 郑雁军 崔立山 李 岩 TiNi 及 TiNiCu 形状记忆合金的回复力特征 中国有色金属学报 2004.10 1642-1647
- [44] 李 兵,江伯鸿,徐祖耀.马氏体状态形变对 Cu-Zn-Al 记忆合金形状回复的影响[J].金属学报, 1989,25(4):235~242.
- [45] 解光亮,丁秀香,杨 红 Cu-Zn-Al 合金形状记忆效应的机理分析 山西大学学报 2002.11 147—149
- [46] Rapacioli R,Ahlers M. The influence of short-range disorder on the martensite transformation in Cu-Zn and Cu-Zn-Al alloys. Acta Metall,1979,27:787~784
- [47] Perkins J, Muesing W E. Martensitic transformation cycling effects in Cu-Zn-Al shape memory alloys. Metall Trans, 1983,14A:33~39
- [48] Kaufman K, Cohen M. Thermodynamics and Kinetics of Martensitic Transformations, Prog.Metall.Phys.,1958,7:165~171
- [49] 吴建新, 江伯鸿, 徐祖耀.含硼的 CuZnAl 合金中母相晶粒度和有序度对 Ms 的影响.金属学报,1989,25(2):A98~A104
- [50] 邓永瑞主编.马氏体转变理论.北京.科学出版社, 1993
- [51] 李 宁,黄姝珂,文玉华,张 伟 CuZnAl 形状记忆合金回复应力的研究 四川大学学报 2005 11 77-80
- [52] 玉玲 郑雁军 高万夫 崔立山 NiTi 形状记忆合金的约束态相变及驱动特性研究进展 2003.10 16-19
- [53] TANAKA K A. Thermomechanical sketch of shape memory effects: one—dimensional tensile behaviour [J] Res Mech, 1986, 18: 251—263
- [54] 郑雁军 崔立山 杨大智 TiNi 形状记忆合金回复力模型 大连理工大学学报 2003.3 180-182

致 谢

本文是在导师司乃潮教授的悉心指导下完成的。司乃潮教授渊博的学识和深厚的造诣、对待科学问题敏锐的洞察力和严密的思维、严谨求实的学风和忘我的工作精神使我受益匪浅。在课题的选题、实验方案的制定以及研究过程中，都倾注了导师的很多心血。论文的完成与导师孜孜不倦的教诲和身体力行的指导是分不开的。在此，我向导师司乃潮教授表示崇高的敬意和衷心的感谢！

试验工作得到了材料中心实验室老师的大力支持，在此一并向他们表示衷心的感谢。

硕士期间发表论文

- [1] 冶炼过程的脱碳速度对硅锰钢性能的影响 司乃潮 卢祯腾 铸造 2006 02 期