

铜铝锰钛形状记忆合金的微观组织、超弹性和形状记忆效应

陈信任¹, 张帆¹, 池梦媛¹, 张积勋¹, 刘兴军^{1, 2}, 王翠萍¹, 杨水源^{1*}

(1. 厦门大学材料学院, 福建 厦门 361005; 2. 哈尔滨工业大学(深圳)材料科学与工程学院, 广东 深圳 518055)

摘要: 制备了 5 种掺杂 Ti 的 Cu-Al-Mn 基形状记忆合金, 并对其显微组织、马氏体相变、超弹性和形状记忆效应进行研究. 结果表明, Cu-Al-Mn-Ti 形状记忆合金组织中存在两种 $L2_1$ 相, 包括 $L2_1$ -Cu₂AlMn 母相和 $L2_1$ -Cu₂TiAl 析出相. 在变形过程中, 应力诱发了 $L2_1$ -Cu₂AlMn 母相到马氏体相的相转变, 由于存在弥散的 $L2_1$ -Cu₂TiAl 相, 部分应力诱发马氏体相发生稳定化. 因此, 制备的 5 种成分的形状记忆合金 (Cu-13.3Al-9.7Mn-4.3Ti, Cu-12.4Al-5.0Mn-4.3Ti, Cu-12.3Al-6.8Mn-4.2Ti, Cu-12.7Al-9.8Mn-2.1Ti 和 Cu-12.9Al-5.3Mn-2.8Ti) 在室温下变形的同时具有超弹性和形状记忆效应.

关键词: Cu-Al-Mn 基形状记忆合金; 马氏体稳定化; 超弹性; 形状记忆效应

中图分类号: TG 146.1; O 792

文献标志码: A

文章编号: 0438-0479(2019)01-0040-08

形状记忆合金是一种具有超弹性和形状记忆效应的功能材料^[1], 在生物医学和工业中得到广泛应用^[2-4]. Cu 基形状记忆合金^[5], 如 Cu-Zn-Al^[6]、Cu-Al-Ni^[7] 和 Cu-Al-Mn^[8] 等因具有低成本和高电导率的优点, 获得广泛的应用^[9]. 然而, 多晶 Cu-Al-Ni 和 Cu-Zn-Al 合金由于母相奥氏体 β 相的高有序性和弹性各向异性, 使得其在冷加工时具有很大的脆性^[10]. Sutou 等^[10] 的研究表明, 通过用 Mn 来替代 Al 元素可以有效降低 $\beta(A2)$ 母相的有序度, 并拓宽 $\beta(A2)$ 相的相区, 使 Al 原子分数在 18% 以下的 Cu-Al-Mn 合金具有优良的冷加工性能、延展性、超弹性和形状记忆效应. 另外, Al 含量的降低^[11] 还可以避免 γ_1 (Cu₉Al₄) 相析出造成的热加工稳定性变差和沿晶断裂.

低 Al 高 Mn 的 Cu-Al-Mn 合金具有 $\beta(A2)$ 相结构, 其主要问题是滑移的临界应力很低 (仅为 100 MPa), 导致合金的抗塑性变形能力和疲劳性能较差. 为了进一步提高 Cu-Al-Mn 合金的超弹性、形状记忆效应和疲劳强度, 一些学者研究了合金化元素对高 Al 含量的 $L2_1$ 母相结构的 Cu-Al-Mn 基形状记忆合金性能的

影响^[12-15]. 已有研究发现, 添加 Fe^[16]、Cr^[17]、V^[18] 元素的 Cu-Al-Mn 基形状记忆合金在凝固过程中会发生 bcc 分离现象, 即在 bcc 奥氏体母相中析出 bcc 结构的析出相. 虽然这些合金的室温基体仍为有序化转变后的 $L2_1$ -Cu₂AlMn 相, 但是在变形和卸载过程中能发生应力诱发马氏体稳定化现象, 残余应变可通过加热恢复, 显示出形状记忆效应. 因此, Cu-Al-Mn-Fe/Cr/V 合金在室温下变形的同时具有超弹性和形状记忆效应.

根据 Cu-Fe/Cr/V 的二元相图^[19], Cu-Fe/Cr/V 体系都存在亚稳液相分离现象. 由于 Fe、Cr、V 在富 Cu 母相中的溶解度很小, 这将导致细小的 bcc 第二相粒子在冷却过程中析出. 细小的析出相通过阻碍逆马氏体相变中惯习面的运动, 可以使在变形过程中产生的应力诱发 2H (即 γ'_1) 马氏体发生稳定化^[17, 20-21]. 而从 Cu-Ti 和 Ti-Al 的二元相图^[22] 可以看出, 虽然在 Cu-Ti 体系中不存在液相分离现象, 但 Ti 在 Cu 中的溶解度很小, 而 Ti 和 Al 又可以在很宽的成分范围内形成 bcc 相. 因此, 本文中制备了 5 种掺杂 Ti 的 Cu-Al-Mn

收稿日期: 2018-03-06 录用日期: 2018-05-04

基金项目: 国家自然科学基金 (51471138, 51571168); 中央高校基本科研业务费专项 (20720160078)

* 通信作者: yangshuiyuan@xmu.edu.cn

引文格式: 陈信任, 张帆, 池梦媛, 等. 铜铝锰钛形状记忆合金的微观组织、超弹性和形状记忆效应[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2019, 58(1): 40-47.

Citation: CHEN X R, ZHANG F, CHI M Y, et al. Microstructure, superelasticity and shape memory effect of Cu-Al-Mn-Ti shape memory alloy[J]. J Xiamen Univ Nat Sci, 2019, 58(1): 40-47. (in Chinese)



<http://jxmu.xmu.edu.cn>

基形状记忆合金,并研究了 Ti 元素(质量分数 2%~4%)对 Cu-Al-Mn 基形状记忆合金组织、马氏体相变、超弹性以及应力诱发马氏体稳定化的影响。

1 实验部分

1.1 合金样品制备

将块状金属原料 Cu(纯度 99.95%)、Al(纯度 99.99%)、Mn(纯度 99.7%)、Ti(纯度 99.5%)切割成小块并用丙酮进行超声清洗,Cu、Al、Mn 和 Ti 分别按质量比 76:12:9:3, 81:11:5:3, 80:11:6:3, 78:11:9:2, 81:11:6:2 配制成 5 个 Cu-Al-Mn-Ti 合金母料(各 30 g);分别将混合好的合金母料在氩气气氛下使用钨电极和水冷铜坩埚熔化,为了使样品的成分分布均匀,每个样品都经过反复翻面重熔 3 遍;然后将冷却后的铸锭线切割成厚度为 5 mm 的金属块,将金属块密封在 50 kPa 氩气气氛的石英管(管径为 9 mm)中,并在 900 °C 下退火 24 h;最后用冰水淬火,得到合金样品 T1~T5。

1.2 合金样品表征

合金样品抛光后,通过电子探针分析仪(EPMA)背散射电子像(BSE)表征其微观结构.合金样品的实际合金成分和各相的化学成分分别采用 EPMA 能谱仪和波谱仪测定.然后将合金样品用腐蚀液(0.08 g/mL FeCl₃(分析纯)+6%(质量分数) HCl)腐蚀后,采用光学显微镜观察样品的金相组织.采用 X 射线衍射(XRD)仪分析样品的物相结构,实验条件为:Cu K α 靶($\lambda=0.15418$ nm), 2θ 扫描范围为 20°~90°,扫描步长 0.0167°,每步时间 0.75 s,工作电流和电压分别为

40 mA 和 40 kV.部分样品通过 5000# 砂纸研磨至厚度为 30 μ m,由冲片机冲出直径 3 mm 的圆片,并使用离子减薄仪将圆片减薄至出孔,使用透射电镜(TEM)对减薄后的样品进行微观形貌表征。

1.3 性能测试

将淬火后的金属块线切割为圆柱试样(直径 3 mm \times 高度 5 mm),通过压缩实验研究合金的应力-应变行为及其室温形状回复率.室温下合金样品的压缩预应变(ϵ_{pre})分别为 7%,8%,9%,10%,11%,所有样品在变形后卸载到零应力状态,并通过应力-应变曲线计算残余应变(ϵ_r)和超弹性应变(ϵ_{SE})^[15].接着,采用热机械分析(TMA)仪测量预应变后的合金圆柱的形状记忆应变(ϵ_{SME}),实验条件为:在氩气气氛中将样品由室温加热到 600 °C,保温 5 min 后冷却到室温,升降温速率均为 10 °C/min. ϵ_r 、 ϵ_{SE} 和 ϵ_{SME} 的计算公式如下^[15,23]:

$$\epsilon_r = (h_0 - h_1)/h_0 \times 100\%, \quad (1)$$

$$\epsilon_{SE} = (\epsilon_{pre} - \epsilon_e - \epsilon_r), \quad (2)$$

$$\epsilon_{SME} = (h_2 - h_1)/h_0 \times 100\%, \quad (3)$$

其中, h_0 为压缩实验前样品的高度, h_1 为卸载到零应力状态后样品的高度, h_2 为 TMA 测试后的样品高度, ϵ_e 为卸载到零应力状态后测得的弹性应变。

2 结果及讨论

2.1 Cu-Al-Mn-Ti 合金的微观组织和相组成

图 1 为制备的合金样品 T1~T5 的金相和 BSE

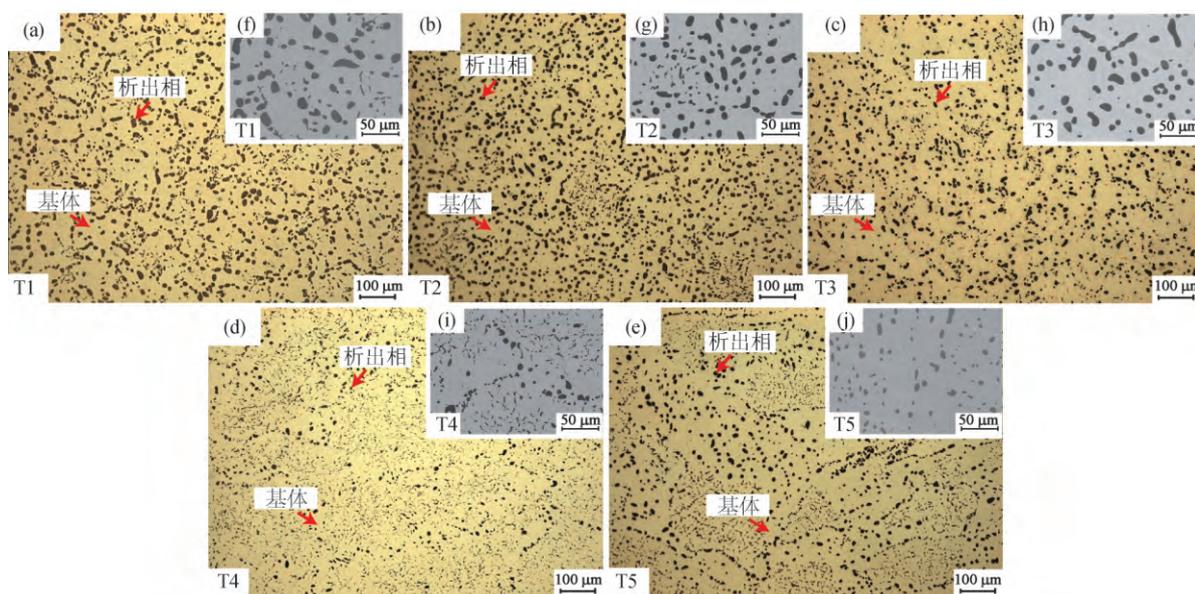


图 1 Cu-Al-Mn-Ti 合金的金相(a~e)和 BSE 图(f~j)

Fig. 1 Optical metallography (a-e) and BSE images (f-j) of Cu-Al-Mn-Ti alloys

<http://jxmu.xmu.edu.cn>

图像,可以清楚地看到合金组织均由基体和析出相(黑色相)构成,析出相弥散分布于基体中.测得的实际合金成分及各相成分如表 1 所示,可以看出,基体中 Ti 的固溶度(质量分数 0.25%~0.38%)很小,而 Ti 在析出相中的质量分数则大于 22%.另外,随着合金中 Ti 质量分数的增大,析出相颗粒明显变粗.

根据合金样品的 XRD 谱图(图 2)和各相成分可以确定 5 个合金样品的富 Ti 析出相均为 $L2_1$ - Cu_2TiAl 相.另外, T1 和 T4 合金的基体为 $L2_1$ - Cu_2AlMn 相,而 T2 和 T3 合金的基体则同时含有 $L2_1$ - Cu_2AlMn 母相和 2H 马氏体相, T5 合金的基体几乎均为 18R(即 β') 马氏体相.通过比较各合金基体的化学成分可以发现,随着基体中 Mn 质量分数的增加,基体中马氏体的含量明显减少,特别是 2 个基体 Mn 质量分数在 9.0% 以上的合金样品(T1 和 T4),其淬火态样品的 XRD 谱上只存在 $L2_1$ - Cu_2AlMn 和 $L2_1$ - Cu_2TiAl 的特征峰.这是由于提高 Mn 的质量分数能降低马氏体相变点温度^[24],使得母相在室温下更稳定,所以马氏体相显著减少.

从 T2 合金的 TEM 图(图 3(a))中可以看到, T2 合金由 $L2_1$ - Cu_2AlMn 相、 $L2_1$ - Cu_2TiAl 相和 2H 马氏体相组成.图 3(b)为图 3(a)中 Site 1 区域的放大图,可以观察到在 Cu_2TiAl 颗粒与基体的相界面处存在很薄的马氏体区,这表明淬火后合金样品中弥散的 Cu_2TiAl 颗粒会对基体施加一定的应力,促使合金内部的 $L2_1$ - Cu_2AlMn 母相发生马氏体相变.而从图 3(c)中还可以看到 2H 马氏体相呈板条状穿插在 $L2_1$ - Cu_2TiAl 颗粒中间.这些马氏体是在淬火时淬火应力导致母相发生马氏体相变产生的,因此也被称为淬火马氏体^[25]. $L2_1$ - Cu_2AlMn 相、 $L2_1$ - Cu_2TiAl 相和 2H 马氏体相相应的选区电子衍射图如图 3(d)~(f)所示.

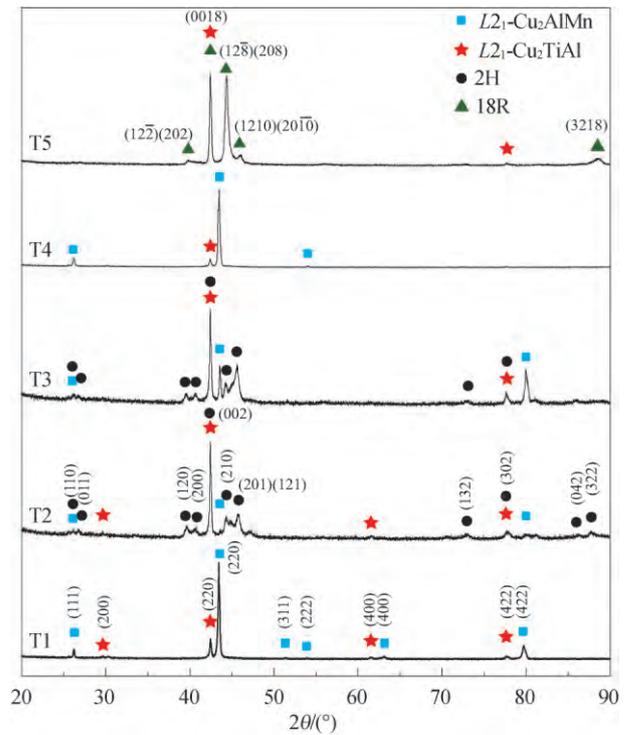


图 2 Cu-Al-Mn-Ti 合金的 XRD 谱图
Fig. 2 XRD patterns of Cu-Al-Mn-Ti alloys

2.2 Cu-Al-Mn-Ti 合金的超弹性和形状记忆效应

Cu-Al-Mn-Ti 合金的压缩应力-应变曲线如图 4(a)~(e)所示,对于高 Mn 含量的 T1 和 T4 合金,可以看到有明显的应力平台,这表明应力诱发马氏体相变过程的发生.在 11% 的预应变下,5 个合金样品的超弹性应变 ϵ_{SE} 都超过 2%,其中, T4 合金表现出最好的超弹性, ϵ_{SE} 达到 3.4%.

图 4(f)为 Cu-Al-Mn-Ti 合金的压断应力-应变曲线,对比 T1 和 T4 合金或 T2 和 T5 合金后发现,当其他元素质量分数相近时,合金的断裂强度和断裂应变

表 1 Cu-Al-Mn-Ti 合金的实际合金成分及基体和析出相的化学成分

Tab.1 The actual compositions, matrix and precipitated phase chemical compositions of Cu-Al-Mn-Ti alloys %

样品	实际合金成分	基体				析出相			
		$\omega(Cu)$	$\omega(Al)$	$\omega(Mn)$	$\omega(Ti)$	$\omega(Cu)$	$\omega(Al)$	$\omega(Mn)$	$\omega(Ti)$
T1	Cu-13.3Al-9.7Mn-4.3Ti	77.50	12.43	9.69	0.38	57.17	13.66	7.09	22.08
T2	Cu-12.4Al-5.0Mn-4.3Ti	82.42	11.72	5.54	0.32	60.23	13.55	3.15	23.07
T3	Cu-12.3Al-6.8Mn-4.2Ti	81.77	11.21	6.71	0.31	59.67	13.60	3.92	22.81

T4	Cu-12.7Al-9.8Mn-2.1Ti	78.63	11.36	9.65	0.36	57.50	13.53	6.53	22.44
T5	Cu-12.9Al-5.3Mn-2.8Ti	83.08	11.67	5.00	0.25	60.69	13.55	3.03	22.73

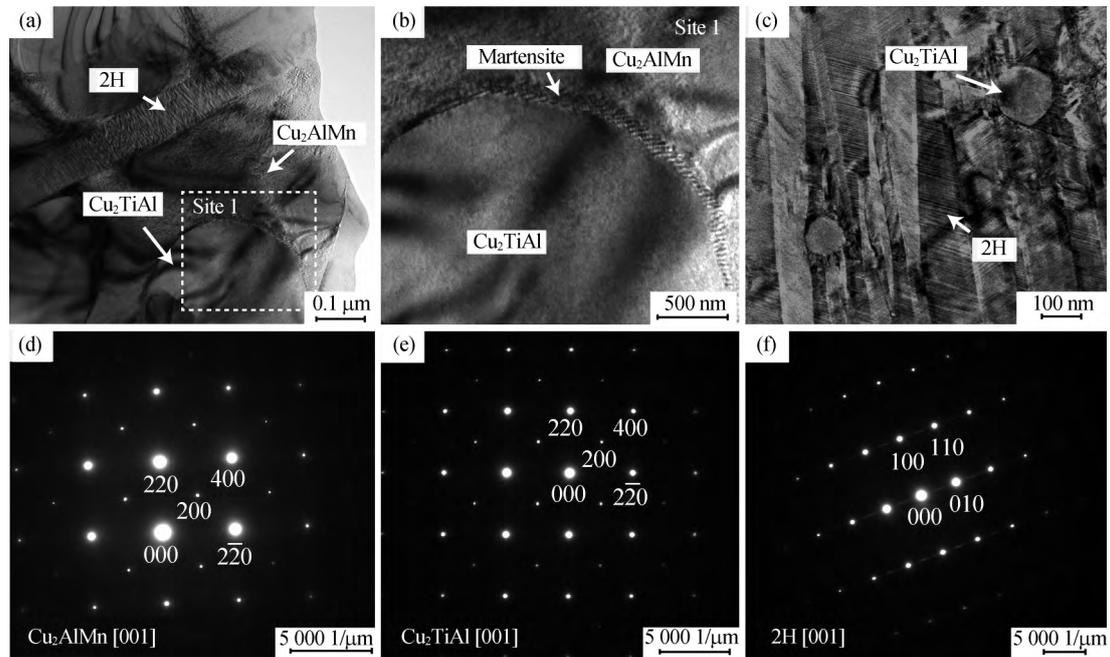


图 3 T2 合金的 TEM 图(a~c)及各相的选区电子衍射图(d~f)

Fig. 3 TEM images of T2 alloy (a-c) and selected area diffraction patterns of each phase (d-f)

随着 Ti 质量分数的增大而增大,其中 T1、T4、T2 和 T5 的断裂强度分别为 1 504, 1 298, 1 323 和 1 028 MPa, 断裂应变分别为 17.1%, 12.1%, 15.7% 和 11.8%。这是由于 Ti 质量分数的增加能提高合金中 L_{21} - Cu_2TiAl 硬质相的体积分数,从而使合金具有更高的断裂强度和断裂应变,起到明显的强化作用。

Cu-Al-Mn-Ti 合金的残余应变和超弹性应变与预应变的关系如图 5 所示,结果表明所有合金样品的残余应变随着预应变的增加而增加,特别是对于 T2、T3 和 T5 合金而言,当预应变超过 10% 时,残余应变开始显著上升。这是由于随着预应变的增加,材料内部开始产生塑性滑移,使得残余应变增加^[26]。T1 和 T4 合金的超弹性应变也随着预应变的增加而增加;T2、T3 和 T5 合金在低预应变时,其超弹性应变随着预应变的增加而增加,并分别达到最大值 2.8%, 2.6%, 2.7%, 而当预应变超过一定值后(T3: 9%, T2 和 T5: 10%),超弹性应变反而开始减少,这也是由马氏体内部开始产生严重的塑性滑移所导致的。由于 T2、T3 和 T5 合金的屈服强度远低于 T1 和 T4 合金(图 4(f)),所以随着预应变的增加,这 3 个合金样品更容易发生塑性变形,相应地,合金的超弹性应变显著减少,而 T1

和 T4 合金则不容易产生塑性形变。对比 T1 与 T4 合金,可以发现当合金中的 Al 和 Mn 质量分数均相近的情况下,增加 Ti 质量分数虽然提高了断裂强度及断裂应变,但是降低了超弹性性能。

Cu-Al-Mn-Ti 合金在预应变为 10% 和 11% 时的 TMA 曲线如图 6 所示,可以发现当预应变提高时,形状记忆应变也随之提高。需要注意的是, T2、T3 和 T5 合金在加热到 300 °C 左右都会出现一个尺寸上的收缩,而在加热到 500 °C 左右都会出现一个转折点。对比图 6(f) 中 XRD 谱图 A 和 B 可见,预应变为 10% 的 T2 合金经 300 °C 时效 1 h 淬火后,出现了 18R 马氏体和 L_{21} - Cu_2AlMn 相的特征峰,所以在 300 °C 时的尺寸收缩可能是由 2H 马氏体转化为 18R 马氏体或 L_{21} - Cu_2AlMn 相造成;而 500 °C 时效 1 h 淬火后的 XRD 谱图 C 中出现了 α -Cu 相的特征峰,这说明 500 °C 的转折点是析出了 α -Cu 相^[17-18]。

根据已有研究结果^[13,27],应力诱发马氏体的稳定化是由于位错在逆马氏体相变中抑制了惯习面的运动,引起应力诱发马氏体在卸载后得以保留。而在本研究中, L_{21} - Cu_2TiAl 析出相可以钉扎住马氏体的运动,从而阻碍逆马氏体相变的发生^[20,28];但在受热时,马

氏体可以挣脱析出相的束缚,发生逆马氏体相变^[17-18]. 对于未发生稳定化的马氏体,在卸载后会立即发生逆马氏体相变,回复原来的形状,从而使合金同时具有超弹性和形状记忆效应.由此可见 $L2_1$ - Cu_2TiAl 析

出相是应力诱发马氏体相发生稳定化(即具有形状记忆效应)的原因.从图 6 中可以看到 5 种合金虽然都呈现一定的形状记忆效应,但最大的形状记忆应变仅为 1.4%(T3 合金).这是由于合金中存在

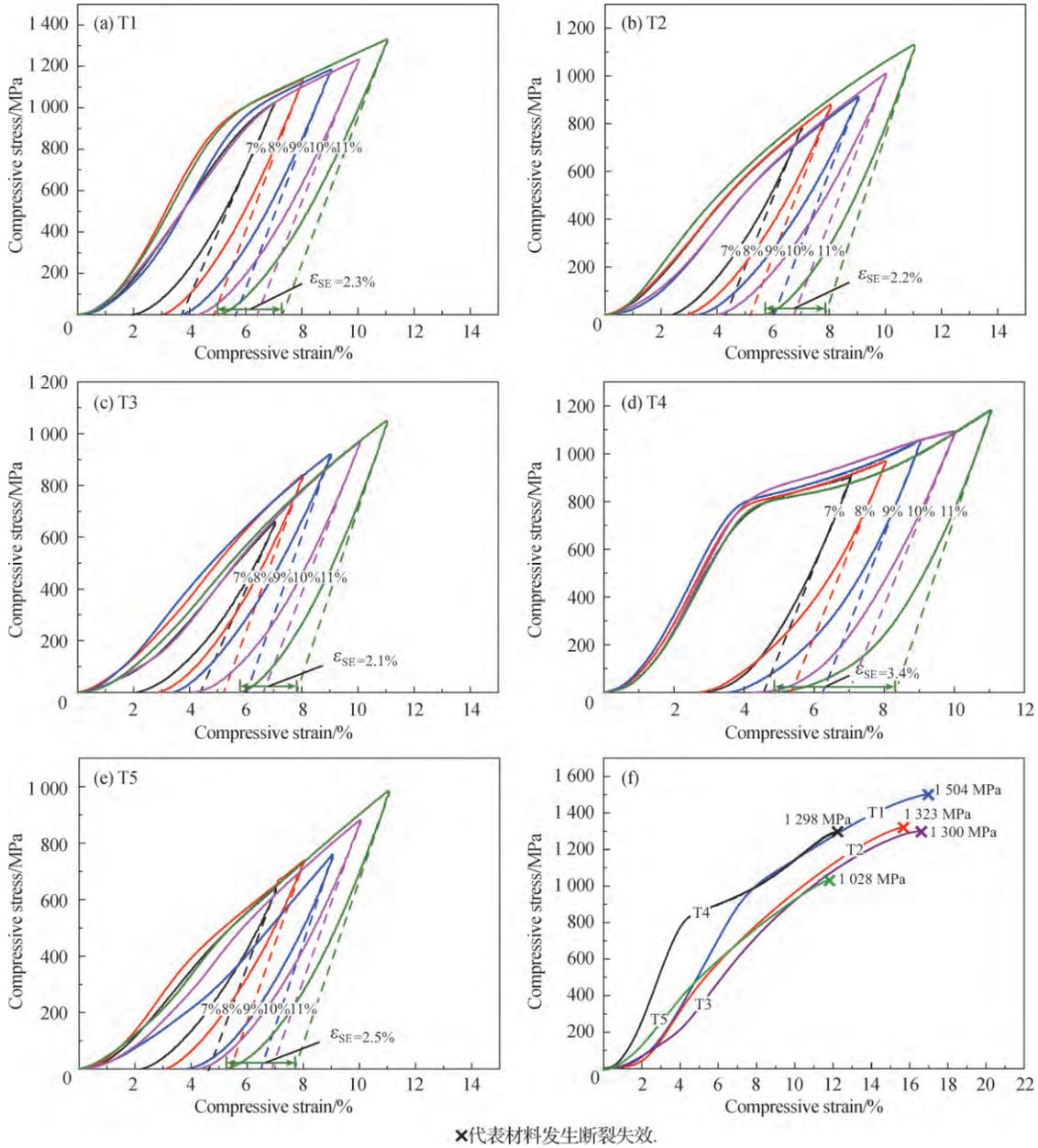


图 4 Cu-Al-Mn-Ti 合金的压缩应力-应变曲线(a~e)和压缩断裂应力-应变曲线(f)

Fig. 4 Compressive stress-strain curves (a-e) and compressive fracture stress-strain curves (f) of Cu-Al-Mn-Ti alloys

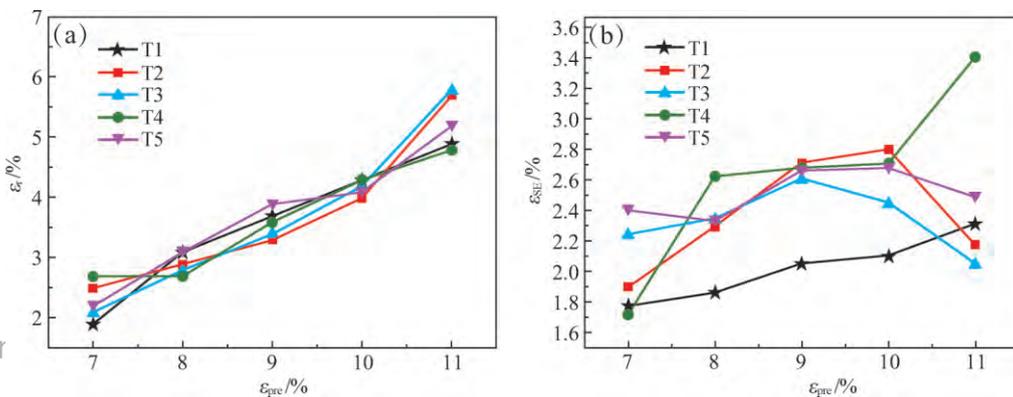


图 5 Cu-Al-Mn-Ti 合金的残余应变(a)和超弹性应变(b)与预应变的关系

Fig. 5 Residual strain (a) and superelastic strain (b) of Cu-Al-Mn-Ti alloys as a function of the prestrain

<http://jxr>

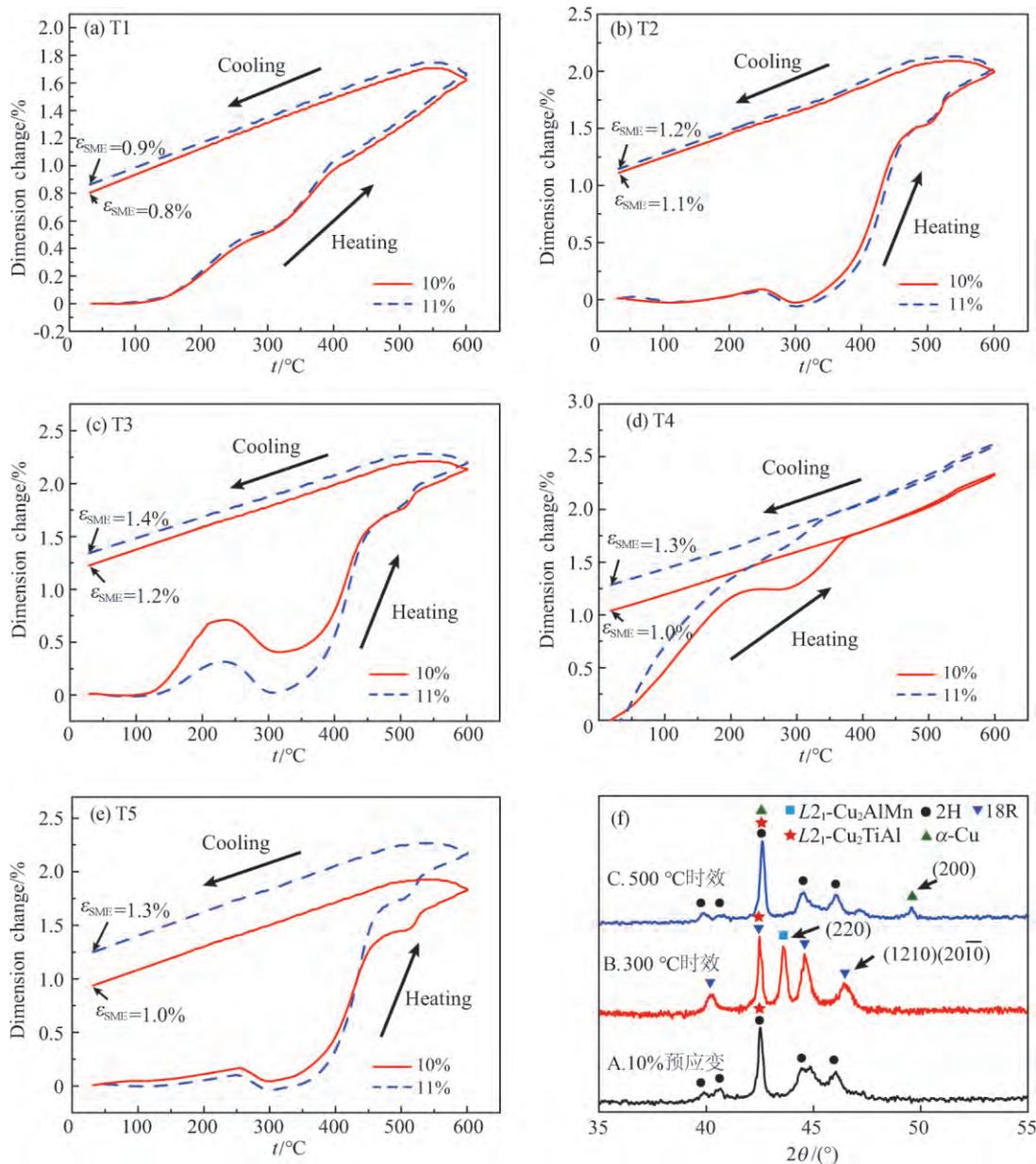


图 6 Cu-Al-Mn-Ti 合金(预应变为 10%和 11%)的 TMA 曲线(a~e)和

T2 合金(10%预应变)在 300 及 500 °C 时效前和时效 1 h 后的 XRD 谱图(f)

Fig. 6 TMA curves of the Cu-Al-Mn-Ti alloys (10% and 11% prestrain)(a~e) and XRD patterns of T2 alloy (10% prestrain) before and after aging at 300 °C and 500 °C for 1 h (f)

大量的 $L2_1$ - Cu_2TiAl 相,该相具有与 $L2_1$ - Cu_2AlMn 相类似的 Heusler 结构,但是它并不发生可逆马氏体相变,它的存在虽然会稳定应力诱发的马氏体,但也在一定程度上阻碍了逆马氏体相变.

3 结 论

本文中研究了 5 种不同成分的 Cu-Al-Mn-Ti 形状记忆合金的微观结构、相变、应力-应变行为、超弹性

及形状记忆效应.结果表明:

1) 5 种合金的微观组织均由弥散的 $L2_1$ - Cu_2TiAl 相和基体构成,T1 和 T4 合金基体为 $L2_1$ - Cu_2AlMn 相,而 T2 和 T3 合金基体则同时含有 $L2_1$ - Cu_2AlMn 母相和 2H 马氏体相,T5 合金基体几乎均为 18R 马氏体相.另外,提高 Mn 元素的质量分数可以减少淬火马氏体相的产生.

2) 提高 Ti 质量分数可使 $L2_1$ - Cu_2TiAl 硬质相的体积分数增大,使合金的压缩断裂强度及断裂应变提

高。T1 和 T4 合金的超弹性应变随着预应变的增加而增加, T2、T3 和 T5 合金的超弹性应变在低预应变时随着预应变的增加而增加, 但是当预应变超过一定值后, 超弹性应变反而减少。此外, Ti 质量分数太高会导致超弹性性能降低。

3) 弥散分布的 L_{21} -Cu₂TiAl 相颗粒是应力诱发马氏体发生稳定化的原因, 它可阻碍卸载过程中逆马氏体相变的发生, 只在加热时发生逆马氏体相变, 呈现形状记忆效应。而另一部分未稳定化的马氏体在卸载过程中立即恢复, 表现出超弹性。

参考文献:

- [1] OTSUKA K, WAYMAN C M. Shape memory materials [M]. New York: Cambridge University Press, 1998: 27-44.
- [2] JANI J M, LEARY M, SUBIC A, et al. A review of shape memory alloy research, applications and opportunities[J]. Materials & Design, 2014, 56: 1078-1113.
- [3] OTSUKA K, REN X. Recent developments in the research of shape memory alloys[J]. Intermetallics, 1999, 7(5): 511-528.
- [4] VAN HUMBEECK J. Non-medical applications of shape memory alloys[J]. Materials Science and Engineering A, 1999, 273: 134-148.
- [5] 黄海友, 王伟丽, 刘记立, 等. Cu 基形状记忆合金的应用进展[J]. 中国材料进展, 2016, 35(12): 919-926.
- [6] PERKINS J, MUESING W E. Martensitic transformation cycling effects in Cu-Zn-Al shape memory alloys[J]. Metallurgical Transactions A, 1983, 14(1): 33-36.
- [7] OTSUKA K, WAYMAN C M, NAKAI K, et al. Superelasticity effects and stress-induced martensitic transformations in Cu-Al-Ni alloys[J]. Acta Metallurgica, 1976, 24(3): 207-226.
- [8] SUTOU Y, OMORI T, KAINUMA R, et al. Ductile Cu-Al-Mn based shape memory alloys: general properties and applications[J]. Materials Science and Technology, 2008, 24(8): 896-901.
- [9] SUN L, HUANG W M, DING Z, et al. Stimulus-responsive shape memory materials: a review[J]. Materials & Design, 2012, 33: 577-640.
- [10] SUTOU Y, OMORI T, WANG J J, et al. Characteristics of Cu-Al-Mn-based shape memory alloys and their applications[J]. Materials Science and Engineering A, 2004, 378(1/2): 278-282.
- [11] MATLAKHOVA L A, PEREIRA E C, MATLAKHOV A N, et al. Mechanical behavior and fracture characterization of a monocrystalline Cu-Al-Ni subjected to thermal cycling treatments under load[J]. Materials Characterization, 2008, 59(11): 1630-1637.
- [12] SUTOU Y, KAINUMA R, ISHIDA K. Effect of alloying elements on the shape memory properties of ductile Cu-Al-Mn alloys[J]. Materials Science and Engineering A, 1999, 273: 375-379.
- [13] HURTADO I, RATCHEV P, VAN HUMBEECK J, et al. A fundamental study of the χ -phase precipitation in Cu-Al-Ni-Ti-(Mn) shape memory alloys[J]. Acta Materialia, 1996, 44(8): 3299-3306.
- [14] CANBAY C A, GENÇ Z K, SEKERCİ M. Thermal and structural characterization of Cu-Al-Mn-X (Ti, Ni) shape memory alloys[J]. Applied Physics A, 2014, 115(2): 371-377.
- [15] SUTOU Y, KOEDA N, OMORI T, et al. Effects of aging on stress-induced martensitic transformation in ductile Cu-Al-Mn-based shape memory alloys[J]. Acta Materialia, 2009, 57(19): 5759-5770.
- [16] YANG S Y, OMORI T, WANG C P, et al. A jumping shape memory alloy under heat[J]. Scientific Reports, 2016, 6: 21754.
- [17] YANG S Y, ZHANG F, WU J L, et al. Microstructure characterization, stress-strain behavior, superelasticity and shape memory effect of Cu-Al-Mn-Cr shape memory alloys[J]. Journal of Materials Science, 2017, 52(10): 5917-5927.
- [18] YANG S Y, ZHANG F, WU J L, et al. Superelasticity and shape memory effect in Cu-Al-Mn-V shape memory alloys[J]. Materials & Design, 2017, 115: 17-25.
- [19] SUBRAMANIAN P R, CHAKRABARTI D J, LAUGHLIN D E. Phase diagrams of binary copper alloys [M]. Geauga: ASM International, 1994: 144-474.
- [20] YANG S Y, SU Y, WANG C P, et al. Microstructure and properties of Cu-Al-Fe high-temperature shape memory alloys[J]. Materials Science and Engineering: B, 2014, 185: 67-73.
- [21] GUILMANY J M, PEREGRIN F, LOVEY F C, et al. TEM study of β and martensite in Cu-Al-Mn shape memory alloys[J]. Materials Characterization, 1991, 26(1): 23-28.
- [22] MURRAY J L. Phase diagrams of binary titanium alloys [M]. Geauga: ASM International, 1987: 12-95.
- [23] KAINUMA R, TAKAHASHI S, ISHIDA K. Thermoelastic martensite and shape memory effect in ductile Cu-Al-Mn alloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1996, 27(8): 2187-2195.
- [24] MATSUSHITA K, OKAMOTO T, OKAMOTO T. Effects of manganese and ageing on martensitic transformation

<http://jxmu.xmu.edu.cn>

- of Cu-Al-Mn alloys[J]. Journal of Materials Science, 1985, 20(2): 689-699.
- [25] SAUD S N, HAMZAH E, ABUBAKAR T, et al. Effects of quenching media on phase transformation characteristics and hardness of Cu-Al-Ni-Co shape memory alloys[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2015, 24(4): 1522-1530.
- [26] 张一, HORNBOGEN E. Cu-Zn-Al 形状记忆合金在马氏体状态的塑性变形[J]. 金属学报, 1989, 25(3): A179-A184.
- [27] OLIVEIRA J P, FERNANDES F M B, SCHELL N, et al. Martensite stabilization during superelastic cycling of laser welded NiTi plates[J]. Materials Letters, 2016, 171: 273-276.
- [28] SOŁTYS J. X-ray diffraction research of the order-disorder transitions in the ternary heusler alloys B_2MnAl ($B=Cu, Ni, Co, Pd, Pt$) [J]. Physica Status Solidi (a), 1981, 66(2): 485-491.

Microstructure, superelasticity and shape memory effect of Cu-Al-Mn-Ti shape memory alloy

CHEN Xinren¹, ZHANG Fan¹, CHI Mengyuan¹, ZHANG Jixun¹,
LIU Xingjun^{1,2}, WANG Cuiping¹, YANG Shuiyuan^{1*}

(1. College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology (Shenzhen), Shenzhen 518055, China)

Abstract: Five types of Cu-Al-Mn-based shape memory alloy doped with Ti were synthesized and their microstructure, martensitic transformation, superelasticity, and shape memory effect were studied. The results show that there are two kinds of $L2_1$ phase in the microstructure of Cu-Al-Mn-Ti shape memory alloy, including the parent phase of $L2_1$ -Cu₂AlMn and the precipitated phase of $L2_1$ -Cu₂TiAl. The stress induces the phase transformation of $L2_1$ -Cu₂AlMn parent phase to martensite phase during deformation. The dispersed $L2_1$ -Cu₂TiAl phase has the effect of precipitation strengthening, which induces the stabilization of martensite phase by partial stress. Therefore, five types of Cu-Al-Mn-Ti shape memory alloys, Cu-13.3Al-9.7Mn-4.3Ti, Cu-12.4Al-5.0Mn-4.3Ti, Cu-12.3Al-6.8Mn-4.2Ti, Cu-12.7Al-9.8Mn-2.1Ti and Cu-12.9Al-5.3Mn-2.8Ti, not only show superelasticity, but also have shape memory effect in deformation at room temperature.

Keywords: Cu-Al-Mn-based shape memory alloy; martensite stabilization; superelasticity; shape memory effect