

[文章编号] 1004-0609(2002)06-1123-07

组织及相结构对 Cu-Al-Be-B 形状记忆合金 阻尼与力学性能的影响^①

芦 笙^{1, 2}, 林萍华², 陈 静¹

(1. 华东船舶工业学院 材料及环境工程系, 镇江 212003; 2. 东南大学 机械工程系, 南京 210006)

[摘要] 研究了 Cu-Al-Be-B 形状记忆合金的成分、微观组织和相结构与阻尼和力学性能的关系, 通过扫描电镜原位观察合金在单向拉伸应力作用下裂纹萌生和扩展的特征。结果表明: 应力诱发马氏体变体的转变使 Cu-Al-Be-B 合金具有较高的阻尼性能; 弹性各向异性和相变应变差引发晶界应力集中, 导致合金在拉伸条件下发生晶间断裂; 18R 与 2H 马氏体混合程度大时, 会增加相变应变差引起的晶界应力集中和可能萌生的晶界裂纹源, 大大减小合金的塑性和强度。

[关键词] Cu-Al-Be-B 形状记忆合金; 马氏体变体; 阻尼性能; 力学性能; 原位拉伸

[中图分类号] TG 139; TG 111

[文献标识码] A

具有优良形状记忆效应和超弹性的 NiTi, Cu 基等形状记忆合金, 同时还表现出良好的阻尼减振能力^[1, 2], 在减振降噪领域大有应用前途。昂贵的价格限制了 NiTi 合金的使用, 相比之下, 廉价易得的 Cu 基形状记忆合金更具有工程实用价值。当然, 在研究、设计和选择阻尼材料时既要考虑较高的阻尼减振能力, 还必须满足一定的力学性能, 以符合工程结构的设计要求。

Cu 基形状记忆合金中, 对有关 Cu-Al-Ni 和 Cu-Zn-Al 合金阻尼性能、力学性能的研究工作比较多^[3~6], 同时, Cu-Al-Be 合金也以其独特的性能引人注目, 因为它无需常规的固溶-快速淬火热处理, 在铸态即可获得热弹性马氏体^[7], 并显示出优良的阻尼性能, 可带来工程上的便利及经济上的利益。但 Cu-Al-Be 形状记忆合金也存在塑性差、本征脆性的弱点。本文作者对铸态 Cu-Al-Be-B 形状记忆合金的成分、微观组织和相结构与阻尼和力学性能的关系进行研究, 并通过扫描电镜原位拉伸实验观察合金的裂纹萌生和扩展过程, 分析合金的断裂机制, 讨论马氏体相结构对阻尼性能和断裂的贡献。

1 实验方法

1.1 实验合金的成分和性能测试方法

实验选用 1# 合金成分(质量分数, %)为 Cu-

10.61Al-0.45Be-0.048B, 2# 合金为 Cu-11.32Al-0.36Be-0.067B。两种实验合金在中频感应电炉中真空熔炼后, 用金属型非真空浇注成 170 mm × 70 mm × 60 mm 的铸锭, 空冷成型。采用四端子电阻法测定合金相变点, 在 ZDM-30 t 液压材料实验机上进行拉伸实验, 阻尼性能(S. D. C)由 JD-802 大应力扭摆式阻尼仪测得, 力学性能和阻尼测试分别依据 GB228-87 和 GB/T 13665.92。

1.2 扫描电镜原位拉伸试样和实验

采用线切割加工尺寸为 40 mm × 5 mm × 0.5 mm 的双边缺口原位拉伸试样, 缺口半径 R = 1 mm。试样经 01# ~ 05# 金相砂纸细磨, 金刚石研磨膏抛光后, 用氯化铁盐酸水溶液侵蚀表面, 显示金相组织。原位动态拉伸及观察在 X-650 HITACHI 扫描电镜上进行, 最大载荷可达 2 kN, 用二次电子像记录拉伸时裂纹形成、扩展和断裂的过程, 并观察断口形貌。用 XD-3A X 射线衍射仪并结合扫描电镜分析合金的物相组成和相结构。所有实验均在室温(25 °C左右)进行。

2 实验结果

2.1 组织和性能

两种合金的铸态金相组织如图 1 所示。基体组

^① [基金项目] 江苏省应用基础研究资助项目(BK95036104)

[收稿日期] 2002-02-26; [修订日期] 2002-04-26

[作者简介] 芦 笙(1964-), 男, 博士, 副教授。

织是马氏体，由于1#和2#合金分别为亚共析和近共析成分，铸态空冷不能完全抑制共析 α 相的析出，但其数量较少，只是在晶界析出，所以在晶界形成断续的白色 α 网，而且1#合金的 α 的相对量也比2#合金多一些，金相照片图1(a)可见其晶界 α 网的连续程度比2#合金略高。此外，局部成分的偏析导致少量块状或花瓣状 γ_2 相的生成，并间或分布于基体或晶界上。由于微量B元素有细化晶粒的效果，合金的晶粒都较细，在0.2~0.5 mm范围内。图2所示的X射线衍射结果表明，合金的马氏体主要为18R结构，还混杂一些2H马氏体，而且1#合金的2H衍射峰比2#合金强，所以1#合金的2H马氏体比2#合金多。扫描电镜照片证实了这一点，在1#合金的一些晶内发现有竹节状的2H马氏

体变体，图3(a)所示即为其典型形貌，而2#合金基本都是矛头状或平行条状的18R马氏体变体，如图3(b)所示。另外， α 相的衍射强度也与 α 的相对含量吻合较好，图2中(111)峰表征 α 相，它与18R(0018)峰相重叠，显然由于1#合金 α 相较多，造成其(111) α 衍射峰的相对强度高于2#合金。

合金的相变温度及其室温性能参见表1。由于Al和Be降低相变温度^[8]，其中以Be的作用更大，所以虽然1#合金的含Al量低于2#合金，但因其Be含量更高，故相变温度与2#合金相近。两者的室温组织都以马氏体为主，外加交变应力时，马氏体变体进行择优取向，造成马氏体变体的界面迁移并消耗外加能量，从而表现出较高的阻尼性能。从

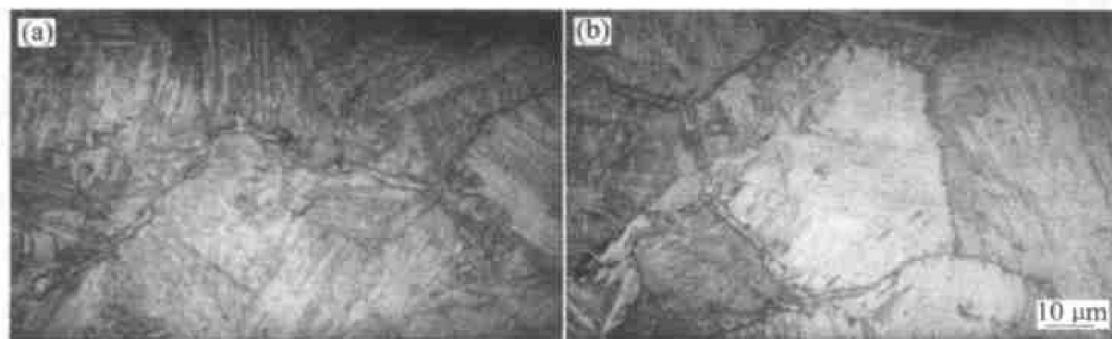


图1 Cu-Al-Be-B合金的光学显微组织

Fig. 1 Optical microstructures of Cu-Al-Be-B alloys
(a) —Alloy 1#; (b) —Alloy 2#

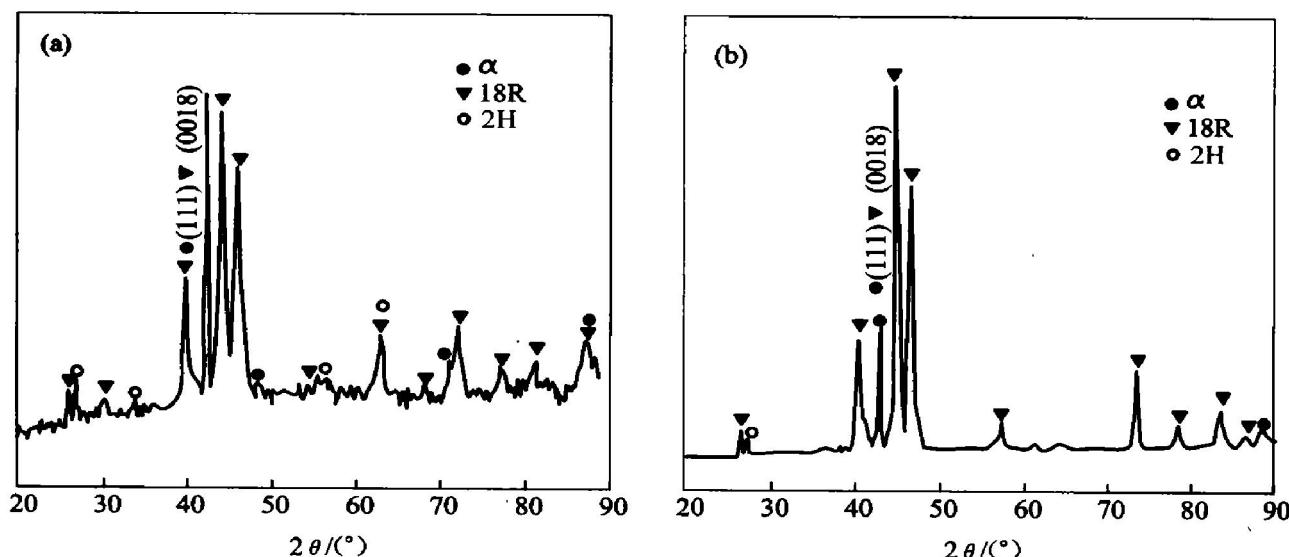


图2 Cu-Al-Be-B合金的X射线衍射谱

Fig. 2 XRD spectra of Cu-Al-Be-B alloys
(a) —Alloy 1#; (b) —Alloy 2#

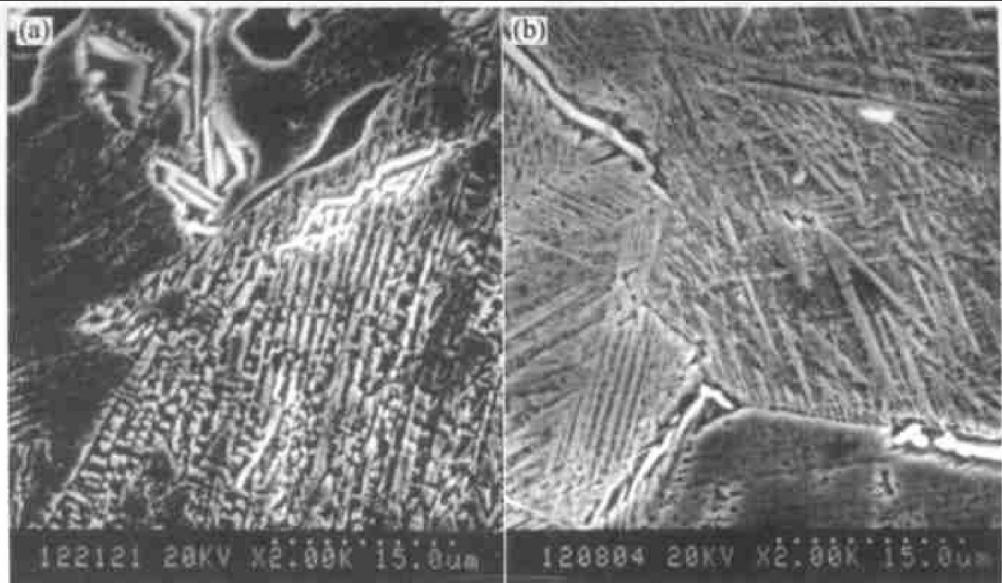


图 3 Cu-Al-Be-B 合金的 SEM 照片

Fig. 3 SEM microstructures of Cu-Al-Be-B alloys
(a) —Alloy 1#; (b) —Alloy 2#

表 1 合金的相变温度和力学、阻尼性能

Table 1 Phase transformation temperatures and properties of Cu-Al-Be-B alloys

Alloy No.	Transformation Temperature/ °C				Mechanical properties			Damping property, SDC/%
	M _s	M _f	A _s	A _f	σ _{0.2} / MPa	σ _b / MPa	δ _s / %	
1#	80	50	80	105	215	403	1.4	17.4
2#	85	55	80	120	209	579	5.88	23.8

表 1 可见, 2# 合金的阻尼能力略高于 1# 合金, 但它们的力学性能却有很大的差异, 尽管两者的屈服强度相近, 但 1# 合金的断裂强度和延伸率仅为 403 MPa 和 1.4%, 远低于 2# 合金。

2.2 扫描电镜原位拉伸观察

2.2.1 1# 合金原位拉伸

如图 4(a) 所示, 1# 合金加载过程中先在一侧缺口边缘附近的晶界处萌生一微裂纹, 裂纹与拉伸应力方向垂直。图 4(b) 显示当继续加载时裂纹增宽, 同时裂纹尖端沿晶界向前推进并在晶粒交界处受阻。进一步加大载荷, 在其它位置同时引发多处裂纹, 有的在缺口附近(图 4(c)), 但大部分裂纹都是沿晶界形核、扩展。此时试样上布满裂纹并使有效承载面积大大减小, 再经一次轻微加载试样即断裂。

2.2.2 2# 合金原位拉伸

图 5(a)~(f) 示出了 2# 合金原位拉伸时裂纹的萌生和发展变化过程。图 5(a) 清楚地表明裂纹在缺口边缘处形核并沿晶界扩展, 在主裂纹 A 的裂尖应

力集中作用下, 其前端的晶界处出现不连续的两个微裂纹 B 和 C。继续加载, 裂纹 B 和 C 融合, 主裂纹 A 与裂纹 B 也更加接近, 融合后的 B、C 裂纹止于另一晶粒晶界处, 并在其前方的 α 晶界引发微小裂纹源 D(图 5(b), (c))。进一步增加载荷, 主裂纹 A 横向开口扩大并与 B、C、D 裂纹融合, 同时沿晶界继续前进, 裂纹发展方向总体上与拉应力垂直, 裂纹尖端仍然终止于相邻晶界上, 并在右侧晶内由块状 γ₂ 相处激发一微裂纹 E(图 5(d), (e))。由图 5(f) 可见, 继续拉伸时微裂纹 E 没有进一步发展, 而主裂纹尖端继续沿右侧晶界前进, 并在相隔两个晶粒的晶界处萌发近乎平行于拉伸轴的剪切裂纹 F。由此可见 2# 合金拉伸时, 基本围绕一个主裂纹不断地形核、扩展, 直至断裂。

2.2.3 断口形貌

合金的原位拉伸断口形貌如图 6 所示, 两者都有晶间断裂的特点, 1# 合金断口形貌主要为解理加少量韧窝, 韧窝很浅, 为典型的脆性断裂; 2# 合金的断口特征也是解理混合韧窝, 但其韧窝呈蜂窝状

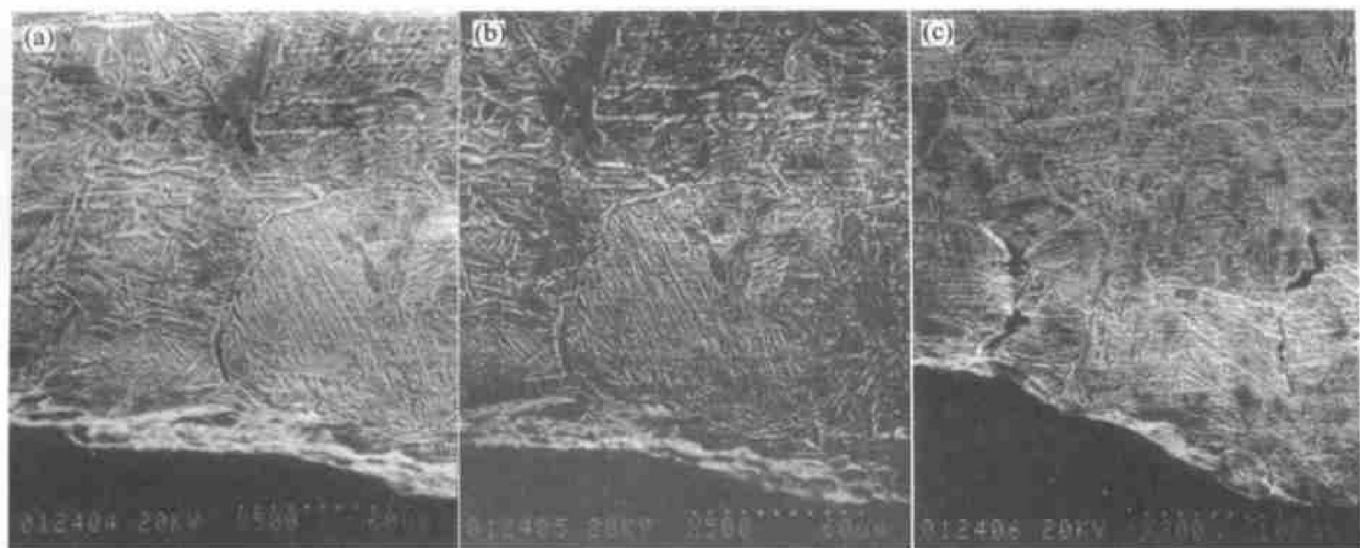


图 4 1# 合金原位拉伸过程的 SEM 照片
Fig. 4 SEM micrographs of alloy 1[#] during in situ extension

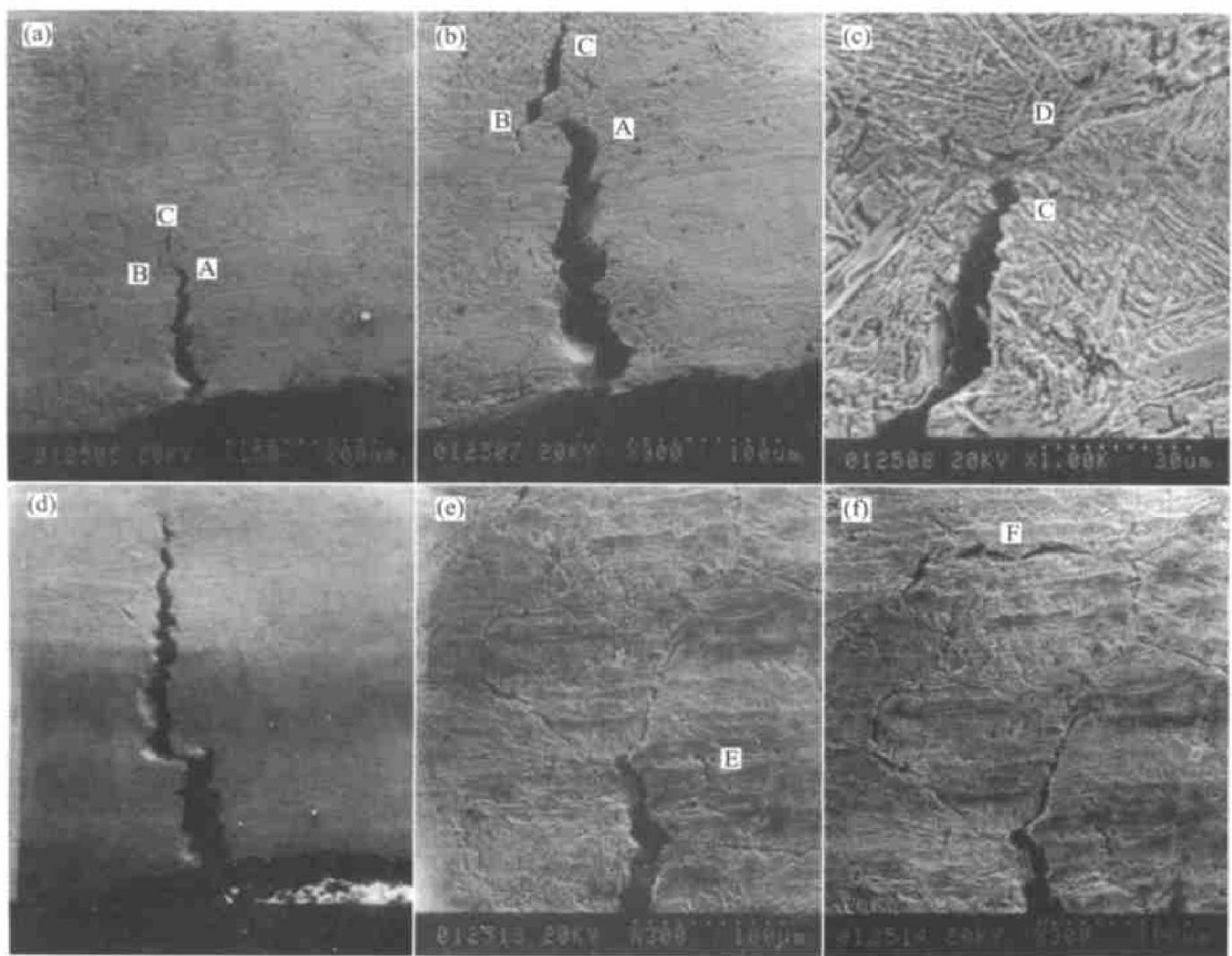


图 5 2# 合金原位拉伸过程的 SEM 照片
Fig. 5 SEM micrographs of alloy 2[#] during in situ extension

密集分布, 韧窝的体积小、数量多, 而且比较深, 韧窝边缘有大量撕裂棱, 表明 2# 合金断裂前经历了一定的塑性变形。显然, 断口形貌特点与合金的力学性能数据符合得很好。

3 分析与讨论

Belkala 等人^[8, 9]的研究表明, Cu-Al 二元合金中添加微量 Be 使共析点左移, 同时有效地降低共析温度, 从而扩大了 β 相区。低温下原子扩散能力减弱, β 母相的共析分解转变也就难于进行。Be 稳定 β 相的作用, 使得 Cu-Al-Be 合金即使在铸造条件下缓慢冷却也能减缓或避免共析反应, 保证获得热弹性马氏体。一般亚共析和共析成分的 Cu-Al 合金所对应的马氏体结构为 18R, 但考虑到成分偏析的存在使局部富 Al, 尤其是 Be 元素对马氏体结构也会有影响, 可能促进 2H 马氏体的形成。由此看来, 1# 合金 Be 含量较高, 其显微组织中混杂的竹节状 2H 马氏体也就可能比 2# 合金多一些。

两种合金表现出的不同性能和原位拉伸特点与组织中所混杂的 2H 马氏体量的多寡有较大关系。竹节状 2H 马氏体由于不同变体间惯习面不同, 空间取向有所差异, 相互间协调困难; 相比之下, 粗大的平行排列或矛头状的 18R 马氏体变体间的界面较少, 相互间的协调性也好, 有利于变体间的转变^[10]。因此, 在外加应力作用下 2H 马氏体变体间的协调变化或马氏体变体的择优生长就不如 18R

马氏体, 而且 2H 和 18R 马氏体之间的协调转变也很困难。18R 马氏体中混杂 2H 马氏体越多, 应力诱发马氏体变体间的界面迁移越难, 这可能是 2H 马氏体含量较多的 1# 合金阻尼能力略低于 2# 合金的原因之一。此外, 由于该合金有较多的 α 相, 从而减少了马氏体相的相对含量, 在一定程度上也起到了削弱阻尼能力的作用。

力学性能实验结果和原位拉伸实验可见, Cu-Al-Be-B 合金的塑性较差, 并呈晶间断裂。这是由于它和 Cu-Al-Ni 等 Cu 基形状记忆合金一样, 母相是有序的 DO₃ 结构, 马氏体相继承了母相的有序性, 外力下难于引发滑移, 同时晶体的弹性各向异性和应力诱发相变时晶界两侧的相变应变差会导致晶界处发生应力集中^[11]。弹性各向异性可表示为

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (1)$$

式中 C_{44} 表示对 {110} <001> 剪切的抗力, ($C_{11} - C_{12}$) / 2 则表示对 {110} <001> 剪切的抗力。Cu 基形状记忆合金的 A 为 13~15, 而 Ti-Ni 合金的 A 等于 2, 显然 Cu 基形状记忆合金非常易于产生晶界应力集中。除了结晶位向差异造成的晶界弹性应力集中外, 在晶界两侧的马氏体变体非对称分布, 若在马氏体状态施加应力, 晶内和晶界两侧应力诱发马氏体变体间的相互转变也不尽相同, 产生的相变应变必定存在差异, 在晶界上为保持应变的连续性, 自然也会产生应力集中。如果混杂有不同结构的马氏体变体, 则会加剧相变应变差引起的晶界应

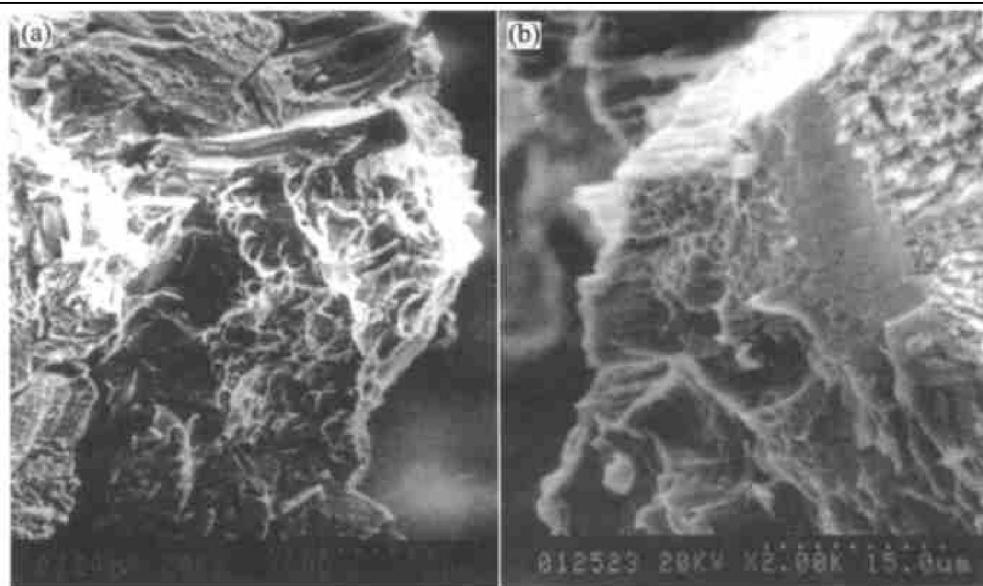


图 6 Cu-Al-Be-B 合金原位拉伸 SEM 断口形貌

Fig. 6 SEM micrographs of Cu-Al-Be-B alloys tensile fracture
(a) —Alloy 1#; (b) —Alloy 2#

力集中。弹性各向异性和相变应力集中综合作用导致裂纹优先在晶界萌生并扩展, 晶界的 α 相强度低、塑性好, 但对如此强烈的应力集中的弛豫效果极其有限。 $1^{\#}$ 合金存在的2H马氏体比 $2^{\#}$ 合金多, 由于其马氏体混杂的程度较大, 应力诱发马氏体相变引起的相变应力集中就大, 可能引发应力集中的晶界也较多。所以拉伸时很容易在多处同时萌生晶界裂纹, 几乎未经塑性变形就在低的应力下发生断裂。相反, $2^{\#}$ 合金混杂的2H马氏体少, 于是基本上沿一个主裂纹扩展, 进行一定的塑性变形并发生加工硬化, 所以显示出一定的塑性和较高的断裂强度。但总体而言, $2^{\#}$ 合金的塑性还是很差。对Cu基形状记忆合金, 通常是采用热处理或添加合金元素的方法来细化晶粒而提高晶粒间变形的协调性, 改善其综合力学和加工性能^[7, 12]。但由于Cu基形状记忆合金本征脆性的根本原因在于马氏体的弹性各向异性, 所以细化晶粒等手段对力学性能的提高是有限的。

4 结论

1) Cu-Al-Be-B形状记忆合金在马氏体状态具有较高的阻尼性能($SDC=17\% \sim 24\%$), 其中18R马氏体变体的自协作性较好, 容易进行应力诱发马氏体变体的转变, 若混杂较多的2H马氏体则会降低阻尼能力。

2) Cu-Al-Be-B合金的弹性各向异性和相变应变差引起晶界应力集中, 导致拉伸条件下的晶间断裂。2H马氏体与18R马氏体混合程度大时, 会增加相变应变差引起的晶界应力集中和可能萌生的晶界裂纹源, 减小合金的塑性和强度。反之, 避免或减少不同马氏体的混杂, 有利于改善塑性并提高强度性能。

[REFERENCES]

- [1] Chen H, Kubo H. Martensitic phase transformations and shape memory alloys[J]. Current Opinion in Solid State & Materials Science, 1996, 1: 349 - 350.
- [2] Covarel G, Pelosin V, Riviere A. Cu-13.2Al-3Ni (wt%) single crystal studied by isothermal mechanical spectroscopy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2000, 310: 330 - 333.
- [3] 张志方, 沈惠敏, 黄以能, 等. Cu-Al-Zn-Ni合金中与界面运动有关的内耗[J]. 金属学报, 1996, 32(10): 1010 - 1012.
- ZHANG Zhifang, SHEN Huimin, HUANG Yinfeng, et al. Internal friction associated with interface motion in Cu-Al-Zn-Ni alloy[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1996, 32(10): 1010 - 1012.
- [4] 秦大成, 李国旺. 宽温区内Cu-Al-Ni合金阻尼特性的研究[J]. 首都师范大学学报, 1994, 15(2): 53 - 56.
- QIN Daicheng, LI Guowang. Study on the damping behavior of CuAlNi alloy in large temperature range[J]. Journal of Capital Normal University, 1994, 15(2): 53 - 56.
- [5] Novak V, Sittner P, Vokoun D, et al. On the anisotropy of martensitic transformations in Cu-based alloys[J]. Materials Science & Engineering A, 1999, 273 - 275: 280 - 285.
- [6] Franz M, Hornbogen E. Martensitic transformation of a Cu-Zn-Al-shape memory alloy strengthened by hot-rolling [J]. Materials Science & Engineering A, 1998, 252: 157 - 165.
- [7] 芦笙, 陈静, 林萍华. 铸造CuAlBe系高阻尼合金的优化设计[J]. 铸造, 2001, 50(9): 527 - 532.
- LU Sheng, CHEN Jing, LIN Ping-hua. Optimizing design on CuAlBe casting high damping alloys [J]. Foundry, 2001, 50(9): 527 - 532.
- [8] Belkahla S, Guenin G. Martensitic transformation and metallurgical study of low temperature Cu-Al-Be ternary alloy[J]. Journal de physique IV, Colloque C4, supplement au Journal de Physique III, 1991, C4: 145 - 150.
- [9] Higuchi, Sugimoto K, Nakamura N. Thermal stability of Cu-Al-Be shape memory alloy[A]. Proceedings of the International Conference on Martensitic Transformations [C]. Tokyo: The Japan Institute of Metals, 1986. 886 - 890.
- [10] 陈明, 何丽珠, 张水合, 等. 空位型晶体缺陷对CuAlBeCr形状记忆性能的影响[J]. 兰州大学学报, 1994, 30(3): 59 - 62.
- CHEN Min, HE Lizhu, ZHANG Shuihe, et al. Influence of vacancy type defects on shape memory effect in CuAlBeCr alloys [J]. Journal of Lanzhou University (Natural Science Edition), 1994, 30(3): 59 - 62.
- [11] Hiroyasu F. Shape Memory Alloys[M]. Tokyo: Sangyo Tosyo Press, 1984. 114 - 124.
- [12] 娄明珠, 阎晓东, 王碧文, 等. 晶粒细化对Cu-12.2Al-4.0Mn形状记忆合金加工性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 1999, 9(3): 552 - 555.
- LOU Minzhu, YAN Xiaodong, WANG Binwen, et al. Effect of grain refinement on working properties of Cu-1.2Al-4.0Mn shape memory alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1999, 9(3): 552 - 555.

Effects of microstructure and phase structure on damping and mechanical properties of Cu-Al-Be-B shape memory alloys

LU Sheng^{1, 2}, LIN Ping-hua², CHEN Jing¹

(1. Department of Material and Environment Engineering,

East China Ship Building Institute of Technology, Zhenjiang 212003, China;

2. Department of Mechanical Engineering, Southeast University, Nanjing 210096, China)

[Abstract] The relationships between composition, microstructure and properties such as damping and mechanics as well as in situ extension of Cu-Al-Be-B shape memory alloys were investigated by means of SEM. It is showed that the high damping capacity of alloys ascribes to the stress induced interface motion of martensite variants. It is clear that microcracks nucleate and develop along polycrystalline boundaries, in which stress concentration resulted from elastic anisotropy and difference of phase transformation strain exist. The more the mixture of 18R and 2H martensites, the more the stress concentration and the probable cracks around polycrystalline borders, therefore weakening mechanical properties, namely resulting in low plasticity and tensile strength.

[Key words] Cu-Al-Be-B shape memory alloy; martensite variant; damping property; mechanical property; in situ tension

(编辑 袁赛前)