

石墨颗粒/CuAlMn 形状记忆合金复合材料中的位错内耗峰

孙蔚^{1)†} 王清周²⁾ 韩福生²⁾

1) 浙江工贸职业技术学院, 温州 325003)

2) 中国科学院固体物理研究所, 合肥 230031)

(2006 年 6 月 2 日收到, 2006 年 7 月 18 日收到修改稿)

利用渗流技术制备出了以石墨颗粒为阻尼增强相、以 Cu-11.9Al-2.5Mn (wt%) 形状记忆合金为基体的复合材料, 对该合金的内耗行为进行了研究. 在淬火态样品的内耗-温度曲线上观察到两个内耗峰, 分别位于 240 °C 和 370 °C 附近. 对其中低温峰的变化规律和机理进行了研究. 实验发现, 低温峰仅在复合材料中出现, 峰位与频率无关, 峰高随频率升高而上升, 随升温速率增加, 峰高增加, 峰位移向高温. 随石墨颗粒体积分数增加, 峰高增加, 经多次热循环后该内耗峰消失. 由以上特征和微观观察, 可以证明该峰起因于外加交变应力与位错的相互作用.

关键词: CuAlMn 形状记忆合金, 内耗, 位错

PACC: 6155H, 6240, 6170L

1. 引言

近年来, 通过复合材料的途径提高金属材料的阻尼本领已被证明是一种行之有效的办法. 这种方法通常采用具有高本征阻尼的材料为增强相, 如石墨颗粒或纤维, 尺寸可以是微观的也可以是宏观的, 而基体既可以是低阻尼的金属材料, 如铝合金, 也可以是高阻尼的金属材料, 如镁合金, 其阻尼比单一基体合金可提高数倍之多^[1-8]. 这种阻尼增强的方法是否适用于形状记忆合金, 目前尚未见到报道.

我们知道, 高阻尼是形状记忆合金除形状记忆和超弹性之外的另一个重要功能, 该功能主要来自马氏体相变和应力作用下马氏体变体界面间的滑移^[6,7]. 如果在形状记忆合金基体中引入次级相, 将使马氏体相变在一种约束条件下进行, 马氏体变体间的滑移也会受到一定影响, 其阻尼行为也将发生相应变化. 揭示这种变化的规律和机理, 对于进一步改善形状记忆合金的阻尼性能无疑是必不可少的. 另外, 研究约束条件下马氏体相变的规律, 对于智能型形状记忆合金复合结构或复合材料也具有重要意义, 因为它们的应用往往会处于外载或某种约

束条件之下, 通过这些约束达到传感、激发或制动的目的^[9,10]. 因此, 对约束条件下的马氏体相变规律进行系统研究已成为形状记忆合金领域研究的热点, 并取得显著进展^[11,12]. 本文利用渗流法制备出含宏观石墨颗粒(毫米量级)的 Cu-11.9Al-2.5Mn (wt%) 形状记忆合金, 运用内耗的方法对其阻尼行为进行考察, 希望对该类约束条件下的马氏体相变行为及其相关的阻尼性能变化有一清晰的了解, 为进一步提高形状记忆合金的阻尼性能及发展具有更高阻尼能力的新材料提供思路.

2. 实验

2.1. 样品制备

复合材料样品在自制的渗流装置上用气压法制备, 渗流压力约 1 个大气压. 基体合金为 Cu-11.9Al-2.5Mn (wt%) 形状记忆合金, 在井式坩埚炉内熔化. 石墨颗粒为工业纯, 平均粒度为 0.5—1.5 mm, 体积分数为 65%—85%. 为保证样品的均一性, 所有样品(包括单一合金和复合材料)均从同一铸锭上用电火花线切割切取. 内耗测量之前, 所有样品均进行 β

† E-mail: sunwei@mail.zjtc.net

化处理,即加热到 900 °C,保温 15 min,然后水淬.

2.2. 内耗测量

内耗测量在低频倒扭摆上进行,采用强迫振动法,测量温度范围为室温至 400 °C,最大应变振幅范围为 10^{-6} — 10^{-4} ,内耗测量精度为 10^{-4} .

2.3. 微观组织表征

在光学显微镜下观察石墨颗粒的分布及基体合金微观组织特征,利用高分辨电子显微镜表征位错组态.

3. 试验结果与分析

3.1. 石墨颗粒的分布特征

图 1 为石墨颗粒体积分数为 75% 时复合材料的典型组织特征.从图 1 中可以看出,石墨颗粒为不规则团状,分布均匀.

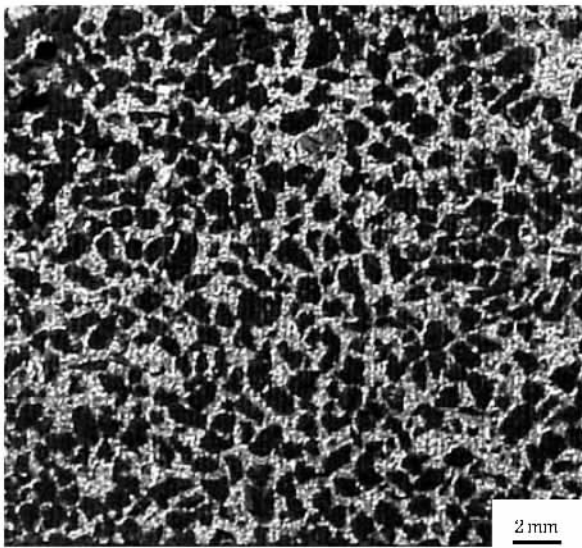


图 1 石墨颗粒在 CuAlMn 形状记忆合金基体中的分布

3.2. 淬火态样品的内耗行为

图 2 给出了淬火态复合材料以及各组成相在升温过程中的内耗和相对动力学模量.可以看到,复合材料的内耗曲线上出现了两个内耗峰,分别位于 240 °C 和 370 °C 左右(分别记为 P1 峰和 P2' 峰),而致密合金只在 375 °C 附近出现了一个内耗峰(记为 P2 峰).与内耗峰相对应,相对动力学模量曲线出

现了软化低谷.由图 3 所示的 DSC 曲线可知,P2 和 P2' 峰应该分别产生于 Cu-11.9Al-2.5Mn 形状记忆合金的逆马氏体相变,因此在本文中不再进行讨论.

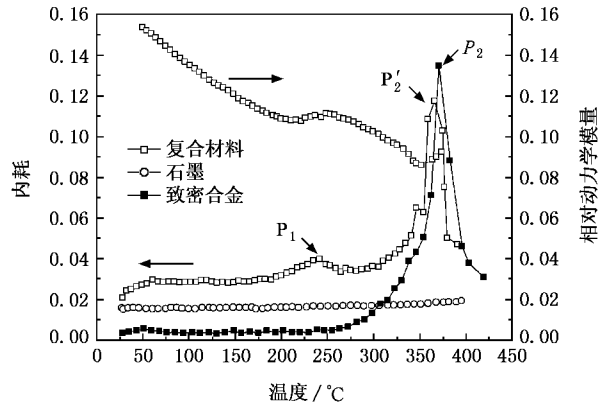


图 2 复合材料及各组成相的内耗-温度谱(升温速率: 6 °C/min, 频率: 1.0 Hz)

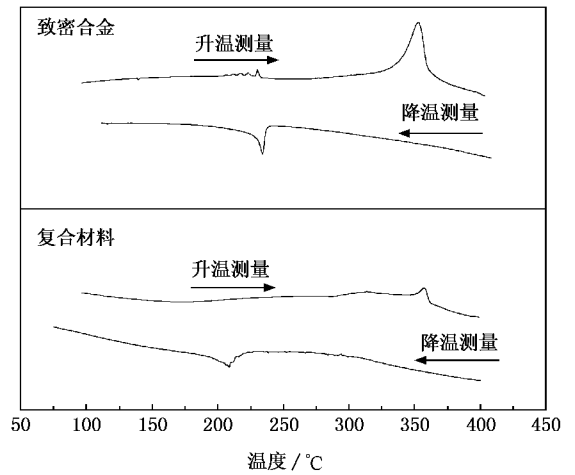


图 3 致密合金及复合材料的 DSC 试验结果(变温速率: 10 °C/min)

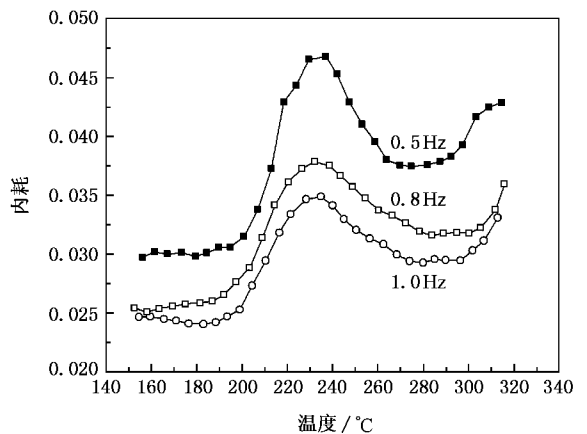


图 4 P1 峰与测量频率的关系

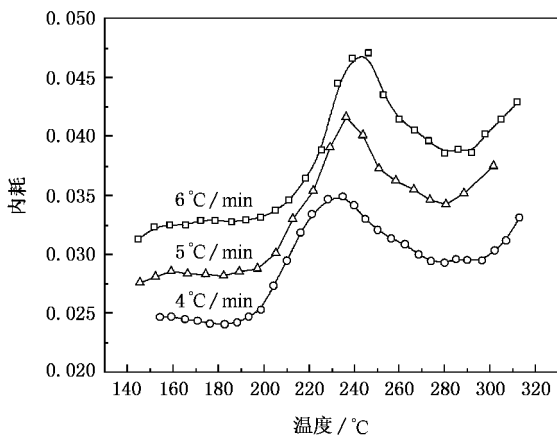


图5 P1峰与升温速率的关系

从图2还可以发现,在3种材料中,复合材料具有最高的背底内耗,且除了P1峰外,与基体合金有着相近的温度依赖关系.石墨的背景内耗次之,但几乎不依赖于温度变化.由图4和图5可看出,P1峰的峰位不随频率变化,但随升温速率增加向高温移动,峰高随测量频率降低或升温速率升高而上升,具有相变内耗特征.

3.3. P1峰形成机理

如前述,P1峰在基体合金及石墨中均不出现,因此P1峰的出现只可能与石墨颗粒加入合金后引起的合金微观组织变化有关.对一般金属基复合材料的内耗研究表明,在内耗-温度谱上通常也有一内耗峰出现^[13-15],该峰的特点与本文中的P1峰类似,即内耗峰高度随升温速率升高或测量频率降低而上升.该峰已被证明起因于热错配位错与外加交变应力的相互作用,本文观察到的P1峰也应与位错有关.

我们知道,复合材料中基体微观组织的最大变化是在基体/增强相界面处大量热错配位错的产生,这些位错在应力作用下的滑移运动可使复合材料整体阻尼增加^[1,16].因增强相和基体间热膨胀系数 α 的不同而导致的残余热应变 ϵ 可由下式给出:

$$\epsilon = \Delta\alpha\Delta T, \quad (1)$$

其中 $\Delta\alpha$ 为增强相和基体间的热膨胀系数之差, ΔT 为温度的变化.本文所用合金及石墨的热膨胀系数分别为 $16 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 和 $4.0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ^[17,18].另外,由于复合材料样品从高温(1100°C)渗流到冷至室温,经历了正马氏体相变(约200°C),基体中产生的热应力将得到部分释放,如以冷却到400°C时的情形

为例,温度的变化 ΔT 为700°C.由(1)式可知,基体与增强相界面处产生的热错配应变约为0.84%,基体因此产生的残余热应力约为586 MPa,远高于Cu-11.9Al-2.5Mn(wt%)合金的屈服强度,即300 MPa^[19],因此,该残余热应力将导致样品在奥氏体状态时界面处发生微塑性变形.

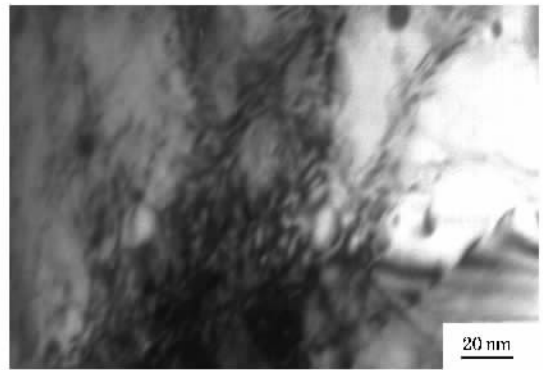


图6 石墨颗粒/基体界面附近基体中的位错组态

研究表明,奥氏体向马氏体转变时位错柏格斯矢量的变化主要依赖于该矢量与马氏体变体间的相对取向^[20,21],位于基面的柏格斯矢量将减小约10%,而基面以外的柏格斯矢量因相变对称性的丢失,使合金中产生不可动的堆垛层错,即奥氏体中的位错在相变后将在马氏体中变为不全位错及不可动的非基面层错.对于给定的马氏体变体,奥氏体中的位错大约有2/3将变为非基面层错,其余1/3将作为不全位错残留在马氏体中^[21].对于CuZnAl形状记忆合金来说,相变时奥氏体中仅有极少量位错变为非基面层错留在马氏体中,大部分仍以位错的形式存在.由图6透射电子显微镜照片可以看出,淬火态样品的石墨/基体界面附近有大量的位错网络存在,看不到明显的非基面层错^[22],这表明马氏体中位错的产生一定另有机理.我们知道,形状记忆合金中可有二类马氏体变体并存,它们分别是自洽马氏体变体及择优取向马氏体变体.当形状记忆合金在自由条件下发生正马氏体相变时,将生成自洽马氏体变体,没有剩余宏观形变产生^[23];如果相变受到约束,自洽马氏体变体将转变为择优取向马氏体变体,并产生剩余宏观变形^[3].Sapozhnikov等人指出,自洽马氏体变体间的相对滑移可导致马氏体中可动位错的增加,这种滑移是通过不全位错的产生与滑移来实现的,这一观点被微观观察所证实^[24].在本研究中,因基体合金受到石墨颗粒的约束以及与石墨热膨胀系数的不同,在降温过程中靠

近石墨颗粒的界面处产生较大的内应力,使降温过程中产生的自洽马氏体变体可能转变为择优取向马氏体变体,这一马氏体变体间的滑移将导致大量可动位错的产生。

P1 峰的出现可用基体中位错的密度及可动性随温度的变化来说明。如前述,由于基体与石墨热膨胀系数的不同,将在样品制备时的冷却过程中产生热应力,使基体中可动位错密度增加,因此有利于复合材料内耗的提高。在升温测量过程中,由于位错的可动性随温度的升高而增加,故使材料的内耗随温度的升高而增加。但是,当温度升高至某一数值后,继续升高温度,位错密度将下降。与位错可动性增强相比,高温下可动位错密度下降将起主导作用,因此使内耗下降,故形成了 P1 峰。

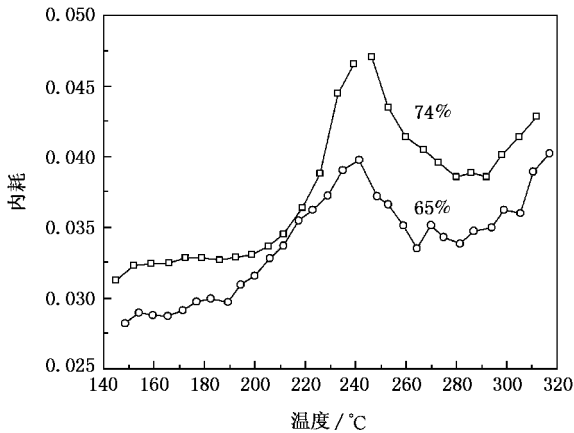


图7 石墨颗粒体积分数对 P1 峰的影响

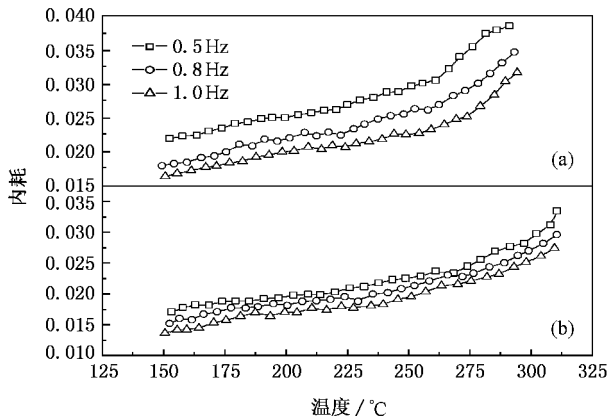


图8 复合材料在淬火后第2个热循环升温过程(a)及在第1个热循环降温过程中(b)的内耗-温度谱

既然 P1 峰产生于位错与外加交变应力的相互作用,那么该峰应该与石墨颗粒引起的位错密度增

加有关。图7表明,随石墨颗粒体积分数增加,复合材料除了背底内耗显著增加以外,内耗峰高度也明显增加,且峰位向高温方向移动。这说明石墨颗粒体积分数增加,产生的热错配、热应力及界面面积增加,从而使合金基体中可动位错增加。

图8分别给出了淬火态复合材料在第1个热循环中降温测量和第2个热循环中升温测量时的内耗。可以看到并没有内耗峰出现,这表明经历热循环后淬火试样中的可动位错密度已显著下降,淬火引起的残余热应力已完全弛豫,内耗峰产生的原因已经消除。另外,降温过程中内耗峰的消失也可能与样品在升温及降温过程中不同的可动位错密度有关。研究表明,复合材料中可动位错的密度在升温过程中要比降温过程中高^[25]。

如前述,本研究复合材料基体中的可动位错主要通过两种途径引入,一是继承母相位错所得,二是产生于自洽马氏体变体组态的变化,即马氏体变体间的相对滑移。对于本文复合材料来说,升温过程中择优取向的马氏体变体在宏观石墨颗粒的约束下不能自由转变为自洽马氏体变体,也就是说,在测量温度区间内进行热循环,复合材料中不再发生马氏体变体形态的变化^[23],同时也不会有马氏体相变过程发生。因此在第2个或更多的热循环中不再产生新的可动位错,所以在退火或经历热循环后的样品中剩余的可动位错密度较低,故 P1 峰不再出现。

3.4. P1 峰的应变振幅效应

我们知道,位错阻尼的一个重要特征是应变振幅依赖性。从图9所示的复合材料及致密合金内耗随应变振幅的变化可以看出,前者有着更为显著的振幅依赖性,其内耗随应变振幅增加而快速上升。这种内耗对振幅的依赖性被普遍认为是产生于外力作用下热错配位错的运动^[1],而马氏体组织内耗对振幅的依赖性也被证明是起因于位错机理^[26]。

尽管图9中的结果是在 100 °C 时测得的,但从图10的结果可以看出,在高温下材料的内耗仍然表现出明显的应变振幅依赖性,所不同的是,此时材料内耗随应变振幅的变化呈现非单调性,即开始时内耗随应变振幅的增加而升高,在应变振幅为 10^{-5} 左右时达到最大值,然后随应变振幅的增加反而下降。这种反常振幅效应可用图11所示的位错脱钉过程来说明^[27,28]。

图11中由 a 至 f 的顺序表示在外加应力作用

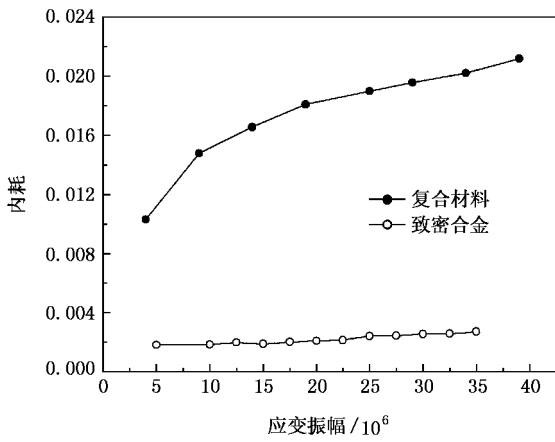


图9 复合材料与致密合金内耗对应变振幅的依赖性(淬火态, 测量温度 :100 ℃, 测量频率 :1.0 Hz)

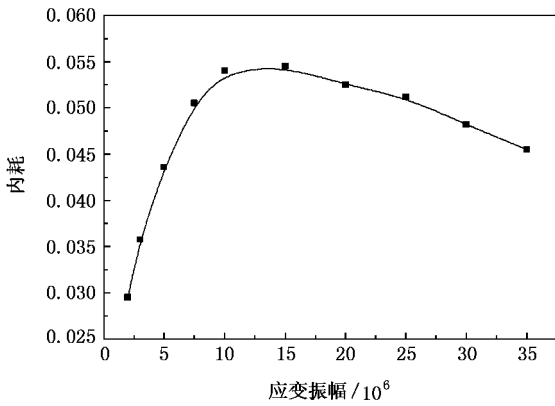


图10 复合材料内耗的振幅依赖性(测量温度 :240 ℃, 测量频率 :1.0 Hz)

下单段位错的运动过程。在初始阶段,位错被一系列点缺陷钉扎于平衡位置。随外应力增大,位错在钉扎点间可逆地弓出(a-b-c)。弓出的位错对钉扎点施加一净拉力,试图克服钉扎点的束缚,该钉扎力的最大值设为 F_{max} 。对于位错段 l_1 和 l_2 来说,施加于钉扎点的应力为: $F = ob(l_1 + l_2)/2$ 。很明显, F 将随外应力 σ 的增加而增大,当超过某一阈应力时(c-d) 整个位错段会发生雪崩式脱钉,然后位错段作弹性收缩被重新钉扎(d-e-f),此即完成了一周的振动。振动一周单位体积内损耗的能量 ΔW 可用图12中阴影面积的两倍来表示,它可引起具有振幅依赖性的内耗 $\delta_{in} (= \Delta W/2W)$ 。值得注意的是,在实际材料中由于存在大量的位错,所以脱钉位错段长度应该有一个分布,这时候的滞后回线应如图12中的虚线所示^[28]。从图12可以发现,当位错上的弱钉全

部脱开以后,再增大应力,滞后回线面积(即 ΔW)保持不变,但总振动能 W 继续随应力的增加而增加,表现为内耗下降。

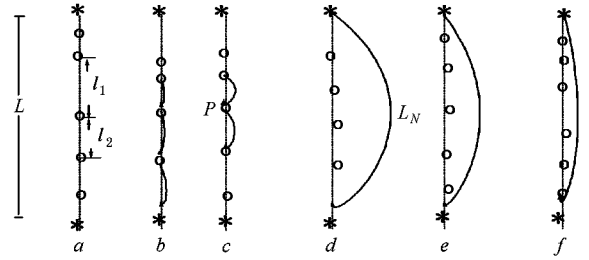


图11 振动一周内位错的弓出、脱钉、缩回及再钉扎过程示意图

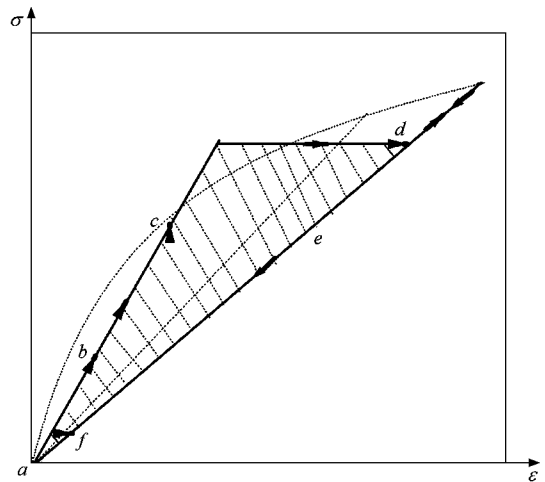


图12 与图11相对应的应力-应变曲线及滞后回线

由于在淬火试样中含有大量的空位,这些空位在温度较低时与位错的相互作用很强,以至位错难以从这些空位上脱开,造成对位错的拖曳效应,导致材料的应变滞后于应力。随应变振幅增大,这种滞后现象变得更加明显,表现为温度较低时内耗随应变振幅增加而增大(如图9所示)。当温度升高时,空位数量减少,空位对位错的钉扎效应随之减弱,空位钉扎点间位错长度以及施加于钉扎点的应力增加。由上面的分析知,此时内耗随应变振幅增大而上升。当达到某一温度,如240 ℃左右时,温度和应力共同作用的结果使大多数位错脱离空位的钉扎,因此应变振幅继续增加,内耗反而下降,在内耗-应变振幅曲线上出现了峰值。

4. 结 论

本文对石墨颗粒/Cu-11.9Al-2.5Mn(wt%)形状

记忆合金复合材料的内耗行为进行了研究。在对淬火态试样升温测量过程中观察到两个内耗峰,其中低温峰位于 240 °C 附近。该峰在不含石墨颗粒的致密合金及石墨中均不出现,说明该峰应归于加入石墨颗粒后合金组织发生的变化。该峰峰位与测量频

率无关,但随升温速率的提高向高温移动。峰高与测量频率及升温速率均有关系,随升温速率提高或测量频率降低而上升。结合上述特征和微观观察结果,可证明该峰产生于位错与外加应力之间的相互作用。

- [1] Zhang J , Perez R , Wong C 1994 *Mater. Sci. Eng.* R **13** 325
- [2] Yang D Z 2000 *Mater. Design* **21** 503
- [3] Tsoi K A , Stalmans R , Schrooten J 2002 *Acta Mater.* **50** 3535
- [4] Lakes R S , Lee T , Bersle A , Wang Y C 2001 *Nature* **410** 565
- [5] Michaud V 2004 *Scrip. Mater.* **50** 249
- [6] Wang Y N , Zhu J Z 1959 *Acta Phys. Sin.* **15** 1 (in Chinese) [王业宁、朱建中 1959 物理学报 **15** 1]
- [7] Gong C W , Wang Y N , Yang D Z 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2877 (in Chinese) [官长伟、王轶农、杨大智 2006 物理学报 **55** 2877]
- [8] Gu J H , Zhang X N , Qiu Y F , Gu M Y 2005 *Comp. Sci. Tech.* **65** 1736
- [9] Lu Z K , Weng G J 2000 *Int. J. Plasticity* **16** 1289
- [10] Cherkaoui M , Sun Q P , Song G Q 2000 *Int. J. Solids Structures* **37** 1577
- [11] Kato H , Inagaki N , Sasaki K 2004 *Acta Mater.* **52** 3375
- [12] Humbeeck J V 1999 *Mater. Sci. Eng.* A **273-275** 134
- [13] Parrini L , Schaller R 1993 *Scrip. Metall.* **28** 763
- [14] Parrini L , Schaller R 1996 *Acta Metall. Mater.* **44** 4881
- [15] Wei J N , Li Z B , Han F S 2002 *Phys. Stat. Sol. (a)* **191** 125
- [16] Arsenaault R J , Fisher R M 1983 *Scrip. Metall.* **17** 67
- [17] Lazan B J 1968 *Damping of Materials and Members in Structural Mechanics* (Oxford : Pergamon press) p38
- [18] Rawal S P , Misra M S 1986 *Role of Interfaces on Material Damping* (Ohio : Materials Park) p 43
- [19] *Metallic Manual Version 9 Nonferrous Alloys and Pure Metals* (New York : American Metal Association) (in Chinese) p525
- [20] Kustov S , Pons J , Cesari E , Morin M , Humbeeck J V 2004 *Mater. Sci. Eng. A* **373** 328
- [21] Lovey F C , Condó A M , Torra V 2004 *Int. J. Plasticity* **20** 309
- [22] Duan X , Stobbs W M 1989 *Scrip. Metall.* **23** 441
- [23] Zheng Y J , Schrooten J , Cui L S , Humbeeck J V 2003 *Acta Mater.* **51** 5467
- [24] Sapozhnikov K , Golyandin S , Kustov S , Humbeeck J V , Debatist R 2000 *Acta. Mater.* **48** 1141
- [25] Urreta S , Schaller R 1993 *Scrip. Metall.* **29** 165
- [26] Kustov S , Golyandin S , Sapozhnikov K , Humbeeck J V , Batist De R 1998 *Acta Metall. Mater.* **46** 5117
- [27] Nowick A S and Berry B S 1972 *Anelastic Relaxation in Crystalline Solids* (New York : Academic Press) p 427
- [28] Guo K X , Zhang X M 1966 *Acta Phys. Sin.* **22** 1 (in Chinese) [郭可信、张修睦 1966 物理学报 **22** 1]

The internal friction related to dislocation peak in a graphite particulate CuAlMn shape memory alloy composite

Sun Wei^{1)†} Wang Qing-Zhou²⁾ Han Fu-Sheng²⁾

1) (*Zhejiang Industry and Trade Polytechnic, Wenzhou 325003, China*)

2) (*Key Laboratory of Materials Physics, Institute of Solid State Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China*)

(Received 2 June 2006; revised manuscript received 18 July 2006)

Abstract

A composite was fabricated by an infiltration process using graphite particulates for damping enhancement phase and a Cu-11.9Al-2.5Mn (wt%) shape memory alloy as the matrix, and the internal friction of the resulting composite was studied. Two internal friction peaks were observed in the quenched specimens during heating at 240°C and 370°C respectively, of which only the evolution and the mechanism of the low-temperature peak were investigated in the present study. It was found that, the peak only appears in the composite; the location of the peak is independent of frequency but its height increases with increasing frequency; the peak rises and shifts towards high temperature as the heating rate is increased; the height increases with increasing volume fraction of the graphite particulates; and it disappears after several thermal cycles. It is demonstrated from these features together with microstructure examinations that the peak results from the interaction between the applied stress and the dislocations in the matrix.

Keywords : CuAlMn shape memory alloy, internal friction, dislocation

PACC : 6155H, 6240, 6170L

† E-mail : sunwei@mail.zjtc.net