

Cu - Al - Be 形状记忆合金的应力腐蚀性能

芦 笙^{1,2} 陈 静¹ 林萍华²

(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 210096)

摘要 用恒载荷法和慢应变速率法及 SEM 研究了 Cu - Al - Be 形状记忆合金在甘油、海水和氨介质中的应力腐蚀性能。结果表明,Cu - Al - Be 合金具有良好的抗海水应力腐蚀性能和较低的氨介质应力腐蚀倾向。单相马氏体有良好的耐海水腐蚀能力,可减少腐蚀引起的裂纹源;外应力下马氏体的孪晶变形和变体间的界面迁移,则有利于松弛应力集中,阻碍和延缓腐蚀裂纹源的扩展,从而提高 Cu - Al - Be 合金的应力腐蚀能力。

关键词 Cu - Al - Be 形状记忆合金 应力腐蚀 海水 氨介质 马氏体

中图分类号 TG139.6 **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2002)05-0267-04

STRESS CORROSION CRACKING CHARACTER OF Cu - Al - Be SHAPE MEMORY ALLOYS

LU Sheng^{1,2}, CHEN Jing², LIN Pinghua¹

(1. Department of Material and Environment Engineering,

East China Ship Building Institute of Technology, Zhenjiang 212003;

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

ABSTRACT Comparing with ZHMn55 - 3 - 1 alloy, stress corrosion cracking experiments on Cu - Al - Be SMAs in media of glycerol, sea water and ammonia were carried out and the tensile fractures of experimental alloys were investigated by SEM. The result was clear that Cu - Al - Be SMAs show a high resistance to stress corrosion cracking, especially in sea water. Martensities have good ability against corrosion in sea water and the twin deformation and motion of the interfaces of the martensite variants is able to relieve stress concentration and delay the extending of corrosion cracks. Both of them exert a contribution to improving the SCC character of Cu - Al - Be alloys.

KEY WORDS Cu - Al - Be, shape memory alloys (SMAs), stress corrosion cracking (SCC), sea water, ammonia, martensite phase

Cu - Al - Be 作为铜基形状记忆合金,与 CuZnAl、CuAlNi 一样不但具有良好的形状记忆效应和超弹性,还显示出较高的阻尼减振、降噪特性^[1],同时在加工和价格方面比 NiTi 合金有优势,是颇具广泛前景的一类新型功能金属材料。作为形状记忆智能元件或阻尼减振结构使用时,合金一般都要在一定的介质中经历环境温度、应力和应变的作用,如舰船管接头和低噪声螺旋桨等在海水等腐蚀介质下工作^[2],这就不可避免地要发生腐蚀。实验室和不同海域实海全浸挂片实验表明^[3],Cu - Al - Be 合金

具有优异的抗空泡剥蚀性能和良好的耐海水腐蚀能力,但其应力腐蚀性能尚未见报导。本文采用应力腐蚀实验方法,着重研究了 Cu - Al - Be 合金在海水和氨介质中的应力腐蚀行为和规律。

1 实验方法

Cu - Al - Be 合金的名义成分(mass %):11.2% ~ 11.6%Al,0.3% ~ 0.6%Be 以及总量不大于 1% 的微量元素 B、Ti、Cr、等,其余为 Cu;对比合金选用常用船舶材料 ZHMn55 - 3 - 1。用中频感应电炉熔炼,金属型浇铸。铸锭经 3 小时 300 时效处理后加工成应力腐蚀试样,合金的原始力学性能和试样尺寸分别见表 1 和图 1。

江苏省应用基础研究(BK95036104)资助项目

收到初稿:2002-01-18;收到修改稿:2002-03-27

作者简介:芦笙,男,1964 年生,博士,副教授

Tel:0511-4401834 E-mail:Lusheng119@yahoo.com.cn

Table 1 Mechanical properties of experimental alloys

Experimental alloys	b	0.2	%
	MPa	MPa	
Cu - Al - Be	600 ~ 650	260 ~ 280	6 ~ 7
ZHMn55 - 3 - 1	450 ~ 510	220 ~ 240	30 ~ 35

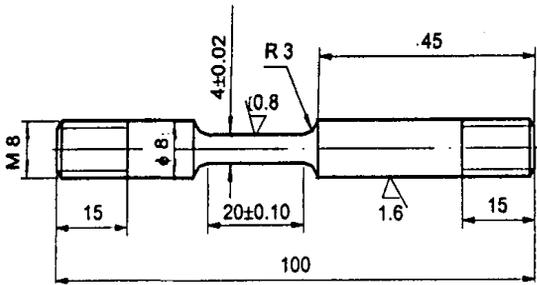


Fig. 1 Experimental specimen

分别进行恒载荷应力腐蚀实验和慢应变速率应力腐蚀实验(SSRT),各实验水平下均取三根平行试样,结果取其平均值.采用 YF - 6 型六联应力腐蚀实验机,自然海水为介质,每周更换一次介质,记录不同应力下试样的断裂时间.

慢应变速率实验采用 GYF - 4 型慢应变速率应力腐蚀实验机及其数据采集系统,分别采用自然海水和甘油作介质,主要选择 $1 \times 10^{-4}/s$ 、 $1 \times 10^{-5}/s$ 、 $1 \times 10^{-6}/s$ 等几组应变速率拉伸,直至试样拉断,记录拉断时间,并计算最大强度 σ_b 、断面收缩率 ψ 、延伸率 δ 和单位体积断裂能 A 等,利用 X - 650 扫描电镜观察断口形貌.

在 300 ml 密闭容器底部加入 25 ml 浓度为 1 mol 的氢氧化氨溶液,含氮约 10 mg,每天更换一次介质,进行另一组恒载荷对比实验,记录断裂发生时间,评价 Cu - Al - Be 合金在氨介质中的应力腐蚀倾向.

2 结果与讨论

2.1 海水中的应力腐蚀倾向

天然海水中的恒载荷实验中,对 Cu - Al - Be 和 ZH Mn55 - 3 - 1 合金试样以相当于各自材料 $\sigma_{0.2}$ 的载荷加载,4 个月后均未拉断.反之,SSRT 法在较短的时间内将材料拉断.根据断裂数据绘制的两种合金的拉伸力学性能~应变速率曲线分别见图 2 和图 3. Cu - Al - Be 合金在海水和甘油中的各项强度、塑性和韧性指标都按相同的规律随应变速率变化,没有显著差别.这说明 Cu - Al - Be 合金在海水中并无明显的应力腐蚀倾向.与之相反,ZHMn55 - 3 - 1 在海水中的性能却与甘油介质中的有非常

大的差异,当应变速率为 $1 \times 10^{-4}/s$ 时,海水中的性能下降较大,在 $1 \times 10^{-5}/s$ 的应变速率下各项性能的下降幅度最大,其中,最大断裂强度下降 22%,延伸率和断面收缩分别下降了 56% 和 34%,而断裂能 A 在海水中的值尚不及甘油中的 1/3.显然 ZHMn55 - 3 - 1 合金在海水具有明显的应力腐蚀倾向,在本实验条件下其对应力腐蚀影响最为敏感

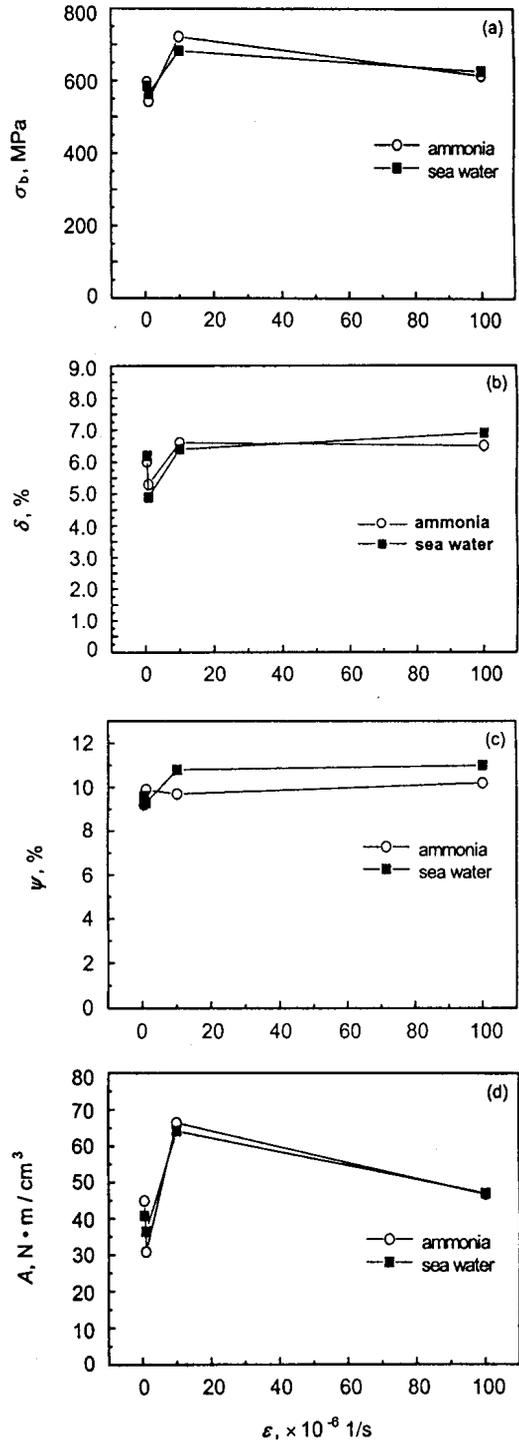


Fig. 2 Relationships between mechanical properties and strain rates for Cu - Al - Be in glycerol and sea water (a) Curves of σ_b vs. $\dot{\epsilon}$ (b) Curves of δ vs. $\dot{\epsilon}$ (c) Curves of ψ vs. $\dot{\epsilon}$ (d) Curves of A vs. $\dot{\epsilon}$

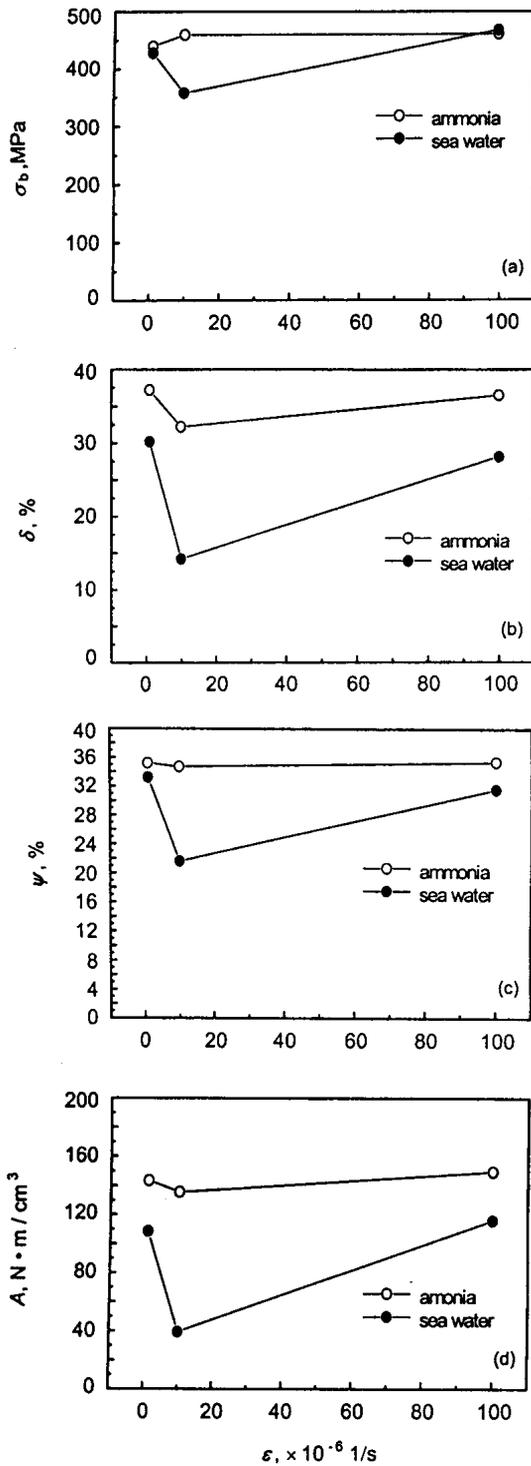


Fig. 3 Relationships between mechanical properties and slow strain rates for ZHMn55 - 3 - 1 alloy in glycerol and sea water (a) Curves of σ_b vs. ϵ (b) Curves of δ vs. ϵ (c) Curves of ψ vs. ϵ (d) Curves of A vs. ϵ

的应变速率约为 $1 \times 10^{-5} / s$. ZHMn55 - 3 - 1 合金在本实验中的实验结果进一步证实了已有的定论,同时也说明本实验结果的可信度.

同样应变速率下,Cu - Al - Be 合金在甘油和海水中的 SEM 拉伸断口形貌分别见图 4a、4b. 两者基本均以韧窝状为主,表明海水介质下的拉应力并没

Table 2 Time to break of specimens in ammonia media loaded by constant stresses

Experimental alloys	Loading MPa	Fracture time h
Cu - Al - Be alloy	200	675
	280	56
ZHMn55 - 3 - 1	170	58
	200	46
	240	31

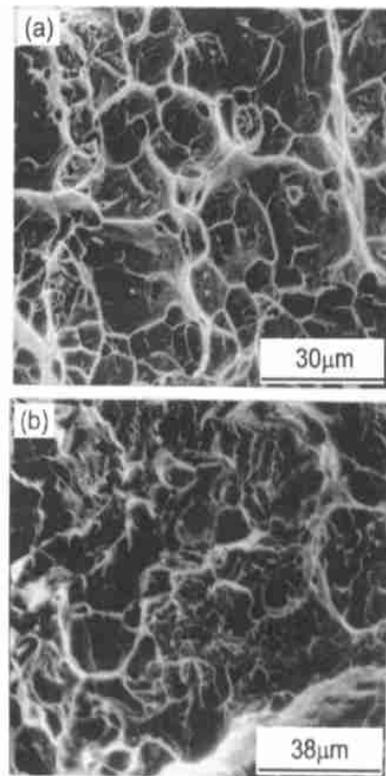


Fig. 4 SEM micrographs of Cu - Al - Be tensile fracture $\dot{\epsilon} = 1 \times 10^{-4} / s$ (a)in glycerol (b)in sea water

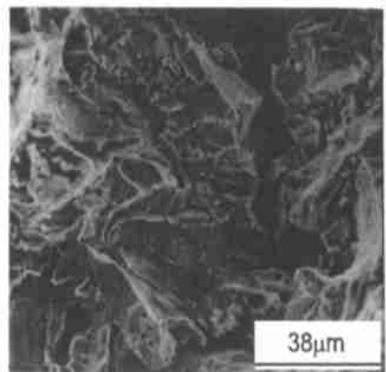


Fig. 5 SEM micrographs of ZHMn55 - 3 - 1 tensile fracture in sea water $\dot{\epsilon} = 1 \times 10^{-5} / s$

有改变 Cu - Al - Be 合金的断裂机理. 而 ZHMn55 - 3 - 1 虽然在甘油中有很好的塑性,断口为韧性,但如图 5 所示,它在海水中的拉伸断口却表现出典型的解理特征,为脆性断裂. 显然,断口形貌进一步支持了 Cu - Al - Be 合金具有较高抗海水应力腐蚀能力的结论.

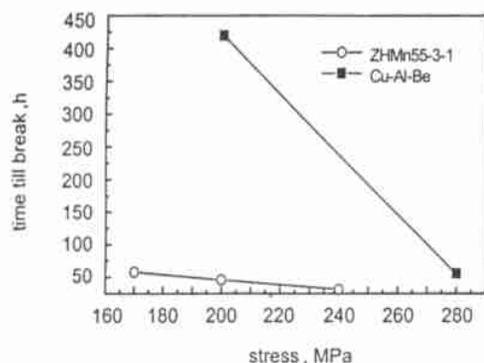


Fig. 6 Tensile fracture time in ammonia

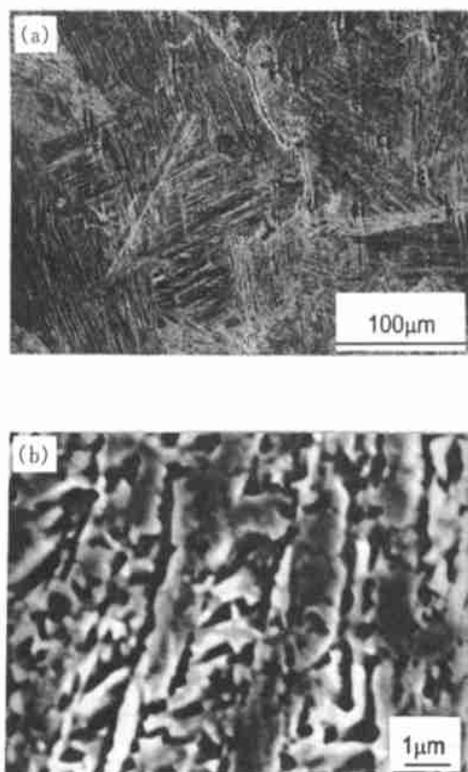


Fig. 7 Microstructures of Cu - Al - Be alloy

2.2 氨介质中的应力腐蚀倾向

如前所述,海水中 Cu - Al - Be 合金在恒载荷下几个月都未拉断,但在同样载荷的氨介质中却较容易断裂,其结果见表 2. 由图 6 的应力 ~ 断裂寿命曲线看, Cu - Al - Be 合金在低于 $\sigma_{0.2}$ 的拉伸应力下很难拉断,同时,其各应力程度下的断裂寿命都明显高于 ZHMn55 - 3 - 1. 分析认为, Cu - Al - Be 合金在氨介质中有应力腐蚀倾向,但程度远低于 ZHMn55 - 3 - 1.

2.3 讨论

Cu - Al - Be 形状记忆合金在海水中具有较好的抗应力腐蚀能力,这与其组织结构有密切关系. 采用四端子电阻法测得本实验 Cu - Al - Be 合金的马氏体相变及其逆相变的特征温度分别为: $M_s =$

97 , $M_f = 35$; $A_s = 80$, $A_f = 124$. 本实验的环境温度皆低于 M_f (35) ,故实验时合金的组织基本是马氏体, XRD 分析为 18R 结构^[4]. 如图 7 所示,一个晶粒内有一到数个马氏体簇(图 7a),簇内的条状马氏体变体平行分布(图 7b),由于合金为亚共析成分,铸态下个别晶粒有白色 β 相沿晶界析出,晶内还有数量极少的细小化合物颗粒弥散沉淀.

铜合金在海水中的腐蚀主要是电化学腐蚀^[5]. 由于 Cu - Al - Be 形状记忆合金宏观上基本为单相马氏体,而且马氏体的自腐蚀电位较高^[6],故马氏体作为微电池阳极被腐蚀的几率很小. 此外,试样表面形成的氧化亚铜、氧化铝和氧化铍致密薄膜对腐蚀有一定的钝化作用. 所以海水中单相马氏体态的 Cu - Al - Be 形状记忆合金不容易腐蚀,这样裂纹就难于形核. 另一方面,马氏体组织在外加拉应力的作用下,发生孪晶变形,或者通过马氏体变体间的界面移动,进行马氏体择优取向^[7],使某一马氏体变体吞食其它马氏体变体而长大,这要消耗外界能量,有利于应力集中的松弛,并阻碍和延缓腐蚀裂纹源的扩展;反过来又抑制了腐蚀的深入进行. 所以, Cu - Al - Be 合金具有很好的耐海水应力腐蚀能力.

同理, Cu - Al - Be 合金在氨介质中的应力腐蚀倾向也远低于 ZHMn55 - 3 - 1, 对此效果,马氏体在缓减应力集中和裂纹扩展方面发挥的作用可能更大些. Cu - Al - Be 合金对氨介质表现出一定的应力腐蚀性,可能与氨介质和铜的化学反应有关,其机理有待今后进一步研究.

3 结论

1 Cu - Al - Be 形状记忆合金在海水和甘油中的各项拉伸力学性能及变化规律一致,断口均呈韧窝状,有良好的抗海水应力腐蚀性能. 在氨介质中有应力腐蚀倾向,但程度远低于 ZHMn55 - 3 - 1.

2 Cu - Al - Be 合金在实验温度下主要由单相马氏体组成,具有较高的自腐蚀电位,在外应力下马氏体发生的孪晶变形和马氏体变体间的界面迁移,有利于松弛应力集中,阻碍和延缓腐蚀裂纹源的扩展. 该合金高的耐海水应力腐蚀能力是两者共同作用的结果.

参考文献:

- [1] Song ZL, Zhu JS, Qian YS, et al. Solid State Communications, 2001, 118: 257
- [2] 司乃潮. 金属学报, 1999, 35(11): 1160
- [3] 芦笙, 陈静, 林萍华. 铸造, 2001, 50(9): 532
- [4] 芦笙, 陈静, 林萍华. 铸造, 2002, 54(1): 23
- [5] 朱相荣, 王相润. 金属材料的海洋腐蚀与防护. 北京: 国防工业出版社, 1999. 10
- [6] 高岩. 有色金属, 1997, 49(3): 84
- [7] 舟久保 熙康. 形状记忆合金. 东京: 产业图书出版社, 1984. 27