

[8] 戴景文等,物理学报,34(1985),1620.
 [9] 张国福等,第三届全国固体内耗会议论文集,原子能出版社,(1992).

[10] 戴景文等,金属学报,28(1992),207A.
 [11] 戴景文等,金属学报,27(1992),408A.
 [12] 葛庭燧,物理,22(1993),待发表.

镍钛合金的内耗

朱劲松

(南京大学固体微结构物理国家实验室,南京 210008)

介绍了用葛氏扭摆研究镍钛合金在 100—1200K 之间的内耗结果. 并以此文表达对扭摆的发明者、滞弹性理论奠基人之一的葛庭燧教授 80 寿辰的衷心祝贺.

镍钛合金具有良好的物理和机械性能,因而在工业、航天、医疗、自动控制等领域得到广泛应用. 它是目前进入工业应用领域的性能最好的形状记忆合金,也是一种好的阻尼材料. 镍钛合金的相变有着丰富的内容,它涉及无公度、公度、马氏体相变等. 相变对性能有重大影响,因而相变的研究有着重要的科学与实用意义.

内耗是一个结构敏感的量,用内耗技术研究材料相变、缺陷和结构对性能的影响等显示出许多的优越性. Hasiguti^[1]等和 Postnikov 等^[2]曾在较大温区内对镍钛合金的内耗进行了测量,并给出了一些解释,但由于实验数据较少未能深入研究. 本文报道了在 100—1200K 温区范围内用葛氏扭摆测量镍钛合金低频内耗的结果,并对国内有关的工作也适当加以介绍.

用丝状近等原子比镍钛合金 (49.86at% Ni-50at% Ti, $M_s = 308\text{K}$, $M_f = 280\text{K}$, $A_s = 320\text{K}$, $A_f = 350\text{K}$) 进行研究. 100K 到 400K 之间的内耗测量是在倒装的葛氏扭摆中进行的,同时对频率、电阻、变形量进行测量. 而高温段的内耗是用真空葛氏扭摆测量. 两摆在测量前抽真空达 10^{-4}Torr 然后充以氦气. 测量频率为 0.5Hz 左右,升降温速率为 1—2K/min, 测量振幅为 $1-5 \times 10^{-5}$. 试样经 1073 K 保温后淬入水中.

图 1 为镍钛试样在 100—400K 温区的内耗、模量、电阻和变形量随温度变化曲线. 在降

温曲线上,在 A_1, A_2, B 点分别为 200K、300K、320K 附近出现的三个内耗峰. 升温曲线上的 C 点 (340K 左右) 和 A_1 点出现两个内耗峰值. 图 2 为镍钛合金在 400—1200K 时的内耗、模量与温度的关系. 图中的 N 点处 (650K 左右) 有一很小凸起,而在 K 点 (降温 950K) 和 H 点 (升温 1000K) 处,则分别有一叠加在高内耗背景上的峰值并伴有模量的变化. 下面对实验结果作进一步的分析和讨论.

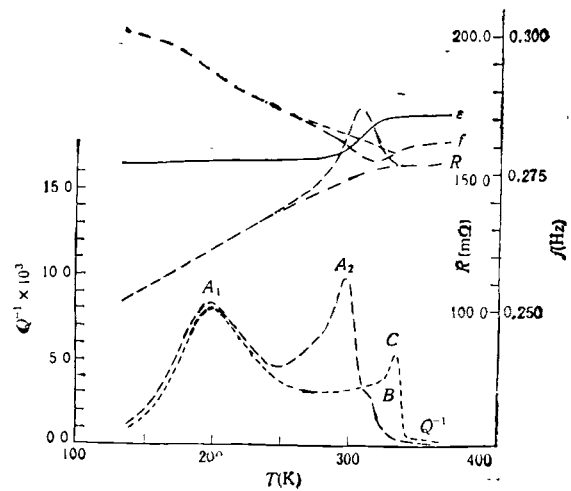


图 1

1. 200K 的弛豫峰

在 200K 时观察到的内耗峰, 伴随有模量亏损, 其峰温随频率增加而增加, 是一典型的弛豫峰, 其激活能为 0.43eV. 淬火试样经 770K

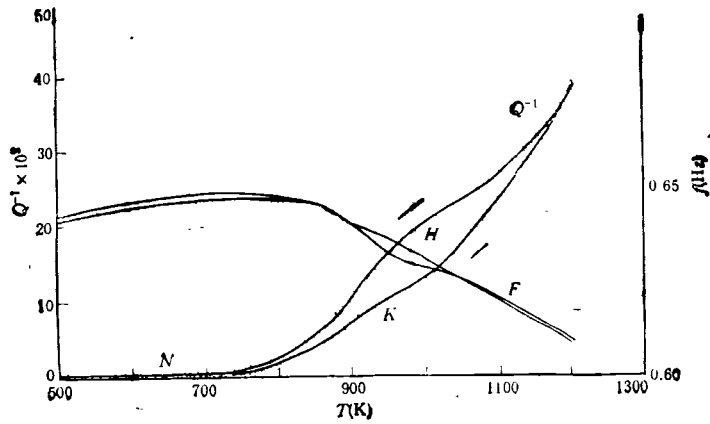


图 2

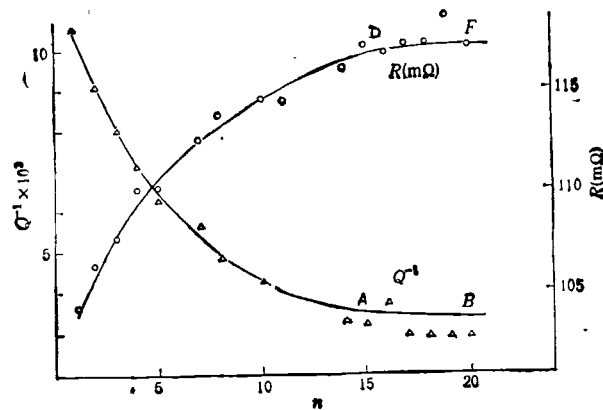


图 3

退火后,其内耗及模量亏损值随热循环(100—400K)而逐渐降低,大约在15次循环后,降到一低的稳定值,不再变化。而试样的电阻却随循环逐渐增加至一较高的稳定值。图3为200K附近的内耗峰值 Q^{-1} 和电阻与热循环次数的关系。多次循环后的试样,在770K再次退火,其内耗、模量、电阻可恢复到循环前的状态。若循环温度低于A点,即试样不经马氏体相变,则弛豫峰的高度不受循环影响。根据Miyazaki等^[3]的电镜研究可知,热循环将增加镍钛合金的点缺陷(主要是淬火空位)浓度,并能形成位错缠结。从热循环对内耗及模量的影响可知该弛豫峰与马氏体相中的位错及点缺陷运动有关^[4]。

2. 300K和320K(降温)或340K(升温)内耗峰 降温过程中的300K及320K内耗峰如图

1所示,其中300K峰对应着电阻的下降,而320K峰对应电阻的上升及模量极值。由X射线和电镜分析的结果可知,300K峰为马氏体相变峰,而320K为R相变或预马氏体转变峰。值得注意的是,镍钛合金马氏体相变内耗测量结果与传统的一级相变内耗理论所预期的 Q^{-1} 与 T/ω 之间的线性关系不同,而是非线性的依赖关系^[5,6]。图4为NiTi合金马氏体相变内耗峰值 Q^{-1} 与变温速率 \dot{T} 的非线性关系。类似的非线性关系在MnCu,Co^[7]的马氏体型相变中也已观察到。这些结果与Delorme^[8]和Postnikov^[9]理论所预期的马氏体相变(一级相变)内耗不同。王业宁^[10]等考虑热弹性马氏体的特点将线性依赖关系推广到非线性关系,并对此进行了解释。张进修也用界面动力学模型进行了研究^[11,5]。320K的内耗峰是与R转变有

关的内耗峰,也具有一级相变的特征。且它与马氏体相变峰已被广泛研究。黄元侗^[12]等测量了 Ni(55.3wt%)-Ti(44.7wt%) 的合金内耗,观察到对应马氏体预相变和马氏体相变内耗峰,并做了应力对这些内耗峰影响的实验。张进修也研究了应力感生 I/C 转变过程的内耗,得到了转变峰随应变率增加而增加的结果^[13]。

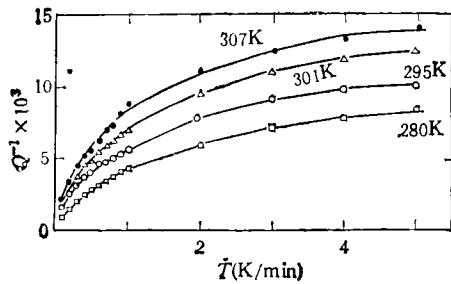


图 4

3. 与时效有关的内耗

将淬火试样在 773K 时效一小时后,在内耗与温度关系曲线上马氏体相变峰 B 的低温侧又出现一个新的内耗峰 C (见图 5)。该峰的峰高与 \dot{T} 有正比关系。在 DSC 测量中,升降温时均发现有相应的热峰及热滞后^[14,15]是典型的一级相变引起的内耗峰。X 射线和 SME 的实验研究发现^[16],时效后有富 Ti 相 (Ti_2Ni) 沉淀出现,因而可以认为新相变峰是由于时效沉淀引起材料中出现组分不同的马氏体区域,造成局域含镍量的增加,使该区域马氏体转变点降低,在原马氏体相变峰的低温侧又可得到一新相变峰。S.K.Wu^[17]研究了 $Ni_{11}Ti_9$ 合金时效对相变内耗的影响,发现时效早期由于 $Ti_{11}Ni_{14}$ 沉淀应力引起 M_s 降低,仅观察到 R 转变峰,而随时效时间增加, M_s 增加,马氏体和预马氏体相变峰均可测到,并认为预马氏体峰与 $Ti_{11}Ni_{14}$ 沉淀有关。

4. 650K 附近的内耗

图 2 中的 650K 附近有一小凸起,放大纵坐标后,可观察到一小峰。Hasiguti^[1]认为,该峰与氧含量有关。Postnikov 则认为该峰是由晶界所引起。我们用单晶试样进行测量未发

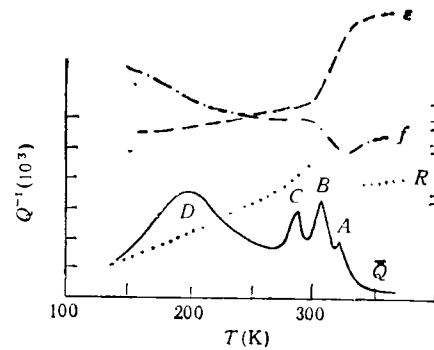


图 5

现此峰。因此,该峰可能与晶界有关,对此应进一步研究。

5. 950K 附近的内耗峰

在图 2 中的高温段,在随温度增加的内耗背景上叠加有一内耗峰。升温时出现在 1000K 附近,降温时出现在 950K 附近,有滞后。该峰峰温与频率无关,峰高与变温速率无关。该峰与某种转变有关。Hasiguti^[1]认为该峰是与合金中有序-无序转变有关。李国旺对 50.7 at% Ni-Ti 合金的内耗在室温到 800°C 之间循环进行测量,首先在 860K 后在 930K 得到内耗峰值,认为前者是由再结晶引起,而后者则是与 X 相沉淀及沉淀相扩散相变有关。这一部分的内耗也有进一步研究的必要。

- [1] R. R. Hasiguti and K. J. Iwasaki, *J. Appl. Phys.*, **39**(1968), 2182.
- [2] V. S. Postnikov et al., *Fiz. Meta'. Metall.*, **29**(1970), 364.
- [3] S. Miyazaki et al., *Acta Metall.*, **34**(1986), 2405.
- [4] J. S. Zhu et al., *Phys. Lett. A*, **141**(1989), 177.
- [5] J. X. Zhang (张进修) and Luo Laizhong (罗来忠) *J. de Physique*, **46**(1985), C-10-649
- [6] J. S. Zhu et al., *Phys. Stat. Sol. (a)*, **108**(1988), 613.
- [7] J. E. Bidau et al., *Acta Met.*, **37**(1989), 903.
- [8] J. F. Delorme and P. F. Gobin, *J. Physique*, **32**(1971), C2-101.
- [9] V. S. Postnikov et al., *Nuov. Cimento*, **33B**(1976), 324.
- [10] Wang Yening et al., *J. Mat. Sci. Tech.*, **7**(1991), 157.
- [11] J. X. Zhang, Proc. of the 9th ICIFUAS Inter. Acad. Pub., (1990), 313.
- [12] Y. T. Huang et al., *Scripta Met.*, **19**(1985), 1033, 1039.
- [13] 张进修、李江宏,物理学报, **37**(1988),363.

[14] J. S. Zhu and R. Gotthardt, *Phys. Lett. A*, 132 (1988), 279.
 [15] J. X. Zhang and Z. C. Lin (林志成) *Mater. Sci.*

Forum., 56—58(1990), 583.
 [16] 朱劲松等, 南京大学学报(自然科学版), 28(1992), 70.
 [17] S. K. Wu et al., *Acta Metall.*, 38(1990), 95.

Cu-Zn-Al-Mn 合金的预贝氏体相变研究

沈惠敏 张志方 杨延清 芮煜明 王业宁

(南京大学固体微结构物理国家实验室, 南京 210008)

报道了用葛氏摆和 TEM 研究 Cu-Zn-Al-Mn 合金的预贝氏体相变的结果, 谨以此文祝贺葛老 80 大寿。

一、贝氏体相变机制的研究概况

贝氏体相变的机制目前还存在分歧, 主要有两种观点: 第一种观点认为具有过饱和溶质浓度的贝氏体开始时是马氏体地成核, 然后在长大过程中调整到平衡浓度(切变派)^[1,2]; 另一种观点认为贝氏体一开始沉淀就具有平衡的溶质浓度, 然后扩散长大(扩散派)^[3]。这两种观点在解释某些实验事实上都存在着困难。如前者不能解释为什么贝氏体的成核温度总比 M_s 高出许多, 而后者在解释贝氏体相变引起的宏观形变(如表面浮突)上也有困难。最近 Takezawa 等人^[4]提出, 由于 Cu-Zn-Al 合金内部的应力场梯度使溶质原子扩散而造成贫 Zn 区和富 Zn 区, 贝氏体在贫 Zn 区马氏体地成核和成长。但他们没有测量记忆合金在贝氏体相变孕育期, 溶质原子 (Zn) 的浓度变化。本文用内耗和 TEM 等方法研究了 Cu-Zn-Al-Mn 合金的预贝氏体相变行为。

二、实 验

实验用的样品为 Cu-24.38wt% Zn-4.17 wt% Al-0.89wt% Mn 合金, 它的马氏体相变特征温度为 $M_s = 86^\circ\text{C}$, $M_f = 48^\circ\text{C}$, $A_s = 82^\circ\text{C}$, $A_f = 126^\circ\text{C}$, 电子浓度为 1.42。由于内

耗对结构和缺陷组态变化非常敏感, 因此用倒扭摆同时测量了内耗、模量及零点漂移随温度的变化, 同时还测量了相应的电阻变化。用 200CX 透射电镜观察了不同温度下的电子衍射花样和相应的暗场象。

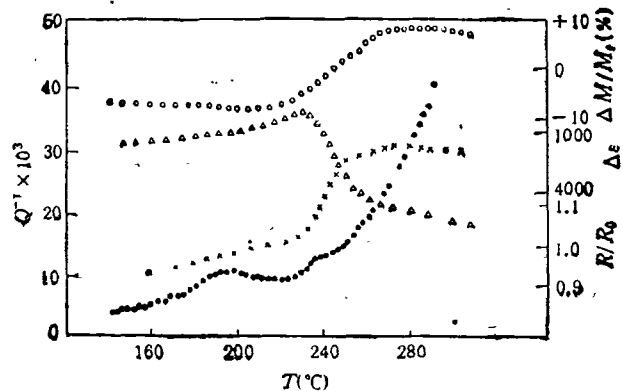


图 1 试样的内耗(·)、模量(O)、零点漂移(Δ)和电阻(×)随温度的变化曲线

图 1 是样品的内耗、模量、零点漂移及电阻随温度的变化曲线。实验所用的频率为 1.4Hz。在 190°C 附近有一内耗峰, 该内耗峰的峰温随频率增加而移向高温, 和变温速率无关, 属弛豫型内耗。由变频而引起的峰温变化求得其表观激活能为 1.23eV。该峰的峰宽约为德拜弛豫峰宽的 1.2 倍, 且峰形略不对称, 类似于 Al-Ag 合金中由于溶质原子的偏聚、沉淀而引起的弛豫峰^[5]。沉淀弛豫峰起因于外应力下无序溶质