

烧结 β 型Ti-Nb合金中由间隙原子引起的Snoek弛豫

周正存 杜洁 朱晓斌 严勇健 王幸福

Snoek-type relaxation caused by interstitial atoms in sintered β -type Ti-Nb alloy

Zhou Zheng-Cun Du Jie Zhu Xiao-Bin Yan Yong-Jian Wang Xing-Fu

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 086201 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20182120

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182120>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Cr含量对Ti-Nb-Cr合金抗腐蚀性影响的电子结构计算

Electronic structure calculation of Cr content effect on corrosion resistance of Ti-Nb-Cr alloy

物理学报. 2018, 67(19): 197101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180956>

微重力下Fe-Al-Nb合金液滴的快速凝固机理及其对显微硬度的影响

Rapid solidification mechanism of Fe-Al-Nb alloy droplet and its influence on microhardness under microgravity condition

物理学报. 2017, 66(10): 106401 <https://doi.org/10.7498/aps.66.106401>

含Nb或Ge的锆合金表面氧吸附行为的第一性原理研究

First-principle study of the oxygen adsorption on Zr surface with Nb or Ge

物理学报. 2016, 65(9): 096802 <https://doi.org/10.7498/aps.65.096802>

Nb掺杂-TiAl金属间化合物的电子结构与力学性能

Electronic structure and mechanical properties of Nb-doped -TiAl intermetallic compound

物理学报. 2017, 66(19): 196101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.196101>

杂质对Nb₂GeC性质影响的第一性原理研究

Theoretical investigation of the effects of impurity on the properties of Nb₂GeC

物理学报. 2015, 64(23): 238101 <https://doi.org/10.7498/aps.64.238101>

Nb高掺杂量对锐钛矿TiO₂导电和光学性能影响

Effects of Nb doping concentration on TiO₂ electrical conductivity and optical performance

物理学报. 2015, 64(1): 017201 <https://doi.org/10.7498/aps.64.017201>

烧结 β 型 Ti-Nb 合金中由间隙原子引起的 Snoek 弛豫

周正存^{1)†} 杜洁¹⁾ 朱晓斌¹⁾ 严勇健¹⁾ 王幸福²⁾

1) (苏州市职业大学机电工程学院, 苏州 215104)

2) (中国科学院合肥物质科学研究院, 合肥 230031)

(2018 年 12 月 1 日收到; 2019 年 2 月 7 日收到修改稿)

用粉末冶金方法制备了不同 Nb 含量的 Ti-Nb 合金. 用美国 TA 仪器公司的动力学分析仪 Q800 以单臂振动模式研究了不同 Nb 含量和不同热处理以及不同测量参数下的 Ti-Nb 合金的内耗行为, 用 X-射线衍射检测了不同样品的微观结构. 实验表明, 在水淬的和烧结态的 Ti-Nb 合金的内耗-温度曲线上均发现了弛豫型的内耗峰, 这个内耗峰的高度与 Nb 含量有关, 在低 Nb 含量的 Ti-Nb 合金样品中不出现, 水淬样品内耗峰的最大值出现在 Ti-35.4 wt.%Nb (以下称 Ti-35.4Nb) 的合金中, 烧结态样品的内耗峰高度在实验成分范围内单调地随 Nb 含量而增加. 水淬的 Ti-35.4Nb 合金的弛豫参数分别是激活能 $H_{wq} = (1.67 \pm 0.1)$ eV 和指数前因子 $\tau_{0wq} = 1.1 \times 10^{-17 \pm 1}$ s. 另外, 内耗峰的高度也与热处理有关, 水淬的 Ti-35.4Nb 合金比具有相同成分的烧结态的合金的内耗峰高得多, 淬火温度对内耗峰高度也有影响. 研究发现, 这个内耗峰与 Ti-Nb 合金中的 β 相有关, 峰高取决于 β 相的稳定性及其含量, 当 β 相的稳定性降低以及 β 相的量增加时, 峰高增加. 水淬 Ti-35.4Nb 合金中的 β 相是亚稳状态的 β 相 (β_M), 时效时 β_M 能转变成稳定的 α 相和稳定 β 相 (β_S), 烧结态合金中的 β 相是 β_S . 不同热处理状态下 Ti-35.4Nb 合金样品的微观结构的不同导致了内耗峰高度的差别. 从微观结构分析, 在淬火的合金中, 峰高最大值出现在 35 wt.% Nb 含量附近的现象是由 β 相的稳定性和 β_M 相的量随 Nb 含量变化引起的. 在烧结态的 Ti-Nb 合金中, 峰高单调地随 Nb 含量的增加而增加的情况是由 β_S 的量决定的. 在循环应力作用下, β_M 或 β_S 相晶格点阵中氧原子的跳动和氧原子与替代原子的相互作用是产生内耗峰的根源.

关键词: 内耗, Ti-Nb 合金, 间隙原子, Nb 含量

PACS: 62.40.+i, 61.72.-y

DOI: 10.7498/aps.68.20182120

1 引言

Ti-Nb 系合金作为一种有良好应用前景的生物材料一直受到研究者的关注^[1-4]. 当 Ti-Nb 合金从具有无序的体心立方 (bcc) 结构的高温 β 相区水淬时, 能形成低温稳定的具有 hcp 结构的 α 相, 而稳定的 β 相 (β_S) 的形成被抑制, 高温 β 相保留到室温, 形成所谓亚稳的 β 相 (β_M). 相反, 如果对此合金退火, 将形成稳定的 α 相和 β_S 相^[1].

金属材料中间隙原子 (C, N, O 和 H) 的存在对它们的物理性能、化学性能和力学性能影响很大, 对材料的弹性和滞弹性的影响也是如此^[5]. 固体晶体中的点缺陷在施加循环应力的作用下, 由于点缺陷的重新定位能够产生时间依赖性的应变, 这种实验现象在 1941 年由 Snoek 对 α -Fe 中的间隙 C 原子调查发现^[5, 6]. 最近, Saitoh 等^[7], Cantelli^[8] 以及 Weller^[9] 调查了 α -Fe 中替代原子对 C 引起的 Snoek 峰的影响. 在 β 型的 Ti-Nb 合金中, Snoek 型的弛豫峰由 O 或者 N 引起^[5, 10-16]. 可是,

† 通信作者. E-mail: 1355326160@qq.com

当 Ti-Nb 合金的成分和热处理发生变化引起烧结合金的微观结构发生改变时, 与 O 或 N 有关的弛豫会发生怎样的变化仍然不清楚. 本研究通过对 Ti-Nb 合金内耗的研究分析了化学成分和热处理对 β 型 Ti-Nb 合金微观结构的影响, 并研究了由氧引起的弛豫峰机理.

2 实验

本实验中的 Ti-Nb 合金样品用粉末冶金法制造. 商用的元素粉末 Ti 和 Nb(纯度均为 99.8%, 粒度均为 325 目) 作为原始材料, 粉末操作在 Ar 保护下完成. 具有不同名义 Nb 含量 (12.0 wt.%, 20.0 wt.%, 30.0 wt.%, 35.4 wt.%, 41.0 wt.% 和 45.0 wt.%) 的 Ti 和 Nb 粉末在行星球磨机 (Retsch PM400) 上以 110 r/min 混合 2 h, 球粉比为 2 : 1. 尺寸为 100 mm \times 10 mm \times 5 mm 的矩形样品在 1450 bar 的压力下压制成型, 这些样品在真空烧结炉 (CAMCoG-VAC 12)(真空度 10^{-5} — 10^{-6} Torr, 1 Torr = 1.33×10^2 Pa) 中烧结 5 h, 烧结温度 1200 $^{\circ}$ C. 烧结样品的表面用 1200 号 SiC 砂纸磨光.

测量内耗的样品的尺寸是 4.5 mm \times 1.2 mm \times 30 mm, 从矩形样品上切割下来, 这些样品在 1000 $^{\circ}$ C 均匀化处理, 然后水淬. 水淬和烧结的样品的内耗 ($\tan\delta$, δ 是应力与应变的滞后角) 和存储模量使用美国 TA 仪器公司的动力学分析仪 ((dynamic mechanical analyzer, DMA) Q800 测量, 单悬臂梁模式, 应变 $\varepsilon = (2.4\text{--}4.3) \times 10^{-4}$. 为了解应变幅度对内耗峰的影响, 对于水淬的 Ti-35.4 wt.%Nb (Ti-35.4Nb) 样品, 用两种应变幅度 $\varepsilon = 3 \times 10^{-4}$ 和 $\varepsilon = 5.6 \times 10^{-4}$ 进行了同时测量, 升温速率 6 $^{\circ}$ C/min. 测量时, 同时记录 4 个频率 (0.2, 0.4, 1.0, 4.0 Hz) 的内耗和存储模量数据. 水淬的 Ti-35.4Nb 样品在室温与 350 $^{\circ}$ C 之间的热循环实验在原位加热冷却下完成, 记录了内耗和存储模量的加热数据 6 次. X-射线衍射 (XRD) 实验在室温下完成, 用以确定不同热处理状态下 Ti-35.4Nb 合金的微观结构.

3 结果与讨论

3.1 Ti-Nb 合金的内耗

图 1 显示了不同振动频率下加热过程中水淬

的 Ti-35.4Nb 合金的内耗 ($\tan\delta$) 和存储模量 (storage modulus) 随温度的变化. 可以看出, 一个内耗峰出现在 250 $^{\circ}$ C 左右, 存储模量在内耗峰的位置有一个快速的下降, 这一现象符合 Kronig-Kramers 关系 [5, 6]. 当振动频率增加时, 峰移向温度较高的位置, 说明这个内耗峰是由热激活的弛豫过程引起的. 从图 2 还可以看出, 这个峰的高度与应变振幅没有关系, 当振幅增加时, 峰的高度和峰温不变, 这种现象的出现说明是线性滞弹性弛豫.

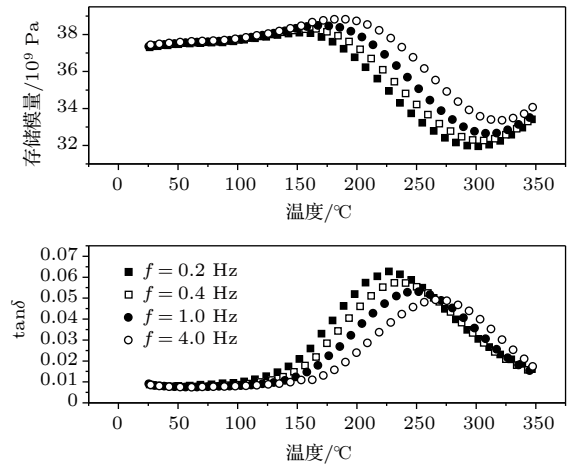


图 1 水淬的 Ti-35.4 Nb 合金 $\tan\delta$ 和存储模量随温度和频率的变化关系 ($\varepsilon = 3 \times 10^{-4}$)

Fig. 1. $\tan\delta$ and storage modulus as a function of temperature for the water-quenched Ti-35.4 Nb alloy at different vibration frequencies ($\varepsilon = 3 \times 10^{-4}$).

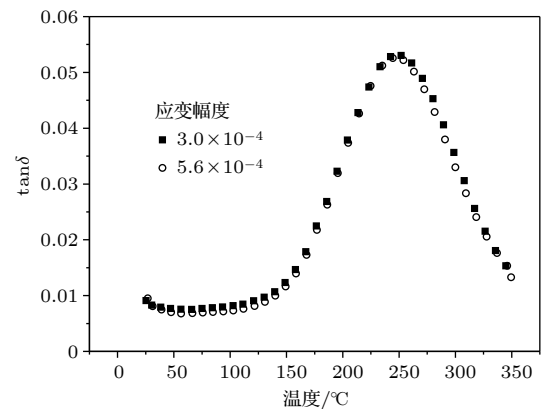


图 2 水淬的 Ti-35.4Nb 合金在不同应变振幅条件下 $\tan\delta$ 随温度的变化 ($f = 1$ Hz)

Fig. 2. $\tan\delta$ as a function of temperature for the water-quenched Ti-35.4Nb alloy for different amplitude ($f = 1$ Hz).

对于一个具有单一弛豫时间的热激活的弛豫过程, 弛豫时间 τ 遵从 Arrhenius 关系 [6]:

$$\tau = \tau_0 \exp [H / (kT)], \quad (1)$$

这里 τ_0 是指数前因子, H 是弛豫过程的激活能, T 是绝对温度, k 是 Boltzmann 常数. 在峰温位置, 满足

$$\omega\tau_p = 1, \quad (2)$$

式中角频率 $\omega = 2\pi f$, τ_p 为峰温位置的弛豫时间, f 为振动频率.

结合方程 (1) 和 (2), 得到

$$\ln\omega = -\ln\tau_0 - H/(kT_p). \quad (3)$$

依据图 1 中不同频率下的峰温和 (3) 式, 对于淬火的 Ti-35.4Nb 合金, 计算的弛豫参数是激活能 $H_{wq} = 1.67 \pm 0.1$ eV, 指数前因子 $\tau_{owq} = 1.1 \times 10^{-17 \pm 1}$ s.

结合 (1) 式和计算的激活能和指数前因子, 对于淬火的 Ti-35.4Nb 合金能得到弛豫时间为

$$\tau = 1.1 \times 10^{-17 \pm 1} \exp(19380/T). \quad (4)$$

从图 2 可以看出, 对于水淬的 Ti-35.4 Nb 合金, 在振动频率 $f = 1$ Hz 时, 峰温大约 $T_p = 525$ K, 按 (4) 式计算出的弛豫时间是 0.13 s, 如果按照 (2) 式计算, 弛豫时间是 0.16 s, 误差处于正常范围. 按照参考文献 [9], 在各种体心立方金属中, 由 O, N 和 C 引起的 Snoek 峰的激活能 H 与峰温 T_p 在 $f = 1$ Hz 时存在如下关系:

$$H = T_p/362 \text{ (eV)}. \quad (5)$$

根据 (5) 式计算出淬火的 Ti-35.4Nb 合金的激活能是 1.45 eV, 与上面的计算值比较接近. 从峰温和激活能判断, 现在的内耗峰与文献 [10—18] 中所报道的由 O 引起的弛豫内耗峰基本一致, 说明现在的内耗峰与合金中的 O 有关. 在体心立方金属固溶体中, 氧跳动是产生弛豫内耗峰的主要物理机理, 对于 β 型的体心 Ti-Nb 合金, 即使在高真空热处理的情况下也很难除去氧 [10—17]. 因此, 尽管在所有制备样品的过程中, 氧未被加入烧结的 Ti-Nb 合金中, 但 Ti-Nb 合金样品在非真空热处理的情况下含有一定的氧是正常现象, 依据参考文献 [10] 估计, 现在这个水淬的 Ti-35.4Nb 合金的氧浓度大约是 0.05 wt.%. 一方面, 如果 O 原子位于 β 型体心 Ti-Nb 中八面体的间隙位置, 间隙 O 原子缺陷的对称性 (四方对称) 小于晶体对称性 (立方对称), 在循环应力的作用下, 氧原子将产生重新取向, 从而产生 Snoek 类型的弛豫峰 [15]. Ti-Nb 合金中 O 的存在, 在晶体周围产生应力 (或应变) 场, 同时降低了晶体的对称性, 在应力场的作用下, 点缺陷

将重新分布, 这种重新分布是通过原子扩散来进行的, 是一个弛豫过程, 将产生弛豫型内耗, 在内耗-温度曲线上出现内耗峰 [6]. 另一方面, 在含 O 的 Ti-Nb 合金中, 间隙原子和替代原子, 如 Nb-O, Ti-O 等之间存在相互作用 [12, 13], 这些相互作用同样形成弹性偶极子, 在应力诱导下也将产生弛豫过程, 在内耗-温度曲线上产生 Snoek 类型的内耗峰, 由于产生的内耗峰都与氧有关, 因此峰温相近, 从而形成一个宽化的复合峰 [12, 13]. 早期有研究对这样的宽化峰解释为由原子对、三原子产生的附加独立峰, 设法用聚类模型解释这种独立的相互吸引作用. 后来对超纯和掺杂样品进行超高精度测量时, 对这些由原子对和三原子等产生的宽化重叠峰的分离不再描述, 得出的结论是峰的宽化以替代原子和间隙原子的排斥和长程相互作用为主产生的 [8, 9]. 另外, 这个内耗峰的激活能与 Ti-Nb 合金中 Ti 和 Nb 的本征扩散激活能相当, Ti 为 164.22 kJ/mol (1.7 eV), Nb 是 177.66 kJ/mol (1.84 eV) [19], 说明现在这个内耗峰的弛豫激活能不仅与 O 有关, 而且也会与 Ti 和 Nb 有关. 从图 3 可以看出, 淬火的合金的峰高依赖于 Nb 含量, 而且随 Nb 含量非单调地变化. 峰高最大值出现在含 Nb 大约 35 wt.% 的淬火合金中, 初步判断内耗峰高度的变化是由 Nb 含量变化导致的 β_M 相的稳定性和数量改变引起的.

图 4 显示了烧结的 Ti-35.4Nb 合金在不同振动频率下的内耗-温度曲线. 从图 4 可以看出, 尽管

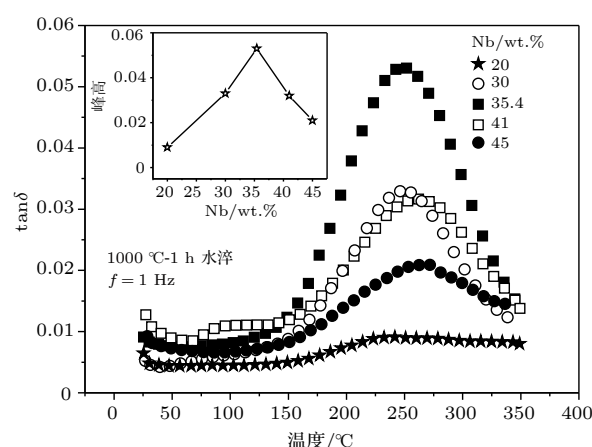


图 3 水淬的 Ti-Nb 合金样品内耗峰高度随 Nb 含量的变化关系 ($\epsilon = (2.4-4.3) \times 10^{-4}$, $f = 1$ Hz)

Fig. 3. The dependence of the peak height on Nb content for the water-quenched Ti-Nb alloys ($\epsilon = (2.4-4.3) \times 10^{-4}$, $f = 1$ Hz).

内耗峰高度与水淬的 Ti-35.4Nb 合金相比要低很多, 但内耗峰仍然存在, 说明热处理对内耗峰的高度有影响. 从峰温对频率的依赖性看, 在烧结合金中出现的内耗峰也有弛豫特征, 激活能是 $H_s = (2.13 \pm 0.2) \text{ eV}$, 指数前因子是 $\tau_{os} = 2.7 \times 10^{-23 \pm 2} \text{ s}$. 然而, 烧结合金的内耗峰高度随 Nb 含量的变化趋势与水淬的合金不同, 从图 5 可以看出, 峰高单调地随 Nb 含量的增加而增加.

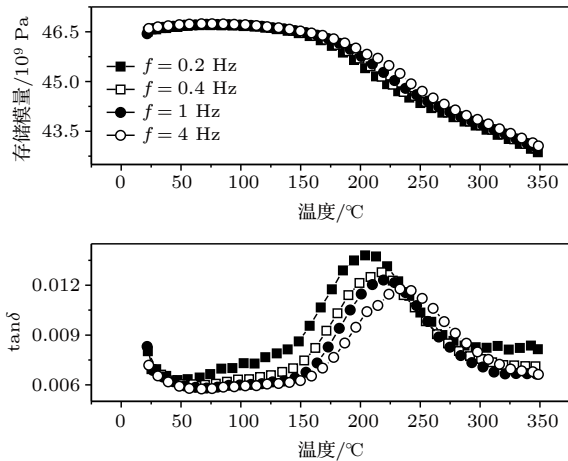


图 4 烧结合态 Ti-35.4 Nb 合金 $\text{Tan}\delta$ 和存储模量随温度和频率的变化关系 ($\varepsilon = 3.7 \times 10^{-4}$)

Fig. 4. $\text{Tan}\delta$ and storage modulus as a function of temperature for the as-sintered Ti-35.4 Nb alloy at different vibration frequencies ($\varepsilon = 3.7 \times 10^{-4}$).

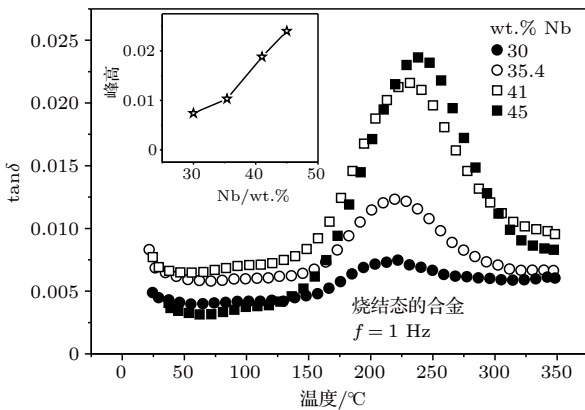


图 5 烧结合态的 Ti-Nb 合金样品内耗峰高度随 Nb 含量的变化关系 ($\varepsilon = (2.5-4.0) \times 10^{-4}$, $f = 1 \text{ Hz}$)

Fig. 5. The dependence of the peak height on Nb content for the as-sintered Ti-Nb alloys ($\varepsilon = (2.5-4.0) \times 10^{-4}$, $f = 1 \text{ Hz}$).

3.2 内耗峰与微观结构的关系

β 型 Ti-Nb 合金在高温下是无序的单相 β 相, 如果处于高温状态的 β 相区的样品水淬, 那么, 这个高温 β 相将保留到室温, 形成所谓的亚稳状态

的 β 相, 称为 β_M . β_M 不稳定, 在低 Nb 含量的合金中, β_M 会部分或完全地转变成六方马氏体 (α') 或者正交马氏体 (α'')^[20], 当 Nb 含量超过 25 wt.% 时, 最终的组织结构中将会含有 β_M , 即 β_M 不能完全转变成 α'' . 当 Nb 含量超过 38 wt.%, β_M 完全地保留到室温. 因此, 对于水淬的 25 wt.%—38 wt.% Nb 的 Ti-Nb 合金样品的微观结构是由 α'' 和 β_M 组成^[21], 根据 Ti-Nb 合金相图, 炉冷的 25 wt.%—38 wt.% Nb 的 Ti-Nb 合金样品总是形成 α 和 β (β_S)^[1]. 按照参考文献 [21], 水淬的 Ti-35.4Nb 合金的微观组织应该是 α'' 和 β_M , 图 6 的 XRD 结果证实了这一点, 也与参考文献 [22] 结果一致. 很明显, 淬火的 Ti-35.4Nb 合金含有 α'' 和 β_M , 而烧结的样品是 α 和 β (β_S) 相. 从图 3 可以看出, 淬火的 Ti-20 (wt.%) Nb 合金没有明显的内耗峰, 说明这个内耗峰在没有 β 相的淬火样品中不出现, 因为按照 Ti-Nb 合金相图^[1], 淬火的 Ti-20 (wt.%) Nb 合金样品的微观组织是 α' 和 α'' . 因此, 在淬火的合金样品中, 这个内耗峰的出现与 β_M 密切相关.

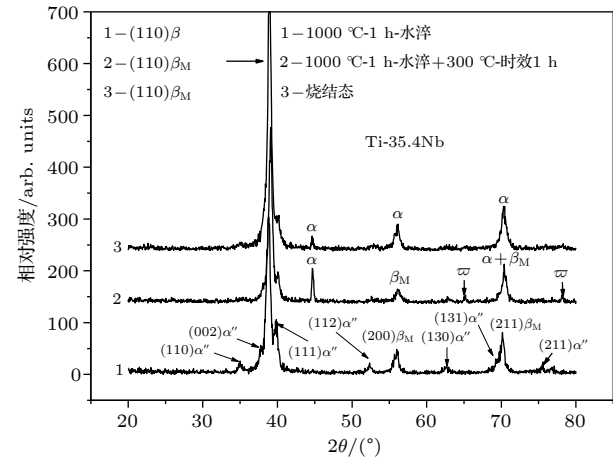


图 6 三种热处理状态的 Ti-35.4Nb 合金样品的 XRD 结果
Fig. 6. XRD results of three Ti-35.4Nb specimens with different heat treatments.

实验已经证实烧结的样品的微观结构是 α 和 β_S 相. 按照 Ti-Nb 合金相图^[1], 稳定的 α 相的量随着 Nb 含量的增加而减少, 而 β_S 相的量随 Nb 含量的增加而增加. 从图 5 可以推断, 峰高随 Nb 含量的增加是由 β_S 相的量增加而引起的, 说明烧结合金的内耗峰也与 β 相有关.

在 bcc 结构的 β_M 相中有许多八面体间隙位置, 这些位置是 $(1/2, 0, 0)$ 和 $(1/2, 1/2, 0)$ 八面体, 产生的应变矢量有一个四面体对称性, 主轴与

bcc 基体的三个主要方向 $\langle 100 \rangle$ 一致^[6], 应变诱导的 bcc 点阵中八面体位置的间隙原子的迁移会产生滞弹性弛豫. 然而, 在 Ti-Nb 合金中, O 被替代原子捕捉, 因此, Snoek 类型的弛豫可能产生于 O 原子在 bcc 结构的 β 相中的跳动, 也和金属原子与间隙原子的相互作用有关^[11], 这些相互作用包括 β 相中 Nb-O, Nb-N, Ti-O, Ti-O-O 和 Nb-O-O^[12,13].

3.3 Nb 含量和热处理对弛豫的作用机理

在 Ti-Nb 合金中, 稳定的 α 相是富 Ti 相, β_S 是富 Nb 相. 对于烧结的 Ti-Nb 合金, 由于 Nb 是 β 相的稳定剂, 因此 β_S 的量随着 Nb 含量的增加而增加, 这意味着在烧结 Ti-Nb 合金中的 Nb-O 原子对会随着 Nb 含量的增加而增加, 相应地 Nb-O 原子对的相互作用会增强, 导致了峰高随 Nb 含量的增加而增加.

淬火可以获得 β_M , 而退火可以形成 β_S ^[1], 现在烧结的合金在结构上近似于退火的合金. 比较图 1 和图 4 可以看出, 同为 Ti-35.4Nb 合金, 淬火样品的内耗峰高度要比烧结样品高得多, 说明峰高也依赖于 β 相的稳定性. 由于 Nb 是 β 相的稳定剂, 因此, Nb 的作用有两个方面, 一方面, β_M 相的量随着 Nb 含量的增加而增加, 另一方面, β 相的稳定性随着 Nb 含量的增加而增加, 即使对于淬火的样品也是如此^[23], 这会抑制 β_M 相的量进一步随 Nb 含量的增加而增加, 可能会促进 β_S 相的形成. 这样, 在淬火的合金中, 峰高和 β_S 相的量都随 Nb 含量的增加而增加, 有相同的依赖关系. 当 Nb 含量超过一定的值后, 峰高将不受热处理条件的影响, 与本文的结果一致. 图 7 显示了 Ti-35.4Nb 合金样品淬火温度对弛豫强度的影响, 可以看出, 淬火温度的增加, 峰高也增加. 当淬火温度增加时, 溶解到固溶体里的 O 含量增加, 导致了峰高的增加. 可以推断, 对于水淬的合金, 除了有一部分间隙与替代原子相互作用外, O 跳动对内耗峰的贡献是最主要的.

图 8 是淬火 Ti-35.4Nb 合金样品内耗峰与热循环次数的关系. 可以看出, 当热循环次数增加时, 峰高渐渐地降低, 存储模量增大. 淬火的 Ti-35.4Nb 合金样品的微观组织有 β_M 相, β_M 相在中等温度时效时, 首先形成过渡 ω 相, 最后变成稳定的 α 和 β_S 相^[24, 25], 这个现象与本文的 XRD 结果一致. 从图 6 可以看出, 淬火的 Ti-35.4 Nb 合金样

品经 300 °C 1 h 时效后含有 ω 相. 因此, 当热循环次数增加时, β_M 相的量减少. 此外, 存储模量的增加是由 ω 相的量随热循环次数的增加而造成的^[25], 这是因为 ω 相的模量和硬度大于 β 相^[26]. 总而言之, 时效不仅能改变结构, 还能够减少固溶体中溶解的 O 含量, 能使峰高下降.

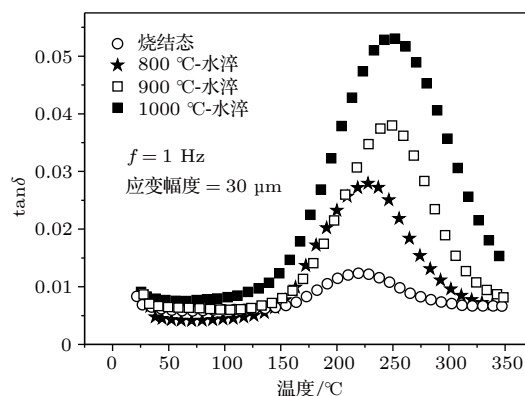


图 7 淬火温度对水淬 Ti-35.4Nb 样品弛豫强度的影响 ($\epsilon = (2.8-3.7) \times 10^{-4}$, $f = 1$ Hz)

Fig. 7. The influence of water-quenching temperature on the relaxation strength of the water-quenched Ti-35.4Nb specimen ($\epsilon = (2.8-3.7) \times 10^{-4}$, $f = 1$ Hz).

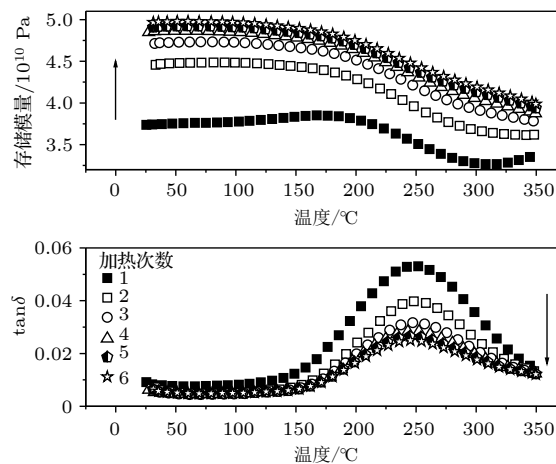


图 8 室温至 350 °C 热循环次数对水淬的 Ti-35.4 Nb 合金的 $\tan\delta$ 和存储模量的影响 ($\epsilon = 3 \times 10^{-4}$, $f = 1$ Hz)

Fig. 8. Influences of thermal cycles between room temperature and 350 °C on $\tan\delta$ and storage modulus for the water-quenched Ti-35.4 Nb alloy ($\epsilon = 3 \times 10^{-4}$, $f = 1$ Hz).

扩散迁移性的相变特征是当温度足够高允许迁移发生的时候, 迁移单元与应力之间有强烈的相互作用. 这种应力诱导的转变依赖于时间, 更依赖于温度^[27], 这就说明形成的 ω 相的体积分数取决于时效时间并且随时效时间的增加而增加^[28, 29]. 因此, 在对水淬的 Ti-35.4Nb 合金样品在室温至

350 °C 进行热循环测量内耗时, ω 相的体积分数应该随热循环次数的增加而增加, ω 相的体积分数的增加导致了存储模量的上升.

应该指出, 水淬的 Ti-35.4Nb 样品的存储模量不同于相同成分的烧结合金, 这是由两种样品的微观结构不同造成的. 烧结的 Ti-35.4% Nb 合金含有稳定的 α 相和 β_S 相, 而水淬的 Ti-35.4Nb 样品拥有 β_M 和 α'' , 而 β_M 和 α'' 有较低的存储模量^[25]. 本文的模量结果也与文献^[30, 31]报道的结果一致, 不同 Nb 含量淬火的合金具有较低的模量^[30], 退火合金的模量随着保温时间的增加略微增加, 是由缺陷减少、晶粒粗化和再结晶结构变化造成的^[31]. 但是, 按照文献^[32]的结论, 模量还与合金中的含氧量有关. 因此, 关于这两种状态的样品模量存在差别的详细机理可能比较复杂, 还有待于进一步研究.

4 结 论

在烧结的 Ti-Nb 合金中发现了一个由间隙原子 O 弛豫型的内耗峰, 峰高取决于 Nb 含量和热处理. 在 Nb 含量较低的 Ti-Nb 合金样品中, 没有发现内耗峰, 水淬的 Ti-Nb 合金样品, 内耗峰的最大值出现在 Nb 含量 35 wt.% 左右的合金样品中, 烧结态样品的内耗峰高度在实验成分范围内随 Nb 含量单调增加. 内耗峰高度也与热处理有关, 水淬的 Ti-35.4Nb 合金样品的内耗峰高度比同成分烧结态的样品的内耗峰高得多, 峰高也依赖于淬火温度. 对于淬火的 Ti-35.4Nb 合金, 计算的弛豫参数是激活能 $H_{wq} = (1.67 \pm 0.1)$ eV, 指数前因子 $\tau_{owq} = 1.1 \times 10^{-17 \pm 1}$ s. 从微观结构分析, 在淬火的 Ti-Nb 合金中, 内耗峰与 β_M 相数量和稳定性有关, 而烧结态的 Ti-Nb 合金的内耗峰与 β_S 相有关. 在循环应力作用下, β_M 或 β_S 相晶格点阵中氧原子的跳动和氧原子与替代原子的相互作用是产生内耗峰的根源.

参考文献

[1] Murray J L 1987 *Phase Diagram of Binary Titanium Alloys*,

- Materials Park* (Ohio: American Society for Metals) p188
- [2] Chen W M 2018 *Calphad* **60** 98
- [3] Grandini C R, Florêncio O, Filho W J B 2012 *Defect Diffus. Forum* **326–328** 708
- [4] Isaenkova M, Perlovich Y, Efimova E, Dmitry Z, Krymskaya O 2017 *Mater. Sci. Forum* **879** 2561
- [5] Blanter M S, Golovin I S, Neuhäuser H, Sinning H R 2007 *Internal Friction in Metallic Materials: A Handbook (Springer Series in Materials Science)* (Vol. 90) (Berlin: Springer Berlin Heidelberg) pp1–320
- [6] Nowick A S, Berry B S 1972 *Anelastic Relaxation in Crystalline Solids* (New York and London: Academic Press) p55, pp225–247
- [7] Saitoh H, Yoshinaga N, Ushioda K 2004 *Acta Mater.* **52** 1255
- [8] Cantelli R 2006 *Mater. Sci. Eng. A* **442** 5
- [9] Weller M 2006 *Mater. Sci. Eng. A* **442** 21
- [10] Yin F X, Iwasaki S, Ping D H, Nagai K 2006 *Adv. Mater.* **18** 1541
- [11] Yin F X, Yu L, Ping D H, Iwasaki S 2009 *Mater. Sci. Forum* **614** 175
- [12] Florêncio O, Botta F W J, Grandini C R, Tejima H, Jodão J A R 1994 *J. Alloys Comp.* **211–212** 37
- [13] Almeida L H, Grandini C R, Caram R 2009 *Mater. Sci. Eng. A* **521–522** 59
- [14] Yin F X, Yu L, Ping D H 2009 *Mater. Sci. Eng. A* **521–522** 372
- [15] Lu H, Li C X, Yin F X, Fang Q F, Umezawa O 2012 *Mater. Sci. Eng. A* **541** 28
- [16] Lu H, Li C X, Yin F X, Fang Q F, Umezawa O 2012 *Solid State Phenom.* **184** 75
- [17] Niemeyer T C, Gimenez J M A, Almeida L H, Grandini C R, Florêncio O 2002 *Met. Res.* **15** 143
- [18] Yu L, Yin F, Ping D 2007 *Phys. Rev. B* **75** 174105
- [19] Hartley C S, Steedly J E, Parsons L D 1965 in: Wheeler J A, Winslow F R (Editors) *Diffusion in Body-centered Cubic Metals* (Ohio: American Society for Metals)
- [20] Miyazaki S, Kim H Y, Hosoda H 2006 *Mater. Sci. Eng. A* **438–440** 18
- [21] Matlakhova L A, Matlakhov A N, Monteiro S N 2008 *Mater. Charact.* **59** 1234
- [22] Zhou Z C, Du J, Zhang Y K, Gu S Y, Yan Y J, Yang H 2014 *International Heat Treatment and Surface Engineering* **8** 144
- [23] Abdel-Hady M, Hinoshita K, Morinaga M 2006 *Scripta Mater.* **55** 477
- [24] Rack H J, Kalish D, Fike K D 1970 *Mater. Sci. Eng.* **6** 181
- [25] Mantani Y, Tajima M 2006 *Mater. Sci. Eng. A* **442** 409
- [26] Fan Z 1993 *Scripta Metall. Mater.* **29** 1427
- [27] Ren X, Hagiwara M 2001 *Acta Met.* **49** 3971
- [28] Ping D H, Mitarai Y, Yin F X 2005 *Scripta Mater.* **52** 1287
- [29] Kim H Y, Kim J I, Inamura T, Hosoda H, Miyazaki S 2006 *Mater. Sci. Eng. A* **438–440** 839
- [30] Chang L L, Wang Y D, Ren Y 2016 *Mater. Sci. Eng. A* **651** 442
- [31] Dai S J, Wang Y, Chen F 2015 *Mater. Charact.* **104** 16
- [32] Martins Jr J R S, Araujo R O, Nogueira R A, Grandini C R 2016 *Arch. Metall. Mater.* **61** 25

Snoek-type relaxation caused by interstitial atoms in sintered β -type Ti-Nb alloy

Zhou Zheng-Cun^{1)†} Du Jie¹⁾ Zhu Xiao-Bin¹⁾ Yan Yong-Jian¹⁾ Wang Xing-Fu²⁾

¹⁾ (School of Mechanical and Electronic Engineering, Suzhou Vocational University, Suzhou 215104, China)

²⁾ (Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

(Received 1 December 2018; revised manuscript received 7 February 2019)

Abstract

The β -type Ti-Nb alloys are potential shape memory and superelasticity materials. The interstitial atoms in the alloys have important effect on their physical and mechanical properties. For the interstitial atoms, the internal friction technique can be used to detect their distributions and status in the alloys. The influences of chemical compositions and heat treatments on the microstructures of the containing-oxygen Ti-Nb alloys are given, and a clear understanding and the relaxational mechanism of the internal friction peak correlated with oxygen are also clearly discussed by investigating the internal friction behavior of the alloys and the detecting their microstructures.

The Ti-Nb alloys with different Nb content values are prepared by powder metallurgy. The internal friction behaviors of Ti-Nb alloys with different Nb content values and heat treatments are investigated by using dynamic mechanical analysis (dynamic mechanical analyzer, DMA) Q800 from TA Instruments in single cantilever mode under different testing parameters and conditions from room temperature to 350 °C. The X-ray diffraction experiments are also carried out in order to detect the differences among the microstructures of the specimens with different heat treatments for the Ti-35.4Nb alloy. It is shown that relaxational internal friction peaks are found on the internal friction temperature dependent curves of the sintered and water-quenched alloys. The internal friction peak is correlated with Nb content. The peak does not appear in the sintered Ti-Nb alloys with low Nb content. The maximum of the internal friction peak appears in the quenched alloy with about 35% Nb. The internal friction peak height increases monotonically with Nb content increasing in the present testing composition range for the sintered alloys. The relaxation parameters are the activation energy $H_{wq} = (1.67 \pm 0.1)$ eV and the preexponential factor $\tau_{owq} = 1.1 \times 10^{-17 \pm 1}$ s for the quenched Ti-35.4Nb alloy. In addition, the peak height also depends on heat treatment. The water-quenched Ti-35.4Nb alloy has much higher internal friction peak than the as-sintered alloy with identical compositions. The internal friction peak height is also correlated with the quenching temperature. It is found that the peak is linked to the β phase of Ti-Nb alloys and that the peak height is determined by the stability and amount of the β phase from their microstructures. When the stability of the β phase decreases, the peak height increases, and the increase in the amount of β phase results in the increase of the peak height. The β phase in the quenched Ti-35.4Nb specimen is metastable β phase (β_M), which can be transformed into the stable α and β_S by ageing. The β phase in as-sintered specimen is the stable β phase (β_S). The modifications of microstructures of the specimens with different heat treatments result in the difference in peak height between the water-quenched and as-sintered Ti-35.4Nb specimens. That the peak height presents a maximum in the vicinity of 35 wt.% Nb for the quenched alloys results from the variation of the stability and amount of β_M with Nb content. That the height of the peak increases monotonically with Nb content increasing in as-sintered alloys is attributed to the increase of the amount of β_S . It is suggested that the internal friction peak is related to oxygen jump in lattice or the interaction between the oxygen-substitute atoms in β_M phase for the water-quenched alloys and those in β_S phase for the as-sintered alloys.

Keywords: internal friction, Ti-Nb alloy, interstitial atoms, Nb concentration

PACS: 62.40.+i, 61.72.-y

DOI: 10.7498/aps.68.20182120

† Corresponding author. E-mail: 1355326160@qq.com