

利用内耗研究淬火空位对 Cu-11.9Al-2.5Mn(wt%) 形状记忆合金逆马氏体相变温度的影响

王清周^{1)†} 陆东梅¹⁾ 崔春翔¹⁾ 韩福生²⁾

1) 河北工业大学材料科学与工程学院, 天津 300130)

2) 中国科学院固体物理研究所, 合肥 230031)

(2008 年 2 月 19 日收到, 2008 年 3 月 25 日收到修改稿)

利用内耗手段研究了淬火空位的演变行为及其对 Cu-11.9Al-2.5Mn(wt%) 形状记忆合金逆马氏体相变温度的影响. 通过对不同冷却方式的样品研究表明, 较高的冷却速度可以导致较高的逆马氏体相变峰温. 而对于水淬样品, 相变峰温随淬火温度呈非单调变化行为, 这可能与有序相及无序相中不同的空位形成能有关. 经历热循环以后, 逆马氏体相变峰温显著降低.

关键词: 形状记忆合金, 热处理, 马氏体相变, 阻尼

PACC: 6155H, 6240, 6170B

1. 引言

铜基形状记忆合金马氏体相变过程的热力学和动力学特征对于其所经历的热处理历史十分敏感. 一些热处理可能会显著影响相变过程中的某些微观过程, 比如在不同温度淬火就会因导入大量的淬火空位而使相变温度发生变化^[1-3]. 对于 CuZnAl 合金的研究表明, 因淬火导致的无序破坏了母相和马氏体相之间的平衡及原子的有序组态, 从而引起相变潜热及转变温度的普遍下降^[4,5], 但对于 CuAlBe 合金情况则恰恰相反^[3].

铜基形状记忆合金中原子的运动是通过空位机理实现的, 由于淬火后保留的无序度强烈依赖于不同温度淬火后生成的空位浓度, 因此淬火温度 T_q 将对相变温度产生显著影响. 淬火后的空位浓度经不同温度时效时会发生不同的变化, 一般认为, 在母相时效时空位会逐渐消失^[6-8], 但在马氏体相时效时空位的演变过程却一直存在争议^[6,7]. 因此有关淬火空位的行为及其对相变和阻尼行为的影响还有待澄清, 为材料的热加工和性能优化提供信息.

内耗已被广泛用来检测固体甚至液体的微观结构变化^[9-12]. 本文首先对 Cu-11.9Al-2.5Mn(wt%) 形

状记忆合金进行了不同制度的淬火处理, 然后对样品的内耗行为进行了实验考察. 通过内耗与热处理制度之间的联系, 揭示淬火空位的演化规律及其对合金相变和阻尼行为的影响.

2. 实 验

Cu-11.9Al-2.5Mn(wt%) 形状记忆合金样品在中频感应炉内熔炼而成. 为保证化学成分及结构的均一性, 所有内耗样品均在同一铸锭上切取, 采用电火花线切割加工, 样品尺寸为 70 mm × 30 mm × 0.8 mm. 实验前将样品进行如下热处理:

1) 将样品加热到 400—1000℃ 之间的某一温度, 保温 15 min, 然后进行室温水淬.

2) 将样品加热到 900℃ 保温 15 min 后淬入 400℃ 的盐浴之中, 然后保温 30 min, 最后再淬入室温的水中.

3) 样品加热到 900℃ 保温 15 min 后炉冷或空冷.

3. 实验结果与分析

根据淬火空位的形成机理知, 淬火空位的浓度

† 通讯联系人. E-mail: qzwang@hebut.edu.cn

应该与淬火时的冷却速度有关,冷却速度越快,导入的空位就应该越多.由图 1 可看到,水淬的样品有着最高的逆马氏体相变峰峰温 T_p ,并且 T_p 随着冷却速度的下降而降低,说明了 T_p 依赖于淬火空位浓度.然而经历一个热循环后,所有样品的逆马氏体相变峰峰温都大大降低了,其中水淬样品具有最低的相变峰峰温.这说明热循环可以促进逆马氏体相变的进行,并使得逆马氏体相变行为趋于稳定,如图 2 及图 3 所示.热循环后水淬样品有着最低的逆马氏体相变峰峰温这一事实,说明当冷却速度下降时,组织中可能有少量析出相出现,因为热循环后大部分淬火空位已经消失,它们对样品内耗将不会有太大的影响.同时从图 2 中可以看到,在约 350°C 在淬火态样品的第一次升温曲线上出现了一个小的内耗峰,我们将其记为 P_z 峰.

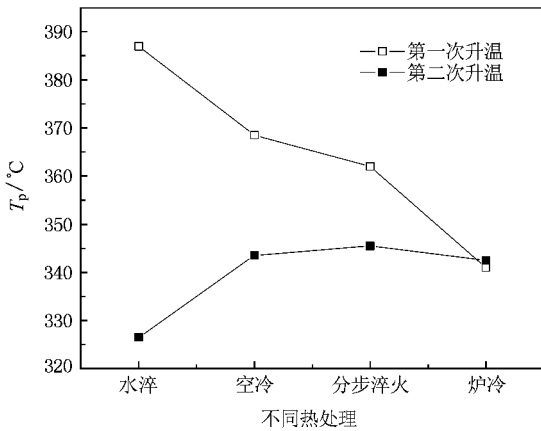


图 1 不同热处理方式对 Cu-11.9Al-2.5Mn 合金逆马氏体相变峰温的影响

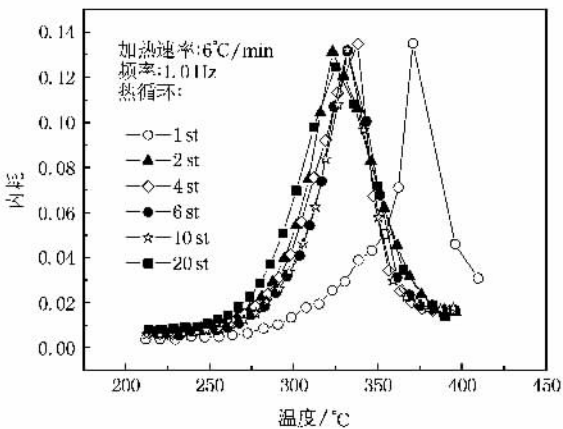


图 2 热循环次数对 Cu-11.9Al-2.5Mn 合金逆马氏体相变峰温的影响

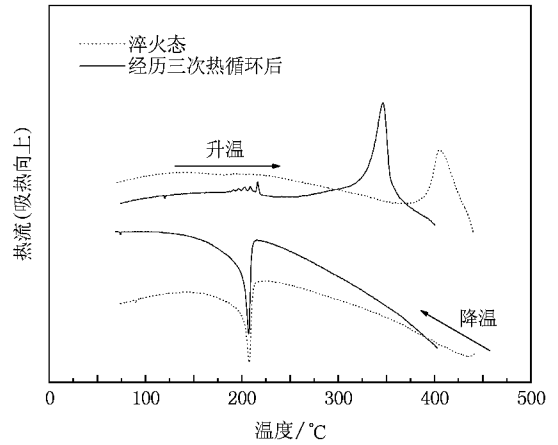


图 3 热循环效应的 DSC 分析曲线 (变温速率 :10°C/min)

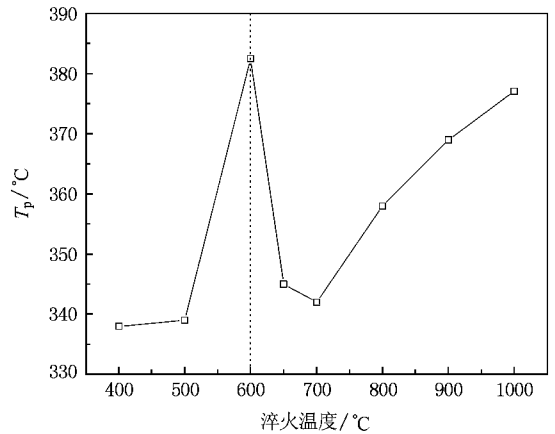
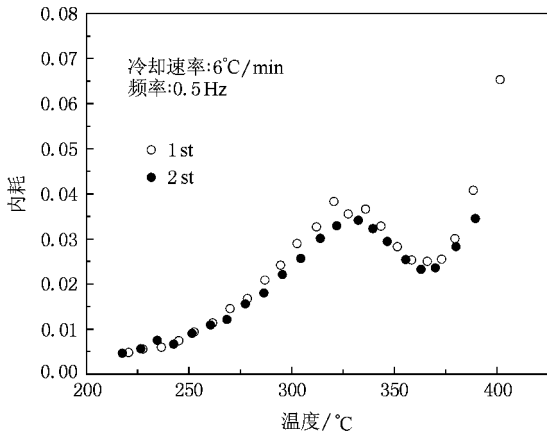


图 4 淬火温度对 Cu-11.9Al-2.5Mn 合金逆马氏体相变峰温的影响

图 4 给出了不同淬火温度 T_q 对 CuAlMn 合金逆马氏体相变峰峰温 T_p 的影响,可以看出 T_p 对 T_q 的依赖为非单调性的. T_p 首先随着 T_q 的增加而升高,待 T_q 增至大约 600°C 时, T_p 达到一极大值.随后 T_p 开始下降,至 700°C 时又重新开始上升. T_p 随 T_q 的这种非单调性变化也曾在 CuAlBe 形状记忆合金中被观察到^[13],并被认为与空位浓度的相对变化有关.根据前面的实验结果及分析,一个相对较高的 T_p 值应该对应着一个相对较高的淬火空位浓度,因此可以理解为什么在 700°C 以后 T_p 会随 T_q 的增加而升高.在 600°C 左右 T_p 出现峰值则说明,在有序/无序转变温区内淬火,将出现较高的淬火浓度,这可能与有序和无序结构中显著不同的空位形成能有关.对于相变峰峰温随淬火温度呈现非单调变化的确切原因,目前尚无定论^[13].

图5 P_z峰在降温过程中变化

4. 讨 论

4.1. 淬火空位对逆马氏体相变峰峰温的影响机理

如前述,对于在马氏体状态下时效时空位的演变一直存在争议.根据最近的报道,在马氏体状态下时效时并不是发生了原子的有序化,而是发生了原子的局域无序化^[14].长程有序结构 $L2_1$ 或 DO_3 在迅速的淬火过程中并不能够完全形成,淬火后马上重新加热到母相状态,则此有序化可能会继续进行.但在马氏体状态下时效时情况则不同,这与空位在马氏体相和母相中具有不同的行为直接相关.一般认为,在长程有序的 B_2 或 $L2_1$ 结构中,原子借助空位的扩散应该沿着能量最优的路径进行^[8,15,16].但是这种扩散方式在无序马氏体相中进行时可能就会受到影响,比如在马氏体界面附近空位的迁移就不能像在有序结构中那样正常进行,由此造成淬火空位陷落与聚集,从而在原子扩散路径上形成无序原子串或局域无序结构,即产生了马氏体钉扎效应^[17,18],故使得材料内耗下降.晶体中的局域无序化还可能造成相变形核时的共格畸变,对相变产生抑制作用,从而造成逆马氏体相变温度的升高.

对 Cu-11.9Al-2.5Mn 形状记忆合金来讲,淬火处理后 Mn 相对含量的变化也可能是造成逆相变峰峰温升高的一个原因.淬火刚结束时,组织中的空位浓度 C_q 要远高于平衡时的浓度 C_e ,即 $C_q \gg C_e$,这将会造成 Mn 原子相对浓度的降低.根据文献报道^[13],Mn 原子相对浓度的变化 ΔC_a 应该满足

$$\Delta C_a \propto -\Delta C_q. \quad (1)$$

由于 Cu-11.9Al-2.5Mn 合金马氏体相变温度对 Mn 元素相对含量的变化很敏感,例如 1% Mn 含量的变化可导致逆马氏体相变峰峰温产生近 80°C 的变化^[19].另一方面,铜基形状记忆合金最多可导入 10^{-3} 量级的淬火空位,因此将会造成逆马氏体相变温度约上升 8°C.从前述实验结果可知,经历一次热循环后相变峰峰温的降低与淬火空位数量的减少或 Mn 元素相对含量的升高是一致的,因此对淬火态样品来说,逆马氏体相变峰峰温的升高至少部分是由 Mn 元素相对含量的变化所引起的.

4.2. P_z 峰出现的机理

图 2 及图 3 给出了热循环对 Cu-11.9Al-2.5Mn 合金逆马氏体相变峰峰温的影响.从图 2 我们发现了 P_z 峰的出现,图 5 显示,该峰是一个稳定的内耗峰,因为它在降温过程中同样出现,只是峰温有了约 20°C 的下降.由图 2,淬火态样品经历热循环后, P_z 峰完全被逆马氏体相变峰所覆盖.而在淬火后的第一个热循环中,正是由于淬火空位导致的逆马氏体相变峰的显著后移,才使 P_z 峰得以显现.

通过进一步研究发现 P_z 峰是弛豫型的,峰温随振动频率的增加移向高温.对于热激活的弛豫过程,弛豫时间 τ 通常遵守 Arrhenius 定理^[20],即

$$\tau = \tau_0 \exp(H/kT), \quad (2)$$

其中, τ_0 是指数前因子, T 是绝对温度, H 是弛豫过程的激活能, k 是 Boltzmann 常数.弛豫峰出现时,应该满足下列条件:

$$\omega\tau = 1 \quad (\omega = 2\pi f), \quad (3)$$

ω 是角频率, f 是频率.因此,弛豫参数 H 和 τ_0 可根据不同频率下的峰温来确定.从内耗曲线上扣除背景内耗后得到相应的净峰^[21,22],然后据上述 Arrhenius 关系,可得到激活能 $H = 1.85 \pm 0.17$ eV,指数前因子 $\tau_0 = 1.1 \times 10^{-17}$ s.这个峰的激活能和峰温很相近于文献^[23,24]所报道的 Cu-Al 系合金中的 Zener 峰.因此我们推断 P_z 峰正是源于 Cu-11.9Al-2.5Mn 合金中的 Zener 弛豫.

5. 结 论

通过对不同热处理制度下材料内耗行为的考察,发现较快的冷却速度可导致较高的逆马氏体相变峰峰温,说明相变峰峰温与淬火空位浓度有着密切的关系.然而逆马氏体相变峰峰温与淬火温度表

现为非单调性依赖关系,在 600℃ 淬火时出现了一个相变峰温度的极大值.这种非单调性的变化特征应该与 Cu-11.9Al-2.5Mn(wt%)合金有序及无序结构中不同的空位形成能有关.经历一个热循环后逆马氏体相变峰峰温显著降低.同时,在淬火态样品的第一次升温曲线上在约 350℃ 出现了一个小的内耗

峰,通过研究发现该峰在降温过程中同样出现,只是峰温有了约 20℃ 的下降,且该峰为弛豫型内耗峰.通过计算其激活能,该峰被认为是源于 Cu-11.9Al-2.5Mn 合金中的 Zener 弛豫.该内耗峰在样品经历热循环后由于更强的逆马氏体相变峰的覆盖将不再出现.

- [1] Mañosa L I , Jurado M A , González-Comas A , Obradó E , Planes A , Zarestky J , Stassis C , Romero R , Somoza A , Morin M 1998 *Acta Mater.* **46** 1045
- [2] Zhao L C , Yang J H 1987 *Acta Metal. Sin.* **23A** 380 (in Chinese) [赵连城、杨建华 1987 *金属学报* **23A** 380]
- [3] Jurado M A , Mañosa L I , Planes A 1993 *Phys. Rev. B* **48** 3540
- [4] Planes A , Macqueron J L , Rapacioli R , Guénin G 1990 *Phil. Mag. A* **61** 221
- [5] Planes A , Romero R , Ahlers M 1990 *Acta Metall. Mater.* **38** 757
- [6] Segers D , Humbeeck J V , Delaey L 1985 *Appl. Phys. A* **36** 179
- [7] Wang T M , Wang B Y , Feng B X , Liu C L , Jiang B H , Xu Z Y 1989 *Phys. Stat. Sol. (a)* **114** 451
- [8] Wei Z G , Yang D Z 1996 *Mater. Lett.* **27** 171
- [9] Guo L J , Zu F Q , Zhu Z G 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 303 (in Chinese) [郭丽君、祖方酋、朱震刚 2000 *物理学报* **49** 303]
- [10] Liang Y F , Shui J P , Chen G , Zhu Z G 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 105 (in Chinese) [梁云峰、水嘉鹏、陈刚、朱震刚 2000 *物理学报* **49** 105]
- [11] Zhou Z C , Zhao H P , Gu S Y , Wu Q 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1025 (in Chinese) [周正存、赵宏平、顾苏怡、吴倩 2008 *物理学报* **57** 1025]
- [12] Sun W , Wang Q Z , Han F S 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1020 (in Chinese) [孙蔚、王清周、韩福生 2007 *物理学报* **56** 1020]
- [13] Romero R , Somoza A , Jurado M A , Planes A , Mañosa L I 1997 *Acta Mater.* **45** 2101
- [14] Yang D Z , Wei Z G 1994 *Shape Memory Materials '94* (Beijing : Inter. Academic Publishers) p319
- [15] Arita M , Kojwa M , Ishioka S 1989 *Acta Metall.* **37** 1365
- [16] Fultz B 1989 *Acta Metall.* **37** 823
- [17] Prado M , Lavery F G , Decorte P 1995 *Scrip. Metall. Mater.* **33** 877
- [18] Wang L T , Ge T S 1988 *Acta Metal. Sin.* **24A** 247 (in Chinese) [王力田、葛庭燧 1988 *金属学报* **24A** 247]
- [19] Zak G , Kneissl A C , Zatulskij G 1996 *Script. Mater.* **34** 363
- [20] Nowick A S , Berry B S 1972 *Anelastic Relaxation in Crystalline Solids* (New York : Academic press)
- [21] Bevington P R 1969 *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Science* (New York : McGraw-Hill) p235
- [22] Wei J N , Cheng H F , Gong C L , Zhou Z C , Li Z B , Han F S 2002 *Chin. Phys. Lett.* **19** 381
- [23] Li C Y , Nowick A S 1956 *Phys. Rev.* **103** 294
- [24] Childs B G , Claire A D L 1954 *Acta Mater.* **2** 718

Effects of quenched-in vacancies on the reverse martensitic phase transformation temperature of the Cu-11.9Al-2.5Mn(wt%) shape memory alloy studied by internal friction

Wang Qing-Zhou^{1)†} Lu Dong-Mei¹⁾ Cui Chun-Xiang¹⁾ Han Fu-Sheng²⁾

¹⁾ School of Material Science and Engineering ,Hebei University of Technology ,Tianjin 300130 ,China)

²⁾ Institute of Solid State Physics ,Chinese Academy of Sciences ,Hefei 230031 ,China)

(Received 19 February 2008 ; revised manuscript received 25 March 2008)

Abstract

By internal friction technique ,the behaviors of quenched-in vacancies and their influence on the reverse martensitic phase transformation (MT) temperature of the Cu-11.9Al-2.5Mn(wt%) shape memory alloy have been studied. Investigations on the specimens subjected to various cooling regimes indicate that rapid cooling rate leads to relatively high reverse MT temperature. For the water-quenched specimens ,the reverse MT temperature bears a non-monotonic relationship to quenching temperature. This phenomenon may be related to the different formation energies of vacancies in ordered and disordered phases.

Keywords : shape memory alloys , heat treatment , martensitic phase transformation , damping

PACC : 6155H , 6240 , 6170B

† Corresponding author. E-mail : qzwang@hebut.edu.cn