

$\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{43}\text{Hf}_{10}$ 高温形状记忆合金的相变内耗*

张志方, 梁学磊, 沈惠敏, 宋振纶,
陈颖, 杨震, 王小敏, 王业宁
(南京大学固体微结构物理国家重点实验室, 南京 210093)

摘要: 用内耗(Q^{-1})、电阻法研究了 $\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{43}\text{Hf}_{10}$ 高温形状记忆合金的相变. 结果表明: 该合金在相变温度区内出现的两个内耗峰是由于合金经历了马氏体相变、孪晶粗化这两个过程形成的. 报道了热循环使这两个内耗峰的变化规律. 提出了变化的机理.

关键词: 镍钛铪合金; 形状记忆; 内耗

中图分类号: TG111.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2001) S1-0235-03

NiTi 合金虽然具有相变稳定及双程记忆效应好的特点, 但是相变温度一般低于 373 K. 一般的 Cu 基合金虽然比 NiTi 合金有较高的相变温度, 但有相变稳定性不好的缺点. 由于工业应用的需要, 研究高温形状记忆合金 (HTSMAS) 成为近十年来研究的热点. NiTi-Pb 由于价格昂贵而影响了应用前景. NiTi-Hf 则比较经济, 受到不少研究者的重视. NiTi 基合金的形状记忆效应是基于热弹性马氏体相变. 合金的记忆效应与界面的可动性及相变稳定性密切相关的. 由于内耗对结构变化十分敏感, 本文报道了用内耗、电阻法研究 $\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{43}\text{Hf}_{10}$ 高温形状记忆合金的相变内耗结果.

1 实验过程

用纯度 $w = 99.9\%$ 的 Ti 板、Ni 块和 Hf 丝作为原料, 用真空悬浮冷坩埚法熔炼 4 次, 铸锭在 1 273 K 均匀化 24 h, 取出空冷, 去掉表面氧化层, 电火花切割加工成 $1\text{ mm} \times 2\text{ mm} \times 66\text{ mm}$ 的样品. 内耗、模量的测量是在葛氏倒扭摆仪上完成, 电阻采用标准四端接法, X 射线衍射是在 Rigaku D \ max-RA 衍射仪上进行.

2 结果和讨论

相变温度由标准四端法测电阻得到, 如图 1. $A_s = 150\text{ }^\circ\text{C}$, $A_f = 250\text{ }^\circ\text{C}$, $M_s = 125\text{ }^\circ\text{C}$, $M_f = 70\text{ }^\circ\text{C}$.

X 射线衍射结果表明该合金高温相为 B2, $a_0 = 0.3055\text{ nm}$. 马氏体结构为 B19', $a = 0.2849\text{ nm}$,

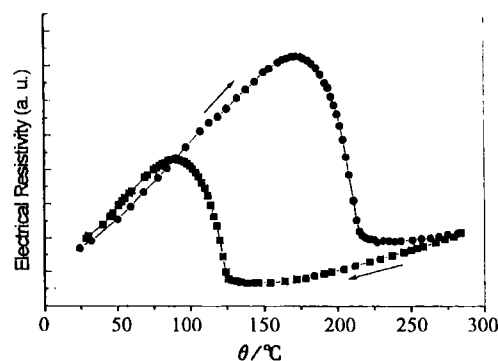


图 1 $\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{43}\text{Hf}_{10}$ 合金电阻随温度的变化

$b = 0.4146\text{ nm}$, $c = 0.4669\text{ nm}$, $\beta = 98.8^\circ$. 内耗测量结果如图 2. 降温时 PC_2 峰高温边有一肩峰 PC_1 . 同样升温时 PH_2 峰的高温边有 PH_1 峰. 注意到 PC_1 的出现与电阻开始上升有关, 模量的极小对应 PC_1 峰. 我们认为 PC_1 峰与马氏体相变有关. 由于马氏体相变是通过切变完成的, 因而一般都伴生了宏观形变, 样品就产生了自扭转, 这就是用倒扭摆仪测合金马氏体相变内耗时观察到的大家熟知的“零点漂移”^[1]. 通过正反可逆相变循环一次以后, 零点基本回复到原处. 这说明相变无明显的宏观范性形变产生. 是一种伪弹性行为^[2]. 在降温测内耗, 温度降到 PC_1 峰处, 我们曾几次由于“零点漂移”而使 PC_2 几个数据未测到, 图 3 是其中的一次. 这进一步说明 PC_1 峰是马氏体相变形成的. 为了研究 PC_2 峰的性质, 做了变频内耗, 结果如图 4. PC_2 峰的峰位不随频率而移动, 因而 PC_2 峰不是弛豫

* 收稿日期: 2000-12-30; 作者简介: 张志方 (1943-), 男, 副教授.

峰. 且峰高具有 $Q^{-1} \propto T/f$ 的相变峰的特征. 由于样品发生了马氏体相变, 样品中出现孪晶, 在继续降温过程中由于相变驱动力增加, 促使孪晶

粗化^[3], 所以 PC_2 峰的出现与孪晶的粗化及界面动性有关.

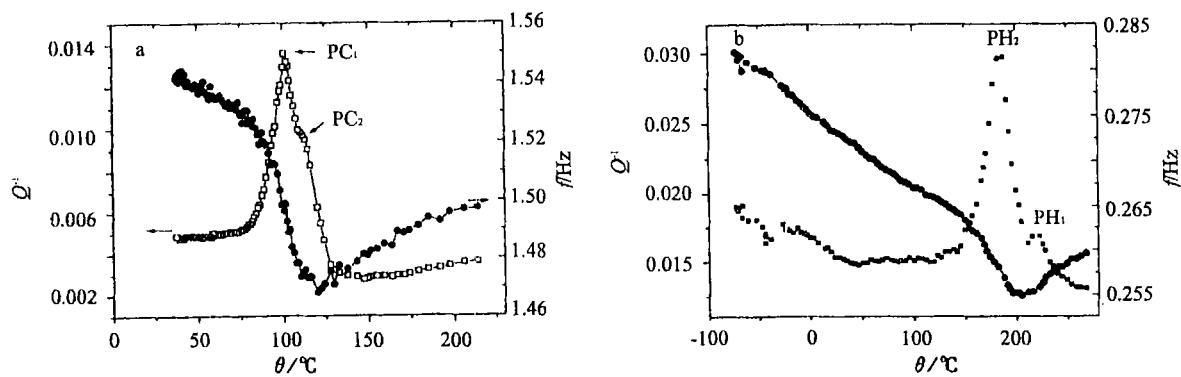


图2 $Ni_{47}Ti_{43}Hf_{10}$ 合金降温内耗(a)和升温内耗(b)随温度的变化

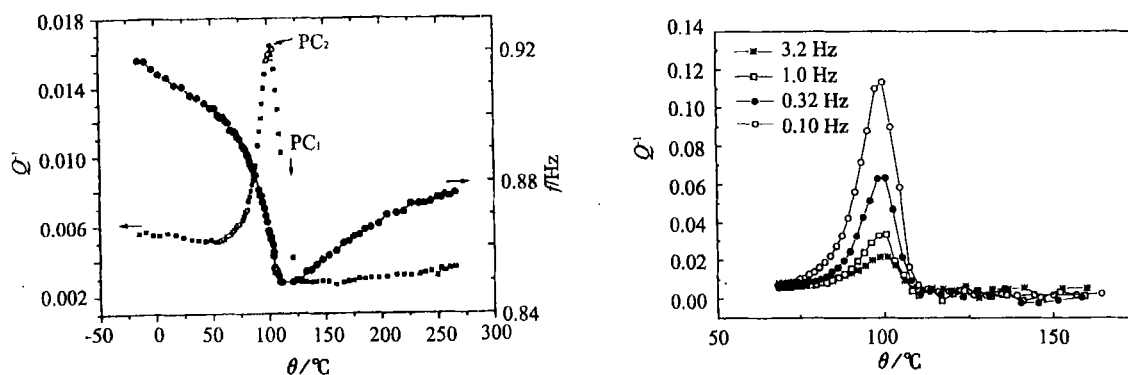


图3 零点漂移使得 PC_1 峰处几个数据未测到

图4 $Ni_{47}Ti_{43}Hf_{10}$ 合金变频内耗降温变化

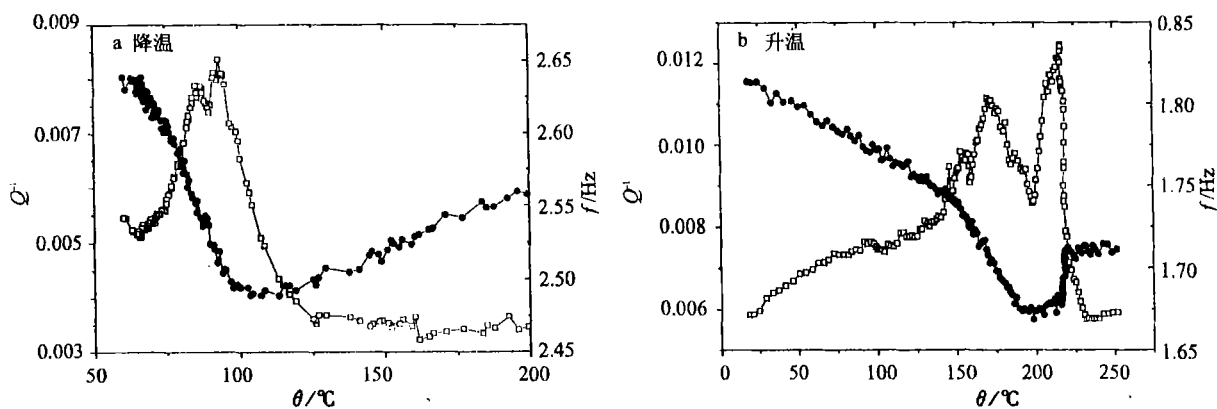


图5 $Ni_{47}Ti_{43}Hf_{10}$ 合金经热循环10次后内耗、模量随温度的变化

为了进一步研究 PC_2 峰的性质, 我们做了液氮 $\leftrightarrow$ 260 $^{\circ}C$ 10次热循环, 结果如图5. PC_1 峰的峰高变化很少, PC_2 峰的峰高下降较多. PC_1 及 PC_2 两峰向低温方向移动. 这是由于热循环使位错密度增加和位错阻碍了界面的动性, 因而内耗减少^[4]. 我们又做了从变温到恒温的内耗测量,

发现内耗随时间下降. 模量随时间上升, 如图6. 这可能是等温转变以及由于样品温度变化落后于热电偶温度, 因而还包含部分变温内耗. 进一步的实验正在进行中.

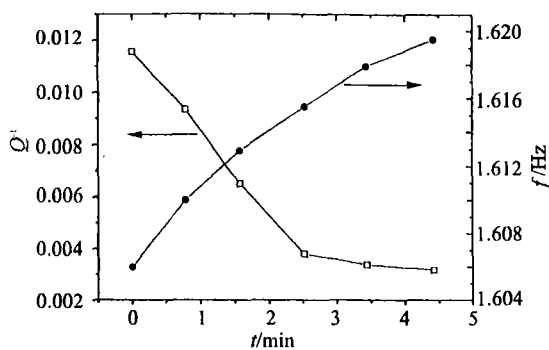


图6 $\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{43}\text{Hf}_{10}$ 降温到 108 °C 恒温
测量内耗、模量随时间变化

3 结 论

(1) $\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{43}\text{Hf}_{10}$ 合金在相变温区出现二个内耗峰. 降温测量时, 内耗峰的高温边“肩峰”是马氏体相变峰. 另一个峰与李晶粗化有关.

(2) 李晶粗化峰具有 $Q^{-1} \propto \dot{T}/f$ 的相变峰的特征, 且随热循环次数增加, 内耗下降, 这是热循环产生的位错使界面运动受阻碍引起的.

(3) $\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{43}\text{Hf}_{10}$ 高温相为 B2, 室温马氏体为 B19', 相变为 $\text{B2} \leftrightarrow \text{B19}'$.

参考文献:

- [1] 王业宁, 邹一峰, 张志方. 物理学报, 1980, 29: 1535.
- [2] DELAEY L, KRISHNAN R V, TAS H, et al. J Material Science, 1974, 9: 192.
- [3] 冯端等著. 金属物理学. 第三卷. 208.
- [4] HAN X D. Shape Memory Materials 94, Proceeding of the international symposium on shape memory materials. Beijing. 25 - 28.