

# 形状记忆材料中二类相界面的研究

林光明 黄元士 张进修 黄清珠

(中山大学物理学系) (中山大学测试中心)

**摘要** 在经过训练处理具有双程形状记忆效应的记忆合金材料中,相变变体(或相界面)可分为2类:择优取向的变体(界面)和自协作的变体(界面)。择优取向界面运动提供可逆的形状记忆效应。外应力可以促进或抑制择优取向界面运动,改变其相变平衡温度,但对自协作界面无重要影响。2类变体的比例与合金类型和训练工艺有关,对Cu-Zn-Al合金弹簧,择优取向变体占总变体的65%。

**关键词** 形状记忆合金,马氏体变体,相界面,约束加热

形状记忆合金常常用来制造各种热调节器的驱动元件,或者作为开发低品位能源的热机的工质材料。这类材料的特点是马氏体变体因“训练”而获得高度择优取向,从而产生宏观的双程形状记忆效应。

关于形状记忆材料在约束条件下的相变机理,Dunstan和Kettly研究了约束应力对Ti-Ni丝单程形状回复温度的延迟作用,认为这是应力抑制界面运动的结果<sup>[1,2]</sup>。Luli发现,对双程形状记忆Cu基合金,由记忆应变( $\Delta\varepsilon$ )~温度( $T$ )回线测定的相变温度与由电阻变化( $\Delta R$ )~温度( $T$ )回线确定的不同,并且在恒应变约束下冷热循环中,试样对应力与温度的响应不完全同步<sup>[3]</sup>。

本文在文献[4,5]基础上,通过对形状记忆材料记忆应变( $\Delta\varepsilon$ )和电阻变化( $\Delta R$ )测量以及X射线衍射技术,说明存在与形状记忆有关和与形状记忆无关的相界面;研究2类界面对外加应力的响应,最后讨论形状记忆材料的相变热力学关系。

## 1 实验

实验用试样是Cu-Zn-Al合金丝绕制的圆柱形弹簧,合成金分为66.5Cu-24.5Zn-9.0Al(at%)。弹簧的规格如下,弹簧1:线径 $d=2\text{mm}$ ,弹簧内径 $\phi=10\text{mm}$ ,有效圈数 $n=7$ ,原始长度 $L_0=20\text{mm}$ ;弹簧2: $d=3\text{mm}$ , $\phi=5\text{mm}$ , $n=5$ , $L_0=15\text{mm}$ 。2个弹簧均经约束加热“训练”处理,在20~60℃温度范围内具有稳定的双程形状记忆效应;温度升高时弹簧伸长,温度下降时弹簧收缩。可见,经过“训练”处理后,马氏体变体已获得颇大程度的择优取向。

进行了3项实验:①在约束压力作用下同时测定弹簧记忆形变( $\Delta L=L-L_0$ )~温度( $T$ )及 $\Delta R\sim T$ 曲线。测量是在自设计安装的装置上进行。弹簧记忆形变(高度变化)

本文1992年4月9日收到

$\Delta L$ 由SW-I型电子引伸计测定,而电阻变化 $\Delta R$ 由SW-II数字微欧计测量。 $\Delta L$ 及 $\Delta R$ 信号连同温度信号(由热电偶检测)一并输入高灵敏度的X-Y记录仪(YEW 3086 Japan),自动记录变温过程的 $\Delta L \sim T$ 及 $\Delta R \sim T$ 曲线。利用水浴加热试样,变温速率 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ,②在不同压应力下,测定弹簧的 $\Delta L \sim T$ 回线,以确定应力对形状记忆材料相变温度、热滞的影响。③在X-光衍射仪上直接测定弹簧试样在应力为零(无约束状态)和应变为零(完全约束状态)情况下相组成随温度的变化。实验是在Rigaku D/MAX 3A衍射仪上进行,角扫描速率为 $2^\circ/\text{min}$ ,Cu K $\alpha$ 辐射;试样温度则由冷热吹风控制。

## 2 实验结果

### 2.1 完全约束时形状记忆材料的相变

图1是弹簧1在2种极端情况下的 $\Delta L \sim T$ ,  $\Delta R \sim T$ 曲线。实线是压力为零(无约束)时的结果;而虚线则是记忆应变为零(全约束)时的结果。完全约束态是指施加足够的压力,以致完全压抑形状记忆应变(注意此时的 $\Delta L \sim T$ 是一条水平线)。在无约束态,形状记忆材料的相变可由 $\Delta L \sim T$ 或 $\Delta R \sim T$ 曲线表征。采用文献[3]确定相变临界温度的定义,则由 $\Delta L \sim T$ 曲线确定的无约束状态下的相变温度分别为: $M'_s = 306\text{K}$ ,  $M'_f = 298.2\text{K}$ ,  $A'_s = 307.2\text{K}$ 和 $A'_f = 311.4\text{K}$ ;而由 $\Delta R \sim T$ 曲线确定的相变温度分别为: $M_s = 304.8\text{K}$ ,  $M_f = 294.6\text{K}$ ,  $A_s = 304.8\text{K}$ 和 $A_f = 310.8\text{K}$ 。(  $M_s$ 和 $M_f$ 为降温时相变开始与终止温度,  $A_s$ 和 $A_f$ 为升温时相变开始与终止温度)  $\Delta L \sim T$ 回线位于 $\Delta R \sim T$ 回

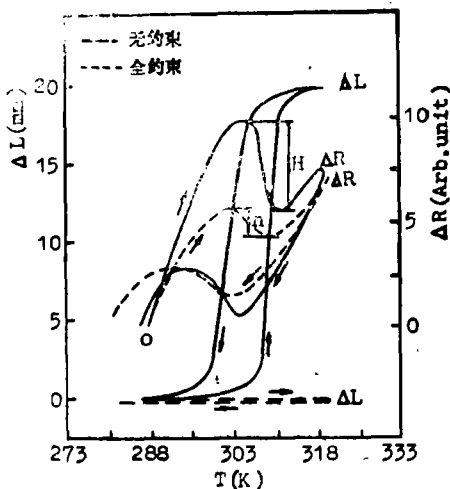


图1 无约束与全约束情况下,弹簧1的 $\Delta R \sim T$ 和 $\Delta L \sim T$ 曲线

Fig. 1 Length change  $\Delta L$  and electrical resistivity change  $\Delta R$  vs temperature for spring 1 under unconstrained and fully constrained conditions

线高温侧,这结果与文献[3]类似。此外,图1的结果还显示,形状记忆材料中的记忆应变与相变电阻变化对外力有不同的反应。在全约束条件下,尽管记忆应变为零,但由 $\Delta R \sim T$ 曲线表示的相变过程依然存在,只是临界温度向低温作少许移动而且 $\Delta R$ 的幅值减少了。

为了进一步了解上述实验结果,我们设计了一个实验程序,用X光衍射技术测定在

无约束与全约束 2 种状态时合金的相组成。图 2 表示的实验步骤如下：

- 程序 1 ( $\Delta L = 0, L = L_0$ ) 在全约束态下升温；
- 程序 2 ( $\Delta T = 0, T = 330\text{K}$ ) 在恒温下解除约束；
- 程序 3 ( $\Delta L = 0, L = L_{\text{max}}$ ) 在全约束下降温。

图 3 是在 4 种不同状态时 (图 2 中 A, B, C 和 D) 的 X 射线衍射图。开始时, 试样在室温, 不受外力作用, 几乎全部为马氏体 (M) 相 (Fig. 3A)。在全约束下升温至全母相 (P) 温区时, 只有部分马氏体相变为母相, 即  $M \rightarrow P$  的相变受到抑制 (Fig. 3B)。这种现象并非马氏体稳定化, 因为当约束解除时, 即获得全母相结构 (Fig. 3C) 可见在状态 B 保留的马氏体相直接与记忆应变有关。同样, 在新的约束情况下降温至室温, 只有部分母相转变为马氏体相 (Fig. 3D) 这说明部分  $P \rightarrow M$  相变受到抑制。由于在进行 X 光衍射试验时, 参与衍射的体积分数会变化所以衍射强度只有定性的意义。

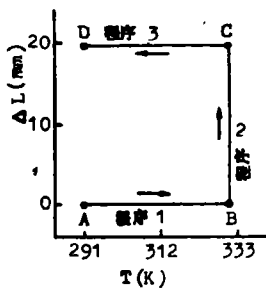


图 2 原位测定约束条件下弹簧 1 X 光衍射实验程序

Fig. 2 Thermo-mechanical treatment schedule for in-situ X-ray diffraction experiment

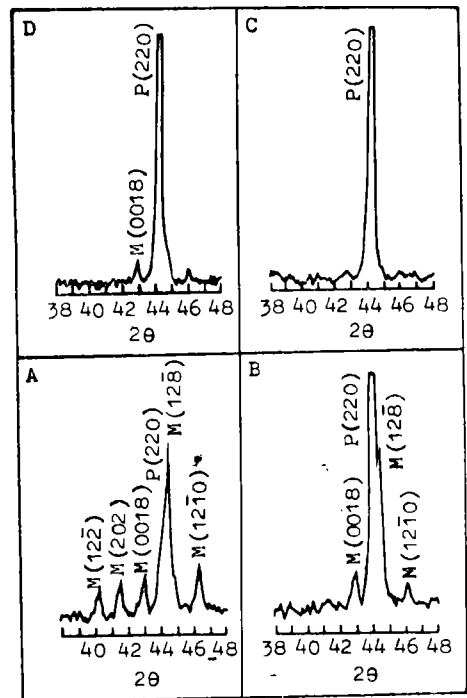


图 3 不同约束条件下的 X 光衍射结果

Fig. 3 X-ray diffractometer traces of spring 1 at four conditions indicated as A, B, C and D (see Fig.2 for A,B,C,D)

总之, 在形状记忆材料中, 有部分相变 ( $P' \rightleftharpoons M'$ ) 是直接与记忆应变  $\Delta L$  有关的, 称为记忆应变相变。当记忆应变受到约束时, 这部分相变也受到抑制。另一部分相变 ( $P \rightleftharpoons M$ ) 则与记忆应变无关。即使在记忆应变受到完全抑制时, 这部分相变仍然发生。由于  $\Delta R$  与相变量成比例, 因此可以由  $\Delta R$  幅值变化估算这 2 部分相变的相对比例。X 光衍射结果表明, 室温时才具有相同的热力学状态, 因此采用升温曲线进行估算较为合

适。由图1可得记忆应变相关的相变占总相变体积约为  $V_m = (1 - h/H) = 65\%$ ，与记忆应变相关的相变分数是确定热机效率的重要参数<sup>[6]</sup>。

### 2.2 应力对记忆应变相变的影响

测定了不同压力下弹簧2的  $\Delta L \sim T$  回线，图4给出其中3个典型的回线图形。由图4可见，①记忆应变随压力加大而减少，这是意料的结果；②  $\Delta L \sim T$  回线整体往高温方向移动，表示各相变温度 ( $M'_s, M'_f, A'_s$  和  $A'_f$ ) 均有不同程度的提高。但由于升温时压力约束相变，而降温时压力促进相变，因此随着压力加大，回线愈不对称；③如果以回线半高处的宽度表示热滞  $\Delta T_h$ ，则压力对热滞只有轻微的影响。图5给出不同压缩切应力 ( $\tau$ ) 对弹簧2各相变温度  $M'_s, M'_f, A'_s$  和  $A'_f$  的影响，其中  $\tau$  值由下式计算<sup>[4]</sup>

$$\tau = K \frac{8FD}{\pi d^3} (10^7 \text{Pa}) \tag{1}$$

式中  $F$  为压力 (10N)， $K = (c/c - 1) + (1/2c)$ ， $c = dD$ ， $D$  为弹簧平均直径， $d$  为线径。可见，各相变温度随  $\tau$  的增大而线性升高，并且有大致相同的斜率。这些特征反映了约束加热对记忆元件形状记忆性能的影响，是工程应用所必须了解的。

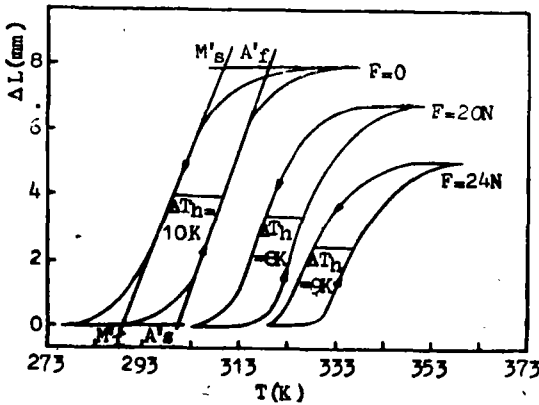


图4 压力对弹簧2  $\Delta L \sim T$  曲线的影响  
Fig. 4 The effect of compressive force on the length vs temperature loops of spring 2

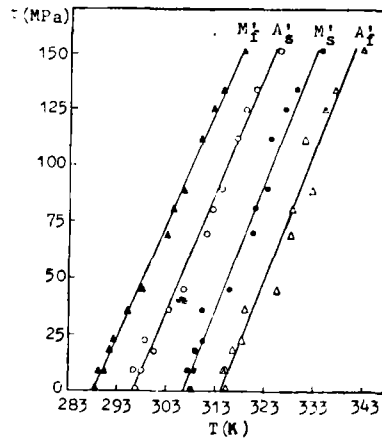


图5 压应力在弹簧2取向变体相变温度的影响  
Fig. 5 The effect of shear stress on the transformation temperatures

## 3 讨论与结论

热弹性马氏体相变时，可以有24个等效的相变变体。在无应力作用下，由于变体的自协作变形 (accommodated deformation)，相变时不发生宏观的形状变化，即没有形状记忆效应。如果在相变过程中存在应力，则那些切变方向与分解切应力方向相接近的变体会择优长大并产生宏观形状变化。经过多次相变循环 (热机械循环或“训练”处理) 后，只存在有限的甚至单一的变体马氏体，并逐渐形成形状记忆效应。对多晶体

由于晶粒取向和晶界关系, 不可能出现100%择优取向或单一变体。因而, 在形状记忆材料中, 应该存在2部分的相变变体: 变体1是高度择优取向, 在相变过程中产生形状记忆效应; 变体2则是自协作的, 在相变过程中不产生形状记忆效应。显然两部分变体的相对比例与合金类型、晶粒大小以及“训练”方法有关。在我们所用试样中, 择优取向变体的相变温度为:  $M'_s = 306\text{K}$ ,  $M'_f = 298.2\text{K}$ ,  $A'_s = 307.2\text{K}$ , 而  $A'_f = 311.4\text{K}$ , 自协作变体相变温度为:  $M''_s = 303\text{K}$ ,  $M''_f = 291.6\text{K}$ ,  $A''_s = 301.2\text{K}$  和  $A''_f = 309\text{K}$ , 择优取向变体占总变体体积的65%。由于择优取向变体与形状变化有关, 因而也“优先地”受外应力的作用。当形状记忆材料受外力作用, 形状记忆应变被压抑时, 相应的相变也就停止, 但是另一部分相变即自协作相变仍然可以发生, 并且其特征温度几乎不受应力的影响(见图1)。

热弹性马氏体相变是一级相变, 因此相变过程或变体择优长大均可视为相界面的运动。在正向变温转变时, 界面向母相推移, 母相与马氏体相之间的化学自由能差  $\Delta G_{ch}$  提供相变或界面运动的驱动力。与此同时, 相变阻力也逐步增长, 相变阻力包括因体积变化产生的弹性应变能  $\Delta G_{el}$ , 以及界面运动时消耗的摩擦功  $\Delta G_f$ 。在每一温度下, 相变驱动力与相变阻力局部平衡, Olson和Cohen已证明<sup>[7]</sup>

$$-\Delta G_{ch} + 2\Delta G_{el} = -\Delta G_f \quad \text{on cooling} \quad (2)$$

$$\Delta G_{ch} + 2\Delta G_{el} = \Delta G_f \quad \text{on heating} \quad (3)$$

式中各  $\Delta G$  值均指每摩尔材料的自由能变化, 并取绝对值。  $\Delta G_{el}$  是贮藏的弹性应变能。正向相变时贮藏的  $\Delta G_{el}$ , 在反向时被释放。因此  $\Delta G_{el}$  对相变的平衡温度产生实质影响。  $\Delta G_f$  是不可逆的能量耗散并导致相变滞后。

如上分析, 对形状记忆材料,  $\Delta G_{el}$  应由2部份组成, 即

$$\Delta G_{el} = \Delta G_{el}(1) + \Delta G_{el}(2) \quad (4)$$

其中  $\Delta G_{el}(1)$ ,  $\Delta G_{el}(2)$  分别为择优取向界面和自协作界面的弹性应变能。由于择优取向, 变体的界面面积减少, 因而预期  $\Delta G_{el}(1) < \Delta G_{el}(2)$ <sup>[8]</sup>。根据热力学关系(2)和(3), 择优取向变体的相变平衡温度高于自协作变体。因而实验测得形状记忆材料的  $\Delta L \sim T$  回线均位于  $\Delta R \sim T$  回线的高温侧(见图1及文献[3])虽然这里的  $\Delta R \sim T$  回线实际上是2类变体相变的综合。

其次, 考虑在压力  $F$  作用下的相变。在我们实验条件下, 压力  $F$  对正向相变有促进作用而对反向相变有约束作用。由于在不同  $F$  作用时,  $\Delta L \sim T$  回线的热滞  $\Delta T_h$  只有少量的下降(见图4), 所以可认为  $\Delta G_f$  不变。因而界面平衡方程(2)、(3)应有如下形式

$$-\Delta G_{ch} - F\Delta L + 2\Delta G_{el} = -\Delta G_f \quad \text{on cooling} \quad (5)$$

$$\Delta G_{ch} - F\Delta L + 2\Delta G_{el} = \Delta G_f \quad \text{on heating} \quad (6)$$

( $F\Delta L$ ) 项的作用是提高相变平衡温度, 因而随着  $F$  的增大,  $\Delta L \sim T$  回线逐步向高温方向移动(见图4)。此外, 由  $\Delta T_h$  表示的热滞并无显著的变化, 表明在不同  $F$  的作用下, 摩擦功或界面运动的动力学性质无太大的变化。

综上所述, 可得如下结论:

(1) 双程形状记忆材料的马氏体变体(或相界面)可分为2类,即择优取向变体(或取向界面)和自协作变体(或自协作界面)。宏观形状记忆效应则仅由取向变体的相变提供。

(2) 取向界面对外应力十分敏感。外加应力可以促进或抑制择优取向界面的运动,因而抑制形状记忆应变;但外应力对自协作界面运动无重大影响。

(3) 择优取向变体有较少的相界面积和相变弹性应变能,因而择优取向变体的相变平衡温度高于自协作变体的相变平衡温度。

### 参 考 文 献

- 1 Danstan P S, Kennon N F, Middleton L A *et al.* *J Mater Sci*, 1986, 21:1637
- 2 Kettly C, Kennon N F, Dunne D P. *Proc Inter Symp (SMA-86)*, China, Academic, Beijing, 1986. 89
- 3 LuLi, Aernoudt K, Deleay L. *Scripta Metal*, 1988, 22:1435
- 4 Lin G M, Zhang J X, Siu G G. *Scripta Metal & Mater*, 1990, 24:1587
- 5 林光明, 黄元士, 张进修. *金属学报*, 1989, 25:A400
- 6 Jardine A P. *J Mater Sci*, 1989, 24:2587
- 7 Olson G B, Cohen M. *Scripta Metal*, 1975, 9:1247; 1977, 11:345
- 8 Salzbrenner R J, Cohen M. *Acta Metal*, 1979, 27:739

## Study of Two Types of Interface in Shape Memory Materials

*Lin Guangming\* Huang Yuanshi Zhang Jinxiu Huang Qinzhu*

**Abstract** In shape memory alloys exhibiting two-way shape memory effect (TWSM), the martensitic variants (or phase interface) may be classified into preferred orientational variant and accommodating variant. Measurements of electrical resistivity, memory recovery strain and in-situ X-ray diffraction show that the TWSM is caused only by the motion of orientated variants and the transformation temperature of the orientated variant are higher than those of the accommodating variant. The proportion of the two types of variant depends on the alloy species, training process etc. For the Cu-Zn-Al memory alloy used in our investigation, the volume fraction of the preferred orientational variant is about 65%. Applied stress may promote or restrain the motion of orientated interface, thereby affecting the shape recovery temperature, but the stress has no significant effect on the motion of the accommodating interfaces.

**Keywords** shape memory alloy, martensitic variant, phase interface, constrained heating

\* Department of Physics, Zhongshan University