

速动双程形状记忆效应

林光明 张进修 黄清珠

(物理学系) (测试中心)

摘 要

利用自行设计的实验装置,在铜基记忆合金中获得速动的双程形状记忆效应。该效应的特征是马氏体相变开始温度几乎等于相变结束温度即 $M_s = M_f$, $A_s = A_f$, 热滞回线是一个矩形。原位电阻和X光衍射测试结果表明,速动形状记忆效应是来自于材料的速动热弹性马氏体相变。

关键词 形状记忆合金, 速动形状记忆效应, 热弹性马氏体相变, 速动相变

1 引 言

自70年代以来,对形状记忆合金的相变和形状记忆效应已有广泛的研究^[1]。随着成分和热处理不同,记忆合金在室温附近经历由母相至马氏体相的热弹性马氏体相变。经过适当的热机械处理(训练)后,这种相变可提供显著的双程形状记忆效应(TWSM)。通常热弹性马氏体相变可由温度和应力诱导,所以其相变速率及形状记忆应变速率由温度变化率 \dot{T} 及应力变化率 $\dot{\sigma}$ 决定。虽然相变及记忆效应对温度和应力有较快的响应,但在实际情况下, \dot{T} 及 $\dot{\sigma}$ 都不会很大。因此迄今所研究和获得的都是缓动热弹性马氏体相变和缓动形状记忆效应。

从实用上,常常要求提高形状记忆合金元件动作速度。本文介绍在Cu-Zn-Al合金中获得速动双程形状记忆效应和速动热弹性马氏体相变的实验结果,所采用的实验原理原则上适用于其它形状记忆合金。

2 实验方法

研究用的试样是具有双程形状记忆效应的Cu-Zn-Al合金弹簧件。弹簧是由直径 $d = 2\text{mm}$ 的Cu-24.5Zn-9.0Al(at%)合金丝绕制而成并经过双程形状记忆训练处理。弹簧内径10mm,外径14mm,平均直径 $\bar{D} = 12\text{mm}$,有效圈数 $n = 7$,原始长度 $L_0 = 20\text{mm}$ 。

弹簧试样在30~60°C的温度范围内具有稳定的TWSM效应:温度升高,弹簧伸长;温度下降,弹簧缩短,总的TWSM量 $\Delta L_0 = 12.5\text{mm}$ 。

本文1989年7月5日收到

●国家自然科学基金资助项目

为了获得速动的TWSM效应,采用图1 的实验装置^[2]。随着温度的变化, 弹簧试样 1 的长度可逆地伸长和缩短, 通过连杆 2 带动衔铁上下运动。调节位于衔铁上下二端的小电磁铁 4 的位置, 可以随意选择输出变形量 Δl 和工作温度范围。电磁铁对衔铁产生吸引力 F , 当温度变化弹簧长度改变时, 吸引力 F 会阻碍或促进变形; 当弹簧变形带动衔铁离开电磁铁时 (例如在变形开始时候) 吸力 F 阻碍弹簧变形; 当弹簧变形使衔铁接近电磁铁时 (例如在变形结束时候) 吸力 F 促进变形。由于吸力 F 随衔铁 离开电磁铁 的距离增大而迅速下降, 所以变形一旦发生后便可在接近自由状态下继续进行。调节电磁铁的供电电流可以改变 F 的大小, 因而可以研究在不同 F 作用下一个TWSM弹簧的动作特性。

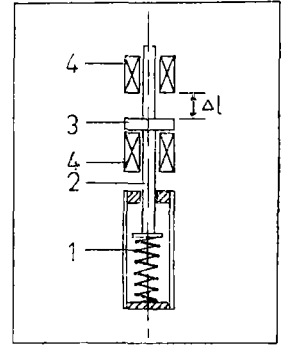


图 1 实验装置原理图

- 1. 试样, 2. 连杆,
- 3. 衔铁, 4. 电磁铁

Fig.1 The schematic drawing of experimental configuration
1. specimen,
2. connection rod,
3. armature,
4. electromagnet

采用自行设计安装的变形—电阻—温度测试仪自动同步记录变温过程中弹簧试样变形 (记忆) 量 ΔL 和电阻变化 ΔR 曲线即 $\Delta L-T$ 及 $\Delta R-T$ 曲线。变形量 ΔL , 电阻变化 ΔR 及温度 T 分别由 SW-I 型微位移计, SW-II 型数字微欧计和热电偶检测, 然后输入到高精度 X-Y 记录仪 (3086 型) 上记录。利用水浴加热和冷却试样, 在整个实验过程中温度变化率 $T' \approx 5^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

还用 X 射线衍射测定相变过程材料晶体结构的变化。X 射线衍射在 D/MAX3A 衍射仪 (日本, Rigaku) 上进行, 扫描速度 $2^\circ/\text{min}$, CuK_2 辐射, 用冷热风冷却和加热试样。

3 实验结果

3.1 速动双程形状记忆效应

图 2 是 TWSM 弹簧试样在自由状态下的原始 $\Delta L-T$ 和 $\Delta R-T$ 曲线。在 $30 \sim 60^\circ\text{C}$ 的温度范围内发生可逆的热弹性马氏体相变并提供 $\Delta L_0 = 12.5\text{mm}$ 的 TWSM 效应。由 $\Delta L-T$ 及 $\Delta R-T$ 曲线综合确定的相变临界温度为: 降温马氏体相变开始温度 $M_s = 42^\circ\text{C}$, 马氏体相变结束温度 $M_f = 34^\circ\text{C}$; 升温相变开始温度 $A_s = 43^\circ\text{C}$, 结束温度 $A_f = 47^\circ\text{C}$ 。

图 3 是利用图 1 装置获得的一组 $\Delta L-T$ 和 $\Delta R-T$ 曲线。实验中调整电磁铁位置, 使工作温度位于图 2 曲线的高温侧, 输出变形量限于 $\Delta l = 5\text{mm}$ 。每次测定之前, 均在 $30 \sim 60^\circ\text{C}$ 范围内全循环使相变稳定, 然后给定 F 值从低温开始测量。

$F = 0$ 的 $\Delta L-T$ 曲线 (图 3a) 表示了一般 TWSM 弹簧不完全热循环的变形特性。由于是部分温区热循环, 热滞回线比图 2 的狭窄, 变形随温度变化接近线性关系。随着 F 的增大 (图 3b, c) 倾斜的热滞回线逐渐竖直, 降温时变形开始温度 T_f 随 F 增大而下降, T_f' 则略为提高; 相反升温时变形开始温度 T_s' 随 F 增大而上升, T_s' 则略有降低。在 T_s , T_f 及 T_s' , T_f' 处均出现一段垂直的变形量 (h_1, h_2 及 h_1', h_2') 表明在该处产生一段变形速率与 T 无关的形状记忆效应, 即速动的形状记忆效应。

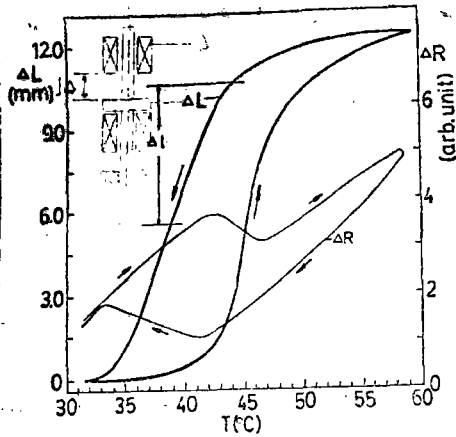


图2 TWSM 弹簧试样原始 $\Delta L-T$, $\Delta R-T$ 曲线

Fig.2 Curves of $\Delta L-T$ and $\Delta R-T$ in normal TWSM spring

图3d表示完全速动TWSM时的 $\Delta L-T$ 曲线, 这时 $T_s=T_f$, $T_s'=T_f'$, $h_1=h_1'=5\text{mm}$, 热滞回线成矩形。图4表示了 T_s , T_s' 及 h_1 , h_1' 等参数随 F 的变化关系。

3.2 速动热弹性马氏体相变

图3同时给出 $\Delta R-T$ 曲线形状随 F 的变化情况。 $F=0$ 时的 $\Delta R-T$ 曲线是一般Cu-Zn-Al合金中热弹性马氏体相变时的电阻变化曲线。随着 F 的增大, 在出现速动变形的同时, $\Delta R-T$ 曲线也产生一段电阻跃变(图3c, 3d), 这说明速动的形状记忆效应是与速动的热弹性马氏体相变相对应,

图5是升温发生完全速动形状记忆效应时的X射线衍射图。室温时材料处于马氏体状态, 并有少量母相(图5a)。随着温度升高, 马氏体逐渐转变为母相, 但由于约束力 F 的作用, 这种转变受到抑制。即使温度升高至 46°C , 这种转变仍极不完全(图5b)。一旦弹簧试样产生速动变形, 在同一温度处, 马氏体消失, 材料为全母相状态, 即发生速动的马氏体至母相的转变(图5c)。

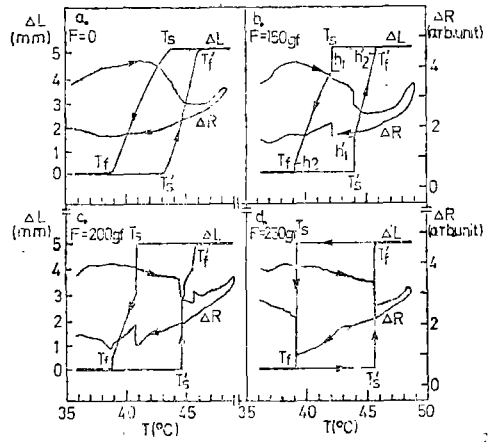


图3 约束力 F 对试样 $\Delta L-T$ 及 $\Delta R-T$ 曲线的影响 (a. $F=0$, b. $F=150\text{gf}$, c. $F=200\text{gf}$, d. $F=250\text{gf}$)

Fig.3 Effects of constraint stress F on curves of $\Delta L-T$ and $\Delta R-T$ (a. $F=0$, b. $F=150\text{gf}$, c. $F=200\text{gf}$, d. $F=250\text{gf}$)

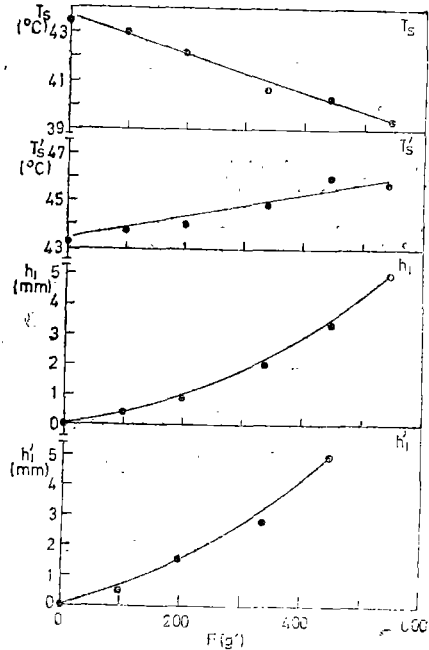


图4 约束力 F 对转变温度和速动位移量的影响
Fig.4 Effect of constraint stress F on transformation temperature T_s and snap-acting displacement h_1

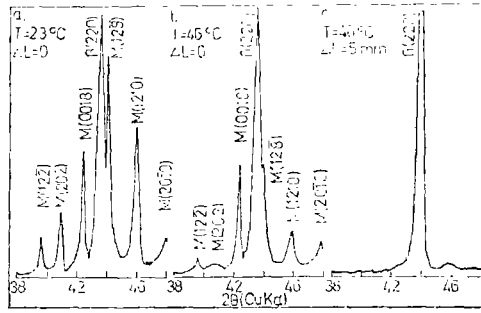


图5 速动相变时的 X 射线衍射图
Fig.5 X-ray diffraction spectrum of snap-acting martensitic transformation

4 讨论

一般情况下，热弹性马氏体相变驱动力 $\Delta G^{P \rightarrow M}$ 是温度与应力 σ 的函数^[1]， $\Delta G^{P \rightarrow M}$ 包括化学驱动力 $\Delta G_c^{P \rightarrow M}(T)$ 及应力提供的机械驱动力 $\Delta G_\sigma^{P \rightarrow M}$ 两部分，即

$$\Delta G^{P \rightarrow M}(T, \sigma) = \Delta G_c^{P \rightarrow M}(T) + \Delta G_\sigma^{P \rightarrow M} \quad (1)$$

由于相变变体的切变方向可随外加应力而择优取向，所以(1)式中 $\Delta G_\sigma^{P \rightarrow M}$ 项恒为正值，与应力方向无关。所以外应力总是起着诱导相变，使 M_s 温度提高的作用。

但在已经具有 TWSM 效应的材料中，由于相变变体经过训练处理之后，其生长（切变）方向已被确定，所以外应力对相变的影响即 $\Delta G_\sigma^{P \rightarrow M}$ 项的符号应与应力方向有关。温度变化时 TWSM 弹簧试样的变形方向是相变变体切变方向的宏观体现，所以约束力 F 对弹簧材料相变驱动力的影响应由 F 的方向与弹簧变形方向的关系确定：当二者方向一致时（例如在 T_f, T_f' 处），总的相变驱动力 $\Delta G(T, F) = \Delta G_c(T) + \Delta G(F)$ ；当二者方向相反时（例如在 T_s 及 T_s' 处）， $\Delta G(T, F) = \Delta G_c(T) - \Delta G(F)$ 。若考虑降温开始发生母相至马氏体相变的情况，由于 F 的作用方向总与弹簧变形方向相反，所以总的相变驱动力比无约束力 F 时减少。为使相变发生，需要附加的化学驱动力 δG_c ，因此开始相变温度 T_s 随 F 的增加而下降，升温时 T_s' 则升高（图 4）。一旦 δG_c 足以克服约束力 F 产生的约束驱动力 $\Delta G(F)$ 时，相变便可发生。随着衔铁离开电磁铁，吸力 F 迅速减少，贮存在弹簧试样的相变驱动力 δG_c 迅速释放，成为相变的动力。由于 δG_c 释放速率与 \dot{T} 无关，仅与装置或元件惯性有关，因而得到与 \dot{T} 无关的速动相变和速动 TWSM 效应。

图 6 表示了发生降温速动相变时的热力学原理。图中 T_0 和 M_s 表示无应力作用下一个 TWSM 元件的相变平衡温度 ($T_0 = \frac{1}{2}(M_s + A_f)$) 和马氏体相变开始温度； $T_0(\sigma)$ 和 T_s 则表示有约束应力时的相变平衡温度和相变开始温度。 ΔG_R 为马氏体相变临界驱动力， ΔG_R 不随

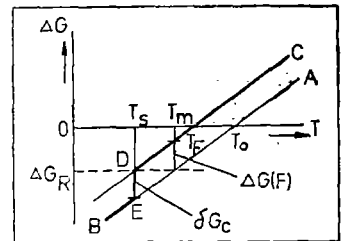


图6 速动相变热力学原理
Fig.6 Thermodynamics of snap-acting martensitic transformation

温度和应力改变^[1]。无约束力时,相变沿一般的 AB 途径进行。在有约束应力时,由于应力约束作用,整个 ΔG 曲线提高了一段 $\Delta G(F)$, 相变则沿 CDEB 途径进行,在 DE 处 ΔG 发生跃变,相应于速动相变。因此速动相变的热力学条件是提供一个释放速率与 T 无关的而仅由元件惯性决定的相变驱动力。

5 结 论

①应力对具有 TWSM 效应材料相变驱动力的贡献与应力和材料相变变体切变方向的关系有关。

②利用应力对 TWSM 材料相变驱动力的制约作用,可以获得速动的热弹性马氏体相变和速动的形状记忆效应。

③速动相变的原理是贮存于材料内的相变驱动力快速释放。

参 考 文 献

- [1] Otsuka K et al., *International Metals Reviews*, 31(1986), 93
 [2] 林光明等, 实用新型发明专利, №87214828(1988)

Snap-Action Two Way Shape Memory Effect

Lin Guangming* Zhang Jinxiu Huang Qinzhu

Abstract

Snap-action two way shape memory effect in Cu alloy can be obtained by using the design previously proposed by the authors. The essential characteristics of effect are that the starting temperature of martensitic phase transformation equals almost that of the finishing temperature and that the hysteresis is a rectangle. The measurements of electric resistivity in situ and X-ray diffraction show that the snap-acting two way shape memory effect originates from the snap-acting martensitic phase transformation. The described fundamental and the experimental method should be applicable to all shape memory alloys.

Keywords shape memory alloy, snap-acting shape memory effect, martensitic transformation, snap-acting transformation

◆ Department of Physics