

NiTi合金双程形状记忆“训练” 机理的研究

罗来忠 张进修

(物理学系 材料科学研究所)

摘要

本文通过对未经训练和已经充分训练的量Ni—49.7 at%Ti合金在相变过程中电阻,内耗,模量以及相变应变的原位测量和对比,证实了该合金经充分训练可由I/C(无公度/公度)转变提供完全可逆的双程形状记忆效应.研究了该合金在双程形状记忆训练过程电阻及相变阻力的变化.结果表明,双程形状记忆效应的训练过程,实际上就是在温度及应力的复合作用下, I/C相变逐渐被诱导、总的相变阻力下降并趋于稳定的过程.在训练过程中,高相变阻力的过程逐渐被抑止,而低相变阻力的过程逐渐发展并成为主要过程,因此使相变过程变得完全可逆,正反相变均按阻力最小的惯习面进行,试样即具有双程形状记忆效应.

关键词 NiTi合金, 双程形状记忆, 训练工艺, 相变阻力, I/C转变

一、引言

形状记忆效应已在很多具有热弹性马氏体相变的合金中发现。^[1,2]其基本过程可以描述为:冷却时热弹性地形成许多取向不同的马氏体变体,在外应力作用下,这些取向不同的马氏体变体通过自协作变形合并成单变体(当变形量较大时)或择优取向的变体(变形量较小时);在以后的升温过程中,单变体或择优取向变体经由原来的惯习面转变成“单变体”母相,因此,试样能回复至母相原来的形状.除了以上的单程(记住母相)形状记忆效应之外,形状记忆合金还可具有双程形状记忆效应,即合金能同时记住它在母相状态以及马氏体状态时的形状.但双程形状记忆效应一定要通过适当的“训练”过程才能得到,因此,双程形状记忆效应要比单程复杂许多.

基本的双程形状记忆训练方法有两种,即应力诱导马氏体相变训练法(SIM)和形状

记忆训练法(SME)^[3]。SIM训练法的工艺过程为:试样在 M_s 点(马氏体相变开始的温度)与 M_d 点(应力能诱导产生马氏体的温度上限)之间反复形变至给定形状以产生可逆的应力诱发马氏体,每次加、卸应力之后,SIM逆转变为原来形状的母亲相,因此记住了母相的形状,而经训练后试样中储存的内应力将对相变过程所通过的惯习面起选择作用,使冷却过程中母相均通过既定的惯习面形成单一取向或择优取向马氏体变体,因此试样在以后的热循环中亦能记住它在马氏体态的形状。SME训练法是先将母相冷却转变成马氏体多变体,再在 M_f 点以下温度变形至给定形状而形成单变体或择优取向变体,然后加热逆转变使试样回复成母相的形状,此过程反复多次后即可使试样预应力化,此时,聚集在试样中的内应力使冷却过程中进行的马氏体转变按特定的惯习面进行,因此试样获得了双程形状记忆效应。

除了上述两种基本训练方法外,还有将二者结合在一起的结合训练^[3]以及约束时效法^[4,5]。后者是通过固溶处理后固定形状进行时效,以获得择优分布的沉淀物并强制马氏体相变以既定惯习面进行来记住马氏体时形状的方法。如果试样中的成份十分接近等原子比,则约束时效法并不一定有效。

NiTi合金是最重要的实用形状记忆材料,因此,对它的相变特征和性能已进行了大量的研究。近年来已经确认,^[6]在近等原子比的NiTi形状记忆合金中发生的相变过程如下:在冷却过程中可依次发生如下相变, $B2$ 母相(P) \rightarrow 非公度相I \rightarrow 公度相(C) \rightarrow 马氏体相(M);升温过程中则可能依次发生 $M\rightarrow C\rightarrow I\rightarrow P$ 的转变。其中的P/I转变是二级相变,其他均为一级相变。由于C相是一种沿I相(111)方向拉长的菱形结构(Rhombohedral Phase),所以文献中又将C相称为R相。由于试样中内应力状态的改变, C_s (降温时产生I/C转变的温度), M_s 也会改变,因此,以上相变过程也并非全部都发生,而且降温过程出现的相变,在升温过程也不一定完全可逆。因此NiTi试样中发生哪些的相变,还与试样的热机械历史有关。

H. Ling 等曾对NiTi合金中I/C转变对形状记忆的贡献进行了研究^[7]他们把NiTi合金的单程形状记忆过程分为两个阶段,总记忆量中约三分之一部份由R相畴的长大或再取向提供,其余三分之二左右则由马氏体相变提供。但他们的工作未涉及双程形状记忆和训练过程。文献^[5]虽然讨论了R相变对双程形状记忆的贡献,但在试样中的R相变与M相变是同时对形状记忆作出贡献的。目前对形状记忆机理的研究在相变晶体学及晶体缺陷的作用等方面已取得一定进展,但双程记忆过程实质上是在温度与应力的复合作用下,热弹性马氏体相变中相界面和畴界面的定向运动过程。因此从相变中界面动力学的角度来研究形状记忆以及训练机理是一种新的尝试,可望能进一步揭示训练过程的本质。本文的目的就是从这一观点出发,通过分析双程形状记忆过程中内耗、模量、电阻和相变应变量的变化以及训练过程中电阻的变化,对双程形状记忆机理以及训练过程的实质进行探讨。

二、实验方法和试样

测量形状记忆过程中内耗、模量和电阻的变化是在倒扭摆上进行的。双程形状记忆

过程中相变应变量(即形状变化)的相对变化用扭摆的零点漂移(切变)来量度^[8]。

原始试样是北京有色研究院提供的温拉Ni—49.7at%Ti丝材,直径为1.6毫米。“充分”退火试样的热处理规范为:温拉后于500℃保温1小时炉冷。部分退火试样是将温拉丝材冷轧成厚度为0.2毫米的薄带后,于500℃保温1小时炉冷。以上两种试样在室温时均为M相。部份试样进行了SME训练,以获得可逆的双程形状记忆效应,训练时采用了拉伸变形($\epsilon = 5\%$)。

三、实验结果与分析

1. 充分退火试样的实验结果

图1所示为温拉NiTi丝状试样($\phi 1.6mm$)经500℃保温1小时炉冷(相当于较充分的退火)后在倒扭摆上的测量结果。测量时的变温速率 $\dot{T} = 6^\circ C/min$,测量频率 $f \sim 1Hz$ 。其中图1a是试样在变温过程中电阻随温度的变化曲线,在升降温过程中都无反常变化,可见这里发生的是正反马氏体相变^[9]。图1b为切变模量(f^2)在马氏体相变过程中的相对变化,图1c为相应于正反马氏体相变的内耗峰。升温时内耗峰温约为100℃,与 $\Delta R - T$ 曲线的上升最陡处对应的很好,而降温内耗峰处在54℃左右,与 $\Delta R - T$ 曲线及 $f^2 - T$ 曲线亦有类似的对应关系。

2. 部分退火试样的实验结果

为了得到部分退火的NiTi试样,将经600℃以上温拉后的线材($\phi 1.6mm$)经中间退火后冷轧成厚度为0.2mm的片状试样,再在500℃保温1小时后炉冷。图2给出了部分退火NiTi试样在升降温过程中的内耗、模量及电阻变化曲线($\dot{T} = 1K/min$)由图中的电阻变化曲线可见,当降温至65℃左右时电阻出现反常上升,对应于P/I转变,继续降温时产生对应于I/C转变的内耗峰和模量极小值;当温度进一步降低时,电阻曲线开始下降并出现对应于R相转变为马氏体M相的内耗峰(有时亦可观测到相应的模量极小值)。升温时无电阻反常现象出现,而且

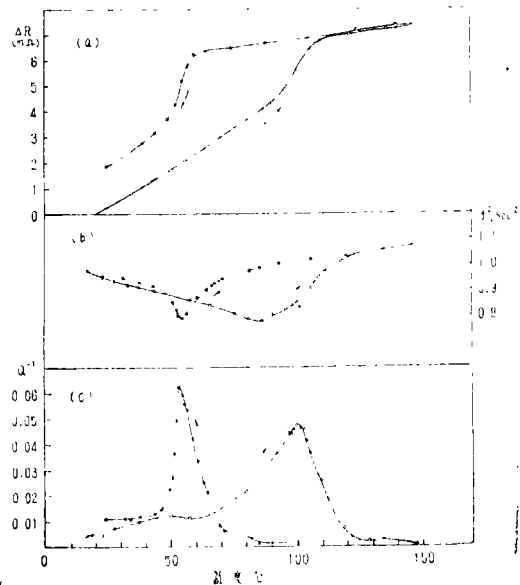


图1 温拉Ni—49.7at%Ti线状试样($\phi 1.6mm$)经500℃保温一小时炉冷后的测量结果, a.电阻(ΔR)—温度(T)曲线, b.模量(f^2)—温度(T)曲线, c.内耗(Q^{-1})—温度(T)曲线
($\dot{T} = 6K/min, f_0 \sim Hz$)

Fig.1 The plots of resistance change (a) modulus (b) and internal friction (c) vs. temperature for a wire-specimen ($\phi 1.6mm$), ($\dot{T} = 6K/min$)

只有一个较宽散的内耗峰和模量极小。这一结果说明,当试样中存在由于部分退火而残存的均匀内应力场时,降温过程比较容易出现I/C转变和C/M转变,而升温时则只由M直接转变为P相(母相)。升、降过程进行的相变过程不可逆。

3. 经充分训练后试样的实验结果

图3给出了图1所用试样经充分SME训练后的测量结果。其中图3a所示为 $\Delta R - T$ 曲线,与充分退火及部分退火试样所得结果(图1,2)相比,在相同的温度范围内(0—150°C),充分训练后的试样在升温过程中基本上只出现I/C转变所引起的电阻反常变化,而无明显的由C/M转变引起的电阻下降。(继续降温至约-50°C时,电阻亦无明显下降)即是说在这一过程中基本上只发生可逆的I/C转变。图3b所示为I/C相变引起的内耗峰以及相应的模量极小值。为了考查这一相变的双程形状记忆效应,图3c给出了充分训练试样在相变过程中由相变切变引起的零点漂移 $\phi - T$ 曲线,由图可见这是一条闭合曲线。零点漂移曲线实际上反映的是试样在相变过程中的宏观形状变化(扭转变形),因为马氏体相变是通过切变的方式进行的。从图3c可以看出,试样具有双程形状记忆效应,且完全可逆。这就说明I/C转变能负载完全可逆的双程形状记忆效应。同样,在拉伸方向上亦观察到明显的可逆形变(即双程记忆)(图略)。

图3d所示为相变过程的DSC曲线(DSC-2C, PERKIN-ELMER)。由图可以看出,升温时吸热峰左侧、降温时放热峰左侧都出现一个小台阶,说明有另一附加的相变过程(即M/C相变)迭加在主相变过程(I/C)上。这与前面所述结果是一致的。从DSC曲线上也亦可以看出, M/C相变所占的份量相对于I/C相变来说是很小的,这也说明了在本实验中对双程形状记忆效应起主要作用的是I/C相变。

4. SME训练过程的电阻变化

为了考查SME训练过程中试样内部的变化,我们测量了充分退火试样经不同训练次数(N)后在变温过程中的 $\Delta R - T$ 曲线(图4)(试样为自由状态)。当N=0时(曲线

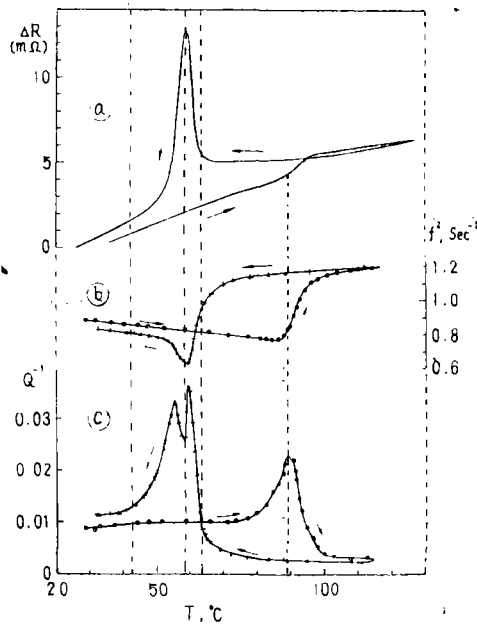


图2 冷轧片状试样(厚度0.2mm)经500°C保温一小时炉冷后的测量结果;

a. $\Delta R - T$ 曲线; b. $f^2 - T$ 曲线; c. $Q^{-1} - T$ 曲线。

($\dot{T} = 1K/min, f_0 \sim Hz$)

Fig.2 The same results for a plate specimen (thickness 0.2mm) a. $\Delta R - T$ curve; b. $f^2 - T$ curve; c. $Q^{-1} - T$ curve.

($\dot{T} = 1K/min$)

a), $\Delta R - T$ 曲线与图1所示相同; 当 $N = 3$ 时(曲线C), 在升降温过程中都出现明显的电阻反常, 说明这一过程中出现了I/C转变; 当 $N = 10$ 以后, 其 $\Delta R - T$ 曲线(曲线e)已趋于稳定, 并接近充分训练后的试样的 $\Delta R - T$ 曲线(图3a)。进一步的训练 $\Delta R - T$ 曲线无明显变化。

从训练过程中的电阻变化曲线可以看出, 在训练过程中发生的主要变化是: 随着训练过程的进行, 在原来发生M相变的温区内, I/C转变逐步被诱发, 并逐渐发展成主要相变过程; 马氏体相变(C/M)则退居次要地位。此时的I/C转变是可逆的, 提供可逆的双程形状记忆效应。

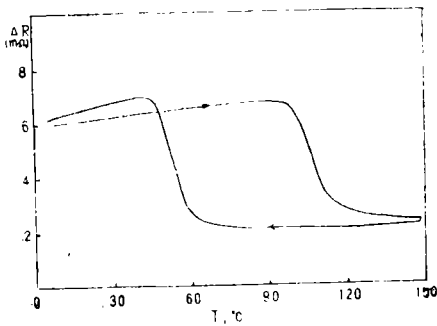


图3a 经充分SME训练后试样的电阻 - 温度曲线, ($\dot{T} = 5K/min$)

Fig.3a The curve of resistance change vs. temperature for fully trained specimen ($\dot{T} = 5K/min$)

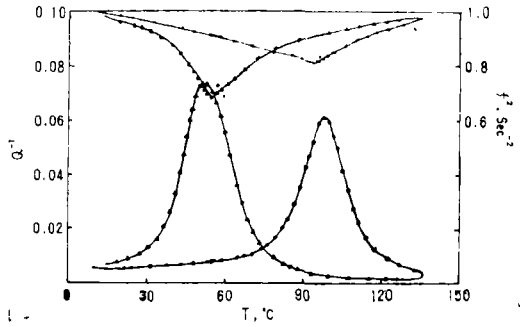


图3b 图3a试样的内耗 - 温度曲线 ($\dot{T} = 4K/min, f \sim 1Hz$)

Fig.3b The curves of $Q^{-1} - T$ and $f^2 - T$ for fully trained specimen ($\dot{T} = 4K/min$)

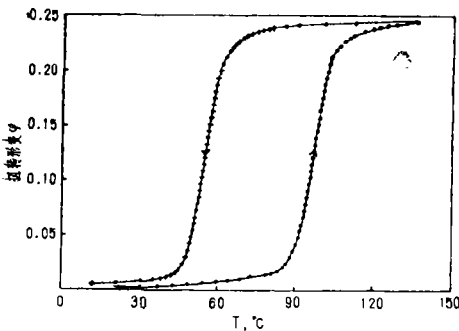


图3c 图3a试样的零点漂移(扭转变形) - 温度曲线 ($\dot{T} = 4K/min$)

Fig.3c The plot of torsion strain φ vs temperature T ($\dot{T} = 4K/min$) for fully trained specimen

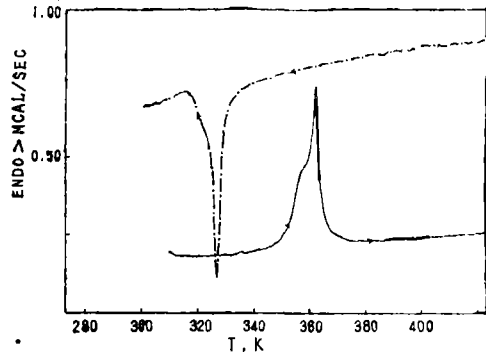


图3d DSC曲线 ($\dot{T} = 10K/min$)

Fig.3d DSC curve ($\dot{T} = 10K/min$)

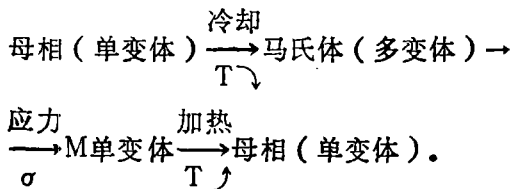
四、讨论

1. 出现双程形状记忆效应的条件

以上实验结果表明, SME 训练过程虽可使 Ni—49.7%Ti 试样诱发 I/C 转变, 但仍需十余次训练才能使试样发生可逆的 I/C 相变, 并具有稳定、可逆的双程形状记忆效应。如果训练不完全 (如 $N=3$), 此时试样在降温过程中将同时出现 I/C 相变及 C/M 相变, 在室温附近将同时存在 C 相和 M 相。在以后的单纯热循环中还可能继续诱发 I/C 转变并使 M_s 点下移^[9] (虽然没有 SME 训练那么有效)。这样, 在不同的热循环后, 试样中将具有体积比例不同的 C 相和 M 相, 这就使低温端的相状态不稳定。即使在降温过程中所有的 I

相均通过某一特定的惯习面转变成 C 相, 由于 C 相和 M 相的体积比发生了变化, 所以低温端的形状仍然会改变。只有充分训练至低温端完全为 C 相或 C 相与 M 相的体积分数不变时, 低温端的形状才不会发生变化。这样, 由于 I/C 相变可逆, 高、低温两端的状态稳定, 正反相变将按照唯一的可逆途径进行, 高低温两端的形状得以回复, 从而获得双程形状记忆效应。

单程形状记忆效应要求相变过程可逆, 但正反转变是不同的, 进行形状记忆的过程是不可逆的。冷却时热弹性地形成许多取向的马氏体变体, 在应力作用下合并成 M 单变体 (或择优取向的 M 变体), 而在加热过程中仅由 M 单变体直接转变为母相单变体。其变化过程可表示如下:



双程形状记忆效应不仅要求相变过程可逆, 进行形状记忆的过程亦要可逆。在温度与内应力的复合作用下, 由单一位向的母相 (或 I 相) 转变为单一位向的马氏体 (或 C 相), 升温时又以唯一的方式逆转变为母相单变体。双程形状记忆过程可表示为:

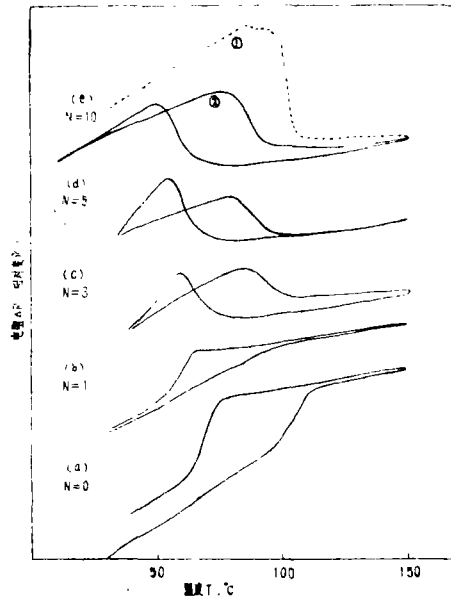
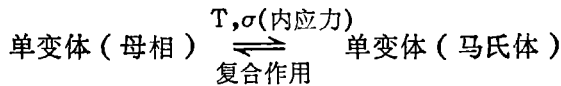


图4 试样在 SME 训练过程中的电阻变化曲线 (试样为自由状态)

其中曲线 e ①为第一次加热时的电阻变化, ②为随后热循环过程的电阻变化。

Fig.4 The variations of $\Delta R-T$ curve during the training processes

Curve (1) the first heating process after $N=10$, Curve (2) the following thermal cycles



2. 界面动力学结果

由于形状记忆效应与相变时的界面运动动力学过程密切相关, 利用界面动力学研究方法, 可以从动力学的角度对形状记忆效应的微观机理进行探讨。由界面动力学模型^[10], 通过测量双程形状记忆过程中的内耗(Q^{-1})、模量(f^2)、转变速率(dF/dT)及热焓(ΔH)等随温度的变化, 就可以由实验数据求得双程形状记忆过程中界面运动的动力学关系式以及相应的动力学参数(相变阻力 ΔG_R 等)。对未经训练试样, 当I/C、C/M相变同时出现时, 马氏体相变(P/M)的相变阻力 ΔG_R 约为 10 cal/mol 的数量级, I/C相变的 ΔG_R 约为 5 cal/mol 的数量级^[11]; 而当只有I/C相变时(充分训练试样), ΔG_R 约为 2 cal/mol 的量级^[11]。由此可见, I/C相变时的相变阻力比马氏体相变的要小, 而经训练后I/C相变的阻力又比退火试样降低了。

上述结果表明, 训练过程有使相变阻力下降的趋势。训练的目的在于使试样获得双程形状记忆效应并使其稳定而不随热循环改变。通过训练, 在试样内部建立起内应力场, 这种预先设计的应力有利于某一特定过程的进行而对其他过程起抑制作用。由于相界面运动阻力小的过程在动力学上有利, 将优于其他过程而发生, 相变阻力大的过程逐渐让位于阻力小的过程而被抑制。相变过程将在温度与应力的复合作用下只形成某一特定的单变体(或择优变体), 此单变体的界面运动具有最小的阻力, 所带来的不可逆能量损耗亦最小。这样, 相变时界面的运动方式完全确定、正反相变将按此特定的途径(即惯习面族中的某一特定的惯习面)可逆地进行, 从而获得双程形状记忆效应。

由于相界面运动的阻力主要来源于界面间的交互作用及界面与晶体缺陷的交互作用。试样经训练后, 产生了择优分布的晶体缺陷, 相变过程择优地进行, 形成某一特定的单变体, 这样就减弱了界面间的交互作用而使相变阻力下降。为使双程形状记忆效应稳定而不随热循环变化, 应尽量使相变阻力降为最低并使其稳定, 同时亦要避免其他不可逆过程(如位错等不可逆缺陷)的发生。训练过程的实质就是在温度与应力的复合作用下, 相变过程界面运动阻力下降并达到稳定, 使相变过程完全可逆地按照特定的途径进行。

3. 热滞后的影响

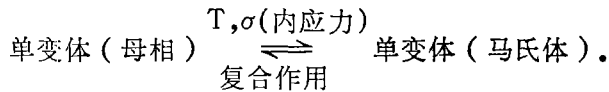
通过训练所获得的双程形状记忆效应虽然是由可逆I/C相变提供的, 但由于SME训练时所用的变形量太大($\epsilon \sim 5\%$), 超过了I/C转变所能负载的形变记忆量, 因此不可避免地出现少量的马氏体M相^[8], 因而存在一定的热滞后($\Delta T \sim 30^\circ\text{C}$)。这主要是由于马氏体相变的干扰而引起的。由训练过程可知, 降温时的I/C相变是在马氏体相变(C/M)前面逐渐诱发起来的, 而升温时的相变次序则相反。这样, 由马氏体相变的热滞后就导致I/C相变也存在较大的热滞后。如果I/C相变独立地进行而不经历马氏体相变过程, 则正反相变的热滞后可以很小^[12]。因此, 要想减小热滞后, 应适当减少SME训练时的变形量而使I/C相变独立地进行、使马氏体相变完全被抑制。

虽然变温过程中仍有部分马氏体相变(M/C)发生,但由图3a图与3c的对应关系可知,在双程形状记忆过程中起主导作用的是可逆I/C相变,马氏体相变(M/C)除对相变热滞后有较大影响外,对双程形状记忆效应的贡献相对来说是比较小的。

五、结 论

1、Ni—49.7at% Ti合金经SME训练后获得的双程形状记忆效应可由可逆I/C相变独立提供;

2、双程形状记忆效应训练过程的实质就是在温度与应力的复合作用下,使相变阻力降低并稳定,相变过程完全可逆地按特定途径进行的过程。相变阻力越小,双程形状记忆性能越佳。双程形状记忆过程可表示为:



参 考 文 献

- [1] T. Saburi, C. M. Wayman, et al., *Acta Met.*, 28 (1980), 1, 15.
- [2] K. Otsuka and K. Shimizu, *Intern. Metals Rev.*, 31 (1986), 93.
- [3] J. Perkins, *Met. Trans.*, 15A (1984), 313.
- [4] H. Funakuba, Shape Memory Alloy, *Industrial Books Co. Ltd.*, 1984, p83.
- [5] M. Nishida, et al., *Scripta Met.*, 18 (1984), 1293.
- T. Honma, *Proceedings of SMA-86, China Academic Publishers*, 1986, P83.
- [6] C. M. H. Huang, et al., *Phil. Mag.*, 47A (1983), 9;
- C. M. Wayman, *Pro. of SMA-86*, 1986, p.59.
- [7] H. C. Ling, et al., *Met. Trans.*, 12A (1981), 2101.
- [8] Luo Laizhong and Zhang Jinxiu, *Proceedings of SMA-86, China Academic Publishers*, 1986), P. 115.
- [9] 林光明, 李东阳, 中山大学学报(自然科学版), 1985, 4, 5.
- [10] 张进修, 李燮均, 中山大学学报(自然科学版), 1985, 2, 45.
- [11] Luo Laizhong and Zhang Jinxiu, *J. de Physique*, 46 (1985), C10-649.
- [12] Lin Guangmsng et al., *Proceeding of SMA-86, China Academic Publishers*, 1986 P.164.

A Study of Mechanism of the Two-way-shape-memory Training Process in a NiTi Alloy

Luo Laizhong Zhang Jinxiu

Abstract

The physical mechanism of the training process of TWSME has been studied in a Ni-49.7at%Ti alloy, by utilizing the measurements of electric resistance change, internal friction, elastic modulus and distortion strain for the fully trained specimen as well as un-trained specimen. It has been verified that a complete two way shape memory effect obtained through training process was provided by the I/C (incommensurate/commensurate) phase transformation in this alloy. The changes of electric resistance and resistant force of transformation have been studied and the essence of the training process is discussed. The substantive point of the training process is that under combined action of temperature and stress field, the I/C transformation is induced, the transformation resistant force tends to decrease and stabilize, making the transformation process reversible completely in a specific way. The specimen then possesses the two way shape memory effect.

Keywords NiTi alloy, Two way shape memory effect, Training process, Transformation resistant force, I/C phase transformation.