

NiTi合金中应力诱导无公度相/公度相可逆转变的研究

张进修 林光明 黄元士 林旭 江庆华

(中山大学 物理学系)

杨海波 邵自昌 洪伟卿

(上海钢铁研究所)

摘 要

在超弹性NiTi合金室温加载、卸载的应力循环过程中,在同一样试上同时测量了应变、模量、电阻率以及内耗随应力的变化,研究了应力循环周数对上述四个参数的影响。结果表明,在增加应力至应变为4%后卸载时,试样表现了完整的超弹性,即应力卸载至零时,应变完全回复到零,这说明全部应变都是由应力诱导的可逆相变提供的。在增加应力时,电阻率单调上升并变平,模量出现极小值而内耗出现极大值;减小应力时,上述过程滞后地出现。当试验温度远高于母相转变为无公度I相的温度 T_i 时,以及试验温度低于 M_f 点时,上述超弹性以及变载过程中出现的电阻、内耗及模量的变化特征均消失。将上述结果和NiTi合金在变温过程中电阻、内耗及模量的变化规律进行对比,以及对应力诱导循循环前后试样的X光衍射分析结果均表明,上述超弹性是由于NiTi合金中应力诱导的无公度相I/公度相C间的可逆转变所提供的。由于应力诱导I/C转变的可逆性,因此这一转变将对NiTi合金的双程形状记忆效应产生一定的影响。

研究了应力循环周数对可逆I/C转变的影响。

一、引 言

NiTi合金是目前性能最好并已实用化了的形状记忆合金。它在高温母相时为立方的B2结构,在低于马氏体点 M_s 时转变为畸变的B19结构马氏体相。通过适当的冷加工或热处理之后,在开始转变为马氏体相(M_s 点)之前,还存在有电阻和模量的反常以及内耗峰等现象出现,早期的文献曾认为这些现象是与马氏体相变有关的前期效应,并称之为预马氏体转变或R相变[1,2]。但1979年以来,已证明这些现象是一个独立于马氏体相变的过程。1983年,Hwang、Meichle、Salamon和Wayman等人利用电阻、电镜、

本文于1985年1月收到。

李江宏、罗来忠协助部分实验工作。

电子及中子衍射以及比热测量等方法对Ti50Ni47Fe3(均at%)试样进行了研究^[3],认为R相变分为两个阶段:(a)在温度高于 T_i 点时是B2结构的母相,在 T_i 点发生由B2转变为畸变立方相I的二级相变。此时电阻开始升高(T_i 就是电阻—温度曲线开始上升的切点)。I相是无公度相,在电子衍射图样正常斑点间的约1/3处出现“额外”的斑点。(b)温度进一步降低则发生无公度I相转变成菱形结构公度C相的一级相变。此时电阻继续上升,电阻—温度曲线上的拐点就对应于I/C转变的 C_s 点;C相电子衍射图样上的“额外”斑点处于准确的1/3处。这两个转变就是早期文献中称之为预马氏体的转变。此后,随着温度的进一步降低至 C_f 点,I相至C相的转变全部完成,电阻即基本保持不变,直到 M_s 点后电阻开始下降并发生马氏体转变成成为单斜结构的马氏体相。选择TiNiFe合金是由于Fe原子替代了部分Ni原子后使合金的 M_s 点下降并与I/C转变分开,因而更便于分别研究I/C转变和马氏体转变^[4]。

以往关于I/C转变的研究都是在变温过程中进行的,因此难于直接求得转变中的能量关系。应力能否诱导I/C转变,在这一转变过程中相界面的运动有什么特点,I/C转变是否完全可逆以及它对NiTi合金马氏体转变所具有的形状记忆效应有无影响等问题都值得进一步研究。

本文是利用热处理的方法将Ni51Ti49合金处理成超弹性状态,此时的 M_s 点要比 C_s 点低约30℃左右,因此能在略高于 T_i 点或 T_i 至 C_s 的温度范围内研究应力诱导的B2/I以及I/C转变。为了分辨出室温(26—28℃)下应力诱导产生的主要是C相还是M相,我们在同一试样上同时测量了应变—应力($\epsilon-\sigma$)、切变模量—应力($M-\sigma$)、电阻—应力($\rho-\sigma$)以及内耗—应力($Q^{-1}-\sigma$)曲线并研究了应力循环周数N对上述四种物理量随应力变化的影响。此外,作为对比试验,还对同类试样在85℃以及在 M_f 点以下的温度进行了拉伸及 M 、 ρ 、 Q^{-1} 的测量,并对应力循环前后的试样进行了X光衍射分析。所得结果表明,应力能诱导产生可逆的I/C转变。在所用的超弹性态的试样中,这一转变所能提供的相变应变约为3.2%。

二、实验方法和试样

实验是在改装了的北京1—5型金属材料拉力试验机上进行的,上下夹头与试验机绝缘后装上带有中间扭摆的线状试样^[5]。装在横摆杆上的条状永久磁铁水平振动时在—对互补的线圈中产生交变的感生电动势,用 $y-t$ 记录仪记下衰减振动曲线以计算内耗;用双电桥或四端电位法测量试样在形变过程中的电阻变化;用毫秒计或秒表来测量试样的扭转共振频率以计算试样切变模量的变化。

在计算电阻时采用下述公式来修正形变时由于长度和横截面积改变引起的电阻变化^[6]:

$$\Delta\rho/\rho_0 = \left(\frac{R}{R_0(1+\epsilon)^2} \right) - 1 \quad (1)$$

此处 R_0 是形变前的电阻值, R 是形变量为 ϵ 时的电阻值,因此(1)式所给出的是电阻率的相对变化值。采用下式计算并扣除尺寸因子变化后试样切变模量随形变量的相对变化值^[7]:

$$M/M_0 = f^2(1 + \epsilon)^3 / f_0^2 \tag{2}$$

此处 f_0 和 f 分别是应变为零及时 ϵ 的扭转共振频率。

所用试样是上海钢铁研究所生产的含Ni为51at%的NiTi合金丝，直径为0.8毫米。试样的最后热处理是500℃保温半小时空冷。

由于可对同一试样在不同的应力循环周次中同时测量 σ 、 ρ 、 M 以及 Q^{-1} 随应变的变化，因而避免了因试样状态的差异带来的数据的分散性，使所得结果具有很好的重复性和可比性。

三、实验结果

图1给出了超弹性态Ni51Ti49试样在升降温过程中的电阻—温度曲线。由图可见，在降温至约30℃之前，母相电阻随温度的下降而减小，此后则电阻开始升高，在-10℃处达到极大值后开始下降，然而一直到约-80℃时电阻曲线仍无变平的趋势；在此后的升温过程中，电阻始而上升，在约10℃处达到极大值后开始下降，但升温过程的电阻变化值要比降温时小许多。这一结果与文献[3]，[8]的报导相似。可见B2母相至无公度I相的二级相变发生在约30℃(T_I 点)， C_s 点在约20℃处，而 M_s 点在约-10℃处。

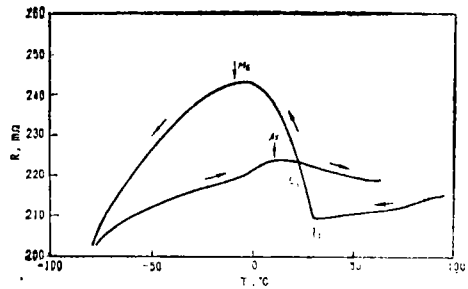


图1 超弹性NiTi合金的电阻—温度曲线

实验结果表明，试样的 T_I 点、 C_s 点及 M_s 点，对从500℃空冷的速度十分敏感，即使是同一炉热处理的试样也略有差异。因此，所得 T_I 点(约30℃)、 C_s 点(约20℃)、 M_s (约-10℃)对不同的试样均存在差别。对于 T_I 点及 C_s 点，误差约为±3℃；对 M_s 点误差约为±5℃。

图2至图5分别给出了超弹性Ni51Ti49试样在26.5—28.5℃以拉伸速度 $\dot{\epsilon} = 3.4 \times 10^{-5}$ /秒变形， N 分别为1、3、10时的 $\epsilon-\sigma$ 、 $M/M_0-\sigma$ 、 $\Delta\rho/\rho_0-\sigma$ 以及 $Q^{-1}-\sigma$ 曲线。图2表明：拉伸至应变约为4%后卸载至应力为零时，应变完全回复到零而形成回线，这说明在加载过程中由应力诱导发生的相变提供了所需的变形，而在卸载过程发生逆相变又使相变提供的应变在应力卸载至零时完全消失，所以试样表现了完全的超弹性。当应力循环至 $N = 10$ 时(每次的应变均约为4%)，试样仍保持超弹性，且随着 N 的增加，反映相变阻力的 $\sigma-\epsilon$ 回线面积减小。

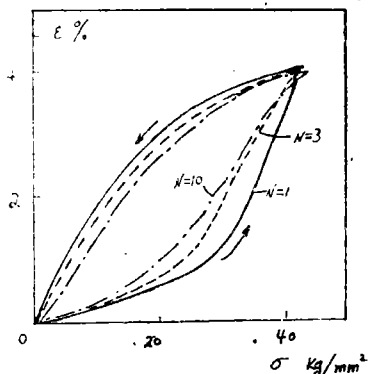


图2 超弹性NiTi合金在应力循环数 $N = 1, 3, 10$ 时的 $\epsilon-\sigma$ 回线
实验温度：26.5~28.5℃

图3表明，在加载和卸载过程中，TiNi试样的切变模量均经历一个极小值，而且随着 N 的增大，极小值越来越明显。除第一次加载时的极小值在较大应力处

($\sim 39\text{kg/mm}^2$)外,各次应力循环的 M/M_0 的极小值均处在 $22\text{--}26\text{kg/mm}^2$ 的应力范围,且卸载时的极小值总是滞后于加载时的极小值。加载时的极小值有随 N 的增加转向更小应力值的趋势。图3还表明,随着应力循环的进行,每次循环卸载至 σ 为零后的切变模量值都随 N 的增加而减小。

图4表明,随着应力的增加,电阻始而缓慢上升,继而加速上升最后又变缓甚至变平;但在卸载过程中,电阻的变化明显地滞后于加载过程,且卸载至应力为零时的电阻均大于该次应力循环前的电阻值。随着 N 的增大,每次卸载后的电阻值也增大(但电阻的增大值随 N 的增大而减小)。与图3所给出的模量变化一样,它们都表明:每次应力循环后试样内部均发生了变化,且经历了十次应力循环之后,试样仍未达到其稳定状态。下面将要讨论的X射线分析表明,试样在经历应力循环后残存的C相增多,因此引起了残存电阻的增加和模量的下降。

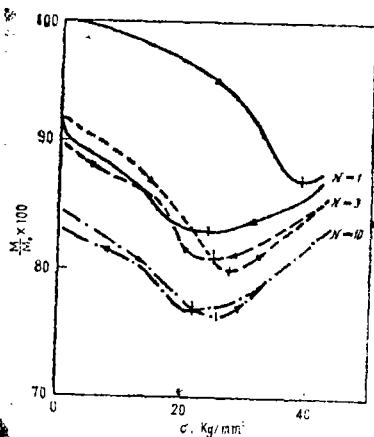


图3 超弹性NiTi合金在应力循环数 $N = 1, 3, 10$ 时的 $M/M_0-\sigma$ 曲线
实验温度: $26.5\sim 28.5^\circ\text{C}$

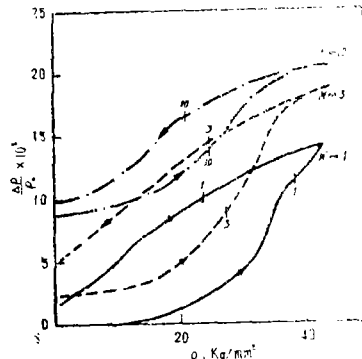


图4 超弹性NiTi合金在应力循环数 $N = 1, 3, 10$ 时的 $\Delta\rho/\rho_0-\sigma$ 曲线
实验温度: $26.5\sim 28.5^\circ\text{C}$

图5给出了在 $N = 1, 3, 10$ 时,各次应力循环过程中内耗的变化。在各次加载时,加载过程均出现内耗—应力峰(当 $N > 1$ 时,在第一个内耗峰之后还出现内耗的跳跃,图5未画出),随着 N 的增大,内耗峰移向更低应力处。卸载过程也出现内耗峰,不同 N 时的卸载内耗峰处的应力大体相同且均滞后于加载内耗峰;卸载峰过后还出现内耗平台。加、卸载过程的内耗峰高度及卸载过程内耗平台处的内耗值均随应力循环次数 N 的增加而增大。由图2所表明的相变阻力随

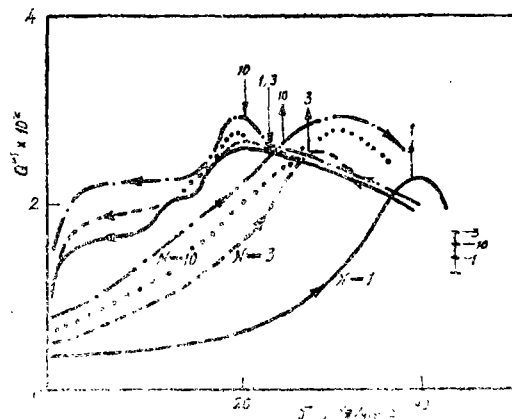


图5 超弹性NiTi合金在应力循环数 $N = 1, 3, 10$ 时的 $Q^{-1}-\sigma$ 曲线实验温度: $26.5\sim 28.5^\circ\text{C}$

N 的增大而减小 可以看出,内耗随 N 而增大是与相变阻力的减小相关的。图 5 还表明,每次应力循环卸载至零后,试样的残存内耗亦随 N 而增大。如果在变载过程中停止加载或卸载而保持应变不变,则内耗很快降低,这表明加载过程中的大内耗是应力诱导相变过程的特征内耗,相变过程一旦停止,这一特征内耗很快消失。

为了进一步证明图 2—图 5 所表明的应力循环过程中 M/M_c 、 $\Delta\rho/\rho_0$ 以及 Q^{-1} 的变化与应力诱导可逆相变有关,我们将同样热处理的 TiNi 超弹性试样在约 85 °C 进行了拉伸并同时测量其 $\sigma-e$ 和 $\Delta\rho/\rho_0-e$ 曲线,图 6 给出了测量结果。由图可见,其 $\sigma-e$ 曲线及 $\Delta\rho/\rho_0-e$ 曲线均与图 2 及图 4 大不相同, $\sigma-e$ 曲线不闭合,

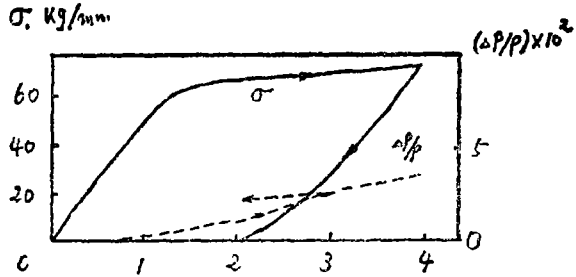


图 6 超弹性 NiTi 合金的 $\sigma-e$ 及 $\Delta\rho/\rho_0-e$ 曲线。实验温度: 85 °C

且电阻的变化趋势也与图 4 不同,这表明在加载过程中不会产生 I/C 可逆转变。

图 7 给出了 Ni50.3 Ti49.7 试样经 500 °C 退火后 ($M_s > 50^\circ\text{C}$) 于 24 °C 变形时的结果。由于该变形温度下试样基本上完成了马氏体转变,因此也不会有应力诱导相变发生,其 $\sigma-e$ 、 $\Delta\rho/\rho_0-e$ 曲线均与图 6 相似, $f-e$ 曲线也没有极小值。加载时内耗单调上升,卸载时内耗经历一个极大值,到卸载至应力为零时仍保持很高的内耗值 ($\sim 6 \times 10^2$)。由于在形变过程中没有相变化发生,所以所需的变形量主要由通常的范性形变(位错的运动)提供,但卸载过程的 $\sigma-e$ 曲线和 $Q^{-1}-e$ 、 $\Delta\rho/\rho_0-e$ 曲线表明。在马氏体畴界运动使应力状态下的“单畴”变成无应力时的多畴过程中, $\sigma-e$ 曲线会偏离线性并使卸载过程的电阻及内耗升高。

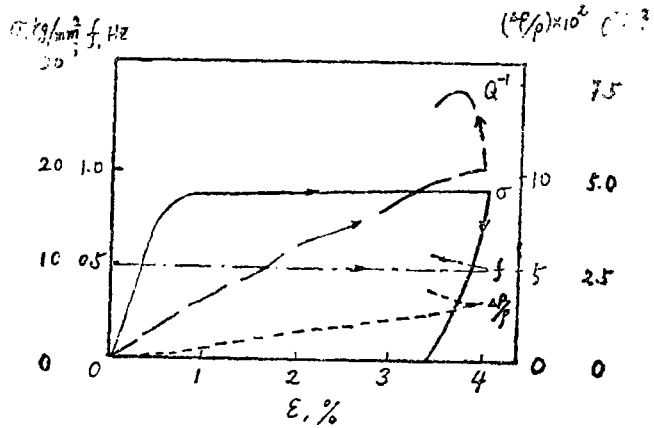


图 7 形状记忆态 NiTi 合金的 $\sigma-e$ 、 $\Delta\rho/\rho_0-e$ 、 $f-e$ 及 $Q^{-1}-e$ 曲线 ($M_s > 50^\circ\text{C}$, 实验温度 24 °C)

四、讨 论

1. 由于应力诱导相变过程中,新相的自由能可表示为 $G^* = G - \sigma e$ (此处 G 是无应力时的自由能, e 是相变导致的应变) ⁽⁹⁾, 因此,施加应力使新相的 G^* 减小至小于母相的自由能时就可由应力诱导产生新相。所以,加载过程类似于降温过程

产生的正相变过程,而卸载过程则类似于升温产生的滞后反相变,只要这一正反相变对于应力完全可逆,则试样将表现出完全的超弹性。图2至图5的实验温度为 $26.5^{\circ}\text{C}\sim 28.5^{\circ}\text{C}$,略低于母相至I相的转变点 T_1 ($\sim 30^{\circ}\text{C}$),因此应力将能诱导产生I/C转变并使电阻升高(图4)。

但是,超弹性的出现是否就意味着应力诱导相变是完全可逆的呢?为了回答这个问题,我们对应力循环前后的超弹性试样进行了X射线衍射分析,所用的仪器为理学D/max3A型衍射仪,图8给出了这一测量结果。在照相温度为 32°C 时,刚热处理好的超弹性试样中只出现B2衍射线, $d(110)=2.127\text{\AA}$;经 28°C 的应力循环并卸载至零后,该衍射线分裂成表征I相($d_I=2.144\text{\AA}$)及C相($d_C=2.10\text{\AA}$)的特征线,这一结果与变温循环的结果相同(林光明等)。随着应力循环次数 N 的增加,C相线的强度增大。这一结果与图4关于残存电阻随 N 而增大相符,表明 N 的增加使残存C相增加,所以残存电阻增加。

图8还表明,在应力循环后的试样中除出现I相及C相的特征线之外,还出现了马氏体相的特征线。这说明,在应力增加的过程中,实验温度虽比 M_s 点高出了约 35°C 以上,但仍可产生应力诱导的 $C\rightarrow M$ 转变而出现马氏体相^[10]。在卸载至应力为零的过程中,由于I/C相与B2相不能共存,所以马氏体相不能在存在I/C相的条件下直接转变为母相;而且由于反相变 $M\rightarrow I/C$ 的阻力,所以即使在应力为零的条件下也不发生 $M\rightarrow C/I$ 的转变^[11],因此将有少量马氏体残存于应力循环后的卸载试样中。这说明即使出现了完全的超弹性,也不能说明应力诱导相变具有完全的可逆性。

进一步的实验表明,只有当应力循环数 $N>15$ 之后,卸载后的电阻不再增加, M/M_0 也不再减小,即所有的 $\sigma-e$ 、 $\Delta\rho/\rho-e$ 、 M/M_0-e 及 $Q^{-1}-e$ 回线均完全重合。这说明卸载至应力为零后的状态不再改变(所含的C相及I相、M相比例不再变化),这时的应力诱导相变才是完全的I \rightleftharpoons C可逆转变,其超弹性应变才完全由I/C可逆转变来提供(李江宏、张进修)。

2. I/C转变是一级相变,因而两相能共存,并存在相界面。应力诱导的I \rightarrow C转变就是通过相界面由C相向I相的运动来完成的。在应力诱导产生的相界面单向运动的基础上施加一测量内耗的交变应力时,将在单向运动的相界面上叠加一个交变运动并因而产生一个正变于 e/ω (ω 为测量内耗所用的圆频率)的Maxwell型内耗峰,相界面运动所受的阻力越小,其动性越大,内耗就越大^[12]。图2表明, N 增大时,相界面的运动阻力减小,因此图5所给出的内耗峰及内耗平台均随 N 的增大而升高。每次卸载至零后的内耗值亦随 N 的增大而升高则可能是由于残存的C相增多以及总的I/C相界面面积增加和动性增加所引起的。当 $N>15$ 后,卸载后的内耗也保持不变。

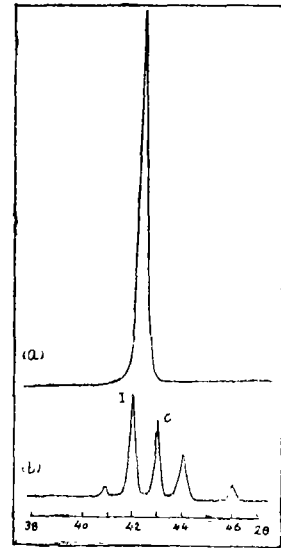


图8 (a)超弹性NiTi合金在热处理后的X光衍射结果
(b)超弹性NiTi合金在应力循环后的X光衍射结果

3. NiTi合金在变温I/C转变中出现模量的极小值^[13], 应力诱导的I/C转变亦出现模量的极小值(图3)。王业宁曾讨论过出现这一模量极小值的起因^[14], 认为可能是由转变时声子模的软化所引起(整体效应)或界面的运动所引起(局部效应)。从本文的实验结果来看, 由于卸载至零时的模量随N值的增加而减小, 亦即I/C界面的应力诱导运动使模量降低。因此, 一级相变中模量极小值的出现也可能与相界面的动性有关, 由于相界面的动性增大而使应力诱导产生的相界面运动距离增加并致使试样的刚性(模量)下降。这个问题很值得进一步研究和澄清。

4. 在变温过程中出现的B2→I或I/C转变通常都用三维电荷密度波的出现并引起传导电子总动能的减少来进行解释^[3]。由于在应力诱导I/C可逆转变中能很方便地测得转变过程的能量关系, 因此将为无公度/公度电荷密度波转变提供更为直接和有效的研究手段。

五、结 语

1. NiTi合金中, 应力诱导能产生可逆的I/C转变, 其相变阻力随应力循环周数的增加而降低。

2. 上述应力诱导I/C转变中出现模量的极小值和内耗的极大值, 我们认为这两个极值的出现均与I/C相界面的运动和动性特征有关。

3. 应力诱导I/C转变能为电荷密度波转变的研究提供更为直接和有效的实验手段。

参 考 文 献

- [1] A.Nagasawa, *J.Phys. Soc. Japan.*, 31 (1971), 136; 29(1970), 1386.
- [2] K.Otsuka et al, *J.A.P.*, 43(1972), 97.
- [3] C.M.Hwang et al., *Phil. Mag.*, 47A(1983), 9; 31; 177.
- [4] M.Matsumoto, T.Honoma, *New Aspects of Martensitic Transformations*, Ist JIM Int Sym Mart, Kobe (1976), Japan, P. 199.
- [5] 张进修、区广连、胡胤珣, *物理学报*, 29(1980), 354.
- [6] 李修宏、王运新, *中山大学学报(自然科学版)*, 1965, 2.
- [7] A.S.Nowick, B.Berry, *Anelastic Relaxation in Crystalline Solids*, Academic Press, 1972, P.28.
- [8] S.Miyzzaki et al., *J.de Physique*, 43(1982), C4-255.
- [9] F.Wollants et al., *Zeit Metallkunde* 70,(1979), 113.
- [10] H.Sakamoto et al, *Proc. ICOMAT-79*, Cambridge, 1979, P.633.
- [11] 刘盛炎、周小平, *武汉大学学报(自然科学版)*, 1982, 1, 30.
- [12] 张进修、李肇均, *中山大学学报(自然科学版)*, 1985, 2, 45.
- [13] 罗来忠、张进修, *ICIFAUS-8论文集*, 1985, Urbana, USA.
- [14] 王业宁, “马氏体相变和软模” 1982年固体物理讲座, 上海..

A Study of Stress-induced Reversible I/C Transition in NiTi Alloy

Zhang Jinxiu Lin Guangming Huang Yunshi Lin Xu Jiang Qinghua

(Department of Physics, Zhongshan University)

Yang Haibo Shao Zichang Hong Weiqing

(Institute of Iron and Steel Research of Shanghai)

Abstract

The internal friction Q^{-1} , modulus f^2 , resistance R and the strain ϵ of superelasticity Ni₅₁Ti₄₉ alloy in the process of stress-induced incommensurate/commensurate (I/C) transition was measured as a function of stress σ at room temperature. This NiTi samples possess superelasticity up to about 4% of strain which is provided completely with strain of stress-induced reversible I/C transition strain and this strain reverses zero when the stress is unloading to zero.

A minimum in the $f^2-\sigma$ curves and a peak in the $Q^{-1}-\sigma$ curves were observed for the first time during the loading process and a reversible change appears hysteretically in the unloading process. The comparison of these phenomena with athermal transition of I/C in NiTi and the results of X-ray diffraction of stress-cycled TiNi samples show that the superelasticity of NiTi alloy is provided completely with strain of stress-induced reversible I/C transition. The mobility of I/C phase interface was discussed.