

# 热循环对NiTi合金R相变及M相变行为的影响

林光明 李东阳  
(物理学系)

## 摘 要

测定了热循环过程NiTi合金的电阻—温度曲线；研究了热循环周数，温度和应力复合作用以及冷加工等因素对NiTi合金相变行为的影响。结果表明：热循环及应力均能促进R相变，改变马氏体转变温度。在升降温过程中进行了X光衍射研究。在高温时，合金具有B2结构，晶格常数 $a_0 = 3.01\text{\AA}$ 。随着温度下降，在R相变范围B2(110)衍射线逐步宽散，最后分裂为 $d = 2.144\text{\AA}$ (I)及 $d = 2.10\text{\AA}$ (R)的衍射峰，同时出现马氏体衍射线。在马氏体转变温度以下仍保留一定数量的I相和R相。由此估计降温相变过程为： $B2 \rightarrow I + R + M$ 。

## 一、前 言

NiTi合金是具有典型热弹性马氏体相变的合金，也是制造形状记忆元件的重要实用材料。对于它的相变行为已有很多的研究<sup>[1,2]</sup>。但关于NiTi合金相变中各相的晶体结构、相变过程以及各种工艺因素（如温度、应力、冷加工等）对相变行为的影响仍未有较明确的结果。特别是所谓“预马氏体”转变行为，更是近年来最令人感兴趣的课题。这种发生在马氏体转变前的相变，导致电阻升高，声速降低，弹性模量“软化”，出现内耗峰和比热峰<sup>[3-5]</sup>，并且在电子衍射图上出现额外的衍射斑点<sup>[6]</sup>。

现在普遍认为这种“预马氏体转变”实质是一个独立的转变过程而不是母相向马氏体转变的必要过渡行为。研究证明NiTi合金母相是B2结构。随着温度降低，B2结构首先发生二级相变，形成无公度的I相。I相是B2的畸变结构，其成因是所谓“晶格位移波”(LDW)或“电荷密度波”(CDW)。然后I相转变为菱形结构的公度相R。在I相和R相出现范围内出现了上述一系列物理量反常，然后才发生马氏体相变<sup>[7]</sup>。

无公度I相及公度R相的相变既可以温度诱导，亦可以应力诱导<sup>[8]</sup>。同时这些相变

本文于1985年1月收到

亦具有可逆性,因此它们对合金材料记忆行为也会产生贡献和影响<sup>[9]</sup>。各种工艺因素亦会对上述“预马氏体转变”产生影响。例如加入少量的Fe可以使预马氏体转变点发生较大的变化<sup>[7]</sup>。

本文目的是研究在周期热循环作用下、NiTi合金的相变行为,同时亦报导应力、冷加工等对上述相变行为的影响。

## 二、试验方法

试验用材料是北京有色院生产的含50.3at%Ni的合金线材, $\phi=1.5\text{mm}$ 。由于电阻对相变过程有较敏感反应和对应关系,所以主要采用电阻法研究相变行为,同时用X光衍射测定相变过程的行为。

电阻测量采用四端法,试样长150mm,通以100mA恒定电流,在热循环中测定试样两端的电压变化,并输入到高灵敏度的X-Y记录仪,直接画出温度-电阻变化的动态曲线。试验气氛是实验室气氛。用一个小电阻炉加热,升温 and 降温速率均控制在大约 $4^\circ\text{C}/\text{分}$ 。

X光衍射时采用线状试样,在日本理学D/max 3A型衍射仪上进行升降温衍射试验。试验条件:Cu辐射,40kV,20mA,扫描速度 $1^\circ/\text{分}$ 。为清除试样表面氧化层,试样均用硝酸、盐酸、氢氟酸溶液清洗。

试样的热处理有二种:(1)700 $^\circ\text{C}$ ,6分淬入10%NaOH冰水溶液中;(2)700 $^\circ\text{C}$ 炉冷。除非加以说明,下述试验结果均为淬火处理。

## 三、试验结果

### 1. 热循环周数对相变行为的影响

图1是700 $^\circ\text{C}$ 淬火试样在热循环周期 $n=1$ , $n=3$ 和 $n=12$ 时的电阻率 $\rho$ 随温度 $T$ 变化曲线。第一次循环后,电阻曲线并不闭合,在低温和高温端分别产生一定的残余电阻 $\delta\rho$ 和 $\Delta$ 。随着循环周数增加,每次循环后的 $\delta\rho$ 和 $\Delta$ 都逐渐减少(如图2)。最后经 $n\sim 12$ 周的

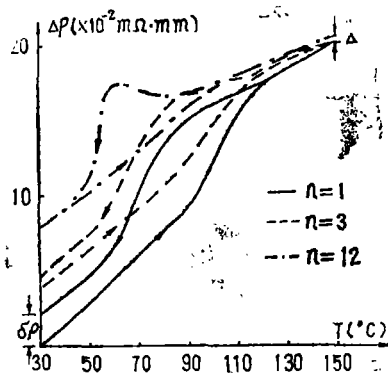


图1 不同热循环周数时的电阻-温度曲线

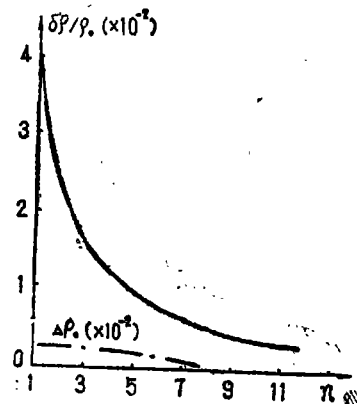


图2 残余电阻随热循环周数的变化

循环后 $\rho-T$ 曲线闭合, 整个 $\rho-T$ 曲线亦上升了。其中以低温端电阻的增量最为明显。

热循环还使 $\rho-T$ 曲线的形状发生显著变化: 第一次热循环时电阻随温度的上升(或下降)而单调上升(或下降); 经过 $n=12$ 次热循环后, 降温曲线出现了反常的电阻升高, 说明热循环诱导了“预马氏体转变”。

从 $\rho-T$ 曲线可以确定相变转变温度, 如图3所示。随着热循环周数增加, 除 $B2 \rightarrow I$ 的转变温度 $T_p$ 外, 各个相变温度都发生变化。图4画出了淬火及退火试样的 $M_s, M_f, A_s, A_f$ 点随循环周数的变化。

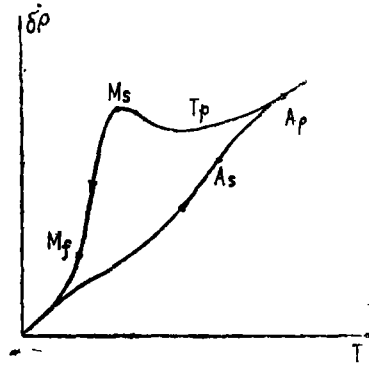


图3 电阻温度曲线与相变点

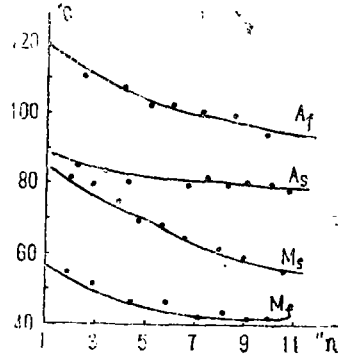
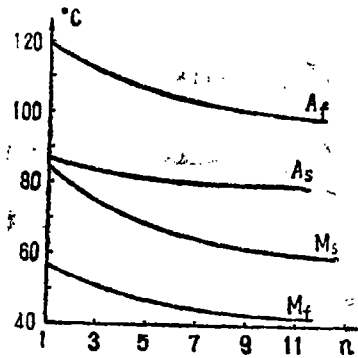


图4 淬火(a)和退火(b)时 $M_s, M_f, A_s, A_f$ 随循环周数的变化

值得注意的是热循环对 $T_p$ 点没有太大的影响。因此随着热循环周数的增加,  $M_s$ 点下降,  $(T_p - M_s)$ 逐渐增大。热循环有使M相变与R相变分离的作用。由于R相变也是可逆的, 并且对记忆效应有贡献<sup>[9]</sup>, 所以上述行为将对记忆性能产生影响。

## 2. 相变过程的X光研究

图5是试样经 $700^\circ\text{C}$ 淬火及 $n=0, n=12$ 次热循环后, 室温下的X光衍射结果。可见经 $n=12$ 周循环后, 残留较多的R相。

图6是试样经 $n=3$ 热循环后高、低温的X光衍射结果。可见在 $153^\circ\text{C}$ 时合金为B2结构,  $d_B(110) = 2.127\text{\AA}$ 。当温度降至室温后, 在原来B2(110)衍射线位置低角处出现另一衍射峰,  $d = 2.144\text{\AA}$ ; 而在高角处出现另一 $d = 2.10\text{\AA}$ 的衍射峰, 所得结果和[9]相同。

为进一步弄清相变过程, 在同一个试样上连续测定在不同温度下的X光衍射图。图7是试样经 $n=13$ 周时升降温过程的X光衍射结果。可见在升温过程中, I峰和R峰逐渐靠拢最后合并为B2(110)衍射峰; 在降温时B2(110)峰逐渐宽散最后分裂为I和R峰。图8是在降温过程B2(110)峰半宽度 $\Delta b$ 随温的变化曲线。

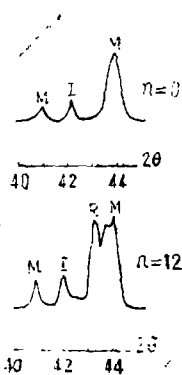


图5 经热处理和经 $n=0,12$ 热循环后室温时的X光衍射结果。

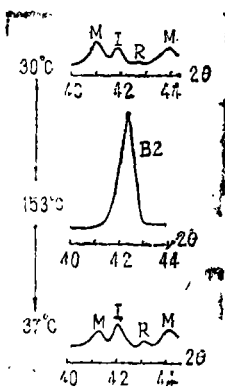


图6 第三周热循环时高、低温X光衍射结果

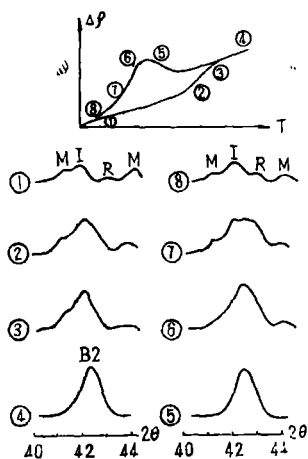


图7 升降温过程X光衍射结果

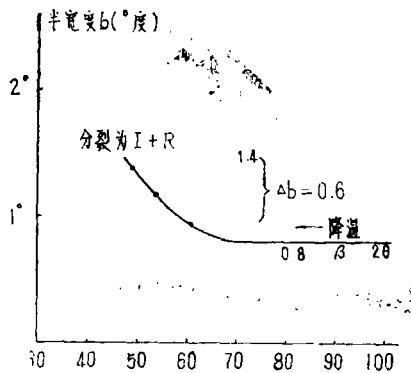


图8 B2(110)衍射线的变化

### 3. 应力作用下的热循环

图9是在拉伸应力( $\sigma = 2.4 \text{ kg/mm}^2$ )下第 $n=40$ 周热循环后的 $\rho-T$ 曲线, 降温过程中电阻反常现象的出现比无应力情况下要提前。

图10是在不同应力下进行热循环时经第一周热循环后残余电阻增量 $\delta\rho$ 随应力的变

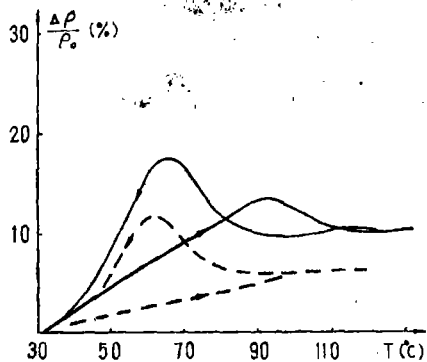


图9 有应力(实线)和无应力(虚线)作用时的电阻温度曲线 ( $n=40$ )

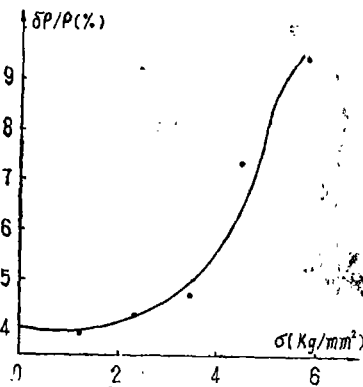


图10 第一周热循环(有应力下)残余电阻随应力的变化

化。施加应力越大产生的残余电阻越大；同时当应力达某一数值时，即可在第一周热循环中出现电阻反常现象，说明拉伸应力有助于诱导R相变。

此外在应力下经一定热循环周数后在升温的逆转变过程中还可在温度电阻曲线上出现电阻峰现象(图9)。说明应力和热循环(应力和温度复合)的适当配合可以有效地改变NiTi合金逆相变的过程，有助于进一步了解NiTi合金逆相变的本质。

## 四、讨 论

1. 第一次热循环后 $\rho-T$ 曲线并不闭合，在低温端出现一个电阻增量 $\delta\rho$ 。随着周数增加，每一循环所产生的 $\delta\rho$ 便逐步减少，相变点 $M_s, M_f, A_s, A_f$ 下降，电阻曲线形状也发生改变。这些都说明在热循环过程中，材料内部发生了某些不可逆的变化。这种现象不但有实用的意义同时也有理论上的意义。X光衍射结果表明，电阻增量是由于R相出现引起的。热循环可以逐渐诱导R相变并且在 $M_f$ 点以下仍然保留一定数量的R相。这说明了R相变是一个独立的相变过程而不是一种马氏体相变的过渡产物。

热循环过程中产生的不可逆范性形变可能是诱导R相变，改变马氏体相变点的原因<sup>(9)</sup>。尤其多晶材料，晶粒边界附近很有可能因各晶粒的相变应变产生一定的残余应力场。图1中所示的高温残余电阻增量 $\Delta$ ，表明热循环在母相中出现这种不可逆的范性形变。G.D.Scandrock<sup>(10)</sup>及Jeft. Perkins<sup>(11)</sup>分别在NiTi和CuZnAl合金中观察到因相变循环在母相中产生高的位错密度和位错亚结构，说明在相变循环中会导致局部范性形变。曾做了如下试验：将试样进行冷轧引入一定的内应力场，结果在第一次热循环中，在降温的 $\rho-T$ 曲线上就出现了电阻反常增大的现象。

不可逆范性形变使母相稳定化，并降低马氏体的转变温度<sup>(10)</sup>。根据应力诱导相变热力学原理，在转变温度下相变驱动力 $\Delta G_d^{P \rightarrow M}$ 与相变阻力 $\Delta G_r^{P \rightarrow M}$ 平衡： $|\Delta G_d^{P \rightarrow M}| = |\Delta G_r^{P \rightarrow M}| = |\sigma_i \epsilon_M + \gamma_m + \xi \epsilon_M|$ ，其中 $\xi \epsilon_M$ 表示不可逆范性形变的贡献。前一个热循环产生的不可逆范性形变会增加下一个热循环时的相变阻力，致使相变点发生移动。在热循环中母相亦逐步硬化，结果每一周产生的 $\xi \epsilon_M$ 随周数增加而下降，每一热循环产生的电阻增量 $\Delta\rho$ 和 $\Delta$ 以及相变点移动等现象逐步趋向饱和。

值得注意的是，R相变一旦被诱发之后，由于其转变点 $T_p$ 基本上不受热循环周数的影响。因此不能排除另一种可能，即R相变与马氏体相变开始重叠在一起，以后由于马氏体相变点移动，二个相变过程分离。这种现象还值得进一步研究。

2. 如前所述，降温时NiTi合金可以发生一系列的相变过程<sup>(7)</sup>：首先由于晶格不稳定状态，电荷密度出现周期性的变化，形成一系列的电荷密度波(CDW)或相应的晶格位移波(LDW)，其波长与母相晶格参数具有无公度关系；然后这些电荷密度波被整合(look in)形成有公度的R相；最后才发生马氏体相变。最近，Michal<sup>(13)</sup>等发现存在七种不同的晶格位移波，其中二种只与R相有关而与马氏体无关，进一步证明R相变可以是一种独立的相变过程，不全是一种过渡相变过程。图7的X光衍射结果还表明，在B2(110)线发生宽散的早期即出现马氏体，随着温度下降陆续出现R相和更多的马氏体

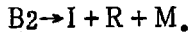
相。这种现象与文献[14]的类似。为了证实这种现象,采用了淬火和退火试样,用不同冷却速度反复进行试验,结果相同。说明马氏体可以直接由电荷密度波“整合”而成,不一定要经过R相的阶段。也就是说,R相不是马氏体相变的必经过程。

此外,考察图7中各个衍射图在电阻—温度曲线的相位置时,可见在降温电阻上升阶段,B2(110)线并没有明显的宽散,相反B2(110)线的宽散与分裂主要在电阻下降阶段。对这种现象目前还未有合理的解释。可能是由于马氏体转变引起的应变宽化<sup>[9]</sup>。

3. 电荷密度波的出现使单晶X光衍射或电子衍射的正常斑点二旁出现卫星衍射(文献中称为额外衍射)。而在多晶X光衍射中则会使B2(110)线产生宽散和分裂<sup>[9][13]</sup>。图6及图7所示的X光衍射结果表明,随着温度下降,B2(110)线逐渐宽散最后分裂为 $d=2.144\text{Å}$ 的I峰和 $d=2.10\text{Å}$ 的R峰。I峰和B2(110)峰出现 $2\theta=0.4^\circ$ 的峰移。这种现象在应力诱导的I/C转变中亦观察到<sup>[9]</sup>。由B2(110)线最大宽散度估算平均畸变 $\Delta d(110)/d(110)\approx 0.7\%$ 。

文献[14]中认为,NiTi合金的相变过程为 $\beta\rightarrow\beta+R+M$ 。但由于 $\beta\rightarrow I$ 是二级相变,B2相与I相不能共存。所以一旦B2(110)线分裂,R相出现时B2峰应分裂为I峰和R峰。实验测定I峰和B2峰位移 $2\theta=0.4^\circ$ ,由此估算点阵平均畸变约为0.8%,与由最大宽散度估计的大致相同。

由此估计,NiTi合金降温相变过程为:



### 参 考 文 献

- [1] Buchler W. J., *J.A.P.*, 34 (1963), 1475.
- [2] Wayman C. M., 1984年马氏体相变讨论会文集(上海)。
- [3] Wang F. E., *J.A.P.*, 39(1968), 2166.
- [4] Hasigati R.R., *J.A.P.*, 39 (1968), 2182.
- [5] Pace N.G., *Phil. Mag.*, 22 (1970), 73.
- [6] Otsuka K., *Phys. Stat. Sol.*, 5(1971), 457.
- [7] Hwang C. M., *Phil. Mag.*, 47A (1983), 9, 31, 177.
- [8] 张进修等, 中山大学学报(自然科学版), 1985, 3, 1.
- [9] Ling H. C., *Met. Trans.*, 11A (1980), 77.
- [10] Sandrock G. D., *Met. Trans.*, 2 (1971), 2769.
- [11] Perking J., *Met. Trans.*, 14A (1983), 33.
- [12] Bolling G. F., *Acta Met.*, 13 (1965), 709, 723, 745.
- [13] Michal G. M., *Acta Met.*, 30 (1982), 109, 125.
- [14] 陈丽君, 金属学报, 19(1983), A385.

## Effect of Thermal Cycle on the Behavior of R and M Transformation in NiTi Alloy

*Lin Guangming Li Dongyang*

### Abstract

The resistance-temperature relation during thermal cycles have been measured. Some factors, such as numbers of thermal cycle, combination of temperature and stress, cold-work, which affect the transformation characteristics of alloy have been studied.

Results indicated that thermal cycle and stress will promote R-transformation and alter temperature of martensite transformation. The results obtained from high temperature X-ray diffraction indicated that in high temperature the crystal structure of the alloy is B2(CsCl) with lattice constant 3.01Å. On cooling the broadening of B2 (110) peak increased gradually until split into two peaks with *d*-spacing 2.144Å and 2.10 Å respectively, meanwhile the peak of martensite phase arised. Below  $M_f$ , the finished temperature of martensite, there are still some residual R-phase and I-phase (incommensurable phase). On cooling the phase change in NiTi alloy may be  $B2 \rightarrow I + R \rightarrow I + R + M$ .