

文章编号: 1004-0609(2004)10-1642-06

TiNi 及 TiNiCu 形状记忆合金的回复力特征^①

郑雁军¹, 崔立山¹, 李 岩²

(1. 石油大学 材料科学与工程系, 北京 102249; 2. 北京航空航天大学 材料科学与工程系, 北京 100083)

摘 要: 研究了 TiNi 二元与 TiNiCu 三元形状记忆合金的回复力特征, 并通过示差扫描量热分析研究了合金的热弹性马氏体相变特征。结果表明: 二元与三元合金在一定温度范围内的最大回复力随着预应变的增大而升高, 但是当预应变达到或超过其最大可恢复变形极限时最大回复力反而减小。对于 TiNi 合金, 回复力随温度增长的速率随着预应变的增加而增加, 而 TiNiCu 合金的回复力随温度增长的速率随着预应变的增加而减小。通过对克劳修斯-克拉珀龙方程进行修正, 分析了回复力和相变之间的关系。结果表明: TiNi 二元合金的冷变形应变越大, 相变温度区间越小, 其回复力随温度增长的速率就越大; TiNi 三元合金的冷变形越大, 相变温度区间越大, 其回复力随温度增长的速率就越小。

关键词: 形状记忆合金; TiNi; TiNiCu; 回复力; 热弹性马氏体相变

中图分类号: TG 139.6

文献标识码: A

Recovery stress characteristics of TiNi and TiNiCu shape memory alloys

ZHENG Yanyun¹, CUI Lishan¹, LI Yan²

(1. Department of Materials Science and Engineering, University of Petroleum,
Beijing 102249, China;

2. Department of Materials Science and Engineering,
Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

Abstract: The recovery stress characteristics of TiNi binary and TiNiCu ternary shape memory alloys were studied. Both the maximum recovery stresses of TiNi and TiNiCu alloys increase with increasing prestrain level. The recovery stress rate ($d\sigma/dT$) of the TiNi alloy increases with increasing prestrain level, but that of the TiNiCu alloy decreases with increasing prestrain level. By comparing the results of differential scanning calorimetry, analysis based on the modified Clausius-Clapeyron equation shows that the recovery stress characteristics have a close relation to the thermoelastic martensitic transformation characteristics. For TiNi binary alloys, the transformation temperature interval decreases with increasing prestrain level, resulting in the increase of the recovery stress rate. For TiNiCu ternary alloy, the transformation temperature interval increases with increasing prestrain level, resulting in the decrease of the recovery stress rate.

Key words: shape memory alloys; TiNi; TiNiCu; recovery stress; thermoelastic martensitic transformation

形状记忆合金(SMA)在马氏体态变形后, 加热可以使其恢复到母相的形状。如果 SMA 变形后的加热过程中应变恢复受到限制, 则 SMA 将在加热

过程中输出应力, 即所谓的回复力。SMA 的这些特殊性能使其具有广阔的应用前景, 尤其是作为机敏复合材料的驱动材料, 备受科研人员瞩目^[1, 2]。

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50071037)

收稿日期: 2004-02-20; 修订日期: 2004-05-17

作者简介: 郑雁军(1972-), 男, 副教授, 博士。

通讯作者: 郑雁军, 博士; 电话: 010-89733200; 传真: 010-89733203; E-mail: lshcui@bjpau.edu.cn

一般 TiNi 基形状记忆合金的回复力可高达 600 MPa 以上。如此大的应力将反过来在 SMA 中产生一定程度的塑性变形, 因此, 提高母相的屈服应力, 将有助于获得更高水平的回复力^[3]。研究还表明, SMA 的热处理工艺对其回复力水平有着举足轻重的影响。合适的热处理手段应包括恰当的淬火温度^[4]和恰当的低温时效工艺^[3]。除了热处理因素外, 回复力特性也受到外部约束参数和测试参数的影响, 其中影响最大的是预应变值。通常 SMA 的最大回复力出现在一个最佳预应变值上, 预应变过大或过小都会减小所输出的最大回复力^[3]。为了更好地控制回复力, 人们发展了一些数学模型, 用以定量模拟各种因素影响下回复力的数值^[5, 6]。然而遗憾的是, 各种参数对回复力的影响规律并没有完全弄清楚, 这为数值模拟工作带来很大的困难。例如, 到目前为止, 人们仍旧不能确切回答预应变对回复力的影响规律, 相关的一些实验及结论都相互抵触^[6-8]。为此, 本研究选用了最具典型的 2 种 TiNi 基合金, 即近摩尔比 TiNi 合金和 TiNiCu 合金。由于 TiNi 合金中的 R 相变已经有相关文献报道^[9], 并且 R 相变的引入将极大增加问题的复杂性, 因此本研究暂不涉及 R 相变, 只研究马氏体 → 母相相变过程中回复力产生规律, 以及与相变温度、预应变等因素之间的关系。

1 实验

采用的直径为 0.48 mm 的 Ti-50.2% Ni (摩尔分数) 合金丝由北京有色金属研究总院提供, 直径 0.15 mm 时效态 TiNi-9% Cu (摩尔分数) 合金由美国 SMA Inc 公司提供。为消除 R 相变的影响, TiNi 合金在 973 K 真空热处理 1.2 ks 后在空气中冷却。合金的相变测试在美国 TA INST 2910 型差示扫描量热分析仪 (DSC) 上进行, 加热/冷却速率为 10 K/min。TiNi 合金的 DSC 试样选用 1 根长度为 4 mm 的丝, TiNiCu 合金的 DSC 试样为 6 根长度为 4 mm 的丝 (装入一个铝盘), 以空铝盘作为参比试样。应力-应变-温度测量在微机全自动控制并记录的拉伸仪上进行, 拉伸速率为 $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 回复力特征

图 1 所示为 TiNi 合金经 2.9% 预应变后的回复力曲线。图中空心圆圈代表第 1 次加热的起始点。

从图 1 中可以看到, 在第 1 次加热中, TiNi 合金的回复力首先以较缓慢的速率增加, 到约 340 K 后回复力速率 ($d\sigma/dT$) 明显增大, 但随后又逐渐开始减小。在第二次加热过程中的回复力在初期便以较快速率增加, 但在高温阶段 (大约 340~380 K) 其趋势变缓慢, 而后其速率又略微增加。在第三次以及随后的加热循环中, 其回复力曲线与第二次热循环曲线基本重合, 表明 TiNi 合金的行为经过 2 次循环便可基本稳定。当然, 如果要使 TiNi 的行为完全稳定, 通常需要至少几十次以上的循环^[10]。文献[11, 12] 对第 1 次热循环总是与以后的热循环行为之间存在较大差别的现象进行了分析, 认为这与热循环过程中的相组成变化有密切关系: 在第 1 次热循环过程中主要是部分取向马氏体的逆相变, 而在第 2 次及以后的热循环过程中, 则主要是自适应马氏体 + 完全取向马氏体的逆相变。

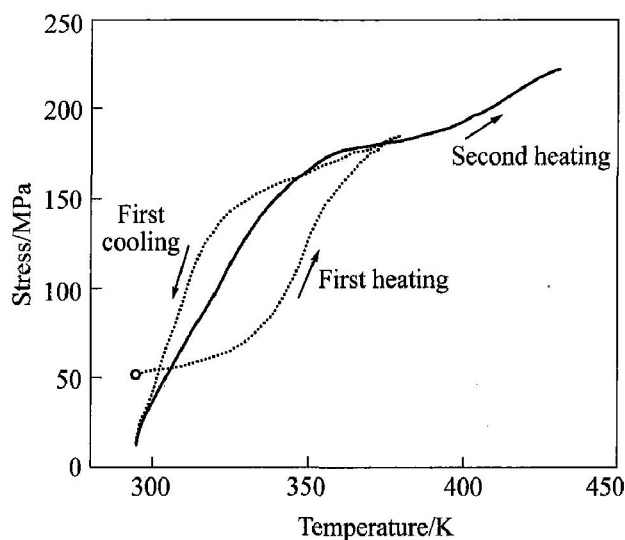


图 1 经 2.9% 预变形的 TiNi 合金丝的回复力曲线

Fig. 1 Recovery stress curves of 2.9% prestrained TiNi alloy wire

图 1 中的回复力曲线有 2 个重要参量: 某一温度下的回复应力值 σ_r , 以及回复力随温度的增加速率 $d\sigma_r/dT$ 。表 1 给出了不同预应变时的最大回复力增加速率, 以及 413 K 下的最大回复力值。由表 1 可以看到, 最大 ($d\sigma_r/dT$) 和 413 K 下最大回复力随着预应变的增加而增大, 但是当预应变超过 TiNi 合金的最大可恢复应变 (典型数值为 8%) 时, 最大回复力反而下降。这很可能是 TiNi 合金内部产生真实塑性变形的结果^[3]。

图 2 所示为 TiNiCu 合金经 3% 预应变后的回复力曲线。图中的空心圆圈代表第 1 次加热的起始

表 1 不同预应变下 TiNi 合金丝回复力曲线的参数值

Table 1 Recovery stress results of TiNi alloy wire at different prestrain levels

Prestrain/ %	$\left. \frac{d\sigma}{dT} \right _{\max}$ / (MPa·K ⁻¹)	$\sigma_{r, \max}(413 \text{ K})$ / MPa
2.9	3.76	223.1
5.2	3.77	234.7
6.6	6.74	361.0
8.6	9.35	358.5

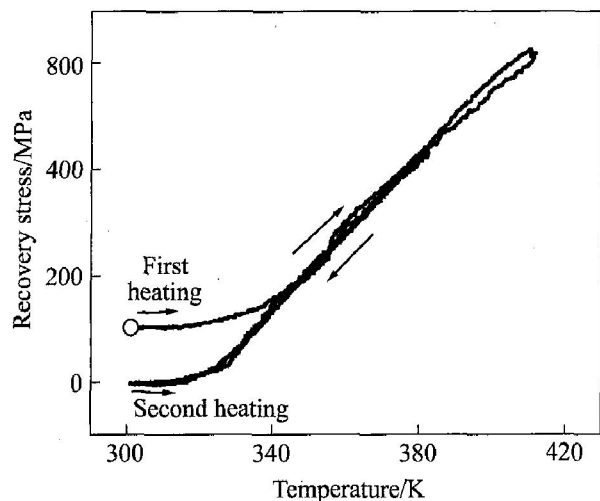


图 2 经 3.0% 预变形的 TiNiCu 合金的回复力曲线

Fig. 2 Recovery stress curves of 3.0% prestrained TiNiCu alloy

点。在第 3 次以及随后的加热循环中, 其回复力曲线与第 2 次热循环曲线非常相似, 表明 TiNiCu 合金的回复行为经过 2 次循环也可基本稳定。从图 2 可以看到, TiNiCu 合金在约束态热循环过程中的热滞非常小。如果以同样应力水平下加热冷却曲线的最大温度差别作为衡量其热滞大小的标准, 则 TiNiCu 合金的热滞只有大约 5 K。而对 TiNi 合金来说, 约束态热循环过程中的热滞大约为 32.5 K (参见图 1)。注意这 2 个约束态热滞均小于自由态下的热滞 (如后将述, 分别为 15.8 K 和 34.4 K), 其中 TiNiCu 合金的热滞变化尤为明显。小滞后行为显然对 SMA 的工程应用有一定的益处, 因为 SMA 的大滞后行为往往使人们很难精确控制 SMA 输出的应力应变。

表 2 给出了不同预应变值时 TiNiCu 合金的最大回复力增加速率, 以及 413 K 下的最大回复力值。由表 2 可以看出, 413 K 下的最大回复力也随着预应变的增加而增大, 而且预应变接近其最大可回复应变 (TiNiCu 合金的典型数值为 6%) 时, 最大回复力也有一定程度的下降。同样, 这也是 TiNiCu

表 2 不同预应变下 TiNiCu 合金丝回复力曲线的参数值

Table 2 Recovery stress results of TiNiCu alloy wires at different prestrain levels

Prestrain/ %	$\left. \frac{d\sigma}{dT} \right _{\max}$ / (MPa·K ⁻¹)	$\sigma_{r, \max}(413 \text{ K})$ / MPa
1	8.7	490.2
3	7.2	624.4
6	5.3	600.4

合金内部产生真实塑性变形的结果。然而, 与 TiNi 合金不同的是, TiNiCu 合金的回复力速率却随着预应变的增加而减小。

2.2 相变特征

为了解释 TiNi 及 TiNiCu 合金不同的回复力规律, 必须了解其不同的相变特征。图 3 所示为 TiNi 合金和 TiNiCu 合金的 DSC 曲线。曲线基线的切线与峰最大斜率处的切线交点定义为相变点, 如图 3 中在 TiNi 合金的 DSC 曲线上标出的正相变开始温度 (M_s) 和结束温度 (M_f)、逆相变开始温度 (A_s) 和结束温度 (A_f)。从图 3 中可以看出 TiNi 合金和 TiNiCu 合金的 2 个重要区别: 一是 TiNi 合金的相变滞后温度 (可以定义为加热峰和冷却峰的峰值温度差别) 为 34.4 K, 远大于 TiNiCu 合金的相变滞后温度 (15.8 K)。众所周知, 这是由于第三元素 Cu 加入的结果。如果 Cu 量进一步增加, 相变滞后还会进一步减小。另一个重要区别是 TiNi 合金的相变温度区间 (定义为 $A_f - A_s$) 为 12.2 K, 也大于 TiNiCu 合金的相变温度区间 (8.1 K)。我们知道 SMA 的相变温度区间大小反映了其内部马氏体所

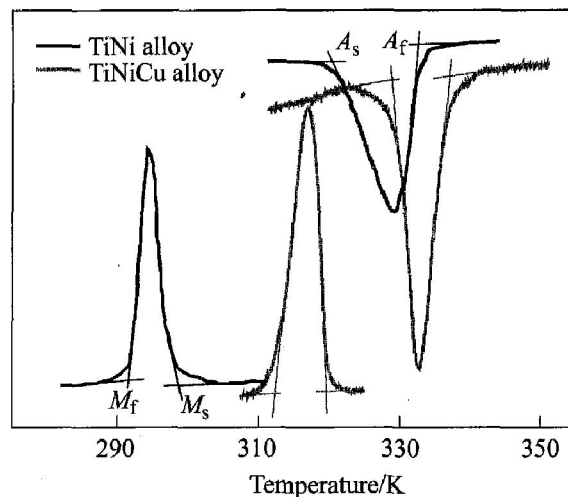


图 3 TiNi 合金和 TiNiCu 合金的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC results of TiNi alloy and TiNiCu alloy wires

储存弹性能的多少^[13, 14]。如果 SMA 马氏体内部没有储存任何弹性能, 那么相变则在恒温条件下完成, 即 $A_s = A_f$ 。而如果储存了弹性能, 那么储存得越多, A_f 和 A_s 之间的差别就越大。从这个意义上来说, 向 TiNi 二元合金中加入第三元素 Cu, 减少了马氏体所储存的弹性能。有文献报道, 在 TiNi 中加入铜元素后马氏体孪晶的数量变少, 甚至在铜元素足够多的情况下无法观察到孪晶的存在^[15]。孪晶的减少甚至消失必然带来孪晶界的减少, 因此所储存的弹性应变能也减少。这可能就是 TiNiCu 中弹性储能减少的原因。

目前的研究已经证实预应变对 SMA 的逆相变开始温度有着较大的影响^[16-18]。另一方面, 预变形对相变温度区间也有影响, 但很少有相关的报道。我们的前期工作表明, 预应变将缩小 TiNi 合金的相变温度区间^[13]。但是, 从本研究结果看, 这并不是 TiNi 基二元及三元合金的统一规律。图 4 所示为 TiNi 合金和 TiNiCu 合金的相变温度区间与预应变之间的关系。从图中可以看出, TiNi 合金的相变温度区间随着预变形的增加而单调减小, 这与我们前期的工作结果一致^[13]; 但是, TiNiCu 合金的逆相变温度区间却随着预应变的增加而增大。目前还没有合适的热力学理论来解释这种差别, 但根据图 3, 一种比较合理的假设是, Cu 元素的加入使得马氏体孪晶间储存弹性能的能力降低, 因此在预应变的时候并没有多少空间进一步释放弹性能。相反地, 预变形所造成的其他影响, 包括位错的产生以

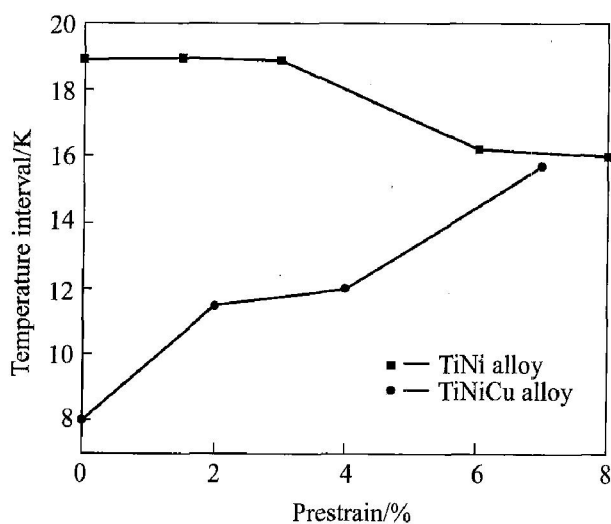


图 4 TiNi 合金和 TiNiCu 合金的逆相变温度区间与预应变之间的关系

Fig. 4 Relationship between transformation temperature interval and prestrain level of TiNi alloy and TiNiCu alloy

及相变过程中界面推移的摩擦阻力的影响权重上升, 由此反而造成 TiNiCu 合金的相变区间随着预应变的增加而增大^[15]。

2.3 回复力增长速率

回复力的最大值随着预应变的升高而升高的现象很容易理解, 因为回复力的产生实质上就是形状记忆合金的相变应变转变为弹性应变的结果。显然, 预应变越大, 说明相变应变也越大, 在相同体积分数的马氏体完成逆相变后所转化的弹性应变也越大, 因此回复力也就越大。此外, 回复力增长速率 ($d\sigma/dT$) 也是一个非常重要的参数, 然而, 目前却没有合适的理论定性解释 $d\sigma/dT$ 与预应变的关系。事实上, 回复力增长速率 $d\sigma/dT$ 是关于应力和温度关系的一个参数, 而这个参数与克劳修斯-克拉珀龙 (Clausius-Clapeyron) 方程有密切的联系:

$$\frac{d\sigma}{dT} = - \frac{\Delta H^{M-P}}{T_0 \cdot \varepsilon} \approx C_A \quad (1)$$

式中 ΔH^{M-P} 为逆相变热焓, T_0 为相变平衡温度, ε 为理论上逆相变所产生的应变。上式的右边在通常的研究温度区间内都可以认为是常数, 因此可以用一个常数 C_A 来代替。因此, 在应力-相变温度曲线上, A_s 和 A_f 均近似为直线, 如图 5 所示。

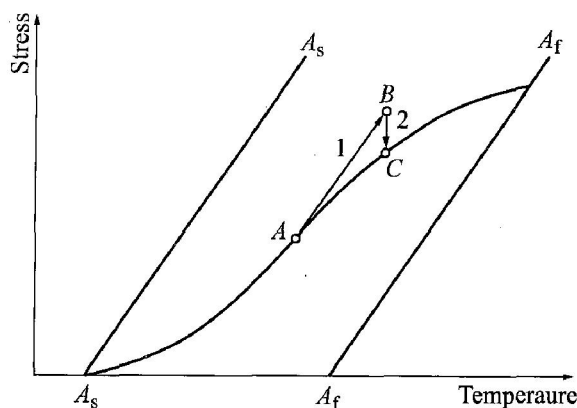


图 5 通过修正克劳修斯-克拉珀龙方程计算的回复力曲线

Fig. 5 Calculated recovery stress curves based on modified Clausius-Clapeyron equation

然而克劳修斯-克拉珀龙方程所表达的 $d\sigma/dT$ 并不是回复力增长速率, 因为回复力是在相变过程中产生的, 而克劳修斯-克拉珀龙方程成立的前提条件是不发生相变。因此, 我们需要对克劳修斯-克拉珀龙方程进行修正。图 5 中黑色曲线是示意的回复力曲线, 起点为 A_s , 终止于 A_f 直线 (实际情况中是很难真正到达 A_f 直线的, 除非约束被去除, 或者 SMA 本身发生塑性变形)。取回复力曲线上任意一

点 A , 设其状态为 (T, σ, ξ) , 其中 ξ 为马氏体体积分数。在约束加热过程中, 假设温度升高 dT 后, 有 $d\xi$ 的马氏体发生逆相变, 并使回复力增加 $d\sigma_r$, 结果合金的回复力由 A 点变为 C 点, 新状态为 $C(T + dT, \sigma_r + d\sigma_r, \xi + d\xi)$ 。现在, 我们将状态 $A \rightarrow C$ 的过程分解为 $A \rightarrow B$ 和 $B \rightarrow C$ 两步:

第 1 步 $A \rightarrow B$: 假设温度增加 dT , 但没有发生相变, 则必须有一个相应的应力增量 $d\sigma$ 。显然这个应力增量 $d\sigma$ 严格满足克劳修斯-克拉珀龙方程, 并一定大于 $d\sigma_r$ 。此时的状态为 $B(T + dT, \sigma_r + d\sigma, \xi)$ 。需要注意的是, 在恒应变约束条件下的回复力增加值为 $d\sigma_r$, 因此如果应力增加了一个比 $d\sigma_r$ 更大的值 $d\sigma$, 合金丝将产生一个额外的弹性变形 $d\varepsilon$:

$$d\varepsilon = \frac{d\sigma}{E} \quad (2)$$

式中 E 为弹性模量。

第 2 步 $B \rightarrow C$: 保持温度不变, 再将额外的弹性变形 $d\varepsilon$ 卸载为零, 以保持恒约束条件。显然, 卸载的过程将引发马氏体的逆相变, 使马氏体体积分数由 ξ 变化到 $\xi + d\xi$ 。假设额外弹性变形 $d\varepsilon$ 卸载为零的过程中应力减少 $d\sigma_u$, 则回复力可以表达为

$$d\sigma_r = d\sigma - d\sigma_u = d\sigma \left(1 - \frac{E_u}{E}\right) \quad (3)$$

式中 E_u 为卸载时的模量。将式 (1), (2) 代入式 (3), 可以得到回复力的微分形式表达式:

$$d\sigma_r = C_A \left(1 - \frac{E_u}{E}\right) dT \quad (4)$$

而回复力的斜率可以表达为

$$\frac{d\sigma_r}{dT} = C_A \left(1 - \frac{E_u}{E}\right) \quad (5)$$

需要注意的是, 由于 SMA 存在滞后, 这个卸载模量并不等同于加载模量。加载模量是马氏体弹性模量和母相弹性模量的函数, 符合混合定律, 但在卸载过程中如果发生逆相变, 则卸载模量会非常小。文献 [5] 给出了卸载模量的表达式:

$$E_u = \frac{E_u^M - E_u^A}{2} \cdot \left[\cos\left(-\frac{T - A_s}{A_f - A_s} \cdot \pi\right) + 1 \right] + E_u^A \quad (6)$$

式中 E_u^M 和 E_u^A 分别为马氏体和母相的卸载模量, 均近似为常数。从式 (6) 可以看出, 卸载模量和 $(A_f - A_s)$ 的数值有着直接的联系, $(A_f - A_s)$ 越大, 卸载模量就越大。从式 (5) 可以看出, 此时回复力速率 $d\sigma_r/dT$ 就越小。

前面的实验证明预应变增加 TiNiCu 的 $(A_f - A_s)$ 数值。根据式 (5) 和式 (6) 可以得出推论, 预应变

增大了其卸载模量, 并减小其回复力增长速率。对于 TiNi 合金而言, 预应变缩小 TiNi 合金的 $(A_f - A_s)$ 数值, 因此根据式 (5) 和式 (6), 预应变将增大其回复力增长速率。从表 1 和表 2 可以看出, 这与实验结果吻合。

3 结论

1) 对于 TiNi 合金和 TiNiCu 合金而言, 一定温度下的最大回复力值随着预应变的增大而升高, 但是当预应变达到或超过其最大可恢复变形极限时最大回复力反而减小。

2) 对于 TiNi 合金, 回复力随温度增长的速率随着预应变的增加而增加, 而 TiNiCu 合金的回复力随温度增长的速率随着预应变的增加而减小。

3) 回复力随温度增长的速率与变形后相变温度区间的变化有直接的关系。预应变缩小了 TiNi 合金的相变温度区间, 增大了 TiNiCu 合金的相变温度区间, 并分别造成 TiNi 合金和 TiNiCu 回复力随温度增长的速率增大和缩小。

REFERENCES

- [1] 王立, 徐久军, 严立, 等. 不同材料模型的超弹 TiNi 合金法向接触的有限元分析 [J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(1): 100 - 105.
WANG Li, XU Jiur-jun, YAN Li, et al. FEM analysis of pseudoelastic TiNi alloy under normal contact using two material models [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(1): 100 - 105.
- [2] Wei Z G, Sandström R, Miyazaki S. Review shape memory materials and hybrid composites for smart systems [J]. J Mater Sci, 1998, 33: 3763 - 3783.
- [3] 金伟, 王健, 曹明洲. 预应变对 Ni-50.4Ti 合金记忆应变和回复力的影响 [J]. 材料研究学报, 2000, 14: 573 - 577.
JIN Wei, WANG Jian, CAO Ming-zhou. Effects of prestrain on recovery strain and stress in Ni-50.4Ti alloy [J]. Chinese Journal of Materials Research, 2000, 14: 573 - 577.
- [4] Wen Y H, Li N, Tu M J. Effect of quenching temperature on recovery stress of Fe-18Mn-5Si-8Cr-4Ni alloy [J]. Scripta Mater, 2001, 44: 1113 - 1116.
- [5] 郑雁军, 崔立山, 杨大智. TiNi 形状记忆合金回复力模型 [J]. 大连理工大学学报, 2000, 40(2): 180 - 182.
ZHENG Yan-jun, CUI Li-shan, YANG Da-zhi. Modelling of recovery stress of TiNi shape memory alloys [J]. Journal of Dalian University of Technology, 2000, 40(2): 180 - 182.

- [6] Sittner P, Vokoun D, Dayananda G N. Recovery stress generation in shape memory Ti50Ni45Cu5 thin wires [J]. Materials Science and Engineering, 2000, A386: 298 - 311.
- [7] 李 岩. 机敏复合材料中 TiNi 形状记忆合金约束态相变研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2001.
- LI Yan. Constrained transformation behaviors of TiNi shape memory alloy in smart composite materials [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2001.
- [8] Vokoun D, Stalmans R. Recovery stress generated by NiTi shape memory wires [J]. Smart Structures and Materials, 1998, 3667: 825 - 835.
- [9] Tobushi H, Kimura K, Sawada T. Recovery stress associated with R-phase transformation in TiNi shape memory alloy [J]. J SME international Journal Series I, 1994, 37: 138 - 142.
- [10] Cui L S, Zheng Y J, Zhu D. The effects of thermal cycling on the reverse martensitic transformation of prestrained TiNi alloy fibers embedded in Al matrix [J]. J Mater Sci lett, 2000, 19(13): 1115 - 1117.
- [11] Zheng Y J, Schrooten J, Cui L S. Constrained thermoelastic martensitic transformation studied by modulated DSC [J]. Acta Materialia, 2003, 51(18): 5469 - 5477.
- [12] Zheng Y J, Cui L S, Li Y. Separation of the martensite in TiNi fiber reinforced aluminum matrix composite [J]. J Mater Sci Tech, 2004, 20(4): 390 - 394.
- [13] Zheng Y J, Cui L S, Zhang F. The effects of pre-deformation on the reverse martensitic transformation of TiNi shape memory alloy [J]. J Mater Sci Tech, 2000, 16(6): 611 - 614.
- [14] Salzbrenner R J, Cohen M. On the thermodynamics of thermoelastic martensitic transformation [J]. Acta Metallurgica, 1979, 27: 739 - 748.
- [15] Moberly W J, Duerig T W, Proft J L. Twinless martensite in TiNiCu shape memory alloys [A]. Muddle B C. Proc I-COMAT-89 [C]. Sydney: Trans Tech Pub, 1989. 605 - 609.
- [16] Piao M, Otsuka K, Miyazaki S. Mechanism of the A_s temperature increase by pre-deformation in thermoelastic alloys [J]. Mater Trans JIM, 1993, 34: 919 - 929.
- [17] Lin H C, Wu S K, Chou T S. The effects of cold rolling on the martensitic transformation of an equiatomic TiNi alloy [J]. Acta Metall Mater, 1991, 39: 2069 - 2080.
- [18] Liu Y N, Favier D. Stabilisation of martensite due to shear deformation via variant reorientation in polycrystalline NiTi [J]. Acta Mater, 2000, 48: 3489 - 3499.

(编辑 吴家泉)