

形状记忆材料中二类变体的研究^①

黄元士 林光明

(中山大学)

赖奇略

(香港城市理工学院)

摘 要

在经过训练处理具有双程形状记忆效应的记忆合金材料中,相变变体可分为两类:(1)择优取向变体;(2)自协作的变体。择优取向变体提供可逆的形状记忆效应,外应力可以促进或抑制这类变体的相变,改变其相变平衡温度;但对自协作变体的相变无重要影响。由上述观点可以解释双程形状记忆元件在相变过程中电阻-温度曲线与记忆应变-温度曲线不一致等现象。

关键词: 形状记忆合金 相变变体 相界面 约束加热

形状记忆合金常常用来制造各种热调节器的驱动元件,或者作为开发低品位能源的热机的工质材料。由于在工作过程中不可避免要承受应力和温度的作用,因此从工程角度更希望了解约束加热对元件性能的影响,这些性能包括形状恢复温度^[1-3]、回复应力^[4]、记忆衰退^[5]和热滞^[6,7]以及相变焓^[8]等。

应当指出,用来制造形状记忆元件的材料,通常事先经过“训练”处理^[9],具有双程形状记忆效应。这类材料的特点是马氏体变体因“训练”而获得高度择优取向,从而产生宏观的双程形状记忆效应^[10]。我们称这类材料为形状记忆材料^[11],以区别于未经“训练”处理的热弹性马氏体相变材料。

关于形状记忆材料在约束条件下的相变机理的研究十分有限。Danstan^[1]和 Kettly^[2]研究了约束应力对 TiNi 丝单程形状回复温度的延迟作用,认为这是应力抑制界面运动的结果。但是对形状回复温度与相变温度的关系则未有进一步研究。本文作者^[3,11]曾研究了应力对双程形状记忆弹簧相变的影响。结果表明,当外应力作用方向与宏观记忆应变同向时,应力有

促进相变,使相变温度提前的作用,否则应力可抑制相变,使相变温度推后。利用应力对相变的抑制作用可获得速动的热弹性马氏体相变与速动形状记忆效应。

本文在文献[3,11]基础上,通过对形状记忆材料记忆应变($\Delta\epsilon$)和电阻变化(ΔR)测量以及X-射线衍射分析,说明存在二种不同性质的变体,即与形状记忆有关的变体和与形状记忆无关的变体;研究二类变体对外加应力的响应,最后讨论形状记忆材料的相变热力学关系。

1 实验

试样为 Cu-Zn-Al 合金丝绕制的圆柱形弹簧,成分为 66.5Cu-24.5Zn-9.0Al(at.-%)。弹簧的规格如下,弹簧 I: 线径 $d=2$ mm, 内径 $d_i=10$ mm, 有效圈数 $n=7$, 原始长度 $L_0=20$ mm; 弹簧 II: $d=3$ mm, $d_i=5$ mm, $n=5$, $L_0=15$ mm。

两个弹簧均经约束加热“训练”处理,在 20~60℃ 温度范围内具有稳定的双程形状记忆效应: 温度升高时弹簧伸长,温度下降时弹

①1992年11月5日收到初稿

簧收缩。可见,经过“训练”处理后,马氏体变体已获得颇大程度的择优取向。

进行了三项实验:(1)在约束压力作用下同时测定弹簧记忆形变($\Delta L = L - L_0$)-温度(T)及 ΔR - T 曲线。测量在自行设计安装的装置上进行。弹簧记忆形变长度变化 ΔL 由SW-I型电子引伸计测定,电阻变化 ΔR 由SW-II数字微欧计测量。 ΔL 及 ΔR 信号连同温度信号(由热电偶检测)一并输入高灵敏度的x-y记录仪(YEW3086, Japan),自动记录变温过程的 ΔL - T 及 ΔR - T 曲线。利用水浴加热试样,变温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 。(2)在不同压力下,测定弹簧的 ΔL - T 曲线,以确定应力对形状记忆材料相变温度、热滞的影响。(3)在Rigaku D/MAX3A型X射线衍射仪上直接测定弹簧试样在应力为零(无约束状态)和应变为零(完全约束状态)情况下相组成随温度的变化,角扫描速率为 $2(^\circ)/\text{min}$, $\text{CuK}\alpha$ 辐射,试样温度由冷热吹风控制。

2 实验结果

2.1 完全约束时形状记忆材料的相变

图1是弹簧I在二种极端情况下实验所得的 ΔL - T 、 ΔR - T 曲线。实线是压力为零(无约束)时的结果,虚线是记忆应变为零(全约束)时的结果。完全约束态是指施加足够大的压力,以致完全压抑形状记忆应变(此时的 ΔL - T 是一条水平线)。在无约束态,形状记忆材料的相变可由实线的 ΔL - T 或 ΔR - T 曲线表征。

ΔL - T 曲线位于 ΔR - T 曲线高温侧,这与文献[6]报道的类似。此外,图1还显示,形状记忆材料中的记忆应变与相变电阻变化对外力有不同的反应。在全约束条件下,尽管记忆应变为零,但由 ΔR - T 曲线表示的相变过程依然存在,只是临界温度向低温做少许移动而且 ΔR 的幅值减少了。

为进一步了解上述实验结果,我们设计了一个实验程序,用X-射线衍射技术测定在无约束与全约束两种状态下合金的相组成。图2

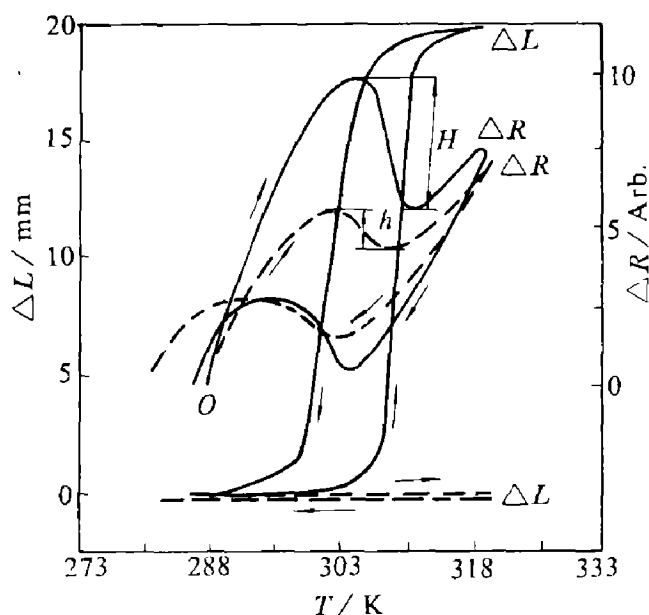


图1 无约束与全约束情况下, 弹簧I的 ΔR - T 、 ΔL - T 曲线

表示的实验步骤如下:

STEP 1($\Delta L = 0$, $L = L_0$)在全约束态下升温;

STEP 2($\Delta T = 0$, $T = 330\text{ K}$)在恒温下解除约束;

STEP 3($\Delta L = 0$, $L = L_{\text{max}}$)在新的全约束态下降温。

图3是在四种不同状态时(图2的(a)、(b)、(c)和(d))的X-射线衍射图。开始时,试样在室温,不受外力作用,几乎全为马氏体(M)相(图3(a))。在全约束态下升温至全母相(P)温区时,只有部分马氏体相转变为母相,即部分 $M \rightarrow P$ 相变受到抑制(图3(b))。这种现象并非马氏体稳定化,因为当约束解除时,即获得全母相结构(图3(c))。可见在状态B保留的马氏体相直接与记忆应变有关。同样,在新的约束情况下降温至室温,只有部分母相转变为马氏体相(图3(d)),这说明部分 $P \rightarrow M$ 相变受到抑制。由于在进行X-射线衍射试验时,参与衍射的体积分数会变化,所以衍射强度只有定性的意义。

总之, 在形状记忆材料中, 有一部分相变 ($P' \rightarrow M'$) 是直接记忆应变 ΔL 有关, 称为记忆应变相变。当记忆应变受到约束时, 这部分相变也受到抑制。另一部分相变 ($P'' \rightarrow M''$) 则与记忆应变无关。即使在记忆应变受到完全压抑时, 这部分相变仍然发生。通常, 相变产生的电阻变化 ΔR 与相变量成比例, 可以由 ΔR 幅值变化估算这两部分相变的相对比例。X-射线衍射结果表明, 室温时才具有相同的热力学状态, 因此采用升温曲线进行估算较为合适。由图 1 得与记忆应变相关的相变占总相变的体积百分数约为 $V_m = (1-h)/H = 65\%$, 其中 H 和 h 分别是无约束与完全约束下 $M \rightarrow P$ 转变时产生的总电阻变化量。

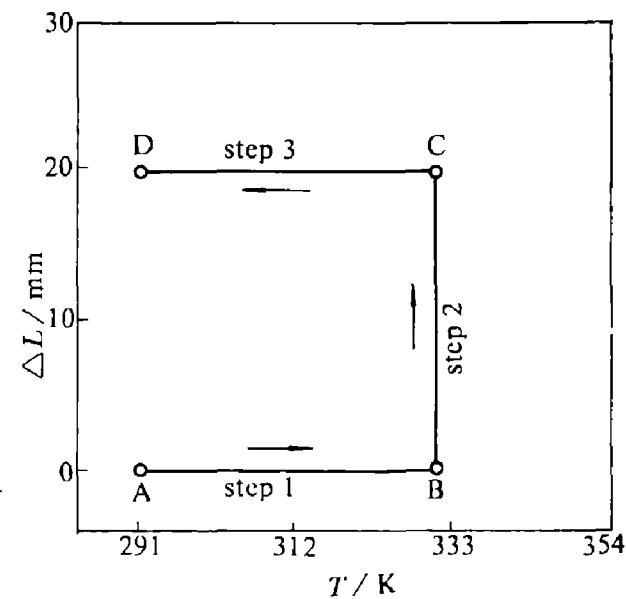


图 2 原位测定约束条件下
弹簧 I 的 X-射线衍射实验程序
实线—无约束; 虚线—全约束

2.2 应力对记忆应变相变的影响

测定了不同压力之下弹簧 II 的 $\Delta L-T$ 曲线, 图 4 给出其中三个典型的曲线图形。由图 4 可见, (1)记忆应变随压力加大而减少, 这是意料的结果; (2) $\Delta L-T$ 曲线整体往高温方向移动, 表示各相变温度 (M_s 、 M_f 、 A_s 和 A_f) 均有不同程度的提高。但由于升温时压力约束相变而降温时压力促进相变, 因此随着压力加

大, 曲线愈不对称; (3)如果以曲线半高处的宽度表示热滞 ΔT_h , 则压力对热滞只有轻微的影响。图 5 给出不同压缩切应力 (τ) 对弹簧 II 各相变温度 (M_s 、 M_f 、 A_s 和 A_f) 的影响, 其中 τ 值由下式计算^[12]:

$$\tau = K \frac{8FD}{\pi d^3} \quad (\text{MPa}) \tag{1}$$

式中 F 为压力 (N); $K = C / (C-1) + 1 / (2C)$; $C = dD$; D 为弹簧平均直径; d 为线径。可见, 各相变温度随 τ 的增大而线性升高, 并且有大致相同的斜率。

3 讨论

上述实验结果表明, 在双程形状记忆材料中可以存在两类变体, 变体 1 是高度择优取向

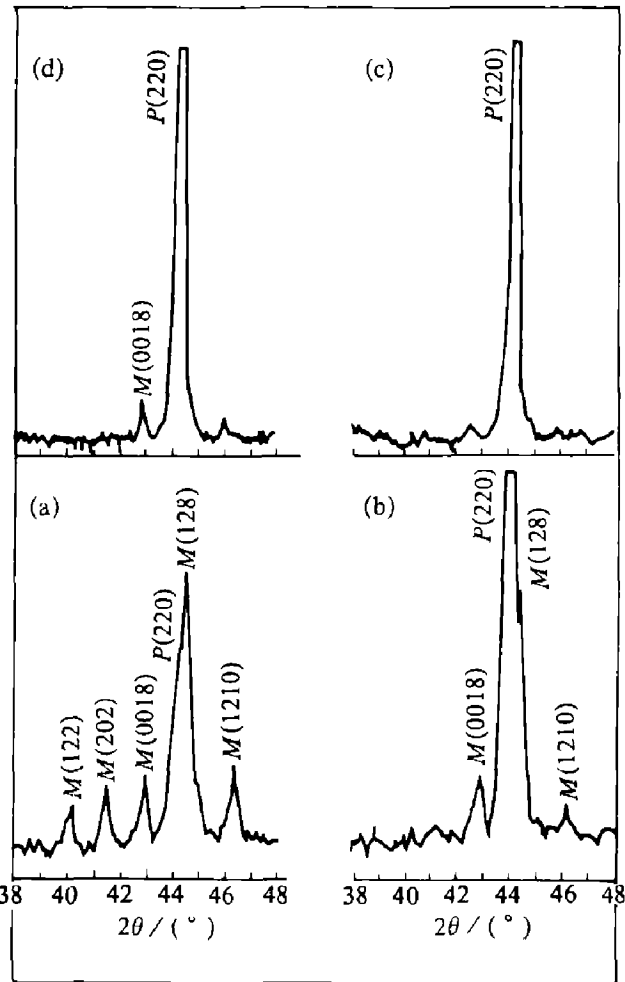


图 3 不同约束条件下的 X-射线衍射结果

的,在相变过程中产生形状记忆效应;变体2则仍然是自协作的,在相变过程中不产生形状记忆效应。显然两类变体的相对比例与合金类型、晶粒大小以及“训练”方法有关。在我们的实验试样中,择优取向变体约占总变体的65%,工程应用中例如记忆合金热机,与记忆效应相关的变体分数是确定热机效率的重要参数^[8]。两类变体的相变温度亦略有差异。由图1实线的 $\Delta R-T$ 曲线可求得择优取向变体的相变温度为: $M'_s=306\text{ K}$, $M'_f=298\text{ K}$, $A'_s=307\text{ K}$ 而 $A'_f=311\text{ K}$; 由虚线的 $\Delta R-T$ 曲线可求得自协作变体的相变温度分别为: $M''_s=303\text{ K}$, $M''_f=292\text{ K}$, $A''_s=301\text{ K}$ 和 $A''_f=309\text{ K}$ (上述临界温度的确定,采用文献[6]的方法,参见图4)。由两类相变变体观点容易解释实验中常出现记忆合金元件的位移温度关系与电阻温度关系不完全同步的现象^[6]。

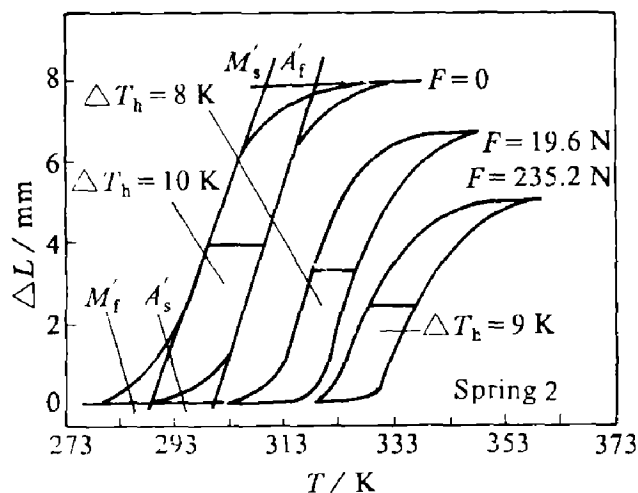


图4 压应力对弹簧Ⅱ的 $\Delta L-T$ 曲线的影响

由于择优取向变体与宏观形状改变(记忆效应)有关,因而更容易受外应力的影响:当外力使形状记忆效应抑制时,相应的相变也就受约束,但是另一部分相变即自协作变体的相变仍然可以发生。这时虽然记录不到 ΔL 的变化,(见图1)但仍然可以测量出与相变相应的电阻变化,特征温度则有所变动。

Olson 和 Cohen^[13]已证明,对热弹性马氏体相变,有

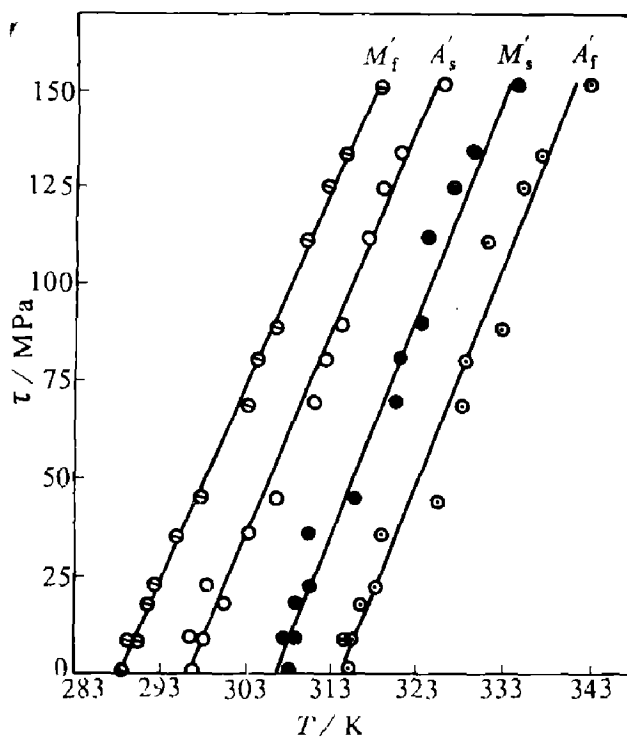


图5 压应力对弹簧Ⅱ取向变体相变温度的影响

冷却时:

$$-\Delta G_{\text{ch}} + 2\Delta G_{\text{eL}} = -\Delta G_{\text{f}} \quad (2)$$

加热时:

$$\Delta G_{\text{ch}} + 2\Delta G_{\text{eL}} = \Delta G_{\text{f}}$$

式中 各 ΔG 值均指每摩尔材料的自由能变化,并取绝对值。其中 ΔG_{ch} 是相变化学驱动力, ΔG_{eL} 是相变体积效应产生的可逆弹性应变能, ΔG_{f} 是不可逆的能量耗散或相界面摩擦力并导致滞后。如上分析,对形状记忆材料, ΔG_{eL} 应可分为二部分:

$$\Delta G_{\text{eL}} = \Delta G_{\text{eL}}(1) + \Delta G_{\text{eL}}(2) \quad (3)$$

式中 $\Delta G_{\text{eL}}(1)$ 和 $\Delta G_{\text{eL}}(2)$ 为择优取向变体和自协作变体的弹性应变能。由于择优取向,类似于单变体有预期 $\Delta G_{\text{eL}}(1) < \Delta G_{\text{eL}}(2)$ ^[14]。根据(2)式,择优取向变体的特征温度应高于自协作变体,所以实验测得形状记忆材料的 $\Delta L-T$ 曲线均位于 $\Delta R-T$ 曲线的高温侧(见图1及文献[6]),虽然这时的 $\Delta R-T$ 曲线实际上是二类变体相变电阻效应的综合。

其次,考虑在压应力 F 作用下的升温相

变。在我们的实验条件下,压应力对 $P \rightarrow M$ 相变有促进作用,而对 $M \rightarrow P$ 相变有抑制作用。在不同压应力下, $\Delta L-T$ 曲线的热滞(以半高处曲线宽度 ΔT_h 量度)只有少量变化(见图4),所以估计 ΔG_f 无大的变化。因而平衡方程(2)可有如下新的形式。

冷却时:

$$-\Delta G_{ch} - F\Delta L + 2\Delta G_{eL} = -\Delta G_f \quad (4)$$

加热时:

$$\Delta G_{ch} - F\Delta L + 2\Delta G_{eL} = \Delta G_f$$

($F\Delta L$)项反映了压应力的作用,其效果是提高了相变热力学平衡温度。因而随着压应力 F 的增大, $\Delta L-T$ 曲线逐步向高温方向移动。此外,由 ΔT_h 表示的热滞随 F 无大变化,也反映出在压力 F 作用下,相界面运动的动力学性质变化不大。

4 结论

(1) 双程形状记忆合金材料的相变体可分为两类,即择优变体和自协作变体。宏观形状记忆效应主要由择优取向变体的相变提供;

(2) 择优取向变体对外应力的影响比自协作变体更敏感。外加应力可以促进或抑制择优取向变体的相变从而抑制形状记忆效应;但外

应力对自协作变体的相变无重大影响。

(3) 择优取向变体有较低的相变弹性应变能,因而择优取向变体的相变平衡温度高于自协作变体的平衡温度。

参考文献

- 1 Danstan P S, Kennon N F, Middleton L A *et al.* J Mater Sci, 1986, 21: 1637.
- 2 Kettley C, Kennon N, Dunne D P. In: Proc Inter Symp, SMA-86, Beijing, China Academic, 1986. 89.
- 3 Lin G M, Zhang J X, Siu G G. Scripta Metall & Mater, 1990, 24: 1587.
- 4 Madangopal K, Krishnan R G, Banerjee S. Scripta Metall, 1988, 22: 1593.
- 5 Edo S. J Mater Sci, 1989, 24: 3991.
- 6 Lu Li, Aernoudt K, Deleay L. Scripta Metall, 1988, 22: 1435.
- 7 Xu Hi, Tan S S. Scripta Metall & Mater, 1991, 25: 1507.
- 8 Jardine A P. J Mater Sci, 1989, 24: 2587.
- 9 Perkins J, Sponholz R O. Metall Trans, 1984, A15: 313.
- 10 Wayman C M, Shimizu K J. Metal Sci, 1972, 6: 175.
- 11 林光明, 黄元士, 张进修. 金属学报, 1989, 25: A400.
- 12 铃木雄一. 工业材料(日文), 1983, 31: 72.
- 13 Olson G B, Cohen M. Scripta Metall, 1975, 9: 1247; 1977, 11: 345.
- 14 Salzbrenner R J, Cohen M. Acta Metall, 1979, 27: 739.

(上接第56页)

3 结论

(1) 区域II中的阻尼来自一种相界面非线性弛豫,且其数值大小与温度呈指数关系:

$$Q^{-1} = (c/f^n) \exp(-nH_f/kT);$$

(2) 区域III中阻尼来自另一种相界面非线性弛豫,阻尼与温度不再呈指数关系,并且其振幅效应比区域II中阻尼弱;

(3) 在区域II和区域III中,阻尼与频率的依赖关系相同: $Q^{-1} \propto f^{-n}$, 随应力场变大,真

实激活能变小。

参考文献

- 1 Zhu Xianfang. J Appl Phys, 1990, 67: 7287.
- 2 朱贤方, 我国高阻尼材料研究, 待发表.
- 3 朱贤方, 张立德. 科学报告会文集. 沈阳: 东北工学院出版社, 1990. 21.
- 4 Humbeek J Van, Wuttig M. J de Phys, 1987, 48: 8-58.
- 5 Schoeck G, Bisogni E, Shyne J. Acta Metall, 1984, 12: 1466.