

单程和双程 TiNi 形状记忆合金的相变行为^①

秦 勇 陈 莉 李宗全

(中国科学院固体物理研究所)

摘 要

用差示扫描量热仪(DSC)和透射电子显微镜(TEM)研究了具有单程和双程形状记忆效应的近等原子比 TiNi 合金的相变行为。结果表明,在降温过程中,单程和双程记忆合金的相变行为分别为 $B_2 \rightarrow M$ 和 $B_2 \rightarrow R \rightarrow R+M$ 。R 相变属于一级相变,它不是马氏体,而是和双程记忆效应相关的。

关键词: 相变 单程记忆 双程记忆 TiNi 合金

TiNi 合金的高温相具有 B_2 结构,而低温相为马氏体^[1,2]。当降温时, B_2 相转变成马氏体;而加热时,发生逆转变,因而具有记忆的特性。X-衍射和电子衍射实验结果^[3-6]表明,马氏体相变发生之前,在 B_2 相结构中有额外的衍射出现,它具有菱面体结构,并被称为 R 相,而其相变过程可以表示为 $B_2 \rightarrow R \rightarrow M$ 。

因为 R 相变发生在马氏体相变之前而被认为是马氏体相变的初期效应,因此又称予马氏体相变。然而进一步研究表明, R 相并不一定都是中间相,它也可以发生在马氏体相变后^[7],即有 T_R (R 相变开始温度) 低于 M_s (马氏体相变开始温度)。另一方面,在 X-衍射实验中,由 R 相引起的衍射峰总是存在的,即使是在 M_f (马氏体相变完成温度) 以下温度^[8],所以 R 相不是予马氏体。类似于马氏体, R 相也具有热弹性^[9,10],这是与形状记忆有关的。

形状记忆行为有单程和双程记忆之分,要了解记忆效应与相变之间的关系,有必要考察记忆合金的相变行为。本文报道了具有单程和双程记忆效应的近等原子比 TiNi 合金相变的 DSC 和 TEM 实验结果。

2 实验方法

实验用的棒材具有成分(原子比)Ti-... Ni-...。用线切割机切成 $70\text{mm} \times 50\text{mm} \times 0.6\text{mm}$ 的条带后进行拉伸形变。对应于 7.25% 和 3.26% 的形变量,样品分别呈现为单程和双程记忆行为。形变后的样品再在真空为 $1.5 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 的炉中, 753 K 退火 1 h, 炉冷至室温。

相变温度可由降温过程(373 K $\rightarrow$ 240 K)的 DSC 测量获得,有关实验是在 Perkin-Elmer DSC-2C 上进行的,其扫描速度为 10 K/min。

TEM 薄膜制备如下:条带先在 1 HF : 1 HNO₃ : 1 H₂SO₄ : 1 H₂O 的溶液中化学减薄,再用金相砂纸进行机械研磨、抛光,而后冲成直径为 3 mm 的园片进行双喷穿孔,电解液为 7% 过氯酸-甲醇溶液,电解温度 260 K,电压 40 V。TEM 实验是在 JEM-200CX 上进行的,它具有可进行原位观察的加热台和冷却台,加速电压 200 kV。

^①于 1992 年 5 月 28 日收到

3 结果和讨论

3.1 单程记忆样品的相变行为

为了考察单程记忆样品的相变特征,做了降温过程的热分析实验。图1是此样品的热图。当从373 K降到330 K时,曲线几乎无变化,而在330 K以下,曲线突然下降,形成一个放热峰,这表明相变开始发生。进一步冷却样品,则再也没有观察到峰的出现。DSC结果说明只有一次相变发生。

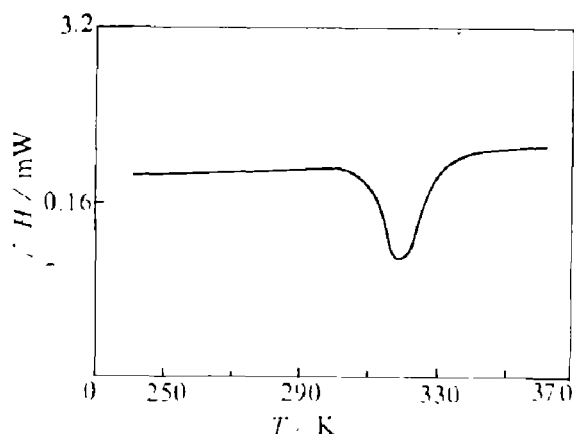


图1 单程记忆样品降温过程的DSC曲线

冷却速度 10 K/min; ΔH —热流量

TEM实验证实,图1表明的相变是马氏体相变。原位观察表明,在320 K时,马氏体开始形成,其形貌为针状。随着温度的降低,马氏体逐渐长大。图2是室温时针状马氏体的明场像。

除了针状马氏体外,也观察到了片状马氏体。图3是片状马氏体的明场像和相应的选区电子衍射图(SADP)。电子衍射分析表明,马氏体为单斜结构,其点阵参数为 $a=0.286\text{ nm}$, $b=0.410\text{ nm}$, $c=0.456\text{ nm}$ 和 $\beta=97(^{\circ})$ 。

DSC测量与TEM原位观察结果是相符的,即降温过程中,放热峰的出现与马氏体的形成都发生在330 K左右。因此,单程记忆合金样品的相变是马氏体相变,相变温度 $M_s \sim 330\text{ K}$ 。

在单程记忆样品的相变中,没有发现R相变,这一事实说明,R相变不一定要出现在马



图2 室温下针状马氏体的电子显微像

氏体相变之前。因而R相变不是马氏体相变的初始效应,从这个意义上讲,R相不是马氏体。

3.2 双程记忆样品的相变行为

为了与单程记忆样品的相变行为进行比较,也进行了双程记忆样品相变的DSC和TEM实验。图4是373 K降至240 K时,双程记忆样品的DSC曲线。由图可见,有两个放热峰出现,表明发生了两种相变,相变点分别是333 K和283 K。这一结果显然不同于图1。结合TEM原位观察结果可以得知,这两种相变对应于R相变($T_R \sim 333\text{ K}$)和马氏体相变($M_s \sim 283\text{ K}$)。

图5是降温时 B_2 结构中[111]方向SADP的变化过程。图5(a)是360 K时母相的SADP,由此可知其点阵参数为 $a=0.301\text{ nm}$ 。冷却至328 K时,在 B_2 结构中两衍射斑之间的 $1/3$ 位置处产生了强度较弱的超点阵反射,即有 $1/3(110)$ 特征,如图5(b)。随着温度的降低,

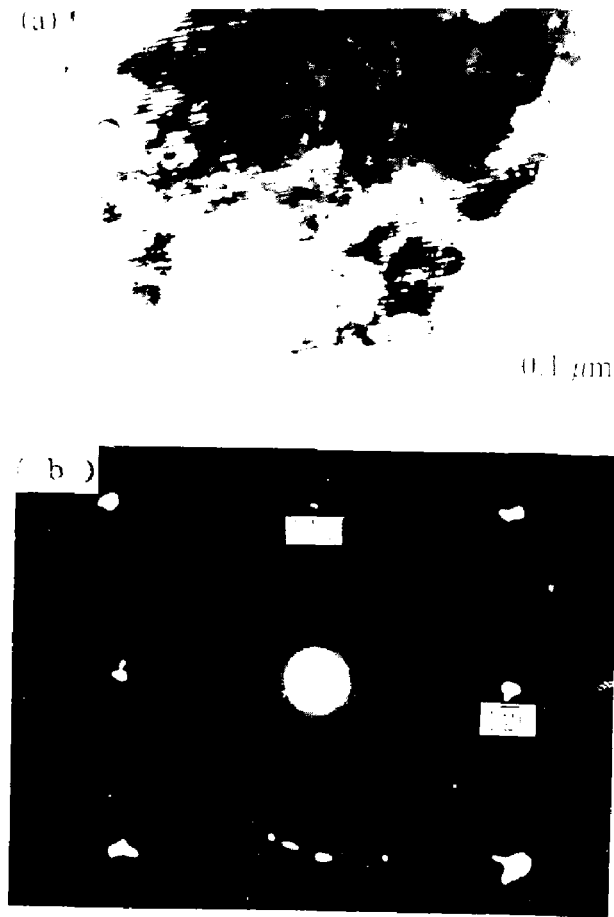


图3 片状马氏体和相应的 SADP

(a)—明场像; (b)—[213]衍射

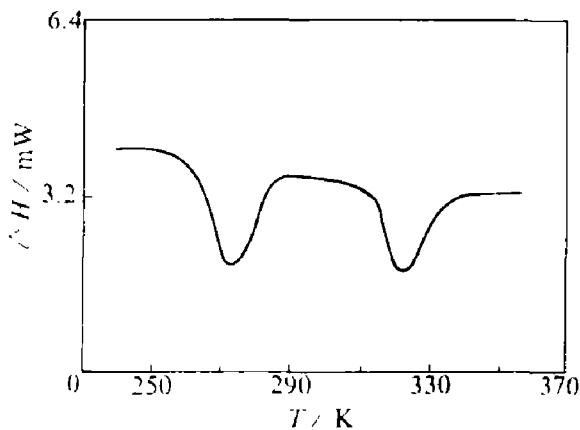


图4 双程记忆样品降温过程的 DSC 曲线

冷却速度 10 K/min; ΔH —热流量

这些超点阵反射逐渐增多, 且强度增大, 如图 5(c)。这些特征表明了 R 相变的发生。电子衍射分析证实, 伴随着 R 相变的发生, B_2 结构转变成菱面体。通常菱面体结构可以用六角点阵来表示, 因此, 在这个实验中, R 相的六角

单胞的参数 a 、 b 可确定为 $a=0.736 \text{ nm}$ 和 $c=0.521 \text{ nm}$ 。 B_2 和 R 相的取向关系也可由图 5(c) 得出:

$$(1\bar{1}0)_{B_2} // (10\bar{1}0)_R, [111]_{B_2} // [0001]_R$$

$1/3$ 超点阵反射的出现, 表明了 B_2 结构的菱面体畸变, 这与图 4 中第一个放热峰的出现是相符的。由于明显的放热现象, 因而 R 相变属于一级相变。

在 M_s 以下温度, 马氏体相开始形成。图 5(d) 是 183 K 时马氏体相的 SADP。电子衍射分析表明, 马氏体仍为单斜结构, 其点阵参数与单程记忆样品马氏体的相同。和图 5(c) 比较后可以看出, 在图 5(d) 的情况下, 一些 $1/3$ 超点阵反射消失, 这说明有部分 R 相转变成马氏体。另一方面, 仍有一些 $1/3$ 超点阵反射存在, 尽管强度有所减弱, 如图 5(d) 中箭头所指, 这表明 R 相没有完全转变成马氏体, 而是和马氏体共存。由此也可证明, R 相不是予马氏体。

不仅存在 $1/3(110)$ 反射, 且在 B_2 结构中 $[110]$ 方向的 SADP 观察到 $1/3(111)$ 型反射, 如图 6 示。类似于单程记忆样品, 双程记忆样品的马氏体也具有针状和片状形貌(图 7)。

不同于单程记忆样品的相变行为 $B_2 \rightarrow M$, 双程记忆样品的相变行为可表示 $B_2 \rightarrow R \rightarrow R+M$ 。显然, R 相变是和双程记忆效应相关的, 因为由 R 相引起的 $1/3$ 超点阵反射在以后的相变过程中总是存在的。

4 结论

(1) 单程和双程记忆效应的 TiNi 合金分别与 $B_2 \rightarrow M$ 和 $B_2 \rightarrow R \rightarrow R+M$ 相变相联系。

(2) R 相点阵可由六角单胞表示, 其点阵参数为 $a=0.736 \text{ nm}$, $c=0.521 \text{ nm}$ 。 B_2 和 R 相有如下取向关系:

$$(1\bar{1}0)_{B_2} // (10\bar{1}0)_R, [111]_{B_2} // [0001]_R$$

(3) R 相变属于一级相变, R 相不是予马氏体, 它与双程记忆效应有关。

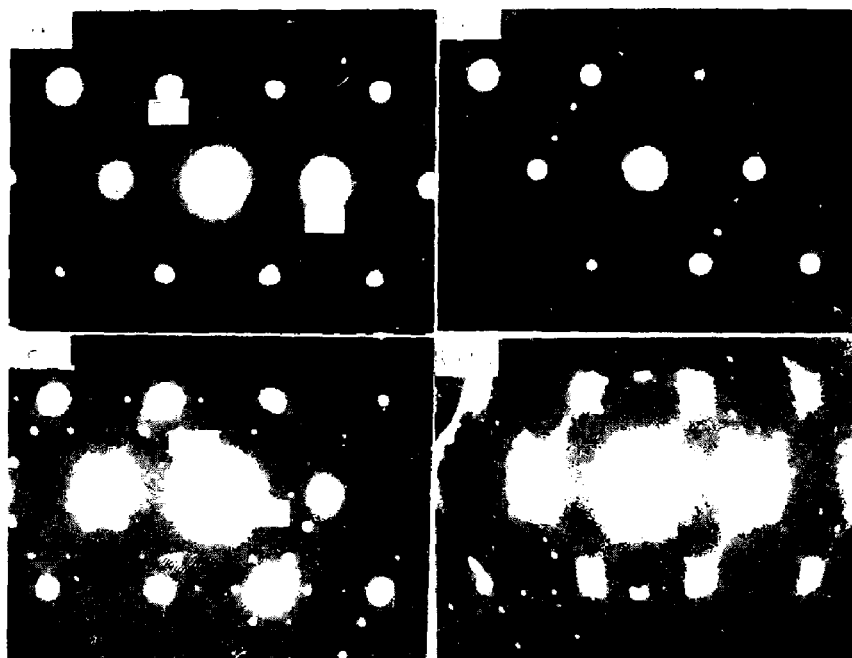


图5 降温时 B_2 结构中 $[111]$ 方向 SADP 的变化

(a)——360 K; (b)——328 K; (c)——300 K; (d)——183 K

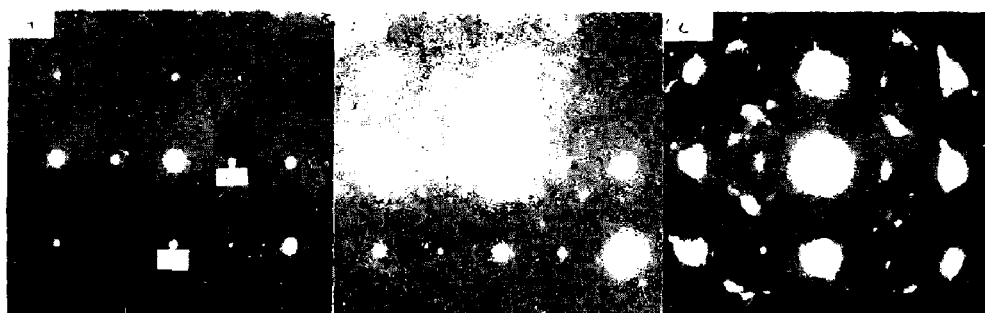


图6 降温时 B_2 结构中 $[110]$ 方向 SADP 的变化

(a)——353 K; (b)——300 K; (c)——183 K

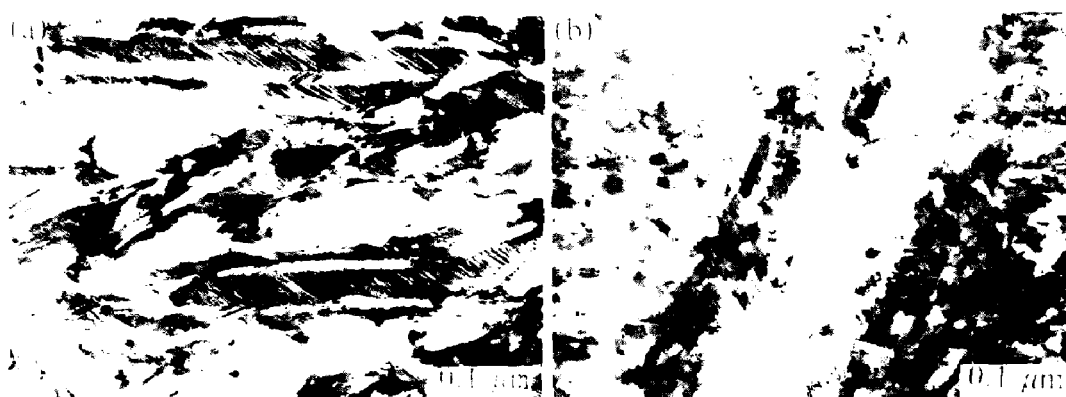


图7 183 K 时马氏体电子显微像

(a)——针状; (b)——片状

(下转 P55)

$$\eta_M = V_0 \varepsilon_M / E_0 \quad (2)$$

$$\eta_V = V_0 \varepsilon_V / E_0 \quad (3)$$

如果全部能量都用于熔化或蒸发, 则效率为1. 用激光方法制粉的实际效率 η 则处于 η_M 和 η_V 之间。

表1示出: 当单一脉冲的能量为恒量即 $E_0 = 1.4 \text{ mJ}$ ($D_p = 1.98 \text{ kW/mm}^2$) 时, 3种试验材料的熔化效率 η_M 值变化于2.1%~4.9%之间, 蒸发效率 η_V 值在17%~68%之间。辐射坑体积 V_0 可用下面公式计算获得。

$$V_0 = \frac{1}{6} \pi h \left(\frac{3}{4} d^2 + h^2 \right) \quad (4)$$

式中 h 为坑深; d 为坑在试样表面的直径

增大单一脉冲能量 E_0 值, 则辐射强度 D_p 值也相应增加。由Al、Cu、Mo三种金属在不同 D_p 下的试验结果可见: η_M 和 η_V 都随 D_p 的增加而提高, 具体数据见表1。在辐射强度 D_p 相同的情况下, 辐射坑体积 V_0 及 η_M 、 η_V 均是Al最高, Cu居中, Mo最低。显然, 这与三种金属的熔点、沸点有关。此外, 图3所列的实验数据表明: 随着 D_p 提高, 不同金属的 η_M 、 η_V 的提高速率均不同。

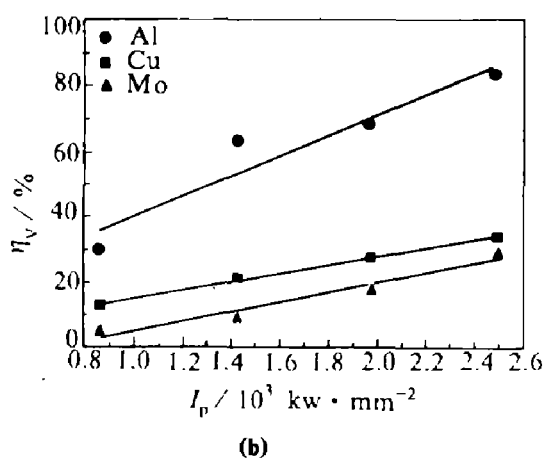
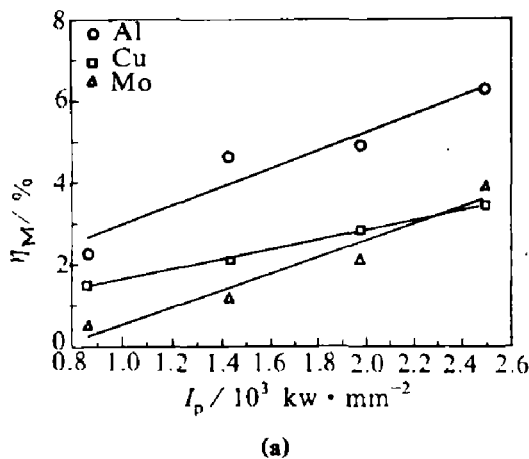


图3 不同激光脉冲强度对效率的影响

(a)—脉冲强度(I_p)—熔化效率(η_M)曲线; (b)—脉冲强度(I_p)—蒸发效率(η_V)曲线

参考文献

- 1 Matsunawa A *et al.* Trans. JWRI, 1985, 14(2), 197.
- 2 Xu, H. Diplomarbeit, TU-Clausthal, 1987.
- 3 徐惠彬等. 金属学报, 1990, (2), B 146.

- 4 徐惠彬等. 中国有色金属学报, 1992, 2(1), 50-52.
- 5 Weber H *et al.* Laser-Grundlagen und Anwendungen, In Physik Verlag Weinheim, 1972. 211-279.

(上接 P52)

参考文献

- 1 Otsuka K *et al.* Phys. Stat. Sol., 1971, A5, 457.
- 2 Kudoh Y *et al.* Acta Metall., 1985, 33, 2049.
- 3 Shapiro S M *et al.* Phys. Rev., 1984, B30, 4314.
- 4 Salamon M B, *et al.* Phys. Rev., 1985, B31, 7306.

- 5 Moine P *et al.* Acta Metall., 1982, 30, 109.
- 6 Michal G M *et al.* Acta Metall., 1982, 30, 125.
- 7 Goo E, Sinclair R. Acta Metall., 1985, 33, 1717.
- 8 陈丽君, 周勤友, 洪卫卿. 金属学报, 1983, A19, 385.
- 9 Miyazaki S *et al.* Phil. Mag., 1984, A50, 393.
- 10 Miyazaki S *et al.* Metall. Trans., 1986, A17, 53.