

热循环对预应变 NiTi 记忆合金丝/ 铝基复合材料马氏体逆相变的影响

The Effect of Thermal Cycling on the Reverse Martensitic Transformation of Prestrained TiNi Alloy Fibers/ Al Matrix Composite

崔立山 (石油大学材料科学与工程系, 北京 102200)

杨大智 (大连理工大学材料系, 大连 116023)

CUI Li-shan (University of Petroleum, Beijing 102200, China)

YANG Da-zhi (Dalian University of Technology, Dalian 116023, China)

摘要: 采用热压法将 0.26mm 的 NiTi 合金丝复合于铝中, 利用 SEM, DSC, 热膨胀仪等实验手段研究了热循环对预应变为 4% 的 NiTi 合金丝/ 铝基复合材料马氏体逆相变的影响。结果表明: 在第一次加热过程中, 马氏体逆转变开始温度明显升高; 第二次加热过程中逆转变开始温度比未预应变样品略有降低, 随热循环次数增加, 逆转变开始温度降低; 当循环次数超过 30 次后, 逆转变温度几乎保持不变。并对热循环过程中的马氏体相变过程进行了分析讨论。

关键词: NiTi 记忆合金; 复合材料; 热循环; 马氏体逆相变

中图分类号: TG139+.6 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2002) 01-0003-03

Abstract: TiNi SMA fibers with 0.28mm in diameter were embedded in aluminum matrix by hot pressing method. Scanning electron microscope (SEM), differential scanning calorimeter (DSC) and electric resistance strain gauge were used to study the effect of thermal cycling on the reverse martensitic transformation of TiNi alloy fibers/Al composite after 4% prestrain. The results showed that, the reverse transformation temperatures increases obviously in the first heating process. In the second heating process, the reverse transformation temperatures decreases, and are almost the same as that of the un-prestrained specimen. In further thermal cycling process, the reverse temperatures decreases a little and keeps constant after 30 thermal-cycling. The martensitic transformation behavior during thermal cycling was discussed.

Key words: TiNi shape memory alloy; composite; thermal cycling; reverse martensitic transformation

近年来, 将 NiTi 记忆合金复合于结构材料中构成具有智能属性的复合材料研究已越来越引起国内外学者的重视。将 NiTi 记忆合金复合于铝基体中, 复合材料在低温 (NiTi 记忆合金处于马氏体状态) 下进行一定程度拉伸变形, 加热到室温 (高于 A_f 温度) 后, NiTi 记忆合金将试图恢复到原来长度而对铝基体产生较大残余压应力, 从而提高复合材料的屈服强度与断裂韧性^[1,2]。Furuya 等人^[1,2]、Taya^[3] 等人、Armstrong 等人^[4] 及作者^[5] 制备了 NiTi 记忆合金/ 铝基体复合材料, 获得了 NiTi 记忆合金增强铝基体实验结果。Yamada 等人^[6] 利用 Eshelby 理论建立了 NiTi 记忆合金粒子增强模型。

复合材料中 NiTi 记忆合金增强铝基体的基础是预应变 NiTi 合金丝在加热过程中的马氏体相变特

征, 作者^[7] 研究了预应变对 NiTi 记忆合金丝/ 铝基体复合材料马氏体相变特征的影响, 但迄今为止尚未见到热循环对预应变 NiTi 记忆合金丝在基体材料约束条件下的马氏体相变特征的研究报道。本研究利用 DSC、膨胀仪等实验手段研究了热循环对预应变 NiTi 记忆合金丝/ 铝基体复合材料马氏体逆转变的影响。

1 试验方法

直径为 0.28mm 的 Ni50.2Ti49.8 形状记忆合金丝由中国有色合金研究总院提供。NiTi 合金丝与尺寸为 80mm × 10mm × 1mm 的纯铝板经酸洗 (酸洗液为 HF + HNO₃ + H₂O = 1 : 4 : 5) 后, 将间隔为 2mm 与 0.5mm 左右的 NiTi 合金丝排布于铝板之间。采用真

空热压法制备出厚为 2mm 左右的 NiTi 合金丝/铝基体复合材料板, 热压温度为 873K, 时间为 40min。将复合材料板在室温下冷轧变形至 4% (NiTi 合金丝轴向)。DSC 样品制备方法如下: 采用线切割方法从热压与冷轧板 (NiTi 合金丝间隔为 2mm) 上切下 5mm × 5mm × 2mm 块材, 再精磨成为 4mm × 2mm × 0.8mm (NiTi 合金丝长度方向为 4mm) DSC 样品, 为精确测定复合材料中 NiTi 合金丝的马氏体逆相变特征, 使每个 DSC 样品中仅保留一根 NiTi 合金丝, 并处于 DSC 样品的中央。采用美国产 TA INST 2910 的 DSC 设备测试复合材料马氏体逆相变特征, 升降温度范围为 253 ~ 373K, 加热/冷却速率为 10K/min。热膨胀样品制备如下: 采用线切割方法从冷轧板 (NiTi 合金丝间隔为 0.5mm 左右) 上切下 25mm × 12mm (NiTi 合金丝长度为 25mm) 样品, 采用膨胀仪测试样品在加热过程中的变形行为。采用扫描电镜 (SEM) 观察 NiTi 合金丝在铝基体中的分布形貌。

2 试验结果与讨论

图 1 分别是未预应变样品在第一次加热过程中

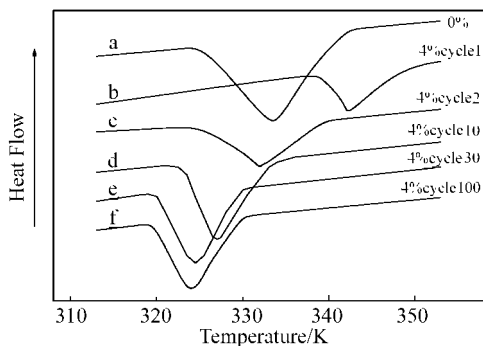


图 1 未预应变及预应变为 4% 样品的循环加热 DSC 曲线

Fig.1 The heating DSC curves without prestrain and after thermal cycling

DSC 曲线和预应变为 4% 样品在热循环过程中的 DSC 曲线。如图 1a, b 可见, 其中未预应变样品的马氏体相变特征温度为: $A_s = 324\text{K}$, $A_f = 341\text{K}$, $M_s = 298\text{K}$, $M_f = 276\text{K}$ 。与未预应变样品相比, 预应变为 4% 样品在第一次加热过程中的马氏体逆转变开始温度 A_s 明显升高 (升高 15K)。预应变为 4% 样品的第二次加热过程中的 A_s 温度比第一次加热明显降低, 而与未预应变样品的马氏体逆转变开始温度基本相同, 如图 1 曲线 c 所示。随热循环次数继续增加, A_s 略有降低, 当热循环次数超过 30 次后, 随预应变增加, A_s 基本保持稳定。图 2 给出了预应变为 4% 样品在加热过程中马氏体逆转变开始温度 A_s 和吸热峰温度 P_h

随热循环次数的变化曲线。

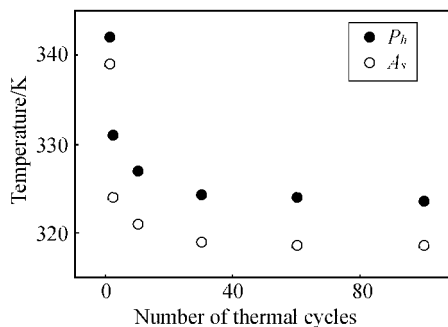


图 2 马氏体逆转变开始温度 A_s 与转变峰值温度 P_h 随热循环次数的变化曲线

Fig.2 The variation of A_s and P_h as a function of thermal cycling numbers

我们首先分析预应变为 4% 样品在第一次加热过程中马氏体逆转变温度升高的原因。目前, 关于冷变形对 NiTi 记忆合金马氏体相变的研究报道较少。Piao 等人^[8,9] 利用电阻法和 TEM 法研究了冷变形对自由状态 NiTi 记忆合金马氏体逆相变的影响, 认为 NiTi 记忆合金冷变形后形成的应力诱发马氏体释放了未预应变样品在低温下形成的自适应马氏体变体间的弹性, 降低了马氏体逆转变的驱动力, 从而使马氏体逆转变温度升高。因此, 我们认为预应变为 4% 样品在第一次加热过程中马氏体逆转变开始温度 A_s 升高是由于 NiTi 合金丝预应变引起的。

为搞清预应变为 4% 样品在第二次加热过程中马氏体逆转变开始温度 A_s 降低的原因, 我们先分析预应变为 4% 样品在第一次加热与冷却过程中马氏体相变行为。当加热温度超过 A_s 后, NiTi 记忆合金丝发生马氏体逆相变而收缩, 由于收缩受到铝基体限制而产生回复应力 σ_r 。在马氏体逆转变过程中, NiTi 合金丝由马氏体相和母相组成, 其中马氏体相的屈服应力远比母相低, 从而回复应力 σ_r 使未逆转变的马氏体发生拉伸塑性变形而再取向, 在此过程中, NiTi 合金丝的回复应力 σ_r 等于马氏体相的流变应力, 而马氏体的流变应力 σ_r 较低, 随温度和应变的增加升高幅度较小^[9], 因此马氏体拉伸再取向过程中的回复应力 σ_r 较低。图 3 是纯铝和预应变为 4% 样品在加热过程中的应变曲线。由图 3 可见, 当加热温度在 335 ~ 360K 范围内, NiTi 合金丝发生马氏体逆转变产生恢复应力, 使样品膨胀应变随温度升高而增加的幅度降低, 当温度超过 360K 后, 样品的应变随温度升高而明显降低。说明在开始温度范围 (335 ~ 360K) 内, NiTi 记忆合金丝的恢复应力较小, 且随温度升高变化不大。这种分析结果与文献 [1] 中的预应变 NiTi 记忆合金丝的

回复应力结果相一致。因此在 335 ~ 360K 温度范围内, 马氏体发生明显的逆转变, 在 DSC 曲线上表现出明显的吸热峰, 如图 1 中曲线 b 所示。当加热温度在 360 ~ 423K 范围内, NiTi 合金丝的回应力增加, 说明 NiTi 记忆合金丝仍在发生马氏体逆相变, 因此可认为在图 1 中 DSC 曲线 b 的吸热峰结束后, NiTi 合金丝中存在再取向马氏体。

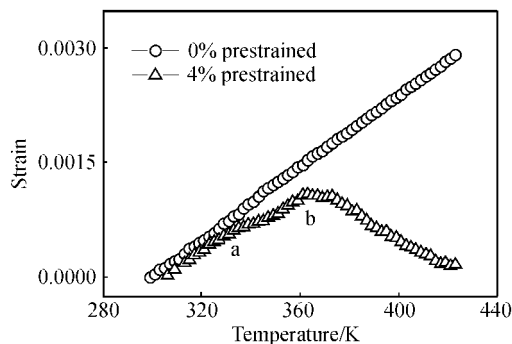


图 3 预应变为 4% 复合材料样品的膨胀应变与温度的关系曲线

Fig. 3 The variation of thermal expansion strain as a function of temperature

根据以上分析结果, 我们将预应变为 4% 样品的 NiTi 合金丝在室温下的马氏体称为应力诱发马氏体 M^d , 逆转变过程中形成的再取向马氏体记为 M^d , 预应变为 4% 样品在热循环过程中的马氏体相变过程如图 4 所示。在第一次加热过程中应力诱发马氏体发生逆

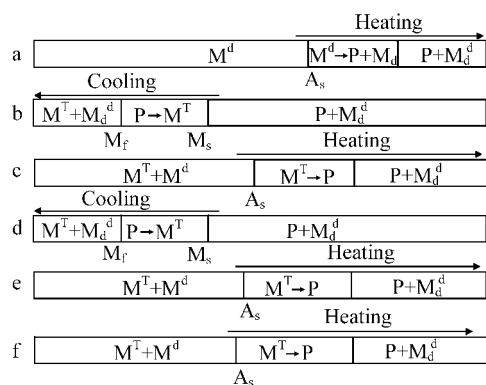


图 4 预应变样品在热循环过程中可逆马氏体相变示意图

Fig. 4 Schematic illustration of the martensite transformation procedure of prestrained specimen during thermal cycling

转变: $M^d \rightarrow P + M^d$ 。当温度高于 DSC 曲线吸热峰结束温度时, NiTi 合金丝由 $P + M^d$ 组成, 如图 4a 所示。在随后冷却过程中, NiTi 合金丝中的母相转变为热致马氏体 (记为 M^T), $P \rightarrow M^T$, 而再取向马氏体 M^d 不发生转变, NiTi 合金丝在低温下由再取向马氏体和热致马氏体 ($M^d + M^T$) 组成, 如图 4b 所示。在第二次加热

过程中, 热致马氏体逆转变为母相 ($M^T \rightarrow P$), 而再取向马氏体 M^d 不发生转变。由于热致马氏体的微观组织结构与应力状态与未预应变样品几乎相同, 因此, 第二次加热过程中的马氏体逆转变开始温度 A_s 与未预应变样品几乎相同, 如图 4c 所示。在第三次及以后的热循环过程中, 马氏体逆转变过程与第二次相同, 如图 4e, f 所示。在热循环过程中回复应力使 NiTi 合金丝的位错密度增加, 由于位错周围的应力场使马氏体逆转变温度降低^[10], 从而随热循环次数增加, 马氏体逆转变开始温度 A_s 降低。而当热循环产生超过 30 次后, 随热循环次数增加, 位错密度不再增加, 因此 A_s 基本保持稳定。

3 结论

与未预应变样品相比, 预应变为 4% 样品的马氏体逆转变开始温度在第一次加热过程中明显升高; 在第二次加热过程中, 马氏体逆转变开始温度降低, 与未预应变样品基本相同。随热循环次数继续增加, 马氏体逆转变开始温度略有降低, 当热循环次数超过 30 次后, 马氏体逆转变开始温度几乎保持稳定。

参考文献

- [1] Z G Wei, R Sandstrom and S Miyazaki. J Mater Sci, 1998, 33: 3743—3762.
- [2] Z G Wei, et al. J Mater Sci, 1998, 33: 3763—3783.
- [3] Y Furuya. J Int Mater Sys Struc, 1996, 7: 321.
- [4] Y Furuya, A Sasaki, M Taya. Mater Trans JIM, 1993, 34: 373.
- [5] Y Furuya and M Taya. J Jpn Inst Metals, 1996, 60: 1163.
- [6] L S Cui, M Qin, P Shi and D Z Yang. Acta Metallurgica Sinica 1996, 6 (6): 589—594.
- [7] Y Yamada. et al. Mater Trans JIM, 1993, 34: 254.
- [8] Z G Wei, C Y Tang, W B Lee, L S Cui and D Z Yang. Mater Letts, 1997, 32: 313—317.
- [9] M Piao, et al. Mater Trans JIM, 1993, 10: 919—929.
- [10] M Piao, K Otsuka, S Miyazaki and H Horikawa. Advanced Materials 93, V/B: Shape Memory Materials and Hydrides [C]. Trans Mat Res Soc Jpn, 1993, 18B: 1085—1088.
- [11] H C Lin and S K Wu. Act Metall Mater, 1994, 42 (5): 1623—1630.
- [12] K Madangopal, et al. Sci Metall, 1998, 22: 1595.

基金项目: 自然科学基金资助项目 (50071037) 与石油大学 (北京) 校基金资助项目

收稿日期: 2000-07-25

作者简介: 崔立山 (1963-), 男, 辽宁锦州人, 副教授, 博士, 94 ~ 96 年在大连理工大学工程力学博士后流动站做博士后研究工作, 研究方向为功能材料与机敏复合材料, 作为项目负责人, 先后主持了国家自然科学基金、国家博士后基金、石油科技中青年创新基金, 联系地址: 石油大学 (北京) “211 工程” 办公室 (102200)。