

文章编号:0253-9721(2010)03-0015-05

Ni-Ti 形状记忆合金纤维相变的电阻特性

徐磊, 王瑞, 张淑洁

(天津工业大学 纺织学院, 天津 300160)

摘要 相变温度是决定形状记忆合金纤维加工与使用的重要性能参数。以 Ni-Ti 合金纤维为例,为研究其相变过程中温度与电阻之间的关系,基于纤维内部马氏体生长模型和电阻的混合定律,建立了 Ni-Ti 合金的电阻特性模型,研究了自由状态下 Ni-Ti 纤维电阻率与温度之间的关系。设计电阻法温度测量装置及信号采集系统,对自由状态下的 Ni-Ti 纤维进行测试,通过对纤维电阻率-温度曲线求导,测得 Ni 元素质量分数为 60.45% 的 Ni-Ti 纤维试样的 4 个相变温度分别为 $M_s = 34.4\text{ }^\circ\text{C}$, $M_f = 25.6\text{ }^\circ\text{C}$, $A_s = 39.4\text{ }^\circ\text{C}$, $A_f = 51.1\text{ }^\circ\text{C}$ 。与 DSC 法的测试结果对比发现,通过电阻、温度的同步测量可以有效地探测纤维的相变,相变温度可通过电阻率-温度导函数准确标定。

关键词 Ni-Ti 形状记忆合金; 纤维; 相变; 电阻特性

中图分类号: TP 242 文献标志码: A

Electrical resistance properties of Ni-Ti shape memory alloy fiber in phase transformation

XU Lei, WANG Rui, ZHANG Shujie

(School of Textiles, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160, China)

Abstract Phase transition temperatures are the key parameters that decide the processing and operating temperatures of shape memory alloy fibers. The relationship between the resistivity and temperature during phase transformation was investigated by using Ni-Ti alloy fiber, and an electrical resistance model of Ni-Ti alloy fiber was developed based on the inside fiber logistic's martensite volume growth model and resistance mixing rule. The relationship between the resistivity and temperature of Ni-Ti alloy fiber under free conditions was researched. A temperature measure system based on the resistivity and signal acquisition system were designed to measure the resistance and temperature of the Ni-Ti fiber under free conditions. By the derivation of resistance-temperature curves, the measured phase transition temperatures of the fiber sample with Ni mass fraction of 60.45% were $M_s = 34.4\text{ }^\circ\text{C}$, $M_f = 25.6\text{ }^\circ\text{C}$, $A_s = 39.4\text{ }^\circ\text{C}$ and $A_f = 51.1\text{ }^\circ\text{C}$, respectively. When compared with DSC testing method, it was found that simultaneous testing of the electrical resistance and temperature can effectively detect the fiber phase transformation whose temperature can be accurately determined by the resistivity-temperature derivation function.

Key words Ni-Ti shape memory alloy; fiber; phase transformation; electrical resistance property

形状记忆合金(SMA)是一种特殊功能材料,目前已发现几十种合金材料具有形状记忆特性^[1]。纺织品领域研究应用最多的是 Ni-Ti 合金,因其可

以加工成直径为 0.07~0.2 mm 的均匀细丝,作为纺织原料加工或植入织物组织,实现形状控制功能^[2-4]。由于 Ni-Ti 合金纤维具有良好的形状记忆

收稿日期:2009-04-05 修回日期:2009-07-30

基金项目:天津市高等学校科技发展基金计划资助项目(ZD200720)

作者简介:徐磊(1983—),男,博士生。主要研究方向为形状记忆合金内植织物复合材料的振动性能。王瑞,通讯作者, E-mail: wangrui@tjpu.edu.cn。

特性和生物相容性,医学上已用其编织人造气管支架、血管支架等^[5-6]。另外,Ni-Ti 合金纤维还可用于时装设计,赋予服装动感效果^[7]。

Ni-Ti 合金的形状记忆特性来自于其自身的相变。它在不同温度下有 2 种相态稳定存在,分别为高温下的奥氏体相和低温下的马氏体相。Ni-Ti 合金能够记住其高温奥氏体状态下的固有形状,这样,在低温马氏体状态下所产生的塑性变形,当外载荷消除后可通过加热完全恢复到原奥氏体形状。实际的应用正是使用这一性能实现驱动效果的,因此相变温度决定了合金制品的加工和使用条件。合金的相变温度有 4 个:当合金奥氏体经历降温,发生马氏体相变,其开始和结束温度分别记为 M_s 和 M_f ;升温时,合金由纯马氏体向奥氏体转变的开始和结束温度分别记为 A_s 和 A_f ^[8]。

形状记忆合金在发生相变时,其刚度、内摩擦等物理性质均发生变化,因此可用热分析法、振动法、声发射法等测试方法进行分析,但受试样条件限制,他们很难用于测试纤维状的 Ni-Ti 合金^[9]。因此,本文对形状记忆合金纤维相变的电阻特性进行理论分析,建立测试系统,设计一套准确的相变温度测试方法,为 Ni-Ti 合金在纺织中的应用提供帮助。

1 马氏体相变的电阻模型

假设 Ni-Ti 合金纤维在温度降低时,其内部马氏体体积增长符合 logistic 的自由生长模型,

$$V_m(T) = \frac{1}{1 + e^{k(T-T_0)}} \quad (1)$$

式中: V_m 为合金纤维内部马氏体的体积; k 和 T_0 分别为表征相变的常数和特征温度,在相变与逆相变中,他们的数值不同:升温阶段时 $T_0 = (A_s + A_f)/2$, $k = c/(A_f - A_s)$;降温阶段时 $T_0 = (M_s + M_f)/2$, $k = c/(M_f - M_s)$ 。其中 c 为形状记忆合金的相变常数,对于 Ni 元素质量分数为 60.45% 的 Ni-Ti 合金, c 值为 6.2。

一般认为,合金纤维处于相变阶段,是奥氏体与马氏体分布均匀的混合物。在该混合物中,奥氏体由于其结构致密电阻率要大于马氏体。按照电阻率的混合定律^[10]:

$$\rho_f = V_m \rho_m + (1 - V_m) \rho_a \quad (2)$$

式中: ρ_f 为纤维的等效电阻率; ρ_m 、 ρ_a 分别为纤维内马氏体和奥氏体的电阻率。

于是得到 Ni-Ti 合金纤维电阻率与温度之间的

关系式:

$$\rho_f(T) = \frac{1}{\rho_m(T)(1+E)} + \frac{E}{(1+E)\rho_a(T)} = \frac{\rho_a(T) + E\rho_m(T)}{(1+E)\rho_m(T)\rho_a(T)} \quad (3)$$

$$(E = e^{k(T-T_0)})$$

式中 E 为马氏体体积含量。

对于金属材料,电阻率与温度成线性关系,满足 $\rho_a(T) = \rho_0 + a(T - T_0)$ 和 $\rho_m(T) = \rho_1 + b(T - T_0)$ 。其中: a 、 b 为温度相关系数; ρ_0 、 ρ_1 为 T_0 温度下奥氏体和马氏体的电阻率。

由于变量 E 表征相变产生的马氏体体积,可以认为当位于相变临界点时,即 $T = A_s$ 或 $T = M_s$,此时 $V_m < 0.2\%$, $E \approx 0$,于是可认为 $\lim e^{-\frac{c}{2}} \rightarrow 0$;同理,当 $T = A_f$ 或 $T = M_f$ 时, $V_m > 99.8\%$,可认为 $\lim e^{-\frac{c}{2}} \rightarrow +\infty$ 。

在自由状态下,理论上合金纤维的电阻-温度曲线由几段曲线与线段组成,曲线和线段的交点都表征着相变的开始或结束,也就是相变临界点所处的位置。在实际的电阻测试中,从测得的数据中很难准确识别这些交点,因此需要进一步从曲线的斜率或曲率上进行判定。

表 1 示出几个变量在相变临界点处的极值。最终通过各变量得到的电阻率对温度的导函数在相变点处的极值,确定整个电阻率-温度曲线的形状。

表 1 各物理量在相变点处的取值

Tab. 1 Values of physical parameters at phase transition points

物理量	升温曲线	降温曲线
T	$[A_s, A_f]$	$[M_f, M_s]$
$E(T)$	$\lim E(T_{\min}) = 0$	$\lim E(T_{\max}) \rightarrow +\infty$
$E'(T)$	$\lim E'(T_{\min}) = 0$	$\lim E'(T_{\max}) \rightarrow +\infty$
$E''(T)$	$\lim E''(T_{\min}) = 0$	$\lim E''(T_{\max}) \rightarrow +\infty$
$\rho(T)$	$\lim \rho(T_{\min}) = \rho_m(T_{\min})$ $\lim \rho'(T_{\min}) = \rho_m'(T_{\min})$	$\lim \rho(T_{\max}) \rightarrow \rho_a(T_{\max})$ $\lim \rho'(T_{\max}) = 0$
$\rho'(T)$	$\rho_a(T_{\min}) - \rho_m^2(T_{\min})$	$\lim \rho''(T_{\max}) = 0$
$\rho''(T)$	$\lim \rho''(T_{\min}) = 0$	$\lim \rho''(T_{\max}) = 0$

由表 1 可以看出,在理想的情况下,在电阻-温度曲线中,4 个特征相变温度均处于曲线的拐点处,其中,曲线在 A_f 与 M_s 处对应的斜率约为 0,而在 A_s 与 M_f 点处对应的斜率均为正值。又由于合金纤维整体电阻率随温度升高而增加,在合金处于混合相态时,奥氏体电阻率要大于马氏体,可以推导出理论上,合金纤维自由状态下的电阻-温度曲线形状应为如图 1 所示的闭合“双 S”形状。

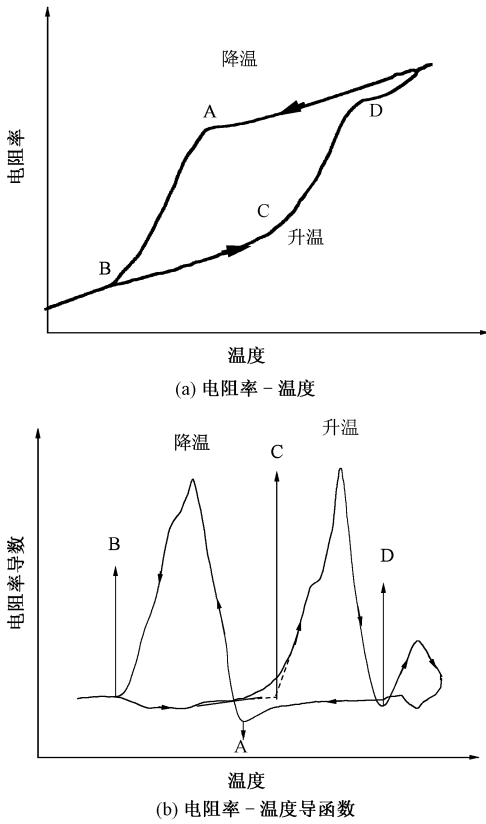


图1 理想状态下的降温-升温过程关系曲线
 Fig.1 Constitutive curves of temperature cycle in ideal condition. (a) Resistivity - temperature; (b) Resistivity - temperature derivative

由图1(a)可知,在降温阶段,相变还没有开始时,电阻率随温度降低呈线性减小。当温度下降至 M_s (A点)时,开始发生马氏体相变,电阻率的下降加快。当温度下降到 M_f (B点)时,相变结束,电阻随温度的降低又开始呈线性减小。同样,在升温阶段,由于纯马氏体电阻率对温度并不敏感,在相变发生之前,电阻率增加很小,当温度达到 A_s (C点)时,电阻率随温度的上升迅速增加。当温度达到 A_f (D点)时,电阻率增加趋于稳定。对于图1(b)所示的电阻率-温度的导函数曲线,降温和升温阶段各出现1个峰,峰值处的温度也是相变最活跃的时刻,峰底处曲线斜率变化最大的位置即为相变关键点。

2 试验

2.1 Ni-Ti 合金纤维试样

Ni-Ti 合金纤维由天津金属材料研究所提供。纤维表面镀有抗氧化膜,内部纤维直径为0.2 mm, Ni 元素质量分数为 60.45%,试样长度为12 cm。

2.2 装置及方法

采用自主设计的 Ni-Ti 合金纤维电阻测试装置,装置由恒流电源、电阻、带有盐溶液的水槽以及控温室组成,如图2所示。

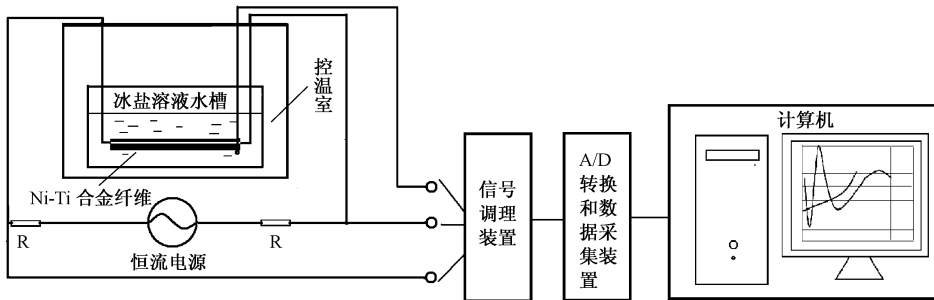


图2 试验装置示意图
 Fig.2 Schematic diagram of experimental apparatus

将试样两端接上导线,在不加载荷的情况下,用环氧密封胶将其密封在中空塑料管中,置于100 ℃的开水中稳定几小时,使试样处于奥氏体相态,此时测得 Ni-Ti 合金纤维试样电阻为5.1 Ω。

将试样接入四电极电桥中,使用恒流电源(0.5 mA)供电,这样合金纤维电阻的变化就转化成电压信号。电压信号经信号调理模块后输出。温度采集采用改装后的电偶测温装置,温度变化输出范

围的根据是 0 ~ 5 V 的电压信号。数据采集卡选用北京艾智达 PCI-6011A 型,其技术参数为:12 位分辨率,32 路单端模拟输入,每秒 15 万个采样点的采样率。将电压信号与温度信号分 2 路接入数据采集卡,使用 VB6.0 编写程序,每隔 10 s 获取 1 次电压电阻信号,换算成试样电阻值与温度值,写入文件。

试验时,将装有试样的盐溶液水槽放入控温室,调节控温室温度至 80 ℃ 后停止加热,此时开始连续

的数据采集。待盐溶液自然冷却至室温,然后进行降温,至0℃后重新升温至80℃,至此,数据采集结束。其中,使用盐溶液作为介质,温度测试范围较广,更重要的是可以减缓试样温度的变化,提高测试精度。

2.3 试验数据处理

由于测试过程中难免发生信号的波动,为降低信号不稳造成的影响,对测出的电阻率数值每10个1组依次求平均,得到更为平滑的曲线。

导函数处理按照式(4)进行:

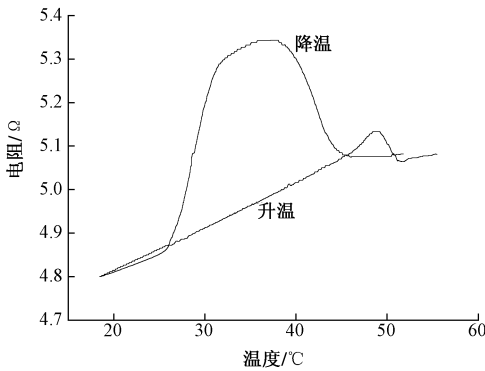
$$f(T) = \frac{\rho(T_{i+n}) - \rho(T_i)}{T_{i+n} - T_i} \quad (i = 0, 1, 2, \dots) \quad (4)$$

式中 n 为取点跨距,这里 $n = 10$ 。

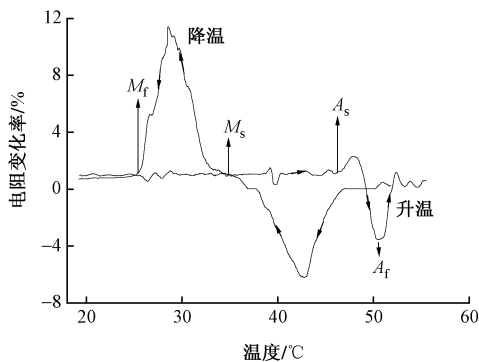
3 结果与分析

3.1 测量结果

采用上述换算方法处理后的测量结果如图3所示。



(a) 电阻率-温度



(b) 电阻率-温度导函数

图3 实测的降温-升温过程关系曲线

Fig.3 Constitutive curves of temperature cycle obtained by experiments. (a) Resistivity-temperature; (b) Resistivity-temperature derivative

从图3(a)中可以发现,电阻率-温度曲线同理想状况下的形状存在偏差,这是因为合金在发生马氏体相变产生中间相(R相)的缘故,R相是不稳定的相态,随着温度的继续降低,R相将最终全部转变成稳定的马氏体。R相体积含量与合金在加工时时效处理的方式等有关,不会对合金纤维的使用性能产生影响。

在图3(b)中降温曲线的导函数应去除初始的R相峰,得到相变温度 $M_s = 34.7\text{℃}$, $M_f = 25.5\text{℃}$ 。而升温过程中,由马氏体转变成奥氏体的相变过程中没有出现R相,因此在图3(b)中的导函数得到 $A_s = 47.9\text{℃}$, $A_f = 50.6\text{℃}$ 。

3.2 测量精度分析

为了验证测量结果,用差示扫描量热法(DSC)做对比试验,使用 Perkin Elemer DSC-7 型差示扫描量热仪。取1段合金纤维,在氮气保护下切碎后取0.2g试样,放入铝坩埚内,以5℃/min的升降温速率使合金试样发生1个降温-升温周期,得到的DSC曲线如图4所示。

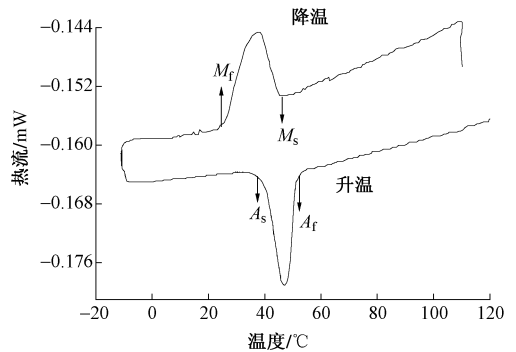


图4 Ni-Ti合金纤维试样的DSC曲线

Fig.4 DSC curves of Ni-Ti alloy fiber sample

图4所示升降温产生的相变均能在DSC曲线中产生相变峰,相变峰底端曲率变化最大的地方对应的是相变起始与终止温度^[11]。得到合金纤维试样的相变温度依次为 $M_f = 25.2\text{℃}$, $M_s = 46.4\text{℃}$, $A_s = 39.1\text{℃}$, $A_f = 51.2\text{℃}$ 。同电阻法测试结果相比,DSC法在测量马氏体相变起始温度 M_s 时存在较大偏差,主要是由于中间相的存在,使DSC法测得的 M_s 值为奥氏体向中间相转变起始温度。事实上在中间相大量存在的温度范围内(34.7~46.4℃),并不适合对纤维进行塑性加工。

4 结论

本文研究了自由状态下的Ni-Ti合金纤维电阻

率与温度的关系,得到如下结论:

1) 通过理论推导得出纤维电阻率与温度之间的本构关系,相变点是电阻率-温度曲线的拐点。

2) 建立数据采集系统,通过对试样电阻率-温度的导函数曲线,识别出的4个相变温度分别为 $M_s = 34.4\text{ }^\circ\text{C}$, $M_f = 25.6\text{ }^\circ\text{C}$, $A_s = 39.4\text{ }^\circ\text{C}$, $A_f = 51.1\text{ }^\circ\text{C}$ 。

3) 降温过程中的马氏体相变易产生中间相,与常规的 DSC 法相比,测试纤维电阻更易消除马氏体相变过程中中间相的干扰,因此能够准确地标定 Ni-Ti 合金纤维的相变温度。 **FZXB**

参考文献:

- [1] 杨大智. 智能材料与智能系统[M]. 天津:天津大学出版社,2000.
YANG Dazhi. Intelligent Materials and Intelligent Systems [M]. Tianjin: Press of Tianjin University, 2000.
- [2] YOSHIDA K, TANAKA H. Drawability of Ni-Ti shape-memory alloy wires[J]. Wire, 1995(2): 89-94.
- [3] 胡金莲. 形状记忆纺织材料[M]. 北京:中国纺织出版社,2006:1-47.
HU Jinlian. Shape Memory Textile Materials [M]. Beijing: China Textile & Apparel Press, 2006: 1-47.
- [4] 刘晓霞, 胡金莲. 形状记忆合金在纺织业应用的研究进展[J]. 纺织学报, 2005, 26(6): 130-132.
LIU Xiaoxia, HU Jinlian. Advances in development and application of shape memory alloy in textiles [J]. Journal of Textile Research, 2005, 26(6): 130-132.
- [5] 张佩华. 医用镍钛合金编织支架[J]. 产业用纺织品, 1998, 16(12): 33-34.
ZHANG Peihua. Braiding supporter of Ni-Ti shape memory alloy for medical [J]. Technical Textiles, 1998, 16 (12): 33-34.
- [6] ZILLA P P. Compliant blood vessel graft: US, 482978[P]. 2009-12-10.
- [7] 俞坚磊, 刘今强, 李永强, 等. 形状记忆功能纤维及纺织品[J]. 合成纤维, 2008, 37(2): 6-8.
YU Jianlei, LIU Jinqiang, LI Yongqiang, et al. Shape memory functional fiber and textiles[J]. Synthetic Fiber in China, 2008, 37(2): 6-8.
- [8] 胡自力, 熊克, 王鑫伟. Ni-Ti 形状记忆合金的性能测试与表征[J]. 材料工程, 2003(8): 28-32.
HU Zili, XIONG Ke, WANG Xinwei. Property evaluation of Ni-Ti shape memory alloy[J]. Journal of Materials Engineering, 2003(8): 28-32.
- [9] 甄睿. 形状记忆合金相变温度的常用测量方法[J]. 南京工程学院学报: 自然科学版, 2006, 4(1): 27-32.
ZHEN Rui. Methods of measuring shape memory alloys transformation temperature [J]. Journal of Nanjing Institute of Technology: Natural Science Edition, 2006, 4(1): 27-32.
- [10] KOJI I, MASAHIRO T, SHIGEO H. Mathematical model and experimental verification of shape memory alloy for designing micro actuator [C]// Proceedings IEEE Micro Electro Mechanical Systems. Nara: [s. n.], 1991: 103-108.
- [11] 谢致薇, 白晓军, 王国庆, 等. Ni-Ti 形状记忆合金加热相变过程的 DSC 研究[J]. 金属热处理, 2005, 30(10): 46-49.
XIE Zhiwei, BAI Xiaojun, WANG Guoqing, et al. DSC analysis of heating transformation in Ni-Ti shape memory alloys[J]. Heat Treatment of Metals, 2005, 30(10): 46-49.