

# TiNiCu 形状记忆合金热机械训练诱发双向记忆效应的 DSC 曲线特征

王治国<sup>1</sup>, 祖小涛<sup>1</sup>, 封向东<sup>2</sup>, 邓炯<sup>2</sup>, 戴晶怡<sup>3</sup>, 傅平<sup>3</sup>

(1. 电子科技大学 应用物理系, 四川 成都 610054; 2. 四川大学 物理系, 四川 成都 610064; 3. 中国工程物理研究院 电子工程研究所, 四川 绵阳 621907)

**摘要:** 利用示差扫描量热法(DSC)研究了 TiNiCu 双向记忆合金训练过程中热机械训练及退火对合金相变特征的影响。结果表明, 训练前升温时, DSC 曲线表现出的吸热峰由多个小峰组成, 随着训练次数的增加, 峰的个数减少, 具有稳定双向记忆效应的试样中, 升温时只出现一个锐利的峰。这是因为在训练过程中引入特定取向的位错, 产生一定的应力场, 使得马氏体变体的取向比较一致, 相变点基本相同所致。由于位错的引入, 引起相变点  $A_s$  和  $A_f$  下降。训练不同次数的样品 400 °C 退火后, 由多个小峰组成的吸热峰合并为一个峰, 这是由退火导致热机械训练诱发特定取向的位错恢复引起的。

**关键词:** TiNiCu 形状记忆合金; 热机械训练; 双向记忆效应; DSC

**中图分类号:** TG139.6      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1005-5053(2004)03-0001-04

形状记忆合金由于具有形状记忆效应和超弹性两大特征, 已经得到大量的研究和广泛的应用<sup>[1~3]</sup>, 在航空航天领域也已得到许多成功应用, 如用 TiNi 记忆合金用作飞机液压管道接头, 宇宙飞船天线等。为了满足当今大容量使用卫星的需要, 利用 TiNi 记忆合金的双向记忆特性, 研制成具有双向记忆功能的散热装置, 用于航天器需要散热的部位<sup>[4]</sup>。然而到目前为止, 双向记忆效应的起因还存在分歧, 主要存在两种解释: (1) 高温母相中滞留马氏体<sup>[5]</sup>; (2) 在母相中引入一系列位错<sup>[6]</sup>。在以上两种情况下当试样在冷却过程中发生马氏体相变时, 择优取向的马氏体优先形成, 从而实现记忆低温马氏体相的形状的功能。

本文在热机械训练诱发双向记忆效应过程中利用示差扫描量热法(DSC)方法, 研究了热机械训练及退火对相变特性的影响, 从而讨论双向记忆效应形成的微观机理。

## 1 实验

试验用材料成分为: Ti+43at.% Ni+7at.% Cu,

用 1 号电解镍和 0 级海绵钛和纯 Cu 为原料, 采取石墨坩埚真空中频感应熔炼, 制备铸锭, 铸锭经均匀化处理, 然后热锻、热轧成线材, 经过冷拔至 0.50mm 丝材。经过热处理和机械训练得到了具有双向记忆特性的螺旋弹簧, 弹簧在加热伸长, 冷却收缩。弹簧的热机械训练过程已在文献<sup>[7,8]</sup>做了详细介绍。本文对弹簧热处理制度分别为 500 °C 1h AC+ 500 °C 1h AC。在对弹簧的热机械训练过程中, 训练一定的次数后剪下约 10mg 在 Seiko Exstar6000 示差扫描量热仪上进行了 DSC 测试, 加热冷却速率为 10 °C/min, 并对训练不同次数后的样品在 400 °C 退火后进行 DSC 测试。

## 2 结果及讨论

### 2.1 双向记忆恢复率随训练次数的变化

图 1 给出了训练次数对伸长率的影响。从图中可以看出伸长率随着训练次数的增加而不断增加, 并在一定的训练次数后达到最大值, 最大收缩率为 60%。马氏体相进行热机械训练时, 在训练过程中由于马氏体变体发生再取向时引入了复杂的特定位向的位错序列, 并且随着训练次数的增加, 位错密度达到一饱和值, 使得双向记忆效应恢复率也不再增加, 从而达到稳定状态。

收稿日期: 2002-09-13; 修订日期: 2004-02-14

基金项目: 国家自然科学基金(10175042); 中物院基金(99040536) 资助项目

作者简介: 王治国(1977-), 男, 博士研究生

E-mail: zg.wang@sina.com

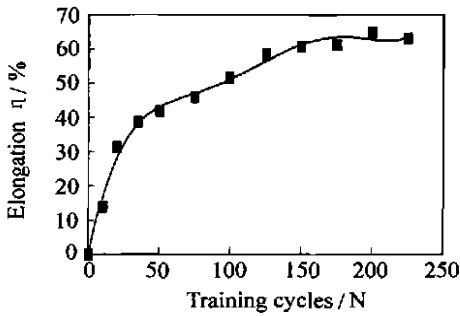


图 1 记忆合金弹簧的伸长率和随训练次数的变化

Fig. 1 Elongation of extension spring as a function of training cycles

## 2.2 热机械训练对相变点的影响

图 2 给出了在训练过程中弹簧训练 0, 50, 100, 150 次后试样的 DSC 曲线。从图 2 中可以看出马氏体相变为放热过程, 逆马氏体相变为吸热过程, 相变温度在表 1 中给出,  $M_s$  和  $M_f$  分别代表马氏体相变的开始点和结束点,  $A_s$  和  $A_f$  代表逆马氏体相变的开始点和结束点。从图 2 中可以看出随着训练次数的增加, 相变点  $A_s$  和  $A_f$  下降,  $M_s$  和  $M_f$  变化不大。这和以前的研究结果一致<sup>[9]</sup>, 相变点的漂移是由于材料中引入位错所致。由于训练过程中马氏体再取向引入位错, 马氏体变体之间不能完全自协作, 在马氏体中储存了大量的弹性能, 而这部分能量有利于逆马氏体相变<sup>[10]</sup>, 使得相变点  $A_s$  和  $A_f$  下降。

表 1 弹簧训练 0, 50, 100, 150 次后的相变点

Table 1 Transformation temperatures of TiNiCu specimen after thermo-mechanical training

| Training cycles | $A_s$ | $A_f$ | $M_s$ | $M_f$ |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|
| 0               | 74    | 95    | 49    | 34    |
| 50              | 62    | 76    | 50    | 36    |
| 100             | 62    | 74    | 48    | 38    |
| 150             | 63    | 74    | 48    | 37    |

## 2.3 DSC 曲线形貌随训练次数的变化

从图 2 中可以看出弹簧在训练过程中 DSC 曲线形貌随训练次数的变化, 升温过程中未训练的样品有一个很宽的吸热峰, 峰不锐利, 可能由多个峰组成, 训练 50 次后, 吸热峰呈现犬牙状, 出现多个小的峰, 继续增加训练次数, 峰的个数减少, 训练 150 次后, 升温时只有一个锐利的峰出现。谭树松等在研究 CuZnAl 单向、双向记忆合金的

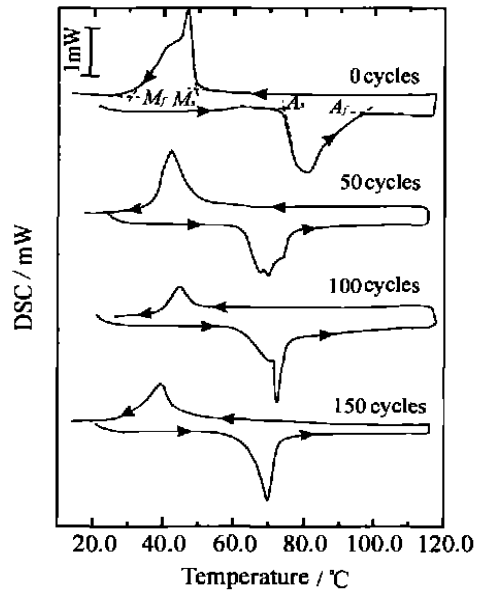


图 2 弹簧训练 0, 50, 100, 150 次后的 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curves for extension spring trained at 0, 50, 100 and 150 cycles

相变特征时也发现, 单向记忆合金的 DSC 曲线为犬牙状, 有多个峰; 而双向记忆合金的 DSC 只出现一个峰, 与马氏体变体取向有关<sup>[11]</sup>。

## 2.4 训练后热处理对相变特征的影响

图 3 给出了训练 50, 100, 150 次后的试样经 400 °C 退火后的 DSC 曲线。从图 3 中可以看出, 退火后, 由热机械训练诱发的多个吸热峰渐渐合并成一个吸热峰。热机械训练 50, 100, 150 次后的试样经 400 °C 退火 2h 后, 试样的 DSC 曲线出现相同的特征, 加热时只有一个峰出现。这是因为热处理引起了热机械训练诱发特定取向的位错恢复, 又出现了各种取向的马氏体变体引起的。

具有单向记忆效应的合金在热诱发形成马氏体时, 其取向是混乱的, 一个晶粒内可以出现几种不同取向的马氏体, 而不同取向的马氏体片, 其相变点是不同的, 在加热过程中, 马氏体转变是有先后的, 并不是同时发生。DSC 曲线在相变温区所出现的多个峰, 实际上是不同取向的马氏体片, 在相变过程的吸热峰, 每个峰对应于一种取向的马氏体变体的相变过程, 比较高的峰, 与其对应取向的马氏体变体数量也较多。当然不同取向的马氏体相变也有重叠过程。而具有双向记忆合金在相变过程吸热峰为一个锐利的峰, 其原因可能是双向记忆合金内的马氏体变体取向比较一致, 相变点基本相同。这和训练次数对双向记忆恢复率的影响是一致的, 未训练的样品所有马氏体变体在

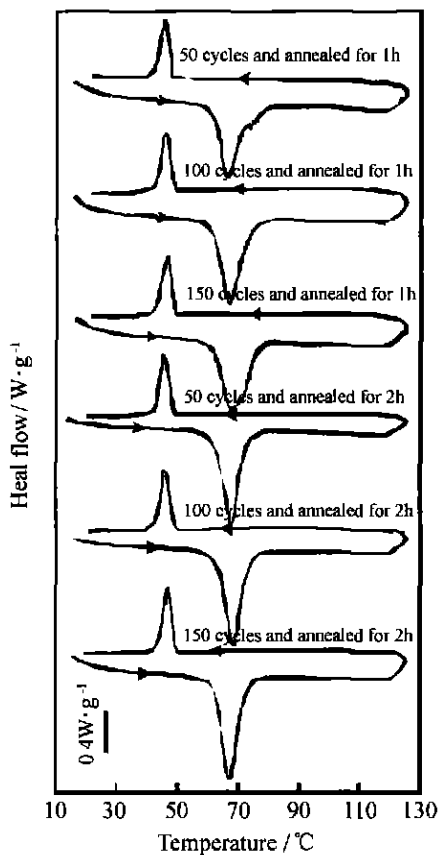


图 3 弹簧训练 50, 100, 150 次后经 400 °C 退火的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curves for extension spring trained at 0, 50, 100 and 150 cycles and anneal at 400 °C

晶体学和热力学上是等同的, 可能形成各种马氏体变体, 随着热机械训练次数增加, 马氏体变体取向时在母相中形成位错, 产生一个内应力场, 使得某些马氏体变体的能量降低, 在降温过程中优先形成, 这一特定取向的马氏体变体的量明显增大, 由此破坏了一般的自协作特性, 导致由各种取向变体形成的总应变增大, 发生宏观应变, 形成双向记忆效应, 其物理模型可用图 4 表示。

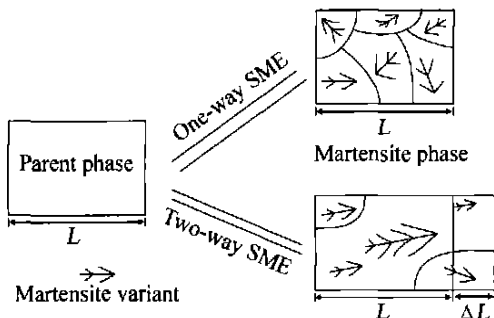


图 4 双向记忆效应的物理模型

Fig. 4 Physical model of TW-SME

### 3 结 论

在双向记忆效应弹簧的热机械训练过程中, 训练前升温时, DSC 曲线表现出吸热峰由多个小峰组成, 随着训练次数的增加, 小峰的个数减少, 具有稳定双向记忆效应的试样中, 升温时只出现一个锐利的峰。这是因为在训练过程中引入特定取向的位错, 产生一定的应力场, 使得马氏体变体的取向比较一致, 相变点基本相同所导致。热处理引起特定取向位错的恢复, 导致加热时犬牙状峰的消失。由于位错的引入, 引起相变点  $A_s$  和  $A_f$  下降。

#### 参考文献:

- [1] DUERIG T W. Application of shape memory [J]. Materials Science Forum, 1990, 56~ 58: 679- 692.
- [2] 赵连城, 蔡伟. 形状记忆合金的研究进展[J]. 功能材料, 1995(增刊): 46- 47.
- [3] 杨大智, 张连生, 王凤庭. 形状记忆合金[M]. 大连: 大连理工大学出版社, 1998, 50.
- [4] 周守理. 形状记忆合金在航空航天领域的应用与进展 [J]. 天津冶金, 1998, 1: 1- 3.
- [5] CINGOLANI E, VAN HUMBEECK J, Ahlers M. Stabilization and two-way shape memory effect in Cu-Al-Ni single crystals [J]. Metallurgical and Materials Transaction(A), 1999, 30: 493- 499.
- [6] GUILMANY J M, FERNANDEZ J. Effect of training time on two way shape memory effect obtained by stress induced martensite [J]. Scripta Metallurgica, 1994, 30: 59- 61.
- [7] WANG Z G, ZU X T, FENG X D, et al. Study of two-way shape memory extension spring of narrow hysteresis TiNiCu shape memory alloys [J]. Materials Letters, 2002, 56(3): 284- 288.
- [8] WANG Z G, ZU X T, FENG X D, et al. Design of TiNi alloy two- way shape memory coil extension spring [J]. Materials Science and Engineering (A), 2003, 345: 249- 254.
- [9] MILLER D A, Lagoudas D C. Thermo-mechanical characterization of NiTiCu and NiTi SMA actuators: influence of plastic strain [J]. Smart Material and Structures, 2000, 9: 640- 645.
- [10] 徐祖耀. 马氏体相变与马氏体 [M]. 北京: 科学出版社, 1999. 59- 60.
- [11] 谭树松, 徐惠彬, Muller L. 单向、双向记忆合金的相变热测定 [J]. 金属学报, 1994, 30(9): 404- 407.

# Characterization of DSC curves of the two-way shape memory effect induced by thermo-mechanical training in TiNiCu alloy

WANG Zhi-guo<sup>1</sup>, ZU Xiao-tao<sup>1</sup>, FENG Xiang-dong<sup>2</sup>, DENG Jiong<sup>2</sup>,  
DAI Jing-yi<sup>3</sup>, FU Ping<sup>3</sup>

(1. Department of Applied Physics, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China; 2. Department of Physics, Sichuan University, Chengdu 610064, China; 3. Institute of Electronic Engineering Research, CAEP, Mianyang 621907, China)

**Abstract:** Transformation characters of TiNiCu two-way shape memory (TWSM) spring were investigated by differential scanning calorimetry DSC measurement during thermo-mechanical training. The results showed that before training the profile of endothermic peaks were composed of several small peaks. With training the amount of the small peaks decreased. After the stabilized TWSME induced into the TiNiCu alloy, there was only one sharp peak appear. This can attribute to the dislocations structures creates an anisotropic stress field, which guides the orientation of martensite variants very similar. And the dislocations also leads to the decrease of  $A_s$  and  $A_f$ . Annealing induced the small peaks merge into one peak which resulted from the annihilation of the dislocation introduced by thermo-mechanical training.

**Key words:** TiNiCu shape memory alloy; thermo-mechanical training; two-way shape memory effect; DSC