复合材料学报 第17卷 第1期 2月 2000年
ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA Vol 17 No. 1 February 2000

文章编号: 1000-3851(2000)01-0081-05

形状记忆合金马氏体相变动力学模型

郑雁军 崔立山 杨大智

(大连理工大学 材料系, 大连 116024) (* 石油大学 材料研究中心, 北京 102200)

摘 要: 基于马氏体体积分数对温度偏微分与自由能差对温度偏微分呈线性关系的事实, 提出一种新的马氏体相变动力学模型, 通过与其它马氏体相变动力学模型比较, 并应用于复合材料模型中, 表明本模型与实验结果十分吻合。

关键词: 形状记忆合金; 马氏体相变; 动力学模型

中图分类号: TB381 **文献标识码**: A

KINETICS MODEL FOR MARTENSITIC TRANSFORMATION IN SHAPE MEMORY ALLOYS

ZHENG Yan-jun CUI Li-shan* YANG Da-zhi

(Department of Materials, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

(*University of Petroleum, Beijing 102200)

Abstract: In this paper, a kinetics model for martensitic transformation in shape memory alloys (SMAs) is established on the fact that the partial derivative of martensite fraction with respect to temperature is in linear relationship with the partial derivative of free energy difference with respect to temperature. The model is compared with Tanaka's model and Liang's model. All the models are implanted in the SMAs reinforced composite model and the result shows that the model established in this paper agrees well with experimental observations.

Key words: shape memory alloys; martensitic transformation; kinetics model

形状记忆合金(SMAs)是集感知与驱动于一体的功能材料, 将SMAs复合于金属或高分子基体中所获得的机敏复合材料具有抑制裂纹扩展、主动控振等功能, 其研究日益受到人们的重视。SMAs复合材料数学模型的建立是研究其机敏特性的重要基础。在建立复合材料模型时, 首先要建立准确的SMAs的本构关系模型。目前所建立的SMAs本构关系以Tanaka[1]、Liang[2]和Brison[3]的模型较有影响。Brison在文献[4]中指出它们的思路基本相同, 而其中最大的区别在于所采用的马氏体相变动力学模型不同。因此正确而形式简单的动力学模型是建立形状记忆合金本构关系模型乃至复合材料模型的基础。

目前所采用的马氏体相变动力学模型主要有两种形式, 其一为指数形式[1]

当母相(A) → 马氏体转变(M) 时, 马氏体分数

$$\xi = 1 - \exp[a_M(M_s - T) + b_M\sigma] \qquad M_f \le T \le M_s \tag{1a}$$

当马氏体(M) → 母相转变(A) 时, 马氏体分数

$$\xi = \exp[a_A(A_s - T) + b_A\sigma] \qquad A_s \le T \le T_f \tag{1b}$$

其中
$$a_M = \frac{\ln(0.01)}{(M_s - M_f)}, \quad b_M = \frac{a_M}{C_M}$$
$$a_A = \frac{\ln(0.01)}{(A_s - A_f)}, \quad b_A = \frac{a_A}{C_A}$$

式中: T 为温度, M_s、M_f 分别为马氏体转变开始温度和结束温度, A_s、A_f 分别为逆马氏体转变开始温度和结束温度, C_M 和 C_A 分别为 M_s、A_s 与应力的等效转换系数。式(1)是由Magee的形核动力学公式(式(2))[5]推出, 即

$$d\xi = -\bar{V}(1-\xi)Q\frac{d\Delta G^{A\to M}}{dT}dT \tag{2}$$

其中: $\bar{V}$ 为新形成的马氏体片的平均体积, Q 为一常

收稿日期: 1998-06-27; 收修改稿日期: 1998-11-12
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59601004, 59731030)
作者介绍: 郑雁军(1972), 男, 博士研究生, 主要研究形状记忆合金及机敏复合材料

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

数, $\Delta G^{A\to M}$ 是相变的自由能驱动力。假设在相变过程中 $\overline{V}$、Q 和 $d\Delta G^{A\to M}/dT$ 均为常数, 积分(2)式, 并加入应力项, 便可得(1)式动力学模型。

另一常用的马氏体相变动力学模型为余弦形式[2]

$$A\to M:\ \xi=\frac{1}{2}\{\cos[a_M(T-M_f)+b_M\sigma]+1\}$$
$$M\to A:\ \xi=\frac{1}{2}\{\cos[a_A(T-A_s)+b_A\sigma]+1\} \tag{3}$$

其中

$$a_A=\frac{\pi}{A_f-A_s},\qquad b_A=-\frac{a_A}{C_A}$$
$$a_M=\frac{\pi}{M_s-M_f},\qquad b_M=\frac{a_M}{C_M}$$

此模型是根据实验曲线的形状作出的唯象模拟。

本文中根据马氏体量对温度微分与自由能差对温度微分呈线性关系的事实基础提出一个新的马氏体动力学模型, 并将此模型与其它动力学模型进行比较, 最后将此模型应用于NiTi丝增强6061铝复合材料模型中, 计算了复合材料在加热时的热收缩行为。

1 模型的建立

由示差扫描量热分析(DSC)可以测得逆马氏体相变的相变潜热 $\Delta Q^{M\to A}$。多晶SMAs相变过程中由于弹性储能 E^{stored} 的参与, 所以 $\Delta Q^{M\to A}$ 与相变的化学焓变 $\Delta H^{M\to A}$ 间存在一差值, 即

$$\Delta H^{M\to A}=\Delta Q^{M\to A}+E^{stored} \tag{4}$$

E^{stored} 可由下式估算[6]:

$$E^{stored}=\frac{(M_f-M_s)\times\Delta S^{A\to M}}{2} \tag{5}$$

其中 $\Delta S^{A\to M}$ 为马氏体相变熵变, 在相当大的温度和应力范围内为一常数。$\Delta Q^{M\to A}$ 由DSC曲线得出, 如图1(a)所示。利用式(6)模拟DSC曲线, 如图1(b)实线所示。

$$f(T)=A\cos\left[\frac{2\pi}{A_f-A_s}\left(T-\frac{A_s+A_f}{2}\right)\right]+C_1 \tag{6}$$

其中: T 为温度, A、C_1 为常量。

相变潜热 $\Delta Q^{M\to A}$ 为DSC曲线所包围的面积。令

$$a_A=\frac{2\pi}{A_f-A_s}$$

则:

$$\frac{d\Delta Q^{M\to A}}{dT}=A\cos\left[a_A\left(T-\frac{A_s+A_f}{2}\right)\right]+C_1 \tag{7}$$

当不存在外应力时, 逆马氏体相变过程中的自由能变化为

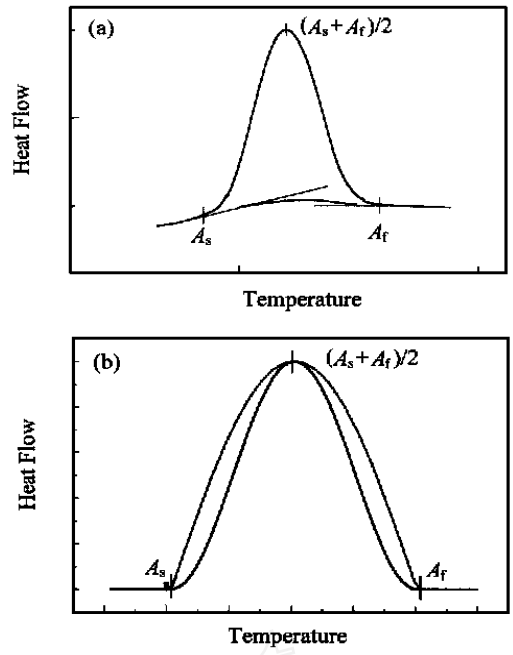


图1 形状记忆合金加热时的DSC曲线 (a) 及模拟曲线 (b)

Fig. 1 The heating DSC curves of shape memory alloy (a) DSC measured curve, (b) the simulating curve

$$\Delta G^{M\to A}=\Delta H^{M\to A}-T\cdot\Delta S^{M\to A} \tag{8}$$

即

$$\frac{d\Delta G^{M\to A}}{dT}=\frac{d\Delta H^{M\to A}}{dT}-\Delta S^{M\to A}=\frac{d\Delta Q^{M\to A}}{dT}-\Delta S^{M\to A} \tag{9}$$

将(7)式代入, 得

$$\frac{d\Delta G^{M\to A}}{dT}=A\cos\left[a_A\left(T-\frac{A_s+A_f}{2}\right)\right]-\Delta S^{M\to A}+C_1 \tag{10}$$

文献[7]指出相变过程中马氏体分数对温度微分与自由能差对温度微分呈线性关系, 即

$$\frac{d\xi}{dT}=k\frac{d\Delta G^{M\to A}}{dT}+C_2 \tag{11}$$

其中: k 为比例系数, C_2 为常数。将(10)式代入(11)式, 得

$$\frac{d\xi}{dT}=kA\cos\left[a_A\left(T-\frac{A_s+A_f}{2}\right)\right]+[k(C_1-\Delta S^{M\to A})+C_2] \tag{12}$$

积分, 可得

$$\xi=\frac{kA}{a_A}\sin\left[a_A\left(T-\frac{A_s+A_f}{2}\right)\right]+[k(C_1-\Delta S^{M\to A})+C_2]\left(T-\frac{A_s+A_f}{2}\right)+C \tag{13}$$

其中 C 为常数。

当 $T=A_s$ 时, $\xi=1$; 当 $T=A_f$ 时, $\xi=0$, 当 $T=$

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

A_s 或 A_f 时 $d\xi/dT = 0$。代入上式, 可以确定其中 k $(C_1 - \Delta S^{M\to A}) + C_2 = a_A/(2\pi)$, $C = 1/2$, $kA/a_A = -1/(2\pi)$。可得逆马氏体相变时马氏体分数和温度的关系式为

$$\xi = -\frac{1}{2\pi}\sin\left[a_A\left(T - \frac{A_s + A_f}{2}\right)\right] - \frac{a_A}{2\pi}\left(T - \frac{A_s + A_f}{2}\right) + \frac{1}{2} \tag{14a}$$

同理可以确定 A→M 相变时马氏体分数和温度的关系式为

$$\xi = -\frac{1}{2\pi}\sin\left[a_M\left(T - \frac{M_s + M_f}{2}\right)\right] - \frac{a_M}{2\pi}\left(T - \frac{M_s + M_f}{2}\right) + \frac{1}{2} \tag{14b}$$

其中 $a_M = \dfrac{2\pi}{M_s - M_f}$

计算所得马氏体分数 ξ 与温度的关系曲线如图 2 所示。

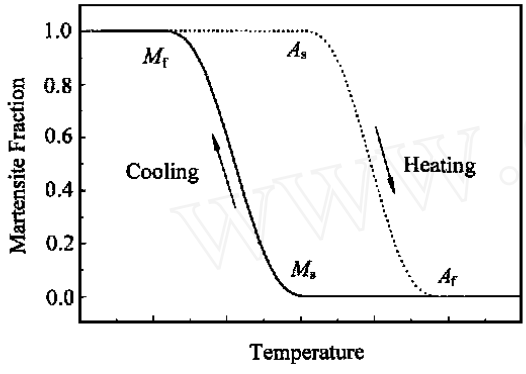


图 2 马氏体分数和温度的关系

Fig. 2 The relationship between martensite fraction and temperature

当存在一维外应力时, 根据应力与温度的线性转换关系, 式(14)可表示为如下形式:

$$\xi = -\frac{1}{2\pi}\sin\left[a_A\left(T - \frac{A_s + A_f}{2}\right) + b_A\sigma\right] - \frac{1}{2\pi}\left[a_A\left(T - \frac{A_s + A_f}{2}\right) + b_A\sigma\right] + \frac{1}{2} \tag{15a}$$

$$\xi = -\frac{1}{2\pi}\sin\left[a_M\left(T - \frac{M_s + M_f}{2}\right) + b_M\sigma\right] - \frac{1}{2\pi}\left[a_M\left(T - \frac{M_s + M_f}{2}\right) + b_M\sigma\right] + \frac{1}{2} \tag{15b}$$

其中

$$b_A = -\frac{a_A}{C_A},\quad b_M = -\frac{a_M}{C_M}$$

C_A, C_M 分别为应力对 A_s 和 M_s 温度的等效转换系数。图 3 是温度-应力-马氏体分数的三维关系图, 三维关系图被应力为零的平面所截得到的曲线即为图 2, 在不同应力下, M_s、M_f、A_s 和 A_f 温度在温度-应力平面上的投影连成四条直线。

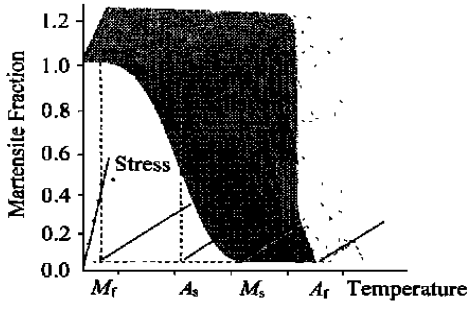


图 3 马氏体分数、温度和应力的三维关系

Fig. 3 The three dimensional relationship among martensite fraction, temperature and stress

2 几种模型的比较和应用

2.1 三种模型的比较

图 4 为三种模型所计算出的外应力为零时马氏体分数与温度的关系曲线。图中实线所绘曲线为本文的模型(式(14)), 点线为 Liang 和 Rogers 的模型(式(3)), 虚线为 Tanka 的模型(式(1))。可见 Tanaka 的模型和其它两个模型有较大差别, 而式(14)和式(3)较为接近, 而在相变的开始及结束阶段这两种模型的差别较明显。

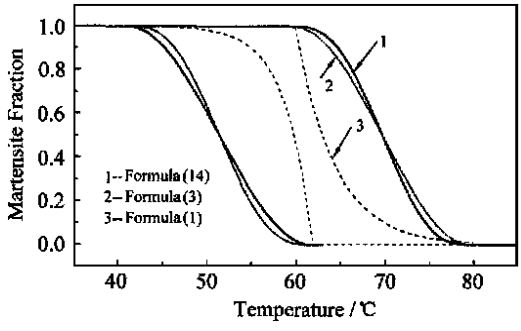


图 4 三种模型的比较(外应力等于零)

Fig. 4 The comparison among three kinetics models (under zero stress)

2.2 模型的应用

Armstrong[8] 等人研究了 ϕ190 μm 的 NiTi 丝增强 6061 铝复合材料的拉伸强度和热膨胀行为, 并提出了相应的复合材料模型。复合材料制备工艺为 540℃、62 MPa 条件下真空热压 5 min 成形, NiTi 丝体积分数为 19 vol%。

复合材料模型中所用的马氏体相变动力学模型为指数形式。模型的理论预测与实验结果定性吻合。此复合材料模型是将 Tanaka 提出的形状记忆合金

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

的本构关系模型与铝基体的本构关系通过一定的边界条件联立所得。Tanaka 的模型可用下式描述:

$$d\sigma_r = E_r\{\xi\}d\epsilon_r + \Omega_r\{\xi\}d\xi + \Theta_r\{\xi\}dT \tag{16}$$

其中: $d\sigma_r$ 为形状记忆合金丝中的应力, E_r, Ω_r 和 Θ_r 分别为形状记忆合金的弹性模量, 相变模量和热弹性模量, 与马氏体分数均呈线性关系。马氏体分数的增量由下式描述:

$$d\xi = \frac{d\xi}{dT}dT + \frac{d\xi}{d\sigma_r}d\sigma_r \tag{17}$$

假设复合材料中形状记忆合金与基体的应变有以下关系:

$$d\epsilon_r = (\alpha_m - \alpha_r)dT + d\epsilon_m \tag{18}$$

其中: $d\epsilon_r$ 为形状记忆合金丝的弹性应变, α_m 和 α_r 分别为基体和形状记忆合金丝的热膨胀系数, α_r 与马氏体分数呈线性关系, ϵ_m 为基体的弹性应变。基体的本构关系由下式描述:

$$\sigma_m = \sigma_y + K[(\epsilon_m)_p]^n \tag{19}$$

其中: σ_m 为基体中的应力, σ_y 为基体的屈服应力, $(\epsilon_m)_p$ 为基体的塑性应变, K 和 n 为常数。将式(19)微分, 得到基体应变的微分为

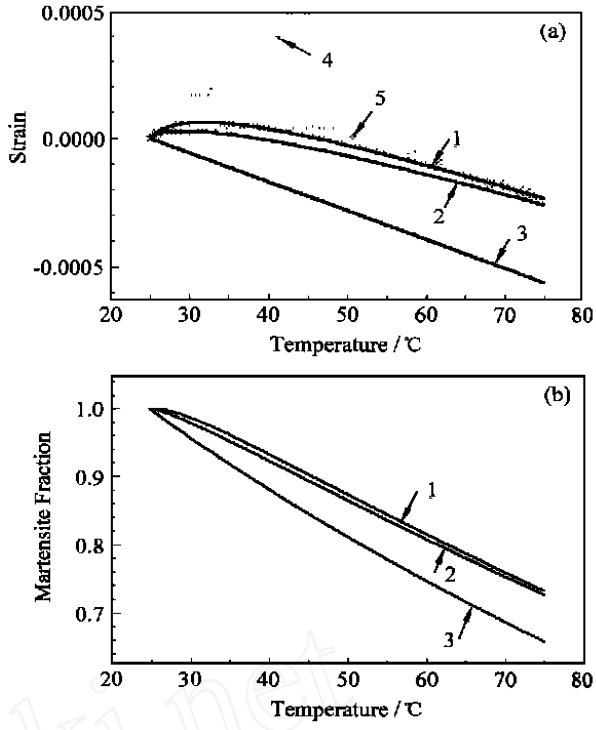
$$d\epsilon_m = \frac{d\sigma_m}{E_m} + \frac{1}{n}\left(\frac{\sigma_m - \sigma_y}{K}\right)^{\frac{1}{n}-1}\frac{d\sigma_m}{K} \tag{20}$$

其中, E_m 为基体的弹性模量。基体的应力与丝的应力满足混合定律

$$d\sigma_m = \frac{d\sigma_a - d\sigma_r V_r}{1 - V_r} \tag{21}$$

其中, $d\sigma_a$ 为复合材料应力, V_r 为形状记忆合金丝的体积分数。将公式(21)代入(20), 所得结果代入公式(18), 再将所得结果代入公式(16), 便可得到复合材料中形状记忆合金丝的应力增量与温度增量的关系。

实验所采用的NiTi丝的相变温度为: $A_s = -9℃$, $A_f = 18℃$, $M_s = -10℃$。复合材料首先在25℃下拉伸应变5.8%, 卸载后再加热到75℃, 复合材料发生收缩。将式(15)、(3)和(1)分别代入Ammstrong复合材料模型, 计算结果与实验结果如图5所示。图5(a)是复合材料的热收缩应变与温度关系曲线, 图中曲线1、2和3分别是采用式(15)、(3)和(1)的计算结果, 曲线5是实验结果, 曲线4是6061铝合金基体的热膨胀曲线。可见采用式(1)的计算结果与实验相差较大, 采用式(15)及式(3)的计算结果与实验结果较接近, 而式(15)的计算结果与实验数据最吻合。图5(b)是计算所得的NiTi丝中马氏体分数和温度的关系, 曲线1、2和3分别由式(15)、(3)和(1)计算所得结果。可见由于基体的约束作用, 复合材料中NiTi丝的相变温度被大大地提高了。由式(1)计算的马氏体分数减少速率 $d\xi/dT$ 最大, 式(15)和(3)计算结果较为接近, 其中式(15)计算所得 $d\xi/dT$ 最小。而由图5(a)可见, 这种差别将导致对复合材料行为的理论预测结果的较大差别。



1—Formula(15), 2—Formula(3), 3—Formula(1),
4—The thermal expanding curves of the matrix,
5—The thermal contracting curves of the composite

图5 自由态加热时(a)复合材料的热收缩
(b)NiTi丝的约束态相变

Fig. 5 (a) The measured and calculated contraction curves of composite
(b) The constrained phase transformation of NiTi fibers

3 结 语

SMAs的本构关系以及复合材料模型的建立是十分复杂的工作, 只有在对材料本身有深刻而全面的理解基础上, 才能建立精确的模型。目前对SMA的理解仍有许多局限之处。Lu[9]的模型是通过对SMAs中各种能量(化学自由能, 弹性能, 耗散能量等)进行估算来建立的, 这应当是建立精确模型的方法之一, 但事实上弹性能和耗散能量(由孪晶界、相界等缺陷的移动造成)是很难估算的。现阶段的模型

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

通常是对 SMAs 唯象的描述。SMAs 本构关系中马氏体相变动力学模型是十分重要的组成部分之一, 可以说正确的相变动力学模型是建立 SMAs 本构关系的基础。本文中基于马氏体分数对温度微分与自由能差对温度微分呈线性关系的事实提出新的马氏体动力学模型, 与其它模型相比以及在复合材料模型中的应用结果表明, 此模型的计算结果与实验结果吻合。

参 考 文 献

[1] Tanaka K. A thermomechanical sketch of shape memory effect: one-dimensional tensile behavior [J]. *Res Mechanica*, 1986, 118: 251~263.

[2] Liang C, Rogers C A. One-dimensional thermomechanical constitutive relations for shape memory materials [J]. *J of Intell Mater Syst and Struct*, 1990, 1: 207~234.

[3] Brison L C. One-dimensional constitutive behavior of shape memory alloys: thermomechanical derivation with non-constant material functions and redefined martensite internal variable [J]. *J of Intell Mater Syst and Struct*, 1993, 4: 229~242.

[4] Brinson L C, Huang M S. Simplifications and comparisons of shape memory alloy constitutive models [J]. *J of Intell Mater Syst and Struct*, 1996, 7: 108~118.

[5] Magee C L. Phase Transformations [M]. New York: ASM, 1968. 115~156.

[6] Wollants P, Roos J R, Delaey L. Thermally-and stress-induced thermoelastic martensitic transformations in the reference frame of equilibrium thermodynamics [J]. *Progress in Materials Science*, 1993, 37: 227~288.

[7] 徐祖耀 马氏体相变与马氏体 [M]. 北京: 科学出版社, 1980. 348.

[8] Armstrong W D. Matensitic transformations in a NiTi fiber reinforced 6061 aluminum matrix composite [J]. *J of Intell Mater Syst and Struct*, 1995, 6(11): 809~816.

[9] Lu L, Aernoudt E, Wollants P, *et al*. Simulation of transformation hysteresis [J]. *Z Metallkde*, 1990, 81: 613~622.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net