

# 内变量和伪弹性的热力学模型

霍永忠<sup>1</sup>

(郑泉水推荐, 1996年2月9日收到)

## 摘 要

在固体相变中经常出现滞后, 需要内变量以描述滞后现象. 对记忆合金单晶拉伸实验, 所需内变量是奥氏体和马氏体区域的界面数. 本文首先讨论有关的实验结果, 然后给出以此内变量为基础的熱力学模型.

**关键词** 模型 热力学 伪弹性 相变 滞后 记忆合金

## 一、引 言

记忆合金在单轴拉伸下表现出很强的温度依赖性. 在相对较高的温度下, 典型的应力( $\sigma$ )—应变( $\epsilon$ )曲线如图1所示<sup>[1]</sup>, 图1所示的( $\sigma, \epsilon$ )曲线之行为称为伪弹性. 称为“弹性”是因为曲线总回到零点, 但由于有滞后, 只能说是“伪弹性”.

从热力学的观点来看, 滞后说明有能量耗散, 因此整个过程是不可逆的. 换句话说, 在加载、卸载过程, 物体不总是处于平衡状态, 一定会到非平衡态去. 要描述非平衡态我们不仅需要应力和应变, 还要内变量. 要找到合适的内变量, 我们必须从记忆合金伪弹性的微观过程着眼.

在加载、卸载过程, 合金中发生了相变——马氏体相变<sup>[1]~[3]</sup>. 该相变系无扩散、热弹性. 高温相叫做奥氏体(A), 立方晶体结构. 另一相称为马氏体(M), 在低温和加载下出

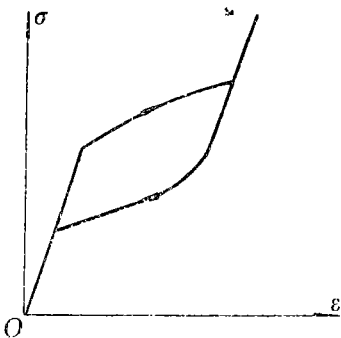


图1 记忆合金的应力( $\sigma$ )—应变( $\epsilon$ )曲线  
(示意图)

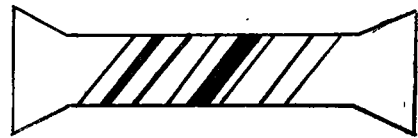


图2 记忆合金单晶试样由多个单相区域组成  
(示意图)

<sup>1</sup> 美国内布拉斯加—林肯大学, 材料研究分析中心, 工程力学系

现，一般具有较差的晶体对称性。图1中的试样，当它从初始原点出发时是奥氏体，当它在较大应力下时是马氏体。在中间，两相共成。这时试样是由许多两相的区域组成，是一个相的混合物。图2所示的是一个单晶的典型图形。

在试样从一个相到另一个相的变换过程中，新相不断出现，区域不断变大，同时旧相的区域不断变小，最后消失。相变过程是新相在旧相中成核、长大的过程。

对 CuZnAl 记忆合金单晶体的试验建议以试样中的界面数作为内变量。物体的状态就由应力、应变和界面数唯一地确定了。

## 二、理想伪弹性：实验观察

经过特殊处理的 CuZnAl 单晶的伪弹性应力—应变曲线如图3所示：当温度  $T > A_f$  时有两个平行线性弹性分枝，水平的屈服和回复线。

实验结果详见[4]，[6]，，这里只是示意性的说明。

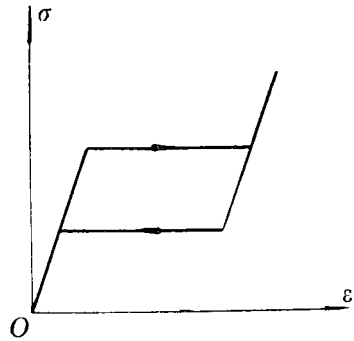


图3 理想伪弹性 (示意图)

### 2.1 内滞后行为

当中断屈服过程，提前卸载，试样首先沿弹性线的平行线线性下降，然后回复。如图4(a)所示，似乎在滞后内有一条线，图4(a)中虚线，一当卸载到该线，试样就水平地回复。

同样地当中断回复过程，提前加载，也会

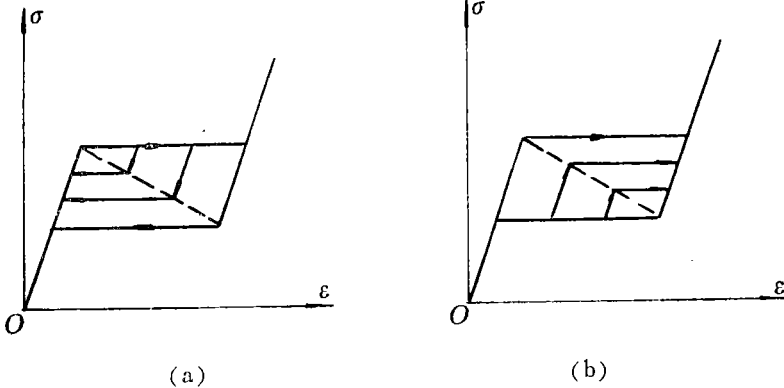


图4 内部回复和屈服，不稳定相平衡线

得到内屈服线，如图4(b)所示。按照[6]我们将称图4中虚线为不稳定相平衡线。

当中断屈服过程，提前卸载，在到达不稳定平衡线之前就加载，试样将沿同一条线返回，一当回到原来中断屈服的地方，试样又会继续屈服。如图5所示，我们称前者为内弹性，后者为历史依赖性。

### 2.2 相变的历史依赖性

在  $(\sigma, \epsilon)$  图上 滞后环线内的任意一点  $X_0 := (\sigma_0, \epsilon_0)$ ，均可有无穷多种可能的达到过程。

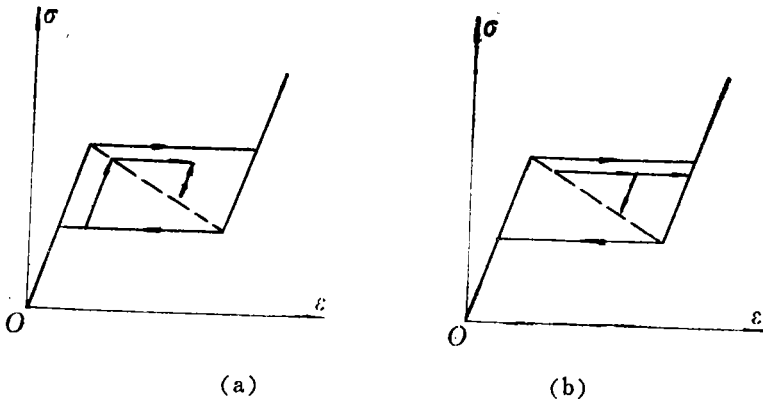


图5 内弹性和历史依赖性

图6给出两种可能的过程。

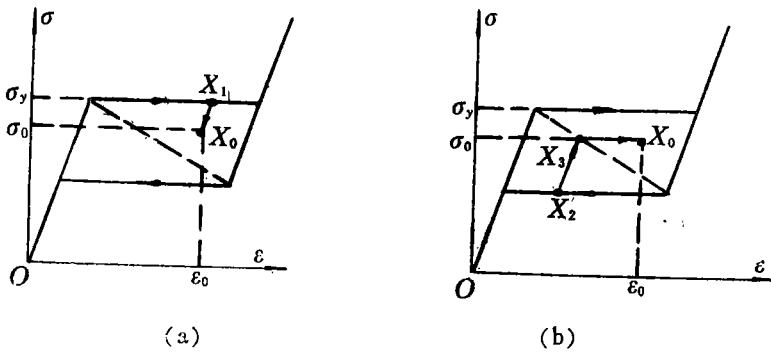


图6 相变的历史依赖性

过程(a): 从原点出发, 弹性加载到 $\sigma_y$ , 然后屈服到 $X_1$ , 最后再弹性卸载到 $X_0$ ;

过程(b): 不在 $X_1$ 卸载, 而是继续屈服到头, 然后卸载, 回复到 $X_2$ , 加载到 $X_3$ , 最后屈服到 $X_0$ , 屈服应力 $\sigma_0$ 。

如果我们现在从 $X_0$ 出发增加应变, 试样将沿完全不同的路线走:

- (1) 继续过程(a), 试样弹性地沿卸载线回到 $X_1$ , 然后在应力 $\sigma_y$ 下屈服;
- (2) 继续过程(b), 试样将在应力 $\sigma_0$ 下继续屈服。

在过程(a)中, 试样在 $\sigma_y$ 下开始屈服, 在小于 $\sigma_y$ 的应力下表现为线性弹性. 它也会只会在 $\sigma_y$ 下才能继续屈服. 对过程(b), 试样在 $\sigma_0$ 下开始屈服, 所以就在这个应力下继续屈服. 换句话说, 试样记住了它开始屈服时的应力, 即所谓的历史依赖性. 因此, 试样的状态并不能唯一的由应力和应变来确定. 内变量是不可缺少的。

### 2.3 内变量: 界面数

如图 2 所示, 处于两相混合状态的试样是由许多单相的区域组成. 因此在相变过程, 我们可以记录区域的界面的数目:  $N$ . Fu 测量了  $N$ , 同时也测量了  $(\sigma, \epsilon)$  图. 其结果简述如下. 图7和图8给出了在屈服和回复过程中  $N$  作为屈服数目及应力  $\sigma$  以及应变  $\epsilon$  的函数关系。

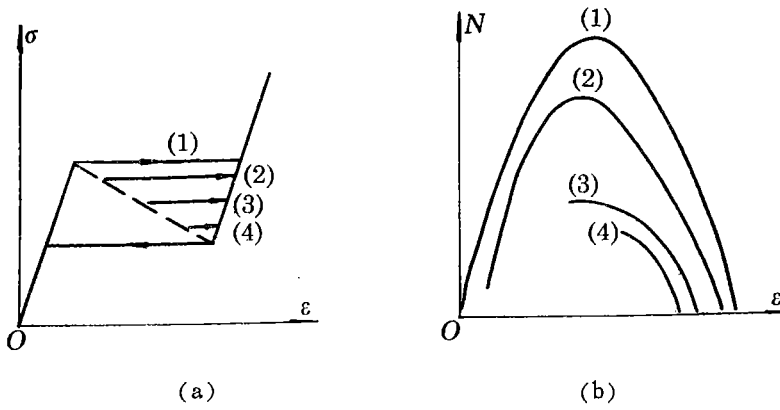


图7 内部屈服和对应的(N, ε)关系

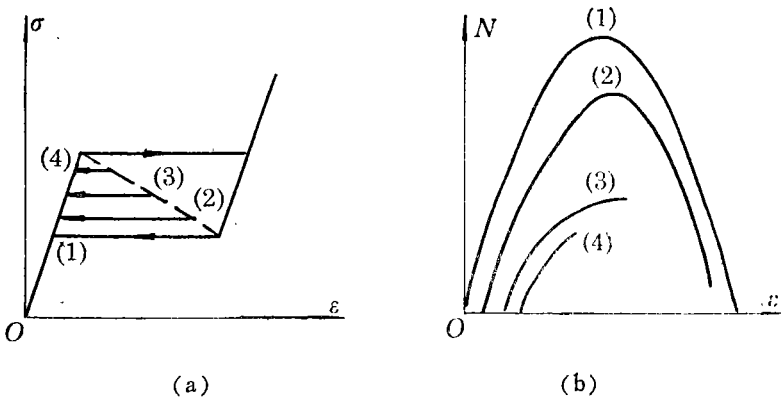


图8 内部回复和对应的(N, ε)关系

### 三、两相混合体的状态

图3中的两枝平行的线弹性行为可以用下面的应力—应变关系来描述,

$$\sigma = E\varepsilon \quad \text{和} \quad \sigma = E(\varepsilon - \varepsilon_M) \tag{3.1}$$

$E$ 是杨氏模量,  $\varepsilon_M$ 是马氏体的相应变.

引进相分量 $z$ 等于马氏体的质量分量, 内弹性满足

$$\sigma = E(\varepsilon - z \cdot \varepsilon_M) \tag{3.2}$$

以 $z$ 和 $\sigma$ 作为变量, 在内部屈服和回复过程中 $z$ 变化,  $\sigma$ 保持不变. 而在内弹性过程中,  $z$ 不变,  $\sigma$ 变化. 因此以 $(z, \sigma)$ 作为变量比 $(\varepsilon, \sigma)$ 更方便. 这样我们可以将实验得到的  $N_Y(\varepsilon, \sigma)$  函数转换成为 $(z, \sigma)$ 的函数,

$$N = \hat{N}_Y(z, \sigma) := N_Y(\sigma/E + z\varepsilon_M, \sigma) \tag{3.3}$$

不稳定平衡线 (见图4中的虚线) 可表示为  $\sigma_B(\varepsilon)$  或  $\sigma_B(z)$ . 设  $(z_0, \sigma_0)$  是滞后环线内一点,  $\sigma_0 > \sigma_B(z_0)$ , 从实验结果我们知道, 试样可以是在  $\sigma_0$  下屈服到达该点, 那么  $N_0 = \hat{N}_Y(z_0, \sigma_0)$ ; 或是首先屈服到了  $z = z_0$ , 然后再从屈服应力  $\sigma_Y > \sigma_0$  卸载, 弹性地到达  $\sigma = \sigma_0$ , 那末我们有  $N = \hat{N}_Y(z_0, \sigma_Y) > N_0$ . 根据上节的讨论, 未来的行为是由  $z_0, \sigma_0$  和  $\sigma_Y$  唯一确定了. 由  $\hat{N}_Y$  的性质, 我们知道, 对于任意给定  $N \geq N_0$ , 总有唯一的  $\sigma_Y$  使得  $\hat{N}_Y(z_0, \sigma_Y) = N$ . 所

以未来的行为也就由 $z_0$ ,  $\sigma_0$ 和 $N$ 唯一确定了。也就是说两相混合体的状态是由三元数组 $(z, \sigma, N)$ 确定了。因此物体是通过内变量——界面数而记住它的相变历史的。物体状态空间是

$$\Xi := \{(z, \sigma, N) | 0 \leq z \leq 1, \sigma_r \leq \sigma \leq \sigma_y, \hat{N}_Y(z, \sigma) \leq N \leq N_M(z)\} \quad (3.4)$$

其中 $N_M(z) := \max(\hat{N}_Y(z, \sigma_r), \hat{N}_Y(z, \sigma_y))$ 是 $N$ 的可能的最大值。

由 $N = \hat{N}_Y(z, \sigma)$ 给定的 $\Xi$ 的边界, 称为屈服曲面, 表示成 $\partial_Y \Xi$ ,

$$\partial_Y \Xi := \{(z, \sigma, N) \in \Xi | N = \hat{N}_Y(z, \sigma), z \neq 0, 1\} \quad (3.5)$$

跳跃曲面 $\mathcal{S}_J$ 定义为

$$\mathcal{S}_J := \{(z, \sigma, N) \in \Xi | \sigma = \sigma_E(z)\} \quad (3.6)$$

它与屈服曲面之交是平衡线 $\mathcal{L}_E$ ,

$$\mathcal{L}_E := \{(z, \sigma, N) \in \Xi | \sigma = \sigma_E(z), N = \hat{N}_Y(z, \sigma_E(z))\} \quad (3.7)$$

屈服曲面被平衡线分为两部分,

$$\partial_Y^+ \Xi := \{(z, \sigma, N) \in \partial_Y \Xi | \sigma > \sigma_E(z)\} \quad (3.8)$$

$$\partial_Y^- \Xi := \{(z, \sigma, N) \in \partial_Y \Xi | \sigma < \sigma_E(z)\} \quad (3.9)$$

相空间的其余部分将被称为弹性区。

$$\mathcal{R}_e := \Xi \setminus \partial_Y \Xi \cup \mathcal{S}_J \quad (3.10)$$

在相空间的不同部分, 物体的行为是完全不一样的。在应变控制的拉伸过程中, 下列几种情况有可能会出现:

1. 如果 $(z, \sigma, N) \in \mathcal{R}_e$ , 物体呈弹性行为,  $\dot{z} = 0$ ,  $\dot{N} = 0$ ,  $\dot{\sigma} = E\dot{\epsilon}$ .
2. 如果 $(z, \sigma, N) \in \mathcal{S}_J \setminus \mathcal{L}_E$ ,  $z, \sigma$ 不变,  $N$ 的跳跃而成其平衡态值 $\hat{N}_Y(z, \sigma_E(z))$ .
3. 如果 $(z, \sigma, N) \in \mathcal{L}_E$ , 物体在该应力下屈服或回复, 所以 $\dot{\sigma} = 0$ ,  $\dot{z} = \dot{\epsilon}/\epsilon_M$ ,  $\dot{N} = (\partial \hat{N}_Y / \partial z)\dot{z}$ . 物体停留在屈服曲面.
4. 如果 $(z, \sigma, N) \in \partial_Y^+ \Xi$ ,
  - (a) 当 $\dot{\epsilon} > 0$ 时, 物体屈服并保持在 $\partial_Y^+ \Xi$ 上, 所以 $\dot{\sigma} = 0$ ,  $\dot{z} = \dot{\epsilon}/\epsilon_M$   
 $\dot{N} = (\partial \hat{N}_Y / \partial z)\dot{z}$
  - (b) 当 $\dot{\epsilon} < 0$ 时, 物体进入弹性区域 $\mathcal{R}_e$ , 所以 $\dot{z} = 0$ ,  $\dot{N} = 0$ ,  $\dot{\sigma} = E\dot{\epsilon}$ .
5. 如果 $(z, \sigma, N) \in \partial_Y^- \Xi$ , 类似于情况4, 只需将“>”和“<”互换, 将“屈服”换成“回复”。

伪弹性表面上对历史的依赖性, 可以归结为对可测的内变量 $N$ 的依赖性。这个内变量是对相变体的微观结构的刻画, 这是很有意义的。我们知道, 塑性也有滞后和对历史的依赖性。并且我们也知道从微观上看, 塑性是和位错在物体里的分布相关的。但是要想定量地将塑性变形与位错联系起来, 并进而测量其分布是非常困难的。这与我们这里讨论的情况很不一样。

## 四、伪弹性的热力学模型

### 4.1 两相混合体的本构假设

一般地说, 我们总可以假定两相混合体的 Helmholtz 自由能 $F$ , 是由奥氏体部分 $F^A$ , 马氏体部分 $F^M$ 和由于混合相而附加的部分 $\Delta F$ 所组成。总应变是两相应变之和。因此在温度 $T$ 下,

$$F = F^A + F^M + \Delta F \quad (4.1)$$

其中

$$F^M = mz f^M(\varepsilon(M), T) \quad (4.2)$$

$$F^A = m(1-z) f^A(\varepsilon(A), T) \quad (4.3)$$

$$\varepsilon = (1-z)\varepsilon(A) + z\varepsilon(M) \quad (4.4)$$

$\varepsilon(A)$ 和 $\varepsilon(M)$ 是奥氏体和马氏体的应变,  $z$  (=马氏体部分的质量/总质量) 是相分量,  $m$ 是总质量.  $f^{A,M}(\varepsilon, T)$ 是奥氏体和马氏体的 Helmholtz 单位自由能. 对理想伪弹性从(3.1)我们知道, 它们是应变的平方函数,

$$f(\varepsilon, T) := \begin{cases} f^A(\varepsilon, T) = f_A^0(T) + E\varepsilon^2/2 & \text{奥氏体} \\ f^M(\varepsilon, T) = f_M^0(T) + E(\varepsilon - \varepsilon_M)^2/2 & \text{马氏体} \end{cases} \quad (4.5)$$

$\Delta F$ 是两相混合的结合能 $U_m$ , 和混合熵 $S_m$ 组成的,

$$\Delta F := U_m - TS_m \quad (4.6)$$

结合能主要是在相界面的附近, 我们将假设它是与界面的面积成正比. 如图2所示, 界面是相互平行的, 所以总面积与界面数 $N$ 成正比. 于是

$$U_m = e_0 N \quad (4.7)$$

其中 $e_0$ 是正数表示一个界面的结合能.

下一节将计算混合熵 $S_m$ .

## 4.2 混合熵

假设 $N_A$ 是奥氏体的区域数,  $N_M$ 是马氏体的区域数,  $N$ 是界面数,

$$\left. \begin{aligned} N_A = N_M = (N+1)/2, \text{ 如果 } N \text{ 是奇数} \\ \text{否则, } N_A, N_M \in \{(N+2)/2, N/2\} \end{aligned} \right\} \quad (4.8)$$

当 $N$ 很大, 我们总有

$$N_A \approx N_M \approx N/2 \quad (4.9)$$

由图2我们知道两相的区域均是片状的, 我们可以假设物体是层状, 每一层可取一相. 设 $L$ 是总层数,  $L_A, L_M$ 是在奥氏和马氏相的层数, 那末

$$L_A = (1-z)L, \quad L_M = zL \quad (4.10)$$

混合熵 $S_m$ 可由 Boltzmann 公式计算

$$S_m = k \ln W \quad (4.11)$$

其中 $k$ 是 Boltzmann 常数,  $W$ 是将 $L_A$ 个奥氏体层和 $L_M$ 个马氏体层分布在物体内部使得界面数等于 $N$ 的可能的分法的总数. 这正好应等于将 $L_A$ 层与到 $N_A$ 个区域的分法的总数乘以将 $L_M$ 层分到 $N_M$ 区域的分法的总数, 并且无区域是空的.

$$W = W_A \cdot W_M \quad (4.12)$$

要计算 $W_A$  (或 $W_M$ ), 我们首先将 $L_A$  (或 $L_M$ )层排成一列, 共有 $L_A!$  (或 $L_M!$ )排法, 然后将每一列分成 $N_A$  (或 $N_M$ )部分使每一部分均不空. 我们可以假想一系列元素是由 $L_A-1$  (或 $L_M-1$ )个墙分开的, 如果我们拿掉 $L_A-N_A$  (或 $L_M-N_M$ )个墙, 剩下的 $N_A-1$  (或 $N_M-1$ )个墙将会把这一列分成 $N_A$  (或 $N_M$ )个不空部分. 于是<sup>[10]</sup>我们有

$$W_A = L_A! \binom{L_A-1}{L_A-N_A}, \quad W_M = L_M! \binom{L_M-1}{L_M-N_M} \quad (4.13)$$

假设,  $N, L_A, L_M \gg 1$  均很大, 由(4.9), (4.11), (4.12), (4.13)和 Stirling 公式, 混合熵为

$$S_m = S_m(N, z) = kL \ln L + kL [2(1-z) \ln(1-z) + 2z \ln z - \frac{N}{L} \ln(N/2L) - (1-z-N/2L) \ln(1-z-N/2L) - (z-N/2L) \ln(z-N/2L)] \quad (4.14)$$

定义

$$n := N/2L \quad (4.15)$$

忽略掉常数项, 相混合体的构形熵为

$$S_m(n, z) = kL \left[ n \ln \left( 1 + \frac{z(1-z)-n}{n^2} \right) - z \ln \left( 1 + \frac{z(1-z)-n}{z^2} \right) - (1-z) \ln \left( 1 + \frac{z(1-z)-n}{(1-z)^2} \right) \right] \quad (4.16)$$

### 4.3 不稳定相平衡态

将(4.1), (4.2)得到的 Helmholtz 单位自由能  $f = F/m$ , 和总应变代入下面的耗散不等式<sup>[11]</sup>

$$\sigma \dot{\varepsilon} - s \dot{T} - df/dt \geq 0 \quad (4.17)$$

得到

$$\begin{aligned} & - \left( s + \frac{\partial f}{\partial T} \right) \dot{T} + (1-z) \left( \sigma - \frac{\partial f^A}{\partial \varepsilon(A)} \right) \dot{\varepsilon}(A) + z \left( \sigma - \frac{\partial f^M}{\partial \varepsilon(M)} \right) \dot{\varepsilon}(M) \\ & + \left[ \sigma(\varepsilon(M) - \varepsilon(A)) - (f^M - f^A) + T \frac{\partial s_m}{\partial z} \right] \dot{z} - \left[ A - T \frac{\partial s_m}{\partial n} \right] \dot{n} = 0 \end{aligned} \quad (4.18)$$

其中

$$A = 2Le_0/m, \quad s_m = S_m/m \quad (4.19)$$

相平衡状态定义为使左边对任何状态变化, 即任何  $\dot{T}$ ,  $\dot{\varepsilon}(A)$ ,  $\dot{\varepsilon}(M)$ ,  $\dot{z}$  和  $\dot{n}$  均为零的状态. 因此时间导数前的系数均为零, 即

$$s = [(1-z)s_A(T) + zs_M(T)] + s_m(n, z) \quad (4.20)$$

$$\varepsilon(M) - \varepsilon(A) = \varepsilon_M \quad (4.21)$$

$$\sigma = E(\varepsilon - z\varepsilon_M) \quad (4.22)$$

$$\sigma \varepsilon_M - (f_M^0(T) - f_A^0(T)) + T(\partial s_m / \partial z) = 0 \quad (4.23)$$

$$C_0 n^2 + n = z(1-z) \quad (4.24)$$

其中  $s_A, s_M$  定义为

$$s_{A, M}(T) := -\partial f^{A, M} / \partial T = -df_{A, M}^0 / dT \quad (4.25)$$

$$C_0 := \exp[2e_0/kT] - 1 \quad (4.26)$$

是一个正数.

仿照[11], 我们假设热平衡(4.20)和力平衡(4.21), (4.22)总是达到的. 这样 Gibbs 自由能  $g = f - \sigma \varepsilon$  为

$$g = \bar{g}(n, z, \sigma, T) = [(1-z)f_A^0(T) + zf_M^0(T) - z\sigma \varepsilon_M - \sigma^2/2E] + An - Ts_m(n, z) \quad (4.27)$$

求 $g$ 在相平衡状态的 Hessian 矩阵 $H(g)$ 定义为

$$H(g) := \begin{pmatrix} \partial^2 \bar{g} / \partial n^2 & \partial^2 \bar{g} / \partial z \partial n \\ \partial^2 \bar{g} / \partial n \partial z & \partial^2 \bar{g} / \partial z^2 \end{pmatrix} \quad (4.28)$$

我们可以得到它的行列式为

$$\det(H(g)) = -2C_0(kTL/m)^2 / (1 + C_0 n) \quad (4.29)$$

当 $e_0 > 0$ 时,  $C_0 > 0$ , 所以是负的。因此 $H(g)$ 不是正定矩阵, 由此而知相平衡态是不稳定状态。事实上, 从[12]我们知道相平衡态是 Gibbs 自由能函数 $\bar{g}$ 的鞍点。

### 参 考 文 献

- [1] H. Funakubo(ed.), *Shape Memory Alloys*, Gordon and Breach Sci. Publ., London (1987).
- [2] J.W. Christian, *The Theory of Transformation in Metal and Alloys*, Pergamon Press, Oxford (1965).
- [3] Z. Nishiyama, *Martensitic Transformations*, Acad. Press, NY (1978).
- [4] I. Müller and H. Xu, On the pseudo-elastic hysteresis, *Acta Metal*, **39** (1991), 263—271.
- [5] S. Fu, Y. Z. Huo and I. Müller, Thermodynamics of pseudo-elasticity— An analytical approach, *Acta Mech.*, **99** (1993), 1—19.
- [6] S. Fu, I. Müller and H. Xu, Experimental and theoretical investigation of the pseudoelastic hysteresis, *Proc. MRS Fall Meeting*, Boston (1991).
- [7] H. Xu, *Experimentale und Theoretische Untersuchung der Hysteresis in Form-Gedächtnis Lagerung*, Dissertation, TU Berlin (1992).
- [8] M. Bornert and I. Müller, Temperature dependence of hysteresis in pseudo-elasticity, *Proc. Conf. on Free Boundary Problems*, Oberwolfach (1989).
- [9] Y.Z. Huo and I. Müller, Thermodynamics of pseudoelasticity— a graphic approach, *Models of Hysteresis*, edited by A. Visintin, *Pitman Research Notes in Mathematics*, Vol. **286**, Longman, Harlow (1993).
- [10] M. Achenbach, *Simulation des Spannungs-Dehnungs-Temperatur Verhaltens von Legierungen mit Form-Gedächtnis Vermögen*, Dissertation, TU Berlin (1980).
- [11] Y.Z. Huo and I. Müller, Nonequilibrium thermodynamics of pseudoelasticity, *Continuum Mechanics and Thermodynamics*, **5** (1993), 163—204.
- [12] Fu Senlin, Huo Yongzhong and Ingo Müller, Instability in stress-induced martensitic transformation, in *Proceedings of the Second International Conference on Nonlinear Mechanics*, August 23—26, 1993, edited by W.Z. Chen et al. Beijing (1993).



# Internal Variables and Thermodynamic Modeling of Pseudoelasticity

Huo Yongzhong

*(Department of Engineering Mechanics, Center for Materials Research and Analysis,  
University of Nebraska-Lincoln, Lincoln, Nebraska 68588-0347, U.S.A.)*

## Abstract

Solid-solid phase transitions often exhibit hysteresis and to describe the hysteretic behavior we need internal variables. For shape memory single crystal under uni-axial tensile loading, the internal variable has been identified experimentally as the number of interfaces between the austenitic and the martensitic phase regions. Experimental evidences are discussed here. Thermodynamical modeling based on the internal variable is presented.

**Key words** modeling, thermodynamics, pseudoelasticity, phase transition, hysteresis, memory alloy