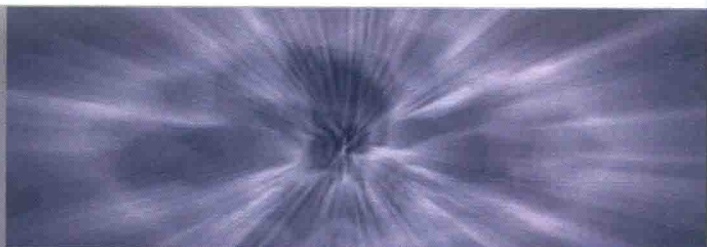


有机电致发光器件的研究与制备

姜文龙 汪 津 丁桂英 张 刚 著



科学出版社

材料科学技术著作丛书

超细晶钛镍基形状记忆合金

佟运祥 郑玉峰 李 莉 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书全面介绍超细晶钛镍基合金的制备工艺、显微组织与功能特性,并对其应用前景作出展望。全书共8章。第1章简要介绍形状记忆合金基本概念与特性。第2章至第6章分别阐述超细晶钛镍基合金粉末、薄膜以及利用高压扭转、等径角挤压、冷轧/冷拔工艺制备的超细晶钛镍基合金块体材料的研究情况。针对钛镍合金在生物医学领域的应用,第7章介绍超细晶钛镍合金的表面改性工艺及其对生物相容性的影响。第8章总结超细晶钛镍基合金的应用并对其发展前景进行展望。

本书适合从事形状记忆材料研究及其工程应用技术开发的科技人员阅读,也可供工科院校相关专业师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

超细晶钛镍基形状记忆合金 / 佟运祥, 郑玉峰, 李莉著. —北京: 科学出版社, 2017.6

(材料科学技术著作丛书)

ISBN 978-7-03-052925-1

I. ①超… II. ①佟… ②郑… ③李… III. ①超细晶粒-钛基合金-镍基合金-形状记忆合金-研究 IV. ①TG139

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第119712号

责任编辑: 牛宇锋 / 责任校对: 桂伟利

责任印制: 张 伟 / 封面设计: 蓝正设计

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京教图印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2017年6月第一版 开本: 720×1000 B5

2017年6月第一次印刷 印张: 12 3/4

字数: 241 000

定价: 80.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

《材料科学技术著作丛书》编委会

顾 问 师昌绪 严东生 李恒德 柯 俊
颜鸣皋 肖纪美

名誉主编 师昌绪

主 编 黄伯云

编 委 (按姓氏笔画排序)

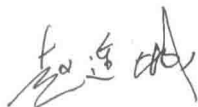
干 勇	才鸿年	王占国	卢 柯
白春礼	朱道本	江东亮	李元元
李光宪	张 泽	陈立泉	欧阳世翕
范守善	罗宏杰	周 玉	周 廉
施尔畏	徐 坚	高瑞平	屠海令
韩雅芳	黎懋明	戴国强	魏炳波

序

1963年,美国海军军械实验室的Buehler等偶然间发现了近等原子比钛镍合金的形状记忆效应。自此以后,世界范围内掀起了形状记忆合金研究的热潮。钛镍基合金表现出了丰富的马氏体相变行为、优异的形状恢复特性与良好的生物相容性等。上述特性与合金晶粒尺寸之间的关系一直是研究热点之一。大量研究已经证实,晶粒细化是改善钛镍基合金形状恢复特性的有效手段。1990年,研究人员首先采用传统的冷轧工艺制备了非晶/超细晶钛镍合金。伴随着超细晶材料制备技术的不断发展,等径角挤压、高压扭转与电塑性加工等新的塑性变形技术逐渐被应用于钛镍基合金。这直接推动了研究人员对马氏体相变行为与形状恢复特性的晶粒尺寸效应等的深入理解,丰富了形状记忆合金的基础理论,同时也提升了钛镍基合金的应用空间。时至今日,部分超细晶钛镍基合金产品已经进入市场,如用于高压管路连接用管接头、血管夹等。有理由相信,随着研究的不断深入,超细晶钛镍基合金必将在机械、航空航天、核工业、信息、生物医学等领域的应用中绽放光彩。

该书的作者均为近年来活跃在超细晶金属材料领域的科研人员,他们的研究方向联系紧密,但各有侧重。佟运祥侧重于研究超细晶钛镍基合金的制备工艺、微观组织、马氏体相变与形状恢复特性之间的内在联系;郑玉峰主要关注超细晶金属材料的生物医学应用与表面改性研究,在这方面开展了很多原创性研究,有一定的国际影响;李莉则从事超细晶金属材料的制备工艺研究,利用大塑性变形工艺成功实现了超细晶金属材料的大尺寸化和批量化制备。在该书撰写过程中,作者收集和整理了有关超细晶钛镍基合金方面的数百篇文献,并融入自身的研究结果,这使得该书在内容上能够全面系统地反映研究现状。

超细晶钛镍基合金的优异特性意味着其应用将更加广泛,其产品设计也不同于粗晶合金。这本著作将有助于读者了解和掌握超细晶钛镍基合金的相关知识,进一步发掘其新奇性能与潜力,有针对性地开展其应用研究,促进记忆合金产业的发展与进步。



中国工程院院士

2017年6月15日

前 言

形状记忆合金是一类集感知与驱动为一体的前沿材料。作为其中的重要代表,钛镍基合金凭借其形状记忆效应、超弹性、阻尼特性与生物相容性等优异特性,已经在航空航天、船舶、机械、电子、生物医学等领域获得广泛应用。钛镍基合金的大部分优异性能与其显微组织,尤其是晶粒尺寸密切相关。典型钛镍基合金的晶粒尺寸通常为数十微米。近年来,新的材料加工技术不断涌现,钛镍基合金的显微组织已被成功细化至亚微米甚至数个纳米量级。由于独特的缺陷与细小的晶粒尺寸,超细晶钛镍基合金表现出粗晶合金所不具备的力学或物理性能,成为形状记忆合金领域的研究热点之一。事实上,工程和生物医学中广泛使用的钛镍基合金薄板或超细丝材大部分为超细晶材料。然而至今尚无专门的、系统的介绍该类材料的著作。本书的目的在于全面介绍超细晶钛镍基合金的制备工艺、显微组织与功能特性并对其应用前景做出展望,希望为材料研究与工程应用机构和工程技术人员提供超细晶钛镍基合金方面的系统知识,促进该合金的应用与发展。

超细晶钛镍基合金的制备工艺种类繁多,且各具特点,既包括较为古老的机械合金化、冷轧或冷拔工艺等,也包括新近发展起来的高压扭转、等径角挤压等剧烈塑性变形工艺;合金形式也多种多样,涵盖粉末、薄膜/薄带、块体合金等。考虑制备工艺的复杂性及其对合金显微组织、马氏体相变与力学特性等的重要性,本书的章节划分以制备工艺为主,同时兼顾合金形式。本书共 8 章。第 1 章简要介绍形状记忆合金基本概念与特性,包括马氏体相变、形状记忆效应、超弹性以及阻尼特性等,以及钛镍基合金的相图与相结构、相变行为和超细晶钛镍基合金发展概况等。第 2 章至第 6 章分别全面阐述超细晶钛镍基合金粉末、薄膜以及利用高压扭转、等径角挤压、冷轧/冷拔工艺制备的超细晶钛镍基合金块体材料的研究情况。针对钛镍基合金在生物医学领域的应用,第 7 章介绍超细晶钛镍基合金的表面改性工艺及其对生物相容性的影响。第 8 章总结超细晶钛镍基合金的应用并对其发展前景进行展望。阅读时请注意,不同制备工艺具有不同的特点,因此所获得的超细晶钛镍基合金很难直接比较。

本书撰写分工如下:郑玉峰负责第 1 章与第 7 章;李莉负责第 2 章,佟运祥负责第 3 章、第 4 章、第 5 章、第 6 章与第 8 章。

本书出版之际,衷心感谢导师赵连城院士对郑玉峰与佟运祥两位作者的指导与培养。在哈尔滨工业大学的学习和工作使我们进入形状记忆合金研究的殿堂,

有幸见识到形状记忆合金研究领域国际学者的风采。感谢新加坡南洋理工大学 Liu Yong 教授对佟运祥的培养。在南洋理工大学学习期间,深切感受到世界一流学府的氛围,体会到严谨求实的治学精神与一丝不苟的做事风格。感谢哈尔滨工业大学蔡伟教授、孟祥龙教授等长期以来的关心、鼓励和支持。

感谢国家自然科学基金(51671064)与哈尔滨工程大学中央高校基本科研业务费对本书出版的资助。

由于作者水平有限,本书难免有不妥之处,热忱期待读者批评指正。

目 录

序	
前言	
第1章 形状记忆合金概述	1
1.1 形状记忆合金的发展历史	1
1.2 形状记忆合金的基本概念与特性	2
1.2.1 马氏体相变	2
1.2.2 形状记忆效应	3
1.2.3 超弹性	5
1.2.4 阻尼特性	7
1.2.5 生物相容性	8
1.3 钛镍基形状记忆合金	8
1.3.1 相图与相结构	9
1.3.2 钛镍基合金的马氏体相变	11
1.3.3 超细晶钛镍基形状记忆合金	14
参考文献	15
第2章 超细晶钛镍基形状记忆合金粉末	20
2.1 超细晶钛镍基合金粉末的制备工艺	20
2.1.1 电爆炸法	20
2.1.2 气雾化法	22
2.1.3 机械合金化法	26
2.1.4 熔盐合成法	33
2.2 超细晶钛镍基合金粉末的马氏体相变行为	34
参考文献	37
第3章 超细晶钛镍基形状记忆合金薄膜	41
3.1 超细晶钛镍基形状记忆合金薄膜的制备工艺	41
3.1.1 磁控溅射法	41
3.1.2 甩带法	44
3.2 超细晶钛镍基形状记忆合金薄膜的组织与性能	47
3.2.1 显微组织	47
3.2.2 形状恢复特性	50

3.3 快淬钛镍铜合金薄带	53
3.3.1 晶化行为	54
3.3.2 第二相析出行为	59
3.3.3 形状恢复特性	61
参考文献	64
第4章 高压扭转钛镍基形状记忆合金	68
4.1 钛镍基合金的高压扭转工艺	68
4.2 高压扭转钛镍基合金的微观组织	70
4.2.1 高压扭转诱发非晶化	70
4.2.2 晶化行为	74
4.2.3 马氏体微观组织	78
4.2.4 富Ni合金的时效析出行为	83
4.3 高压扭转钛镍基合金的热诱发马氏体相变行为	86
4.4 高压扭转钛镍基合金的力学性能与形状恢复特性	89
4.5 高压扭转钛镍基合金的生物相容性	92
参考文献	99
第5章 等径角挤压钛镍基形状记忆合金	104
5.1 钛镍基合金的等径角挤压工艺	104
5.2 等径角挤压钛镍基合金的微观组织	107
5.2.1 晶粒形貌与尺寸	107
5.2.2 形变孪晶	111
5.2.3 第二相回溶及析出行为	112
5.3 等径角挤压钛镍基合金的马氏体相变行为	114
5.3.1 挤压与退火工艺的影响	114
5.3.2 热循环的影响	118
5.4 等径角挤压钛镍基合金的力学性能	120
5.5 等径角挤压钛镍基合金的形状恢复特性	123
5.5.1 形状记忆效应	123
5.5.2 超弹性及其稳定性	127
5.6 等径角挤压钛镍基合金的生物相容性	129
5.6.1 腐蚀行为	129
5.6.2 体外蛋白和细胞活性	130
5.6.3 骨形成能力	131
参考文献	132

第 6 章 传统塑性变形钛镍基形状记忆合金	136
6.1 钛镍合金的传统塑性加工与电塑性加工	136
6.2 冷轧/冷拔钛镍基合金的显微组织	141
6.2.1 冷变形诱发非晶化	141
6.2.2 晶化行为	143
6.2.3 退火工艺的影响	146
6.3 冷轧/冷拔钛镍基合金的马氏体相变行为	149
6.4 冷轧钛镍基合金的超弹性及其晶粒尺寸效应	151
6.5 冷轧/冷拔钛镍基合金的形状记忆效应	157
6.6 冷轧钛镍基合金的纳米力学行为	162
6.6.1 加载速率的影响	162
6.6.2 循环变形的影响	164
参考文献	165
第 7 章 超细晶钛镍基形状记忆合金的表面改性	170
7.1 表面机械与化学处理超细晶钛镍基合金	170
7.1.1 表面形貌	171
7.1.2 生物相容性	172
7.2 溶胶-凝胶法处理超细晶钛镍基合金	177
7.3 电化学抛光处理超细晶钛镍基合金	180
7.4 阳极氧化处理超细晶钛镍基合金	181
参考文献	182
第 8 章 超细晶钛镍基形状记忆合金应用与展望	185
8.1 超细晶钛镍基合金的工程应用与展望	185
8.1.1 紧固连接件	185
8.1.2 驱动元件	186
8.2 超细晶钛镍基合金的生物学应用与展望	187
8.2.1 齿科植入器械	188
8.2.2 矫形外科	189
8.2.3 微创治疗器械	189
参考文献	190

第 1 章 形状记忆合金概述

1.1 形状记忆合金的发展历史

合金在低温下由于外力作用产生明显的残余变形，将其加热至某一温度以上，合金自动恢复其原始形状，这一特殊现象被称为形状记忆效应。形状记忆合金是能够记忆原始形状的一类金属智能材料。图 1-1 所示为形状记忆效应的示意图^[1]。形状记忆合金的另一个重要特性是超弹性，其特征在于对处于高温相状态的合金施加外力，使其发生较大变形，外力撤除后合金恢复原始形状，此过程外界并不对合金输入热量。有关形状记忆效应的相关现象最早可追溯到 1932 年瑞典科学家 Ölander 在 AuCd 合金中发现的类橡皮效应^[2]。1951 年, Chang 与 Read 在 AuCd 合金单晶中观察到形状记忆效应^[3]，随后 Burkart 与 Read^[4]以及 Basinski 与 Christian^[5]也在 InTi 合金中观察到类似现象。在 20 世纪 50 年代, CuZn 与 CuAlNi 合金也相继被发现具有形状记忆效应或超弹性^[6]。然而，当时人们并未认识到上述现象的重要性。1959 年，美国海军军械实验室的 Buehler 等将近等原子比 TiNi 合金作为阻尼材料开发研究，并将其命名为 NiTiNOL(Nickel Titanium Naval Ordnance Laboratory)^[7]。1963 年, Buehler 等偶然在 NiTiNOL 合金中观察到形状记忆效应的现象，并将此现象命名为“形状记忆”^[6, 8]。这是形状记忆合金发展历史中具有里

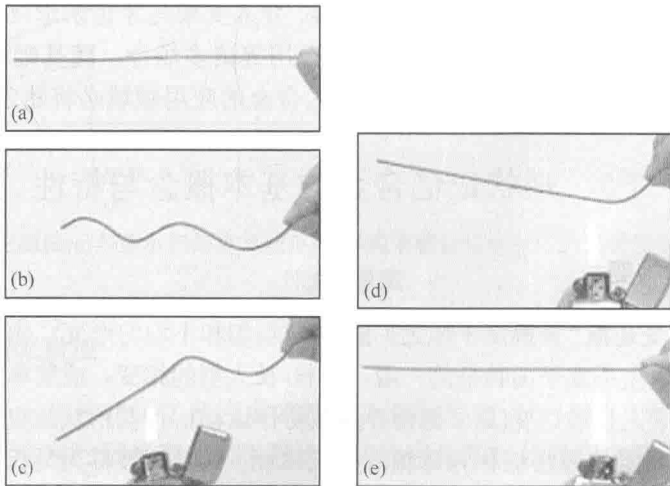


图 1-1 形状记忆效应示意图

程碑意义的事件。与 AuCd 和 InTl 等合金相比较, 近等原子比 TiNi 合金在形状记忆效应、力学性能以及加工性能等诸多性能方面均具有明显优势。因此, TiNi 形状记忆合金甫一出现即引发了研究热潮。随后, 以 FeMnSi 为代表的 Fe 基形状记忆合金^[9, 10]、以 NiMnGa 为代表的磁性形状记忆合金^[11]等新的合金体系不断涌现。据统计, 目前具有不同特性的形状记忆合金的种类已达到五十多种。有关形状记忆效应详尽的早期发展历史可参考文献[6]、[7]。

经过长期努力, 人们对形状记忆合金中诸多新奇现象已经有了深入了解, 如单程形状记忆效应、双程形状记忆效应、超弹性以及生物相容性等。马氏体相变热力学、晶体学等基础理论也取得了长足的进展。近年来, 各种新的加工技术, 如磁控溅射^[12]、快速凝固^[13]、高压扭转(high pressure torsion, HPT)^[14]、等径角挤压(equal channel angular pressing, ECAP)^[15]、电塑性加工^[16]、增材制造^[17]等均被用来处理形状记忆合金。多种新颖结构的形状记忆合金, 如薄膜、薄带、多孔材料、超细晶材料等均获得了较充分的研究。随研究的不断深入, 人们发现了更多具有超常形状记忆性能的材料, 如 TiNi 基应变玻璃^[18]、超弹性巨大的 FeNiCoAlTaB 合金^[19]、超弹性温度区间高达 150℃ 的 FeMnAlNi 合金^[20]、超大弹性应变和低弹性模量及高屈服强度的 TiNi 基复合材料^[21]、功能性疲劳寿命超过 10⁷ 次的 TiNiCu 基合金薄膜^[22]以及超轻 MgSc 合金^[23]等。

在形状记忆合金应用方面, 1971 年美国 Raychem 公司开发了 TiNiFe 形状记忆合金管接头, 并将其成功应用于 F-14A 战斗机的钛液压管路^[24]。这开启了形状记忆合金应用的序幕。四十余年来, 人们根据形状记忆合金的各种特性发展了种类繁多的应用产品, 并将其应用于航空航天、机械、能源、电子、医学和日常生活等领域, 如管接头、解锁结构、振动隔离器、介入支架与牙齿矫形丝等, 已经成功应用于紧固连接、卫星、结构振动、生物医用等诸多场合。随基础理论研究的持续深入与新合金体系的不断发现, 形状记忆合金的应用领域必将随之扩展。

1.2 形状记忆合金的基本概念与特性

1.2.1 马氏体相变

马氏体相变是指“替换原子经无扩散位移(均匀和不均匀形变), 由此产生形状改变和表面浮凸, 呈不变平面特征的一级、形核-长大型的相变。或简单地称马氏体相变为: 替换原子无扩散切变(原子沿相界面做协作运动), 使其形状改变的相变”^[25]。相变过程中, 高温相通常被称为母相或奥氏体相, 低温相被称为马氏体相; 母相由于具有较高对称性, 将转变为若干具有相同结构, 但位向不同的马氏体变体。相邻变体间关系为孪晶。热形成马氏体变体以变体组的形式存在, 每组由三个马氏体变体

组成, 同一组内的变体间具有良好的自协作关系以协调马氏体的弹性应变^[1, 26]。

根据马氏体相变热力学, 马氏体相变可分为热弹性马氏体相变与非热弹性马氏体相变。热弹性马氏体相变的特征主要有较小的驱动力与相变滞后、可移动的孪晶界面以及晶体学可逆性等, 而非热弹性马氏体相变则相反^[27]。大部分形状记忆效应与超弹性现象均来自于热弹性马氏体相变。

母相与马氏体相在结构上存在显著差异, 致使相变过程中合金的电阻率、热焓以及磁化率等物理性质均发生变化。这些物理量随温度的变化可用来表征马氏体相变行为。在分析热诱发马氏体相变行为时, 电阻法^[28]与差示扫描量热法^[16]是目前广泛采用的两种手段, 如图 1-2 所示。为避免产生混淆, 本书采用广为接受的马氏体相变特征温度表示方法, 具体如下:

M_s ——冷却时马氏体相变起始温度;

M_f ——冷却时马氏体相变结束温度;

M_p ——冷却时马氏体相变峰值温度;

A_s ——加热时马氏体逆相变开始温度;

A_f ——加热时马氏体逆相变结束温度;

A_p ——加热时马氏体逆相变峰值温度。

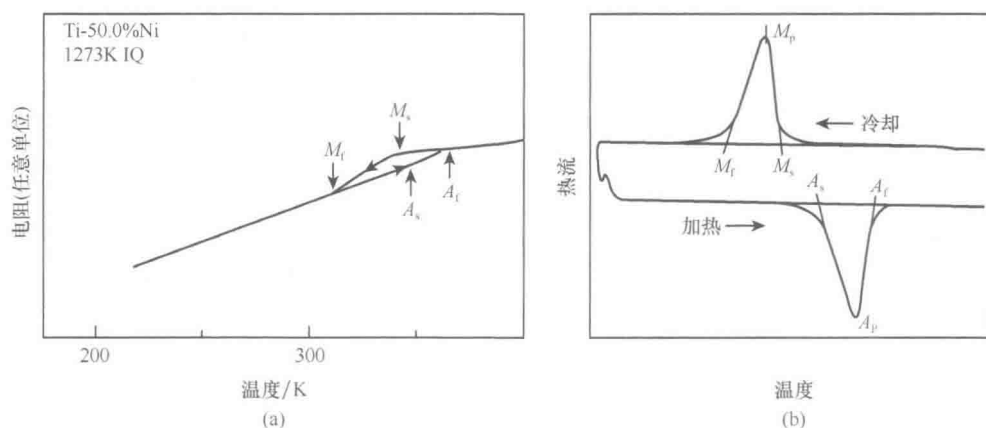


图 1-2 电阻法(a)与差示扫描量热法(b)测得的形状记忆合金中的热诱发马氏体相变行为示意图

1.2.2 形状记忆效应

图 1-1 所示的形状记忆效应通常被称为单程形状记忆效应。形状恢复后的材料在冷却时不会发生形状变化, 即形状记忆效应只在加热过程中发生(仅有母相形状被记忆了)。如果在加热过程中遇到外界阻力, 合金为实现形状恢复将产生恢复力。对于呈现热弹性马氏体相变的形状记忆合金而言, 单程形状记忆效应的机理

主要与马氏体变体再取向有关。图 1-3 所示为 Otsuka 等提出的解释单程形状记忆效应的机理示意图^[1]。合金母相冷却后形成具有自协作形貌的马氏体，此时宏观形状无任何变化。之后，马氏体经变形发生再取向，宏观形状发生变化；在加热时由于晶体学的可逆性，导致合金只能恢复母相原始形状。

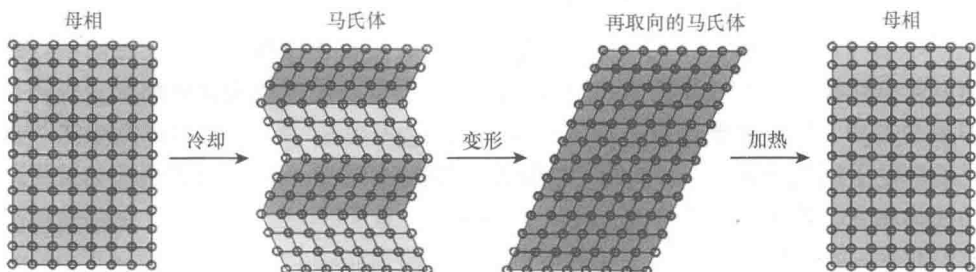


图 1-3 形状记忆效应机理示意图

除单程形状记忆效应外，经过某些特殊处理后，合金既可以记忆母相形状，又可以记忆马氏体相形状，即合金在加热和冷却往复变化过程中可以自行在两种形状间变换。这种行为被称为双程形状记忆效应。单程与双程形状记忆效应的直观比较如图 1-4 所示^[29]。双程形状记忆效应并不是材料的自然内在性质，一般认为其发生的机理是由于基体内部存在各向异性，导致热诱发马氏体形成时变体在此作用下择优取向，从而破坏自协作，产生宏观变形^[28]。获得双程形状记忆效应的方法很多，包括适当的冷变形(马氏体或母相状态的过量变形)^[30]、热机械训练^[31]以及约束时效^[32]。热机械训练主要是将合金在温度和应力交替或复合作用下

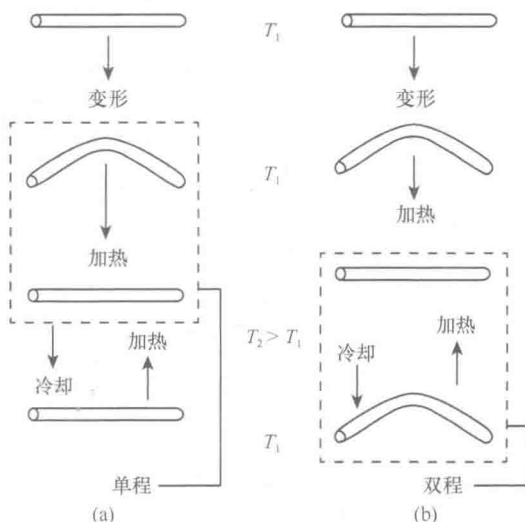


图 1-4 单程(a)与双程(b)形状记忆效应示意图

经历多次从母相到择优取向马氏体或从变形马氏体到母相的相变,包括形状记忆训练、恒应力下的温度循环和超弹性循环、恒应变下的温度循环和约束循环,以及它们的复合工艺等^[26, 28]。文献报道中常见的全程形状记忆效应是双程形状记忆效应的一种,其可以通过约束时效处理工艺获得。

形状记忆效应的表征可采取恒载荷下应变-温度法^[33]、弯曲法^[34]以及拉伸(压缩)法^[35]。这里举例介绍常见的恒载荷下应变-温度法。图 1-5 所示为恒载荷作用下形状记忆合金的应变-温度曲线示意图。测试过程如下:合金首先在零载荷下加热到母相状态后,施加外力并降温至 M_f 温度以下,然后加热至 A_f 温度以上完成逆相变。图中 ε_M 由应力诱发马氏体相变应变与冷却时产生的塑性变形组成; ε_R 为加热时的恢复应变; ε_P 为冷却和加热过程中产生的塑性变形,又称为不可恢复变形^[33]。通过改变外加载荷大小,可确定合金的最大可恢复应变、临界滑移应力等。同时,利用此种方法也可获得外力作用下合金的相变温度与相变温度滞后等。

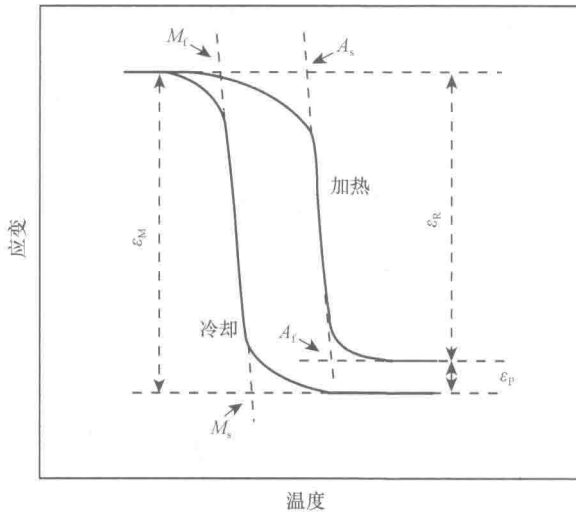


图 1-5 恒载荷作用下形状记忆合金的应变-温度曲线示意图

1.2.3 超弹性

所谓超弹性是指将合金在母相状态下变形,发生应力诱发马氏体相变,卸载时由于发生应力诱发马氏体相变的逆相变,形变自动恢复的行为^[26, 28, 29]。此过程中远超过弹性极限的应变被完全或部分恢复。考虑与经典弹性现象在机制方面的不同,又称为伪弹性。根据上述定义,可见超弹性的本质在于应力诱发马氏体相变及其逆相变。图 1-6 所示为形状记忆合金中超弹性变形行为的典型应力-应变曲线^[36]。可见,超弹性变形行为的特征主要包括以下几点:①仅在母相状态的合金中发生;②应力-应变曲线中出现应力平台,平台的长度可反映出超弹性应变量

的大小；③超弹性变形行为不符合胡克定律；④存在应力滞后，即变形过程中存在能量损耗，可用应力-应变环路曲线所包含的面积表示。依据 ASTM 标准 (F2516-14)，采用拉伸变形表征 TiNi 合金超弹性时，上平台应力为加载曲线中 3% 应变对应的应力，下平台应力为卸载曲线中 2.5% 应变对应的应力，两者之间的差值为应力滞后^[36]。上述特征在某些特殊情况下并不能全部观察到，例如晶粒尺寸约为 10nm 的 TiNi 合金在发生应力诱发马氏体相变时其应力-应变曲线上并未表现出明显的应力平台^[37]。

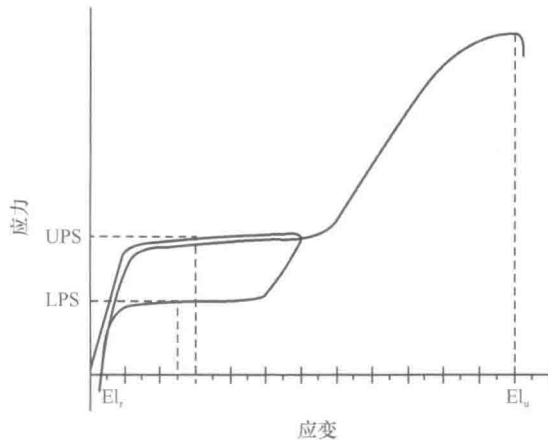


图 1-6 形状记忆合金的超弹性变形行为
UPS 表示上平台应力, LPS 表示下平台应力

根据测试温度不同，形状记忆合金可表现出形状记忆效应或超弹性。图 1-7 所示为在温度-应力坐标系中表示出的形状记忆效应与超弹性区的示意图^[38]。其中正斜率的直线表示应力诱发马氏体的临界应力，符合克劳修斯-克拉珀龙方程；负斜率的直线表示滑移变形的临界应力。如果临界应力低于 B 线，则超弹性不会出现，因为在应力诱发马氏体之前已经发生了不可逆的滑移变形。此时，如果测试温度高于 A_f ，当外加应力高于诱发马氏体的临界应力，同时又低于母相的滑移临界应力(A)时，超弹性出现在图中负斜率直线 A、正斜率直线和 A_s 温度曲线所包围的区域(阴影部分区域)。马氏体在温度高于 A_f 点以上时不稳定，因此卸载过程中应力诱发马氏体相变的逆相变发生。由于马氏体相变是晶体学可逆的，所以卸载过程中我们可以观察到图 1-6 中所示的超弹性。当温度低于 A_s 点时，马氏体是稳定的。此时，如果卸载，合金将维持在变形状态，并且这种变形只有加热到 A_f 点以上才可以通过马氏体逆相变得以恢复。当温度介于 A_s 与 A_f 之间时，形状记忆效应和超弹性部分出现。图 1-7 意味着合金发生形状记忆效应与超弹性的条件之一是避免在变形时出现滑移。可见，提高合金的临界滑移应力可有效改善形状效应与超弹性。在这

方面,加工硬化、时效强化、晶粒细化与合金化等物理冶金手段均可行。

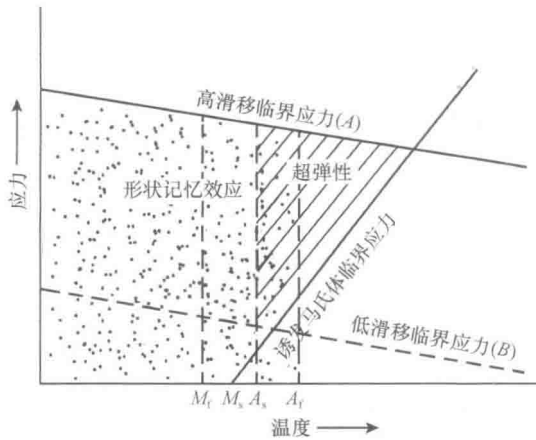


图 1-7 形状记忆效应与超弹性关系示意图

1.2.4 阻尼特性

材料的阻尼特性是指能够快速将机械振动通过耗散机制转变为不可逆热能的一种性能。它对于抑制振动与噪声具有重要意义和价值。形状记忆合金在马氏体状态、相变过程均表现出优异的阻尼特性。需要注意,相变包括热或应力诱发马氏体相变。马氏体的高阻尼与马氏体变体的界面运动和变体的内部缺陷有关^[39]。TiNi 基合金马氏体的阻尼损耗因子在 0.01~0.03^[40, 41],通过掺杂 H 可以进一步提高其阻尼特性^[42, 43]。TiNi 基合金马氏体作为阻尼材料应用的主要问题在于其屈服强度较低,引入强化相制备金属基复合材料为发展高强高阻尼合金提供了可能途径。

热诱发马氏体相变时,形状记忆合金的阻尼(Q^{-1})来自于三部分,如图 1-8 所示^[44]。

$$Q_{\text{tot}}^{-1} = Q_{\text{Tr}}^{-1} + Q_{\text{Pt}}^{-1} + Q_{\text{int}}^{-1} \quad (1-1)$$

Q_{Tr}^{-1} 是 Q_{tot}^{-1} 中的瞬态部分,仅在冷却和加热时存在,并且取决于温度速率、频率、振幅等外部参数。 Q_{Tr}^{-1} 与相变动力学有关,与单位时间内相变的体积分数成正比。 Q_{Pt}^{-1} 是 Q_{tot}^{-1} 中的相变部分,与相变机制有关,与相变速率无关。当界面可动性最大时, Q_{Pt}^{-1} 呈现很小的峰。 Q_{int}^{-1} 是 Q_{tot}^{-1} 中的固有部分,由每个相的阻尼组成,依赖于合金的显微组织,尤其是在马氏体相时。发生热诱发马氏体相变时,TiNi 基形状记忆合金的阻尼损耗因子可高于 0.1^[45]。然而,这需要在恒定的加热或冷却速率下才能获得。研究表明^[45],在相变区间保温时,合金的阻尼损耗因子随时间衰减很快。因此,形状记忆合金马氏体的高阻尼更具有工程意义。