

形状记忆合金

〔日〕舟久保 照康 编

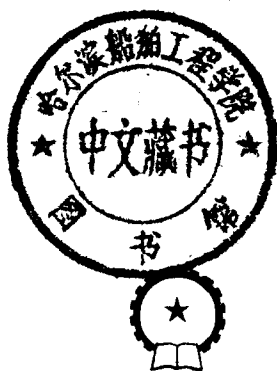
机械工业出版社

TG14
Z1810

362231

形状记忆合金

〔日〕 舟久保 熙康 编
千东范 译
左铁铺 校



机械工业出版社

(京) 新登字054号

内 容 简 介

本书论述了形状记忆合金呈现奇异的形状记忆效应和超弹性现象的材料科学基础理论,叙述了钛镍记忆合金和铜基记忆合金的机械性能,阐述了记忆合金元件的设计原理和形状记忆处理方法,展示了形状记忆合金在工业和医学领域中的应用实例和发展前景。

本书是关于形状记忆合金方面的最新、最全面的专著,是一本理论性和实用性紧密相结合的入门书,可供高等学校冶金、材料、机械、自动化、物理、生物工程、医疗等专业的学生、研究生和教师以及从事形状记忆合金的材料研究、元件设计和应用研究的工程技术人员和医务人员等参考阅读之用。

形状記憶合金

舟久保 熙康 编
産業図書株式会社

1984

* * *

形状记忆合金

[日] 舟久保 熙康 编
千东范 译
左铁铺 校

责任编辑: 张绪江 版式设计: 霍永明
封面设计: 肖 晴 责任校对: 熊天荣
责任印制: 路 霖

机械工业出版社出版 (北京阜成门外百万庄南里一号)

(北京市书刊出版业营业许可出字第117号)

机械工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

*

开本850×1168¹/₃₂·印张7¹/₈·插页2·字数183千字

1992年9月北京第1版·1992年9月北京第1次印刷

印数 0001—1700·定价: 9.90元

*

ISBN 7-111-00767-0/TG·181

译 序

《形状记忆合金》一书是目前关于这一新型功能材料的最新、最全面的专门著作。它精辟地论述了产生奇异的形状记忆效应和超弹性现象的材料科学原理，详细地叙述了记忆合金材料的机械性能，具体地展示了记忆合金已有的应用实例和广阔的使用前景。

本书的作者是由当今世界上形状记忆合金研究和开发领域中颇有影响的专家学者组成，每个人负责撰写的篇章正是他们最熟悉的、有专长的部分。因此，全书内容紧凑，重点突出，针对性和实用性较强。是一本关于形状记忆合金方面的入门书。

形状记忆合金的研究和开发应用在我国已有十多年历史，并取得了可喜的成绩，但是无论在理论还是应用方面都还有大量工作要作。《形状记忆合金》中译本出版，正是表达了借鉴国外研究成果，促进自身发展的愿望，希望对于从事这项工作和关心这项工作的读者有所裨益。

全书由北京有色金属研究总院千东范高级工程师翻译，由中南工业大学谢建新、陈湘明初校，并由中南工业大学左铁镛教授作总校审。

由于译校者水平有限，错误之处在所难免，敬请指正。

译 者

1987年9月

序 言

新型材料的研制无疑是今后日本技术开发的重要课题之一。这并不意味着单纯以材料研制为目标，而是期望通过使用材料再生出功能特性，也就是说要研制功能材料。即便研制出功能材料，也并不是简单地加以应用，只有最终形成能发挥其功能特性的机械系统时才显示出重大意义。

所研究的机械系统必须能适应今后新的而且比从前更为严酷的环境和工作条件，其基本开发目标是要实现可靠性更高、多功能化程度更高以及微型化、自动化和系统化程度更高的机械系统。实现上述目标的基础就在于把功能材料制成机械元件，若做到这一点，实现高性能机械系统化的可能性就非常大。

形状记忆合金是实现这一设想的典型材料之一，利用其几种不同特性，可以制造出功能特异的、小巧玲珑的、高度自动化的机器。记忆合金作为功能材料的佼佼者，可望今后得到广泛应用。但是，应用时如不首先充分掌握记忆合金所固有的材料学基本性能，并考虑记忆合金的可能利用的条件、方法和用途，那末最终在提高可靠性和多功能化上必将遭到失败。应当认识到单靠对记忆合金所呈现的表现特性感兴趣来考虑把它用于新技术开发上的低级阶段已经过去。

在此意义上，本书先从材料科学基础理论出发，准确而通俗地解释了记忆合金为什么具有各种各样特异性能，然后根据一些重要的实验结果叙述了记忆合金的机械性能，特别是疲劳特性，最后列举了现有的应用实例。总之，本书有条理地、分篇而又相互关连地概述了形状记忆合金的全貌。

负责编写本书基础部分的大阪大学清水谦一教授和唯木次男副教授、东北大学本间敏夫教授、筑波大学大塚和弘教授和宫崎

修一讲师都是记忆合金材料科学领域中第一流学者，古河电气工业株式会社铃木雄一博士是记忆合金材料的应用研究上颇有建树的学者，而职业训练大学关口行雄副教授是记忆合金医学应用部分最为适宜的编者。因此，我自豪地说本书是一本了解记忆合金现状和全貌的最权威性书籍。

本书可供广大工程技术人员、研究人员和研究生等做参考书。

最后，向为本书的出版发行起后盾作用的产业图书株式会社编辑部米田忠史深表谢意。

舟久保 熙康

1984年5月

目 录

1. 形状记忆效应机制	1
1.1 马氏体相变	1
1.1.1 一般特征	1
1.1.2 相变热力学	3
1.2 热弹性马氏体相变	5
1.2.1 一般特征	5
1.2.2 热力学特征	7
1.2.3 晶体学特征	12
1.3 马氏体相变和形状变化	16
1.3.1 单马氏体形状应变	16
1.3.2 相变应变自协调效应和马氏体变体	19
1.4 形状记忆效应机制	23
1.4.1 形状记忆效应	23
1.4.2 记忆机制	25
1.4.3 形状记忆效应的起源	27
1.4.4 可恢复应变与试样位向关系	30
1.5 应力诱发马氏体相变和拟弹性	33
1.5.1 相变拟弹性	33
1.5.2 应力诱发相变热力学	35
1.5.3 应力诱发相变与试样位向关系	39
1.6 马氏体间应力诱发相变和多阶拟弹性	41
1.6.1 多阶相变拟弹性	41
1.6.2 马氏体-马氏体相变晶体学	44
1.6.3 马氏体-马氏体相变热力学	47
参考文献	50
2. 形状记忆合金种类及其机械性能	51
2.1 TiNi 基形状记忆合金	51
2.1.1 TiNi 基合金相变和形状记忆效应	51

VI

2.1.2	TiNi基合金物理性能和机械性能	59
2.1.3	合金元素的添加对TiNi相变的影响	68
2.1.4	杂质元素对TiNi合金相变的影响	73
2.1.5	全程形状记忆效应	83
2.2	铜基形状记忆合金	94
2.2.1	铜基形状记忆合金种类和选择	95
2.2.2	铜基形状记忆合金变形行为	102
2.2.3	铜基形状记忆合金形状记忆特性的稳定性	105
2.2.4	铜基形状记忆合金的疲劳	112
2.2.5	铜基形状记忆合金的断裂	114
2.2.6	铜基形状记忆合金的晶粒细化	125
2.2.7	铜基形状记忆合金时效效应	128
2.2.8	其他问题	138
	参考文献	139
3.	形状记忆合金应用	143
3.1	形状记忆合金用法	143
3.1.1	实用形状记忆合金	143
3.1.2	单程元件和双程元件	144
3.1.3	形状记忆线圈设计	149
3.1.4	形状记忆处理	157
3.1.5	使用注意事项	162
3.2	工业应用	164
3.2.1	连接件和紧固件	165
3.2.2	驱动器和机器人	167
3.2.3	热机	171
3.2.4	其他应用	176
3.3	医学应用	182
3.3.1	前言	182
3.3.2	TiNi合金生物相容性	183
3.3.3	医学应用例	189
3.3.4	结束语	212
	参考文献	212

附表1 TiNi 的 at% 和 wt% 的换算表	215
附表2 SI 单位换算表	215

1. 形状记忆效应机制

1.1 马氏体相变

1.1.1 一般特征

钢在高温奥氏体相区淬火时通常变硬，经抛光浸蚀后在显微镜下观察时，可看到它是由致密组织构成。最初，根据德国著名金属学者 Martens 的名字，将这种致密组织命名为马氏体。

后来发现这种致密组织是在原来的面心立方点阵的奥氏体晶粒内以原子无扩散形式转变为体心立方（或者体心正方）点阵的透镜状（或者板状）区生成的，从此这种相变产物正式命名为马氏体，而原子无扩散点阵相变命名为马氏体相变。

这种原子无扩散马氏体相变已经在除钢以外的许多金属和合金以及化合物等材料中发现，目前作为代表固体中相转变形式之一而被广泛采用马氏体相变（martensitic transformation）这一术语。

若要最恰当而又简练地定义马氏体相变，可以作这样的定义，即“原子联动所引起的切变型点阵相变”。母相中的透镜状区或者板状区内部的原子，不是处在各自零散状态，而是在保持整体联系性的同时切变成“一个压一个地横倒”〔1〕状态，通过点阵相变转变成马氏体。在这种原子联动中，母相内的点阵和马氏体相内的点阵之间有一一对应关系，称为点阵对应关系（lattice correspondence）。当母相形成有序点阵时，由于点阵对应关系，所得马氏体相也形成特定的有序点阵。

根据上述马氏体相变的定义，可导出如下各种性质：

（1）马氏体相是一种置换型或间隙型单一固溶体。

（2）马氏体相变是一种无扩散相变。固溶在马氏体相中的溶质原子浓度和母相相同，无共析相变那样的原子长程扩散。

(3) 马氏体相变伴生一定量的形状变化 (shape change) (或表面浮凸)。相变始于室温以下的试样在室温母相(P)状态下抛光成光滑表面,

然后冷却到室温以下,使之发生相变。这时,如图1.1

(a)所示,在试样表面的马氏体相(M)部位上形成浮凸。而且,如图

1.1(b)所示,P

相状态下抛光表面上预先划有的直线刻痕在P相和M相交界面上产生弯折。不管是表面浮凸的倾度还是直线刻痕的弯折都是按着某一P相的晶体取向而呈一定值。这是马氏体相变伴生一定量的形状变化和按切变机制变化的典型证据。马氏体相变中的这种形状变化在形状记忆效应中起变形机制作用(后述)。

(4) 马氏体具有

特定的惯习面。如图1.1(a)所示,P相和M相的相界面,即相变时的切变面称为惯习面(habit plane)。以P相晶面指数表示,多半是非简单指数面。

(5) 在P相和M相的点阵之间有特定的晶体位向关系。

(6) 在马氏体内必然存在点阵缺陷。使P相点阵沿着惯习面切变到恰好是实测的形状变化量,却得不到实际的M相点阵。如图1.2所示,如果认为P相点阵转变成M相点阵形成切变(b)的同时还伴生有滑移(c)或者孪生(d)等补助变形时,这一矛盾便得到解决。

这种补助变形称为点阵不变变形(lattice invariant strain),在电子显微镜下实际上已观察到位错、堆垛层错或孪晶等点阵不变变形痕迹。特别是孪晶在形状记忆效应(Shape Memory Effect)以及与它密切相关的孪生拟弹性或者弯曲拟弹性

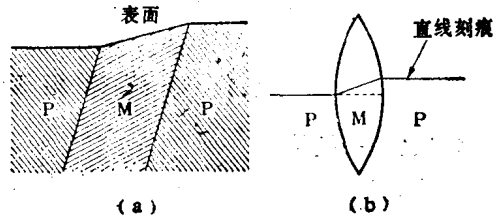


图1.1 马氏体相变伴生的表面浮凸的形成和直线刻痕的弯折

(a) 表面浮凸 (b) 直线刻痕的弯折

中起着重要的作用。

1.1.2 相变热力学

a. 驱动力

为了使 $P \rightarrow M$ 相变产生, M 相的化学自由能必须低于 P 相, 但相变还需要相变应变能、界面能等多余的非化学自由能, 所以如果两相之间的化学自由能差不超过其非化学自由能, 相变就不能开始 (图 1.3)。也就是说相变需要驱动力 (driving force), 如果不过冷到适当低于 T_0 (P 相和 M 相的化学自由能达到平衡的温度) 的温度 M_s , 相变就不能进行。而且, 逆相变也需要驱动力, 必须过热到适当高于 T_0 的温度 A_s 。

现假设形成了半径为 r 、平均厚度为 $2t$ ($r \gg t$) 的透镜状马氏体晶核, 则界面能可用下式表示:

$$2\pi r^2\sigma \quad (1.1)$$

其中, $2\pi r^2$ 为马氏体晶核的近似表面积, σ 为单位面积的界面能, 其值根

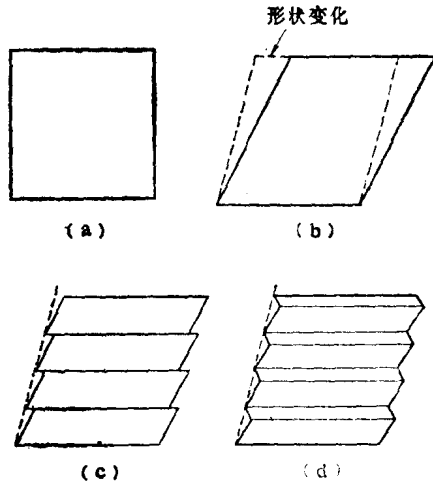


图1.2 点阵变形和滑移(孪生等)辅助变形 (虚线表示实际形状变化)
(a)相变前母相点阵 (b)相变伴生的点阵变化 (c)点阵变形和滑移变形 (d)点阵变形和孪生变形

据驱动力, 必须过热到适当高于 T_0 的温度 A_s 。

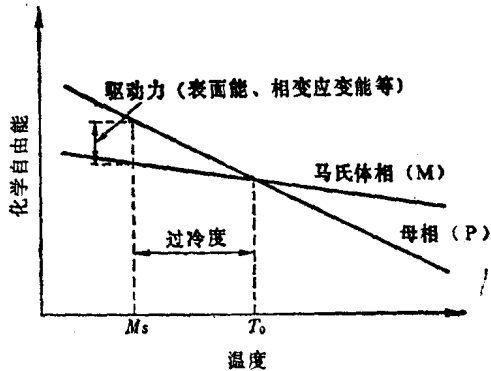


图1.3 母相和马氏体相的化学自由能随温度变化与马氏体相变的关系

据 P-M 界面的共格程度不同而有很大的差异。假设界面由 Frank 位错环^[2]构成, 则估计 σ 约为 $(1.2 \sim 2.4) \times 10^{-5} \text{ cal/cm}^2$ 。其次, 弹性变形能可用下式表示:

$$\pi r^2 t \left(A \frac{t}{r} \right) = \pi r t^2 A \quad (1.2)$$

其中, $\pi r^2 t$ 为马氏体晶核的近似体积, $A(t/r)$ 为单位体积的弹性应变能。应变能常数 A 在 25°C 下估计为 500 cal/cm^3 。这种弹性应变通常不会大到加热时有助于逆相变的程度, 但是有时有助于特殊合金的逆相变, 致使相变成为热弹性型 (后述)。

此外还有塑性变形和弹性振动引起的能量。前者是产生在马氏体内的点阵不变变形——滑移或者孪生变形需要的能量, 由于在周围 P 相内也产生滑移变形, 所以认为这些塑性变形所需的能量相当大。现假定只在马氏体内产生塑性变形, 则根据弹性变形能的类比, 塑性变形能可用下式表示:

$$\pi r^2 t \left(B \frac{t}{r} \right) = \pi r t^2 B \quad (1.3)$$

但是, 目前尚未弄清 B 的大小问题。

由于可认为弹性振动能很小, 所以相变伴生的非化学自由能主要用式 (1.1)、(1.2) 和 (1.3) 表示。因此, 马氏体形核引起的总能量变化是:

$$\Delta G = \pi r^2 t \Delta g_c + 2\pi r^2 \sigma + \pi r t^2 (A + B) \quad (1.4)$$

式中, Δg_c 为单位体积化学自由能的变化量。

透镜状马氏体晶核半径 r 超过某一临界值时, 在上式右边的第一项化学自由能变化量大于第二项和第三项之和, 非化学自由能的 M_s 温度下, 马氏体晶核可以长大, 相变得以进行。 T_0 和 M_s 之差称为过冷度, 其大小取决于 σ 和 $(A + B)$, 两相之间的结构变化越大过冷度也越大。钢铁马氏体相变的过冷度为 200°C 左右, 而形状记忆合金的过冷度则为 $5 \sim 30^\circ\text{C}$ (参看后面的表 1.1)。

b. 动力学特征

通常在马氏体相变中，只有温度低于 M_s 点继续下降时相变量才增加，称为变温 (athermal) 马氏体相变。就钢铁中的这类相变而言，相变量的增加不是已有马氏体晶粒进一步长大，而是以在残余母相中生成新马氏体的形式进行。而且，每个马氏体晶粒以非常快的速度形核长大，其速度相当于固体中弹性波速的 $1/3$ 。另一方面，在高于 M_s 点的温度下保温，或者冷却到 M_s 点以下进行部分变温马氏体相变后在该温度下保温时，经由材料本身固有的孕育期之后相变开始进行，其相变量随时间而增加，以这种形式进行的相变称为等温 (isothermal) 马氏体相变。在这类相变中，相变量的增加也是依靠新马氏体晶的生成，而且每个马氏体晶粒以非常快的速度形核长大。

不管是变温相变还是等温相变，每个马氏体晶粒都是以非常快的速度形核长大，即使降低温度增加时间也不会进一步长大。这种把着眼点放在每个马氏体晶的形核长大上的相变方式称为非热弹性 (non-thermoelastic) 马氏体相变。另一方面，在热弹性 (thermoelastic) 马氏体相变中，已有的马氏体晶核随温度的降低以相当于冷却速度的速度，例如人肉眼也能观测得出的速度长大，并且随升温进行收缩。正是这种热弹性马氏体相变在呈现形状记忆效应中起着最基本的作用。

1.2 热弹性马氏体相变

1.2.1 一般特征

图 1.4 表示 Fe-30at%Ni 合金和 Au-47.5at%Cd 合金的电阻随马氏体相变和逆相变的变化^[3]。FeNi 合金的相变温度滞后 ($A_s - M_s$) 非常大，约为 400°C ，而 AuCd 合金却非常小，约为 15°C 。这表明前节中提到的相变驱动力，即相变所需要的非化学自由能，FeNi 合金大，AuCd 合金小。一般认为这是因为在 AuCd 合金中分别以式 (1.1) 和 (1.3) 表示的界面能和塑性变形所需能量小得可以忽略不计。所以，在这种情况下相变过程中的总能量变化，由式 (1.4) 可表示如下：

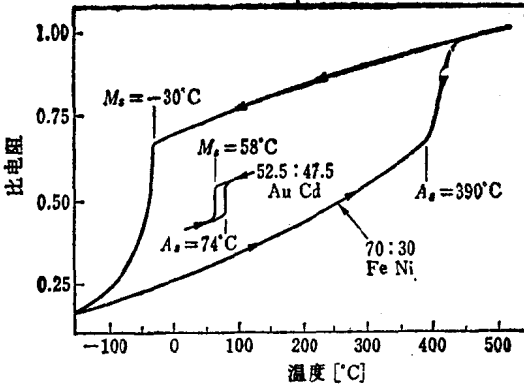


图1.4 非热弹性 (FeNi) 和热弹性 (AuCd) 马氏体相变中相变温度的滞后对比^[8]

$$\Delta G = \pi r^2 t \Delta g_c + \pi r t^2 A \quad (1.5)$$

即只用热力学和弹性两项就可表示出来。因此，在低于 M_s 点的温度下，随着冷却的进行马氏体晶粒长大，但是当长大到一定程度后，热力学的化学自由能减少与弹性的非化学自由能增加之和达到某一极小值时便停止长大。这种热效应和弹性效应之间的平衡状态也就是热弹性这一名称的由来。如果在达到热平衡状态下通过冷却、加热或者施加外力来破坏热平衡状态，则停止长大的马氏体晶粒又重新长大或者缩小。如前节所述，这种马氏体相变称为热弹性马氏体相变。

图 1.5 是表示 CuAlNi 合金中的热弹性马氏体冷却时缓慢长大、受热时缓慢缩小情况的光学显微镜照片。当施加外力时也可观察到同样的长大或缩小行为。

如上所述，为了使热弹性马氏体相变产生，界面能和塑性变形所需的能量必须小到可以忽略不计的程度。这就表明相变时结构变化要小，即体积变化要小，而且 P 相和 M 相之间相界面的共格性要好。一般来讲，当 P 相具有有序结构时这些条件便可得到满足。

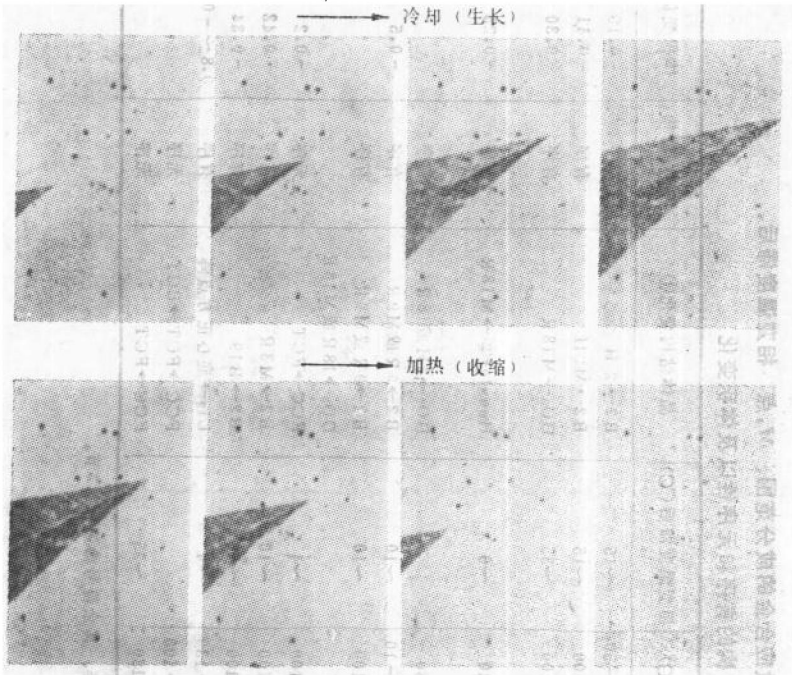


图1.5 CuAlNi合金中的热弹性马氏体在冷却-加热过程中长大-缩小行为的光学显微镜照片

表1.1中列出了产生热弹性马氏体相变，从而表现出形状记忆效应的合金成分、 M_s 点、相变温度滞后、晶体结构变化、结构的有序和无序性以及体积变化。除二、三种外几乎所有合金都满足上述要求。这二、三种合金比较特殊，虽然具有无序结构，但相变时的点阵对应关系却与有序结构的一样（后述）。

1.2.2 热力学特征

在FeNi合金等非热弹性马氏体相变中，一个马氏体晶粒一瞬间长大到最终尺寸，随温度降低不再长大。当这种马氏体进行逆相变时，马氏体不是收缩形式回复到P相，而是象马氏体在P相中形核长大一样，P相晶粒在马氏体中形核长大。因此，相变驱动力 $\Delta G^{P \rightarrow M}$ 和逆相变驱动力 $\Delta G^{M \rightarrow P}$ 几乎相同， T_0 就是它们等

表 1.1 具有完全形状记忆效应合金的成分范围、 M_s 点、相变温度滞后、晶体结构变化、结构的有序和无序性以及体积变化

合金	成分	M_s 点(°C)	相变温度滞后(°C)	晶体结构变化①	有无序结构	体积变化
AgCd	41~49at% Cd	-190~-50	~15	B2 → 2H	有序	-0.16
AuCu	46.5~50at% Cd	30~100	~15	B2 → M2H	有序	-0.41
CuAlNi	14~14.5wt% Al 3~4.5wt% Ni	-140~100	~35	DO ₃ → M18R	有序	-0.30
CuAuZn	23~28at% Au 45~47at% Zn	-190~40	~6	Heusler② → M18R	有序	-0.25
CuSn	~15at% Sn	-120~30		DO ₃ → 2H 或 18R	有序	
CuZn	38.5~41.5wt% Zn	-180~-10	~10	B2 → 9R 或 M9R	有序	-0.5
CuZnX (X = Si, Sn, Al, Ga)	n wt% X	-180~100	~10	B2 → 9R 或 M9R	有序	
InTi	18~23at% Ti	60~100	~4	DO ₃ → 18R 或 M18R	无序	-0.2
NiAl	36~38at% Al	-180~100	~10	FCC → FCT	有序	-0.42
TiNi	49~51at% Ni	-50~100	~30	B2 → M3R	有序	-0.34
FePt	~25at% Pt	~-130	~4	B2 → B19	有序	
FePd	~30at% Pd	~-100	~4	L ₁₂ → 底心正方点阵	有序	0.8~-0.5
MnCu	5~35at% Cu	-250~180	~25	FCC → FCT → BCT FCC → FCT	无序	

① FCT和BCT分别表示面心正方点阵和体心正方点阵。其余符号参照1.2.3节。

② Heusler锰铝铜磁性合金(惠斯勒磁性合金)。