

合金的形状记忆效应 与超弹性

Shape Memory Effect
and Superelasticity in Alloys

赵连城 蔡伟 郑玉峰 著

国防工业出版社

合金的形状记忆效应 与超弹性

**Shape Memory Effect and
Superelasticity in Alloys**

赵连城 蔡伟 郑玉峰 著

国防工业出版社

·北京·

图书在版编目(CIP)数据

合金的形状记忆效应与超弹性/赵连城等著. —北京:
国防工业出版社, 2002. 1

ISBN 7-118-02627-1

I. 合... II. 赵... III. ①形状记忆合金—研究
②高弹性合金—研究 IV. TG13

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 069709 号

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号)

(邮政编码 100044)

北京奥隆印刷厂印刷

新华书店经售

*

开本 850×1168 1/32 印张 12 $\frac{3}{4}$ 326 千字

2002 年 1 月第 1 版 2002 年 1 月北京第 1 次印刷

印数:1—2500 册 定价:30.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

致 读 者

本书由国防科技图书出版基金资助出版。

国防科技图书出版工作是国防科技事业的一个重要方面。优秀的国防科技图书既是国防科技成果的一部分,又是国防科技水平的重要标志。为了促进国防科技和武器装备建设事业的发展,加强社会主义物质文明和精神文明建设,培养优秀科技人才,确保国防科技优秀图书的出版,原国防科工委于1988年初决定每年拨出专款,设立国防科技图书出版基金,成立评审委员会,扶持、审定出版国防科技优秀图书。

国防科技图书出版基金资助的对象是:

1. 在国防科学技术领域中,学术水平高,内容有创见,在学科上居领先地位的基础科学理论图书;在工程技术理论方面有突破的应用科学专著。

2. 学术思想新颖,内容具体、实用,对国防科技和武器装备发展具有较大推动作用的专著;密切结合国防现代化和武器装备现代化需要的高新技术内容的专著。

3. 有重要发展前景和有重大开拓使用价值,密切结合国防现代化和武器装备现代化需要的新工艺、新材料内容的专著。

4. 填补目前我国科技领域空白并具有军事应用前景的薄弱学科和边缘学科的科技图书。

国防科技图书出版基金评审委员会在总装备部的领导下开展工作,负责掌握出版基金的使用方向,评审受理的图书选题,决定资助的图书选题和资助金额,以及决定中断或取消资助等。经评审给予资助的图书,由总装备部国防工业出版社列选出版。

国防科技事业已经取得了举世瞩目的成就。国防科技图书承担着记载和弘扬这些成就,积累和传播科技知识的使命。在改革开放的新形势下,原国防科工委率先设立出版基金,扶持出版科技图书,这是一项具有深远意义的创举。此举势必促使国防科技图书的出版随着国防科技事业的发展更加兴旺。

设立出版基金是一件新生事物,是对出版工作的一项改革。因而,评审工作需要不断地摸索、认真地总结和及时地改进,这样,才能使有限的基金发挥出巨大的效能。评审工作更需要国防科技和武器装备建设战线广大科技工作者、专家、教授,以及社会各界朋友的热情支持。

让我们携起手来,为祖国昌盛、科技腾飞、出版繁荣而共同奋斗!

国防科技图书出版基金

评审委员会

国防科技图书出版基金

第四届评审委员会组成人员

名誉主任委员 陈达植

顾问 黄 宁

主任委员 殷鹤龄

副主任委员 王 峰 张涵信 张又栋

秘书长 张又栋

副秘书长 崔士义 蔡 镛

委员 于景元 王小谟 甘茂治 冯允成

(按姓名笔画排序)

刘世参 杨星豪 李德毅 吴有生

何新贵 佟玉民 宋家树 张立同

张鸿元 陈火旺 侯正明 常显奇

崔尔杰 彭华良 韩祖南 舒长胜

前 言

形状记忆合金以其具有珍奇的形状记忆效应和超弹性而成为人们广泛关注的新型功能材料。这种令人感兴趣的性能最早是 1951 年在 Au-47.5at% Cd 合金单晶中发现的,但是当时还没有使人们形成形状记忆效应的概念。直到 1963 年发现等原子比 Ti-Ni 合金丝在室温变形后稍加热时即发生形状恢复现象,人们才认识了形状记忆效应,并由此引发了广泛的研究。20 世纪 90 年代初期,形状记忆与超弹性 Ti-Ni 合金已经成为工程和生物医学领域应用日益广泛的新材料。近年来记忆合金作为智能结构的敏感元件和驱动器也引起人们的极大关注。目前,美国、日本和欧洲由形状记忆与超弹性合金发展起来的高新技术产业正方兴未艾。有关形状记忆与超弹性材料的国际会议以及工程和生物医学应用的主题报告讨论会几乎年年举行,会议文集陆续出版。然而,至今系统的专著仍为数甚少,中文的则更为凤毛麟角。出版本书的目的,是为材料研究和加工工程以及设计应用部门的研究和工程技术人员提供形状记忆与超弹性材料物理基础和工程应用的系统知识,以期推动材料研究并推广应用,促进高新技术产业的形成和发展。

本书内容充分融入了作者近年来的科研成果,同时也吸取了众多知名专家的相关研究。本书的研究工作得到国家自然科学基金委员会、总装备部、国防科工委、卫生部、原航天工业总公司和国家 863 计划等的长期支持。

形状记忆效应与超弹性是以无扩散性的马氏体相变为基础的,因此本书前四章主要阐述合金的形状记忆效应与超弹性的基本概念和主要特征,以及它们与马氏体相变之间的关系。侧重叙

述了在工程应用中最为主要的 Ti-Ni 系合金。第五章着重叙述了时效对合金相变与力学行为的影响,作为材料加工工程的重要基础。后三章分别叙述了形状记忆与超弹性合金在工程、机敏结构和生物医学中的实际应用。

本书撰稿力求内容简洁、概念清晰、理论联系实践,以满足从事基础和应用研究人员以及材料科学和机械工程学科的研究生的要求。书中未能尽善之处在所难免,期盼读者多加教正。

在本书编写过程中,始终得到雷廷权院士的关怀、鼓励和指导,特此致谢。

本书的撰写分工如下:绪论,第一章,第二章,第七章,赵连城;第四章,第五章,蔡伟;第三章,第六章,第八章,郑玉峰。全书由赵连城统稿。

赵 连 城

2001 年 4 月 18 日

目 录

绪 论	1
第一章 热弹性马氏体相变和形状记忆效应	5
1.1 热弹性马氏体相变的基本特征和分类	5
1.1.1 热弹性马氏体相变的热力学特点及其分类	5
1.1.2 Cu 基记忆合金中的热弹性马氏体相变	8
1.1.3 Ti-Ni 合金中的热弹性马氏体相变	12
1.1.4 Fe-Mn-Si 系合金中 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 半热弹性马氏体相变	18
1.2 形状记忆与超弹性合金的力学行为	23
1.2.1 Ti-Ni 记忆合金的力学行为	23
1.2.2 Cu 基记忆合金的力学行为	28
1.2.3 Fe-Mn-Si 系合金的力学行为	32
1.2.4 热循环和形变循环的影响	36
1.3 形状记忆与超弹性合金的主要特性	44
1.3.1 记忆合金的主要功能概述	44
1.3.2 双程和全程形状记忆效应	46
1.3.3 形状记忆效应和超弹性之间的关系	56
1.3.4 约束恢复和恢复应力的产生	60
1.3.5 记忆合金的高阻尼特性	64
1.3.6 记忆合金的循环效应及疲劳和退化	66
参考文献	70
第二章 形变诱发马氏体及其应变恢复特性	80
2.1 诱发马氏体相变的临界应力	80
2.1.1 化学和机械驱动力	80
2.1.2 应力和变形对马氏体相变的影响	83
2.1.3 临界屈服应力与形变温度的关系	85

2.2 应力诱发马氏体的组织结构	88
2.2.1 应力诱发马氏体的显微组织	88
2.2.2 应力诱发马氏体的晶体结构	90
2.2.3 应力诱发马氏体与母相之间的取向关系	91
2.3 应变诱发马氏体及其组织结构	92
2.3.1 应变诱发马氏体的形成	92
2.3.2 应变诱发马氏体的显微组织和亚结构	93
2.3.3 应变诱发马氏体与母相之间的取向关系	95
2.4 形变诱发马氏体的应变恢复特性	95
2.4.1 应力—应变—温度之间的关系	95
2.4.2 形变对应变恢复率的影响	99
2.4.3 形变对恢复力的影响	102
2.4.4 约束和热机械循环对恢复力的影响	105
2.5 形变对显微组织和恢复特性的影响	107
2.5.1 热变形对显微组织的影响	107
2.5.2 热变形对应变恢复特性的影响	110
2.5.3 形变对应力诱发马氏体应变恢复特性的影响	111
参考文献	116
第三章 马氏体变体及其界面结构与稳定性	120
3.1 热形成马氏体变体及其界面结构	121
3.1.1 Cu 基记忆合金	121
3.1.2 Ti-Ni 基记忆合金	129
3.2 马氏体变体在变形时的界面结构演化	137
3.2.1 Cu 基记忆合金	137
3.2.2 Ti-Ni 基记忆合金	143
3.3 应力诱发马氏体变体及其界面结构	148
3.3.1 马氏体内部亚结构的演化	148
3.3.2 马氏体变体间的界面结构	157
3.4 界面结构与马氏体的稳定性	160
3.4.1 形变对马氏体逆转变温度的影响	160
3.4.2 形变马氏体逆转变的原位观察	161
3.4.3 马氏体变体界面结构、稳定性和可逆性	163

参考文献	166
第四章 超弹性变形行为及其微观机制	170
4.1 形状记忆合金的非线性超弹性	170
4.1.1 应力诱发马氏体相变与非线性超弹性	170
4.1.2 Ti-Ni 合金的非线性超弹性及其影响因素	174
4.2 线性超弹性及其微观变形机制	187
4.2.1 线性超弹性行为	187
4.2.2 冷变形 Ti-Ni 合金线性超弹性及其影响因素	189
4.2.3 冷变形 Ti-Ni 合金呈现线性超弹性的微观变形机制	194
4.3 类橡皮效应及其微观机制	199
4.3.1 马氏体时效与类橡皮效应	199
4.3.2 类橡皮效应的微观机制	200
参考文献	203
第五章 沉淀相对马氏体相变和力学行为的影响	206
5.1 Ti-Ni 合金富镍沉淀相的析出过程	206
5.1.1 富镍沉淀相的析出	206
5.1.2 富镍沉淀相的结构及其与母相的晶体学关系	207
5.1.3 富镍沉淀相析出过程及显微组织变化	209
5.1.4 沉淀析出的应变场分析	217
5.2 富镍沉淀析出对马氏体相变的影响	220
5.2.1 Ti_3Ni_4 相析出对相变温度的影响	220
5.2.2 Ti_3Ni_4 相析出对 R 相变的影响	222
5.2.3 Ti_3Ni_4 相析出对马氏体相变的影响	223
5.2.4 Ti_3Ni_4 相析出对马氏体亚结构的影响	227
5.3 富镍沉淀相析出对超弹性和形状记忆效应的影响	230
5.3.1 时效合金的应变及其恢复特性	230
5.3.2 时效合金的类线弹性超弹性及其微观机制	233
5.3.3 时效合金的相变超弹性及形状记忆效应	234
5.3.4 约束时效产生的多种形状记忆效应及其微观机制	237
参考文献	240
第六章 形状记忆与超弹性合金的工程应用	243

6.1 形状记忆合金驱动器的设计及其应用	243
6.1.1 记忆合金驱动器的特性	243
6.1.2 记忆合金弹簧设计及应用	244
6.1.3 记忆合金双程驱动器设计	250
6.1.4 其他记忆合金驱动器	256
6.1.5 记忆合金驱动器的应用	257
6.2 记忆合金连接及紧固件的设计和应用	266
6.2.1 记忆合金管接头的设计和应用	266
6.2.2 记忆合金紧固圈的设计和应用	269
6.2.3 记忆合金电器接插件的设计和应用	272
6.2.4 记忆合金紧固铆钉	276
6.3 超弹性构件设计及其工程应用	277
6.3.1 超弹性构件设计的基本参数和原则	277
6.3.2 超弹性记忆合金构件的工程应用	287
参考文献	295
第七章 形状记忆合金在机敏结构中的应用	297
7.1 记忆合金机敏复合材料	297
7.1.1 机敏复合材料概述	297
7.1.2 埋入记忆合金丝的自适应复合材料	299
7.2 记忆合金在空间机敏结构中的应用	304
7.2.1 记忆合金星用解锁机构和锁紧系统	304
7.2.2 记忆合金驱动的易断缺口螺栓释放机构	308
7.2.3 记忆合金在组装空间桁架结构中的应用	313
7.2.4 形状记忆合金驱动器的空间应用	319
7.3 记忆合金在微机电系统和光信息处理系统中的 应用	324
7.3.1 记忆合金微型阀门	324
7.3.2 Ti-Ni 记忆合金薄膜微型驱动器	326
7.3.3 记忆合金在光信息处理系统中的应用	329
参考文献	337
第八章 形状记忆与超弹性合金的生物医学应用	339
8.1 医用记忆合金的特点	340

8.1.1 医用记忆合金的化学成分和技术性能指标·····	340
8.1.2 医用记忆合金的生物相容性和腐蚀抗力·····	345
8.1.3 医用记忆合金的表面处理·····	351
8.2 记忆合金在介入医学治疗中的应用·····	352
8.2.1 腔道内支架·····	352
8.2.2 血管支架·····	356
8.2.3 颅骨成形板和固定钉·····	360
8.2.4 医用超弹性导丝及应用·····	363
8.2.5 下腔静脉滤器·····	364
8.2.6 心腔内异常通道栓堵器·····	370
8.2.7 介入放射学产品·····	373
8.3 记忆合金在整形外科中的应用·····	377
8.3.1 牙科正畸产品和根管预备器械·····	377
8.3.2 超弹性脊柱侧弯矫形棒·····	381
8.3.3 记忆合金在正骨外科中的应用·····	382
参考文献·····	384

Contents

PREFACE	1
CHAPTER 1 THERMOELASTIC MARTENSITIC TRANSFORMATION AND SHAPE MEMORY EFFECT	5
1.1 BASIC FEATURES AND CLASSIFICATION OF THERMOELASTIC MARTENSITIC TRANSFORMATION	5
1.1.1 Thermodynamic features and classification of thermoelastic martensitic transformation	5
1.1.2 Thermoelastic martensitic transformation in Cu based SMAs ...	8
1.1.3 Thermoelastic martensitic transformation in Ti-Ni SMAs	12
1.1.4 $\gamma \rightarrow \epsilon$ semi-thermoelastic martensitic transformation in Fe-Mn-Si based SMAs	18
1.2 MECHANICAL BEHAVIOR OF SHAPE MEMORY AND SUPERELASTIC ALLOYS	23
1.2.1 Mechanical behavior in Ti-Ni SMAs	23
1.2.2 Mechanical behavior in Cu based SMAs	28
1.2.3 Mechanical behavior in Fe-Mn-Si based SMAs	32
1.2.4 Effect of thermal and deformation cycling	36
1.3 BASIC FEATURES OF SHAPE MEMORY AND SUPERELASTIC ALLOYS	44
1.3.1 Functional description of shape memory alloys	44
1.3.2 Two way and all-round shape memory effects	46
1.3.3 Relationship between shape memory effect and superelasticity	56
1.3.4 Constrained recovery and generation of recovery stress	60

1.3.5	Damping characteristics of shape memory alloys	64
1.3.6	Cycling effect and fatigue as well as annealing in shape memory alloys	66
REFERENCES		70
CHAPTER 2 DEFORMATION INDUCED MARTENSITES AND THEIR STRAIN RECOVERY		
CHARACTERISTICS		80
2.1	CRITICAL STRESS FOR DEFORMATION INDUCED MARTENSITIC TRANSFORMATION ...	80
2.1.1	Chemical and mechanical driving stress	80
2.1.2	Effect of stress and deformation on martensitic transformation	83
2.1.3	Relationship between critical yield stress and deformation temperature	85
2.2	STRUCTURE OF STRESS INDUCED MARTENSITE	88
2.2.1	Microstructure of stress induced martensite	88
2.2.2	Crystal structure of stress induced martensite	90
2.2.3	Orientation relationship between stress induced martensite and parent phase	91
2.3	STRAIN INDUCED MARTENSITE AND ITS MICROSTRUCTURE	92
2.3.1	Formation of strain induced martensite	92
2.3.2	Microstructure and substructure of strain induced martensite	93
2.3.3	Orientation relationship between stress induced martensite and parent phase	95
2.4	STRAIN RECOVERY CHARACTERISTICS OF DEFORMATION INDUCED MARTENSITE	95
2.4.1	Relation among stress, strain and temperature	95
2.4.2	Effect of deformation on strain recovery ratio	99
2.4.3	Effect of deformation on recovery stress	102

2.4.4	Effect of constrained Strain and thermal cycling on recovery stress	105
2.5	EFFECT OF DEFORMATION ON MICROSTRUCTURE AND RECOVERY CHARACTERISTICS	107
2.5.1	Effect of hot deformation on the microstructure	107
2.5.2	Effect of hot deformation on the strain recovery characteristics	110
2.5.3	Effect of deformation on the strain recovery characteristics of SIMs	111
	REFERENCES	116
CHAPTER 3	INTERFACE STRUCTURES AND STABILITY OF MARTENSITE VARIANTS	120
3.1	THERMAL MARTENSITE VARIANTS AND THEIR INTERFACE STRUCTURE	121
3.1.1	Cu based shape memory alloys	121
3.1.2	Ti-Ni based shape memory alloys	129
3.2	INTERFACE STRUCTURE EVOLUTION OF MARTENSITE VARIANTS DURING DEFORMATION	137
3.3.1	Cu based shape memory alloys	137
3.2.2	Ti-Ni based shape memory alloys	143
3.3	STRESS INDUCED MARTENSITE VARIANTS AND THEIR INTERFACE STRUCTURES	148
3.3.1	Evolution of the substructure with deformation strain	148
3.3.2	Evolution of the intervariant interface structure with deformation strain	157
3.4	INTERFACE STRUCTURE AND STABILITY OF MARTENSITE	160
3.4.1	Effect of deformation on the reverse martensitic transformation temperatures	160
3.4.2	In-situ observation of reverse transformation of deformed martensite	161

3.4.3 Relationship among interface structure, stability and reversibility of martensite	163
REFERENCES	166
CHAPTER 4 SUPERELASTIC BEHAVIOR AND CORRESPONDING MICROSCOPIC MECHANISM	170
4.1 NON-LINEAR SUPERELASTICITY OF SHAPE MEMORY ALLOYS	170
4.1.1 Stress induced martensitic transformation and non-linear superelasticity	170
4.1.2 Non-linear superelasticity of Ti-Ni alloy and its influence factors	174
4.2 LINEAR SUPERELASTICITY AND CORRESPON- DING MICRODEFORMATION MECHANISM	187
4.2.1 Linear superelastic behavior	187
4.2.2 Linear superelasticity of cold deformed Ti-Ni alloys and its influence factors	189
4.2.3 Micro-deformation mechanism for linear superelasticity in cold deformed Ti-Ni alloys	194
4.3 RUBBER-LIKE BEHAVIOR AND ITS MICROS- COPIC MECHANISM	199
4.3.1 Martensite ageing and rubber-like behavior	199
4.3.2 Microscopic mechanism of rubber-like behavior	200
REFERENCES	203
CHAPTER 5 EFFECT OF PRECIPITATES ON MARTEN- SITIC TRANSFORMATION AND MECHANICAL BEHAVIOR	206
5.1 PRECIPITATION PROCEDURE OF Ni-RICH PRECIPITATES IN Ti-Ni ALLOYS	206
5.1.1 Precipitation of Ni-rich precipitates	206
5.1.2 Structure of Ni-rich precipitates and their crystallographic	