



国家“九五”重点图书

形状记忆材料

● 徐祖耀 等著

上海交通大学出版社



中国美术学院美术考级教材

形状记忆材料

浙江美术学院美术考级教材

浙江美术学院美术考级教材



国家“九五”重点图书
材料科学丛书

形状记忆材料

徐祖耀	江伯鸿	
杨大智	赵连城	
郭锦芳	潘道成	著
谢超英	蔡伟	
张巽奇	黄越	

上海交通大学出版社

内 容 提 要

本书介绍了形状记忆材料中产生形状记忆效应的基本原理及与此密切相关的马氏体相变。分章阐述了镍钛基、铜基、铁基、镍铝基金属间化合物、陶瓷和高分子聚合物等不同材料系统中出现形状记忆效应的特点和影响因素,讨论了形状记忆合金的力学行为及其在工业和智能结构中的应用,并着重介绍镍钛合金在医疗器件中的应用。

本书适合从事和有兴趣于形状记忆材料研究及技术开发的科技人员阅读,也可供高等院校相关专业师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

形状记忆材料/徐祖耀、江伯鸿等著. —上海:上海
交通大学出版社,2000.12
ISBN7-313-02600-5

I. 形... II. ①徐...②江... III. 智能材料—
教材 IV. TB381

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)字 80669 号

本书出版由上海科技专著出版资金资助

形状记忆材料

徐祖耀 江伯鸿等 著

上海交通大学出版社出版发行

(上海市番禺路 877 号 邮政编码 200030)

电话:64071208 出版人:张天蔚

常熟市印刷二厂 全国新华书店经销

开本:850mm×1168mm 1/32 印张:14.25 字数:356 千字

2000 年 12 月第 1 版 2000 年 12 月第 1 次印刷

印数:1-1050

ISBN7-313-02600-5/TB·058 定价:28.00 元

版权所有 侵权必究

出版说明

科学技术是第一生产力。21 世纪,科学技术和生产力必将发生新的革命性突破。

为贯彻落实“科教兴国”和“科教兴市”战略,上海市科学技术委员会和上海市新闻出版局于 2000 年设立“上海科技专著出版资金”,资助优秀科技著作在上海出版。

本书出版受“上海科技专著出版资金”资助。

上海科技专著出版资金管理委员会

富有造诣的学者或专家,计上海交大徐祖耀执笔第 1,4 章,哈工大赵连城教授和蔡伟教授撰写第 2 章,上海交大江伯鸿教授撰写第 3,6 章,上海交大谢超英教授执笔第 5 章,上海交大潘道成教授和黄越执笔第 7 章,大连理工大学杨大智教授执笔第 8 章,上海钢铁研究所张巽奇高工撰写第 9 章,以及北京有色金属研究总院郭锦芳高工撰写第 10 章。上海交通大学出版社将本书列为国家九五重点图书加以出版;责任编辑张泉宝教授和上海交大江伯鸿教授为本书的出版付出了辛勤的劳动,谨此致谢。热忱期待读者对本书的评教、指正。

徐祖耀

2000 年 9 月于上海交大

前 言

形状记忆材料被誉为奇妙的功能材料,开发迄今才 20 余年,已在并将在工业、仪表和医疗领域内充当有关器件的特效材料,正广为世人所瞩目。我国学者早在 20 世纪 80 年代初就开始研究 Ni-Ti 和 Cu-Zn-Al 合金,以后又探研 ZrO_2 陶瓷、Fe-Mn-Si 基和 Ni-Al 基等合金的马氏体相变,及与其紧密相关的形状记忆效应,相应地探索了形状记忆合金的制备、加工和应用(尤其在医疗器械中的应用),还开发了新型形状记忆材料。高分子材料专家对形状记忆聚合物也倍加关注。国内对形状记忆材料的研究和开发已取得不少有价值的成果,有些形状记忆材料(产品或半成品)已行销海内外。

为了介绍这项新型功能材料的有关原理和技术,便于国内材料界以及工业和医疗界参阅这方面较新和较全面的资料,并作推广应用,经数年酝酿,邀约 10 位专家分别撰写有关章节,撰著《形状记忆材料》一书,至今幸得以成册。本书共计 10 章,除首章简介形状记忆效应外,第 2 至 7 章阐述各类形状记忆材料,第 8 章为形状记忆合金的力学行为及其在智能结构中的应用,第 9 章缕述形状记忆合金的制备和加工,第 10 章主要介绍 Ni-Ti 合金在医疗器件中的应用;反映了国际和国内对形状记忆材料的研究成果和开发动态。作者均为多年从事相关工作、并

推動科技出版事業
提高學術研究水平

為「上海科技書出版資金」題

徐匡迪

二〇〇〇年十月十一日

目 录

第 1 章 形状记忆效应	1
1.1 绪言	1
1.2 马氏体相变与形状记忆效应	2
1.2.1 马氏体相变	2
1.2.2 形状记忆效应	4
1.2.3 热弹性马氏体相变	5
1.2.4 伪弹性及超弹性	8
1.3 形状记忆效应的机制.....	10
1.3.1 晶体材料呈现形状记忆效应的条件.....	10
1.3.2 具热弹性相变合金中形状记忆效应的机制.....	11
1.3.3 具半热弹性相变合金中形状记忆效应的机制.....	12
1.4 磁控形状记忆材料.....	13
1.5 聚合物的形状记忆效应.....	14
参考文献	15
第 2 章 Ni-Ti 形状记忆合金	18
2.1 相结构和相变.....	18
2.1.1 Ni-Ti 合金的相图与 B2 相的分解	18
2.1.2 Ni-Ti 合金中的马氏体相变	23
2.1.3 马氏体相 B19' 和 R 相的晶体结构	26
2.1.4 富镍 Ni-Ti 合金时效析出对马氏体相变的 影响.....	31
2.2 Ni-Ti 合金的力学行为	34
2.2.1 应力—应变曲线.....	34

2.2.2	形状记忆效应和超弹性	36
2.2.3	超弹性变形时显微组织演化	44
2.2.4	与 R 相变有关的形状记忆效应和伪弹性	47
2.3	Ni-Ti-X 三元形状记忆合金	49
2.3.1	加入第三元素对 Ni-Ti 合金马氏体相变温度的影响	49
2.3.2	Ni-Ti-Cu 窄滞后形状记忆合金	50
2.3.3	Ni-Ti-Nb 宽滞后形状记忆合金	54
2.3.4	Ni-Ti-X 高温形状记忆合金	61
2.4	形变对 Ni-Ti 系合金马氏体相变的影响	67
2.4.1	应力和应变诱发马氏体相变	67
2.4.2	形变马氏体的组织形态和亚结构	72
2.4.3	形变马氏体的界面结构	76
2.4.4	形变马氏体的稳定性和逆转变	80
2.5	Ni-Ti 形状记忆合金的工程应用	85
2.5.1	连接紧固件	85
2.5.2	驱动元件	89
2.5.3	超弹性元件的工程应用	92
2.6	Ni-Ti 形状记忆合金薄膜	93
	参考文献	96
第 3 章	铜基形状记忆合金	105
3.1	β -型铜基形状记忆合金	105
3.1.1	种类	105
3.1.2	铜基形状记忆合金的晶体结构	106
3.1.3	铜基形状记忆合金的相图	111
3.1.4	相变温度与成分的关系	117
3.2	铜基形状记忆合金的力学行为	120
3.3	影响铜基合金形状记忆效应的因素	125

3.3.1 母相有序度对 M_s 和 SME 的影响	125
3.3.2 母相晶粒度对 M_s 和 SME 的影响	132
3.3.3 形变度对形状记忆效应的影响	137
3.4 铜基形状记忆合金的时效效应	142
3.4.1 母相时效	142
3.4.2 马氏体状态时效	146
3.4.3 两相区时效	155
3.5 铜基形状记忆合金的循环效应	156
3.5.1 热循环效应	156
3.5.2 伪弹性循环	161
3.5.3 热机械循环	162
3.5.4 铜基形状记忆合金的疲劳寿命	166
3.6 铜基形状记忆合金存在的问题和新合金的开发	170
3.6.1 存在的问题和改进	170
3.6.2 新合金的开发	177
3.6.3 铜基形状记忆合金的性能及与 Ni-Ti 合金的比较	184
参考文献	187
第 4 章 铁基形状记忆合金	195
4.1 绪言	195
4.2 Fe-Ni-Co-Ti(-Al)形状记忆合金	196
4.2.1 $\gamma \rightarrow \alpha'$ 薄片状马氏体相变	196
4.2.2 成分及时效对热滞的影响	197
4.2.3 Fe-Ni-Co-Ti(-Al)合金的形状记忆效应	199
4.3 Fe-Ni-C, Fe-Ni-Co-Al-C 和 Fe-Ni-Nb 形状记忆合金	202
4.4 Fe-Mn-Si 基形状记忆合金	204
4.4.1 Fe-Mn-Si 基合金中面心立方 $\gamma \rightarrow$ 密排六方	

ϵ 马氏体相变	205
4.4.2 影响 Fe-Mn-Si 基合金形状记忆效应的因素	210
4.4.3 新型 Fe-Mn-Si 基形状记忆合金	238
4.5 铁基形状记忆合金的应用	240
参考文献	241
第 5 章 Ni-Al 基及 Au-Cd 贵金属形状记忆合金	249
5.1 引言	249
5.2 二元 Ni-Al 合金中马氏体相变	251
5.2.1 二元 Ni-Al 相图	251
5.2.2 3R(2M)Ni-Al 马氏体的晶体结构及相变 晶体学关系	252
5.2.3 7R(14M)马氏体晶体结构及相变晶体学 关系	255
5.3 Ni-Al 单晶体的形状记忆效应	257
5.4 合金元素对 Ni-Al 合金形状记忆效应的影响	257
5.4.1 微合金元素硼(B)及钕(Nd)	257
5.4.2 合金元素铁(Fe)及锰(Mn)	259
5.5 时效对 Ni-Al 基合金相变与形状记忆效应的影响	262
5.5.1 Ni-Al 合金时效析出相	262
5.5.2 Ni_5Al_3 相析出动力学	263
5.5.3 时效 Ni-Al-Fe 合金形状记忆性能	264
5.6 Au-Cd 形状记忆合金	267
5.6.1 Au-Cd 合金马氏体相变	267
5.6.2 Au-Cd 合金的类橡皮效应	267
参考文献	270
第 6 章 形状记忆陶瓷	275
6.1 粘弹性形状记忆效应	275

6.2 氧化锆基陶瓷的形状记忆效应	278
6.2.1 氧化锆基陶瓷中的马氏体相变	279
6.2.2 影响马氏体点的因素	281
6.2.3 氧化锆基陶瓷的形状记忆效应	285
6.3 电场诱发相变与形状记忆效应	296
6.3.1 陶瓷材料中的电场诱发相变	296
6.3.2 电场诱发相变的基本性质	299
6.3.3 形状记忆陶瓷的应用	304
参考文献	307
 第 7 章 能记忆形状的聚合物	310
7.1 聚合物形状记忆研究的概况	310
7.2 聚合物的形变和回复	311
7.2.1 聚合物结构的特征	311
7.2.2 多重转变	314
7.2.3 粘弹性	316
7.3 聚合物的热响应形状记忆	318
7.3.1 热致感应型形状记忆高分子	318
7.3.2 冷变形成型的 SMP	329
7.3.3 形状记忆效果	330
7.4 聚合物形状记忆对其他物理刺激响应	331
7.4.1 光致感应型 SMP	331
7.4.2 化学感应型 SMP	336
7.4.3 构造规则凝胶形成的 SMP 材料	338
参考文献	340
 第 8 章 形状记忆合金的力学行为及其在智能结构中的 应用	341
8.1 形状记忆合金的力学行为	341

8.2	形状记忆合金的力学性能	348
8.2.1	拉伸	349
8.2.2	压缩	349
8.2.3	疲劳	352
8.3	形状记忆合金的本构关系	353
8.3.1	形状记忆合金的热滞回线	353
8.3.2	形状记忆合金本构关系模型的建立	354
8.3.3	形状记忆合金复合材料模型的建立	359
8.4	Ni-Ti 形状记忆合金的驱动特性	361
8.4.1	模型的建立	361
8.4.2	Ni-Ti 记忆合金储能、耗能、输出功与温度、预应 变关系	364
8.4.3	Ni-Ti 合金热—机循环过程中的应力—应 变—温度关系	366
8.5	形状记忆合金的阻尼特性	368
8.6	形状记忆合金复合材料及其智能属性	371
8.6.1	Ni-Ti 合金丝复合材料	371
8.6.2	Ni-Ti 形状记忆合金颗粒复合材料	376
8.7	形状记忆合金的应用	378
8.7.1	Ni-Ti 记忆合金复合材料提高冲击韧性	378
8.7.2	Ni-Ti 记忆合金抑制裂纹的产生和扩展	380
8.7.3	Ni-Ti 记忆合金主动控制振动	382
8.7.4	形状记忆合金良好的“自适应”耐疲劳磨损	383
	参考文献	384
第9章	镍钛形状记忆合金的制备与加工	386
9.1	镍钛形状记忆合金的制备	386
9.2	镍钛基合金的热加工和冷加工	390
9.3	镍钛基合金的成型和形状记忆处理	393

9.3.1 单向形状记忆处理	393
9.3.2 双程形状记忆处理	397
9.3.3 Ni-Ti 合金的超弹性工艺	397
参考文献	400
第 10 章 Ti-Ni 形状记忆合金在医学领域中的应用	401
10.1 前言	401
10.2 医用 Ti-Ni 记忆合金的特点及性能	402
10.2.1 医用 Ti-Ni 记忆合金性能	403
10.2.2 Ti-Ni 记忆合金的生物相容性	404
10.2.3 Ti-Ni 记忆合金的耐蚀性	409
10.2.4 Ti-Ni 记忆合金生物学评价	410
10.2.5 溶出原子情况	410
10.3 Ti-Ni 记忆合金的临床应用	413
10.3.1 Ti-Ni 记忆合金在牙科的应用	413
10.3.2 Ti-Ni 记忆合金在整形外科中的应用	419
10.3.3 神经外科领域的应用	425
10.3.4 心血管方面	426
10.3.5 内支架的研究和发展	428
10.4 发展前景	436
参考文献	437

第 1 章 形状记忆效应

1.1 绪言

具有形状记忆效应的形状记忆材料是 20 世纪 70 年代才发展起来的新兴功能材料。这类材料包括晶体和高分子,前者与马氏体相变有关,后者借玻璃态转变或其他物理条件的激发呈现形状记忆效应(SME)。

1951 年,张禄经和 Read^[1]应用光学显微镜观察到: Au-47.5 at% Cd 合金中,低温相马氏体和高温(剩余)相(母相)之间的界面、随温度下降向母相推移(母相→马氏体),随温度上升向马氏体推移(逆相变:马氏体→母相),这是最早观察到形状记忆效应的极端例子。当时未以形状记忆命名,也未引起功能应用的重视。直至 1963 年,美国海军军械研究室 Buehler 等^[2]偶然间发现等原子 Ni-Ti 合金(当时作为阻尼材料开发研究)在室温(马氏体态)经形变(弯曲)、再经加热(与点燃的香烟火苗接触,发生逆相变:马氏体→母相)后,自动回复母相态形状(自动弹直);由于累积了马氏体相变的知识,他们悟到了这类合金(具有热弹性马氏体相变的合金)在马氏体态变形,经逆相变,能自动回复母相形状,于是命名为形状记忆。自此,形状记忆合金及“NiTi_{inol}”(指 Ni-Ti-navy-ordnance-laboratory)的名声不胫而走。20 世纪 70 年代以来已开发出 Ni-Ti 基形状记忆合金^[3]、Cu-Al-Ni 基^[4]和 Cu-Zn-Al 基^[5]形状记忆合金;研究了其他一些合金中及含 ZrO₂ 陶瓷中的形状记忆效应;80 年代开发了 Fe-Ni-Co-Ti 基^[6,7]和 Fe-Mn-Si 基形状记忆合金^[8]。20 余年来,有关形状记忆效应的研究已席卷马氏体相变领

域,马氏体相变国际会议的论文中,形状记忆的论文数已超过半数,蔚为大观。

Ni-Ti 基合金在宇航、工业、仪表,尤其近期在医学(及牙科)上卓有成效的应用,已令举世瞩目。铜基和铁基合金以及含 ZrO_2 陶瓷形状记忆材料也待继续开发应用。

本章将对与马氏体相变有关的形状记忆效应作基础性的引介,有关的总述论文请参见文献[9~12]。

陶瓷材料还可藉顺电—铁电或反铁电—铁电相变呈现驱动,其应变远较合金中为小,但反应较迅速。磁控形状记忆材料在磁场作用下,使马氏体再取向呈现驱动正初露头角。

在聚合物记忆材料中,其形状记忆效应的机制和晶体材料迥异。一般,在玻璃态转变温度 T_g 以上,高分子记忆材料呈橡皮状行为,在 T_g 温度,冻结的高分子链段变为可动。在 T_g 以上,应变将消失,形状将回复至原始态。在玻璃态,链间的交互作用使形状固定,在橡皮状态,则原始形状具记忆效应,高分子记忆材料具重量轻、价廉、易控制——由热、光和化学反应控制形状改变等优点,但回复应力极小(仅 $1 \sim 2.5 \text{ MPa}$,是合金的一百分之一),因此用途有限^[13]。

1.2 马氏体相变与形状记忆效应

1.2.1 马氏体相变

马氏体相变属结构改变型的相变,即材料经相变时由一种晶体结构改变为另一种晶体结构。远在战国和西汉,我国已将钢剑加热(呈面心立方结构的奥氏体态),然后淬火(快速冷却至一定介质),以使钢剑能“削铁如泥”。其实这个淬火过程是由高温面心立方相(奥氏体)转变为低温体心立方或体心四角(正方)相(称为马氏体)的马氏体相变。在有色合金中,如 Co 合金的面心立方相→