

形状记忆合金及其应用

杨 杰 吴月华 编著

中国科学技术大学出版社

1993·合肥

内 容 简 介

全书系统地介绍了形状记忆合金这一特殊功能性材料。详尽地叙述了该材料的相变机制,特别是热弹性马氏体相变的特征、自协作方式、相变伪弹性特征、形状回复机制等。全面地介绍了 TiNi 基、铜基、铁基三大系列形状记忆合金的记忆特性及其影响要素和改进途径。对冶炼、加工、热处理训练方法、实际应用中的使用方法、各种实用元件的设计方法等也作了详细介绍。最后精心挑选了 30 多种在科研、工业、医学、生活等领域的应用实例。

本书可供从事形状记忆合金基础研究和应用基础研究的科技人员、研究生参考,也可供从事形状记忆合金应用开发的科技人员参考。

前 言

1984年春,我国召开了一次马氏体相变学术研讨会,特别邀请了世界上享有盛名的两位国外学者.这两位教授在启程赴会之前,经过再三考虑,随身带了TiNi形状记忆合金丝,想作为礼物赠送给中国的同行.可是,一直到研讨会结束,他们都没有把精心准备的礼物拿出来,因为他们发现,形状记忆合金在中国已经不是什么稀罕的东西,就连当时比较难做的、具有双程形状记忆效应的TiNi合金螺旋弹簧也已经很普及.

这件事曾在一些国家传为佳话,也说明当时我们与外界的信息交流非常闭塞.

实际上,我国在形状记忆合金方面的研究起步虽然比较晚,但是起点较高,在材料冶金学方面,特别是实用形状记忆合金的炼制水平,早已得到国际学术界的公认,在应用开发上也有独到的成果.但是,在形状记忆合金的基础理论和材料科学方面的研究,由于研究条件的限制,距国际先进水平尚有很大的差距,在应用开发方面,由于形状记忆合金的研究者和工程技术人员之间的脱节,研究机构、开发部门和企业之间的脱节,使得应用开发工作很有点举步惟艰之状.

至今国内尚无一本介绍形状记忆合金的学术专著,也没有一本广泛介绍世界各国应用开发生态的著书.经过很长一段时间酝酿,我们鼓起勇气编著这本兼顾理论与应用、全面系统地介绍形状记忆合金的著作,以冀对同行及有兴趣者能有所帮助与启迪.

全书共分11章.第一至第五章是基础理论,重点阐述形状记忆效应和相变伪弹性的机制;第六至第八章介绍三大类实用形状记忆合金,着重介绍它们的形状记忆特性及影响这些特性的要素和改善的方法;第九章介绍TiNi合金和铜基合金的制作方法;第十章介绍

如何利用形状记忆合金的各种性能,如何进行记忆合金元件的设计与计算;第十一章精选了 30 多项应用实例,其中有的已经商品化,有的构思颇为新颖,很有应用前景,有的具有重大社会效益,正投入大量人力和财力在研究开发.

不论是理论部分还是应用部分,我们都力图反映当代最新成果,或者是研究前沿的动态.编写的内容涉及到冶金学、材料学、金属学、晶体学、金属物理学等广泛的领域,为了不使内容过于庞杂,我们认为读者已经具备这些方面的基础知识.

书中每章之后均列出许多参考文献,衷心感谢这些文献的作者们为人类认识一种新的功能性材料作出了卓越的贡献.

本书在编写过程中一直受到日本东京大学名誉教授植村恒义先生的关怀和支持,完稿后,中国科学技术大学张泰永教授、北京有色金属研究院邵贝羚高级工程师、首都钢铁公司冶金研究所王毓锐高级工程师花了大量的时间审阅了全稿,并作了精心修改,提出了许多宝贵的建议,在此一并深致谢意.

由于时间与水平的限制,书中一定存在不足与错误之处,恳请读者多加教正.

编著者

1992 年 10 月

目 次

前言	(I)
1 绪论	(1)
1.1 形状记忆合金的发展历史	(1)
1.2 形状记忆合金中的几个基本概念	(3)
2 马氏体相变	(10)
2.1 概述	(10)
2.2 马氏体相变的一般特征	(11)
2.2.1 无扩散性相变	(11)
2.2.2 切变性相变	(12)
2.2.3 共格性相变	(14)
2.2.4 晶体缺陷与相变可逆性	(15)
2.3 马氏体相变的热力学特征	(16)
2.4 马氏体相变机制的几个晶体学经典模型	(19)
2.4.1 Bain 转变模型	(19)
2.4.2 K-S 转变模型	(20)
2.4.3 西山转变模型	(22)
2.4.4 G-T 转变模型	(24)
3 热弹性马氏体相变	(26)
3.1 概述	(26)
3.2 热弹性马氏体相变的一般特征	(27)
3.2.1 马氏体量是温度的函数	(27)
3.2.2 相变温度滞后小,相变驱动力小	(28)
3.2.3 相界面和马氏体晶界有良好的协调性	(30)
3.3 热弹性马氏体相变的热力学特征	(31)

3.3.1	两类热弹性马氏体相变	(31)
3.3.2	两个特征温度关系式的证明	(33)
3.4	热弹性马氏体相变的晶体学特征	(36)
3.4.1	具有晶体学可逆性	(36)
3.4.2	β 相合金的晶体结构特征及其分类	(37)
3.4.3	马氏体相的周期堆垛结构	(39)
4	形状记忆效应的应变回复机制	(44)
4.1	金属晶体的变形	(44)
4.1.1	滑移变形	(44)
4.1.2	孪生变形	(46)
4.1.3	形变织构	(48)
4.1.4	马氏体相变的不变平面应变	(48)
4.2	形状记忆合金的变形	(52)
4.2.1	晶体结构的对应关系	(52)
4.2.2	相变应变中菱形状变体片群的自协作	(57)
4.2.3	TiNiCu合金中斜方晶变体片群的自协作	(59)
4.2.4	M_s 温度以下马氏体变体的变形方式	(62)
4.3	形状记忆效应的形状回复机制	(66)
4.3.1	形状回复的原因	(66)
4.3.2	最大回复应变与试样位向关系	(69)
5	应力诱发马氏体相变及相变伪弹性	(73)
5.1	概述	(73)
5.2	应力诱发马氏体相变	(74)
5.2.1	相变伪弹性	(74)
5.2.2	应力诱发马氏体相变热力学	(76)
5.2.3	应力诱发马氏体相变中的试样位向关系	(80)
5.3	马氏体之间的应力诱发相变及其多台阶相变伪弹性	(82)
5.3.1	多台阶相变伪弹性	(82)
5.3.2	马氏体之间应力诱发相变热力学	(86)

5.3.3	马氏体之间应力诱发相变晶体学	(88)
6	TiNi 形状记忆合金	(93)
6.1	TiNi 合金的晶体变态	(93)
6.1.1	TiNi 合金的晶体结构	(93)
6.1.2	TiNi 合金的依次相变和 <i>R</i> 相变	(94)
6.1.3	TiNi 合金等原子比附近的状态图	(98)
6.2	TiNi 合金相变温度点的控制与添加第三元素的影响	(99)
6.2.1	相变温度点的控制	(99)
6.2.2	第三元素的添加对相变的影响	(100)
6.3	TiNi 合金的性能	(105)
6.3.1	基础物性	(105)
6.3.2	机械性能	(109)
6.3.3	形状记忆特性	(112)
6.3.4	晶粒细化对形状记忆特性的影响	(113)
6.4	TiNi 合金的全方位形状记忆效应	(115)
7	铜基形状记忆合金	(124)
7.1	铜基形状记忆合金的种类及其变形行为	(124)
7.1.1	铜基合金状态图	(125)
7.1.2	铜基合金相变温度的调节与控制	(127)
7.1.3	铜基合金单晶和多晶试样的变形行为比较	(131)
7.2	铜基形状记忆合金形状记忆特性的稳定性	(134)
7.2.1	热循环效应	(134)
7.2.2	反复变形效应	(138)
7.2.3	时效效应	(140)
7.3	铜基形状记忆合金的疲劳寿命与破坏机制	(148)
7.3.1	疲劳寿命	(149)
7.3.2	破坏与破坏机制	(151)
7.4	铜基形状记忆合金的晶粒细化	(157)
8	铁基形状记忆合金	(163)

8.1	铁基形状记忆合金的种类与概述	(163)
8.2	铁基形状记忆合金形状记忆效应的机制	(165)
8.3	铁基形状记忆合金的性能改善	(168)
8.3.1	热处理训练效应	(168)
8.3.2	提高耐腐蚀性	(169)
8.3.3	探索良好形状记忆效应的铁基合金的途径	(171)
9	形状记忆合金的制作方法	(174)
9.1	TiNi 形状记忆合金	(174)
9.1.1	TiNi 合金的熔炼	(174)
9.1.2	TiNi 合金的加工	(176)
9.1.3	TiNi 合金的形状记忆处理	(178)
9.2	铜基形状记忆合金	(183)
9.2.1	铜基合金的熔炼	(183)
9.2.2	铜基合金的加工	(187)
9.2.3	铜基合金的形状记忆处理	(188)
10	形状记忆合金的使用方法	(193)
10.1	实用形状记忆合金的特点与利用	(193)
10.1.1	偏压式与差动式动作元件	(193)
10.1.2	形状记忆合金元件和双金属片	(197)
10.1.3	超弹性形状记忆效应的特点及其利用	(198)
10.1.4	R 相变的特点及其利用	(204)
10.2	形状记忆合金元件的设计方法	(208)
10.2.1	螺旋弹簧的计算与设计	(209)
10.2.2	其它几种弹簧形式的计算与设计	(222)
11	形状记忆合金的应用	(230)
11.1	概述	(230)
11.2	几个典型的应用课题	(230)
11.2.1	形状记忆合金发动机	(230)
11.2.2	形状记忆合金机器人	(237)

11.2.3	形状记忆合金人工心脏	(243)
11.3	形状记忆合金在工业中的应用	(244)
11.4	形状记忆合金在医学领域中的应用	(255)
11.4.1	TiNi 合金对生物体的相容性	(256)
11.4.2	TiNi 合金在牙科中的应用	(262)
11.4.3	TiNi 合金在整形外科中的应用	(264)
11.4.4	TiNi 合金在其它方面的应用	(268)
11.5	形状记忆合金在日常生活用品中的应用	(273)
11.6	形状记忆合金在其它领域的应用	(279)
附表	(290)
附表 1	(290)
附表 2	(291)

1 绪 论

1.1 形状记忆合金的发展历史

形状记忆合金(Shape Memory Alloy)作为一种新型功能性材料为人们所认识,并成为一个独立的学科分支,可以认为是始于 1963 年. 当时美国的海军武器实验室(Naval Ordnance Laboratory)的 W. J. Buehler 博士研究小组,在一次偶然的情况下发现, TiNi 合金工件因为温度不同,敲击时发出的声音明显不同,这说明该合金的声阻尼性能与温度相关. 通过进一步研究,发现近等原子比 TiNi 合金具有良好的形状记忆效应(Shape Memory Effect),并且报道了通过 X 射线衍射等实验的研究结果^[1]. 以后 TiNi 合金作为商品进入市场,给近等原子比的 TiNi 合金商品取名为 Nitinol. 这后面 3 个字母即为该研究组实验室 3 个英文单词的第 1 个字母.

某些合金中具有形状记忆效应这一现象的发现,可以追溯到 30 年代美国哈佛大学 A. B. Greninger 等学者的报道^[2]. Greninger 等发现 CuZn 合金在加热与冷却过程中,马氏体会随之收缩与长大. 1948 年苏联学者库尔久莫夫等曾预测到有一部分具有马氏体相变的合金会出现热弹性马氏体相变^[3]. 1951 年张禄经和 T. A. Read 报道了原子比为 1 : 1 的 CsCl 型 AuCd 合金在热循环中会反复出现可逆相变^[4]. 数年后, T. A. Read 又和 M. W. Burkart 在 InTi 合金中发现了同样的可逆相变^[5]. 一直到 60 年代初,这种观察到的形状记忆效应只看作是个别材料的特殊现象. 甚至在 1958 年布鲁塞尔国际博览会上展出过用 AuCd 合金制作的重物升降机^[6],都未引起足够的注意. 直到 1963 年发现 TiNi 合金具有形状记忆效应之后,对形状记忆合

金属材料的研究才进入了一个新的阶段。

70年代初,又发现 CuAlNi 合金也具有良好的形状记忆效应。到 1975 年左右,相继开发出具有形状记忆效应的合金达 20 多种。近几年在不少铁基合金、尤其是 FeMnSi 基合金和不锈钢中也发现了形状记忆效应,有些很快在工业界获得了应用。1975 年至 1980 年左右,对形状记忆合金的形状记忆效应机制、以及和形状记忆效应密切相关的相变伪弹性效应,或叫超弹性、拟弹性(Pseudoelasticity)机制开展了世界规模的研究。研究中发现,凡是具有完全形状记忆效应的合金都具有相变伪弹性效应,有的合金可以实现双程形状记忆效应(Two Way Shape Memory Effect),有的可以实现全方位形状记忆效应(All Round Shape Memory Effect),有的可以实现逆向形状记忆效应(Inverse Shape Memory Effect)。还发现 TiNi 合金等在相变过程中存在着中间相,利用中间相相变的可逆性,不仅大大地缩小了温度滞后,且大幅度地改善了材料的疲劳寿命和记忆效应的稳定性。双程形状记忆效应、全方位形状记忆效应、*R* 相变等现象的发现,为形状记忆合金的应用开拓了更广阔的前景。

随着对形状记忆效应机制研究的逐步深入,对相变过程的晶体学可逆性的机制,对相变过程马氏体变体的组合及其协调动作所形成的自协作方式,基本上已经得到了一个统一的认识。

80 年代初,经历了将近 20 年的时间,科学研究工作者们终于突破了 TiNi 合金研究中的难点。从那以后,形状记忆合金成了许多国家的热门学科,多次出现形状记忆合金学术会议的与会者暴满,甚至不得不临时变更会场。在形状记忆合金研究方面所发表的论文数很快跃居马氏体相变研究领域之最。不仅如此,形状记忆合金在工业界也开始受到了极大的重视。形状记忆合金在应用开发中申请的专利已逾万件,在市场上付诸实际应用的例子已有上百种,应用所涉及的领域极其广泛,包括电子、机械、宇航、运输、建筑、化学、医疗、能源、家电以及日常生活用品等,几乎涉及产业界的所有领域。

形状记忆合金这一功能性材料的发现,改变了长期以来形成的、

金属是热胀冷缩的、金属的弹性变形是线性关系等传统观念,虎克定律在这一材料中已不适用.

虽然形状记忆合金在产业界的应用还没能形成气候,但是很多学者仍然充满着希望,相信在若干年或几十年后一定会出现重大突破.

1.2 形状记忆合金的几个基本概念

为了便于阅读本书,特将几个贯穿于始终的基本概念提出来先作一简略的介绍,这些概念的详细阐述将分散在以后的不同章节中.

1. 形状记忆效应

一般金属材料受到外力作用后,首先发生弹性变形,达到屈服点,金属就产生塑性变形,应力消除后就留下了永久变形.有些金属材料,在发生了塑性变形后,经过加热到某一温度之上,能够回复到变形前的形状,这种现象叫做形状记忆效应.如图 1.1 所示.具有形状记忆效应的金属通常是两种以上金属元素组成的合金,这种合金叫做形状记忆合金.

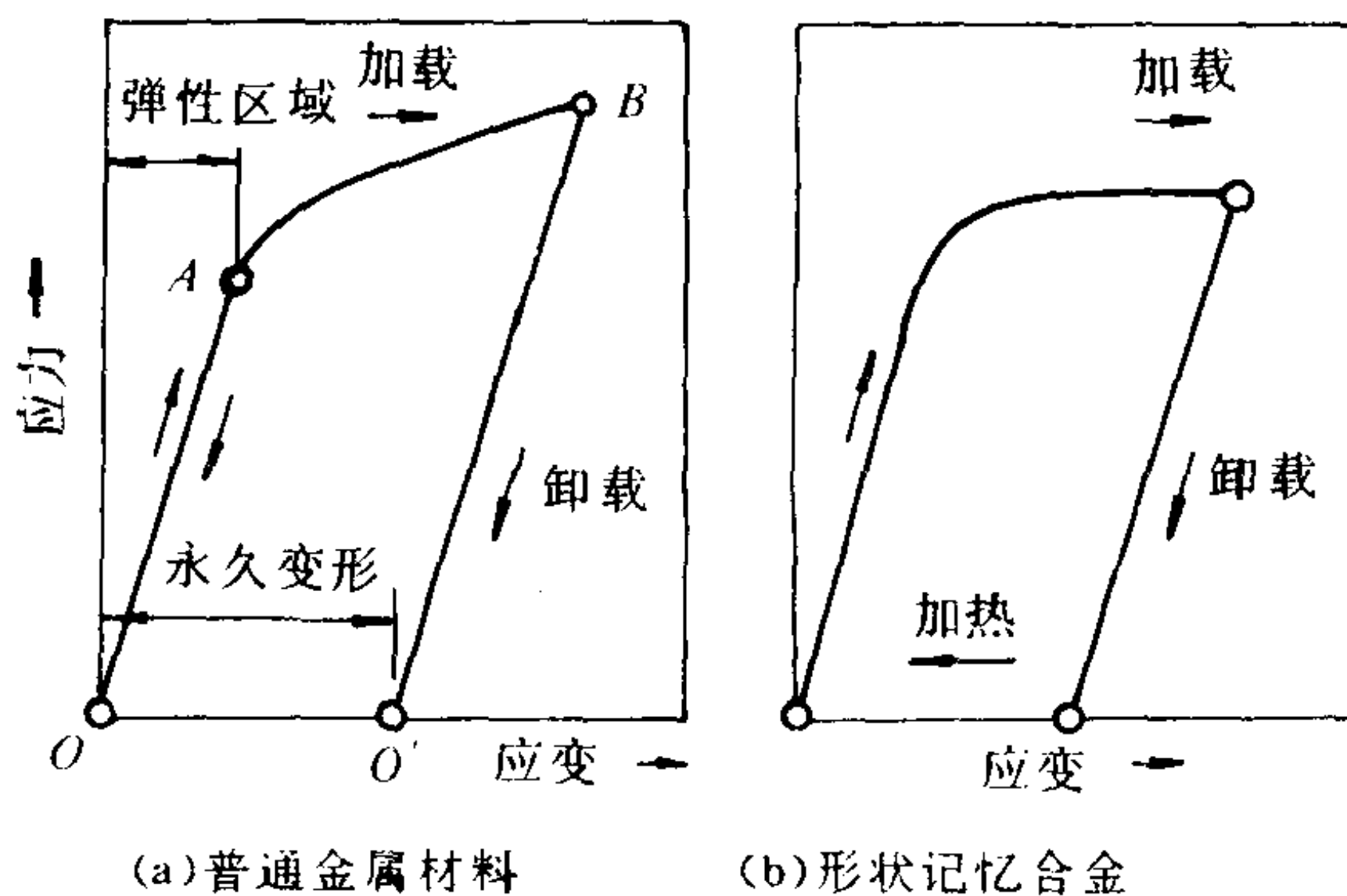


图 1.1 形状记忆效应

具有形状记忆效应的金属通常是两种以上金属元素组成的合金,这种合金叫做形状记忆合金.

形状记忆效应是在马氏体相变中发现的.通常把马氏体相变中的高温相叫做母相(P),低温相叫做马氏体相(M),从母相到马氏体相的相变叫做马氏体正相变,或马氏体相变,从马氏体相到母相的相变叫做马氏体逆相变.

马氏体逆相变中表现的形状记忆效应,不仅晶体结构完全回复到母相状态,晶格位向也完全回复到母相状态,这种相变晶体学可逆性只发生在产生热弹性马氏体相变的合金中.

迄今已经发现具有形状记忆效应的合金有 20 多种,如果将添加不同元素也单独计算,则有 100 多种. 表 1.1(包括续表)列出了 20 余种形状记忆合金的成分组成、相变温度滞后、晶体结构变化、是否有序结构以及体积变化等^[7]. 续表是铁基形状记忆合金的成分组成及其特征.

表 1.1 具有完全形状记忆效应合金的成分组成、相变温度滞后、晶体结构、是否有序结构及体积变化一览表

合金	组成 (at%)	晶体结构 变化	温度滞后 (°C)	是否 有序	体积 变化
AgCd	44—49Cd	$B2 \rightarrow M2H^*$	~15	有序	-0.16
AuCd	46.5—50Cd	$B2 \rightarrow M2H$	~15	有序	-0.41
CuZn	38.5—41.5Zn	$B2 \rightarrow 9R, M9R$	~10	有序	-0.5
CuZnX (X=Si, Sn, Al, Ga)		$B2 \rightarrow 9R, M9R$ $DO_3 \rightarrow 18R, M18R$	~10	有序	
CuAlNi	14—14.5Al 3—4.5Ni	$DO_3 \rightarrow 2H, L2_1$	~35	有序	-0.30
CuSn	~15Sn	$DO_3 \rightarrow 2H, 18R$	—	有序	
CuAuZn	23—28Au 45—47Zn	$heusler \rightarrow 18R$	~6	有序	-0.25
NiAl	36—38Al	$B2 \rightarrow M3R$	~10	有序	-0.42
TiNi	49—51Ni	$B2 \rightarrow$ 单斜 $B2 \rightarrow$ 斜方	~30	有序	-0.34
InTl	18—23Tl	$FCC \rightarrow FCT$	~4	无序	-0.2
InCd	4—5Cd	$FCC \rightarrow FCT$	~3	无序	
MnCu	5—35Cu	$FCC \rightarrow FCT$	—	无序	

* M2H, M9R 等的含义参看 3.4.3 节

续表 铁基形状记忆合金的成分组成、相变温度滞后、晶体结构、是否有序结构及体积变化一览表

合金	组成 (at%)	晶体结构 变化	温度滞后 (C)	是否 有序	体积 变化
FePt	~25%Pt	$L1_2$ -有序 BCT	小	有序	0.8—-0.5
FePd	~30%Pd	FCC→FCT	小	无序	
FeNiCoTi	33%Ni, 10%Co, 4%Ti (wt%)	FCC→BCT	小	无序	
FeNiC	31%Ni, 0.4%C (wt%)	FCC→BCT	大	无序	
FeMnSi	~30%Mn~5%Si (wt%)	FCC→HCP	大	无序	
FeCrNiMnSiCo	~10%Cr, <10% Ni, <15%Mn, <7%Si, <15% Co (wt%)	FCC→HCP	大	无序	

2. 热弹性马氏体相变

在冷却过程中,将马氏体相变开始的温度标以 M_s , 终了温度标以 M_f , 在加热过程中,将马氏体逆相变开始温度标以 A_s , 终了温度标以 A_f . 在金属的马氏体相变中,根据马氏体相变和逆相变的温度滞后大小(即 $A_s - M_s$)和马氏体的长大方式大致分为热弹性马氏体相变(Thermoelastic Martensitic Transformation)和非热弹性马氏体相变.

普通铁碳合金的马氏体相变为非热弹性马氏体相变. 其相变温度滞后非常大,约为几百度. 各个马氏体片几乎是在瞬间就长到最终大小,且不会因温度降低而再长大,相变过程是以在未相变的母相领域内生成新的马氏体的形式进行.

形状记忆合金的马氏体相变属于热弹性马氏体相变. 其相变温度滞后比非热弹性马氏体相变小一个数量级以上,有的形状记忆合

金只有几度的温度滞后。冷却过程中形成的马氏体会随着温度的变

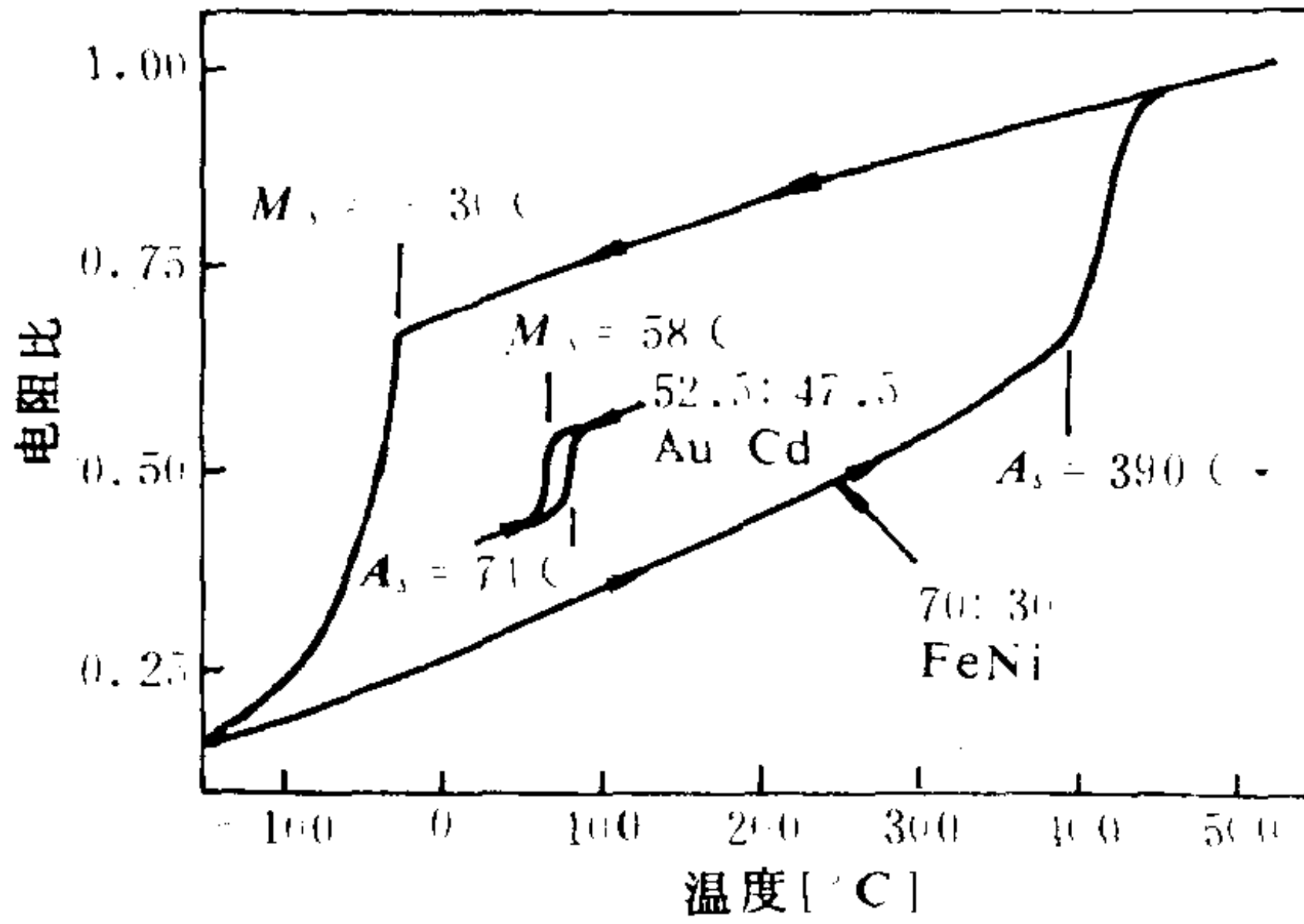


图 1.2 热弹性(AuCd)和非热弹性(FeNi)马氏体相变温度滞后的比较

化而继续长大或收缩,母相和马氏体相的相界面表现出弹性式的推移,在相变的全过程中一直保持着良好的协调性.

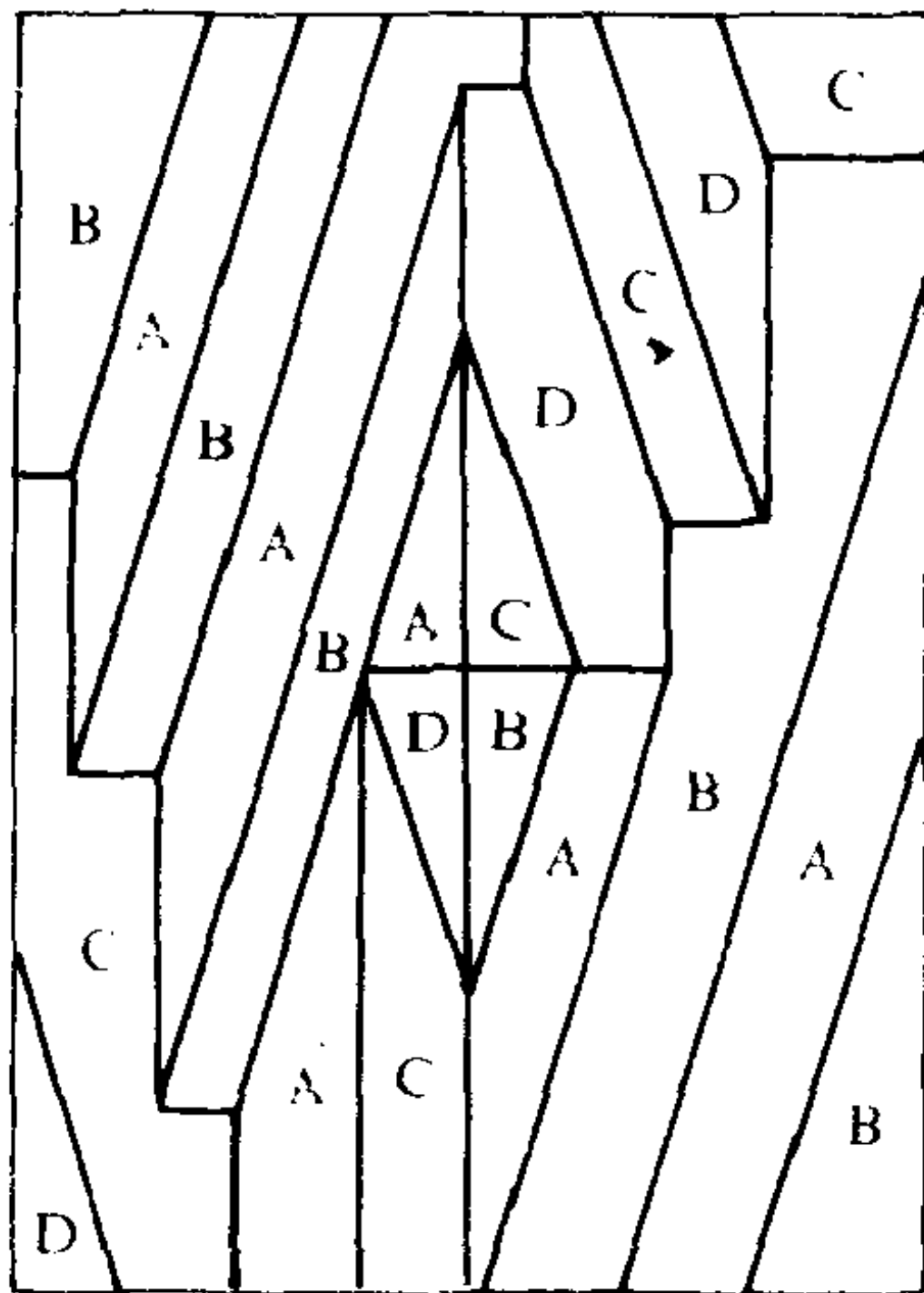


图 1.3 由 4 个惯习面变体形成的菱形状片群组织

图 1.2 是广为引用的、典型的两类马氏体相变电阻—温度曲线比较^[8]. FeNi 合金是非热弹性马氏体相变,温度滞后约 400°C, AuCd 合金是热弹性马氏体相变,温度滞后约为 10°C.

3. 马氏体变体

当形状记忆合金被冷却到相变温度 M_s 以下时,母相的一个晶粒内会生成许多惯习面位向不同,但在晶体学上是等价的马氏体,把这些惯习面位向不同的马氏体叫做马氏体变体 (Variant). 马氏体变体一般存在 24 个,在各个马氏体变体生

成时都伴随有形状变化,在合金的局部产生凹凸,但是,作为整体,在相变前后其形状并不发生改变,这是因为若干个马氏体变体组成菱形状片群,如图 1.3 所示,或组成三角锥状片群,它们互相抵消了生成时产生的形状变化,这样的马氏体生成方式被叫做自协作(Self Accommodation)。

如果存在有外部应力或内部应力,特定的马氏体变体,或者说相对于应力处于最有利位向的马氏体变体就会优先生成,这时,合金的整体将会表现出宏观的形状变化。

马氏体变体在相变过程中的自协作是形状记忆效应的重要机制,这一个问题在第四章中将会详细介绍。

4. 应力诱发马氏体相变

形状记忆合金在外部应力作用下,由于诱发产生马氏体相变而导致合金的宏观变形,是剪切变形。这和滑移变形、孪生变形一样,也是合金的一种变形模式。这种由外部应力诱发产生的马氏体相变叫应力诱发马氏体相变 (Stress-Induced Martensitic Transformation)。

当形状记忆合金受到的剪切分应力小于滑移变形或孪生变形的临界应力,即使在 M_s 温度之上也会发生应力诱发马氏体相变。也就是说,外部应力使相变温度上升。

形状记忆合金在 A_f 温度点以上产生

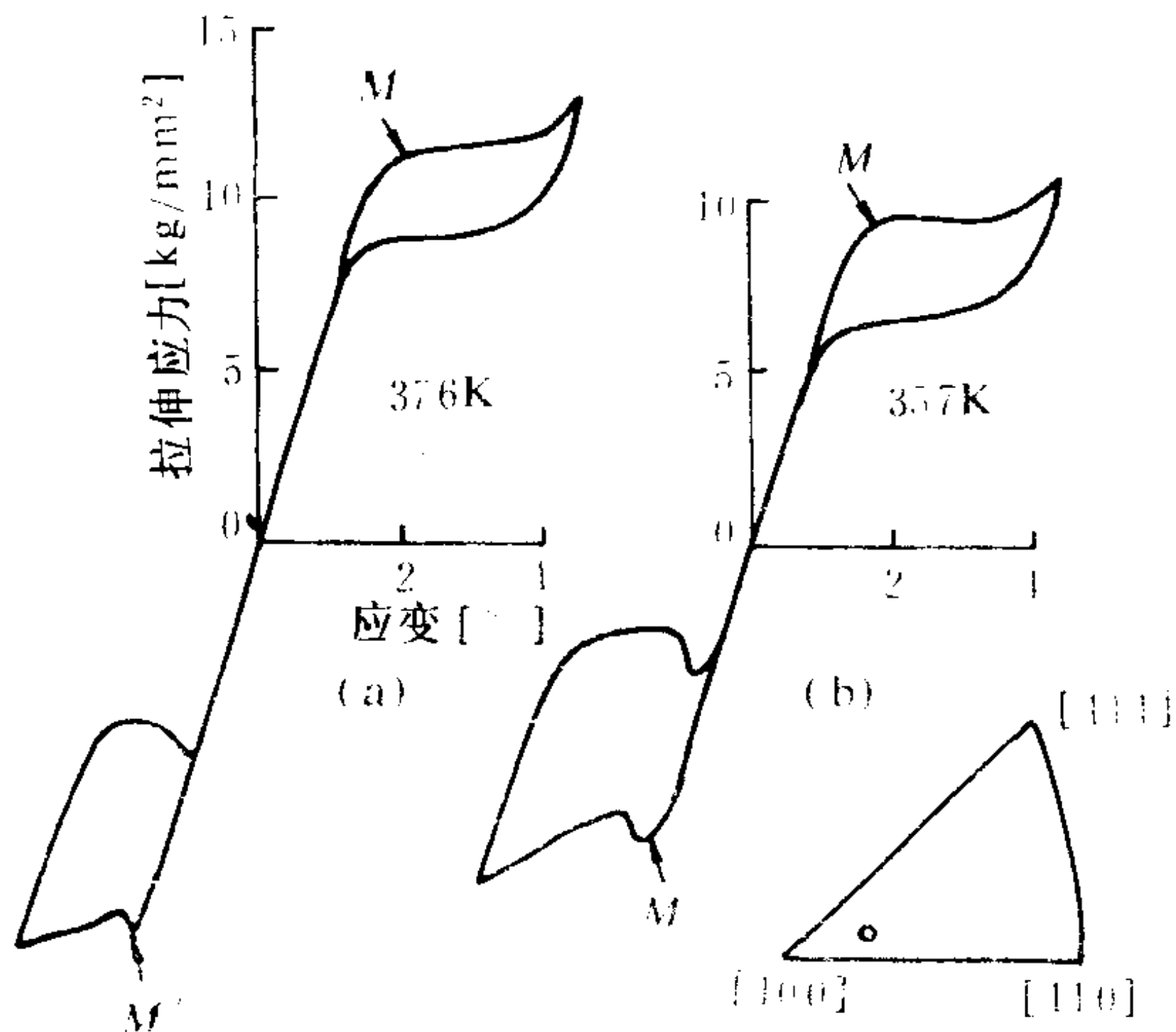


图 1.4 Au-47.5at%Cu 单晶试样在拉伸、压缩试验中的应力—应变曲线 ($T > A_f$)

应力诱发马氏体相变,一般会表现出相变伪弹性效应.但是,应力诱发马氏体相变并非都会产生相变伪弹性效应.第八章将介绍的FeMnSi形状记忆合金就是在应力诱发马氏体相变的条件下表现出形状记忆效应,但是没有发现相变伪弹性效应.

图 1.4 是 Au-47.5at%Cd 单晶在 A_f 温度点以上受到拉伸应力和压缩应力后得到的应力—应变曲线.应力消除后,应变量回到零,并出现迟滞迴线.图中 M 点和 M' 是应力作用下开始诱发马氏体相变的起始点. M 点和 M' 点和试验温度有关.试验温度越高, M 点或 M' 点也越高.当然,到了临界滑移应力后,将因为产生滑移而不再表现出完全的相变伪弹性.

值得一提的是,静水压对诱发马氏体相变起的作用与通常的压缩应力所起的作用不同.静水压对诱发相变起作用的不是切向分应力,而是法线方向分应力.也就是说,随着相变的进行,它只对体积变化起作用.因此,相变引起的体积变化的正与负,决定了静水压对马氏体相变是起抑制作用还是起促进作用.

5. 相变伪弹性(超弹性)

产生热弹性马氏体相变的形状记忆合金,在 A_f 温度以上诱发产生的马氏体只在应力作用下才能稳定地存在,应力一旦解除,立即产生逆相变,回到母相状态,在应力作用下产生的宏观变形也随逆相变而完全消失.其中应力与应变的关系表现出明显的非线性,这种非线性弹性和相变

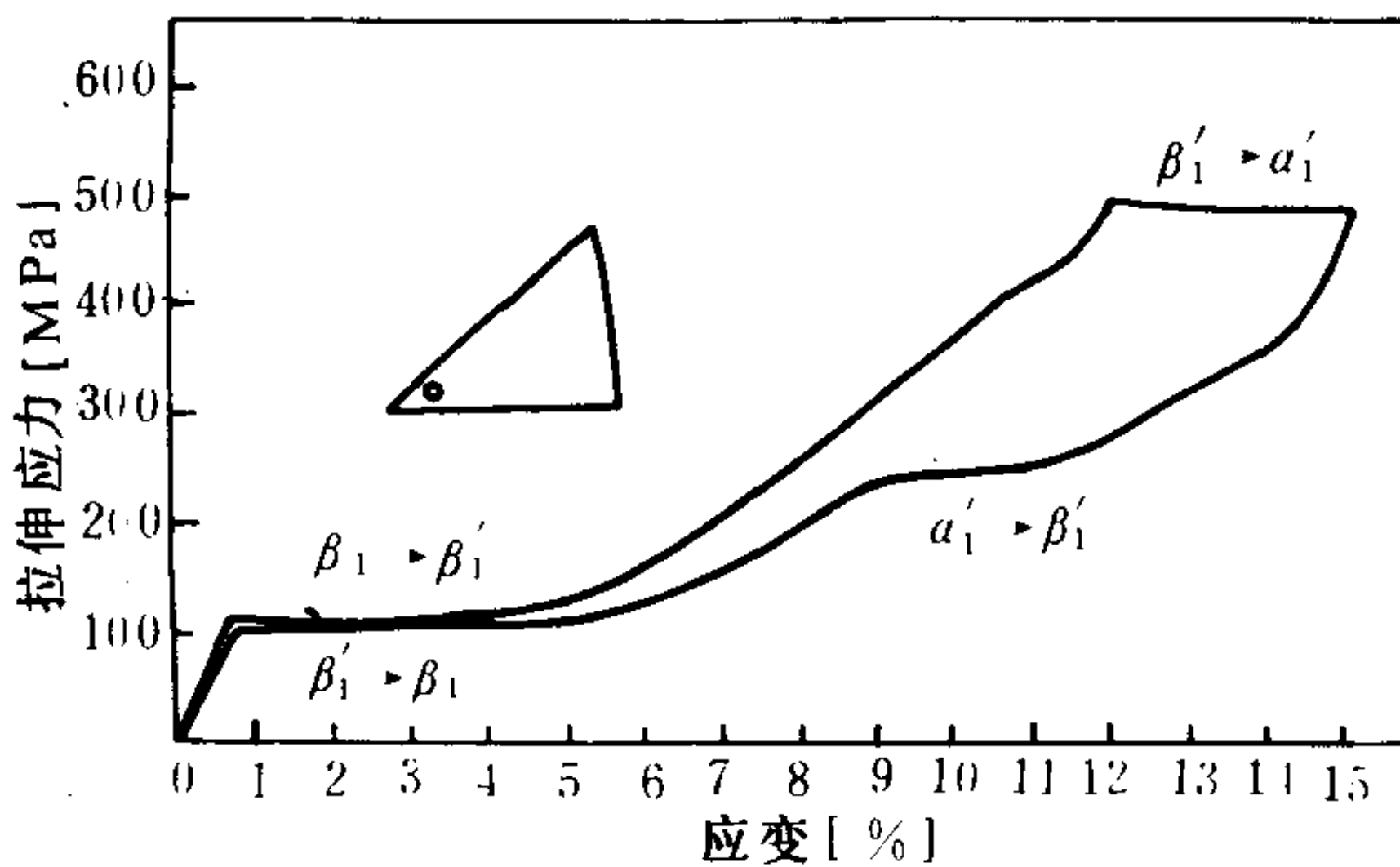


图 1.5 Cu-14.0wt%Al-4.2wt%Ni 单晶的相变伪弹性

生的马氏体只在应力作用下才能稳定地存在,应力一旦解除,立即产生逆相变,回到母相状态,在应力作用下产生的宏观变形也随逆相变而完全消失.其中应力与应变的关系表现出明显的非线性,这种非线性弹性和相变