



“十二五”国家重点图书出版规划项目
材料科学技术著作丛书

工程用镍钛合金

郑玉峰 Yinong Liu 著



科学出版社

“十二五”国家重点图书出版规划项目
材料科学技术著作丛书

工程用镍钛合金

郑玉峰 Yinong Liu 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书首先系统介绍工程应用镍钛合金的相变原理、相变热力学、力学行为、形状记忆效应、超弹性、铁弹性等方面的基本概念、性能指标和相关的基础研究进展;然后总结镍钛合金的制备与处理工艺及其所带来的性能变化,阐述目前较热门的镍钛基三元记忆合金、新颖结构镍钛合金与镍钛合金机敏复合材料的研究进展;最后论述工程应用镍钛合金驱动器的设计、制备和控制,总结镍钛合金在航空航天工业、汽车工业、能源工业等方面的具体应用实例。

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师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

工程用镍钛合金/郑玉峰等著. —北京:科学出版社,2014.9

(材料科学技术著作丛书)

“十二五”国家重点图书出版规划项目

ISBN 978-7-03-041332-6

I. ①工… II. ①郑… III. ① 工程材料-金属材料 IV. ①TG14

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 206763 号

责任编辑:牛宇锋 / 责任校对:李 影
责任印制:肖 兴 / 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>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

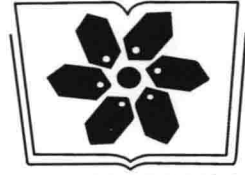
2014 年 9 月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2014 年 9 月第一次印刷 印张:31

字数:605 000

定价:150.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)



中国科学院科学出版基金资助出版

《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)

千 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

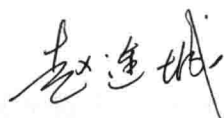
形状记忆与超弹性镍钛合金是目前工程领域应用日益广泛的一类功能金属材料。1963年,美国海军军械实验室的 Buehler 等偶然间发现了近等原子比镍钛合金的形状记忆效应,这在形状记忆合金发展史上具有重要的里程碑意义。一种新材料面世之后,材料科学工作者的一个重要任务是探索如何利用它为人类社会服务。1971年,也就是发现镍钛形状记忆合金仅九年后,美国 Raychem 公司开发了世界上第一个商用的镍钛合金产品,其用途是利用合金独特的形状记忆效应连接战斗机上的液压管路。迄今为止,数百万个镍钛基合金的紧固件已经获得了应用,并且无一例失效。这是镍钛合金最早的也是最为成功的工程应用之一。今天,镍钛合金作为智能结构的敏感元件和驱动器等器件,其应用已经覆盖了机械、电子、汽车、航空航天、矿业、能源、土木工程、核工业等多个领域。

目前,美国、日本和欧洲由形状记忆与超弹性镍钛合金发展起来的高新技术产业正方兴未艾。1994年在美国加利福尼亚州成立了国际形状记忆与超弹性技术委员会,其后,陆续在美国、欧洲和亚洲组织召开了多次形状记忆与超弹性技术的国际会议。镍钛合金作为综合性能最好的形状记忆与超弹性材料,长期成为形状记忆合金研究中的重中之重。从传统的丝材、板材到新颖结构的薄壁管、薄膜,从传统的微米晶到通过大塑性变形获得的纳米晶和非晶态,从单纯的镍钛二元合金到镍钛基三元和四元合金设计,镍钛合金从发现至今五十余年仍然是马氏体相变和功能材料理论和应用研究中的关键材料。

该书作者均为近年来活跃于镍钛合金领域的科研人员,在镍钛合金的工程应用中积累了丰富的科研经验。郑玉峰、佟运祥、陈枫都是我指导的研究生,在哈尔滨工业大学学习和工作期间先后参加了多项镍钛合金的应用研究课题,设计发展了多种镍钛合金工程器件,并开展了工程应用研究和广泛应用。西澳大利亚大学的 Yinong Liu(刘亦农)教授过去二十多年一直从事镍钛合金的基础研究工作,发表了大量有关镍钛合金的学术论文,在该领域有一定的国际影响。在该书撰写过程中,作者收集和整理了过去五十余年中全球有关工程用镍钛合金方面近千篇的文献、专利和网页资料,并在过去的三年里细致地进行了撰写工作。

该书适合国内的大专院校和研究单位从事形状记忆合金材料和产品研发的科研人员和有关科技工作者参考阅读。长期以来,我国在记忆合金的基础研究方面与世界先进国家相比较,水平相当,但是在应用研究,尤其是工程应用方面仍需进

一步加强。该书将有助于读者了解和掌握工程应用镍钛合金的基础知识,发掘其性能和潜力,提高实际应用水平,促进我国记忆合金工程应用产业的发展与进步。



赵连城

中国工程院院士

2014年07月21日

前 言

2004年,科学出版社出版了《生物医用镍钛合金》,当时我在西澳大利亚大学机械工程学院 Yinong Liu(刘亦农)教授实验室做 Research Fellow。刘老师一直在形状记忆合金领域从事科学研究工作,尤其侧重工程基础研究和应用研究。和他商量之后我们决定写一部名为“工程用镍钛合金”的著作,作为《生物医用镍钛合金》的姊妹篇。2005年,“工程用镍钛合金”获得了中国科学院科学出版基金的资助。此后,在几年时间里,我们两位申请者花费大量时间细致地整理了相关资料,期间陆续邀请哈尔滨工程大学佟运祥博士、陈枫博士和西澳大利亚大学 Hong Yang(杨宏)博士加入撰写工作。时至今日,本书方得以完成,面对读者。

《工程用镍钛合金》,尽管书名看上去有些老,但即使在现在,全世界的一些形状记忆合金工作者,尤其是工程技术人员,仍在基于镍钛合金开展着新型的工程应用探索,把它应用到各种工程技术实际中去。国际形状记忆与超弹性技术委员会(International Organization on Shape Memory and Superelastic Technologies, SMST)自1994年成立以来一直汇聚全球记忆合金研究领域的精英,引导着全球记忆合金应用的未来,并持续活跃。以2014年5月12~16日在美国进行的SMST-2014会议的主题报告为例,其研究内容80%还是围绕镍钛合金的最新研究成果,包括镍钛合金薄膜、镍钛合金微阵列厚膜、镍钛钎高温合金、镍钛钴高强度合金、镍钛银医学用合金、镍钛铜合金泡沫、镍钛合金制动器、镍钛合金地震阻尼器械、镍钛合金重量转移型热机、镍钛合金固态制冷系统、镍钛合金噪声降低系统等。这也充分说明了工程用镍钛合金还在持续的发展中。在国内,中国材料研究学会年会以及全国功能材料会议上,记忆合金仍是一个定期举行的主题分会,仍然有多个单位在从事镍钛体系的形状记忆合金的相关研究,发展其在国防、航空航天、能源、信息、生物医学等领域的应用,培育着新一代的记忆合金青年科技工作者。

正如我在《生物医用镍钛合金》一书中引用的一句英文:“Perhaps the greatest challenge facing developers of SMA applications is not the discovery of new alloys, but rather the realization of how to take full advantage of an alloy already at hand.”(也许从事形状记忆合金应用研究的人员所面临的最大挑战不是发现新的合金,而是考虑如何全面地利用好现有合金),十年后,这句话的来源已无法追溯,但我们仍然可以感觉到这句话的深刻含义。镍钛合金自1963年起被人类研究和应用,至今已五十余年,其微观组织和相变调控机理已很清晰,但时至今日,但凡涉及具体的新应用实例,我们仍然只能“量身订制,量体裁衣”——针对具体的工程应用

的实际使用条件和特殊要求,优化材料成分和热机处理工艺,设计其动作温度和配合的偏置机构,进行工程样机的有效性验证试验,才能保证其工程应用的可靠性。

本书的撰写分工如下:Yinong Liu 负责第 1 章,Yinong Liu 和 Hong Yang 负责第 2 章,Yinong Liu 和陈枫负责第 4 章,佟运祥负责第 3 章、第 9 章,陈枫负责第 7 章,郑玉峰负责第 5 章、第 6 章、第 8 章。

衷心感谢导师赵连城院士对我们三个国内作者的培养,在哈尔滨工业大学的学习和科研工作使得我们在形状记忆合金研究领域,尤其是镍钛合金的工程应用方面学到了很多看家本领,见识了镍钛合金工程应用领域的国际专家们的风采,能够自信地、全面客观地评价全球镍钛合金的工程应用进展。感谢蔡伟教授等同门师兄姐妹们在工作中给予的帮助和支持。十分感谢中国科学院科学出版基金和科学出版社编辑的耐心、包容和支持。

感谢国家重点基础研究计划(973 计划)课题(2012CB619102)和国家杰出青年科学基金(51225101)对本书出版的资助。

郑玉峰

yfzheng@pku.edu.cn

2014 年 7 月 4 日

目 录

序

前言

第 1 章 镍钛形状记忆合金与热弹性马氏体相变	1
1.1 引言	1
1.2 镍钛二元合金体系	2
1.2.1 镍钛二元相图	2
1.2.2 B2 相的扩散型分解	4
1.2.3 B2 相无扩散型相变	7
1.3 近等原子比镍钛合金的热-机行为	10
1.3.1 热诱发马氏体相变行为	10
1.3.2 应力诱发马氏体相变行为	13
1.3.3 马氏体的铁弹性	16
1.3.4 热-机行为	18
参考文献	21
第 2 章 热弹性马氏体相变热力学	27
2.1 马氏体相变的热-机二重性	27
2.2 马氏体相变的热弹性	28
2.3 热弹性马氏体相变平衡热力学基本公式	31
2.4 非平衡热力学因素的影响	35
2.4.1 马氏体相变热弹滞现象的热力学描述	35
2.4.2 弹性能	38
2.4.3 非可逆能	39
2.5 热弹性马氏体的联合热力学公式	40
2.6 相变温度的确定	42
2.7 相变热量的测量	44
2.8 热弹性相变热力学的普遍性	46
2.9 马氏体相变的热-机不对等性	47
参考文献	47
第 3 章 镍钛合金的性能	52
3.1 机械行为	52
3.1.1 吕德斯变形行为	52
3.1.2 变形状态	55

3.1.3	变形速率的影响	66
3.2	超弹性	72
3.3	铁弹性	79
3.4	单程形状记忆效应	82
3.5	双程形状记忆效应	83
3.5.1	双程形状记忆效应的训练	84
3.5.2	热处理的影响	93
3.5.3	成分的影响	94
3.6	疲劳与功能衰减	96
3.6.1	热相变循环的影响	96
3.6.2	超弹性形变循环的影响	101
3.7	镍钛合金的阻尼特性	103
3.7.1	铁弹性形变循环	103
3.7.2	抗涡蚀损伤能力	105
3.8	自由回复与约束回复	111
	参考文献	116
第4章	镍钛合金的制备与处理	123
4.1	镍钛合金的制备	123
4.1.1	镍钛合金的熔炼	123
4.1.2	镍钛合金的固态扩散制备	125
4.1.3	镍钛合金单晶的制备	132
4.2	镍钛合金的加工与处理	136
4.2.1	镍钛合金的传统加工方法	136
4.2.2	镍钛合金的切削与连接	136
4.2.3	镍钛合金的大塑性变形处理	143
4.2.4	镍钛合金的加工与退火	152
4.2.5	镍钛合金的固溶处理与时效	159
4.2.6	镍钛合金的快速加热与定形	174
4.2.7	镍钛合金的梯度处理	175
4.2.8	镍钛合金的高温氧化	181
4.2.9	镍钛合金的表面处理	184
	参考文献	185
第5章	镍钛基三元记忆合金	195
5.1	概述	195
5.2	镍钛铌宽滞后形状记忆合金	206
5.2.1	镍钛铌合金的显微组织与相组成	206
5.2.2	镍钛铌合金的相变行为及其影响因素	211

5.2.3	镍钛铌合金的力学行为	214
5.2.4	镍钛铌合金的应变回复特性	219
5.2.5	镍钛铌合金马氏体的稳定性	224
5.2.6	镍钛铌合金的机械加工与焊接	226
5.3	镍钛钎高温形状记忆合金	233
5.3.1	镍钛钎合金的显微组织与相组成	233
5.3.2	镍钛钎合金的马氏体相变	241
5.3.3	镍钛钎合金的力学行为	243
5.3.4	镍钛钎合金的形状记忆效应	246
5.4	镍钛铜窄滞后形状记忆合金	248
5.4.1	镍钛铜合金的显微组织和相组成	248
5.4.2	镍钛铜合金的相变行为	250
5.4.3	镍钛铜合金的力学行为	253
5.4.4	镍钛铜合金的形状记忆效应	259
	参考文献	260
第6章	新颖结构镍钛合金	265
6.1	镍钛合金粉末	265
6.1.1	制备工艺	265
6.1.2	显微组织	266
6.1.3	相变行为	268
6.2	镍钛合金毛细管	269
6.3	多孔镍钛合金	273
6.3.1	制备工艺	273
6.3.2	显微组织	275
6.3.3	相变行为	278
6.3.4	力学性能	280
6.4	镍钛基金属薄膜	282
6.4.1	制备工艺	283
6.4.2	晶化行为	285
6.4.3	显微组织	290
6.4.4	马氏体相变行为	292
6.4.5	力学行为	294
6.4.6	形状记忆效应与超弹性	296
6.4.7	纳米力学行为	304
6.5	镍钛基金属薄带	307
6.5.1	制备工艺	308
6.5.2	晶化行为	309

6.5.3	显微组织	310
6.5.4	织构	312
6.5.5	马氏体相变行为	313
6.5.6	形状记忆效应与超弹性	315
	参考文献	318
第7章	镍钛合金机敏复合材料	329
7.1	引言	329
7.2	镍钛合金与金属的复合材料	330
7.2.1	镍钛/镁基复合材料	331
7.2.2	镍钛/铝基复合材料	336
7.2.3	镍钛/钛基复合材料	350
7.2.4	镍钛/铁基复合材料	351
7.2.5	镍钛/锡铅银基复合材料	352
7.2.6	镍钛/锡银基复合材料	352
7.3	镍钛合金与陶瓷的复合材料	353
7.3.1	碳化钛/镍钛复合材料	354
7.3.2	钛酸铅/镍钛复合材料	362
7.4	镍钛合金与聚合物的复合材料	363
7.4.1	镍钛/碳纤维增强复合材料	363
7.4.2	镍钛/环氧树脂复合材料	371
7.5	镍钛合金与水泥的复合材料	381
7.5.1	镍钛/水泥复合材料的制备	382
7.5.2	镍钛/水泥复合材料的相变行为	383
	参考文献	385
第8章	镍钛合金驱动器	389
8.1	镍钛合金弹簧驱动器	390
8.1.1	镍钛合金弹簧元件	390
8.1.2	镍钛合金弹簧驱动器	395
8.2	镍钛合金热驱动器	404
8.3	镍钛合金电驱动器	405
8.4	镍钛合金驱动器的建模与控制	410
8.4.1	镍钛合金驱动器的建模	410
8.4.2	镍钛合金驱动器的控制	412
	参考文献	415
第9章	镍钛合金的工程应用	418
9.1	镍钛合金在汽车工业的应用	418
9.1.1	汽车用驱动器	418

9.1.2	减震降噪用垫圈	426
9.1.3	燃油喷射器高压回路密封器	427
9.1.4	其他方面的应用	429
9.2	镍钛合金在列车中的应用	430
9.3	镍钛合金在土木工程中的应用	432
9.3.1	桥梁	433
9.3.2	建筑	435
9.4	镍钛合金在航空航天工业的应用	439
9.4.1	星用解锁机构和锁紧系统	439
9.4.2	易断缺口螺栓释放机构	440
9.4.3	空间桁架组装结构中的应用	443
9.4.4	固定翼飞行器方面的应用	447
9.4.5	可展开天线	449
9.5	镍钛合金在能源工业的应用	450
9.5.1	热机上的应用	450
9.5.2	原子能方面的应用	455
9.5.3	太阳能方面的应用	458
9.5.4	石油工业的应用	460
9.6	镍钛合金在电子电气工业的应用	464
9.6.1	连接器和紧固件方面	464
9.6.2	风向与温度调节方面	469
9.6.3	安全系统	471
9.7	镍钛合金在矿业工业的应用	473
9.8	镍钛合金在机械工业的应用	475
9.8.1	阻汽排水装置	475
9.8.2	连接与紧固件	475
9.8.3	自动组装结构件	476
	参考文献	476

第 1 章 镍钛形状记忆合金与热弹性马氏体相变

1.1 引 言

近等原子比成分的 NiTi 合金具有优异的形状记忆效应,是数十种已知形状记忆合金中性能最好、应用最广泛的一种。形状记忆效应指某些金属材料经适当变形后形状回复的特殊性能。有关这一现象的简单描述如下:合金在外加应力的作用下产生残余变形,将其加热到一定温度后,该合金会自动回复其原始形状及尺寸。在形状回复过程中,合金产生应力,对外界做功。依据不同的情况,形状回复还可在卸载过程中发生,这一现象被称为伪弹性或超弹性。图 1-1 给出了合金中形状记忆效应和超弹性的示意图。迄今已发现数十种合金材料具有形状记忆效应,此类合金材料统称为形状记忆合金。得益于其独特的形状回复、自驱动及对外做功的特点,形状记忆合金在众多的新型技术中获得应用,如传感器、驱动器、医疗器械、自动控制与智能结构等。

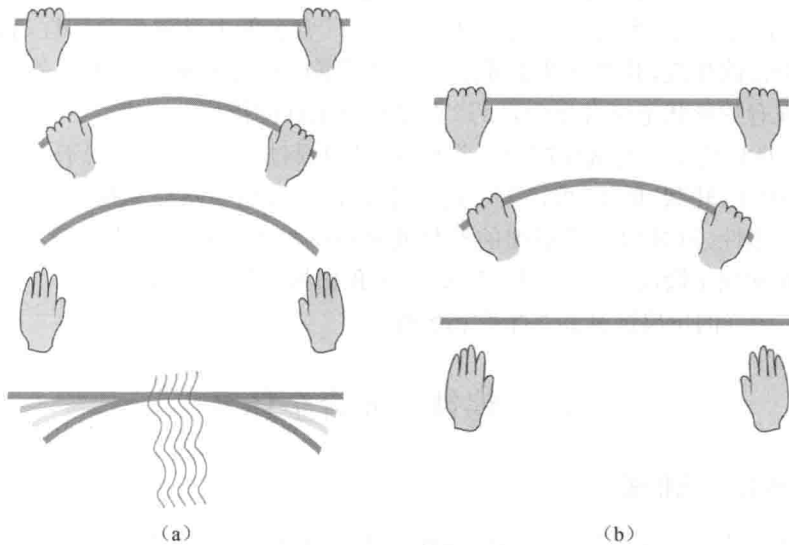


图 1-1 合金中形状记忆效应与超弹性的示意图
(a)形状记忆效应;(b)超弹性

早在 1951 年,Chang 与 Read 在 Au-47.5% * Cd 合金中观察到了形状记忆效应^[1],其后 Burkart 与 Read^[2]以及 Basinski 与 Christian^[3]也在 InTl 合金中观察到同样现象。然而,这些早期观察并未引起人们的足够重视。直到 1963 年,美国海军军械实验室的 Buehler 等在近等原子比的 NiTi 合金中发现了形状记忆效应^[4],这一现象才被确认为某些特定合金材料的内在属性。相对于早期的 AuCd 和 InTl 合金,近等原子比的 NiTi 合金具有更接近普通合金的化学组成、优良的机械强度、良好的加工性能、优异的抗腐蚀能力、完美的形状记忆效应以及适合大范围工程应用的成本。因此,NiTi 合金立即引起研究者的广泛兴趣。在随后的 30 年中,研究者发现了大量形状记忆合金体系,如 CuZnAl^[5~7]、CuAlNi^[8~10]。经过长期研究,目前对材料形状记忆效应及相关行为已经有了充分了解,如单程记忆效应^[11~14]、双程记忆效应^[15~18]、超弹性^[19~22]等,对形状记忆效应基本原理的理论研究也取得了极大进展,如马氏体相变晶体学^[11,23~27]及热力学^[28~32]等。

近 20 年来,在基础研究渐趋完善的基础上,形状记忆合金的应用研究也获得了长足的进展。据统计,迄今已发现五十多种合金体系具有不同特性的形状记忆效应,注册专利已达到上万个。在已知的形状记忆合金体系中,近等原子比 NiTi 合金获得了最广泛的应用,这主要是因为该合金具有如下特性:

(1) 优良形状记忆效应与超弹性。普通工程用多晶 NiTi 合金的形状可回复拉伸应变高达 8%,在此形变范围内形状回复率高达 100%,并且循环稳定性较好。其形状记忆性能指标可在一定范围内通过热处理及合金化调整。

(2) 良好的力学性能。近等原子比的 NiTi 合金的力学强度及韧性与低-中碳钢的同类性能相近,其力学性能可在很大的范围内通过金属热冷加工及热处理控制。在现有的形状记忆合金中,NiTi 合金具有最佳的抗疲劳特性。

(3) 良好的加工与成型能力。常见的金属材料加工手段均适用于 NiTi 合金,如铸造、锻压、轧制、挤压、焊接等。近等原子比 NiTi 合金本质晶粒度细小,具有很好的加工塑性,可被加工成很细的丝材或薄板($<100\mu\text{m}$)。此外,NiTi 合金还可以通过非常规手段制备,如薄膜、微米管、多孔材料及复合材料等。

(4) 优良的抗腐蚀性能与生物相容性。

1.2 镍钛二元合金体系

1.2.1 镍钛二元相图

钛和镍形成一个包括三个金属间化合物的复杂二元合金体系。图 1-2 所示为

* 无特殊说明时,均指原子分数。

NiTi 二元合金体系的最新相图。该相图首先由 Honma 等在 1979 年提出^[33,34], 经 Otsuka 和 Ren 在 1999 年加以修改^[35,36]。此前的近五十年里, 对该相图的细节存在不少争议, 其中最主要的是 NiTi 相在 630℃ 以下共析分解为 Ti_2Ni 与 $TiNi_3$ 。这一反应最初由 Duwez 和 Taylor 提出^[37,38], 在相图中由一条连接 Ti_2Ni 和 $TiNi_3$ 相的水平虚线表示, 然而大量的实验证实这个转变不存在。Nishida 等通过系统的实验结果证实过去所认为的共析分解实际上是 $TiNi$ 相对 Ni 的有限脱溶^[39], 而 $TiNi$ 相以近等原子比成分在 630℃ 以下稳定存在。由 Otsuka 和 Ren 提出, 这条虚线已被删除^[40], 如图 1-2 所示。Otsuka 和 Ren 进行的另一个修正是取消了在 1090℃ $TiNi$ 相的有序-无序转变^[41], 如图 1-2 中虚线所示, 该转变最初由 Honma 等提出^[33]。至此, 对 NiTi 二元合金相图的争议基本结束。

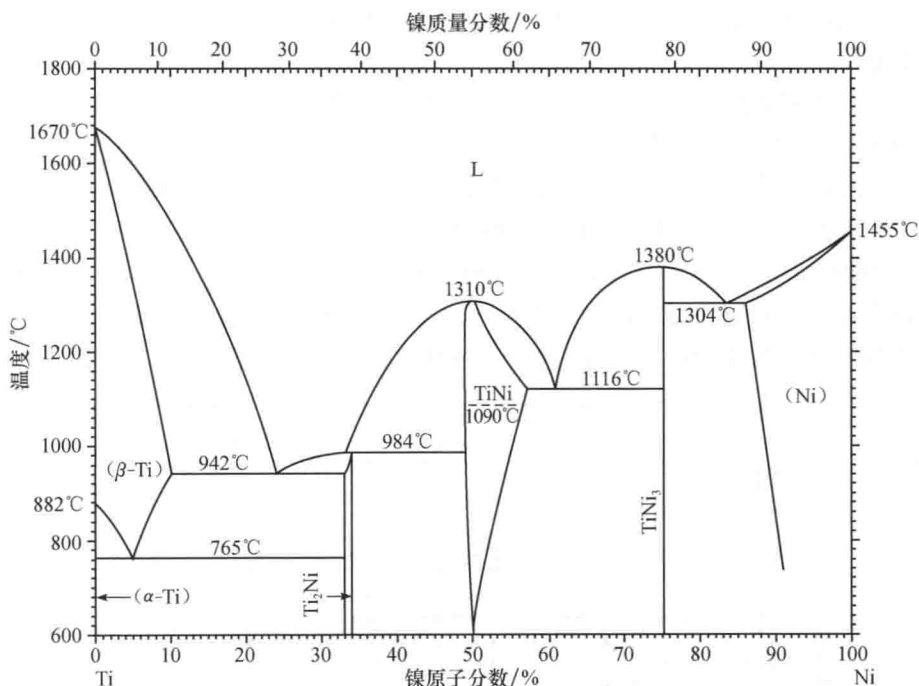


图 1-2 NiTi 二元合金相图

NiTi 二元合金体系含有三个金属间化合物: Ti_2Ni 、 $TiNi_3$ 和 $TiNi$ 。 Ti_2Ni 相是立方结构, 属 $Fd\bar{3}m$ 空间群, 晶格常数为 1.132nm, 晶胞中含有 96 个原子^[40,42]。 $TiNi_3$ 相是 DO_{24} 型六方结构, 晶格常数为 $a=0.51010nm$, $c=0.83607nm$ ^[43]。

NiTi 合金的形状记忆效应由 $TiNi$ 相实现。 $TiNi$ 相是 $B2(CsCl)$ 结构, 室温晶格常数为 0.3015nm^[44]。 $B2$ 相成分在等原子比附近有一定扩展, 因而更具固溶体合金的特性, 在文献中常被表示为 $TiNi$ 或 $Ti-Ni$ 。 $B2$ 相对 Ni 有明显的过固溶度, 对 Ti