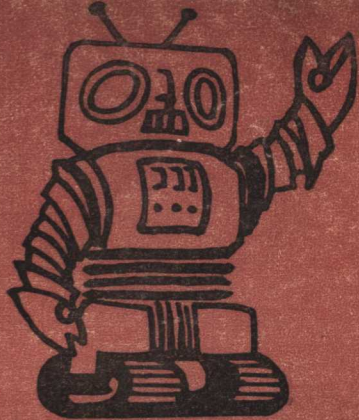


杨大智 张连生 王凤庭 编著



# 形状记忆合金



5.59  
27

大连工学院出版社

# 形状记忆合金

杨大智 张连生 王凤庭 编著

大连工学院出版社

1 9 8 8

## 内 容 提 要

“金属具有记忆”，乍听起来令人不可思议。然而，人们确已研制出了具有记忆特性的金属，并广泛地应用到仪器仪表、工业控制、能源、航空航天、医疗、生物工程及机器人等各个领域。

本书是一本科技普及读物。深入浅出地介绍了形状记忆合金的原理、应用和有关性能。本书还介绍了高分子材料的记忆效应。

本书可作为初、中级科研人员和材料专业的大专学生以及热心发明创造者的科技普及读物。

## 形状记忆合金

Xingzhuang Jiyi Hejin

杨大智 张连生 王凤庭 编著

---

大连工学院出版社出版发行 (大连市甘井子区凌水河)  
新金县印刷厂印刷

---

开本：787×1092 1/32 印张：3 $\frac{7}{8}$  字数：80千字

1988年6月第1版 1988年6月第1次印刷

印数：0001—5000册

---

责任编辑：杨 泳 封面设计：史正则

责任校对：赵 静

---

ISBN 7-5611-0032-9/TG·2

定价：0.77元

## 前 言

形状记忆合金是一种兼有感知和驱动功能的新型材料。由于它的奇异性能，现已应用到仪器仪表、电器、自动控制、汽车、航空航天、医疗、生物工程及机器人等各个领域，并有着广泛应用前景，因此，越来越多的人希望了解它，应用它。形状记忆合金是一种新颖的功能材料，对它的基本原理、应用和设计，人们都很陌生，很想了解这方面的基本知识。而目前国内又缺少系统介绍这方面知识的读物。为满足这一需要，我们把在科研工作中所收集到的国内外有关资料以及我们的科研成果编写成这本小册子，奉献给读者。

本书是一本科技普及读物，编者希望通过深入浅出地介绍形状记忆合金的原理、应用和有关性能，使阅读本书的读者对形状记忆合金有较全面的了解并产生兴趣，更望本书能启迪读者的创造发明的热情。

由于编者水平所限，加之缺乏编写普及读物的经验，本书的缺点和错误在所难免，恳求读者批评指正。

本书在编写过程中，得到大连工学院“形状记忆合金研究组”许多同志的帮助，他们为收集资料作了大量工作，编者在此表示谢意。

编 者

一九八七年八月

# 目 录

|                               |    |
|-------------------------------|----|
| 一、概论                          | 1  |
| 二、热弹性马氏体相变特征                  | 4  |
| 三、形状记忆效应基本原理                  | 7  |
| 四、形状记忆合金的晶体结构                 | 12 |
| 五、形状记忆合金的实例                   | 20 |
| 六、Ni-Ti 与 Cu-Zn-Al 记忆合金的熔炼与成材 | 24 |
| 七、形状记忆合金的力学性能                 | 31 |
| 八、形状记忆效应与相变伪弹性(超弹性)           | 37 |
| 九、形状记忆合金的阻尼                   | 45 |
| 十、形状记忆合金的热-机械特性               | 49 |
| 十一、形状记忆合金的产品设计                | 52 |
| 十二、热弹性马氏体转变的特征温度              | 63 |
| 十三、双程形状记忆(TWSM)合金的训练          | 69 |
| 十四、高分子材料的形状记忆效应               | 73 |
| 十五、形状记忆合金的应用                  | 86 |

## 一、概 论

“金属具有记忆”，乍听起来让人不可思议，然而人们确已研制出了具有记忆特性的金属。把它做成花、鸟、鱼、虫各种造型，只要浸入哪怕不太热的水中，一瞬间，花开放，鸟展翅，鱼摆尾，虫蠕动，栩栩如生，真如魔术般使人惊叹。当今，具有这种奇妙特性的金属已开始广泛地应用到仪器仪表、工业控制、能源、航空航天、医疗、生物工程及机器人〔9〕等各个领域，开发出全新的产品。

某些具有热弹性马氏体相变的合金材料，处于马氏体状态时，进行一定限度的变形或变形诱发马氏体后，在随后的加热过程中，当超过马氏体相消失的温度时，材料就能完全恢复到变形前的形状和体积，这种现象称为“形状记忆效应 (Shape Memory Effect)”，简称SME。具有这种效应的合金称为形状记忆合金(Shape Memory Alloy)，简称SMA。一般金属材料，去掉外力后能恢复到原来形状者仅限于0.5%以下的应变量，超过弹性限时，由于位错等晶格缺陷，产生不可逆的塑性变形，形状就将永远不再复原。SMA的应变量可高达百分之几甚至百分之二十，卸除应力后，仍能恢复原来的形状。这种远远超出弹性极限的变形仍能复原的现象称为超弹性。它是SMA的又一重要特性。SMA在受热后，既可伸长，又可缩短，完全打破了“热胀冷缩”的常

规。

形状记忆效应最早是于1932年由美国的A. Olander<sup>[1]</sup>在研究Au-Cd合金中发现的,他观察到了马氏体随温度的升降而消长的现象。到1938年美国哈佛大学的A. B. Greninger和麻省理工学院的V. G. Mooradian<sup>[2]</sup>发现了Cu-Sn、Cu-Zn合金在马氏体相变中的类胶皮特征。这实际是一种与SME相关的现象,但未引起广泛注意。随后,直到1938年,苏联的G. V. Kurdjumov等<sup>[3]</sup>对Cu-14.7Al-(1.0~1.5)%Ni和Cu-25%Sn合金的马氏体热弹性转变进行了研究,从热力学角度讨论了可逆转变的热弹性马氏体。1951年美国哥伦比亚大学的L. C. Chang和T. A. Read<sup>[4]</sup>在Au-Cd合金中最早观察形状记忆效应。他们把Au-Cd合金经高温长期退火,发现在随后冷却时,呈现马氏体的单相界面转变现象,逆转变时回复母相,再冷却时又回复成马氏体,反复循环,都是如此。1953年, M. W. Burkart和T. A. Read<sup>[5]</sup>在In-Tl合金中也观察到了SME现象。但到六十年代初, SME也还只看作是一种现象,没有得到人们的重视。直到1962年,美国海军军械研究所的W. J. Burhler等<sup>[6]</sup>在Ti-Ni合金中发现了SME后,才引起了人们的注意,开创了形状记忆效应广泛应用的新阶段。Ti-Ni合金的形状记忆效应完全是偶然发现的。原来这种合金是作为对温度敏感的振动衰减合金加以研究的。1962年,美国在讨论该项研究费用分配时,某一成员用手将这种材料制成的细丝的一端弯曲,然后在顺便点燃雪茄时,偶然发现靠近火柴火焰部分的细丝伸直了。当时把这种原子百分数各半的镍钛合金称为Nitinol (Nickel-Titanium Navy

Ordinal Laboratory) 合金。现在 Nitinol 一词是那些接近等原子比的 Ti-Ni 合金的总称。到七十年代初, 又在 Cu-Al (1970年), Cu-Zn (1971年), Co-Ni (1971年), 甚至在不锈钢 [7] 中都发现马氏体相变中的 SME 现象, 受到工业界的重视。至今, 已发现具有形状记忆效应的合金至少有:

(1) Ti-Ni, Ti-Nb, TiNi-X (Fe, Cu);

(2) Au-Cd, Au-Cu-Zn;

(3) Cu-Zn, Cu-Zn-Al, Cu-Zn-Sn,

Cu-Zn-Ni, Cu-Zn-Si, Cu-Zn-Ga, Cu-Pb-Zn,  
Cu-Al, Cu-Al-Ni, Cu-Al-Mn, Cu-Al-Si;

(4) Ag-Cd, Ag-Zn-Cd, Ag-Zn;

(5) Ni-Al, Ni-Al-Co, Ni-Al-Ga,

Ni-Al-Ti;

(6) Co, Co-Ni;

(7) Fe-Ni, Fe-Ni-Co-Ti, Fe-Mn, Fe-Mn-C,

304型不锈钢和 Fe-Pt 等。

其中应用较为普遍的是 Nitinol 和 Cu-Zn-Al 合金, 前者抗蚀性好, 适用于人体植入, 生物、航天及原子能工程; 后者价格低廉, 仅为前者的十分之一, 可用于各种工业领域。

形状记忆合金兼有温度传感器及执行元件两种功能, 有着广阔的应用前景, 用 SMA 开发的产品, 结构简单, 可靠性和稳定性好。例如, 典型的热自动控制器的构成及其传递方式是 [8] 温度传感器 → 集成电路 → 继电器 → 马达。现在利用一只小小的 SMA 弹簧便可取而代之。国外市场已出现一种装有



SMA 弹簧的全自动干燥保险柜，一只记忆合金弹簧担负了保险柜老式自动开闭装置用的一套机电控制系统，大大简化了设备，降低了成本。

形状记忆效应是靠材料的热弹性马氏体相变而产生，它已成为马氏体相变领域中占据首要地位的研究课题，并开辟了马氏体应用研究的新领域。

## 二、热弹性马氏体相变特征 [10,11]

图1 表明了形状记忆与相变的关系。母相受力生成马氏体并伴生形变，或先淬火得马氏体，然后使马氏体发生塑性变形。改变了形状的试样经加热超过逆转变开始点  $A_1$  时，马氏体又逐渐逆变到母相原来状态；温度升到逆转变终了点  $A_2$  时，马氏体完全消失，试样也就完全回复到原来的形状，但是具有热弹性马氏体相变的材料并不都具有形状记忆效应。下面，我们从具有记忆效应的热弹性马氏体相变的特征予以讨论。

设  $\Delta G_{P \rightarrow M}^0$  为母相转变为马氏体时的化学自由能差，对一定成分的合金，它是温度的函数，不存在外力时，这就是相变 ( $P \rightarrow M$ ) 驱动力。设相变阻力以  $\Delta G_{P \rightarrow M}^*$  代表，则

$$\Delta G_{P \rightarrow M}^* = \sigma_i \varepsilon_M + \gamma_M A + \xi \varepsilon_M$$

式中  $\varepsilon_M$  为相变带来的应变； $\sigma_i$  为应变和外力共同造成的内应力； $\gamma_M$  为单位界面上的界面能； $A$  为单位母相体积中产生的相界面面积； $\xi$  是在相变中单位应变释放的能量（造成不可逆缺陷，克服摩擦）。显然，在不加外力的情况下的热弹性平衡条件为：

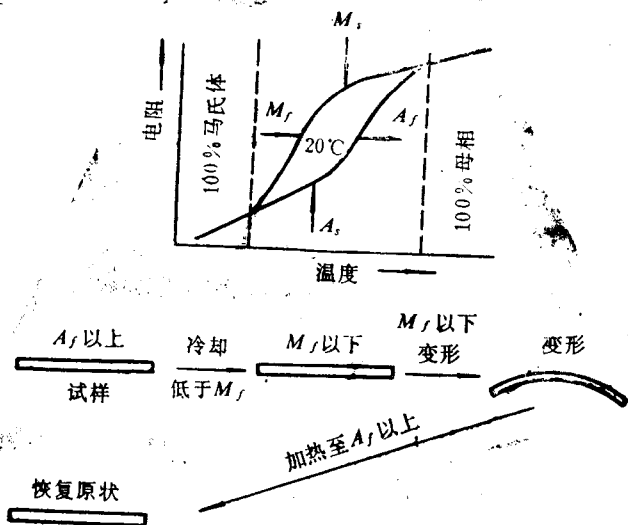


图 1 形状记忆效应示意图<sup>⊖</sup>

$$|\Delta G_T^{P \rightarrow M}| = |\sigma_t \varepsilon_M + \gamma_M A + \xi \varepsilon_M|$$

由于  $\frac{\partial \Delta G_T^{P \rightarrow M}}{\partial T} < 0$ ，当温度下降时， $\Delta G_T^{P \rightarrow M}$  增大，而相变阻力  $\Delta G_{nc}^{P \rightarrow M}$  变化较小，马氏体转变可能出现下列情况：

(1) 当  $T < M_s$

$$\text{并} |\Delta G_T^{P \rightarrow M}| = |\Delta G_{nc}^{P \rightarrow M}|$$

..... (1)

时，马氏体长大未遇到任何障碍之前，能量即达到平衡，长大可能停止。升高温度，马氏体将收缩，甚至消失。

<sup>⊖</sup>通常，称冷却时马氏体转变的开始温度为  $M_s$ ；马氏体转变的终了温度为  $M_f$ ；加热时，马氏体逆转变的开始温度为  $A_s$ ；马氏体逆转变的终了温度为  $A_f$ 。

(2) 当  $T < M$ ,

$$\text{并 } |\Delta G_T^{M \rightarrow P}| > |\sigma_i \varepsilon_M + \gamma_M A + \xi \varepsilon_M| \quad \dots\dots\dots (2)$$

时, 将进行爆发转变, 直至马氏体遇到障碍而停止长大。

$$(3) \text{ 当 } |\Delta G_T^{P \rightarrow M}| < |\sigma_i \varepsilon_M + \gamma_M A + \xi \varepsilon_M|$$

$$\dots\dots\dots (3)$$

时, 将进行逆转变。

相变中存在外力  $\sigma_i$  时, 相变驱动力为:

$\Delta G_T^{M \rightarrow P} + \sigma_i \varepsilon_M$ , 逆向转变不一定完全恢复试样原形。设逆相变时造成的形状恢复分数以  $R(T, \sigma_i)$  表示, 则

$$R(T, \sigma_i) = \frac{\sigma_i \varepsilon_M + \gamma_M A}{\sigma_i \varepsilon_M + \gamma_M A + \xi \varepsilon_M} \quad \dots\dots\dots (4)$$

当所有相变驱动力全部被马氏体储存, 即  $\xi = 0$  时, 则  $R = 1$ , 表示形状变化完全可逆。在逆转变时, 马氏体内储存的弹性能将作为形状回复的驱动力。当  $\Delta G_T^{P \rightarrow M} + \sigma_i \varepsilon_M > |\xi \varepsilon_M|$  时 ( $\xi \varepsilon_M$  为相变和回复的阻力) 在  $A$ , 开始逆转变并进行形状回复。随温度升高,  $\Delta G_T^{M \rightarrow P}$  项增大, 而  $\xi \varepsilon_M$  变化不大, 逆转变不断进行直至  $A_f$  时, 回复完成。

若  $\xi \rightarrow 0$ ,  $R \rightarrow 1$ , 具体对材料来说就要做到: (1) 记忆材料没有不可逆缺陷; (2) 材料在变形过程中无滑移, 即变形量不能超过应力诱发或再取向马氏体的弹性极限。对于 Ni-Ti 系记忆合金, 宏观应变在 6~8% 可以得完全到恢复, 对于 Cu 基合金只能达到约 4%; (3) 基体和马氏体内部无内摩擦, 马氏体片之间无应力弛豫。实际上, 这是不可能的, 也就是说,  $R = 1$  这样的记忆材料是没有的。

当释放能量较大, 即  $\xi$  不为 0 时,  $R < 1$ , 表示相变过程部

分可逆。当 $\epsilon$ 很大,  $R \rightarrow 0$  时, 表示完全为不可逆过程, 是非弹性材料, 因而没有形状记忆效应。

### 三、形状记忆效应基本原理 [12,13,14]

上节已经谈到, 记忆合金中马氏体相变应是热弹性的, 而且马氏体内的变形应由逆转变来完全消除。为此, 记忆材料应具备下列条件:

(1) 马氏体相变是热弹性的。

(2) 马氏体的点阵不变切变为孪变; 亚结构为孪晶或层错。本节将专门讨论该条件。

(3) 母相和马氏体均属有序点阵结构, 这是左右马氏体相变可逆性的重要因素。它涉及到形状记忆合金的晶体学, 将在下节专门讨论。

如上节所说, 形状记忆效应要求相变时体积变化小, 这样才能降低应变能, 我们将通过多晶和单晶  $\text{CuZn}$  合金的实验予以说明。这些合金相变时马氏体围绕母相的一个特定位向常常形成四种自适应的变体 (Variant), 变体的惯习面以母相的该特定方向对称排列。例如惯习面  $(2, 11, 12)$   $(2, 12, 11)$   $(\bar{2}, 11, 12)$  和  $(\bar{2}, 12, 11)$  聚集在  $(01\bar{1})_p$  的周围, 如图2所示。这四种变体合称为一个马氏体片群, 形如金刚石, 如图3所示。在偏振光下观察, 每个马氏体片群有四种不同的颜色, 每一种颜色表征一个变体, 分别以A、B、C和D来表示。在通常的形状记忆合金中根据马氏体与母相的晶体学关系, 这样的片群共有六个, 形成24种马氏体变体。每个马氏体片群中的各个变体的位向不同, 因此它们有各自

的不同应变方向。每一个马氏体形成时，在周围的基体中造成了一定方向的应力场，使沿这个方向上的变体长大越来越困难。如果有另一个马氏体变体在此应力场中形成，它当然取阻力小、能量低的取向生长，使应变能降低。宏观上看，由四种变体组成的片群的总应变几乎为零，这就是马氏体相变的自适应现象。图4给出了一种记忆合金的24个变体组成的六个片群及其晶体学关系。

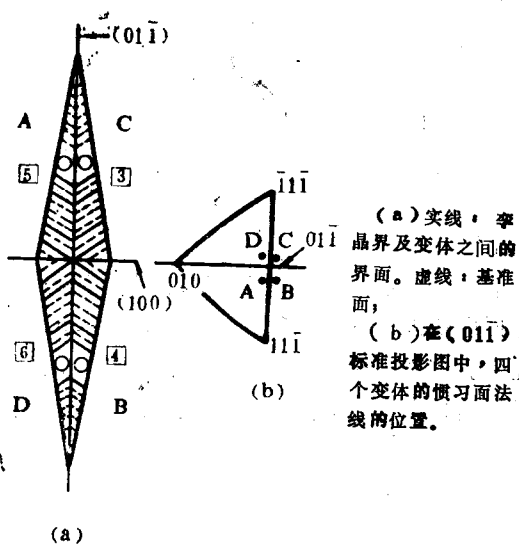


图2 马氏体片群

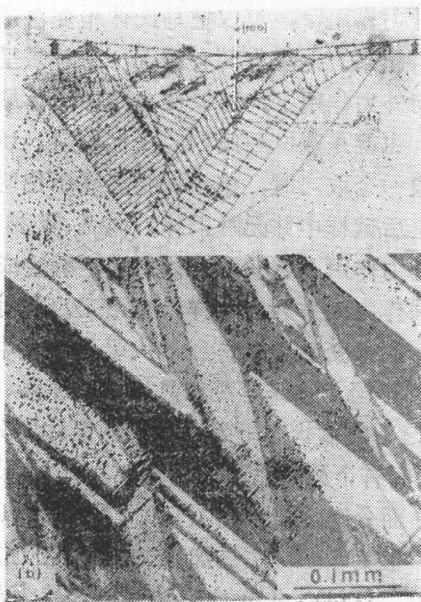


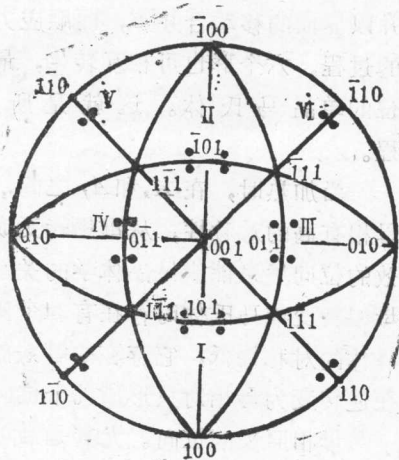
图 3 一个马氏体片

群形如金刚石

(a) 示意图;

(b) 光学显微镜照片。

图 4 自适应地形成的24个马氏体变体，惯习面绕6个 $\{110\}$ 分布，形成6个片群



形状记忆合金在外力作用下，可以把马氏体相变自适应相互抵消的变形量提供出来。这里有两种情况：一种是呈马氏体状态的试样在单向外力作用下，可以使其中马氏体顺应力的方向发生再取向，也就是造成马氏体的择优取向。当大部或全部马氏体都采取一个取向时，整个试样就显示出明显的形变。另一种是淬火后试样中并无马氏体，而是母相状态，这种试样在单向外力作用下诱发马氏体相变，所生成的马氏体都顺应力的方向作定向排列。这样，在相变的同时，整个试样也会显示出明显的形变。可见，在形状记忆合金中发生的形变与通常的滑移不同，它是孪变和晶界或相界移动的结果。这里我们只讨论马氏体状态下的变形。从晶体学分析可知A、B、C、D之间有下列关系（参看图2）：A和D、A和C互为孪晶，孪晶面分别为 $\{100\}$ 和 $\{110\}$ ，即D的 $\{100\}$ 孪晶为A；C的 $\{110\}$ 孪晶为A。现在施加拉力，假设应力方向与A的应变方向相近，这时，D、C就会以孪变形式转为A，并以界面的移动合并B，而顺应力方向贡献出变形。以同样的过程，六个群也可相互转化，最后24个变体可变成一个方位的单晶马氏体。这就是所谓的马氏体再取向过程。

当加热时，在 $A_1$ 和 $A_2$ 之间，马氏体发生逆转变。由于母相有高的对称性，从母相转变成马氏体时，显然有多种等效的位向关系能满足晶体学的关系，因此能如上所述那样，母相转变成马氏体时存在有24个变体。反过来，因为马氏体晶体的对称性低，它存在的等效晶体方向少，因此，马氏体在逆转变为母相时只形成几个位向，有时只形成一个位向——母相原来的位向。尤其是当母相为长程有序时，更是如

此。当自适应马氏体片群中不同变体存在强的力偶时，形成单一位向的母相的倾向更大，逆转变完成后，便完全恢复了原来母相的晶体，宏观变形也就完全回复。图5 示意了形状记忆效应的全过程；图6 示意母相和马氏体相中原子的迁移情况。

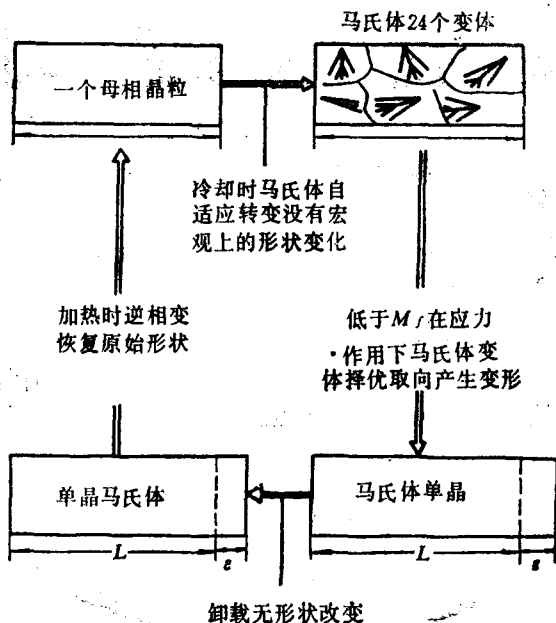


图5 形状记忆过程示意图



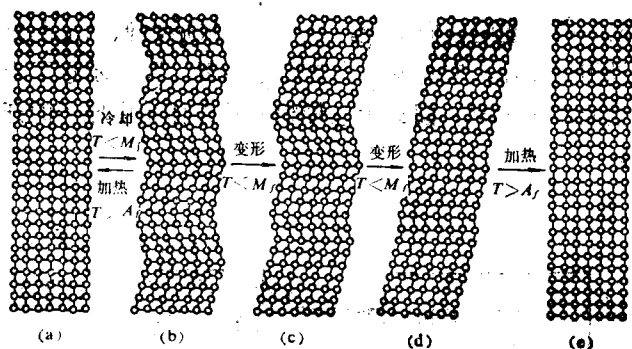


图 6 形状记忆效应的机构中原子迁移示意图

## 四、形状记忆合金的晶体结构 [15,16]

### (一) 母相的晶体结构

形状记忆合金母相的晶体结构比较简单，一般为具有较高对称性的立方点阵，并且大都是有序的。表1 列出一些形状记忆合金母相的晶体结构。

表 1 形状记忆合金母相的晶体结构

| 合金 | AgCd | AuCd | CuAlNi          | CuAuZn | CuSn            | CuZn |
|----|------|------|-----------------|--------|-----------------|------|
| 结构 | B2   | B2   | DO <sub>3</sub> |        | DO <sub>3</sub> | B2   |

| CuZnX<br>X: Si, Sn, Al | CuZnY<br>Y: Ga, Al | InTl  | NiAl | NiTi | FePt            |
|------------------------|--------------------|-------|------|------|-----------------|
| B2                     | DO <sub>3</sub>    | F·C·C | B2   | B2   | L1 <sub>2</sub> |

由表可以看出，母相的结构主要是 B2和DO<sub>3</sub>，它们都