



磁性形状记忆合金

蒋成保

北京航空航天大学

材料科学与工程学院

2010年4月22日

材料是21世纪社会发展的三大支柱之一。

智能材料是近年来提出的一类新型材料。它可以具有类似于生物体反应的机能，既有感知，又有驱动的功能，有的本身就可以构成一个智能系统，有的需要加入反馈，才能构成一个完整的智能系统。智能材料是今后新材料发展的热点之一。

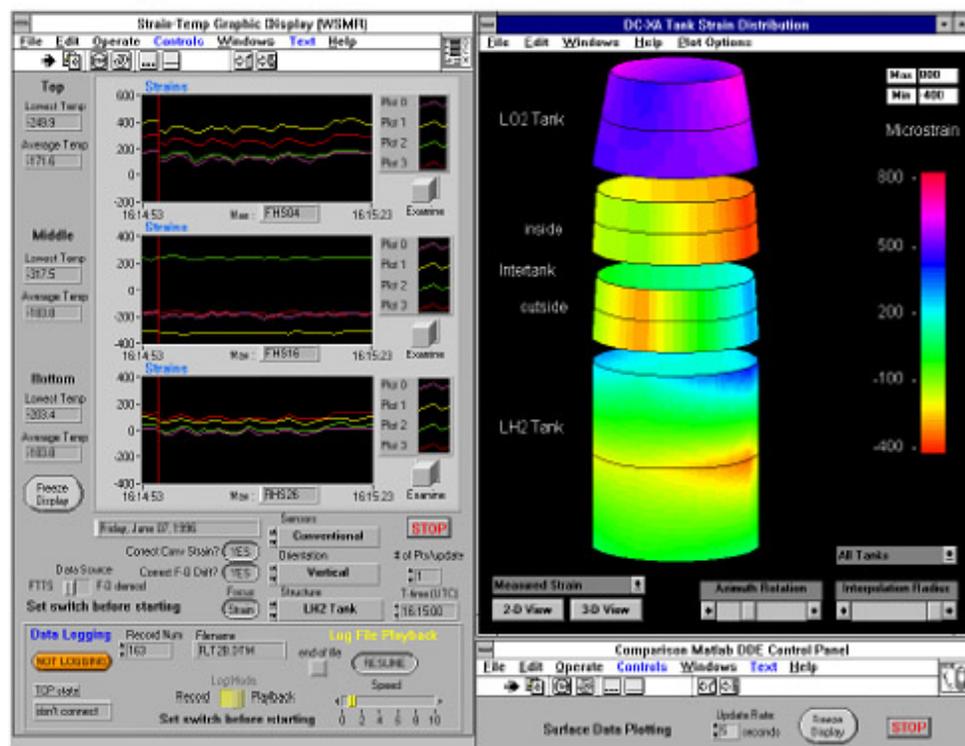
—— 《材料大辞典》



Structural Health Sensors on Composite LH₂ Tank, Intertank Structure, and LO₂ Tank



Smart Material Measuring
Strain and Temperature



Information Processing and Display
(DC-XA Flight 2 at Approx. 1 sec before lift-off, strains
due to engine firing and thermal stresses)

智能材料在航空航天飞行器安全监测中的应用



北京航空航天大学

BEIHANG UNIVERSITY



飞行器的飞行驱动结构等都依赖于智能材料的关键基础问题的解决。



➤ 桥梁以及天然气管道的事
故往往造成重大损失。



➤ 智能材料在桥梁和石油及
天然气管道的安全监测领域
将发挥重要的作用。



智能材料

➤ 形状记忆合金

Shape memory alloys, SMAs

- ◆ 温控形状记忆合金
- ◆ 磁性形状记忆合金
- ◆ 高温形状记忆合金

➤ 磁(电)致伸缩材料

➤ 压电材料

➤ 电(磁)流变体

➤ 光纤材料

➤ 智能高分子凝胶和(光敏凝胶)



报告内容

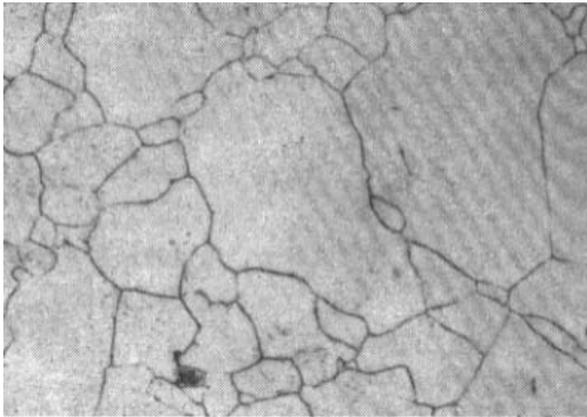
- 基本概念：马氏体和马氏体相变
- 温控形状记忆合金
- 磁性形状记忆合金
- 高温形状记忆合金



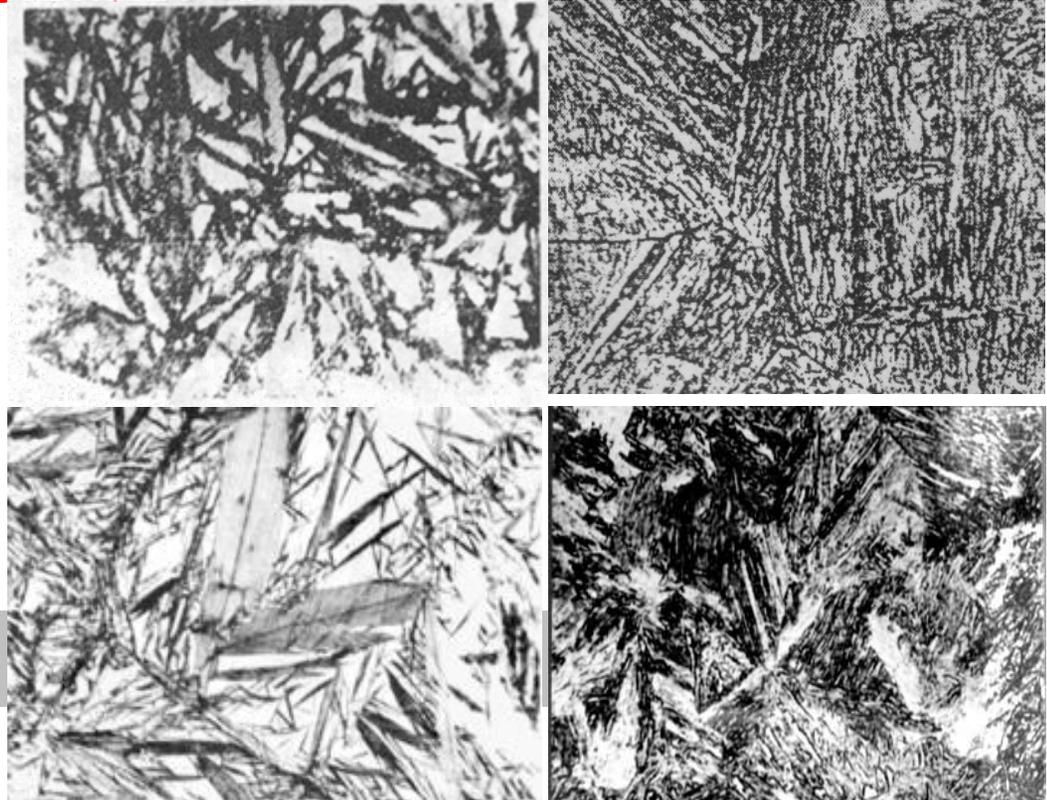
马氏体和马氏体相变是形状记忆合金的理论基础。

马氏体是材料的一种组织形态，最早出现于快速冷却（**淬火**）的钢中，为纪念德国金相先驱Adolph Martens，将这种组织命名为**马氏体（Martensite）**。

相应的，为纪念英国科学家Robert Austen，将钢在高温时呈现的组织命名为**奥氏体（Austenite）**。



钢的奥氏体组织



钢的各种马氏体组织



马氏体的起源

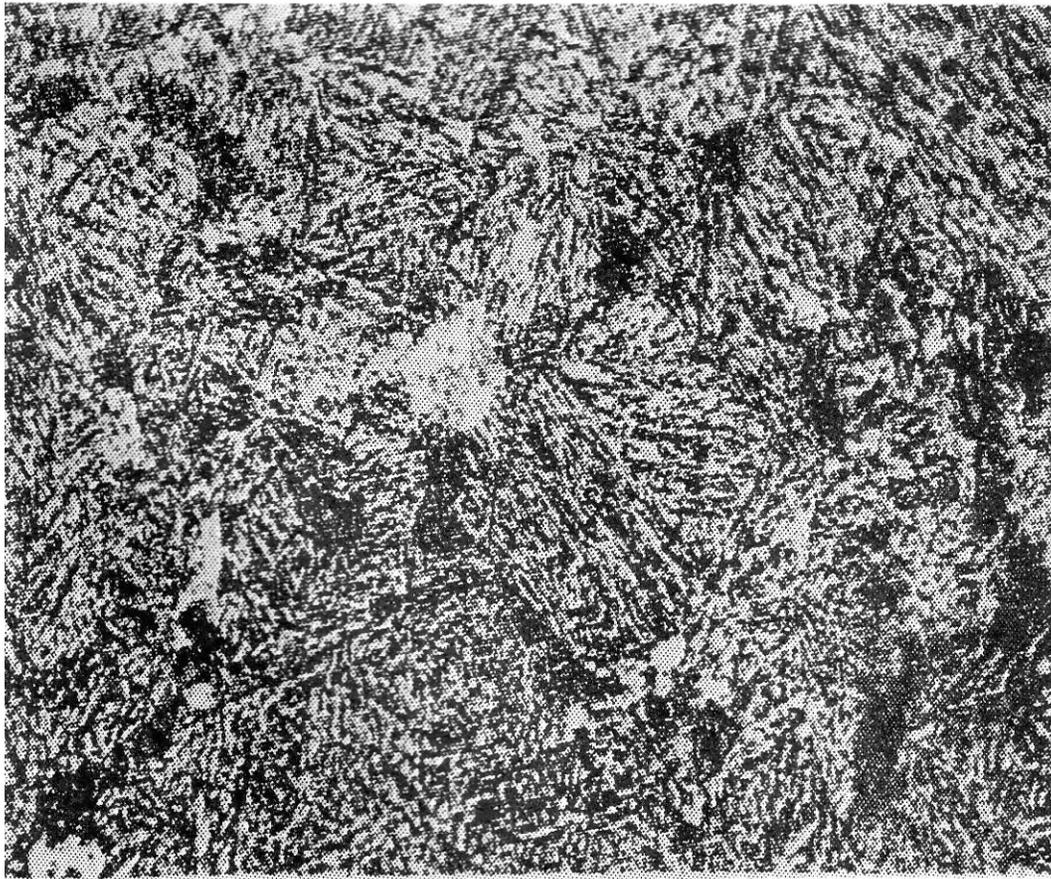
人们最初是在快速冷却（淬火）的钢中发现马氏体的。

我国早在西汉时期就已经知道，将钢淬火会使钢变硬。

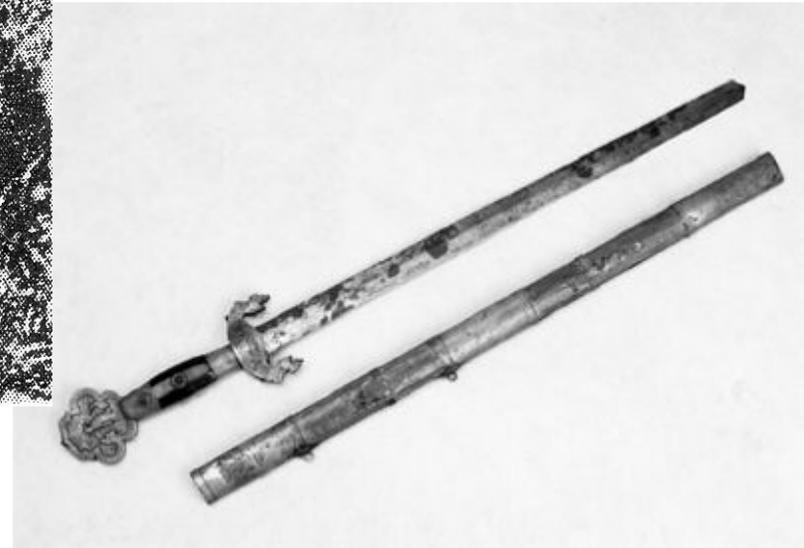
《汉书·王褒传》：“巧冶干将之补，清水淬其锋。”

许多出土的古代兵器经检验都是**马氏体组织**。





450x



辽阳三道壕出土的西汉时代钢剑的显微组织—**马氏体**

马氏体的发展历史

但是，直到19世纪，人们才知道，钢淬火后变硬是由于其内部组织结构的变化，即**马氏体相变**。

1929年，在工业纯铁中淬火（ 10^5 °C/s）得到马氏体组织。

1938年，在Cu-Zn合金中发现类似于钢中的马氏体组织。

1963年，Wolten首次提出无机非金属材料 ZrO_2 中的马氏体相变。



马氏体的发展历史

目前，以钢的淬火组织命名的马氏体概念已经扩展到纯金属、铁合金、有色合金、陶瓷、半导体、超导材料、非金属化合物、甚至高压He及结晶蛋白质中，并引发了许多奇特的物理效应。

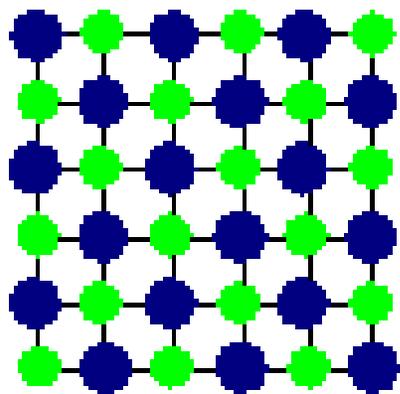
国际上组织了专门的马氏体相变会议（International Conference on Martensitic Transformation, ICOMAT）。1976年首次在日本召开。2005年在我国上海召开。



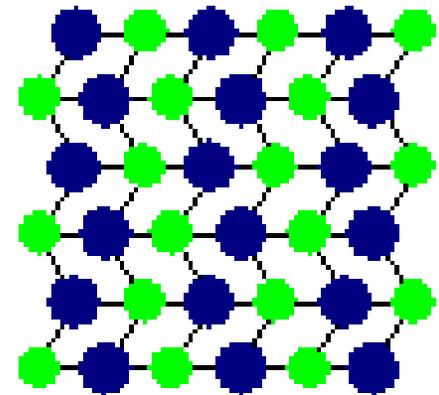
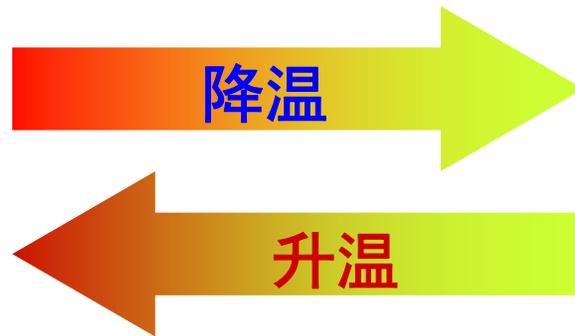
马氏体的发展历史

现在人们已经知道，**马氏体相变**是材料在温度升降过程中发生的一种固态结构转变，不需要原子扩散，仅通过原子协同切变（孪晶，twinning）即可完成。其产物叫做**马氏体**。

马氏体相变过程中只有点阵改组，没有成分变化。



奥氏体

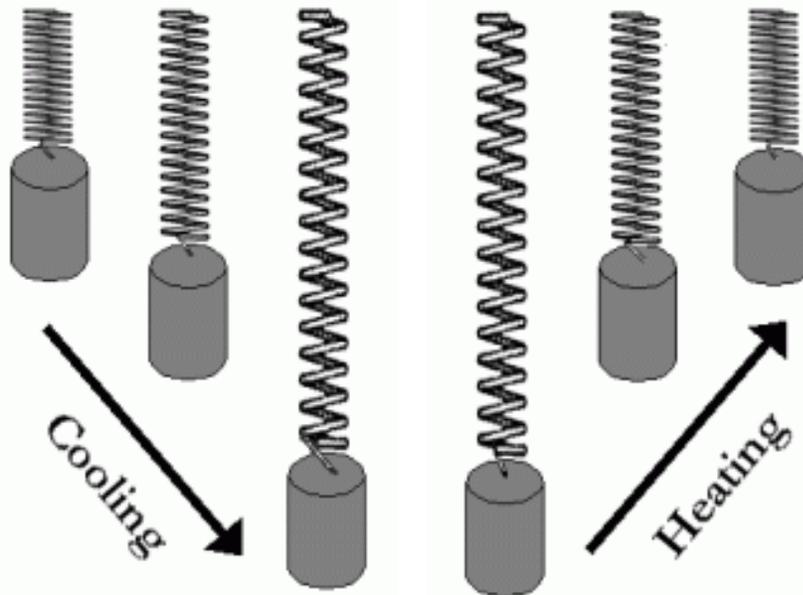


马氏体

根据热力学特征，马氏体相变可以简单分为**热弹性相变**和**非热弹性相变**。

热弹性马氏体相变的相界面随温度升降而往复移动，马氏体体积分分数随温度升降而消长。

[点击观看视频](#)

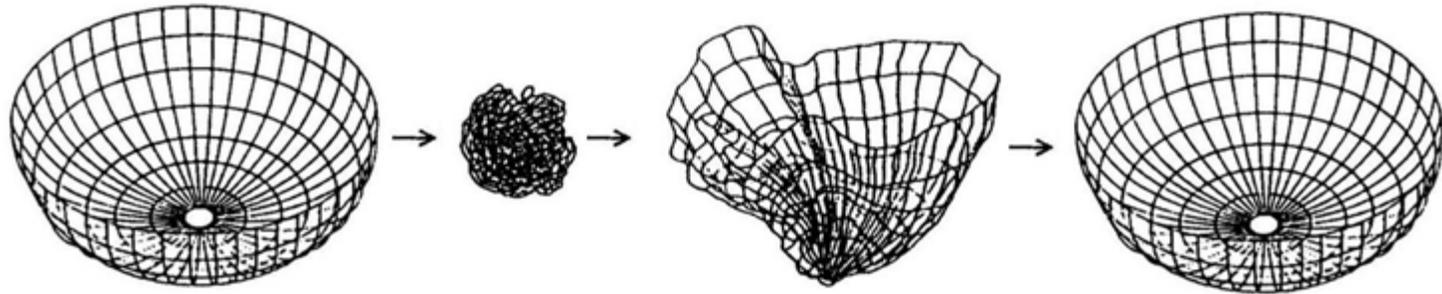


热弹性马氏体相变是形状记忆合金的理论基础。



什么叫形状记忆合金

形状记忆合金就是能记住其初始形状的金属，当这种合金变形后达到某个特定的温度时能恢复其原始形状。



形状记忆合金的发现

1932年，在Au-Cd合金中发现类橡皮效应。

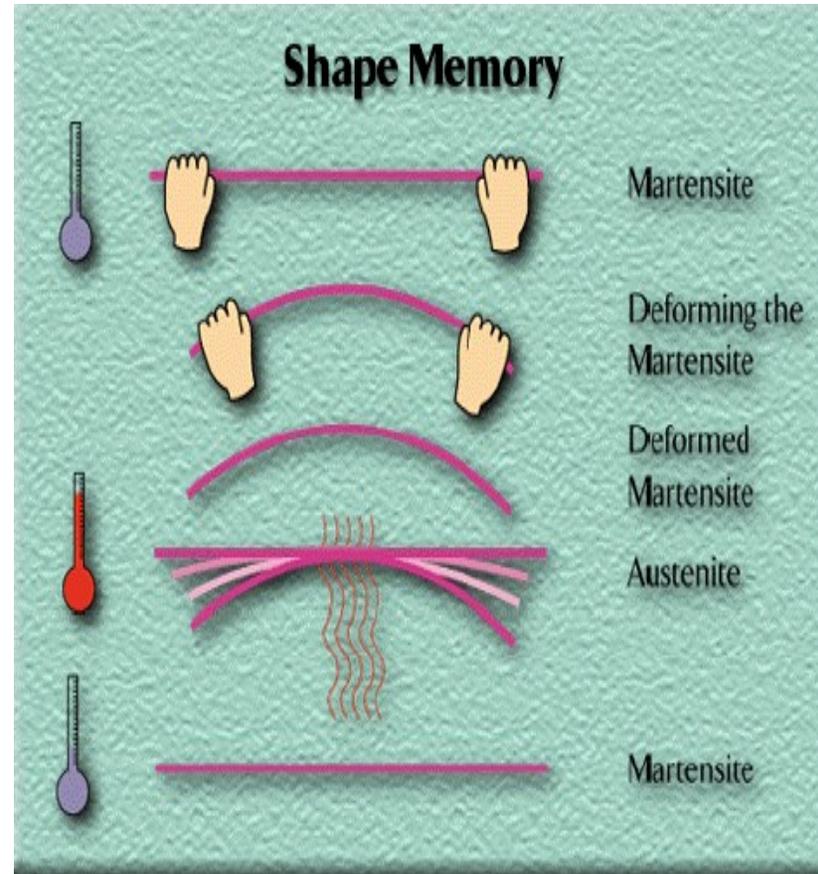
1951年，在Au-Cd中发现马氏体相变。

1953年，在In-Tl合金中首次观察到由热弹性马氏体相变引起的形状记忆效应，但是没有引起人们的重视。



形状记忆合金的发现

1963年，美国海军武器实验室的Buehler在NiTi合金中偶然发现了形状记忆效应，并将这种合金命名为Nitinol (Naval Ordnance Laboratory)。此后，在世界范围内开始了形状记忆合金及其应用研究的热潮。



形状记忆合金的种类

- (1) **温控形状记忆合金**，包括NiTi基、Cu基、Fe基合金等。其中，NiTi是目前最具有商业价值，应用最为广泛的合金系。
- (2) **磁性形状记忆合金**，包括Ni基、Co基、Fe基合金等。其中Ni₂MnGa是开发最早、已经初步得到应用的合金系。
- (3) **高温形状记忆合金**，包括NiTi基、Cu基、NiAl基合金等。



报告内容

- 基本概念：马氏体和马氏体相变
- **温控形状记忆合金**
- 磁性形状记忆合金
- 高温形状记忆合金



马氏体相变可由两种方式产生

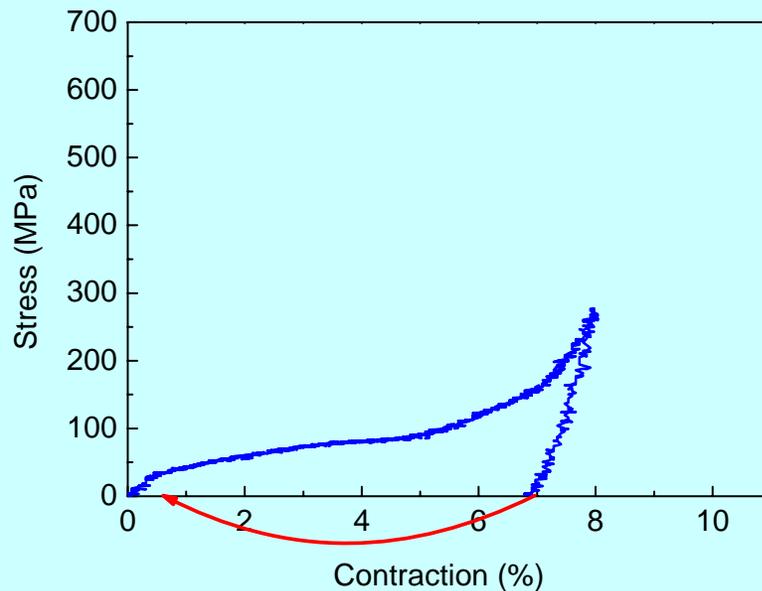
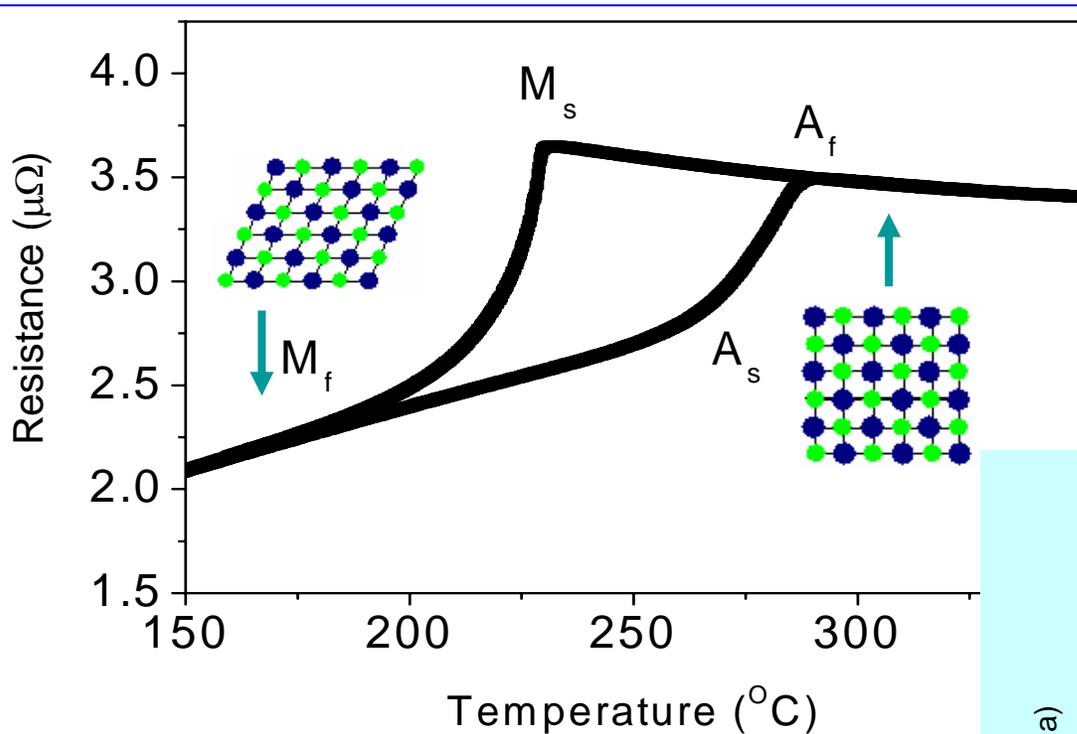
1. 降温(冷却) - 热致马氏体
2. 施加应力 - 应力诱发马氏体

形状记忆行为也对应于两种模式:

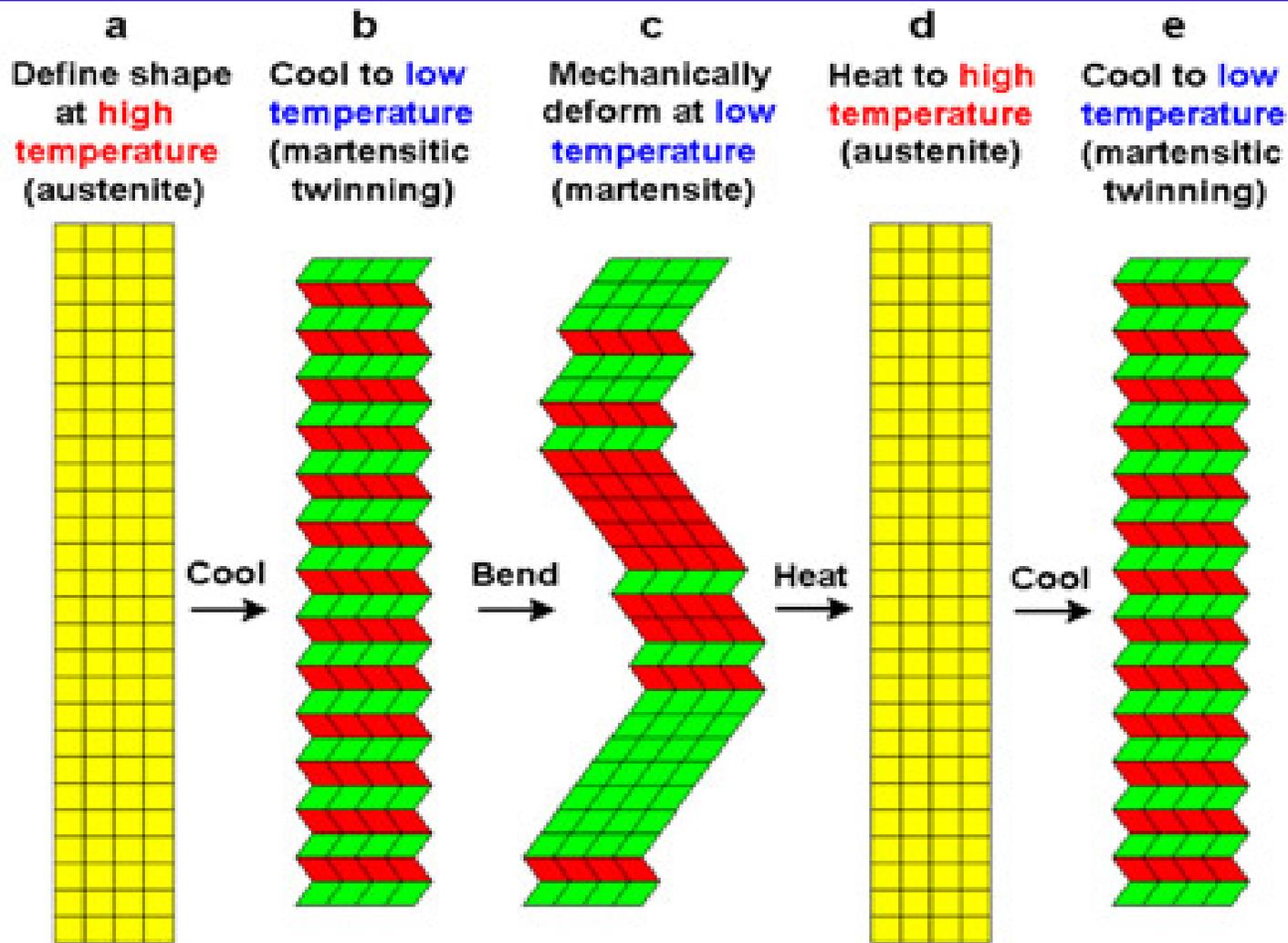
1. 形状记忆效应—温度变化—形状恢复
2. 超弹性(伪弹性) —外力—形状恢复



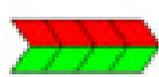
热致形状记忆效应



热致形状记忆效应示意图

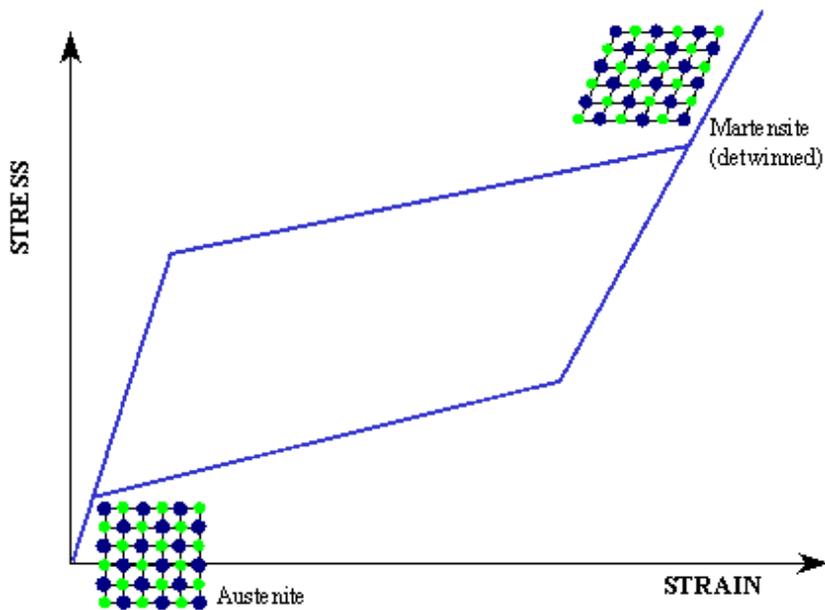


Austenite phase

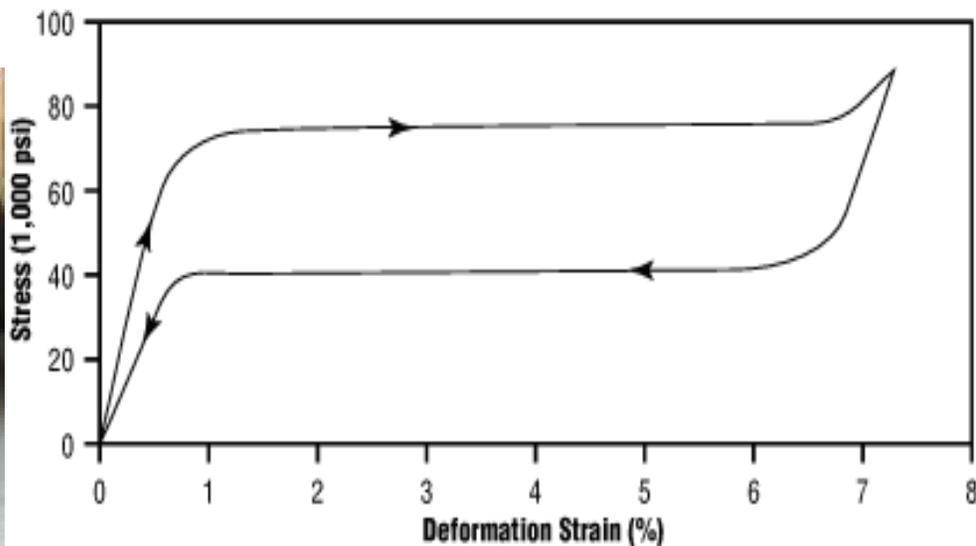
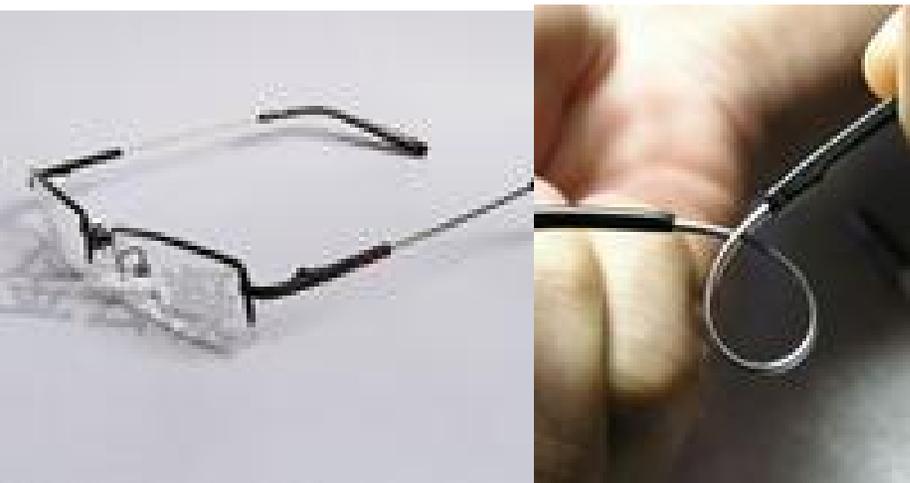


Twinned domains of martensite phase

形状记忆合金的超弹性效应



超弹性是指材料在外力作用下产生远大于其弹性极限应变量的应变，在卸载时这种应变可以自动恢复。



形状记忆合金的应用

- **NiTi基合金**，力学性能优异，比重小，塑性好，高强度，可恢复应变大，生物相容性好，耐磨损，成本高。
- **Cu-Al-Ni, Cu-Zn-Al合金**的稳定性不好，脆性(易断裂)，成本低。
- **Fe-Mn-Si合金**，力学性能和恢复应变小，马氏体相变必须由应力诱发，耐腐蚀性能不好，成本低。

在商用形状记忆合金中，由于Cu基合金和Fe基合金的综合性能远逊于NiTi基合金，因此目前广泛应用于各种领域的记忆合金主要以NiTi基合金为主。



形状记忆合金的应用

航空航天

生物医学

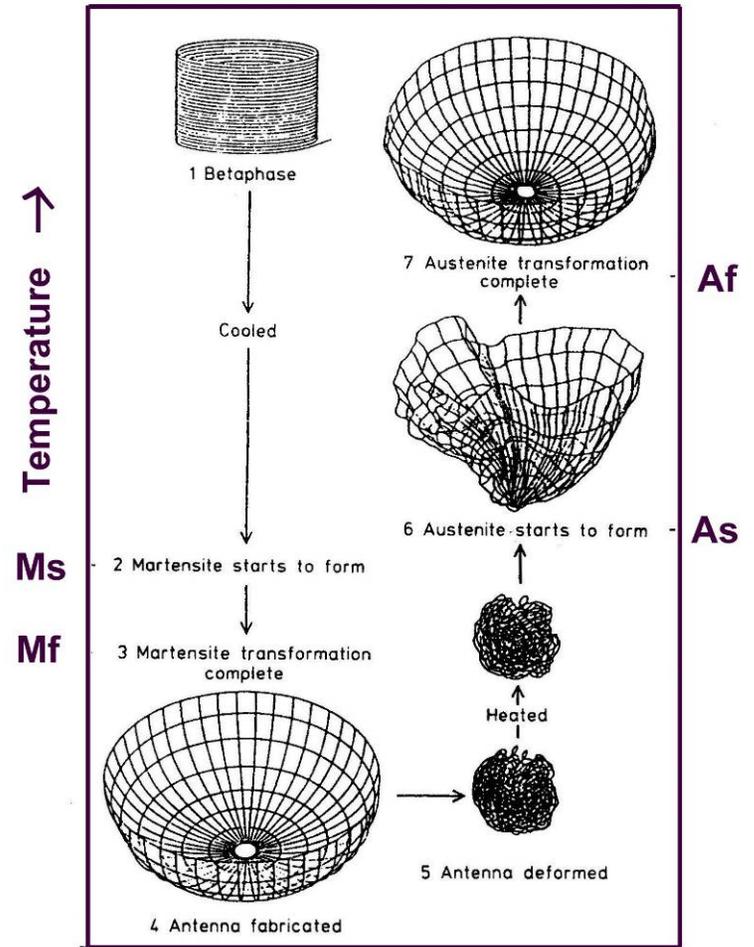
日常生活



航空航天领域的应用



卫星太阳能电池阵列展开机构



航天器智能天线



航空管路连接---最早最成功的应用范例

传统连接形式

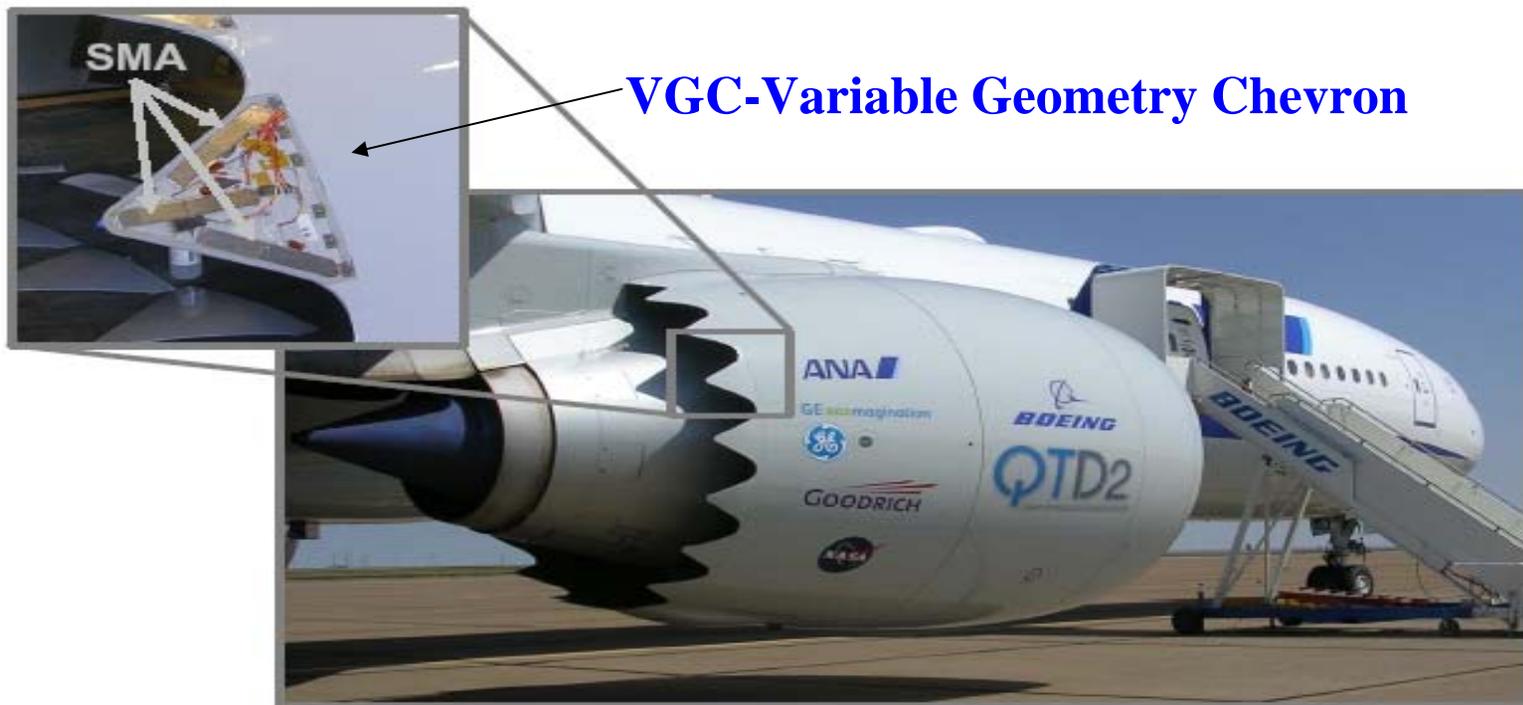


适用温度范围：55°C 至 200°C。

记忆合金连接形式



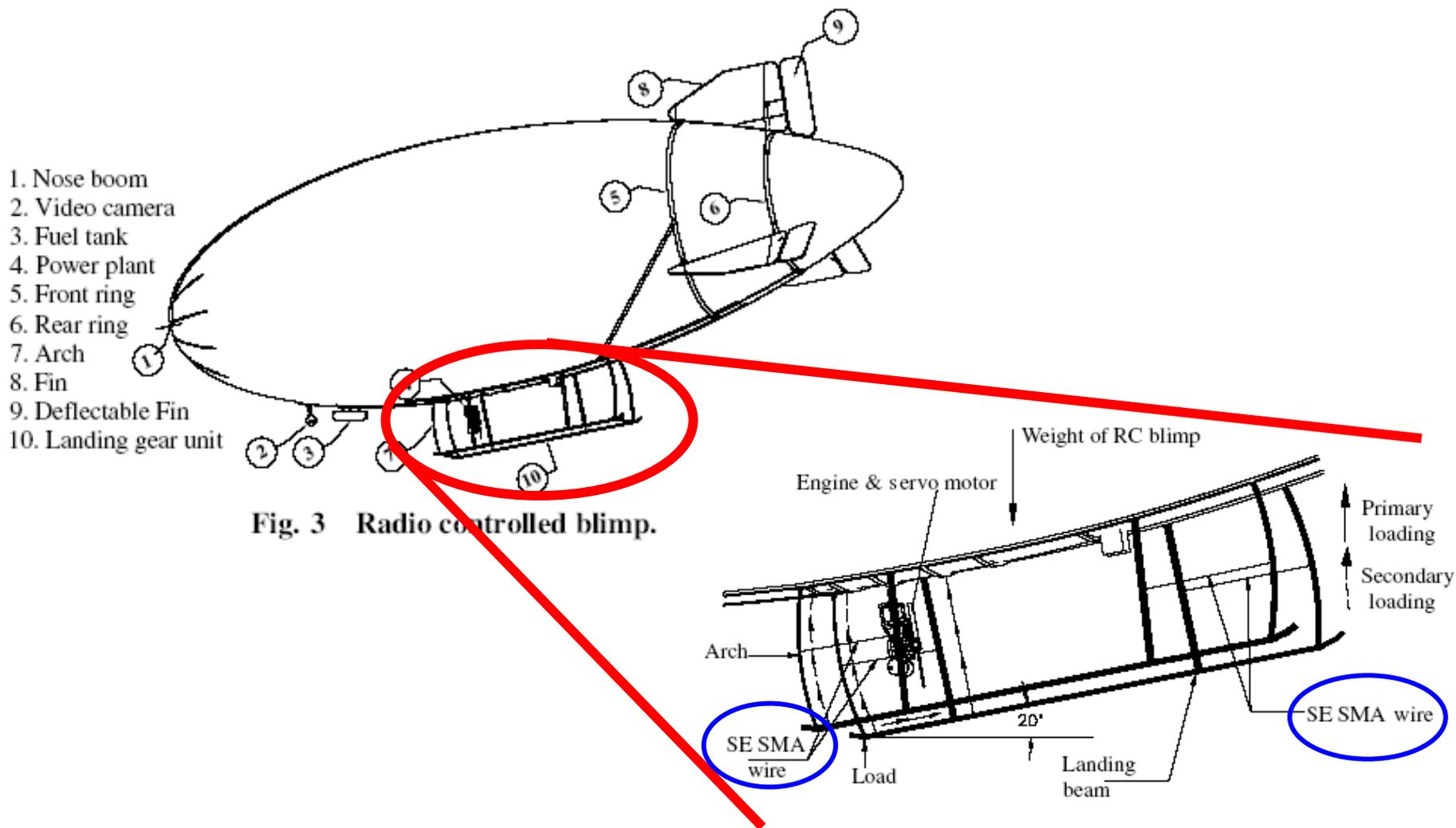
飞机机翼降噪



波音飞机机翼后缘安装的可变外形“Chevron”，
用来降低起飞和着陆时的噪音。



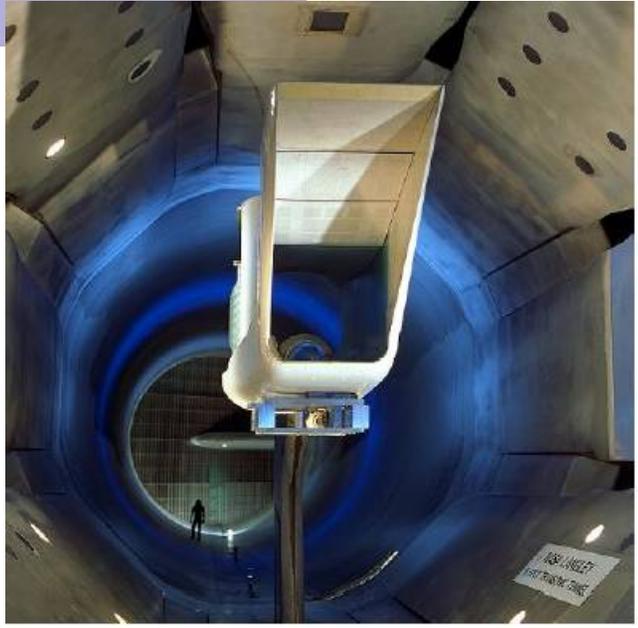
飞行器减重吸能



超弹记忆合金作为轻型飞行器的起落装置：减重、吸能



F15



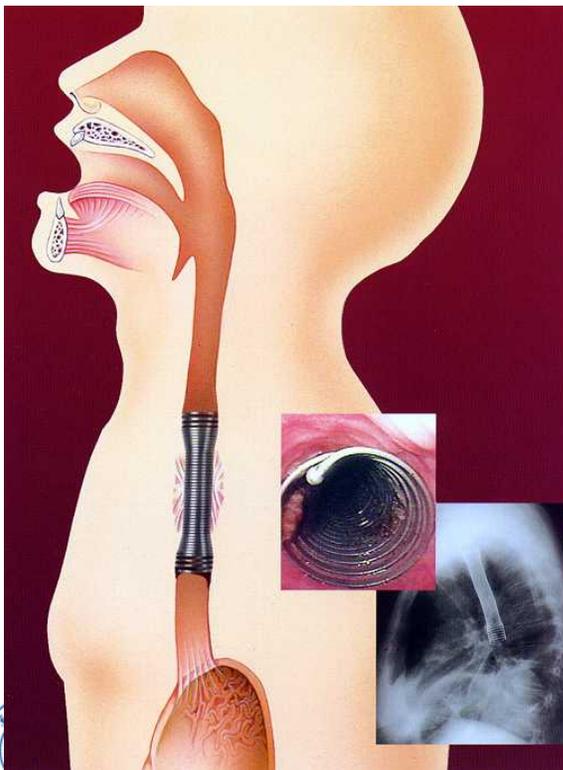
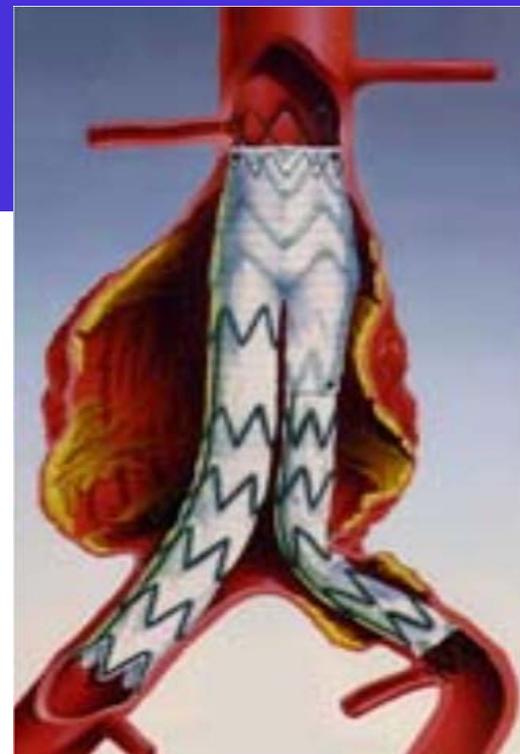
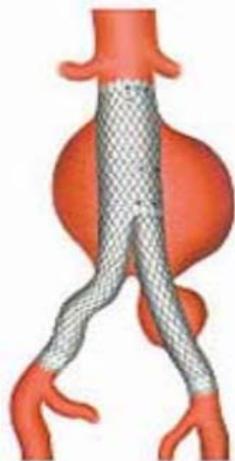
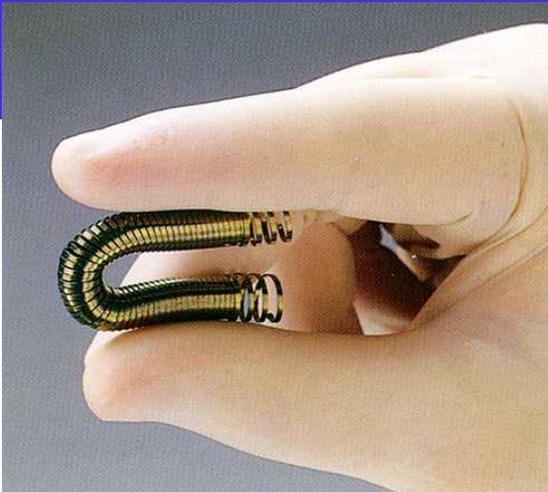
智能进气道

在风洞中实验的可变进气道

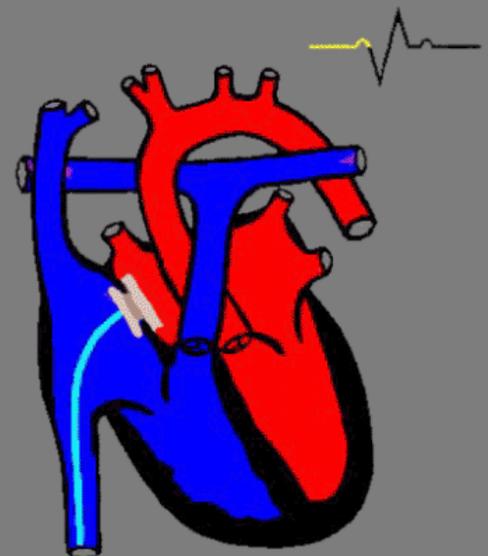
NASA已经开始研究变体飞机，我国也在开始此类项目的论证工作。其中应用了大量形状记忆合金，形状记忆聚合物以及其他智能材料。

心血管应用

心血管支架



心脏心房心室补片



骨科应用

骨骼内固定

骨骼自加压骑缝钉



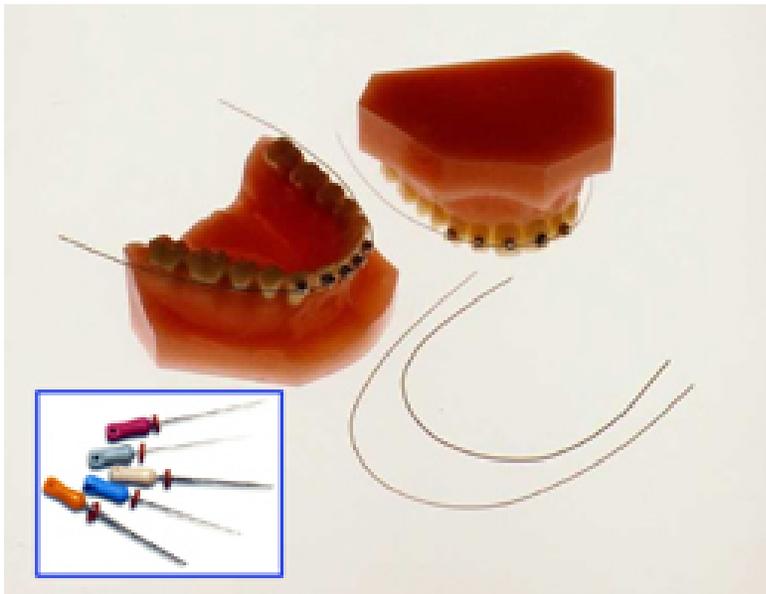
锁骨固定



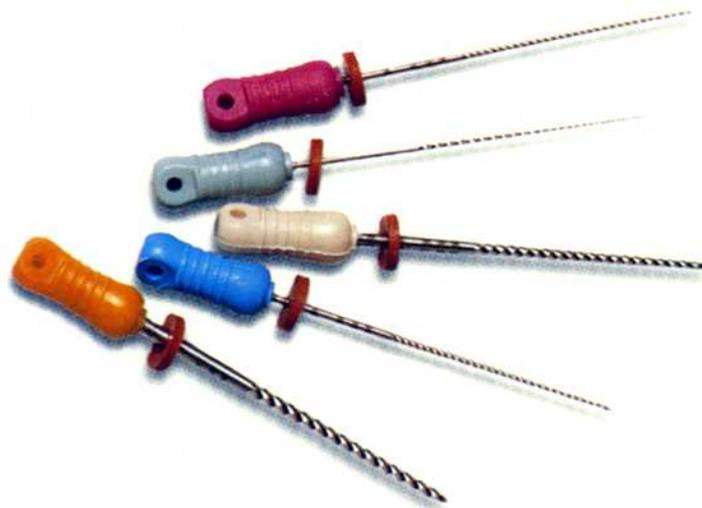
环球经贸网 (GOWEC.COM)



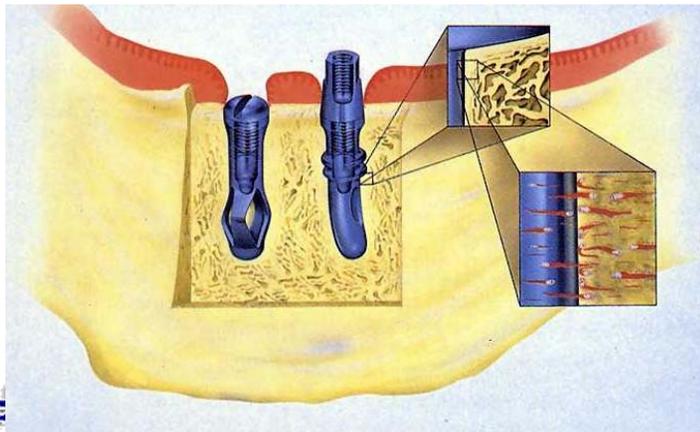
牙科应用



牙齿矫形丝



根管锉



牙科植入器



在日常生活中的应用（超弹性）



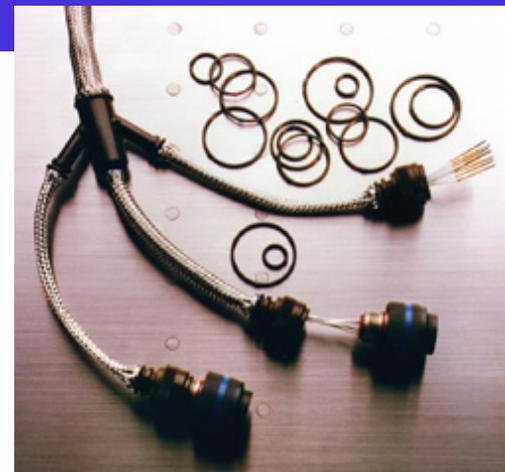
眼镜架



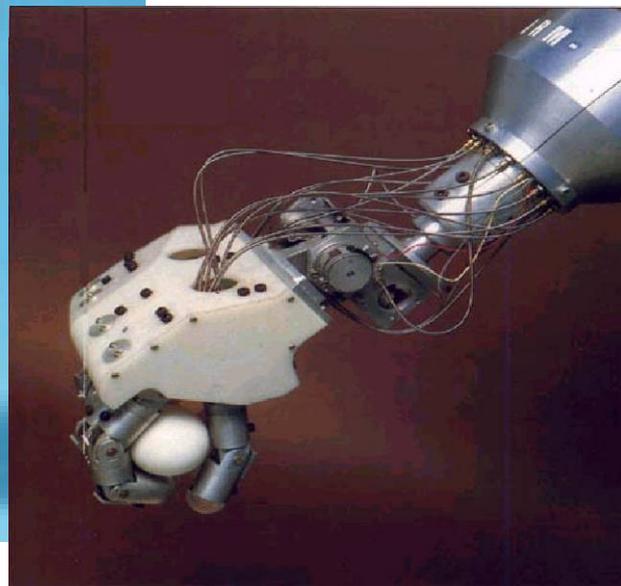
手机天线



文胸丝

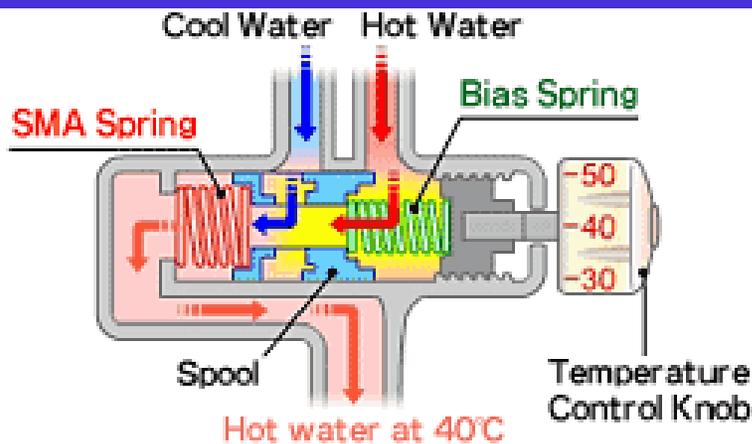


垫片和紧固圈

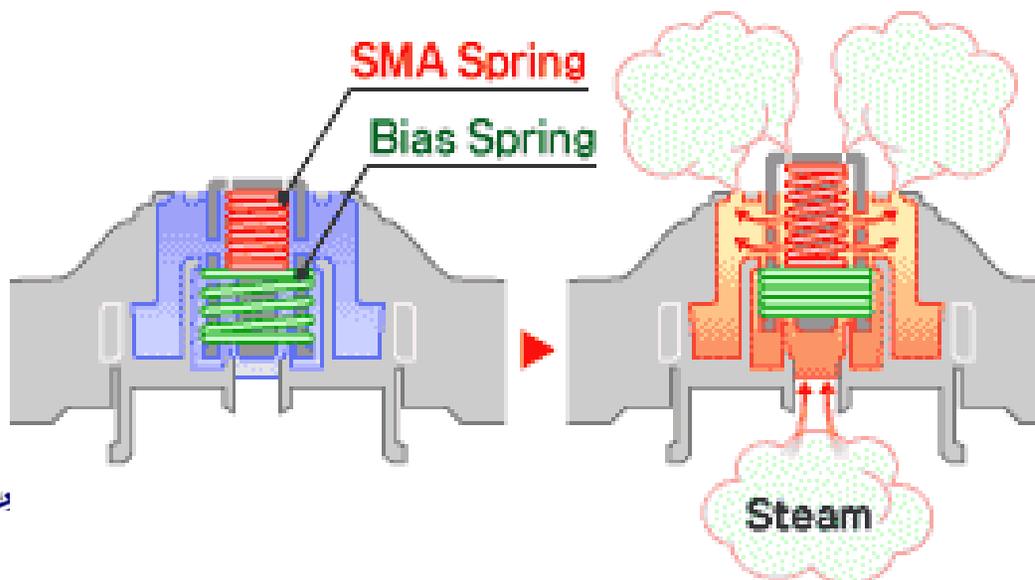


形状记忆合金应用于机器手

在日常生活中的应用（形状记忆）



水温调节器



压力锅温度控制器

报告内容

- 基本概念：马氏体和马氏体相变
- 温控形状记忆合金
- **磁性形状记忆合金**
- 高温形状记忆合金



磁性形状记忆合金的背景

温控形状记忆合金作为高科技新材料在医疗器械、石油化工、汽车、机器人等领域已有广泛的应用。

超磁致伸缩材料在声纳、智能减振、机器人和精密加工工业上有重要作用。

温控形状记忆合金输出应变大（ $\sim 7-8\%$ ），但是受温度场控制，响应频率慢（ $\sim 1\text{Hz}$ ）；

超磁致伸缩材料受磁场控制，响应频率快（ 1000Hz 以上），但输出应变小（ 0.2% ）。

能否制备出具有大输出应变（ $\sim 7-8\%$ ），且响应频率快（ 1000Hz 以上）的新材料呢？



磁性形状记忆合金发展历程

1996年

首次报导了 Ni_2MnGa
单晶0.2%磁致应变

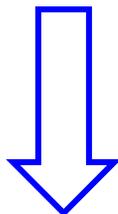


热点一：磁致应变效应

已获得6%和9.5%的大磁致应变
开动磁场0.2~0.3T，输出力仅1MPa
脆性显著

2006年

首次报导了 NiCoMnIn
磁场诱发逆马氏体相变



热点二：磁场诱发相变

主要在 $\text{Ni}(\text{Co})\text{MnX}$ ($X=\text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}$) 中
输出力100MPa，伴随单程形状记忆
效应、巨磁阻、磁热等多种效应

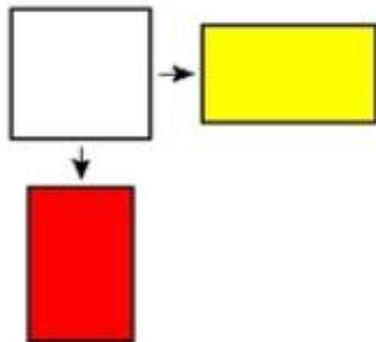
今



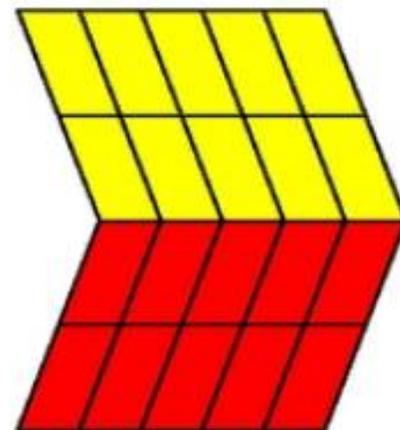
1984年，首次发现Heusler型合金Ni₂MnGa 同时具有马氏体相变和铁磁性转变

具有与温控形状记忆合金一样的马氏体相变。

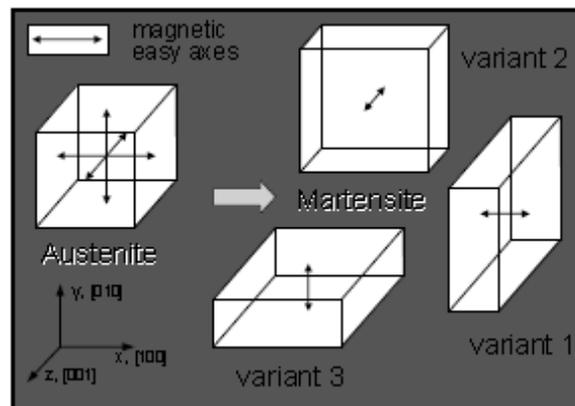
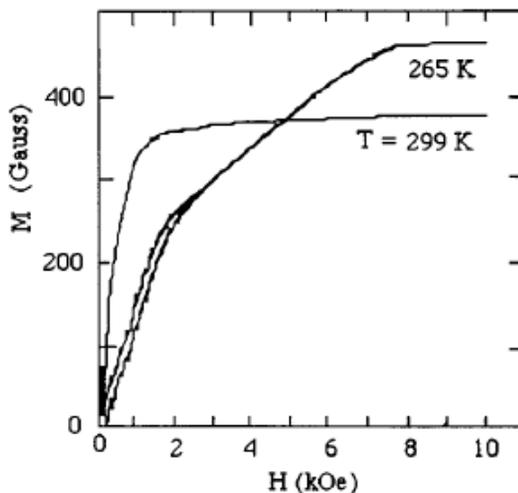
马氏体相变



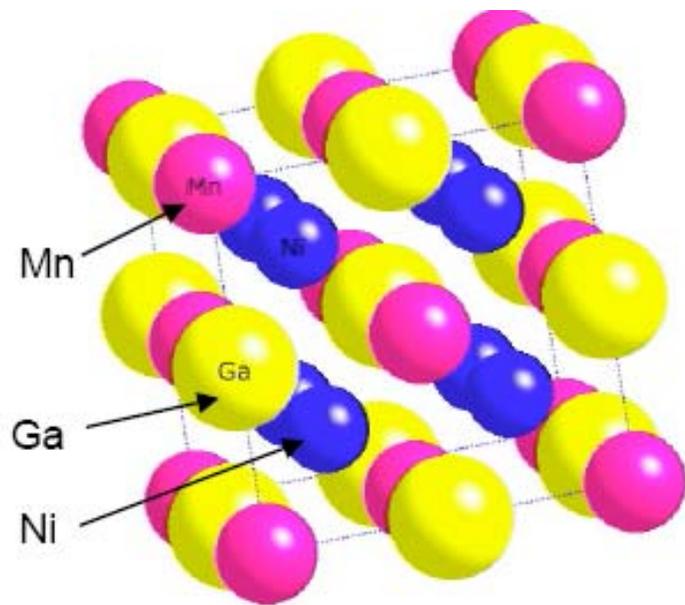
孪晶结构



具有铁磁性和显著的磁晶各向异性。



Ni₂MnGa合金的晶体结构



(a)

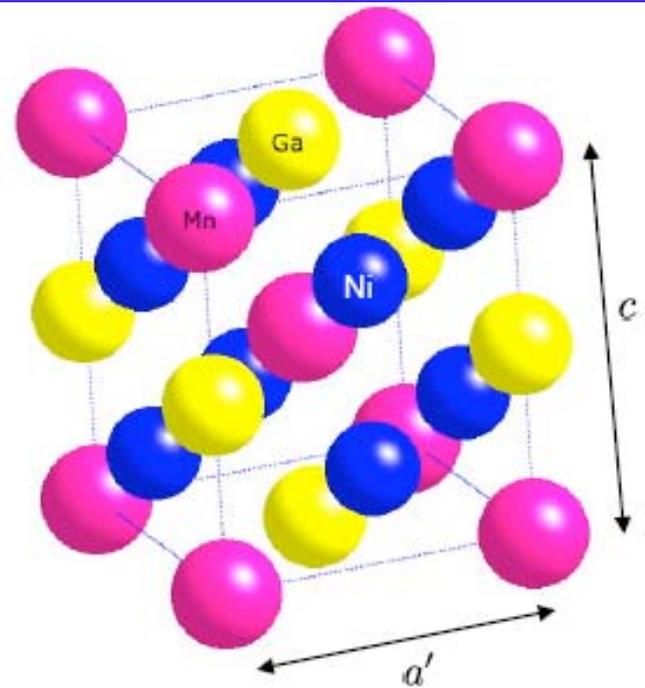
High temperature
austenite

(Cubic L₂₁ structure)

cooling



heating

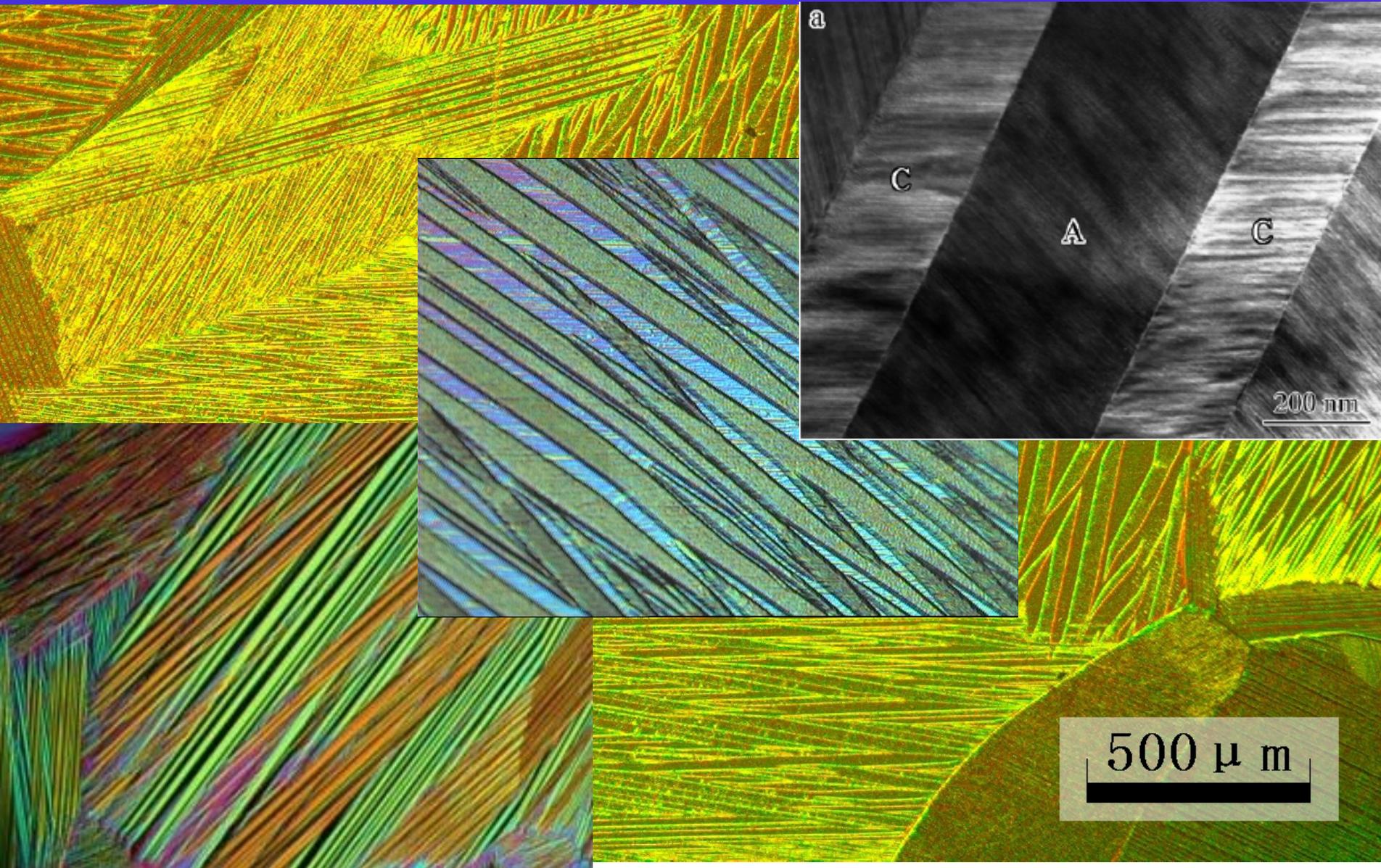


(b)

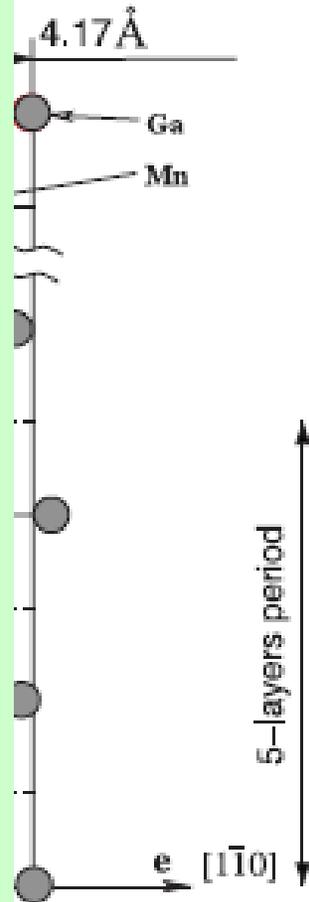
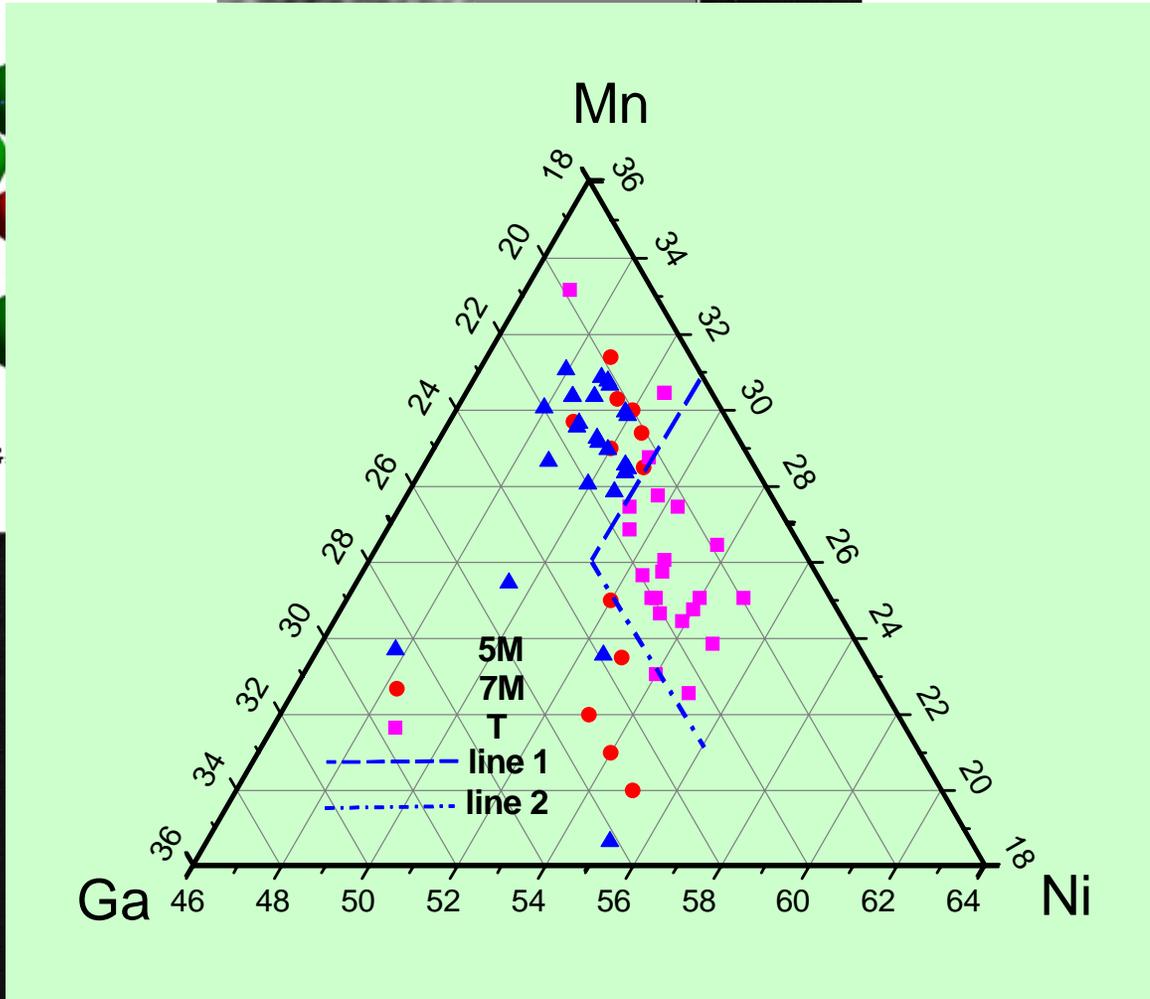
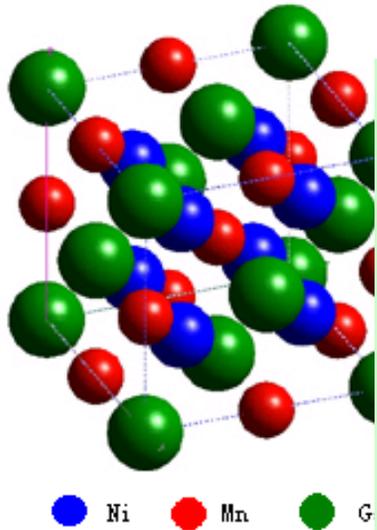
Low temperature
martensite

(Tetragonal structure)

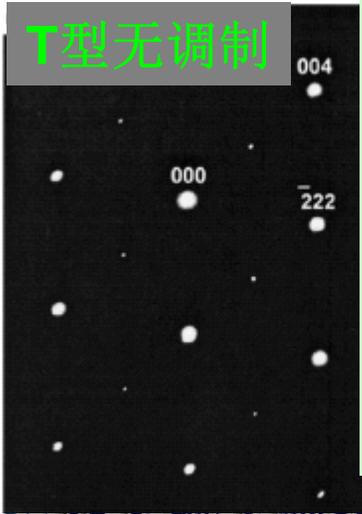
Ni₂MnGa合金的马氏体孪晶形貌



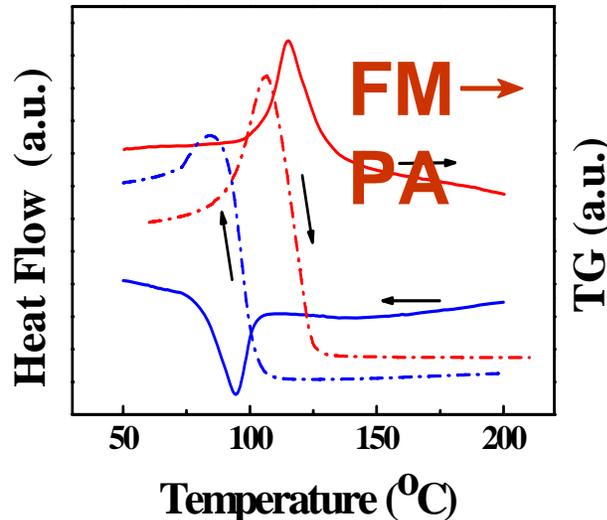
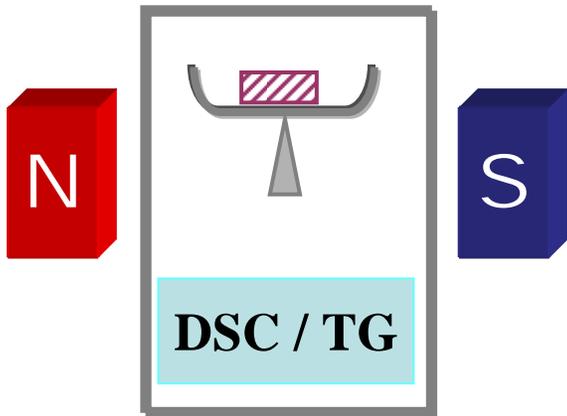
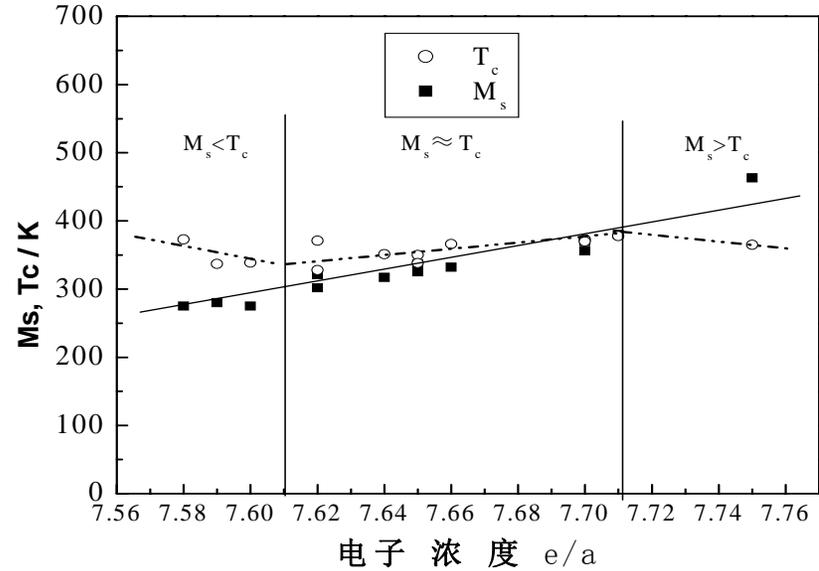
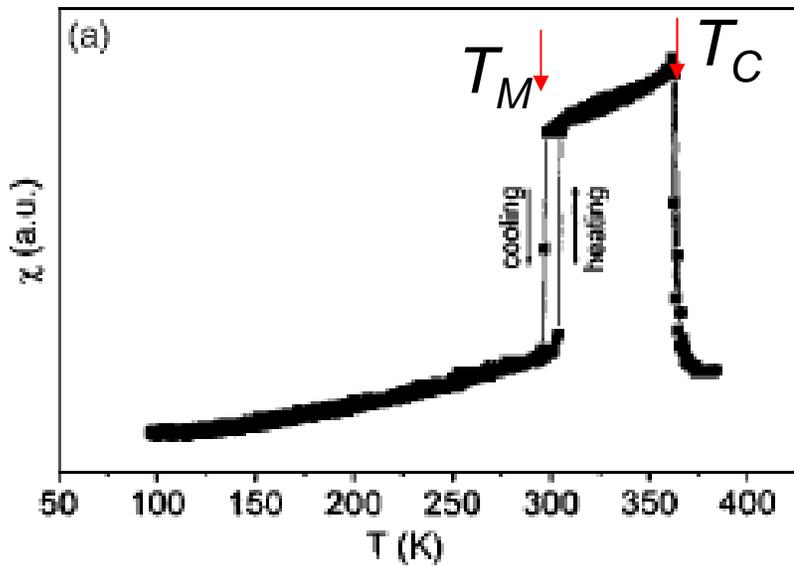
Ni₂MnGa合金的马氏体结构类型



0.292 Å

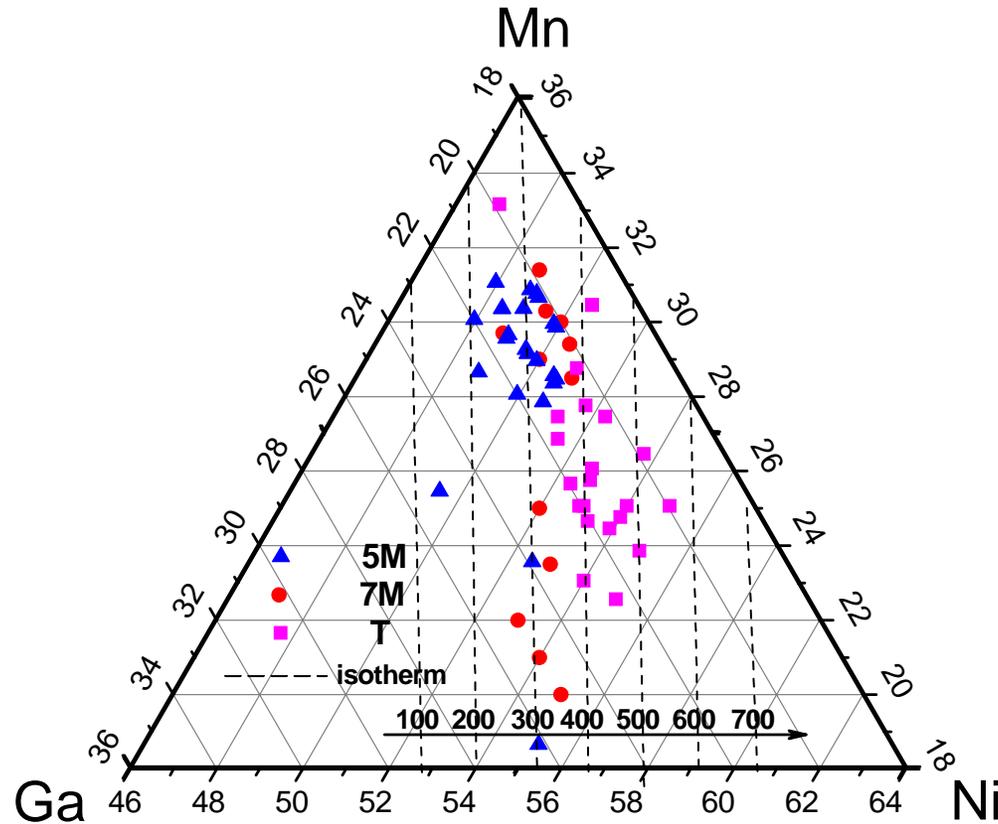


Ni₂MnGa合金的相变



我们发现了NiMnGa合金结构相变与磁转变同时发生的热磁耦合马氏体相变，铁磁马氏体→顺磁奥氏体 (FM→PA)，引起国际上对该合金大磁热效应的广泛关注。

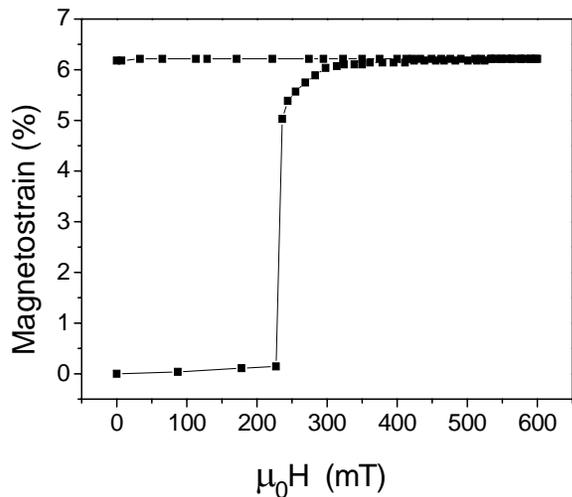
Ni₂MnGa合金的相变



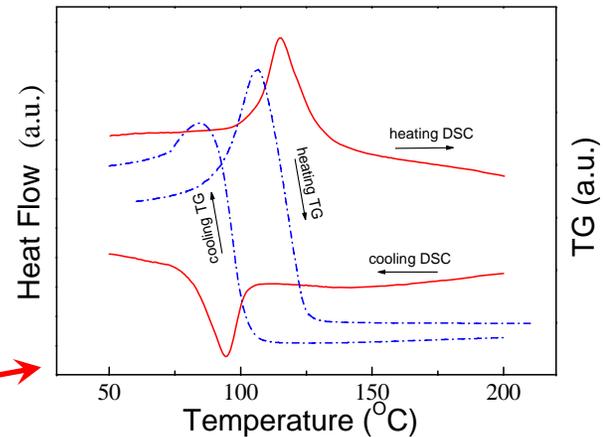
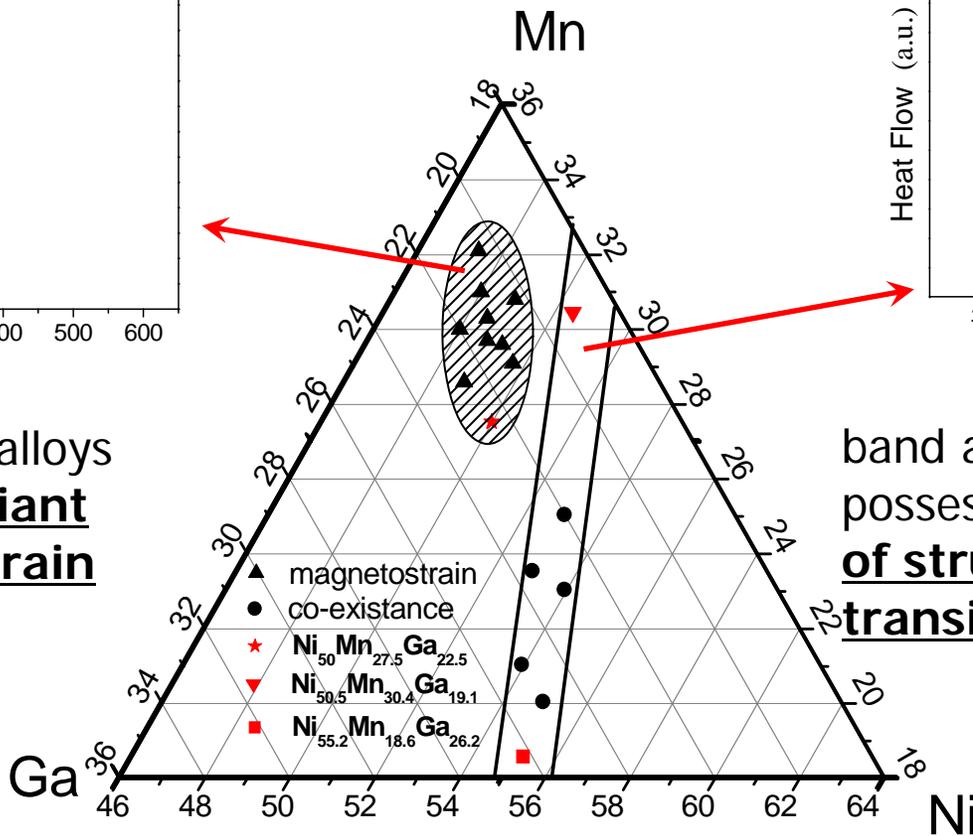
$$M_s(K) = 74.21X_{Ni} + 40.42X_{Mn} - 4536.048$$



Ni₂MnGa合金的成分相关性



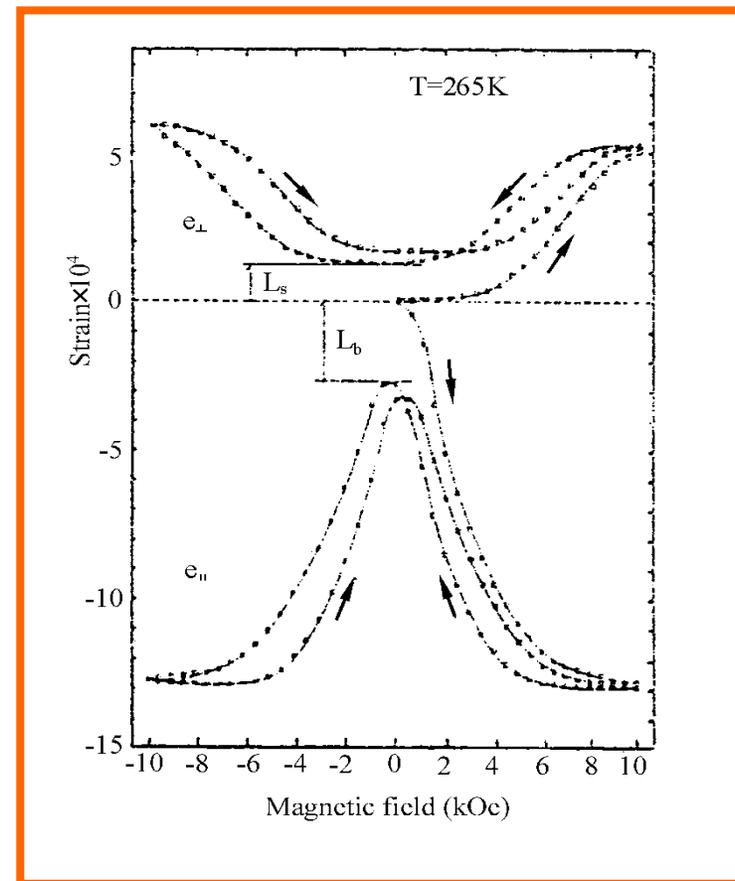
circle area: alloys exhibiting **giant Magnetostrain** at RT



band area: alloys possessing **co-occurrence of structural and magnetic transitions**

1996年首次报导了Ni₂MnGa合金中 0.2%磁致应变

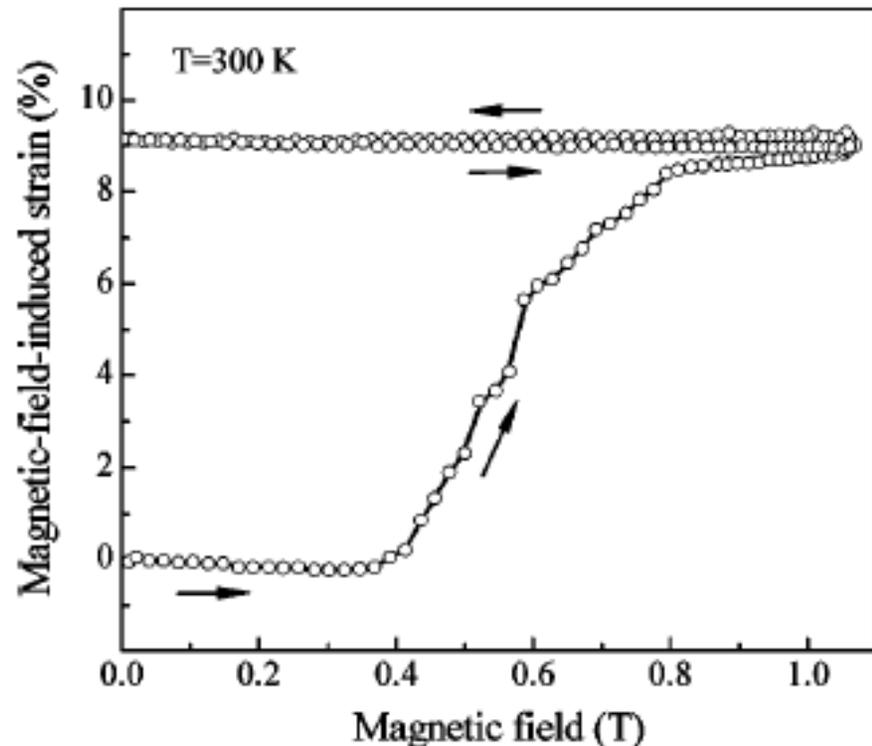
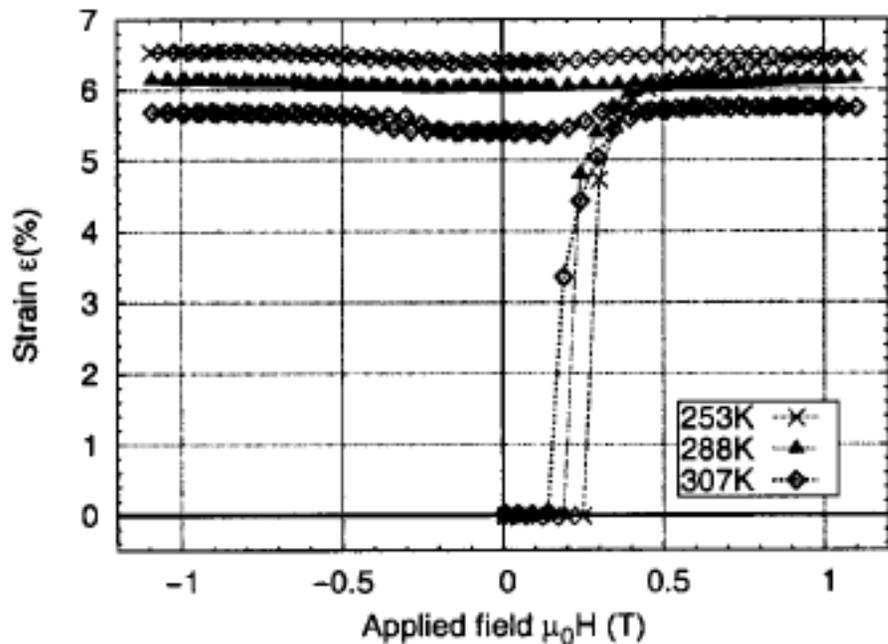
美国MIT的O'Handley教授研究小组，于1996年首次报道Heusler型合金Ni₂MnGa的磁驱动形状记忆效应。尽管当时报道的磁致应变只有0.2%，但是这一发现立即引起物理和材料科学工作者的普遍关注。



K. Ullakko, et al. *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996)1966



巨磁致应变效应



2000年，获得6%磁致应变。

2002年，获得9.5%磁致应变。

磁致应变的基本原理

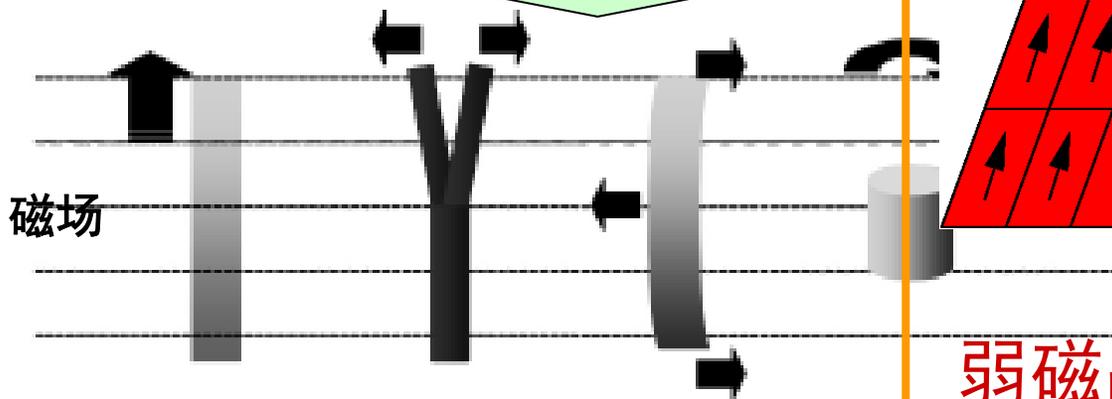
磁场 || 驱动

晶格重排

完成 磁化

磁致应变的重要前提是铁磁性马氏体相的强磁晶各向异性。

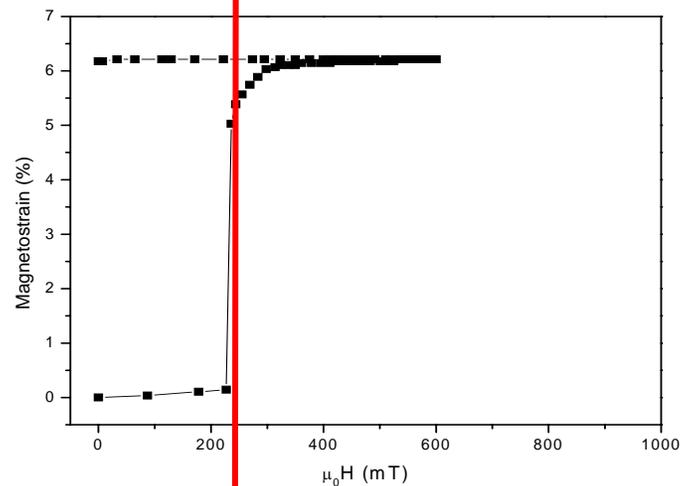
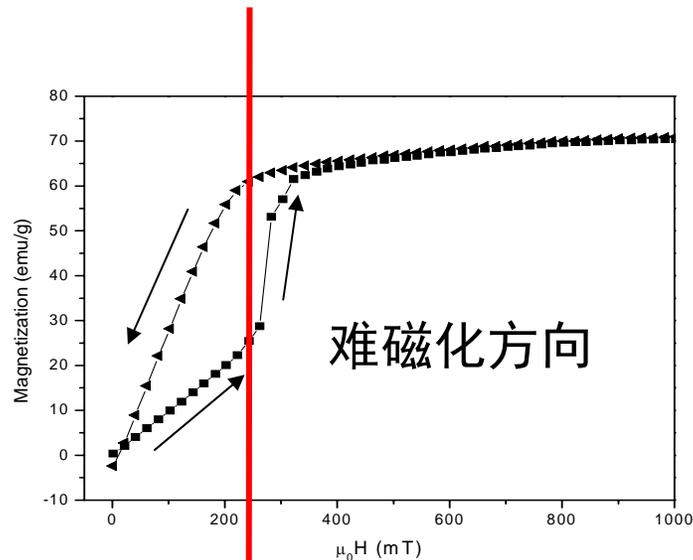
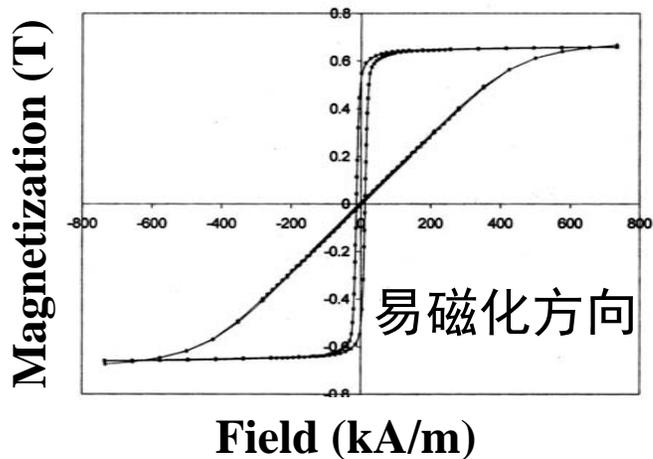
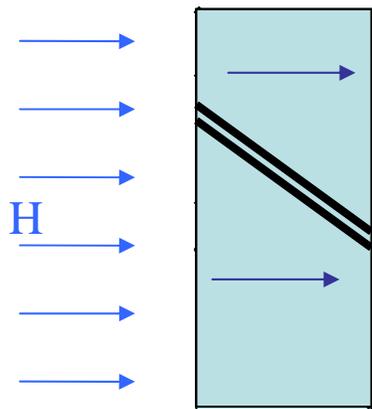
实现



弱磁晶各向异性

磁致应变的基本原理

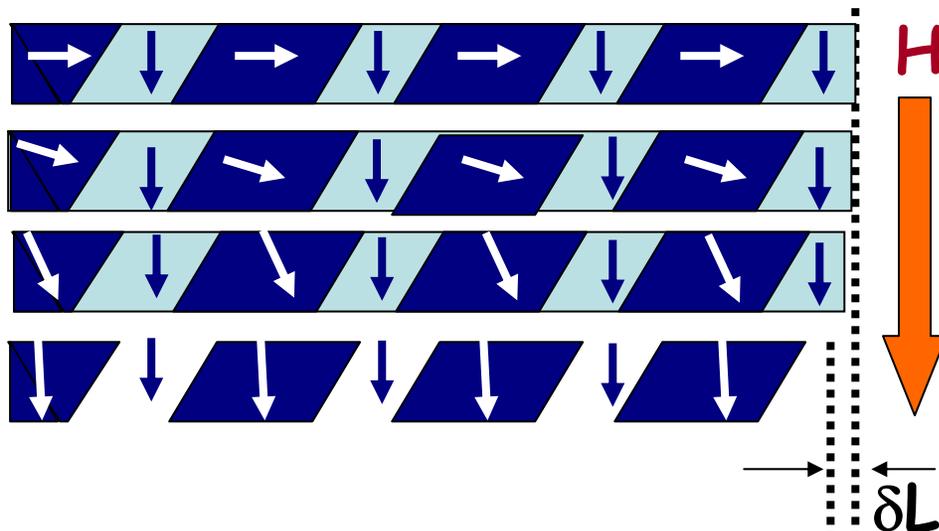
磁场诱发孪晶变体再取向



磁致应变与磁致伸缩的机理对比

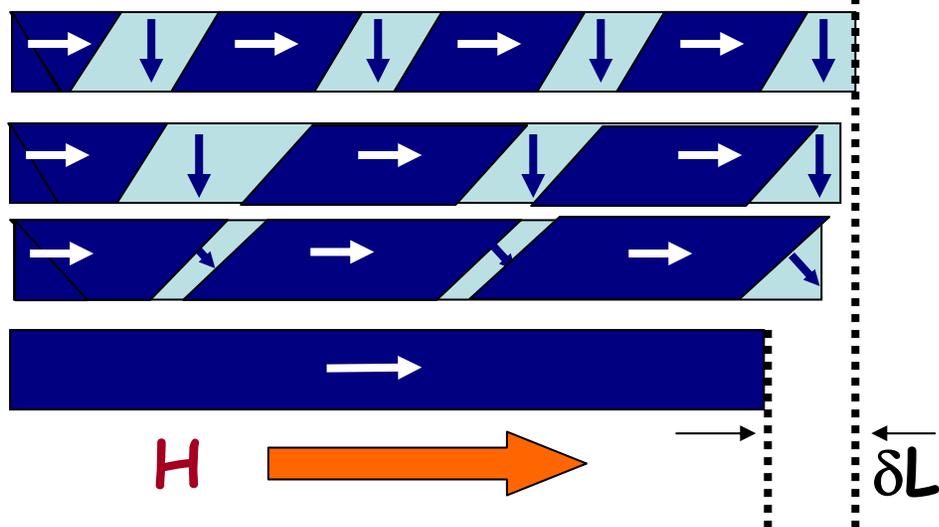
磁致伸缩效应

磁畴转动

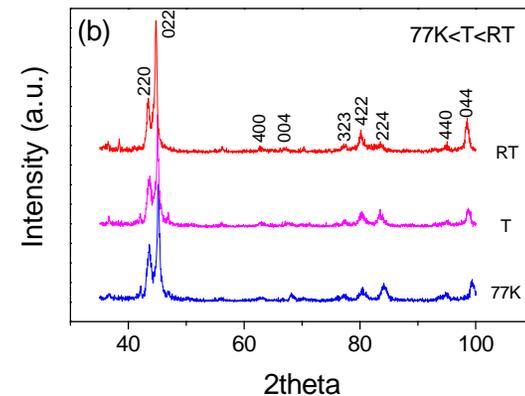
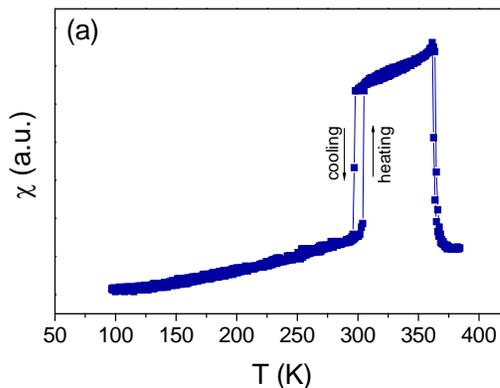
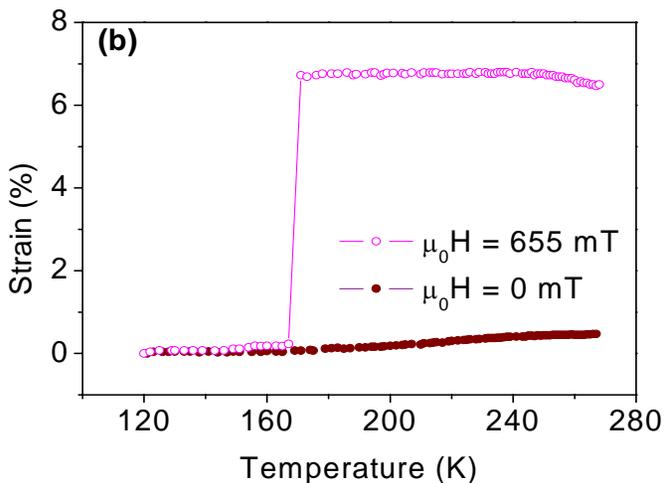
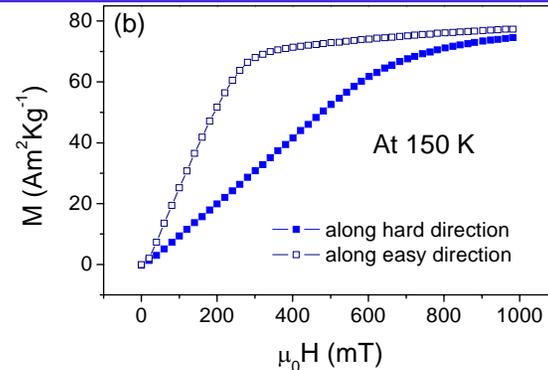
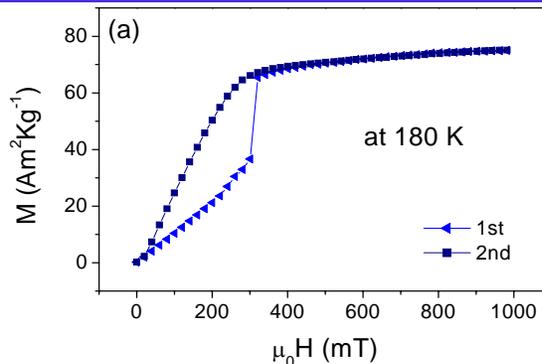
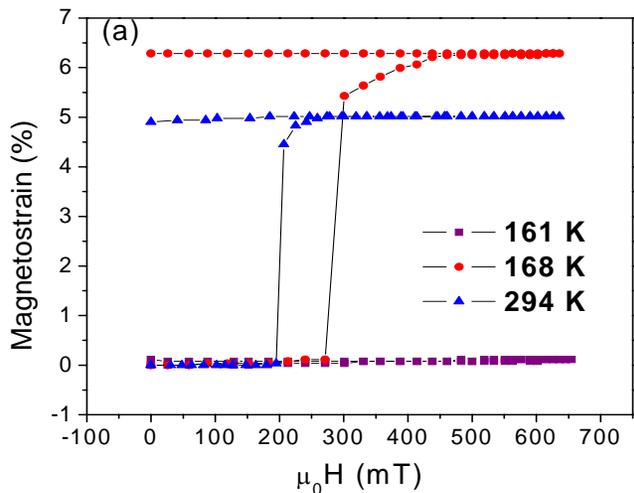


磁致应变效应

孪晶变体再取向



巨磁致应变的温度效应



发现了磁致应变的温度阈值 $T_{th} \approx 165\text{K}$ 。在 T_{th} 处，磁致应变从6%突变为0。Oleg等认为这是由于随温度降低，孪晶应力超过磁场驱动力。但是这并不能解释磁致应变在阈值处的突变现象。我们认为与低温下变体类型的改变有关。

磁性形状记忆合金的单晶生长

- (1) 磁性形状记忆合金具有强烈的磁晶各向异性，只有在特定的晶体学方向上才能获得大磁致应变效应。
- (2) 磁性形状记忆合金的马氏体结构类型、马氏体相变温度、居里温度、磁性能、磁致应变等均对成分非常敏感。

制备成分均一、高度取向的高品质单晶非常重要！

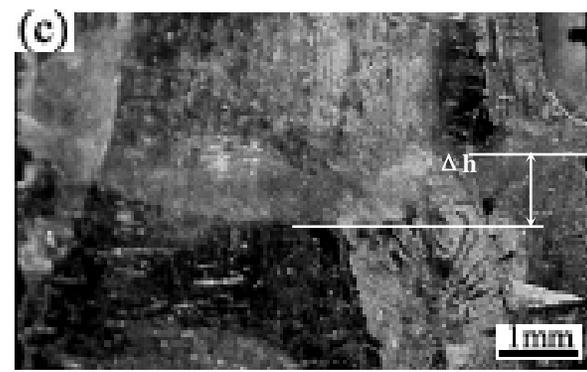
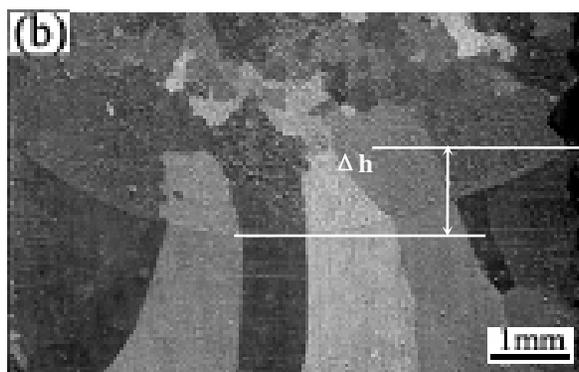
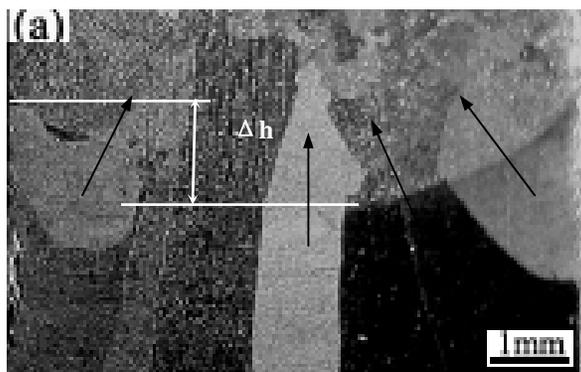


磁性形状记忆合金的单晶生长

----低温梯度



生长方法：区熔定向凝固
(zone melting)

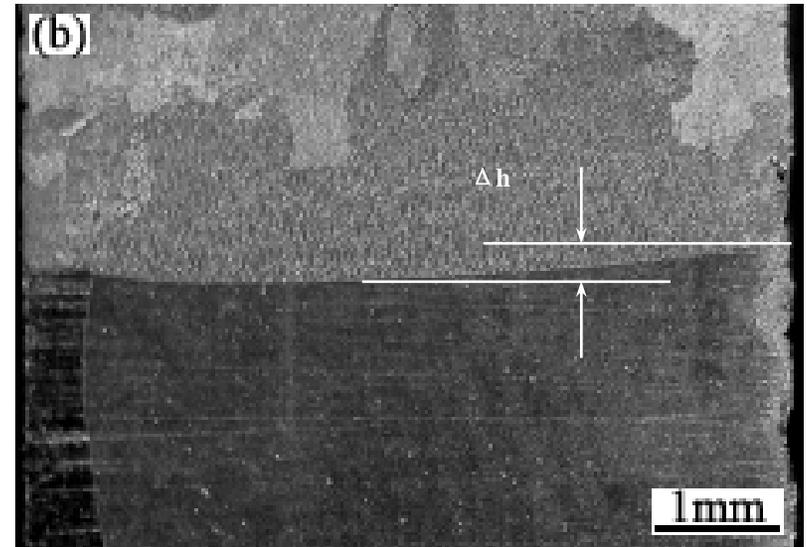
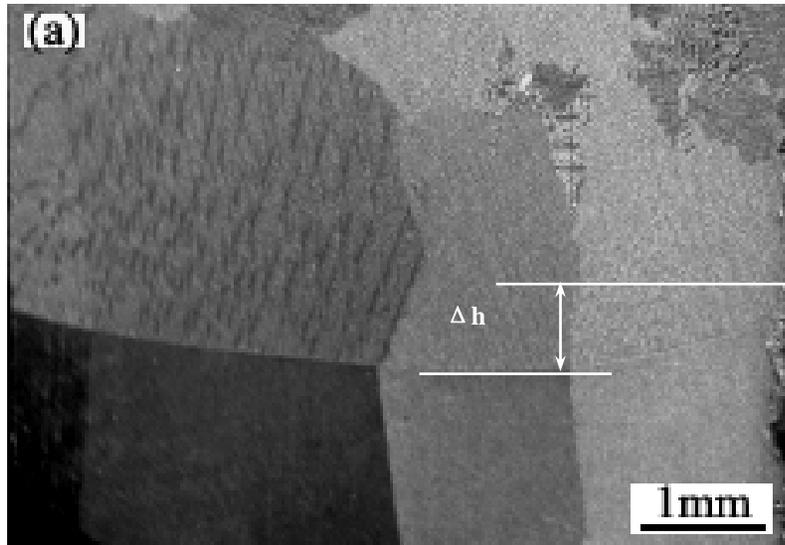


Unidirectionally solidified samples grown under $G_L \approx 500\text{K/cm}$ and $V=10\text{mm/h}$ with different melting zone length L and interface concave height Δh (a) $L = 6\text{mm}$, $\Delta h=1.65\text{mm}$, (b) $L = 11\text{mm}$, $\Delta h=1.34\text{mm}$, (c) $L = 19\text{mm}$, $\Delta h = 1.04\text{mm}$.



磁性形状记忆合金的单晶生长

----高温梯度

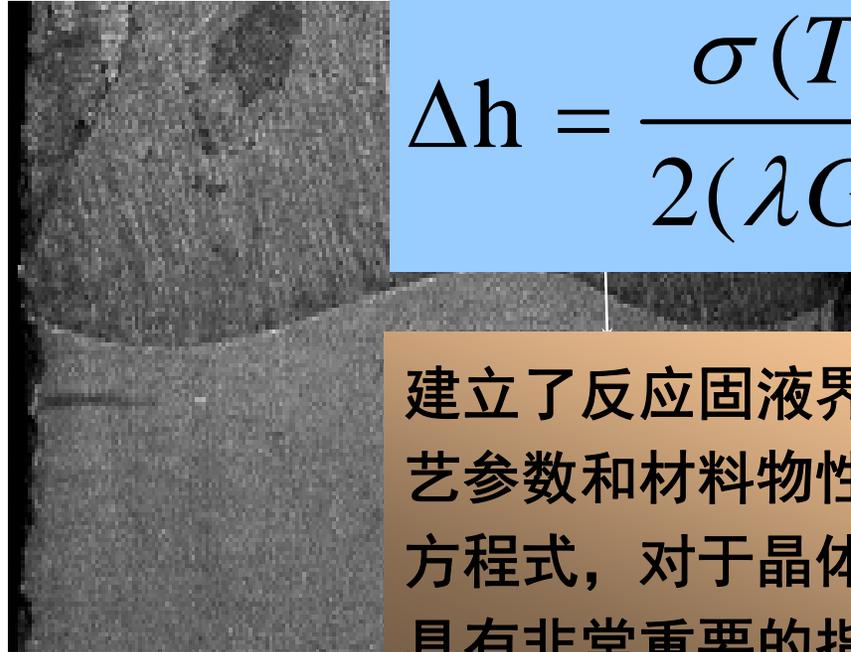


Unidirectionally solidified samples grown under $G_L \approx 1200\text{K/cm}$ and $V=10\text{mm/h}$ with different melting zone length L and interface concave height Δh (a) $L = 8\text{mm}$, $\Delta h=0.65\text{mm}$, (b) $L = 10\text{mm}$, $\Delta h=0.27\text{mm}$.



磁性形状记忆合金的单晶生长

----实现单晶生长



$$\Delta h = \frac{\sigma (T_m^4 - T_0^4) R}{2(\lambda G_L + \rho L V)}$$

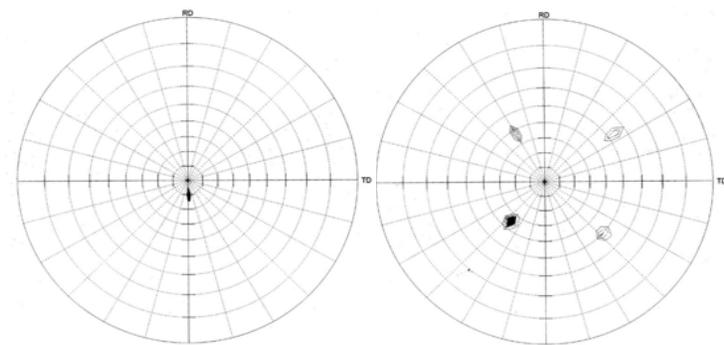
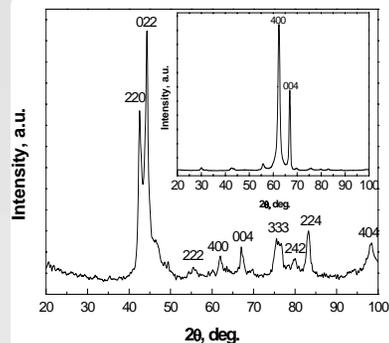
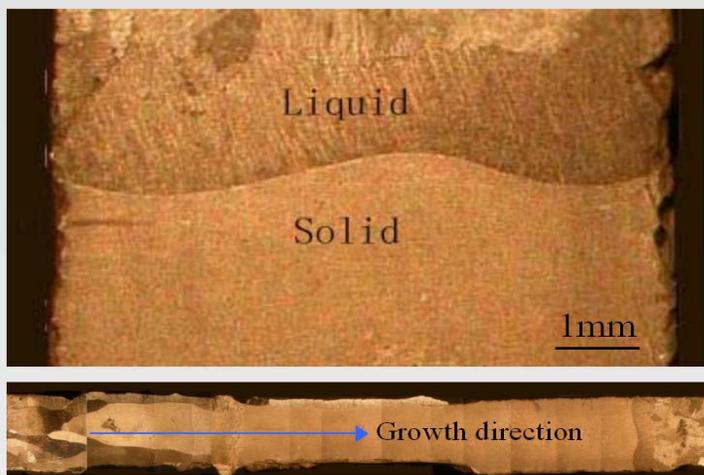
建立了反应固液界面形态与生长工艺参数和材料物性之间关系的数学方程式，对于晶体材料的单晶生长具有非常重要的指导意义。

Single crystal grown under $G_L \approx 1500 \text{K/cm}$ and $V = 10 \text{mm/h}$, the melting zone length $L = 17 \text{mm}$, and the interface concave height $\Delta h = -0.48 \text{mm}$.



磁性形状记忆合金的单晶生长

----单晶生长过程

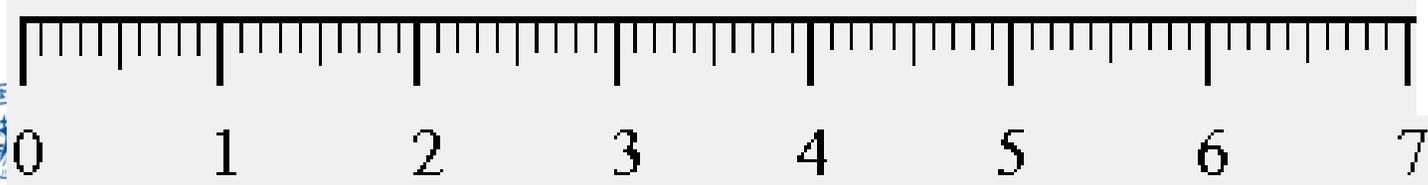
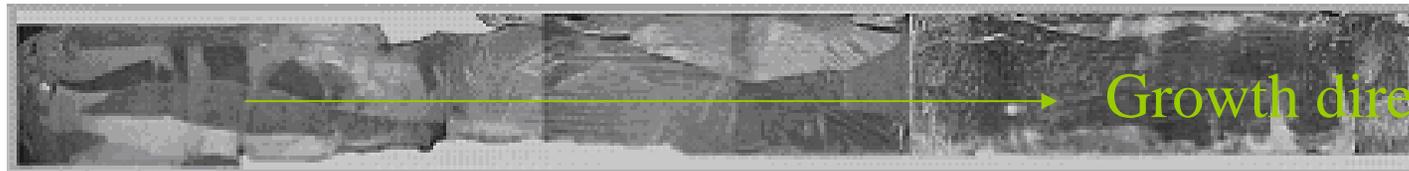
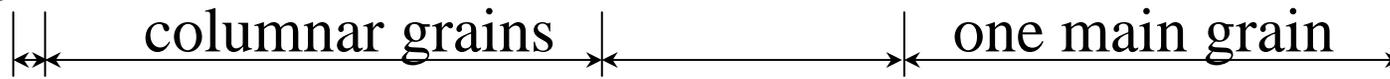


<001> preferred orientation in NiMnGa crystal growth

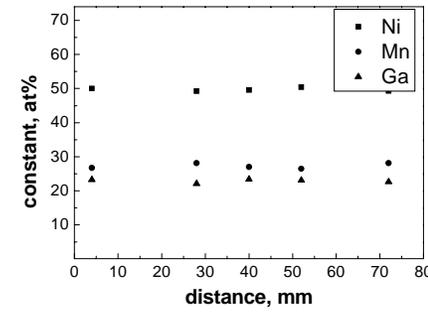
solid/liquid interface

equiaxed grains

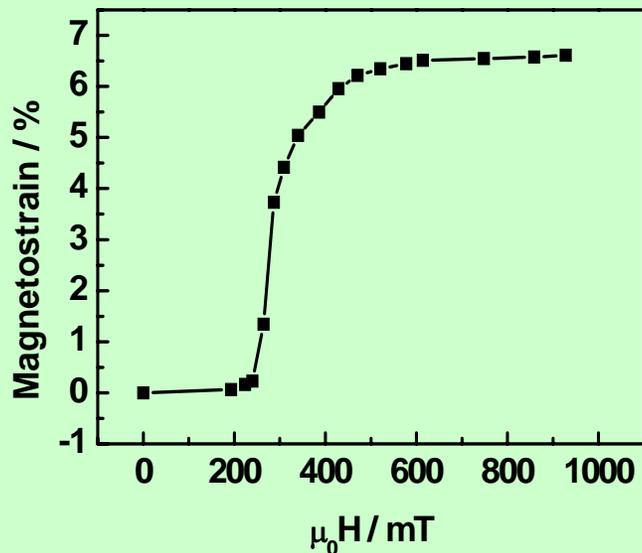
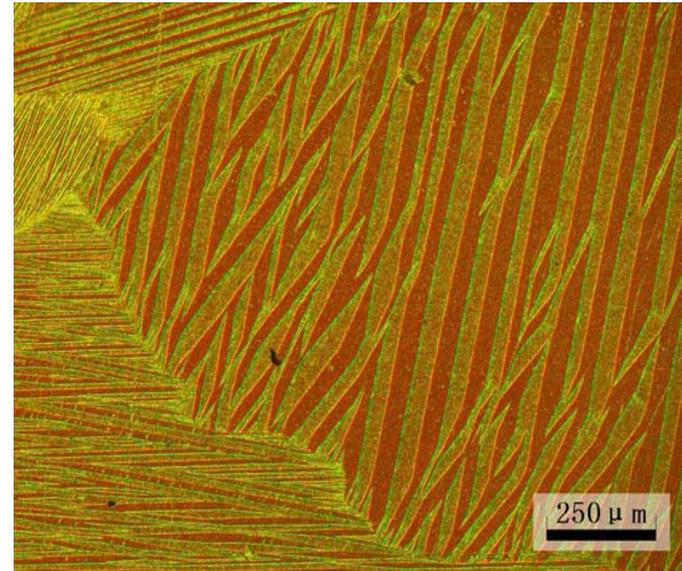
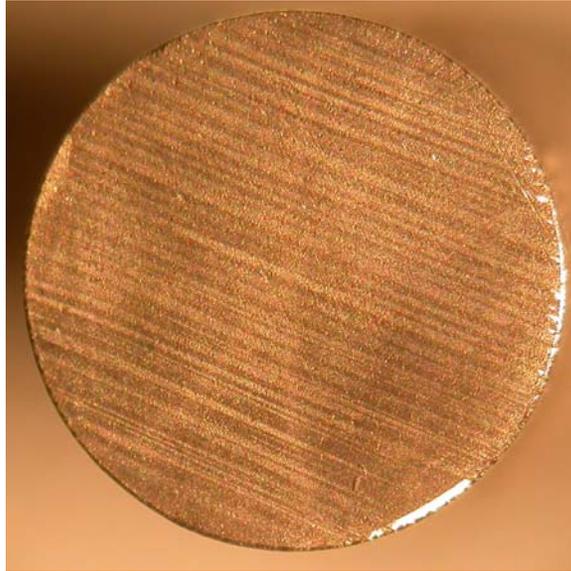
two main grains



成分均一



磁性形状记忆合金的单晶生长

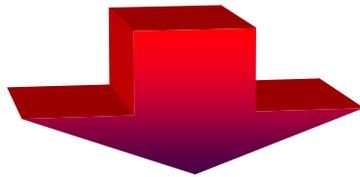


在凝固过程中直接形成了无自协作结构的单一取向马氏体变体组织，而且不需任何处理就直接获得了大磁致应变。



磁场诱发相变的提出

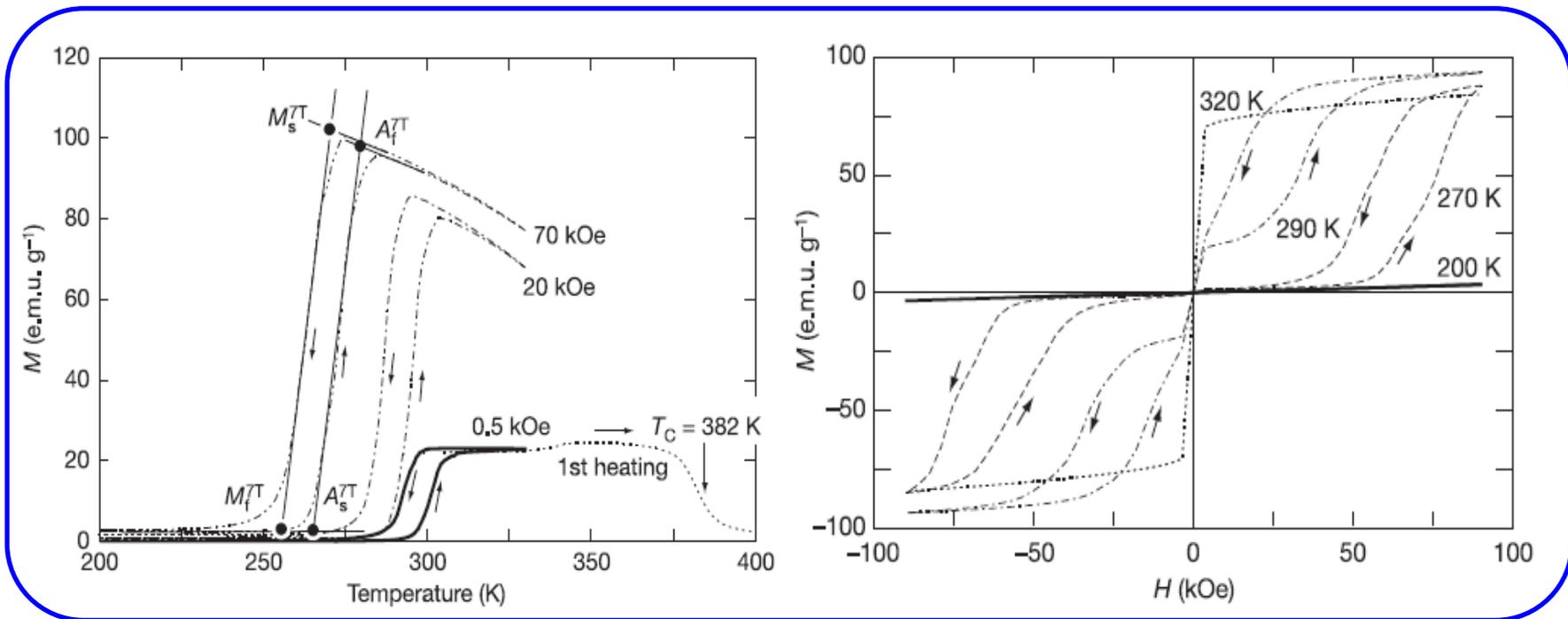
磁致应变：输出力仅几个MPa



磁场诱发相变：输出力~100 MPa



磁场诱发相变的发现



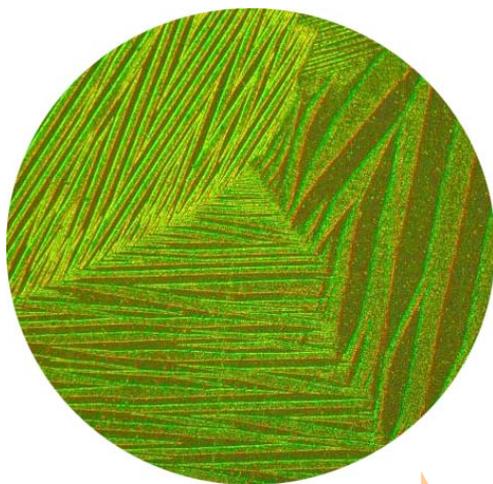
2006年，日本学者R. Kainuma等在《Nature》上首次报导了磁场诱发马氏体相变。

R. Kainuma, et al. *Nature* **439** (2006) 957

磁场诱发相变的机理

磁场诱发马氏体相变

基础



实验

“顺磁马氏体-
铁磁奥氏体”相变

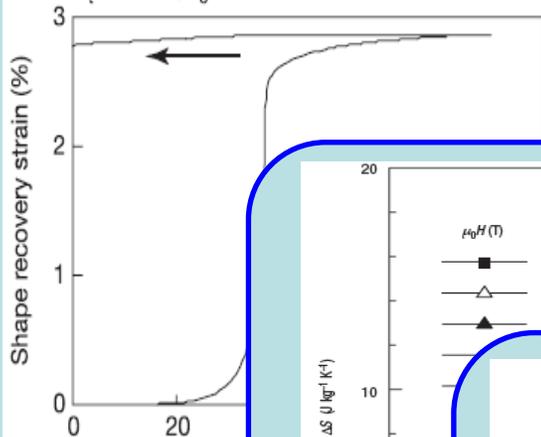
磁场

铁磁奥氏体相稳定

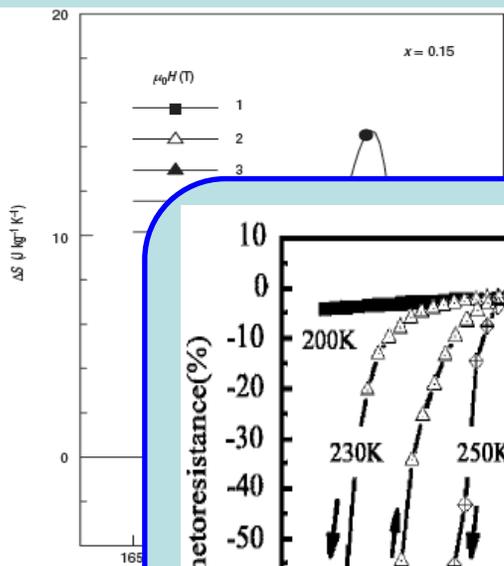


磁场诱发相变的物理效应

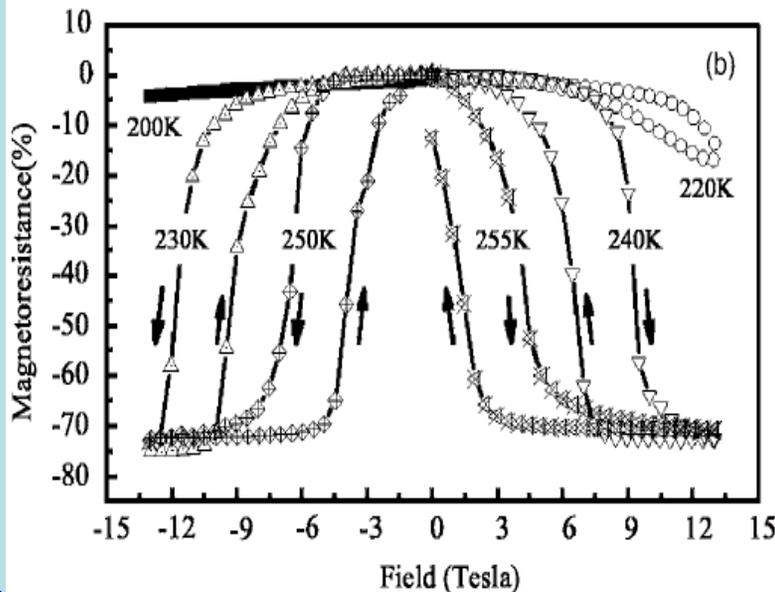
$T_t = 298 \text{ K}, \epsilon_0 = 3.0\%$



磁控形状记忆



磁热效应



巨磁阻效应

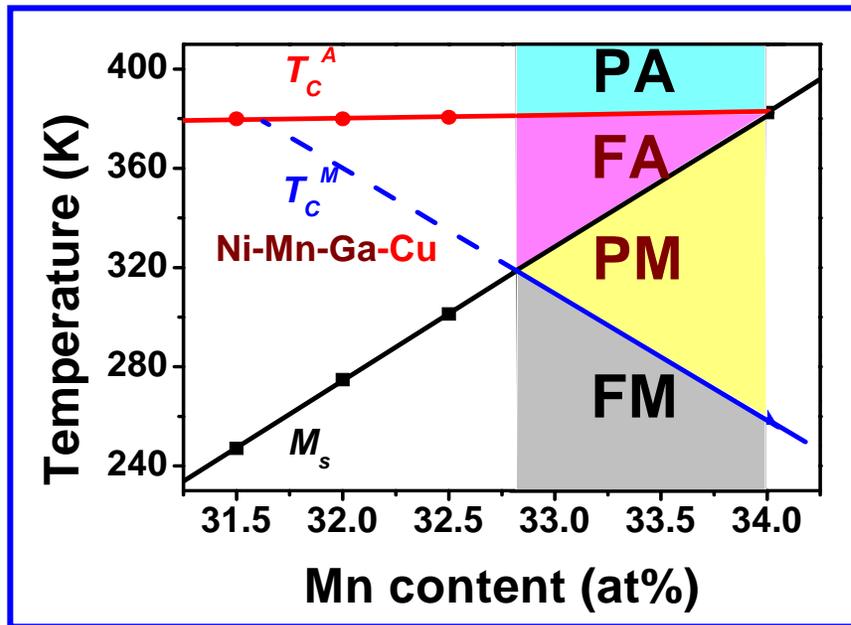
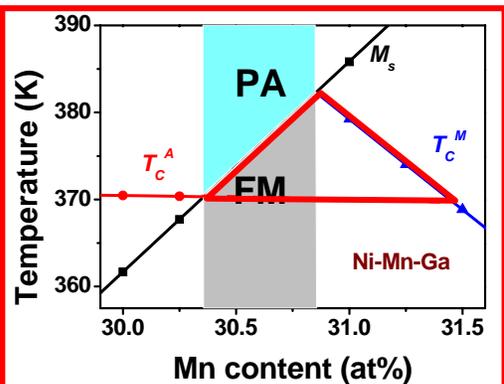
APL 90, 242501,
2007



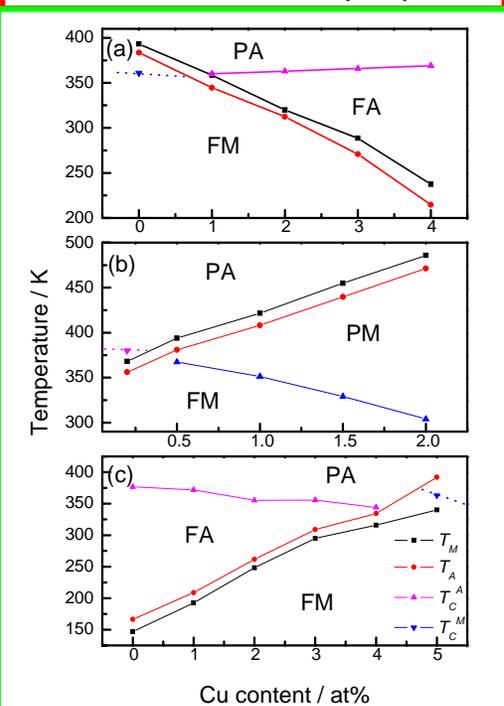
北京航空航天大学

BEIHANG UNIVERSITY

NiMnGaCu合金磁场诱发相变研究



在自主开发的
NiMnGaCu合金
中实现了从顺
磁马氏体到铁
磁奥氏体的热
磁耦合相变。



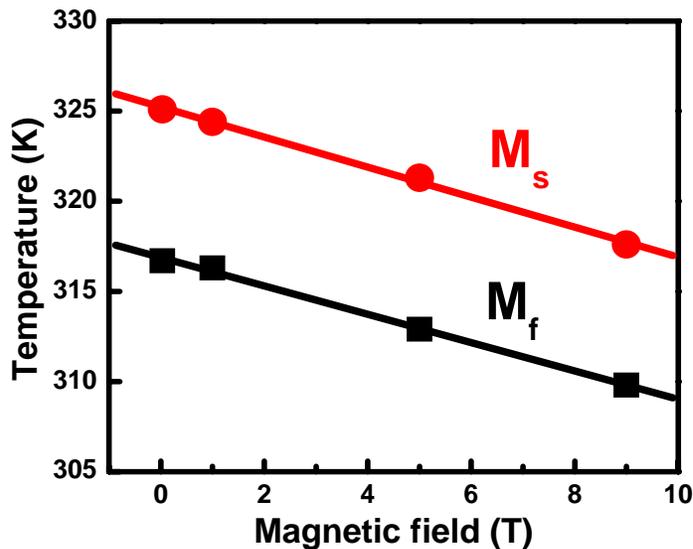
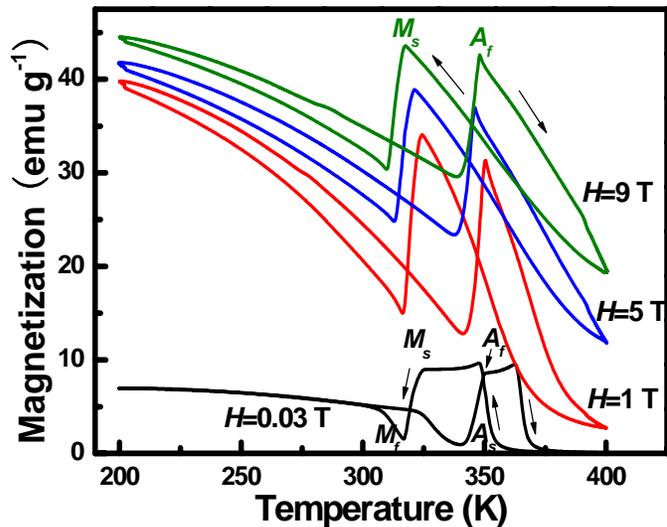
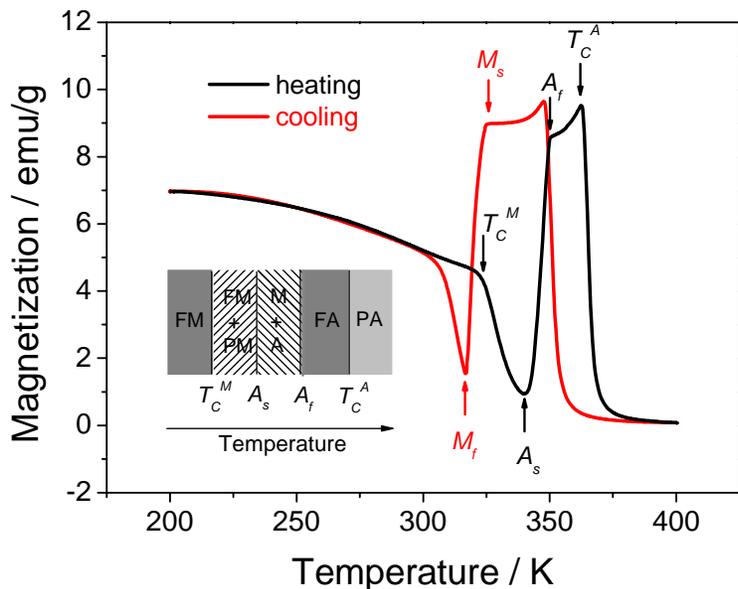
推导

$$T_M(K) = 40.25X_{Ni} - 14.9X_{Mn} - 58.15X_{Ga} - 55.775$$

$$T_C^M(K) = 7.71X_{Ni} + 11.49X_{Mn} + 46.068X_{Ga} - 1232.76$$

$$T_C^A(K) = -3X_{Ni} + 5.388X_{Mn} + 8.652X_{Ga} + 176.59$$

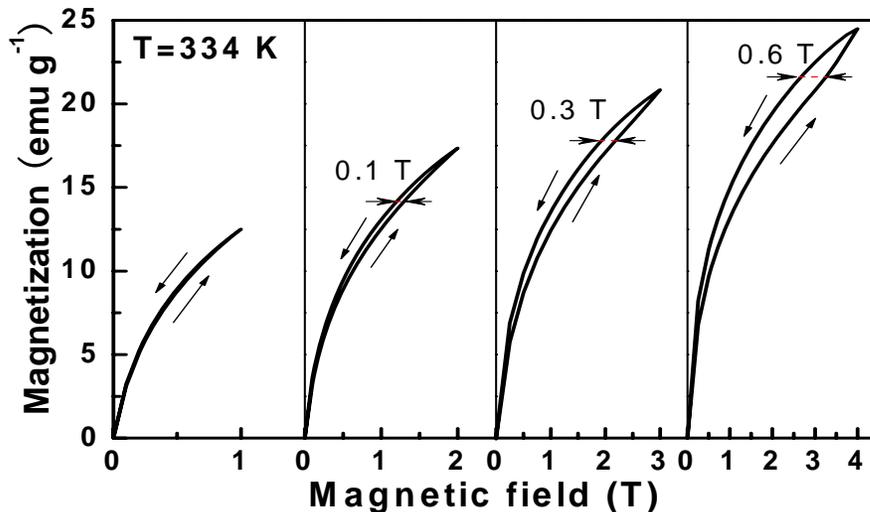
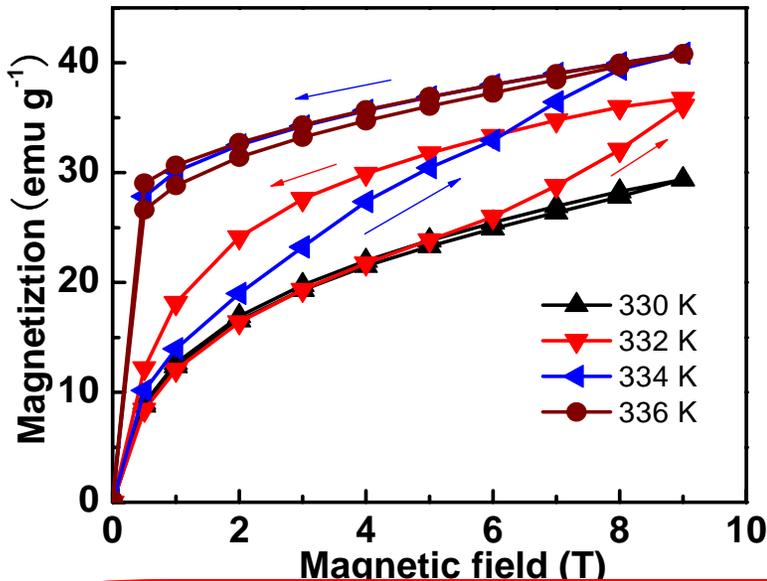
NiMnGaCu合金磁场诱发相变研究



相变顺序：铁磁马氏体-顺磁马氏体
-铁磁奥氏体-顺磁奥氏体

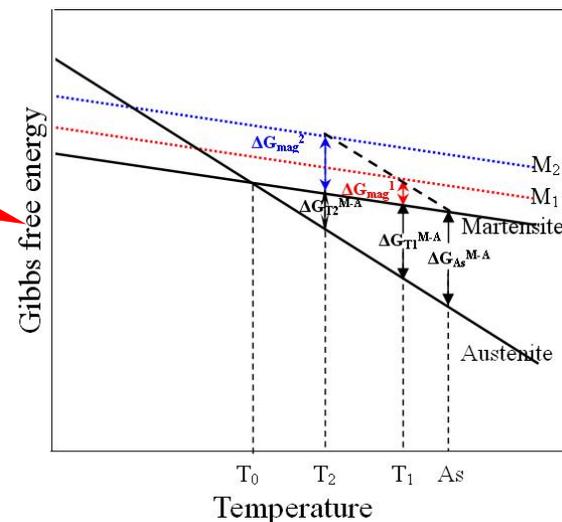
在外磁场下，热磁耦合相变向低温方向漂移，奥氏体稳定性提高。

NiMnGaCu合金磁场诱发相变研究



$$\Delta G^{M \rightarrow A} = \Delta G_{ch}^{M \rightarrow A} + \Delta G_{el}^{M \rightarrow A} + \Delta E_{irr}^{M \rightarrow A}$$

$$\Delta G^{M \rightarrow A} = \Delta G_{ch}^{M \rightarrow A} + \Delta G_{el}^{M \rightarrow A} + \Delta E_{irr}^{M \rightarrow A} + \Delta G_{mag}^{M \rightarrow A}$$

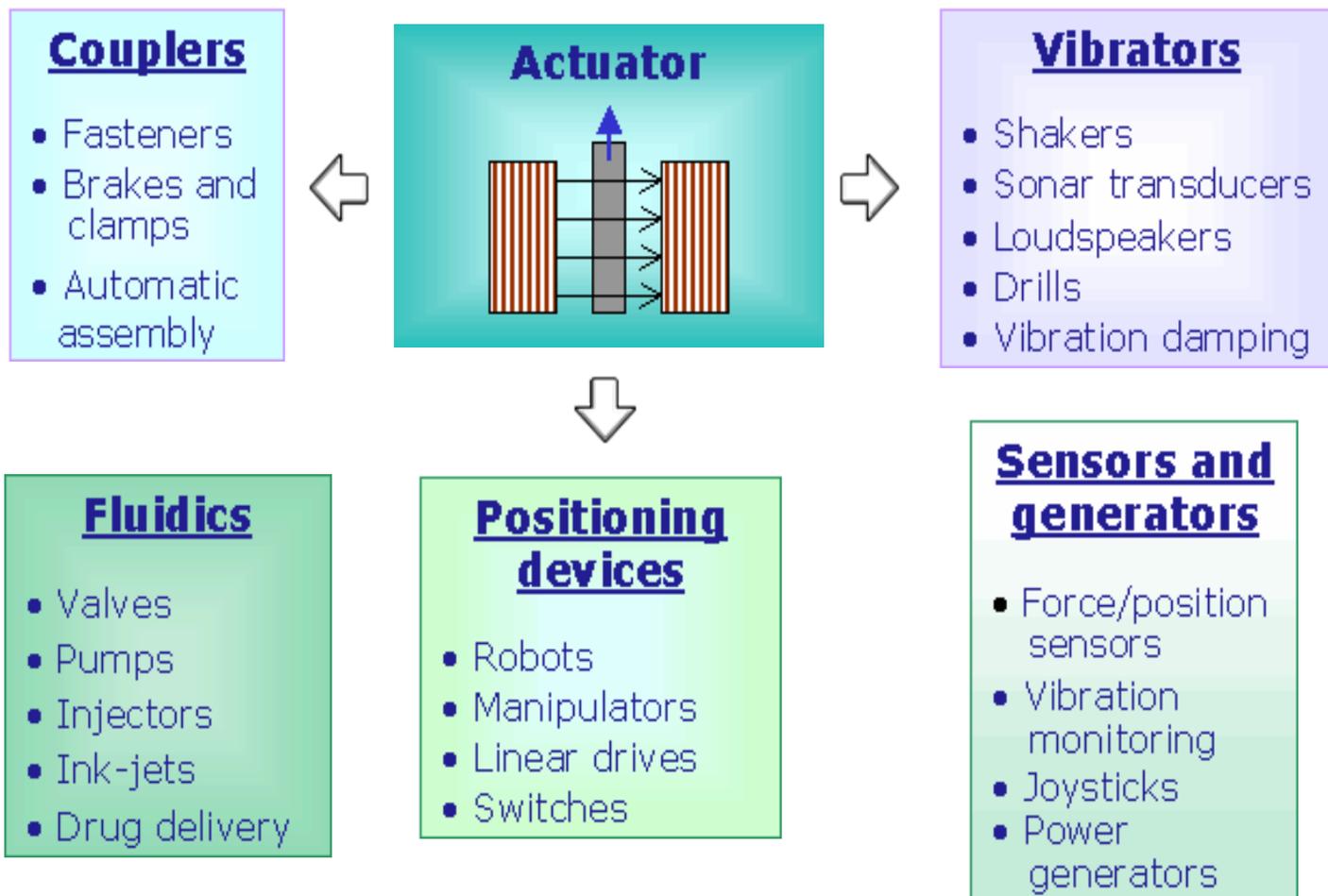


获得了磁场诱发逆马氏体相变, 阐明了临界磁场的温度相关性。

预示着

- 磁控记忆效应
- 磁致超弹性
- 磁电阻
- 磁热效应

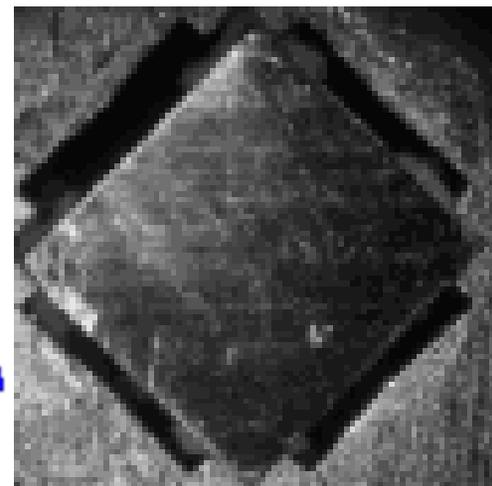
磁性形状记忆合金的潜在应用领域



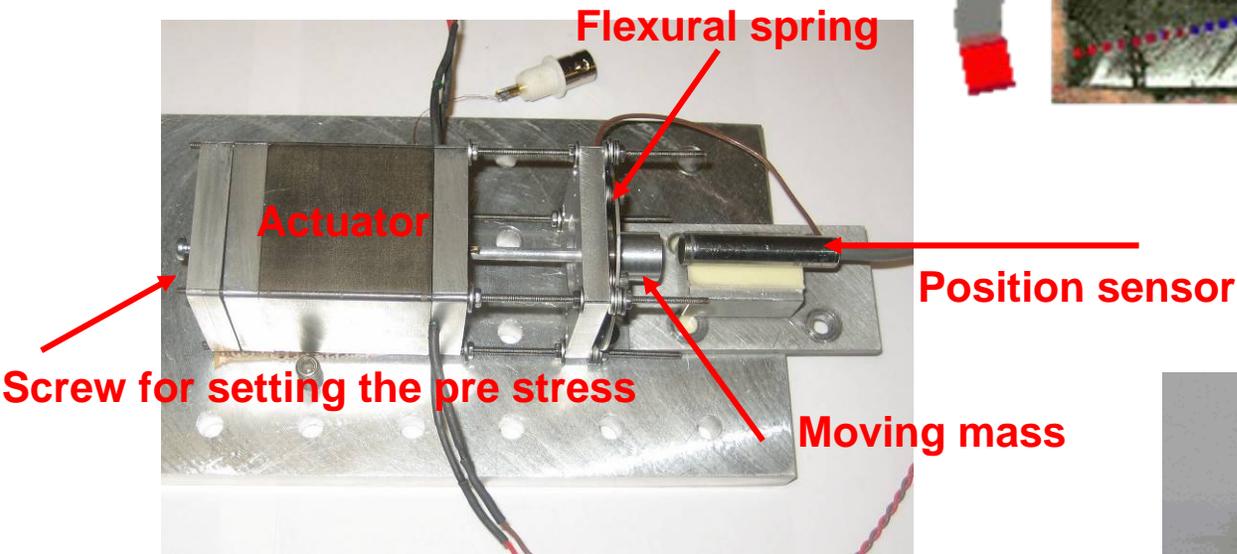
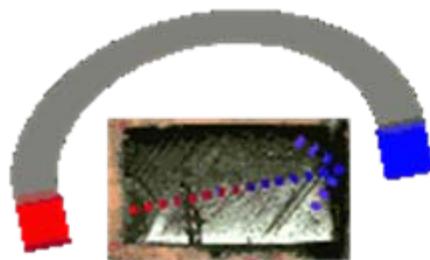
磁性形状记忆合金应用举例



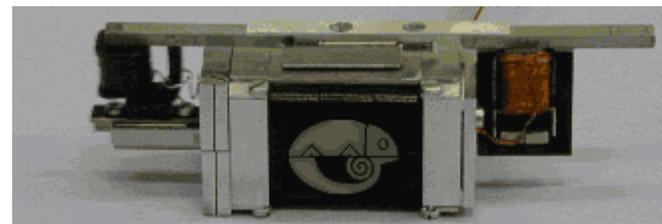
Actuators



Bump valve

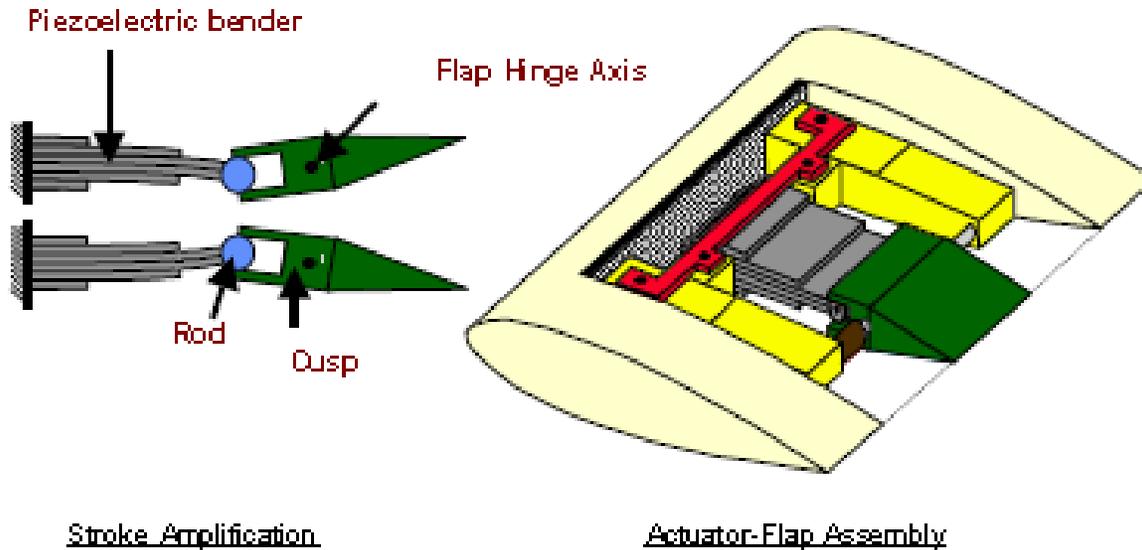


Transducer



Linear motor

智能机翼（美国Maryland大学）



helicopters. The project, performed in collaboration with the Alfred Gessow Rotorcraft Center at the University of Maryland, as well as the Boeing Company, focuses on exploiting Magnetic Shape Memory Alloy materials for primary rotor control.

The TSi Smart Flap system utilizes single crystal, martensite, NiMnGa materials with superior force, stroke and frequency response properties to actuate on-blade trailing-edge flaps. "The use of Smart Flaps has the potential to reduce helicopter control complexity, cost, and maintenance requirements," says Chen.

报告内容

- 基本概念：马氏体和马氏体相变
- 温控形状记忆合金
- 磁性形状记忆合金
- **高温形状记忆合金**

在磁性形状记忆合金的基础上拓展开开发的低成本、高稳定性高温形状记忆合金



高温形状记忆合金的背景

形状记忆合金独特的性能：

- 形状记忆效应和超弹性
- 优异的物理、机械、耐腐蚀和生物相容性

在航空航天、机械、仪器、化工工业和医疗等领域展示了广阔的应用前景

NiTi
CuZnAl
Fe基

马氏体相变温度均 $<120^{\circ}\text{C}$!

核动力、航空航天、汽车、电机、化工、油气勘探等，需要形状记忆合金能够在较高的温度下 ($>200^{\circ}\text{C}$) 动作。

高温形状记忆合金的研制和开发有重要的工程应用前景



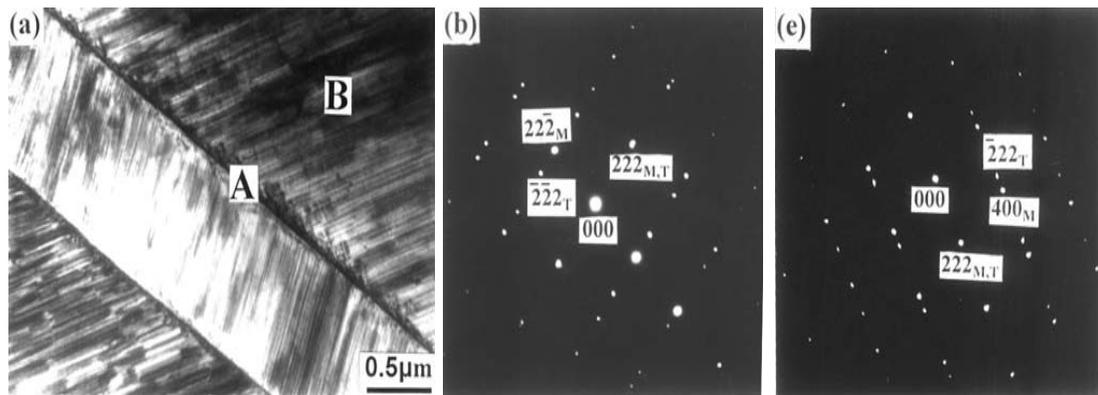
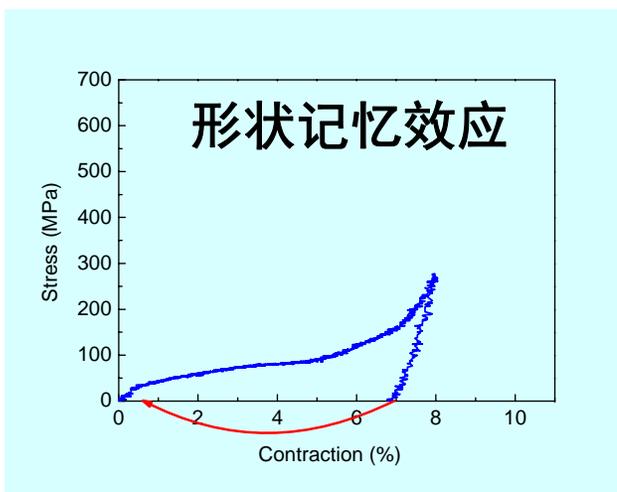
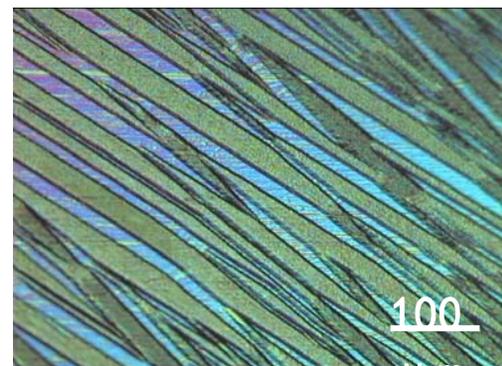
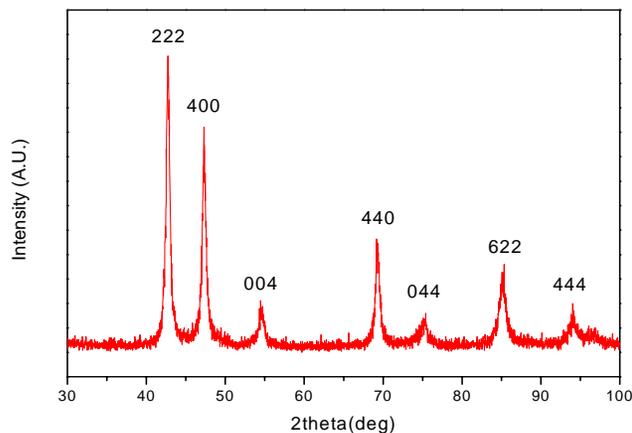
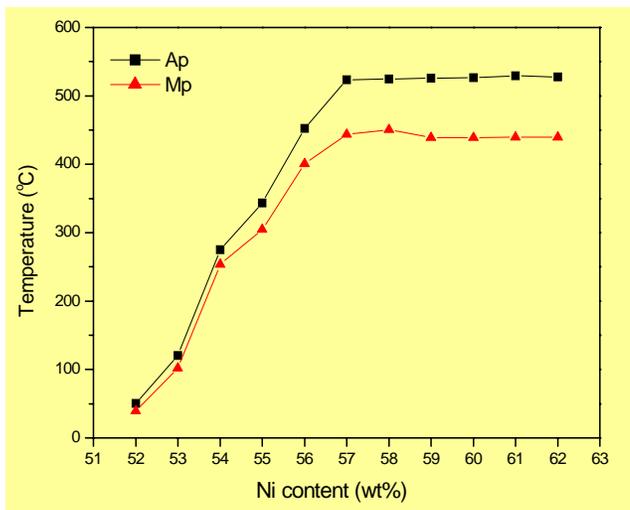
高温形状记忆合金体系

- ◆ Ni-Ti-Pd { 综合性能好，最大可完全回复应变**5.5%**
价格昂贵
- ◆ Ni-Al { 高温抗氧化性好，马氏体相变点高
室温脆性，相变不稳定
- ◆ Cu-Al基 { 成本低，加工性好，形状记忆效应好
马氏体相变时效和热稳定性差
- ◆ Ni-Ti-Hf/Zr { 成本低
高脆性，记忆效应和热稳定性差

研制低成本、高记忆效应的新型高温形状记忆合金具有挑战性

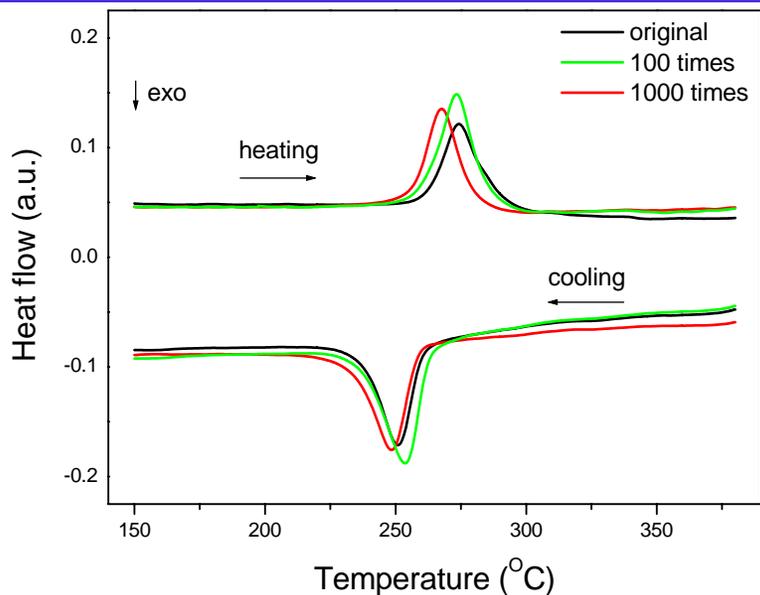


首次报导了新型低成本、高稳定性 NiMnGa高温形状记忆合金体系

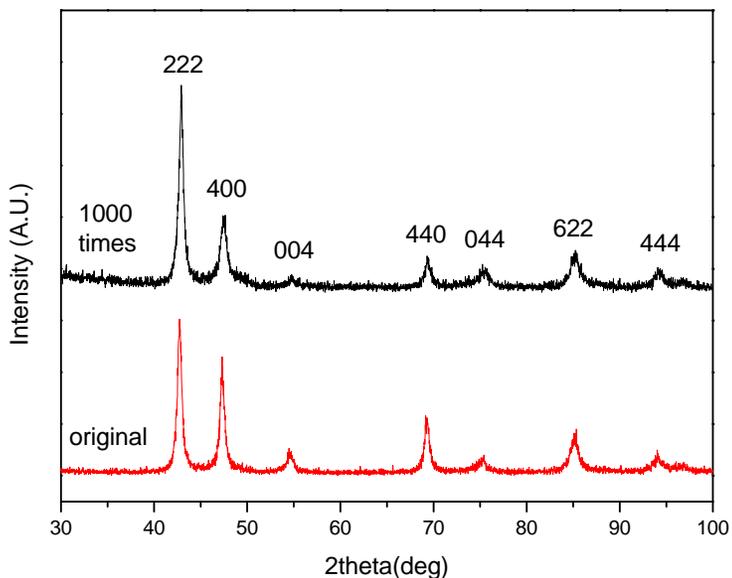


Appl. Phys. Lett. **82** (2003) : 3206-3208

新型NiMnGa高温记忆合金相变高度稳定性



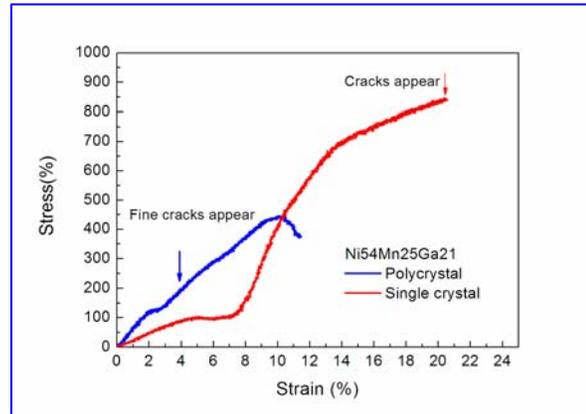
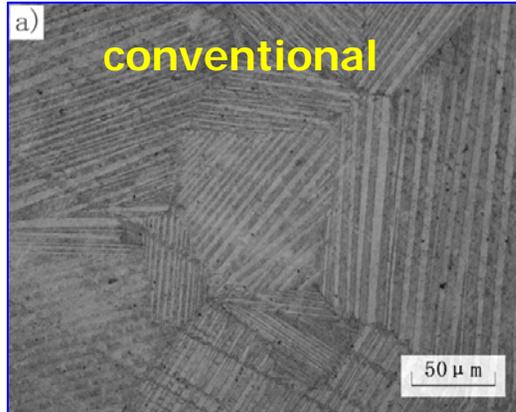
Number of thermal cycles	ϵ (%)	ϵ_R (%)	ϵ_{SM}^E (%)
Original	8	6.5	6.1
250	8	6.6	6.2
1000	8	6.7	6.1



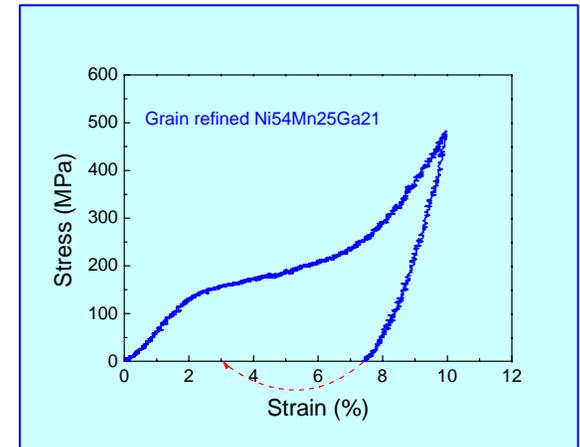
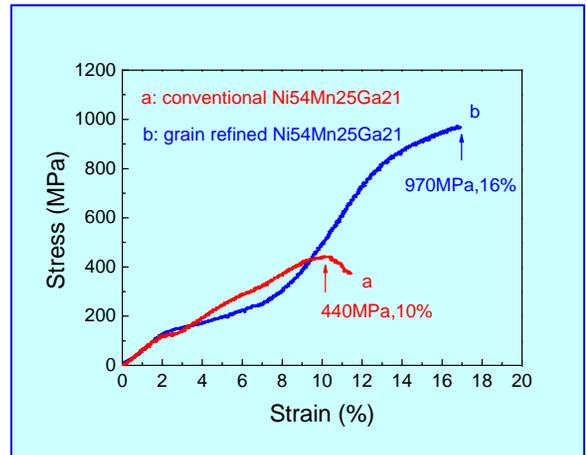
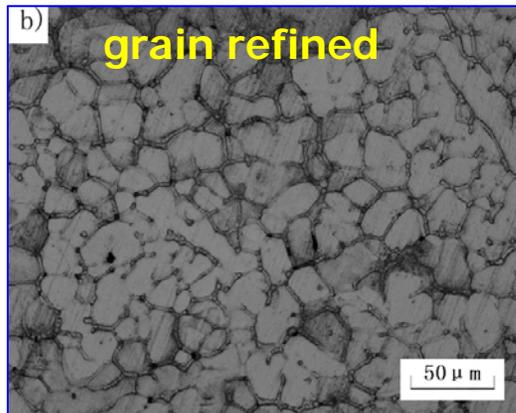
1000次热循环后，结构和形状记忆效应稳定

SCRIPTA MATER 48 (2003): 365-369

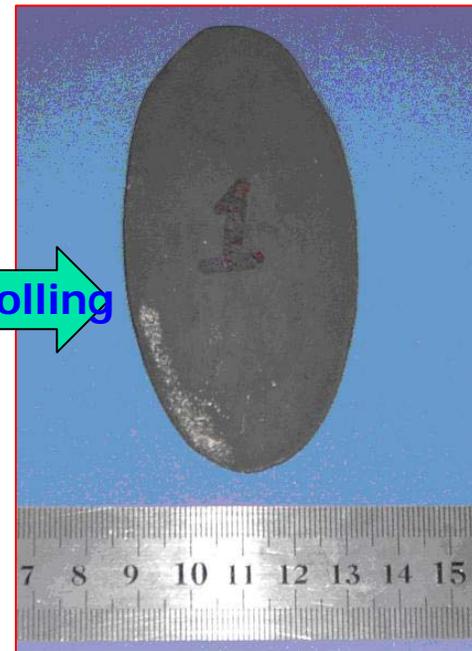
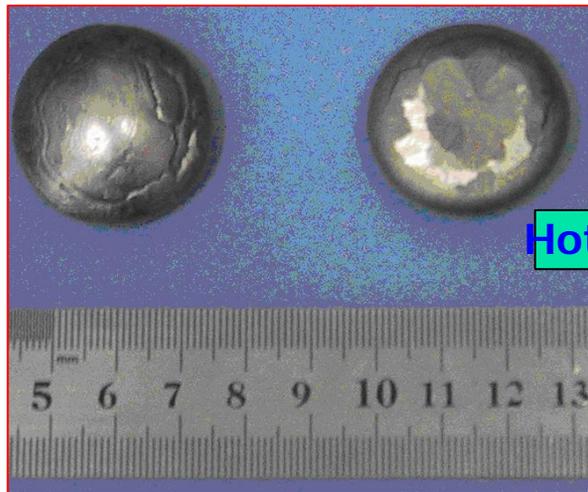
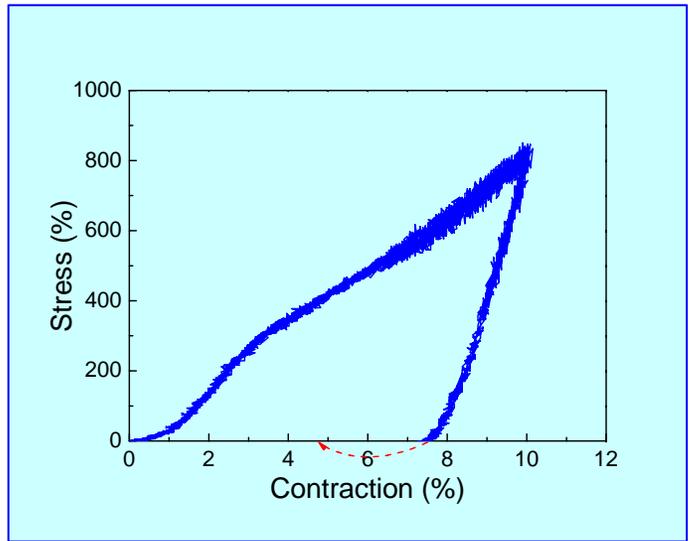
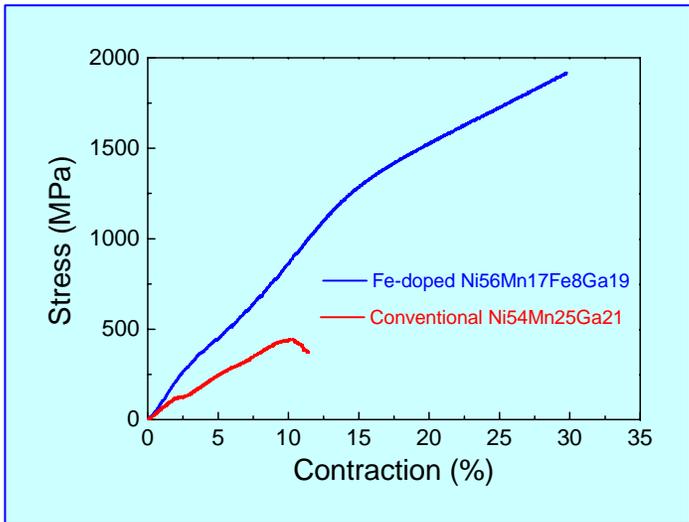
多晶NiMnGa高温记忆合金脆性大！不能进行拉伸！ 通过激冷凝固的方法显著细化晶粒



晶粒细化后，多晶材料的压缩应变显著提高（16%），形状记忆效应达到4%

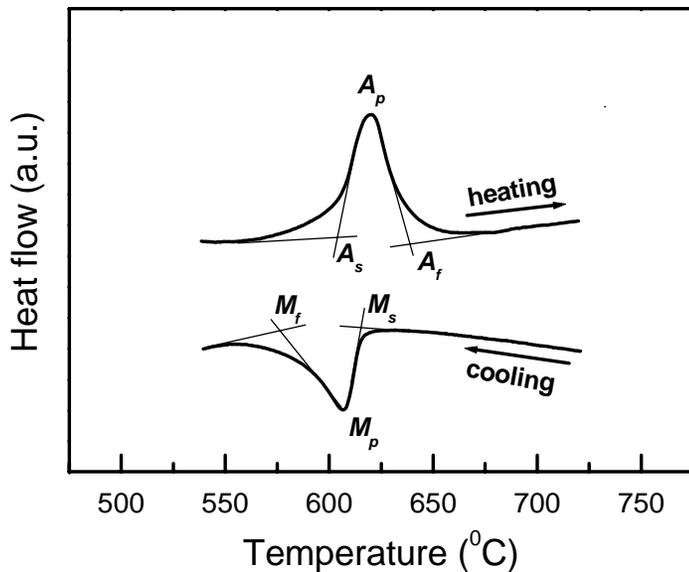
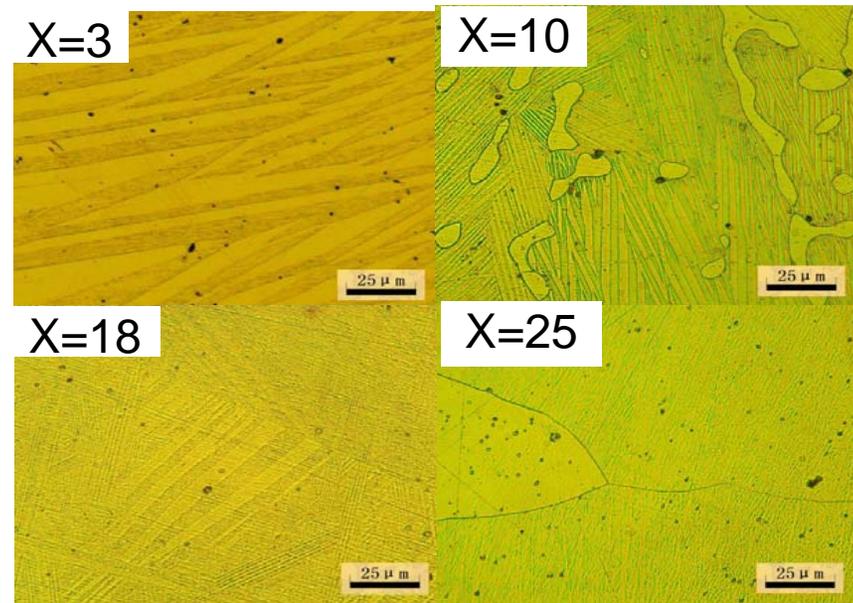
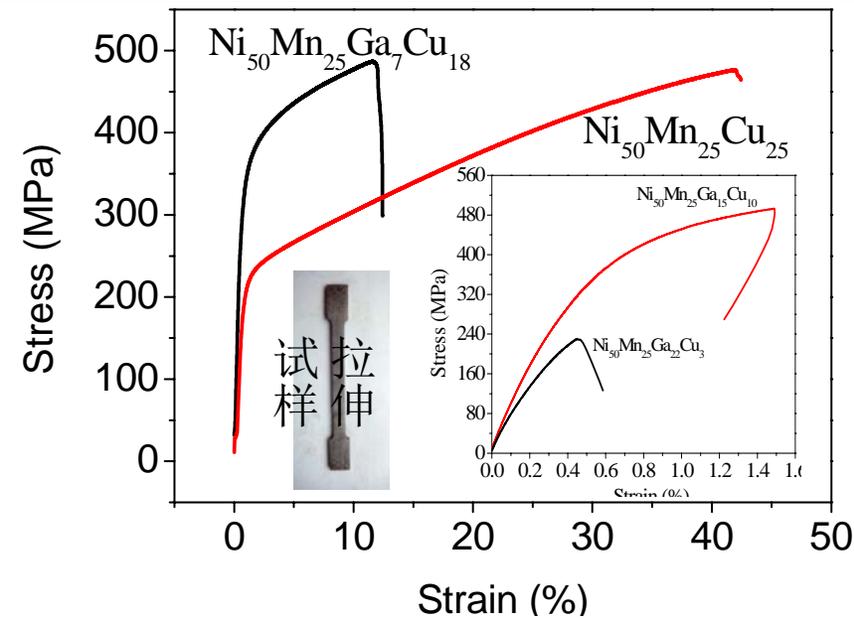


Fe元素添加后，压缩应变进一步增大（27%） 形状记忆效应2.8%



Fe元素添加后，
NiMnGaFe合金已
经能够进行热轧。

Cu元素添加进一步改进力学性能



Cu元素添加后，
NiMnGaCu合金已经
能够进行拉伸！

总结

高阻尼

形状记忆

超弹性

温度

应力

磁场

应力

Ni-Mn-Ga
Ni-Fe-Ga
Co-Ni-Ga

Ni-(Co,Cu)-Mn-X
(X=In,Sn,Sb,Ga)

磁致应变效应
巨磁阻效应
大磁热效应

磁控形状记忆效应
巨磁阻效应
大磁热效应
压热效应



北京航空航天大学

BEIHANG UNIVERSITY

The door is open for additional effects





谢谢!

