

不同热处理态 Ti-50.2Ni 形状记忆合金的相变特性

贺志荣

(陕西理工学院 材料科学与工程学院, 汉中 723003)

摘要: 用示差扫描量热仪研究了退火温度、退火时间和时效温度、时效时间对 Ti-50.2Ni(摩尔分数)形状记忆合金相变特性的影响, 给出了退火、时效工艺对该合金 R 、 M 相变温度和热滞的影响规律。结果表明: 350~550℃退火态合金冷却/加热相变类型为 $A \rightarrow R \rightarrow M/M \rightarrow A$ (A —母相, R — R 相, M —马氏体), 600~800℃退火态为 $A \rightarrow M/M \rightarrow A$, 400℃长时间退火态相变类型为 $A \rightarrow R \rightarrow M/M \rightarrow R \rightarrow A$; 随时效时间延长, 300℃时效态合金的相变类型经过 $A \rightarrow M/M \rightarrow A$ 到 $A \rightarrow R \rightarrow M/M \rightarrow A$ 再到 $A \rightarrow R \rightarrow M/M \rightarrow R \rightarrow A$ 的转变, 400℃时效态相变类型经过 $A \rightarrow M/M \rightarrow A$ 到 $A \rightarrow R \rightarrow M/M \rightarrow A$ 的转变, 500℃时效态相变类型则保持 $A \rightarrow M/M \rightarrow A$ 不变。

关键词: Ti-50.2Ni 合金; 形状记忆合金; 相变温度; 热滞

中图分类号: TG 113.25

文献标识码: A

Transformation characteristics of Ti-50.2Ni shape memory alloy heat-treated in different processes

HE Zhi-rong

(School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723003, China)

Abstract: The effects of annealing temperature, annealing time, aging temperature, and aging time on the transformation characteristics of Ti-50.2Ni (atomic percentage) shape memory alloy wire were investigated by differential scanning calorimetry. The effect regularity of annealing and aging processes on the R , M transformation temperature and temperature hysteresis were given out. The results show that the cooling / heating transformation type of 350–550℃ annealed Ti-50.2Ni alloy is $A \rightarrow R \rightarrow M/M \rightarrow A$ (A is parent phase, R is R phase, M is martensite), that of 600–800℃ annealed alloy is $A \rightarrow M/M \rightarrow A$, and that of the alloy annealed at 400℃ for long time is $A \rightarrow R \rightarrow M/M \rightarrow R \rightarrow A$. With increasing aging time, the transformation type of 300℃ aged alloy changes from $A \rightarrow M/M \rightarrow A$ then $A \rightarrow R \rightarrow M/M \rightarrow A$ to $A \rightarrow R \rightarrow M/M \rightarrow R \rightarrow A$, the one of 400℃ aged alloy changes from $A \rightarrow M/M \rightarrow A$ to $A \rightarrow R \rightarrow M/M \rightarrow A$, and the one of 500℃ aged alloy keeps as $A \rightarrow M/M \rightarrow A$.

Key words: Ti-50.2Ni alloy; shape memory alloy; transformation temperature; temperature hysteresis

在 Ti-Ni 系形状记忆合金(SMA)中, Ti-50.2Ni(摩尔分数)SMA 具有良好的形状记忆效应(SME), 已得到较为广泛的应用^[1-2]。从化学成分上讲, Ti-50.2Ni SMA 属 Ti-Ni 系 SMA 中近等原子比合金, 一般认为富 Ni 合金具有时效效应, 而贫 Ni 和近等原子比 Ti-Ni 合金不具有时效效应^[3-4]。因此, Ti-50.2Ni 合金的形状记

忆处理工艺多采用中温退火, 而富 Ni 的 Ti-Ni 合金除采用中温退火处理外还可采用时效处理^[1]。目前, 对 400~500℃中温退火态 Ti-50.2Ni 合金的相变和 SME 特性已进行了大量研究^[5-7], 而退火温度和退火时间对该合金相变行为影响的系统研究尚不多; 另外, 关于 Ti-50.2Ni SMA 的时效效应以及时效工艺对该合

基金项目: 陕西省自然科学基金资助项目(2005E121); 陕西理工学院博士科研启动基金资助项目(SLGQD0403)

收稿日期: 2006-08-28; 修订日期: 2006-11-06

通讯作者: 贺志荣, 教授, 博士; 电话: 0916-2113982; E-mail: hezhirong01@163.com

金相变行的影响等问题亦缺乏系统研究。本文作者旨在利用示差扫描量热仪(DSC)系统研究退火工艺和800 °C退火处理后的时效工艺对Ti-50.2Ni SMA相变特性的影响,为进一步扩展该合金的用途提供依据。

1 实验

实验材料是直径为1 mm的商用Ti-50.2Ni合金丝(西北有色金属研究院提供)。热处理工艺为:1)退火处理时,退火温度350~800 °C,退火保温时间0.6~7.2 ks;2)固溶时效处理时,先进行800 °C固溶退火处理,随后进行时效处理,时效温度300~500 °C,时效时间1.8~360 ks。用Shimadzu DSC-50型DSC分析合金的相变行为,冷却/加热温度范围为-150~100 °C,冷却/加热速度为10 °C/min。

2 实验结果

2.1 热处理对DSC曲线的影响

2.1.1 退火温度的影响

在350~800 °C温度范围进行退火处理后,退火温度对Ti-50.2Ni合金丝DSC曲线的影响见图1(a),图中R、M和A分别代表R相(菱方结构)、马氏体B19'(单斜结构)和母相B2(CsCl型结构)的相变峰^[8-9]。由图可知,350~550 °C退火态合金冷却/加热时发生A→R→M/M→A型可逆相变,即冷却时发生A→R和R→M二阶段相变,加热时发生M→A一阶段相变。此外,在该温度范围内,随退火温度升高,R、A峰对应的转变温度先向高温后向低温方向移动,而M峰先向低温后向高温方向移动,当退火温度超过550 °C后R相变不再出现。600 °C以上温度退火态合金发生A→M/M→A型一阶段可逆相变,当退火温度由600 °C升至800 °C时,M、A峰的特性不再发生明显变化,这表明在600 °C以上温度退火后合金已进入了组织形态比较稳定的固溶处理状态。因此,对于Ti-50.2Ni合金丝,若要消除R相变的干扰,或者要对合金进行固溶退火处理,加热温度应在600 °C以上。

2.1.2 退火时间的影响

400 °C和500 °C退火后,退火保温时间对Ti-50.2Ni合金丝DSC曲线的影响分别如图1(b)和1(c)所示。不难看出,400 °C短时间(0.6~1.8 ks)退火后,R相变峰微弱,R逆相变峰R_r未显现,合金冷却/加热相变类型为A→R→M/M→A;较长时间(3.6~7.2 ks)退火

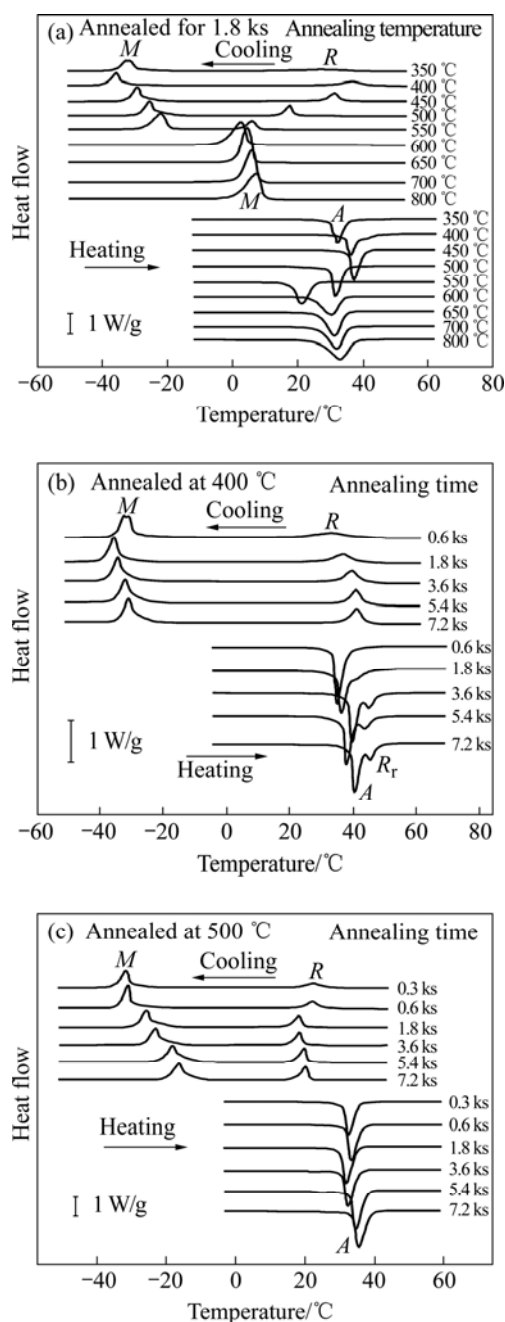


图1 退火温度(a)和400 °C(b)、500 °C(c)时退火保温时间对Ti-50.2Ni合金丝DSC曲线的影响

Fig.1 Effects of annealing temperature (a) and annealing time annealed at 400 °C (b) and 500 °C (c) on DSC curves of Ti-50.2Ni alloy wire

后,R峰锐化,R_r峰逐渐明晰,相变类型为A→R→M/M→R→A。500 °C退火后,对于不同的退火保温时间,合金的冷却/加热相变类型均为A→R→M/M→A,R_r峰未出现。随保温时间延长,R、A峰温度先降低后趋于稳定,M峰温度逐渐升高。

另外,比较图1(b)和1(c)还可看出,在相同的退

火保温时间情况下, 400 °C 退火态合金的峰 A 温度略低于 R 峰, 500 °C 退火态的峰 A 温度则高于峰 R, 在峰 A 温度高于峰 R 的情况下 R 逆相变峰不出现。

2.1.3 时效温度和时效时间的影响

800 °C 固溶退火态 Ti-50.2Ni 合金分别在 300、400 和 500 °C 时效不同时间后测得的 DSC 曲线见图 2, 结果表明时效工艺对 Ti-50.2Ni 合金的相变行为有显著影响。

300 °C 时效后(图 2(a)), 当时效时间(t_a)小于 3.6 ks 时, Ti-50.2Ni 合金冷却 / 加热时仅发生 $A \rightarrow M/M \rightarrow A$ 型一阶段相变, 且相变特性不受时效影响; 当 t_a 为 18~72 ks 时, 合金冷却时发生了微弱 R 相变, M 相变峰变小, 冷却 / 加热相变类型为 $A \rightarrow R \rightarrow M/M \rightarrow A$, 随 t_a 延长, 峰 M 温度变化不大, 峰 R、A 温度升高; 当 t_a 自 180 ks 继续增加时, 峰 M 温度降低, 峰 M 形状变平缓, 合金冷却 / 加热相变类型变为 $A \rightarrow R \rightarrow M/M \rightarrow R \rightarrow A$ 。400 °C 时效后(图 2(b)), 当 $t_a < 1.8$ ks 时, 合金冷却/加热时仅发生 $A \rightarrow M/M \rightarrow A$ 型相变, 相变特性几乎不受时效影响; 当 $t_a > 3.6$ ks 后, 合金冷却 / 加热相变类型为 $A \rightarrow R \rightarrow M/M \rightarrow A$, 随 t_a 延长, 峰 M、A 温度升高, R 峰温度先升高后趋于稳定; 当 t_a 为 36 ks 时峰 M 很平缓, 其后逐渐锐化。500 °C 时效后(图 2(c)), 合金冷却/加热时发生 $A \rightarrow M/M \rightarrow A$ 型相变, 随 t_a 延长, 峰 M、A 温度先升高后逐渐趋于稳定。

2.2 热处理对相变温度和热滞的影响

2.2.1 退火温度的影响

本研究用相变峰温度表示相变温度。退火温度对 350~800 °C 退火态 Ti-50.2Ni 合金 R、M 相变温度和 M 相变热滞的影响见图 3。随退火温度升高, R 相变温度(θ_R)先升高后降低, 最高温度(37 °C)在 400 °C 退火后取得, M 相变温度(θ_M)则先降低后升高, 最低温度(-36 °C)在 400 °C 退火后取得。当退火温度超过 600 °C 后, θ_M 缓慢升高并逐渐趋于定值 7 °C。退火温度对 M 相变热滞($\Delta\theta_M$)的影响规律与 θ_M 相反, 即随退火温度升高, $\Delta\theta_M$ 先升高后降低, 最大值(72 °C)在 400 °C 退火后取得, 当退火温度超过 600 °C 后, $\Delta\theta_M$ 逐渐趋于定值 26 °C。

2.2.2 退火时间的影响

400 和 500 °C 退火后, 退火时间对 Ti-50.2Ni 合金丝 R、M 相变温度的影响如图 4(a)所示。可以看出, $\theta_R^{400} > \theta_R^{500}$, $\theta_M^{500} > \theta_M^{400}$; 随退火时间延长, θ_R^{400} 和 θ_M^{500} 先升高后趋于定值, θ_R^{500} 和 θ_M^{400} 先降低后升高并趋于定值。

退火时间对 R、M 相变热滞的影响见图 4(b)。由

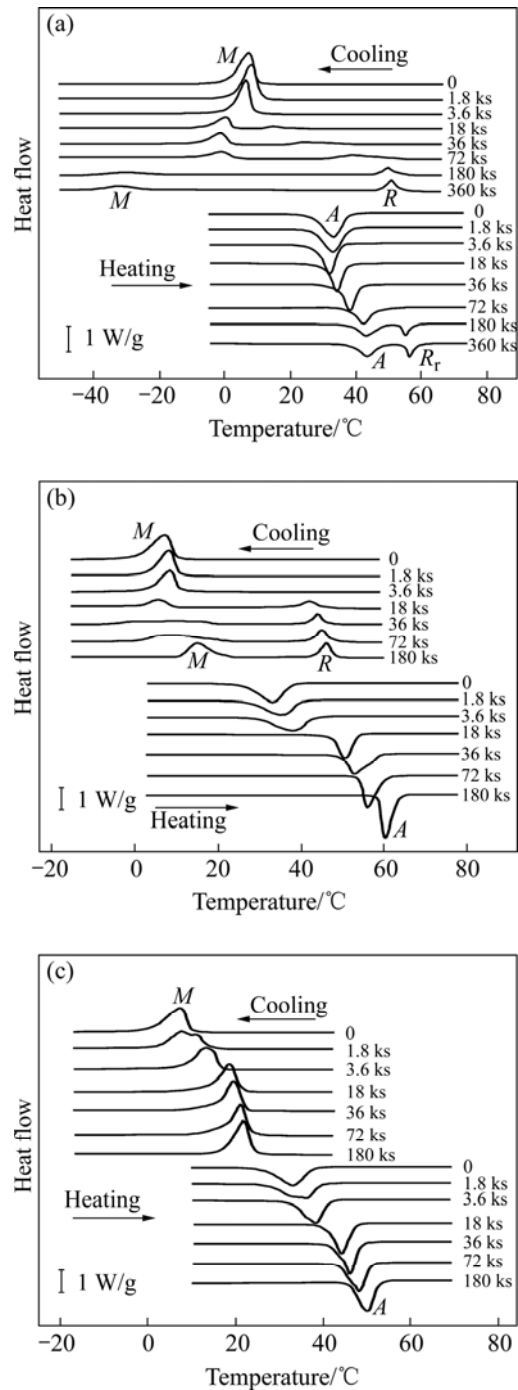


图 2 时效时间 t_a 对 300 °C(a)、400 °C(b)和 500 °C(c)时效态 Ti-50.2Ni 合金 DSC 曲线的影响

Fig.2 Effects of aging time t_a on DSC curves of Ti-50.2Ni alloy aged at 300 °C(a), 400 °C(b) and 500 °C(c)

图可知, $\Delta\theta_M^{400} > \Delta\theta_M^{500} > \Delta\theta_R^{400}$; 随退火时间延长, $\Delta\theta_M^{400}$ 增加, $\Delta\theta_M^{500}$ 减少, 当退火时间由 0.6 ks 增加到 7.2 ks 时, $\Delta\theta_M^{400}$ 由 67 °C 增加到 71 °C, $\Delta\theta_M^{500}$ 由 60 °C 减少到 52 °C。 $\Delta\theta_R$ 约为 4 °C, 几乎不受退火时间的影响。

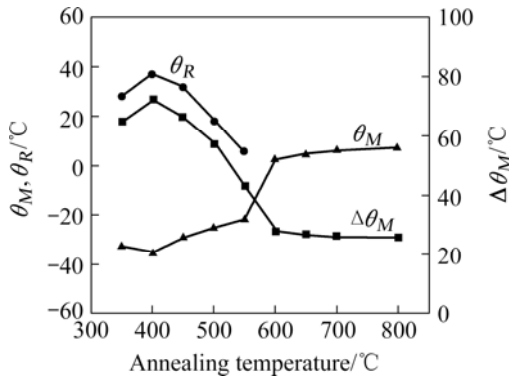


图3 退火温度对 Ti-50.2Ni 合金 R、M 相变温度(θ_R , θ_M)和 M 相变热滞($\Delta\theta_M$)的影响

Fig.3 Effects of annealing temperature on R, martensitic transformation temperature (θ_R , θ_M) and martensitic temperature hysteresis ($\Delta\theta_M$) of Ti-50.2Ni alloy

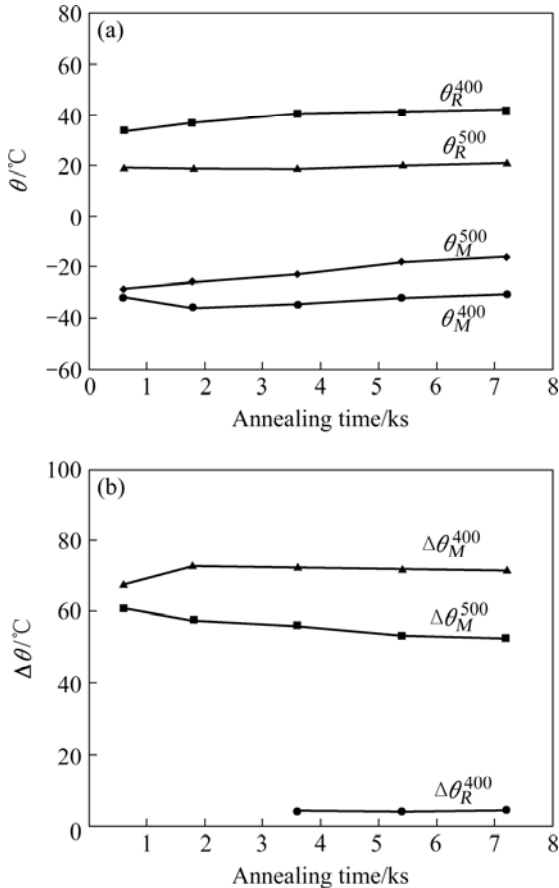


图4 退火时间对 Ti-50.2Ni 合金 θ_R 、 θ_M (a)和 $\Delta\theta_M$ 、 $\Delta\theta_R$ (b)的影响

Fig.4 Effects of annealing time on θ_R , θ_M (a) and $\Delta\theta_M$, $\Delta\theta_R$ (b) of Ti-50.2Ni alloy

2.2.3 时效工艺的影响

300~500 °C 时效处理后, 时效温度和 t_a 对

Ti-50.2Ni 合金 R、M 相变温度的影响如图 5(a)所示。可以看出, 在时效初期, $\theta_R^{400} > \theta_R^{300}$, 但随 t_a 延长, θ_R^{300} 的增长速率大于 θ_R^{400} , 当 t_a 超过 150 ks 后 θ_R^{300} 反而大于 θ_R^{400} 。时效温度和 t_a 对 θ_M 的影响规律如下: 在相同 t_a 下, $\theta_M^{500} > \theta_M^{400} > \theta_M^{300}$, 随 t_a 增加, θ_M^{300} 减少, 当 t_a 由 72 ks 增加到 180 ks 时, θ_M^{300} 由 -1 °C 降低到 -30 °C。此外, 随 t_a 增加, θ_M^{400} 先降低后缓慢升高, 而 θ_M^{500} 则先快速增加, 后逐渐趋于定值 22 °C。

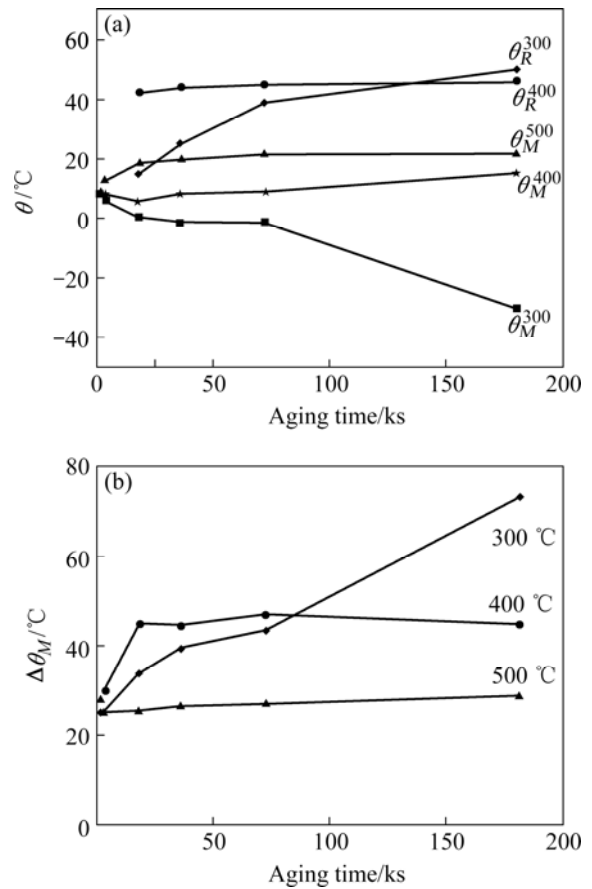


图5 时效温度和时效时间(t_a)对 Ti-50.2Ni 合金 θ_R 、 θ_M (a)和 $\Delta\theta_M$ (b)的影响

Fig.5 Effects of aging temperature and aging time t_a on θ_R , θ_M (a) and $\Delta\theta_M$ (b) of Ti-50.2Ni alloy

时效工艺对 $\Delta\theta_M$ 的影响见图 5(b)。当 $t_a < 80$ ks 时, $\Delta\theta_M^{400} > \Delta\theta_M^{300} > \Delta\theta_M^{500}$, 而当 $t_a > 80$ ks 时, $\Delta\theta_M^{300} > \Delta\theta_M^{400} > \Delta\theta_M^{500}$ 。随 t_a 增加: $\Delta\theta_M^{500}$ 变化不大; $\Delta\theta_M^{400}$ 在时效初期快速增加, 当 $t_a > 18$ ks 后逐渐趋于定值 45 °C; $\Delta\theta_M^{300}$ 快速增加, 当 t_a 由 72 ks 增加到 180 ks 时, $\Delta\theta_M^{300}$ 由 43 °C 上升到 73 °C。

3 讨论

3.1 退火工艺对 Ti-50.2Ni 合金相变特性的影响

350~550 °C 退火后, Ti-50.2Ni 合金丝冷却 / 加热相变类型为 $A \rightarrow R \rightarrow M/M \rightarrow A$ 。随退火温度升高, θ_M 升高, 而 θ_R 降低。该现象与冷却转变产物引起的应力场与合金中残留的冷变形结构缺陷的相互作用有关。 $A \rightarrow R$ 属母相 $\rightarrow M$ 型相变, 系对称性较高的 CsCl 型有序结构向对称性较低的菱方结构的转变过程; $R \rightarrow M$ 属 $M \rightarrow M$ 型相变, 系对称性较低的菱方结构向对称性更低的单斜结构的转变过程^[10], 因此, M 相变引起的应力场高于 R 相变, 前者约为后者的 10 倍^[11]。当退火温度较低时, 冷拉丝中残留的位错密度较高, 残余应力较大, 残留结构较多, 这些结构缺陷与 M 相变应力场作用后会阻抑 M 相变的进行, 使 M 相变推迟, 亦即 θ_M 较低。而该结构缺陷对应力场较弱的 R 相变的阻抑作用较小, 故 θ_R 较高, R 、 M 相变峰因此被分离。随退火温度升高, 合金丝中冷加工组态回复的比较彻底, 形变内应力得到释放, 形变位错通过滑移、攀移, 密度降低, 对 M 相变阻碍作用减弱, θ_M 升高。 θ_R 降低的原因与 R 相变的形核阻力增大有关, 随退火温度升高, 合金丝中残留缺陷密度减小, 组织均匀性改善, 有利于 R 相形核的有效位置减少, 使 R 相变推迟, θ_R 降低。

600 °C 退火后, 合金丝的相变类型为 $A \rightarrow M/M \rightarrow A$, 其冷变形组织处于再结晶阶段^[6], 位错密度大为降低, M 相变阻力进一步减少, 相变峰移向高温, 并与 R 相变峰部分重叠, 形成了一个温度范围宽、峰形起伏, 形状不规则的大相变峰。700 °C 以上退火后, 合金的相变类型仍为 $A \rightarrow M/M \rightarrow A$, 组织中等轴晶粒完全取代了纤维晶粒并逐渐粗化, 组织状态平衡, M 峰的特性稳定。

在给定退火温度下, 随退火保温时间延长, 合金的形变组织回复充分, 相变阻力减小, θ_M 升高, 而对组织缺陷密度不敏感的 θ_R 则变化不大。

3.2 时效工艺对 Ti-50.2Ni 合金相变特性的影响

300 °C 低温时效后, 当 $t_a < 3.6$ ks 时, 固溶退火态 Ti-50.2Ni 合金基体组织变化不大, 故相变类型 $A \rightarrow M/M \rightarrow A$ 和相变峰特性变化不大。随 t_a 延长, 基体组织中析出共格型富 Ni 化合物^[12-13], 产生了对 R 相变有利对 M 相变不利的因素, R 峰锐化, θ_R 升高, θ_M 降低, $\Delta\theta_M$ 增加。当 t_a 延长至 180 ks 以上时, 在 θ_R 升高和 θ_M 降低因素的共同作用下, 合金的相变类型发生

了由 $A \rightarrow R \rightarrow M/M \rightarrow A$ 型向 $A \rightarrow R \rightarrow M/M \rightarrow R \rightarrow A$ 型的转变。

400 °C 中温时效后, 当 $t_a < 3.6$ ks 时, 合金基体组织变化不大, 相变类型仍为 $A \rightarrow M/M \rightarrow A$ 。随 t_a 延长, 基体组织中富 Ni 化合物析出量增多^[14], 相变类型变为 $A \rightarrow R \rightarrow M/M \rightarrow A$, 由于析出物共格应力场增加, M 相变受阻, 峰型平坦, 相变温度区间变宽。

500 °C 高温时效后, 在时效初期, 基体组织中富 Ni 化合物析出量增多, 共格特性破坏, 基体 Ni 浓度进一步减少, θ_M 升高。随 t_a 延长, 基体中析出物不再增加, 相变类型 $A \rightarrow M/M \rightarrow A$ 恒定, θ_M 和 $\Delta\theta_M$ 稳定。

4 结论

1) 350~550 °C 1.8 ks 短时间退火态 Ti-50.2Ni 合金丝的相变类型为 $A \rightarrow R \rightarrow M/M \rightarrow A$, 400 °C 长时间退火态为 $A \rightarrow R \rightarrow M/M \rightarrow R \rightarrow A$, 600~800 °C 退火态为 $A \rightarrow M/M \rightarrow A$ 。800 °C 退火 + 时效处理后, 随 t_a 延长, 300 °C 时效态合金的相变类型发生由 $A \rightarrow M/M \rightarrow A$ 到 $A \rightarrow R \rightarrow M/M \rightarrow A$ 再到 $A \rightarrow R \rightarrow M/M \rightarrow R \rightarrow A$ 的转变; 400 °C 时效态由 $A \rightarrow M/M \rightarrow A$ 到 $A \rightarrow R \rightarrow M/M \rightarrow A$ 转变; 500 °C 时效态则保持 $A \rightarrow M/M \rightarrow A$ 相变。

2) 350~800 °C 退火后, 随退火温度升高, 合金的 θ_R 、 $\Delta\theta_M$ 先升高后降低, θ_M 先降低后升高, θ_R 、 $\Delta\theta_M$ 的最大值和 θ_M 的最小值在 400 °C 退火后取得。400 °C 和 500 °C 退火后, 随退火时间延长, θ_R^{400} 、 θ_M^{500} 和 $\Delta\theta_M^{400}$ 升高, θ_R^{500} 、 θ_M^{400} 和 $\Delta\theta_M^{500}$ 先降低后升高, $\Delta\theta_R^{400}$ 则保持 4 °C 不变。

3) 300~500 °C 时效后, 合金的 $\Delta\theta_R^{400} > \Delta\theta_R^{300}$, $\theta_M^{500} > \theta_M^{400} > \theta_M^{300}$, $\Delta\theta_M^{400} > \Delta\theta_M^{300} > \Delta\theta_M^{500}$ 。随 t_a 延长, θ_R^{300} 、 θ_R^{400} 、 θ_M^{500} 、 $\Delta\theta_M^{300}$ 、 $\Delta\theta_M^{400}$ 和 $\Delta\theta_M^{500}$ 增加, θ_M^{300} 降低, $\Delta\theta_M^{400}$ 先降低后缓慢升高。

REFERENCES

- [1] Otsuka K, Wayman C M. Shape Memory Materials [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1998: 49-58.
- [2] Humbeeck J V. Non-medical applications of shape memory alloys [J]. Mater Sci Eng A, 1999, A273/175: 134-148.
- [3] Otsuka K, Ren X. Martensitic transformations in nonferrous shape memory alloys [J]. Mater Sci Eng A, 1999, A273/275: 89-105.
- [4] 贺志荣, 周敬恩, Miyazaki S. 固溶时效态 TiNi 合金的相变行为与 Ni 含量的关系 [J]. 金属学报, 2003, 39(6): 617-622.
HE Zhi-rong, ZHOU Jing-en, Miyazaki S. Relationship between

- transformation behaviors and Ni content in solution-aged Ti-Ni alloys [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2003, 39(6): 617-622.
- [5] Todoroki T, Tamura H. Effect of heat treatment after cold working on the phase transformation in TiNi alloys [J]. *Trans JIM*, 1987, 28(2): 83-94.
- [6] 贺志荣, 张永宏, 解念锁, 刘琛. 影响TiNi合金弹簧元件应变恢复率的因素[J]. *中国有色金属学报*, 1998, 8(S1): 218-222. HE Zhi-rong, ZHANG Yong-hong, XIE Nian-suo, LIU Chen. Influence factors of strain recovery rate in TiNi alloy coil spring [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 1998, 8(S1): 218-222.
- [7] 贺志荣, 王芳, 周敬恩. Ni含量和热处理对TiNi形状记忆合金相变和变形行为的影响[J]. *金属热处理*, 2006, 31(9): 18-22. HE Zhi-rong, WANG Fang, ZHOU Jing-en. Effect of Ni content and heat treatment on phase transformation and deformation behavior of Ti-Ni shape memory alloys [J]. *Heat Treatment of Metals*, 2006, 31(9): 18-22.
- [8] Khalil-Allafi J, Ren X, Eggeler G. The mechanism of multistage martensitic transformations in aged Ni-rich TiNi shape memory alloys [J]. *Acta Materialia*, 2002, 50: 793-803.
- [9] Kim J I, Liu Y, Miyazaki S. Ageing-induced two-stage R-phase transformation in Ti-50.9at%Ni [J]. *Acta Materialia*, 2004, 52: 487-499.
- [10] Vaidynathan R, Bourke M A M, Dunand D C. Texture, strain, and phase-fraction measurements during mechanical cycling in superelastic NiTi [J]. *Metall Mater Trans A*, 2001, A32: 777-786.
- [11] 贺志荣, 张永宏, 王永善. Ti49.4Ni50.6超弹性弹簧的相变和形变特性[J]. *金属学报*, 2004, 40(1): 46-50. HE Zhi-rong, ZHANG Yong-hong, WANG Yong-shan. Transformation and deformation characteristics of Ti49.4Ni50.6 superelastic spring [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2004, 40(1): 46-50.
- [12] Kim J I, Miyazaki S. Effect of low-temperature aging on the R-phase transformation of a Ti-50.9Ni alloy [J]. *Mater Sci Forum*, 2002, 394/395: 225-228.
- [13] Kim J I, Miyazaki S. Effect of nano-scaled precipitates on shape memory behavior of Ti-50.9at%Ni alloy [J]. *Acta Materialia*, 2005, 53: 4545-4554.
- [14] 贺志荣. 富镍TiNi形状记忆合金析出物的形态与组成[J]. *功能材料*, 1998, 29(2): 157-160, 164. HE Zhi-rong. Morphology and constitution of precipitates in Ni-rich TiNi shape memory alloys[J]. *Functional Materials*, 1998, 29(2): 157-160, 164.

(编辑 龙怀中)