



国家出版基金项目
NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

有色金属

铜基形状记忆合金材料

MATERIALS OF Cu-BASED SHAPE MEMORY ALLOYS

李周 汪明朴 徐根应 编著

Li Zhou Wang Mingpu Xu Genying



中南大学出版社
www.csupress.com.cn



中国有色集团



国家出版基金项目

NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

有色金属理论与技术前沿丛书

铜基形状记忆合金材料

MATERIALS OF Cu - BASED SHAPE MEMORY ALLOYS

李周 汪明朴 徐根应 编著

Li Zhou Wang Mingpu Xu Genying



中南大学出版社

www.csupress.com.cn



中国有色集团

图书在版编目(CIP)数据

铜基形状记忆合金材料/李周,汪明朴,徐根应编著.
—长沙:中南大学出版社,2010.12
ISBN 978-7-5487-0165-1
I. 铜... II: ①李... ②汪... ③徐... III. 铜基合金—金属材料
IV. TG146.1
中国版本图书馆CIP数据核字(2010)第258542号

铜基形状记忆合金材料

李周 汪明朴 徐根应 编著

-
- 责任编辑 刘颖维
责任印制 文桂武
出版发行 中南大学出版社
社址:长沙市麓山南路 邮编:410083
发行科电话:0731-88876770 传真:0731-88710482
印 装 湖南地图出版社印刷厂
-

- 开 本 720×1000 B5 印张 13.75 字数 264千字
版 次 2010年12月第1版 2010年12月第1次印刷
书 号 ISBN 978-7-5487-0165-1
定 价 60.00元
-

图书出现印装问题,请与经销商调换

内容简介

Introduction

本书主要以铜基形状记忆合金为研究对象,论述形状记忆合金的基本原理,重点阐述铜基形状记忆合金的马氏体稳定化、母相时效效应、热循环效应和宽滞后效应,同时叙述了机械合金化法制备铜基形状记忆合金,最后介绍多孔铜基形状记忆合金及其制备方法。本书是关于铜基形状记忆合金方面的新的较全面的著作,理论性和实用性紧密结合。可供高等学校及研究机构的材料、冶金、机械、物理、生物工程、电气工程、医疗等专业的教师、学生以及从事铜基形状记忆合金材料的研究、设计和应用开发的工程技术人员等参考阅读。

作者简介

About the Authors

李周,男,1969年出生,博士,教授,博士研究生导师,中南大学材料科学与工程学院副院长。2002年博士毕业于中南大学材料物理与化学专业。先后在英国利物浦大学和新加坡南洋理工大学做访问学者,是中国材料研究学会青年委员会理事、中国机械工程学会有色金属热处理技术委员会委员。

主要从事马氏体相变、形状记忆合金和生物医用材料等新材料、新工艺的研究。先后承担和参加了10余项国家级科研项目,在国内外发表学术论文100余篇,参编著作3部,获得国家发明专利5项。

汪明朴,男,1952年出生,教授,中南大学博士研究生导师。2000年被聘为教育部材料物理与化学专业教指委委员,2006年被聘为教育部材料科学与工程教指委秘书长。

主要从事高性能铜合金和固态相变等领域的研究工作,先后承担和参加了20余项国家级科研项目。获国家教学成果二等奖1项,部、省级科技进步二等奖2项,国家发明专利9项,出版学术专著2部,发表学术论文170余篇。

徐根应,男,1955年出生,教授,中南大学博士研究生导师。

主要从事马氏体相变,形状记忆合金和材料表面处理等新材料、新工艺的研究。先后承担和参加了20余项国家级科研项目,获部、省级科技进步二等奖3项。目前已在国内外发表学术论文60余篇,获得国家发明专利7项。

学术委员会

Academic Committee

国家出版基金项目
有色金属理论与技术前沿丛书

主任

王淀佐 中国科学院院士 中国工程院院士

委员 (按姓氏笔画排序)

于润沧	中国工程院院士	古德生	中国工程院院士
左铁镛	中国工程院院士	刘业翔	中国工程院院士
刘宝琛	中国工程院院士	孙传尧	中国工程院院士
李东英	中国工程院院士	邱定蕃	中国工程院院士
何季麟	中国工程院院士	何继善	中国工程院院士
余永富	中国工程院院士	汪旭光	中国工程院院士
张文海	中国工程院院士	张国成	中国工程院院士
张懿	中国工程院院士	陈景	中国工程院院士
金展鹏	中国科学院院士	周克崧	中国工程院院士
周廉	中国工程院院士	钟掘	中国工程院院士
黄伯云	中国工程院院士	黄培云	中国工程院院士
屠海令	中国工程院院士	曾苏民	中国工程院院士
戴永年	中国工程院院士		

编辑出版委员会

Editorial and Publishing Committee

国家出版基金项目
有色金属理论与技术前沿丛书

主任

罗 涛(教授级高工 中国有色矿业集团有限公司总经理)

副主任

邱冠周(教授 国家“973”项目首席科学家)

田红旗(教授 中南大学副校长)

尹飞舟(编审 湖南省新闻出版局副局长)

张 麟(教授级高工 大冶有色金属集团控股有限公司董事长)

执行副主任

王海东(教授 中南大学出版社社长)

委员

苏仁进 文援朝 李昌佳 彭超群 陈灿华

胡业民 刘 辉 谭 平 张 曦 周 颖

汪宜晔 易建国 李海亮

总序

Preface

当今有色金属已成为决定一个国家经济、科学技术、国防建设等发展的重要物质基础，是提升国家综合实力和保障国家安全的关键性战略资源。作为有色金属生产第一大国，我国在有色金属研究领域，特别是在复杂低品位有色金属资源的开发与利用上取得了长足进展。

我国有色金属工业近 30 年来发展迅速，产量连年来居世界首位，有色金属科技在国民经济建设和现代化国防建设中发挥着越来越重要的作用。与此同时，有色金属资源短缺与国民经济发展需求之间的矛盾也日益突出，对国外资源的依赖程度逐年增加，严重影响我国国民经济的健康发展。

随着经济的发展，已探明的优质矿产资源接近枯竭，不仅使我国面临有色金属材料总量供应严重短缺的危机，而且因为“难探、难采、难选、难冶”的复杂低品位矿石资源或二次资源逐步成为主体原料后，对传统的地质、采矿、选矿、冶金、材料、加工、环境等科学技术提出了巨大挑战。资源的低质化将会使我国有色金属工业及相关产业面临生存竞争的危机。我国有色金属工业的发展迫切需要适应我国资源特点的新理论、新技术。系统完整、水平领先和相互融合有色金属科技图书的出版，对于提高我国有色金属工业的自主创新能力，促进高效、低耗、无污染、综合利用有色金属资源的新理论与新技术的应用，确保我国有色金属产业的可持续发展，具有重大的推动作用。

作为国家出版基金资助的国家重大出版项目，《有色金属理论与技术前沿丛书》计划出版 100 种图书，涵盖材料、冶金、矿业、地学和机电等学科。丛书的作者荟萃了有色金属研究领域的院士、国家重大科研计划项目的首席科学家、长江学者特聘教授、国家杰出青年科学基金获得者、全国优秀博士论文奖获得者、国家重大人才计划入选者、有色金属大型研究院所及骨干企

业的顶尖专家。

国家出版基金由国家设立，用于鼓励和支持优秀公益性出版项目，代表我国学术出版的最高水平。《有色金属理论与技术前沿丛书》瞄准有色金属研究发展前沿，把握国内外有色金属学科的最新动态，全面、及时、准确地反映有色金属科学与工程方面的新理论、新技术和新应用，发掘与采集极富价值的研究成果，具有很高的学术价值。

中南大学出版社长期倾力服务有色金属的图书出版，在《有色金属理论与技术前沿丛书》的策划与出版过程中做了大量极富成效的工作，大力推动了我国有色金属行业优秀科技著作的出版，对高等院校、科研院所及大中型企业的有色金属学科人才培养具有直接而重大的促进作用。

王淀佐

2010年12月

前言

Foreword

在人类文明发展史上，材料是科学技术进步的重要支柱，也是社会进步的物质基础。在科学技术日新月异的今天，新材料更是高新技术发展的先导。本书所介绍的铜基形状记忆合金是一种新型的金属功能材料，在国民经济建设和国防建设中起着重要的作用。

形状记忆材料是20世纪中后期发展起来的新型功能材料，经过数十年的发展，目前已经开发出10多个系列50多个品种，并广泛应用于电子、机械、宇航、家电和生物医学等多个领域。铜基形状记忆合金因其生产成本低，加工性能好，记忆性能优良而受到广泛关注。笔者于20世纪90年代后期开始从事铜基形状记忆合金的研究工作，10多年来在铜基形状记忆合金的制备、加工及性能表征等方面做了大量的研究工作。尽管笔者与同行对于铜基形状记忆合金的研究已经比较系统、全面，但多年来一直未见相关的著作出版，在宣传和推广铜基形状记忆合金开发应用上缺少重要的一环。有鉴于此，我们将多年积累的知识和研究成果及经验汇编成书，以飨各位读者。

本书主要以铜基形状记忆合金为研究对象，较为系统地介绍形状记忆合金的基本原理，重点介绍铜基形状记忆合金的马氏体稳定化、母相时效效应、热循环效应和宽滞后效应，同时还介绍机械合金化法制备铜基形状记忆合金和多孔铜基形状记忆合金及其制备方法。全书共分为8章，其中第1、3、4章由中南大学李周教授撰写，第2、5章由中南大学汪明朴教授和雷前博士撰写，第6章由中南大学徐根应教授和肖柱博士撰写，第7章由中南大学李周教授和刘娜博士撰写，第8章由中科院固体物理研究所韩福生教授和中南大学龚深博士撰写。

本书是在总结前人知识的基础上，整合自己的研究成果汇集而成，期间参阅了国内外相关专著和学术论文的一些科研新成果。书

中部分图表数据取自国内外文献及著作，并引用了同行的研究成果，由于时间和精力所限，如未能准确表明来源之处，还请相关研究者见谅，也欢迎来信告之，以便进一步修订，特此声明并表示感谢。

在编著出版过程中，曾得到许多同志的热情帮助和支持，在此表示感谢。

由于编者水平有限，加之时间仓促，书中不足之处在所难免，恳请读者批评指正。

李 周

2010年12月

第1章 绪论	1
1.1 形状记忆合金的发展历史与现状	1
1.2 形状记忆合金的种类	2
1.3 形状记忆合金的应用	3
1.4 形状记忆合金的发展前景	12
参考文献	12
第2章 形状记忆合金的基本原理和特性	14
2.1 热弹性马氏体相变	14
2.1.1 一般特征	14
2.1.2 热力学特征	17
2.1.3 晶体学特征	20
2.2 马氏体相变和形状变化	24
2.2.1 单马氏体形状应变	24
2.2.2 相变应变自协调效应和马氏体变体	26
2.3 形状记忆效应机制	30
2.3.1 形状记忆效应	30
2.3.2 记忆机制	31
2.3.3 形状记忆效应的起源	34
2.4 形状记忆合金的特性	35
2.4.1 单程形状记忆效应	35
2.4.2 双程形状记忆效应	36
2.5 形状记忆效应和相变伪弹性	38
2.6 弹性模量和屈服应力	41
2.7 恢复力	41
2.8 阻尼特性	42

2 / 铜基形状记忆合金材料

2.9 铜基形状记忆合金的相图	43
参考文献	49
第3章 铜基形状记忆合金的时效效应	51
3.1 铜基形状记忆合金马氏体状态时效效应	51
3.1.1 马氏体稳定化的宏观效应	51
3.1.2 晶格改建提高铜基形状记忆合金抗马氏体稳定化性能	63
3.1.3 微合金化提高铜基形状记忆合金抗马氏体稳定化性能	72
3.1.4 工艺因素改善铜基形状记忆合金马氏体稳定化性能	73
3.2 铜基形状记忆合金母相时效效应	74
3.2.1 铜基形状记忆合金母相时效的有序化	75
3.2.2 铜基形状记忆合金母相时效的析出	78
参考文献	87
第4章 铜基形状记忆合金循环效应	89
4.1 热循环	89
4.1.1 热循环对铜基形状记忆合金相变点的影响	89
4.1.2 热循环对铜基形状记忆合金记忆效应的影响	92
4.1.3 热循环对铜基形状记忆合金结构的影响	93
4.2 热机械循环	96
4.2.1 双程形状记忆效应	96
4.2.2 相变温度的变化	98
4.2.3 疲劳寿命	99
参考文献	103
第5章 铜基形状记忆合金马氏体宽滞后效应	105
5.1 合金的冷加工性能	105
5.1.1 热处理对合金组织及相变点的影响	105
5.1.2 不同热处理状态合金的力学行为	107
5.1.3 合金断口扫描电镜分析	107
5.2 合金的相变宽滞后效应	109
5.2.1 变形对合金马氏体正逆转变的影响	109
5.2.2 变形对形状记忆恢复、相变滞后宽度的影响	110
5.2.3 不同变形量下合金典型金相组织	111

5.2.4	不同变形量下合金的 X 射线衍射分析	115
5.2.5	合金变形组织的透射电镜观察	116
5.3	相变宽滞后效应的形成机制	119
5.4	记忆管接头的制备工艺	120
5.5	记忆管接头的性能	120
	参考文献	120
第 6 章	铜基形状记忆合金的晶粒细化	122
6.1	铜基形状记忆合金晶粒细化方法	122
6.1.1	添加合金元素法	122
6.1.2	快速凝固法	124
6.1.3	形变热处理	125
6.1.4	电脉冲孕育处理	126
6.1.5	粉末冶金法	126
6.2	晶粒细化在铜基形状记忆合金中的作用	127
6.2.1	晶粒细化对力学性能的影响	127
6.2.2	晶粒细化对记忆效应的影响	127
6.2.3	晶粒细化对加工性能的影响	128
6.2.4	晶粒细化对超弹性和超塑性的影响	130
	参考文献	131
第 7 章	机械合金化法制备铜基形状记忆合金	134
7.1	概述	134
7.2	制备工艺	135
7.3	形状记忆效应的测量	137
7.4	高能球磨过程中混合粉末的组织与性能	137
7.4.1	形貌与硬度的变化	137
7.4.2	X 射线衍射峰的变化	139
7.4.3	组织结构的变化	144
7.4.4	真空热压与热挤压	147
7.4.5	合金的相变点	149
7.4.6	合金的形状记忆效应	149
7.5	固溶淬火态合金的组织分析	151
7.5.1	金相组织分析	151
7.5.2	X 射线衍射分析	151

4 / 铜基形状记忆合金材料

7.5.3	扫描电镜分析	152
7.5.4	透射电镜分析	153
	参考文献	154
第8章	多孔铜基形状记忆合金及其制备方法	156
8.1	概述	156
8.2	结构性能表征方法	160
8.3	烧结蒸发工艺制备多孔铜基形状记忆合金	166
8.3.1	制备流程	166
8.3.2	烧结温度的确定	169
8.3.3	烧结时间的确定	170
8.3.4	制备工艺原理	172
8.3.5	合金的孔隙分布特征及力学性能	173
8.4	热处理对多孔铜基形状记忆合金力学性能和记忆效应的影响	178
8.5	内耗行为	184
8.5.1	低频相变内耗行为及机制	184
8.5.2	铜基形状记忆合金的低频阻尼行为	188
8.5.3	孔隙对铜基形状记忆合金阻尼性能的影响	195
	参考文献	200

第1章 绪论

1.1 形状记忆合金的发展历史与现状

形状记忆合金是一种新型的功能材料,它已成为功能材料领域的研究热点之一。我们给已适当变形的材料以温度变化,材料能自动做功而恢复变形前形状的效应称为“形状记忆效应”(shape memory effect,简称 SME)^[1],而具有形状记忆效应的合金称为形状记忆合金(shape memory alloy,简称 SMA)。

最早在金属中发现形状记忆效应可追溯到20世纪30年代。1938年,美国的 Greningerh 和 Mooradian 在 Cu - Zn 合金中发现了马氏体的热弹性转变。随后,苏联的 Kurdiunov 对这种现象进行了研究。1951年,Chang 和 Read 在 Au - 47.5% Cd(原子数分数)合金中用光学显微镜观察到马氏体界面随温度的变化而发生迁移。这是最早观察到金属形状记忆效应的报道。数年后,Burkhart 在 In - Ti 合金中观察到同样的现象。然而在当时,这些现象的发现只被看作是个别材料的特殊现象而未能引起人们足够的兴趣和重视。直到1963年,美国海军武器实验室 Buehler 等人开发并成功研制出具有实用价值的形状记忆合金 Nitinol 后,才广泛引起了人们的兴趣,对形状记忆合金的研究从此进入了一个新的阶段^[2]。1969年,Raychem 公司首次将 Ti - Ni 合金制成管接头应用于美国 F14 战斗机上;1970年,美国将 Ti - Ni 记忆合金丝制成宇宙飞船用天线。这些应用大大激励了国际上对形状记忆合金的研究与开发。20世纪70年代,相继开发出了 Ti - Ni 基、Cu - Al - Ni 基和 Cu - Zn - Al 基形状记忆合金;80年代开发出了 Fe - Mn - Si 基、不锈钢基等铁基形状记忆合金。从20世纪90年代至今,高温形状记忆合金、宽滞后记忆合金以及记忆合金薄膜等已成为研究热点^[3]。20世纪80年代初,科研工作者突破了 Ti - Ni 合金研究中的难点,从此以后,形状记忆合金开始广泛应用于生产、生活的各个领域。在各国申请的有关形状记忆合金的技术专利已逾万件,投入市场付诸应用的实例已有上百种。同时,随着智能材料、智能机构研究的兴起,又将形状记忆合金的应用推向了更广泛的领域。目前,有关形状记忆合金研究的科技论文数已位居马氏体相变研究领域之首,而且该类材料所涉及的应用领

域极其广泛。

从发现形状记忆合金至今,其发展已有70余年的历史。美国、日本等国家对形状记忆合金的研究和应用开发已较为成熟,同时也较早地实现了形状记忆合金的产业化。我国从20世纪70年代末才开始了形状记忆合金的研究工作,起步较晚,但起点较高。在材料冶金学方面,特别是实用形状记忆合金的炼制水平已得到国际学术界的公认,在应用开发上也有一些独到的成果。但是,由于研究条件的限制,在形状记忆合金的基础理论和材料科学方面的研究上,我国与国际先进水平尚有一定差距,尤其是在形状记忆合金产业化和工程应用方面与国外差距较大^[4]。

近10年来,我国在形状记忆合金基础理论研究方面有了很大发展,在形状记忆合金的应用和开发方面更是取得了长足进步。现在,我国的形状记忆合金产业化进程正方兴未艾,国内涌现了一大批以形状记忆合金原料及产品为主要生产、经营项目的高科技公司。可以预见,未来几年我国形状记忆合金的研究和应用开发将会有令人瞩目的发展,甚至可能出现较大的突破。

除了金属材料外,人们还发现在非金属材料(如高聚物和陶瓷)中也存在形状记忆现象^[5,6],但目前尚处于初期探索阶段。

1.2 形状记忆合金的种类

现已发现具有形状记忆效应的合金至少有:

- ① Ti - Ni、Ti - Nb、Ti - Ni - X(Fe、Cu、Au、Pt、Pd)。
- 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 - Al - Ni、Cu - Al - Mn、Cu - Al - Si。
- ④ Ag - Cd、Ag - Zn、Ag - Zn - Cd。
- ⑤ Ni - Al、Ni - Al - Co、Ni - Al - Ti。
- ⑥ Co - Ni。
- ⑦ Fe - Ni、Fe - Ni - Co - Ti、Fe - Mn、Fe - Mn - C、Fe - Mn - Si、Fe - Mn - Si - Ni(Cr)、304 不锈钢和 Fe - Pt 等。

铜基形状记忆合金因其具有形状记忆、超弹性、高阻尼和良好的导电性,相变点在 $-180 \sim 400^{\circ}\text{C}$ 范围内可调,且生产工艺简单、成本低廉,在要求反复使用次数不太高,条件不太苛刻的情况下应用前景非常广阔。

表1-1中列出呈现完全形状记忆效应的铜基形状记忆合金的种类和它们的