

# FeMnSiCrNiCo 合金记忆性能的研究

雷竹芳<sup>1</sup>, 高义民<sup>1</sup>, 刘志超<sup>2</sup>

(1. 西安交通大学, 西安 710049; 2. 洛阳船舶材料研究所, 洛阳 471039)

**摘 要:**针对具有良好耐蚀性的 FeMnSiCrNiCo 系合金, 确定了合理的热加工及固溶处理温度, 研究了预变形量、退火温度及记忆训练对合金记忆性能的影响, 并分析了微观组织。结果表明, 随着预变形量增加, 记忆回复率( $\eta_m$ )下降, 但记忆回复应变( $\epsilon_m$ )有一个最佳值。合金的记忆性能和微观组织随训练退火温度变化而不同, 训练退火温度对训练效果起十分关键的作用, 母相亚结构是决定合金记忆性能的根本因素。

**关键词:**铁基形状记忆合金; 形状记忆效应; 马氏体转变

**中图分类号:** TG139<sup>+</sup>.6 **文献标识码:** A

## An Investigation on Shape Memory Effect of FeMnSiCrNiCo Alloy

Lei Zhufang<sup>1</sup>, Gao Yimin<sup>1</sup>, Liu Zhichao<sup>2</sup>

(1. Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

(2. Luoyang Ship Material Research Institute, Luoyang 471039, China)

**Abstract:** The temperature of hot-forming and solution is determined for FeMnSiCrNiCo anti-corrosion alloy. The influence of pre-deformation, annealing temperature and training on shape memory effect is investigated with the analysis of microstructures. The results show that  $\eta_m$  descends and  $\epsilon_m$  reaches a optimum point along with pre-deformation increasing, the shape memory effect (SME) and microstructure of FeMnSiCrNiCo alloy vary with training annealing temperature changing. Annealing temperature plays an important role in training effect and parent matrix sub-structure is an essential factor for the SME of FeMnSiCrNiCo alloy.

**Keywords:** Fe-based shape-memory alloy; Shape memory effect; Martensitic transformation

FeMnSi 基形状记忆合金是最新开发的一种功能材料。该基合金的形状记忆效应源于室温变形时应力诱发  $\gamma(\text{fcc}) \rightarrow \epsilon(\text{hcp})$  马氏体相变及加热时  $\epsilon \rightarrow \gamma$  逆相变<sup>[1,2]</sup>。凡是与形变诱发  $\gamma \rightarrow \epsilon$  马氏体相变过程有关的因素, 如预变形量、变形温度、变形方式等都会必然会对合金应变回复的特征产生影响。FeMnSi 记忆合金虽有较好的记忆性能, 但耐蚀性差, 为了改善合金的耐蚀性并获得好的形状记忆效应(SME), 在此基础上添加 Cr、Ni、Co 元素形成 FeMnSiCrNiCo 不锈钢基形状记忆合金<sup>[3]</sup>。本文对 FeMnSiCrNiCo 系合金的热加工及固溶处理温度、预变形量、退火温度及记忆训练对记忆性能的影响进行研究, 为 FeMnSiCrNiCo 系合金的实际应用提供理论依据。

## 1 试验材料及方法

试验材料为工业纯铁、电解锰、镍、单晶硅、金属铬、钴。在真空感应炉中熔炼, 浇铸成合金锭, 合金锭经  $1100^\circ\text{C} \times 8\text{h}$  均匀化退火, 锻造、轧制成试验所需尺寸。记忆性能测试和热机械循环训练用拉伸变形的方式, 在 Shimadzu Dss-25t 万能电子试验机上进行。试样尺寸为  $200\text{mm} \times 20\text{mm} \times 3.5\text{mm}$  的热轧板试样, 预先进行  $1050^\circ\text{C} \times 0.5\text{h}$  固溶处理, 初始标距为  $l_0 = 50\text{mm}$ 。热机械循环训练每次训练的应变值固定为  $\epsilon_p = 5\%$ , 应用工具显微镜测量应变前后及记忆回复后的标距长度。

拉伸法测得的形状记忆回复率  $\eta_m$  和形状记忆回复应变  $\epsilon_m$  分别为:

$$\eta_m = [(l_1 - l_2) / (l_0 \times \epsilon_p)] \times 100\% \quad (1)$$

$$\epsilon_m = [(l_1 - l_2) / l_0] \times 100\% \quad (2)$$

式中:  $l_0$  是试样原始标距长度,  $l_1$  为变形  $\epsilon_p$  后卸载试样标距长度,  $l_2$  为加热回复后标距长度。

退火训练后的试样,沿与拉伸轴线约  $45^\circ$  方向用线切割切成薄片试样,经机械磨削、抛光、化学腐蚀和离子减薄后制成 TEM 薄膜。微观组织在 Philips CM200 型透射电子显微镜上进行观察,SEM 试验采用 JSM-35C 扫描电子显微镜完成。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 FeMnSiCrNiCo 合金热加工及固溶处理温度的确定

含有 Cr、Ni、Co 等合金元素的不锈钢基形状

记忆合金与常用的不锈钢一样,热加工及固溶处理温度显著影响合金的相组成。由于  $\alpha$  相的形成对铁基形状记忆合金的记忆性能、加工性能都会带来不同程度的影响<sup>[4,5]</sup>,因此除了在合金的成分设计时尽量做到合金相为单一  $\gamma$  相以及在熔炼时尽量减少夹杂物外,固溶处理时尽可能使  $\alpha$  相溶解。

合金在  $950^\circ\text{C}$  固溶处理时有大量的  $\alpha$  相存在,如图 1a)所示。 $1000^\circ\text{C}$  时,合金中有部分的  $\alpha$  相已固溶于基体中,如图 1b)所示。 $1080^\circ\text{C}$  以上温度固溶处理时为单一的  $\gamma$  组织。继续升高温度至  $1100^\circ\text{C}$ ,晶粒长大的倾向明显,晶粒粗化,合金产生过热或过烧现象,如图 1d)所示,使合金的变形不能进行。因此,合金的最佳热加工及固溶处理温度应在  $(1050 \pm 30)^\circ\text{C}$ ,此时固溶组织如图 1c)所示。

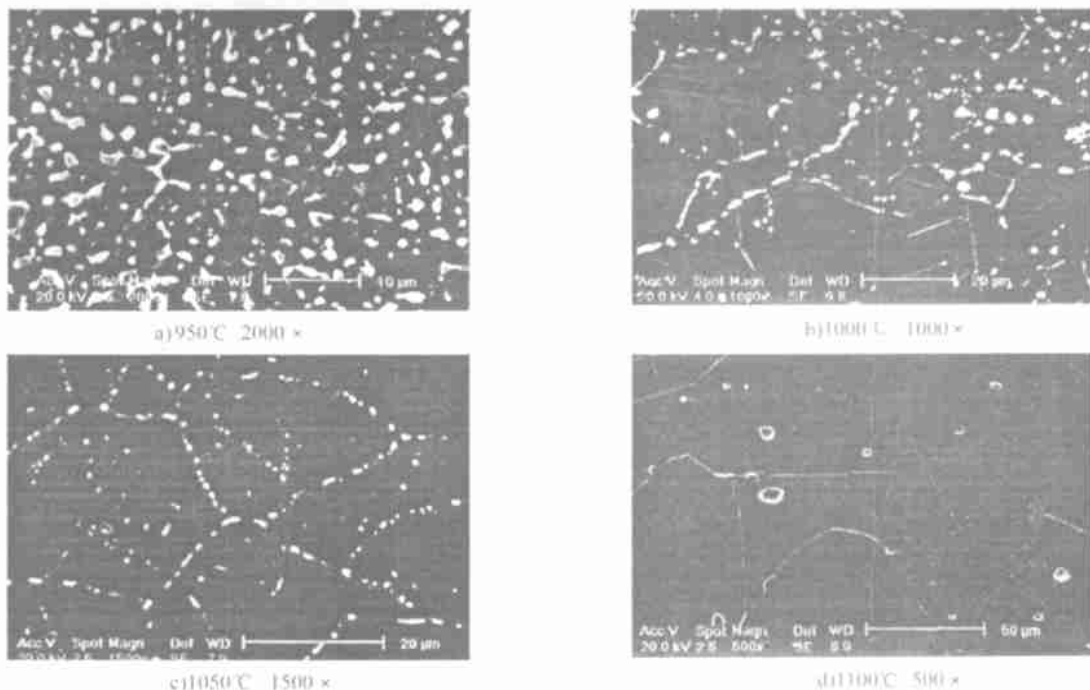


图 1 各种温度固溶处理的 SEM 相组织

### 2.2 预变形量对 FeMnSiCrNiCo 合金记忆效应的影响

FeMnSiCrNiCo 合金经  $1050^\circ\text{C}$  固溶处理后在室温下施以预变形。预应变对记忆回复应变、记忆回复率的影响如图 2 所示。记忆回复率随预应变增大而下降,但记忆回复应变有一个最佳预应变值(约为 8%)。从工程应用的角度考虑,要求

合金的回复应变达到并超过使用要求,所以,在工艺允许的条件下,通过提高合金加工过程中的预应变来获得较高的可回复应变是一种可行的办法。

图 3 分别是经 3% 和 8% 预应变后,诱发  $\epsilon$  马氏体的 TEM 组织。可见,应变较低时诱发产生的  $\epsilon$  马氏体数量较少,马氏体片较薄,并且  $\epsilon$  马氏

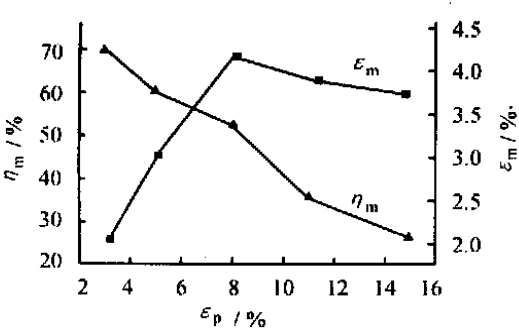
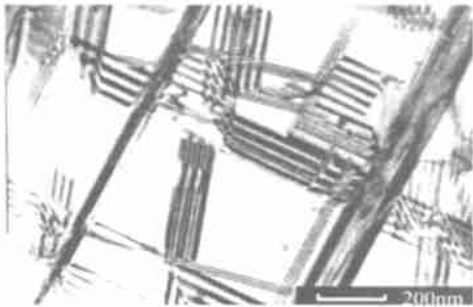
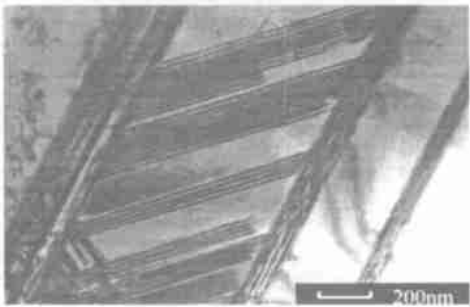


图 2 预应变变量( $\epsilon_p$ )对记忆回复率( $\eta_m$ )和应变回复量( $\epsilon_p$ )的影响

体之间没有发生严重的碰撞和交叉现象,如图 3a)所示。应变增大时诱发的  $\epsilon$  马氏体显著粗大,数量增多, $\epsilon$  马氏体之间相互发生交叉碰撞,导致严重的晶格畸变,如图 3b)所示。



a) 3%预变形



b) 8%预变形

图 3 合金经不同预应变诱发的  $\epsilon$  马氏体 TEM 组织

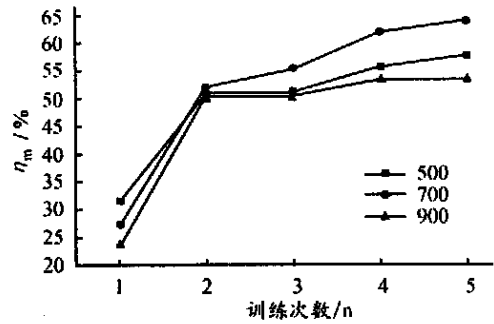


图 4 不同退火温度训练时形状记忆回复率( $\eta_m$ )随训练次数( $n$ )的变化曲线

图 6 为不同退火温度训练 5 次后,再经 5% 拉伸变形诱发  $\epsilon$  马氏体的 TEM 组织。从图中可

### 2.3 记忆训练对 FeMnSiCrNiCo 合金记忆效应的影响

图 4 是合金经不同退火温度训练时,记忆回复率  $\eta_m$  随训练次数  $n$  的变化规律。可以看出,不同的退火温度训练时,记忆回复率  $\eta_m$  随训练次数  $n$  的增加而增加,但各自增加的幅度不同。训练退火温度过低或过高,如 500℃和 900℃,  $\eta_m$  先随训练次数的增加明显增加,在达到一定训练次数后,  $\eta_m$  随训练次数的增加变化不大。只有当退火温度适中,例如 700℃,  $\eta_m$  随训练次数增加而一直明显增加,获得较好的训练效果。图 5 为记忆回复率  $\eta_m$  与训练退火温度的关系曲线,由图 5 也可看出,训练退火温度对训练效果起十分关键的作用,在退火温度 700℃时,记忆回复率  $\eta_m$  最高。

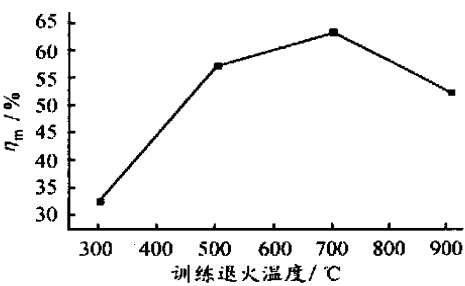


图 5 训练 5 次后形状记忆回复率( $\eta_m$ )随训练退火温度的变化曲线

见,因训练的退火温度不同,试样中应力诱发  $\epsilon$  马氏体的组织有很大差异。500℃退火训练后,应力诱发多取向的  $\epsilon$  马氏体相互产生交叉,并且基体

中有大量缠结位错。700℃退火训练后,诱发几乎同一取向的细长 $\epsilon$ 马氏体, $\epsilon$ 马氏体之间基本不发生碰撞交叉等现象。而900℃训练后,诱发多取向的 $\epsilon$ 马氏体,几乎没有缠结位错。不同退火温

度训练后诱发的 $\epsilon$ 马氏体的上述组织特征,决定了各自的可逆性不同,形状记忆效应有所不同。700℃时,合金的记忆回复率高,而500℃和900℃就相对低些。

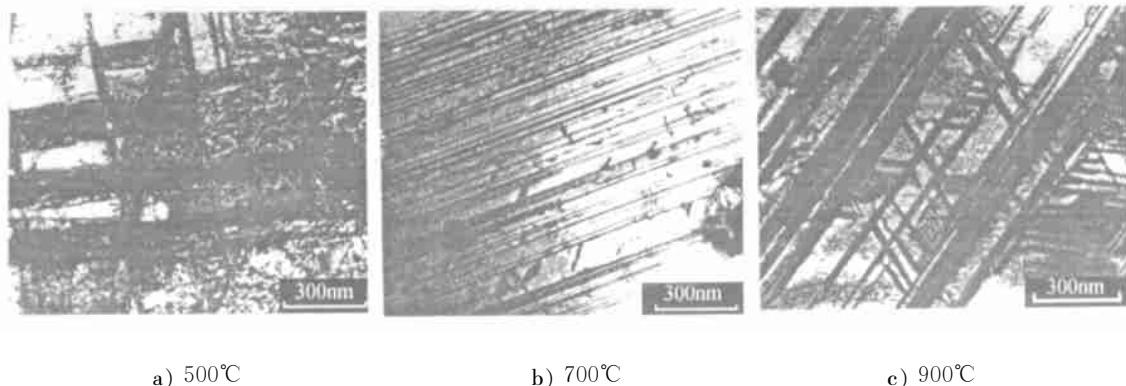


图6 不同温度退火训练5次后再经5%拉伸变形诱发 $\epsilon$ 马氏体的TEM组织

从图6可以看出,同为5%室温拉伸变形,却诱发不同组织特征 $\epsilon$ 马氏体,显然与变形前奥氏体母相的组织有内在的联系。图7是不同退火温度训练5次后合金母相的微观组织。500℃退火训练时, $\gamma$ 母相内主要为大量的缠结位错及少量

的层错亚结构,另外,不同取向 $\epsilon$ 马氏体相交的痕迹仍然保留下来。700℃退火训练时, $\gamma$ 母相内主要为大量的分布均匀、取向一致的层错亚结构。900℃退火训练时,得到多取向的层错亚结构,密度较低,几乎没有位错缠结。

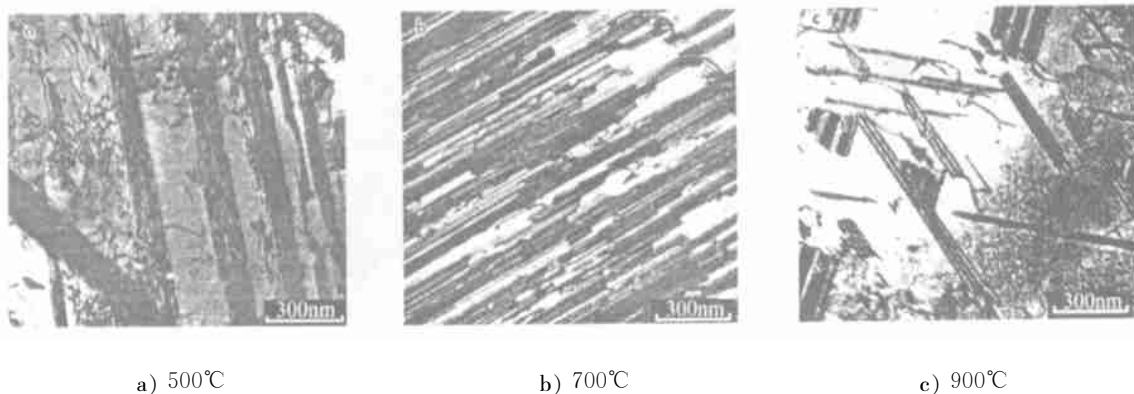


图7 不同温度退火训练5次后母相的TEM组织

通过适宜温度退火时的回复作用,产生规则排列的层错亚结构作为核胚,对于进一步形变诱发相同取向的 $\epsilon$ 马氏体从而提高形状记忆效应是至关重要的<sup>[6]</sup>。随训练次数的增加,层错定向排列越规律,形状记忆效应逐渐增高。如退火训练温度过低,未完全逆转变的 $\epsilon$ 马氏体与新诱发的 $\epsilon$ 马氏体会交叉碰撞,引入的滑移位错也不能定向排列或消除,随训练次数增加, $\epsilon$ 马氏体之间的交叉作用越明显,滑移位错数量增加并形成缠结,从而大大降低形状记忆效应。而退火训练温度过

高,会因再结晶作用消除训练循环所造成的组织特征,且这种组织特征不能“遗传”到下次循环,不能有效提高形状记忆效应。

### 3 结论

(1) FeMnSiCrNiCo 形状记忆合金的热加工及固溶处理的最佳温度为 $(1050 \pm 30)^\circ\text{C}$ 。

(2) FeMnSiCrNiCo 形状记忆合金随着预应  
(下转 20 页)

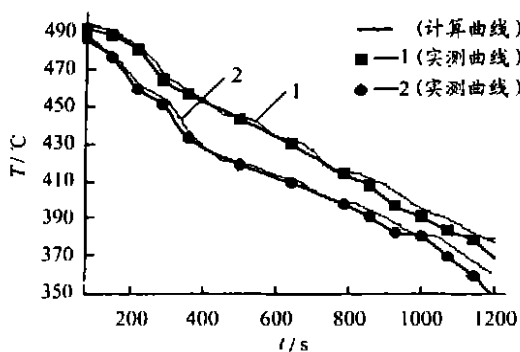


图2 实测与计算冷却曲线

模拟计算结果表明, ZA27 合金凝固过程中有明显的成分偏析(表 1), 凝固过程中铸件内温度最高点在铸件下部, 实测结果也是如此。计算结果与实测结果基本吻合。

本文所进行的研究尚属于宏观模拟范畴, 通过采用不均匀网格, 并分析合金微观生长机制, 则可进行微观凝固模拟。

## 4 结论

(1) 建立了两相流凝固过程模拟模型, 以 ZA27 合金为例模拟了高铝锌合金凝固过程中的比重偏析、温度场。

(2) 数值模拟计算结果与实测结果基本吻合。

(上接 16 页)

变量  $\epsilon_p$  的增加, 记忆回复率  $\eta_m$  降低, 而应变回复量  $\epsilon_m$  有一个最佳值。

(3) FeMnSiCrNiCo 形状记忆合金随训练次数  $n$  的增加, 记忆回复率  $\eta_m$  增加, 但增加的幅度不同, 在 700°C 时, 记忆回复率  $\eta_m$  增加比较大, 形状记忆效应较好。

(4) FeMnSiCrNiCo 形状记忆合金的微观组织随训练退火温度变化而表现不同的特征, 训练退火温度对训练效果起十分关键的作用, 母相亚结构是决定合金记忆性能的根本因素。

## 参考文献

- [1] 徐祖耀. 铁基形状记忆合金[J]. 上海金属, 1993, 15(2): 1~10
- [2] 徐祖耀. 铁基形状记忆合金[J]. 上海金属, 1993, 15

合, 表明该模型能较好地模拟凝固过程中的比重偏析现象。

## 参考文献

- [1] Habiby F, et al. Macrosegregation and underside shrinkage in sand cast zinc 27%-aluminum alloy [J]. AFS Transactions, 1984, (92): 263~269
- [2] 马 震, 等. 砂型铸造 ZA27 合金的补缩陷形成机理的研究[J]. 洛阳工学院学报, 1990, 11(1): 54~62
- [3] 杨留栓, 王洪敏, 陈全德. 高铝锌合金[M]. 西安: 西北工业大学出版社, 1997: 35~40
- [4] 张远君, 王惠玉, 等. 两相流体动力学[M]. 北京: 北京航空学院出版社, 1987: 73~77
- [5] 柏实义. 二相流动[M]. 北京: 国防大学出版社, 1985: 1~5
- [6] 吴望一. 流体力学[M]. 北京: 北京大学出版社, 1985: 91~94
- [7] 茅春浦. 流体力学[M]. 上海: 上海交通大学大学出版社, 1988: 56~60
- [8] 姜志诚. 冶金传输现象的基本原理与方法[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1997: 7~14
- [9] 方丁酉. 两相流动力学[M]. 长沙: 国防科技大学出版社, 1988: 42~46
- [10] 杨 全, 张 真. 金属凝固与铸造过程数值模拟[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 1995: 75~81

作者简介: 张占领, 1967 年生, 男, 讲师, 硕士, 主要研究方向是合金组织结构及数值模拟。

(3): 1~8

- [3] Otubo J, Mei P R, Koshimizu S. Production and characterization of stainless steel based Fe-Cr-Ni-Mn-Si(-Co) shape memory alloys [J]. Journal de Physique, 1995, 5: 427~432
- [4] Dunne D P, Li H. The mechanism of thermomechanical training of newly developed Fe-Mn-Si-Cr-Cu shape memory alloy [J]. Journal de Physique IV, Colloque C8, 1995: 415~420
- [5] Andersson M, Agren J. Effect of prestraining and training on the  $\gamma \rightarrow \epsilon$  transformation in Fe-Mn-Si alloys [J]. Journal de Physique IV, Colloque C8, 1995: 457~461
- [6] 徐祖耀, 江伯鸿, 等. 形状记忆材料[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2000: 195~241