

形变温度对 FeMnSiCrNiC 合金第二相方向性析出及记忆效应的影响

张 伟^{1,2}, 李 宁¹, 文玉华¹, 谢文玲¹, 王杉华¹

(1. 四川大学, 四川 成都 610065)

(2. 上海交通大学, 上海 200240)

摘 要: 基于控制第二相方向性析出提高铁基合金形状记忆效应的构想, 研究了不同形变温度对 Fe13.53Mn4.86Si8.16Cr3.82Ni0.16C 合金 γ/ε 界面(母相 γ 与诱发马氏体 ε 之间界面)的数量和结构及随后时效第二相析出的数量和方向性的影响, 以及第二相析出的数量和方向性对马氏体相变和形状记忆效应的影响。扫描电镜分析显示, 形变温度远高于 M_s 时, 无 γ/ε 界面产生, 时效后第二相析出少; 形变温度接近 M_s 时, 产生大量 γ/ε 界面, 时效后析出第二相数量很多, 且方向性良好; 形变温度进一步接近 M_s 时, γ/ε 界面交叉, 导致时效后方向性的第二相也交叉。透射电镜分析显示, 析出方向性 Cr_{23}C_6 第二相的合金再次进行预变形时, 产生的应力诱发马氏体具有单一方向。原因在于方向性 Cr_{23}C_6 及其产生的应力场对马氏体相变产生约束作用, 避免马氏体片之间的交叉, 使其具有更好的可逆转变性。

关键词: 形变温度; 第二相; 方向性析出; FeMnSiCrNiC 合金; 形状记忆效应

中图法分类号: TG139.46

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)04-0681-05

FeMnSi 基形状记忆合金(shape memory alloy, 简称 SMA)不仅价格便宜、强度高、加工容易, 而且相变点高、热滞大, 在一次性连接紧固元件, 特别是管接头中有着广泛的应用前景, 因此近年来受到研究者的特别关注^[1~3]。但是与 Ni-Ti 基和 Cu 基形状记忆合金相比, 其形状记忆效应(shape memory effect, 简称 SME)较差, 可回复形变较低, 影响了它的推广应用。为了提高 FeMnSi 基合金的 SME, 人们研究了合金化^[3]、奥氏体预变形强化^[4]、热机械循环^[5,6]等不同因素对形状记忆性能的影响。其中, 热机械循环被认为是最有效的手段, 但为了获得较高的可回复形变, 合金必须经过 4 次以上的热机械循环处理, 即室温变形加 923 K 中间退火的反复过程。虽然经过这种处理后合金的可回复形变可达到 4%左右, 但增加了合金的制造成本, 对形状复杂的元件处理过程更加繁琐。因此研究开发不需“训练”就具有较高可回复形变的合金, 是 Fe-Mn-Si 系形状记忆合金获得应用中亟待解决的关键。

前期的研究^[7,8]提出了控制 FeMnSiCrNi 合金中第二相粒子在晶粒内方向性析出的构想。其一方面可以强化基体, 抑制塑性变形的产生, 另一方面对奥氏体

晶粒的区域化分割和对应力诱发马氏体长大的约束, 使再次变形后第二相分割的区域内获得单一方向的应力诱发 ε 马氏体, 减少马氏体片之间的交叉, 从而进一步提高合金的 SME。初步研究发现, 通过室温形变 10%, 产生方向性 γ/ε 相界面, 能诱导 Cr_{23}C_6 第二相在 γ/ε 相界面方向性析出, 实现了上述构想。

由于形变温度显著影响 Fe 基 SMA 中应力诱发马氏体的数量与方向性, 因而基于前期研究的构想, 本研究欲通过在不同温度形变, 控制 γ/ε 界面的数量和结构, 进而控制第二相析出的数量和方向性, 达到提高形状记忆效应的目的。

1 实 验

实验合金以工业纯铁、电解锰、金属硅、金属铬和电解镍为原料, 在 ZG-25A 型真空感应炉内熔炼、浇铸。铸锭经 1423 K, 15 h 均匀化退火, 在 1373 K 热锻成 $\phi 15$ mm 圆棒, 再经 3 次旋锻制成 $\phi 3.5$ mm 的细棒, 最后冷拉成 $\phi 1.5$ mm 丝材。合金的化学成分为(质量分数, %): Mn 13.53, Si 4.86, Cr 8.16, Ni 3.82, C 0.16, 余量为 Fe。

从 $\phi 1.5$ mm 的丝材上剪取长度为 100 mm 的试样,

收稿日期: 2008-03-28

基金资助: 国家自然科学基金(50501015)和中国博士后科学基金(20080430670)

作者简介: 张 伟, 男, 1982 年生, 博士后, 上海交通大学材料科学与工程学院, 上海 200240, 电话: 021-26034501, E-mail: zwatt@sjtu.edu.cn

校直。为了消除冷拉及校直过程中产生的应力诱发 ε 马氏体,将校直的丝约束于管内,于 1423 K 保温 30 min,水淬。一部分淬火态试样直接进行 1123 K, 300 min 的时效(称为直接时效)。另一部分分别在不同温度进行 10%拉伸变形,获得不同数量和形貌的 γ/ε 界面,再进行 1123 K, 300 min 的时效(称为不同温度变形后时效)。

合金的形状回复率 η 采用拉伸变形的方法来测定,标距为 100 mm。室温 296 K 下将不同温度变形后时效的试样拉伸变形,卸载后在 673 K 恒温炉中保温 10 min,使其形状恢复。试样的预变形量 $\varepsilon=(l_1-l_0)/l_0$,形状恢复率 $\eta=(l_1-l_2)/(l_1-l_0)$,式中 l_0 , l_1 , l_2 分别为变形前,变形后和加热后标距的长度。

淬火态合金的 $M_s=190$ K, $A_s=346$ K, $A_f=562$ K,通过电阻温度曲线确定。

用 JSM-5900LV 扫描电镜进行合金的形貌分析,腐蚀剂为 3 g CuSO_4+10 ml $\text{HCl}+30$ ml H_2O 。用 TECNAI F20 场发射透射电镜进行碳化物形貌和形变时效后变形产生的应力诱发马氏体的观察,加速电压为 200 kV。试样先经粗磨、精磨、抛光、制成 0.05 mm 厚的薄片,最后在 263 K 双喷减薄穿孔,电解液为 1:4 硫酸甲醇溶液。

2 结果及讨论

2.1 时效前变形温度对第二相析出的影响

图 1 分别给出了淬火态合金在 423、373、238 和 203 K 温度下变形 10%的组织形貌,以及随后经 1123 K, 300 min 时效后碳化物析出组态。423 K 变形时,合金的形变主要由位错滑移等导致的塑性变形承担,无应力诱发马氏体相变发生(图 1a)。时效后,晶界和晶内析出一定数量的第二相粒子,大部分是沿晶界析出(图 1b)。晶内析出的碳化物大多排列杂乱,但是部分晶粒内部出现少量有良好方向性的碳化物(箭头所示)。373 K 形变合金中产生了少量的应力诱发马氏体(图 1c)。时效后,晶界和晶粒内部析出较多的第二相,第二相大部分在晶内析出,排列出现一定的方向性,但是方向性较差(图 1d)。形变温度降低到 238 K 时,合金中产生大量应力诱发马氏体,同时应力诱发马氏体的方向性良好,彼此的交叉碰撞较少(图 1e)。时效后,有大量第二相粒子析出,而且显示出整齐的方向性(图 1f)。形变温度进一步降低到 203 K 时,形变后合金中应力诱发马氏体数量很多,但是存在着严重的交叉(图 1g)。时效处理后,沉淀析出大量的第二相粒子,虽然具有明显的方向性,但是碳化物沿着多个方向析出(图 1h)。

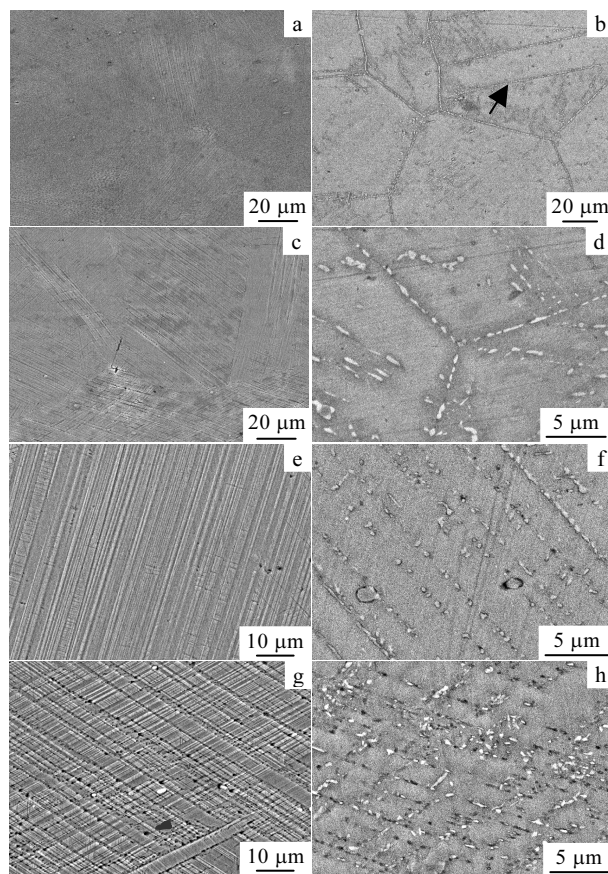


图 1 淬火态合金在不同温度预变形 10%后及经 1123 K, 300 min 时效后的 SEM 照片

Fig.1 SEM images of the FeMnSi alloys deformed by 10% at different temperatures after quenched at 1423 K, 30 min (a, c, e, g), and again aged at 1123 K, 300 min (b, d, f, h): (a) deformed at 423 K, (b) aged after deformed at 423 K, (c) deformed at 373 K, (d) aged after deformed at 373 K, (e) deformed at 238 K, (f) aged after deformed at 238 K, (g) deformed at 203 K, and (h) aged after deformed at 203 K

2.2 时效前变形温度对合金形状记忆效应的影响

图 2 给出了预变形量为 5%时,时效前变形温度对合金形状回复率 η 的影响。为了对比,还给出了淬火态合金的形状回复率以及直接时效后的最大形状回复率。1123 K, 300 min 直接时效后, η 由淬火态的 21%提高至 43%。对于形变时效,当时效前变形温度在 203 K 到 423 K 之间变化时, η 随形变温度的升高先增加后降低,在 238 K 达到最大值 86%。当形变温度高于 238 K 时, η 随形变温度的升高呈下降的趋势。值得指出的是,形变后时效的 η 都显著高于直接时效。

2.3 方向性析出的碳化物对应力诱发马氏体相变的影响

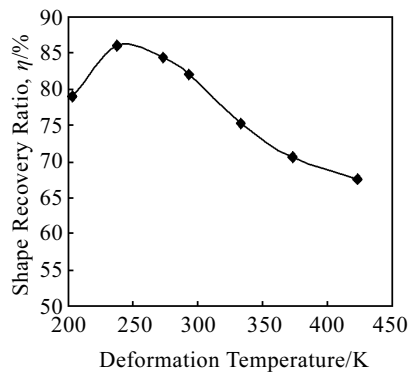


图2 不同温度 10%形变后时效处理,再室温 5%预变形后合金的形状回复率 η

Fig.2 Shape recovery ratio η of the alloys subjected to ageing after deformed by 10% at different temperatures, and again deformed by 5% at room temperature

图3给出了具有不同 Cr_{23}C_6 第二相析出数量与方向性的合金室温下再次变形 5% 时,应力诱发马氏体的 TEM 照片。由图3可见,淬火态合金中无第二相析出,应力诱发马氏体数量较少,且存在交叉碰撞(图3a)。直接时效后,析出的 Cr_{23}C_6 数量很少,颗粒直径约 0.7 μm 。再次变形 5% 后,合金中产生一定数量的应力诱发马氏体,数量较少,但多于淬火态合金,同时马氏体片排列较混乱,交叉较多(图3b)。238 K 形变时效析出的碳化物尺寸约 0.3 μm ,再次进行 5% 变形后,方向性的碳化物之间产生了大量的马氏体,且宽大的马氏体片具有单一的方向性,彼此之间未出现交叉(图3c)。形变温度降至 203 K,时效后碳化物出现交叉,再次变形 5% 后,产生的应力诱发马氏体数量很多,但是出现一定的交叉碰撞(图3d)。

Fe-Mn-Si-Cr-Ni 形状记忆合金在不同温度形变时,应力诱发马氏体的数量和结构不同。形变温度越靠近 M_s 温度,应力诱发马氏体相变就越容易发生,因此形变后马氏体含量就越多,方向性的 γ/ϵ 界面也就越多。相反,形变温度远高于 M_s ,应力诱发马氏体相变越难发生,形变后获得的 γ/ϵ 界面就越少。预变形获得的 γ/ϵ 界面在高于 A_f 温度时效时,细小的 ϵ 马氏体片沿着界面收缩,迅速发生逆转变,导致这部分 γ/ϵ 界面消失。但是,宽大的 ϵ 马氏体片由于可逆性较差,马氏体的回复存在沿界面向内收缩和奥氏体在 ϵ 马氏体片内重新形核两种模式,因此回复需要较长时间^[9]。Tomota^[10,11]和林成新^[9]对 $\epsilon \rightarrow \gamma$ 逆转变的研究表明,即使回复温度远高于 A_f 时,若回复时间较短,晶内存在大量条状的界面残留物,这些条状残留物是马氏体逆转变过程中界面协调的产物,它与奥氏体具有线性的

界面。众所周知,第二相粒子优先在相界面、层错和位错等晶体缺陷处析出,且析出速度极快^[12,13],因此,时效初期第二相即可在这些条状物与母相的界面处形核析出。随着时效时间的加长,碳化物进一步析出,直至发生长大。同时,界面残留物也将逐步回复再结晶,直至完全消失。因此,控制形变后 γ/ϵ 界面数量和结构,能控制第二相析出的数量和方向性。

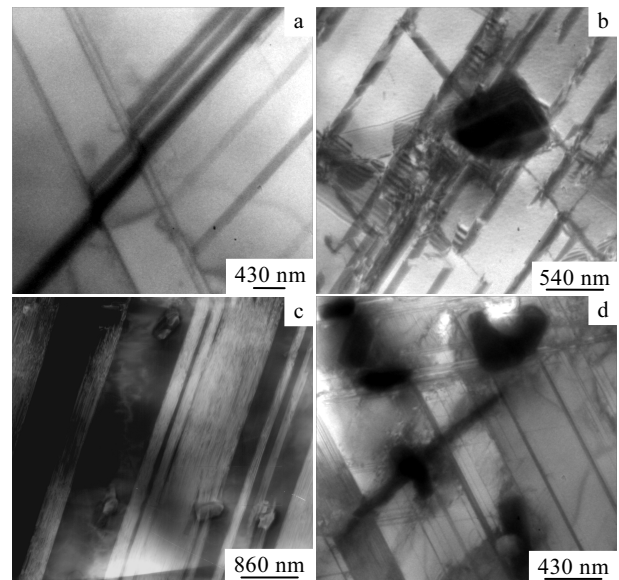


图3 不同工艺处理后,合金室温下再次预变形 5% 后应力诱发马氏体的 TEM 照片

Fig.3 TEM images of stress-induced martensite in specimens subjected to different technique and again deformed by 5% at room temperature: (a) quenched at 1423 K, 30 min, (b) directly aged at 1123 K, 300 min, (c) aged at 1123 K, 300 min after deformed by 10% at 238 K, and (d) aged at 1123 K, 300 min after deformed by 10% at 203 K

形变温度为 423 K 时,远高于 M_s (190 K) 温度,应力诱发马氏体相变的化学驱动力很小,这时形变不能诱发马氏体相变,应变主要由位错滑移和孪晶等塑性变形承担。位错虽然也可以诱导第二相析出,但由于预变形量较少,因此,时效后析出的碳化物数量较少,颗粒较大,而且主要在晶界处分布,同时经过长时间时效后,位错等也消失。值得指出的是,此温度合金塑性变形将产生一定数量的孪晶,这些孪晶与母相 γ 具有较平直的界面,也可以诱导碳化物的形核与生长。因此时效后,晶内也获得了少量方向性的碳化物。形变温度为 373 K 时,比合金 M_s 温度高 183 K,马氏体相变驱动力仍较小,应力诱发马氏体相变临界应力

大于塑性变形临界应力, 因而形变时优先发生塑性变形^[14], 获得的应力诱发马氏体数量较少, 且存在相互的交叉。时效后, 沿这些 γ/ε 界面析出的碳化物数量不多, 且方向性较差。

形变温度进一步降至 238 和 203 K 时, 靠近合金的 M_s 温度, 应力诱发马氏体相变的临界应力低于屈服强度, 马氏体相变优先发生。因此合金在 238 和 203 K 形变后, 产生大量应力诱发马氏体。时效时, 沿着 γ/ε 相界面尤其是宽大 ε 片与 γ 的相界面处析出大量的第二相。但由于 203 K 形变后产生的马氏体存在一定的交叉碰撞, 因此时效析出的碳化物也存在着相应的交叉。由此可见, 通过控制 γ/ε 界面的数量和方向性, 可以控制时效后析出碳化物的数量与方向性。存在一个最佳形变温度 238 K, 形变后得到的 γ/ε 界面较多, 且马氏体片层宽大, 具有单一的方向, 彼此之间未发生交叉碰撞。相应地, 时效处理后沿 γ/ε 界面析出的大量碳化物也具有较好的方向性, 较少发生交叉碰撞。这种现象也间接地证实了关于方向性碳化物的析出是受 γ/ε 界面控制的理论。

大量析出的方向性碳化物可以显著强化基体。根据位错线通过颗粒所需的临界应力 $\Delta\tau$ 公式^[15]:

$$\Delta\tau \approx \alpha f^{\frac{1}{2}} r^{-1}$$

式中, f 为第二相的体积分数, r 为第二相粒径, α 为常数。第二相粒子的数量越多, 尺寸越小, 对基体的强化效果越高。基体的强化可以抑制塑性变形, 获得更多的应力诱发马氏体。这是直接时效的形状回复率高于淬火态的主要原因。比直接时效更进一步, 形变时效合金中存在一定数量的 γ/ε 界面、孪晶和位错等晶体缺陷, 这些晶体缺陷可以降低碳化物析出的自由能, 促进碳化物的析出。因此形变时效合金中析出第二相数量显著高于直接时效, 且颗粒尺寸更加细小, 对基体的强化作用更加显著。特别是经过 238 和 203 K 形变后时效, 合金中不仅碳化物数量最多, 而且碳化物的尺寸只有直接时效的一半, 对基体的强化效果最显著。

另一方面, 在 238 K 形变时效合金再经 5% 变形时, 生成的马氏体具有片层宽大和方向单一的特点, 其原因在于形变时效后获得的方向性析出的第二相对奥氏体晶粒的区域化分割作用使马氏体的生长受到约束^[8], 在这些被第二相分割的区域内获得应力诱发 ε 马氏体具有单一方向, 马氏体片之间不会发生交叉碰撞, 具有更好的可逆转变性, 因此获得最好的形状记忆效应。203 K 形变后时效, 碳化物彼此之间出现交叉, 再次预变形 5% 时, 马氏体片也相应地出现了交叉, 这

种交叉将导致马氏体片可逆转变性降低, 从而导致合金回复率略有降低。

3 结 论

1) 通过控制 Fe13.53Mn4.86Si8.16Cr3.82Ni0.16C 合金时效处理前的变形温度, 可以获得不同数量和结构的 γ/ε 界面, 利用这些界面可以控制第二相析出的数量和方向性。形变温度高于 M_s 温度 40~50 K 时, γ/ε 界面较多, 且马氏体片具有单一的方向, 时效后第二相析出数量较多且颗粒较小, 具有良好的方向性。

2) 不同数量和形貌的第二相显著影响合金的形状记忆效应, 存在一个最佳的第二相数量和排列。析出数量较多, 且保持单一方向的碳化物一方面对基体的强化效果显著, 另一方面, 方向性第二相及其产生的应力场对马氏体长大产生约束作用, 避免了不同取向的应力诱发 ε 马氏体片的交叉, 提高了马氏体的可逆转变性, 从而获得更高的记忆效应。

参考文献 References

- [1] Sato A, Soma K, Mori T. *Acta Metall*[J], 1982, 30: 1901
- [2] Kajiwar S. *Mater Sci Eng A*[J], 1999, 273~275: 67
- [3] Ostuka H, Yamada H, Maruyama T *et al.* *Trans ISIJ*[J], 1990, 30: 674
- [4] Rong Lijian(戎利建), Li Yiyi(李依依), Shi Changxu(师昌绪). *Acta Metall Sin*(金属学报)[J], 1995, 31: 125
- [5] Chung C Y, Chen S C, Hsu T Y. *Mat Cha*[J], 1996, 37: 227
- [6] Baruj A, Kikuchi T, Kajiwar S *et al.* *Mat Sci Eng A*[J], 2004, 378: 333
- [7] Wen Y H, Yan M, Li N. *Scripta Mater*[J], 2004, 50: 441
- [8] Wen Yuhua(文玉华), Zhang Wei(张伟), Li Ning(李 宁) *et al.* *Acta Metall Sin*(金属学报)[J], 2006, 42: 1217
- [9] Lin Chengxin(林成新). *Stress-Induced Martensitic Transformation and Strain Recovery Characteristics in Fe-Mn-Si Shape Memory Alloy*(Fe-Mn-Si 形状记忆合金的应力诱发马氏体相变和应变恢复特性)[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2002
- [10] Tomota Y, Nakagawara W, Tsuzaki K *et al.* *Scripta Metal et Mater*[J], 1992, 26: 1571
- [11] Tomota Y, Morioka Y, Nakagawara W. *Acta Mater*[J], 1998, 46: 1419
- [12] Dutta B, Palmiere E J, Sellars C M. *Acta Mater*[J], 2001, 49: 785
- [13] Yuan Shaoqiang(苑少强), Yang Shanwu(杨善武), Nie Wenquan(聂文全) *et al.* *Acta Metall Sin*(金属学报)[J], 2004, 40: 887

- [14] Xu Zuyao(徐祖耀). *Shape Memory Materials*(形状记忆材料)[M]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University Press, 2000: 67
- [15] Pan Jinsheng(潘金生), Tong Jianmin(仝健民), Tian Minbo(田民波). *Fundamentals of Material Science*(材料科学基础)[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 1998: 590

Effects of Deformation Temperature on the Directional Precipitation of Second Phase and SME in an FeMnSiCrNiC Alloy

Zhang Wei^{1,2}, Li Ning¹, Wen Yuhua¹, Xie Wenling¹, Wang Shanhua¹

(1. Sichuan University, Chengdu 610065, China)

(2. Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: Based on the principle that the aligned precipitation of second phase can improve shape memory effect (SME), the following effects were investigated, including the effects of different deformation temperatures on the amount and the structure of γ/ε interface, on the amount and orientation of the second precipitation phase after subsequent aging, and the effects of which on the martensite transformation and SME. The SEM analysis shows that no γ/ε interfaces were produced after deformation at the temperature far higher than M_s , and few carbides precipitated after ageing. Much more γ/ε interfaces were produced after deformation at temperature near M_s , and much more directional carbides precipitated after ageing. With further decreasing the deformation temperature to M_s , some γ/ε interfaces intersected and carbides precipitated along different directions after ageing. TEM analysis shows that the thick stress-induced martensite plates had the uniform orientation in the 5% preformed alloys with orientationally precipitated carbides. The reason is that Cr_{23}C_6 and strain fields produced by Cr_{23}C_6 will restrain martensite transformation and avoid the intersection among martensite plates thus remarkably improve the reversibility of stress-induced martensite.

Key words: deformation temperature; second phase; directional precipitation; FeMnSiCrNiC alloy; shape memory effect

Biography: Zhang Wei, Postdoctor, College of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, P. R. China, Tel: 0086-21-26034501, E-mail: zwatt@sjtu.edu.cn