

特约专栏

铁基形状记忆合金马氏体相变研究进展

金学军, 金明江, 耿永红

(上海交通大学材料科学与工程学院, 上海 200240)

摘要: 铁基形状记忆合金的形状记忆效应和超弹性取决于合金的马氏体相变特征, 掌握铁基合金的马氏体相变规律是开发和优化铁基形状记忆合金的前提。根据马氏体相变类型将目前发现的铁基形状记忆合金分成3类: Fe-Mn-Si系, Fe-Ni-Co系和Fe-Pt/Fe-Pd系, 分别阐述了3类铁基形状记忆合金马氏体相变的研究进展, 总结了铁基合金形状记忆效应的不同机理和影响马氏体相变特征的各种因素, 探讨了开发新型铁基形状记忆合金的需要关注的方向。

关键词: 铁基形状记忆合金; 马氏体相变; 热弹性马氏体; 非热弹性马氏体

中图分类号: TB381 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2011)09-0032-10

Recent Developments of Martensitic Transformation in Ferrous Shape Memory Alloys

JIN Xuejun, JIN Mingjiang, GENG Yonghong

(School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: shape memory effect and superelasticity of Fe-based alloys depend on the natures of martensitic transformation in iron-based alloy. Understanding of martensitic transformation in iron-based alloys is important for development and optimization of Fe-based shape memory alloys. Based on the different features of martensitic transformation, Fe-based shape memory alloys are divided into three categories, including Fe-Mn-Si, Fe-Ni-Co and Fe-Pt/Fe-Pd system. Recent development of martensitic transformation in these three types of Fe-based shape memory alloys are reviewed in this manuscript, respectively. The different mechanism with which shape memory effects are associated and the factors to influence martensitic transformation are summarized. The prospect for developing new iron-based shape memory alloys is also discussed.

Key words: ferrous shape memory alloys; martensitic transformation; thermoelastic martensite; non-thermoelastic martensite

1 前言

形状记忆合金通常是指具有形状记忆效应(Shape Memory Effects, SMEs)的一类合金。形状记忆合金除形状记忆性能外, 还具有伪(超)弹性特性。形状记忆合金因其具有形状记忆性能和超弹性, 目前已获得广泛应用。例如管接头, 各种电器中的驱动器, 手持话机天线, 以及医学支架和导丝等。此外, 记忆合金的驱动和传感功能, 还可用于微驱动器、微机械和微型机器人等^[1-2]。

常见的形状记忆合金主要有3类^[3-6], 即TiNi基、Cu基、Fe基合金。TiNi基形状记忆合金因其具有优良

的机械性能、腐蚀抗力和生物相容性而被认为是最好的生物材料之一, 但其价格昂贵, 且难于制备和加工。Cu基形状记忆合金主要包括Cu-Zn-Al和Cu-Al-Ni系。Cu-Zn-Al合金的优点是价格便宜和容易加工, 缺点是过热时易分解为平衡相, 并且容易产生马氏体稳定化, 以及双程形状记忆效应在几千次循环后易于退化。Cu-Al-Ni系合金相变温度在80~200℃之间, 18R马氏体, 可以在较高温度下使用, 但难于加工。Fe基形状记忆合金主要有Fe-Pt, Fe-Pd, Fe-Ni-Co基和Fe-Mn-Si基合金。Fe-Mn-Si基形状记忆合金是目前比较有工业应用前景的Fe基形状记忆合金^[7]。最近Tanaka等人^[8-9]开发的新型Fe-Ni-Co-Al-Ta-B形状记忆合金具有完全形状记忆效应, 超弹性(可回复应变变量高达13.5%, 为Ti-Ni系合金的2倍左右), 预示了良好的应用前景。

形状记忆合金的形状记忆性能是指^[1-2]在低于 M_s (马氏体转变开始温度)点使合金变形, 对变形后的合

收稿日期: 2011-08-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51174251); 科技部973计划项目(2011CB706604)

通信作者: 金学军, 男, 1969年生, 教授

金进行加热,当温度高于 A_f (逆相变结束温度)点时,合金将恢复为变形前的形状的特性;而伪(超)弹性是指在 A_f 点以上对合金进行加载,合金因发生应力诱发的马氏体相变而产生一定的应变,当载荷卸除时,应变回复的特性。可见,形状记忆合金的形状记忆效应和伪(超)弹性特性均与合金发生的马氏体相变密切相关,如图1所示^[2]。

马氏体相变是一种位移型、无原子扩散型转变,属于结构改变型相变,即材料相变时由一种晶体结构改变为另一种晶体结构。徐祖耀提出马氏体相变的定义为^[4]:替换原子无扩散切变、使其形状改变的形变;其中“相变”泛指一级(具有热量突变,如放热,和体积突变,如膨胀)、形核-长大型(马氏体形成经形核和长大阶段)相变。马氏体相变的主要特征是:替换原子无扩散(成分不改变,近邻原子关系不改变)、切变(母相和马氏体之间呈位向关系)和形状改变(抛光面显示浮突)。

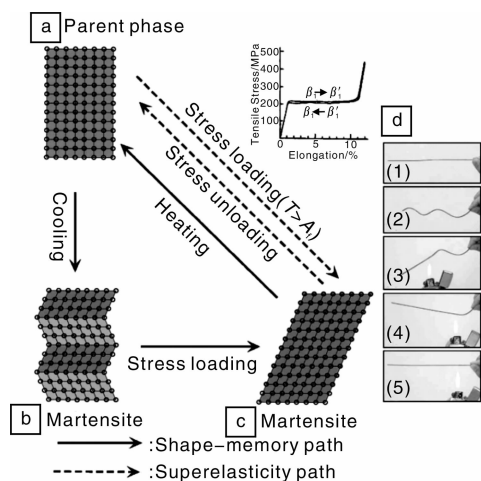


图1 形状记忆效应机制示意图

Fig. 1 Schematic of the mechanism of shape memory effect

2 铁基形状记忆合金相变特征

在Ti-Ni, Cu基和Fe基形状记忆合金中,形状记忆行为产生的原因各不相同。就Ti-Ni和Cu基形状记忆合金而言,主要是热弹性马氏体相变具有晶体学的可逆性以及不同马氏体间的自协调,而母相是有序的。转变方式可以是以孪晶为不变点阵切变(形成全部为孪晶的亚结构),如Ti-Ni合金;或以层错作为不变点阵切变,如Cu-Zn-Al合金。就Fe基形状记忆合金而言,如Fe-Mn-Si,其母相为无序,转变也是非热弹性的,其形状记忆效应是通过应力诱发产生的Shockley不全位错的可逆移

动导致的马氏体正逆相变。

根据马氏体相变时的热力学特征,马氏体可分为^[4,6]:热弹性马氏体,非热弹性马氏体,半热弹性马氏体。徐祖耀提出热弹性马氏体相变的判据为:①临界相变驱动力小、热滞小;②相界面能作往复(正、逆)牵动;③形状应变为弹性协作,马氏体内的弹性存储能对逆相变驱动力做出贡献。满足这3个条件的为完全的热弹性相变;部分符合上述判据的称为半热弹性马氏体相变。对具有半热弹性马氏体相变的材料,施加一定条件,可望得到完全的形状记忆效应,具有非热弹性马氏体相变的材料只显示有限的记忆效应。

具有热弹性马氏体相变的合金,除显示形状记忆效应外,还呈现另一重要性质,即伪弹性或力学形状记忆^[3]。当合金经受应力,母相经应力诱发(应力提供相变驱动力),发生相变,形成马氏体,当去除应力后,部分应变因应力诱发马氏体(SIM)逆变为母相而回复,称为伪弹性(应力-应变曲线上所呈现的弹性由相变引起);当应变全部回复时称为超弹性。

3 铁基合金马氏体形态

Maki^[5]总结了铁基合金中的马氏体形态,如图2所示。目前已报道的 α' 马氏体形态有板条状(Lath)、蝴蝶状(Butterfly)、(225)A型、透镜状(Lenticular)、薄片状(Thin Plate)五种。 ε 和fct马氏体的形态为两边平行,界面为平直界面的薄片状。在 α' 马氏体中,板条状马氏体的形成温度最高,而片层状马氏体的形成温度最低。随着马氏体转变开始温度 M_s 的降低,马氏体的亚结构从位错型(板条状)向孪晶型(薄片状)转变。马氏体相变温度是决定铁合金马氏体形态的最重要因素。随着相变温度的降低,马氏体形态由板条状→蝴蝶状→透镜状→薄片状演化,沿着这个趋势,马氏体中的位错含量也逐步降低。

形状记忆合金中马氏体形态控制也是影响合金形状记忆效应的重要因素。对于铁基形状记忆合金而言,马氏体形态控制显得更为重要。从表1归纳的铁基形状记忆合金马氏体形态可以看出,所有具有完全恢复或接近完全恢复的形状记忆合金马氏体均呈薄片状,并具备孪晶或者层错微结构。铁基合金马氏体形态的控制是实现形状记忆效应的重要前提。

4 铁基形状记忆合金

根据马氏体相变特征,可以把铁基形状记忆合金分成以下3类:①Fe-Mn-Si系;②Fe-Ni-Co-X系;③Fe-Pt, Fe-Pd等,特征归纳见表1^[5]。

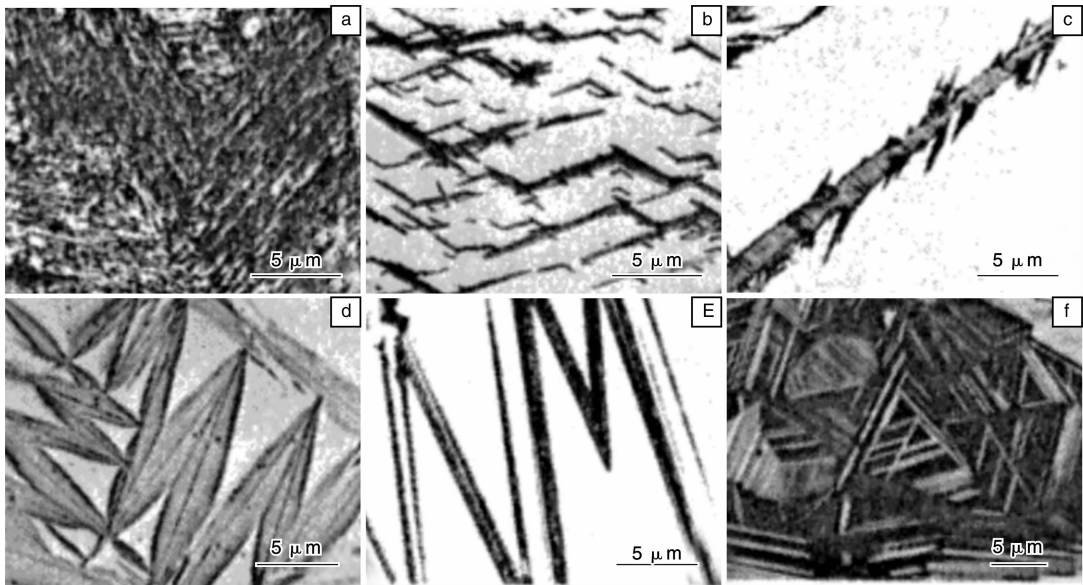


图 2 不同铁基合金中的马氏体形态: (a)板条状, (b)蝴蝶状, (c)(225)A 型片状, (d)透镜状, (e)薄片状, (f) 马氏体

Fig. 2 Optical micrographs of various types of martensites in ferrous alloys: (a) lath α' , (b) butterfly α' , (c) (225) A type plate α' , (e) thin plate α' , and (f) ε martensite

表 1 具有完全或近乎完全形状记忆的铁基形状记忆合金

Table 1 Ferrous shape memory alloys with full or nearly complete shape memory effect

Matensite crystal structure	Alloy	Composition	M Morphology	Phase transformation characteristics	M_s /K	A_s /K	A_f /K	A_f - M_s /K
BCC or BCT(α')	Fe-Pt(Orderly γ)	~ 25at% Pt	Thin plate	Thermoelastic	131	–	148	17
	Fe-Ni-Co-Ti (Austenite aging)	23 % Ni-10% Co-10% Ti	–	–	173	243	\approx 443	\approx 270
		33 % Ni-10% Co-4% Ti	Thin plate	Thermoelastic	146	122	219	73
		31 % Ni-10% Co-3% Ti	Thin plate	Non-thermoelastic	193	343	508	315
	Fe-Ni-Co-Al-Ta-B ^[8]	28 NI-17 Co-11. 5- Al-2. 5 Ta-0. 05B	–	Thermoelastic	187		211	24
	Fe-Ni-C (Austenite deformation γ)	31 % Ni-0. 4 % C	Thin plate	Non-thermoelastic	< 77	–	\approx 400	> 320
HCP(ε)	Fe-Mn-Si	30% Mn-1% Si(Single crystal)	Thin plate	Non-thermoelastic	\approx 300	\approx 410	–	–
		(28-33) % Mn-(4-6) % Si	Thin plate	Non-thermoelastic	\approx 320	\approx 390	\approx 450	\approx 130
	Fe-Cr-Ni-Mn-Si	9 % Cr-5 % Ni-14 % Mn-6 % Si	Thin plate	Non-thermoelastic	\approx 293	\approx 343	\approx 573	\approx 280
		13 % Cr-6 % Ni-8 % Mn-6 % Si-12 Co 8 % Cr-5 % Ni-20 % Mn-5 % Si 12 % Cr-5 % Ni-16 % Mn-5 % Si	Thin plate	Non-thermoelastic	\approx 260	\approx 370	< 573	< 310
FCT	Fe-Pt	~ 25 % Pt	Thin plate	Thermoelastic	–	–	300	–
	Fe-Pd	~ 30 % Pd	Thin plate	Thermoelastic	179	–	183	4

4. 1 Fe-Mn-Si 系形状记忆合金

铁基形状记忆合金中, Fe-Mn-Si 系合金是至今为止应用前景最好的一种合金。Fe-Mn-Si 系合金是利用应力诱发马氏体相变的一种形状记忆合金。Sato 等人^[10-11]利用马氏体相体积变化小的特点先后在 Fe-Mn-Si 单晶和多晶中发现了形状记忆效应。由于利用体积变化小, 能抑制滑移变形的相, 近三十年开发出了几乎与铜基形状记忆合金具有相同形状记忆效应的 Fe-Mn-Si 系合金^[5], 如: Fe-Mn-Si, Fe-Cr-Ni-Mn-Si, Fe-Cr-Ni-Mn-Si-Co, Fe-Mn-Si-Cr-Ni-C, Fe-Mn-Si-Cr-Ni-N 等, Fe-Mn-Si

系形状记忆合金因其成本低、强度高、具有良好的冷热加工性能而引起人们的广泛关注。

4. 1. 1 Fe-Mn-Si 系形状记忆合金中的马氏体相变

在 Fe-Mn-Si 形状记忆合金中, 其母相无序, 马氏体转变也是非热弹性的, 其形状记忆效应是通过应力诱产生的 Shockley 不全位错的可逆移动导致 γ (fcc) \rightarrow ε (hcp) 的马氏体正逆相变。 $\gamma \rightarrow \varepsilon$ 马氏体相变机制较简单, 马氏体为密排六方结构, 与面心立方奥氏体层错排堆垛方式相同。变形通过层错中的 Shockley 不全位错的移动完成。如图 3 所示^[5-6]。

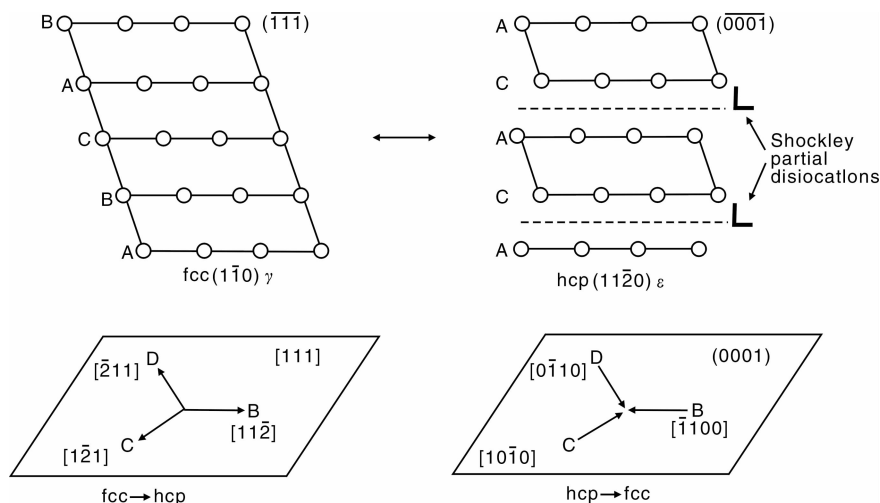


图3 在每隔一层奥氏体(111)面上以 Shockley 不全位错运动进行的 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 相变和 $\epsilon \rightarrow \gamma$ 逆转变示意图

Fig. 3 Schematic illustration of the $\gamma \rightarrow \epsilon$ transformation and $\epsilon \rightarrow \gamma$ reverse transformation by operation of Shockley partial dislocation on every alternate (111) austenite plane

Fe-Mn-Si 系合金的马氏体转变为非热弹性转变。Fe-Mn-Si 系形状记忆合金发生马氏体相变。Sato 等人^[10]首先在 Fe-30% Mn-1% Si 单晶中发现完全形状记忆效应。非热弹性马氏体的形状记忆效应与应力诱发的可逆马氏体相变有关。因此,在该类合金中要得到完全的形状记忆效应必须满足 2 个必要条件^[5]: ①合金变形时,只发生应力诱发马氏体相变而不发生位错滑移,满足这一条件,要求奥氏体具有更高的屈服强度;②应力诱发的马氏体相变必须为可逆相变,这就要求马氏体界面可迁动。

4.1.2 影响 Fe-Mn-Si 系铁基马氏体转变的因素

4.1.2.1 成分^[3]

Fe-Mn-Si 系合金的形状记忆效应是在马氏体为 ϵ 相时发现的。普通钢材在淬火硬化时得到的是 α' 马氏体, BCT 结构。为了抑制 α' 马氏体生成,就需要降低合金的层错能。各种元素对合金的层错能影响不同, C, Cu, Ni, Nb 等元素会使合金的层错能增加, Cr, Si, N 等元素会使合金的层错能降低。

在 Fe-Mn-Si 合金中, Mn 含量的增加降低 A_s 和 M_s 点,虽然成分不同,形变温度区域发生了变化,但是,温度滞后没有多大变化,加入 Cr 元素后,温度滞后变得更大。

在 Fe-Mn-Si 合金中, C 原子显著提高 Fe-Mn-Si 合金的恢复率和回复应力,增加可回复应变,使合金的可回复应变大于 5%,还极大延缓 Fe-Mn-Si 记忆合金恢复率的衰减趋势。碳原子提高 Fe-Mn-Si 合金记忆性能的原因是碳原子通过固溶强化提高奥氏体的强度,抑制不可逆塑性变形,促进应力诱发 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 马氏体相变及其逆相变。

同时, Fe-Mn-Si 合金中应力诱发 ϵ 马氏体位向较单一,减少了相互交截,有利于形状记忆效应。杨军^[12]在 Fe-Mn-Si-Cr-Ni 合金中加入 C 和 Nb, 固溶时,由于其固溶强化作用,有助于提高合金的形状记忆效应和回复应力;时效态时,由于析出细小的 Nb-C 颗粒,大大强化了基体,析出 Nb-C 颗粒对 $1/2 \langle 110 \rangle$ 全位错的阻力要大于 $\langle 112 \rangle / 6$ Shockly 不全位错,从而显著提高合金的形状记忆效应和回复应力。在合金中加入适量的 N (0.1%), 有利于提高合金的形状记忆效应和回复应力。

司乃潮等人^[13-14]研究稀土对 Fe-Mn-Si-Ni-C 合金形状记忆效应的影响。稀土能够明显细化合金的金相组织,显著提高合金的形状记忆效应,并使合金表现出微弱的双程记忆效应。稀土元素添加后降低了应力诱发 ϵ 马氏体稳定化。Huang 等人^[15]在 Fe-25Mn-6Si-5Cr 形状记忆合金中添加 0.032% ~ 0.46% (质量分数,下同) 稀土元素,当稀土含量小于 0.3% 时,合金的形状回复速率明显加快; Fe-Mn-Si-Cr-0.16RE 合金经过 2 次训练后,回复达到了 100%。稀土元素的添加,降低了 Fe-Mn-Si 合金的层错能,同时细化了奥氏体晶粒,从而提高了合金的形状记忆性能。

4.1.2.2 热机械处理^[3]

为了得到良好的形状记忆效应,必须抑制滑移变形的发生。诱发产生马氏体相变的应力和产生滑移的临界应力都是温度的函数,如图 4 所示。网格的部分是训练处理前,无滑移变形而能诱发产生马氏体相变的温度-应力范围,斜线部分是训练处理后无滑移变形而能够诱发产生马氏体相变的温度-应力范围。热处理训练后,

产生诱发马氏体相变的应力明显下降,而产生滑移变形的临界应力明显提高。热处理训练可以达到如下 2 个效果:①抑制滑移变形的发生;②在低应力下诱发生成马氏体。

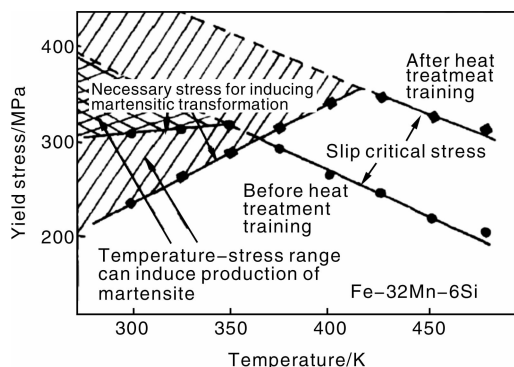


图 4 热处理训练前后屈服应力与温度的关系

Fig. 4 Effects of heat treating on martensitic transformation critical stress and temperature

固溶处理和热机械处理训练使合金母相奥氏体产生强化作用,使其在应力诱发马氏体相变过程中不易发生滑移变形,从而改善了合金的形状记忆效应。程晓敏等人^[16]研究了热-机械处理训练对 Fe-20Mn-5Si-5Cr-3Ni 形状记忆合金性能的影响,结果表明,热-机械处理训练能够有效提高合金的形状回复率,在 600 °C 进行中间退火,形状回复率较好;热-机械处理训练次数为 3 次时,形状回复率达到最大值(98%)。

4.1.2.3 预变形量^[17]

一般认为,当预变形量较小时,应力诱发 ε 马氏体数量少,马氏体片呈单一取向且横跨母相晶粒,几乎没有交叉现象,此时形成的 ε 马氏体具有良好的可逆性,因此形状记忆回复率较高,但可回复应变量(变形量和形状恢复率之积)较小;随预应变量增加,应力诱发 ε 马氏体数量开始增加,在一次 ε 马氏体之间诱发形成二次 ε 马氏体片,相互之间开始有交叉现象出现,在交叉处发生塑性形变,因而形状记忆回复率下降,但可回复应变量升高,并能达到一个最大值;当预应变量进一步增加时,在二次 ε 马氏体片之间又形成更细小的三次 ε 马氏体片,马氏体之间相互交叉,并相互穿过,形成严重的塑性变形,使形状记忆回复率下降,回复量变化不大。

在含 Cr, Ni 的 Fe-Mn-Si 形状记忆合金中,应力诱发 $\gamma(\text{fcc}) \rightarrow \varepsilon(\text{hcp})$ 转变过程伴随着 $\gamma \rightarrow \alpha'(\text{bcc})$ 和 $\varepsilon \rightarrow \alpha'$ 转变。室温下合金经适当变形后,再退火处理获得 γ 和 α' 两相组织不利于 Fe-Mn-Si 合金的形状恢复^[3]。于学勇等人^[18-19]指出,冷变形过程均会导致合金的形状恢复

率降低,导致应力诱发 ε 和 α' 马氏体的形成,并使热马氏体的 M_s 低于室温。

4.1.3 Fe-Mn-Si 马氏体相变的热力学

本文作者^[20]借助于 Fe-Mn-Si 合金层错几率 P_{sf} 的 X 射线测量,计算了 P_{sf} 与合金成分的关系,得到 Fe-Mn-Si 三元系的 $1/P_{sf}$ 表达式为: $1/P_{sf} = 1216.567 + 18.5122\text{Mn} - 206.4632\text{Si}$ 。结合层错形核的热力学模型,经回归得 Fe-Mn-Si 合金 $\gamma \rightarrow \varepsilon$ 马氏体相变的临界相变驱动力和 P_{sf} 的关系式,得到临界相变驱动力与合金成分的关系: $\Delta G_c = 34.98 + 0.228/P_{sf}(\text{J/mol})$ 。借助 P_{sf} 建立了成分与相变驱动力之间的关系,结合有关热力学分析计算得到 Fe-Mn-Si 合金和两相 Gibbs 自由能曲线,预报了 Fe-Mn-Si 三元系合金的 $\gamma \rightarrow \varepsilon$ 马氏体相变的温度,如表 2 所示^[20]。

表 2 一些合金 M_s 和 A_s 的预测值和实测值比较

Table 2 Comparison of M_s and predicted M_s , T_0 and A_s in various alloys

No.	Mn, w/%	$1/P_{sf}$	M_s/K		T_0/K	Forecast A_s/K
			Forecast	Measured		
1	22.0	385.05	375.4	398	411.1	446.8
2	24.0	422.08	364.7	378	404.8	444.9
3	27.0	477.62	345.6	363	396.3	447.0
4	28.0	469.13	337.2	343	393.8	450.4
5	28.5	505.38	332.3	338	392.6	452.9
6	30.0	533.15	314.6	317	389.1	463.6

同时,作者^[21]利用周国治提出的新溶液模型计算 Fe-Mn-Si 中 γ 和 ε 相的 Gibbs 自由能,并考虑 Si 的影响,导出了 γ 和 ε 相随温度变化的热力学参量。计算了不同组分 FeMnSi 合金马氏体相变的临界驱动力。

4.2 Fe-Ni-Co-X 系

通过引入沉淀元素强化基体,同时降低马氏体相变体积变化量,使马氏体相变由非热弹性转变为热弹性,由此开发、获得了 Fe-Ni-Co-X 系列形状记忆合金。其中, Ni 是马氏体相变温度的决定元素, Co 有助于降低马氏体相变体积变化, X 为析出元素,包括 Al, Ti, Si, Ta 等^[8, 22-23]。

Fe-Ni-Co-X 系形状记忆合金通过 $\gamma \rightarrow$ 薄片状 α' 马氏体及其逆相变呈现形状记忆效应^[4]。Koval^[24]等首先将 Fe-23Ni-10Co-10Ti 合金时效,通过其马氏体相变得到较完全的形状记忆效应。Maki^[22]等在 Fe-31Ni-3Ti 合金的基础上加 10Co,经固溶处理和时效,得到界面能移动的薄片状马氏体,同样具有形状记忆效应。最近,日本 Tanaka Y^[8]等研发一种新型的铁基超弹合金: Fe-Ni-Co-Al-Ta-B 合金,可恢复应变量达到 13.5%,接近 Ni-Ti 合

金的2倍, 约为Fe-Ni-Co-Ti合金(1.5%)的10倍, 应力水平达到1 200 MPa, 有望用于Ni-Ti基金属所不能胜任的工程结构、精密机械、建筑等要求高强性能的领域, 成为当前关注热点, 如图5所示^[25]。

Fe-Ni-Co-X形状记忆合金^[8, 26-27]的共同特征是通过控制析出 γ' 相 $(\text{NiCo})_3X$ 沉淀的状态, 调控马氏体相变的特征(包括相变温度、热滞、马氏体形态和结构参数等), 从而优化形状记忆效应和超弹性。Maki^[22]等认为, 沉淀提高母相合金的硬度, 并增大马氏体正方度(c/a), 是降低马氏体相变热滞的关键。图6分别给出了Fe-33Ni-10Co-4Ti合金^[28]在973 K时效析出过程中(a)母相硬度变化和(b) M_s 温度变化规律, Fe-29Ni-18Co-Ti合金^[29]在873 K时效时(c)马氏体正方度变化和(d)相变体积变化规律。沉淀相在增强基体的同时, 提高 M_s 温度; 提高马氏体正方度而同时又增加了相变体积的改变。本文作者^[27, 30]研究了Fe-Ni-Co-Ti合金沉淀对马氏体相变的影响规律, 发现高的基体强度和低马氏

体相变温度有助于降低马氏体相变热滞。并提出: 马氏体相变临界温度时的基体模量是决定合金马氏体相变特征的关键, 一方面提高合金模量抑制马氏体相变过程中位错产生, 同时提高马氏体正方度有助于改善马氏体/母相界面兼容度, 从而获得热弹性马氏体相变。

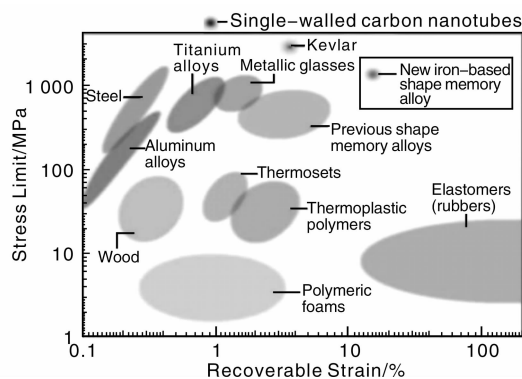


图5 不同材料的应力、可回复应变性能

Fig. 5 The relationship of stress limit vs recoverable strain of various materials

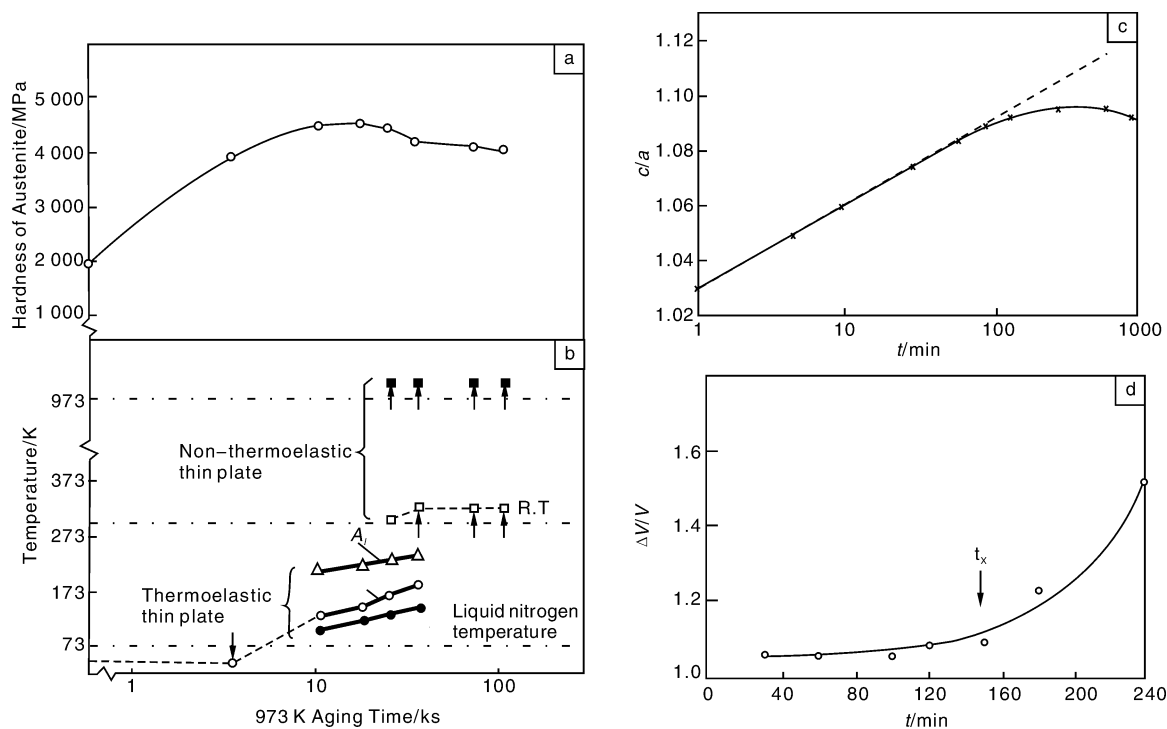


图6 Fe-33Ni-10Co-4Ti合金973 K时效(a)母相硬度变化, (b) M_s 温度变化和Fe-29Ni-18Co-Ti合金873 K时效(c)马氏体正方度变化, (d)相变体积变化规律

Fig. 6 Changing of (a) hardness, (b) M_s temperature with aging time in Fe-33Ni-10Co-4Ti alloy aged at 973 K and (c) Martensite lattice tetragonality, (d) transformation volume in Fe-29Ni-18Co-Ti alloy aged at 873 K

对铁基形状记忆合金而言, 马氏体形态控制也是影响合金形状记忆效应的重要因素。从表1归纳的铁基形状记忆合金马氏体形态可以看出, 所有具有完全恢复或接近完全恢复的形状记忆合金马氏体均呈薄片状, 并具

备孪晶或者层错微结构。Fe-Ni-Co-X合金通过沉淀控制马氏体相变温度、马氏体组织形态, 而Fe-Ni-Co-X合金的马氏体形态与形状记忆效应之间也存在密切的联系。研究表明, Fe-Ni-Co-X合金的形状记忆效应来源于完全

孪晶结构, 位错极少的薄片马氏体随温度的降低和升高而产生和回复^[31-32]。

Fe-Ni-Co-Ti 合金的马氏体形态通过相变温度和基体强度来控制。通常情况下, 固溶态的 Fe-Ni-Co-Ti 合金马氏体结构呈透镜状, 其相界面存在大量的位错, 不利于实现形状记忆效应。通过时效处理, Fe-Ni-Co-Ti 合金中析出 γ' 相 Ni_3Ti 沉淀, 在提高马氏体相变温度的同时, 也提高了合金的屈服强度, 使马氏体形态从孪晶 + 位错结构的透镜状转变为完全孪晶结构的薄片状, 从而实现 Fe-Ni-Co-Ti 合金的近乎完全的形状记忆效应。而当时效时间过长, M_s 温度上升到一定程度, 马氏体形态又由薄片状向透镜状转化, 合金的形状记忆效应降低。

因此, Fe-Ni-Co-X 合金中的沉淀相对马氏体相变的影响十分复杂, 对形状记忆效应的影响是多种因素竞争的结果, 必须通过系统的研究掌握其演化规律, 才能优化合金的形状记忆效应。

4.3 Fe-Pt, Fe-Pd 系

Fe-Pt 合金通过调整母相的有序度影响马氏体相变

特征, 使其由非热弹性转变为热弹性, 从而具备形状记忆效应。Wayman^[33] 最早在 1971 年发现 Fe-25Pt% 合金经 $\gamma \rightarrow \alpha$ 呈现形状记忆效应。母相在时效过程中形成 L_{12} 型的 Fe_3Pt 有序结构, 随着母相有序度的增加, 其马氏体相变温度由非热弹性改变为热弹性, 并呈现完全形状记忆效应。Motu^[34] 等发现, Fe-25Pt% 合金 ϵ 马氏体相变温度会随母相有序程度的提高而降低。当有序达到某一程度, ϵ 马氏体相变会被压制, 而出现另一种马氏体相变, 形成四方结构(fct)马氏体, 2 种马氏体相变为各自独立、相互竞争的关系。Kakeshita 发现, 四方结构(fct)马氏体在磁场下发生孪晶界面迁移, 实现磁控形状记忆效应。

马氏体形态同样也是 Fe-Pt 合金形状记忆效应的决定性因素。Wayman^[33] 等发现(图 7), Fe-24% Pt 合金马氏体相变温度随着 Fe_3Pt 有序程度的提高而降低, 马氏体相变由非热弹性转变为热弹性, 马氏体形态则由透镜状向薄片状转化, 合金的形状记忆效应随之提高。当马氏体形貌为薄片状时, 可以得到完全的形状回复。

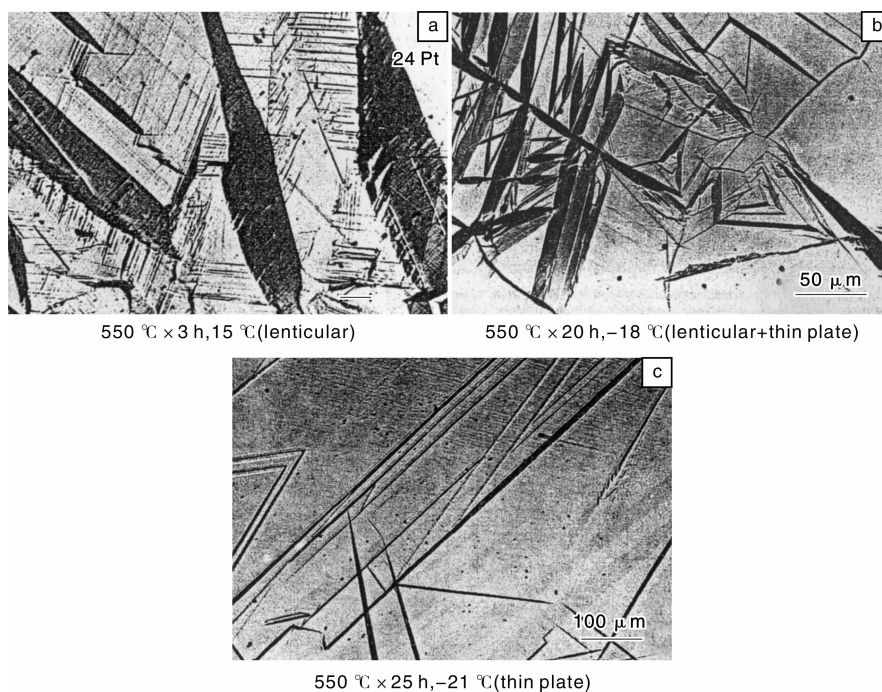


图 7 Fe-24% Pt 合金 550 °C 时效不同时间马氏体温度和形貌演化(透镜→薄片)

Fig. 7 M_s temperature and evolution of martensite morphology in Fe-24% Pt alloy aged at 550 °C for different times (lenticular \rightarrow plate)

Fe-Pd 形状记忆合金由于其独特的相变行为和良好的磁场诱发应变能力受到广泛的关注和研究^[35-38]。Tanaka^[36] 等研究了 Fe-50% Pd (原子分数, 下同) 的形状记忆效应, 合金降温时发生无序-有序转变(fcc-L_{10}), 同时伴随晶体结构参数的变化, 由立方晶体转变为四方晶体。这种由于有序转变引起的晶体变形也能实现形状

记忆效应, 单晶状态下, Fe-50% Pd 合金可获得 4% 的完全可恢复变形, 多晶合金则可获得约 0.4% 的完全可恢复变形。Kakeshita 小组^[37-38] 则研究了 Fe-31% Pd 的相变行为和磁场诱发应变, 实验发现, Fe-31% Pd 合金降温过程中发生马氏体相变, 由 fcc 向 fct 结构转变, 即使母相在无序状态下, 其马氏体相变依然呈现热弹性,

并由此获得3%的磁场诱发应变。Edler等^[39]研究了Fe-30%Pd薄膜的相变行为,并发现在fcc-fct相变之前,薄膜发生fcc-bcc马氏体相变,在极低温度下,fcc, fct和bcc 3种结构共存。Fe-Pd合金的相变行为对合金的成分、热历史十分敏感,可以通过成分和热处理工艺的优化改善其相变特征,从而充分发挥其应用潜力。

目前对Fe-Pd合金相变行为进行研究的文献并不多,对其进行系统而深入的研究具有十分重要的意义。

5 铁基形状记忆合金研究展望

5.1 Fe-Mn-Si系的性能优化

Fe-Mn-Si系形状记忆合金虽然成本低廉,但其形状记忆效应相对较差,可回复应变变量仅为3%~5%,这限制了Fe-Mn-Si系形状记忆合金的进一步应用。

一般认为铁基形状记忆合金具有良好的记忆效应应该具备以下条件:①合金母相为单一奥氏体,其内存在一定数量的层错;②尽可能低的层错能,以保证应力诱发马氏体相变时具有较低的相变阻力;③相当高的母相强度,以抑制相变诱发过程中,永久位移的产生,保证Shockley不全位错的扩展和收缩;④较低的铁磁-反铁磁转变温度 T_N ,以消除奥氏体稳定化对应力诱发 $\gamma \rightarrow \varepsilon$ 转变的阻碍。

因此,提高Fe基记忆合金的记忆相变,是提高其应用可靠性的关键。提高铁基记忆合金记忆应变的途径主要有二:①在传统的Fe-Mn-Si合金中添加碳或者氮等间隙原子,通过固溶强化的作用使奥氏体母相得以强化,提高记忆效应;②采用形变热处理,如母相在Md温度以上的变形或“训练”等手段,提高母相滑移变形所需的临界应力以及增加应力诱发 ε 马氏体转变量,使合金记忆应变提高。

5.2 Fe-Ni-Co-X系形状记忆合金的超弹性机制和马氏体相变热滞的控制机制

对Fe-Ni-Co-X系形状记忆合金而言,尽管目前在Fe-Ni-Co-X系形状记忆合金领域的形状记忆效应和超弹性功能开发获得了巨大的突破,但是,通过沉淀析出,使Fe-Ni-Co-X合金马氏体相变由本征非热弹性转变为热弹性,从而实现其超弹性突破的内在机制尚未有系统的研究。

此外,目前对Fe-Ni-Co-Al-Ta-B合金获得巨大超弹性的机制仍不明确。实验测得13.5%的可恢复应变,远超过根据fcc-bct马氏体相变晶体学理论的预测值8.5%,原因可能是Fe-Ni-Co-Al-Ta-B合金中还存在除Bain转变以外的其它超弹性机制。将5%的额外可恢复应变解释为来自二次马氏体相变bct-bcc及逆相变,目

前还没有实验证据和理论依据支持这一推断。

5.3 Fe-Pt, Fe-Pd系:有序对马氏体相变类型、结构参数变化的影响机制

由于Fe-Pt, Fe-Pd系形状记忆合金成本昂贵,作为传统形状记忆合金没有优势,应用前景并不乐观。但是近些年磁场诱发大应变性能的研究,使对Fe-Pt, Fe-Pd系合金的有序,马氏体相变研究再次受到关注。Kakeshita研究组^[40]发现,当Fe₃Pt合金有序度达到0.8以上时,其磁场诱发应变可达到1%以上。其中,磁场诱发应变变量与马氏体晶体结构参数有关,正方度(a/c)越大,应变变量也越大。同时发现,马氏体晶体正方度(a/c)又随着合金母相有序度的变化而变化,有序度越高,正方度越大。因此,不断提高合金母相的有序程度,使Fe₃Pt合金具有极大的磁诱发应变和形状记忆效应潜力。此外, Kakeshita研究组在无序的Fe-31.2Pd合金中发现了3%左右的磁场诱发应变。在这两类相似的铁基形状记忆合金中,母相的有序程度对马氏体相变的影响十分重要,但是目前为止仍没有系统的研究和合适的解释其内在机制的理论。在今后的工作中,研究此类合金中母相有序程度对马氏体相变的影响机制具有十分重要的价值。

6 结 语

铁基形状记忆合金因其价格低廉、加工塑性好、强度高优点,被认为是具有较好应用前景的一类功能材料。呈现形状记忆效应的铁基合金设计2类马氏体相变,即热弹性马氏体相变(如Fe-Ni-Co-Ti和Fe-Ni-Co-Al-Ta-B等)和非热弹性马氏体相变(如FeMnSi基形状记忆合金)。因此,在开发新型铁基形状记忆合金时具有2种思路,一种是对具有 $\gamma \rightarrow \alpha'$ 马氏体转变类型的合金,可以通过添加合金元素和施以合适的训练处理使合金由非热弹性转变为热弹性,从而使合金具有形状记忆效应;另一种是对 $\gamma \rightarrow \varepsilon$ 马氏体转变型的合金,可以通过添加合金元素、合适的形变热处理等方式降低 ε 马氏体的稳定化,改善铁基形状记忆合金的性能。

以FeNiCoAlTaB为代表的大超弹性、高强度新型铁基形状记忆合金的发现,标志着铁基形状记忆合金具有更广泛的应用前景。

参考文献 References

- [1] Otsuka K, Ren X. Recent Developments in the Research of Shape Memory Alloys[J]. *Intermetallics*, 1999, 7(5): 511-528.
- [2] Otsuka K, Kakeshita T. Science and Technology of Shape-Memory Alloys: New Developments[J]. *MRS bulletin*, 2002, 27(2): 91-100.

- [3] Yang Jie(杨杰), Wu Yuehua(吴月华). *Shape Memory Alloys and Its Application*(形状记忆合金及其应用)[M]. Hefei: Press of University of Science and Technology of China, 1993.
- [4] Xu Zuyao(徐祖耀). *Shape Memory Materials*(形状记忆材料)[M]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2000.
- [5] Otsuka K, Wayman C M. *Shape Memory Materials*[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1998.
- [6] Zhao Liancheng(赵连城), Cai Wei(蔡伟), Zheng Yufeng(郑玉峰). *Shape Memory Effect and Superelasticity in Alloys*(合金的形状记忆效应与超弹性)[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2002.
- [7] Kajiura S. Characteristic Features of Shape Memory Effect and Related Transformation Behavior in Fe-Based Alloys[J]. *Materials Science and Engineering A*, 1999, 273-275: 67-88.
- [8] Tanaka Y, Himuro Y, Kainuma R, et al. Ferrous Polycrystalline Shape-Memory Alloy Showing Huge Superelasticity[J]. *Science*, 2010, 327(5972): 1488-1490.
- [9] Tanaka Y, Himuro Y, Kainuma R, et al. Supporting Online Material for: Ferrous Polycrystalline Shape-Memory Alloy Showing Huge Superelasticity[J]. *Science*, 2010, 327(5972): 1488-1490.
- [10] Sato A, Soma K, Mori T. Hardening due to Pre-Existing [Epsilon]-Martensite in an Fe-30Mn-1Si Alloy Single Crystal[J]. *Acta Metallurgica*, 1982, 30(10): 1901-1907.
- [11] Sato A, Yamaji Y, Mori T. Physical Properties Controlling Shape Memory Effect in Fe-Mn-Si Alloys[J]. *Acta Metallurgica*, 1986, 34(2): 287-294.
- [12] Yang Jun(杨军), *Study of Structures and Performance of Fe-Mn-Si-Cr-Ni-Based Shape Memory Alloys*(Fe-Mn-Si-Cr-Ni 系形状记忆合金组织和性能的研究)[M]. Chengdu: Sichuan University, 2006.
- [13] Si Naichao(司乃潮), Jia Zhihong(贾志宏), Qi Longbiao(祁隆飙). 复合稀土对 Fe-Mn-Si-Ni-C 合金形状记忆效应的影响[J]. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*(中国稀土学报), 2003(01): 53-57.
- [14] S Naichao, J Zhihong, Q Longbiao. Effect of Chemical Component on Shape Memory Effect of Fe-Mn-Si-Ni-C-RE Shape Memory Alloy[J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing(English Edition)*, 2004(01): 75-80.
- [15] Huang X, Lei Y, Huang L, et al. Effect of Rare-Earth Addition on the Shape Memory Behavior of a FeMnSiCr alloy[J]. *Materials Letters*, 2003, 57(19): 2787-2791.
- [16] Cheng Xiaomin(程晓敏), Hu Sheng(胡胜), Wu Xingwen(吴兴文), et al. 热-机械训练对 Fe-20Mn-5Si-5Cr-3Ni 形状记忆合金性能的影响[J]. *Material & Heat Treatment*(热加工工艺), 2008(4): 52-54.
- [17] Lu Y P, Hutchinson B, Molodov D A, et al. Effect of Deformation and Annealing on the Formation and Reversion of Epsilon-Martensite in an Fe-Mn-C alloy[J]. *Acta Materialia*, 2010, 3079-3090.
- [18] Yu Xueyong(于学勇), Hua Zhengxiao(华征潇), Pan Yi(潘毅), et al. 大变形量对 Fe-Mn-Si-Cr-Ni 形状记忆合金微观组织和转变温度的影响[J]. *Material & Heat Treatment*(热加工工艺), 2006(10): 64-66.
- [19] Yu Xueyong(于学勇), Hua Zhengxiao(华征潇). 冷变形对 FeMnSiCrNi 合金形状恢复率和转变温度的影响[J]. *Material & Heat Treatment*(热加工工艺), 2009(24): 17-19.
- [20] Jin Xuejun(金学军), Zhang Jihua(张骥华), Xu Zuyao(徐祖耀). Fe-Mn-Si 形状记忆合金 fcc \rightarrow hcp 马氏体相变温度的热力学预报[J]. *Journal of Shanghai Jiaotong University*(上海交通大学学报), 1999, 33(7): 69-73.
- [21] Jin Xuejun(金学军), Zhang Jihua(张骥华), Xu Zuyao(徐祖耀). Critical Driving Force for Martensitic Transformation fcc(γ) \rightarrow hcp(ϵ) in Fe-Mn-Si Shape Memory Alloys[J]. *Science in China (Series E: Technological Sciences)*, 1999(3): 266-274.
- [22] Maki T, Kobayashi K, Tamura I. Effect of Ausaging on the Morphology of Martensite in Fe-Ni-Ti-Co Alloys[J]. *Le Journal de Physique Colloques*, 1982, 43(C4): 4-4.
- [23] Sehitoglu H, Zhang X, Kotil T, et al. Shape Memory Behavior of FeNiCoTi Single and Polycrystals[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2002, 33(12): 3661-3672.
- [24] Koval Y N, Kokorin V V, Khandros L G. Shape Memory Effect in Fe-Ni-Co-Ti Alloys[J]. *Phys Met Metall*, 1979, 48(6): 1309-1311.
- [25] Ma J, Karaman I. Expanding the Repertoire of Shape Memory Alloys[J]. *Science*, 2010, 327: 1468-1467.
- [26] Gun'ko L, Takzei G, Titenko A. Superelasticity of Fe-Ni-Co-Ti Alloys with Thermoelastic Martensite[J]. *Physics of Metals and Metallography*, 2001, 91(6): 624-628.
- [27] Jin M, Ding H, Gu Y, et al. Precipitation in Fe-Ni-Co-Ti Ferromagnetic Shape Memory Alloy[J]. *Issues*, 2010, 15(16): 2363-2368.
- [28] Maki T. *Proc MRS Int Mtg on Advanced Materials*[C]. Pittsburgh: MRS, 1989: 415-420.
- [29] Klob H. Tetragonality and Stability of the Shape Memory Effect in an FeNiCoTi Alloy[J]. *Z Metall*, 1996, 87(3): 175-178.
- [30] Jin M J, Gu Y J, Jin X, *Precipitation during Austempering and Composition Design for Ferromagnetic Shape Memory Effect of Fe-Ni-Co-Ti Alloys*[EB/OL]. 2008. <http://www.paper.edu.cn>.
- [31] Sehitoglu H, Efstathiou C, Maier H, et al. Magnetization, Shape Memory and Hysteresis Behavior of Single and Polycrystalline FeNiCoTi[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2005, 292: 89-99.
- [32] Sehitoglu H, Karaman I, Zhang X, et al. Deformation of FeNiCoTi Shape Memory Single Crystals[J]. *Scripta Materialia*, 2001, 44(5): 779-784.
- [33] Umamoto M, Wayman C M. Crystallography and Morphology Studies of Fe-Pd Martensites: Lenticular to Thin Plate Transition and Thin Plate Morphologies[J]. *Acta Metallurgica*, 1978, 26: 1529-1549.
- [34] Muto S, Oshima R, Fujita F. Nucleation and Growth in Martensitic Transformations of Ordered Fe₃Pt Alloys[J]. *Metallurgical*

- and *Materials Transactions A*, 1988, 19(12): 2 931 – 2 936.
- [35] Sugiyama M, Oshima R, Fujita F E. Martensitic Transformation in the Fe-Pd Alloy System[J]. *Trans Jpn Inst Met*, 1984, 25(9): 585 – 592.
- [36] Tanaka K, Morioka K. Shape Memory Characteristics in the Li_0 -fcc Order-Disorder Transformation of FePd[J]. *Philosophical Magazine*, 2003, 83(15): 1 797 – 1 806.
- [37] Sakamoto T, Fukuda T, Kakeshita T, et al. Magnetic Field-Induced Strain in Iron-Based Ferromagnetic Shape Memory Alloys[J]. *Journal of Applied Physics*, 2003, 93: 8 647 – 8 649.
- [38] Kakeshita T, Takeuchi T, Fukuda T. Magnetic Field Induced Martensitic Transformation and Giant Magnetostriction in Fe-Ni-Co-Ti and Ordered Fe_3Pt Shape Memory Alloys[J]. *Mater Trans JIM*, 2000, 41(8): 882 – 887.
- [39] Edler T, Hamann S, Ludwig A, et al. Reversible fcc bcc Transformation in Freestanding Epitaxially Grown Fe-Pd Ferromagnetic Shape Memory Films[J]. *Scripta Materialia*, 2011, 64: 89 – 92.
- [40] Kakeshita T, Takeuchi T, Fukuda T, et al. Giant Magnetostriction in an Ordered Fe_3Pt Single Crystal Exhibiting a Martensitic Transformation[J]. *Applied Physics Letters*, 2000, 77(10): 1 502 – 1 504.

“第十一届中国(淄博)国际陶瓷博览会· 第十届中国(淄博)新材料技术论坛”在淄博举行

2011年9月6日上午,“第十一届中国(淄博)国际陶瓷博览会·第十届中国(淄博)新材料技术论坛”开幕式在淄博国际会展中心隆重举行。本届盛会以继续深化“淄博陶瓷 当代国窑”与“新材料名都”为主题,向世界充分展示我国优秀的陶瓷文化以及新材料产业发展的最新成果和发展前景以及淄博市良好的投资环境和独特的城市魅力。共有来自韩国、澳大利亚、匈牙利、尼日利亚、牙买加等十几个国家和地区的专家,全国60多所高等院校、科研院所的专家、学者和项目研发人员以及河北唐山、江西景德镇等陶瓷产区代表团及国内有关省市的客商等参加了此次盛会。

出席“第十一届中国(淄博)国际陶瓷博览会·第十届中国(淄博)新材料技术论坛”开幕式的有:中央委员、全国政协经济委员会副主任、国家工业和信息化部原部长、中国工业经济联合会会长李毅中,国家科技部副部长曹健林,山东省常委、副省长孙伟,中国工程院原副院长、两院院士王淀佐,中国轻工业联合会名誉会长杨志海、杨自鹏,中国物流与采购联合会名誉会长丁俊发,中国建筑材料联合会专职副会长叶向阳,中国工业经济联合会秘书长荣剑英,中国陶瓷工业协会理事长何天雄,中国建筑卫生陶瓷协会秘书长缪斌,国家知识产权局副局长李玉光,中国工程院院士周廉、胡壮麒、汪燮卿、沈德忠、李龙土、吴慰祖、蒋士成、舒兴田、陈立泉、侯保荣、张生勇,中科院院地合作局局长戚强,中科院沈阳分院副院长韩恩厚,山东省人大常委会原副主任、省关工委主任王克玉,山东省政府副秘书长张德宽,山东省经信委主任郭述禹,山东省科技厅副厅长崔建海,市领导刘慧晏、周清利、岳长志、侯法生、陈家金等。开幕式由淄博市委常委、副市长王顶岐主持。淄博市委副书记、市长周清利致欢迎辞。

“第十一届中国(淄博)国际陶瓷博览会”共举办当代国窑展,“淄博陶瓷·当代国窑”地域品牌第四批授权使用仪式,“创意淄博”2011工业设计大赛启动仪式暨淄博国际陶瓷艺术与设计硅元论坛,2011(淄博)工程新材料高层论坛暨山东龙泉新材料研究院揭牌仪式,淄博医药产业发展战略报告暨项目洽谈会,第七届世界陶瓷采购大会系列活动,第三届淄博市文化产业展,历届陶博会图片展等10项活动。新推出的“淄博琉璃 明清官窑”琉璃展和“丝绸之路 起点淄博”丝绸展2个特色展区,突出了历史文化内涵,全方位展示淄博市悠久的传统产业和现代发展成就,进一步丰富了展会内容。

“第十届中国(淄博)新材料技术论坛暨国际科技成果招商洽谈会”共安排历届新材料技术论坛重大成就展、国际新材料发展趋势高层论坛、院士专家淄博科技行、中国(淄博)国际科技成果招商洽谈会、山东(淄博)国家新材料高新技术产业化基地发展战略指导委员会成立暨淄博新材料发展“十二·五”规划座谈会、院士行暨洽谈会合作项目签约仪式6大系列活动。共征集高新技术项目5 000余项。共对接项目1 513项,签约技术合作项目626项,其中合同182项,协议177项,意向267项。院士项目37项,国际科技合作项目34项,节能减排项目84项,中国科学院科研院所项目61项,高校院所项目410项,院士、专家为企业解决重大技术难题156项,项目涉及新材料、新能源、电子信息、生物医药、先进制造、科技创新平台建设、资源节约、环境保护、节能减排、现代服务业、农业高新技术等十几个领域,可带动科技投入和高新技术产业投资68.6亿元。

(本刊通讯员)