

Fe-Mn-Si

形状记忆合金约束态的 应力诱发马氏体相变

The Constrain Induced Martensitic Transformation of
Fe-Mn-Si Shape Memory Alloy

刘林林/著



科学出版社

Fe-Mn-Si 形状记忆合金约束态的 应力诱发马氏体相变

刘林林 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

Fe-Mn-Si 形状记忆合金作为一种集感知、驱动性能于一体的新型功能材料,具有重要的研究意义和广阔的应用前景。目前,国内外关于 Fe-Mn-Si 形状记忆合金相变的研究大多集中在非约束状态下,而对更贴合实际使用状态的约束下应力诱发 $\gamma \rightarrow \varepsilon$ 马氏体相变及其逆相变的研究却很少。因此,本书介绍了约束状态下 Fe-Mn-Si 形状记忆合金形状记忆效应的基本原理及与此密切相关的应力诱发 $\gamma \rightarrow \varepsilon$ 马氏体相变及其逆相变,分章阐述了 Fe-Mn-Si 形状记忆合金在恒应变约束状态下的应力诱发 $\gamma \rightarrow \varepsilon$ 马氏体相变、Fe-Mn-Si 形状记忆合金在水泥基体约束状态下应力诱发 ε 马氏体的逆相变及 Fe-Mn-Si 形状记忆合金在螺纹连接约束状态下的马氏体逆相变特征,讨论了 Fe-Mn-Si 形状记忆合金约束状态下的应力诱发 $\gamma \rightarrow \varepsilon$ 马氏体相变及其逆相变在工业和智能结构中的应用。

本书可供从事形状记忆材料研究和技术开发及对此有兴趣的科技人员阅读借鉴,也可供高等院校相关专业师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

Fe-Mn-Si 形状记忆合金约束态的应力诱发马氏体相变/刘林林著. —北京:科学出版社, 2018.6

ISBN 978-7-03-057264-6

I. ①F… II. ①刘… III. ①形状记忆合金-马氏体相变-研究 IV. ①TG111.5

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 084374 号

责任编辑: 张 震 杨慎欣 / 责任校对: 彭 涛

责任印制: 吴兆东 / 封面设计: 无极书装

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京厚诚则铭印刷科技有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2018 年 6 月第 一 版 开本: 720×1000 1/16

2018 年 6 月第一次印刷 印张: 9 1/2

字数: 192 000

定价: 98.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

形状记忆材料是一种奇妙的功能材料,经过 50 多年的研究和发展,已在工业、仪表和医疗领域内充当有关器件的特效材料。中国学者早在 20 世纪 80 年代初就开始研究 Ni-Ti 和 Cu-Zn-Al 合金,以后又探研 ZrO_2 陶瓷、Fe-Mn-Si 和 Ni-Al 等合金的马氏体相变及与其紧密相关的形状记忆效应,相应地探索了形状记忆合金的制备、加工和应用,还开发了新型形状记忆材料。国内对形状记忆材料的研究和开发已取得不少有价值的成果,有些形状记忆材料的产品或半成品已行销海内外。

Fe-Mn-Si 形状记忆合金作为一种新型功能材料,具有良好的潜在应用前景。然而,相对于非约束态的理论研究,Fe-Mn-Si 形状记忆合金约束态的理论及应用基础研究尚较为缺乏且不系统,因此,本书以约束态理论及应用基础研究为主,并且针对 Fe-Mn-Si 形状记忆合金约束态的应用特点,研究其应用中的主要性能指标。

本书共 5 章。第 1 章主要阐述形状记忆合金形状记忆效应的基本原理及其马氏体相变原理。第 2 章主要介绍约束状态下 Fe-Mn-Si 形状记忆合金应力诱发 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 马氏体相变及其逆相变研究的材料制备及试验方法。第 3 章主要介绍通过控制变形过程中的停载时间,构建 Fe-Mn-Si 形状记忆合金在恒应变约束状态下的应力诱发 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 马氏体相变,通过研究合金在不同约束条件下显微组织中的 ϵ 马氏体数量、形态以及对形状记忆效应的影响,发现在变形达到预变形量后再恒应变约束一定时间,可使 Fe-Mn-Si 形状记忆合金应力诱发 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 马氏体相变进行得更为充分,其形状记忆效应显著提高。第 4 章主要介绍将预变形后的 Fe-Mn-Si 形状记忆合金埋入水泥基体加热恢复,构造约束状态下应力诱发 ϵ 马氏体的逆相变条件并研究其逆相变特征,发现水泥基体约束下的 Fe-Mn-Si 形状记忆合金 ϵ 马氏体逆相变温度 A_f 更高,表明其相变驱动力增大。第 5 章主要介绍将 Fe-Mn-Si 形状记忆合金制成螺栓,研究合金在螺纹连接约束状态下的马氏体逆相变特征。发现螺栓的径

向、轴向和牙型的 ε 马氏体相变变形及恢复，是 Fe-Mn-Si 形状记忆合金螺栓防松的根本原因。

本书是作者多年来在 Fe-Mn-Si 形状记忆合金约束态应力诱发马氏体相变及其逆相变方面研究工作的总结。本书的完成要感谢作者的博士生导师大连海事大学林成新教授的悉心指导和大力支持。

作者在编写本书的过程中得到了大连交通大学何卫东教授、阎长罡教授、董华军副教授、雷蕾副教授、施晓春副教授的热情支持和帮助，在此表示衷心的感谢。本书能够出版得益于大连交通大学机械工程学院的大力支持和学院学科建设经费的资助，在此向大连交通大学机械工程学院领导表示衷心的感谢。

作者的水平有限，书中难免存在不妥之处，恳请读者提出宝贵意见与建议。

刘林林

2018 年 3 月

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 铁基形状记忆合金的发展概况及分类	3
1.2.1 铁基形状记忆合金的发展概况	3
1.2.2 铁基形状记忆合金的分类	5
1.3 马氏体相变特征及形状记忆效应	6
1.3.1 马氏体相变	6
1.3.2 马氏体相变表面浮突	8
1.3.3 形状记忆效应	9
1.3.4 伪弹性及超弹性	12
1.3.5 形核机制	14
1.4 Fe-Mn-Si 形状记忆合金 $\gamma \rightarrow \varepsilon$ 马氏体相变机制	18
1.4.1 Fe-Mn-Si 形状记忆合金中马氏体相变驱动力	22
1.4.2 Fe-Mn-Si 形状记忆合金热诱发马氏体和应力诱发马氏体	25
1.4.3 Fe-Mn-Si 形状记忆合金的应力诱发 ε 马氏体形态和生长过程	29
1.4.4 Fe-Mn-Si 形状记忆合金的应力诱发马氏体的 ε 逆相变	30
1.4.5 约束状态下 Fe-Mn-Si 形状记忆合金的形状记忆机制	32
1.5 影响 Fe-Mn-Si 形状记忆合金形状记忆效应的因素	34
1.5.1 预变形温度对形状记忆效应的影响	35
1.5.2 预变形量对形状记忆效应的影响	36
1.5.3 试样位向对形状记忆效应的影响	37
1.5.4 合金元素对形状记忆效应的影响	38
1.5.5 $\varepsilon \rightarrow \alpha'$ 和 $\gamma \rightarrow \alpha'$ 相变	40

1.6 提高 Fe-Mn-Si 形状记忆合金形状记忆效应的方法	41
1.6.1 热机械循环训练	42
1.6.2 热处理工艺	43
1.6.3 Fe-Mn-Si 形状记忆合金母相强化及时效处理	44
1.7 Fe-Mn-Si 形状记忆合金的应用及发展方向	46
1.7.1 Fe-Mn-Si 形状记忆合金的应用	46
1.7.2 Fe-Mn-Si 形状记忆合金的发展方向	55
1.8 本章小结	56
第 2 章 材料制备及试验方法	57
2.1 合金的成分设计与冶炼	57
2.2 试样制备与预处理	58
2.2.1 拉伸停载试验的试样制备与预处理	58
2.2.2 水泥基体约束试验的试样制备与预处理	58
2.2.3 防松螺栓试验的试样制备与预处理	59
2.3 拉伸停载试验	61
2.4 防松摩擦力矩的测量	62
2.4.1 应变的采集	62
2.4.2 应变片的选择	64
2.4.3 扭矩扳手测量系统	65
2.5 Fe-Mn-Si 形状记忆合金螺栓的动态防松性能	67
2.6 形状记忆效应的测试方法	68
2.7 应力松弛率的测量	69
2.8 组织结构分析	69
2.9 本章小结	70
第 3 章 Fe-Mn-Si 形状记忆合金不同变形条件下的 ε 马氏体相变	71
3.1 引言	71

3.2	Fe-Mn-Si 形状记忆合金不同变形条件下拉伸组织的 X 射线分析	71
3.2.1	Fe-Mn-Si 形状记忆合金不同变形条件下的拉伸	71
3.2.2	应力诱发马氏体相变中各相的定量分析	73
3.2.3	Fe-Mn-Si 形状记忆合金不同变形条件下的组织分析	76
3.3	变形条件对 Fe-Mn-Si 形状记忆合金应力诱发 ε 马氏体相变的影响	79
3.3.1	停载时间对应力诱发 $\gamma \rightarrow \varepsilon$ 马氏体相变的影响	79
3.3.2	预变形量对应力诱发 $\gamma \rightarrow \varepsilon$ 马氏体相变的影响	80
3.3.3	变形条件对应力诱发 ε 马氏体相变组织形态的影响	81
3.3.4	变形条件对形状记忆恢复率的影响	86
3.4	变形条件对 Fe-Mn-Si 形状记忆合金应变特性的影响	88
3.4.1	Fe-Mn-Si 形状记忆合金的应力松弛率	88
3.4.2	变形条件对应力松弛特性的影响	90
3.4.3	热机械循环训练对应力松弛特性的影响	92
3.5	本章小结	94
第 4 章	Fe-Mn-Si 形状记忆合金水泥约束下的应力诱发 ε 马氏体逆相变	96
4.1	引言	96
4.2	Fe-Mn-Si 形状记忆合金应力诱发 ε 马氏体逆相变分析	96
4.2.1	Fe-Mn-Si 形状记忆合金非约束下的应力诱发 ε 马氏体逆相变	96
4.2.2	Fe-Mn-Si 形状记忆合金约束下的应力诱发 ε 马氏体逆相变	98
4.3	变形条件对约束态 Fe-Mn-Si 形状记忆合金应力诱发 ε 马氏体相变的影响	99
4.3.1	恢复温度对约束态 Fe-Mn-Si 形状记忆合金应力诱发 ε 马氏体相变的影响	99
4.3.2	预变形量对约束态 Fe-Mn-Si 形状记忆合金应力诱发 ε 马氏体相变的影响	101
4.4	约束态 Fe-Mn-Si 形状记忆合金应力诱发 ε 马氏体逆相变的显微分析	103

4.5	约束态 Fe-Mn-Si 形状记忆合金应力诱发 ε 马氏体逆相变温度 A_f 提高的原因	105
4.6	本章小结	106
第 5 章	基于约束恢复的 Fe-Mn-Si 形状记忆合金防松螺栓研究	108
5.1	引言	108
5.2	Fe-Mn-Si 形状记忆合金螺栓的防松机理及其防松力矩计算	108
5.2.1	Fe-Mn-Si 形状记忆合金的螺栓防松机理	108
5.2.2	Fe-Mn-Si 形状记忆合金螺栓自锁摩擦力矩的计算	111
5.3	Fe-Mn-Si 形状记忆合金螺栓的防松试验研究	114
5.3.1	Fe-Mn-Si 形状记忆合金螺纹连接预紧力的确定	115
5.3.2	Fe-Mn-Si 形状记忆合金螺纹连接预紧力矩的施加	115
5.3.3	Fe-Mn-Si 形状记忆合金螺栓防松摩擦力矩与预紧力矩关系的验证	117
5.3.4	Fe-Mn-Si 形状记忆合金螺栓的静态防松性能	118
5.3.5	Fe-Mn-Si 形状记忆合金螺栓的动态防松性能	120
5.3.6	Fe-Mn-Si 形状记忆合金螺栓的重复使用性能	125
5.4	本章小结	128
参考文献		130

第 1 章 绪 论

1.1 引 言

载运工具包括车辆、船舶、铁路、飞机等，对中国国民经济的发展有着重大而深刻的影响。随着国际竞争的日益激烈，作为经济发展“血脉”的交通运输业也同样面临不断革新的问题，这既是机遇又是挑战。随着“中国制造要走向中国创造”这一观念的提出，我们必须开发各种新材料、新技术以满足载运工具性能不断提高的需求。

材料可分为结构材料和功能材料两大类。结构材料是以力学性能为基础，用来制造受力构件所用的材料。在工程应用中对结构材料的物理或化学性能有一定要求，如工业上大量应用的 304 不锈钢具有优良的抗腐蚀性^[1-3]。功能材料是指通过光、电、热等作用后具有特定功能的材料，这类材料相对于结构材料而言，一般除了具有机械特性外，还具有其他的功能特性。形状记忆合金就是一种代表性的金属功能材料^[4-7]。

形状记忆材料是近几十年发展起来的一种新型功能材料。这种材料最主要的特征是具有形状记忆效应 (shape memory effect, SME)，即具有热弹性马氏体相变的合金材料，在马氏体状态下进行一定的变形，在随后的加热过程中，当超过某一温度时变形材料能恢复到变形前的形状和体积；或者是具有应力诱发马氏体相变的合金材料进行变形诱发马氏体相变后，在随后的加热过程中，材料能恢复到变形前的形状和体积。合金材料这种对初始形状的记忆性能称为形状记忆效应^[8]，而具有这种效应的合金称为形状记忆合金 (shape memory alloy, SMA)。形状记忆合金对材料的几何形状具有“记忆”本领。这类合金可恢复应变量高达 7%~8%，比一般材料高得多。

形状记忆效应最早是于 1923 年由 A. Olander 在研究 Au-Cd 合金中发现的，他

观察到了马氏体随温度的升降而消长的现象。至 1938 年哈佛大学的 A. B. Greninger 和麻省理工学院的 V. G. Mooradian 发现了 Cu-Sn、Cu-Zn 合金在马氏体相变中的类胶皮特性。这实际是一种与形状记忆合金相关的现象，但未引起广泛注意。随后，直到 1938 年，苏联的 G. V. Kurdjumov 等对 Cu-14.7%Al-(1.0~1.5)%Ni 和 Cu-25%Sn 合金的马氏体热弹性转变进行了研究，从热力学角度讨论了可逆转变的热弹性马氏体。1951 年美国哥伦比亚大学的 L. C. Chang 和 T. A. Read 在 Au-Cd 合金中最早观察到形状记忆效应，他们把 Au-Cd 合金经过高温长期退火，发现在随后冷却时，呈现马氏体的单相界面转变现象，逆转变时恢复母相，再冷却时又恢复呈马氏体，反复循环，都是如此^[9]。直到 1963 年人们才在 Ni-Ti 合金中发现了具有实际应用价值的形状记忆效应，此后形状记忆效应又相继在 Cu-Zn^[10]和 Fe-Pt^[11]等多种合金中被发现。经过 50 多年的研究和发展，目前形状记忆合金在工程和生物学方面的应用已日渐广泛，并逐步形成了蓬勃发展的高新技术产业。

在工业上具有实际应用价值的形状记忆合金按成分可分为镍钛基形状记忆合金、铜基形状记忆合金和铁基形状记忆合金。前两种合金属于热弹性马氏体，在热处理循环训练后可呈现单程、双程和全程形状记忆效应^[12]，其形状记忆效应源于热弹性马氏体向母相的逆转变，而铁基形状记忆合金属于非热弹性马氏体，其形状记忆效应是由应力诱发 $\gamma \rightarrow \varepsilon$ 马氏体相变引起的^[13]。

从应用角度讲，镍钛基形状记忆合金研究最为成熟、应用最为可靠。美国、日本、俄罗斯等国家对其研究和应用较为先进，其具有形状记忆效应好、稳定性高、力学性能好、生物相容性高、耐腐蚀等优点^[14-16]，已成功应用于航空航天、生物学、机器人驱动、阻尼系统、土木工程及日常用品等领域^[17-19]。中国与对形状记忆合金的应用研究较先进的国家还有一定的差距，目前国内镍钛基形状记忆合金应用最多的是医学领域。然而，镍钛基形状记忆合金冶炼过程复杂、成分难以控制、材料价格昂贵，限制了其应用的大规模推广。

铜基形状记忆合金具有形状记忆效应优良、导电导热率高、拉伸疲劳性能好^[20]、成本低廉等优点，可用于制作热保护元件及工程结构减震等^[21]。但铜基形状记忆合金存在耐蚀性差、加工性能差、抗过热能力低、易于产生马氏体稳定化、

双程形状记忆效应在几千次循环后易于退化以及随恢复次数的增加形状记忆效应逐渐衰减等缺陷,因此也很难广泛使用。

铁基形状记忆合金是继镍钛基形状记忆合金、铜基形状记忆合金之后开发的第三代形状记忆合金。与镍钛基形状记忆合金和铜基形状记忆合金相比^[22],铁基形状记忆合金具有原材料丰富、价格低廉(仅为镍钛基形状记忆合金的 1/20,铜基形状记忆合金的 1/2)、易于机械加工、力学性能好、常温下变形后的元件易于保存等优点,同时铁基形状记忆合金的抗拉强度和极化电位与钢铁材料的抗拉强度和极化电位相匹配,可利用传统的炼钢方法和加工设备批量生产。在过去十多年间,铁基形状记忆合金因其可作为镍钛基形状记忆合金的替代品而受到人们广泛关注^[23]。铁基形状记忆合金中最有价值和潜在应用前景的合金是 Fe-Mn-Si 形状记忆合金^[24-31]。

1.2 铁基形状记忆合金的发展概况及分类

1.2.1 铁基形状记忆合金的发展概况

Wayman^[10]最早在 1971 年发现 Fe-25%Pt 合金经面心立方 fcc (γ) $\rightarrow$ 体心四方 bct (α') 转变而呈现形状记忆效应,并在 1973 年发现当 Fe-25%Pt 合金经适当处理后,母相奥氏体将呈现有序状态,冷却时马氏体相变由非热弹性变为热弹性,从而呈现形状记忆效应^[32]。1982 年, Maki 等^[33]成功研制出 Fe-Ni-Ti 形状记忆合金,并经过变形热处理后,合金会发生面心立方 fcc (γ) $\rightarrow$ 体心四方 bct (α') (薄片状马氏体) 热弹性马氏体转变,得到良好的形状记忆效应,并鉴于薄片状马氏体的亚结构为完全孪晶,即孪晶从马氏体一边延伸到另一边并无中断,界面平整,加热或冷却时会发生可逆移动,促使薄片长大和收缩,在 Fe-Ni-Ti 基中加入 Co,经 1200℃ 固溶处理,或再经时效处理后使析出含共格的有序相,呈热弹性马氏体,出现完全的形状记忆效应和超弹性,推出 Fe-Ni-Co-Ti 形状记忆合金。研究表明:经奥氏体强化的 Fe-31%Ni-0.4%C 合金虽然其马氏体相变是非热弹性,但也呈现近似完全的形状记忆效应,合金中的碳具有促进形成孪晶结构薄片状马氏体

的作用,通过变形热处理能强化母相的强度,从而使 Fe-31%Ni-0.4%C 合金呈现近似完全的形状记忆效应^[34]。1990 年, Jost^[35]发现,经时效的 Fe-32%Ni-12%Co-4%Ti 合金呈现双程形状记忆效应,但其 M_s 点 (M_s 表示由母相开始转变为马氏体的温度)相当低 ($<-196^{\circ}\text{C}$),因此必须在低温下使合金变形。

1971 年, Enami 等^[36]发现奥氏体钢由于应力诱发面心立方 fcc (γ) $\rightarrow$ 密排六方 hcp (ϵ) 马氏体相变而呈现不完全的形状记忆效应。研究表明,外界应力诱发不锈钢发生面心立方 fcc (γ) $\rightarrow$ 密排六方 hcp (ϵ) $\rightarrow$ 体心四方 bct (α') 马氏体连续转变,加热时仅发生密排六方 hcp (ϵ) $\rightarrow$ 面心立方 fcc (γ) 的可逆转变,而不发生体心四方 bct (α') $\rightarrow$ 面心立方 fcc (γ) 的可逆转变,认为产生永久滑移和奥氏体位向的不可逆性,减弱了其记忆效果。人们受不锈钢产生形状记忆效应机制的启示,开始寻找单独发生面心立方 fcc (γ) $\rightarrow$ 密排六方 hcp (ϵ) 马氏体相变的合金。Fe-Mn 基形状记忆合金是众所周知发生面心立方 fcc (γ) $\rightarrow$ 密排六方 hcp (ϵ) 马氏体相变的合金。

研究发现,当对 Fe-18.5%Mn 合金施加外加应力作用时^[23], $\gamma \rightarrow \epsilon$ 马氏体相变及其逆相变呈现形状记忆效应。进一步研究发现: Fe-Mn 基形状记忆合金的形状记忆效应在 Mn 质量分数低于 25%时随 Mn 质量分数的增加而升高,但当 Mn 质量分数高于 25%时,形状记忆效应消失。这主要是由于当 Mn 质量分数高于 25%时,母相奥氏体变形前已发生了顺铁磁-逆铁磁转变,该转变又称奈耳 (Neel) 转变。这种转变降低了母相奥氏体的自由能,使母相变得相当稳定,即使在应力作用下,也很难发生 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 马氏体相变。于是人们开始寻找合金元素来降低 Fe-Mn 基形状记忆合金的奈耳温度。

1982 年 Sato 等^[14]发现:在 Fe-30%Mn 合金中加入 1% Si 后,将单晶 Fe-30%Mn-1%Si 合金沿着 $\langle 414 \rangle$ 方向施加拉应力,诱发单变体 ϵ 马氏体,经逆相变后将得到完全的形状记忆效应,其可恢复应变达到 9%。Fe-Mn-Si 形状记忆合金就此问世。1984 年, Sato 等^[37]在原合金基础上进一步增大 Si 含量,使 Fe-30.8%Mn-6.3%Si 单晶合金的形状记忆效应大幅提高,甚至超过了 Cu 基形状记忆合金的水平,达到 Ni-Ti 多晶合金的水平。研究发现 Si 降低了奥氏体的奈耳温度和层错能强化了奥氏

体基,使得应力诱发 ε 马氏体转变容易发生,因而有利于合金的形状记忆效应。这一重大突破,给Fe-Mn-Si形状记忆合金的发展指明了方向。从此,Fe-Mn-Si多晶形状记忆合金便成为研究的热点^[31,38-40]。1990年,Otsuka等^[24]在Fe-Mn-Si形状记忆合金中加入Cr、Ni,研制出了Fe-14%Mn-6%Si-9%Cr-Ni形状记忆合金,使合金的记忆效应进一步改善。同时,Cr、Ni的加入使Fe-Mn-Si-Cr-Ni形状记忆合金具有和不锈钢一样好的耐腐蚀性能,为防锈Fe-Mn-Si形状记忆合金的发展开辟了道路。

以上研究成果大大推进了Fe-Mn-Si形状记忆合金的发展,并为这类合金的产业化和商业化道路奠定了基础。经过研究者的不断努力,近年来,Fe-Mn-Si形状记忆合金的研究和开发已经取得了引人注目的进展,其可恢复应变和恢复应力有较大幅度的增加,综合性能有了明显的改善。对该合金系的形状记忆原理的深入研究为进一步提高该合金系的性能和降低该合金系的制造成本指明了方向。新的含NbC、VN沉淀、无需训练的形状记忆合金大大降低了加工成本,提高了性价比,应用范围日益拓展。完全可以相信Fe-Mn-Si形状记忆合金在不久的未来会是形状记忆合金中的佼佼者,成为价廉物美的智能材料。

1.2.2 铁基形状记忆合金的分类

铁基形状记忆合金中可能发生三种不同晶体结构的马氏体相变:①面心立方fcc(γ) $\rightarrow$ 面心四方fct马氏体;②面心立方fcc(γ) $\rightarrow$ 体心四方bct(α');③面心立方fcc(γ) $\rightarrow$ 密排六方hcp(ε)。第一种是面心立方fcc(γ) $\rightarrow$ 面心四方fct马氏体相变及其逆相变而呈现的形状记忆效应,具有这种效应的合金有Fe-Pd和Fe-Pt合金,虽然其研究成功具有一定的指导意义,但由于Pd、Pt元素价格昂贵,其实用意义不是很大,因而这方面研究较少。第二种是面心立方fcc(γ) $\rightarrow$ 体心四方bct(α')马氏体(薄片状马氏体)相变及其逆相变而呈现的形状记忆效应,具有这种效应的合金如Fe-Ni-Ti-C、Fe-Ni-Co-Ti和Fe-25%Pt(母相有序)合金。这类合金产生形状记忆效应是因为发生了热弹性马氏体转变,其主要特征为母相和马氏体间界面高度平滑,全相变孪晶,在邻近马氏体处很少出现位错,马氏体以弹性协调相变应变,薄片状马氏体界面的能动性不因热滞大小而改变,在冷却

或者加热时，马氏体界面移动而长大或收缩。第三种是面心立方 fcc (γ) $\rightarrow$ 密排六方 hcp (ε) 马氏体相变及其逆相变而呈现的形状记忆效应，具有这种效应的合金如 Fe-Mn-Si 形状记忆合金和 Fe-Mn-Si-Cr-Ni 形状记忆合金，这类合金具有适中的相变温度（一般在室温附近）、相对较好的形状记忆效应，因此具有很好的应用前景。如表 1.1 所示，列举了具有完全或近似完全形状记忆效应的铁基形状记忆合金的成分、晶体结构和相变特性等^[26]。

表 1.1 铁基形状记忆合金的成分、晶体结构和相变特性等^[26]

马氏体晶体结构	合金	成分	相变类型	相变温度		
				M_s /K	A_s /K	A_f /K
体心四方 (α' 马氏体)	Fe-Pt	$\approx 25\%Pt$	热弹性	131	—	148
		23%Ni-10%Co-10%Ti	—	173	243	≈ 443
	Fe-Ni-Co-Ti	33%Ni-10%Co-4%Ti	热弹性	146	122	219
		31%Ni-10%Co-3%Ti	非热弹性	193	343	508
	Fe-Ni-Ti	31%Ni-0.4%C	非热弹性	<77	—	≈ 400
	Fe-Ni-Nb	31%Ni-7%Nb	非热弹性	≈ 160	—	—
密排六方 (ε 马氏体)	Fe-Mn-Si	30%Mn-1%Si (单晶)	非热弹性	≈ 300	≈ 410	—
		(28~33) %Mn - (4~6)%Si	非热弹性	≈ 320	≈ 390	≈ 450
	Fe-Mn-Si-Cr-Ni	14%Mn-6%Si-9%Cr-5%Ni	非热弹性	≈ 293	≈ 343	≈ 573
		20%Mn-5%Si-8%Cr-5%Ni	非热弹性	≈ 260	≈ 370	<573
	Fe-Mn-Si-C	17%Mn-6%Si-0.3%C	非热弹性	323	453	494
面心四方	Fe-Pd	$\approx 30\%Pd$	热弹性	179	—	189
	Fe-Pt	$\approx 25\%Pt$	热弹性	—	—	300

1.3 马氏体相变特征及形状记忆效应

1.3.1 马氏体相变

马氏体相变属结构改变型的相变，即材料经相变时由一种晶体结构改变为另一种晶体结构。目前学术界一致的观点是，Fe-Mn-Si 形状记忆合金的形状记忆效应是应力诱发的密排六方 hcp (ε) 马氏体和面心立方 fcc (γ) 奥氏体之间转变

的结果。人们在生产实践中很早就认识到，将钢淬火会使钢变硬，据历史记载和对出土文物的分析，中国最早在西汉时期就已经进行了钢的淬火，以使钢剑能“削铁如泥”，其实这个淬火过程就是由高温面心立方相（奥氏体）转变为低温体心立方或体心四角（正方）相（称为马氏体）的马氏体转变。河北易县武阳台村燕下都遗址出土的战国钢件，经检验得出其金相组织是经淬火处理的马氏体^[41,42]。

马氏体相变指的就是，替换原子经无扩散位移（均匀和不均匀变形），由此产生形状和表面浮突，呈现不变平面应变特征的一级、形核-长大型的相变。其中“相变”泛指一级（具有热量突变，如放热；体积突变，如膨胀）、形核-长大型（马氏体形成经核心形成和长大阶段）相变。可见马氏体相变的主要特征如下：无扩散的切变形相变，具有形状改变后出现表面浮突，新旧相沿半共格相界面具有严格的位相关系，保持新旧相之间的原子相互对应，相界面为非简单指数面，其不应变，不转动，进行不变平面应变（invariant plane strain, IPS），马氏体内往往具有亚结构。多数材料的马氏体，经加热至一定温度将转变为母相，称为逆相变。逆相变也具有马氏体相变型特征。

用电阻法（也可用其他物理测试方法）可测得材料进行马氏体相变及其逆相变时的相变临界温度，如图 1.1 所示。其中 M_s 表示由母相开始转变为马氏体的温度， M_f 指马氏体相变完成〔几乎达到 100%（体积）马氏体〕的温度， A_s 表示马氏体经加热时开始逆相变为母相的温度， A_f 为逆相变完成（几乎形成 100%母相）的温度。

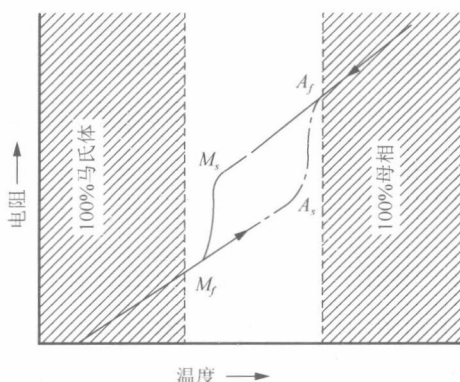


图 1.1 马氏体相变的一些临界温度

1895 年 F. Osmond 将这种在转变过程中出现的以孪晶为特征且具有表面浮突的转变命名为马氏体相变。1924 年 E. C. Bain 提出面心立方 fcc $\rightarrow$ 体心立方 bcc 转变的晶体学切变模型, 指出了马氏体转变的切变和无扩散特征, 该模型至今仍是研究马氏体相变晶体学的基础^[43]。

根据热弹性马氏体相变的热力学特点以及界面动态的不同, 可以将马氏体相变分为热弹性、半热弹性和非热弹性相变^[44]。其判据为: ①临界相变驱动力小, 热滞小; ②相界面能作往复迁动; ③形状应变为弹性协作应变, 马氏体内的弹性储存能对逆相变驱动力有贡献。完全满足这三个条件时为热弹性马氏体相变, 部分满足时为半热弹性马氏体相变, 完全不符合时为非热弹性马氏体相变。Fe-30%Mn-6%Si 合金中 $\gamma \rightarrow \varepsilon$ 相变借层错成核, 相变驱动力不大, 相变滞后温度约 100K, γ 与 ε 界面在温度升降时可做可逆运动, 但这种可逆运动并不完全, 而经过热机械循环训练后能完全可逆 (训练使马氏体存储弹性能以驱动逆相变), 故属于半热弹性马氏体相变。

1.3.2 马氏体相变表面浮突

马氏体相变晶体学揭示马氏体相变时的晶体结构变化过程, 是马氏体相变机制研究的核心。而马氏体的表面浮突显示马氏体相变过程中发生的形状改变, 是马氏体相变点阵变形的宏观体现, 是定义或识别马氏体相变机制的最重要的基本性质。

Bain 等^[45]在 1924 年就曾报道, 预先抛光的试样表面经马氏体相变后出现表面浮突。不过, 此时不变平面应变的概念和原始表象理论都尚未问世, 有关表面浮突晶体学的意义还不太明确, 有关表面浮突的定量数据也十分不足, 其重大的应用价值也尚待阐明。

1949 年 Greniger 等^[46]测量了 Fe-22%Ni-0.8%C 合金 {3,10,15} f 马氏体的表面浮突, 认为马氏体相变的表面浮突与均匀切变相联系。在此基础上, Greniger 等提出了马氏体相变晶体学的 G-T 模型, 其成功地预测了 {3,10,15} f 马氏体的惯习面、表面浮突及其取向关系。