

硼对铁基形状记忆合金组织与性能的影响

周希¹, 王静^{1*}, 肖秀婵¹, 李玺¹, 叶宇²

¹成都工业学院, 四川 成都

²四川省西冶奥兴铸造有限公司, 四川 成都

Email: zhouxiyeyu@163.com, *1223746632@qq.com

收稿日期: 2020年10月20日; 录用日期: 2020年11月3日; 发布日期: 2020年11月10日

摘要

利用真空熔炼技术制备了添加硼和不添加硼(B)的Fe基形状记忆合金。利用扫描电镜(SEM)、能谱仪(EDS)、X射线衍射仪(XRD)对合金进行了微观结构和组成分析; 研究了B对Fe基合金显微硬度、回复率和抗硫化氢腐蚀性能的影响。结果表明: 实验制得的Fe基形状记忆合金具有较高的回复率, 且随着压缩量的增加回复率逐渐减小; 合金中加入B可促进组织细化和Cr₂₃C₆的析出; 相比不添加B的Fe基形状记忆合金, 含B合金的显微硬度提高了12.4%, 回复率显著增加, 并且在较大变形量下保证了合金更加稳定的形状记忆效应; 在硫化氢腐蚀环境下, 添加B的Fe形状记忆合金表面的可形成致密的氧化膜, 有效降低硫化氢的腐蚀速率, 提供其腐蚀性能。

关键词

Fe基形状记忆合金, 硼(B), 组织, 性能

Influence of Boron on Microstructure and Properties of Fe Based Shape Memory Alloy

Xi Zhou¹, Jing Wang^{1*}, Xiuchan Xiao¹, Xi Li¹, Yu Ye²

¹Chengdu Technological University, Chengdu Sichuan

²Sichuan XiyeAoxing Casting Co. Ltd., Chengdu Sichuan

Email: zhouxiyeyu@163.com, *1223746632@qq.com

Received: Oct. 20th, 2020; accepted: Nov. 3rd, 2020; published: Nov. 10th, 2020

Abstract

Vacuum melting technology was used to prepare Fe based shape memory alloy with addition of

*通讯作者。

文章引用: 周希, 王静, 肖秀婵, 李玺, 叶宇. 硼对铁基形状记忆合金组织与性能的影响[J]. 材料科学, 2020, 10(11): 843-850. DOI: 10.12677/ms.2020.1011101

Boron or non-Boron. Scanning electron microscope (SEM), energy dispersive spectrometer (EDS) and X-ray diffraction (XRD) were used to study the microstructure and composition of the Fe based alloy. The effect of boron to the micro-hardness, shape recovery percentage and Hydrogen Sulfide corrosion properties of the obtained alloy were also analyzed. The results show that the produced Fe based shape memory alloy had good shape recovery ability. In addition, the shape recovery effect of the alloys decreased with compress deformation increasing, gradually. The addition of Boron can promote microstructure refinement and the precipitation of Cr_{23}C_6 . Comparing with the alloy without Boron, the micro-hardness of alloy with addition of Boron increased 12.4% and exhibited a better shape recovery percentage, developing a more stable shape memory ability at larger deformation condition. The dense oxide film would form on the surface of the alloy with adding Boron, which could effectively decrease the corrosion rate by Hydrogen Sulfide.

Keywords

Fe Based Shape Memory Alloy, Boron, Microstructure, Properties

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

形状记忆合金(Shape Memory Alloy, SMA)具有与一般金属材料不同的力学和物理特性, 如良好的形状记忆效应、超弹性效应、滞后效应、阻尼特征、抗疲劳和腐蚀性能等, 被广泛的运用在航空航天、生物工程、石油化工等领域[1]。Fe 基形状记忆合金由于成本低廉、易切削和力学性能良好等优点而备受国内外研究者青睐, 具有广阔的应用前景[1] [2]。但是长期以来, 因为 Fe 基形状记忆合金相变点高、热滞大等原因导致其形状记忆效应相对较低, 回复率仅为 2%~3%, 且在常温条件下, 还易产生回复力松弛的现象, 严重制约了 Fe 基形状记忆合金的大面积推广, 为了提高合金的形状记忆效应, 国内外学者做了大量的研究工作[3] [4] [5]。通常可采用金属合金化、热处理以及热-机械循环训练等措施来改善 Fe 基形状记忆合金的微观结构, 以达到提高其形状记忆效应的目的[6] [7] [8] [9]。合金成分设计是改善 Fe 基形状记忆合金性能的重要手段, Mn 具有显著的固溶强化效果, 可提高奥氏体抵抗塑性变形的能力, 同时减小应力诱发 ϵ 马氏体宽度的分布范围, 有效改善应力诱发马氏体的可逆性[10] [11]。Si 可细化马氏体尺寸, 提高应力诱发马氏体相变的可逆性, 同时减小奥氏体与马氏体界面之间的体积变化和原子间距差, 改善合金的记忆效应[12] [13]。Cr 能有效降低 T_n 和 M_s 点, 促进应力诱发 ϵ 马氏体发生, 同时提高合金强度, 抑制变形时材料发生塑性滑移, 提高记忆合金的回复率[14] [15]。Ni 能提高 γ 相的稳定性, 降低 M_s 点, 使 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 转变不能充分进行, 但 Ni 可有效改善合金的耐蚀性能[16]。C 可分别与 Cr 和 Nb 形成沉淀相, 起到强化母相和细化马氏体组织的作用[17] [18] [19] [20]。此外, Co、Al 以及稀土元素 Re 和 Ta 等也可促进 Fe 基形状记忆合金性能的提高[21] [22] [23]。合金中添加 B 可显著地细化晶粒, 同时有效阻止具有 B2 有序结构的晶界析出物析出, 提高合金的力学性能[8] [9]。此外, B 还能有效阻碍全位错滑移产生永久性塑性变形的能力, 有利于提高合金在较大变形量下的形状记忆效应[8]。因此, B 可作为改善合金性能的有益元素加入到 Fe 基形状记忆合金中, 但相关研究的报道还相对较少。因此, 本文利用真空熔炼技术制备了添加 B 和不添加 B 的铁基形状记忆合金, 通过金相显微镜和扫描电子显微镜研究了合金微观组织的特征, 利用能谱仪和 X 射线衍射仪分析了其成分和析出相的变化, 同进研究 B 对合金的形状记忆能力和腐蚀性能的影响。

2. 实验材料及方法

2.1. 实验材料

实验合金以工业纯铁(99.9 wt%)、金属锰(99.9 wt%)、金属铬(99.9 wt%)以及硅(99.9 wt%)等为原料(由成都市科龙化工试剂厂提供)。在 ZGJL-0.01-50-4 型真空感应熔炼炉中进行熔炼和浇注, 得到合金铸锭。铸锭先经过 1423 K × 15 h 的均匀化退火以消除熔炼过程中产生的成分不均匀, 然后在 1373 K 下热锻成 Φ15 mm 的棒材, 再在 923 K × 2 h 下进行去应力退火, 最后利用机加工将合金加工成不同尺寸的实验试样。本文设计了添加 B 和不添加 B 形状记忆合金, 合金的成分设计如表 1 所示。

Table 1. Alloy component designation (mass fraction, %)

表 1. 合金成分设计(质量分析, %)

化学成分	Mn	Si	Cr	Ni	B	Fe
合金 A	14.2	4.1	8.5	4.2	0	余量
合金 B	14.2	4.1	8.5	4.2	1.0	

2.2. 实验方法

2.2.1. 微观结构及相分析

利用 JSM-5900LV 型扫描电子显微镜(SEM)及其配套的能谱仪(EDS)对合金进行微观结构观察和元素分析; 显微组织腐蚀剂采用草酸(10 g) + H₂O₂ (20 ml) + HF (ml) + H₂O (ml); 利用 D/Max-R B 型 X 射线衍射仪(XRD)进行物相分析。

2.2.2. 硬度分析

实验利用 MVK-H1 显微硬度计分析了 Fe 基形状记忆合金的显微硬度, 实验压力为 100 gf, 加载时间为 10 s。

2.2.3. 记忆效应测试

利用压缩法测试实验制备合金的回复率, 参照 GB/T288-202 《金属材料室温拉伸试验方法》进行试验, 具体如下: 1) 将合金加工成厚度为 h_0 的中空圆柱形垫片; 2) 对垫片的上下表面施加一定压力, 使合金产生变形, 测得变形后合金的厚度为 h_1 ; 3) 在 600℃下对变形后的合金进行退火处理, 保温时间为 30 min, 空冷, 测得退火后合金的厚度为 h_2 ; 因此, 合金的变形量 ε 、回复率 η 可表示为:

$$\varepsilon = \frac{h_0 - h_1}{h_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$\eta = \frac{h_2 - h_1}{h_0 - h_1} \times 100\% \quad (2)$$

2.2.4. 腐蚀性能测试

实验在高温高压釜中测试了两种 Fe 基形状记忆合金的抗硫化氢腐蚀性能, 高温高压釜浸泡实验在 3.5%的 NaCl 溶液中进行, 实验前利用氩气排除高压釜中的空气, 然后通入 H₂S 气体, 实验温度为 50℃, 压强为 5 MPa, 腐蚀周期为 48 h。

3. 实验结果及讨论

3.1. 显微组织

利用能谱仪(EDS)对合金进行了元素分析, 其元素分析结果如表 2 以及图 1 所示。

Table 2. The element analysis results of the obtained alloy with different addition of Boron (mass fraction, %)

表 2. 不同 B 添加量合金的元素分析结果(质量分析, %)

化学成分	Mn	Si	Cr	Ni	B	C	Fe
合金 A	14.15	3.81	8.32	4.05	0.01	0.12	65.86
合金 B	13.68	4.13	8.11	3.88	0.61	0.04	66.32

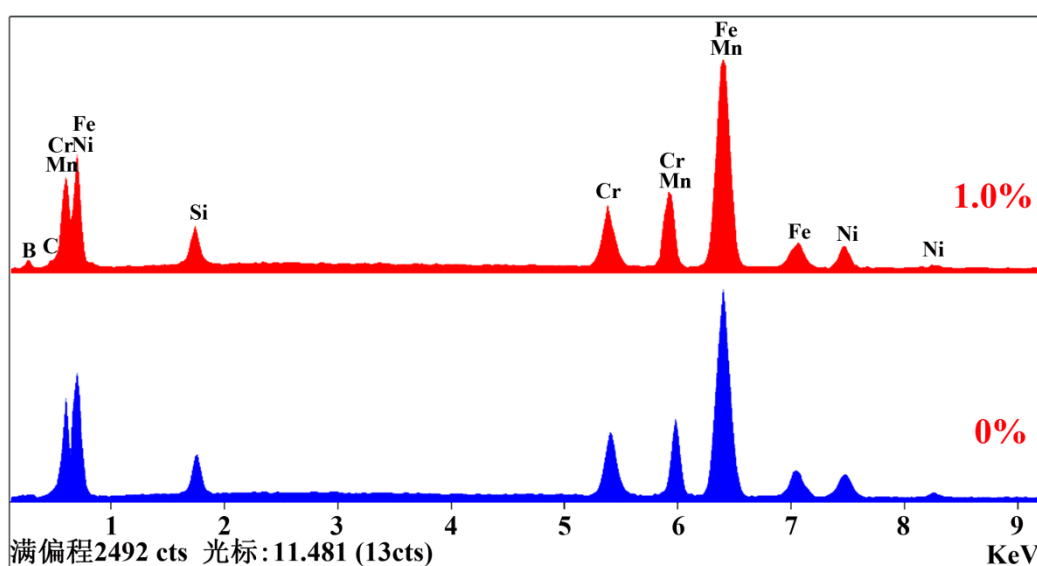


Figure 1. The EDS graph of the obtained alloy with different addition of Boron

图 1. 不同 B 添加量合金的 EDS 图谱

由表 2 可知, 两种 Fe 基合金的成分相近, 合金中 B 元素的含量存在一定差异, 但 EDS 对 B、C 等轻元素的敏感程度相对较低, 因此本文不对 B 的具体含量进行具体的讨论。

不同 B 添加量 Fe 基合金粉末经过熔炼、浇注、热-机械处理后的微观结构如图 2 所示。由图 2 可以看出, 本次实验制得的 Fe 基形状记忆合金结合良好, 没有气孔等明显的缺陷, 且合金中均弥散分布着少量不同形态的白色相。当不添加 B 时, Fe 基合金组织较为细小、分布均匀, 且有少量第二相弥散分布, 从微观结构的角度保证了合金良好的力学性能。添加 B 元素后, 合金的微观组织均匀细小, 第二相的数量明显增多且细小的短棒状的析出相沿晶界和晶内分布, 晶界上的析出相的尺寸相对较大。

利用 X 射线衍射仪对合金进行物相分析, XRD 结果如图 3 所示。由图 3 可知, Fe 基形状记忆合金主要由奥氏体 γ 和 α' 马氏体构成, 当添加 B 元素后, 合金中 Cr_{23}C_6 相析出。有研究表明, 变形前合金中的 α' 马氏体有助于提高基体的强度, 抑制不可逆塑性变形的产生, 提高形状记忆合金合金的形状记忆效应[6]。第二相 Cr_{23}C_6 可制约变形过程中应力诱发马氏体的拓展范围, 促进形成更多的区域化同位相的应力诱发马氏体, 减少马氏体的交叉, 有利于马氏体的逆转变, 提高合金的形状记忆效应[24]。因此, 从显微组织的角度而言, 添加 B 元素可提高 Fe 基形状记忆合金的形状记忆能力。

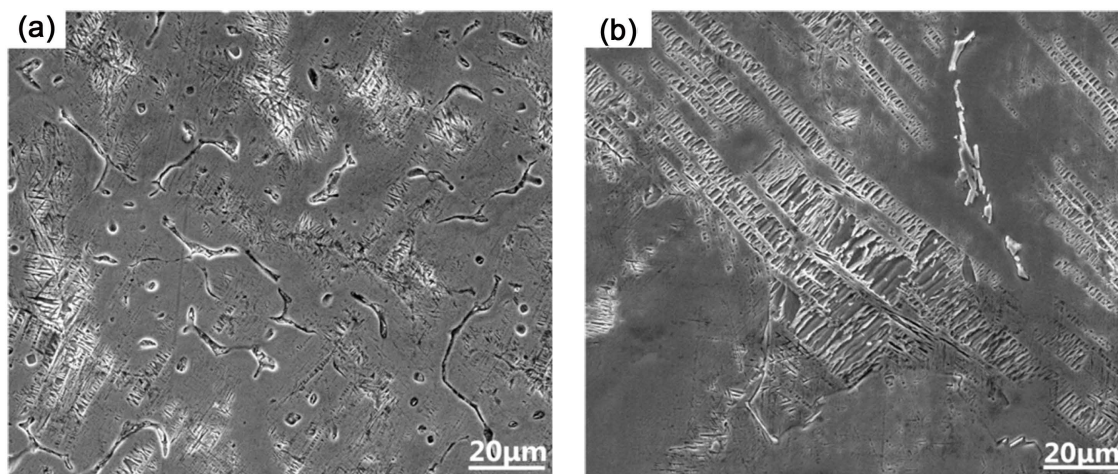


Figure 2. The microstructure of the obtained alloy with different addition of Boron. (a) 0%; (b) 1.0%
图 2. 不同 B 添加量合金的微观形貌。(a) 0%; (b) 1.0%

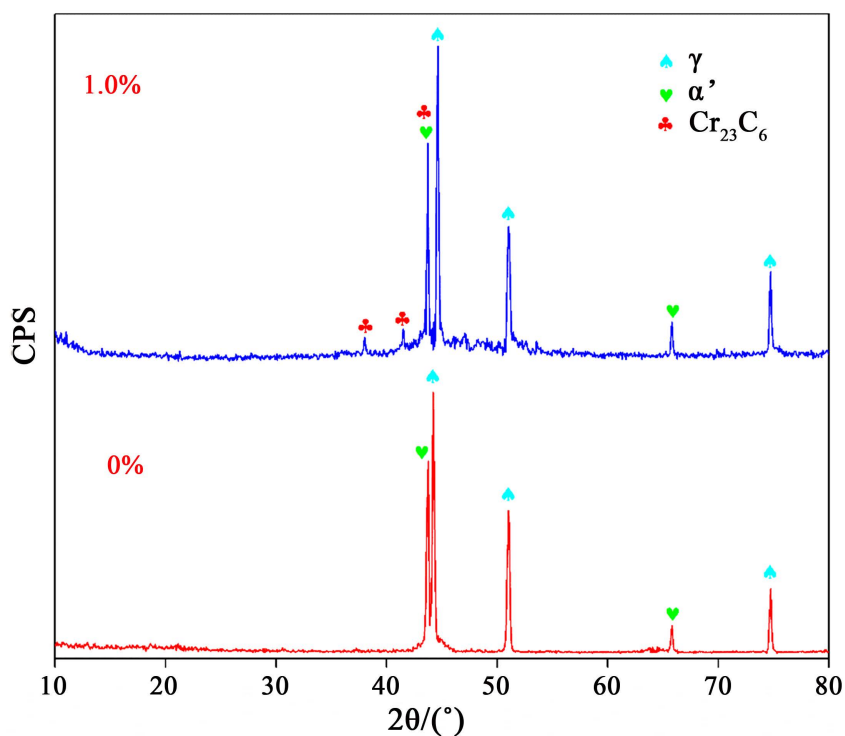


Figure 3. The XRD graphs of the obtained alloy with different addition of Boron
图 3. 不同 B 添加量合金的 XRD 图谱

3.2. 力学性能

3.2.1. 硬度测试

利用显微硬度计研究了添加 B 元素对 Fe 基形状记忆合金的硬度的影响, 其结果如图 4 所示。由图 4 可知, 添加和不添加 B 的 Fe 基形状记忆合金的平均显微硬度分别为 285.1 HV0.1 和 320.4 HV0.1, 因此添加 B 后的形状记忆合金的显微硬度提高了 12.4%。这是由于 B 可细化合金组织, 促进第二相析出, 提高了合金的硬度。

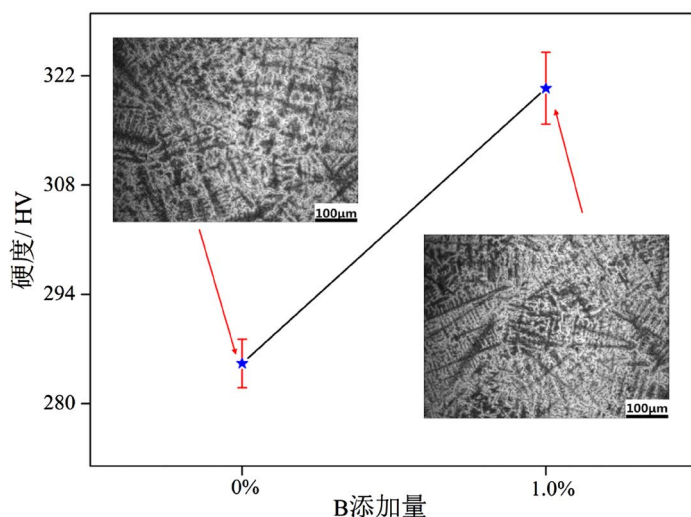


Figure 4. Micro-hardness of the obtained alloy with different addition of Boron
图 4. 不同 B 添加量合金的显微硬度

3.2.2. 记忆效应

形状记忆效应是形状记忆合金最显著和最重要的性能,因此本研究利用回复率的高低评价了形状记忆合金的形状记忆能力。研究了不同变形量(ϵ)下,不同 B 添加量的 Fe 基形状记忆合金的回复率,其结果如图 5 所示。由图 5 可知,随着变形量的增加,Fe 基形状记忆合金的回复率逐渐减小。当变形量为 2% 时,不含 B 和含 B 合金的回复率分别为 67.0% 和 71.5%,表明本实验获得的形状记忆合金均具有良好的形状记忆效。添加 B 后回复率同比提高了 6.7%。当变形量为 10% 时,不含 B 和含 B 合金的回复率分别为 34.0% 和 41.4%,合金的回复率仍相对较高,且加入 B 后回复率同比增长了 21.8%。一方面 B 可细化合金组织,提高合金强度,另一方面 B 可促进碳化物析出,析出的第二相可有效阻碍位错滑移产生永久性塑性变形,提高合金的形状记忆能力[8] [24]。因此,添加 B 可显著提高 Fe 基形状记忆合金的回复率,且随着变形量的增加 B 对形状记忆合金回复率的作用更加明显,在较大变形量下保证了形状记忆合金具有更加稳定的回复率。

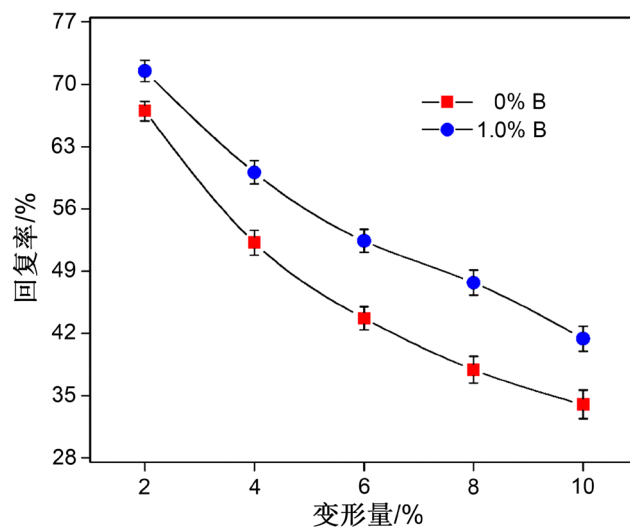


Figure 5. The shape recovery ability of the obtained alloy with different addition of Boron under the different compress deformation

图 5. 不同变形量下不同 B 添加量的合金的回复率

3.3. 耐蚀性

实验利用高温高压釜中测试了 Fe 基形状记忆合金的抗硫化氢腐蚀性能, 采用失重法评价了合金的耐蚀性, 合金的质量损失率如图 6 所示, 并且对腐蚀后试样的表面形貌进行了观察, 其结果如图 7 所示。

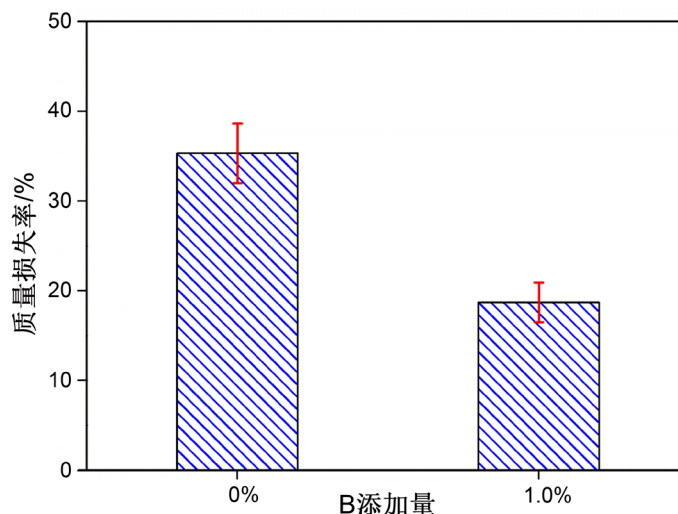


Figure 6. The mass loss rate of the obtained alloy with different addition of Boron

图 6. 不同 B 添加量合金的质量损失率

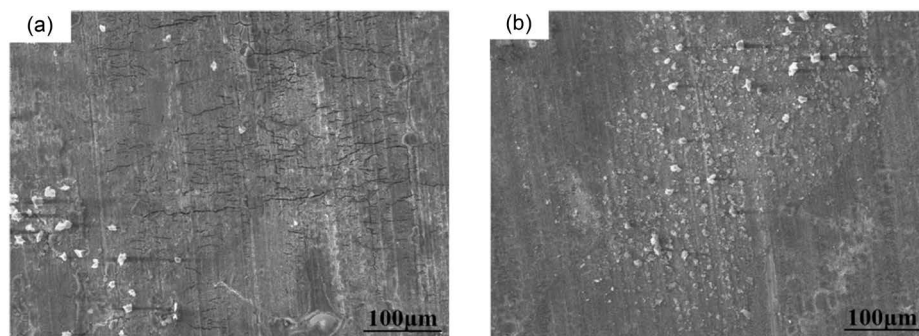


Figure 7. Corrosion morphology of the obtained alloy with different addition of Boron. (a) 0%; (b) 1.0%

图 7. 不同 B 添加量合金的腐蚀形貌。(a) 0%; (b) 1.0%

4. 结论

实验利用真空熔炼制备了 Fe 基形状记忆合金, 研究了添加 B 对合金组织与性能的影响, 结果表明:

1) 实验制备的 Fe 基形状记忆结构致密, 无明显缺陷。当合金中添加 B 后, 合金组织均匀细小, 有效促进 Cr_{23}C_6 析出, 合金的平均显微硬度提高了 12.4%。

2) 随着变形量的增加, 合金的回复率逐渐减小; 当变形量分别为 2%和 10%时, 含 B 铁基形状记忆合金的回复率相应提高了 6.7%和 21.8%。

3) 在硫化氢的盐溶液中, 含 B 合金的表面可形成结构致密的氧化膜, 阻止合金被进一步腐蚀, 降低腐蚀速率, 有效地提高了合金的抗腐蚀性能。

基金项目

四川省大学生创新创业训练计划(S202011116092); 成都工业院校级科研项目(2019ZR018)。

参考文献

- [1] 张招贤, 钛电极工学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2003.
- [2] Maruyama, T. and Kubo, K. (2011) Ferrous (Fe-Based) Shape Memory Alloys (SMAs): Properties, Processing and Applications. In: Yamauchi, K., *et al.*, Eds., *Shape Memory and Superelastic Alloys: Applications and Technologies*, Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, 141-159. <https://doi.org/10.1533/9780857092625.2.141>
- [3] Wang, C.P., Wen, Y.H., Peng, H.B., *et al.* (2011) Factors Affecting Recovery Stress in Fe-Mn-Si-Cr-Ni-C Shape Memory Alloys. *Materials Science and Engineering: A*, **528**, 1125-1130. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.10.068>
- [4] 程晓敏, 梅丽君, 吴兴文, 等. 热处理工艺对 Fe-Mn-Si-Cr-Ni 合金形状记忆效应的影响[J]. 金属热处理, 2009, 34(2): 56-58.
- [5] Zhang, X.Y., Zhang, J.W. and Wang, W.K. (2000) Crystallization Process of an Amorphous $\text{Sm}_8\text{Fe}_{85}\text{Si}_2\text{C}_5$ Alloy under High Pressure. *Journal of Magnetism and Materials*, **219**, 199-205. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(00\)00437-6](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(00)00437-6)
- [6] 杨军, 邓龙江, 王昕, 等. 快速凝固对 Fe-Mn-Si 系形状记忆合金组织与性能的影响[J]. 功能材料, 2011, 42(4): 711-713.
- [7] 杨军, 扬眉, 王平, 等. 热-机械循环训练对 Fe-15Mn-4Si-8Cr-4Ni 形状记忆合金耐腐蚀性能和低温松弛的影响[J]. 金属功能材料, 2009, 16(6): 5-7.
- [8] 张林. 时效免训练对 Fe-Mn-Si 基形状记忆合金性能的影响[D]: [硕士学位论文]. 天津: 天津大学, 2012.
- [9] 耿永红. 时效调控型 Fe-Ni-Co-Al-Ta-B 合金的热弹性马氏体相变研究[D]: [博士学位论文]. 上海: 上海交通大学, 2015.
- [10] 张成燕, 宋帆, 王珊玲, 等. Mn 含量对 Fe-Mn-Si-Cr-Ni 合金记忆效应的影响机制[J]. 金属学报, 2015, 51(2): 201-208.
- [11] 陈淑娟, 何国球, 马行驰, 等. Fe-Mn-Si 系形状记忆合金研究近况[J]. 材料导报, 2006, 20(12): 66-69.
- [12] Stanford, N. and Dunne, D.P. (2010) Effect of Si on the Reversibility of Stress-Induced Martensite in Fe-Mn-Si Shape Memory Alloys. *Acta Materialia*, **58**, 6752-6762. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.08.041>
- [13] Miyazaki, S., Kakeshita, T., Nishida, M., *et al.* (2013) Proceedings of the International Conference on Martensitic Transformations (ICOMAT-2011). *Journal of Alloys and Compounds*, **577**, S1.
- [14] 杨光山, 康福伟, 马宝霞, 等. Cr 和 RE 对 Fe-Mn-Si-C 合金形状记忆效应的影响规律[J]. 机械工程师, 2008(1): 62-64.
- [15] 陈晓敏, 周小芳, 吴兴文. Fe-Mn-Si 基形状记忆效应及腐蚀性[J]. 中国水运, 2006, 4(12): 27-29.
- [16] 胡锐, 付恒志, 李金山, 等. Ni 含量与与变形量对 Fe 基形状记忆合金记忆效应的影响[J]. 材料热处理学报, 2006, 27(4): 11-14.
- [17] Liu, W.B., Wen, Y.H., Li, N., *et al.* (2009) Effect of Electropulsing Treatment on Stress-Induced ϵ Martensite Transformation of a Pre-Deformed $\text{Fe}_{17}\text{Mn}_{55}\text{Si}_{8}\text{Cr}_{5}\text{Ni}_{0.5}\text{NbC}$ Alloy. *Materials Science and Engineering A*, **507**, 114-116. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.11.047>
- [18] 刘文博, 李宁, 杨世洲, 等. 电脉冲处理对 FeMnSiCrNiNbC 合金 NbC 析出及记忆效应的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(1): 164-167.
- [19] Yang, S.Z., Li, N., Wen, Y.H., *et al.* (2013) Effects of Ageing with Electric Pulse Treatment on Shape Memory Effect and Precipitation of Cr_{23}C_6 Carbide in a Pre-Deformed Fe-Mn-Si-Cr-Ni-C Alloy. *Rare Metal Materials and Engineering*, **42**, 238-242. [https://doi.org/10.1016/S1875-5372\(13\)60038-7](https://doi.org/10.1016/S1875-5372(13)60038-7)
- [20] 杨光山. C、Cr、Ni、RE 及热处理对 Fe-Mn-Si 形状记忆合金记忆效应的影响研究[D]: [硕士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2008.
- [21] Wang, T.P., Lin, H.C., Lin, K.M., *et al.* (2008) Effects of Slight Re Addition on a Fe-25Mn-6Si-5Cr Shape Memory Alloy. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, **5**, 1753-1757. <https://doi.org/10.1166/jctn.2008.868>
- [22] Lin, K.M., Chen, J.H., Lin, C.C., *et al.* (2014) Optimization of Shape Memory Effect in Fe-Mn-Si-Cr-Re Shape Memory Alloys. *Journal of Materials Engineering and Performance*, **23**, 2327-2332. <https://doi.org/10.1007/s11665-014-1071-z>
- [23] 向学渊, 何国球, 莫德峰, 等. Fe-15Mn-5Si-9Cr-5Ni 形状记忆合金回复性能及微观结构演变[J]. 材料导报, 2009, 23(1): 51-53.
- [24] 叶邦斌, 彭华备, 雄隆荣, 等. 形变时效对不同 Cr 含量 Fe-Mn-Si-Cr-Ni-C 合金记忆效应的影响[J]. 材料热处理学报, 2009, 30(3): 10-13.