力致相变类 SMA 马氏体 相变动力学模型的建立和应用

李俊良, 尚志丰

(石家庄铁道大学 工程训练中心,河北 石家庄 050043)

摘要:马氏体含量的表征是形状记忆合金(Shape Merroy Alloy,简称为 SMA)本构关系建 立中的一个重要组成部分,其表征模型的不断发展更精确描述了 SMA 的相变特征,具有重要的 理论意义,但引入参数过多,形式也越来越复杂,不便于实际工程应用。采用 X 射线衍射的实验 分析方法研究了不同预变形量和不同恢复退火温度下 FeMnSi 基 SMA 中各相含量的变化规 律,基于"应力诱变因子"概念的提出对力致相变类形状记忆合金应力诱发的马氏体含量、相变 温度和应力状态之间的关系进行了表征,推导出一个多项式的马氏体相变动力学模型并进行了 应用验证。与现存的马氏体相变模型相比,该模型具有更简洁的数学表达和清晰的物理意义, 并能较准确地表征力致类相变合金的相变行为。

关键词:力致相变;形状记忆合金;马氏体含量;应力诱变因子;多项式

中图分类号:TG139.6 文献标志码: A 文章编号: 2095 - 0373 (2023) 02 - 0076 - 06

铁基形状记忆合金(Shape Memory Alloy,简称 SMA)是继 NiTi、Cu 基合金之后新崛起的一种合金, 被称为第三代形状记忆合金^[1],其中最有价值和潜在应用前景的合金是 FeMnSi 基 SMA。其记忆机制不 同于 NiTi、Cu 基合金,属于应力诱发机制的马氏体相变,当温度高于马氏体相变开始点 *M*。时,试样在应 力作用下可以诱发材料中的马氏体产生^[2]。

研究 FeMnSi 基 SMA 的力学行为,建立它的本构关系对挖掘该合金的应用潜力具有关键的意义,其中马氏体含量的表征是形状记忆合金本构关系构建过程中的一个重要组成部分。关于马氏体含量 є 的 表征,目前所采用的模型主要有 4 种形式。

(1)指数形式。它是由 MAGEE^[3]的形核动力学公式推导得出的。

$$\boldsymbol{\xi} = \begin{cases} 1 - \exp\left[a_M (M_s - T + b_M \sigma)\right] & A \rightarrow M \\ \exp\left[a_A (A_s - T) + b_A \sigma\right] & M \rightarrow A \end{cases}$$
(1)

(2)BRINSON^[4]提出的余弦修正模型。这一模型对马氏体的整个相变过程有很好的描述,但是其形式比较复杂,难以在工程实际中推广。

$$\boldsymbol{\xi} = \begin{cases} \frac{1 - \boldsymbol{\xi}_A}{2} \cos[a_M (T - M_s) + b_M \sigma] + \frac{1 + \boldsymbol{\xi}_A}{2} & A \rightarrow M \\ \frac{\boldsymbol{\xi}_M}{2} \{\cos[a_A (T - A_s) + b_A \sigma] + 1\} & M \rightarrow A \end{cases}$$
(2)

(3)刘淑红等^[5]基于 Brinson 模型提出的线性模型。其仅适用一维的工程问题。

$$\boldsymbol{\xi} = \begin{cases} (1 - \boldsymbol{\xi}_A) \cos[\boldsymbol{a}_M (\boldsymbol{M}_s - \boldsymbol{T}) + \boldsymbol{b}_M \boldsymbol{\sigma}] + \boldsymbol{\xi}_A & \boldsymbol{A} \rightarrow \boldsymbol{M} \\ \boldsymbol{\xi}_M [1 + \boldsymbol{a}_A (\boldsymbol{A}_s - \boldsymbol{T}) + \boldsymbol{b}_A \boldsymbol{\sigma}] & \boldsymbol{M} \rightarrow \boldsymbol{A} \end{cases}$$
(3)

收稿日期:2023-01-28 责任编辑:车轩玉 DOI:10.13319/j.cnki.sjztddxxbzrb.20230018 基金项目:河北省高等学校科学技术研究项目(QN2018018)

作者简介:李俊良(1978一),女,副教授,研究方向为智能材料与结构等。E-mail:lijunliang@stdu.edu.cn

李俊良,尚志丰.力致相变类 SMA 马氏体相变动力学模型的建立和应用[J].石家庄铁道大学学报(自然科学版),2023,36(2):76-81.

式中, A_s 、 M_s 分别为无应力状态下奥氏体相变开始温度、马氏体相变开始温度;T为施加外力时系统的温度; a_A 、 b_A 、 a_M 、 b_M 为材料参数,由实验确定; σ 为等效应力; ξ_A 为发生马氏体相变时,初始状态马氏体的含量。

(4)根据实验曲线的形状做出的唯象模拟。这里的实验曲线是以 NiTi 合金为实验对象,对于与 NiTi 合金形状记忆机制根本不同的 FeMnSi 基合金而言,情况会有所不同。

综合考虑上述常用几个模型所存在的问题,基于 FeMnSi 基 SMA 的记忆机理,通过实验和理论分析,借助"应力诱变因子"的提出,建立一种适用于力致相变类 SMA 的相变动力学模型,为该合金的推广应用奠定基础。

1 实验材料与方法

实验所用合金为 Fe30Mn6Si4Cr5Ni(质量分数),原材料为工业纯铁、电解锰、金属硅、金属铬和电解 镍。首先,采用 ZG-25A 型真空感应炉熔炼获得铸锭,铸锭经 1 150 ℃×15 h 均匀化退火,再将其加热到 1 200 ℃保温 1 h 热锻成15 mm×15 mm 的坯料。然后,采用线切割加工成标准拉伸试件,有效尺寸为 2 mm×12.5 mm×60 mm,为减少实验误差,加工 10 个该合金试件进行实验。合金试样拉伸预变形在 WDW3100 型电子拉伸实验机上完成,恢复加热处理设计了专门的加热设备对试件进行加热。X 射线衍 射测量在 S4 EXPLORER X 射线衍射仪上进行。

2 实验原理

不同预变形量和同一预变形量不同恢复退火温度下的实验合金试样中的γ奥氏体、ε 马氏体和α'马 氏体百分含量的测定采用 X 射线衍射测量仪进行。用 X 射线分析的直接比较法^[6]揭示预变形量和恢复 退火温度对应力诱发马氏体相变的影响。

根据 X 射线衍射仪测定的多精度衍射强度的表达式,可得该合金相变过程中 γ 、 ϵ 、 α' 的体积分数表达式为

$$\begin{cases} V_{\varepsilon} = \frac{1}{1 + \frac{C_{\varepsilon}I_{\gamma}}{C_{\gamma}I_{\varepsilon}} + \frac{C_{\varepsilon}I_{a'}}{C_{a'}I_{\varepsilon}}} \\ V_{\gamma} = \frac{1}{1 + \frac{C_{\gamma}I_{\varepsilon}}{C_{\varepsilon}I_{\gamma}} + \frac{C_{\gamma}I_{a'}}{C_{\alpha'}I_{\gamma}}} \end{cases}$$

$$(4)$$

$$V_{a'} = \frac{1}{1 + \frac{C_{a'}I_{\gamma}}{C_{\gamma}I_{a'}} + \frac{C_{a'}I_{\varepsilon}}{C_{\varepsilon}I_{a'}}}$$

式中, I_{γ} 、 I_{ε} 、 $I_{a'}$ 分别为 X 射线衍射仪测定的各相的衍射强度; C_{ε} 、 C_{γ} 、 $C_{a'}$ 分别为与衍射角 2 θ 、晶面指数 *hkl* 及待测物质的种类有关的比例常数,可由式(5)计算求得。

$$C = \frac{MF^2}{V_c^2} \left[\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right] e^{-2X}$$
(5)

式中,*M* 为多重性因子,主要根据晶体结构和晶面指数查表得到; F^2 为晶胞衍射强度,可查表得到; $\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$ 为角因子,可由计算和查表得到; e^{-2x} 为温度因子。

$$X = \frac{6h^2}{m_a k \Theta} \left[\frac{\phi(\chi)}{\chi} + \frac{1}{4} \right] \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$$
(6)

式中,h 为普朗克常数,值为 6.626×10^{-34} J·s; m_a 为原子质量, $m_a = A \times 1.16 \times 10^{-24}$ g(其中,A 为元素 的原子量);k 为玻尔兹曼常数, $k = 1.38 \times 10^{-23}$ J/K; Θ 为德拜特征温度平均值; χ 为德拜特征温度 Θ 与摄 谱时试样绝对温度 T 的比值,即 $\chi = \Theta/T$; $\phi(\chi)$ 为德拜函数, $\left[\frac{\phi(\chi)}{\chi} + \frac{1}{4}\right]$ 可由表查出。

 V_c 为单位晶胞的体积,各相的 V_c 值为

$$\begin{cases} V_{e\gamma} = a_{\gamma}^{2} \\ V_{e\varepsilon} = \frac{3\sqrt{3}}{2}a_{\varepsilon}^{2}c_{\varepsilon} \\ V_{e\alpha'} = a_{\alpha'}^{3} \end{cases}$$
(7)

研究表明^[7],FeMnSi基SMA的X射线衍射谱上的(10.1)ε峰对马氏体ε相的体积百分含量的变化 最为敏感。在计算合金中γ、ε、α′的体积分数时选择和(10.1)ε峰相邻的(200)γ和(110)α′作为对比衍射 线。特别说明,因为FeMnSi基SMA的前期实验数据资料偏少,各相百分含量的确定和计算中部分数据 采用了FeC合金的数据资料。

3 实验结果与分析

3.1 不同预变形量下实验合金各相的定量分析

图 1 为 Fe30Mn6Si4Cr5Ni 合金试样室温下不同预变 形量下的 X 射线衍射谱。由图 1 可见,当预变形量 $\epsilon \leq 2\%$ 时,X 射线衍射谱主要有奥氏体 γ 和马氏体 ϵ 相衍射峰,说 明此时合金试样中相主要由 γ 和 ϵ 组成;随着预变形量继 续增加,X 射线衍射谱中逐渐出现了 a'相衍射峰,表明在应 力诱发马氏体相变过程中出现了 a'马氏体,此时合金试样 中的相组成变成 γ 、 ϵ 和 a'。实验结果表明,FeMnSi 合金由 于成分和预变形量等的不同,在应力诱发马氏体相变过程 中伴随发生 $\epsilon \rightarrow a'$ 或 $\gamma \rightarrow a'$ 相变,这与前期学者的研究成果 是一致的^[8],又因为 a'马氏体的不可逆性,所以它的存在 大大阻碍了 FeMnSi 合金获得较大的形状记忆效应。



根据 X 射线衍射谱(图 1)并采用直接比较法可确定计算出不同预变形量下的 Fe30Mn6Si4Cr5Ni 合 金中 γ 、 ϵ 和 α' 相的体积百分含量,详见表 1、图 2。分析可知,实验合金中应力诱发的 ϵ 马氏体含量首先随 着预变形量的增加而逐渐增多,当预变形量达到 5%左右时,应力诱发的 ϵ 马氏体含量达到最大值,而后 随着预变形量的增加开始下降,分析其原因可能是因为随着预变形量的逐渐增加,合金内应力随之增大, 界面能升高,进而使 Shockley 不全位错扩展而产生相互交叉,且在 ϵ 马氏体相交处形成 α' 马氏体,使合金 产生不可逆的塑性变形^[8]。实验结果也验证了这一点,当预变形量超过 2%时,实验合金相中开始出现 α' 马氏体,且随着预变形量的增加开始急剧增多,此时 ϵ 马氏体数量的增多趋于平缓,显然 α' 马氏体的出现 和逐渐增多严重抑制了 ϵ 马氏体含量的增加。另外整个实验过程中奥氏体 γ 含量随着预变形量的增加一 直在逐渐减少。

$\gamma_{x} \epsilon \ \pi \alpha'$ 相的体积百分含量			%
预变形量	γ	ε	α′
0.5	99.51	0.49	0
1.0	90.27	9.73	0
2.0	76.87	23.01	0.12
3.0	63.90	34.90	1.20
4.0	51.70	46.12	2.18
5.0	43.38	53.67	3.95
6.0	39.57	48.69	11.74
7.0	35.68	45.63	18.69

表 1	室温下不同预变形量的实验合金试样中



3.2 预变形量 5%时不同恢复退火温度下的合金试样各相的定量分析

图 3 为预变形量为 5%的 Fe30Mn6Si4Cr5Ni 合金试样在不同恢复退火温度下的 X 射线衍射谱。根据 X 射线衍射图谱,采用直接比较法计算不同恢复退火温度对预变形量 5%合金试样的 γ、ε 和 α′相的体积百分含量(见表 2)。



图 3 预变形量 5%下 Fe30Mn6Si4Cr5Ni 合金在不同恢复退火温度下的 X 射线衍射图谱

表 2 不同恢复退火温度下的 Fe30Mn6Si4Cr5Ni 合金的 γ 、 ε 、 α' 相的体积百分含量

恢复退火温度/℃	γ / $\frac{0}{0}$	$\epsilon / \frac{0}{0}$	α′/ ½
50	67.71	30.25	2.04
100	75.78	22.40	1.82
200	83.72	14.65	1.63
300	87.46	10.62	1.92
400	88.45	9.52	2.03
500	89.12	8.57	2.31
600	89.46	7.89	2.65
650	89.63	7.65	2.72

由表 2 和图 4 可以看出,随着恢复退火温度的逐 渐升高,ε 马氏体含量逐渐减少,γ 奥氏体含量逐渐 增加,而 α′马氏体含量变化不大。当恢复退火温度 高于 500 ℃时,ε 马氏体含量和奥氏体含量也不再改 变,基本趋于稳定。这一研究结果与前期研究学者 的研究结果基本一致^[9]。

4 基于多项式的马氏体相变动力学模型的建立

结合实验合金的定量分析结果,基于表 1 数据,采 用最小二乘法的 Matlab 程序对其进行多项式拟合,结 合拟合精度得到马氏体相变的体积百分含量 ε(%)与 预变形量 ε(%)之间的关系



图 4 不同恢复退火温度下的 Fe30Mn6Si4Cr5Ni 合金试样 γ、ε 和 α′相的体积百分含量

$$\boldsymbol{\xi} = A\boldsymbol{\varepsilon}^5 + B\boldsymbol{\varepsilon}^4 + C\boldsymbol{\varepsilon}^3 + D\boldsymbol{\varepsilon}^2 + \boldsymbol{E}\boldsymbol{\varepsilon} + \boldsymbol{F}$$
(8)

式中,A、B、C、D、E、F为应力诱变因子。对于实验合金 Fe30Mn6S4Cr5Ni而言,计算可得到其应变诱发 因子 A = 0.07651,B = -1.39766,C = 8.97143,D = -25.7625,E = 45.36116,F = -17.0068。对式 (8)求导 d $\xi = 0$ 。可得到对于实验合金最佳预变形量 ε 约为5%,此时应力诱发马氏体百分比含量最大,形 状记忆效应最佳。该结果与前述的实验分析结果完全吻合。 同理,基于表 2 的实验数据,可得到马氏体逆相变过程中马氏体含量与恢复退火温度 T 之间的多项 式关系表达式为

$$\boldsymbol{\xi} = A'T^3 + B'T^2 + C'T + D' \tag{9}$$

式中,A'、B'、C'、D'为应变恢复因子。对于 Fe30Mn6Si4Cr5Ni 合金,5% 预变形量下的应变恢复因子为 A' = -2.723 5e-7,B' = -0.000 385 8,C' = -0.182 8,D' = 37.912。通过求导计算可得到合金恢复退火 温度在 550 ℃左右时,马氏体转变为奥氏体的量最大,此时形状恢复应变和恢复力也最大,这与前期的实 验分析结果是一致的^[9]。

综上,结合实验分析结果可得到一个新的多项式马氏体相变动力学模型

$$\boldsymbol{\xi} = \begin{cases} A\boldsymbol{\varepsilon}^5 + B\boldsymbol{\varepsilon}^4 + C\boldsymbol{\varepsilon}^3 + D\boldsymbol{\varepsilon}^2 + E\boldsymbol{\varepsilon} + F & A \rightarrow M \\ A'T^3 + B'T^2 + C'T + D' & M \rightarrow A \end{cases}$$
(10)

式中,A、B、C、D、E、F为应力诱变因子;A'、B'、C'、 $D'为应变恢复因子,其值主要通过实验分析确定,不同合金成分的FeMnSi系合金对应不同的值; <math>\varepsilon$ 为预变形量大小;T为恢复退火温度。对于Fe30Mn6Si4Cr5Ni合金,通过实验分析确定了其马氏体相变动力学方程为

$$\boldsymbol{\xi} = \begin{cases} 0.076 \ 51\varepsilon^5 - 1.397 \ 66\varepsilon^4 + 8.971 \ 43\varepsilon^3 - 25.762 \ 5\varepsilon^2 + 45.361 \ 16\varepsilon + 17.006 \ 8 \ A \rightarrow M \\ -2.723 \ 5\varepsilon^- 7T^3 - 0.000 \ 385 \ 8T^2 - 0.182 \ 8T + 37.912 \ M \rightarrow A \end{cases}$$
(11)

与现有马氏体相变动力学方程相比,基于实验研究提出的多项式相变动力学模型,结构形式简单,涉 及的参数较少。在目前 FeMnSi 基 SMA 的材料参数没有形成统一规范的条件下,该模型的建立无疑为 该合金在土木、机械等领域的广泛应用奠定了很好的基础。

5 新建马氏体相变动力学模型的应用验证

前期关于 Fe30Mn6Si4Cr5Ni 合金制成的螺母母材的实验结果表明^[10],当预变形量为 5%,恢复退火 温度为 400 ℃时,计算求得螺母母材的可恢复应变为 0.112。前期实验研究可知该合金材料的相变温度 $M_s = 283 \text{ K}, A_s = 383 \text{ K}, A_f = 573 \text{ K};最大的残余应变 <math>\epsilon_{MN}^l = 0.203;$ 热膨胀系数 $\alpha^A = 18e^{-6}/\mathbb{C}; \alpha^M = 12e^{-6}/\mathbb{C};$ 弹性模量 $E^A = 175 \text{ GPa}, E_M = 82 \text{ GPa}.$

基于本文提出的马氏体相变模型,首先计算预变形量 5%后合金中马氏体百分含量(ξ_0),将预变形量 5%代入式(8)中可得: $\xi_0 = 0.076$ 51 $\varepsilon^5 = 1.397$ 66 $\varepsilon^4 + 8.971$ 43 $\varepsilon^3 = 25.762$ 5 $\varepsilon^2 + 45.361$ 16 $\varepsilon + 17.006$ 8 = 52.72。

经过 400 ℃恢复加热处理后,实验合金中的马氏体百分含量为: *ξ* = -2.723 5e-7*T*³ - 0.000 385 8*T*² - 0. 182 8*T* + 37.912 = 9.089 6。

对于螺母母材而言,形状记忆合金的总应变^[11] ϵ_{MN} 可分解为相变应变 ϵ_{MN} 、温度应变 ϵ_{MN} 、弹性应变 ϵ_{MN} 以及塑性应变 ϵ_{MN}

$$\varepsilon_{MN} = \varepsilon_{MN}^{t} + \varepsilon_{MN}^{a} + \varepsilon_{MN}^{e} + \varepsilon_{MN}^{b}$$
(12)

式中, $\epsilon'_{MN} = \epsilon'_{MN} \Delta \xi$; $\epsilon''_{MN} = \alpha_{MN} \Delta T$ 。由前述关于铁基合金的研究可知:铁基合金大多数应用在变形区域 (主要是弹性和相变变形),很少应用于塑性变形区域,所以一般应用中,忽略塑性应变对总应变的贡献, 即 $\epsilon'_{MN} \approx 0$ 。

综上可得到铁基 SMA 恢复加热处理温度下可恢复的应变量大小为

$$\varepsilon = \varepsilon_{MN} - \varepsilon_{MN}^{e} = \varepsilon_{MN}^{l} \Delta \xi + \alpha_{MN} \Delta T = \varepsilon_{MN}^{l} (\xi_{0} - \xi) + \alpha_{MN} (T - T_{0})$$
(13)

式中,*T* = 400 °C; *T*₀ = 383*k* = 110 °C; $\alpha_{MN} = \xi \alpha_{MN}^M + (1 - \xi) \alpha_{MN}^A = 0.088 \ 1 \times 12e^{-6} + (1 - 0.088 \ 1) \times 18e^{-6} \approx 17.47e^{-6}$ /°C .

计算可得实验母材的恢复应变为 0.112 4,结果与前期实验所得的可恢复应变基本一致^[10],证明了提出的马氏体相变动力学模型的合理性。

6 结论

采用 X 射线分析直接比较法对不同预变形量和不同恢复退火温度下的 Fe30Mn6Si4Cr5Ni 实验合金

试样中的 γ 奥氏体、ε 马氏体和 α′马氏体百分含量进行了测定,并揭示了预变形量和恢复退火温度对 ε 马 氏体百分含量的影响规律。结合实验合金的定量分析结果,引入"应力诱变因子"和"应变恢复因子"推导 建立了一个多项式的马氏体相变动力学模型,并借助前期的研究成果对该模型进行了验证。研究结果表 明,该模型形式简单,可较准确地表征力致相变类形状记忆合金应力诱发的马氏体含量、相变温度和应力 状态之间的关系,为该合金更广泛的应用提供了条件。

[1]邹芹,党赏,李艳国,等. Fe基形状记忆合金的研究进展[J].材料导报,2019,33(23):3955-3962.

[2]朱虹,刘子卿,董志强,等. 基于铁基形状记忆合金的新型预应力技术及其工程应用[J].东南大学学报(自然科学版), 2022,52(2):402-416.

[3]MAGEE C L. The nucleation of martensite in phase transformations[M]. London: American Society for Metals, 1970.

[4]BRINSON L C. One-dimensional constitutive behavior of shape memory alloys: Thermomechanical derivation with nonconstant material functions and redefined martensite internal variable[J]. Journal of Intelligent Material Systems and Structures, 1993,4(2): 229-242.

[5]刘淑红,杜彦良.形状记忆合金相变过程中马氏体含量的表征[J].材料科学与工艺,1998,6(2):13-16.

[6]邱平善,王桂芳,郭立伟.材料近代分析测试方法实验指导[M].哈尔滨:哈尔滨工程大学出版社,2001.

[7]INAGAKI H. Transmission electron microscopy of the shape memory phenomena in Fe-14Mn-6Si-9Cr-6Ni alloy polycrystals[J]. ETALLKD, 1992, 83(2):97-104.

[8]刘林林,林成新,王桂新,等.Fe-Mn-Si合金不同变形条件下的马氏体相变特性[J].材料热处理学报,2012,33(6):86-90.

[9]曹军, 左舜贵, 王盖世, 等. Fe30Mn6Si5Cr 合金形状记忆效应的优化[J]. 金属热处理, 2022, 37(3): 5-8.

[10]李俊良.新型螺纹联接接触恢复应力的计算表征[J].机械设计与制造,2008(2):22-24.

[11]李志锋,杨忠清.形状记忆合金热力学经验本构模型的数值分析及修正[J].材料导报,2021,35(18):18116-18123.

Establishment and Application of the Martensitic Transformation Kinetic Model of the Stress-Induced SMA

Li Junliang, Shang Zhifeng

(Engineering Training Center, Shijiazhuang Tiedao University, Shijiazhuang 050043, China)

Abstract: The characterization of martensite fraction is an important part in the establishment of constitutive relationship of the shape memory alloy (SMA). The continuous development of its characterization model more accurately describes the phase transformation characteristics of SMA, which has important theoretical significance. However, too many parameters have been introduced and the form has become more and more complex, which is not convenient for practical engineering applications. In this paper, the experimental analysis method of X-ray diffraction was used to study the change rule of the content of each phase in FeMnSi-based SMA under different pre-deformations and different recovery annealing temperatures. Based on the concept of "stress-induced factor", the relationship between the stress-induced martensite content, transformation temperature and stress state of stress-induced transformation type SMA were characterized, and a polynomial kinetic model of martensitic transformation model, this model has more concise mathematical expression and clear physical meaning, thus can characterize the transformation behavior of stress-induced SMA more accurately.

Key words: stress-induced; SMA; martensite content; stress-induced factor; polynomial