

fcc(γ) $\rightarrow$ hcp(ϵ)马氏体相变*

徐祖耀

(上海交通大学材料科学系, 上海 200030)

摘要 列出热弹性马氏体相变的判据. 据此, 将 Fe-Mn-Si 基合金中的 fcc(γ) $\rightarrow$ hcp(ϵ) 马氏体相变归属半热弹性相变. 和铁基合金中 fcc γ $\rightarrow$ bct(bcc) α' , β Cu 基合金中的热弹性马氏体相变以及含 ZrO₂ 的陶瓷中 t $\rightarrow$ m 不同, 在 Fe-Mn-Si 的 γ $\rightarrow$ ϵ 中, 母相的强化和晶粒大小不显著影响 M_s , 以及马氏体相变的内耗峰并不对应母相弹性模量的急剧下降, 显示其可能层错直接形核而不强烈需求软模. 比较了热诱发和应力诱发 ϵ 马氏体并作了简释.

关键词 ϵ 马氏体 半热弹性相变 软模 层错形核 Fe-Mn-Si 合金

自 1930 年以来, 对 fcc(γ) $\rightarrow$ hcp(ϵ) 马氏体相变的研究已取得不少成就. 其中一个重要结果表明: ϵ 马氏体依靠 $a\langle 112 \rangle/6$ 不全位错形成层错形核^[1]. 徐祖耀等经研究 Co 和层错能比 Co 低一个数量级的 Co-Ni 及 Co-Cu 合金马氏体相变热力学^[2], 指出: 前者的 M_s 因母相晶粒增大而升高, 而后者的 M_s 不受母相晶粒大小的影响; 前者可能由 Seeger 极轴机制形核, 而后者可直接由层错形核, 并强调: 低层错能合金中 γ $\rightarrow$ ϵ 的临界相变驱动力可表示为¹⁾

$$\Delta G = AE_{sf} + B, \quad (1)$$

其中 E_{sf} 为层错能, A 为系数, B 与应变能相近, $A > B$. 单晶^[3]和多晶^[4] Fe-Mn-Si 分别于 1982 年和 1986 年被发现具有完全的形状记忆效应, γ $\rightarrow$ ϵ 马氏体相变又重新受到重视, 研究成果不断涌现, 文献[5]同意徐祖耀关于 ϵ 马氏体由层错直接形核而并不借助极轴机制的观点; Kikuchi 等^[6]的电镜工作发现在低层错能合金中形成很薄(1~2 nm)的 ϵ 马氏体片, 证明这些不可能以极轴机制形核. 本文揭示低层错能材料中, 如 Fe-Mn-Si 基合金中, fcc(γ) $\rightarrow$ hcp(ϵ) 马氏体相变的基本特征, 并将有关问题作简略的讨论.

1 热弹特性

迄今热弹性相变尚无确切的定义或判据, 一般仅以热滞大小作为区分似不够全面. 按参考文献[7, 8]的论点²⁾, 提出热弹性相变的判据为: (1) 临界相变驱动力小, 热滞小; (2) 相界面能作往复迁动; (3) 形状应变为弹性协作, 马氏体内的弹性储存能对逆相变驱动力作出贡献.

1996-09-16 收稿, 1996-12-16 收修改稿

* 国家自然科学基金资助项目

1) 徐祖耀, 陆明炯. 钴及钴合金马氏体相变热力学, 上海交通大学科研资料, 1966, 编号: 80218

2) 徐祖耀. 马氏体相变的分类, 金属学报, 待发表

完全符合上述判据的马氏体相变称为热弹性马氏体相变, 完全不符合的称为非热弹性马氏体相变, 部分符合的称为半热弹性马氏体相变¹⁾. 发现 Fe-Mn-Si 基合金中 γ/ϵ 界面, 或 Shockley 不全位错 $a\langle 112\rangle/6$ 能作往返迁动, 但热滞高达 100 K, 指示马氏体内弹性储存能不能提供逆相变的驱动力. 据此, 将低层错能合金的 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 相变归属半热弹性马氏体相变.

2 形核机制

在铁基合金的 $\gamma \rightarrow \alpha'$ 马氏体相变中, 母相强化显著降低 M_s 温度; 在 β Cu-基合金的热弹性马氏体相变中, 母相晶粒的 $(-1/2)$ 次方与 M_s 呈线性关系; 分别如图 1 和图 2 所示^[9]. 含 ZrO_2 陶瓷的 $t \rightarrow m$ 马氏体相变中, M_s 也依赖于母相晶粒的 $(-1/2)$ 次方, 也即母相强化影响 M_s ^[10]. 在 $\gamma \rightarrow \alpha'$ 及上述 $B_2 \rightarrow 9R$ 和 $\text{DO}_3 \rightarrow 18R$ 中, 显示马氏体相变的内耗峰往往对应母相弹性模量的明显下降, 分别如图 3~5 所示, 显示马氏体以软模或局域软模形核. 和上述这些马

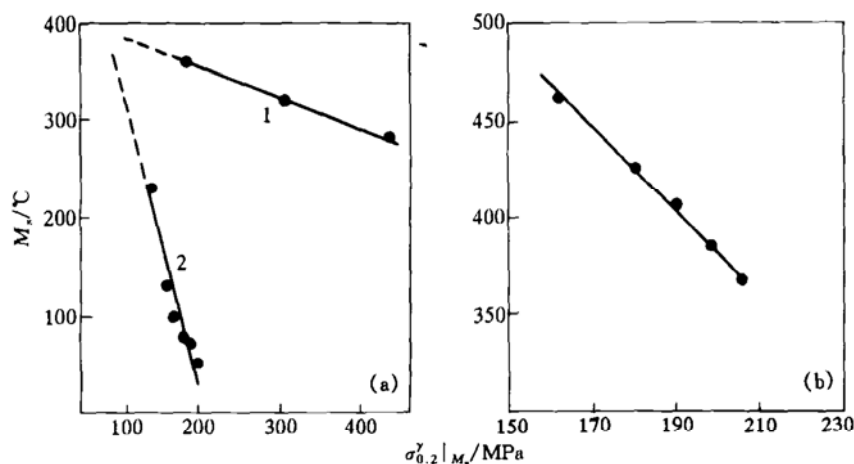


图 1 Fe-Ni-C(a)与 Fe-Mn-C(b)中奥氏体的固溶强化对 M_s 温度的影响

1 为 Fe-(9.5~9.7)Ni-(0.2~0.3)C, 2 为 Fe-(16~25)Ni-0.1C

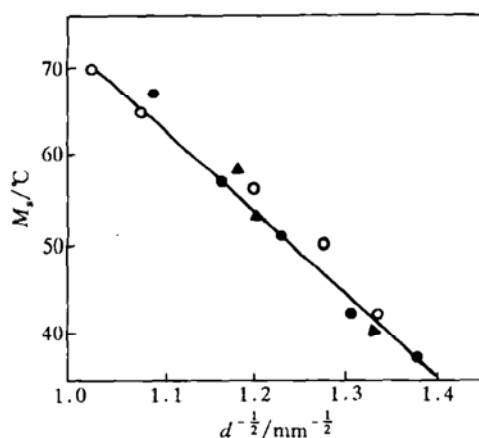


图 2 Cu-25.6Zn-4Al 中母相晶粒大小对 M_s 温度的影响

▲经 800℃ 保温, ●经 830℃ 保温, ○经 850℃ 保温

1) 见 289 页脚注 2)

氏体相变相反, Fe-Mn-Si 基合金中, 母相的晶粒大小并不显著影响 M_s , 如表 1 所示^[13]. 我们最近实验¹⁾得到, 退火态 Fe-33.7Mn-5.3Si(质量百分数, 全文同)热诱发马氏体相变的低频内耗峰, 并不对应模量的明显下降, 如图 6 所示.

表 1 Fe-26.4Mn-6.2Si-5.2Cr 合金中不同晶粒奥氏体的 M_s 温度

奥氏体化温度/K	1 073	1 123	1 173	1 223	1 273
奥氏体平均晶粒直径/ μm	20.62	23.70	28.30	34.58	37.12
M_s /K	307	311	311	313	313

比较图 1, 2 和表 1, 以及图 3~5 和图 6, 可以设想: 低层错能 Fe-Mn-Si 基合金的 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 马氏体相变, 其形核机制可能和其他合金马氏体软模或局域软模形核不同, 它由层错重叠直接形核而不强烈依赖母相的软化. 经实验测得 Fe-Mn-Si 基合金的层错几率 P_{sf} 和 M_s 之间存在

$$M_s = 273 - 113.2/P_{sf} \quad (2)$$

的关系, 并由热力学推导得低层错能合金中 M_s 与合金的层错几率存在同样关系²⁾

$$M_s = C - D/P_{sf}, \quad (3)$$

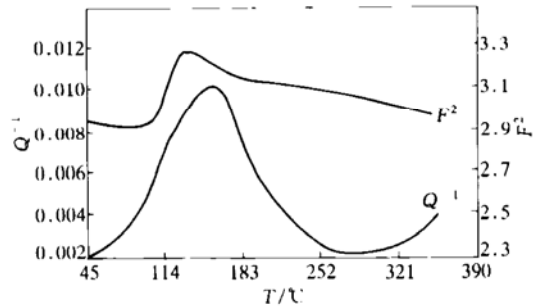


图 3 Fe-16.05Ni-0.15C 合金自奥氏体态冷却时内耗(Q^{-1})和弹性模量(F^2)随温度的变化

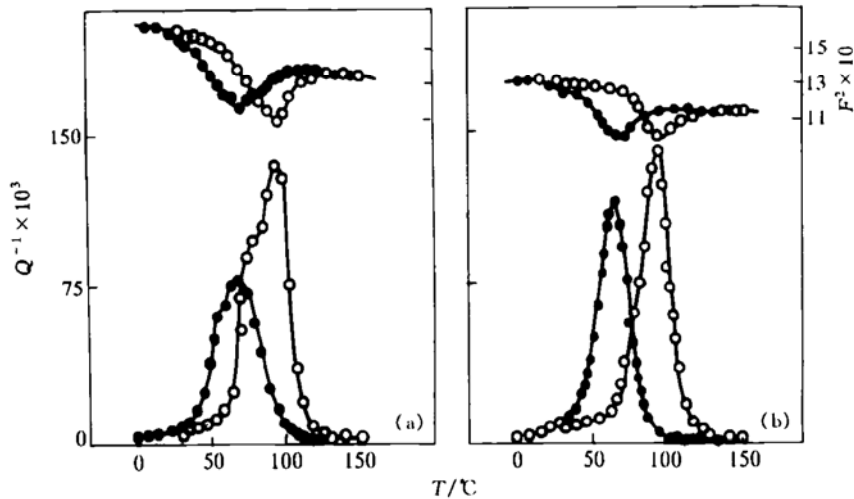


图 4 Cu-26Zn-4Al 合金经 150℃ 分级淬火分别停留 2 min(a)和 120 min(b)后内耗(Q^{-1})和模量(F^2)随温度的变化
两曲线分别表示正逆相变

1) 本课题组成员陈树川教授提供数据. 实验方法见 Materials Characterizations, 1996, 37(4):227~236

2) Jiang B, Qi X, Yang S, et al. Effect of stacking fault probability on $\gamma \rightarrow \epsilon$ martensitic transformation and shape memory effect in Fe-Mn-Si based alloys. Acta Materialia, to be published

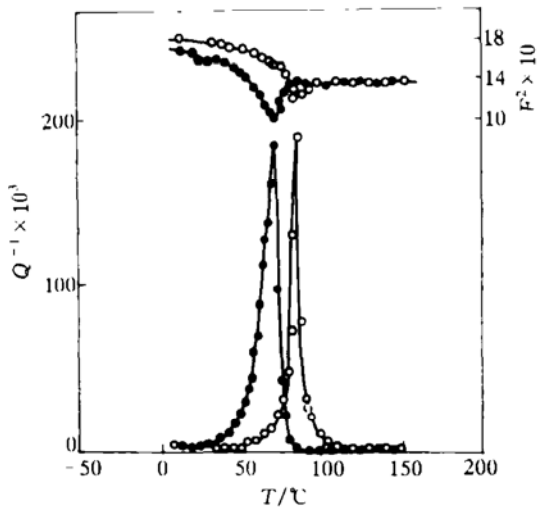


图 5 Cu-26Zn-4Al 合金自 800℃ 淬火立即上淬至 100℃、停留 30 min 后内耗 (Q^{-1}) 和频率 (F^2) 随温度的变化
两曲线分别表示正逆相变

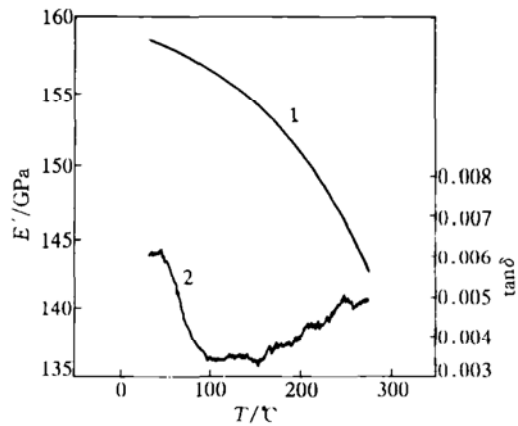


图 6 退火态 Fe-33.7Mn-5.3Si 合金冷时内耗 $\tan\delta$ (曲线 1) 和模量 (E') (曲线 2) 随温度的变化

其中, C 和 D 为和材料有关的常数. (2) 式和 (3) 式都和上述在 Co 合金中所得到的 (1) 式一致. Fe-Mn-Si 基合金中, 母相强化并不显著影响 M_s , 马氏体相变内耗峰并不对应母相模量的明显下降, 其 M_s 主要依赖母相的层错几率, 可见低层错能合金的马氏体相变可能由层错直接形核, 而不强烈需求软模, 属特殊的形核机制.

3 热诱发和热应力诱发 ϵ 马氏体

Bergeon 和 Guenin 由光学显微镜检得: Fe-16Mn-5Si-9Cr-4Ni 合金经冷至 -35°C 得热诱发 ϵ 马氏体 24%, 经加热至 200°C , 能几乎完全地逆相变为奥氏体^[14], 表明这类合金中热变 ϵ 马氏体形成时产生的应变能较小、不需母相作范性协作形变, 不致在 A_s 温度以上, 逆相变驱动下阻碍 Shockley 不全位错的逆运动. Tzuzaki 等^[15]发现, Fe-24Mn-6Si 经 273~573 K 间热循环 10 次, ϵ 马氏体量由固溶处理冷却后的 30% 增至 40%. 显示热循环使 M_s 升高. 结合 (3) 式, 可见适当热循环可能产生缺陷 (空位) 使合金母相的层错几率升高.

应力诱发 ϵ 马氏体常常不能完全逆相变^[14, 16]. 如在 Fe-33Mn-6Si 合金 ($M_s = 264\text{ K}$) 中, 经 2.7% 拉伸应变所形成的 ϵ 马氏体, 加热至 A_f 以上的 623 K, 未能完全逆相变^[16]. 应力诱发马氏体相变时, 外加应力超过诱发所需的临界应力的部分将在马氏体内、母相与马氏体的界面、或在母相内形成位错, 阻碍 Shockley 不全位错的迁动. 因此, 只在经加热消除这些位错以后, 才能使应力诱发的 ϵ 马氏体进行完全逆相变.

热诱发和应力诱发 ϵ 马氏体均由层错形核, 经 Shockley 不全位错的扩展而长大, 经不全位错的收缩呈现逆相变; 但应力诱发 ϵ 马氏体相变时容易引起形变、引入位错.

参 考 文 献

- 1 徐祖耀. 马氏体相变与马氏体. 北京: 科学出版社, 1980. 442~446
- 2 徐祖耀. $\beta(\gamma)\rightarrow\epsilon$ 马氏体相变热力学. 金属学报, 1980, 16(4): 430~434
- 3 Sato A, Chishima E, Soma K, et al. Shape memory effect in $\gamma\rightleftharpoons\epsilon$ transformation in Fe-30Mn-1Si alloy single crystals. Acta Metall, 1982, 30: 1177~1183
- 4 Murakami M, Otsuka H, Suzuki H G, et al. Complete shape memory effect in polycrystalline Fe-Mn-Si alloys. In: Proc Inter Conf on Martensitic Transformations, Sendai, The Japan Inst Metals, 1987, 985~990
- 5 Li J, Wayman C M. On the mechanism of the shape memory effect associated with $\gamma(\text{fcc})\rightarrow\epsilon(\text{hcp})$ martensitic transformation in Fe-Mn-Si based alloys. Scr Metall Mater, 1992, 27: 279~284
- 6 Kikuchi T, Kajiwarra S, Yomota Y. Microscope studies on stress induced martensite transformation and its reversion in an Fe-Mn-Si-Cr-Ni shape memory alloy. Mater Trans JIM, 1995, 36: 719~728
- 7 Wayman C M. The growth of martensite since E. C. Bain(1924)—some milestones. Mater Sci Forum, 1990, 56-58: 1~32
- 8 Hsu T Y (Xu Zuyao). Perspective in development of shape memory materials associated with martensitic transformation. J Mater Sci Technol, 1994, 10: 107~110
- 9 徐祖耀. 马氏体相变研究的进展和瞻望. 金属学报, 1991, 27(3): A161~172
- 10 Tu J, Jiang B, Hsu T Y (Xu Zuyao), et al. The size effect of the martensitic transformation in ZrO_2 containing ceramics. J Mater Sci, 1994, 29: 1662~1665
- 11 Chen W, Hsu T Y (Xu Zuyao), Chen S, et al. The internal friction of the pearlitic, bainitic and martensitic transformations in Fe-Ni-C alloys. Acta Metall Mater, 1990, 38(11): 2337~2342
- 12 陈树川, 徐祖耀, 杨 凡, 等. Cu-Zn-Al 合金马氏体稳定化与母相有序态. 金属学报, 1991, 27(4): A249~254
- 13 Jiang B H, Li X, Zhou W, et al. Comment on "Influence of austenite grain size on $\gamma\rightarrow\epsilon$ martensitic transformation temperature in Fe-Mn-Si-Cr alloys". Scr Mater, 1996, 34(5): 771~773
- 14 Bergeon N, Guenin G. Optical microscope study of the $\gamma(\text{fcc})\rightarrow\epsilon(\text{hcp})$ martensitic transformation of a Fe-16% Mn-9% Cr-5% Si-4% Ni shape memory alloy. Journal de Physique IV, 1995, 5: C8-439~444
- 15 Tzuzaki K, Ikegami M, Tomota Y, et al. Effect of thermal cycling on the martensitic transformation on an Fe-24Mn-6Si shape memory alloy. Mater Trans JIM, 1992, 33(3): 263~270
- 16 Tzuzaki K, Natsume Y, Maki T. Transformation reversibility in Fe-Mn-Si shape memory alloy. Journal de Physique IV, 1995, 5: C8-409~414