



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107699667 A

(43)申请公布日 2018.02.16

(21)申请号 201710858157.1	G22C 38/46(2006.01)
(22)申请日 2017.09.21	G22C 38/48(2006.01)
(71)申请人 四川大学	G22C 38/50(2006.01)
地址 610065 四川省成都市武侯区一环路 南一段24号	G22C 38/52(2006.01)
	G22C 38/58(2006.01)

(72)发明人 彭华备 王勇宁 文玉华

(51)Int. Cl.

- G21D 6/00(2006.01)
- G22C 38/02(2006.01)
- G22C 38/04(2006.01)
- G22C 38/06(2006.01)
- G22C 38/08(2006.01)
- G22C 38/10(2006.01)
- G22C 38/12(2006.01)
- G22C 38/14(2006.01)
- G22C 38/44(2006.01)

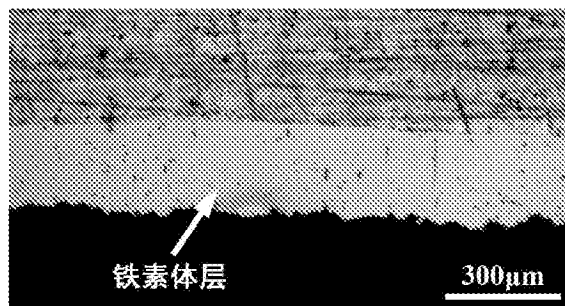
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种制备磁性铁锰硅基形状记忆合金的方法

(57)摘要

本发明公开了一种制备磁性铁锰硅基形状记忆合金的方法,属形状记忆合金领域。本发明制备的铁锰硅基形状记忆合金拥有磁性和形状记忆效应双功能。本发明所述铁锰硅基形状记忆合金含有Fe、Mn和Si元素,并包含Cr、Ni、Ti、Nb、Cu、Co、V、Mo、Al、C和N元素中的一种或多种,具体方法如下:先将上述铁锰硅基形状记忆合金在真空度 $\leq 1\text{Pa}$ 的环境下用 $1000^\circ\text{C}\sim 1300^\circ\text{C}$ 处理 ≥ 30 分钟,随后空冷或油冷或水冷至室温;上述方法制备的磁性铁锰硅基形状记忆合金的表面有一层铁素体,且铁素体层平均厚度 ≥ 3 微米。铁锰硅基形状记忆合金在 $1250^\circ\text{C}\sim 1300^\circ\text{C}$ 处于高温铁素体单相区。



1. 一种制备磁性铁锰硅基形状记忆合金的方法,其特征在于,将铁锰硅基形状记忆合金在真空度 $\leq 1\text{Pa}$ 的环境下用 $1000^{\circ}\text{C}\sim 1300^{\circ}\text{C}$ 处理 ≥ 30 分钟,随后空冷或油冷或水冷至室温;上述方法制备的磁性铁锰硅基形状记忆合金的表面有一层铁素体。

2. 根据权利要求1所述的一种制备磁性铁锰硅基形状记忆合金的方法,其特征在于,铁锰硅基形状记忆合金含有Fe、Mn和Si元素,并包含Cr、Ni、Ti、Nb、Cu、Co、V、Mo、Al、C和N元素中的一种或多种,合金中各元素的重量百分比含量为:Mn 12~32%,Si 4~7%,Cr 0~14%,Ni 0~8%,Ti 0~1%,Nb 0~2%,Cu 0~1%,Co 0~2%,V 0~2%,Mo 0~2%,Al 0~3%,C 0~0.2%,N 0~0.2%,余为Fe和不可避免的杂质。

3. 根据权利要求1所述的一种制备磁性铁锰硅基形状记忆合金的方法,其特征在于,将铁锰硅基形状记忆合金在真空度 $\leq 2.0 \times 10^{-1}\text{Pa}$ 的环境下处理。

4. 根据权利要求1所述的一种制备磁性铁锰硅基形状记忆合金的方法,其特征在于,将铁锰硅基形状记忆合金在真空环境下用 $1000^{\circ}\text{C}\sim 1250^{\circ}\text{C}$ 处理,随后空冷或油冷或水冷至室温。

5. 根据权利要求1所述的一种制备磁性铁锰硅基形状记忆合金的方法,其特征在于,将铁锰硅基形状记忆合金在真空环境下用 $1250^{\circ}\text{C}\sim 1300^{\circ}\text{C}$ 处理,随后空冷至室温。

6. 根据权利要求1所述的一种制备磁性铁锰硅基形状记忆合金的方法,其特征在于,将铁锰硅基形状记忆合金在真空环境下处理时间 ≥ 2 小时。

7. 根据权利要求1所述的一种制备磁性铁锰硅基形状记忆合金的方法,其特征在于,磁性铁锰硅基形状记忆合金表面的铁素体层的平均厚度 ≥ 3 微米。

8. 根据权利要求5所述的一种制备磁性铁锰硅基形状记忆合金的方法,其特征在于,铁锰硅基形状记忆合金在 $1250^{\circ}\text{C}\sim 1300^{\circ}\text{C}$ 处于高温铁素体单相区。

9. 根据权利要求7所述的一种制备磁性铁锰硅基形状记忆合金的方法,其特征在于,磁性铁锰硅基形状记忆合金表面的铁素体层的平均厚度 ≥ 21 微米。

一种制备磁性铁锰硅基形状记忆合金的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及形状记忆合金领域,具体涉及一种制备磁性铁锰硅基形状记忆合金的方法。与常规的铁锰硅基形状记忆合金相比,该方法制备的铁锰硅基形状记忆合金拥有磁性和形状记忆双功能,从而扩大了该类合金的应用领域,例如磁性传感器和驱动器等。

背景技术

[0002] 与镍钛基记忆合金相比,铁锰硅基形状记忆合金具有低成本,以及优良的加工性能和焊接性的特点,所以自问世以来便受到了广泛的关注。铁锰硅基形状记忆合金的记忆效应源于变形时应力诱发面心立方结构的奥氏体向密排六方结构的马氏体转变及其加热过程中的逆转变。值得指出的是,面心立方结构的奥氏体和密排六方结构的马氏体为顺磁性,均没有磁性。如果能赋予铁锰硅基合金磁性,那么我们将获得一种拥有磁性和形状记忆效应的双功能形状记忆合金。这种情况下,铁锰硅基合金的应用范围将进一步扩大,例如可用于制备磁性传感器和驱动器。1999年Kanada等通过氧化的方法在FeMnSiCr记忆合金表面形成一层磁性Fe₃O₄氧化层,首次获得了具有形状记忆效应和磁性的双功能铁锰硅基形状记忆合金(Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1999, 196-197: 349-350)。然而,当对该方法制备的FeMnSiCr记忆合金变形时,磁性Fe₃O₄氧化层将会脱落。Todaka等则是采用熔体快淬的方法制备了一系列具有磁性和记忆性能的铁基形状记忆合金,例如FeMnCrNiCoSi薄带(Journal of Applied Physics, 91: 7448-7450; Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2003, 254-255: 410-412)、FeCrNiSiMn薄带(Journal of Materials Processing Technology, 2007, 181: 217-221)SiFe/FeMnSi双层薄带(IEEE Transactions on Magnetics, 2011, 47: 3184-3187)、SiFe/FeMnCrSiB双层薄带(IEEE Transactions on Magnetics, 2014, 50: 2501304)。Valeanu等也采用熔体快淬的方法制备了磁性FeMnSi基形状记忆合金薄带(Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2008, 320: e164-e167)。值得指出的是,熔体快淬法对设备要求高,且只能获得薄带二维材料,局限了磁性铁锰硅基形状记忆合金的应用。因此,如何采用常规设备就能制备各类尺寸的磁性铁锰硅基形状记忆合金是目前亟待解决的问题。

发明内容

[0003] 本发明的目的是提供一种制备磁性铁锰硅基形状记忆合金的方法。

[0004] 铁锰硅基形状记忆合金主要含有Fe、Mn和Si三种元素,并包含Cr、Ni、Ti、Nb、Cu、Co、V、Mo、Al、C和N元素中的一种或多种,合金中各元素的重量百分比含量为:Mn 12~32%,Si 4~7%,Cr 0~14%,Ni 0~8%,Ti 0~1%,Nb 0~2%,Cu 0~1%,Co 0~2%,V 0~2%,Mo 0~2%,Al 0~3%,C 0~0.2%,N 0~0.2%,余为Fe和不可避免的杂质。显然,锰是铁锰硅基形状记忆合金中最重要的基本组成元素之一。值得注意的是,锰的蒸汽压高,导致其在高温真空环境下极易挥发。所以,在真空环境下进行高温处理时,由于锰原子从表面的大量挥发,铁锰硅基合金的表面将形成一层锰含量显著低于芯部的贫锰层。而锰是奥氏体形成元素,它的减少将导致

铁素体的形成。而铁素体为铁磁性，是磁性相。因此，本发明通过真空热处理的方法便能获得表面有一层铁素体的铁锰硅基形状记忆合金，从而赋予了该合金磁性的功能。

[0005] 采用真空热处理制备磁性铁锰硅基形状记忆合金的具体方法如下：将上述成分的铁锰硅基形状记忆合金在真空度 $\leq 1\text{Pa}$ 的环境下用 $1000^{\circ}\text{C}\sim 1300^{\circ}\text{C}$ 处理 ≥ 30 分钟，随后空冷或油冷或水冷至室温。当热处理温度低于 900°C 以下时，铁锰硅基形状记忆合金将有第二相析出，破坏了组织的均匀性。此外，热处理温度越高，锰的蒸汽压也越高，这样更有利于真空热处理下锰从合金表面的挥发，从而保证表层铁素体的形成。为了避免第二相的析出以及有利于锰的挥发，本发明的热处理温度为 $1000^{\circ}\text{C}\sim 1300^{\circ}\text{C}$ 。上述方法制备的磁性铁锰硅基形状记忆合金的表面有一层铁素体，且这层铁素体中的锰的重量百分比含量 $\leq 10\%$ 。同时，磁性铁锰硅基形状记忆合金表面的铁素体层的平均层厚度 ≥ 3 微米。为了拥有更高的磁性能，磁性铁锰硅基形状记忆合金表面的铁素体层的平均厚度 ≥ 21 微米。

[0006] 为了获得最好的铁素体表层和优良的形状记忆效应，铁锰硅基形状记忆合金最好在真空度 $\leq 2.0 \times 10^{-1}\text{Pa}$ 的环境下处理；最好在真空环境下处理时间 ≥ 2 小时；最好在真空环境下用 $1000^{\circ}\text{C}\sim 1250^{\circ}\text{C}$ 处理，随后空冷或油冷或水冷至室温；最好在真空度环境下用 $1250^{\circ}\text{C}\sim 1300^{\circ}\text{C}$ 处理，随后空冷至室温。专利ZL201410102165.X公开了利用高温铁素体转变为奥氏体的固态相变制备免训练铁锰硅基形状记忆合金的方法。因此，为了获得更佳形状记忆效应，铁锰硅基形状记忆合金在 $1250^{\circ}\text{C}\sim 1300^{\circ}\text{C}$ 最好处于高温铁素体单相区。

[0007] 本发明具有如下优点：(1) 不受材料形状的限制，能制备各类尺寸和形状的铁锰硅基形状记忆合金。(2) 表面铁素体层是原位生成，因此和基体结合力非常好，变形不会导致铁素体层的脱落。

附图说明

[0008] 图1为实施例13号在真空度为 $2.3 \times 10^{-2}\text{Pa}$ 的环境下用 1200°C 处理80小时后空冷至室温的截面金相图。说明铁锰硅基形状记忆合金经过上述处理后在表面形成了一层铁素体层。

[0009] 图2为实施例13号在真空度为 $2.3 \times 10^{-2}\text{Pa}$ 的环境下用 1200°C 处理80小时后空冷至室温的对表面测试的XRD图谱。说明铁锰硅基形状记忆合金经过上述处理后表面的确形成了一层铁素体层。

具体实施方式

[0010] 下面结合附图与实施例对本发明作进一步说明。值得指出的是，给出的实施例不能理解为对本发明保护范围的限制，该领域的技术熟练人员根据上述本发明的内容对本发明做出的一些非本质的改进和调整仍应属于本发明保护范围。

[0011] 对比例1和实施例1至21。选取的铁锰硅基形状记忆合金的各元素的重量百分比为：Mn 18.61%，Si 5.75%，Cr 9.23%，Ni 4.35%，C 0.01%，余为Fe和不可避免的杂质。当温度高于 1260°C 时，该合金处于高温铁素体单相区。对比例和实施例均是变形段为截面积 $2 \times 2\text{mm}^2$ 的狗骨头样。为了对比本发明的效果，对比例1仅在氩气保护下用 1100°C 处理0.5小时，随后水冷至室温。实施例1至21则是在真空度为 $8.0 \times 10^{-1}\sim 9.3 \times 10^{-3}$ 的环境下用 $1000^{\circ}\text{C}\sim 1290^{\circ}\text{C}$ 处理0.5小时 ~ 200 小时，随后空冷或油冷或水冷至室温。用磁铁测试了对比例1和实

施例1至21是否有磁性,结果如下:磁铁不能吸住对比例1,表明对比例1没有磁性;磁铁均能轻易吸住实施例1至21,表明实施例1至21均有磁性。采用金相和XRD表征了实施例13,见图1和图2,结果表明:本发明制备的磁性铁锰硅基形状记忆合金的表面的确有一层平均厚度为239微米的铁素体层存在。采用5%拉伸法表征合金的形状记忆效应,步骤如下:先将合金在室温拉伸变形5%,然后将合金在600℃加热恢复5分钟,最后测试合金的可恢复变形量。表1的数据清楚地表明:对比例1表层没有铁素体层形成,而实施例1至21的表面形成了3微米~411微米的铁素体层;对于在1000℃~1250℃真空处理的样品,铁素体层厚度越大,可恢复变形量也就越低;对于在1270℃~1290℃真空处理的样品,铁素体层厚度越大,可恢复变形量也就越低,但是均显著高于在1000℃~1250℃真空处理的样品,这说明高温铁素体转变为奥氏体的固态相变显著提高了其可恢复变形量。

[0012] 表1 对比例1和实施例1至21的制备方法以及形状记忆性能和表面铁素体层平均厚度

编号	制备方法				可恢复变形量 (%)	铁素体层平均厚度 (μm)
	真空度 (Pa)	处理温度 (℃)	处理时间 (小时)	冷却至室温方式		
对比例 1	氮气保护	1100	0.5	水冷	2.3	0
实施例 1	8.0×10^{-3}	1000	100	水冷	2.3	41
实施例 2	1.1×10^{-1}	1000	200	水冷	1.9	62
实施例 3	1.3×10^{-1}	1100	180	油冷	1.1	156
实施例 4	1.4×10^{-1}	1200	150	空冷	0.9	298
实施例 5	1.6×10^{-1}	1270	100	空冷	2.6	411
实施例 6	2.0×10^{-2}	1000	0.5	水冷	2.3	3
实施例 7	2.0×10^{-2}	1000	120	空冷	2.1	53
实施例 8	2.1×10^{-2}	1050	50	油冷	2.1	55
实施例 9	2.2×10^{-2}	1100	1	水冷	2.3	12
实施例 10	2.2×10^{-2}	1100	25	空冷	1.9	60
实施例 11	2.2×10^{-2}	1150	10	空冷	2.0	57
实施例 12	2.3×10^{-2}	1200	5	油冷	2.0	58
实施例 13	2.3×10^{-2}	1200	80	空冷	1.0	239
实施例 14	2.4×10^{-2}	1250	0.5	空冷	2.2	26
实施例 15	2.4×10^{-2}	1280	10	空冷	3.3	143
实施例 16	5.3×10^{-2}	1050	100	水冷	1.2	82
实施例 17	6.5×10^{-2}	1100	80	空冷	1.2	112
实施例 18	7.3×10^{-2}	1150	60	空冷	1.1	141
实施例 19	8.1×10^{-2}	1200	40	油冷	1.1	168
实施例 20	8.8×10^{-2}	1250	20	水冷	1.1	176
实施例 21	9.3×10^{-2}	1290	20	空冷	3.2	221

表2 对比例2和实施例22至28的制备方法以及形状记忆性能和表面铁素体层平均厚度

编号	制备方法				可恢复 变形量 (%)	铁素体层 平均厚度 (μm)
	真空度 (Pa)	处理温度 ($^{\circ}\text{C}$)	处理时间 (小时)	冷却至室 温方式		
对比例 2	氩气保护	1200	1	水冷	3.4	0
实施例 22	5.4×10^{-2}	1200	10	水冷	3.1	84
实施例 23	5.4×10^{-2}	1200	50	油冷	2.3	187
实施例 24	5.4×10^{-2}	1200	100	空冷	2.0	266
实施例 25	5.4×10^{-2}	1200	200	空冷	1.5	371
实施例 26	6.2×10^{-2}	1270	2	空冷	3.8	65
实施例 27	6.2×10^{-2}	1270	5	空冷	3.6	101
实施例 28	6.2×10^{-2}	1270	50	空冷	2.7	310

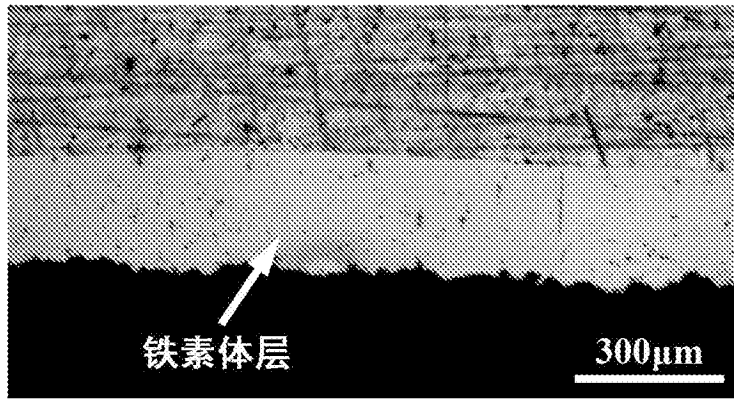


图1

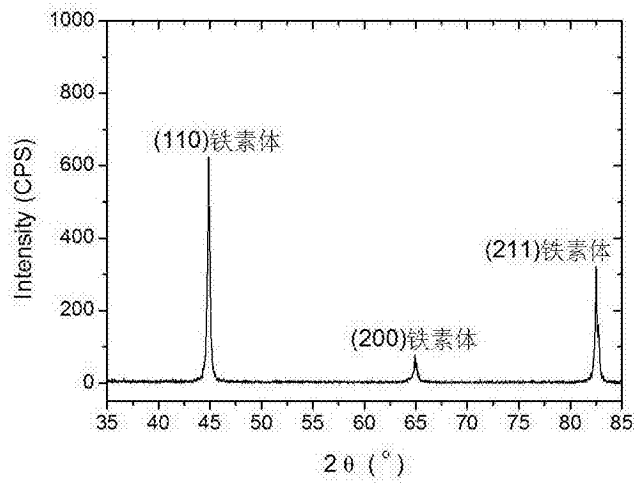


图2